

5.3 Dissoziation über den \tilde{C} - und \tilde{D} -Zustand

Die zur Verfügung stehenden Photonenenergien machen auch eine Anregung in den $\tilde{C}(^1B_1)$ -Zustand (10 eV oder 124 nm) und $\tilde{D}(^1A_1)$ -Zustand (10.2 eV oder 122 nm) möglich. Im Gegensatz zu $\tilde{A}(^1B_1)$ - und $\tilde{B}(^1A_1)$ -Zustand, welche breite Absorptionskontinua mit einigen diffusen Strukturen und Maxima um 167 nm beziehungsweise 128 nm aufweisen, zeigen diese Zustände das Verhalten von Rydbergübergängen und sind somit stark strukturiert (siehe zum Beispiel Abbildung 2.1).

Die Dissoziation von Wasser und seinen Isotopen aus diesen Rydberg-ähnlichen Zuständen wird sowohl in älteren wie auch in neueren theoretischen Arbeiten als vollständig von interner Konversion bestimmt beschrieben. Experimentelle Arbeiten liegen vor allem zum \tilde{C} -Zustand vor und stützen sich dabei auf die rotationsaufgelöste Beschreibung von Fluoreszenz-[FHR01, ZFR00, HSA85a] und MPI-Spektren [KK89, ABD84b]. Zeitaufgelöste Pump-Abtast-Messungen lagen bislang nicht vor.

Wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt, kann die Kombination aus einer Zweiphotonen-Anregung im Ultravioletten und einem Abtastimpuls im mittleren Infrarot verbunden mit der Fluoreszenzdetektion ein zeitaufgelöstes Bild nichtadiabatischer Kopplungsprozesse liefern. Hier ermöglicht dieses Verfahren einen Einblick in die Dynamik der Prädissoziation aus \tilde{C} - und \tilde{D} -Zustand.

Die Versuche wurden sowohl mit H_2O , HDO , wie auch D_2O durchgeführt. Dabei erfolgt die IR-Anregung in der ersten Ausbaustufe des Multicolor-Lasersystems bei $1.65 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$ und $2.42 \mu\text{m}$, die Wellenlängen im UV waren 244 nm (Schwingungsgrundzustand \tilde{D}) und 248 nm (Schwingungsgrundzustand \tilde{C}). Die Anregung in die Resonanz (maximales Fluoreszenzsignal) kann hierbei durch Änderung des Phasenanpassungswinkels beim letzten Verdopplerkristall sichergestellt werden.

5.3.1 Dissoziation mit 248 nm (\tilde{C} -Zustand)

Die resonante elektronische Anregung in den \tilde{C} -Zustand kann mit zwei Photonen bei 248 nm (5.0 eV) bewerkstelligt werden und führt zu mit einer starken spontanen OH/OD-Fluoreszenz bei 308 nm. Durch die Einstrahlung von Laserimpulsen zwischen $1.65 \mu\text{m}$ (0.75 eV) und $2.42 \mu\text{m}$ (0.51 eV) kann einerseits eine Anregung in höhere vibronische Niveaus des \tilde{C} - oder \tilde{D} -Zustands erfolgen. Da allerdings die Absorptionswirkungsquerschnitte für reine Vibrationsanregung bereits im Grundzustand sehr klein sind (siehe Abschnitt 5.2.3), erscheint rein vibrationelle Anregung innerhalb eines Niveaus als unwahrscheinlich. Andererseits kann der elektronische Übergang in den \tilde{B} -Zustand stimuliert werden. Ein durch IR-Photonen stimulierter Übergang in niedriger liegende elektronische Niveaus wurde bereits in Abschnitt 5.2.2 gezeigt. Abbildung 5.29 verdeutlicht die Anregungspfade schematisch. Dabei führen beide vorgenannte Übergänge zu einer Verringerung des Fluoreszenzsignals.

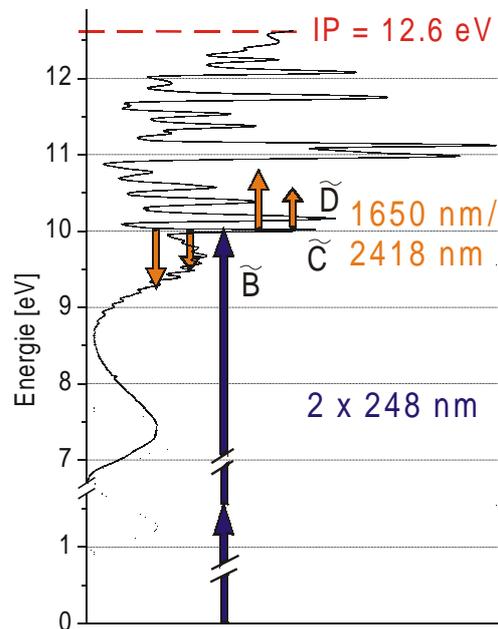


Abb. 5.29: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments am \tilde{C} -Zustand mit 248 nm und IR-Impulsen zwischen $1.6 \mu\text{m}$ und $2.4 \mu\text{m}$ (Absorptionsspektrum nach [FHR01, YEP96, YEP97]).

