
Geminale Rekombinationsdynamik
solvatisierter Elektronen
in flüssigem und überkritischem Wasser

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Stephan Kratz

aus

Bonn

Bonn 2013

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Vöhringer
2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Unterreiner

Tag der Promotion: 20.06.2013

Erscheinungsjahr: 2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Hydratisierte Elektronen	3
2.2. Photoionisation von flüssigem Wasser	5
2.3. Geminale Rekombination	9
2.4. Smoluchowski Gleichung	12
2.5. Monte-Carlo-Simulationen	19
2.6. Radiale Verteilungsfunktion	28
2.7. Permittivität und Diffusion	31
2.8. Reaktionsgeschwindigkeit	35
3. Experimentelle Methoden	41
3.1. Pulserzeugung	41
3.2. Pump-Probe-Aufbau	45
3.3. Bestimmung des Strahldurchmessers	57
3.4. Hochdruckzelle	59
3.5. Experimentelle Durchführung	60
4. Experimentelle Ergebnisse	64
4.1. Fenstersubtraktion	64
4.2. Geminale Rekombination hydratisierter Elektronen in leichtem Wasser	69
4.3. Geminale Rekombination hydratisierter Elektronen in schwerem Wasser	73
4.4. Rekombinationsdynamik nach Anregung mit fs-Pulsen einer Wellenlänge von 400 nm	75
5. Analyse und Diskussion	79
5.1. Analyse der Ergebnisse nach der Anregung mit fs-Pulsen der Wellenlänge 266 nm	79
5.1.1. IPA-Analyse der Rekombinationsdynamik	82

5.1.2. Analyse mit Monte-Carlo-Simulationen	96
5.2. Diskussion	99
5.3. Diskussion der Ergebnisse nach Anregung mit 400 nm - Licht	109
6. Zusammenfassung	117
Anhang	121
A. Intensitätsverlauf bei Drei-Photonen-Absorption	121
B. Dielektrische Konstante und Diffusionskoeffizienten	123
C. Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionswahrscheinlichkeit	126
D. Software	130
Literaturverzeichnis	130
Abkürzungsverzeichnis	142

1. Einleitung

Solvatisierte Elektronen stehen seit ihrem ersten, durch Sir Humphry Davy dokumentierten Auftreten [1] im Fokus theoretischer und experimenteller Untersuchungen [2–4]. Vom Augenblick an, in dem ihre Existenz zur Erklärung der blauen Verfärbung in Alkali-Ammoniaklösungen zum ersten Mal postuliert wurde [5], befand sich die Vorstellung, in welcher Form das solvatisierte Elektron existiert, im stetigen Wandel mit der Zeit [6]. Beispielhaft passt dazu die aktuelle Diskussion, ob das Konzept des solvatisierten Elektrons als in einer durch umgebende Solvatmoleküle gebildete Potentialfalle gefangene Spezies gerechtfertigt ist [7]. Allerdings deuten sowohl Messungen der Kern- (NMR) [8] als auch der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) [9] darauf, dass das solvatisierte Elektron vielmehr als erweiterter Anionencluster zu verstehen ist, in dem das Elektron ein Orbital besetzt, das den Molekülen gemeinsam ist, die die Solvatationsstruktur bilden [10].

Ungeachtet der genauen Natur des solvatisierten Elektrons bietet sich dessen Symbiose mit dem umgebenden Lösungsmittel in hervorragender Weise an, gegenseitige Wechselwirkungen aufzuschlüsseln [11] oder das solvatisierte Elektron als Sonde in Experimenten zur Untersuchung des Solvens zu nutzen [12].

Dabei wird dem solvatisierten Elektron besonders als quantenmechanischem Modellsystem Bedeutung beigemessen, das in der Lage ist, einen direkten Vergleich zu Molekulardynamik-Simulationen (MD) zu liefern [13]. Genauso trägt es zum Verständnis grundlegender chemischer Prozesse, wie dem des Elektronentransfers, bei [14, 15].

Als weitverbreitetes Lösungsmittel, insbesondere in der Umgebung biologischer Systeme, nimmt Wasser als Solvens für das solvatisierte Elektron eine herausragende Rolle ein [16]. In diesem Zusammenhang wird das solvatisierte Elektron als hydratisiertes Elektron [17] bezeichnet. Trotz zahlreicher kinetischer Studien an dieser kurzlebigen Spezies [18–20], existiert kein vollständiges Bild über den Entstehungsprozess, der mit der Absorption von Licht in Wasser beginnt und in der Thermalisierung und Hydratisierung des Elektrons endet. Im Mittelpunkt immer wieder aufkeimender Diskussionen steht dabei wiederholt die Frage, ob das Elektron dabei zunächst lokalisiert oder delokalisiert im Wasser vorliegt [21, 22].

Vom technischen Blickwinkel aus gesehen, nimmt das Reaktionsverhalten des hydratisierten Elektrons Einfluss auf die Entwicklung und den Bau wassergekühlter Kernreaktoren. In solchen Reaktoren entstehen durch Radiolyse im Kühlwasser neben hydratisierten Elektronen

auch oxidierende Produkte wie beispielsweise OH^\cdot -Radikale, die zu Korrosion und Abbau des Reaktormaterial beitragen können. Zu dessen Schutz werden anhand von Simulationen, unter anderem mit Hilfe des Reaktionsverhaltens hydratisierter Elektronen mit OH^\cdot -Radikalen, Risiken abgeschätzt. Für hohe Temperaturen und insbesondere unter überkritischen Bedingungen ist das Reaktionsverhalten hydratisierter Elektronen von besonderem Interesse, da überkritische wassergekühlte Reaktoren eine um 10 % Prozent höhere Effizienz versprechen [23]. Dies erklärt teilweise das vermehrte Interesse an radiolytischen Experimenten mit hydratisierten Elektronen, in denen das Lösungsmittel überkritisch vorlag [24–26].

In dieser Arbeit wird das Rekombinationsverhalten hydratisierter Elektronen in leichtem und schwerem Wasser auf einer Zeitskala bis 1 ns nach deren Erzeugung auf eine Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Erzeugung erfolgt photolytisch durch Mehrphotonenanregung mit Licht der Wellenlängen 266 nm und 400 nm. Dies gestattet es, sowohl Einblick zu erhalten in das Reaktionsverhalten hydratisierter Elektronen als auch Vermutungen über die Beschaffenheit des Zustandes, in der erzeugte Überschusselektronen vor ihrer Hydratation vorliegen, zu formulieren. Dabei wird der bislang untersuchte Temperaturbereich [27] bis hin zu überkritischen Bedingungen erweitert.

2. Theoretische Grundlagen

Ziel des Kapitels ist es, zunächst Eigenschaften und Bildungsprozess des solvatisierten Elektrons zu erläutern, das in Wasser die Bezeichnung hydratisiertes Elektron trägt. Anschließend werden die zur quantitativen Analyse der experimentellen Resultate notwendigen Methoden skizziert.

2.1. Hydratisierte Elektronen

Solvatisierte Elektronen lassen sich in einer Vielzahl von Medien finden. Die anschaulichste und verbreitetste Modellvorstellung zu ihrer Natur stammt von Jortner [28]¹. Dessen Modell zufolge polarisiert ein Elektron die umgebenden Solvatmoleküle, deren nahezu symmetrische Ausrichtung um das Elektron schließlich zur Bildung einer Potentialfalle beiträgt, in der das Elektron gefangen wird. Das gemittelte Potential ähnelt dem eines Wasserstoffatoms und besitzt Zustände, die dieselbe Nomenklatur tragen. Der optisch erlaubte Übergang zwischen den elektronischen Zuständen 1s und 2p dieser wasserstoffähnlichen Potentialfalle führt zu dem für das solvatisierte Elektron charakteristischen breiten, strukturlosen und asymmetrischen Absorptionsspektrum.

Das Modell von Jortner [28] legt nahe, dass die Eigenschaften des Lösungsmittels die spektrale Position des Absorptionsspektrums mitbestimmen. Experimentell unterstützt wird diese Vorstellung durch die Identifikation solvatisierter Elektronen, deren Absorptionsspektrum für unpolare Kohlenwasserstoffe (z.B. 3-Methylpentan) im infraroten Wellenlängenbereich zu finden ist [31]. Für das weitaus polarere Ethylenglykol beobachtet man hingegen eine Absorption des solvatisierten Elektrons im sichtbaren Wellenlängenbereich [32]. Auch das Ändern physikalischer Zustandsgrößen beeinflusst spektrale Lage und Form des Absorptionsspektrums. Der linke Teil von Abbildung 2.1 zeigt diese Abhängigkeit am Beispiel der Temperatur. Zu sehen sind für vier verschiedene Temperaturen Reproduktionen der Absorptionsspektren des hydratisierten Elektrons basierend auf den in [25] vorgeschlagenen Anpassungen und Parametrisierungen. Es stellt sich heraus, dass sich das Absorptionsspektrum mit zunehmender Temperatur zu größeren Wellenlängen verschiebt und breiter wird. Im rechten Teil der Abbildung 2.1 wird das

¹Jortner nutzte für seine Arbeit ein allgemeines Modell von Landau [29] in angepasster Form zur Beschreibung solvatisierter Elektronen [30].

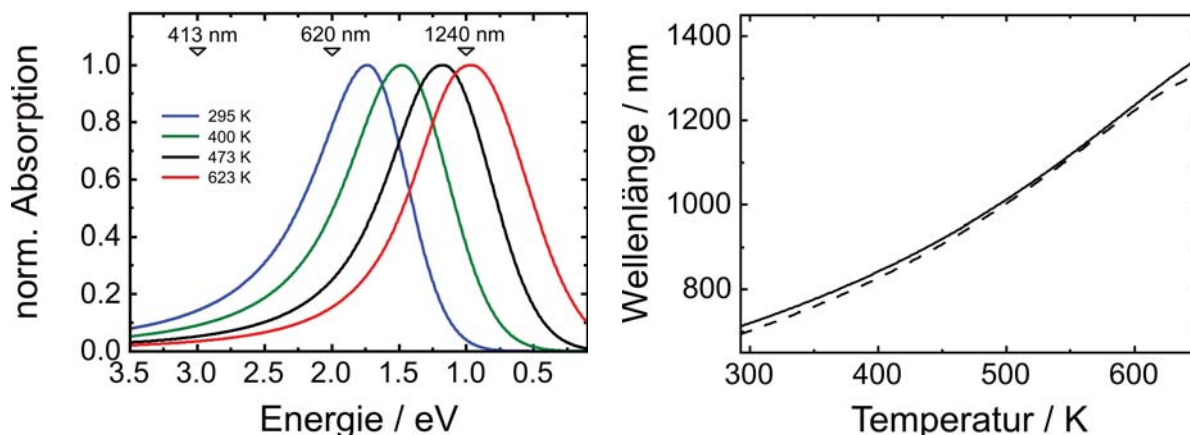


Abbildung 2.1.: Links: Auf das Maximum normierte Absorptionsspektren hydratisierter Elektronen in leichtem Wasser für vier verschiedene Temperaturen und einem Druck von 250 bar. **Rechts:** Spektrale Position des Absorptionsmaximums hydratisierter Elektronen in H_2O (—) und D_2O (---) in Abhängigkeit von der Temperatur bei 250 bar aus [25].

Temperaturverhalten noch einmal explizit zusammengefasst, indem die spektrale Position des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt wird. An dieser Stelle ist besonders hervorzuheben, dass sich die spektrale Position des Absorptionsmaximums im Rahmen des dargestellten Temperaturbereichs um mehr als ein eV verschiebt. Der ebenfalls eingetragene Verlauf für das hydratisierte Elektron in schwerem Wasser lässt erkennen, dass nur eine geringfügige, wenige Nanometer betragende Differenz der spektralen Position des Absorptionsmaximums in schwerem Wasser von der in leichtem Wasser vorliegt.

Vielfältig wie die Anzahl der Medien, in denen solvatisierte Elektronen zu finden sind, können solvatisierte Elektronen auch erzeugt werden. Neben der chemischen [33] und der elektrochemischen [34] gehört die radiolytische Erzeugung [17] zu den prominentesten Methoden. Der Beschuss mit hochenergetischen Elektronen (z.B. ~ 9 MeV laut [35]) führt zum Herauslösen des Elektrons aus dem Molekül. Nachteilig wirken sich diese hohen Energien zur Erzeugung dahingehend aus, dass neben dem Elektron eine Vielzahl anderer Fragmente erzeugt werden und der Abstand der erzeugten Elektronen untereinander so gering ist, dass eine gegenseitige Wechselwirkung nicht auszuschließen ist. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem Elektronen photolytisch generiert werden [36].

Erzeugt man hydratisierte Elektronen photolytisch, beobachtet man innerhalb der ersten Piko-sekunden ihren Thermalisierungsprozess [37]. Direkt nach ihrer Erzeugung befinden sie sich noch nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Erst durch die Abgabe von Energie an das Lösungsmittel relaxieren die hydratisierten Elektronen in einen Zustand, in dem sie im thermischen Gleichgewicht mit ihrem Umfeld stehen. Dieses physikalische Verhalten äußert sich experimentell durch ein kontinuierliches spektrales Verschieben der Absorption.

Dem Absorptionsspektrum, das die hydratisierten Elektronen zu einem bestimmten Zeitpunkt ihrer Relaxation aufweisen, lässt sich dann eine Temperatur zuordnen. Verfolgt man die zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren, lässt sich feststellen, dass die Temperatur der hydratisierten Elektronen abnimmt. Das Verschieben des Absorptionsspektrums dauert solange an, bis das hydratisierte Elektron thermalisiert ist und sich ein stationäres Spektrum beobachten lässt. Experimente haben gezeigt, dass der beschriebene Prozess der Thermalisierung für das hydratisierte Elektron bei Zimmertemperatur nach ungefähr 3 ps abgeschlossen ist und die spektrale Verschiebung einer Temperaturabnahme von rund 200 K entspricht [37].

Darüber hinaus ist bekannt, dass in Wasser eine Ein- oder Mehrphotonenabsorption zur Bildung eines Hydroniumions H_3O^+ , eines Hydroxylradikals OH^\cdot und eines hydratisierten Elektrons e_{aq}^- führt [38–40]:



Trotz des Nachweises [39] dieser Fragmente lässt sich der eigentliche Prozess der Photoionisation bislang experimentell nicht direkt beobachten. Daher überrascht es nicht weiter, dass der Mechanismus der Photoionisation des Wassers in der Vergangenheit zu einem kontrovers diskutierten Thema wurde.

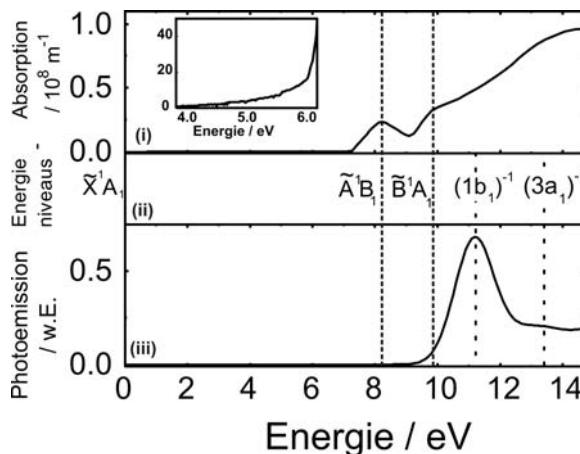
2.2. Photoionisation von flüssigem Wasser

Im Zentrum der angesprochenen Kontroverse über den Ionisationsmechanismus steht die Frage, in welcher Form das Elektron vor seiner Hydratation vorzufinden ist. Es geht darum, ob die Elektronen in bereits existierenden Fallen lokalisiert werden oder ob sie einen Weg finden, eine Art Leitungsband zu erreichen und dort einen quasi-freien, delokalisierten Zustand einzunehmen [38]. Diese Fragestellung soll im Folgenden genauer erörtert werden.

Die Begrifflichkeit des Leitungsbandes im Zusammenhang mit einer Flüssigkeit findet ihren Ursprung in der Ähnlichkeit zu amorphen Halbleitern [41, 42]. Im Gegensatz zu einem Festkörper, in dem das Leitungsbandelektron bedingt durch langreichwirkende Wechselwirkungen über das ganze Volumen delokalisiert ist, weist Wasser in der flüssigen Phase lediglich eine Nahordnung auf, wie sie auch von amorphen Halbleitern bekannt ist. Aufgrund dieser räumlich eingeschränkten Strukturierung kann ein Elektron im Leitungsband des flüssigen Wassers lediglich über etwa hundert Wassermoleküle hinweg delokalisiert sein [43].

Ein direkter vertikaler Übergang vom Grundzustand in das Leitungsband, der zu einem vollständigen Lösen des Elektrons vom Wassermolekül führt, ist anhand eines Photoelektronenspektrums experimentell nachweisbar. Abbildung 2.2 (iii) zeigt das in Wasser gemessene Photoelektronenspektrum von Winter et al. [44]. In dieser Messung wird die Probe mit hochenergetischem Licht bestrahlt. Aus der kinetischen Energie der aus der Probe ins Vakuum

Abbildung 2.2: Spektroskopische Grundlagen zur Photoionisation von leichtem Wasser: (i) Ein-Photonenabsorptionsspektrum übernommen aus [45]. Hinzugefügt ist als Vergrößerung die Absorptionskante gemessen von [46], (ii) wichtige Energieniveaus aus [47], die den spektroskopischen Ergebnissen zugeordnet werden können und (iii) Photoelektronenspektrum für $h\nu = 60$ eV laut [44].



aus tretenden Elektronen wird die Bindungsenergie ermittelt. Folgt man der Definition einer Bandlücke aus der Festkörperphysik als energetische Hürde zwischen Grundzustand und Leitungsband, wäre es sinnvoll, als Bandlücke die niedrigste Energie anzugeben, bei der das Photoelektronenspektrum ein Signal erkennen lässt. Die in Abbildung 2.2 (iii) dargestellten Ergebnisse sprechen dafür, dass die so festgelegte Bandlücke etwa 9.8 eV beträgt.

Es ist außerdem zu erkennen, dass die niedrigste Bindungsenergie, bei der das Photoemissionsspektrum ein Maximum einnimmt, bei 11.16 eV liegt. Man ordnet diese Bindungsenergie dem Übergang vom höchsten besetzten Orbital (HOMO) $1b_1$ ins Vakuum zu, wobei sich die Bezeichnungen der Energiezustände durch die C_{2v} -Symmetrie von Wasser begründen. Bei einer solchen Nomenklatur wird das Verhalten des Vorzeichens der Wellenfunktion einzelner Orbitale gegenüber der zur Punktgruppe C_{2v} gehörigen Symmetrieeoperationen betrachtet. Wechselt die Wellenfunktion ihr Vorzeichen bei einer Drehung um 180° um die Hauptachse nicht, so wird das Elektronenorbital mit a bezeichnet. Folgt auf diese Symmetrietransformation ein Vorzeichenwechsel, wird das Elektronenorbital mit b klassifiziert. Die tiefgestellte 1 bzw. 2 werden gewählt, wenn durch eine Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Molekülebene kein bzw. ein Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion stattfindet.

Zur Veranschaulichung sind der Tabelle 2.1 stark vereinfachte Darstellungen der Elektronenorbitale beigelegt. Die hochgestellte Zahl an dem jeweiligen Orbital gibt die Besetzung mit Elektronen in der jeweiligen Konfiguration an. Neben den einzelnen Elektronenorbitalen kann man auch die Gesamtelektronenkonfiguration betrachten, die mit Großbuchstaben abgekürzt wird.

Die Verteilung der zehn Elektronen eines Wassermoleküls im Grundzustand \tilde{X}^1A_1 auf die einzelnen Orbitale ist in Tabelle 2.1 dargestellt [48]. Im Vergleich zu Messungen in der Gasphase [44] stellt man fest, dass sich allgemein die Maxima des Photoemissionsspektrums beim Übergang in die Flüssigkeit zu niedrigeren Energien verschieben. Dieses Verhalten ist typisch für den Übergang von der gasförmigen zur flüssigen Phase und wird unter anderem

\tilde{X}^1A_1	$(1a_1)^2$	$(2a_1)^2$	$(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$	-
\tilde{A}^1B_1	$(1a_1)^2$	$(2a_1)^2$	$(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1$	$(4a_1)^1$
\tilde{B}^1A_1	$(1a_1)^2$	$(2a_1)^2$	$(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2$	$(4a_1)^1$

Tabelle 2.1.: Elektronenkonfiguration von Wasser für den Grundzustand \tilde{X}^1A_1 und zwei Anregungszustände \tilde{A}^1B_1 und \tilde{B}^1A_1 . In der untersten Zeile befinden sich vereinfachte Darstellungen der Molekülorbitale wie sie in [48] zu finden sind. Helle und schraffierte Bereiche kennzeichnen verschiedene Vorzeichen der Wellenfunktion. Die tiefgestellte 1 bzw. 2 werden gewählt, wenn durch eine Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Molekülebene kein bzw. ein Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion stattfindet.

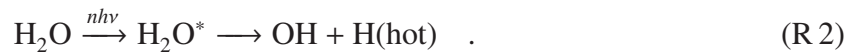
durch elektrische Polarisierungseffekte begründet, die durch umgebende Wassermoleküle und Deformationen der Orbitale durch Wasserstoffbrückenbindungen [44] verursacht werden.

Besonders erwähnenswert ist, dass sich die (den Ionisationsübergängen aus den einzelnen Orbitalen zuzuordnenden) Linienbreiten im Photoemissionsspektrum der flüssigen Phase vergrößern im Vergleich zur gasförmigen Phase. Dies gilt insbesondere für den energetisch niedrigsten Übergang, so dass der Minimalwert für eine optisch zugängliche direkte Photoionisation bereits bei Energien von 9.8 eV zu finden ist.

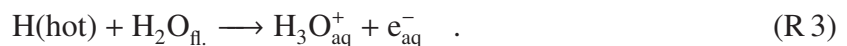
Für geringere Energien ist das Leitungsband lediglich erreichbar durch zusätzliche nukleare Reorganisationen eines angeregten Wassermoleküls und des umgebenden Solvens [22, 49, 50]. Die Anregung des Wassermoleküls erfolgt zunächst durch einen vertikalen Elektronenübergang vom nichtbindenden $1b_1$ oder bindenden $3a_1$ Orbital in das unbesetzte $4a_1$ Orbital, dem oft ein starker Rydbergcharakter zugeschrieben wird [40, 49]. Die Anregungen in diese Energiezustände, die in der Tabelle 2.1 zu finden sind, werden der Absorption von Licht in Wasser oberhalb von 7 eV zugeordnet [49], wie es in Abbildung 2.2 illustriert ist. Coe et al. [51] konnten durch Rechnungen zeigen, dass die Annahme vollständig solvatisierter Hydroxylradikale und Hydroniumkationen ein adiabatisches Absenken der Leitungsbandkante um etwa 3 eV erlaubt. Damit lägen die erwähnten Anregungszustände oberhalb der abgesenkten Bandlücke. Sofern eine Reorientierung der Solvensmoleküle um die Ladung erfolgt, könnte das Elektron so in das Leitungsband gelangen.

Alternativ zu diesem Mechanismus wird zur Erzeugung hydratisierter Elektronen der des heißen Wasserstoffatoms vorgeschlagen [21]. Hierbei wird der Erzeugungsprozess des hydratisierten Elektrons eingeleitet durch eine homolytische Dissoziation der Wassermoleküle in

Hydroxylradikal und Wasserstoffatom. Die nach der Lichtabsorption zur Verfügung stehende Überschussenergie wird dann dem Wasserstoffatom als kinetische Energie zugeordnet [52]:



In Analogie zur Hochtemperaturreaktion von H und H₂O [53] kann das kinetisch angeregte Wasserstoffatom H(hot) mit einem direkt benachbarten Wassermolekül kollidieren und dadurch ein Elektron und ein Hydroniumion erzeugen:



Damit diese Reaktion ablaufen kann, muss eine Barriere von 0.7 eV überwunden werden [53]. Aus Messungen in der Gasphase ist eine Energie von 5.1 eV bekannt, die zur Dissoziation von Wasser nötig ist [54]. Signifikante Beiträge zur Lichtabsorption werden bereits ab ungefähr 7 eV festgestellt (siehe Abbildung 2.2). Stellt man also von der durch Lichtabsorption aufgenommenen Energie von 7 eV der Dissoziation von Wasser 5.1 eV zur Verfügung, könnten dem System (d.h. dem Wasserstoffatom) noch 1.9 eV als Überschussenergie übertragen werden. Dieser Wert liegt deutlich über der Energie, die für das Überwinden der Barriere für die Reaktion R 3 erforderlich ist und macht diesen Mechanismus daher energetisch möglich.

Ein für geringe Anregungsenergien (unterhalb von 7 eV) bevorzugter Erzeugungsmechanismus für das hydratisierte Elektron sieht in der Dissoziation einen Konkurrenzmechanismus [21]. Es handelt sich um den "proton coupled electron transfer"-Mechanismus (PCET). Dieses Modell geht davon aus, dass sich unterhalb des Leitungsbandes lokalisierte Zustände befinden, die das Elektron durch optische Anregung besetzen kann [43, 55, 56]. Eine exponentielle Verteilung ($n(E) \sim \exp(-E/\text{const.})$) von solchen Zustände unterhalb des Leitungsbandes wird in der Literatur vorherrschend herangezogen, um den typischen exponentiellen Verlauf an der Absorptionskante (siehe Abb. 2.2) zu erklären. In Analogie zur Festkörperphysik spricht man von einem "Urbach tail" [55]. Diese den "Urbach tail" bildenden Zustände besitzen Rydbergcharakter. Darunter ist zu verstehen, dass die dem Zustand zugeordneten Wellenfunktionen sich über einen großen räumlichen Bereich entfalten, in dessen Zentrum sich der positive Rumpf H₂O⁺ befindet. Ausgehend von einer sphärischen Ausdehnung mit einem Radius von 1 nm, wie es Keszei et al. [43] vorschlagen, erstreckt sich dann dessen räumliche Präsenz über mehr als 100 Wassermoleküle.

Als Konsequenz ist daher anzunehmen, dass die den Rumpf umgebenden Wassermoleküle aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen polarisiert werden und eine Solvathülle um das

H_2O^+ formen. Diese Solvathülle schirmt den Rumpf elektrostatisch gegen das Elektron ab und schwächt somit dessen Bindung. Gleichzeitig resultiert die Polarisation der umgebenden Wassermoleküle darin, dass das Fallenpotential anderer, bereits im Vorfeld existierender Fallen für das Elektron (in der Literatur bekannt als "preexisting traps"), in der äußeren Region des Zustandes mit Rydbergcharakter vertieft wird. Koppelt eine solche Falle an den Zustand, der charakterisiert wird durch Rumpf und Elektron, ist es möglich, dass anschaulich der Rumpf des zugehörigen Zustandes H_2O^+ das Elektron abstreift und das Elektron in dieser Falle lokalisiert wird. Abgelöst von seinem Rumpf kann das Elektron schließlich zum hydratisierten Elektron thermalisieren. Sobald das Elektron lokalisiert, kann das H_2O über einen Protonentransfer mit einem benachbarten Wassermolekül zu H_3O^+ und OH^- reagieren.

Zusammengefasst unterscheiden sich die hier vorgestellten Mechanismen insbesondere darin, ob das Elektron nach der Trennung vom Wassermolekül in das Leitungsband gelangt oder es umgeht. Außerdem steht die Frage im Vordergrund, ob und wie stark der dissoziative Charakter des angeregten Wassermoleküls zur Bildung des hydratisierten Elektrons beiträgt [21]. Mitunter ist es gerechtfertigt, anzunehmen, dass alle diese unterschiedlichen Mechanismen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie zur Bildung des hydratisierten Elektrons beitragen können, wie es Sander et al. [22] behaupten.

Allen vorgeschlagenen Mechanismen ist gemeinsam, dass am Ende der Photolyse, also innerhalb weniger als 100 fs, dieselben Fragmente entstehen. Daher ist der eigentliche Erzeugungsmechanismus experimentell noch nicht zu verfolgen [37], da die zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht die nötige Zeitauflösung besitzen. Durch Beobachtung der geminalen Rekombination der nach der Photolyse entstandenen Fragmente ist man jedoch unter anderem in der Lage, Einblick darüber zu gewinnen, welcher Mechanismus zur Erzeugung hydratisierter Elektronen beiträgt. So kann beispielsweise die Abhängigkeit der geminalen Rekombination von der Art der Erzeugung [49] bzw. den vorliegenden thermodynamischen Bedingungen [27] Aufschluss geben darüber, welcher Erzeugungsmechanismus zur Bildung hydratisierter Elektronen bevorzugt ist oder ausgeschlossen werden kann.

2.3. Geminale Rekombination

Unter einer geminalen Rekombination des hydratisierten Elektrons versteht man dessen Reaktion mit einem der beiden molekularen Fragmente des Wassermoleküls, aus dem das Elektron selbst hervorgegangen ist. Demgegenüber reagiert bei nichtgeminalen Rekombinationen das Elektron mit Fragmenten, die anderenorts innerhalb des Lösungsmittels entstanden sind. Da die nichtgeminal rekombinierenden im Vergleich zu den geminal rekombinierenden Teilchen weiter voneinander entfernt sind, ist es offensichtlich, dass solche Rekombinationen aufgrund

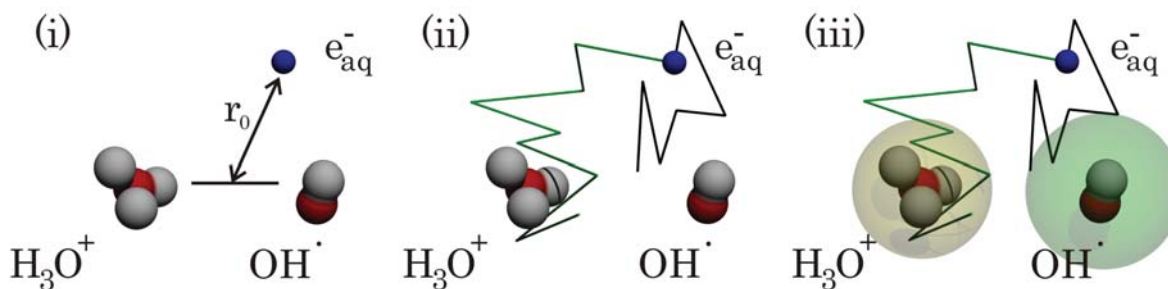
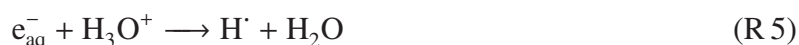


Abbildung 2.3.: Die drei fundamentalen Teilprozesse, die zur geminalen Rekombination führen: (i) Nach der Photolyse ist das hydratisierte Elektron e_{aq}^- durch den anfänglichen Abstand r_0 von den Rekombinationspartnern OH^- und H_3O^+ getrennt. (ii) Der anfängliche Abstand kann überbrückt werden durch die Bewegung der einzelnen Fragmente. Diese statistisch erfolgenden Bewegungsschritte sind am Beispiel von zwei möglichen Wegen durch die grüne und schwarze Linie illustriert. (iii) Befindet sich das hydratisierte Elektron innerhalb des Rekombinationsradius, kann die Rekombination erfolgen. Die Rekombinationsbereiche sind jeweils durch die grüne bzw. gelbe Kugel dargestellt.

des längeren zurückzulegenden Weges verzögert zur geminalen Rekombination erfolgt. Während der Prozess der geminalen Rekombination bereits nach wenigen hundert Pikosekunden abgeschlossen sein kann, sind nichtgeminalen Rekombinationsprozesse auch noch nach mehreren hundert Nanosekunden beobachtbar [57]. Daher ist es möglich, diese beiden Reaktionen experimentell voneinander getrennt zu beobachten.

Wie in Abschnitt 2.1 diskutiert wurde, wird die Erzeugung hydratisierter Elektronen durch die Bildung von OH^- und H_3O^+ begleitet. Dem nach der Photolyse erzeugten hydratisierten Elektron stehen daher folgende geminalen Rekombinationskanäle zur Verfügung [36]:



Der Prozess, der zur geminalen Rekombination führt, lässt sich anschaulich in drei zeitlich aufeinander folgende Teilprozesse unterteilen. Diese sind am Beispiel des hydratisierten Elektrons in Abbildung 2.3 zusammengefasst. Direkt im Anschluss an die Photolyse findet man das hydratisierte Elektron in dem anfänglichen Abstand r_0 zu den Fragmenten vor, aus denen es selbst entstanden ist. Nach diesem ersten Schritt beginnt das Elektron, sich relativ zu den möglichen Rekombinationspartnern zu bewegen. Im einfachsten Fall handelt es sich hierbei um eine rein Brownsche Bewegung, die im zeitlichen Mittel das Elektron zu seinem Rekombinationspartner führt oder es von ihm distanziert.

Die Brownsche Bewegung kann mitunter auch überlagert werden durch den Einfluss von attraktiven oder repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten. So erwartet man

unter anderem eine elektrostatische Anziehung zwischen positiv geladenem Hydroniumion und negativ geladenem hydratisierten Elektron für die Reaktion R 5. Diese attraktive Wechselwirkung führt dazu, dass im zeitlichen Mittel die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in unmittelbarer Nähe zum Kation H_3O^+ zu finden, größer ist als für den Fall einer rein diffusionskontrollierten Bewegung ohne Wechselwirkung. Unabhängig von der Art des Transportes der Fragmente wird die relative Bewegung durch ihre Rekombination beendet.

Sobald sich das Elektron in einem Abstand zu einem möglichen Rekombinationspartner befindet, der geringer ist als ein Abstand a , kann die Rekombination stattfinden. Der Abstand a wird als Rekombinationsradius bezeichnet. Neben dieser notwendigen Bedingung für eine Rekombination ist es erforderlich, eine möglicherweise vorliegende Energiebarriere für die Reaktion zu überwinden. Das Vorliegen einer Energiebarriere äußert sich darin, dass das hydratisierte Elektron nur mit einer Wahrscheinlichkeit kleiner als eins mit einem der beiden Rekombinationspartner reagiert. Eine solche Bedingung liegt auch im Falle der Reaktion R 5 vor. Die quantitative Beschreibung der Energiebarriere kann unterschiedliche Formen annehmen. So lässt sich die eingeschränkte Reaktivität beispielsweise durch eine Größe beschreiben, die als Reaktionsgeschwindigkeit ν bekannt ist [58]. Genau so eindeutig wie durch die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich das verminderte Reaktionsverhalten aber auch durch einen Wert ausdrücken, der die Wahrscheinlichkeit angibt, dass die Fragmente irgendwann rekombinieren, sobald der Reaktionsradius von den Fragmenten einmal unterschritten wurde. In der letztgenannten quantitativen Formulierung der Energiebarriere wird in dieser Arbeit von einer "ultimativen Reaktionswahrscheinlichkeit" α gesprochen [36]. Für manche Analysen der geminalen Rekombination ist es darüber hinaus hilfreich, die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination innerhalb eines Zeitintervalls zu kennen und führt zur Beschreibung der eingeschränkten Reaktivität eine Reaktionswahrscheinlichkeit w ein [36].

Eine vollständige, theoretische Beschreibung des zeitlichen Verhaltens geminaler Rekombination kann sowohl analytisch als auch numerisch vorgenommen werden. Beide Arten sollen im Folgenden in ihren Grundlagen präsentiert werden. Dabei werden auch die im vorangegangenen Absatz erwähnten Größen zur Beschreibung der Energiebarriere im Detail vorgestellt. Beiden Vorgehensweisen zur Beschreibung geminaler Rekombination ist gemeinsam, dass sie zu einer Überlebenswahrscheinlichkeit bzw. Fluchtwahrscheinlichkeit $\Omega(t)$ führen². Diese Größe gibt die Wahrscheinlichkeit für ein Fragmentpaar an, bis zum Zeitpunkt t nach ihrer Erzeugung einer Rekombination entgangen zu sein.

²Die Bezeichnungen Fluchtwahrscheinlichkeit und Überlebenswahrscheinlichkeit werden in dieser Arbeit synonym verwendet

2.4. Smoluchowski Gleichung

Im vorliegenden Fall der geminalen Rekombination in Wasser kann das hydratisierte Elektron mit zwei unterschiedlichen Fragmenten reagieren. Die Formulierung eines solchen Dreikörperproblems ließe quantitativ nur numerische Lösungen zu. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, die einzelnen Rekombinationen als unabhängig voneinander zu betrachten. Die Gesamtwahrscheinlichkeit $\Omega_{\text{GES}}(t)$, dass ein hydratisiertes Elektron zur Zeit t nach seiner Erzeugung in der Probe vorzufinden ist, setzt sich dann als Produkt aus den Einzelwahrscheinlichkeiten $\Omega_{\text{OH}^\cdot}(t)$ und $\Omega_{\text{H}_3\text{O}^+}(t)$ zusammen:

$$\Omega_{\text{GES}}(t) = \Omega_{\text{OH}^\cdot}(t) \cdot \Omega_{\text{H}_3\text{O}^+}(t). \quad (2.1)$$

Die Einzelwahrscheinlichkeiten geben jeweils die Wahrscheinlichkeit dafür an, ob das hydratisierte Elektron bis zum Zeitpunkt t einer Rekombinationsreaktion mit OH^\cdot bzw. H_3O^+ entgehen konnte. Im Rahmen dieser "Approximation unabhängiger Paare" (IPA) [59] reduziert sich die Gesamtüberlebenswahrscheinlichkeit auf die isolierte Beschreibung der Überlebenswahrscheinlichkeiten der einzelnen Rekombinationskanäle.

Im Folgenden soll das allgemeine Verhalten der einzelnen Überlebenswahrscheinlichkeiten $\Omega(t)$ unter unterschiedlichen physikalischen Bedingungen begutachtet werden. Dazu führt man üblicherweise eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(t, r)$ ein, die zu jedem Zeitpunkt t die Wahrscheinlichkeit angibt, Fragmente, die rekombinieren könnten, im Abstand r zueinander vorzufinden. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Fragmente durch einen Abstand getrennt werden, der größer ist als der Rekombinationsradius a , entspricht dann der Überlebenswahrscheinlichkeit $\Omega(t)$ [60]:

$$\Omega(t) = 4\pi \int_a^\infty dr r^2 \rho(r, t). \quad (2.2)$$

Überlebenswahrscheinlichkeit für rein diffusionskontrollierte Rekombinationen

Das einfachste vorstellbare Modell der geminalen Rekombination ist das einer rein diffusionskontrollierten Bewegung, an die sich eine Reaktion anschließt, sobald der Abstand der beteiligten Fragmente den kritischen Rekombinationsradius a unterschreitet. Es wird zunächst ausgeschlossen, dass durch intermolekulare Wechselwirkungen Einfluss auf die einzelnen Bewegungen genommen wird.

Die zeitliche Entwicklung der eingeführten Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r, t)$ für Teilchenpaare, die zum Zeitpunkt t durch den Abstand r voneinander getrennt sind, lässt sich in diesem Fall durch das zweite Ficksche Gesetz beschreiben [61]:

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(r, t). \quad (2.3)$$

Im betrachteten Modell wird der simultanen Bewegung der einzelnen Fragmente durch einen gemeinsamen Diffusionskoeffizienten D Rechnung getragen, der sich als Summe der einzelnen Diffusionskoeffizienten der beteiligten Rekombinationspartner ergibt. Bei Gleichung 2.3 handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung erster Ordnung nach der Zeit und zweiter Ordnung nach dem Ort. Für eine exakte Lösung einer derartigen Differentialgleichung müssen daher eine zeitliche und zwei räumliche Randbedingungen gewählt werden.

Als anfängliche Verteilung wählt man üblicherweise eine Verteilung $\rho(r, 0)$, die die Wahrscheinlichkeit, die beiden Fragmente zu finden, auf einen bestimmten Abstand beschränkt: $\rho(r, 0) = \rho_0 \delta(r - r_0)$. Es soll sich hierbei um den Abstand r_0 handeln, der die Fragmente direkt nach ihrer Erzeugung voneinander trennt. Der Vorteil einer solch unrealistischen Anfangsbedingung ist, dass aus ihr die Lösung für eine willkürlich gewählte Anfangsverteilung leicht ermittelt werden kann [62].

Die eine räumliche gewählte Randbedingung ist $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r, t) = 0$. Die zweite räumliche Randbedingung ist an den Rekombinationsradius gekoppelt und soll eine mögliche chemische Reaktion nachahmen. Gibt es keine Reaktionsbarriere für die Rekombination, verschwindet die Wahrscheinlichkeit am Rekombinationsradius a : $\rho(a, t) = 0$ (absorbierende Randbedingung). Eine solche absorbierende Randbedingung führt dazu, dass die Dynamik der Überlebenswahrscheinlichkeit beschrieben werden kann durch [62]:

$$\Omega(t) = 1 - \frac{a}{r_0} \operatorname{erfc} \left(\frac{r_0 - a}{\sqrt{4Dt}} \right) = 1 - W_\infty W(t). \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 erlaubt es, die Fluchtwahrscheinlichkeit durch einen zeitabhängigen Anteil $W(t) = \operatorname{erfc} \left(\frac{r_0 - a}{\sqrt{4Dt}} \right)$ und einen zeitunabhängigen Faktor $W_\infty = \frac{a}{r_0}$ für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Reaktion stattgefunden hat, auszudrücken. Der Faktor W_∞ wird finale Rekombinationswahrscheinlichkeit genannt. Die komplementäre Fehlerfunktion besitzt dabei die Eigenschaft:

$$\operatorname{erfc}(y) = 2\pi^{-1/2} \int_y^\infty \exp(-x^2) dx = 1 - \operatorname{erf}(y). \quad (2.5)$$

Wegen $\operatorname{erfc}(0) = 1$ geht für große Zeiten die Fluchtwahrscheinlichkeit in Gleichung 2.4 über in einen stationären Wert, der nur vom Rekombinationsradius a und dem anfänglichen Abstand

der Fragmente r_0 abhängt. Im Folgenden wird die Überlebenswahrscheinlichkeit nach Abschluss der geminalen Rekombination ($t \rightarrow \infty$) als finale Flucht- bzw Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_∞ bezeichnet. Sie nimmt für eine rein diffusionskontrollierte Rekombination den Wert $(1 - \frac{a}{r_0})$ an. Offensichtlich hängt in diesem Fall die finale Überlebenswahrscheinlichkeit lediglich von dem Verhältnis des Rekombinationsradius a zu dem anfänglichen Abstand r_0 ab. Der dynamische Prozess der geminalen Rekombination wird ergänzend durch den gemeinsamen Diffusionskoeffizienten D bestimmt.

Wird die Bewegung der Fragmente durch den Einfluss einer zusätzlichen Kraft mitbestimmt, hervorgerufen beispielsweise durch interionische Wechselwirkungen, ist es erforderlich, die Diffusionsgleichung (2.3) zur Smoluchowski-Gleichung zu erweitern [63]:

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \nabla \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{k_B T}\right) \nabla \exp\left(\frac{U(\vec{r})}{k_B T}\right) \rho(r, t). \quad (2.6)$$

Offensichtlich ergänzt die Smoluchowski-Gleichung das zweite Ficksche Gesetz um das Potential $U(\vec{r})$, das die interionische Wechselwirkung beschreibt. In die Differentialgleichung gehen darüber hinaus noch Boltzmann-Konstante k_B und die Temperatur T ein. Für den Fall einer Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Ionen mit der Ladung e lohnt es sich, die Smoluchowski-Gleichung aus Symmetriegründen in Kugelkoordinaten anzugeben [60]:

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 e^{-r_c/r} \frac{\partial}{\partial r} (e^{-r_c/r} \rho(r, t)) \right). \quad (2.7)$$

Die Größe r_c

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \quad (2.8)$$

ist bekannt als Onsager-Radius [64] und beträgt für Zimmertemperatur in Wasser 7 Å. Der Onsagerradius wird dabei in seiner Größe auch durch das Lösungsmittel beeinflusst, dessen Polarisierbarkeit durch eine Dielektrizitätskonstante ϵ in die Gleichung 2.8 eingeht. Die Größe ϵ_0 beschreibt die Permittivität des Vakuums. Eine exakte analytische Lösung der Differentialgleichung 2.7, die sich im Raum der Laplace-Transformierten als Reihenentwicklung aus Produkten der modifizierten Bessel-Funktionen ausdrücken lässt, gelang Hong und Noolandi [60]. Ihre Lösung bedarf zur Rücktransformation einer numerischen Integration und ist unhandlich zur Anwendung in der Datenanalyse. Daher hat es sich etabliert, auf Approximationen zurückzugreifen, die auf dem Ausdruck basieren, der von Hong und Noolandi für das Langzeitverhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit angegeben wurde [65]. Dabei wird ein Vergleich zu dem Langzeitverhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit für neutrale Fragmente gezogen. Das asymptotische Rückentwickeln in der Zeit in Analogie zu der zeitlichen Entwicklung der Überlebenswahrscheinlichkeit neutraler Teilchen liefert dann die gewünschte Näherung. Die so

$\Omega(t) = 1 - W_\infty \cdot W(t) = 1 - \frac{a_{\text{eff}}}{r_0} \cdot \text{erfc}(B)$ mit $W_\infty = \frac{a_{\text{eff}}}{r_0}$		
	a_{eff}	B
$U(r) = 0$	a	$\frac{r_0 - a}{2\sqrt{Dt}}$
$U(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}$	$r_0 \frac{1 - \exp(-r_c/r_0)}{1 - \exp(-r_c/a)}$	$\frac{r_c [\coth(-r_c/2a) - \coth(-r_c/2r_0)]}{\sqrt{16Dt}}$

Tabelle 2.2.: Überlebenswahrscheinlichkeit $\Omega(t)$ für rein diffusionkontrollierte geminale Rekombinationen. Die Überlebenswahrscheinlichkeit lässt sich zerlegen in einen zeitabhängigen $W(t)$ - und zeitunabhängigen W_∞ -Faktor. Die Faktoren entsprechen den Wahrscheinlichkeiten, dass eine Rekombination bis zum Zeitpunkt t bzw. überhaupt stattgefunden hat. Die Rekombination erfolgt, sobald der Rekombinationsradius a die Fragmente voneinander trennt. In dieser Tabelle werden die Ausdrücke für die Überlebenswahrscheinlichkeiten vorgestellt für die Fälle, dass keine interionische Wechselwirkung ($U(r) = 0$) bzw. eine Coulomb-Wechselwirkung ($U(r) = e/4\pi\epsilon_0 r$) zwischen den Fragmenten vorliegt.

erhaltene Approximation in analytischer Form lässt sich für $r_c \leq 10 \text{ \AA}$ nicht von numerischen Lösungen der Differentialgleichung 2.6 unterscheiden [65].

Die mit der Näherung ermittelte Lösung lässt sich wiederum in einen zeitabhängigen $W(t)$ - und einen zeitunabhängigen W_∞ - Teil auftrennen. Die strukturelle Ähnlichkeit der Lösung zu der bereits bekannten Lösung für die wechselwirkungsfreie Diffusion ($U(r) = 0$) bietet es an, die Ausdrücke in einer Tabelle zusammenzufassen (siehe Tabelle 2.2). Die Kopfzeile dieser Tabelle gibt den strukturellen Ausdruck für die Überlebenswahrscheinlichkeit an, reduziert auf den anfänglichen Abstand r_0 , einen Term B und einen effektiven Rekombinationsradius a_{eff} . Die Ausdrücke für a_{eff} und B verändern sich, sobald die Bewegung zusätzlich durch die Anziehung der interionischen Coulomb-Kraft beeinflusst wird. Die entsprechenden Formulierungen finden sich jeweils im unteren Teil der Tabelle 2.2 wieder. An dieser Stelle ist festzuhalten, dass der Ausdruck für die finale Überlebenswahrscheinlichkeit unter Einfluss des Coulomb-Potentials übergeht in

$$\Omega_\infty = \lim_{a \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \Omega(t) = \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right) \quad (2.9)$$

sobald der Rekombinationsradius a verschwindet ($a \rightarrow 0$). Es handelt sich hierbei um die 1938 von Onsager vorgeschlagene stationäre Lösung der Smoluchowski-Gleichung für ein Coulomb-Potential ohne Berücksichtigung eines Rekombinationsradius [66]. Außerdem gehen die Terme B und a_{eff} in Tabelle 2.2 für verschwindenden Onsager-Radius über in die für $U(r) = 0$. Dies entspricht der physikalischen Situation, dass keine elektrostatische Wechselbeziehung zwischen den Fragmenten vorliegt.

In der bisherigen Ausführung wurde davon ausgegangen, dass Rekombinationsdynamik und finale Überlebenswahrscheinlichkeit allein auf die Bewegung der Fragmente zurückzuführen sind. Findet zusätzlich noch eine mögliche Energiebarriere Berücksichtigung, handelt es sich um eine partiell diffusionskontrollierte Rekombination.

Überlebenswahrscheinlichkeit für partiell diffusionskontrollierte Rekombinationen

Findet nicht unmittelbar eine Rekombination statt, sobald die Fragmente sich näher kommen als der dafür erforderliche Abstand a (z.B. durch eine Energiebarriere), ist es nötig, eine Randbedingung zu finden, die den Charakter der betreffenden chemischen Reaktion imitiert. Collins und Kimball [58] nahmen dazu an, dass die Rekombinationswahrscheinlichkeit proportional zur Wahrscheinlichkeit ist, die Fragmente in einem Abstand zueinander zu finden, der nur unwesentlich größer ist als der Rekombinationsradius a . Diese Vorstellung veranlasste sie, die Randbedingung über einen Fluss durch die Kugeloberfläche zu beschreiben, die den Rekombinationsbereich umhüllt:

$$v\rho(a, t) = D \left. \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} \right|_{r=a}. \quad (2.10)$$

Die hier eingeführte Größe v kann als Reaktionsgeschwindigkeit pro Einheitsfläche verstanden werden [36], besitzt die Dimension einer Geschwindigkeit m/s und berücksichtigt in den vorgestellten analytischen Lösungen den Einfluss einer Energiebarriere. Die Größe v wird im Folgenden als Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet. Anschaulich beschreibt die rechte Seite der Gleichung 2.10 eine Stromdichte durch die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius a , während die linke Seite die Teilchen repräsentiert, die reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit reguliert in dieser Darstellung im Sinne einer vorliegenden Energiebarriere für die Reaktion den Anteil der reagierenden Teilchen. Eine hohe Energiebarriere entspricht dabei einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit und umgekehrt bedeutet eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, dass nur eine geringe Barriere für eine Reaktion zu überwinden ist. Für die Reaktion R 5 nimmt bei Zimmertemperatur beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit den Wert 4 m/s [67] in leichtem Wasser und 1.5 m/s [49] in schwerem Wasser an.

Für die Randbedingung 2.10 findet sich in [68] eine Lösung der Diffusionsgleichung 2.3, die die Bewegung der Fragmente ohne gegenseitige Wechselwirkungen beschreibt ($U(r) = 0$). Der entsprechende Ausdruck für die Überlebenswahrscheinlichkeit unter Berücksichtigung einer Energiebarriere ist in der Tabelle 2.3 eingefügt. Abermals erlaubt es die Lösung, den zeitunabhängigen Anteil W_∞ durch den anfänglichen Abstand und einen effektiven Reaktionsradius zu repräsentieren. Die analytische Lösung wird im Vergleich zu der, die die Energiebarriere nicht

$\Omega(t) = 1 - W_\infty \cdot W(t) = 1 - \frac{a_{\text{eff}}}{r_0} \cdot \left(\text{erfc}(B) - \exp(A^2 + 2AB) \text{erfc}(A + B) \right)$		
	a_{eff}	A
$U(r) = 0$	$\frac{va^2}{av + D}$	$\frac{av + D}{a} \sqrt{\frac{t}{d}}$
$U(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$	$\frac{1 - \exp(-r_c/r_0)}{1 - \exp(-r_c/a) \left(1 - \frac{Dr_c}{va^2}\right)}$	$\frac{\alpha_{\text{mod}} a^2}{Dr_c} \sqrt{16Dt} \sinh^2\left(\frac{-r_c}{2a}\right)$

Tabelle 2.3.: Überlebenswahrscheinlichkeit für partiell diffusionskontrollierte geminale Rekombinationen. Die Einschränkung der Reaktion durch eine Barriere findet Ausdruck in der Reaktionsgeschwindigkeit v . Der formale Ausdruck in der Kopfzeile unterscheidet sich von dem in Tabelle 2.2 durch Terme, die den Parameter A beinhalten. Der Parameter B entspricht dem in Tabelle 2.2. Es werden in der Tabelle die Fälle unterschieden, für die keine bzw. eine Coulombwechselwirkung zwischen den Fragmenten herrscht. Die modifizierte Reaktionswahrscheinlichkeit ist $\alpha_{\text{mod}} = v - r_c D / (a^2 (1 - \exp(r_c/a)))$.

berücksichtigt, um den Parameter A im zeitabhängigen Faktor $W(t)$ ergänzt. Dieser Parameter sorgt offensichtlich dafür, dass die Überlebenswahrscheinlichkeit mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Insbesondere geht für unendlich große Reaktionsgeschwindigkeiten der Faktor $W(t)$ über in den Ausdruck, der bekannt ist für den entsprechenden Fall der rein diffusionskontrollierten Rekombination ohne Barriere. Dasselbe gilt auch für den zeitunabhängigen Faktor W_∞ für unendlich große Reaktionsgeschwindigkeiten. Für den Fall, dass sich die Fragmente zusätzlich zu einer Energiebarriere über die Coulomb-Kraft gegenseitig in ihrer Bewegung beeinflussen (d.h. $U(r) = e / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$), zeigt der Ausdruck für die Überlebenswahrscheinlichkeit das gleiche Verhalten, das durch die Gleichung in der Kopfzeile der Tabelle 2.3 beschrieben wird. Die nötigen Parameter A und a_{eff} für diesen Fall finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.3. Es handelt sich um eine Näherung der Überlebenswahrscheinlichkeit, die sich aus dem Ausdruck für die Fluchtgeschwindigkeit unter Einfluss eines Coulomb-Potentials aus Tabelle 2.2 herleitet und sich als adäquate Beschreibung für $r_c \leq 10 \text{ \AA}$ erwiesen hat [69].

Statt der Reaktionsgeschwindigkeit v zur Beschreibung der Energiebarriere in der analytischen Lösung führte Mozumder die "ultimative Reaktionswahrscheinlichkeit" α ein [70]. Sie gibt anschaulich an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Reaktion irgendwann erfolgt, nachdem der Rekombinationsbereich einmal betreten wurde. Das Einführen von α macht es erforderlich, die aus Gleichung 2.4 bekannten Rekombinationswahrscheinlichkeiten W_∞ und $W(t)$ umzuformulieren. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit W_∞ nach Abschluss der geminalen Rekombination ($t \rightarrow \infty$) nimmt laut Goulet die folgende Gestalt an [36]:

$$W_\infty(r_0, \alpha) = \frac{\alpha W_\infty(r_0, \alpha = 1)}{1 - (1 - \alpha) W_\infty(a + v_c, \alpha = 1)}. \quad (2.11)$$

Die Größe ν_c ist der intermolekulare Abstand zweier Wassermoleküle. Es handelt sich bei dem Term $W_\infty(r_0, \alpha = 1)$ bzw. $W_\infty(a + \nu_c, \alpha = 1)$ um die finale Rekombinationswahrscheinlichkeit für die rein diffusionskontrollierte Rekombination ($\alpha = 1$) zweier Teilchen, die zum Zeitpunkt $t = 0$ um den Abstand r_0 bzw. $a + \nu_c$ voneinander getrennt waren. Die analytischen Ausdrücke für diese Wahrscheinlichkeiten sind in der Tabelle 2.2 angegeben. Um einen Zusammenhang zwischen der gerade eingeführten Wahrscheinlichkeit α und der Reaktionsgeschwindigkeit ν zu erhalten, werden die jeweiligen Ausdrücke für W_∞ aus Tabelle 2.3 und Gleichung 2.11 miteinander verglichen [36]. Dies ermöglicht es, einen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit ν und "ultimativer Reaktionswahrscheinlichkeit" α anzugeben [36, 70]:

$$\alpha(\nu) = \begin{cases} \frac{1}{1 + \frac{3D}{a\nu}} & \text{für } U(r) = 0 \\ \frac{\exp(-r_c/a) - \exp(-r_c/(a + \nu_c))}{\exp(-r_c/a)(1 - r_c D/(\nu a^2)) - \exp(-r_c/(a + \nu_c))} & \text{für } U(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \end{cases} \quad (2.12)$$

Anfangsverteilung

Wie bereits erwähnt, ist die Annahme für die zeitliche Randbedingung, dass sich die Fragmente zum Zeitpunkt $t = 0$ alle exakt im Abstand r_0 zueinander befinden, unrealistisch. Insbesondere ist davon auszugehen, dass sich das Elektron vor seiner Hydratation noch im Raum bewegt und sich daher die anfänglichen Abstände für jedes photolytisch erzeugte Elektron untereinander leicht unterscheiden. Dabei ist es nicht entscheidend, ob diese Dispersion von r_0 aus der Bewegung im Leitungsband oder aus der Suche nach der geeigneten Falle resultiert [36]. Um diese Vorgeschichte des hydratisierten Elektrons mitzuberechnen, ist es üblich, eine anfängliche radiale Verteilungsfunktion $P(r_0)$ für die Abstände r_0 einzuführen. Für den Wert $\langle r_0 \rangle$ besitzt die Funktion $P(r_0)$ ihr Maximum. Als modifizierte Exponentialfunktion nimmt die Verteilungsfunktion die folgende Form an [71]:

$$P(r_0) = \frac{r_0^2}{2b^3} \exp\left(-\frac{r_0}{b}\right) \quad \text{mit } \langle r_0 \rangle = 3b. \quad (2.13)$$

Die Überlebenswahrscheinlichkeit nimmt dann den Ausdruck

$$\langle \Omega(t) \rangle = \int_a^\infty P(r_0) \Omega(t, r_0) dr_0 \quad (2.14)$$

an.

Werden mehrere Rekombinationskanäle betrachtet, formulieren sich die Überlebenswahrscheinlichkeiten eines jeden einzelnen Rekombinationskanals durch Gleichung 2.14. Die resultierenden Fluchtwahrscheinlichkeiten werden anschließend im Sinne der Näherung unabhängiger Paare (IPA) zu einer globalen Überlebenswahrscheinlichkeit zusammengefügt (siehe Gleichung 2.1).

