

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert erstmals direkte zeitaufgelöste Messungen der Dissoziation von Wasser und seiner deuterierten Isotopomere. Dafür wurden zeitaufgelöste Pump-Abtast-Messungen an unterschiedlichsten Lasersystemen durchgeführt.

Auf der Basis vorangehender Arbeiten [Kit97] sind Laserpulse im Vakuum-Ultravioletten (155 nm) mit 340 fs Impulslänge durch Vierwellen-Differenzfrequenz-Mischung in Edelgasen erzeugt und erstmals mit Hilfe eines Ionisationsexperiments zeitlich charakterisiert worden. Desweiteren fanden Laserimpulse Anwendung, die durch Selbstphasenmodulation in mit Edelgas gefüllten Hohlfasern [DNK99] auf Impulsdauern von 15 fs bei 800 nm und 8 fs bei 400 nm verkürzt wurden. Durch einen auf MgO:LiNbO₃ basierenden optisch-parametrischen Verstärker [PRN98a] konnten intensive Laserimpulse im Mittleren Infrarot (3.6 μ m) mit einer Energie von 25 μ J bei einer Impulsdauer unter 100 fs erzeugt werden. Als Nachweistechniken dienten Flugzeit-Massenspektrometrie und die Messung der spontanen Fluoreszenz.

Die direkte Dissoziation von H₂O, HDO und D₂O über den ersten elektronisch angeregten Zustand zeichnet sich durch eine ultraschnelle Dynamik aus. Zur dieser Dynamik wurde eine erste zeitaufgelöste Ionisationsmessung mit Einphotonenanregung im vakuum-ultravioletten Spektralbereich durchgeführt. Durch Analyse der transienten Ionensignale mit Hilfe eines Modells auf Basis der optischen Bloch-Gleichungen und Vergleich mit Systemen bekannter Lebensdauer lässt sich die Lebensdauer dieses Zustands auf unter 20 fs eingrenzen. Allerdings begrenzt die Impulsdauer im Vakuum-Ultravioletten die Zeitauflösung. An Methoden zur Erzeugung deutlich kürzerer Laserpulse

in diesem Wellenlängenbereich wird zur Zeit gearbeitet.

Die Anregung von Vibrationszuständen im elektronischen Grundzustand stellt eine zentrale Forderung des durch den Sonderforschungsbereich 450 vorgegebenen Arbeitsprogramms dar. Da sehr kurze Laserimpulse mit Impulsdauern, welche in der Größenordnung einer molekularen Schwingungsperiode liegen, mit hoher Energie ($70 \mu\text{J}$) um 800 nm zur Verfügung stehen, wurde die Möglichkeit der Vibrationsvoranregung von HDO durch impulsive Ramanstreuung untersucht. Als Nachweis diente hierbei Multiphotonenionisation bei 400 nm . In der Tat kann durch die Einstrahlung der Laserpulse bei 800 nm mit einer Intensität von bis zu 10^{14} W/cm^2 Wasser vorangeregt und in der Folge die Ionisationsrate deutlich erhöht werden. Zusätzlich treten weitere dynamische Effekte auf, welche sich in einer Lebensdauer dieser Signalüberhöhung von 900 fs manifestieren. Hier müssen weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen folgen.