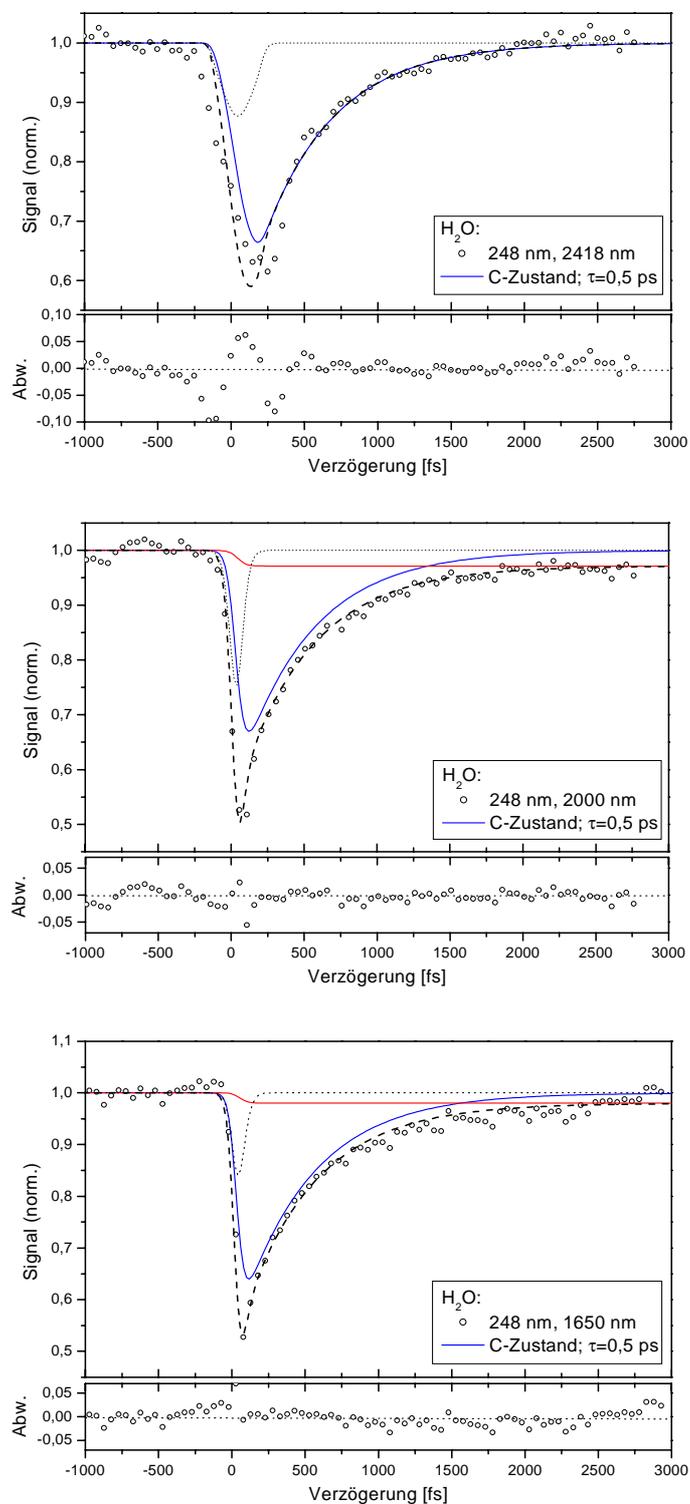


Abb. 5.30: Transiente OH-Fluoreszenzsignale aus H_2O , normiert auf Signalarhöhe, die alleine der Pumplaser (248 nm) verursacht; Detektion: 308 nm; Anregung (von oben nach unten): 2418 nm, 2000 nm, 1650 nm. Die Fitkurve (gestrichelt) setzt sich aus einem sehr kurzen (gepunktet), einem metastabilen (rot) und einem Anteil mit einer Anstiegszeit von 0,5 ps zusammen.