2.5. Monte-Carlo-Simulationen

Eine Monte-Carlo-Simulation erlaubt alternativ zur analytischen Lösung, die Fluchtwahrscheinlichkeit $\Omega(t)$ numerisch zu ermitteln. Für die Simulation wird die Diffusion der einzelnen Fragmente nachgeahmt, indem die Trajektorien der einzelnen Teilchen durch das Aneinanderreihen einer Vielzahl von diskreten räumlichen Sprüngen konstruiert werden. Ein endlich vordefiniertes Zeitintervall, Δt_{Sprung} , legt dabei die Weite der Sprünge im dreidimensionalen Raum fest. Im diesem Fall wird das Nachahmen der Bewegung für die Fragmente beendet. Wiederholt man diese Simulation für ein genügend großes Ensemble von Teilchenpaaren, ist man in der Lage, den Anteil der Fragmente im Ensemble anzugeben, der nach einer bestimmten Anzahl von Sprüngen AZ noch nicht reagieren konnte. Dies entspricht der Überlebenswahrscheinlichkeit $\Omega(t)$ für die Rekombination zum Zeitpunkt $t = AZ \cdot \Delta t_{\text{Sprung}}$. Die sich anschließenden Abschnitte beinhalten, wie die Bewegung und die Rekombination der einzelnen Fragmente unter verschiedenen physikalischen Randbedingungen in die Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt werden. Schließlich wird auch diskutiert, wie groß das Zeitintervall Δt_{Sprung} gewählt werden sollte, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten.

Bewegung und Rekombination

Grundlage der Simulation zur Beschreibung geminaler Rekombinationsdynamik bildet die Bewegung der einzelnen Fragmente. Um den Charakter einer Brownschen Bewegung möglichst realistisch nachzuempfinden, erfolgt jeder Sprung während des Zeitintervalls Δt_{Sprung} in eine jeweils beliebige Raumrichtung ohne Vorzugsrichtung. Hierbei verteilen sich die Häufigkeiten des Auftretens der Sprunglänge Δr eines einzelnen Sprungs gemäß der Verteilungsfunktion [72]

$$f(\Delta r) = \frac{4\Delta r^2}{R\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\Delta r^2}{R^2}}. \quad (2.15)$$

Diese besitzt ihr Maximum bei $R = \sqrt{4D\Delta t_{\text{Sprung}}}$, welches mit dem Einstein'schen Verschiebungsquadrat $2\Delta t_{\text{Sprung}}$ in Verbindung gebracht wird. Damit die stochastisch verteilten Sprungweiten, deren Werte zwischen den willkürlich gewählten Grenzen 0 und $4R$ liegen sollen, in

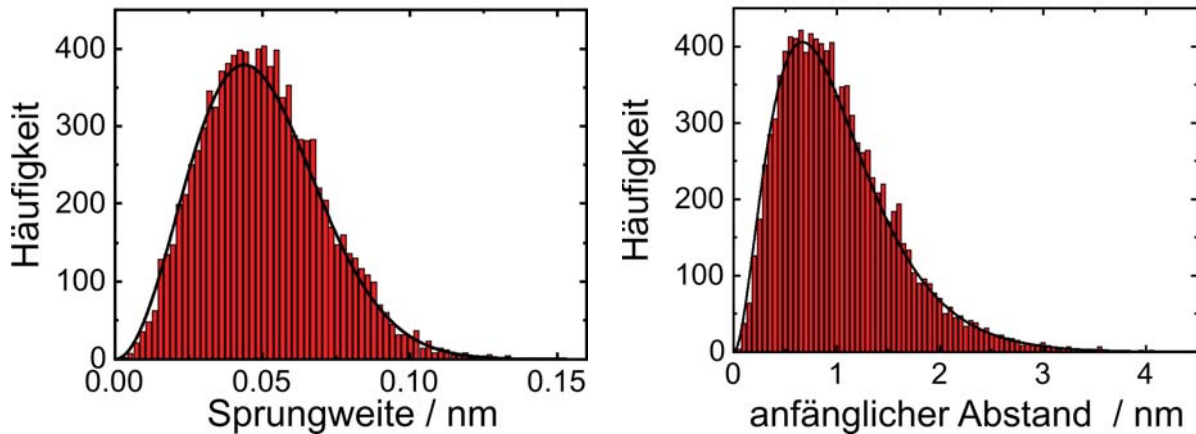


Abbildung 2.4.: Histogramm-Darstellungen der für die Monte-Carlo-Simulation erzeugten willkürlich verteilten Sprungweiten. Die Verwendung des "accept and reject"-Algorithmusses erlaubt, dass die willkürlich gewählten Sprungweiten dem Verlauf folgen, der jeweils als schwarze Linie in die entsprechende Grafik eingetragen ist. **Links:** Statistische Verteilung der einzelnen Sprungweiten gemäß der Vorschrift 2.15. **Rechts:** Statistische Verteilung der Abstände direkt nach der photolytischen Erzeugung zusammen mit dem Verlauf der Gleichung 2.13.

ihrer statistischen Gesamtheit den angegebenen Verlauf der Gleichung 2.15 annehmen, wird ein "accept and reject"-Algorithmus verwendet [73]. Dieser Algorithmus sieht vor, dass stochastisch erzeugte Sprungweiten sich zunächst einem Test unterziehen, der darüber entscheidet, ob die jeweilige Sprunglänge für die Simulation genutzt wird oder nicht. Für den Test werden zwei unabhängig voneinander erzeugte Ensembles U und Y aus Zufallszahlen generiert. Für jedes Element i der Ensembles wird dann geprüft, ob die Bedingung

$$U_i \leq \frac{f(Y_i)}{\text{const.}} \quad (2.16)$$

erfüllt ist [73]. Die Funktionsvorschrift $f(x)$ entspricht hierbei dem gewünschten Verlauf 2.15, dem die willkürlich erzeugten Zahlen später folgen sollen. Die gewählte Konstante const. kompensiert Größenunterschiede der Elemente von U und $f(Y)$, die in der Regel durch die Wahl der Funktion $f(x)$ auftreten können. Nur wenn die Bedingung 2.16 erfüllt ist, wird das entsprechende Element des Ensembles U als Sprungweite übernommen. Der linke Teil der Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch die Verteilungen der Sprungweiten in einem Histogramm, die für das hydratisierte Elektron bei Zimmertemperatur durch den vorgestellten Algorithmus zur Verfügung gestellt werden. Dabei wurde als Diffusionskoeffizient der in [36] ermittelte Wert $D = 4.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ verwendet. Die stochastisch erzeugten Sprungweiten verteilen sich entlang der gewünschten Verteilungsfunktion, deren Verlauf als durchgezogene schwarze Linie

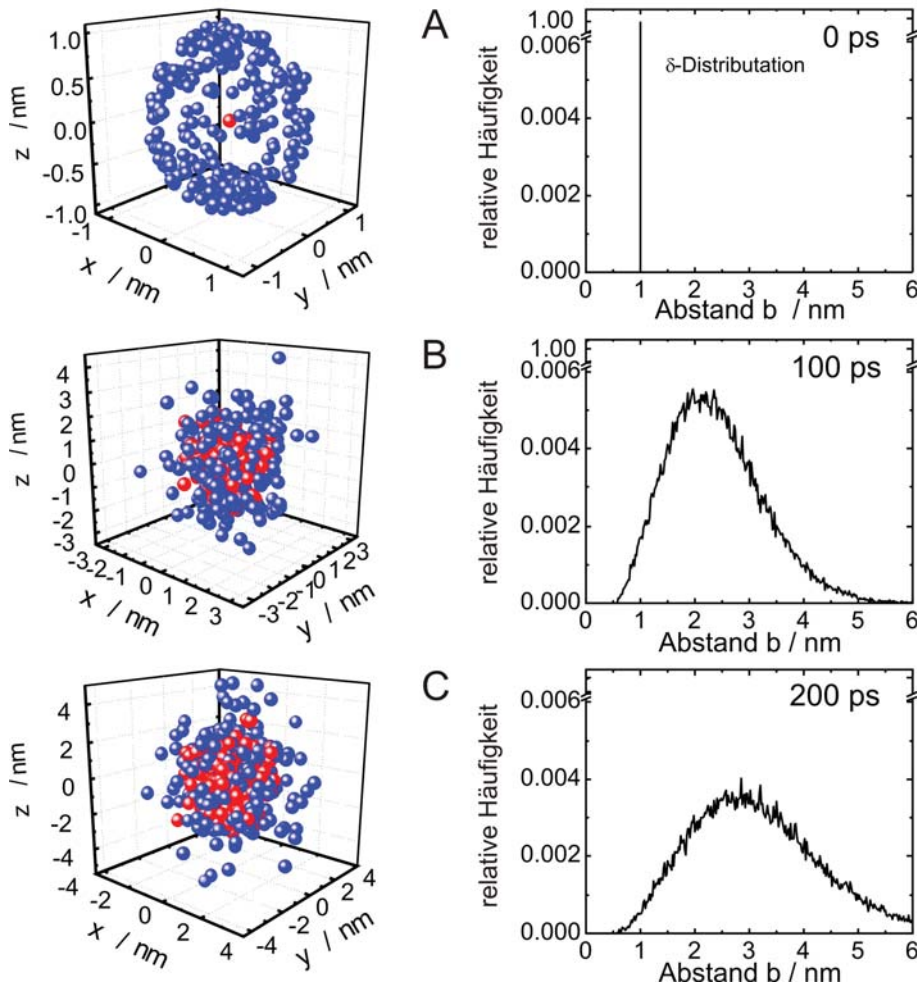


Abbildung 2.5.: Monte-Carlo-Simulationen am Beispiel der Rekombinationsdynamik von hydratisiertem Elektron (●) und OH[•]-Radikal (●). Auf der linken Seite befinden sich die absoluten Positionen für ein Ensemble aus 50 Paaren von Elektron und OH[•]-Radikal, die sich ergeben zu Beginn der Simulation und nach Simulationen, die einer Dauer von 100 ps (B) und 200 ps (C) entsprechen. Auf der rechten Seite sind die dazugehörigen Verteilungsfunktionen ρ dargestellt. Sie sind normiert auf die Anzahl der anfänglich erzeugten Fragmentpaare.

in die Abbildung integriert ist. Neben dem hydratisierten Elektron bewegen sich auch das Hydroniumion und das Hydroxylradikal. Ihre Diffusionskoeffizienten sind bei Zimmertemperatur $D(\text{H}_3\text{O}^+) = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D(\text{OH}^\bullet) = 2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [36].

Liegt keine Energiebarriere für die Reaktion mit dem Elektron vor, wird nach jedem Sprung überprüft, ob der Abstand zwischen Elektron und OH[•] bzw. H₃O⁺ kleiner ist als der jeweilige Rekombinationsradius. Erfüllen Teilchenpaare diese Bedingung, wird die Bewegung der Teilchen sowie die Simulation für dieses Ereignis beendet. Die beendete Trajektorie wird als Rekombinationsereignis zum Zeitpunkt $AZ \cdot \Delta t_{\text{Sprung}}$ gezählt. In Abbildung 2.5 wird exemplarisch illustriert, wie sich Elektronen und OH[•]-Radikale im Ensemble verteilen, wenn

ausschließlich die geminale Rekombination für die Reaktion R 4 ohne Barriere mit der Monte-Carlo-Simulation nachgestellt wird. Auf der linken Seite sind die absoluten Positionen von OH[•] und Elektron als jeweilige Momentaufnahme zu drei verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Die Startposition des OH[•]-Radikals legt jeweils für alle Fragmentpaare den Ursprung des Koordinatensystems fest. Der anfängliche Abstand der im Ensemble gleichmäßig in alle Richtungen vom OH[•]-Radikal verteilten Elektronen ($t = 0$ ps, A in Abbildung 2.5) wird hier zunächst als δ -Distribution angenommen. Als Abstand ist hier eine Distanz von 1 nm angenommen. Dies führt dazu, dass sich die Elektronen auf einer Kugeloberfläche mit einem Radius von 1 nm um das OH[•] verteilen. Durch die sich anschließende Bewegung beider Teilchen ($t = 100$ ps, B in Abbildung 2.5) verteilen sich Elektron und OH[•] so im Raum, dass sich die anfänglich scharfe Verteilung räumlich ausdehnt. Die jeweils auf der rechten Seite der Teilabbildung B und C, dargestellten Grafiken heben dieses Verhalten zu zwei weiteren Zeitpunkten nach Beginn der Simulation hervor. Diesen Grafiken ist zu entnehmen, mit welcher relativen Häufigkeit sich die Abstände zwischen zwei Teilchen verteilen. Zu diesem Zweck ist die relative Häufigkeit, Fragmente in einem bestimmten Abstand zueinander zu finden, aufgetragen gegen die Distanz, die zwischen den Rekombinationspartnern liegt. Anschaulich repräsentieren diese Verläufe das Verhalten, das in der analytischen Darstellung aus Abschnitt 2.4 durch die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(t, r)$ beschrieben wird.

Den Einfluss der Rekombination erkennt man in Abbildung 2.5 daran, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für kleinere Abstände als den Rekombinationsradius $a_{\text{OH}^\bullet} = 0.5$ nm verschwindet. Sobald die Rekombination erfolgt, wird das betroffene Paar bestehend aus hydratisiertem Elektron und OH[•]-Radikal aus dem Ensemble entfernt und steht für den anschließenden Sprung in der Simulation nicht weiter zur Verfügung. Dieses Vorgehen entspricht anschaulich einer Annihilation des Elektrons.

Wie in Abschnitt 2.4 diskutiert wurde, ist die Annahme, dass der anfängliche Abstand auf einen Abstand r_0 beschränkt ist, unphysikalisch. Vielmehr wird die anfängliche Verteilung wiederum gemäß der Verteilungsfunktion $P(r_0)$ (siehe Gleichung 2.13) beschrieben. Die rechte Seite der Abbildung 2.4 zeigt eine durch den "accept-and-reject" Algorithmus erhaltene Verteilung der anfänglichen Abstände in einem Histogramm zusammen mit dem Verlauf, der durch die Verteilungsfunktion $P(r_0)$ aus Abschnitt 2.4 gefordert wird.

Bewegung unter Einfluss eines elektrischen Feldes

Die bereits erwähnten interionischen Wechselwirkungen sollen zusammen mit ihrem Einfluss auf die Fragmentbewegung natürlich auch innerhalb der Monte-Carlo-Simulation berücksichtigt werden. Die Änderung der Position des einzelnen Fragments während des Zeitintervalls Δt_{Sprung} wird nicht nur durch die Diffusion verursacht, sondern wird auch durch eine räumlich

gerichtete Verschiebung $\Delta\vec{r}_{\text{Vers}}$ beeinflusst. Formal setzt sich die gesamte Änderung der Position $\Delta\vec{r}_{\text{Ges}}$ dann als Superposition beider Beiträge zusammen:

$$\Delta\vec{r}_{\text{Ges}} = \Delta\vec{r}_{\text{Diff}} + \Delta\vec{r}_{\text{Vers}} \quad (2.17)$$

Die räumlich gerichtete Verschiebung ist dabei das Resultat einer Driftbewegung, die durch die Präsenz eines elektrostatischen Feldes \vec{E} bestimmt wird. Sie nimmt in Abhängigkeit vom Zeitintervall Δt_{Sprung} folgenden Ausdruck an

$$\Delta\vec{r}_{\text{Vers}} = \mu\vec{E}\Delta t_{\text{Sprung}}. \quad (2.18)$$

Die hier eingeführte Größe $\mu = eD/k_B T$ ist die Ionenbeweglichkeit. Die elektrostatische Feldstärke bestimmt, welcher Wechselwirkung die Bewegung folgt. So wird der gegenseitige Einfluss zwischen den Ladungen H_3O^+ und e_{aq}^- charakterisiert durch die Coulomb-Wechselwirkung

$$\vec{E}_C = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}. \quad (2.19)$$

Dabei ist \vec{r} der Ortsvektor, der die beiden Ladungen verbindet. Das Hydroxylradikal OH^\cdot hingegen besitzt ein Dipolmoment \vec{d} , dessen Wert in der Gasphase 1.65 D beträgt [74]. Im Sinne der Fernfeldnäherung für Dipole wirkt auf das hydratisierte Elektron das Feld

$$\vec{E}_D = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{3\vec{d}\vec{r}}{r^5} \vec{r} - \frac{\vec{d}}{r^3} \right). \quad (2.20)$$

Hier ist \vec{r} der Ortsvektor, der das Radikal und das Elektron verbindet. Unabhängig von der Art des Feldes ist es von Bedeutung, welche Größe für das gewählte Zeitintervall Δt_{Sprung} festgelegt wird. Je kleiner die Zeitintervalle sind, desto wirklichkeitsgetreuer lässt sich die Bewegung der Fragmente nachahmen. Ein Minimieren des Zeitintervalls erfordert mehr Sprünge, um dieselbe Gesamtdauer t des geminalen Rekombinationsprozesses zu beschreiben, als mit der gleichen Monte-Carlo-Simulation, deren Zeitintervall größer gewählt wurde. Um jedoch zu vermeiden, dass die Anzahl der betrachteten Sprünge und damit die Simulationsdauer zu groß wird, ist es von Vorteil, das Zeitintervall möglichst groß zu wählen. Auf der anderen Seite gilt es zu vermeiden, dass durch ein zu großes Zeitintervall simulationsrelevante Ereignisse übersprungen werden. Dies betrifft unter anderem den Beitrag des elektrostatischen Drifts zur Gesamtbewegung, da dessen Betrag vom Abstand der beiden Fragmente abhängt (siehe Gleichungen 2.19 und 2.20). Ist die durch die Diffusion bedingte Sprungweite zu groß, geht der Einfluss der interionischen Wechselwirkung entlang des zurückgelegten Weges größtenteils verloren.

Aus diesem Grund wird für die durchgeführten Simulationen das Zeitintervall über eine Stoßfrequenz $Z(T, \varrho)$ zwischen zwei Wassermolekülen festgelegt. Das Zeitintervall wird so gewählt, dass dessen Kehrwert einen Wert annimmt, der größer oder gleich der Stoßfrequenz ist [75]:

$$\left(\Delta t_{\text{Sprung}}\right)^{-1} \geq Z(T, \varrho) = \sigma^2 \varrho g(T, \varrho, \sigma) \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (2.21)$$

Die Stoßfrequenz zwischen den Molekülen ist abhängig von ihrer Masse $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, der Dichte ϱ , der Temperatur T , der Boltzmann-Konstante k_B und der Kontaktdistanz σ . Als Korrekturfaktor $g(T, \varrho, \sigma)$ wird das Maximum einer radialen Paarverteilung für die entsprechenden Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände der Wassermoleküle gewählt. Das Produkt $\varrho g(T, \varrho, \sigma)$ entspricht somit der lokalen Dichte um ein H_2O -Molekül am Stoßradius σ . Diese Verteilungsfunktion wird ausführlich in Abschnitt 2.6 für die in dieser Arbeit relevanten thermodynamischen Bedingungen beschrieben.

Insbesondere ist auch darauf zu achten, dass der Driftbeitrag aus Gleichung 2.18 neben dem Abstand zwischen den Fragmenten auch von der dielektrischen Konstante abhängt, die in die elektrische Feldstärke \vec{E} eingeht. Für kleine Permittivitäten kann der Driftbeitrag sehr viel größer sein als der durch die Diffusion. Dies resultiert darin, dass die Änderung der Position während des Sprungs größer wird als der Durchmesser des Rekombinationsbereichs. Es besteht daher die Möglichkeit, dass der Rekombinationsbereich übersprungen wird. Da erst im Anschluss an den Sprung die Positionen der Fragmente auf eine mögliche Rekombination hin überprüft werden, würde die Simulation eine mögliche Rekombination nicht berücksichtigen. Diesem wird entgegengewirkt, indem durch ein verringertes Zeitintervall das Anwachsen des Driftbeitrages kompensiert wird.

Rekombination mit Barriere

Für aktivierungskontrollierte, d.h. partiell diffusionskontrollierte, Rekombinationen ist das Unterschreiten des Reaktionsradius a lediglich eine notwendige Bedingung für die Annihilation des hydratisierten Elektrons. Besitzen zwei Fragmente einen für die Reaktion erforderlichen Abstand, muss in der Simulation nach einem Sprung entschieden werden, ob eine Reaktion erfolgen kann. Ob zwei Fragmente tatsächlich rekombinieren, hängt von der Reaktionswahrscheinlichkeit pro Sprungereignis ab. Folgt man der Vorstellung von Goulet et al. [36] lässt sich diese mit der in Gleichung 2.12 eingeführten "ultimativen Reaktionswahrscheinlichkeit" α in Verbindung bringen. Für das Verknüpfen dieser beiden Größen wird ein weiterer Prozess eingeführt, der als Käfigeffekt bekannt ist. Anschaulich beschreibt der Käfigeffekt das Phänomen, dass sobald die Fragmente sich näher gekommen sind als der Käfigradius, sie die Tendenz

aufweisen, sich auch weiterhin in unmittelbarer Nähe zueinander aufzuhalten. Der Käfigbereich wird als Kugel aufgespannt, deren Radius durch den Abstand zweier Wassermoleküle festgelegt ist. Ohne elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten ist es zum Verlassen des Käfigs notwendig, dass die Sprungweite in der Zeit t_c zwischen zwei Kollisionen vergleichbar mit dem Käfigradius v_c ist. Die Wahrscheinlichkeit x_d pro Sprungereignis für das diffusionsbedingte Verlassen des Käfigs leitet sich aus der Definition des relativen Diffusionskoeffizienten ab [36]:

$$6Dt_c = x_d v_c^2. \quad (2.22)$$

Durch elektrostatische Wechselwirkungen werden die Fragmente verstärkt daran gehindert, wieder auseinanderzudiffundieren und den Käfigbereich zu verlassen. Die Wahrscheinlichkeit für das Verlassen des Käfigs wird dann um eine der Wechselwirkung entsprechenden Energiebarriere E_c korrigiert [36]

$$x = x_d \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right). \quad (2.23)$$

Für die Coulomb-Wechselwirkung bestimmt sich die Energiebarriere aus der folgenden Beziehung [36] mit dem Rekombinationsradius a zu:

$$E_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a + v_c}\right). \quad (2.24)$$

Das Wechselspiel zwischen den Wahrscheinlichkeiten x bzw. w , dass die Fragmente getrennt werden oder rekombinieren, lässt sich laut Mozumder [70] in Einklang bringen mit der "ultimativen Reaktionswahrscheinlichkeit" $\alpha(v)$ gemäß:

$$\alpha(v) = \frac{w}{w + x - wx}. \quad (2.25)$$

Auf diese Weise lässt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit v zusammen mit Gleichung 2.22 bzw. 2.23 über die "ultimative Reaktionswahrscheinlichkeit" aus Gleichung 2.12 die Wahrscheinlichkeit w ermitteln, die für die Monte-Carlo-Simulation benötigt wird.

Damit der partiell diffusionskontrollierte Charakter eines Rekombinationsprozesses berücksichtigt wird, werden die beiden Phänomene "Rekombination" und "Flucht aus dem Käfig" nach jedem Diffusionssprung in die Monte-Carlo-Simulation integriert. Abbildung 2.6 beschreibt die Vorgehensweise in Form eines Blockdiagramms. Nach jedem Sprung der Fragmente wird zunächst geprüft, ob der Abstand zwischen den Fragmenten die Voraussetzung für eine Reaktion erfüllt. Ist der Abstand zu groß für eine Reaktion, stehen alle Fragmente dem nächsten Sprungereignis zur Verfügung. Andernfalls wird überprüft, ob möglicherweise eine Reaktion stattfinden kann. Zu diesem Zweck wird eine Zufallszahl j zwischen 0 und 1 geschaffen und deren Wert mit der Reaktionswahrscheinlichkeit w pro Sprungereignis verglichen. Erfüllen die

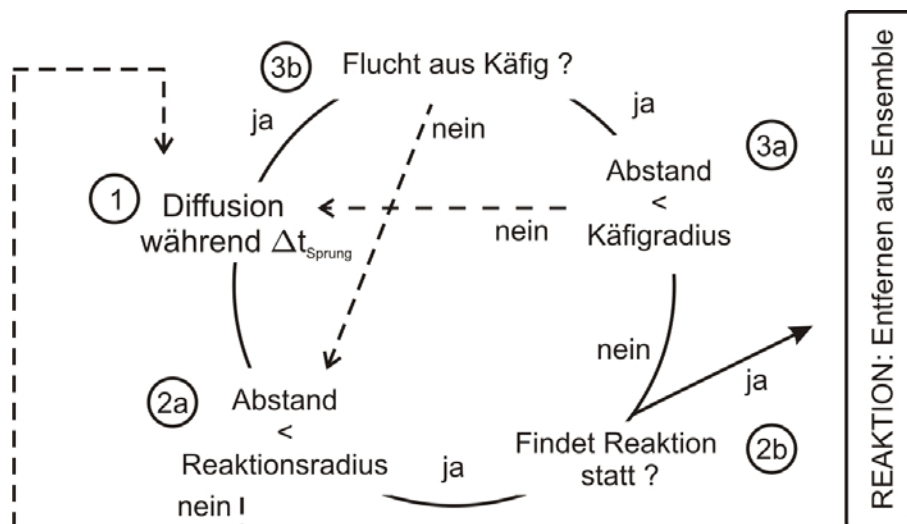


Abbildung 2.6.: Blockdiagramm des Reaktionsteils der Monte-Carlo-Simulation, der entscheidet, ob für das Element aus dem Ensemble eine Reaktion erfolgt: Nachdem die Fragmente sich während des Zeitintervalls Δt_{Sprung} bewegt haben, wird überprüft, ob ihr Abstand zueinander den Reaktionsradius a unterschreitet. Ist dies nicht der Fall, stehen diese Fragmente aus dem Ensemble für eine weiteren Sprung zur Verfügung. Andernfalls wird mit Hilfe eines statistischen Auswahlprozesses entschieden, ob diese Fragmente reagieren und damit dem Ensemble für weitere Diffusionsschritte nicht zur Verfügung stehen. Entgehen die Fragmente der Reaktion, wird getestet, ob der Abstand zwischen den Fragmenten geringer ist als der Käfigradius. Wenn dies zutrifft und ihnen nicht die Flucht aus dem Käfig gelingt, werden die Fragmente daran gehindert am nächsten Sprung teilzunehmen. Erlaubt ein statistischer Auswahlprozess die Flucht oder ist der Abstand der Fragmente untereinander größer als der Käfigradius, können die Fragmente ein weiteres Mal am Diffusionsprozess in Form eines Sprungs teilnehmen.

Zufallszahl j und die Reaktionswahrscheinlichkeit w die Bedingung $j < w$, dann erfolgt die Reaktion. Für solche Fragmente ist die Bewegung im Rahmen der Monte-Carlo-Simulation beendet. Diejenigen Teilchenpaare, die sich der Reaktion entziehen konnten, werden im nächsten Schritt daraufhin getestet, ob ihr Abstand geringer ist als der Käfigradius. Befinden sich die Fragmente außerhalb des Käfigs, unterliegt ihr nächster Sprung den Gesetzmäßigkeiten für die Bewegung der Fragmente, wie sie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden. Dies gilt nicht, wenn sich beide Fragmente im Käfig wiederfinden. Entweder werden sie für den nächsten Sprungzyklus erneut innerhalb des Käfigs platziert, oder sie werden außerhalb des Käfigs positioniert. Darüber entscheidet die Wahrscheinlichkeit x und eine Zufallszahl j' zwischen 0 und 1, die dem Fragmentenpaar zugeordnet wird. Wird die Bedingung $x < j'$ erfüllt, dann ist den Teilchen die Flucht aus dem Käfig gestattet. Sie werden außerhalb des Käfigs platziert und diffundieren von dort weiter. Andernfalls finden sich die Fragmente nach dem nächsten Sprungereignis erneut im Käfig wieder.

Mit dem vorgestellten Rüstzeug lassen sich Monte-Carlo-Simulationen durchführen, die das Rekombinationsverhalten hydratisierter Elektronen nachahmen. Als Beispiel ist im linken Teil

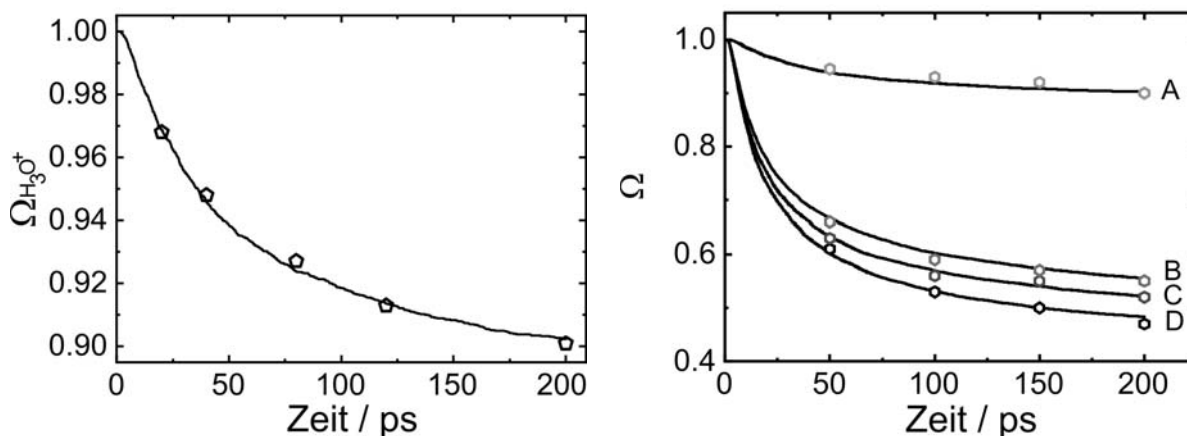


Abbildung 2.7.: Zeitabhängige Überlebenswahrscheinlichkeiten als Resultat von Monte-Carlo-Simulationen geminaler Rekombinationen unter folgenden Bedingungen: $\varepsilon = 79$, $T = 298$ K und $r_0 = 1$ nm **Links:** Alleinige Reaktion des hydratisierten Elektrons mit dem Hydroniumion ohne Berücksichtigung des OH^\cdot -Radikals. Die eingefügten Punkte sind den Simulationen für denselben Rekombinationkanal unter den obigen Bedingungen aus der Arbeit von Goulet et al. [36] entnommen. **Rechts:** Simulationen der Überlebenswahrscheinlichkeit für die folgenden Fälle: A: nur Rekombination von Elektron und H_3O^+ , B: nur Rekombination zwischen OH^\cdot -Radikal und Elektron, C: nur die Rekombination von OH^\cdot -Radikal und Elektron in Anwesenheit der interionischen Anziehung zwischen H_3O^+ und e_{aq}^- und D: Rekombination des Elektrons mit OH^\cdot oder H_3O^+ . Zum Vergleich sind Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen von Goulet et al. [36] zu vier verschiedenen Zeitpunkten für die Fälle A(\circ), B(\circ), C(\circ) und D(\circ) eingezeichnet.

der Abbildung 2.7 das Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulation als durchgezogene Linie dargestellt, die lediglich den aktivierungskontrollierten Rekombinationskanal R5 berücksichtigt. Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen aus der Literatur sind als offene Symbole beigefügt, die für denselben Rekombinationskanal mit denselben Werten für Diffusionskoeffizienten, Reaktionsgeschwindigkeit und anfänglichen Abstand r_0 erhalten werden konnten [36]. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich über die "ultimative Reaktionswahrscheinlichkeit" α die Reaktionswahrscheinlichkeit w pro Sprungereignis, die die Barriere der Rekombination berücksichtigt.

Weitere Monte-Carlo-Simulationen, die sich nicht nur auf die Rekombination des hydratisierten Elektrons mit dem H_3O^+ beschränken, stimmen ebenfalls mit den von Goulet et al. Publizierten [36] quantitativ überein³. Diese Aussage unterstreicht der rechte Teil der Abbildung 2.7, der die Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulation mit denen aus der Arbeit von Goulet et al. [36] für verschiedene Rekombinationsmöglichkeiten des hydratisierten Elektrons vergleicht. Abbildung 2.7 zeigt nicht nur Simulationsergebnisse für die einzelnen Rekombinationskanäle, sondern auch Simulationen, in der beide Reaktionskanäle aktiv sind. In der Grafik

³Für die in diesem Abschnitt vorgestellten Monte-Carlo-Simulationen gelten die folgenden Bedingungen: $\varepsilon = 79$, $T = 298$ K und $r_0 = 1$ nm. Diese Werte wurden auch von Goulet et al. in ihren Monte-Carlo-Simulationen verwendet.

befindet sich zusätzlich auch Verlauf C. Er kristallisiert einen besonderen Vorteil der Monte-Carlo-Simulation heraus: Es wird das zeitliche Verhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit erfasst, die sich als Resultat der Rekombination zwischen hydratisiertem Elektron und OH⁻-Radikal präsentiert. Dabei erfährt das Elektron in seiner Bewegung den Einfluss des elektrischen Feldes, das verursacht wird durch das Hydroniumion, rekombiniert jedoch nicht mit diesem. Diese Beeinflussung des Rekombinationskanals durch die Präsenz der interionischen Wechselwirkung mit dem an der Reaktion nicht beteiligten H₃O⁺ führt zu einer signifikanten Änderung in der Überlebenswahrscheinlichkeit, wie es der Verlauf C im rechten Teil der Abbildung 2.7 erkennen lässt. Eine Behandlung dieses Phänomens gegenseitiger Beeinflussung der Rekombinationskanäle scheint mit den in dieser Arbeit unter Abschnitt 2.4 vorgestellten Methoden zur analytischen Beschreibung der Überlebenswahrscheinlichkeit für die geminalen Rekombination undenkbar. Schließlich fehlt ein Potential, das diese Situation beschreibt und in die Smoluchowski-Gleichung eingesetzt werden könnte.

Ein weiterer Vorteil der Monte-Carlo-Simulationen ist durch das unkomplizierte Einfügen beliebiger andersartiger elektrostatischer Wechselwirkungen gegeben. Hier ist insbesondere darauf zu verweisen, dass das approximative Lösen der Smoluchowski-Gleichung im Rahmen einer "prescribed diffusion"-Methode [76] fehlschlägt, sobald ein vom Coulomb-Potential abweichendes Potential verwendet wird. Diese Einschränkung für das analytische Lösen der Smoluchowski-Gleichung stellte Shkrob kürzlich umfassend in einer Veröffentlichung [77] dar. In den letzten Teilabschnitten wurde beschrieben, dass die Monte-Carlo-Simulation eine sinnvolle Methode ist, um die zeitliche Entwicklung der Überlebenswahrscheinlichkeit zu beschreiben. Die Simulation ist in der Lage, die Vielseitigkeit der Rekombinationsdynamik hydratisierter Elektronen zu erfassen. Voraussetzung hierfür ist die angemessene Wahl des Zeitintervalls Δt_{Sprung} . Dieses lässt sich mit Hilfe der radialen Dichteverteilung des Solvens ermitteln, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

2.6. Radiale Verteilungsfunktion

Zur Beschreibung der Struktur von Flüssigkeiten verwendet man üblicherweise eine radiale Verteilungsfunktion $g(r)$, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, Atome bzw. Moleküle in einem bestimmten Abstand r zueinander zu finden [78]. Mit Hilfe klassischer molekulardynamischer Simulationen (MD) ist man in der Lage, diese Verteilungsfunktion zu ermitteln. Hierbei werden die klassischen Bewegungsgleichungen unter Annahme eines intermolekularen, nichtbindenden Paarpotentials gelöst.

Für Wasser hat sich ein erweitertes Modell einer "single point charge" (SPC/E) über einen weiten Temperaturbereich als sinnvoll erwiesen [79]. Grundlage dieses Modells bildet die

	Partialladungen		Lennard-Jones-Parameter	
	$q_{H/D}$	q_o	χ	ζ
H ₂ O	-0.87	+0.435	78.2	3.166
D ₂ O	-0.82	+0.41	78.2	3.166

Tabelle 2.4.: Partialladungen und LJ-Parameter der MD-Simulationen für H₂O und D₂O unter der Annahme des SPC/E-Modells laut [82] und [83].

Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Partialladungen der einzelnen Atome, aus denen die Wassermolekül aufgebaut sind. Diese langreichweitigen Coulomb-Kräfte wirken über mehrere Moleküle hinweg im dreidimensionalen Raum, in dem die klassischen Bewegungsgleichung gelöst werden. Die räumliche Ausdehnung des Simulationsbereichs ist endlich und durch periodische Randbedingungen begrenzt. Durch diese räumliche Einschränkung kann es zu Artefakten kommen, wenn die langreichwirkenden Coulomb-Kräfte über die für die Simulation gesetzten räumlichen Grenzen hinwegreichen. Zur Korrektur der Wechselwirkungsenergie im periodischen System wird ein Term eingeführt, der als Ewald-Summe bezeichnet wird [80]. Zusätzlich zur Coulomb-Wechselwirkung führt man im SPC/E-Modell für Wasser ein Lennard-Jones-Potential $u_{i,j}^{LJ}$ zwischen den Sauerstoffatomen in den Wassermolekülen i und j ein:

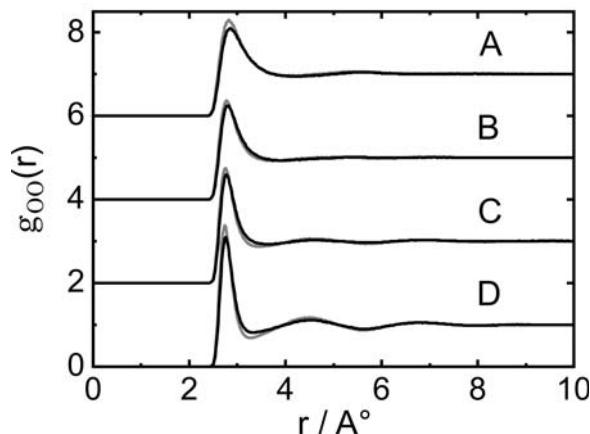
$$u_{i,j}^{LJ} = 4\chi \left(\left(\frac{\zeta}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\zeta}{r_{i,j}} \right)^6 \right), \quad (2.26)$$

wenn die Moleküle durch den Abstand $r_{i,j}$ voneinander getrennt sind. Die hier angegebenen Parameter χ und ζ finden sich in Tabelle 2.4 und werden für leichtes und schweres Wasser als identisch angenommen [81]. Die durchgeführten MD-Simulationen unterscheiden sich für leichtes und schweres Wasser durch ihre atomaren Partialladungen, die den Atomen innerhalb des Moleküls zugeordnet werden.

Die in dieser Arbeit präsentierten MD-Simulationen erstrecken sich entlang der 300 bar-Isobare von Zimmertemperatur bis hin zu Temperaturen, bei denen Wasser überkritisch vorliegt. Sie wurden unter Verwendung des Programmes Moldy [82] durchgeführt.

Dieses Simulationsprogramm verwendet zur Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen einen modifizierten Beeman Algorithmus [83]. Simuliert wurde ein Ensemble aus 512 Teilchen, das sich in einem kubischen Kasten mit konstantem Volumen befindet. Das Volumen dieser Simulationszelle richtet sich nach der Dichte des jeweiligen thermodynamischen Zustandes. Die MD-Simulation sieht vor, dass sich im Ensemble die Geschwindigkeiten der Wassermoleküle zunächst gemäß einer Boltzmannverteilung in Abhängigkeit von der gewünschten Temperatur verteilen. Diese Anfangskonfigurationen der MD-Simulation weicht von einer Gleichgewichtsverteilung ab und zeichnet sich durch eine zu große potentielle Energie aus, die

Abbildung 2.8: Radiale Verteilungsfunktion $g_{OO}(r)$ der Sauerstoff-Sauerstoff Abstände zweier Wassermoleküle für vier verschiedene Temperaturen entlang der 300 bar Isobare: (A) 648 K; (B) 473 K; (C) 374 K und (D) 295 K. Dargestellt sind die jeweiligen Verteilungsfunktionen sowohl für H_2O (—) als auch D_2O (---).



beim Fortsetzen der Simulation als kinetische Energie auf die Wassermoleküle übertragen wird [84]. Die sich daraus ergebende Geschwindigkeitszunahme äußert sich in der Erhöhung der Temperatur. Um diesem Prozess entgegenzuwirken ist es notwendig, zur Temperaturkontrolle einen Skalierungsmechanismus in die Simulation einzufügen. Dazu wird ein Nosé-Hoover-Thermostat verwendet, der das System an ein Wärmebad koppelt [85]. Die Equilibrationszeit beträgt 20 ps. Danach verfolgt die Simulation für weitere 100 ps die Bewegung der 512 Teilchen.

Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch die erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen für den Sauerstoff-Sauerstoff Abstand bei vier verschiedenen Temperaturen sowohl für H_2O als auch für D_2O . Es ist festzustellen, dass bei Zimmertemperatur die Verteilungsfunktion mehrere Maxima aufweist, wie es typisch ist für die flüssige Phase. Solche Maxima zeigen, dass sich die Wassermoleküle in nächster Nachbarschaft zueinander schalenartig anordnen. Mit steigender Temperatur geht diese Schalenstruktur jedoch immer weiter verloren. Unter überkritischen Bedingungen sind nach dem ersten Maximum weitere nur noch zu erahnen. Ein solches Verhalten beobachteten auch Mizan et al. [79]. Des Weiteren kann man der Abbildung 2.8 entnehmen, dass beim Übergang von leichtem zu schwerem Wasser nur geringe Unterschiede auftreten. Zu den geringfügigen Unterschieden gehört, dass die Verteilungsfunktion für D_2O stärker moduliert ist als für H_2O . Die im Vergleich zu der in leichtem Wasser verstärkte Modulation der Verteilungsfunktion von schwerem Wasser deutet darauf hin, dass schweres Wasser eine Flüssigkeit ist, deren Nahordnung der umgebenden Wassermoleküle strukturierter ist als in leichtem Wasser. Für Zimmertemperatur wurde dieses Phänomen bereits von Grigera [81] theoretisch erfasst. Mit steigender Temperatur geht die im Vergleich zu leichtem Wasser ausgeprägtere Strukturierung des schweren Wassers immer mehr verloren.

Von besonderem Interesse ist die Position des ersten Maximums, da es, wie bereits in Abschnitt 2.5 angedeutet, Aufschluss gibt über die Kollisionsfrequenz der Moleküle und den intermolekularen Abstand v_c zweier Wassermoleküle. Bei Zimmertemperatur befindet sich

die Position des ersten Maximums für leichtes Wasser bei einem Abstand von 2.76 Å. Mit zunehmender Temperatur steigt der Abstand, bei dem zwei Wassermoleküle zueinander am wahrscheinlichsten zu finden sind, bis auf 2.85 Å unter überkritischen Bedingungen. Dasselbe Verhalten zeigt auch schweres Wasser mit Abstandswerten, die jeweils um 0.02 Å niedriger sind als die leichten Wassers.

Das Maximum der Verteilungsfunktion geht als Korrekturfaktor für die Dichte in die Gleichung 2.21 zur Bestimmung der Stoßfrequenz ein. Deren Kehrwert entspricht der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen. Unterhalb der überkritischen Temperatur variiert diese Zeit zwischen 200 und 500 fs. Für die Monte-Carlo-Simulationen unterhalb von 660 K wird ein Zeitintervall Δt_{Sprung} von 5 fs gewählt, um sicher der Bedingung aus Gleichung 2.21 zu genügen und keine simulationsrelevanten Ereignisse zu überspringen. Mit abnehmender Dichte unter überkritischen Bedingungen kann die Zeit zwischen zwei Stößen mehr als 1 ps betragen. Unter diesen Bedingungen wird das Zeitintervall Δt_{Sprung} für die Monte-Carlo-Simulation durch das Zeitintervall aus der berechneten Stoßfrequenz festgelegt.

2.7. Permittivität und Diffusion

Im Rahmen dieser Arbeit werden geminale Rekombinationsprozesse des hydratisierten Elektrons temperatur- und dichteabhängig untersucht. Um die experimentellen Resultate zu analysieren, ist es daher erforderlich, die Temperatur- und Dichteabhängigkeit der physikalischen Größen des Solvens, die Bewegung und Reaktion mitbestimmen, zu kennen. Zu diesen temperaturabhängigen Eigenschaften des Lösungsmittels gehört insbesondere auch ihre Permittivität, die über die Coulomb-Kraft die Bewegung geladener Teilchen beeinflussen kann (siehe zum Beispiel Abschnitt 2.4). Leichtes Wasser zeichnet sich bei Zimmertemperatur durch einen der höchsten Werte für die Permittivität aus, den die Natur kennt. Das Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstante lässt sich durch ein Polynom vierten Grades beschreiben, in das sowohl Dichte als auch Temperatur eingehen [86]. Der explizite Ausdruck findet sich im Anhang B. Dasselbe dort vorgestellte Polynom stellt laut [87] auch die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von schwerem Wasser dar. In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Messungen präsentiert, die sowohl für leichtes als auch schweres Wasser stets bei derselben Temperatur durchgeführt wurden. Änderungen in der Permittivität sind demnach Resultat unterschiedlicher Dichten entlang der 300 bar-Isobaren der Lösungsmittel. Für die Untersuchung schneller Prozesse in polaren Medien ist die Frage von Bedeutung, ob die Verwendung einer statischen Dielektrizitätskonstante gerechtfertigt ist, da im Rahmen der Debyeschen Dipoltheorie die Anwesenheit eines elektrischen Feldes die Ausrichtung der Dipole bewirkt. Das Ausrichten der Dipole erfolgt so schnell, wie es die Viskosität des Solvens gestattet, und erst

nach dem Ausrichten lässt sich die elektrostatische Abschirmung durch das Medium mit der statischen Dielektrizitätskonstante beschreiben. Unterhalb der Siedetemperatur von Wasser und für überkritische Temperaturen wurden charakteristische Zeitkonstanten für dieses Ausrichten der Dipole, die Debye-Relaxationszeit, bestimmt [88, 89]. Es stellt sich heraus, dass die temperaturabhängige Debye-Relaxationszeit zwischen 0.5 ps und 7.5 ps variiert und maximal 4 % der Zeit beträgt, die die geminale Rekombination bei entsprechender Temperatur in Anspruch nimmt [90]. Es ist daher gerechtfertigt, die Dielektrizitätskonstante als statisch anzunehmen. Neben der Permittivität sind Kenntnisse über die Temperatur- und Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erforderlich, um die Bewegung der Fragmente beschreiben zu können. Hierbei unterscheidet sich die Bewegung des Hydroniumions H_3O^+ grundlegend von der der anderen an den Rekombinationen R 4 und R 5 beteiligten Fragmente. Ein für die Bewegung dieses Kations verantwortlicher Grotthus-Mechanismus sorgt dafür, dass bei Zimmertemperatur der Diffusionskoeffizient mit $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ erstaunlich hoch ist.

Der Diffusionskoeffizient des positiv geladenen Fragments als Funktion der Temperatur ermittelt sich experimentell aus seiner temperaturabhängigen Leitfähigkeit λ_{Leit} gemäß der Nernst-Einstein-Gleichung [91]:

$$D = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda_{\text{Leit}}}{z}. \quad (2.27)$$

Dabei sind R die Gaskonstante, T die Temperatur, z die Wertigkeit und F die Faradaykonstante. Die Temperaturabhängigkeit von der Leitfähigkeit des Protons ist aus Leitfähigkeitsmessungen an HCl und wässrigen elektrolytischen Lösungen bekannt [92, 93] und findet sich in Anhang B. An dieser Stelle ist zu klären, wie sich die Bewegung des Hydroniumions ändert, wenn sie in schwerem Wasser erfolgt statt in leichtem Wasser. Für die beiden Substanzen wird angenommen, dass sich das Quadrat der Leitfähigkeiten von D_3O^+ und das von H_3O^+ zueinander verhalten wie die Isotopenmassen $m_{\text{D}}/m_{\text{H}} = 2$ [94]. Da die Leitfähigkeit linear in die Nernst-Einstein-Gleichung eingeht, diktiert das Massenverhältnis das Verhältnis zwischen den Diffusionskoeffizienten von H_3O^+ und D_3O^+ für jede Temperatur.

Für die Diffusion des OH^\cdot - bzw. des OD^\cdot -Radikals wird angenommen, dass ihre Temperaturabhängigkeit mit der Selbstdiffusion des Solvens [95] skaliert. Es gilt dann:

$$D_{\text{OH}^\cdot/\text{OD}^\cdot}(T, \rho) = D_{\text{OH}^\cdot/\text{OD}^\cdot}^0 \frac{D_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}}(T, \rho)}{D_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}}^0}. \quad (2.28)$$

Die Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}}(T, \rho)$ von leichtem bzw. schwerem Wasser wurden in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte kürzlich zusammengefasst [96],

Diffusionskoeffizient / $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$		
Fragment	H ₂ O	D ₂ O
OH [•] / OD [•]	2.8	2.2
H ₃ O ⁺ /D ₃ O ⁺	9	6.7
$e_{aq(\text{H}_2\text{O})}^- / e_{aq(\text{D}_2\text{O})}^-$	4.9	3.9

Tabelle 2.5.: Diffusionskoeffizienten bei Zimmertemperatur für hydratisiertes Elektron, Hydroxylradikal und Hydoniumion in leichtem und schwerem Wasser gemäß [67].

wobei sich deren Gültigkeitsbereich von 273 K bis hin zu überkritischen Bedingungen erstreckt⁴. Die hochgestellte 0 in Gleichung 2.28 kennzeichnet jeweils den entsprechenden Wert unter Normalbedingungen: $T = 297 \text{ K}$ und $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$. Neben den Diffusionskoeffizienten für OH[•] und OD[•] sind in Tabelle 2.5 auch diejenigen der anderen beiden Fragmente bei 297 K mit einer Dichte von 1 gcm^{-3} aufgelistet. Alle die in der Tabelle aufgeführten Daten sind der Arbeit von Lian et al. [67] entnommen. Im Vergleich von leichtem zu schwerem Wasser zeigt sich, dass der Diffusionskoeffizient in schwerem Wasser um 20 % geringer ist als der in leichtem Wasser. Dieser Unterschied folgt aus der Annahme von Crowell et al. [97], dass sich die Diffusionskoeffizienten von OH[•] und OD[•] genauso zueinander verhalten wie die Viskositäten von H₂O und D₂O.

Es besteht die Möglichkeit anzunehmen, dass der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Elektrons ebenfalls der Selbstdiffusion des Lösungsmittels folgt [90, 95]. Wenn es nicht anders spezifiziert ist, wird in dieser Arbeit jedoch nicht davon ausgegangen. Stattdessen lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des hydratisierten Elektrons auf experimentelle Erkenntnisse zurückführen. Aus transienten Leitfähigkeitsmessungen nach pulsradiolytischer Erzeugung von hydratisierten Elektronen lieferten Schmidt et al. analytische Polynomausdrücke, die die Diffusion von hydratisierten Elektronen in leichtem und schwerem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben [98, 99] und die in Anhang B zu finden sind. Ihre Messungen konnten sie nur bis zu einer Temperatur von 373 K durchführen, so dass der Gültigkeitsbereich dieser Diffusionskoeffizienten nicht den ganzen in dieser Arbeit abgedeckten Temperaturbereich umfasst. Wird im Folgenden Bezug genommen auf diese Diffusionskoeffizienten, so sind diejenigen gemeint sein, die sich aus den in [98, 99] angegebenen Polynomen ergeben. Hierbei wird die Gültigkeit dieser Darstellung für den ganzen in dieser Arbeit verwendeten Temperaturbereich angenommen.

⁴Die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion von leichtem und schwerem Wasser findet sich in Anhang B.

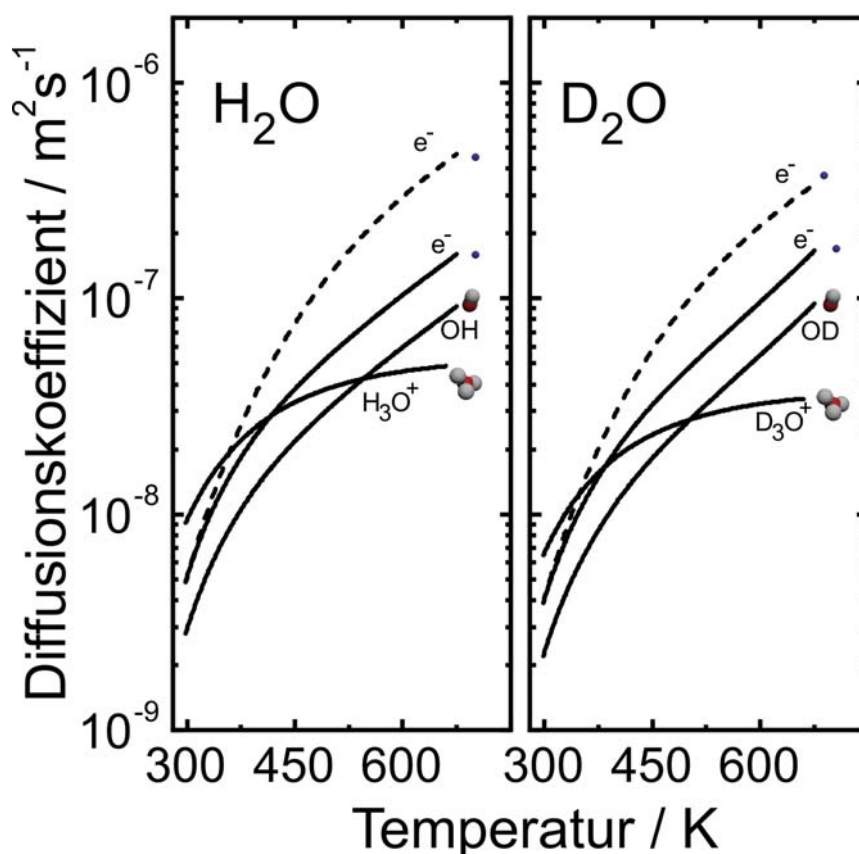


Abbildung 2.9.: Grafische Darstellung der Diffusionskoeffizienten aller an der geminalen Rekombination beteiligten Fragmente für leichtes (links) und schweres (rechts) Wasser in logarithmischer Darstellung. Für das hydratisierte Elektron sind jeweils die Verläufe angegeben, die sich ergeben, wenn das hydratisierte Elektron der Selbstdiffusion des Solvens (durchgezogene Linie) bzw. einer Extrapolation des von Schmidt et al. [98, 99] vorgeschlagenen Verhaltens (gestrichelte Linie) folgt.

Abbildung 2.9 fasst noch einmal die Temperaturabhängigkeit aller relevanten Diffusionskoeffizienten in schwerem und leichtem Wasser in logarithmischer Darstellung zusammen. Es ist zu erkennen, dass das Hydroniumion bei Zimmertemperatur sowohl in leichtem als auch in schwerem Wasser das Beweglichste der Fragmente ist. In beiden Lösungsmitteln ändert sich dieser Sachverhalt mit zunehmender Temperatur insofern, als dass sich für hohe Temperaturen (größer als 500 K) sowohl hydratisiertes Elektron als auch das Radikal schneller bewegen als das Kation. In der Abbildung 2.9 sind als durchgezogene Kurven auch die temperaturabhängigen Entwicklungen des hydratisierten Elektrons eingetragen, die der Selbstdiffusion von leichtem bzw. schwerem Wasser folgt. Als gestrichelte Linie sind jeweils die Temperaturabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten des hydratisierten Elektrons laut Schmidt et al. [99] hinzugefügt, wenn ihre Gültigkeit bis zu einer Temperatur von 660 K angenommen wird. Folgt das hydratisierte Elektron dieser Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die durch die Polynome von Schmidt et al. vorhergesagt wird, kann es sich für hohe Temperaturen mehr als

doppelt so schnell bewegen als unter der Annahme, dass es der Selbstdiffusion von Wasser folgt. Aus Abbildung 2.9 wird im direkten Vergleich zwischen H_2O und D_2O auch ersichtlich, dass zu allen Temperaturen die Diffusionskoeffizienten in schwerem Wasser niedriger sind als diejenigen, die für die analogen Fragmente in leichtem Wasser angegeben sind.

2.8. Reaktionsgeschwindigkeit

Wie bereits im Abschnitt 2.4 herausgestellt, erfordert die Beschreibung der Überlebenswahrscheinlichkeit die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit v . Dies betrifft sowohl die Rekombination des hydratisierten Elektrons mit dem Hydroxylradikal OH^\cdot als auch die mit dem Hydroniumion H_3O^+ .

Quantitativ erschließt sich die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit v aus einer experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} . Laut einer Noyes-Analyse [100] setzt sich Letzgenannte aus einer diffusionskontrollierten k_{diff} und einer aktivierungskontrollierten Geschwindigkeitskonstante k_{reak} zusammen:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{1}{k_{\text{diff}}} + \frac{1}{k_{\text{reak}}}. \quad (2.29)$$

Zusammen mit der aus den Experimenten erhaltenen und der rechnerisch bestimmten diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstante kann aus ihnen dann mit Gleichung 2.29 die aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden, die die Information über die Reaktionsgeschwindigkeit v beinhaltet. Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen Formulierungen für k_{diff} und k_{reak} unter den für die Analyse relevanten physikalischen Rahmenbedingungen⁵ eingehend vorgestellt. Um der Natur des einzelnen Rekombinationskanals gerecht zu werden, lässt sich die diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante für Fragmente abhängig davon formulieren, ob ein Einfluss interionischer Wechselwirkung vorliegt oder nicht. Für neutrale Fragmente beschreibt sich die diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante durch [101]:

$$k_{\text{diff}}^n = 4\pi DaN_A. \quad (2.30)$$

Hier bezeichnet N_A die Avogadro-Konstante und a den Rekombinationsradius. Die Rekombinationsradien für die beiden in dieser Arbeit relevanten Reaktionskanäle R 4 und R 5 betragen 0.54 nm und 0.5 nm [49] und werden als temperatur- und dichteunabhängig angenommen [101]. Für Fragmente, die unter gegenseitigem Einfluss eines Coulomb-Feldes zueinander

⁵Unter physikalischen Rahmenbedingungen sind beispielsweise Temperatur, Dichte und das Vorhandensein einer elektrostatischen Wechselwirkung zu verstehen.