Zur kohärenten Kontrolle der Dissoziation von HDO ist die Voranregung eines vibrationellen Superpositionszustands notwendig [BS86]. Dies wurde durch Anregung der Kombinationsschwingungen $(0\ 3\ 0)$ – $(1\ 1\ 0)$ um 4100 cm^{-1} und $(0\ 2\ 0)$ – $(1\ 0\ 0)$ um 2750 cm^{-1} mit ultrakurzen Laserimpulsen bei Wellenlängen von $2.4 \mu\text{m}$ und $3.6 \mu\text{m}$ getestet. Die Dissoziation erfolgte hier, in Einklang mit theoretischen Vorhersagen [SB93], über den zweiten elektronisch angeregten Zustand ($\tilde{\text{B}}$ -Zustand). Da bei diesem Niveau ein Fragmentationskanal existiert, der OH/OD im elektronisch angeregten Zustand liefert, kann die Fragmentation über die spontane Fluoreszenz von OH(A)/OD(A) verfolgt werden. Zudem sind die Übergänge OH/OD ($\text{A } ^2\Sigma, v=0$) \rightarrow OH/OD ($\text{X } ^2\Pi, v=1$) spektral deutlich getrennt, was die massenselektive Detektion erleichtern sollte. Dabei ergaben sich mit Anregungsintensitäten im Infraroten von bis zu 10^{12} W/cm^2 Signalerhöhungen von etwa 2% bei Detektion der (nicht massenselektiven) Fluoreszenz zwischen den vibrationellen Grundzuständen, die zudem teilweise durch eine Verschiebung der Reaktion hin zu dem spontan fluoreszierenden Dissoziationskanal bedingt sind. Damit kann zwar eine vibrationelle Voranregung nachgewiesen werden, eine selektive Detektion ist jedoch nicht möglich. Eine Variation der Dissoziationswellenlänge hingegen macht den Einfluss nichtadiabatischer Koppelungsprozesse deutlich: Abhängig von der Dissoziationswellenlänge kann mit Hilfe eines zusätzlichen Photons im infraroten Spektralbereich der spontan

fluoreszierende Kanal bevorzugt angesteuert oder der Transit durch eine konische Durchschneidung stimuliert werden. Bei HDO konnten Transitzeiten von 0.7 ps bei einer Anregung mit 9.48 eV und 1.2 ps bei einer Anregung mit 9.39 eV ermittelt werden.

Der letzte Abschnitt beschreibt Messungen Dissoziation von Wasser und seinen Isotopomeren aus den ersten beiden Rydberg-Zuständen (\tilde{C} - und \tilde{D} -Zustand). Dabei wurden beide Niveaus durch Zweiphotonen-Absorption angeregt und mit infraroten Laserpulsen unterschiedlicher Wellenlänge abgetastet. Dies führt in allen Fällen zu einer Entvölkerung des spontan fluoreszierenden Dissoziationskanals. Der Vergleich der transienten Fluoreszenzsignale bei den unterschiedlichen Isotopomeren erlaubt Rückschlüsse auf die Prädissoziationsmechanismen: Während dem \tilde{C} -Zustand eine durch Rotation vermittelte heterogene Prädissoziation mit Reaktionszeiten von 0.5 ps bei H_2O und 1.2 ps bei D_2O zugeordnet werden kann, zeigt der \tilde{D} -Zustand die aus spektral hochaufgelösten Messungen bekannte und durch die starke Kopplung zum \tilde{B} -Zustand bedingte homogene Prädissoziation mit Reaktionszeiten unter 100 fs.

Aufgrund der außerordentlich schnellen Dynamik erfordern die Untersuchungen der elektronisch angeregten Zustände von Wasser die Weiterentwicklung der Laserquellen hin zu deutlich kürzeren Impulsdauern im Vakuum-Ultraviolett Spektralbereich. Damit könnte nicht nur die Zeitauflösung bei der Untersuchung des Monomers gesteigert werden, auch die Untersuchung kleiner Wassercluster würde ermöglicht. Wie semiklassische Rechnungen [HJG98] zeigen, weist deren Absorptionsspektrum einerseits eine größere spektrale Breite und andererseits eine Blauverschiebung auf. Damit könnte die Anwesenheit von Wasserclustern in der Atmosphäre teilweise die Diskrepanz zwischen vorhergesagter und gemessener Absorption der solaren Strahlung erklären. Zeitaufgelöste Ionisationsexperimente mit Zweiphotonen-Anregung könnten mit Aussagen zur Dynamik des für Einphotonen-Anregung verbotenen 1^1A_2 -Zustands helfen, das heutige Bild zu den angeregten Zuständen von H_2O zu erweitern.