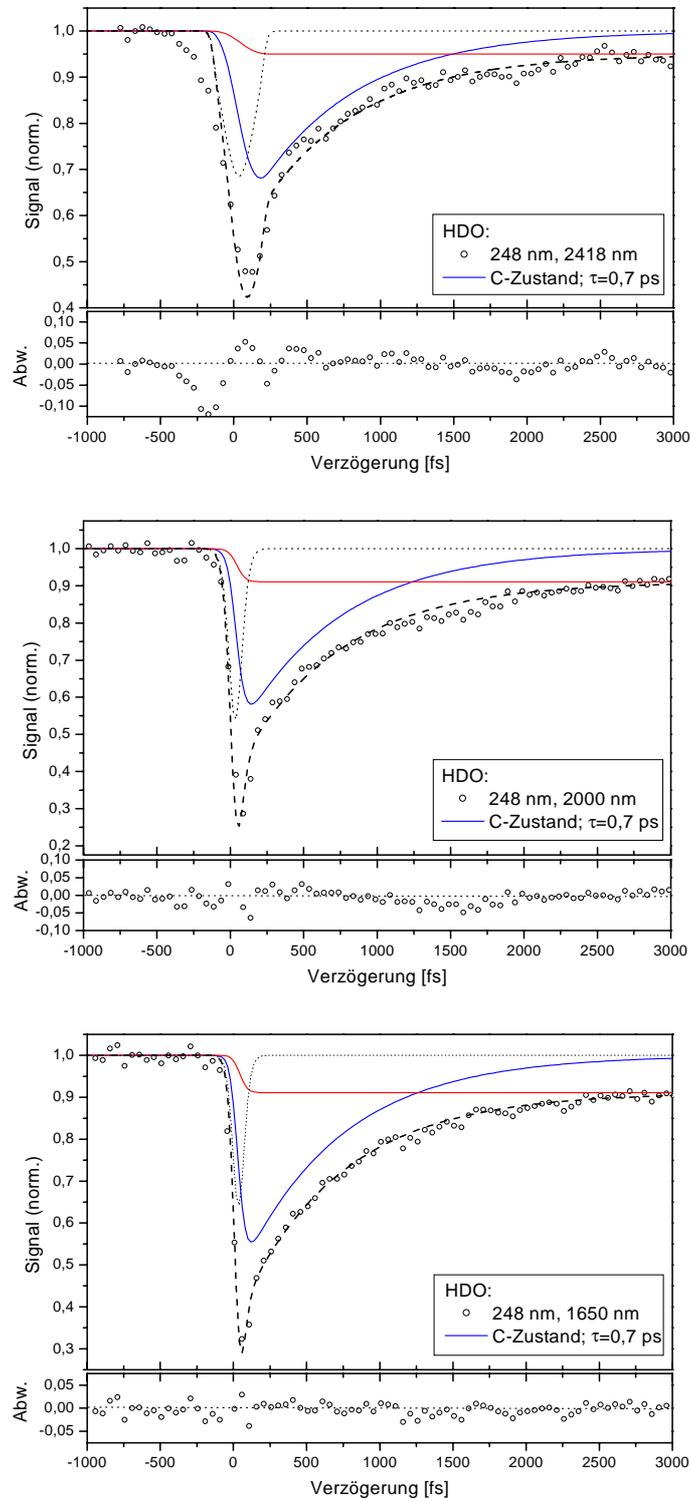


Abb. 5.31: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus einer Mischung von H_2O , HDO und D_2O ; Parameter sonst wie in Abb. 5.30. Die Fitkurve (gestrichelt) setzt sich aus einem sehr kurzen (gepunktet), einem metastabilen (rot) und einem Anteil mit einer Anstiegszeit von 0.7 ps zusammen.