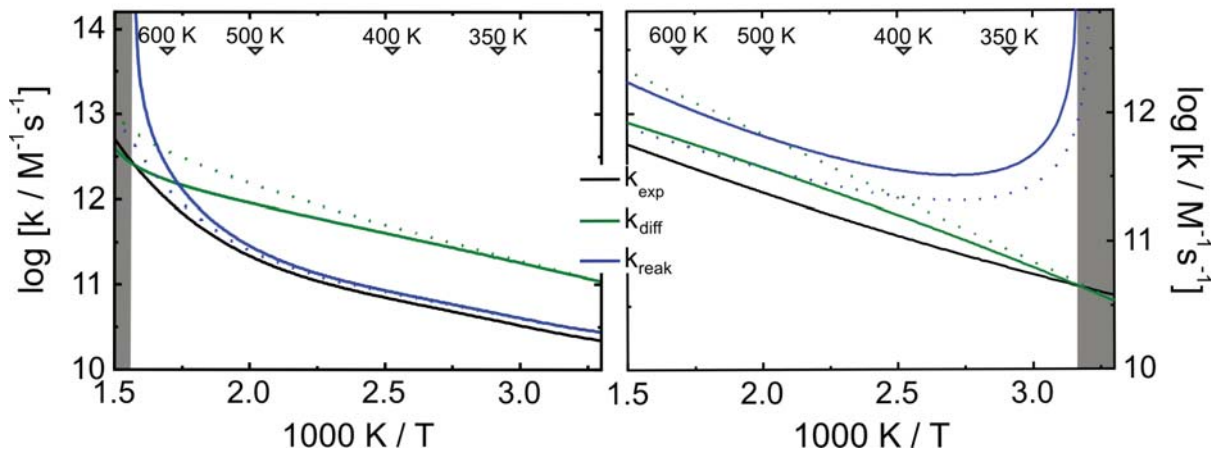


Abbildung 2.10.: Arrheniusdarstellung der experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (—) für die Reaktionen R 5 (links) und R 4 (rechts) (siehe Seite 79) in leichtem Wasser. Es sind die Geschwindigkeitskonstanten (—), die für die diffusionskontrollierte Reaktion zu erwarten wären, und die aktivierungskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten (—), die nach der Noyes-Analyse erhalten wurden, abhängig von der Temperatur eingetragen. Als gepunktete Linie sind ihrer Farbe entsprechend die jeweiligen Verläufe angegeben, die man erhält wenn der Diffusionskoeffizient für das hydratisierte Elektron nach Schmidt et al. [98,99] verwendet wird.

finden, erweitert sich die Beziehung 2.30 um das Verhältnis aus Rekombinationsradius a und Onsageradius r_c mit $\delta = r_c/a$ zu:

$$k_{\text{diff}}^{\text{ion}} = k_{\text{diff}}^n \frac{\delta}{1 - \exp(-\delta)}. \quad (2.31)$$

Durch das Einführen einer Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt sich die aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstante aus [102]:

$$k_{\text{reak}} = v4\pi a^2 f N_A. \quad (2.32)$$

Der hier eingeführte Faktor f erlaubt es, zwischen Rekombinationen zu unterscheiden, die in Anwesenheit interionischer Wechselwirkungen erfolgen oder befreit sind von einer solchen gegenseitigen Beeinflussung. Für neutrale Fragmente nimmt der Faktor f den Wert 1 an, während er sich für zwei Ionen ausdrücken lässt durch $f = \exp \delta$.

Kürzlich fassten Bartels et al. [103] die bisher bekannten, experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion R 5 bei unterschiedlichen Temperaturen zusammen und erweiterten diese bis hin zu Temperaturen von 660 K. Die in dieser Arbeit für verschiedene Temperaturen vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten stammen ausschließlich aus pulsradiolytischen Experimenten und lassen sich in ihrer Temperaturabhängigkeit durch ein Polynom vierten Grades in $1/T$ beschreiben [103].

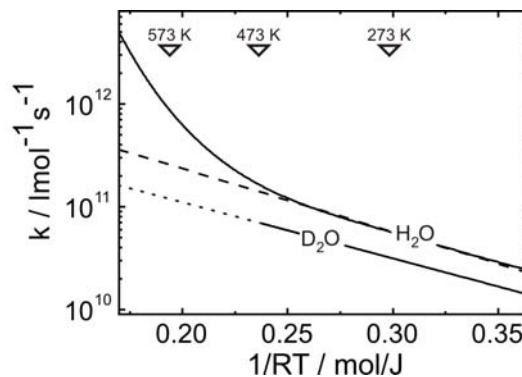
Energiebarrieren $E_A / \text{kJ mol}^{-1}$		
	X = D	X = H
$e_{\text{aq}}^- + \text{OX}^\cdot$	7.6	8.3
$e_{\text{aq}}^- + \text{X}_3\text{O}^+$	11.8	14.7

Tabelle 2.6.: Energiebarrieren in H_2O und D_2O für die jeweils beiden zur Verfügung stehenden Reaktionskanäle. Die Werte für schweres Wasser sind [104] entnommen. Für leichtes Wasser stammt die Energiebarriere für die Rekombination mit OH^\cdot aus [105], für die Reaktion mit dem Hydroniumion aus [101].

In Abbildung 2.10 links findet man in einer Darstellung nach Arrhenius diese Temperaturabhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten als durchgezogene schwarze Linie. Zusätzlich sind die Temperaturabhängigkeiten der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten als grüne Linien (gepunktet und durchgezogen) in die Abbildung 2.10 eingefügt. Die gepunkteten und durchgezogenen Verläufe ergeben sich jeweils für den Fall zweier Fragmente, die sich unter Einfluss der Coulomb-Kraft bewegen, aus der Beziehung 2.31. Beide Kurven unterscheiden sich dadurch, dass zur ihrer Berechnung jeweils eine der beiden vorgeschlagenen Temperaturabhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten vom hydratisierten Elektron, die in Abschnitt 2.7 vorgestellt wurden, gewählt wird. Während die durchgezogene Linie den Verlauf repräsentiert, der zu erwarten wäre, wenn das hydratisierte Elektron in seiner Bewegung der Selbstdiffusion von Wasser folgt, zeichnet der gepunktete Verlauf das Temperaturverhalten der Geschwindigkeitskonstante nach unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten von Schmidt et al. [98,99]. Aus den temperaturabhängigen Verläufen der experimentell bestimmten k_{exp} und der zu erwartenden diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstante k_{diff} lässt sich dann durch Gleichung 2.29 für jede Temperatur die aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstante k_{reak} bestimmen. Diese ist in Abbildung 2.10 als blaue Linie dargestellt. Abermals wird mit Hilfe von durchgezogenen und gepunkteten Linien (mit gleicher Bedeutung, wie oben festgelegt) zwischen den beiden Varianten in der Beschreibung des Diffusionkoeffizienten für das hydratisierte Elektron unterschieden.

Verfolgt man den Verlauf von k_{exp} mit k_{diff} , dann lässt sich für die durchgezogenen Linien feststellen, dass bei einer Temperatur von etwa 630 K die Geschwindigkeitskonstanten einander entsprechen. Der Noyes-Analyse folgend bedeutet dies, dass die Reaktion für diese Temperatur rein diffusionskontrolliert verläuft, d.h. es für die Reaktion keine Barriere mehr zu überwinden gilt. Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet die Temperaturen für die die Reaktion R 5 als diffusionskonrolliert angesehen werden kann. Auch wenn der gepunktete Verlauf der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstante ebenfalls andeutet, dass unter überkritischen

Abbildung 2.11: Zur Bestimmung der Energiebarrieren der Reaktion R 5 in H₂O und D₂O: Dargestellt ist die aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstante k_{reak} für die Reaktion R 5 in leichtem Wasser abhängig von $1/RT(-)$. Zusätzlich ist der temperaturabhängige Verlauf der Geschwindigkeitskonstante eingetragen (--), den Gleichung 2.33 mit einer Barriere von 14.7 kJ mol^{-1} vorschlägt. Die Darstellung wird ergänzt durch den entsprechenden Verlauf für schweres Wasser. Für Temperaturen zu denen bislang keine experimentellen Erkenntnisse vorliegen ($T > 473 \text{ K}$) ist der Abbildung eine Extrapolation beigefügt (...), basierend auf dem Verlauf nach 2.33 mit einer Barriere von 11.8 kJ mol^{-1} .



Bedingungen ($T = 660 \text{ K}$) die Reaktion als rein diffusioskontrolliert angesehen werden kann, erschließt sich ebenso aus der Abbildung, dass der Übergang zur reinen Diffusionskontrolle bei höheren Temperaturen zu vermuten ist. Dies bedeutet, dass die Wahl der Temperaturabhängig für die Diffusionskoeffizienten kritisch ist. Aus diesem Grund werden in Abschnitt 5.1.1 beide Varianten zur Analyse der transienten Absorption herangezogen.

Der rechte Teil der Abbildung 2.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion R 4 (siehe Seite 79), die von Elliot et al. [106] gemessen wurde. Die entsprechende Analyse für wechselwirkungsfreie Reaktionen über die Gleichung 2.29 lässt die Schlussfolgerung zu, dass auch für diesen Rekombinationskanal eine Barriere existiert. Im Gegensatz zu der Reaktion des Elektrons mit dem Hydroniumion reagiert das Elektron mit dem Radikal der Analyse folgend bei Zimmertemperatur rein diffusioskontrolliert. Auch hier ist dieser Bereich grau hinterlegt und die Abbildung 2.10 beinhaltet die Analyse für beide Formulierungen des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten des hydratisierten Elektrons (siehe Abschnitt 2.7).

Aus den aktivierungskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten lässt sich neben den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten v auch die quantitative Größe der zu überwindenden Energiebarriere für die jeweilige Reaktion folgern, wenn die Temperaturabhängigkeit von k_{reak} herangezogen wird. Dies soll hier kurz skizziert werden. Für bimolekulare Reaktionen kann ein Arrhenius-Ansatz gewählt werden [101]:

$$k_{\text{reak}} = M \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \tag{2.33}$$

Neben dem Vorfaktor M und der Gaskonstante R bestimmt sich k_{reak} durch die Energiebarriere E_A . Für die Reaktion R 5 liefert die Anpassung mit Gleichung 2.33 für Temperaturen unterhalb

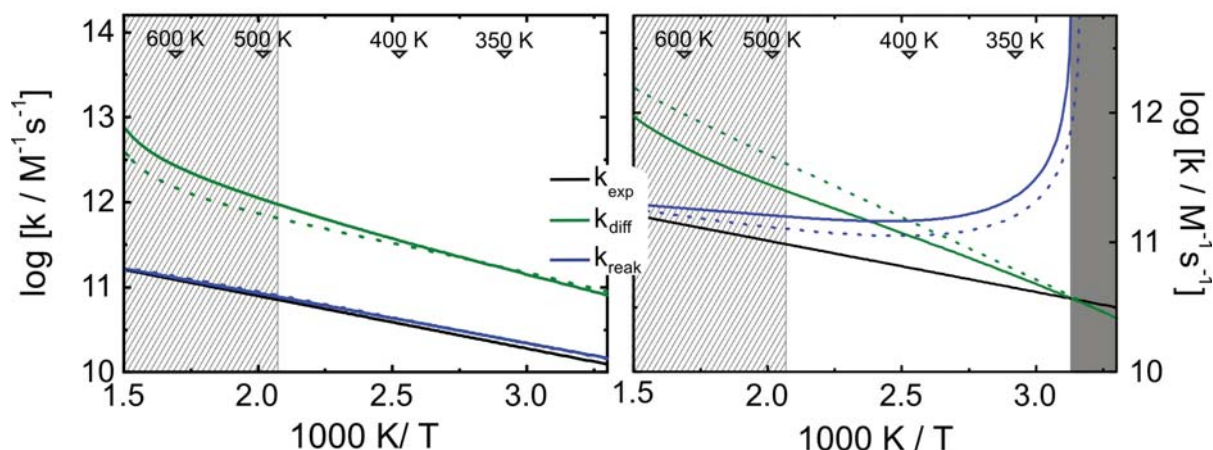


Abbildung 2.12.: Arrheniusdarstellung der experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (—) für die Reaktionen des hydratisierten Elektrons mit D_3O^+ (links) und $OD\cdot$ (rechts) in schwerem Wasser. Genau wie in leichtem Wasser, ergibt sich für aus den Geschwindigkeitskonstanten (—), die für die diffusionskontrollierte Reaktion zu erwarten wäre, und den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten die aktivierungskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten (—). Als gepunktete Linie sind - ihrer Farbe entsprechend - die jeweiligen Verläufe angegeben, die man erhält, wenn der Diffusionskoeffizient für das hydratisierte Elektron nach Schmidt et al. [98, 99] verwendet wird. Schraffiert hinterlegt ist der Temperaturbereich, der bislang experimentell nicht erfasst wurde und sich hier aus der Extrapolation des Verhalten unterhalb vom 473 K ermittelt.

von 423 K eine Barriere von 14.7 kJ mol^{-1} . Tabelle 2.6 fasst die Energiebarrieren aller an der geminalen Rekombination in Wasser beteiligten Reaktionen sowohl für schweres als auch für leichtes Wasser zusammen, wie sie aus der Literatur bekannt sind [101, 104, 105].

Die Besonderheit der Reaktion des Hydroniumions mit dem hydratisierten Elektron zeigt sich für Temperaturen größer als 423 K. Zur besseren Illustration dieser Besonderheit ist die ermittelte, aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstante k_{reak} noch einmal mit der durchgeführten Anpassung der Daten im "Tiefemperaturbereich" an Gleichung 2.33 in Abbildung 2.11 aufgetragen. Für die Abbildung wird dabei die theoretisch zu erwartende aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstante, die sich durch Gleichung 2.33 mit einer Energiebarriere von 14.7 kJ mol^{-1} beschreiben lässt, bis zu einer Temperatur von 660 K extrapoliert. Offensichtlich weichen die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für hohe Temperaturen ab von denen, die die Gleichung 2.33 vorschlägt. Ein solches Verhalten ist für die Reaktion des hydratisierten Elektrons mit D_3O^+ in schwerem Wasser bislang nicht dokumentiert. In diesem Zusammenhang ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die in [104] beschriebenen radiolytischen Experimente, auf deren Messergebnisse die vorgestellte Analyse basiert, bislang nur unterhalb einer Temperatur von 473 K durchgeführt wurden. Daher sind auch in Abbildung 2.11 die aktivierungskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten oberhalb der besagten Temperatur für schweres Wasser nur als gestrichelte Extrapolation eingefügt.

Einen Überblick über die von Stuart et al. [104] bestimmten Geschwindigkeitskonstanten in schwerem Wasser zeigt Abbildung 2.12 für beide relevanten Rekombinationskanäle in ihrer Temperaturabhängigkeit. Beide Teilgrafiken beinhalten - genau wie in leichtem Wasser - neben der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante auch die diffusionskontrollierte und die sich daraus ergebende aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstante. Es ist darauf zu achten, dass die Messungen von Stuart et al. sich auf Temperaturen unterhalb von 473 K beschränken. Im grau schraffierten Bereich ist die Extrapolation aus dem Temperaturverhalten unterhalb von 473 K, für die Stuart et al. Messergebnisse zur Verfügung stellen [104], gezeigt.

3. Experimentelle Methoden

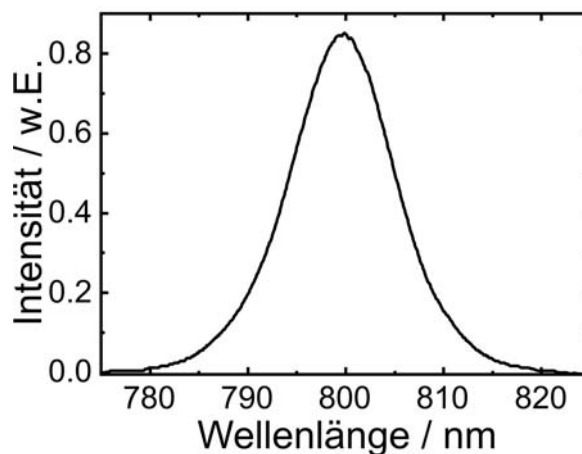
Zur experimentellen Beobachtung der geminalen Rekombinationsdynamik solvatisierter Elektronen hat sich die Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie bewährt [20]. Die Idee dieser Methode besteht darin, dass ein erster Puls (Pumpimpuls) eine temporäre Änderung in der Probe hinsichtlich ihres physikalischen Zustandes verursacht. Ein zweiter, zeitlich zum Pumpimpuls verzögerter Puls (Probepuls) erfasst beispielsweise eine Änderung der optischen Extinktion, die der Pumpimpuls hervorgerufen hat. Ein Messen dieser Absorptionsänderung zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls erlaubt es schließlich, physikalische Prozesse zeitlich zu verfolgen.

In dieser Arbeit werden als Probe leichtes und schweres Wasser verwendet, in denen der Pumpimpuls hydratisierte Elektronen erzeugt. Die Präsenz dieser hydratisierten Elektronen in den Lösungsmitteln H_2O und D_2O wird mit Hilfe des Probepulses nachgewiesen. Hierzu ist Licht mit unterschiedlichen Mittenwellenlängen erforderlich, für deren Erzeugung leistungsstarke Pulse zur Verfügung stehen müssen.

3.1. Pulserzeugung

Ein kommerzieller, modengekoppelter Titan:Saphir-Laser (Vitesse, Coherent) stellt s-polarisierte Pulse mit einer Leistung von ca. 250 mW bei einer Repetitionsfrequenz von 80 MHz zur Verfügung. Das Spektrum der Pulse ist dargestellt in Abbildung 3.1. Die Mittenwellenlänge der Pulse liegt bei etwa 800 nm. Um die für das Experiment notwendigen Pulsintensitäten zu erhalten, ist es erforderlich, die Pulse zu verstärken. Hierfür hat sich die Methode einer "chirped pulse amplification" (CPA) etabliert [107]. Abbildung 3.2 zeigt schematisch den hierzu eingesetzten Gesamtaufbau. Dazu müssen die vom Titan:Saphir-Laser zur Verfügung gestellten Pulse zunächst zeitlich gestreckt, anschließend verstärkt und schließlich wieder komprimiert werden. Die für die einzelnen Maßnahmen verwendeten Komponenten sind in Abbildung 3.2 durch farbige Umrahmungen gruppiert. Bevor die Pulse aus dem Titan:Saphir-Laser (Ti:Sa) in einen Strecker eintreten, passieren sie einen optischen Isolator. Dieser besteht aus zwei zueinander im Winkel von 45° stehenden Polarisatoren, zwischen denen ein Faraday-Rotator zu finden ist. Der Faraday-Rotator ist in der Lage, die Polarisation des Lichts zu rotieren, wobei die Richtung der Drehung von der Durchgangsrichtung des Lichtes durch den Faraday-Rotator

Abbildung 3.1: Spektrum des unverstärkten Laserpulses direkt hinter dem Ausgang des Vitesse, aufgenommen mit einem kommerziellen Laserspektrumanalysator (Spectrum Analyzer E 200, Rees Instruments Ltd.). Die Mittenwellenlänge liegt bei 800 nm und weitere spektrale Anteile des Laserpulses verteilen sich gleichmäßig und symmetrisch um diese Mittenwellenlänge.



abhängig ist. In Durchlassrichtung erfährt die Lichtpolarisation eine Drehung um 45° , so dass die Pulse ungehindert durch den zweiten Polarisator am Ausgang treten. In entgegengesetzter Richtung erfahren die Polarisierungen der Pulse eine weitere Drehung um 45° . Damit steht die Polarisation senkrecht zur Ausrichtung des Eingangspolarisators des optischen Isolators. So ist es unmöglich, dass rückläufige Pulse in den Ti:Sa-Laser zurückkehren und dessen Stabilität nachteilig beeinflussen. Die durch den Isolator eingeführte Polarisationsdrehung wird hinter dem Strecker mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte wieder rückgängig gemacht.

Im Strecker treffen die Pulse auf ein holographisches Gitter mit 1800 Linien pro Millimeter, das für die zeitliche Streckung notwendige Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) sorgt. Die Beugung am Gitter führt anschaulich zu unterschiedlichen Laufwegen der spektralen Komponenten des Pulses. Um die dabei eingeführte räumliche Aufweitung der Pulse durch die Winkeldispersion zu kompensieren, ist es erforderlich, dass die Pulse ein weiteres Mal an einem parallelen Gitter gebeugt werden. Der vorliegende Aufbau zeichnet sich durch eine gefaltete Geometrie des Streckers aus. Diese sieht es vor, dass die Pulse mit Hilfe von Spiegeln (P und $S_{800/0^\circ}$ in Abbildung 3.2) mehrfach auf dasselbe Gitter reflektiert werden. Eine Kompensation der räumlichen Aufspaltung kann daher nur realisiert werden, wenn die Pulse dem Weg in Abbildung 3.2 folgend das Gitter viermal passieren. Ohne weitere optische Elemente resultiert die Beugung an Gittern in einer negativen GVD [108]. Ziel ist es, zu einem späteren Zeitpunkt die eingeführte zeitliche Dehnung der Pulse in einem Kompressor wieder rückgängig zu machen. Deshalb ist es notwendig, dass sich die Vorzeichen der Gruppengeschwindigkeitsdispersionen von Strecker und Kompressor unterscheiden. Da im Kompressor höhere Leistungen auftreten und dementsprechend der Einsatz optischer Elemente eingeschränkt ist, wird der Strecker um weitere optische Komponenten ergänzt. Ein reflektierendes 1:1 Teleskop bestehend aus mit Gold beschichteten Hohl- und Planspiegel sorgt hier für eine positive Dispersion, sofern der Abstand des Gitters zum Hohlspiegel kleiner ist als dessen Brennweite [109]. Diese Form eines

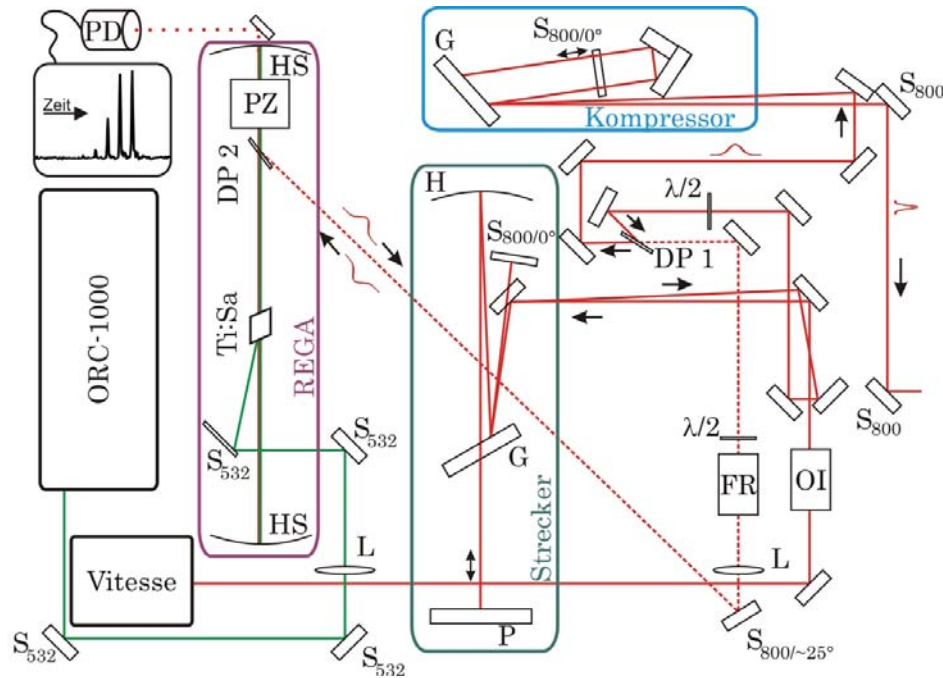


Abbildung 3.2.: Aufbau des CPA-Lasersystems: (—): Strahlengang für Pulse mit einer Wellenlänge von 532 nm, (—): Strahlengang für Pulse mit einer Wellenlänge von 800 nm, (---): Strahlengänge eingehender und ausgehender Pulse liegen übereinander, (↔): Weg wird leicht höhenversetzt zweimal durchlaufen (---): durch Hohlspiegel transmittiertes Licht, HS: dielektrischer Hohlspiegel ($R = 500$ mm), H: mit Gold beschichteter Hohlspiegel ($f = 760$ mm), P: mit Gold beschichteter Planspiegel, $S_{800/\sim 25^\circ}$: dielektrischer Spiegel für 800 nm und einem Einfallswinkel von 25° , S_{532} : dielektrischer Spiegel für 532 nm und einen Einfallswinkel von 45° , $S_{800/0^\circ}$: dielektrischer Spiegel für 800 nm und einen Einfallswinkel von 0° , alle anderen Spiegel: dielektrischer Spiegel für 800 nm und einen Einfallswinkel von 45° , PD: Photodiode, FR: Faradayrotator, OI: optischer Isolator, $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Platte, PZ: Pockelszelle, Ti:Sa: Titan-Saphirkristall, L: Linsen unterschiedlicher Brennweiten, DP 1 und DP 2: Dünnschichtpolarisator, G: Gitter. Die zur CPA-Verstärkung notwendigen drei Teilschritte (Strecker, REGA, Kompressor) sind eingerahmt.

Strecker ist in der Lage, Pulse um einen Faktor 1000 zeitlich zu verlängern [110]. Die Pulse verfügen daher über so geringe Spitzenintensitäten, dass Schäden und nichtlineare Prozesse im Ti:Sa-Kristall während des anschließenden Verstärkungsprozesses auszuschließen sind.

Zur Verstärkung der Pulse bietet sich ein regenerativer Verstärker (REGA) an. Dieser besteht aus einem Ti:Sa-Kristall, der mit einem ns-Pulslaser (ORC 1000, Clark) mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Wiederholungsfrequenz von 1 kHz optisch gepumpt wird. Die so hervorgerufene Besetzungsinversion erlaubt stimulierte Emission, die von den gestreckten Pulsen zur Verstärkung genutzt wird. Ein mehrfaches Durchlaufen des Kristalls wird ermöglicht, indem dieser innerhalb eines 1 m langen, durch zwei Hohlspiegel begrenzten, linearen Resonators eingesetzt wird.

Für das Ein- und Auskoppeln der Pulse in bzw. aus dem Resonator ist eine Kombination aus Pockelszelle und Dünnschichtpolarisator verantwortlich. Dünnschichtpolarisatoren transmittieren p-polarisiertes Licht, während s-polarisiertes Licht reflektiert wird. Das einfallende s-polarisierte Licht wird über den Dünnschichtpolarisator in den Oszillator eingekoppelt und tritt zunächst durch eine Pockelszelle (Medox). Dessen Wirkungsweise beruht auf dem elektrooptischen Effekt: In geeigneten Materialien kann durch ein an sie angelegtes elektrisches Feld ihr Brechungsindex verändert werden. In optisch einachsigen Kristallen wie KDP moduliert die Spannung sowohl ordentlichen wie außerordentlichen Brechungsindex. Damit lässt sich die Pockelszelle wie eine variable Phasenverzögerungs-Platte verwenden. Zunächst wirkt sie auf die eingekoppelten Pulse wie eine $\lambda/4$ -Platte, so dass die Pulse nach zweimaligem Durchlaufen der Pockelszelle in ihrer Polarisation um 90° gedreht sind. Dies erlaubt die Transmission durch den Dünnschichtpolarisator und sorgt für den Verbleib im Resonator. Pulse, die einen Umlauf durch den Resonator vollziehen, durchschreiten die Pockelszelle während ihres Aufenthalts im Resonator zweifach. Damit wären die Pulse erneut um 90° gedreht und würden bereits nach einem Resonatorumlauf wieder ausgekoppelt werden. Zum weiteren Verbleib im Resonator wird die Spannung an der Pockelszelle erhöht, um die Doppelbrechung des KDP-Kristalls so zu verändern, dass seine Wirkung auf die Lichtpolarisation einer $\lambda/2$ -Platte statt einer $\lambda/4$ -Platte entspricht. So wird die Polarisation des Lichts durch Variation der angelegten Spannung zweimal um 90° gedreht und die Pulse bleiben im Resonator, bis sie ausreichend verstärkt wurden.

Um den Verstärkungsprozess der Pulse zu verfolgen, steht Rest-Licht zur Verfügung, das durch den Hohlspiegel des Resonators transmittiert wird und deren Intensität mit einer Photodiode (PD) gemessen wird. In der linken oberen Ecke der Abbildung 3.2 wird die zeitliche Entwicklung des Verstärkungsprozesses für die letzten Umläufe im Resonator gezeigt. Mit zunehmender Aufenthaltsdauer im Resonator nimmt die Pulsintensität von Puls zu Puls zu. Insbesondere entnimmt man der in der Abbildung gezeigten Folge aus Pulsen, dass mit zunehmender Zeit der Verstärkungsprozess in Sättigung geht und sich die Intensität der Pulse nicht weiter erhöht. Die Pulse werden aus dem Resonator ausgekoppelt, indem die Spannung am KDP-Kristall weiter erhöht wird, der KDP-Kristall dadurch wieder als $\lambda/4$ -Platte (bzw. $\frac{3\lambda}{4}$ -Platte) wirkt und nach zweimaligem Durchlaufen durch die Pockelszelle das Licht seine Polarisation wieder um 90° dreht.

Die aus dem Oszillator ausgekoppelten s-polarisierten Pulse nehmen denselben Strahlengang wie die Einkoppelten. Um eingekoppelte und ausgekoppelte Pulse zu trennen, nutzt man die Eigenschaften eines Dünnschichtpolarisators zusammen mit einem Faradayrotator und einer $\lambda/2$ -Platte aus, die dem Strahlengang zwischen Strecker und REGA hinzugefügt werden. Für vom Strecker kommende Pulse heben sich die Drehung der Polarisation durch die $\lambda/2$ -Platte

und den Faraday-Rotator gegenseitig auf, während die in entgegengesetzter Richtung propagierenden Pulse jeweils eine Drehung um 45° in dieselbe Richtung erfahren. Die nun p-polarisierten Strahlen werden so durch den Dünnschichtpolarisator DP2 transmittiert und zum Kompressor geführt.

Der Kompressor zeichnet sich ebenfalls durch eine gefaltete Geometrie aus. Hier sorgt die Retroreflexion an einem 90° -Doppelspiegel dafür, dass ein holographisches Gitter mit 1800 Linien pro Millimeter mehrfach getroffen wird. Mit einem dielektrischen Spiegel, dessen Reflexion bei 800 nm unter senkrechtem Einfall maximal ist, ist es möglich, die Beugungseigenschaften des Gitters wie im Strecker viermal zu nutzen. Die durch den Strecker eingeführte positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion wird eliminiert, indem die Länge des Kompressors an die Länge des Streckers angepasst wird. Hierzu steht der 90° -Doppelspiegel auf einem Linearversteller, mit dem der Abstand zwischen Gitter und 90° -Doppelspiegel variiert werden kann. So verlassen Femtosekundenpulse den CPA-Aufbau, die eine Pulsenergie von $780 \mu\text{J}$ bei einer Repetitionsfrequenz von 1 kHz vorweisen. Dies entspricht einer Verstärkung der Pulsenergien von 10^5 .

3.2. Pump-Probe-Aufbau

Der folgende Abschnitt beschreibt die Präparation von Pump- und Probepulsen unterschiedlicher Wellenlänge und deren Einsatz im Pump-Probe-Experiment. Das Fundament zur Frequenzkonversion bildet die nichtlineare Optik. Die nichtlineare Optik umfasst unter anderem das Phänomen, dass ein nicht-zentrosymmetrischer Kristall in der Lage ist, einfallendes Licht mit einer bestimmten Wellenlänge umzuwandeln. Um eine dafür notwendige nichtlineare Polarisation im Kristall zu verursachen, sind hohe Lichtintensitäten erforderlich. Zudem bilden Energieerhaltung und Impulserhaltung den Rahmen für mögliche Wellenlängen, die erzeugt werden können. Für eine detaillierte Beschreibung der nichtlinearen Optik sei auf zahlreiche Literatur wie beispielsweise [111] verwiesen. Im Folgenden sind ausschließlich die zum Verständnis des experimentellen Aufbaus auftretenden nichtlinearen Prozesse phänomenologisch aufgelistet:

- Frequenzverdopplung (SHG): Das einfallende Licht mit der Frequenz ω_{ein} wird konvertiert in Licht mit der doppelten Frequenz ω_{aus} . Aus Gründen der Energieerhaltung gilt $2\omega_{ein} = \omega_{aus}$.

- Summenfrequenzerzeugung (SFG): Treffen zwei Lichtstrahlen mit den Frequenzen ω_{ein}^1 und ω_{ein}^2 auf den Kristall, kann aus dem nichtlinearen Kristall Licht austreten, das der Energieerhaltung folgend die Frequenz $\omega_{aus} = \omega_{ein}^1 + \omega_{ein}^2$ besitzt.
- optisch parametrische Verstärkung (OPA): Hier dient das eintretende Licht zur Verstärkung, eines ebenfalls im Kristall vorzufindenden, schwachen Signallichts. Neben dem Signallicht verlässt ebenfalls Licht den Kristall, das als Idlerlicht bezeichnet wird und der Bedingung $\omega_{ein} = \omega_{aus}^{idler} + \omega_{aus}^{signal}$ folgt.

Praktische Anwendung findet die Frequenzkonversion auch bei der Bestimmung von Pulsdauern. Dies soll kurz am Beispiel der Pulse demonstriert werden, die den CPA verlassen und die Grundlage zur Präparation von Pump- und Probepuls bilden.

Pulsdauer der verstärkten Pulse

Um die Pulsdauer zu quantifizieren, empfiehlt es sich, Autokorrelationsmessungen durchzuführen [108]. In einem Autokorrelator wird der Laserpuls, dessen Pulsdauer bestimmt werden soll, mit Hilfe eines Strahlteilers zunächst in zwei Pulse gleicher Intensität aufgespalten. Während der transmittierte Puls an einem Planspiegel, der an einem Schwinger montiert ist, zurück zum Strahlteiler reflektiert wird, wird der reflektierte Puls mittels 90°-Doppelspiegel leicht zur Seite versetzt zurück zum Strahlteiler geführt. Die Pulse setzen ihren Weg sowohl räumlich als auch zeitlich versetzt zueinander fort. Die zeitliche Verzögerung der Pulse zueinander ist abhängig von der Position des Schwingers.

Um die hinter dem Strahlteiler parallel zueinander laufenden Pulse wieder räumlich zu überlappen, durchschreiten sie als nächstes optisches Bauelement eine Linse, die beide Pulse nicht kollinear im Brennpunkt der Linse vereint. Fügt man im Überlappbereich der beiden Strahlen einen nichtlinearen Kristall (BBO Typ I), kann man hinter dem Kristall die Frequenzverdoppelte des Eingangslichtes beobachten. Die in Abhängigkeit von der zeitlichen Verzögerung τ detektierte Intensität der zweiten Harmonischen $G(\tau)$ verhält sich dann proportional zur Korrelationsfunktion zweiter Ordnung [108]:

$$G(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t)I_2(t + \tau)dt. \quad (3.1)$$

I_1 und I_2 bezeichnen die Intensitäten der autokorrelierten Pulse. Vorteil der gewählten nicht kollinearen Geometrie ist, dass das Licht der Frequenzverdoppelten hintergrundfrei gemessen

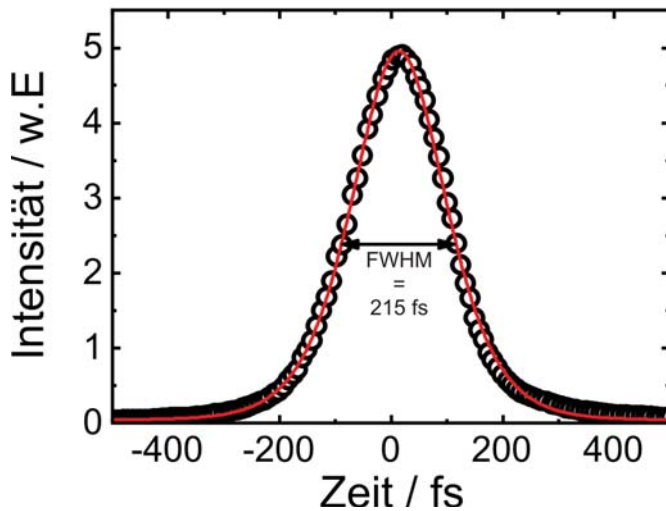


Abbildung 3.3: Autokorrelation eines Pulses nach Verstärkung und Kompression durch die "chirped pulse amplification". Dargestellt ist das hintergrundfrei gemessene Signal nach der Frequenzverdopplung im BBO-Kristall in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit, die zwischen den autokorrelierenden Teilpulsen liegt und durch die Position des Schwingers festgelegt wird. Die rote Kurve entspricht einer Anpassung mit einem sech^2 -Verlauf.

werden kann. Abbildung 3.3 zeigt ein typisches Ergebnis einer solchen Autokorrelationsmessung für Pulse aus dem CPA. Aufgetragen ist die gemessene Intensität des frequenzverdoppelten Lichts in Abhängigkeit von der zeitlichen Verzögerung, die der jeweiligen Position des Schwingers zugeordnet wird. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Anpassung an die Funktion $G(\tau) = L \text{sech}^2\left(\frac{\tau}{\tau_p}\right)$, wobei L und τ_p Parameter für die Anpassung sind. Zur Charakterisierung der Autokorrelation wird die Zeitspanne angegeben, die zwischen den Zeitpunkten liegt, für die die Autokorrelation die Hälfte ihres Maximalwertes annimmt. Diese Zeitspanne ist als Halbwertsbreite (FWHM) bekannt und beträgt für die in Abbildung 3.3 gezeigte Autokorrelation 215 fs. Da die Autokorrelation von der Pulsform beeinflusst wird, muss der FWHM-Wert durch 1.55 geteilt werden [108], so dass sich für die Pulsdauer ein Wert von etwa 140 fs ergibt.

Erzeugung der Pumppulse

Das Licht, das durch den CPA-Prozess verstärkt wurde und dessen Pulsdauer im vorangegangenen Abschnitt bestimmt wurde, besitzt die zur Frequenzkonversion notwendige Voraussetzung einer hohen Intensität⁶. Am Ausgang des CPAs teilt ein 50/50-Strahlteiler dieses Licht in zwei Anteile gleicher Intensität. Damit wird dafür gesorgt, dass der Erzeugung von Pump- und Probelicht die gleiche Energie zur Verfügung gestellt wird. Es ist Aufgabe des für die Pumppulse verantwortlichen Teils des Experiments, aus dem Licht mit der Wellenlänge 800 nm, Pulse zu erzeugen, die eine Wellenlänge von 266 nm bzw. 400 nm besitzen. Zur Lösung dieser Aufgabe

⁶Als Pulse mit hoher Intensität werden in Zusammenhang mit der nichtlinearen Optik solche bezeichnet, deren elektrisches Feld vergleichbar ist mit dem elektrischen Feld der interatomaren elektrischen Felder, typischerweise also 10^8 V/m [112].

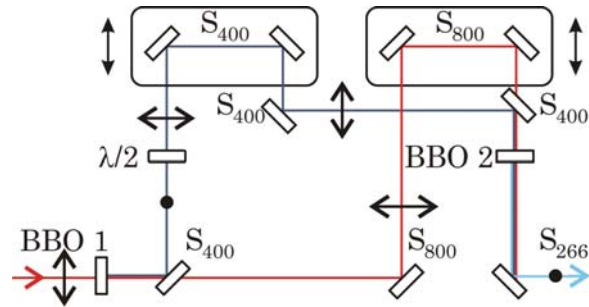


Abbildung 3.4.: Aufbau zur Erzeugung von fs-Pulsen mit einer Wellenlänge von 266 nm; S_{400} : hochreflektierender dielektrischer Spiegel für Pulse mit einer Wellenlänge von 400 nm, hochtransmissiv für Pulse mit einer Wellenlänge von 800 nm; S_{800} : hochreflektierender dielektrischer Spiegel für Pulse mit einer Wellenlänge von 800 nm; $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Platte; BBO 1: β -BaB₂O₄-Kristall mit einer Dicke von 1 mm; BBO 2: β -BaB₂O₄-Kristall mit einer Dicke von 0.4 mm und einem Winkel von 44.4° zwischen Kristallachse und optischer Achse. Für Punkte steht die Polarisation senkrecht zur Zeichenebene, während sie als Pfeil dargestellt ist, wenn die Lichtpolarisation parallel zur Zeichenebene liegt.

werden die erwähnten Effekte aus der nichtlinearen Optik zur Frequenzkonversion genutzt. Pumppulse, die eine der beiden zuletzt genannten Wellenlängen vorweisen, werden dann zur Erzeugung hydratisierter Elektronen verwendet.

Für das Generieren von Pulsen mit einer Wellenlänge von 266 nm wurde ein Frequenzmischungsprozess gewählt, der in der Literatur auch als Erzeugung der dritten Harmonischen (THG) bekannt ist [113]. Diese Prozedur setzt sich aus einer Frequenzverdopplung und einer sich anschließenden Summenfrequenzerzeugung zusammen. Abbildung 3.4 zeigt den für die Produktion des geforderten UV-Lichts mit der Wellenlänge von 266 nm verantwortlichen Aufbau. Die Frequenzkonversion zur Bildung der dritten Harmonischen findet als Summenfrequenzerzeugung aus Pulsen, deren Wellenlängen 400 nm und 800 nm sind, in einem β -BaB₂O₄-Kristall (BBO 2) statt. Der verwendete nichtlineare Kristall (Länge: 5 mm, Schnittwinkel: 44.3°, Typ I) ist so gefertigt, dass die Effizienz des Konvertierungsprozesses maximal ist, wenn die Polarisationen der miteinander gemischten Pulse beim Auftreffen auf den Kristall parallel zueinander liegen. Das aus dem Konvertierungsprozess erhaltene Licht hinter dem BBO-Kristall besitzt dann eine Polarisation, die senkrecht zu der des einfallenden Lichts steht. In diesem Zusammenhang wird auch von einer Summenfrequenzerzeugung des Typs I gesprochen. Um zu verdeutlichen, wie die Polarisationen der einzelnen Lichtstrahlen orientiert sind, sind diese in Abbildung 3.4 durch Pfeile und Punkte gekennzeichnet. Um diese Vorbedingung zu erfüllen, wird der Teil des Lichts aus dem CPA, der der Erzeugung der Pumppulse dienen soll, vorab in einem BBO-Kristall (BBO 1, Schnittwinkel: 29.2°) der Länge 1 mm frequenzverdoppelt [113]. Den Kristall verlassen dann die Fundamentale und die zweite Harmonische mit senkrecht zueinander stehenden Polarisationen. Um für die Parallelität der Polarisation zu sorgen, ist es notwendig, konvertierte und nicht konvertierte Anteile des

Lichts hinter dem BBO Kristall (BBO 1) voneinander zu isolieren. Für eine solche Trennung sorgt ein dielektrischer Spiegel, der einerseits Licht mit der Wellenlänge von 400 nm reflektiert und andererseits jedoch jenes mit einer Wellenlänge von 800 nm transmittieren lässt. Dem Strahlengang des frequenzverdoppelten Lichts, wird schließlich eine $\lambda/2$ -Platte hinzugefügt, die die Polarisation des Lichts dreht. Präpariert man die Pulse in beschriebener Weise für die Summenfrequenzerzeugung, bleibt nur noch darauf zu achten, dass diese Pulse räumlich und zeitlich im Kristall BBO 2 überlagern. Der Abbildung 3.4 ist zu entnehmen, dass ein Linearverstärker dafür sorgt, dass die Länge der Laufwege der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen angeglichen werden kann. Überbrücken die Pulse der beiden unterschiedlichen Wellenlängen exakt die gleiche Streckenlänge, werden sie zeitgleich im Kristall eintreffen. Damit ist der zeitliche Überlapp sichergestellt.

Neben Polarisation, räumlicher und zeitlicher Überlagerung beeinflusst auch die Dicke des Kristalls BBO 2 die Konversionseffizienz des SFG-Prozesses. Infolge der Abhängigkeit des Brechungsindex des BBO-Kristalls von der Wellenlänge des Lichts, laufen erzeugte und erzeugende Pulse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch den Kristall. Für die Frequenzverdopplung im BBO-Kristall variieren die Brechungsindizes um etwa 0.05 [113], wodurch sich die verschiedenen Geschwindigkeiten der Pulse in einem 1 mm langen Kristall nicht bemerkbar machen. Da für abnehmende Wellenlängen der Brechungsindex unterhalb von 400 nm stark zunimmt⁷, sind die Brechungsindexdifferenzen zwischen den beteiligten Pulszügen bei der Summenfrequenzerzeugung so groß, dass die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen ihnen nicht vernachlässigt werden können. Eine Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung GVM führt dazu, dass die beiden Pulse nach einer bestimmten Distanz im Kristall nicht mehr zeitlich überlagern. Daher wählt man die Dicke des Kristalls so, dass sie geringer ist als eine quasistatische Wechselwirkungslänge l_{GVM} :

$$l_{GVM} = \frac{\tau}{GVM}. \quad (3.2)$$

Dabei ist τ die Pulsdauer, die auf Seite 47 zu 140 fs bestimmt wurde. Die Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung von $GVM = 362$ fs/mm lässt sich ermitteln aus den Brechungsindizes für ordentlich polarisiertes Licht anhand der Sellmayer-Gleichung [108], deren Parameter für einen BBO-Kristall in der Arbeit von Kato [114] zu finden sind. Unter Verwendung dieser Werte erhält man eine quasistatische Wechselwirkungslänge von etwa 0.42 mm. Der Kristall, der im vorliegenden Aufbau zur Summenfrequenzerzeugung benutzt wird, besitzt eine Dicke von 0.4 mm. Mit dem beschriebenen Verfahren zur Erzeugung der dritten Harmonischen lassen sich mittlere Leistungen bis zu 55 mW für das konvertierte Licht mit der Wellenlänge von 266 nm erreichen. Bezogen auf die mittlere Pulsleistung vor ihrer Konvertierung, die vor

⁷Die Brechungsindexänderung für außerordentliches Licht zwischen 300 nm und 400 nm beträgt etwa 0.1, während sich die Änderung zwischen 400 nm und 500 nm auf 0.01 beläuft [113].

dem Kristall BBO 1 rund 350 mW beträgt, entspricht dies einer Gesamtkonversionseffizienz von etwa 15.7 %. Die Gesamtkonversionseffizienz bezieht sich dabei auf den gesamten THG-Prozess, der Frequenzverdopplung und Summenfrequenzerzeugung umfasst.

Wenn im Rahmen dieser Arbeit hydratisierte Elektronen mit Pulsen der Wellenlänge 266 nm erzeugt wurden, betrug die gemessene Pulsenergie der Pumpulse 20 μJ . Dabei wurde bewusst nicht die maximale mittlere Leistung der UV-Pulse von 55 mW verwendet, um eine irreversible Veränderung des Fenstermaterials [115] genauso zu vermeiden, wie eine von Long et al. beobachtete veränderte geminale Rekombination bei Anregung mit hohen Pumpintensitäten [116].

Eine Möglichkeit, die Pumpulsleistung kontinuierlich zu variieren, ist durch die $\lambda/2$ -Platte im Aufbau zur Erzeugung der dritten Harmonischen gegeben. Ihre ursprüngliche Aufgabe ist es, für die Parallelität der Lichtpolarisationen zu sorgen, wenn die Pulse im Kristall BBO 2 zur Summenfrequenzerzeugung überlagert werden. Durch Rotation der $\lambda/2$ -Platte, kann die lineare Polarisation der Pulse um einen beliebigen Winkel gedreht werden. Zur Konversion im Kristall (BBO 2) steht dann in der Regel nur die Komponente der Polarisation zur Verfügung, die parallel liegt zu dem 800 nm-Licht, mit dem es für den SFG-Prozess überlagert wird. Mit der Abnahme der parallelen Komponente, die zur Konversion beiträgt, sinkt auch die Effizienz des SFG-Prozesses und damit auch die Pulsenergie der erzeugten Pulse, die eine Wellenlänge von 266 nm besitzen. Durch das Drehen der $\lambda/2$ -Platte lässt sich demnach die Pumpulsleistung regulieren.

Wie bereits erwähnt, sollen zur Anregung alternativ Pulse mit einer Wellenlänge von 400 nm zur Verfügung stehen. Im Gegensatz zu dem umfangreicheren Aufbau zur Erzeugung der Pumpulse mit der Wellenlänge $\lambda = 266$ nm, genügt es hier, die Pulse einer Frequenzverdopplung in einem BBO-Kristall (BBO 3) zu unterziehen⁸. Der 1 mm dicke BBO-Kristall stellt Pumpulse mit der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm zur Verfügung, deren Leistung bis zu 150 mW betragen kann. Dies entspricht einer Konversionseffizienz von etwa 38 %. Die Pulsenergien für die Erzeugung mit Pulsen der Wellenlänge 400 nm waren unterschiedlich und sind im Einzelnen mit den Ergebnissen angegeben. Die Variation der Pulsleistung kann für diese Wellenlänge ebenfalls mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte vorgenommen werden. Sie wird vor den frequenzverdoppelnden Kristall BBO 3 positioniert. Das Drehen der Polarisation durch die Rotation der $\lambda/2$ -Platte, reduziert auch hier die Konversionseffizienz und erlaubt so ein kontinuierliches Durchstimmen der Pulsleistung. Beide möglichen Pumpanregungsformen finden sich auch in Abbildung 3.5 wieder, die den gesamten verwendeten Aufbau schematisch zusammenfasst.

⁸Statt aus dem Aufbau zur THG-Erzeugung nur den BBO-Kristall (BBO 2) zu entfernen, wird in einem separaten Laufweg die Frequenzverdoppelte erzeugt, da damit die Zahl der optischen Elemente reduziert wird und sich deshalb höhere Intensitäten vor der Messzelle erzielen lassen.

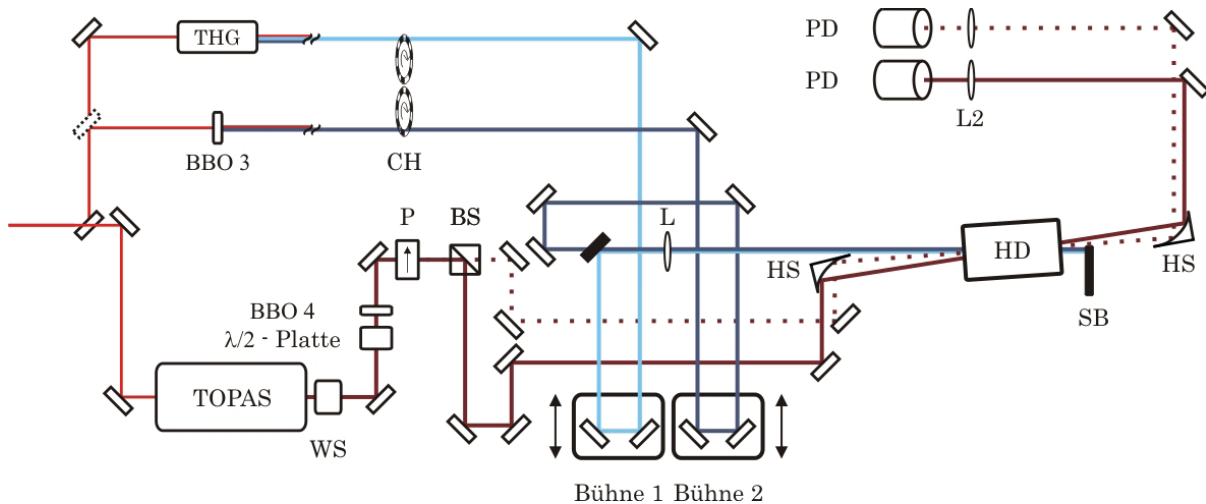


Abbildung 3.5.: Experimenteller Aufbau: Strahlengänge für Pulse mit den Mittenwellenlängen 266 nm (—); 400 nm (—) und 800 nm (—). Die Wellenlängen des Probepulses (—) bzw. des Referenzpulses (···) werden mit Hilfe von TOPAS und BBO 4-Kristall an die jeweilige Anforderung des Experimentes angepasst. BS: Strahlteilerwürfel; P: Polarisator; HD: Hochdruckzelle; HS: Hohlspiegel; BBO 3 und 4: BBO-Kristalle zur Frequenzverdopplung; CH: Chopper; PD: Photodiode; THG: Summenfrequenzzeugung; L: Linse ($f = 400$ mm); L2: Linse ($f = 50$ mm). Alle verwendeten Spiegel (↻) sind auf das auftreffende Licht abgestimmt, d.h. entweder hochreflektierende dielektrische Spiegel für Pulse mit der Wellenlänge 266, 400 oder 800 nm oder Silberspiegel für das Licht der Probepulse hinter dem TOPAS. Der Wechsel von Anregung mit Pulsen der Wellenlänge 266 nm zu der mit einer Wellenlänge von 400 nm vollzieht sich folgendermaßen: Der Spiegel (↻) wird dem Experiment zugeführt, während der Spiegel (↻) dem experimentellen Aufbau entnommen wird.

Erzeugung der Probepulse

Zur Erzeugung der Probepulse steht ein kommerzieller, optisch parametrischer Verstärker (TOPAS, Light Conversion INC.) zur Verfügung, der in vier Stufen Superfluoreszenzlicht verstärkt [117]. Superfluoreszenz bezeichnet die breitbandige Emission von Licht als Resultat kohärenter Abstrahlung von Dipolen, die in einer festen Phasenbeziehung zueinander schwingen. Ein solcher Effekt tritt beispielsweise in einem BBO-Kristall (Schnittwinkel: 30°) auf, der sich im TOPAS befindet. Voraussetzung für das Auftreten des Phänomens ist, dass die auf den Kristall eingestrahlten Pulse eine Schwellenintensität überschreiten. Dazu wird ein Teil des in den TOPAS geleiteten Lichts genutzt.

Nachdem ein Puls im BBO-Kristall die Superfluoreszenz erzeugt hat, wird das generierte Signal breitbandig verstärkt, indem es zwei weitere Male den nichtlinearen Kristall passiert. Nach dieser Vorverstärkungsstufe wird mit Hilfe eines Gitters ein schmalbandiger Frequenzbereich des breitbandigen und nun vorverstärkten Lichts ausgewählt. Dieser Anteil wird in zwei weiteren Verstärkungsstufen optisch parametrisch verstärkt, indem er mit einem Lichtanteil überlagert wird, der nicht zur Bildung der Superfluoreszenz genutzt wurde (ca. 90 % der in den TOPAS

eintretenden Lichtleistung). Der optische Verstärkungsprozess findet im selben BBO-Kristall im TOPAS statt, in dem sich bereits die vorangegangene Vorverstärkung ereignet hat.

Den TOPAS verlassen ein Signal- und ein Idlerpuls als Resultat der optisch parametrischen Verstärkung. Während der vertikal polarisierte Signalpuls zwischen 1200 nm und 1600 nm durchgestimmt werden kann, kann die Wellenlänge des dazu senkrecht polarisierten Idlerpulses zwischen 1600 nm und 2400 nm liegen. Abhängig von der gewünschten Wellenlängenkombination von Signal- und Idlerpuls verfügt der TOPAS über eine Konversionseffizienz zwischen 17 und 25 % in Bezug auf das Licht, das in den TOPAS geführt wurde.

Die austretenden Signal- und Idlerpulse verlaufen senkrecht zueinander polarisiert und kollinear. Letzteres macht es notwendig, Signal und Idler mit einem breitbandigen dielektrischen Spiegel voneinander zu trennen. Um während der Durchführung des Experiments flexibel zwischen Signal und Idler wechseln zu können, werden die Pulse nach kurzen getrennten Strahlwegen wieder zusammengeführt. Je nachdem, welcher Puls für das weitere Experiment benötigt wird, wird der jeweils andere Pulsweg blockiert. In der den Aufbau zusammenfassenden Abbildung 3.5 ist dieses Eingreifen als Wellenlängenselektor WS dargestellt. Damit Signal- und Idlerlicht dieselbe Polarisation haben, befindet sich hinter dem Wellenlängenselektor WS eine durchstimmbare $\lambda/2$ -Platte. Ist dieses optische Bauelement an die Wellenlänge des verwendeten Lichts angepasst, lässt sich durch deren mechanische Rotation dessen Polarisation um 90° drehen. Für das Signallicht wird die $\lambda/2$ -Platte so eingestellt, dass die Polarisation nach dem Verlassen der $\lambda/2$ -Platte unverändert bleibt. Damit wird sichergestellt, dass Signal- und Idlerpulse dieselben optischen Elemente durchschreiten.

Um den durch den TOPAS vorgegebenen Wellenlängenbereich der Probepulse auf den sichtbaren Spektralbereich auszudehnen, ist dem Experiment ein weiterer 1 mm dicker BBO-Kristall (BBO 4, Abb. 3.5, Schnittwinkel: 32° , Typ I) beigelegt. Indem entweder Signal- oder Idlerpulse mit diesem Kristall frequenzverdoppelt werden, erweitert sich das Spektrum an möglichen Wellenlängen (für den Probepulse) auf einen Bereich von 600 nm bis zu 1200 nm. Fundamentale und zweite Harmonische verlassen den Kristall mit senkrecht zueinander stehenden Polarisationen. Nichtkonvertierte Anteile können daher mit Hilfe eines Polarisators aus dem Strahlengang der Frequenzverdoppelten entfernt werden, indem sie nur die Komponente des Lichts transmittieren lassen, die parallel zu einer Vorzugsrichtung liegen. So ist man im Stande, Pulse mit unterschiedlichen Wellenlängen anhand ihrer senkrecht zueinander stehenden Polarisation voneinander zu trennen. Daher kann mit Hilfe des Polarisators sichergestellt werden, dass ausschließlich frequenzverdoppeltes Licht als Probepuls verwendet wird und nicht eine Kombination aus Fundamentalen und zweiter Harmonischen.

Pump-Probe-Experiment

In diesem Experiment wird eine Größe gemessen, die als optische Dichte OD bezeichnet wird. Sie setzt sich zusammen aus den experimentell erfassbaren Lichtintensitäten I_0 und $I(t, \lambda)$, die man vor bzw. nach Durchschreiten der Messlösung beobachtet:

$$OD(t, \lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(t, \lambda)}. \quad (3.3)$$

Aufgabe des vorliegenden Experiments ist es, zum Zeitpunkt t die Änderung der optischen Dichte der Messlösung aufzunehmen, die durch einen Pumpuls induziert wurde. Die Ankunft des Pumpulses in der zu untersuchenden Substanz legt dabei den zeitlichen Nullpunkt $t = 0$ fest.

Wie aus Abbildung 3.5 zu entnehmen ist, passieren die erzeugten Pulse auf der Seite des Pumplichts zunächst eine rotierende Lochscheibe (Chopper), die jeden zweiten Puls abblockt. Dies gestattet ein direktes Bestimmen der pumpuls-induzierten Änderung der optischen Dichte ΔOD (auch differentiell optische Dichte genannt.). Dazu werden unmittelbar aufeinander folgend, paarweise die optischen Dichten OD_{mP} und OD_{oP} aufgenommen, die man mit und ohne Anregung der Messlösung durch einen Pumpuls beobachtet. Setzt man voraus, dass die durch den Pumpuls induzierte Änderung abgeschlossen ist, gilt [118]:

$$\Delta OD(\lambda, t) = OD_{mP} - OD_{oP} = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I_{mP}(t, \lambda)} - \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I_{oP}(\lambda)} \quad (3.4)$$

$$= \log_{10} \left(\frac{I_{oP}(\lambda)}{I_{mP}(t, \lambda)} \right). \quad (3.5)$$

Um die differentielle optischen Dichte zu messen, müssen also die Intensitäten $I_{mP}(t, \lambda)$ und $I_{oP}(\lambda)$ hinter der Probe aufgenommen werden. Der Vorteil der Verwendung eines Choppers liegt darin, dass die Messdaten während ihrer Aufnahme nur geringfügig beeinflusst werden von Leistungsschwankungen, die während der gesamten Durchführung des Experiments auftreten können. Hinter dem Chopper wird der Pumpuls über einen motorgesteuerten Linearverstärker (M-415.DG bzw. M-410.DG, PI) geführt, wie es Abbildung 3.5 zeigt. Aufgabe des Linearverstärkers ist es, die zurückgelegte Wegstrecke des Pumpulses bis zur Probe zu variieren und damit die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls in der Messlösung festzulegen.

In dieser Arbeit werden die Schrittweiten des Linearverstärkers so gewählt, dass der Abstand zwischen zwei Linearverstärkerpositionen entweder einer zeitlichen Verzögerung von 0.1 ps oder 12 ps entspricht.

Bevor Pump- und Probepuls räumlich in einer Messzelle (siehe Abbildung 3.5) überlagert werden, wird das Pumplicht mit einer Quarzlinse ($f = 400 \text{ mm}$) fokussiert. Dabei liegt der Fokus rund 2 cm hinter der Zelle, um Schäden zu vermeiden, die durch zu hohe Pulsintensitäten hervorgerufen werden. Hinter der Probe trifft der Pumpimpuls auf einen Strahlblocker. Zusätzlich werden die Detektoren mit Glasfiltern (SCHOTT; GG 450, GG 420 und GG 400 bzw. WG 295 abhängig von der Wellenlänge des Pumpimpulses) vor Streulicht der Pumpimpulse geschützt. Der Wechsel zwischen den zwei für das Experiment zur Verfügung stehenden Pumpimpulswellenlängen, erfolgt einfach durch das Hinzufügen bzw. Entfernen zweier Spiegel. Eine konkrete Beschreibung dieses Spiegelwechsels ist in der Bildunterschrift zu Abbildung 3.5 zu finden.

Auf der Seite des Probelichts werden die Pulse zunächst in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität aufgespalten. Für Probewellenlängen bis hin zu $1 \text{ }\mu\text{m}$ sorgt ein Strahlteilerwürfel dafür, dass zwei gleichförmige Pulse dem folgenden experimentellen Aufbau zur Verfügung gestellt werden. Die Wellenlänge von $1 \text{ }\mu\text{m}$ bildet hierbei eine Grenze, oberhalb derer der Strahlteilerwürfel das Aufteilen zu gleichen Teilen nicht mehr sicherstellen kann. Daher wird dieser durch einen breitbandigen dielektrischen Strahlteiler ersetzt, sobald die Probewellenlänge die genannte Grenze überschreitet. Das hier beschriebene Aufteilen des Probelichts verfolgt den Zweck, neben dem Probepuls einen dazugehörigen Referenzpuls zur Verfügung zu stellen.

Der Referenzpuls durchschreitet die Probe zeitlich vor Pump- und Probepuls, indem er eine wenige Zentimeter kürzere Strecke als die beiden Erwähnten zurücklegt. Die Verwendung des Referenzpulses ermöglicht es dann, den Einfluss von Puls-zu-Puls-Schwankungen auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu minimieren. Zur Verbesserung der Messergebnisse in diesem Sinne werden die jeweiligen Intensitäten des Probepulses mit der Intensität des Referenzpulses skaliert. Für die paarweise zu einem Pumpimpuls aufgenommenen Intensitäten $I_{\text{OP}}(\lambda)$ und $I_{\text{mP}}(\lambda, t)$ gilt⁹:

$$\Delta OD(\lambda, t) = \log_{10} \left(\frac{I_{\text{OP}}(\lambda)}{I_{\text{OP}}^{\text{ref}}(\lambda)} \frac{I_{\text{mP}}(\lambda, t)}{I_{\text{mP}}^{\text{ref}}(\lambda)} \right). \quad (3.6)$$

Um das Probelicht hinter der Probe messen zu können, ist es notwendig, dass die verwendeten Detektoren in ihrer spektralen Sensitivität an die Wellenlänge des Probepulses angepasst sind. Für Pulse, deren Wellenlänge kleiner ist als $1 \text{ }\mu\text{m}$, werden Silizium-Photodioden (S1336-8BQ, Hamamatsu) zur Detektion benutzt. Die Dioden befinden sich zusammen mit einer Integralelektronik in einem gemeinsamen Gehäuse. Die Integralelektronik sorgt dafür, dass über ein festgelegtes Zeitintervall der durch den Probepuls induzierte Spannungsabfall an der Diode integriert wird. Das Ergebnis dieser Integration ist proportional zu der auf den Detektor treffenden Lichtintensität. Eine der Lichtintensität proportionale Ausgangsspannung des Integrators wird dann einem AD-Wandler (Data Translation GmbH, Typ: DT3016) zur Verfügung gestellt.

⁹Im Sinne eines Zweistrahlenspektrometers entspricht hier die Intensität des Referenzpulses I^{ref} der Intensität I_0 aus dem Lambert-Beerschen Gesetz: $OD = \log_{10} I/I_0$

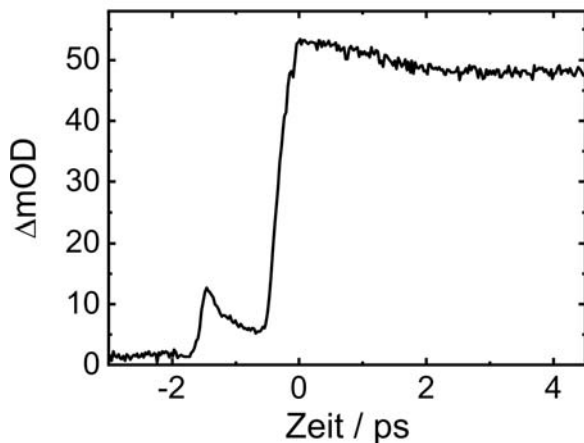


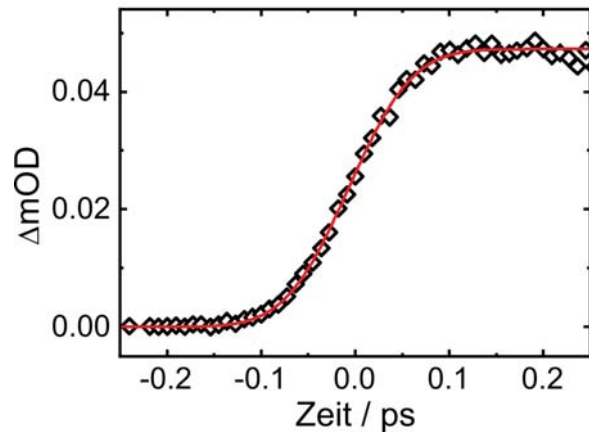
Abbildung 3.6: Änderungen der optischen Dichte für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls. Mit den Pumpimpulsen ($\lambda = 266$ nm) werden solvatisierte Elektronen in flüssigem Ammoniak erzeugt, deren Existenz im Ammoniak durch die Absorption der Probepulse nachgewiesen wird. Das Ammoniak ist unter Sättigungsdruck in eine Quarzszelle eingeschlossen. Die Wände dieser Quarzszelle sind verantwortlich für den ersten Anstieg, den die Auftragung der Änderung der optischen Dichte gegen die Zeit, d.h. ihre Transiente, zeigt.

Hat das Probelicht eine Wellenlänge, die größer ist als $1 \mu\text{m}$, werden ungekühlte Bleisulfid (PbS)-Photowiderstände zur Intensitätsmessung genutzt. Statt der oben genannten Integrationselektronik werden die exponentiell abfallenden Spannungssignale über eine "sample and hold"-Elektronik für das Auslesen durch die Messkarte verarbeitet. Diese Technik sieht es vor, dass immer zum selben Zeitpunkt, nachdem der Probepuls den Detektor erreicht, der Spannungswert am Ausgang des Photowiderstands aufgenommen und am Ausgang der "sample and hold"-Elektronik für das Auslesen durch den A/D-Wandler festgehalten wird. Die digitalisierten Spannungswerte sind proportional zu den Intensitäten der Pulse, die auf die Detektoren treffen, und werden an einen Computer weitergeleitet. Der Computer berechnet dann gemäß Gleichung 3.6 die differentielle optische Dichte, indem er die beobachteten Spannungswerte an der Probe- und Referenzdiode als Maß für deren Intensität nutzt. Für die Bestimmung der differentiellen optischen Dichte ist es laut Gleichung 3.6 dabei erforderlich, die Intensitäten zu kennen, die einmal mit und einmal ohne Pumpimpuls aufgenommen wurden. Für jede Position des Linearverstellers wiederholt sich diese Vorgehensweise zur Bestimmung von ΔOD 400 mal. Anschließend wird der Mittelwert aus diesen 400 Einzelergebnissen gebildet, das Resultat der Mittelung wird der Position des Linearverstellers zugeordnet und der Linearversteller nimmt eine neue Position ein.

Abbildung 3.6 zeigt repräsentativ, wie ein Ergebnis des vorgestellten Pump-Probe-Experiments aussieht. Bei der untersuchten Probe handelt es sich um flüssiges Ammoniak in einer Quarzszelle. Dargestellt ist die Änderung der optischen Dichte zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls. Eine solche Darstellung wird als Transiente oder als transiente Absorption bzw. transientes Ausbleichen bezeichnet.

Zur weiteren Charakterisierung des verwendeten Pump-Probe-Experiments soll noch die zeitliche Auflösung des Experiments abgeschätzt werden. Dazu wird als Probe ein 1 mm dicker Siliziumkristall verwendet, von dem angenommen wird, dass seine Antwort auf einen Pumpimpuls mit einer Wellenlänge von 266 nm eine instantane Änderung der optischen Dichte ist. Das

Abbildung 3.7: Experimentelle Bestimmung der Zeitaufösung des Pump-Probe-Experimentes. Dargestellt ist die Änderung der optischen Dichte in einem 1 mm dicken Siliziumkristall als Resultat eines Pumpulses mit einer Wellenlänge von 266 nm. Als Probelicht wurden Pulse mit einer Wellenlänge von 1400 nm gewählt. Die rote Linie entspricht der Anpassung der Messdaten an die Funktion 3.7.



Resultat des Pump-Probe-Experiments sollte sich dann durch eine Faltung einer Stufenfunktion mit einem Gausspuls beschreiben lassen. Das Faltungsintegral ist analytisch lösbar und lautet [119, 120]:

$$u(t) = 0.5 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{2 \sqrt{\ln 2} (t - t_0)}{\Delta t} \right) \right]. \quad (3.7)$$

Dabei ist t_0 ein effektive Zeitnullpunkt. Die Größe Δt kann als das zeitliche Auflösungsvermögen des Experiments verstanden werden. Abbildung 3.7 zeigt die beobachtete transiente Absorption, die mit Probepulsen der Wellenlänge 1400 nm gemessen wurde. Zusätzlich ist in die Abbildung die Anpassung der Gleichung 3.7 an die beobachtete differentielle optische Dichte dargestellt. Diese Anpassung liefert eine zeitliche Auflösung von $\Delta t = 127$ fs. Da die zu untersuchenden geminalen Rekombinationsprozesse auf einer Zeitskala mehrerer hundert Pikosekunden erfolgen, stellt der experimentelle Aufbau die notwendige zeitliche Auflösung zur Verfügung.

Der Aufbau des vorliegenden Experiments bewirkt, dass sich die Strahldurchmesser von Pump- und Probepuls unterscheiden. Ein solcher Aufbau gewährleistet, dass die beiden Pulse für alle Linearverstellerpositionen vollständig miteinander räumlich überlappen, auch wenn sich ihre Strahlflächen¹⁰ im Laufe des Experiments relativ zueinander leicht verschieben. Eine solche Verschiebung lässt sich kaum vermeiden, wenn der Linearversteller in seiner ganzen Länge von 15 cm ausgenutzt wird, um Prozesse zeitlich zu verfolgen, die mehrere hundert Pikosekunden andauern [121]. Zur Realisierung eines Strahldurchmessers des Probepulses, der sich von dem des Pumpulses unterscheidet, werden im Experiment Probe- und Referenzpuls über einen Hohlspiegel aus Aluminium mit einer Brennweite von $f = 100$ mm in die Messlösung gelenkt, wobei der Fokus der beiden Strahlen in der Messlösung liegt. Ein zweiter identischer Hohlspiegel im Abstand doppelter Brennweite vom ersten Hohlspiegel stellt sicher, dass Probe- und Referenzstrahl hinter der Probe kollimiert sind und auf die Detektoren gelenkt werden können.

¹⁰Als Strahlfläche ist die Fläche gemeint, die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts liegt.

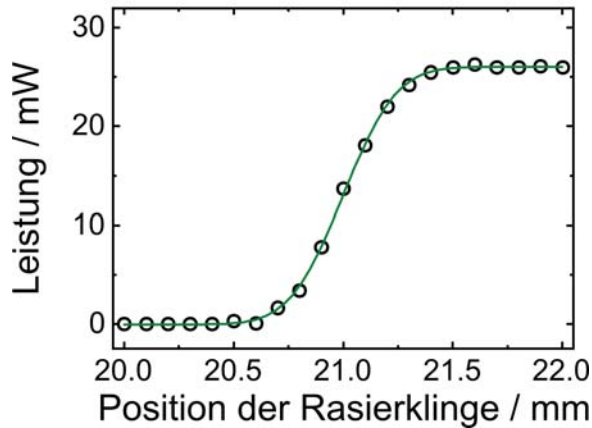


Abbildung 3.8: Vermessung der Strahlgeometrie: Diese Abbildung zeigt die hinter einer Rasierklinge gemessene Leistung des Pumpimpulses in der Nähe des Überlappbereiches von Pump- und Probepuls in Abhängigkeit von der Position der Rasierklinge. Je nach Position der Rasierklinge wird ein Teil des Pumpimpulses daran gehindert auf den Detektor zu treffen. Es ergibt sich der typische Verlauf einer Fehlerfunktion wie sie in Gleichung 3.8 angegeben ist.

Die Fokussierung durch den Hohlspiegel führt zu einem stärkeren Verjüngen des Strahlprofils vom Probepuls im Vergleich zu dem des Pumpimpulslichts, zu dessen Bündelung eine Quarzlinse mit der Brennweite 400 mm benutzt wird. Durch die Wahl unterschiedlicher Brennweiten wird dafür gesorgt, dass am Ort der Messlösung der Probepuls in seinem Durchmesser kleiner ist als der Pumpimpuls. Eine ausführlichere Beschreibung des Strahldurchmessersvergleiches von Pump- und Probepuls befindet sich in dem folgenden Abschnitt 3.3.

3.3. Bestimmung des Strahldurchmessers

Eine hinreichend genaue Vorgehensweise zur experimentellen Bestimmung des Strahldurchmessers steht durch eine Rasierklingenmethode zur Verfügung [122,123]. Hierzu wird eine Rasierklinge senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahl so im Strahlengang angebracht, dass ein Teil des Lichts von der Rasierklinge blockiert wird. Befindet sich die Rasierklinge an der Position x senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts im Strahlengang, lässt sich die hinter der Rasierklinge gemessene Leistung $P(x)$ beschreiben durch [122, 123]:

$$P(x) \propto \int_x^{\infty} \exp\left(-\frac{(\bar{x} - x_0)^2}{\varrho^2/(4 \ln(2))}\right) d\bar{x}. \quad (3.8)$$

Das räumliche Strahlprofil wird als Gauß-förmig angenommen mit dem FWHM ϱ an, dessen Maximum in der Position x_0 liegt. Die Integration senkrecht zur Bewegungsrichtung der Rasierklinge steuert einen konstanten Faktor zur rechten Seite der Gleichung 3.8 bei und ist für die Bestimmung des Strahldurchmessers nicht von Bedeutung. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.8 für unterschiedliche Positionen der Rasierklinge die dahinter gemessene Leistung. Zur möglichst genauen Positionierung der Rasierklinge ist sie auf einer Mikrometerbühne starr befestigt. Die in der Abbildung 3.8 gezeigte Anpassung genügt der Gleichung 3.8 und liefert neben einem Strahldurchmesser von $651 \mu\text{m}$ auch die Position des Strahls x_0 . Die Information der

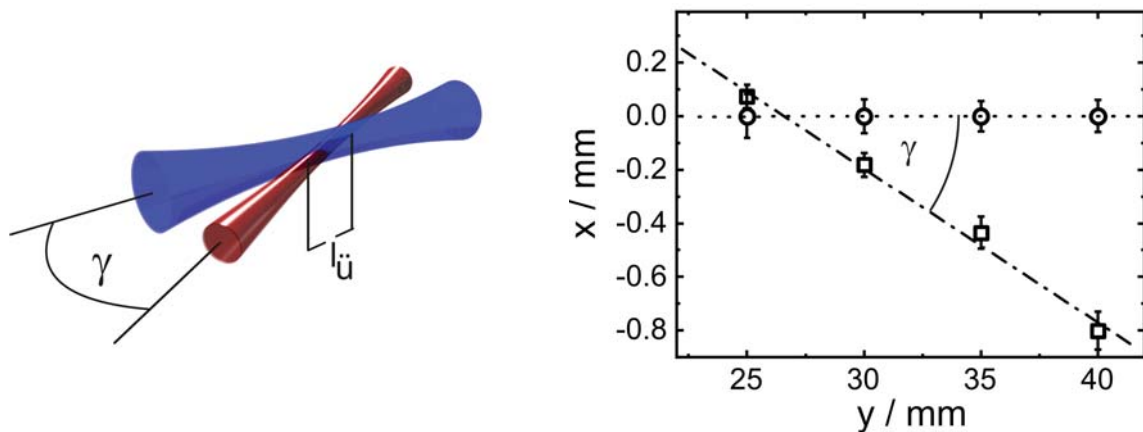


Abbildung 3.9.: Links: Dreidimensionale Illustration der räumlichen Überlagerung von Pump- und Probepuls. Der Pumpstrahl ist blau eingezeichnet, während der Probestrahl rot dargestellt ist. Die beiden Strahlprofile treffen unter einem Winkel γ aufeinander und überlagern entlang der Strecke $l_{\ddot{u}}$; rechts: Darstellung der räumlichen Überlagerung von Pump- und Probepuls in der Ebene, die die beiden Strahlen aufspannen. Diese Darstellung basiert auf Messungen mit der Rasierklingenmethode. Die eingezeichneten Balken stellen die gemessene räumliche Ausdehnung an der jeweiligen Position des Pulses dar. Zur besseren Übersicht zeigt die Abbildung die Position des Probepulses (■) relativ zur Position des Pumpimpulses (●) entlang der Propagationsrichtung der Pulse. Die beigefügten gestrichelten Linien dienen der Orientierung.

Strahlposition kann außerdem genutzt werden, um die räumliche Überlagerung von Pump- und Probepuls quantitativ zu erfassen. Dazu werden für verschiedene Positionen entlang der Ausbreitungsrichtung Strahlmittelpunkt und -durchmesser von Pumpimpuls und Probepuls experimentell bestimmt. Auf diese Weise lässt sich ein zweidimensionaler Lageplan beider Strahlen erstellen, wie er im rechten Teil der Abbildung 3.9 gezeigt wird. Legt die Ausbreitungsrichtung des Pumpstrahls die Abszisse fest, dann entnimmt man der Darstellung den jeweiligen Abstand zum Probestrahl als Wert der Ordinate. Die Darstellung des räumlichen Überlapps erstreckt sich über eine Distanz von 15 mm. Aus der Abbildung ergibt sich, dass Pump- und Probepuls unter einem Winkel von $\gamma = 3.1^\circ$ aufeinander treffen. Außerdem unterstreicht die Abbildung, dass der Strahldurchmesser des Pumpimpulses am Ort des Überlapps fast doppelt so groß ist wie der des Probepulses. Zusätzlich zeigen die angegebenen Strahldurchmesser, dass der Probepuls durch den Hohlspiegel stärker fokussiert wird als der Pumpimpuls, wie es durch den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Aufbau zu erwarten war: Während kaum eine Änderung bezüglich des Strahldurchmessers für den Pumpimpuls festzustellen ist, beobachtet man ein kontinuierliches Verjüngen des Probestrahls in Richtung des Überlapps von Pumpimpuls und Probepuls. Die Länge der Überlagerung $l_{\ddot{u}}$, die in der linken Hälfte der Abbildung 3.9 graphisch festgelegt wird, lässt sich aus der hier vorgestellten experimentellen Bestimmung des räumlichen Überlapps zu 3.8 mm abschätzen.

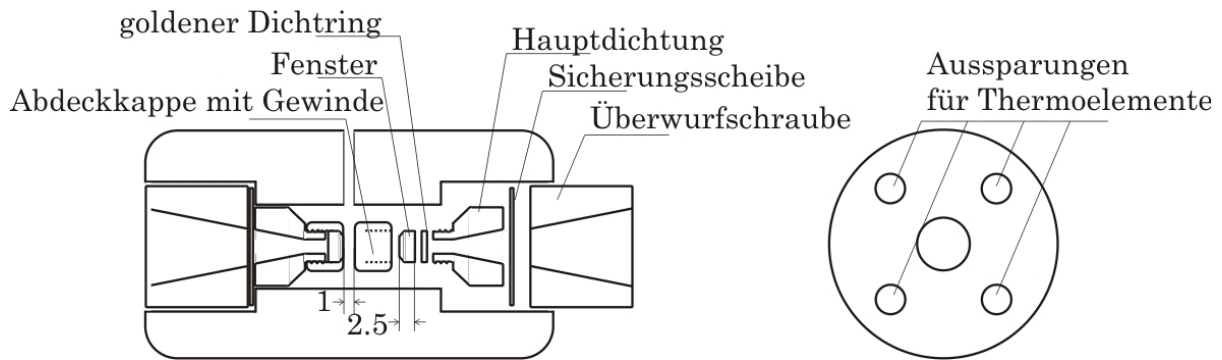


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung von Längsschnitt (**links**) und Profil (**rechts**) der verwendeten Hochdruckzelle. Der Längsschnitt ist in Form einer zweidimensionalen Explosionszeichnung dargestellt. Typisch für Hochdruckzellen, die unter überkritischen Bedingungen verwendet werden sollen, sind korrosionsbeständiges Material, Golddichtungen für die Fenster und Saphirfenster.

3.4. Hochdruckzelle

An den Ort des räumlichen Überlapps von Pump- und Probepuls wird eine optische Zelle positioniert, die leichtes oder schweres Wasser enthält. Die Untersuchung von Wasser über einen weiten Temperatur- und Druckbereich stellt eine Reihe von technischen Herausforderungen an die verwendete optische Zelle. Zunächst sollte das Material, aus dem die Zelle geformt wird, hohen Temperaturen und Drücken standhalten. Außerdem sollte es resistent sein gegenüber den korrosiven Eigenschaften von überkritischem Wasser. All diese Voraussetzungen erfüllen korrosionsbeständige Nickelbasislegierungen mit der Bezeichnung Inconel, welche für den Bau der Zelle, deren prinzipielle Zusammensetzung in Abbildung 3.10 zusammengefasst ist, verwendet wurden. Sowohl der Aufbau der Zelle als auch ihr Material sind Ergebnisse gezielter Verbesserungen, die in den letzten zwanzig Jahren in Hinblick auf optische Zellen unter überkritischen Bedingungen erreicht werden konnten [124–126].

Von besonderem Interesse ist die Wahl des Fenstermaterials, das nicht nur überkritischen Bedingungen gewachsen sein, sondern auch die notwendige Transparenz für die Pump- und Probepulse zur Verfügung stellen sollte. Es hat sich gezeigt, dass die verwendeten Fenster aus Saphir dafür besonders geeignet sind [126]. Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, begrenzen zwei 2.5 mm dicke Saphirfenster (Korth) den im Experiment genutzten Probenraum, der dann eine Schichtdicke von 1 mm besitzt.

Die Temperatur der Hochdruckzelle wird mit Heizstäben (hotset, MIKF08021E) eingestellt, die in dafür vorgesehenen Aussparungen (siehe Abbildung 3.10 rechts) in der Hochdruckzelle eingefügt werden. Um Verformungen der Hohlspiegel, die sich in unmittelbarer Nähe der Zelle befinden, zu vermeiden, wird die Hochdruckzelle zusätzlich mit Blechen an Front und Rückseite ummantelt, die als Hitzeschild wirken.

Der Druck wird außerhalb der Zelle kontrolliert. Dazu ist die Hochdruckzelle über Hochdruck-Kapillaren mit einer zur Kompression geeigneten Spindelpresse (NovaSwiss, Typ: 550.0301.1/SN 5618, bis 4000 bar) verbunden. Zur Kontrolle des in der Hochdruckzelle herrschenden Druckes ist an die Kompressionsanlage ein Baratron (Brosa, Druckaufnehmer Typ 0320) angeschlossen. Eine ausführliche Beschreibung des Kompressionssystems findet sich in [127]. Das abgeschlossene System, bestehend aus Hochdruckzelle, Hochdruck-Kapillaren und Spindelpresse, wird vor dem Befüllen mit der Probe zunächst evakuiert. Die für die Evakuierung zur Verfügung stehende Vakuumpumpe gewährleistet im System einen Druck von weniger als 10^{-3} bar. Anschließend wird die Hochdruckzelle mit Wasser gefüllt. Die Probentemperatur wird dahingegen direkt mit Hilfe eines Thermoelements (Newport Omega, H*MT) innerhalb der Hochdruckzelle in Kontakt mit der Probe gemessen.

3.5. Experimentelle Durchführung

Die in Abschnitt 3.4 vorgestellte Hochdruckzelle ermöglicht die Untersuchung geminaler Rekombinationsprozesse hydratisierter Elektronen von Standardbedingungen bis hin zu überkritischen Bedingungen im Lösungsmittel. Als Proben wurden stickstoffgesättigtes und deionisiertes (Widerstand größer als $15\text{ M}\Omega$) H_2O und D_2O verwendet. Das von der Firma Euriso-top erhaltene schwere Wasser lag laut Hersteller zu 99.9% als D_2O vor.

Abbildung 3.11 zeigt Dichte-Temperatur-Phasendiagramme von H_2O und D_2O . Eingezeichnet sind die Zustände, unter denen in der vorliegenden Arbeit hydratisierte Elektronen erzeugt und beobachtet wurden. Dem Phasendiagramm von leichtem Wasser sind als Quadrate die Zustände beigefügt, bei denen Madsen et al. [27] bereits die geminale Rekombination hydratisierter Elektronen untersucht haben. Deren Pump-Probe-Experimente erstrecken sich in leichtem Wasser auf Temperaturen unterhalb von 373 K. Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeichnen sich gegenüber den in der Vergangenheit gemessenen transienten Absorptionen dadurch aus, dass sie aus Pump-Probe-Experimenten resultieren, die sich über einen extrem weiten Dichtebereich ($0.2\text{-}1.1\text{ gcm}^{-3}$) erstrecken. Bei der Wahl der untersuchten Zustände wurde dabei Wert darauf gelegt, dass zunächst die Temperatur entlang der 300 bar-Isobaren erhöht wurde, bis die kritische Temperatur überschritten wurde. Getrennt von den unter isobaren Bedingungen aufgenommenen Transienten, wurden isotherme (bei 660 K) Zustände ausgewählt, bei denen der Druck variiert. Von pulsradiolytischen Experimenten, die unter überkritischen Bedingungen mit einer Zeitauflösung von mehreren Pikosekunden durchgeführt wurden, unterscheiden sich die hier präsentierten Ergebnisse durch ihre Fähigkeit schnellere Prozesse noch auflösen zu können (siehe Abschnitt 3.2).

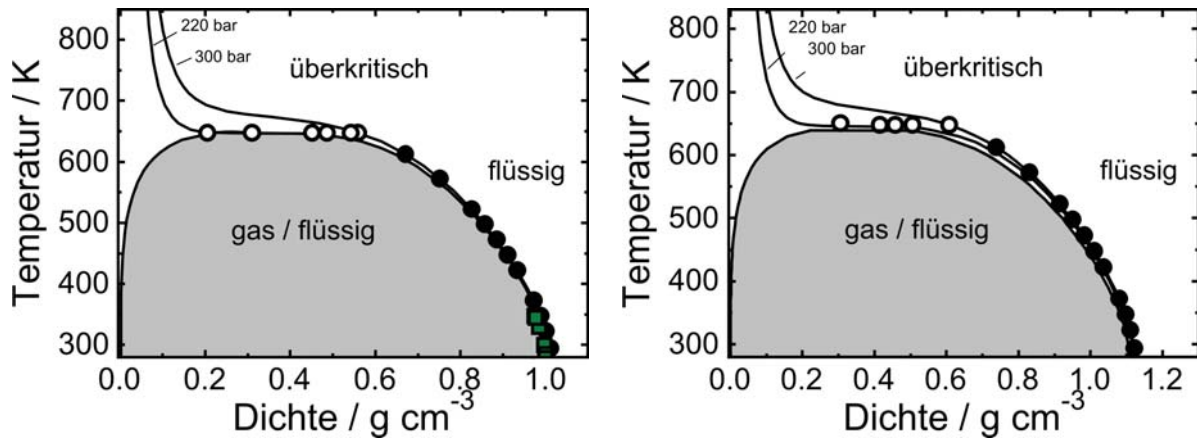


Abbildung 3.11.: Links: Phasendiagramm von leichtem Wasser: Messpunkte entlang der 300 bar-Isobare (●) und der 660 K-Isotherme (○). Hinzugefügt sind die Messpunkte (■), die von Madsen et al. untersucht wurden [27]. Rechts: Phasendiagramm von schwerem Wasser: Messpunkte entlang der 300 bar-Isobare (●) und der 660 K-Isotherme (○). Im Vergleich zu leichtem Wasser zeigt sich bei Zimmertemperatur eine geringfügig größere Dichte.

Die in dieser Arbeit vorgenommene Änderung der Temperatur erstreckt sich von 300 K bis hin zu 660 K und wird begleitet von der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Verschiebung des stationären Absorptionsspektrums der hydratisierten Elektronen. Da hier das hydratisierte Elektron über seine optische Absorption nachgewiesen werden soll und das elektronische Absorptionsspektrum seinerseits eine ausgeprägte Funktion der Temperatur ist, muss sich die Wellenlänge der Probepulse im vorgestellten Pump-Probe-Experiment nach der Temperatur richten, die das Lösungsmittel bei der Messung besitzt. Bei der Wahl der Probepulswellenlänge für die jeweilige Temperatur darf jedoch nicht willkürlich eine solche ausgesucht werden, die im breiten Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons liegt.

Damit die Rekombinationsdynamik in unverfälschter Form gemessen werden kann, muss der Thermalisierungsprozess der hydratisierten Elektronen, der in Abschnitt 2.1 vorgestellt wurde, berücksichtigt werden. Wie bereits erwähnt, äußert sich der Thermalisierungsprozess in einem Verschieben des Absorptionsspektrums der hydratisierten Elektronen mit der Zeit, wie es auf der linken Seite der Abbildung 3.12 schematisch illustriert ist. Für die Abbildung wurde angenommen, dass das hydratisierte Elektron nach etwa 2 ps seine überschüssige thermische Energie an die Umgebung abgegeben hat. Nachdem dieses spektrale Verschieben beendet ist, verringert sich das Bandenintegral, d.h. die über das gesamte Absorptionsspektrum integrierte optische Dichte. Diese Abnahme wird allein der geminalen Rekombination zugeschrieben. Im Folgenden soll kurz erläutert werden, wie das dynamische Verhalten des Absorptionsspektrums Einfluss nimmt auf die zeitliche Entwicklung der pumpinduzierten optischen Dichte für unterschiedliche Probewellenlängen.

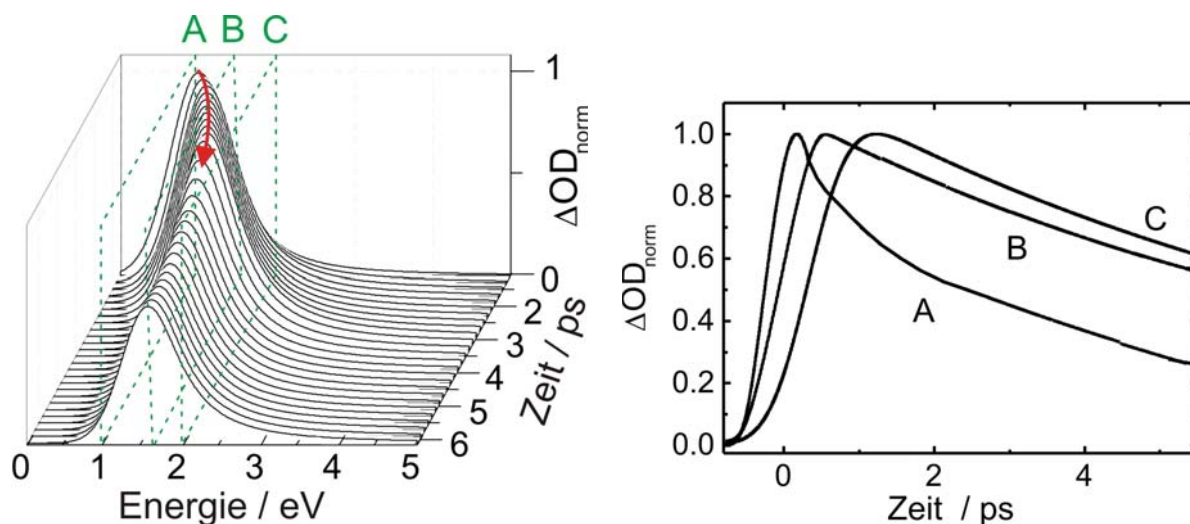


Abbildung 3.12.: Links: Verschiebung des Absorptionsspektrums für das hydratisierte Elektron in Folge seiner Thermalisierung direkt im Anschluss an seine Erzeugung. Das anfänglich "heiße" hydratisierte Elektron gibt innerhalb weniger Pikosekunden Energie an das Umfeld ab, d.h. es thermalisiert. Die eingefügten Ebenen A, B und C entsprechen exemplarisch den Ebenen, für die sich die Transienten aus der rechten Hälfte der Abbildung ergeben; **Rechts:** Darstellung von Transienten für Probewellenlängen, die kleiner (A), gleich (B) oder größer (C) sind als die Wellenlänge, bei der das stationäre Absorptionsspektrum maximal wird.

Der rechte Teil der Abbildung 3.12 visualisiert den Einfluss des Thermalisierungsverhaltens der hydratisierten Elektronen auf die experimentell erfasste Transiente. Es sind Transienten gezeigt, die zu erwarten wären, wenn man als Probelicht Pulse wählen würde, deren Wellenlänge dem Maximum des stationären Absorptionsspektrums entspricht (B) bzw. kleiner (A) oder größer (C) ist. Alle pumpinduzierten optischen Dichten der hydratisierten Elektronen sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Es ist festzustellen, dass sich alle drei Transienten nach Abschluss der Thermalisierung in ihrem zeitlichen Verhalten nicht unterscheiden. Würde man die differentiellen optischen Dichten auf ihre transiente Absorption nach Abschluss des Thermalisierungsprozesses bei einer Verzögerungszeit von 2 ps normieren, wären ihre Verläufe für größere Verzögerungszeiten identisch. Dieses Verhalten überrascht nicht weiter, da die Abnahme der transienten Absorption zu diesen Zeitpunkten allein der geminalen Rekombination zugeschrieben werden kann. Normiert auf ihr Maximum unterscheiden sich die Transienten (B) und (C) jedoch deutlich in ihren dynamischen Verhalten innerhalb der ersten beiden Pikosekunden von der pumpinduzierten optischen Dichte (A). Die geänderte Dynamik äußert sich in einer schnelleren Abnahme für die transiente Absorption (A) im Vergleich, zu der, die für die differentiellen optischen Dichten (B) und (C) beobachtet werden. Dies liegt daran, dass zusätzlich zu beginnenden Rekombinationsprozessen das Verschieben des Absorptionsspektrums durch die Thermalisierung zu einer Abnahme der pumpinduzierten optischen

Dichte führt. Wählt man für den Probepuls eine Wellenlänge, die größer ist als die des stationären Absorptionsspektrums, lassen sich daher die Rekombinationsprozesse und der Einfluss der Thermalisierung an Hand der beobachteten Transiente nicht direkt unterscheiden, sofern sich das Absorptionsspektrum noch nicht in einem stationären Zustand befindet. Für Nachweiswellenlängen, die dem Maximum des stationären Absorptionsmaximums entsprechen, ist ein Abklingen der differentiellen optischen Dichte ausschließlich auf die Rekombination der hydratisierten Elektronen zurückzuführen. Hier lässt sich also die Dynamik der Annihilation der hydratisierten Elektronen zweifelsfrei messen und von der Thermalisierungsdynamik unverfälscht aufzeichnen.

Dies gilt auch für die Transienten, die aus einem Pump-Probe-Experiment resultieren, deren Probepulswellenlänge kleiner ist als die des Absorptionsmaximums des vollständig thermalisierten hydratisierten Elektrons. Es liegt jedoch nahe für das Probelicht eine Wellenlänge zu verwenden, die derjenigen des Maximums des stationären Spektrums entspricht. Diese Wahl verspricht nämlich nicht nur die Beobachtung einer Abnahme der transienten Absorption, die allein durch die geminalen Rekombination verursacht wird, sondern auch ein möglichst großes, beobachtbares Signal.

Um die gleichen Rahmenbedingungen für den direkten Vergleich zwischen schwerem und leichtem Wasser zu gewährleisten, wird als Probewellenlänge für das hydratisierte Elektron in beiden Substanzen die Wellenlänge genommen, für die das stationäre Absorptionsspektrum in schwerem Wasser bei der jeweiligen Temperatur ihr Maximum besitzt. Diese Wellenlänge kann aus dem rechten Teil der Abbildung 2.1 für jede Temperatur, bei der Pump-Probe-Experimente durchgeführt wurden, abgelesen werden.

4. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die gewonnenen experimentellen Erkenntnisse zusammengefasst. Vorangestellt sind Feststellungen, die die Auswertung der Rohdaten betreffen.

4.1. Fenstersubtraktion

Die gemessene, differentielle optische Dichte $\Delta OD(t)$ kann sich im verwendeten Aufbau aus zwei Anteilen zusammensetzen (vgl. Abbildung 3.6). Einerseits handelt es sich um einen Beitrag, dessen Ursprung eine durch den Anregungspuls verursachte Änderung der optischen Dichte $\Delta OD_F(t)$ im Fenster ist. Dieser Beitrag zum Gesamtsignal der gefüllten Zelle wird fortan als Fenstersignal bezeichnet. Andererseits bestimmt sich der zweite Signalanteil aus der eigentlich zu untersuchenden transienten Absorption des hydratisierten Elektrons. Abbildung 4.1 zeigt die differentielle optische Dichte der mit Wasser gefüllten Hochdruckzelle nach der Anregung durch Pulse mit einer Wellenlänge von 266 nm bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 298 K. Deutlich zu erkennen ist in Abbildung 4.1 (B) der zweistufige Anstieg der differentiellen optischen Dichte, die auf die beiden Beiträge Fenstersignal und Elektronensignal zurückgeführt werden kann. Wird im Folgenden vom Gesamtsignal gesprochen, so ist die transiente Absorption gemeint, die für die gefüllte Hochdruckzelle gemessen wird und die sich aus den zwei genannten Anteilen zusammensetzt.

Die relative Verzögerung der beiden Signalbeiträge erklärt sich durch Laufzeitunterschiede der Pump- und Probepulse im Fenster. Der erste Signalanstieg des Gesamtsignals kann der transienten Absorption des Fensters zugeordnet werden. Der Beitrag des solvatisierten Elektrons zum Gesamtsignal folgt rund 2 ps später und resultiert im beobachteten zweiten Zuwachs der differentiellen optischen Dichte. Das additive Zusammensetzen des Gesamtsignals der gefüllten Hochdruckzelle lässt sich verifizieren, indem die Messung an der leeren Hochdruckzelle wiederholt wird. In den Abbildungen 4.1 (A) und (B) repräsentiert die graue Kurve die gemessene transiente Absorption der leeren Hochdruckzelle. In diesem Fall ist nur ein einziger Anstieg zu beobachten, dessen dynamisches Verhalten dem ersten Anstieg des Gesamtsignals entspricht.

Das Fenstersignal lässt sich durch einen multiexponentiellen Abfall, der mit einer Gaußfunktion gefaltet wurde, beschreiben. Eine solche Anpassung an das Fenstersignal ist in Abbildung

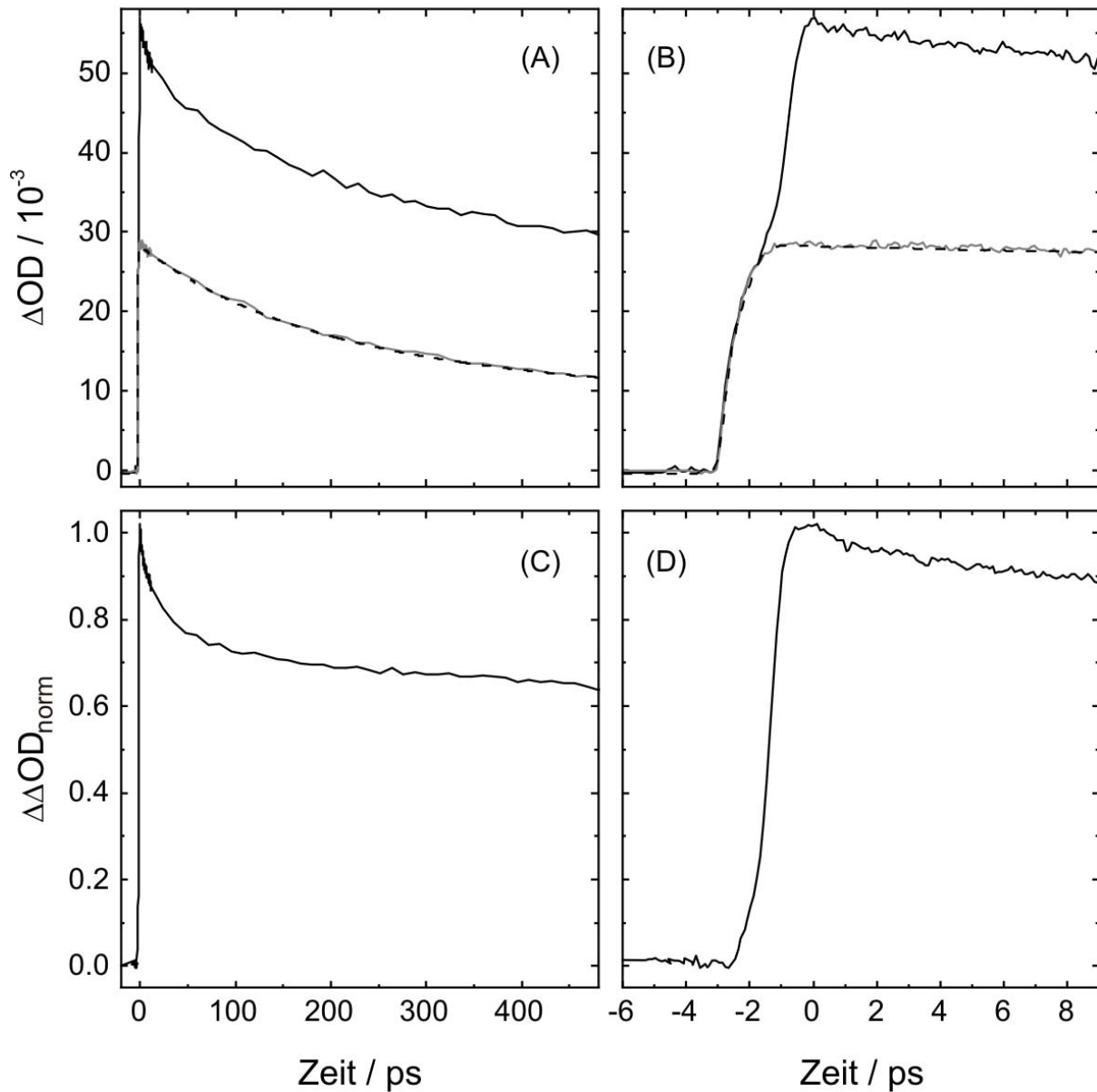


Abbildung 4.1.: Subtraktion des Fenstersignals vom experimentell erfassten Gesamtsignal der gefüllten Hochdruckzelle. Durch die Subtraktion wird die pumpinduzierte optische Dichte ΔOD des hydratisierten Elektrons isoliert von Beiträgen zur optischen Dichte, die vom Fenster verursacht werden. (A): das experimentell aufgenommene Gesamtsignal (schwarze Linie) bei Zimmertemperatur und 300 bar in der Hochdruckzelle mit Saphirfenster, in Folge der Anregung mit Pulsen einer Wellenlänge von 266 nm. Es setzt sich aus dem Beitrag des hydratisierten Elektrons und dem Beitrag des Fensters (graue Linie) zusammen. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Anpassung an den Fensterbeitrag durch einen multiexponentiellen Abfall, gefaltet mit einem Gausspuls. (B): Kurzzeitverhalten von (A). (C): die isolierte und normierte Veränderung der optischen Dichte des hydratisierten Elektrons als Resultat der Fenstersubtraktion. (D): Kurzzeitverhalten von (C).

4.1 als gestrichelte Linie eingetragen. Diese analytische Darstellung des Fenstersignals wird genutzt, um das Gesamtsignal vom Beitrag des Fensters zu befreien. Grundvoraussetzung für die Isolation des Signalbeitrages des hydratisierten Elektrons vom Gesamtsignal ist, dass sich die beiden Anstiege erkennen lassen. Es bietet sich daher an, im Bereich des zeitlichen Überlapps von Pump- und Probepuls die Abtastfrequenz des Pump-Probe-Experiments soweit zu erhöhen, dass die aufgenommene Transiente eine Unterscheidung zwischen den beiden Signalbeiträgen in Größe und Dynamik erlaubt. Erfüllt die gemessene transiente Absorption der gefüllten Hochdruckzelle diese Bedingung, kann dafür gesorgt werden, dass die erhaltene Reproduktion des Fenstersignals in Größe und zeitlicher Lage an die erste Zunahme der differentiellen optischen Dichte des Gesamtsignals angeglichen wird. Für die Abstimmung mit dem ersten Anstieg wird die Funktion, die die transiente Absorption der leeren Hochdruckzelle repräsentiert, skaliert und zeitlich verschoben. Anschließend kann für jeden Zeitpunkt die Änderung der optischen Dichte $\Delta\Delta OD$ des hydratisierten Elektron gemäß

$$\Delta\Delta OD(t) = \Delta OD(t) - \Delta OD_F(t) \quad (4.1)$$

ermittelt werden, wobei $\Delta OD_F(t)$ die Änderung der optischen Dichte im Fenster ist. Das anschließend auf das Maximum normierte Signal $\Delta\Delta OD(t)$ ist in Abbildung 4.1 (C) bzw. (D) gezeigt. Da das zeitliche Verhalten des Fenstersignals stark temperaturabhängig ist, müssen die Messungen mit der gefüllten und der leeren Hochdruckzelle unter exakt identischen Temperaturen durchgeführt werden.

Dadurch kann temperaturabhängig eine Reproduktion des jeweiligen Fenstersignals erstellt werden und anschließend durch eine Fenstersubtraktion, wie sie in diesem Abschnitt vorgestellt wurde, die transiente Absorption des hydratisierten Elektrons ermittelt werden.

Einfluss des Fenstersignals auf die Messqualität

Die Aufgabe der im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Fenstersubtraktion ist es, die pumpinduzierte optische Dichte des hydratisierten Elektrons bereitzustellen. Dieses Befreien des Gesamtsignals vom Fenstersignal nimmt Einfluss auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der resultierenden differentiellen optischen Dichte, die dem hydratisierten Elektron zugeschrieben wird. In diesem Abschnitt wird thematisiert, wie die Größe des Fenstersignals, relativ zur Gesamtsignalgröße, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der isolierten transienten Absorption des hydratisierten Elektrons quantitativ beeinträchtigt.

	Saphir	UV-grade Saphir	Suprasil
FSV	0.5	0.35	0.15

Tabelle 4.1.: Fenster-zu-Signal-Verhältnisse für die in Abbildung 4.2 gezeigten Gesamtsignale mit den unterschiedlich Fenstermaterialien.

Als Maß für die relative Größe des Fenstersignals zum Gesamtsignal der gefüllten Zelle wird ein "Fenster-zu-Signal"-Verhältnis FSV eingeführt:

$$FSV = \frac{\max(\Delta OD(\text{Fenster}))}{\max(\Delta OD(\text{Fenster} + \text{Elektron}))}. \quad (4.2)$$

Hierbei sind $\max(\Delta OD(\text{Fenster}))$ und $\max(\Delta OD(\text{Fenster} + \text{Elektron}))$ der maximale Wert, der eindeutig dem Fenster zugeordnet werden kann, und der Maximalwert des Gesamtsignals. Das "Fenster-zu-Signal"-Verhältnis hängt unter anderem von der Wahl des Fenstermaterials ab. Abbildung 4.2 zeigt als Beispiel für verschiedene FSV-Werte drei Gesamtsignale, die für unterschiedliche Fenstermaterialien unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen erhalten wurden. Bei den Substraten für die Fenster handelt es sich um Quarz-Suprasil, Saphir und UV-grade Saphir. Letztgenanntes zeichnet sich durch eine besonders geringe Zahl an Störstellen im Saphirkristall aus [128] und reduziert möglicherweise damit das absolute Signal der transienten Absorption im Fenster [129]. Die "Fenster-zu-Signal"-Verhältnisse der in der Abbildung 4.2 vorgestellten Gesamtsignale sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Von Interesse ist nun, wie das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR_{korr} der Transiente des hydratisierten Elektrons vom Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Gesamtsignals SNR und dem "Fenster-zu-Signal"-Verhältnis abhängt. Es lässt sich zeigen, dass folgende Beziehung gilt:

$$SNR_{\text{korr}}(FSV) = SNR \cdot (1 - FSV). \quad (4.3)$$

Anschaulich beschreibt die Gleichung 4.3, dass durch die Subtraktion des Fenstersignals das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um den Faktor $(1 - FSV)$ reduziert wird. Eine Reduktion des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses entspricht einer Minderung der Messqualität. Abbildung 4.3 zeigt das durch Gleichung 4.3 beschriebene Verschlechtern des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses anhand eines Beispiels. Mit der in Gleichung 4.2 gegebenen Definition kann insbesondere aus Gleichung 4.3 geschlossen werden, wie sich bei gleichem Rauschen des Gesamtsignals das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Transiente nach der Fenstersubtraktion verändert. Die Fenster-zu-Signal-Verhältnisse aus der Tabelle 4.2 legen nahe, dass sich für ein möglichst großes Signal-zu-Rausch-Verhältnis der differentiellen optischen Dichte nach

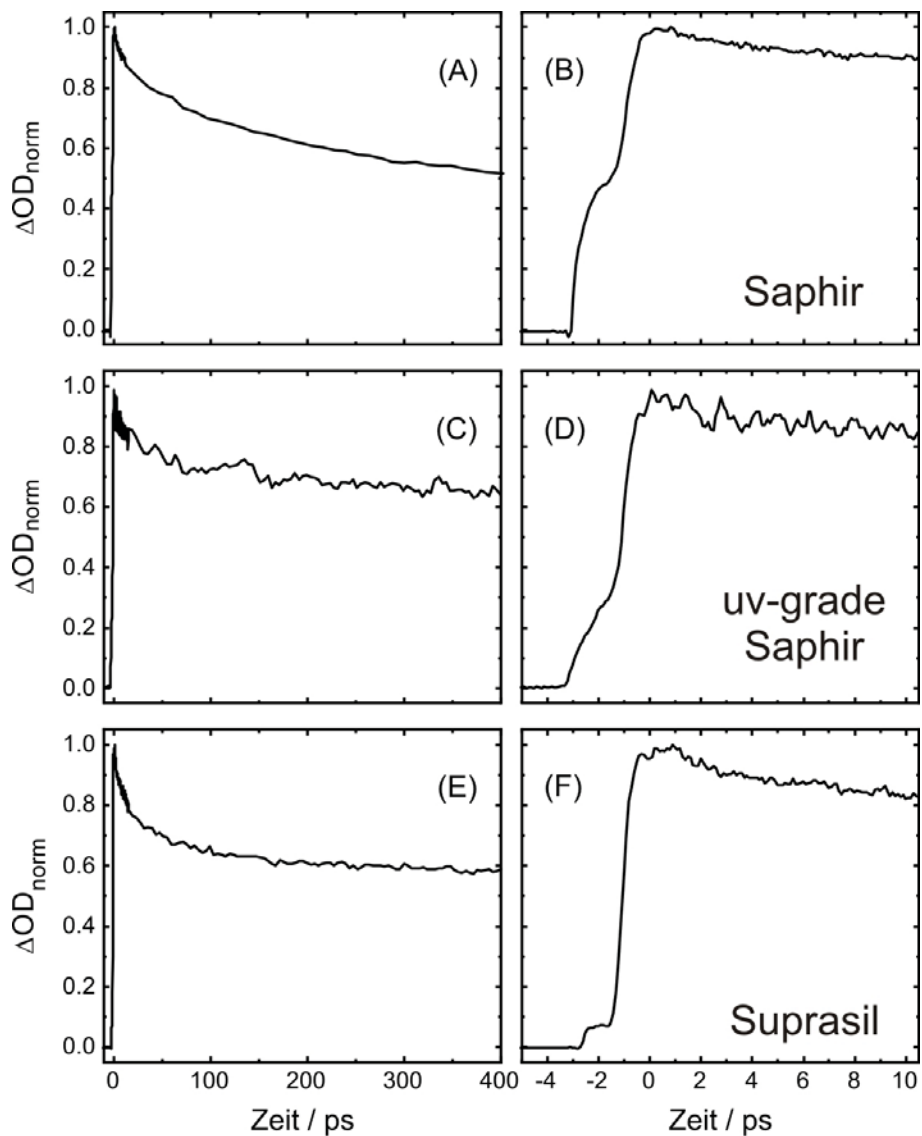


Abbildung 4.2.: Transiente Absorption hydratisierter Elektronen in D_2O unter einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 298 K aufgenommen nach der Anregung mit Pumpimpulsen einer Wellenlänge von 266 nm. Dargestellt ist das aufgenommene Signal für verschiedene Fenstermaterialien: (A): Langzeitverhalten der transienten Absorption aufgenommen mit einem Saphirfenster; (B): zu (A) gehöriges Kurzzeitverhalten ; (C): Langzeitverhalten der transienten Absorption aufgenommen mit einem uv-grade Saphirfenster; (D): zu (C) gehöriges Kurzzeitverhalten ; (E): Langzeitverhalten der transienten Absorption aufgenommen mit einem Suprasilfenster; (F): zu (E) gehöriges Kurzzeitverhalten.

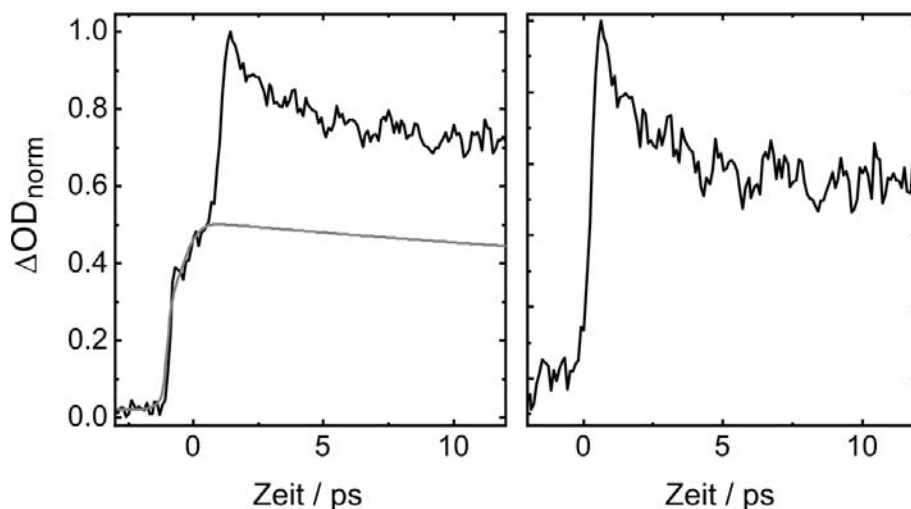


Abbildung 4.3.: Vergleich zwischen dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis vor und nach der Fenstersubtraktion. **Links:** in leichtem Wasser beobachtetes Gesamtsignal (schwarze Kurve) bei 423 K und 300 bar. Die graue Kurve repräsentiert das Fenstersignal. **Rechts:** differentielle optische Dichte nach der Fenstersubtraktion vom Gesamtsignal, das links dargestellt ist.

der Fenstersubtraktion die Quarz-Suprasil-Fenster anbieten. Bedauerlicherweise halten Fenster aus diesem Material einem Druck von 300 bar und Temperaturen höher als 473 K nicht stand und können daher nicht über den ganzen zu untersuchenden Messbereich verwendet werden. Neben der Wahl des Fenstermaterials kann auch die Temperatur das Fenster-zu-Signal-Verhältnis beeinflussen. Insbesondere für hohe Temperaturen nimmt der Signalbeitrag des hydratisierten Elektrons in der Regel ab. Unter diesen Umständen ist dann damit zu rechnen, dass bei gleichbleibendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Gesamtsignals die Messqualität der isolierten pumpinduzierten optischen Dichte des hydratisierten Elektrons vermindert wird. Die in den nächsten Abschnitten präsentierten Transienten zeigen die differentielle optische Dichte hydratisierter Elektronen, nachdem das Gesamtsignal vom Fenstersignal befreit wurde.