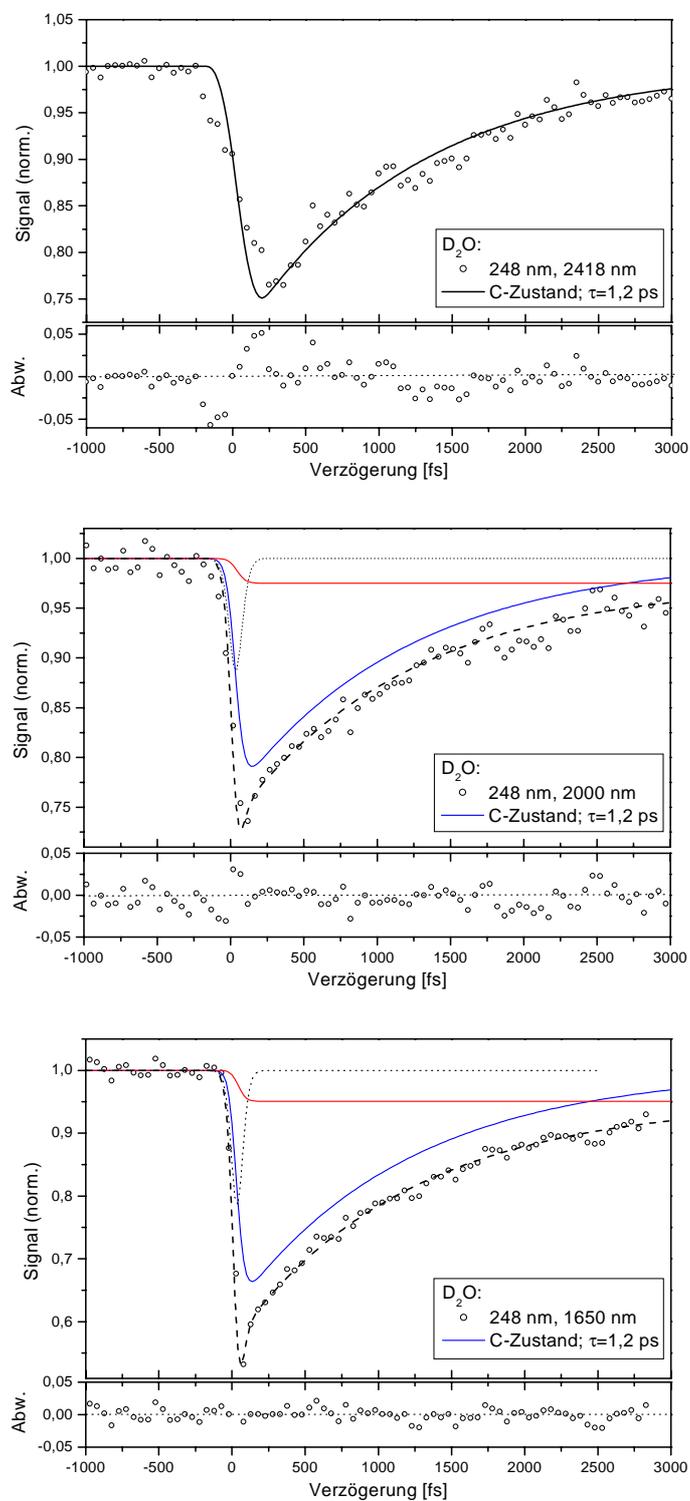


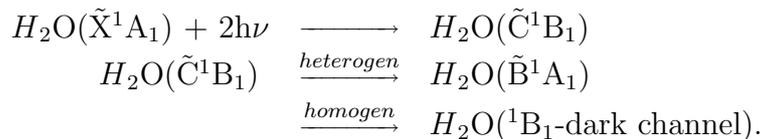
Abb. 5.32: Transiente OD-Fluoreszenzsignale aus D_2O ; Parameter sonst wie in Abb. 5.30. Die Fitkurve (gestrichelt) setzt sich aus einem sehr kurzen (gepunktet), einem metastabilen (rot) und einem Anteil mit einer Anstiegszeit von 1,2 ps zusammen.

Die Abbildungen 5.30, 5.31 und 5.32 zeigen das transiente Verhalten von H_2O , HDO und D_2O bei drei IR-Energien, wobei positive Verzögerungszeiten für eine vorangehende Einstahlung der UV-Laserimpulse stehen. In der Tat fallen die Signale in allen Fällen um den Zeitnullpunkt stark ab und weisen bei positiven Verzögerungszeiten exponentielle Anstiege auf. Die Anstiegszeiten nach Anregung in den \tilde{C} -Zustand betragen 0.5 ps bei H_2O , 0.7 ps bei HDO und 1.2 ps bei D_2O und sind nahezu unabhängig von der IR-Wellenlänge.

Neben diesem einfach exponentiellen Anstieg, welcher mit Hilfe des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahrens an die Messwerte angefügt werden kann (blaue Linie), zeigen die Messkurven eine sehr schnelle Komponente, welche der Kreuzkorrelation zwischen den Laserimpulsen entspricht (Punkte). Weiterhin wird die ursprüngliche Höhe des Fluoreszenzsignals auch bei großen Verzögerungszeiten nicht mehr erreicht. Hier muss von der Besetzung eines metastabilen Niveaus mit langer Lebensdauer ausgegangen werden (rote Linie). Durch Summation dieser Anteile lassen sich die Werte hinlänglich gut anpassen (schwarze Striche).

Diskussion

Der Prädissociationsmechanismus von Wasser mit anschließender unsymmetrischer Dissoziation wird von Hodgson et al. [HSA85a] wie folgt beschrieben:



Unter homogen verstehen die Autoren eine rein elektronische Kopplung an ein weiteres Niveau mit 1B_1 -Symmetrie und nennen hier den \tilde{A} -Zustand. Da bei der Dissoziation über den \tilde{A} -Zustand OH/OD im Grundzustand entsteht, wird dieser Kanal als „dunkel“, also nicht spontan fluoreszierend, bezeichnet. Ein derartiges Verhalten ist zwar möglich, begründet aber nicht den schnellen Anteil in den Signalen der Abbildungen 5.30 bis 5.32, da der energetische Abstand zwischen \tilde{A} - und \tilde{C} -Zustand zu groß ist, um diesen Übergang mit den infraroten Abtastimpulsen zu stimulieren (vergleiche Potenzialkurven in Abschnitt 2.1).

Dagegen kann durch eine Drei-Photonen Wechselwirkung der \tilde{B} -Zustand direkt in der Nähe seines Absorptionsmaximums angeregt werden (siehe lin-

ke Seite der Abbildung 5.29). Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, ist dieser in der linearen Konfiguration des Moleküls energetisch entartet zum \tilde{A} -Zustand und liefert so auch OH/OD im elektronischen Grundzustand. Desweiteren ist so auch die Besetzung des 1^1A_2 -Zustands, welcher in C_S -Symmetrie (vergleiche Abbildung 2.2) mit OH(X)/OD(X) adiabatisch korreliert, möglich.

Der heterogene Kanal wird durch eine elektronisch-rotorische Wechselwirkung beschrieben (Coriolis-Kopplung): Der Übergang lässt sich (zumindest bei H_2O und D_2O) als eine Rotation um die a-Achse des Moleküls darstellen. Abbildung 5.33 soll dies verdeutlichen.