4.2. Geminale Rekombination hydratisierter Elektronen in leichtem Wasser

Abbildung 4.1 in den Teilgrafiken (C) und (D) nach der Fenstersubtraktion zeigt beispielhaft einen typischen Verlauf der zeitlichen Änderung der optischen Dichte $\Delta\Delta OD$ nach der Anregung mit Pulsen der Wellenlänge 266 nm. Die transiente Absorption ist proportional zur Anzahl der hydratisierten Elektronen in der Messlösung. Steigt innerhalb weniger hundert Femtosekunden die transiente Absorption auf ihr Maximum, lässt sich dieser Anstieg der Bildung von hydratisierten Elektronen zuschreiben. Da die zeitliche Dauer des experimentell beobachteten Anstiegs innerhalb der Zeitauflösung des Experimentes erfolgt, liegt es nahe,

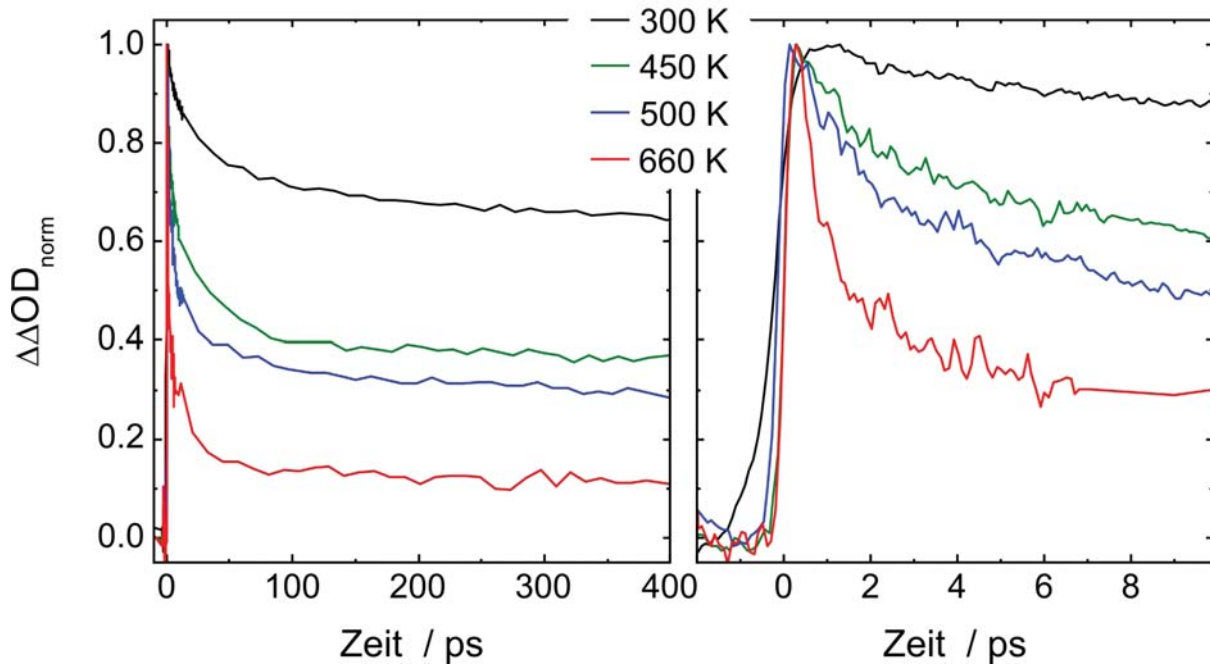


Abbildung 4.4.: Temperaturabhängigkeit der transienten Absorption verursacht durch hydratisierte Elektronen in Wasser. Die hydratisierten Elektronen wurden durch Pulse mit einer Wellenlänge von 266 nm erzeugt. Die Messungen wurden in der Hochdruckzelle durchgeführt, innerhalb der ein Druck von 300 bar herrschte.

anzunehmen, dass die eigentliche Bildung vollständig thermalisierter hydratisierter Elektronen innerhalb der Pulsdauer abgeschlossen ist. Diese Erkenntnis stimmt mit Messungen überein, die mit einer Zeitauflösung von rund 50 fs durchgeführt wurden [37].

Sobald die transiente Absorption ihr Maximum erreicht hat, beobachtet man für zunehmende Verzögerungszeiten eine Abnahme der pumpinduzierten optischen Dichte. Die Abnahme ist darauf zurückzuführen, dass hydratisierte Elektronen rekombinieren und deswegen nicht mehr zur transienten Absorption beitragen. Nach rund 200 ps ist dieser Rekombinationsprozess im Wesentlichen beendet und die differentielle optische Dichte der hydratisierten Elektronen weist einen stationären Wert auf.

Der asymptotische Langzeit-Wert der differentiellen optischen Dichte spiegelt den Anteil an Elektronen wieder, der der geminalen Rekombination entkommen konnten. Er entspricht der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit¹¹ experimentell durch den Wert der normierten pumpinduzierten optischen Dichte des hydratisierten Elektrons bei 400 ps bestimmt:

$$\Omega_{\infty}^{exp} = \Delta\Delta OD_{\text{norm}}(t = 400 \text{ ps}). \quad (4.4)$$

¹¹Die Begriffe Überlebenswahrscheinlichkeit und Fluchtwahrscheinlichkeit werden in dieser Arbeit synonym verwendet.

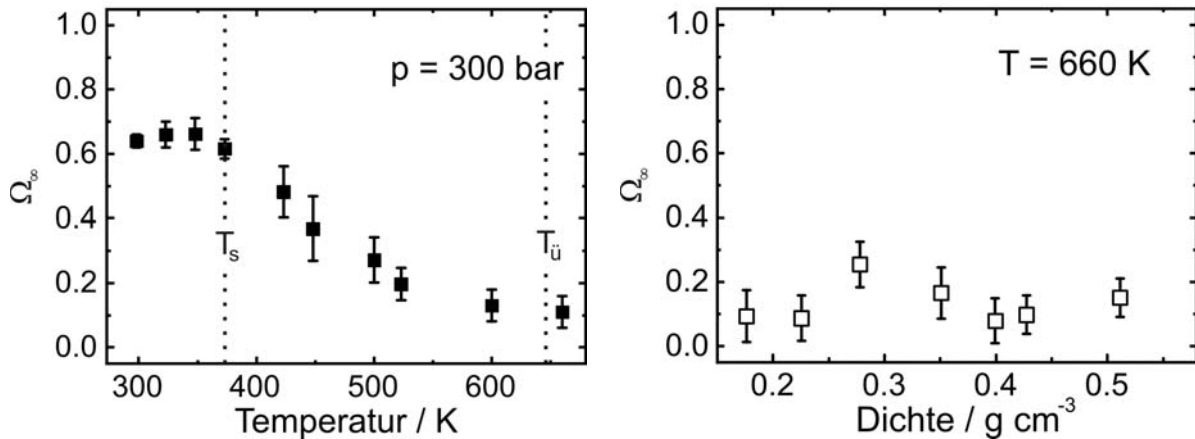


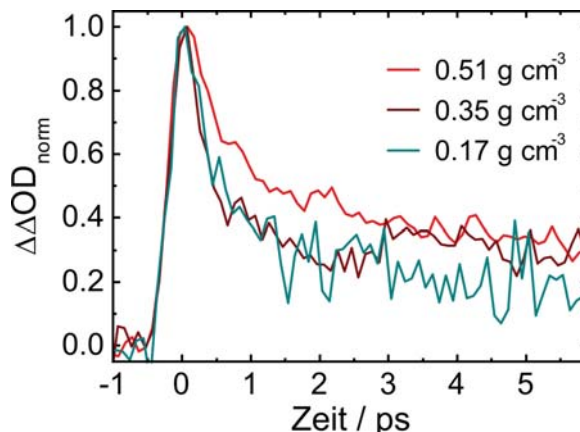
Abbildung 4.5.: Links: Finale Überlebenswahrscheinlichkeit entlang der 300 bar-Isobare von 298 K bis hin zur 660 K; T_s : Siedtemperatur bei einem Druck von 1 bar; $T_{\ddot{u}}$: kritische Temperatur. Rechts: Finale Überlebenswahrscheinlichkeit unter überkritischen Bedingungen für unterschiedliche Dichten.

Demgemäß liefern die Daten in Abbildung 4.1 (C) eine finale Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_{∞}^{exp} von 64 %. Der leichte Abfall der transienten Absorption zwischen 200 und 400 ps kann der bereits in geringem Maße eintretenden nichtgeminalen Rekombination zugeschrieben werden. Es ist festzuhalten, dass die beobachteten differentiellen optischen Dichten des hydratisierten Elektrons bei Zimmertemperatur übereinstimmen mit denen, die in der Vergangenheit unter ähnlichen oder gleichen Bedingungen ermittelt wurden [27, 39, 130].

Eine Serie von Transienten des hydratisierten Elektrons bei verschiedenen Temperaturen entlang der 300 bar-Isobare fasst die Abbildung 4.4 zusammen. Die geminale Rekombination ist offensichtlich auch bei hohen Temperaturen nach spätestens 200 ps abgeschlossen. Darüber hinaus zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur der Prozess der geminalen Rekombination schneller wird. Während durch Temperaturvariation eine Änderung in der Dynamik des Rekombinationsprozesses hervorgerufen werden kann, bleibt der Anstieg der transienten Absorption in seiner Dynamik unverändert. Es ist daher zu dokumentieren, dass innerhalb der Zeitauflösung ein Ändern der Temperatur keinen messbaren Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit des hydratisierten Elektrons hat.

Abbildung 4.4 zeigt außerdem, dass mit zunehmender Temperatur immer weniger Elektronen der geminalen Rekombination entkommen können und dementsprechend die finale Fluchtwahrscheinlichkeit sinkt. Eine detaillierte Darstellung zeigt Abbildung 4.5 (links), in der die gemessene finale Überlebenswahrscheinlichkeit als Funktion der Temperatur aufgetragen ist. Der betreffende Temperaturbereich beginnt bei 298 K und endet bei 660 K. Dies entspricht einer gleichzeitigen Dichteänderung von 1 g cm^{-3} bis 0.5 g cm^{-3} . Die dargestellten Datenpunkte sind Mittelwerte verschiedener Messreihen. Die Anzahl der Messungen, die zur Mittelwertbildung beigetragen haben, unterscheidet sich von Temperatur zu Temperatur. Die angegebenen

Abbildung 4.6: Transiente Absorption verursacht durch das hydratisierte Elektron unter überkritischen Bedingungen. Dargestellt sind die Änderungen in der optischen Dichte für drei verschiedene Dichten, die durch Variation des Drucks in der Hochdruckzelle verändert wurden. Die gezeigten transienten Absorptionen folgen der Anregung mit Pumpimpulsen, die eine Wellenlänge von 266 nm besitzen. Die Existenz des hydratisierten Elektrons in der Hochdruckzelle wird mit Probestößen nachgewiesen, deren Wellenlänge 1150 nm beträgt.



Fehlerbalken repräsentieren die maximalen Abweichungen der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit von diesem Mittelwert.

Die in Abbildung 4.5 dargestellte finale Überlebenswahrscheinlichkeit nimmt zunächst von Raumtemperatur bis hin zur 373 K um etwa 4 % Prozent zu. Innerhalb der angegebenen Fehler entspricht das Verhalten sowohl qualitativ als auch quantitativ dem aus [27]. Oberhalb von 373 K kehrt sich die Temperaturabhängigkeit der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit um. Die finalen Fluchtwahrscheinlichkeit nimmt mit zunehmender Temperatur nun kontinuierlich ab, bis bei 660 K, d.h. bei überkritischen Bedingungen, der Bruchteil der überlebenden Elektronen in der Probe nur noch 10 % beträgt. Muroya et al. [35] beobachteten bei Pulsradioanalyseexperimenten in H_2O ebenfalls eine Abnahme der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit für hydratisierte Elektronen im Falle einer Temperaturerhöhung der Messlösung.

Auf der rechten Seite von Abbildung 4.5 sind finale Überlebenswahrscheinlichkeiten dargestellt, die bei der überkritischen Temperatur von 660 K für unterschiedliche Dichten gemessen wurden. Es ist hervorzuheben, dass hydratisierte Elektronen sogar noch bei gasphasenähnlichen Dichten, wie etwa 0.172 g cm^{-3} , erzeugt werden konnten. Die Daten streuen zu stark, als dass eine Dichteabhängigkeit erkennbar ist.

Dass sich die entlang der 660 K-Isotherme die pumpinduzierten optischen Dichten des hydratisierten Elektrons nur schwer voneinander unterscheiden lassen, ist bereits an den einzelnen transienten Absorptionen bei unterschiedlichen Dichten festzustellen (siehe Abbildung 4.6). Die einzelnen Transienten unter überkritischen Bedingungen unterhalb einer Dichte von 0.4 g cm^{-3} können durch ihr Rauschen nicht mehr voneinander abgegrenzt werden. Die Abbildung zeigt auch, dass die geminale Rekombination für das hydratisierte Elektron unter überkritischen Bedingungen bereits nach wenigen Pikosekunden (etwa 4 ps) beendet ist.

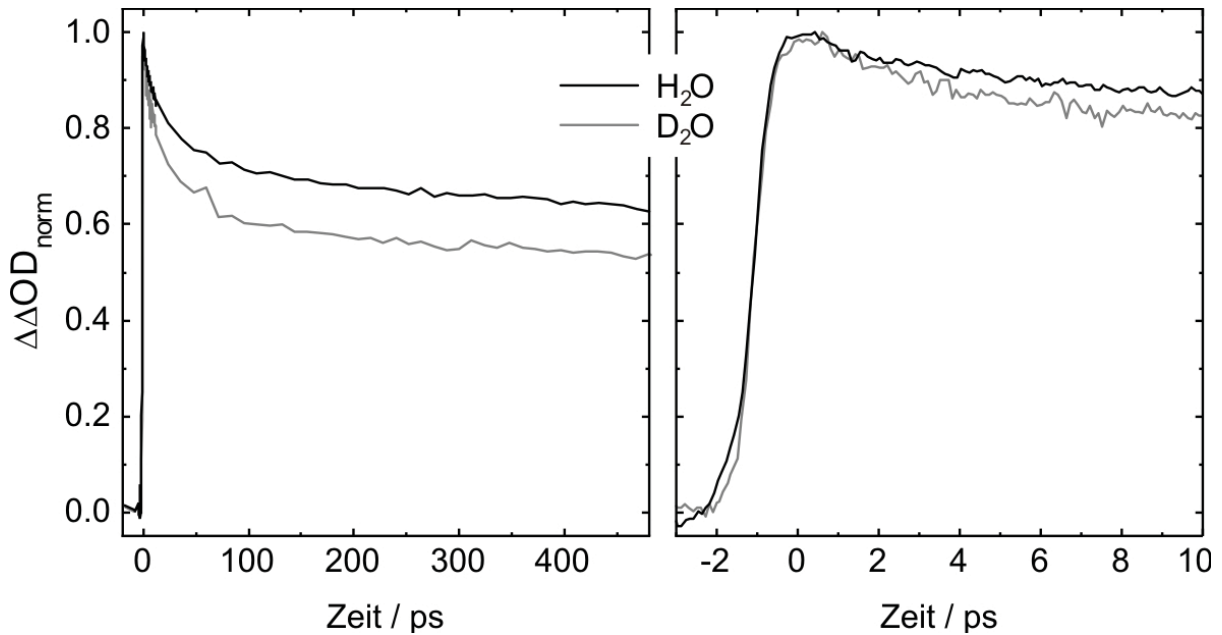


Abbildung 4.7.: Vergleich der normierten Transienten hydratisierter Elektronen in schwerem und leichtem Wasser. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur und einem Druck von 300 bar aufgenommen. Die Pumpwellenlänge betrug 266 nm. Der Unterschied in der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit beträgt rund 10 %. **Links:** Langzeitverhalten der transienten Absorption. **Rechts:** Zeitabhängiges Verhalten der pumpinduzierten optischen Dichte des hydratisierten Elektrons innerhalb der ersten 10 ps.

4.3. Geminale Rekombination hydratisierter Elektronen in schwerem Wasser

Die geminale Rekombination hydratisierter Elektronen wurde nicht nur in leichtem Wasser, sondern auch in schwerem Wasser auf eine Temperatur- und Dichteabhängigkeit hin untersucht. Abbildung 4.7 zeigt zunächst die transiente Absorption, die bei Zimmertemperatur und 300 bar in leichtem und schwerem Wasser beobachtet wurde. Die finale Überlebenswahrscheinlichkeit in schwerem Wasser ist um rund 10 % geringer als die, die in leichtem Wasser für das hydratisierte Elektron ermittelt wurde. Die rechte Seite von Abbildung 4.7 stellt heraus, dass sich bereits innerhalb der ersten Pikosekunden nach Erzeugung der hydratisierten Elektronen die Transienten in leichtem und schwerem Wasser unterscheiden. Offensichtlich erfolgt die geminale Rekombination des hydratisierten Elektrons in schwerem Wasser bei Zimmertemperatur schneller als in leichtem Wasser. Ein solcher Isotopomereffekt auf die geminale Rekombination des hydratisierten Elektrons wurde bereits von Elles et al. [49] bei Zimmertemperatur beobachtet.

Den Einfluss der Temperatur auf die beobachtete transiente Absorption des hydratisierten Elektrons in schwerem Wasser stellt Abbildung 4.8 vor. Qualitativ ist dasselbe Verhalten wie

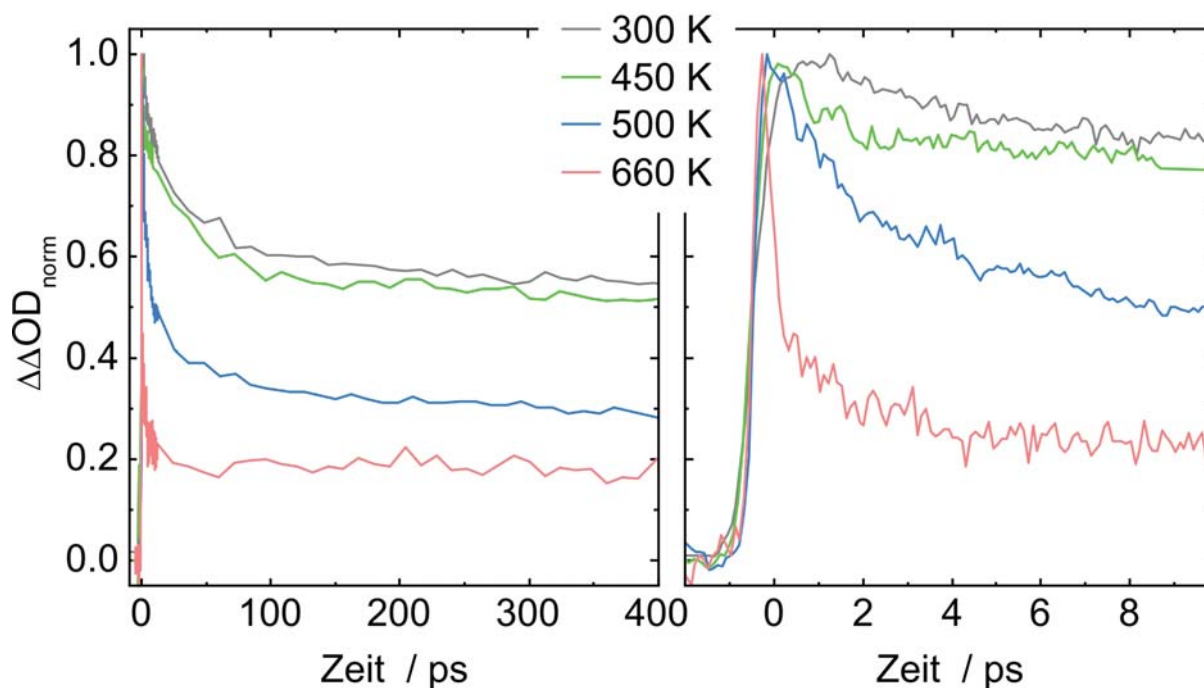


Abbildung 4.8.: Temperaturabhängigkeit der transienten Absorption in schwerem Wasser. Der Druck in der Hochdruckzelle betrug 300 bar und die Pumpwellenlänge lag bei 266 nm. Im Vergleich zu leichtem Wasser zeigt sich qualitativ dasselbe Verhalten der Transienten (siehe Abbildung 4.4).

in leichtem Wasser festzustellen, wenn die Temperatur erhöht wird. Dies betrifft sowohl die beschleunigte Rekombinationsdynamik als auch die Zu- und Abnahme der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit der hydratisierten Elektronen. Darüber hinaus lässt sich, wie bereits in leichtem Wasser, keine Abhängigkeit der Signalanstiegs von der Temperatur feststellen.

Bei genauerer Betrachtung der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit in Abbildung 4.9 lassen sich jedoch feine Unterschiede in leichtem und schwerem Wasser ausmachen. Einerseits nimmt oberhalb von 375 K für beide Lösungsmittel mit steigender Temperatur die Fluchtwahrscheinlichkeit zu, wobei sie bis hin zu 660 K in H_2O jedesmal geringer ist als in D_2O . Andererseits vergrößert sich der Bruchteil an hydratisierten Elektronen, die der Rekombination entkommen sind, bei einer Temperaturerhöhung unterhalb von 373 K, während die finale Überlebenswahrscheinlichkeit bei solchen Temperaturen in H_2O stets größer ist als in D_2O .

Insgesamt weisen also die finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten in leichtem und schwerem Wasser denselben generellen Verlauf in Abhängigkeit von der Temperatur auf, wobei dieser Trend in D_2O im Vergleich zu dem in H_2O im Wesentlichen zu höheren Temperaturen (um etwa 80 K) verschoben ist. Ein solcher Versatz der beiden generellen Verläufe äußert sich insbesondere darin, dass bei niedrigen Temperaturen (<373 K) die finale Fluchtwahrscheinlichkeit in schwerem Wasser geringer ist als in leichtem Wasser, während sich dieses Verhältnis der finalen

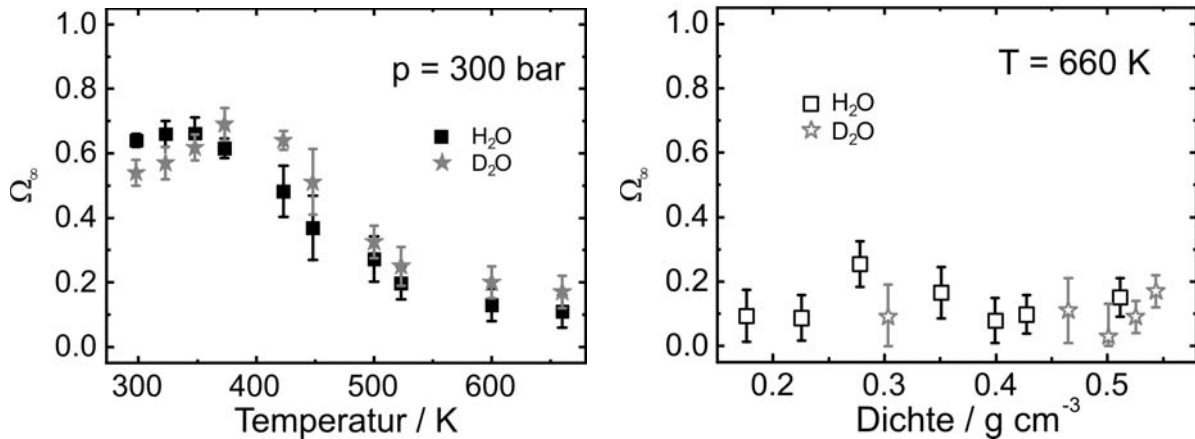


Abbildung 4.9.: Vergleich zwischen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten hydratisierter Elektronen in leichtem und schwerem Wasser. **Links:** Die entlang der 300 bar-Isobaren aufgenommenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit für schweres und leichtes Wasser. Die beiden temperaturabhängigen Verläufe scheinen leicht um 80 K zueinander verschoben zu sein. **Rechts:** Unter überkritischen Bedingungen lassen sich innerhalb der angegebenen Fehler keine Unterschiede für die finale Fluchtwahrscheinlichkeit in leichtem und schwerem Wasser erkennen.

Überlebenswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen (>373 K) umkehrt.

Der rechte Teil der Abbildung 4.9 zeigt die finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten hydratisierter Elektronen bei 660 K für variierende Dichten zwischen 0.6 g cm^{-3} und 0.15 g cm^{-3} . Es lässt sich feststellen, dass innerhalb der angegebenen Fehler kein Unterschied zwischen den finalen Fluchtwahrscheinlichkeiten zu erkennen ist.

4.4. Rekombinationsdynamik nach Anregung mit fs-Pulsen einer Wellenlänge von 400 nm

Abbildung 4.10 zeigt die beobachteten transienten Absorptionen bei Zimmertemperatur, wenn hydratisierte Elektronen durch Pumppulse mit der Wellenlänge 400 nm und jeweils unterschiedlicher Pulsintensität erzeugt werden. In dieser Arbeit werden die temperaturabhängigen Ergebnisse für jeweils drei verschiedene Pulsenergien präsentiert. Für dieses Pump-Probe-Experiment wurden in der Hochdruckzelle Quarzfenster¹² verwendet und die Rekombination der hydratisierten Elektronen auf ihre Temperaturabhängigkeit hin bis zu 500 K untersucht,

¹²Die sonst verwendeten Saphirfenster erwiesen sich für Pump-Probe-Experimente mit einer Pumpwellenlänge von 400 nm als ungeeignet, da sie zuviel Pumplicht absorbieren. Der Gebrauch von Quarzfenstern beschränkt den Temperaturbereich, in dem die Hochdruckzelle dicht ist, auf Temperaturen unterhalb von 500 K.

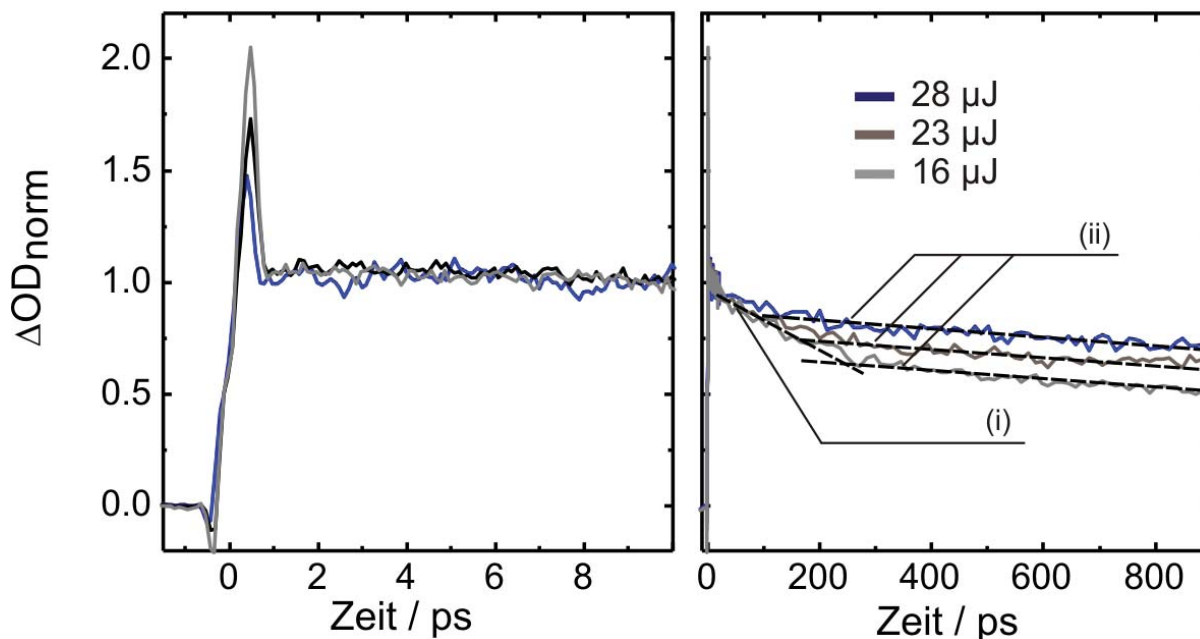


Abbildung 4.10.: Transiente Absorption verursacht durch hydratisierte Elektronen, nachdem sie mit Pulsen der Wellenlänge 400 nm erzeugt wurden. Die einzelnen hier gezeigten Transienten unterscheiden sich in der Pulsenergie der verwendeten Pumpulse. Die Messungen wurden beobachtet bei Zimmertemperatur, während der Druck in der Hochdruckzelle 300 bar betrug. Dargestellt sind sowohl Kurzzeit- (links) als auch Langzeitverhalten (rechts) der Änderung in der optischen Dichte. Für das Langzeitverhalten wird zwischen zwei Teilprozessen, die mit (i) und (ii) gekennzeichnet sind, unterschieden.

wobei die zeitliche Verzögerungen zwischen Pump- und Probepuls bei den jeweiligen transienten Absorptionen maximal 1 ns beträgt. Die gezeigten Zeitverläufe der differentiellen optischen Dichte unterscheiden sich von denen, die durch Anregung von Wasser mit Pumpulsen der Wellenlänge 266 nm in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt wurden, obwohl es vom energetischen Gesichtspunkt aus keinen Unterschied macht, ob Elektronen über einen Zwei-Photonen-Absorptionsprozess mit Pulsen der Wellenlänge 266 nm oder über einen Drei-Photonen-Absorptionsprozess mit Pulsen der Wellenlänge 400 nm erzeugt werden. In beiden Fällen entspricht die für die Erzeugung hydratisierter Elektronen verfügbare Energie der Mehrphotonenionisation 9.3 eV.

Zunächst einmal weisen die mit 400 nm-Pumpwellenlängen erzeugten Transienten eine Intensitätsabhängigkeit auf, die bei den Messungen mit dem 266 nm-Pumplicht nicht beobachtbar war. Die weiteren typischen Unterschiede sollen im Folgenden am Beispiel der Transienten bei Zimmertemperatur herausgestellt werden. Das Verhalten der differentiellen optischen Dichte um den zeitlichen Nullpunkt zeichnet sich durch eine starke, wenige hundert Femtosekunden dauernde Überhöhung der transienten Absorption aus. Die Größe der Überhöhung nimmt mit steigender Pulsenergie ab. Dies wurde ebenfalls von Crowell et al. bei einer Probewellenlänge von 1200 nm beobachtet und einem Erwärmen der Probe zugeschrieben, die der Absorption

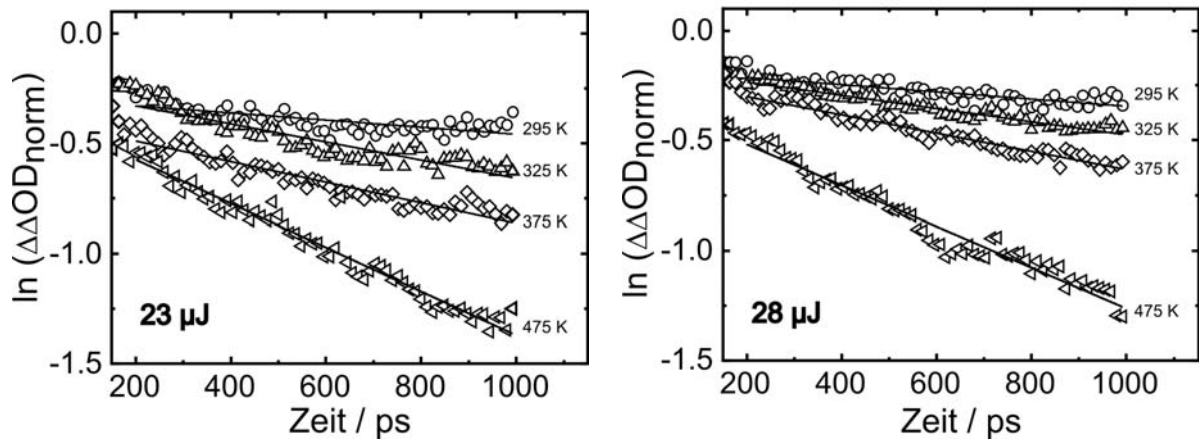
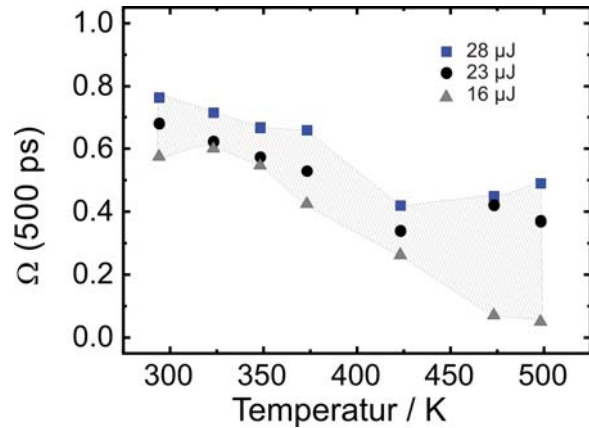


Abbildung 4.11.: Semilogarithmische Darstellung der transienten Absorption zwischen 200 ps und 1000 ps für vier verschiedene Temperaturen. Die durchgezogenen Linien präsentieren Anpassungen mit einem monoexponentiellen Verlauf. Es ist festzustellen, dass mit zunehmender Temperatur der Rekombinationsprozess schneller wird. Dies gilt sowohl für Pulse mit einer Energie von $23 \mu\text{J}$ (links) als auch für diejenigen mit einer Energie von $28 \mu\text{J}$ (rechts).

von Pulsen mit der Wellenlänge 400 nm folgen soll [121]. Damit wurde der Überhöhung der Charakter eines Artefakts zugeschrieben, die eine Signalnormierung, die zur Bestimmung der Überlebenswahrscheinlichkeit $\Omega(t)$ erforderlich ist, erschweren. Um die einzelnen Transienten besser miteinander zu vergleichen, werden deshalb die Transienten auf ihre optischen Dichten bei 8 ps normiert. Hier ist die um den zeitlichen Nullpunkt auftretende Überhöhung des Signals abgeschlossen. Derart normierte Signale lassen sich dann für Verzögerungszeiten größer als 8 ps in zwei Zeitbereiche unterteilen, die im rechten Teil der Abbildung 4.10 durch (i) und (ii) gekennzeichnet sind. Das erste Zeitintervall (i) zu frühen Verzögerungszeiten¹³, das abhängig von der Pumpulsintensität zu unterschiedlichen Zeitpunkten beginnen kann, zeichnet sich dadurch aus, dass die Transienten unabhängig von den verwendeten Pumpulsintensitäten identisch sind. Die beobachteten differentiellen optischen Dichten lassen sich erst im zweiten Bereich (ii) unterscheiden. Geht man davon, dass im zweiten Zeitbereich ein neuer Rekombinationsmechanismus für die Abnahme der Zahl an hydratisierten Elektronen in der Probe verantwortlich ist, dann gilt: Je höher die Pulsenergie, desto früher setzt dieser zweite Rekombinationsprozess ein. Abbildung 4.10 entnimmt man darüber hinaus, dass die pumpinduzierten optischen Dichten im zweiten Zeitbereich (ii) parallel zueinander verlaufen. Die gleichförmige Abnahme wird durch die beigefügten gestrichelten Linien betont und weist darauf hin, dass der vorgeschlagene, zweite Rekombinationsmechanismus keine Abhängigkeit von der Pumpulsintensität aufweist.

¹³Die frühen Verzögerungszeiten erstrecken sich bei Raumtemperatur bis hin zu 80 ps

Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der Überlebenswahrscheinlichkeit nach 500 ps für drei verschiedene Pumpulsenergien bei der Anregung mit Pulsen einer Wellenlänge von 266 nm. Der Druck in der Hochdruckzelle betrug 300 bar. Abhängig von Temperatur und Pumpulsenergie lässt sich die Überlebenswahrscheinlichkeit zwischen 10% und 80% kontrollieren. Gerade bei hohen Temperaturen reagiert die Überlebenswahrscheinlichkeit höchst sensitiv auf die Pumpulsenergie.



Die im vorangegangenen Absatz beschriebenen Abhängigkeit der Transienten von der Pumpulsintensität beobachtet man für alle untersuchten Temperaturen. Insbesondere stellt sich heraus, dass bei einer Temperaturerhöhung der Rekombinationsprozess des zweiten Zeitbereiches beschleunigt wird. Das Verhalten wird in Abbildung 4.11 anhand von vier Transienten gezeigt, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden. Die durchgezogenen Linien sind Resultat monoexponentieller Anpassungen ($\sim \exp(-t/\tau_{ZEIT})$), deren Zeitkonstanten τ_{ZEIT} mit zunehmender Temperatur abnehmen. Dabei erfolgt die Wahl der Anpassungsfunktion willkürlich und soll keine Aussage treffen über den dem Rekombinationsprozess zugrunde liegenden Mechanismus.

Der für unterschiedliche Pumpulsenergien zu verschiedenen Zeitpunkten einsetzende Rekombinationsprozess eröffnet mit seiner Temperaturabhängigkeit die Möglichkeit, die finale Überlebenswahrscheinlichkeit, d.h. die Anzahl der hydratisierten Elektronen in der Messlösung, über einen weiten Bereich durch das Ändern von Temperatur und Pumpulsenergie zu kontrollieren, wie es die Abbildung 4.12 andeutet. Für Anwendungen, bei denen beispielsweise die Konzentration der hydratisierten Elektronen bei einer festgelegten Temperatur geändert werden soll, würde der Wechsel der Intensität des erzeugenden Lichts eine Variation der Elektronenkonzentration erlauben. Die Abbildung 4.12 zeigt die aus den transienten Absorptionen entnommene normierte Überlebenswahrscheinlichkeit des hydratisierten Elektrons nach 500 ps, wobei es bemerkenswert ist, dass für hohe Temperaturen die geringfügigen Änderungen der Pumpulsenergien zu Unterschieden von etwa 40 % in der Überlebenswahrscheinlichkeit führen können.

5. Analyse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse analysiert und diskutiert. Dabei steht das Reaktionsverhalten des hydratisierten Elektrons mit dem Hydroxylradikal bzw. dem Hydroniumion gemäß



genau so im Vordergrund, wie dessen anfänglicher Abstand zu seinen Rekombinationspartnern.

5.1. Analyse der Ergebnisse nach der Anregung mit fs-Pulsen der Wellenlänge 266 nm

Wie bereits anhand der Temperaturabhängigkeit der Permittivität angedeutet (siehe Abschnitt 2.7), zeichnet sich Wasser mit zunehmender Temperatur durch den kontinuierlichen Wechsel von einem stark polaren zu einem nahezu unpolaren Medium aus. Über den ganzen untersuchten Bereich von thermodynamischen Bedingungen variiert die Dielektrizitätskonstante zwischen 5 und 80. Mit dem Wechsel von einem starken zu einem nahezu unpolaren Medium geht einher, dass das Lösungsmittel mit steigender Temperatur immer weniger in der Lage ist, elektrostatische Wechselwirkungen abzuschirmen.

In Kapitel 4, Abbildung 4.5 wurde bereits phänomenologisch versucht, die Fluchtwahrscheinlichkeit, also die Ineffizienz der Geminalrekombination, mit der Temperatur bzw. der Dichte zu korrelieren. Wünschenswert wäre eine vereinheitlichte Darstellung der Daten, in der isotherm und isobar gewonnene Messreihen gemeinsam dargestellt werden können. Sind die rekombinierenden Fragmente elektrisch geladen, bietet es sich an, gemäß der von Onsager vorgeschlagenen Beziehung 2.9 die Überlebenswahrscheinlichkeit mit der Permittivität zu korrelieren. Darüber hinaus bieten die in dieser Arbeit präsentierten Messungen die einzigartige Gelegenheit, erstmalig die Onsager-Theorie für die Geminalrekombination von Ionen über einen weiten Temperatur- und Dichtebereich zu testen.

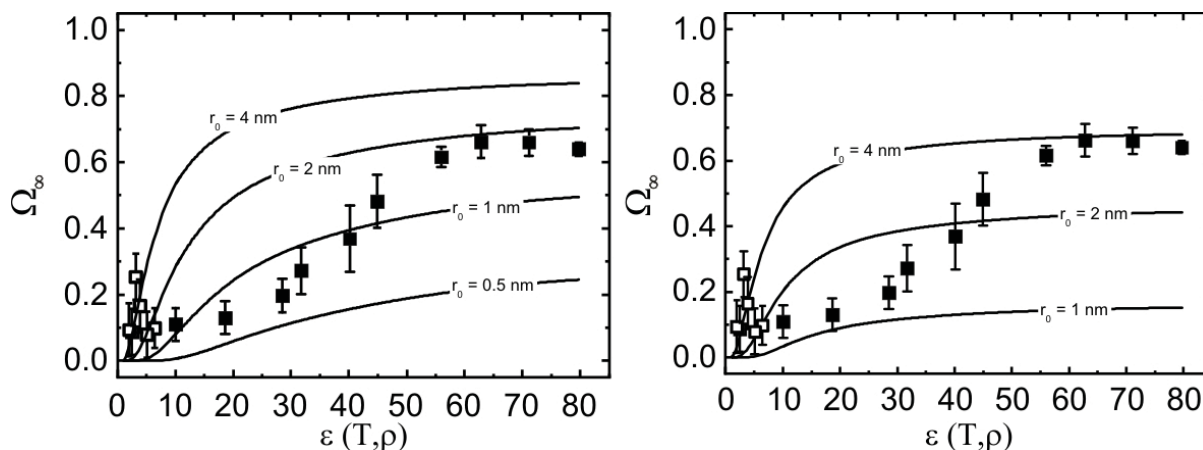


Abbildung 5.1.: Abhängigkeit der gemessenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten in leichtem Wasser (■) von der temperatur- und dichteabhängigen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(T, \rho)$. **Links:** Vergleich der gemessenen Werte mit erwartetem Verlauf, den Onsager mit der Beziehung 2.9 für vier verschiedene anfängliche Abstände r_0 vorgeschlägt. **Rechts:** Die hier eingetragenen durchgezogenen Linien resultieren aus dem Modell, das das Onsagermodell um einen Rekombinationsradius und den Rekombinationskanal R 4 für drei verschiedene anfängliche Abstände ergänzt.

Zu diesem Zweck werden die gemessenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten der Permittivität des Lösungsmittels zugeordnet, die Wasser bei der jeweiligen Temperatur und Dichte annimmt. Die Paarung von Dielektrizitätskonstante und finaler Fluchtwahrscheinlichkeit erlaubt es, die Ergebnisse für isotherme und isobare Messungen in einer Abbildung zusammenzufassen (siehe Abbildung 5.1). Die aus isothermen und isobaren Messungen erhaltenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten werden in dieser Abbildung jeweils durch gefüllte und offene Symbole voneinander unterschieden. Dem linken Teil der Abbildung 5.1 sind zusätzlich noch die Verläufe der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit für die Reaktion R 5 in Abhängigkeit der Permittivität hinzugefügt, die gemäß der Gleichung 2.9 von Onsager für vier unterschiedliche, anfängliche Abstände r_0 vorgeschlagen werden. Alle dargestellten Verläufe deuten an, dass mit abnehmender Permittivität die finale Fluchtwahrscheinlichkeit absinkt. Dieses Verhalten überrascht nicht weiter, da mit sinkender Permittivität das Lösungsmittel immer weniger in der Lage ist, die elektrischen Ladungen voneinander abzuschirmen, wodurch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen zunimmt und die Fragmente verstärkt daran gehindert werden, auseinanderzudiffundieren. Insbesondere zeigt die Abbildung 5.1 (links) aber auch, dass die gemessenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten nicht mit denen, die von Gleichung 2.9 für jeweils eine Thermalisierungslänge¹⁴ vorgeschlagen werden, übereinstimmt. Diese Abweichung von der experimentell bestimmten finalen Überlebenswahrscheinlichkeit

¹⁴Die Thermalisierungslänge entspricht dem anfänglichen Abstand r_0 .

wird zum Anlass genommen, das von Onsager vorgeschlagene Modell um weitere, insbesondere realistischere Annahmen zu erweitern, die im Folgenden erläutert werden:

1.) Die rekombinierenden Fragmente weisen eine räumliche Ausdehnung auf, die in der Gleichung aus Tabelle 2.2 durch den Rekombinationsradius a mitberücksichtigt wird (siehe Abschnitt 2.4). Für den Reaktionskanal R 5 beträgt der Rekombinationsradius 0.5 nm [49].

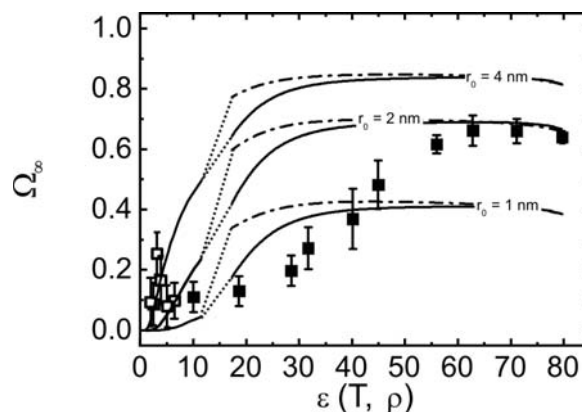
2.) Das hydratisierte Elektron reagiert auch mit dem OH^\cdot -Radikal, wodurch vermehrt hydratisierte Elektronen geminal rekombinieren können. Der Rekombinationsradius für den entsprechenden Rekombinationskanal R 4 entspricht laut Elles et al. [49] 0.54 nm. Die Abbildung 5.1 (rechts) zeigt für drei unterschiedliche Thermalisierungslängen die verschiedenen Abhängigkeiten der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit von der Permittivität, wenn zusätzlich zum Onsager-Modell die Annahme berücksichtigt wird, dass es zwei Rekombinationskanäle R 4 und R 5 gibt, die jeweils einen Rekombinationsradius besitzen. Die simulierten Kurven resultieren aus der Gleichung 2.1, wobei sich die einzelnen Überlebenswahrscheinlichkeiten durch die Ausdrücke aus der Tabelle 2.2 für rein diffusionskontrollierte Rekombinationen ergeben.

3.) Sowohl die Rekombination des hydratisierten Elektrons mit dem Proton H_3O^+ als auch diejenige mit dem OH^\cdot -Radikal erfolgt nicht rein diffusionskontrolliert, wie es die Noyes-Analyse in Abschnitt 2.7 offenbarte. In Abbildung 5.2 werden die beiden Rekombinationsbarrieren von R 4 und R 5 bei der Simulation der finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten für jeweils einen der dort angegebenen anfänglichen Abstände berücksichtigt, wobei die aus diesen Simulation resultierenden Kurven den Permittivitätsbereich zwischen 18 und 81 abdecken¹⁵. Insbesondere hängt der Verlauf der vorhergesagten finalen Überlebenswahrscheinlichkeit auch von der Wahl der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für das hydratisierte Elektron (vgl. Abschnitt 2.7) ab. In Abbildung 5.2 werden beide möglichen Temperaturabhängigkeiten in Form der durchgezogenen und der unterbrochenen Linie berücksichtigt.

Sowohl Abbildung 5.1 als auch 5.2 zeigen, dass trotz unterschiedlicher Modellannahmen die Onsager-Beziehung und deren Erweiterungen nicht in der Lage sind, die experimentell bestimmten finalen Fluchtwahrscheinlichkeiten für alle thermodynamischen Bedingungen zu

¹⁵Die Permittivität von 18 entspricht einer Temperatur von 630 K. Oberhalb dieser Temperatur, d.h. für kleinere Permittivitäten, können die Rekombinationsprozesse des hydratisierten Elektrons mit H_3O^+ als rein diffusionskontrolliert angesehen werden (siehe Abschnitt 2.8). Aus diesem Grund sind in der Abbildung 5.2 im Bereich niedriger Permittivitäten diejenigen Verläufe eingetragen, die sich ergeben, wenn die Rekombination des hydratisierten Elektrons mit dem H_3O^+ rein diffusionskontrolliert erfolgt. Die gepunkteten Linien verbinden die aktivierungs- und diffusionskontrollierten Verläufe, die dieselbe Thermalisierungslänge für die Simulation annehmen.

Abbildung 5.2: Abhängigkeit der gemessenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeit in leichtem Wasser (■) von der temperatur- und dichteabhängigen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(T, \rho)$. Beigefügt sind zum Vergleich Verläufe für drei verschiedene r_0 eingetragen, die erwartet werden, wenn für beide Rekombinationskanäle eine Energiebarriere angenommen wird. Abhängig von dem gewählten Diffusionskoeffizient für das hydratisierte Elektron können die erwarteten Verläufe variieren, wobei zur Bestimmung der durchgezogenen Linien die Diffusionskoeffizienten herangezogen wurden, die der Selbstdiffusion von Wasser folgen, und für die unterbrochenen Kurve diejenigen, die Schmidt et al. vorschlagen [98].



beschreiben, wenn der anfängliche Abstand r_0 als konstant angenommen wird. Da die theoretisch vorhergesagten Verläufe für die finalen Überlebenswahrscheinlichkeit bei verschiedenen r_0 für manche Permittivitäten mit den experimentell Beobachteten übereinstimmen, liegt die Vermutung nahe, dass der anfängliche Abstand mit der Modifikation der thermodynamischen Bedingungen variiert. Die Änderung von r_0 soll im Folgenden spezifiziert werden, indem die Dynamik der Fluchtwahrscheinlichkeit der hydratisierten Elektronen für jede untersuchte thermodynamische Bedingung analysiert wird.

5.1.1. IPA-Analyse der Rekombinationsdynamik

Ziel dieses Teilkapitels ist es, die Abhängigkeit des Anfangsabstandes von den thermodynamischen Bedingungen durch eine Analyse der Rekombinationskinetik anhand der Transienten herauszuarbeiten. Die Kenntnis um Permittivität, Diffusion der einzelnen Fragmente und Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Rekombinationskanäle R 4 und R 5 lässt es zu, die experimentell erfassten kinetischen Profile mit Ergebnissen aus IPA-Simulationen zu vergleichen, deren einzig frei wählbarer Parameter der anfängliche Abstand $\langle r_0 \rangle$ ist. Der Rekombinationsradius a wird für beide Reaktionen als temperatur- und dichteunabhängig angesehen. Zuvor soll jedoch gezeigt werden, dass die IPA-Analyse grundsätzlich in der Lage ist, die gemessenen Transienten zu beschreiben und auf welche Weise die IPA-Analyse für diese Arbeit ergänzt wurde, um alle Rekombinationsbarrieren berücksichtigen zu können.

Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich zwischen Simulation und Messung am Beispiel der Transiente, die für hydratisierte Elektronen in leichtem Wasser bei Zimmertemperatur und einem Druck von 300 bar beobachtet wurde. Für die Simulation wurde der Rekombinationskanal R 4 als diffusionskontrolliert angenommen, wie es die Noyes-Analyse aus Abschnitt 2.8 verlangt. Um den Vergleich mit den Messungen zu erleichtern, wird der theoretisch vorhergesagte

Verlauf der Überlebenswahrscheinlichkeit numerisch mit einem Gaußpuls gefaltet, um die Systemantwort des Experiments in angemessener Weise zu berücksichtigen. Der Vergleich der Kurven in der Abbildung 5.3 bestätigt dann, dass sich die gemessene Transiente durch eine IPA-Simulation mit anfänglichen Abständen, die sich um $\langle r_0 \rangle = 1.55$ nm gemäß Gleichung 2.13 verteilen, beschreiben lässt. Dieser Wert stimmt innerhalb der angegebenen Fehler mit den Werten aus der Literatur [49] überein. Neben dem anfänglichen Abstand $\langle r_0 \rangle$ als quantitative Größe lässt sich anhand der IPA-Analyse auch darauf schließen, welcher Bruchteil der insgesamt rekombinierenden Elektronen mit dem Hydroxylradikal bzw. dem Hydroniumion reagiert hat, wobei zur Bestimmung einer solchen Rekombinationseffizienz Φ_{OH^\cdot} bzw. $\Phi_{\text{H}_3\text{O}^+}$ die einzelnen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten $\Omega_\infty^{\text{OH}^\cdot}$ und $\Omega_\infty^{\text{H}_3\text{O}^+}$ herangezogen werden, die sich aus der jeweiligen IPA-Analyse für die einzelnen Rekombinationskanäle ergeben¹⁶. Für die Rekombinationseffizienten gilt dann [90]:

$$\Phi_{\text{OH}^\cdot} = \frac{1 - \Omega_\infty^{\text{OH}^\cdot}}{2 - \Omega_\infty^{\text{OH}^\cdot} - \Omega_\infty^{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad \text{bzw.} \quad \Phi_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{1 - \Omega_\infty^{\text{H}_3\text{O}^+}}{2 - \Omega_\infty^{\text{OH}^\cdot} - \Omega_\infty^{\text{H}_3\text{O}^+}}. \quad (5.1)$$

Anschaulich beschreibt die Rekombinationseffizienz, zu welchem prozentualen Anteil der jeweilige Rekombinationskanal an der Gesamtrekombination des hydratisierten Elektrons beteiligt ist. Die Analyse im Sinne des IPA-Modells liefert so mit Hilfe der Gleichung 5.1 für das in Abbildung 5.3 gezeigte Beispiel geminaler Rekombinationsdynamik bei 298 K, dass 32 % aller erzeugten hydratisierten Elektronen rekombinieren, von denen wiederum 75 % mit dem OH[·] und 25 % mit dem H₃O⁺ reagieren. Thomsen et al. [39] bestimmten experimentell den Bruchteil aller rekombinierenden hydratisierten Elektronen, die mit dem OH[·] reagieren, Φ_{OH^\cdot} zu 82% ± 10%. Offensichtlich eignet sich das in Abschnitt 2.4 vorgestellte IPA-Modell, um quantitative Erkenntnisse aus den Ergebnissen für Zimmertemperatur zu gewinnen, die im Rahmen der angegebenen Fehler mit denen aus der Literatur übereinstimmen.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sich der anfängliche Abstand des hydratisierten Elektrons um den Abstand $\langle r_0 \rangle$ gemäß 2.13 verteilt. Das bedeutet auch, dass es Fragmente gibt, deren Abstand direkt nach der Erzeugung geringer ist als der Rekombinationsradius. Dies illustriert der linke Teil der Abbildung 5.4 für zwei anfängliche Verteilungen um die Werte $\langle r_0 \rangle = 0.7$ nm bzw. $\langle r_0 \rangle = 1.4$ nm. Die schraffierten Regionen geben diejenigen Bereiche an, für die der Abstand geringer ist als der Rekombinationsradius a . Fragmente, deren anfänglicher Abstand geringer ist als der Rekombinationsradius, werden jedoch im Rahmen des IPA-Modells nicht erfasst. Unter zwei Bedingungen ist der physikalische Einfluss dieser

¹⁶Die finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten $\Omega_\infty^{\text{OH}^\cdot}$ und $\Omega_\infty^{\text{H}_3\text{O}^+}$ werden einzeln mit der für die jeweilige Rekombination vorgesehenen Gleichung aus der Tabelle 2.3 bestimmt, wobei die Thermalisierungslänge verwendet wird, für die die Anpassungsfunktion $\Omega_{\text{OH}^\cdot}(t) \cdot \Omega_{\text{H}_3\text{O}^+}(t)$ die Messdaten am besten reproduziert.

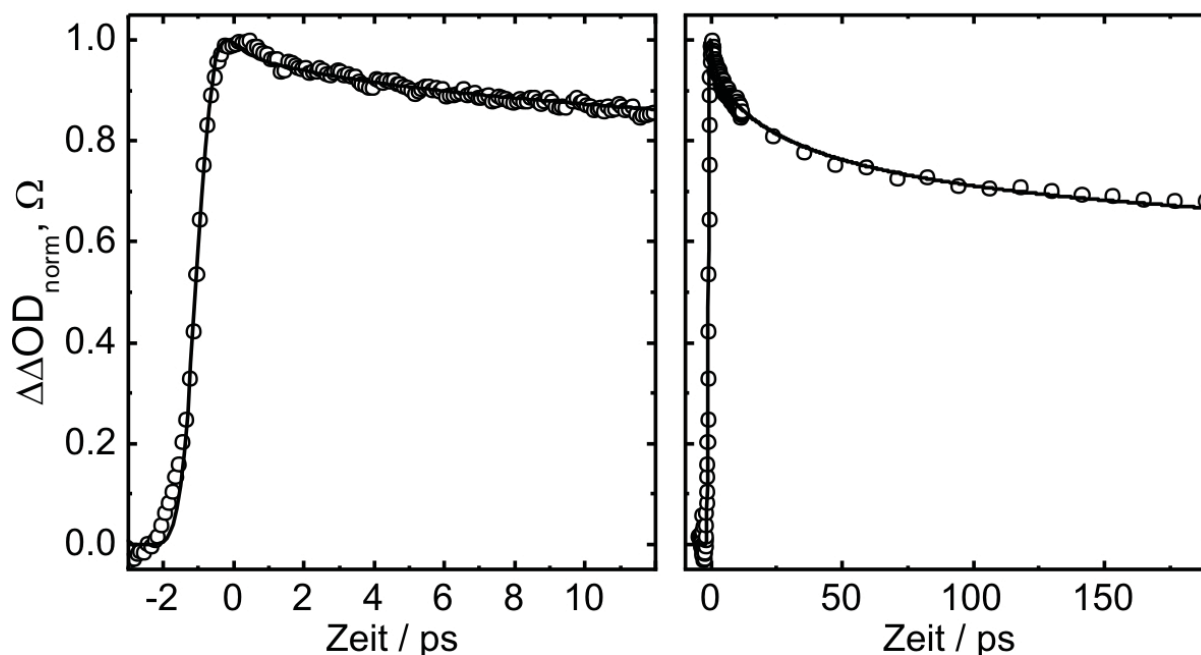


Abbildung 5.3.: Normierte Änderung der optischen Dichte verursacht durch hydratisierte Elektronen in leichtem Wasser bei Zimmertemperatur während der ersten 200 ps nach der Erzeugung durch fs-Pulse mit einer Wellenlänge von 266 nm: die Messergebnisse (●) werden hier verglichen mit den Resultaten, die das IPA-Modell für $\langle r_0 \rangle = 1.55$ nm liefert (—). Als Diffusionskoeffizienten wurden die aus Tabelle 2.5 bekannten und für die Reaktionsgeschwindigkeit die aus Tabelle C.3 bekannten Werte für die Anpassung gewählt. Während sich auf der linken Seite dieser Vergleich über rund 200 ps erstreckt, zeigt die rechte Seite das dazugehörige Verhalten zu Zeitpunkten unmittelbar nach Erzeugung der hydratisierten Elektronen.

im Rekombinationsbereich befindlichen Fragmente auf die gesamte Simulation zu vernachlässigen: 1.) Der Wert $\langle r_0 \rangle$ um den die Abstände verteilt werden, wird so groß gewählt, dass nur ein vernachlässigbarer Anteil der Fragmente von der Beschreibung durch das IPA-Modell ausgeschlossen wird. 2.) Die Reaktion besitzt keine Energiebarriere. In diesem Fall können die Fragmente so schnell reagieren, dass die Reaktion der Elektronen vor ihrer Hydratation erfolgt, d.h. während der Zeit, in der das vom Elektron verursachte Absorptionsspektrum nicht dem des hydratisierten Elektrons entspricht, und die Elektronen daher nicht zur gemessenen Überlebenswahrscheinlichkeit beitragen können.