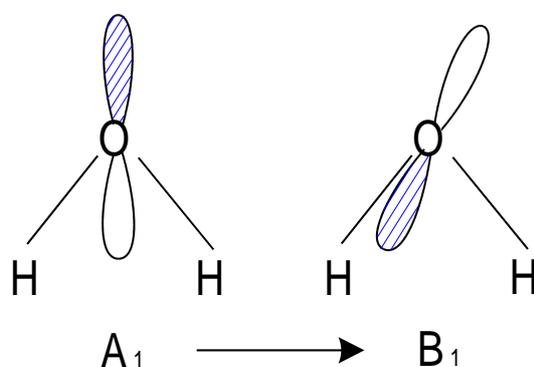


Abb. 5.33: Darstellung der heterogenen Prädissociation als Rotation um die a-Achse

Kuge et al. [KK89] schätzen eine Wahrscheinlichkeit von 10% für den heterogenen und damit spontan fluoreszierenden Dissoziationsprozess ab. Der langsame Signalanteil, also der Anstieg der Fluoreszenz auf Zeitskalen von 0.5 ps bei H_2O in Abbildung 5.30 und 1.2 ps bei D_2O in Abbildung 5.32, kann damit wie folgt gedeutet werden: Nach der Prädissociation liegt Wasser in einem sehr hohen vibronischen Niveau im \tilde{B} -Zustand vor. Bedingt durch die hohe vibronische Anregung wird die Dissoziation direkt auf der \tilde{B} -Hyperfläche favorisiert und es entsteht vermehrt OH/OD im angeregten Zustand. Die Entleerung des \tilde{C} -Zustands durch den infraroten Laserimpuls hingegen resultiert in kleinerer vibronischer Anregung auf der \tilde{B} -Hyperfläche verbunden mit einer Verschiebung hin zum OH(X)/OD(X)-Dunkelkanal. Wegen der sehr schnellen Dynamik im \tilde{B} -Zustand (Ashfold et al. [ABD84b] schätzen aus der breiten Verteilung im Absorptionsspektrum um 128 nm eine Lebensdauer un-

ter 100 fs ab) stellen die transienten Signale bei 248 nm die Dynamik dieser Rotation um die a-Achse dar.

Der Einfluss der Isotopenmasse auf die Übergangswahrscheinlichkeit wird bei Ashfold et al. semiquantitativ mit Hilfe von Fermi's Goldener Regel angegeben. Für die relativen Übergangsraten gilt:

$$P_{\tilde{B} \leftarrow \tilde{C}} \left(\frac{H_2O(\tilde{C})}{D_2O(\tilde{C})} \right) \cong 2.2$$

Für das Verhältnis der im Experiment ermittelten einfach exponentiellen Anstiegszeiten gilt:

$$\left(\frac{\tau_{D_2O}(\tilde{C})}{\tau_{H_2O}(\tilde{C})} \right) = \left(\frac{1.2ps}{0.5ps} \right) = 2.4$$

Eine deutliche Übereinstimmung kann verzeichnet werden. Die Messkurven der Abbildung 5.31 entstanden unter Verwendung einer stöchiometrischen Mischung (neben 50% HDO je 25% H₂O und D₂O). Folglich kann die gemessene Anstiegszeit nicht alleine der Prädissoziation von HDO zugeordnet werden, sondern stellt vielmehr eine Mittelung über alle im Gemisch vorhandenen Isotopomere dar. Da zudem die Verzweigungsverhältnisse für die verschiedenen Isotopomere unterschiedlich hoch sind (vergleiche Abbildung 5.22), muss hier die Angabe einer Prädissoziations-Zeit für HDO unterbleiben. Allerdings stellen die für H₂O und D₂O ermittelten Prädissoziationszeiten von 0.5 ps und 1.2 ps Grenzwerte für HDO dar.

5.3.2 Dissoziation mit 244 nm (\tilde{D} -Zustand)

Im Gegensatz zum \tilde{C}^1B_1 -Zustand verfügt der \tilde{D}^1A_1 -Zustand von Wasser über die gleiche Symmetrie wie der \tilde{B}^1A_1 -Zustand und besitzt über eine vermiedene Kreuzung eine sehr starke elektronische Kopplung zu diesem (siehe Abbildung 2.6). Da die Prädissoziation durch rein elektronische Wechselwirkung vermittelt wird, erfolgt sie auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala als beim \tilde{C} -Zustand.

Das Pump-Abtast Experiment zur Dissoziation über den \tilde{D} -Zustand, also resonante elektronische Anregung mit zwei Photonen bei 244 nm (5.1 eV) und Abtastung mit Laserphotonen zwischen $1.65 \mu\text{m}$ (0.75 eV) und $2.42 \mu\text{m}$ (0.51 eV), dient einerseits zur Überprüfung des Messverfahrens in Abschnitt 5.3.1. Andererseits kann damit, wie bereits in Kapitel 5.1.1 zur Dissoziation über den \tilde{A} -Zustand gezeigt, eine Obergrenze für die Dynamik der beteiligten Prozesse angegeben werden. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt verdeutlicht Abbildung 5.34 die Anregungspfade schematisch.