Die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Abschnitten 2.8 und 5.1 lassen jedoch bezweifeln, dass für alle erfassten Messergebnisse die beiden genannten Bedingungen erfüllt sind. Auf der einen Seite hat die Analyse der Geschwindigkeitskonstanten ergeben, dass unterhalb von 660 K beide Rekombinationskanäle in leichtem Wasser eine Barriere besitzen. Auf der anderen Seite deutet der Vergleich von gemessenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten und denjenigen aus der IPA-Analyse in Abschnitt 5.1 darauf, dass der Wert $\langle r_0 \rangle$ mit abnehmender Permittivität,

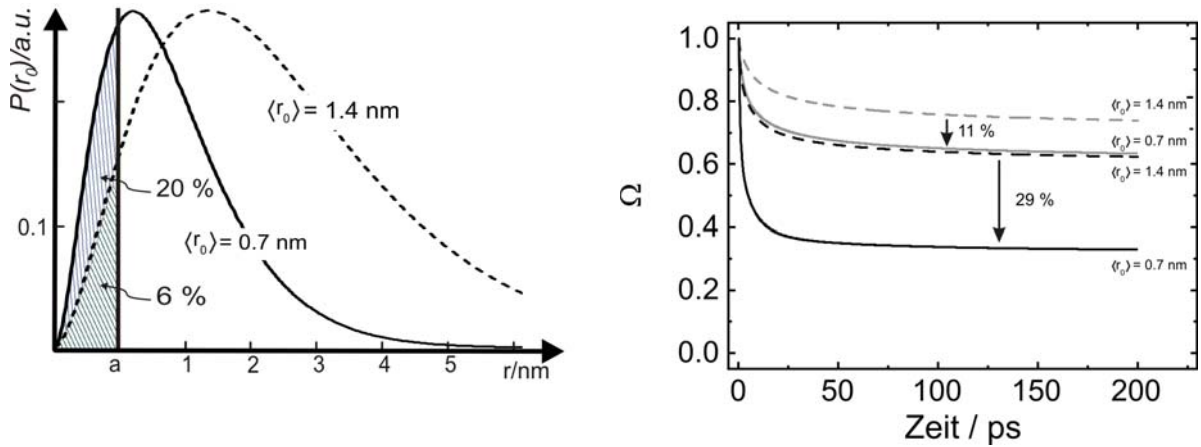


Abbildung 5.4.: Links: Grafische Darstellung zweier Verteilungsfunktionen $P(r_0)$ mit $\langle r_0 \rangle = 1.4 \text{ nm}$ und $\langle r_0 \rangle = 0.7 \text{ nm}$. Zusätzlich eingetragen ist der Rekombinationsradius a . Diejenigen Fragmente, deren Abstand geringer ist als der Rekombinationsradius, werden nicht im IPA-Modell berücksichtigt. Abhängig vom gewählten $\langle r_0 \rangle$ betrifft dies einen unterschiedlich großen prozentualen Anteil an der Gesamtverteilung; **Rechts:** Einfluss der Korrektur gemäß Gleichung 5.2 auf die simulierte Überlebenswahrscheinlichkeit für die Parameter die bei 500 K in leichtem Wasser vorliegen (siehe Tabelle C.3). Die durchgezogene Linie repräsentiert Simulationen für $\langle r_0 \rangle = 0.7 \text{ nm}$. Die gestrichelte Linie repräsentiert Simulationen für $\langle r_0 \rangle = 1.4 \text{ nm}$. Die jeweils graue Linie berücksichtigt die Korrektur nicht, während die jeweils schwarze Linie die Korrektur gemäß Gleichung 5.2 beinhaltet.

d.h. zunehmender Temperatur, immer geringer wird¹⁷. Durch die Reduktion des anfänglichen Abstandes $\langle r_0 \rangle$ nimmt der Anteil der Fragmente zu, die direkt nach der Erzeugung innerhalb des Rekombinationsbereichs zu finden sind. Dies unterstreicht noch einmal der linke Teil der Abbildung 5.4. Während für die Verteilungsfunktion um den Werte $\langle r_0 \rangle = 1.4 \text{ nm}$ statistisch lediglich 6% der erzeugten Fragmente vom Ausschluss durch das IPA-Modell betroffen sind, betrifft dies bereits rund 20% aller erzeugten möglichen Rekombinationspartner, wenn sich die anfänglichen Abstände um $\langle r_0 \rangle = 0.7 \text{ nm}$ verteilen. Um dieses Phänomen mitzuberechnen, wird vorgeschlagen, die Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_{IPA} des IPA-Modells um einen Korrekturanteil für beide Rekombinationskanäle in folgenderweise approximativ zu ergänzen:

$$\Omega_{\text{korrt}} = X \cdot \Omega_{\text{IPA}} + (1 - X) \cdot \exp(-k_w t). \quad (5.2)$$

Der Faktor $X = \int_a^\infty P(r_0) dr_0$ definiert sich als prozentualer Anteil der Verteilung $P(r_0)$ (2.13), dessen Argumente größer sind als der Rekombinationsradius a , und wichtet so den Einfluss der Korrektur in Abhängigkeit von $\langle r_0 \rangle$. Der monoexponentielle Abfall im zweiten Summanden schätzt die zeitliche Abnahme derjenigen Fragmente ab, deren Abstand geringer ist als der Rekombinationsradius. Die Konstante k_w wird festgelegt durch die Wahrscheinlichkeit w , das eine

¹⁷Die Abbildung 5.2 legt beispielsweise nahe, dass für dielektrische Konstanten zwischen 80 und 50 der anfängliche Abstand rund 2 nm beträgt, während für dielektrische Konstanten unterhalb von 40 anzunehmen ist, dass der anfängliche Abstand wohl geringer ist als 1 nm.

Rekombination innerhalb einer Zeiteinheit stattgefunden hat, indem die Wahrscheinlichkeit w skaliert wird auf die Zeit zwischen zwei Stößen Δt_{Sprung} : $k_w = w/\Delta t_{\text{Sprung}}$. Für diese Gleichung lässt sich die Wahrscheinlichkeit w für eine Reaktion aus der Reaktionsgeschwindigkeit v mit Hilfe der Gleichungen 2.25 und 2.12 für jeden Rekombinationskanal einzeln¹⁸, abhängig von den vorliegenden thermodynamischen Bedingungen bestimmen. Auf diese Weise wird die Überlebenswahrscheinlichkeit korrigiert, ohne dass ein weiterer freier Parameter eingeführt werden muss.

Der rechte Teil der Abbildung 5.4 verdeutlicht anhand von Simulationen für leichtes Wasser bei 500 K, wie groß der Einfluss der vorgestellten Korrektur auf die Simulationsergebnisse sein kann. Dargestellt sind die Kurven, die sich aus der IPA-Analyse für zwei verschiedene $\langle r_0 \rangle$, jeweils mit und ohne Korrektur, ergeben. Es ist festzustellen, dass der stationäre Wert der Überlebenswahrscheinlichkeit für den größeren der beiden mittleren Anfangsabstände $\langle r_0 \rangle$ durch die Korrektur lediglich um 11 % abnimmt. Für den kleineren Wert von $\langle r_0 \rangle$ beträgt jedoch die Differenz zwischen den finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten der korrigierten und der unkorrigierten Simulation beinahe 30 %. Darüber hinaus ist es bemerkenswert, dass der Verlauf der unkorrigierten Simulation mit $\langle r_0 \rangle = 0.7$ nm in seinem dynamischen Verhalten kaum zu unterscheiden ist vom Verlauf der korrigierten Simulation mit $\langle r_0 \rangle = 1.4$ nm. Diese Ähnlichkeit legt nahe, dass die unkorrigierte IPA-Analyse durchaus im Stand ist, die gemessenen Überlebenswahrscheinlichkeiten adäquat zu beschreiben, wobei dies insbesondere für große Thermalisierungslängen gilt. Für geringe anfängliche Abstände lassen sich die unkorrigierten IPA-Analyse dagegen in der Regel zumeist nur unzureichend an die gemessenen Transienten anpassen bzw. liefern unrealistische Thermalisierungslängen, die beispielsweise sehr viel geringer sind als der Rekombinationsradius a , wenn beide Rekombinationskanäle mit ihren jeweiligen Barrieren in der IPA-Analyse berücksichtigt werden. Dem gegenüber steht die korrigierte IPA-Analyse, die durch die Korrektur auch für geringe $\langle r_0 \rangle$ die experimentellen Ergebnisse mit physikalisch sinnvollen Thermalisierungslängen angemessen beschreibt, wobei beide Barrieren der zwei Reaktionskanäle Berücksichtigung finden. Daher werden im Folgenden die IPA-Analysen immer mit der eingeführten Korrektur gemäß der Gleichung 5.2 durchgeführt.

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten allgemein auf die IPA-Analyse für hydratisierte Elektronen in Wasser eingegangen wurde, soll nun dargestellt werden, wie der anfängliche Abstand $\langle r_0 \rangle$ mit der Temperatur und Dichte geändert werden muss, damit die IPA-Simulation die entsprechende Transiente des hydratisierten Elektrons bestmöglich nachahmt. Abbildung 5.5 zeigt die Übereinstimmung von Messergebnis und Resultat der IPA-Analyse am Beispiel von vier bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen, repräsentativen Transienten.

¹⁸Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionswahrscheinlichkeiten sind im Anhang C zusammengefasst.

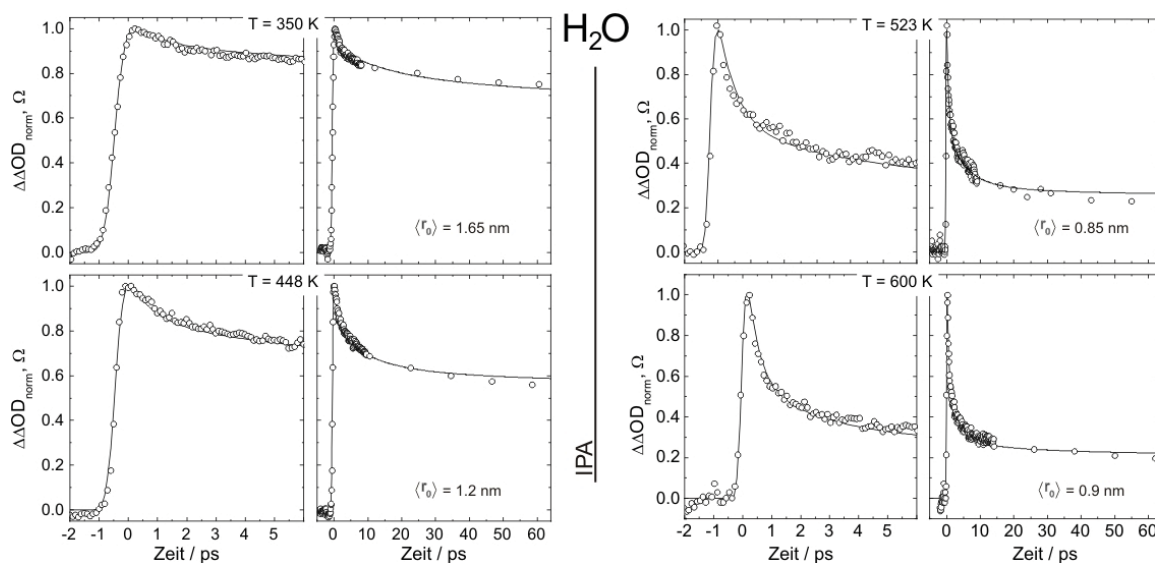


Abbildung 5.5.: Vergleich zwischen Messergebnissen und Simulationen, die das erweiterte IPA-Modell für verschiedene Temperaturen in leichtem Wasser liefert. Die verwendeten Parameter finden sich für die jeweilige Temperatur in Tabelle C.3 im Anhang C. Es sind für jede Temperatur sowohl das Kurzzeitverhalten als auch das Langzeitverhalten nach der Anregung mit Pulsen der Wellenlänge 266 nm dargestellt.

Die gemessenen pumpinduzierten optischen Dichten werden in der Abbildung sowohl in ihrem Langzeit- als auch Kurzzeitverhalten mit Resultaten des korrigierten IPA-Modells verglichen. Die gezeigten Simulationen greifen hierbei zurück auf die Diffusionskoeffizienten des hydratisierten Elektrons von Schmidt et al. [98,99] zusammen mit den sich daraus ergebenden Werten für die Reaktionsgeschwindigkeit ν und der Reaktionswahrscheinlichkeit w . Offensichtlich ist das korrigierte IPA-Modell in der Lage, die gemessenen Transienten unterhalb von 630 K zu beschreiben. Um die Konsistenz aller Simulationen und der daraus folgenden quantitativen Resultate zu wahren, wird die Simulation für die Transiente bei Zimmertemperatur unter Berücksichtigung der angesprochenen Erweiterung durch Gleichung 5.2 wiederholt. Die erneute Analyse führt zu einem um 0.2 nm größeren Wert für $\langle r_0 \rangle$ bei 298 K als dem der oben angegeben wurde ($\langle r_0 \rangle = 1.55$ nm, Seite 83).

Für alle Messungen, deren Temperatur größer als 630 K ist, wird angenommen¹⁹, dass die Rekombination diffusionskontrolliert erfolgt. Diffusionskontrolliert lassen sich die Überlebenswahrscheinlichkeiten durch die entsprechenden Ausdrücke aus Tabelle 2.2 beschreiben. Exemplarisch zeigt Abbildung 5.6 den Vergleich zwischen einer solchen Simulation und der beobachteten Transiente unter den folgenden überkritischen Bedingungen: $T = 660$ K und $\rho = 0.214$ gcm⁻³.

¹⁹Diese Annahme beruht auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 2.8, in dem gezeigt wurde, dass die Reaktion des hydratisierten Elektrons oberhalb von 630 K mit H_3O^+ als diffusionskontrolliert angesehen werden kann.

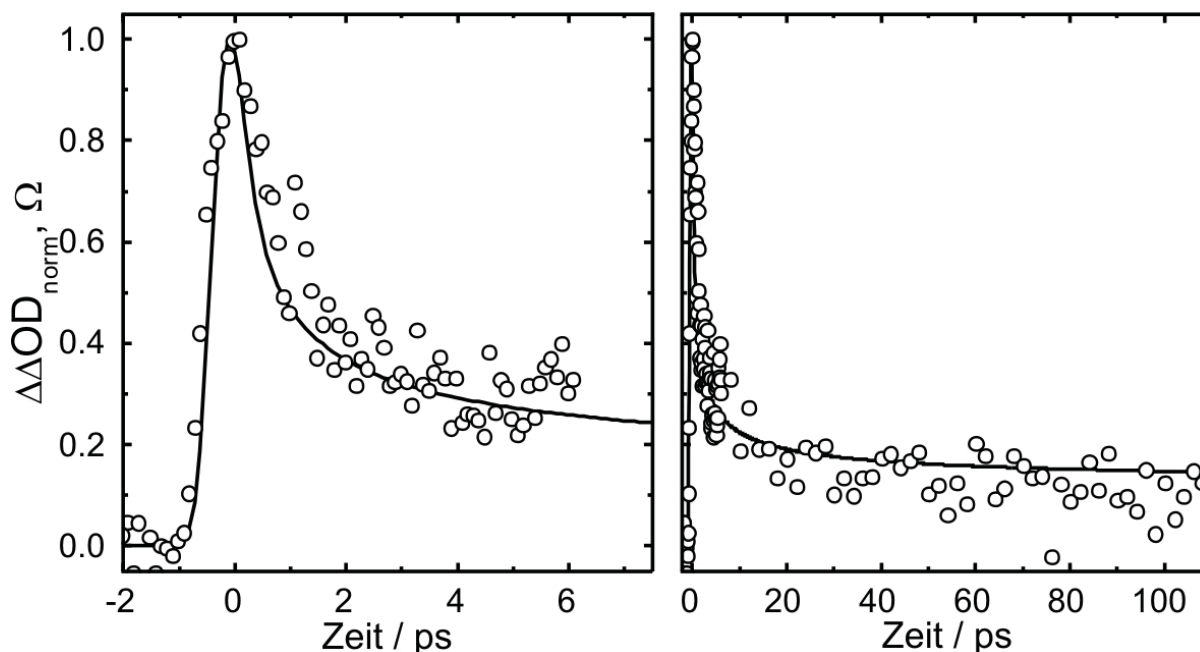


Abbildung 5.6.: Vergleich zwischen gemessener transienter Absorption als Resultat der Erzeugung mit Pulsen der Wellenlänge 266 nm und Ergebnis der IPA-Simulation in überkritischem Wasser. Die Dichte in leichtem Wasser betrug bei einer Temperatur von 660 K lediglich 0.214 g cm^{-3} . Der für die Anpassung verwendete mittlere anfängliche Abstand $\langle r_0 \rangle$ beträgt 0.75 nm und der Diffusionskoeffizient für das hydratisierte Elektron wurde mit Hilfe von [98, 99] abgeschätzt. Beide Reaktionen werden als diffusionskontrolliert angesehen.

Mit Hilfe der durchgeführten IPA-Analysen von Transienten, die entlang der 300 bar-Isobaren und der 660 K-Isotherme gemessen wurden, erhält man zusammenfassend in Abbildung 5.7 einen Überblick, wie sich der anfängliche Abstand $\langle r_0 \rangle$ mit der Dielektrizitätskonstante verändern muss, damit die Messergebnisse beschrieben werden können: Für große Permittivitäten bleibt der Wert für $\langle r_0 \rangle$ nahezu unverändert. Laut IPA-Analyse ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme von $\langle r_0 \rangle$ in leichtem Wasser mit abnehmender dielektrischer Konstante im Bereich $25 > \epsilon < 55$. Für $\epsilon < 25$ ergeben die Simulationen innerhalb der angegebenen Fehler einen konstanten Wert von 0.6 nm für den anfänglichen Abstand $\langle r_0 \rangle$. Dieser Abstand ist nur leicht größer als die Rekombinationsradii beider Reaktionen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nicht alle Resultate eingetragen, die aus Messungen unter überkritischen Bedingungen folgern.

Zusätzlich sind in die Abbildung 5.7 mit grauen Symbolen diejenigen $\langle r_0 \rangle$ eingetragen, die die Analyse unter der Annahme liefert, dass der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Elektrons der Selbstdiffusion von Wasser folgt. Unabhängig von der Wahl des Diffusionskoeffizienten des hydratisierten Elektrons nimmt der anfängliche Abstand auf gleiche Art und Weise mit

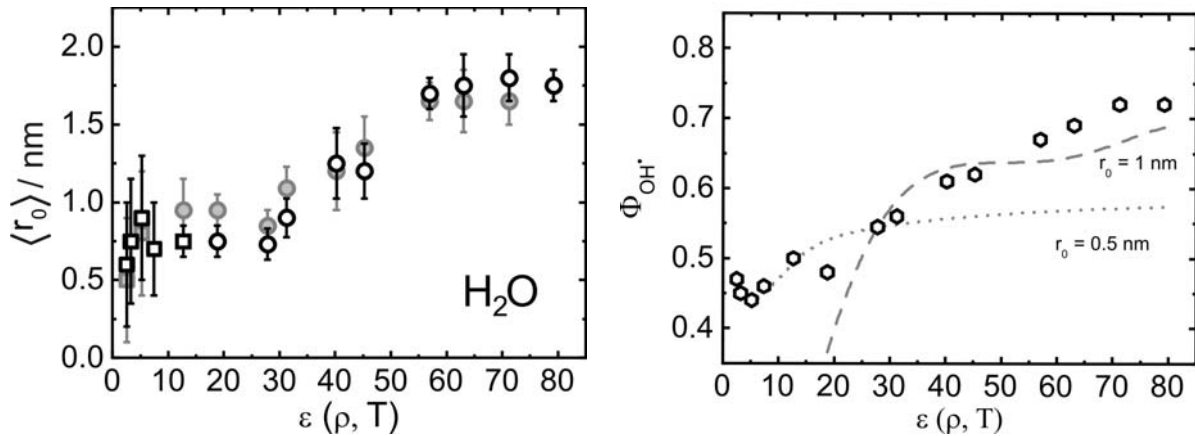


Abbildung 5.7.: Links: Darstellung der aus den Anpassungen im Rahmen des IPA-Modells erhaltenen $\langle r_0 \rangle$ in Abhängigkeit von der dielektrischen Konstante in leichtem Wasser. Die Simulationen, die zu den dargestellten Ergebnissen führen, unterscheiden sich wie folgt: 1) Diffusionskoeffizienten für das hydratisierte Elektron und Reaktionsgeschwindigkeit basierend auf den Ergebnissen aus [98, 99]. Unterhalb von 630 K werden für beide Rekombinationskanäle Barrieren berücksichtigt gemäß der Tabelle C.3 (○), während für größere Temperaturen beide Kanäle als diffusionskontrolliert angenommen werden (◻); 2) Diffusion des hydratisierten Elektrons folgt der Selbstdiffusion von Wasser. Auch hier werden die $\langle r_0 \rangle$ anhand der dazugehörigen Simulationen unterschieden, die beide (Werte finden sich in Tabelle C.1) (●) oder keine Barrieren (◻) für die Reaktionen annimmt. Für Zimmertemperatur wird in beiden Fällen die Rekombination mit OH^{\cdot} als diffusionskontrolliert angenommen. Rechts: Effizienz $\Phi_{OH^{\cdot}}$ der Rekombination des hydratisierten Elektrons mit OH^{\cdot} in Abhängigkeit von der dielektrischen Konstante. Als Kurven sind Verläufe eingetragen, die unter folgenden Randbedingungen zu erwarten wären: der anfängliche Abstand beträgt 1 nm und beide Reaktionen sind partiell diffusionskontrolliert (---); der anfängliche Abstand beträgt 0.6 nm und alle Reaktionen sind rein diffusionskontrolliert (.....).

fallender Dielektrizitätskonstante ab. Unterscheiden lassen sich die erhaltenen $\langle r_0 \rangle$ aber anhand ihrer absoluten Größe für Simulationen, die alle Barrieren berücksichtigen, bei Permittivitäten zwischen 15 und 35. Dies überrascht nicht weiter, da für die entsprechend hohen Temperaturen der große Unterschied in den Diffusionskoeffizienten (siehe Abbildung 2.9) der hydratisierten Elektronen zu signifikanten Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Für 600 K verdoppelt sich beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der Diffusionskoeffizient gewechselt wird von dem, den Schmidt et al. [98, 99] vorschlagen, zu dem, der der Selbstdiffusion von Wasser folgt. Die sehr viel geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten, die die Analyse nach Noyes (siehe Abschnitt 2.29) mit den Diffusionskoeffizienten von Schmidt et al. [98, 99] liefert, erfordern, dass die Fragmente in der Simulation näher zusammenrücken müssen, um die Messergebnisse weiterhin befriedigend zu beschreiben.

Wie bereits erwähnt, lässt sich zusätzlich zu dem anfänglichen Abstand zwischen den Fragmenten der prozentuale Anteil an hydratisierten Elektronen ermitteln, der mit OH^{\cdot} rekombiniert. Der rechte Teil der Abbildung 5.7 zeigt, wie sich dieser Bruchteil mit der dielektrischen Konstante ändert. Mit sinkender Permittivität nimmt die Wahrscheinlichkeit der Rekombination

des hydratisierten Elektrons mit OH^\cdot annähernd linear ab, bis schließlich weniger als die Hälfte aller hydratisierten Elektronen mit dem Radikal rekombinieren. Um einen Eindruck zu gewinnen, welcher physikalische Ursprung diesem Phänomen zugrunde liegt, sind zusätzlich in die Abbildung zwei simulierte Verläufe eingetragen. Es handelt sich um die berechneten Werte für Φ_{OH^\cdot} , die man erhält, wenn in die Gleichung 5.1 die Ausdrücke für die finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten aus den Tabellen 2.2 und 2.3 eingesetzt werden. Zum Einen ist der Fall dargestellt, dass beide Reaktionen partiell diffusionskontrolliert sind und der anfängliche Abstand 1 nm beträgt. Zum Anderen repräsentiert die zweite Kurve den Fall, dass beide Rekombinationskanäle diffusionskontrolliert sind und der anfängliche Abstand bei 0.6 nm liegt. Dieser Fall beschreibt besonders gut die erhaltenen Werte für geringe dielektrische Konstanten. Da der anfängliche Abstand in unmittelbarer Umgebung des Rekombinationsradius zu finden ist und keine Barriere überwunden werden muss, erfolgt die Rekombination des hydratisierten Elektrons fast zu gleichen Anteilen mit dem OH^\cdot und H_3O^+ . Die leichte Bevorzugung (etwa 5 %) der Rekombination des hydratisierten Elektrons mit dem Hydroniumion ist wohl der geringen elektrostatischen Abschirmung geschuldet, die vorliegt, wenn die dielektrische Konstante geringe Werte (< 15) annimmt. Ohne die elektrostatische Abschirmung wirkt die elektrostatische Anziehung zwischen Elektron und H_3O^+ verstärkt und die Bewegung der Fragmente wird im Mittel dazu führen, dass sich Elektron und H_3O^+ in unmittelbarer Nähe zueinander aufhalten. Im Gegensatz zum Verhalten in heißem und daher nur leicht polarem Wasser wird für große dielektrische Konstanten das permittivitätsabhängige Verhalten von Φ_{OH^\cdot} besser durch den Verlauf erklärt, der beide Rekombinationsbarrieren berücksichtigt. Die verstärkte Rekombination mit OH^\cdot für niedrigere Temperaturen ist demzufolge das Resultat der höheren Energiebarriere für die Rekombination des hydratisierten Elektrons mit dem Hydroniumion.

IPA für schweres Wasser

Da die Thermalisierungslänge $\langle r_0 \rangle$ der einzig freie Parameter der im vorhergegangenen Abschnitt beschriebenen IPA-Analyse ist, besteht die Möglichkeit mit dieser Analysemethode der Frage nachzugehen, ob sich die Rekombinationskinetik des hydratisierten Elektrons beim Wechsel des Lösungsmittels von leichtem zu schwerem Wasser verändert (wie es die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3 zeigen), weil die Diffusionskoeffizienten und die Reaktionsgeschwindigkeiten für H_2O verschieden sind von denen für D_2O (siehe Anhang B und C) oder, weil sich die Thermalisierungslänge mit dem Wechsel des Lösungsmittels verändert.

Bevor eingehend die Ergebnisse aus der IPA-Analyse für schweres Wasser in Hinblick auf diese Fragestellung diskutiert werden, sollen zunächst die Messungen zwischen 500 K und 630 K für D_2O im Mittelpunkt stehen. Ihnen kommt eine Sonderstellung zu, da pulsradiolytische Experimente die Reaktion des hydratisierten Elektrons mit OD^\cdot und D_3O^+ in schwerem Wasser [104]

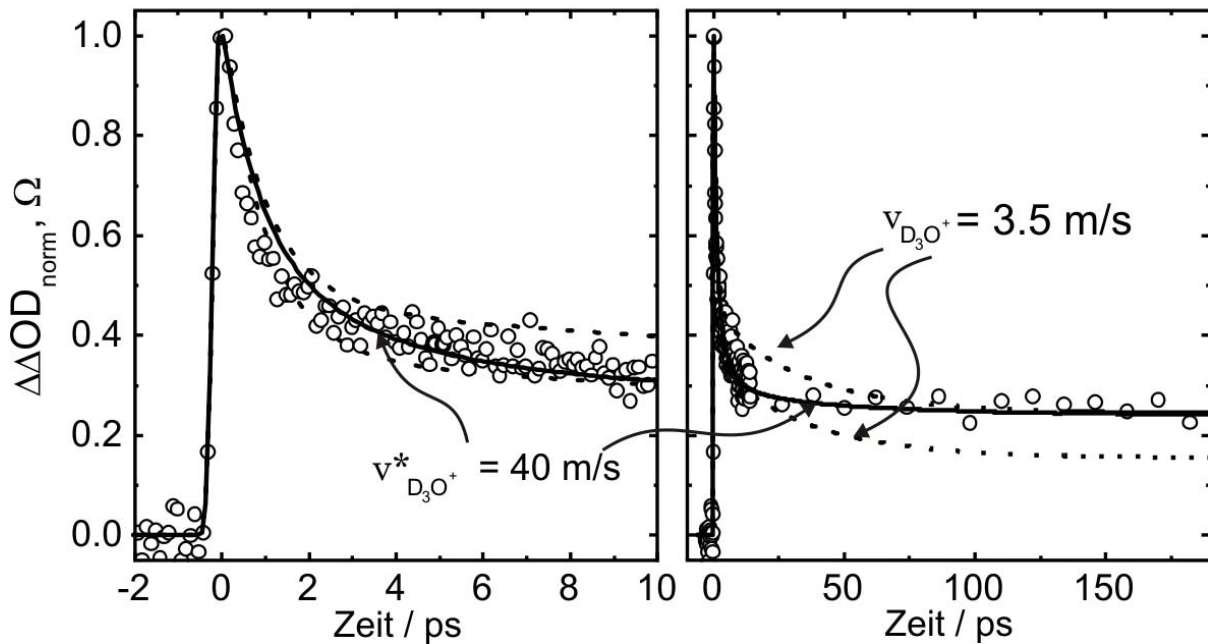
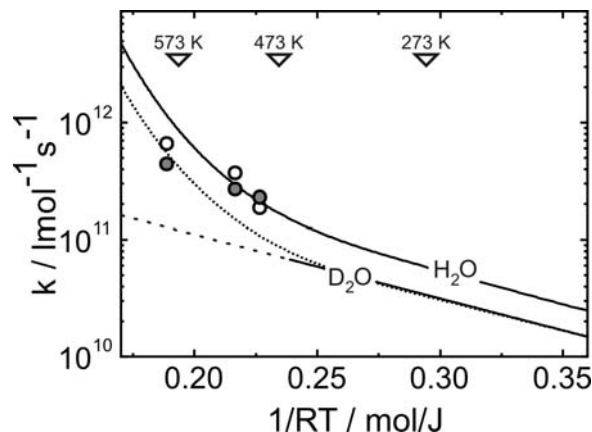


Abbildung 5.8.: Transiente Absorption des hydratisierten Elektrons in schwerem Wasser bei einer Temperatur von 600 K (offene Kreise). Beigefügt sind Simulationen, die entweder darauf beruhen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit aus einer Extrapolation bisher bekannter Geschwindigkeitskonstanten folgt (gepunktete Linie), oder die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt $v_{D_3O^+}^* = 40$ m/s mit $\langle r_0 \rangle = 0.75$ nm (durchgezogene Linie). Für die gepunkteten Linien wurden die anfänglichen Abstände $\langle r_0 \rangle = 0.5$ nm bzw. $\langle r_0 \rangle = 0.65$ nm verwendet. Dargestellt sind sowohl Kurz- (links) als auch Langzeitverhalten (rechts).

bislang nur bis hin zu einer Temperatur von 473 K untersuchten. Für Transienten, die bei höheren Temperaturen gemessen wurden, kann deshalb zur IPA-Analyse nicht auf experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten zurückgegriffen werden. Wie bereits in Abschnitt 2.8 bemerkt, verhält sich die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination von Deuteriumion und dem hydratisierten Elektron bis hin zu 473 K in der Arrhenius-Darstellung typisch für eine kinetisch gehemmte Reaktion mit einer konstanten Energiebarriere. Unter der Annahme, dass sich dieses experimentell bestätigte Verhalten zu höheren Temperaturen hin fortsetzt, nimmt die Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von $1/RT$ den in Abbildung 2.11 als gestrichelte Linie eingetragenen Verlauf an. Resultat dieser Extrapolation sind Geschwindigkeitskonstanten für hohe Temperaturen, aus denen sich auf bekannte Art und Weise (siehe Abschnitt 2.8) Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten lassen, die zur IPA-Analyse genutzt werden können. Repräsentativ ist in Abbildung 5.8 die beobachtete transiente Absorption bei 600 K in schwerem Wasser dargestellt, die dem hydratisierten Elektron zugeschrieben wird. Ihr sind als gestrichelte Linien Simulationen beigefügt, die die durch die Extrapolation vorgeschlagene Reaktionsgeschwindigkeit von etwa 3.5 m/s benutzen. Sowohl für eine anfängliche Verteilung, die mit $\langle r_0 \rangle = 0.5$ nm als auch für eine, die mit $\langle r_0 \rangle = 0.65$ nm beschrieben wird, können

Abbildung 5.9: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von $1/RT$ für schweres und leichtes Wasser. Die bereits aus Abschnitt 2.8 bekannte Abbildung ist ergänzt durch Geschwindigkeitskonstanten, die aus der in dieser Arbeit durchgeführten IPA-Analyse folgen. Abermals wurden die beiden Fälle untersucht, in denen der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Elektrons der Selbstdiffusion von Wasser folgt (\bullet) bzw. dem in [98, 99] vorgeschlagenen Verlauf (\circ).



die Simulationen die Messergebnisse nicht zufriedenstellend beschreiben. Während die eine Simulation ($\langle r_0 \rangle = 0.5$ nm) recht gut das Anfangsverhalten nachahmt, ist die andere Simulation ($\langle r_0 \rangle = 0.65$ nm) in der Lage, das Langzeitverhalten zu beschreiben.

Für ein bestimmtes $\langle r_0 \rangle$ lässt sich jedoch keine Simulation sowohl im Langzeit- als auch im Kurzzeitverhalten an das Messergebnis anpassen. Dies ändert sich, sobald die Reaktionsgeschwindigkeit mehr als verzehnfacht wird (, d.h. $v_{D_3O^+}^* = 40$ m/s). Als durchgezogene Linie in der Abbildung 5.8 illustriert, zeichnet sich eine Simulation mit solch einer Reaktionsgeschwindigkeit dadurch aus, dass sie sowohl im Kurzzeit- als auch im Langzeitverhalten mit der gemessenen pumpinduzierten optischen Dichte übereinstimmt. Der für diese Anpassung verwendete mittlere anfängliche Abstand $\langle r_0 \rangle$ beträgt 0.75 nm. Die Notwendigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu den Werten, die eine einfache Extrapolation der bekannten Geschwindigkeitskonstante ergibt, zu erhöhen, zeigt sich auch für zwei weitere Messungen oberhalb von 473 K ²⁰. Um die für die Simulationen verwendeten Reaktionsgeschwindigkeiten v in den Kontext zu den bisherigen Ergebnissen von Stuart et al. [104] (siehe Abschnitt 2.8, insbesondere Abbildung 2.12) zu setzen, ist es sinnvoll, mit Hilfe der Gleichung 2.32 Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, die mit denen aus radiolytischen Experimenten vergleichbar sind. Die Resultate sind in Abbildung 5.9 sowohl für Diffusionskoeffizienten, die der Selbstdiffusion folgen, als auch diejenigen, die der Beschreibung von [98, 99] folgen, eingetragen. Es handelt sich formal um dieselbe Darstellungsform der Geschwindigkeitskonstante wie in Abbildung 2.11. Die Abbildung 5.9 ergänzt dabei die ursprüngliche Abbildung 2.11 um Geschwindigkeitskonstanten, die die hier vorgestellte IPA-Analyse vorschlägt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit als zweiter, freier Parameter zur Anpassung genutzt wird. Die

²⁰Die eine Messung findet sich in Abbildung 5.10 wieder und auf die Darstellung der anderen Messung wurde verzichtet.

zusätzlich eingeführte, gepunktete Linie entspricht einem Verlauf der Geschwindigkeitskonstante, der zu erwarten wäre, wenn in schwerem Wasser eine Abweichung vom Arrhenius-typischen Verhalten für hohe Temperaturen in derselben Form stattfände, wie in leichtem Wasser. Die Abbildung 5.9 zeigt dann, dass die neu erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten von denen abweichen, die zu erwarten wären, wenn die Geschwindigkeitskonstanten im Sinne von Gleichung 2.33 einfach extrapoliert würden (gestrichelte Linie). Vielmehr deuten die in dieser Arbeit enthaltenen Messungen und deren Analyse stark darauf hin, dass mit einer Abweichung vom Arrhenius-typischen Verlauf für hohe Temperaturen zu rechnen ist, wie es bereits für leichtes Wasser verifiziert wurde [106] und in Abbildung 5.9 eingetragen ist.

Für Temperaturen unterhalb von 473 K sind die Reaktionsgeschwindigkeiten v für die beiden Reaktionskanäle bekannt [104] und die IPA-Simulationen wurden nur mit dem anfänglichen Abstand als einzigem freien Parameter durchgeführt. Zusammen mit den erhaltenen Erkenntnissen für die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb von 473 K für schweres Wasser, lassen sich dann die experimentell bestimmten transienten Absorptionen des hydratisierten Elektrons mit Simulationsergebnissen des erweiterten IPA-Modells über den ganzen Temperaturbereich, über den Pump-Probe-Experimente durchgeführt wurden, vergleichen. Dies zeigt Abbildung 5.10. Die im vorangegangenen Absatz formulierte Vermutung, dass sich das Verhalten der Geschwindigkeitskonstante für hohe Temperaturen in gleicher Form wie in leichtem Wasser fortsetzt, erweist sich für Simulationen als hilfreich, die die Transienten der hydratisierten Elektronen unter überkritischen Bedingungen beschreiben sollen. Die vorgeschlagene Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird zum Anlass genommen, genau wie in leichtem Wasser, im Folgenden anzunehmen, dass oberhalb von 630 K die Rekombination des hydratisierten Elektrons mit dem Deuteriumion rein diffusionskontrolliert erfolgt.

Genau wie für leichtes Wasser als Solvent des hydratisierten Elektrons, zeigt sich, dass die Anpassung an die unter unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen gemessenen transienten Absorptionen eine Variation von $\langle r_0 \rangle$ erfordert. In Abhängigkeit von der dielektrischen Konstante ändert sich der anfängliche Abstand entsprechend der Darstellung aus dem linken Teil der Abbildung 5.11. Es sind diejenigen anfänglichen Abstände $\langle r_0 \rangle$ gegen die dielektrische Konstante aufgetragen, für die die IPA-Simulationen die differentielle optische Dichte der hydratisierten Elektronen am Besten beschreiben. Genau wie in leichtem Wasser wird für die Simulationen zwischen den beiden möglichen Diffusionskoeffizienten für das hydratisierte Elektron unterschieden. Entweder folgt das hydratisierte Elektron der Selbstdiffusion des schweren Wassers oder die Bewegung des Teilchens wird durch die Temperaturabhängigkeit quantifiziert, die Schmidt et al. [98, 99] vorschlagen. Im Vergleich zu den erhaltenen Ergebnissen in leichtem Wasser (siehe linker Teil in Abbildung 5.7) wiederholt sich die folgende Beobachtung hinsichtlich der Wahl des Diffusionskoeffizienten für das hydratisierte Elektron: Für niedrige Permittivitäten sind diejenigen $\langle r_0 \rangle$ aus Simulationen mit dem Diffusionskoeffizient,

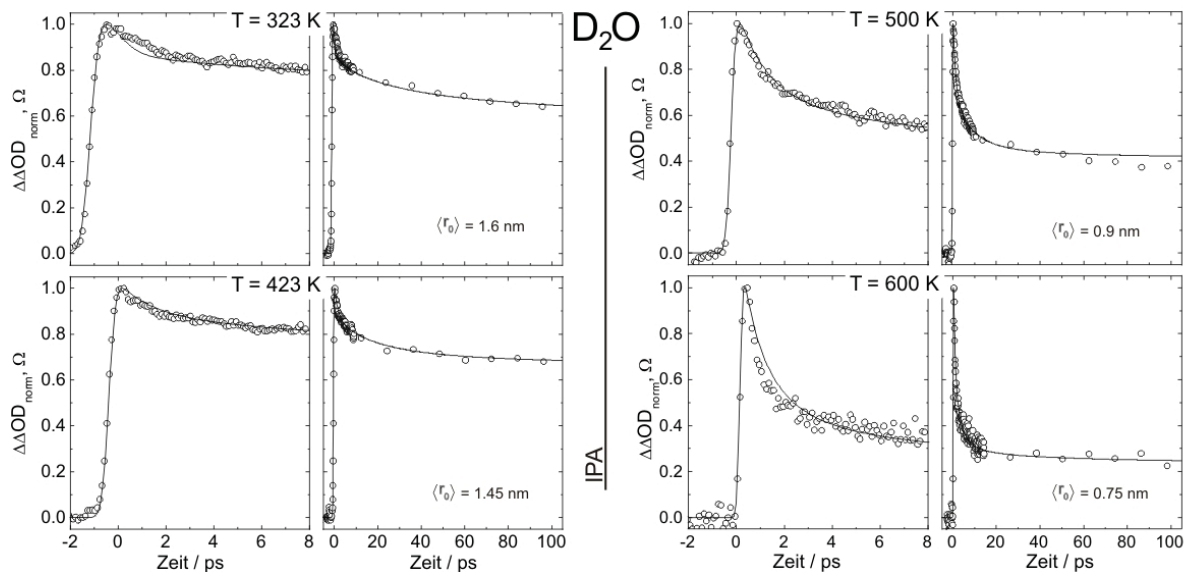


Abbildung 5.10.: Vergleich zwischen Messergebnissen in schwerem Wasser und Simulationen, die das erweiterte IPA-Modell für verschiedene Temperaturen liefert. Für die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionswahrscheinlichkeit wurden je nach Temperatur die Werte aus der Tabelle C.4 verwendet. Die beobachteten Transienten folgen der Anregung mit Pulsen der Wellenlänge von 266 nm. Es sind jeweils sowohl das Kurzzeit- als auch das Langzeitverhalten dargestellt. Unterhalb von 473 K drückt sich die Energiebarriere für beide Rekombinationskanäle in Form der Reaktionsgeschwindigkeit aus, die die Analyse nach Abschnitt 2.8 liefert. Oberhalb dieser Temperatur wird zusätzlich die Reaktionsgeschwindigkeit variiert, um die Messdaten möglichst gut anzupassen. Für 523 K beträgt die gewählte Reaktionsgeschwindigkeit 12 m/s, während sie bei der Simulation für 600 K den Wert 40 m/s annimmt.

der der Selbstdiffusion von Wasser nicht folgt, geringer als diejenigen, in denen die Bewegung des hydratisierten Elektrons mit Hilfe der Selbstdiffusion des Lösungsmittels beschrieben wird. Der rechte Teil der Abbildung 5.11 illustriert, wie sich die Rekombinationseffizienz des hydratisierten Elektrons mit OD^{\cdot} in schwerem Wasser mit der Permittivität ändert. Genau wie in leichtem Wasser stellt sich im Rahmen der IPA-Analyse heraus, dass mit geringer werdender dielektrischer Konstante der prozentuale Anteil an Rekombinationen des hydratisierten Elektrons mit dem Radikal abnimmt. Hierbei folgt das Verhalten für große Permittivitäten dem zu erwartenden Verlauf, den die Gleichung 5.1 vorschlägt. In die besagte Gleichung gehen zur Berechnung die Ausdrücke für die finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten (siehe Tabelle 2.3) beider Reaktionskanäle mit einem anfänglichen Abstand von $r_0 = 1$ nm ein unter Berücksichtigung aller Barrieren mit ihren jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante ist dem rechten Teil der Abbildung 5.11 als gestrichelte Linie beigefügt. Sie berücksichtigt ausschließlich die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in Form der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeit, die von Stuart et al. [104] bereits experimentell bestimmt wurde und in Abbildung 5.9 als durchgezogene Linie zu sehen ist. Die Begrenzung auf Reaktionsgeschwindigkeiten, die durch pulsradiolytische Experimente zur

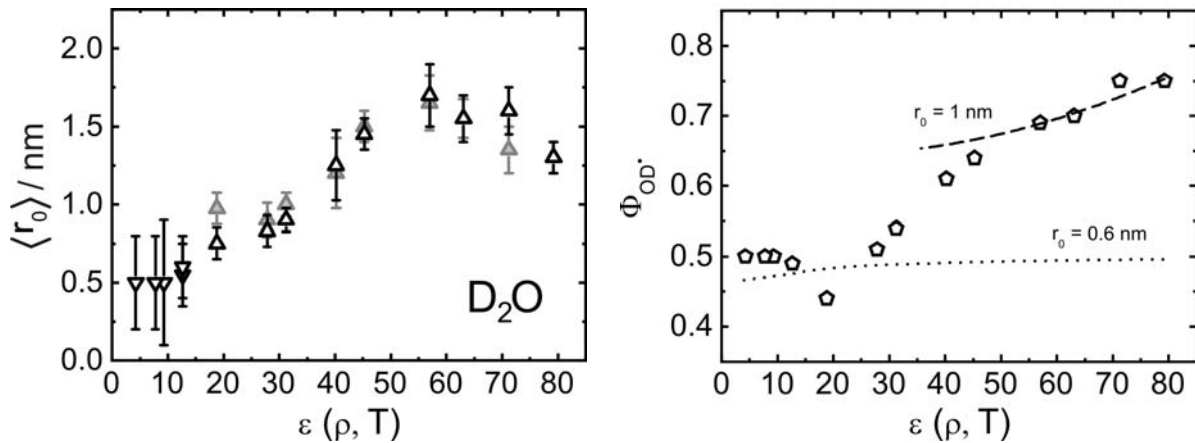
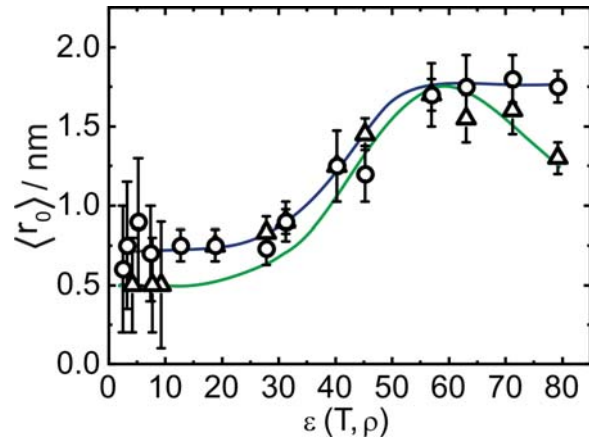


Abbildung 5.11.: Links: Darstellung der aus den Anpassungen im Rahmen des IPA-Modells erhaltenen mittleren Anfangsabstände $\langle r_0 \rangle$ in Abhängigkeit von der dielektrischen Konstante in schwerem Wasser. Die Simulationen, die zu den dargestellten Ergebnissen führen unterscheiden sich wie folgt: 1) Diffusionskoeffizienten für das hydratisierte Elektron und Reaktionsgeschwindigkeit basieren auf den Ergebnissen aus [98, 99]. Unterhalb von 630 K werden für beide Rekombinationskanäle Barrieren berücksichtigt (▲), während für größere Temperaturen beide Kanäle als diffusionskontrolliert angenommen werden (▼); 2) Diffusion des hydratisierten Elektrons folgt der Selbstdiffusion von Wasser. Auch hier werden die $\langle r_0 \rangle$ anhand der dazugehörigen Simulationen unterschieden, die beide (▲) oder keine Barrieren (▼) für die Reaktionen annimmt. Für Zimmertemperatur wird in beiden Fällen die Rekombination mit OD^{\cdot} als diffusionskontrolliert angenommen. **Rechts:** Rekombinationseffizienz $\Phi_{OD^{\cdot}}$ für die Rekombination des hydratisierten Elektrons mit OD^{\cdot} in Abhängigkeit von der dielektrischen Konstante (○). Als Linien sind Verläufe eingetragen, die unter folgenden Randbedingungen zu erwarten wären: der anfängliche Abstand beträgt 1 nm und beide Reaktionen sind partiell diffusionskontrolliert (gestrichelt); der anfängliche Abstand beträgt 0.6 nm und alle Reaktionen sind rein diffusionskontrolliert (gepunktet).

Verfügung gestellt wurden, beschränkt die berechnete Reaktionseffizienz auf ein Intervall von Dielektrizitätskonstanten zwischen 35 und 80, die den Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 473 K repräsentieren. Im Bereich geringer Permittivität ($\epsilon < 20$) hingegen finden sich die aus der IPA-Analyse erhaltenen Werte in der Nähe der gepunkteten Linie wieder, die die Situation repräsentiert, dass beide Rekombinationskanäle diffusionskontrolliert sind und sich der anfängliche Abstand r_0 auf 0.6 nm beläuft. Im direkten Vergleich zu den Resultaten, die für leichtes Wasser (siehe rechter Teil in Abbildung 5.7) ermittelt wurden, stimmt nicht nur das Verhalten der Rekombinationseffizienz mit der dielektrischen Konstante überein, sondern es ist auch festzustellen, dass sich die einzelnen Werte bei gleicher Permittivität maximal um 6 % voneinander unterscheiden.

Im Gegensatz zu der Ähnlichkeit für die Rekombinationseffizienz der einzelnen Kanäle, fallen quantitative Unterschiede bei den erhaltenen $\langle r_0 \rangle$ im Vergleich von schwerem zu leichtem Wasser als Lösungsmittel für das hydratisierte Elektron auf. Abbildung 5.12 hebt diese hervor. Bei Temperaturen unterhalb von 373 K äußert sich der Unterschied darin, dass $\langle r_0 \rangle$ für schweres Wasser geringer ist als der entsprechende Wert in leichtem Wasser. Dies ist Konsequenz der

Abbildung 5.12: Abhängigkeit des mittleren Anfangsabstandes $\langle r_0 \rangle$ von der dielektrischen Konstante. Es werden die aus der IPA-Analyse erhaltenen, einzigen freien Parameter verglichen für leichtes (offene Dreiecke) und schweres Wasser (offene Kreise). Zur Augenführung sind die farbigen gestalteten Linien beigegefügt. Die der Analyse zugrunde liegenden Diffusionskoeffizienten für das hydratisierte Elektron folgen den von Schmidt et al. [98, 99] vorgeschlagenen.



überraschenderweise für niedrige Temperaturen beobachteten, geringeren Überlebenswahrscheinlichkeit des hydratisierten Elektrons in schwerem Wasser im Vergleich zu der in leichtem Wasser (siehe z.B. Abbildung 4.7). Die geringere Fluchtwahrscheinlichkeit überrascht dadurch, dass der niedrigere Diffusionskoeffizient (siehe Abbildung 2.9) und die geringere Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Seite 16) in schwerem Wasser eigentlich darauf hinweisen, dass bei gleichem anfänglichen Abstand die Überlebenswahrscheinlichkeit in schwerem Wasser größer sein sollte als in leichtem Wasser. Um daher den experimentell erhaltenen Erkenntnissen zu genügen, ist es erforderlich, davon auszugehen, dass der mittlere anfängliche Abstand in schwerem Wasser geringer ist als der in leichtem Wasser. Die Aussage, dass der anfängliche Abstand $\langle r_0 \rangle$, den die IPA-Analyse liefert, für schweres Wasser kleiner ist als derjenige für leichtes Wasser, hat für Permittivitäten zwischen $\epsilon = 40$ und $\epsilon = 80$ Bestand. Der weitere Verlauf von $\langle r_0 \rangle$ für Permittivitäten unterhalb von 40 ist - unabhängig von einem signifikanten Unterschied für H_2O und D_2O - geprägt von der starken Abnahme des anfänglichen Abstandes $\langle r_0 \rangle$. Die Abbildung 5.12 lässt im Rahmen der angegebenen Fehler die Vermutung zu, dass unter überkritischen Bedingungen in schwerem Wasser die Fragmente unmittelbar nach ihrer Erzeugung in einem geringeren Abstand zueinander positioniert sind als in leichtem Wasser.

5.1.2. Analyse mit Monte-Carlo-Simulationen

Ein entscheidender Grund, die Analyse der Ergebnisse nicht nur im Rahmen des IPA-Modells durchzuführen, ist, dass deren Gültigkeit nur für hohe Permittivitäten gewährleistet wird [65, 69]. Die Fähigkeit von Monte-Carlo-Simulationen, auch komplexere Drei-Körper-Probleme leicht integrieren zu können, bietet sie als alternativer Analyseweg an. Insbesondere ist die Verwendung der MC-Simulation vorteilhaft, wenn die Simulation auch Modelle berücksichtigen soll, für die es keine Lösungsansätze im Rahmen der IPA-Analyse gibt. Für die Monte-Carlo-Simulationen bleibt der anfängliche Abstand des Elektrons zu seinen Rekombinationspartnern der einzige frei wählbare Parameter. Als Diffusionskoeffizient für das hydratisierte

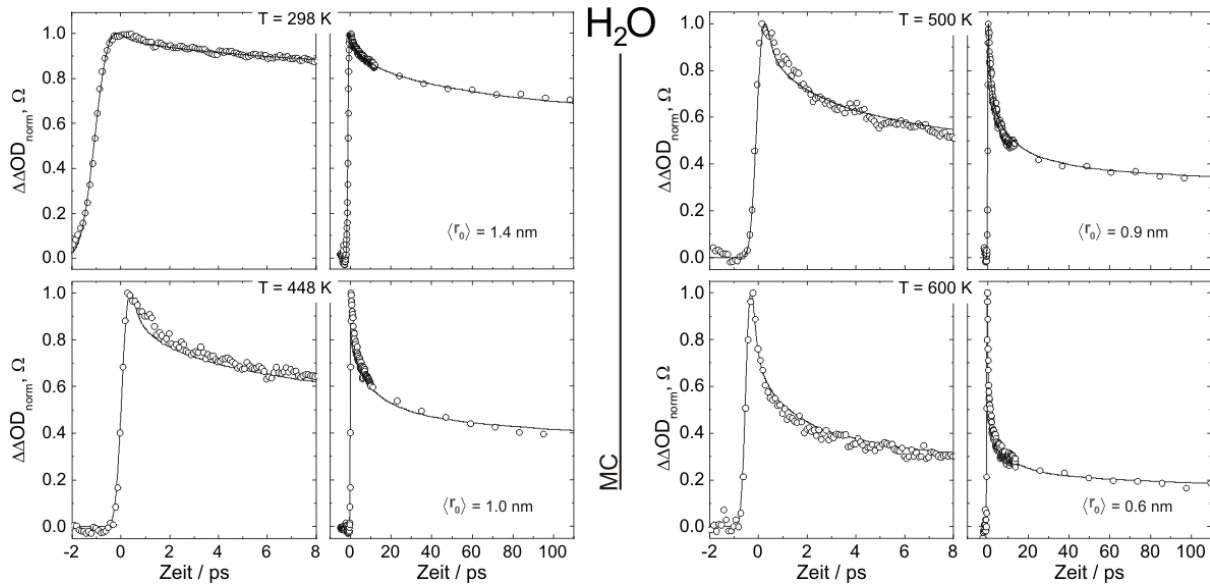


Abbildung 5.13.: Vergleich zwischen Monte-Carlo-Simulationen (durchgezogene Linie) und gemessenen transienten Absorptionen (Punkte) für vier repräsentative Temperaturen in leichtem Wasser. Als Pumppulse wurden in den Messungen Pulse mit der Wellenlänge von 266 nm verwendet. Dargestellt sind jeweils sowohl das Kurz- als auch das Langzeitverhalten. Für die Simulationen wurde ausschließlich $\langle r_0 \rangle$ als einziger freier Parameter verändert.

Elektron wurden diejenigen gewählt, die Schmidt et al. [98, 99] vorschlagen und als Reaktionswahrscheinlichkeiten diejenigen, die in den Tabellen C.3 und C.4 eingetragen sind. Sowohl Abbildung 5.13 als auch 5.14 zeigen, dass die realisierten Monte-Carlo-Simulationen bis hin zu 600 K die gemessenen Überlebenswahrscheinlichkeiten in ihrer zeitlichen Entwicklung repräsentieren können. Die für die Übereinstimmung von Simulation und gemessener Transiente notwendige Änderung der Thermalisierungslänge $\langle r_0 \rangle$ präsentiert die Abbildung 5.15, wobei diese Variation qualitativ dem Verlauf folgt, der bereits durch die IPA-Analyse nachgewiesen wurde. Die leichten, quantitativen Unterschiede zwischen den Thermalisierungslängen aus den MC-Simulationen und denen aus der IPA-Analyse, könnten unter anderem durch die Nichtberücksichtigung des Käfigeffektes in der IPA-Analyse begründet sein.

Die Verwendung von Monte-Carlo-Simulationen erlaubt es außerdem, den Einfluss des vom OH^\cdot -Radikal ausgehenden Dipolfeldes auf die geminale Rekombination mitzuberechnen. Der Idee von Torres et al. [90] folgend, lässt sich die beste Übereinstimmung mit den Messergebnissen unter überkritischen Bedingungen erzielen, wenn der Dipol in dem Dipolfeld ausgerichtet wird, das von hydratisiertem Elektron und Hydroniumion H_3O^+ gebildet wird. Grafisch wird diese Situation in Abbildung 5.16 illustriert. Anschaulich wirkt das ausgerichtete Dipolfeld des OH^\cdot -Radikals dann auf die Bewegung des Elektrons ein, indem es das Elektron von seinem ursprünglich, d.h. im Mittel zum Hydroniumion ausgerichteten Weg ablenkt. Diese Umleitung führt zu einer reduzierten Wahrscheinlichkeit der Rekombination des Elektrons, da

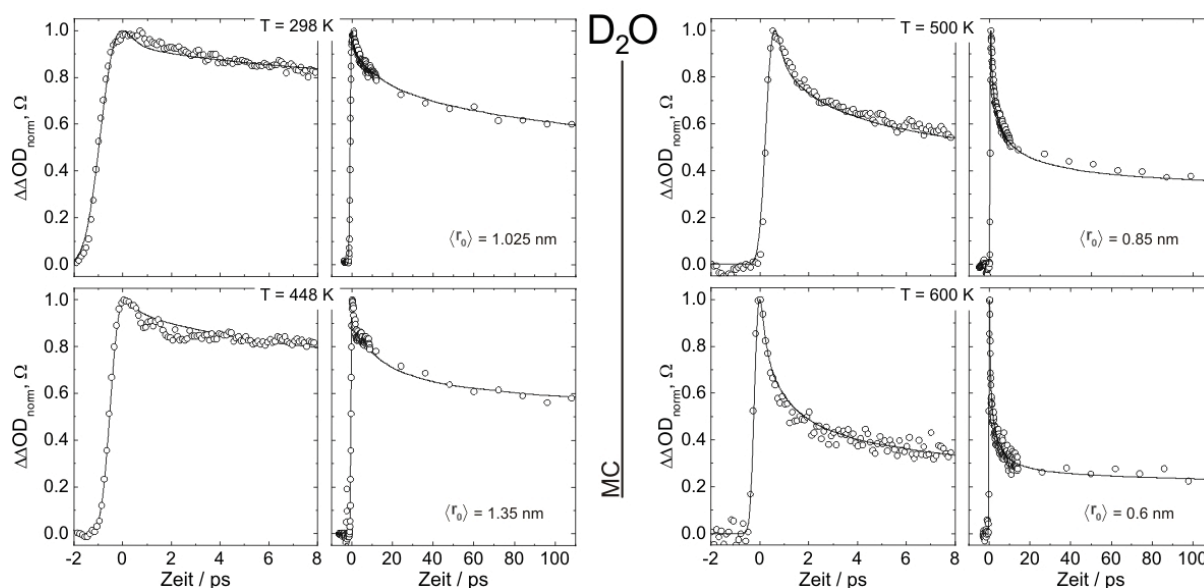


Abbildung 5.14.: Vergleich zwischen Monte-Carlo-Simulationen (durchgezogene Linie) und gemessener transienter Absorption (Punkte) für vier repräsentative Temperaturen in schwerem Wasser. Dargestellt sind jeweils sowohl das Kurz- als auch das Langzeitverhalten. Für die Simulationen wurde ausschließlich $\langle r_0 \rangle$ als einziger freier Parameter verändert und die Messungen folgen der Anregung mit Pulsen einer Wellenlänge von 266 nm.

weniger Elektronen in den Rekombinationsradius eintreten, der für die Rekombination mit dem Proton vorgesehen ist.