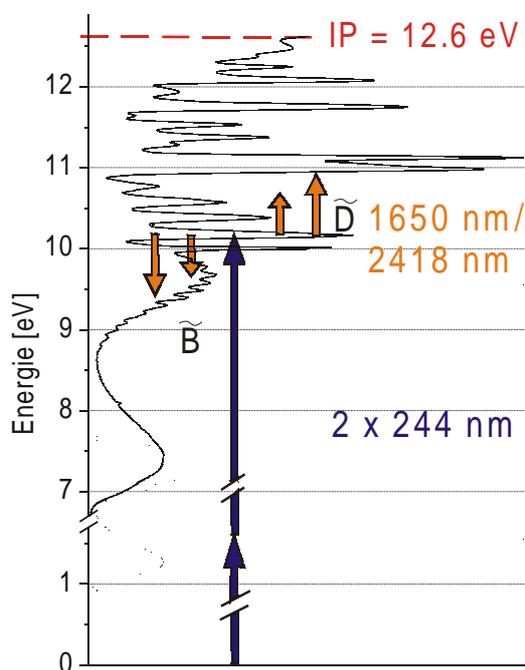


Abb. 5.34: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments am \tilde{D} -Zustand mit 244 nm und IR-Impulsen zwischen $1.6 \mu\text{m}$ und $2.4 \mu\text{m}$ (Absorptionsspektrum nach [FHR01, YEP96, YEP97]).

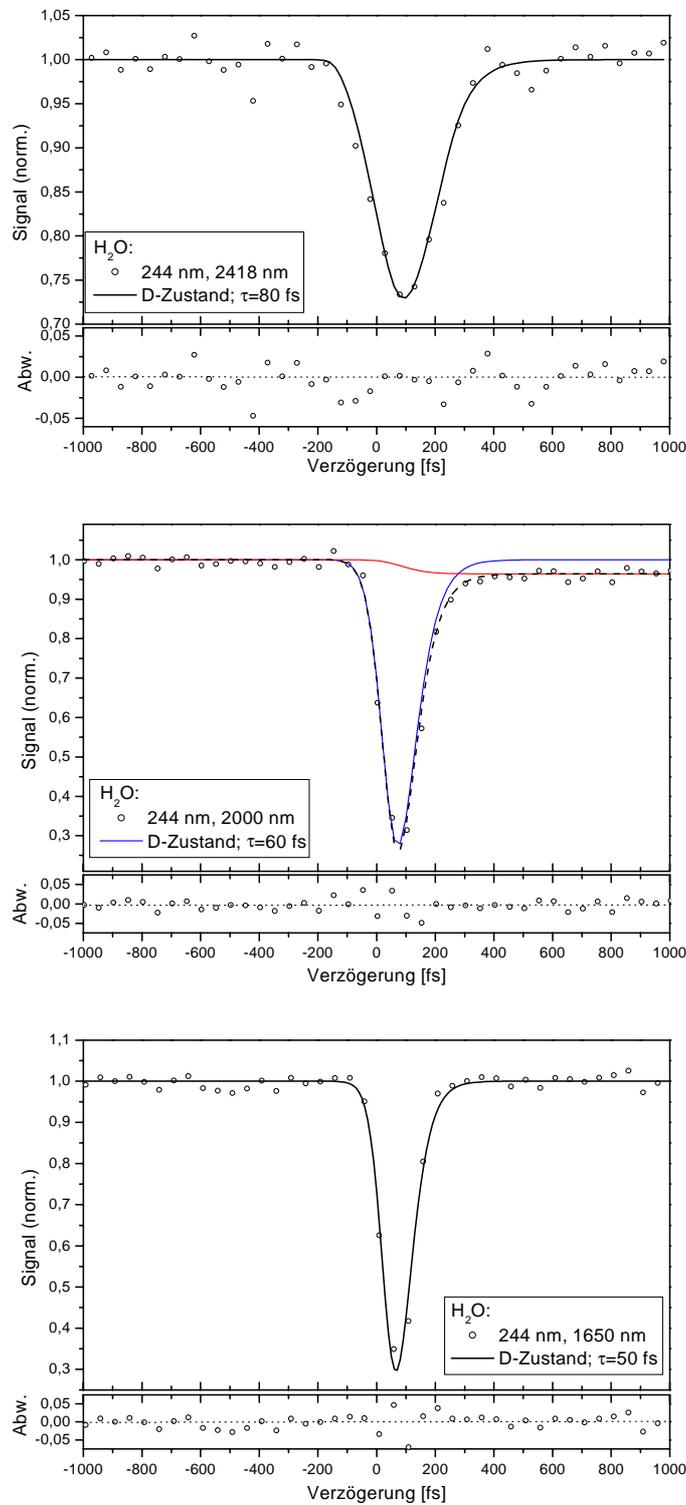


Abb. 5.35: Transiente OH-Fluoreszenzsignale aus H_2O , normiert auf Signalhöhe, die alleine der Pumplaser (244 nm) verursacht; Detektion: 308 nm; Anregung (von oben nach unten): 2418 nm, 2000 nm, 1650 nm.