Für die Berücksichtigung des Dipolfeldes in der Monte-Carlo-Simulation wird in einem ersten Schritt am Ort der OH^\cdot -Radikale die Richtung des Dipolfeldes, gebildet von H_3O^+ und Elektron, bestimmt. Statt der Dipolnäherung wird die Richtung direkt aus der Superposition der elektrostatischen Coulombfelder der Partikel ermittelt, die das Dipolfeld bilden. Damit kann sich das OH^\cdot -Radikal auch in unmittelbarer Nähe zu dem Dipolfeld aus Elektron und H_3O^+ befinden. Eine Situation für die die Dipolnäherung nicht mehr gilt.

Es ist jedoch zu bedenken, dass das Dipolmoment der Wassermoleküle, die die rekombinierenden Fragmente umgeben, mit 1.85 D [131] größer ist als das des OH^\cdot -Radikals. Dessen Dipolmoment beträgt in der Gasphase 1.65 D [74]. Daher scheint es fragwürdig, dass die Wechselwirkung des hydratisierten Elektrons mit dem einzelnen und im Betrag geringeren Dipolmoment des OH^\cdot -Radikals die Überlebenswahrscheinlichkeit mehr beeinflusst als die Wechselwirkung des hydratisierten Elektrons mit umgebenden Wassermolekülen.

An dieser Stelle ist zusammenfassend festzuhalten, dass die hier vorgestellten Monte-Carlo-Simulationen die gemessenen Transienten genauso gut beschreiben können wie die IPA-Analyse und zu den gleichen qualitativen Ergebnissen führen. Ein Vorteil der IPA-Analyse liegt darin, dass in kürzerer Zeit mehr Simulationen erzeugt werden können. Falls also nicht mit einer von der IPA-Analyse in einer analytischer Form beschreibbaren physikalischen Situation

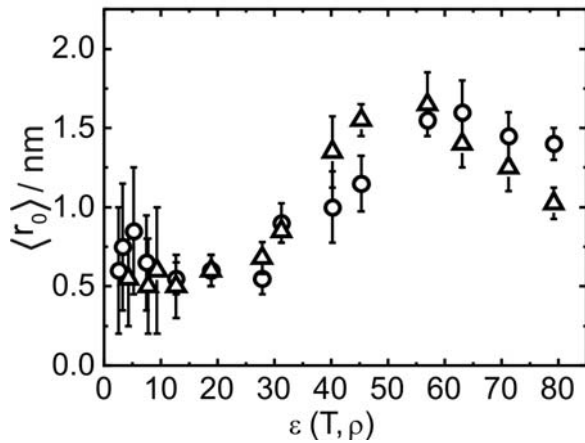


Abbildung 5.15: Anfängliche Abstände in Abhängigkeit von der Permittivität wie sie aus den durchgeführten MC-Simulationen resultiert. Es sind sowohl die Ergebnisse für leichtes (offene Kreise) als auch schweres Wasser (offene Dreiecke) gezeigt.

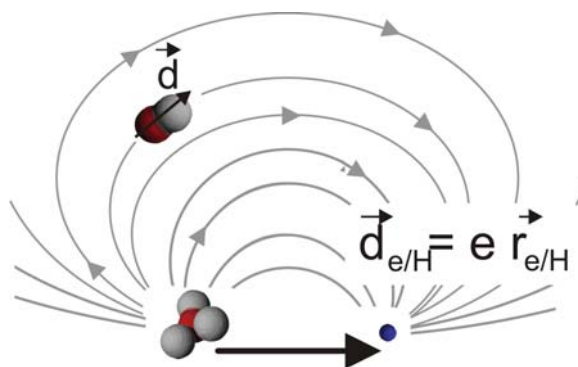
zu rechnen ist, legt der Vergleich zwischen den Resultaten aus den beiden Simulationstechniken die Nutzung der IPA-Analyse nahe.

5.2. Diskussion

Die aus den durchgeführten Analysen erhaltenen Erkenntnisse über das Temperaturverhalten des Abstandes, der das hydratisierte Elektron direkt nach seiner Erzeugung in schwerem bzw. leichtem Wasser von seinen Reaktionspartnern trennt, bilden die Grundlage für die folgenden Überlegungen. Im Zentrum der Diskussion soll die Frage nach der Vereinbarkeit der aus der Analyse erhaltenen Temperaturabhängigkeit der mittleren, anfänglichen Abstände mit den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Mechanismen zur Erzeugung hydratisierter Elektronen im Vordergrund stehen.

Die in dieser Arbeit untersuchten hydratisierten Elektronen wurden durch eine 2-Photonen-Ionisation mit einer Energie von 9.3 eV erzeugt. Diese Energie reicht in der Regel nicht aus, um Elektronen durch einen direkten Übergang vom Grundzustand ins Leitungsband anzuregen (siehe Abschnitt 2.2). Durch das adiabatische Absenken des Leitungsbandes infolge einer nuklearen Reorganisation, wie es Coe [51] vorschlägt, wäre es dennoch möglich, dass Elektronen einen Weg in das Leitungsband finden. Bisherige Analysen zeigten jedoch, dass der anfängliche Abstand rund 4 nm beträgt, wenn angenommen wird, dass das hydratisierte Elektron sich im Leitungsband befand, bevor es hydratisiert [49]. Dies lässt sich nicht in Einklang bringen mit den vorliegenden Werten für den mittleren Abstand $\langle r_0 \rangle$ der Reaktionspartner, deren Distanz weniger als die Hälfte des Richtwertes von 4 nm beträgt. Darüber hinaus gibt es keinen hinreichenden Grund dafür, dass diese Thermalisierungslänge ($\langle r_0 \rangle = 4$ nm) der Elektronen, die vor der Hydratation im Leitungsband waren, in seiner Größe abnimmt, wenn sich die Temperatur erhöht. Insbesondere lohnt es sich in diesem Zusammenhang, die Messergebnisse mit denen zu vergleichen, die pulsradiolytische Experimente lieferten, da die mit dieser Methode

Abbildung 5.16: Mögliche Ausrichtung des OH^\bullet -Dipolmoments: das hydratisierte Elektron und das Hydroniumion bilden ein Dipol mit dem Dipolmoment $d_{e/H}$. Im Feld dieses Dipols richtet sich der Dipol des Hydroxylradikals aus.



erzeugten Elektronen zu Anfang in ähnlich weiten Distanzen (6 – 12 nm) von ihren Rekombinationspartnern getrennt sind wie die Elektronen, die durch Lichtanregung direkt das Leitungsband erreichen. Solche Beobachtungen für das hydratisierte Elektron aus radiolytischen Experimenten [132] offenbarten, dass die Überlebenswahrscheinlichkeit in schwerem Wasser größer ist als die in leichtem Wasser. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse zeigen für niedrige Temperaturen genau das gegenteilige Verhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit im Vergleich zwischen den Isotopomeren (siehe linker Teil der Abbildung 4.9). Elles et al. [49] stellten diesen Unterschied zu pulsradiolytischen gemessenen Überlebenswahrscheinlichkeiten ebenfalls für Zimmertemperatur fest und folgerten daraus, dass die Erzeugung hydratisierter Elektronen über das Leitungsband bei der photolytischen Erzeugung eine untergeordnete Rolle spielt.

Besonderer Beliebtheit hat sich in der jüngsten Vergangenheit der Mechanismus des heißen Wasserstoffatoms zur Erklärung der Abhängigkeit der Überlebenswahrscheinlichkeit hydratisierter Elektronen von der Anregungsenergie erfreut (siehe Abschnitt 2.2). Dabei hinterlässt das heiße Wasserstoffatom das Elektron, während es mit einem benachbarten Wassermolekül aus der ersten Solvathülle zu H_3O^+ reagiert [39, 133] (siehe Reaktion 2.2). Aus Abschnitt 2.6 ist bekannt, dass sich der Abstand der ersten Solvathülle nur unwesentlich mit der Temperatur ändert und zwischen H_2O und D_2O kaum ein Unterschied festzustellen ist. Damit ist auch dieser Mechanismus ungeeignet, die vorliegende Temperaturabhängigkeit des anfänglichen Abstandes zu erklären.

Alternativ zu den erwähnten Erzeugungsmechanismen aus den vorangegangenen Abschnitten lässt sich laut Elles et al. [21] der anfängliche Abstand zwischen dem hydratisierten Elektron und seinen Rekombinationspartnern durch den Ort bestimmen, an dem eine mögliche Falle für das Elektron in der Flüssigkeit zu finden ist. Folgt man der Vorstellung von Madsen et al. [27], nimmt die Anzahl dieser möglichen Fallen mit der Temperatur zu. Je mehr Fallen existieren, desto kleiner wird der anfängliche Abstand $\langle r_0 \rangle$. Ursache für die vermehrte Anzahl an Fallen ist in den Augen der Autoren der mit steigender Temperatur einhergehende Konzentrationszuwachs an zur Verfügung stehenden, flexiblen O-H-Bindungen, die zur Bildung von Potentialfallen

notwendig sind. Madsen et al. argumentieren in ihrer Arbeit, dass die Flexibilität der O-H-Bindungen gewährleistet wird durch die Abnahme der Dichte an Wasserstoffbrückenbindungen, mit der bei einer Temperaturerhöhung zu rechnen ist. Als Konsequenz würden dem Elektron mehr Fallen zur Verfügung stehen und die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron in näherer Umgebung zu seinem Entstehungsort hydratisiert, steigen. Mit anderen Worten $\langle r_0 \rangle$ nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Diese Modellvorstellungen und Spekulationen sollten generell zu einer kontinuierlichen Abnahme von $\langle r_0 \rangle$ mit wachsender Temperatur führen. Die Analysen zeigen jedoch, dass der anfängliche Abstand im Falle von H_2O konstant bleibt und sogar für D_2O im Bereich von Zimmertemperatur bis hin zu 373 K steigt. Das zeigt Abbildung 5.12 anhand der Abhängigkeit des mittleren Anfangsabstandes für Permittivitäten zwischen 40 und 80, die dem erwähnten Temperaturintervall entspricht. Insbesondere das Ansteigen von $\langle r_0 \rangle$ für schweres Wasser mit zunehmender Temperatur bis 373 K, d.h. $\epsilon > 60$, widerspricht der beschriebenen Vorstellung von Madsen et al. [27].

Aus der Konstanz von $\langle r_0 \rangle$ in leichtem Wasser bis hin zu 373 K schlossen Madsen et al. [27], dass das Elektron vor seiner Hydratisierung eher den Charakter eines lokalisierten Elektrons trägt. Dabei gingen sie davon aus, dass das Elektron direkt von einem angeregten Rydbergzustand des Wassermoleküls in eine bereits existierende Falle übergeht. Erforderlich hierfür ist ein signifikanter Überlapp des Elektronenorbitals mit der Position der Falle. Laut Madsen et al. [27] wäre die Größe $\langle r_0 \rangle$ unabhängig von der Konzentration der bereits existierenden Fallen. Stattdessen wird $\langle r_0 \rangle$ durch die räumliche Ausdehnung des Rydbergzustands beeinflusst. Laut Bursulaya et al. [134] zeichnen sich energetisch höher gelegene Rydbergorbitale in Wasser dadurch aus, dass sie sich verbreitern im Vergleich zu tiefer liegenden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass eine Abnahme in $\langle r_0 \rangle$ bei einer Zunahme der Temperatur Resultat der Besetzung energetisch immer tiefer liegender Rydbergzustände wäre. Ein solches Verhalten wird nicht unterstützt von temperaturabhängigen Untersuchungen an der Absorptionskante für UV-Licht in Wasser, die in der Arbeit von Marin et al. [135] vorgestellt wurde. Diese deuten darauf hin, dass die für einen Übergang aus dem Grundzustand notwendige Energie mit zunehmender Temperatur absinkt. Mit zunehmender Temperatur könnten mit der verwendeten Anregungsenergie von 9.3 eV daher noch energetisch höhere Rydbergzustände besetzt werden. Der obigen Argumentation folgend würde also $\langle r_0 \rangle$ mit zunehmender Temperatur steigen. Dies lässt sich jedoch nicht glaubhaft in Vereinbarung bringen mit der Beobachtung, dass sich die Ausdehnung des Rydbergorbitals (, d.h. in dieser Modellvorstellung der mittlere Abstand $\langle r_0 \rangle$,) über den untersuchten Temperaturbereich so stark ändert wie es der linke Teil der Abbildung 5.7 zeigt. Außerdem widerspricht abermals der Verlauf von $\langle r_0 \rangle$ in schwerem Wasser den hier vorgestellten Überlegungen.

An dieser Stelle soll kurz auf eine in der Literatur beliebte Argumentation hingewiesen werden, die zur Erklärung der veränderten Thermalisierungslänge von hydratisierten Elektronen in

leichtem Wasser zu der in schwerem Wasser herangezogen wird [133]: "Die Verteilung der hydratisierten Elektronen um ihre Rekombinationspartner ist möglicherweise in D_2O größer als in H_2O , weil schweres Wasser strukturierter ist."²¹ Dieses Argument würde im Licht der in dieser Arbeit bisher gewonnenen Erkenntnisse, nämlich das die Thermalisierungslänge stark über den untersuchten Temperaturbereich variiert, nahelegen, dass sich die Strukturierung der Flüssigkeiten H_2O und D_2O ebenfalls deutlich mit der Temperatur verändert. Beides, eine deutlicher Strukturunterschied von H_2O zu D_2O und eine merkbare Strukturänderung von H_2O bzw. D_2O bei Temperaturerhöhung, lässt sich nicht mit den aus Abschnitt 2.6 dargestellten Erkenntnissen für die radialen Verteilungsfunktionen kombinieren, die als Maß für die strukturelle Ordnung verstanden werden kann. Die in diesem Abschnitt gezeigten Paarverteilungsfunktionen lassen kaum einen Unterschied für die Position des ersten lokalen Maximums zwischen H_2O und D_2O erkennen²². Darüber hinaus ändert sich die Position des ersten Maximums mit zunehmender Temperatur nur unwesentlich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es zwar durchaus möglich ist, die beobachtete Abnahme von $\langle r_0 \rangle$ mit zunehmender Temperatur in ihrem prinzipiellen Verhalten zu erklären, aber gerade in Hinblick auf den Vergleich zwischen schwerem und leichtem Wasser ist die Erklärung mit nur einem Modell kaum vorstellbar. Die im Rahmen der Analyse erhaltenen Erkenntnisse über die Abhängigkeit von $\langle r_0 \rangle$ scheinen darauf hinzudeuten, dass nicht ein einzelner Prozess für die Erzeugung des hydratisierten Elektrons sorgt, wie es bereits häufiger in der Literatur angedeutet wurde [19, 22, 133]. Unter diesem Gesichtspunkt sollen die Messergebnisse im folgenden Abschnitt erneut begutachtet werden.

Population des Leitungsbandes

Bereits 1993 bemerkten Sander et al., dass prinzipiell für die Anregung mit Licht, das eine Energie von 9.3 eV besitzt, mehrere Prozesse zur Erzeugung hydratisierter Elektronen energetisch zulässig sind [22]. Unter anderem wird vorgeschlagen, dass es Elektronen über die Autoionisation gestattet ist, das Leitungsband zu bevölkern (siehe Abschnitt 2.2). Um eine zusätzliche Bevölkering des Leitungsbandes im Rahmen der IPA-Analyse zu erfassen, wird die Anfangsverteilung gemäß

$$P_{\text{mod}}(r_0) = (1 - \text{LB}) \cdot P(\langle r_0 \rangle = 0.6 \text{ nm}) + \text{LB} \cdot P(\langle r_0 \rangle = 4 \text{ nm}) \quad (5.3)$$

modifiziert. In dieser Gleichung steht LB für den Bruchteil an Elektronen, die in das Leitungsband angeregt werden. Die Verteilungsfunktion 5.3 beschreibt mit anderen Worten die

²¹Es handelt sich bei dem Zitat um eine freie Übersetzung einer Textpassage aus [133].

²²Insgesamt lässt sich kaum ein Unterschied zwischen den Paarverteilungsfunktionen von H_2O und D_2O erkennen.

Situation, in der ein Teil der Elektronen z.B. durch Autoionisation in das Leitungsband angeregt wird. Die restlichen Elektronen werden beispielsweise durch den PCET-Mechanismus in deutlich lokalisierter Form in unmittelbarer Umgebung ihres Erzeugungsortes gebildet, bevor sie hydratisieren (siehe Abschnitt 2.2). Insbesondere beschreibt der zweite Summand den Anteil an Elektronen, die es in das Leitungsband geschafft haben, wobei für solche hydratisierten Elektronen angenommen wird, dass ihr anfängliche Abstand 4 nm beträgt²³.

Eine Besonderheit der im vorangegangenen Abschnitten durchgeführten Analysen ist, dass $\langle r_0 \rangle$ als einziger freier Parameter für die Anpassung an die gemessene Transiente genutzt wurde. Um weiterhin in der Analyse nur einen freien Parameter zu verwenden, wird der Anteil $(1 - \text{LB})$ an hydratisierten Elektronen, die es nicht in das Leitungsband schaffen, mit einer Verteilungsfunktion P gemäß Gleichung 2.13 bedacht, die sich um den temperaturunabhängigen mittleren Abstand $\langle r_0 \rangle = 0.6$ nm erstreckt. Dieser Wert für den anfänglichen Abstand ist einerseits klein im Vergleich zu den 4 nm, die den Leitungsbandelektronen zugeordnet wird, andererseits ist er größer als die Rekombinationsradii. Durch die Wahl vom 0.6 nm als Anfangsabstand soll die Situation beschrieben werden, in der das Elektron in unmittelbarer Nähe zum Entstehungsort hydratisiert.

Durch die Beschreibung der Anfangsverteilung gemäß Gleichung 5.3 wird der Anteil an hydratisierten Elektronen, die es in das Leitungsband schaffen, in den Anpassungen im Rahmen des IPA-Modells zum einzigen freien Parameter.

Abbildung 5.17 zeigt vier repräsentative transiente Absorptionen in leichtem Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen im Vergleich mit den IPA-Verläufen, die eine zusätzliche Anregung in das Leitungsband erwägt. Als gepunktete Linien sind jeweils die Verläufe eingetragen, die sich ergeben, wenn der Leitungsbandanteil LB nicht berücksichtigt wird und das Elektron in einem Abstand von $\langle r_0 \rangle = 0.6$ nm zu seinen möglichen geminalen Rekombinationspartnern nach seiner Erzeugung lokalisiert wird. Die eingezeichneten Pfeile sollen qualitativ aufzeigen, wie groß jeweils der Anteil an Elektronen ist, die in das Leitungsband angeregt werden müssen, damit die um das Leitungsband erweiterte IPA-Simulation sich an die transiente Absorption anpasst. Es ist nicht nur festzustellen, dass die Anpassungen die beobachtete transiente Absorption ausgezeichnet beschreibt, sondern auch, dass der Anteil an Elektronen, die den Weg in das Leitungsband schaffen, mit zunehmender Temperatur im Sinne dieser IPA-Analyse abnimmt. Für hohe Temperaturen zeigt die Analyse insbesondere, dass es zur Beschreibung der beobachteten transienten Absorption nicht mehr notwendig ist, Elektronen anzunehmen, die im Leitungsband waren. Das gleiche Verhalten offenbart sich für die Untersuchung in schwerem Wasser, wie sie in Abbildung 5.18 dargestellt ist. Um die Ergebnisse zwischen leichtem Wasser

²³Zur Erinnerung: Elliot et al. [49] stellten heraus, dass sich solche hydratisierte Elektronen nach ihrer Erzeugung in einen Abstand um 4 nm von ihren Rekombinationspartnern distanzieren.

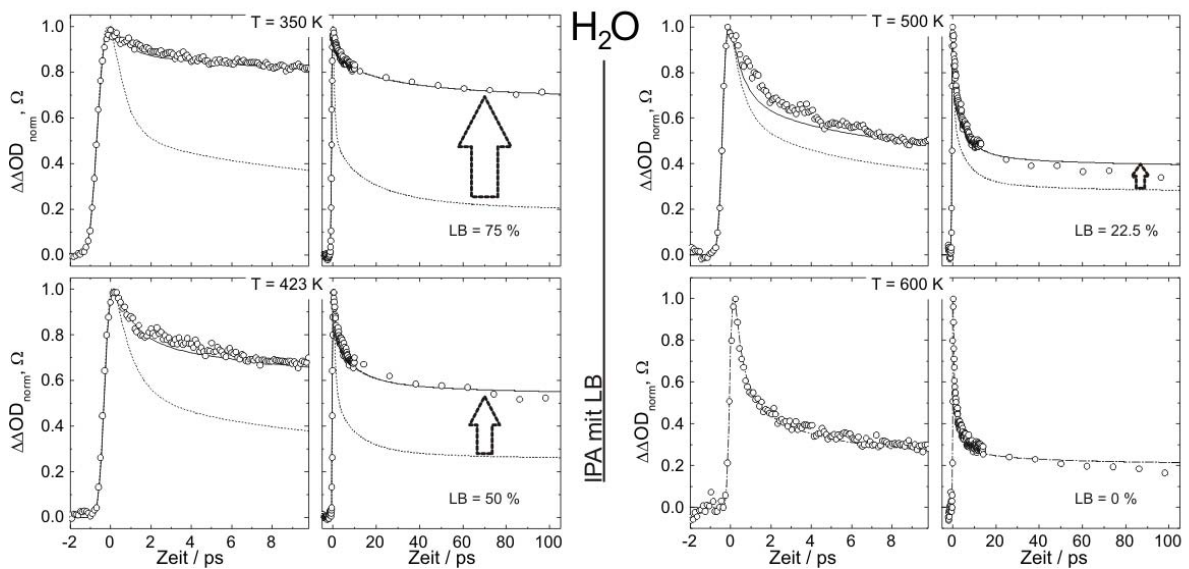


Abbildung 5.17.: Vergleich zwischen gemessener transienter Absorption in leichtem Wasser für vier repräsentative Temperaturen und dazugehörige IPA-Simulationen, die eine zusätzliche Anregung in das Leitungsband erlauben (siehe Gleichung 5.3). Als gepunktete Linien sind die IPA-Simulationen eingetragen, die für die entsprechende Temperatur erwartet werden, wenn $\langle r_0 \rangle = 0.6$ nm gilt. Für 600 K verschwindet in der Simulation der Anteil an Elektronen, die direkt nach der Erzeugung im Leitungsband zu finden sind.

und schwerem Wasser zu vergleichen, wurde dieselbe modifizierte Verteilungsfunktion aus Gleichung 5.3 verwendet.

Die Bruchteile an Elektronen, die nach ihrer Erzeugung in das Leitungsband gelangen, fasst der linke Teil der Abbildung 5.19 quantitativ zusammen. Punkte und Sterne geben in Abhängigkeit von der Temperatur die Leitungsbandanteile an, die aus der Analyse der transienten Absorption in leichtem und schwerem Wasser erhalten werden. Die wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Abbildung sind: 1.) Die zur Erklärung der experimentellen Erkenntnisse notwendigen Anteile an Elektronen, die in das Leitungsband angeregt werden, sind gerade für niedrige Temperaturen mit 50 - 80 % erstaunlich groß, während für Temperaturen oberhalb von 550 K zur Beschreibung der Messergebnisse kein Leitungsbandanteil in den Anpassung notwendig ist. Insbesondere stellt sich heraus, dass für niedrige Temperaturen der Bruchteil an Leitungsbandelektronen mit zunehmender Temperatur zunächst steigt, während er für hohe Temperaturen bei einer Temperaturerhöhung wieder sinkt. 2.) Statt des Änders des anfänglichen Abstandes mit der Temperatur zur Erklärung der Abnahme der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit zu nutzen, erklärt die vorgeschlagene IPA-Analyse die Änderung in der Überlebenswahrscheinlichkeit durch ein Ändern des Verhältnisses von Elektronen, die nach ihrer Erzeugung delokalisiert sind, und denen, die nach ihrer Erzeugung lokalisiert sind. 3.) Die Abhängigkeit für die Wahrscheinlichkeit einer Anregung in das Leitungsband von der Temperatur ähneln sich für leichtes

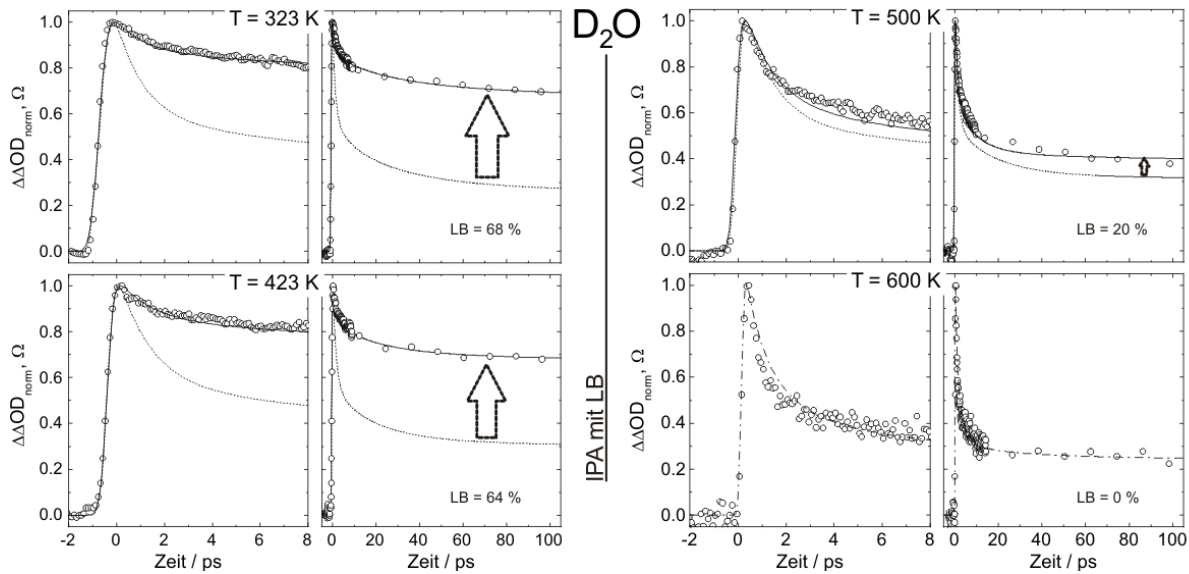


Abbildung 5.18.: Vergleich zwischen gemessener transienter Absorption in schwerem Wasser für vier repräsentative Temperaturen und entsprechende IPA-Simulationen, die eine zusätzliche Anregung in das Leitungsband erlaubt. Als gepunktete Linien sind die IPA-Simulationen eingetragen, die für die entsprechende Temperatur erwartet werden, wenn $\langle r_0 \rangle = 0.6$ nm gilt. Für 600 K entspricht in der Simulation der Anteil an Elektronen die direkt nach der Erzeugung im Leitungsband zu finden sind, 0 %.

und schweres Wasser, wobei 4.) ihre Verläufe entlang der Temperatur-Skala um rund 60 K gegeneinander verschoben sind.

Ein Modell, das die Temperaturabhängigkeit des Anteils an Elektronen, die vor ihrer Hydratation im Leitungsband waren, erklären soll, muss die folgenden Eigenschaften besitzen. Auf der einen Seite ist es erforderlich, dass für niedrige Temperaturen der prozentuale Anteil an Leitungsbandelektronen mit zunehmender Temperatur zunächst steigt. Auf der anderen Seite soll dieser prozentuale Anteil für hohe Temperaturen soweit abnehmen, bis er schließlich verschwindet. Das heißt der Bruchteil an Leitungsbandelektronen ist eine temperaturabhängige Funktion, die im untersuchten Temperaturbereich ein Maximum aufweist. Außerdem wird von dem Modell verlangt, eine Erklärung für den Unterschied zwischen leichtem und schwerem Wasser zu liefern.

Ein mögliches Modell, das den genannten Anforderungen genügen könnte, ist im linken Teil der Abbildung 5.19 illustriert: Zunächst kann durch die Anregung von Elektronen mit einem Zwei-Photonen-Prozess ein rydbergähnlicher Zustand RZ in Wasser bevölkert werden. Vom energetischen Standpunkt aus verteilen sich die Rydberg-Zustände in Abhängigkeit von der Energie um einen zentralen Wert. Dies wird in der Abbildung durch die gaussförmige Darstellung des Zustandes berücksichtigt. Für das Elektron sind lediglich die Rydberg-Zustände zugänglich, deren Energie unterhalb von 9.3 eV liegt, also derjenigen Energie, die zwei Photonen mit der Wellenlänge von 266 nm besitzen. Dieser Anteil ist im rechten Teil der Abbildung

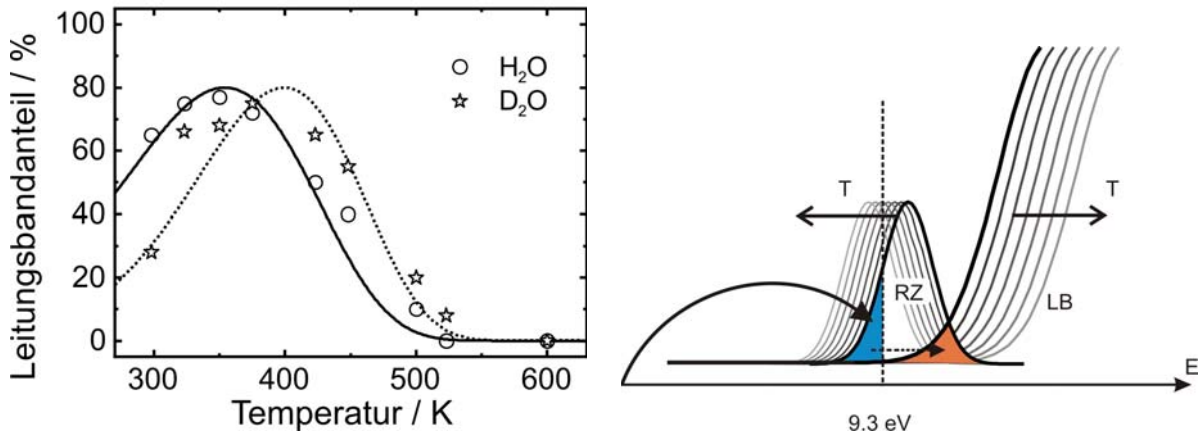


Abbildung 5.19.: Links: Prozentualer Anteil an hydratisierten Elektronen in leichtem und schwerem Wasser, die vor ihrer Hydratisierung das Leitungsband bevölkern, in Abhängigkeit von der Temperatur. Die angegebenen Werte wurden aus den entsprechenden Anpassung im Rahmen der IPA-Analyse erhalten, die den Leitungsbandanteil als einzigen freien Parameter beinhalten. Rechts: Das vorgeschlagene Modell in grafischer Darstellung zur Erklärung der prozentualen Variation an hydratisierten Elektronen mit der Temperatur, die das Leitungsband erreichen können: mit wachsender Temperatur sind die Darstellungen für besetzbare Zustände in einem helleren Grauton illustriert.

5.19 blau gekennzeichnet. Von diesen Zuständen aus soll es den Elektronen gestattet sein, in das Leitungsband zu gelangen, sofern der Zustand energetisch mit dem Leitungsband überlappt und so einen Transfer ermöglicht. Die Absorptionskante des Leitungsbandes ist in dieser Abbildung geprägt durch ihren "Urbach-tail"-Charakter und der Überlapp mit dem Zustand RZ ist orange gefärbt. Die energetische Lücke zwischen blau und orange gekennzeichneten Bereich in der Abbildung ist nicht maßstabsgetreu gezeichnet, sondern dient nur der übersichtlicheren Darstellung. Es ist eher davon auszugehen, dass orange und blau gefärbte Bereiche überlappen oder nur durch eine geringe energetische Lücke voneinander getrennt sind, damit für den Transfer vom Rydbergzustand in das Leitungsband keine zusätzliche Energie nötig ist (für geringe Energielücken könnte thermische Energie für den Transfer genutzt werden). Aus der Arbeit von Marin et al. [135] ist bekannt, dass sich mit zunehmender Temperatur die Absorptionsgrenze, d.h. die minimal notwendige Energie für eine Absorption von Licht durch das Wassermolekül, zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Daher wird im Folgenden angenommen, dass sich die Energie, die für den Übergang vom Grundzustand von H₂O bzw. D₂O in den Rydberg-Zustand des Wassermoleküls notwendig ist, in gleicher Form mit der Temperatur abnimmt. Diese Abhängigkeit scheint die Annahme eines temperaturabhängigen Verschiebens der Energie, die für das Bevölkern des Zustandes RZ notwendig ist, in gleicher Form zu rechtfertigen. Das energetische Verschieben der Rydbergzustände ist in der Abbildung 5.19 mit Hilfe der zu niedrigeren Energien versetzten Verteilung (in unterschiedlichen Graustufen gezeichnet) angedeutet und hat zur Folge, dass im Rahmen des Modells mit wachsender

Temperatur immer mehr Wassermoleküle den Rydbergzustand einnehmen. Ursache für die steigende Anzahl von Wassermolekülen im Rydberg-Zustand ist, dass durch das Verschieben der Rydberg-Zustände zu niedrigeren Absorptionsenergien der Zustand für Elektronen, denen eine Anregungsenergie von 9.3 eV zur Verfügung steht, energetisch immer zugänglicher wird. Als Konsequenz könnten auch immer mehr Elektronen in das Leitungsband gelangen und der Anteil an Elektronen im Leitungsband mit steigender Temperatur wächst. Dies könnte den für Temperaturen unterhalb von 373 K beobachteten Anstieg des Anteils an Leitungsbandelektronen erklären.

Durch das energetische Absinken des Zustandes RZ ist aber auch damit zu rechnen, dass mit zunehmender Temperatur der Überlapp mit dem Leitungsband abnimmt. Dies hat zur Konsequenz, dass mit steigender Temperatur einerseits zwar die Wahrscheinlichkeit für eine Besetzung des Zustandes RZ zunimmt, aber andererseits durch die Abnahme des Überlapps mit dem Leitungsband den Elektronen der Übergang in das Leitungsband immer mehr verwehrt bleibt. Der Anteil an Elektronen, die in das Leitungsband gelangen, nimmt demzufolge mit steigender Temperatur immer mehr ab bis es den Elektronen nicht mehr möglich ist, in das Leitungsband zu gelangen.

Um zu zeigen, dass diese Modellannahme auch quantitativ mit der Temperaturabhängigkeit des Anteils an hydratisierten Elektronen, die in das Leitungsband gelangen (siehe linker Teil der Abbildung 5.19), in Einklang gebracht werden kann, wird der erwartete Leitungsbandanteil in Abhängigkeit von der Temperatur anhand einer Simulation abgeschätzt. Dazu wird in leichtem Wasser zunächst eine Normalverteilung $f_{\text{RZ}}(E)$ als mögliche Verteilung der Zustände RZ in Abhängigkeit von der Energie angenommen, deren Maximum bei Zimmertemperatur einen Wert von 10.45 eV mit einer Standardabweichung von 0.3 eV annimmt. Die Position des Maximums verschiebt energetisch mit der gleichen Temperaturabhängigkeit, wie sie Marin et al. [135] für die Absorption aus dem Grundzustand vorschlagen. Für die Maximumposition E_{max} gilt dann:

$$E_{\text{max}} = 10.45 \text{ eV} - 0.00172 \text{ eV/K} \cdot (T - 273.15 \text{ K}). \quad (5.4)$$

Die Verteilung von besetzbaren Zuständen im Leitungsband wird angenähert durch eine sehr breite Normalverteilung $h_{\text{LB}}(E)$ um ein Maximum von 11.5 eV. Für die Simulation wurde eine Normalverteilung mit einer Standardabweichung von 2.45 eV angenommen, um das Leitungsband adäquat zu beschreiben und dessen Verlauf das Photoelektronenspektrum von Winter et al. [44], das in Abbildung 2.2 (iii) gezeigt wird, nahelegt. Um den energetischen Überlapp von Leitungsband und RZ bei der Temperatur T abzuschätzen, wird das Produkt aus $f_{\text{RZ}}(E)$ und $h_{\text{LB}}(E)$ gebildet und über die Energie integriert. Dieser Wert wird für jede Temperatur gewichtet mit dem durch optische Anregung zugängliche Energiebereich k (blauer Bereich in rechten Teil

der Abbildung 5.19), der sich ergibt zu $k = \int_0^{9.3 \text{ eV}} f_{RZ}(E)dE$. Es zeigt sich, dass sich das im linken Teil der Abbildung 5.19 dargestellte Verhalten des Leitungsbandanteils an erzeugten Elektronen sehr gut beschreiben lässt, wenn zusätzlich angenommen wird, dass mit zunehmender Temperatur die Energie, die zum Erreichen des Leitungsbands notwendig ist, größer wird, wie es auch im rechten Teil der Abbildung 5.19 eingezeichnet ist. In der Simulation wird dies durch die Breite der LB-Gaussverteilung berücksichtigt, die mit zunehmender Temperatur abnimmt. Ein solches Verschieben der Leitungsbandkante ist nicht weiter überraschend, wenn berücksichtigt wird, dass Winter et al. [44] das Ändern des Photoemissionsspektrums in flüssigem Wasser im Vergleich zu dem in gasförmigen Wasser vornehmlich mit der Polarisierung von flüssigem Wasser in Verbindung bringen. Wird das Photoemissionsspektrum als Anhaltspunkt für die energetische Lage des Leitungsbandes herangezogen, scheint daher die Annahme gerechtfertigt zu sein, dass mit steigender Temperatur, d.h. geringer werdender Permittivität und damit Polarisierbarkeit, immer mehr Energie benötigt wird, um das Leitungsband zu erreichen. Der linke Teil der Abbildung 5.19 zeigt das Ergebnis der hier vorgestellten Simulation als schwarze durchgezogene Linie, nachdem, zum Vergleich mit den Erkenntnissen aus der Analyse, auf die gleiche Größe skaliert wurde. Eine besondere Stärke des vorgeschlagenen Modells ist, dass zur Simulation für schweres Wasser lediglich angenommen wird, dass das Maximum der verteilten Rydbergzustände RZ um 0.2 eV höher liegt als in leichtem Wasser. Die temperaturabhängigen, berechneten Leitungsbandanteile sind im linken Teil der Abbildung 5.19 als gestrichelte Kurve dargestellt und beschreiben die durch die IPA-Analyse ermittelten Leitungsbandanteile der Elektronen in schwerem Wasser ausgesprochen gut. Es handelt sich bei den 0.2 eV um denselben energetischen Unterschied, der auch für die UV-Absorptionskanten von schwerem und leichtem Wasser beobachtet wurde [135]. Statt den beobachteten Unterschied der Überlebenswahrscheinlichkeiten in schwerem und leichtem Wasser auf einen möglicherweise und nur schwer vorstellbaren Strukturunterschied zwischen H_2O und D_2O zurückzuführen, erlaubt das vorgeschlagene Modelle zur Erklärung die jeweilige Energie zurate zu ziehen, die beide Lösungsmittel zur Anregung in einen Rydberg-Zustand benötigen, wobei sich diese Energien für schweres und leichtes Wasser voneinander unterscheiden und mit der Temperatur ändern.

Zusammenfassend zeichnet sich das hier vorgeschlagene Modell dadurch aus, dass statt der Änderung des anfänglichen Abstandes $\langle r_0 \rangle$ der Anteil an Elektronen, die es in das Leitungsband schaffen, als Erklärung für die beobachtete starke Abnahme der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit dient. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, das Modell in Einklang zu bringen mit anderen aus der Literatur bekannten Überlebenswahrscheinlichkeiten für das hydratisierte Elektron, die für unterschiedliche Energien der Anregungspulse beobachtet wurden [19]. In der Arbeit von Baldacchino et al. [19] wurde davon berichtet, dass mit zunehmender Anregungsenergie die finale Überlebenswahrscheinlichkeit steigt. Statt diese Zunahme mit der

Änderung des anfänglichen Abstandes in Verbindung zu bringen, würde das hier vorgestellte Modell davon ausgehen, dass mit zunehmender Energie der Anregungspulse der Anteil an Leitungsbandelektronen steigt. Anhand des rechten Teils der Abbildung 5.19 lässt sich dies wie folgt erklären: Im Gegensatz zu einem Verschieben des Zustandes RZ mit veränderter Temperatur, wird hier der energetisch zugängliche Bereich des Zustandes RZ mit zunehmender Anregungsenergie vergrößert. Die in der Abbildung bislang als konstant angenommene, eingezeichnete Energie vom 9.3 eV würde sich zu höheren Energien verschieben und damit den blau gekennzeichneten Bereich erweitern. Damit wird der Anteil der Elektronen in RZ und bei konstantem Überlapp vom RZ-Zustand mit dem Leitungsband auch die Anzahl an Elektronen im Leitungsband vermehrt. Als Resultat beobachtet man im Experiment eine stetige Zunahme an Elektronen, die in das Leitungsband gelangen, und daraus folgend die Zunahme der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit [19].

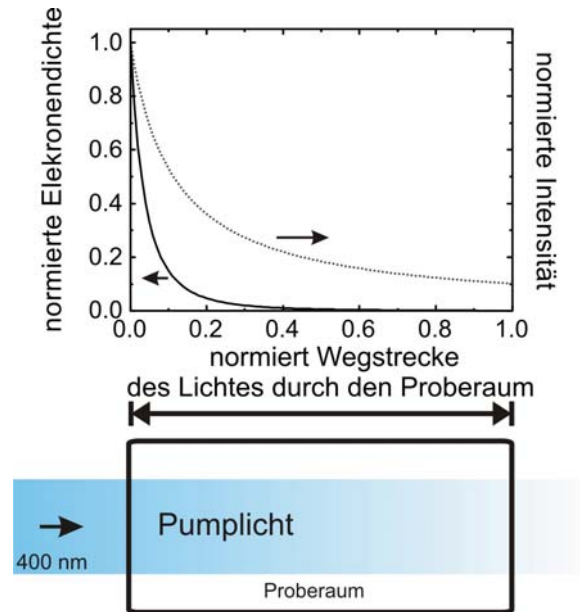
5.3. Diskussion der Ergebnisse nach Anregung mit 400 nm - Licht

Im Abschnitt 4.4 wurde gezeigt, dass sich die Transienten der hydratisierten Elektronen, die nach der Anregung durch Pulse mit der Wellenlänge 400 nm gemessen wurden, von denen unterscheiden, die nach der Erzeugung durch Pulse mit der Wellenlänge von 266 nm beobachtet wurden. Als mögliche Ursache für die gemessenen Differenzen zwischen diesen Überlebenswahrscheinlichkeiten wurde in jüngster Vergangenheit die nichtgeminale Rekombination angeführt [57, 121], die bei einer Erzeugung von hydratisierten Elektronen mit 400 nm-Pulsen früher einsetzt als mit 266 nm-Pulsen. Das vorzeitige Einsetzen der nichtgeminale Rekombination erfordert eine sehr hohe Konzentration an hydratisierten Elektronen, damit der Abstand zum nächstmöglichen Rekombinationspartner, der nicht aus demselben Wassermolekül hervorgegangen ist, reduziert wird.²⁴

Die Zunahme an Fragmenten, die Produkt eines Pumpulses sind, lässt sich jedoch im Experiment nicht durch eine vergrößerte optische Dichte feststellen. Nach der Auffassung von Crowell et al. [121] liegt das daran, dass sich die Entstehungsorte für die hydratisierten Elektronen nicht gleichmäßig in der Hochdruckzelle verteilen. Statt einer homogenen Verteilung von hydratisierten Elektronen in der Probe verursacht die Intensitätsabnahme des Pumplichts entlang seiner Ausbreitungsrichtung ein Konzentrationsgefälle im Probevolumen. Die Abnahme

²⁴Geminale und nichtgeminale Rekombination setzen gleichzeitig zum Zeitpunkt $t = 0$ ein. Mit dem vorzeitigen Einsetzen ist der Zeitpunkt gemeint, zu dem sich die nichtgeminale Rekombination in der beobachteten Überlebenswahrscheinlichkeit deutlich bemerkbar macht.

Abbildung 5.20: Abnahme der Pumpintensität (gepunktete Linie) entlang der Ausbreitungsrichtung des Pulses im Probevolumen unter Annahme einer Drei-Photonen-Absorption. Die durchgezogene Linie repräsentiert die dazugehörige Elektronendichte. Beide Verläufe sind normiert auf die jeweiligen maximalen Werte, die unmittelbar hinter dem Fenster, durch das das Licht in das Probevolumen eindringt, zu finden sind. Zur Veranschaulichung der Intensitätsabnahme ist im unteren Teil der Abbildung der Proberaum zusammen mit dem Elektronen erzeugenden Pumplicht gezeigt, dessen Intensitätsabnahme durch den dargestellten Farbverlauf unterstrichen wird.



der Pumpintensität mit dem zurückgelegten Weg ist der kontinuierlichen Mehrphotonenabsorption in Wasser beim Durchschreiten durch das Probevolumen geschuldet [136]. In der Abbildung 5.20 ist die Intensitätsabnahme des Pumpulses, der die Elektronen erzeugt, entlang der Ausbreitungsrichtung im Proberaum schematisch für eine Drei-Photonen-Absorption dargestellt. Der gezeigte Verlauf ist auf die Intensität des Pumpulses unmittelbar nach Eintritt in das Probevolumen normiert. Die dargestellte Abhängigkeit folgt im Falle eines Drei-Photonen-Absorptionsprozesses dem folgendem Gesetz [121]:

$$I(z) = \frac{I_0}{(1 + 2\beta_3 I_0^2 z)^{1/2}}. \tag{5.5}$$

Die Abnahme der Intensität ist in Gleichung 5.5 von der Laufstrecke z der Pumpulse in der Probe und dem Absorptionskoeffizienten β_3 für die Dreiphotonenabsorption abhängig. Da die Elektronendichte n am Ort z in der Probe durch die Intensität $I(z)$ festgelegt wird ($n(z) \sim I^3(z)$), nimmt die Dichte der erzeugten hydratisierten Elektronen entlang der Ausbreitungsrichtung des Pumpulses ab, wie es Abbildung 5.20 zeigt.

Die in Abbildung 5.20 gezeigte Elektronendichte für den Fall der Drei-Photonen-Absorption legt nahe, dass sich der Großteil der erzeugten hydratisierten Elektronen unmittelbar hinter dem Fenster befindet, durch das der Pumpuls mit der Wellenlänge 400 nm in das Probevolumen eindringt. Eine solche Elektronendichteverteilung äußert sich in der Intensitätsabhängigkeit der beobachteten pumpinduzierten optischen Dichte. Abbildung 5.21 zeigt die gemessene Änderung der optischen Dichte in doppellogarithmischer Darstellung abhängig von der zur Pulsintensität direkt proportionalen mittleren Pulsleistung der verwendeten Pumpulse. Die mittlere Pumpulsleistung wurde hinter der letzten Linse vor der Hochdruckzelle gemessen

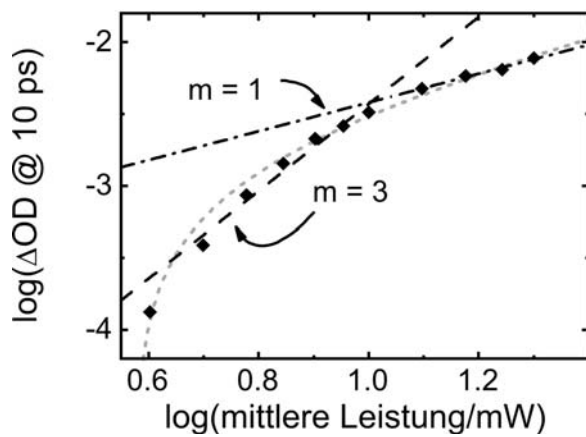


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der differentiellen optischen Dichte nach 10 ps von der Pumpintensität in doppellogarithmischer Darstellung. Beigefügt sind die Verläufe, die zu erwarten wären wenn damit gerechnet wird, dass die Änderung der optische Dichte sich linear zur Intensität verhält bzw. zu deren dritten Potenz. Zusätzlich ist der Verlauf eingetragen, der die angenommene, nichthomogenen Elektronenverteilung voraussetzt, die aus dem Intensitätsverlauf 5.5 der Beziehung hervorgeht. Die gestrichelte Linie stellt eine Anpassung an die Gleichung A.11 aus Anhang A dar.

(siehe Abbildung 3.5) und ΔOD etwa 10 ps nach dem zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls aus den Messungen extrahiert. In der gezeigten doppellogarithmischen Darstellung erwartet man eine Gerade, deren Steigung der Potenz entspricht, mit der die Änderung der optischen Dichte von der Intensität abhängt [137].

Die in den Randbereichen des Beobachtungsintervalls linearen Verläufe der Messergebnisse entsprechen denen, die erwartet werden, wenn die Änderung der optischen Dichte linear ($m = 1$)²⁵ bzw. mit der dritten Potenz ($m = 3$) in der Intensität zunehmen würde. Offensichtlich lassen sich die gemessenen differentiellen optischen Dichte für niedrige Intensitäten mit einer Abhängigkeit proportional zu I^3 beschreiben, wie sie für einen Drei-Photonen-Prozess zu erwarten wäre. Auf der anderen Seite folgt die Intensitätsabhängigkeit für hohe Intensitäten einer linearen Proportionalität. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich, wenn angenommen wird, dass das Probelicht von hydratisierten Elektronen absorbiert wird, die sich nicht gleichmäßig im Probevolumen verteilen, sondern einer Verteilung folgen, die durch $n(z) \sim I^3(z)$ bestimmt wird. Die Intensität ändert sich in der letztgenannten Gleichung gemäß der Gleichung 5.5. Der Zusammenhang zwischen Pumpintensität und pumpinduzierter optischer Dichte der hydratisierten Elektronen für den Falle einer Elektronenverteilung wird detailliert im Anhang A rechnerisch untermauert und deckt sich mit den Resultaten, die Crowell et al. [121] herleiteten.

Die Erkenntnis, dass sich die Elektronen nicht gleichförmig in der Probe verteilen, ist insofern von Bedeutung, als dass nicht ohne Weiteres von der Absorption über den Extinktionskoeffizienten auf eine gleichmäßige Konzentration an hydratisierten Elektronen in der Probe geschlossen werden kann. Stattdessen ist die Annahme gerechtfertigt, dass sich die detektierten Elektronen in hoher Konzentration unmittelbar hinter dem Fenster befinden. Diese erhöhte Konzentration ist die Voraussetzung für die bereits vorgestellte Annahme, dass nichtgeminale

²⁵m gibt den Steigungskoeffizienten in der Gleichung $f(x) = m \cdot x + f(x_0)$ an.

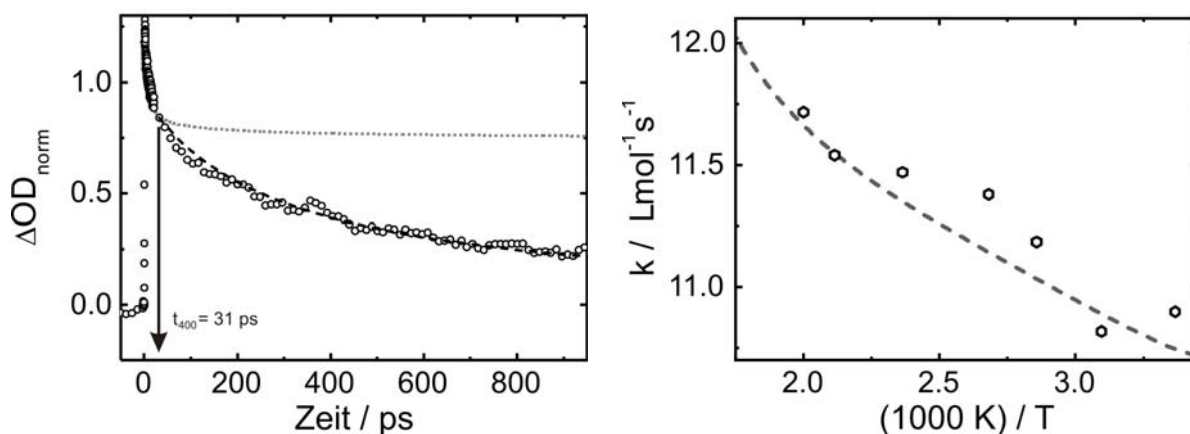


Abbildung 5.22.: Links: Transiente Absorption (offene Kreise) beobachtet nachdem mit Pulsen der Wellenlänge von 400 nm bei 423 K hydratisierte Elektronen erzeugt wurden. In der Grafik ist zudem der Verlauf eingetragen, den die IPA-Analyse für die Anregung mit Pulsen der Wellenlänge von 266 nm unter den selben thermodynamischen Bedingungen, normiert auf ihren Wert nach 10 ps (gepunktete Linie). Die gestrichelte Linie entspricht der Anpassung mit Gleichung 5.7 an die Messdaten für Zeiten größer als $t_{400} = 31$ ps. Rechts: Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten, die aus dem Langzeitverhalten der Transienten ermittelt wurden, abhängig von der Temperatur in Arrheniusdarstellung. Als graue gestrichelte Linie ist der Abbildung der theoretisch zu erwartende Verlauf beigefügt unter der Annahme, dass das hydratisierte Elektron in Form einer Reaktion zweiter Ordnung mit OH^- und H_3O^+ reagiert.

Rekombinationsprozesse früher einsetzen, mit der geminalen Rekombination zeitlich überlagern und so die veränderte Rekombinationsdynamik nach der Anregung durch Pulse mit der Wellenlänge von 400 nm erklären. Ziel der nun anschließenden Analyse ist es zunächst, anhand der Temperaturabhängigkeit der beobachteten Transienten, diese Vermutung zu bestätigen.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit werden die in Abschnitt 4.4 vorgestellten Transienten so analysiert, wie es anhand des im linken Teil der Abbildung 5.22 dargestellten Beispiels im Folgenden gezeigt wird. Der Abbildungsteil zeigt die beobachtete Transiente, als offene Kreise dargestellt, nach der Anregung mit einem Puls der Wellenlänge von 400 nm und einer Pulsenergie von $22 \mu\text{J}$ bei 423 K und 300 bar. Um die gemessenen pumpinduzierten optische Dichten der hydratisierten Elektronen bestmöglich mit der zu vergleichen, die unter denselben thermodynamischen Bedingungen durch Pumppulse mit der Wellenlänge 266 nm verursacht wurden, werden beide Transienten auf die Änderung der optischen Dichte zum Zeitpunkt $t = 10$ ps normiert. Dies gestattet es, den Einfluss des als Artefakt auftretenden, schnell abklingenden Signals auszublenden, das unmittelbar nach der Erzeugung der Elektronen durch Pulse mit der Wellenlänge 400 nm zu beobachten ist.

In der Abbildung 5.22 ist statt der gemessenen transienten Absorption, die nach der Anregung mit 266 nm beobachtet wurde, die im Rahmen der IPA-Analyse aus Abschnitt 5.1.1 erhaltene

Anpassung als gepunktete Linie eingetragen. Ergebnis des Vergleichs zwischen den Transienten, die durch Pumppulse mit unterschiedlichen Wellenlängen erhalten wurden, ist, dass die Anzahl der hydratisierten Elektronen für beide bis zu einer Verzögerung von 31 ps in gleicher Form abnimmt. Für größere Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probeppuls zeigen sich Unterschiede in den pumpinduzierten optischen Dichten. Dem vorgestellten Modell folgend setzt also nach rund 31 ps die nichtgeminale Rekombination ein.

Laut Gobert [57] lässt sich die nichtgeminale Rekombination hydratisierter Elektronen gut beschreiben durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. In integrierter Form nimmt das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgende Gestalt an [138]:

$$c_{\text{eq}}(t)/c_{\text{eq}}^{\circ} = \frac{1}{1 + c_{\text{eq}}^{\circ}kt}. \quad (5.6)$$

Hier bezeichnen $c_{\text{eq}}(t)$ und c_{eq}° jeweils die Konzentration hydratisierter Elektronen nach der Zeit t und die zugehörige Anfangskonzentration. Die Rekombination wird beschrieben durch die Geschwindigkeitskonstante k . Aus diesem Verhalten lässt sich direkt auf das Verhalten von ΔOD schließen und der Ausdruck

$$\Delta OD(t - t_{400}) = \Delta OD^{\circ}(t_{400}) \frac{1}{1 + k'(t - t_{400})} \quad \text{mit} \quad k' = c_{\text{eq}}^{\circ}k \quad (5.7)$$

wird zur Anpassung an die Messergebnisse genutzt, sobald die nichtgeminale Rekombination zum Zeitpunkt t_{400} bei einem Anfangswert von $\Delta OD^{\circ}(t_{400})$ einsetzt. Im linken Teil der Abbildung 5.22 ist eine solche Anpassung als gestrichelte Linie in die Grafik eingezeichnet und zeigt, dass sich die gemessene Transiente für $t > t_{400}$ gut durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschreiben lässt.

Die Abweichung zu Beginn der Anpassung überrascht nicht weiter, da zu diesem Zeitpunkt davon auszugehen ist, dass neben der nichtgeminalen noch geminale Rekombination stattfindet. Nach 200 ps kann geminale Rekombination ausgeschlossen werden und die Anpassung beschreibt die Messung innerhalb des Signal-zu-Rauch-Verhältnisses. Aus dem Anpassungsparameter k' und der Kenntnis über die Anfangskonzentration zu Beginn der nichtgeminalen Rekombination lässt sich über $k' = c_{\text{eq}}^{\circ}k$ die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln.

Eine grobe Abschätzung der Anfangskonzentration erlaubt das Einsetzen der nichtgeminalen Rekombination bei t_{400} . Zu diesem Zeitpunkt gelingt es den ersten Fragmenten, die Distanz r' zwischen zwei Erzeugungsstandorten zu überbrücken. Es gilt daher die Abschätzung, dass sich r' aus der Definition des relativen Diffusionskoeffizienten gemäß $r' = \sqrt{6D't_{400}}$ ergibt. Für

diese Gleichung wird als relativer Diffusionskoeffizient D' die Summe aus dem Diffusionskoeffizienten für das hydratisieren Elektron und dem jeweils größeren der beiden Diffusionskoeffizienten für OH^\cdot bzw. H_3O^+ gewählt (für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturbereich handelt es sich ausschließlich um den Diffusionskoeffizienten von H_3O^+). Anhand dieses Abstandes bestimmt sich das dem hydratisierten Elektron und seinen Reaktionspartnern zugeordnete kugelförmige Volumen durch $V_{\text{eq}} = \frac{4}{3}\pi r'^3$. Aus dessen Kehrwert schätzt sich dann die Anfangskonzentration ab. Im vorliegen Beispiel (Pumpwellenlänge: 400 nm, $T=423$ K, $p=300$ bar) aus dem linken Teil der Abbildung 5.22 beträgt die so ermittelte Konzentration ca. 8 mmol/L und die sich daraus ergebende Geschwindigkeitskonstante $k = 0.3 \cdot 10^{12}$ L/mols gemäß Gleichung 5.7.