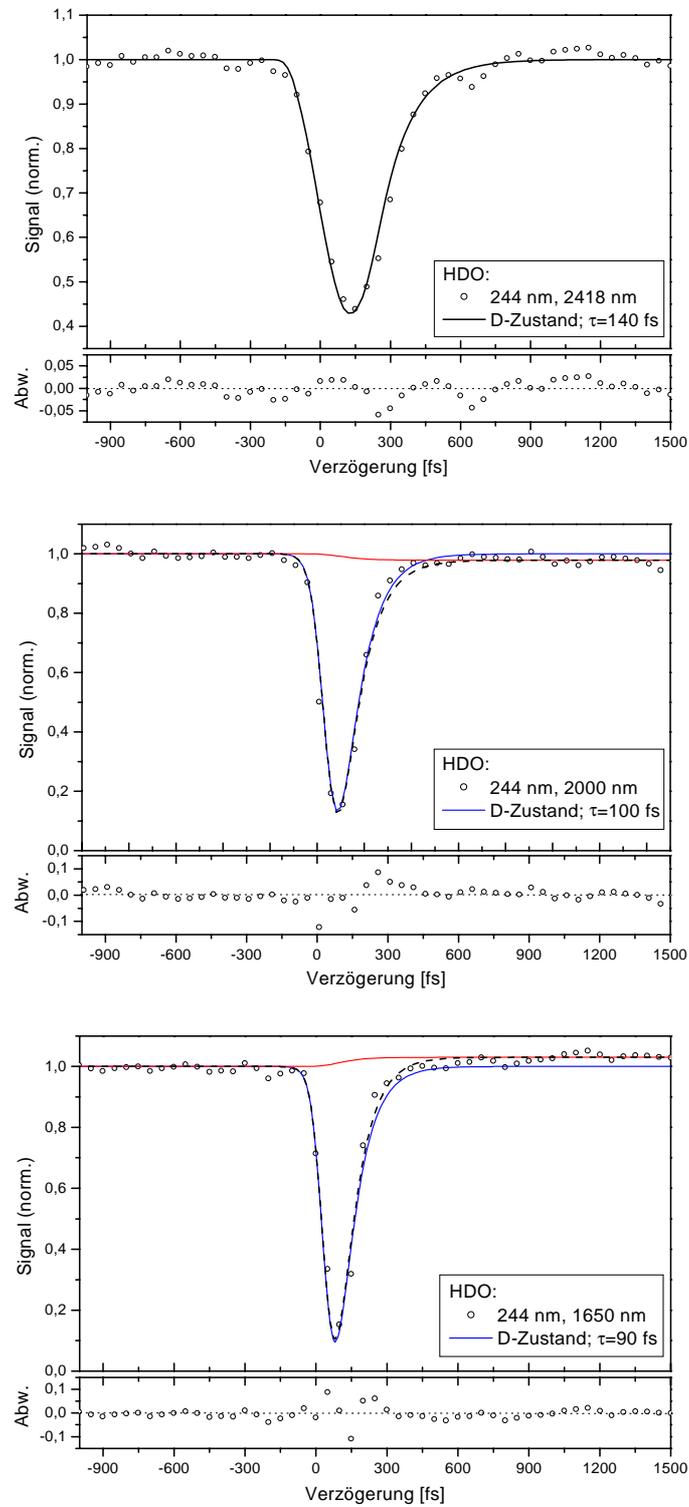


Abb. 5.36: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus einer Mischung von H_2O , HDO und D_2O ; Parameter sonst wie in Abb. 5.35.