Der rechte Teil der Abbildung 5.22 fasst die auf die beschriebene Weise erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k für unterschiedliche Temperaturen in Arrhenius-Darstellung zusammen. Für alle Temperaturen betrug die mittlere Leistung der Pumppulse etwa 23 mW. Zusätzlich zu den aus den Messungen erhaltenen Werten für die Geschwindigkeitskonstante ist der theoretisch zu erwartende Verlauf der Geschwindigkeitskonstante k_{GES} eingetragen. Ausgehend von einer Reaktion zweiter Ordnung bestimmt sich k_{GES} aus den Geschwindigkeitskonstanten k_{OH^\cdot} und $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ für die Reaktion des Elektrons mit OH^\cdot und H_3O^+ gemäß $k_{\text{GES}} = k_{\text{OH}^\cdot} + k_{\text{H}_3\text{O}^+}$, sofern davon ausgegangen werden kann, dass die beteiligten Reaktanten in vergleichbarer Konzentration vorliegen. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des hydratisierten Elektrons mit dem Hydromiumion und dem Hydroxylradikal sind aus Abschnitt 2.8 bekannt. Trotz der indirekten Bestimmung der Konzentration, zeichnen die erhaltenen Werte den theoretisch vorhergesagten Verlauf gut nach.

Die Übereinstimmung der experimentell bestimmten und theoretischen Geschwindigkeitskonstanten kann als weiteres Indiz für eine erhöhte Konzentration im Probenraum verstanden werden, die sich durch ein "verfrühtes" Einsetzen der nichtgeminalen Rekombination äußert und so Einfluss auf die beobachtete Überlebenswahrscheinlichkeit nimmt. Zudem zeigt es, dass sich der Zeitpunkt des Einsetzens der nichtgeminalen Rekombination zum groben Abschätzen der Konzentration erzeugter hydratisierter Elektronen anbietet.

Nichtsdestotrotz kann das verfrühte Einsetzen der nichtgeminalen Rekombination nicht das beobachtete intensitätsabhängige Verhalten der Fluchtwahrscheinlichkeit erklären (siehe Abbildung 4.10 in Abschnitt 4.4). Es wäre nämlich zu erwarten, dass mit zunehmender Intensität die Anfangskonzentration an hydratisierten Elektronen steigt und dadurch das nichtgeminale Rekombinieren entsprechend früher einsetzt. Dies hätte zur Folge, dass mit zunehmender Intensität abnehmende Überlebenswahrscheinlichkeiten anzunehmen wären. Genau das gegenläufige Verhalten zeigen jedoch die experimentellen Beobachtungen (siehe Abbildung 4.12 und 4.11).

Crowell et al. [121] schlugen vor, das beobachtete Verhalten durch eine mit der Absorption des Lichtes einhergehenden lokalen Temperaturerhöhung in der Probe zu erklären. Dabei beriefen sie sich auf die experimentellen Erkenntnisse von Madsen et al. [27], die bis zu einer Temperatur von 373 K eine Zunahme der Überlebenswahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur registrierten. Folgt man der Argumentation einer Temperaturerhöhung durch die Pulse in der Probe, würde man anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Überlebenswahrscheinlichkeiten für Temperaturen oberhalb von 373 K folgende Beobachtung erwarten: Für hohe Temperaturen lässt eine Zunahme in der Temperatur die finalen Überlebenswahrscheinlichkeit für hydratisierte Elektronen abnehmen. Daher wäre zu erwarten, dass die Temperaturerhöhung, die von der Pulsintensität der Pumppulse ausgeht, für Temperaturen oberhalb von 373 K zu einer Reduktion der finalen Überlebenswahrscheinlichkeit führt, wenn die Pulsintensität erhöht wird. Dieses Verhalten lässt sich in den temperaturabhängigen Experimenten nicht beobachten, wie es in Abschnitt 4.4 beschrieben wird.

Es ist also festzuhalten, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Erkenntnisse zur Temperaturabhängigkeit der Überlebenswahrscheinlichkeit hydratisierter Elektronen nach der Erzeugung durch Pulse mit einer Wellenlänge von 266 nm bzw. 400 nm an der Erklärung durch eine Temperaturerhöhung in der Probe für die beobachteten Phänomene der Transienten, die durch Pumppulse mit der Wellenlänge von 400 nm erzeugt werden, zweifeln lassen.

Der vorgestellte Widerspruch zwischen den bisher existierenden Modellen und den Messergebnissen, gibt Anlass, über eine alternative Erklärung zu spekulieren. Schenkt man der in Abschnitt 5.2 formulierten Idee eines möglichen Anteils an Elektronen, die vor ihrer Hydratisierung den Weg über das Leitungsband nehmen, Glauben, dann ließe sich die Zunahme in der Überlebenswahrscheinlichkeit mit steigender Intensität durch ein vermehrtes Anregen in das Leitungsband erklären. Ein solches Verhalten könnte seine Ursache in zwei konkurrierenden Anregungsmechanismen haben, die unterschiedliche Intensitätsabhängigkeiten aufweisen. Vom energetischen Standpunkt aus ist es bereits möglich, dass Wasser Licht mit einer Photonenenergie von 6 eV absorbiert. Demzufolge könnte daher neben dem Drei-Photonen-Absorptionsprozess ebenfalls ein Zwei-Photonen-Absorptionsprozess bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 400 nm erfolgen, der ebenfalls in der Bildung von hydratisierten Elektronen endet. Diese niederenergetisch erzeugten hydratisierten Elektronen wären in unmittelbarer Nähe zu ihrem Erzeugungsort lokalisiert und würden entsprechend schnell wieder rekombinieren. Der geringe anfängliche Abstand deckt sich mit der Vorstellung aus der Arbeit von Elles et al. [49], die die Energieabhängigkeit des anfänglichen Abstandes $\langle r_0 \rangle$ untersuchten. Wenn die dort ermittelte Abhängigkeit zu niedrigeren Energien hin extrapoliert wird, könnte ein anfänglicher Abstand abgeschätzt werden, der geringer ist als der Rekombinationsradius. In diesem Bild könnte die Überhöhung in der Änderung der optischen Dichte um den zeitlichen Nullpunkt diesen hydratisierten Elektronen zugeordnet werden. Mit zunehmender Intensität

wird der Drei-Photonen-Prozess im Vergleich zum Zwei-Photonen-Absorptionsprozess auf Grund von unterschiedlichen Intensitätsabhängigkeiten für die Erzeugung hydratisierter Elektronen zunehmen. Die intensitätsabhängige Konkurrenz der beiden Prozesse hat zur Folge, dass mit zunehmender Intensität immer mehr Elektronen als Resultat eines Drei-Photonen-Absorptionsprozesses den Weg über das Leitungsband nehmen und damit auch näher am benachbarten Trio aus Elektron, OH^\cdot und H_3O^+ zu finden sind, bevor sie hydratisieren. Je größer der prozentuale Anteil an Elektronen ist, die im Leitungsband waren, desto größer wird die Überlebenswahrscheinlichkeit sein.

Auf der einen Seite würde dieses Modell die Zunahme der Überlebenswahrscheinlichkeit mit steigender Intensität erklären, auf der anderen Seite die Abnahme des Signals, das unmittelbar nach der Erzeugung der hydratisierten Elektronen beobachtet wurde.

6. Zusammenfassung

Die geminale Rekombinationsdynamik hydratisierter Elektronen wurde in der Vergangenheit immer wieder intensiv und unter verschiedensten Bedingungen untersucht [97, 116, 139]. Dies lag nicht nur daran, dass diese Untersuchungen Einblick gewähren in das Transportverhalten [99] der an der Rekombination beteiligten Spezies oder deren Reaktionsverhalten [90], sondern insbesondere auch an der Möglichkeit, Rückschlüsse ziehen zu können, in welcher Art das Elektron im Solvent nach seiner photolytischen Erzeugung und vor seiner Hydratation vorliegt [21, 49]. Vergleichbar vielfältig, wie die in diesem Zusammenhang durchgeführten Experimente, sind auch die Meinungen, welchen Weg das Elektron einschlägt, der es gestattet, dass das Elektron thermalisiert und schließlich hydratisiert. In diesem Zusammenhang beleuchtet diese Arbeit die geminale Rekombinationsdynamik aus der Perspektive der Temperaturabhängigkeit im Vergleich zwischen leichtem und schwerem Wasser. Dabei nimmt das Lösungsmittel Wasser eine besondere Rolle ein, da mit der Temperaturabhängigkeit ein kontinuierlicher Wechsel von einem stark polaren zu einem nahezu unpolaren Lösungsmittel einhergeht. Damit eignet sich Wasser in besonderem Maß zur globalen Überprüfung des von Onsager vorgeschlagenen Ausdrucks für die geminale Rekombination von Ionen, die unter Einfluss einer Coulomb-Wechselwirkung zueinander diffundieren [66]. Zu diesem Zweck wurden für diese Arbeit Pump-Probe-Experimente aufgebaut, die sowohl die photolytische Erzeugung hydratisierter Elektronen durch Licht mit der Wellenlänge von 266 nm als auch der von 400 nm gewährleisten. Dabei stellte sich heraus, dass die gewünschte transiente Absorption des hydratisierten Elektrons überlagert wurde durch ein Signal dessen Ursprung in den Probenraum begrenzenden Fenstern zu finden war. Dies machte es notwendig, das direkt gemessene Signal von Fenstersignal, das abhängig vom Fenstermaterial ist, zu befreien.

Nach der Subtraktion des Fenstersignals offenbarte sich für die beobachteten transienten Absorptionen nach der Anregung mit 266 nm, dass oberhalb von 373 K mit zunehmender Temperatur die Überlebenswahrscheinlichkeit sowohl in schwerem als auch in leichtem Wasser stark absinkt. Insbesondere gelang es, unter überkritischen Bedingungen hydratisierte Elektronen zu beobachten, deren finale Überlebenswahrscheinlichkeit nicht verschwand. Ein größerer Unterschied zwischen den finalen Überlebenswahrscheinlichkeiten in leichtem und schwerem Wasser konnte ausgemacht werden für Temperaturen unterhalb von 373 K. Vergleiche zwischen den Vorhersagen durch das Onsagermodell (mit und ohne erweiternde Modellannahmen)

und der gemessenen finalen Überlebenswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der sich mit der Temperatur ändernden Permittivität des Solvens, legten die Änderung des anfänglichen Abstandes mit der Temperatur nahe. Diese Änderung mit der Temperatur wurde durch die Analyse des dynamischen Verhaltens der geminalen Rekombination im Rahmen der IPA-Analyse ermittelt, in die der mittlere anfängliche Abstand als einziger freier Parameter einging. Um alle bekannten Reaktionsbarrieren mitzuberechnen, wurde das IPA-Modell um die Miterücksichtigung der Fragmente, deren Abstand direkt nach ihrer Erzeugung bereits im Rekombinationsbereich zu finden sind, erweitert. Zusätzlich erfolgte die Analyse für beide in der Literatur vorgeschlagenen Diffusionskoeffizienten des hydratisierten Elektrons.

Für Temperaturen oberhalb von 473 K gelangen im Kontext dieser Analyse die Anpassungen an die beobachteten transienten Absorptionen in schwerem Wasser mit Reaktionsgeschwindigkeiten ν für die Reaktion zwischen Elektron und D_3O^+ , die bislang durch pulsradiolytische Messungen experimentell nicht bestimmt wurden. Die Werte für diese Reaktionsgeschwindigkeit deuten erstmals darauf hin, dass die Reaktion von Elektronen und positiv geladenen Kation D_3O^+ für hohe Temperaturen genau wie in leichtem Wasser nicht dem Arrhenius-typischen Verlauf folgen. Neben der Analyse durch das IPA-Modell wurden die Messergebnisse nochmals unter Verwendung von Monte-Carlo-Simulationen analysiert. Auf diese Weise wurde ersichtlich, dass beide Analysemethoden geeignet sind, die Messergebnisse darzustellen. Darüber hinaus wurde an Hand von Monte-Carlo-Simulationen die Möglichkeit diskutiert, ob unter überkritischen Bedingungen der Dipol des OH^\cdot -Radikals die Überlebenswahrscheinlichkeit des hydratisierten Elektrons beeinflusst.

Unabhängig, ob die Analyse im Rahmen des IPA-Modells oder durch Monte-Carlo-Simulationen erfolgte, zeichnete sich ab, dass mit abnehmender Permittivität der mittlere anfängliche Abstand sinkt. Ein solches Verhalten lässt sich nur schwer eindeutig mit nur einem aus der Literatur bekannten Modell für die Erzeugung hydratisierter Elektronen in leichtem und schwerem Wasser in Einklang bringen. Daher wurde ein Modell vorgeschlagen, in dem das Leitungsband partiell besetzt und die beobachteten transienten Absorptionen unter diesem Gesichtspunkt analysiert wird, dass der Anteil an Leitungsbandelektronen der einzige freie Parameter ist. Im Rahmen dieser Analyse wird die Änderung der Überlebenswahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur in Verbindung gebracht mit dem Anteil an Elektronen, die vor der Hydratisierung im Leitungsband waren. Die Variation der Anzahl an Leitungsbandelektronen mit der Temperatur kann, wie in dieser Arbeit dargestellt, in Verbindung gebracht werden mit der Vorstellung, dass das Elektron zunächst in einen Rydberg-ähnlichen Zustand angeregt und dann in das Leitungsband transferiert wird, insofern es energetisch zulässig ist. Durch das energetische Verschieben der anregbaren Rydberg-ähnlichen Zustände und der Kante des Leitungsbandes mit der Temperatur könnte sich das unterschiedliche Verteilen der Elektronen

auf das Leitungsband erklären, das sich experimentell in der Abnahme der Überlebenswahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur äußert. Im Rahmen dieses Modells erschließen sich die Differenzen zwischen den beobachteten Überlebenswahrscheinlichkeiten in leichtem und schwerem Wasser durch leicht unterschiedliche Energien, die für die Anregung in den rydbergähnlichen Zustand notwendig wäre. Genauso lässt sich das Modell in Einklang bringen mit der aus der Literatur bekannten Beobachtung der Zunahmen der Überlebenswahrscheinlichkeit mit wachsender Anregungsenergie.

Die experimentelle Beobachtung der starken Überlebenswahrscheinlichkeitsabnahme nach der Anregung mit Pulsen der Wellenlänge 266 nm, sobald die Temperatur von 373 K überschritten wurde, ist zusätzlich für Interpretation anderer experimentellen Erkenntnisse von Bedeutung. Sie deuten nämlich darauf hin, dass die Annahme des lichtinduzierten Temperatursprungmodells nach Crowell et al. nicht zur Erklärung der Abhängigkeit der Überlebenswahrscheinlichkeit von der Pumpintensität bei einer Anregung mit 400 nm ausreicht. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten temperaturabhängigen Pump-Probe-Messungen mit der Anregungswellenlänge von 400 nm zeigten das gleiche Verhalten mit zunehmender Intensität, wie es von Zimmertemperaturmessungen bekannt ist. Ein solches Verhalten wäre für das von Crowell et al. vorgeschlagene Modell nicht zu erwarten.

Nichtsdestotrotz gelang es, anhand des Langzeitverhalten der beobachteten transienten Absorption quantitativ Indizien für das vorzeitige Einsetzen der nichtgeminalen Rekombination zu finden und eine solche damit zu bestätigen. Dazu wurden die Messergebnisse durch ein Reaktionsgesetz zweiter Ordnung angepasst und die Anfangskonzentration aus dem Zeitpunkt abgeschätzt, zu dem die nichtgeminale Rekombination einsetzt. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten untermauerten in ihrer Temperaturabhängigkeit die Vorstellung einer stark erhöhten Konzentration unmittelbar hinter dem Fenster durch das das Pumplicht in die Probe eindringt, sofern die Elektronen mit Pulsen der Wellenlänge 400 nm hoher Intensität erzeugt werden.

A. Intensitätsverlauf bei Drei-Photonen-Absorption

Im Allgemeinen gilt für den Intensitätsverlauf $I(z)$ des Pumplichts entlang der Probe in Ausbreitungsrichtung z , verursacht durch einen n -Photonen Absorptionsprozess mit dem entsprechenden Absorptionskoeffizienten β_n [121]:

$$I(z) = \frac{I_0}{(1 + (n - 1)\beta_n I_0^{n-1} z)^{1/(n-1)}} \quad (\text{A.1})$$

Im Falle der Drei-Photonen-Absorption wird dies zu:

$$I(z) = \frac{I_0}{(1 + (2)\beta_3 I_0^2 z)^{1/2}} \quad (\text{A.2})$$

Nimmt man an, dass sich nun am Ort z eine Elektronendichte $n(z)$ aufbaut, die sich proportional zur dritten Potenz der Intensität verhält, dann ergibt sich:

$$n(z) \propto I(z)^3 = \frac{I_0^3}{(1 + 2\beta_3 z I_0^2)^{3/2}} \quad (\text{A.3})$$

Gemessen wird jedoch die Änderung der optischen Dichte, die das Probelicht integrativ beim Durchgang entlang des Elektronendichteverlaufs durch die Probe der Länge l registriert. Daher gilt:

$$\Delta OD \propto \int_0^l n(z) dz \quad (\text{A.4})$$

$$= \int_0^l \frac{I_0^3}{1 + 2\beta_3 I_0^2 z} dz \quad (\text{A.5})$$

$$\text{mit } a = 2\beta_3 I_0^2 \quad (\text{A.6})$$

$$= I_0^3 \int_0^l \frac{1}{(1 + az)^{3/2}} dz \quad (\text{A.7})$$

Bei der Integration hilft: $\int X^{-3/2} dz = \frac{2X^{-1/2}}{-a}$ mit $X = 1 + az$:

$$\Delta OD \propto I_0^3 \left[-\frac{2(1+az)^{-1/2}}{a} \right]_0^l \quad (\text{A.8})$$

$$= I_0^3 \left[\frac{-2(1+az)^{-1/2} + 2}{a} \right] \quad (\text{A.9})$$

$$= \frac{2I_0^3}{a} \left(1 - (1+al)^{-1/2} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{I_0}{\beta_3} \left(1 - (1 + 2\beta_3 I_0^2 l)^{-1/2} \right) \quad (\text{A.11})$$

Fallunterscheidung:

- für $2l\beta_3 I_0^2 \ll 1$:

$$\Delta OD \propto \frac{I_0}{\beta_3} \left(1 - (1 + 2\beta_3 I_0^2 l)^{-1/2} \right) \quad (\text{A.12})$$

mit $(1+x)^{-1/2} \approx 1 - \frac{x}{2}$

$$= \frac{I_0}{\beta_3} \left(1 - \left(1 - \frac{2\beta_3 I_0^2 l}{2} \right) \right) \quad (\text{A.13})$$

$$= I_0^3 l \quad (\text{A.14})$$

- für $2l\beta_3 I_0^2 \gg 1$:

$$\Delta OD \propto I_0/\beta_3 \quad (\text{A.15})$$

Offensichtlich lässt sich an Anhand des Ausdrucks $2l\beta_3 I_0^2$ unterscheiden, ob die Änderung in der optischen Dichte linear mit der Intensität verläuft oder proportional zu I^3 . Dieser kann auf der einen Seite beeinflusst werden durch die Länge der Probe bzw. die materialspezifische Größe β_3 , auf der anderen Seite durch die Intensität des Pumpimpulses. Letzteres wird in dieser Arbeit beobachtet, wenn sich mit zunehmender Intensität die Änderung in der optischen Dichte übergeht von einer linearen Abhängigkeit von der Intensität zu einer für die gilt $\Delta OD \sim I_0^3$.

B. Dielektrische Konstante und Diffusionskoeffizienten

In diesem Anhang sind die Ausdrücke zusammengetragen, die die Dielektrizitätskonstante und die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben. Die Diffusionskoeffizienten sind in m^2/s , die Dichte in kg/m^3 und die Temperatur in Kelvin angegeben.

Die Temperatur- und Dichteabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ lautet [86]:

$$\epsilon = 1 + \begin{pmatrix} \rho_n \\ \rho_n^2 \\ \rho_n^3 \\ \rho_n^4 \end{pmatrix} \cdot A \cdot \begin{pmatrix} 1/T_n^2 \\ 1/T_n \\ 1 \\ T_n \\ T_n^2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

Die Temperatur T_n ist die Temperatur, die auf 298.15 K skaliert wird, und ρ_n ist die Dichte, die auf $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ skaliert wird. Die Matrix A nimmt die folgende Gestalt an:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & A_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & A_3 & A_4 & 0 \\ 0 & 0 & A_5 & A_6 & A_7 \\ A_8 & A_9 & A_{10} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Die Koeffizienten für diese Matrix können aus der Tabelle B.1 entnommen werden.

Für die Selbstdiffusion von Wasser gilt [96, 140]:

$$\log D = a_0 + a_1 \left(\frac{1000}{T} \right) + a_2 \left(\frac{1000}{T} \right)^2 + a_3 \left(\frac{1000}{T} \right)^3 + a_4 \left(\frac{1000}{T} \right)^4 + a_5 \left(\frac{1000}{T} \right)^5 \quad (\text{B.3})$$

Die für schweres und leichtes Wasser unterschiedlichen Ausdrücke der Parameter findet man in Tabelle B.2.

Die von Schmidt et al. vorgeschlagene Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lautet für H_2O [98]:

Koeffizienten der Matrix A	
A_1	7.62571
A_2	244.003
A_3	-140.569
A_4	27.7841
A_5	-96.2805
A_6	41.7909
A_7	-10.2099
A_8	-45.2059
A_9	84.6395
A_{10}	-35.8644

Tabelle B.1.: Koeffizienten für die Matrix A, die zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante benötigt wird.

	H ₂ O	D ₂ O
a0	15.0723	30.4508
a1	-15.5922	-46.6146
a2	8.81532	33.5991
a3	-2.70394	-12.542
a4	0.41007	2.34227
a5	-0.0258761	-0.175857

Tabelle B.2.: Parameter zur Beschreibung der Selbstdiffusion D in schwerem und leichtem Wasser

H ₃ O ⁺	
A	-7.4281
B	288.10788
C	-1.4027 · 10 ⁻⁵

Tabelle B.3.: Parameter für den Diffusionskoeffizienten von H₃O⁺

$$D_{e_{aq}/H_2O} = 1.97 \cdot 10^{-7} + 1.05 \cdot 10^{-8} (T - 273.15) + 2.11 \cdot 10^{-11} (T - 273.15)^2 + 1.07 \cdot 10^{-12} (T - 273.15)^3 \quad (\text{B.4})$$

Die von Schmidt et al. vorgeschlagene Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lautet für D₂O [98]:

$$D_{e_{aq}/D_2O} = 1.7 \cdot 10^{-7} + 6.97 \cdot 10^{-8} (T - 273.15) + 5.95 \cdot 10^{-11} (T - 273.15)^2 + 4 \cdot 10^{-13} (T - 273.15)^3 \quad (\text{B.5})$$

Die durch den Grotthusmechanismus bestimmte Bewegung des H₃O⁺ wird berechnet durch [90]:

$$\log D_{H_3O^+} = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (\text{B.6})$$

Die Koeffizienten finden sich in der Tabelle B.3

C. Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionswahrscheinlichkeit

In diesem Anhang sind die bei den Simulationen und Analysen benutzten Reaktionsgeschwindigkeiten ν und Reaktionswahrscheinlichkeiten w , d.h. die Wahrscheinlichkeit mit der Fragmente bei einem Stoß rekombinieren, zusammengetragen.

Diffusion des hydratisierten Elektrons folgt Selbstdiffusion von H ₂ O				
	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$		$e_{\text{aq}}^- + \text{OH}^\cdot \longrightarrow \text{OH}^-$	
Temperatur /K	$\nu_{\text{H}_3\text{O}^+} / \text{m/s}$	$w_{\text{H}_3\text{O}^+} / 10^{-3}$	$\nu_{\text{OH}^\cdot} / \text{m/s}$	w_{OH^\cdot}
298	4	3.9	d.k.	d.k.
323	4.31	4.4	171	0.181
350	5.85	5.58	136	0.159
375	7.18	7.1	139	0.152
423	9.91	9.5	188	0.19
448	11.78	11	225	0.22
500	18.75	17	319	0.29
523	24.60	21	363	0.31
600	97	72	494	0.38
660	d.k.	d.k.	d.k.	d.k.

Tabelle C.1.: Reaktionsgeschwindigkeit ν und Reaktionswahrscheinlichkeit w für die Reaktionen des hydratisierten Elektrons mit H₃O⁺ und OH[·] in leichtem Wasser unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Elektrons bei einer Temperaturerhöhung der Selbstdiffusion von leichtem Wasser folgt. Mit der Abkürzung d.k. ist gemeint, dass die jeweilige Reaktion bei der dazugehörigen Temperatur rein diffusionskontrolliert erfolgt. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Reaktionswahrscheinlichkeit wurden die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von Bartels et al. [103] herangezogen, die sich von 298 K bis 660 K erstrecken.

Diffusion des hydratisierten Elektrons folgt Selbstdiffusion von D₂O

Temperatur /K	$e_{\text{aq}}^- + \text{D}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{D}^\cdot + \text{D}_2\text{O}$		$e_{\text{aq}}^- + \text{OD}^\cdot \longrightarrow \text{OD}^-$	
	$\nu_{\text{D}_3\text{O}^+} / \text{m/s}$	$w_{\text{D}_3\text{O}^+} / 10^{-3}$	$\nu_{\text{OD}^\cdot} / \text{m/s}$	w_{OD^\cdot}
298	1.5	1.8	d.k.	d.k.
323	2.38	2.4	466	0.37
350	3.12	3.1	102	0.11
375	3.81	3.7	81	0.095
423	4.96	4.8	77.48	0.90
448	5.42	5.1	79	0.92

Tabelle C.2.: Reaktionsgeschwindigkeit ν und Reaktionswahrscheinlichkeit w für die Reaktionen des hydratisierten Elektrons mit D₃O⁺ und OD[·] in schwerem Wasser unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Elektrons bei einer Temperaturerhöhung der Selbstdiffusion von schwerem Wasser folgt. Mit der Abkürzung d.k. ist gemeint, dass die jeweilige Reaktion bei der dazugehörigen Temperatur rein diffusionskontrolliert erfolgt. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Reaktionswahrscheinlichkeit wurden die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von Stuart et al. [104] herangezogen, die sich von 298 K bis 473 K erstrecken.

Diffusion des hydratisierten Elektrons gemäß Schmidt et al. [98, 99] in H₂O

Temperatur /K	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$		$e_{\text{aq}}^- + \text{OH}^\cdot \longrightarrow \text{OH}^-$	
	$\nu_{\text{H}_3\text{O}^+} / \text{m/s}$	$w_{\text{H}_3\text{O}^+} / 10^{-3}$	$\nu_{\text{OH}^\cdot} / \text{m/s}$	w_{OH^\cdot}
298	4	3.9	d.k.	d.k.
323	4.31	4.3	164	0.17
350	5.68	5.7	88.9	0.1
375	6.84	6.9	84.9	0.09
423	9.3	7.9	101.23	0.1
448	10.85	8.9	115.12	0.11
500	16.25	10.2	151.71	0.12
523	20.29	14	170.661	0.163
600	45.69	17	244.05	0.18
660	d.k.	d.k.	d.k.	d.k.

Tabelle C.3.: Reaktionsgeschwindigkeit ν und Reaktionswahrscheinlichkeit w für die Reaktionen des hydratisierten Elektrons mit H_3O^+ und OH^\cdot in leichtem Wasser unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Elektrons bei einer Temperaturerhöhung dem von Schmidt et al. [98, 99] vorgeschlagenen Verlauf folgt. Mit der Abkürzung d.k. ist gemeint, dass die jeweilige Reaktion bei der dazugehörigen Temperatur rein diffusionskontrolliert erfolgt. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Reaktionswahrscheinlichkeit wurden die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von Bartels et al. [103] herangezogen, die sich von 298 K bis 660 K erstrecken.

Diffusion des hydratisierten Elektrons gemäß Schmidt et al. [98, 99] in D₂O

Temperatur /K	$e_{\text{aq}}^- + \text{D}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{D}^\cdot + \text{D}_2\text{O}$		$e_{\text{aq}}^- + \text{OD}^\cdot \longrightarrow \text{OD}^-$	
	$\nu_{\text{D}_3\text{O}^+} / \text{m/s}$	$w_{\text{D}_3\text{O}^+} / 10^{-3}$	$\nu_{\text{OD}^\cdot} / \text{m/s}$	w_{OD^\cdot}
298	1.5	1.8	d.k.	d.k.
323	2.42	2.4	219	0.22
350	3.13	3.1	74.42	0.087
375	3.78	3.7	68.1	0.073
423	4.85	4.3	60.34	0.071
448	5.26	4.7	62.39	0.072
500	12*	8.1*	73'	0.08'
523	18*	12.2	81'	0.086'
600	40*	26.8	95'	0.099'
660	d.k.	d.k.	d.k.	d.k.

Tabelle C.4.: Reaktionsgeschwindigkeit ν und Reaktionswahrscheinlichkeit w für die Reaktionen des hydratisierten Elektrons mit H_3O^+ und OD^\cdot in schwerem Wasser unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Elektrons bei einer Temperaturerhöhung dem von Schmidt et al. [98, 99] vorgeschlagenen Verlauf folgt. Mit der Abkürzung d.k. ist gemeint, dass die jeweilige Reaktion bei der dazugehörigen Temperatur rein diffusionskontrolliert erfolgt. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Reaktionswahrscheinlichkeit wurden die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von Stuart et al. [104] herangezogen, die sich von 298 K bis 660 K erstrecken. Die mit dem Sternchen * gekennzeichneten Werte sind Resultat von Analysen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, während die mit dem Strich ' gekennzeichneten Werte aus Geschwindigkeitskonstanten hervorgehen, die durch Extrapolation der von Stuart et al. [104] gemessene Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden.

D. Software

Für die dreidimensionalen Darstellungen in dieser Arbeit wurde das Programm POV-Ray genutzt. Schematische Zeichnungen und weitere Illustration sind in der Regel unter Verwendung des Programms CoralDraw entstanden oder von diesem überarbeitet worden. Die zur Analyse notwendigen Simulationen wurden in der Umgebung des Statistik-Programms R geschrieben. Zur weiteren Analyse und zur Darstellung der Daten wurde in der Regel auf die Datenanalyse-software origin vom Entwickler OriginLab zurückgegriffen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Thomas, P. Edwards und V. Kuznetsov. Sir Humphry Davy: Boundless Chemist, Physicist, Poet and Man of Action. *ChemPhysChem*, 9(1), 59–66, **2008**.
- [2] J. Urbanek, A. Dahmen, J. Torres Alacan, P. Königshoven, J. Lindner und P. Vöhringer. Femtosecond Two-Photon Ionization and Solvated Electron Geminate Recombination in Liquid-to-Supercritical Ammonia. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2012**.
- [3] J. Lindner, A. Unterreiner und P. Vöhringer. Femtosecond relaxation dynamics of solvated electrons in liquid ammonia. *ChemPhysChem*, 7(2), 363–369, **2006**.
- [4] R. Schiller und Á. Horváth. Hydrated electron yields in liquid and supercritical water: a theory. *Radiation Physics and Chemistry*, **2011**.
- [5] C. Kraus. SOLUTIONS OF METALS IN NON-METALLIC SOLVENTS; IV. 1 MATERIAL EFFECTS ACCOMPANYING THE PASSAGE OF AN ELECTRICAL CURRENT THROUGH SOLUTIONS OF METALS IN LIQUID AMMONIA. MIGRATION EXPERIMENTS. *Journal of the American Chemical Society*, 30(9), 1323–1344, **1908**.
- [6] D. Feng und L. Kevan. Theoretical models for solvated electrons. *Chemical Reviews*, 80(1), 1–20, **1980**.
- [7] R. Larsen, W. Glover und B. Schwartz. Does the hydrated electron occupy a cavity? *Science*, 329(5987), 65–69, **2010**.
- [8] M. Niibe und Y. Nakamura. Nuclear magnetic resonance studies of nitrogen-14 and proton in metal-ammonia solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(23), 5608–5614, **1984**.
- [9] A. Meyer und M. van Gastel. EPR and ENDOR Study of the Frozen Ammoniated Electron at Low Alkali-Metal Concentrations. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2011**.

- [10] I. Shkrob. Ammoniated electron as a solvent stabilized multimer radical anion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(11), 3967–3976, **2006**.
- [11] C. Lai und G. Freeman. Solvent effects on the reactivity of solvated electrons with organic solutes in methanol/water and ethanol/water mixed solvents. *Journal of Physical Chemistry*, 94(1), 302–308, **1990**.
- [12] M. Anbar und E. Hart. The Effect of Solvent and of Solutes on the Absorption Spectrum of Solvated Electrons. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(4), 1244–1247, **1965**.
- [13] M. Pshenichnikov, A. Baltuška und D. Wiersma. Hydrated-electron population dynamics. *Chemical physics letters*, 389(1), 171–175, **2004**.
- [14] R. Barnett, U. Landman und A. Nitzan. Dynamics of electron localization, solvation, and migration in polar molecular clusters. *Physical review letters*, 62(1), 106–109, **1989**.
- [15] G. McLendon. Long-distance electron transfer in proteins and model systems. *Accounts of Chemical Research*, 21(4), 160–167, **1988**.
- [16] J. LaVerne und S. Pimblott. Yields of hydroxyl radical and hydrated electron scavenging reactions in aqueous solutions of biological interest. *Radiation research*, 135(1), 16–23, **1993**.
- [17] E. Hart und J. Boag. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 84(21), 4090–4095, **1962**.
- [18] K. Yokoyama, C. Silva, D. Son, P. Walhout und P. Barbara. Detailed investigation of the femtosecond pump-probe spectroscopy of the hydrated electron. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(35), 6957–6966, **1998**.
- [19] G. Baldacchino, V. De Waele, H. Monard, S. Sorgues, F. Gobert, J. Larbre, G. Vigneron, J. Marignier, S. Pommeret und M. Mostafavi. Hydrated electron decay measurements with picosecond pulse radiolysis at elevated temperatures up to 350 °C. *Chemical Physics Letters*, 424(1-3), 77–81, **2006**. ISSN 0009-2614.
- [20] A. Migus, Y. Gauduel, J. Martin und A. Antonetti. Excess electrons in liquid water: First evidence of a prehydrated state with femtosecond lifetime. *Physical review letters*, 58(15), 1559–1562, **1987**.
- [21] C. Elles, I. Shkrob, R. Crowell und S. Bradforth. Excited state dynamics of liquid water: Insight from the dissociation reaction following two-photon excitation. *The Journal of chemical physics*, 126, 164503, **2007**.

- [22] M. Sander, K. Luther und J. Troe. On the photoionization mechanism of liquid water. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97(8), 953–960, **1993**.
- [23] U. DoE. A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems. In *Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum*. **2002**.
- [24] J. Jay-Gerin, M. Lin, Y. Katsumura, H. He, Y. Muroya und J. Meesungnoen. Effect of water density on the absorption maximum of hydrated electrons in sub-and supercritical water up to 400 °C. *The Journal of chemical physics*, 129, 114511, **2008**.
- [25] D. Bartels, K. Takahashi, J. Cline, T. Marin und C. Jonah. Pulse radiolysis of supercritical water. 3. Spectrum and thermodynamics of the hydrated electron. *J. Phys. Chem. A*, 109(7), 1299–1307, **2005**.
- [26] G. Wu, Y. Katsumura, Y. Muroya, X. Li und Y. Terada. Hydrated electron in subcritical and supercritical water: a pulse radiolysis study. *Chemical Physics Letters*, 325(5-6), 531–536, **2000**. ISSN 0009-2614.
- [27] D. Madsen, C. Thomsen, J. Thøgersen und S. Keiding. Temperature dependent relaxation and recombination dynamics of the hydrated electron. *The Journal of Chemical Physics*, 113, 1126, **2000**.
- [28] J. Jortner. Energy levels of bound electrons in liquid ammonia. *The Journal of Chemical Physics*, 30(3), 839, **1959**.
- [29] Landau. *Physik Z. Sowjetunion*, 3, 664, **1933**.
- [30] U. Schindewolf. Bildungsreaktionen und Eigenschaften solvatisierter Elektronen. *Angewandte Chemie*, 80(5), 165–179, **2006**.
- [31] H. Wang und J. Willard. Deuterium isotope and molecular structure effects on charge trapping and scavenging in γ -irradiated glassy hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 69, 2964, **1978**.
- [32] M. Mostafavi, M. Lin, H. He, Y. Muroya und Y. Katsumura. Temperature-dependent absorption spectra of the solvated electron in ethylene glycol at 100 atm studied by pulse radiolysis from 296 to 598 K. *Chemical physics letters*, 384(1), 52–55, **2004**.
- [33] W. Weyl. Über Metallammonium-Verbindungen. *Annalen der Physik*, 197(4), 601–612, **1864**.

- [34] A. Krivenko, N. Komarova und N. Piven. Electrochemical generation of solvated electrons from nanostructured carbon. *Electrochemistry Communications*, 9(9), 2364–2369, **2007**.
- [35] Y. Muroya, M. Lin, V. de Waele, Y. Hatano, Y. Katsumura und M. Mostafavi. First Observation of Picosecond Kinetics of Hydrated Electrons in Supercritical Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1), 331–335, **2009**.
- [36] T. Goulet und J. Jay-Gerin. On the reactions of hydrated electrons with OH and HO. Analysis of photoionization experiments. *The Journal of Chemical Physics*, 96, 5076, **1992**.
- [37] A. Hertwig, H. Hippler, A. Unterreiner und P. Vöhringer. Ultrafast relaxation dynamics of solvated electrons in water. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 102(6), 805–810, **1998**.
- [38] A. Bernas, C. Ferradini und J. Jay-Gerin. On the electronic structure of liquid water: Facts and reflections. *Chemical Physics*, 222(2-3), 151–160, **1997**. ISSN 0301-0104.
- [39] C. Thomsen, D. Madsen, S. Keiding, J. Thøgersen und O. Christiansen. Two-photon dissociation and ionization of liquid water studied by femtosecond transient absorption spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 110, 3453, **1999**.
- [40] P. Han und D. Bartels. Hydrogen/deuterium isotope effects in water radiolysis. 2. Dissociation of electronically excited water. *Journal of Physical Chemistry*, 94(15), 5824–5833, **1990**. ISSN 0022-3654.
- [41] A. Vijh. Some fundamental analogies between solid, molten and aqueous materials: application of the concepts of energy levels and the band theory of solids. *Journal of Materials Science*, 10(1), 123–135, **1975**. ISSN 0022-2461.
- [42] F. Williams, S. Varma und S. Hillenius. Liquid water as a lone-pair amorphous semiconductor. *The Journal of Chemical Physics*, 64, 1549, **1976**.
- [43] E. Keszei und J. Jay-Gerin. On the role of the parent cation in the dynamics of formation of laser-induced hydrated electrons. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(1), 21–23, **1992**.
- [44] B. Winter, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel und I. Hertel. Full valence band photoemission from liquid water using EUV synchrotron radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(14), 2625–2632, **2004**.

- [45] D. Segelstein. The complex refractive index of water. Diplomarbeit, Department of Physics. University of Missouri-Kansas City, **1981**.
- [46] T. Quickenden und J. Irvin. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 72, 4416, **1980**.
- [47] P. Cabral Do Couto und D. Chipman. Insights into the ultraviolet spectrum of liquid water from model calculations. *Journal of Chemical Physics*, 132(24), 4307, **2010**. ISSN 0301-0104.
- [48] O. Dutuit, A. Tabche-Fouhaile, I. Nenner, H. Frohlich und P. Guyon. Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential. *The Journal of chemical physics*, 83, 584, **1985**.
- [49] C. Elles, A. Jailaubekov, R. Crowell und S. Bradforth. Excitation-energy dependence of the mechanism for two-photon ionization of liquid H₂O and D₂O from 8.3 to 12.4 eV. *Journal of Chemical Physics*, 125(4), 44515–44515, **2006**. ISSN 0021-9606.
- [50] M. Sander, K. Luther und J. Troe. Excitation energy dependence of the photoionization of liquid water. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(44), 11489–11492, **1993**. ISSN 0022-3654.
- [51] J. Coe, A. Earhart, M. Cohen, G. Hoffman, H. Sarkas und K. Bowen. Using cluster studies to approach the electronic structure of bulk water: Reassessing the vacuum level, conduction band edge, and band gap of water. *The Journal of chemical physics*, 107(16), 6023, **1997**.
- [52] S. Kratz, J. Torres-Alacan, J. Urbanek, J. Lindner und P. Vöhringer. Geminate recombination of hydrated electrons in liquid-to-supercritical water studied by ultrafast time-resolved spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(38), 12169–12176, **2010**.
- [53] H. Shiraishi, G. Sunaryo und K. Ishigure. Temperature dependence of equilibrium and rate constants of reactions inducing conversion between hydrated electron and atomic hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(19), 5164–5173, **1994**.
- [54] P. Maksyutenko, T. Rizzo und O. Boyarkin. A direct measurement of the dissociation energy of water. *The Journal of chemical physics*, 125, 181101, **2006**.
- [55] T. Goulet, A. Bernas, C. Ferradini und J. Jay-Gerin. On the electronic structure of liquid water: conduction-band tail revealed by photoionization data. *Chemical Physics Letters*, 170(5-6), 492–496, **1990**. ISSN 0009-2614.

- [56] D. Bartels und R. Crowell. Photoionization yield vs energy in H₂O and D₂O. *J. Phys. Chem. A*, 104(15), 3349–3355, **2000**.
- [57] F. Gobert, S. Pommeret, G. Vigneron, S. Buguet, R. Haidar, J. Mialocq, I. Lampre und M. Mostafavi. Nanosecond kinetics of hydrated electrons upon water photolysis by high intensity femtosecond UV pulses. *Research on chemical intermediates*, 27(7), 901–910, **2001**.
- [58] F. Collins und G. Kimball. Diffusion-controlled reaction rates. *Journal of colloid science*, 4(4), 425–437, **1949**. ISSN 0095-8522.
- [59] S. Pimblott. Independent pairs modeling of the kinetics following the photoionization of liquid water. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(18), 6946–6951, **1991**. ISSN 0022-3654.
- [60] K. Hong und J. Noolandi. Solution of the Smoluchowski equation with a Coulomb potential. I. General results. *The Journal of Chemical Physics*, 68, 5163, **1978**.
- [61] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8), 549–560, **1905**.
- [62] N. Agmon. Diffusion with back reaction. *The Journal of chemical physics*, 81, 2811, **1984**.
- [63] M. Smoluchowski et al. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider L
ösungen. *Z. phys. Chem*, 92(2), 129–168, **1917**.
- [64] L. Onsager. Deviations from Ohm's law in weak electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 2, 599, **1934**.
- [65] P. Clifford, N. Green und M. Pilling. Analysis of the Debye-Smoluchowski equation. Approximations for high-permittivity solvents. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(18), 4171–4176, **1984**. ISSN 0022-3654.
- [66] L. Onsager. Initial recombination of ions. *Physical Review*, 54(8), 554–557, **1938**. ISSN 0031-899X.
- [67] R. Lian, D. Oulianov, I. Shkrob und R. Crowell. Geminate recombination of electrons generated by above-the-gap (12.4 eV) photoionization of liquid water. *Chemical physics letters*, 398(1), 102–106, **2004**.

- [68] H. Carslaw. *Introduction to the Mathematical Theory of the Conduction of Heat in Solids*, Band 2. Macmillan, **1921**.
- [69] N. Green. Reaction probability and diffusion-controlled rate constants for ionic reactions in solvents of high permittivity. *Chemical Physics Letters*, 107(4-5), 485–488, **1984**. ISSN 0009-2614.
- [70] A. Mozumder. Partially diffusion-controlled reactions of isolated pairs in condensed media. *The Journal of Chemical Physics*, 69, 1384, **1978**.
- [71] M. Terrissol und A. Beaudre. Simulation of space and time evolution of radiolytic species induced by electrons in water. *Radiation Protection Dosimetry*, 31(1-4), 175, **1990**.
- [72] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of modern physics*, 15(1), 1–89, **1943**.
- [73] C. Robert und G. Casella. *Introducing Monte Carlo Methods with R*. Springer Verlag, **2010**.
- [74] R. Meyer und R. Myers. Dipole Moment of the OH Radical from the Stark Effect of Its Microwave Spectrum. *Journal of Chemical Physics*, 34, 1074–1075, **1961**.
- [75] T. Einwohner und B. Alder. Molecular Dynamics. VI. Free-Path Distributions and Collision Rates for Hard-Sphere and Square-Well Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 49, 1458, **1968**.
- [76] A. Mozumder. Theory of neutralization of an isolated ion pair: application of the method of prescribed diffusion to random walk in a Coulomb field. *The Journal of Chemical Physics*, 48, 1659, **1968**.
- [77] I. Shkrob. Is it possible to "prescribe" the diffusion for a geminate pair in a force field? *Arxiv preprint physics/0501122*, **2005**.
- [78] N. Gingrich und L. Heaton. Structure of alkali metals in the liquid state. *The Journal of Chemical Physics*, 34, 873, **1961**.
- [79] T. Mizan, P. Savage und R. Ziff. Molecular dynamics of supercritical water using a flexible SPC model. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(49), 13067–13076, **1994**.
- [80] P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3), 253–287, **1921**.

- [81] J. Grigera. An effective pair potential for heavy water. *The Journal of Chemical Physics*, 114, 8064, **2001**.
- [82] K. Refson. Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers. *Computer Physics Communications*, 126(3), 310–329, **2000**.
- [83] K. Refson. Molecular dynamics simulation of solid n-butane. *Physica B+C*, 131(1-3), 256–266, **1985**.
- [84] K. Refson. Moldy Users Manual. *Department of Earth Sciences, University of Oxford*, **2001**.
- [85] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81, 511, **1984**.
- [86] M. Uematsu und E. Franck. *Static dielectric constant of water and steam*. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, **1981**.
- [87] K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno und Y. Kajihara. Dielectric relaxation of water and heavy water in the whole fluid phase. *The Journal of chemical physics*, 110, 3026, **1999**.
- [88] M. Yao und Y. Hiejima. Dielectric relaxation of supercritical water and methanol. *Journal of molecular liquids*, 96, 207–220, **2002**.
- [89] C. Rønne, L. Thrane, P. Åstrand, A. Wallqvist, K. Mikkelsen und S. Keiding. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *The Journal of chemical physics*, 107, 5319, **1997**.
- [90] J. Torres-Alacan, S. Kratz und P. Vöhringer. Independent pairs and Monte-Carlo simulations of the geminate recombination of solvated electrons in liquid-to-supercritical water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(46), 20806–20819, **2011**.
- [91] J. Jurinak, L. Dudley und S. Sandhu. Ionic diffusion coefficients as predicted by conductometric techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 51(3), 625–630, **1987**.
- [92] P. Ho, H. Bianchi, D. Palmer und R. Wood. Conductivity of dilute aqueous electrolyte solutions at high temperatures and pressures using a flow cell. *Journal of Solution Chemistry*, 29(3), 217–235, **2000**. ISSN 0095-9782.

- [93] P. Ho, D. Palmer und M. Gruszkiewicz. Conductivity measurements of dilute aqueous HCl solutions to high temperatures and pressures using a flow-through cell. *J. Phys. Chem. B*, 105(6), 1260–1266, **2001**.
- [94] N. Agmon. The grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 244(5-6), 456–462, **1995**. ISSN 0009-2614.
- [95] J. LaVerne und S. Pimblott. Diffusion-kinetic modeling of the electron radiolysis of water at elevated temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(13), 3291–3297, **1993**. ISSN 0022-3654.
- [96] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki und M. Nakahara. Scaled Polynomial Expression for Self-Diffusion Coefficients for Water, Benzene, and Cyclohexane over a Wide Range of Temperatures and Densities. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Seiten 9133–9140, **2010**. ISSN 0021-9568.
- [97] R. Crowell und D. Bartels. H₂O/D₂O Isotope Effect in Geminate Recombination of the Hydrated Electron. *J. Phys. Chem*, 100(45), 17713–17715, **1996**.
- [98] K. Schmidt, P. Han und D. Bartels. Temperature dependence of solvated electron diffusion in H₂O and D₂O. *Journal of physical chemistry*, 96(1), 199–206, **1992**. ISSN 0022-3654.
- [99] K. Schmidt, P. Han und D. Bartels. Radiolytic Yields of the Hydrated Electron from Transient Conductivity. Improved Calculation of the Hydrated Electron Diffusion Coefficient and Analysis of Some Diffusion-Limited e⁻_{aq} Reaction Rates. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(26), 10530–10539, **1995**.
- [100] R. Noyes. Effects of diffusion rates on chemical kinetics. *Prog. React. Kinet*, 1, 129–160, **1961**.
- [101] A. Elliot, D. McCracken, G. Buxton und N. Wood. Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(9), 1539–1547, **1990**.
- [102] N. Green, M. Pilling, S. Pimblott und P. Clifford. Stochastic modeling of fast kinetics in a radiation track. *Journal of Physical Chemistry*, 94(1), 251–258, **1990**. ISSN 0022-3654.
- [103] C. Stanisky, D. Bartels und K. Takahashi. Rate constants for the reaction of hydronium ions with hydrated electrons up to 350 °C. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(1), 64–65, **2010**.

- [104] C. Stuart, D. Ouellette und A. Elliot. Pulse Radiolysis Studies of Liquid Heavy Water at Temperatures up to 250 °C. *Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-12107*, **2002**.
- [105] R. Crowell, R. Lian, I. Shkrob, D. Bartels, X. Chen und S. Bradforth. Ultrafast dynamics for electron photodetachment from aqueous hydroxide. *The Journal of chemical physics*, 120, 11712, **2004**.
- [106] A. Elliot und D. Bartels. The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water Over the Range 20 to 350 °C. Based on Information Available in 2008. *Atomic Energy of Canada Limited Report*, Seiten 153–127160, **2009**.
- [107] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot und G. Mourou. Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 24(2), 398–403, **1988**.
- [108] J. Diels und W. Rudolph. *Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*. Academic Pr, **2006**.
- [109] O. Martinez. 3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion: Application to fiber compensation in 1.3-1.6 μm region. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 23(1), 59–64, **1987**.
- [110] M. Pessot, P. Maine und G. Mourou. 1000 times expansion/compression of optical pulses for chirped pulse amplification. *Optics communications*, 62(6), 419–421, **1987**.
- [111] R. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic Pr, **2003**.
- [112] N. Bloembergen. *Nonlinear optics*. World Scientific Publishing Company Incorporated, **1996**.
- [113] H. Liu, J. Yao und A. Puri. Second and third harmonic generation in BBO by femtosecond Ti: sapphire laser pulses. *Optics communications*, 109(1-2), 139–144, **1994**.
- [114] K. Kato. Second-harmonic generation to 2048 Å in $\beta\text{-Ba}_2\text{O}_4$. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 22(7), 1013–1014, **1986**.
- [115] A. Tam, J. Brand, D. Cheng und W. Zapka. Picosecond laser sputtering of sapphire at 266 nm. *Applied Physics Letters*, 55(20), 2045–2047, **2009**. ISSN 0003-6951.
- [116] F. Long, H. Lu, X. Shi und K. Eisenthal. Intensity dependent geminate recombination in water. *Chemical physics letters*, 185(1-2), 47–52, **1991**.

- [117] R. Danielius, A. Piskarskas, A. Stabinis, G. Banfi, P. Di Trapani und R. Righini. Traveling-wave parametric generation of widely tunable, highly coherent femtosecond light pulses. *JOSA B*, 10(11), 2222–2232, **1993**.
- [118] A. Maciejewski, R. Naskrecki, M. Lorenc, M. Ziolk, J. Karolczak, J. Kubicki, M. Matysiak und M. Szymanski. Transient absorption experimental set-up with femtosecond time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution. *Journal of Molecular Structure*, 555(1-3), 1–13, **2000**. ISSN 0022-2860.
- [119] J. Seehusen. Schwingungsdynamik von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Dissertation, Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, **2010**.
- [120] Weinert. Pump-Probe Spektroskopie des stabilen Radikals 1,3,5-Triphenylverdazyl. Diplomarbeit, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, **2012**.
- [121] R. Crowell, R. Lian, I. Shkrob, J. Qian, D. Oulianov und S. Pommeret. Light-induced temperature jump causes power-dependent ultrafast kinetics of electrons generated in multiphoton ionization of liquid water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(42), 9105–9114, **2004**.
- [122] J. Arnaud, W. Hubbard, G. Mandeville, B. De la Claviere, E. Franke und J. Franke. Technique for fast measurement of Gaussian laser beam parameters (Instrument and technique for Gaussian mode laser beam parameters measurement). *Applied Optics*, 10, 2775, **1971**.
- [123] Y. Suzaki und A. Tachibana. Measurement of the μm sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge. *Applied Optics*, 14(12), 2809–2810, **1975**.
- [124] Y. Gorbaty, E. Venardou, E. Garcia-Verdugo und M. Poliakoff. High-temperature and high-pressure cell for kinetic measurements of supercritical fluids reactions with the use of ultraviolet-visible spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 74, 3073, **2003**.
- [125] S. Rice, R. Steeper, C. LaJeunesse, R. Hanush und J. Aiken. Design strategies for high-temperature, high-pressure optical cells. Technischer Bericht, DTIC Document, **1997**.
- [126] K. Takahashi, J. Cline, D. Bartels und C. Jonah. Design of an optical cell for pulse radiolysis of supercritical water. *Review of Scientific Instruments*, 71, 3345, **2000**.
- [127] Dahmen. Femtosekundenspektroskopie von solvatisierten Elektronen in flüssigem und überkritischen Ammoniak. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, **2011**.

- [128] C. Khattak und F. Schmid. Growth of the world's largest sapphire crystals. *Journal of crystal growth*, 225(2), 572–579, **2001**.
- [129] I. Janik, D. Bartels und C. Jonah. Hydroxyl radical self-recombination reaction and absorption spectrum in water up to 350 °C. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(10), 1835–1843, **2007**.
- [130] C. Elles, A. Jailaubekov, R. Crowell und S. Bradforth. Excitation-energy dependence of the mechanism for two-photon ionization of liquid H₂O and D₂O from 8.3 to 12.4 eV. *The Journal of chemical physics*, 125, 044515, **2006**.
- [131] S. Clough, Y. Beers, G. Klein und L. Rothman. Dipole moment of water from Stark measurements of H₂₀, HDO, and D₂₀. *J. chem. Phys.*, 59, 2254–2259, **1973**.
- [132] D. Bartels, D. Gosztola und C. Jonah. Spur decay kinetics of the solvated electron in heavy water radiolysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(34), 8069–8072, **2001**.
- [133] M. Sander, M. Gudiksen, K. Luther und J. Troe. Liquid water ionization: mechanistic implications of the H/D isotope effect in the geminate recombination of hydrated electrons. *Chemical Physics*, 258(2-3), 257–265, **2000**. ISSN 0301-0104.
- [134] B. Bursulaya, J. Jeon, C. Yang und H. Kim. On the photoabsorption spectroscopy of water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(1), 45–52, **2000**.
- [135] T. Marin, K. Takahashi und D. Bartels. Temperature and density dependence of the light and heavy water ultraviolet absorption edge. *The Journal of chemical physics*, 125, 104314, **2006**.
- [136] P. Milonni und J. Eberly. Lasers Wiley. *New York*, Seiten 354–359, **1988**.
- [137] D. Nikogosyan und D. Angelov. Formation of free radicals in water under high-power laser UV irradiation. *Chemical Physics Letters*, 77(1), 208–210, **1981**. ISSN 0009-2614.
- [138] C. Mortimer und U. Müller. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Thieme, **2003**.
- [139] Y. Gauduel, S. Pommeret, A. Migus und A. Antonetti. Femtosecond dynamics of geminate pair recombination in pure liquid water. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(10), 3880–3882, **1989**.
- [140] K. Yoshida, N. Matubayasi und M. Nakahara. Self-diffusion coefficients for water and organic solvents at high temperatures along the coexistence curve. *The Journal of chemical physics*, 129, 214501, **2008**.

Abkürzungsverzeichnis

BBO	β -Bariumborat
CPA	Pulsverstärkung (<i>engl.</i> chirped pulse amplification)
ESR	Elektronenspiresonanz
FWHM	Breite bei halber Amplitudenhöhe (<i>engl.</i> full width half maximum)
GVD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion
GVM	Gruppengeschwindigkeitsfehlanspassung
IPA	Approximation unabhängiger Paare (<i>engl.</i> independend pair approximation)
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat, KH_2PO_4
LB	prozentualer Anteil an Leitungsbandelektronen
LJ	Lennard-Jones
MD	Molekulardynamik
NMR	Kernspinresonanz
PCET	Proton begleiteter Elektronentransfer (<i>engl.</i> proton coupled electron transfer)
REGA	regenerativer Verstärker
RZ	Rydbergähnlicher Zustand
SFG	Summenfrequenzerzeugung (<i>engl.</i> sum frequency generation)
THK	Erzeugung der dritten Harmonischen (<i>engl.</i> third harmonic generation)
Ti:Sa	mit Titan dotierter Saphirkristall
Topas	Wellenlängenverstellbarer optisch parametrische Verstärker

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Vöhringer für die Betreuung dieser Arbeit. Das beinhaltet wissenschaftliche Diskussionen, eine Vielzahl weiterführender Denkanstöße, aber auch die immer wiederkehrende Frage, welche Borussia denn die bessere ist²⁶.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Priv. Doz. Dr. Unterreiner, Prof. Dr. Bredow und Prof. Dr. Meschede dafür, dass sie sich bereiterklärt haben, Teil der Prüfungskommission zu sein.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Lindner dafür, dass ich von seiner umfassenden, experimentellen Erfahrung lernen und profitieren durfte. Dr. Joel Torres-Alacan danke ich dafür, dass er oft zu den richtigen Zeitpunkten fordernd und anspornend gewirkt hat, wodurch diese Arbeit Fortschritte machen konnte.

Annika Gehrman und Janus Urbanek möchte ich für die Zusammenarbeit am Elektronen-Experiment, dem heiligen Gral, danken. Außerdem waren sie maßgeblich am Korrekturlesen dieser Arbeit beteiligt. Der gesamten Arbeitsgruppe, sowie der Belegschaft der feinmechanischen Werkstatt und der Elektrowerkstatt danke ich für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere hat Herr Königshofen mir zu jedem Zeitpunkt mit seiner Kompetenz zur Seite gestanden.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die stets für mich da waren und mich immer wieder abgelenkt und aufgebaut haben. Besonders meine Eltern haben mir mit wertvollem Rat zur Seite gestanden. Meiner Patentante Maria Schmitz danke ich für ihre wertvolle Hilfe bei Fragen rund um die alte und neue deutsche Rechtschreibung, sowie allerlei Kommaregeln. Vielen Dank.

Schließlich danke ich von Herzen meiner Freundin, Dorothee Ehmer, die mir während des Abenteuers Promotion liebevoll und hilfreich zur Seite gestanden hat und mir die nötige Kraft gegeben hat.

Ich weiß, mein Glück zu schätzen.

²⁶Marco Reus wird die Antwort kennen