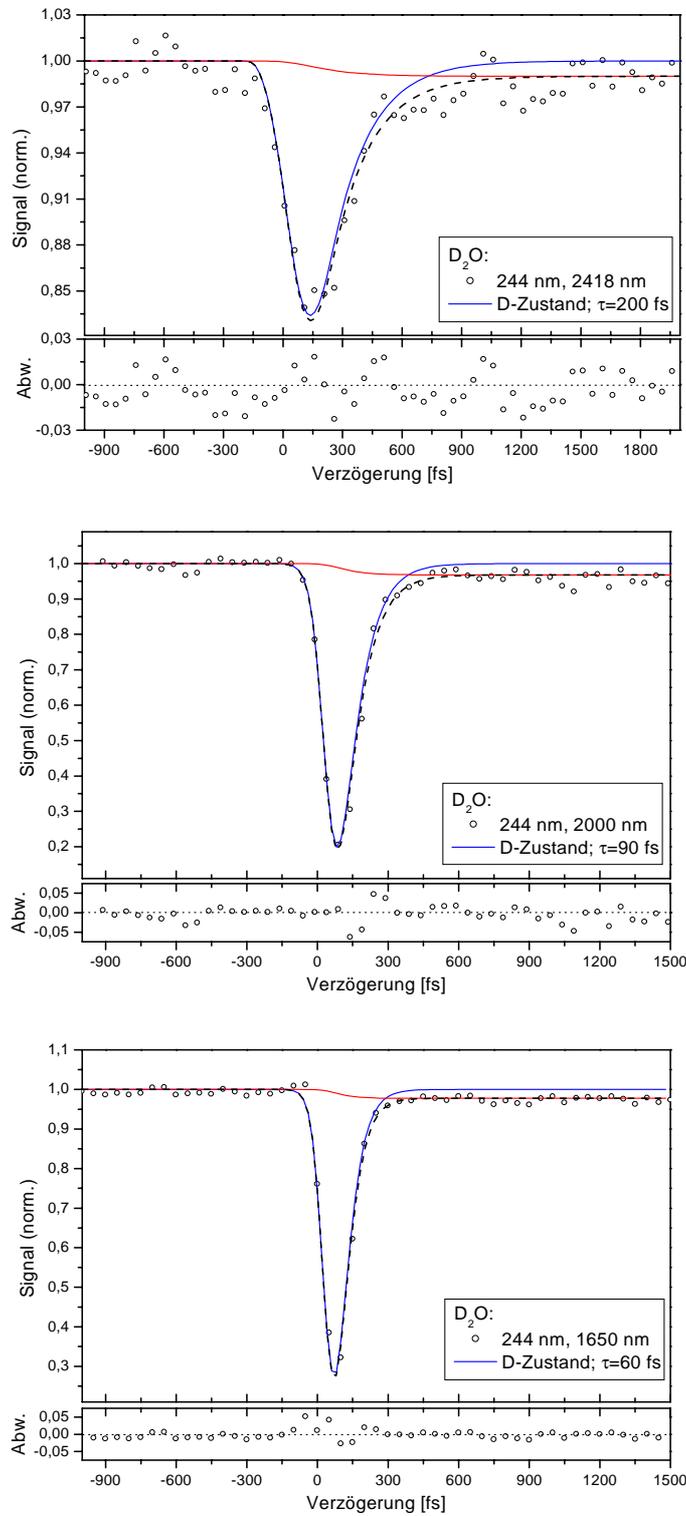


Abb. 5.37: Transiente OD-Fluoreszenzsignale aus D_2O ; Parameter sonst wie in Abb. 5.35.

Bei der Anregung in den \tilde{D} -Zustand zeigt sich folgendes transientes Verhalten: Wie bereits beim \tilde{C} -Zustand verringert sich das Fluoreszenzsignal in allen Fällen um den Zeitnullpunkt deutlich. Allerdings erfolgt das Ansteigen der Signale bei positiven Verzögerungszeiten deutlich schneller. Für die kürzeren beiden IR-Wellenlängen lassen sich Anstiegszeiten zwischen 50 fs und 100 fs ermitteln (siehe Abbildungen 5.35, 5.36 und 5.37). Da die Messungenauigkeit in diesem Bereich liegt (vgl. Abschnitt 5.2.1), kann hieraus geschlossen werden, dass der zugrundeliegende Prozess auf dieser Zeitskala stattfindet. Lediglich bei der Anregung mit 2418 nm sind längere Zeiten zu verzeichnen (80 fs – 200 fs); aufgrund der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Strahlungserzeugung mit BBO und der Symmetrie der Signale kann hier die Begründung in einer längeren Impulsdauer des IR-Pulses gesucht werden. Ein derart schneller Signalanstieg deutet auf einen rein elektronischer Effekt, also eine homogene Prädissoziation hin.

Desweiteren liegt bei H_2O der $\tilde{D}(0\ 0\ 0)$ -Zustand ohne Schwingungsanregung isoenergetisch zum $\tilde{C}(0\ 1\ 0)$ -Zustand, angeregt mit dem Grundton der Biegeschwingung [ABD84b]. Ashfold et al. [ABD84b] sehen die Möglichkeit einer heterogenen Prädissoziation aus $\tilde{C}(0\ 1\ 0)$ über das $\tilde{D}(0\ 0\ 0)$ -Niveau gegeben. Diese Möglichkeit besteht jedoch nicht für HDO und D_2O , da bei diesen Molekülen die Vibrationsniveaus aufgrund der größeren Massen der Isotope zu niedrigeren Energien hin verschoben sind (vgl. $\tilde{C}(0\ 1\ 0)_{\text{H}_2\text{O}} \approx \tilde{C}(0\ 1\ 0)_{\text{D}_2\text{O}} + 270\ \text{cm}^{-1}$). Allerdings zeigen die vorliegenden Messungen, begründet in der Gleichheit der Signale bei allen Isotopen, keinen Hinweis auf diese heterogene Prädissoziation aus $\tilde{C}(0\ 1\ 0)$ über $\tilde{D}(0\ 0\ 0)$.

Die Dissoziation von Wasser über den \tilde{D} -Zustand lässt sich damit als Kombination von homogener Prädissoziation (50 fs – 100 fs) und anschließendem Zerfall auf der \tilde{B} -Hyperfläche (≤ 100 fs) beschreiben. Tabelle 5.4 fasst die in Abschnitt 5.3 betrachteten Prozesse nochmals zusammen.

angeregter Zustand	Anregungswellenlänge (Energie)	Prädissoziationszeiten	Typ
$\tilde{C}\ ^1\text{B}_1$	248 nm (10.0 eV)	0.5 ps bei H_2O 0.7 ps (HDO-Mischung) 1.2 ps bei D_2O	heterogen über $\tilde{B}\ ^1\text{A}_1$
$\tilde{D}\ ^1\text{A}_1$	244 nm (10.2 eV)	50 fs – 100 fs	homogen über $\tilde{B}\ ^1\text{A}_1$

Tab. 5.4: In Abschnitt 5.3 betrachtete Prozesse und deren Reaktionszeiten