

**Theoretische Untersuchungen  
zur Laserpuls-induzierten  
Stabilisierung von Stoßkomplexen**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Freien Universität Berlin  
Fachbereich Chemie

vorgelegt von  
Peter Backhaus  
aus Münster

1998

Betreuer der Arbeit: Dr. B. Schmidt  
Erstgutachter: Prof. Dr. J. Manz  
Zweitgutachter: Prof. Dr. D. Haase

Tag der Disputation: 14. Juli 1998

## **PUBLIKATIONEN**

### **Comment on Femtochemistry of Bimolecular Reactions from van der Waals Precursors versus Collision Pairs**

P. Backhaus, J. Manz und B. Schmidt

Adv. Chem. Phys., Vol. 101, 86–87 (1996)

### **Femtosecond quantum dynamics of photoassociation reactions: the exciplex formation of mercury**

P. Backhaus und B. Schmidt

Chem. Phys., Vol. 217, 131–143 (1997)

### **Effect of rotation and shape resonances on photoassociation and photoacceleration by ultrashort infrared laser pulses**

P. Backhaus, J. Manz und B. Schmidt

J. Phys. Chem. A, Vol. 102, 4118–4128 (1998)

## Zusammenfassung

Einer der elementarsten Schritte photochemischer Reaktionen, das photoinduzierte Knüpfen einer chemischen Bindung, ist bis zum heutigen Tage nur unzureichend erforscht. Die vorliegende Arbeit beschreibt zum ersten Mal eine dreidimensionale theoretische Simulation der Photoassoziation, bei der atomare Stoßkomplexe mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse in einen stabilen Zustand überführt werden.

Der erste Teil beschreibt die theoretische Herleitung des verwendeten Modells und die zur Durchführung der Simulationen erforderlichen Näherungen. Das Modell umfaßt die Freiheitsgrade der Translation bzw. der Schwingung und die der Rotation.

Im zweiten Teil wird die Stabilisierung von Stoßkomplexen im elektronischen Grundzustand am Beispiel des HCl untersucht. Dabei werden die inelastischen Streuprozesse der photoinduzierten Assoziation und der damit konkurrierenden Beschleunigung der Stoßpartner erforscht, wobei die Aufmerksamkeit besonders auf Effekte gerichtet wird, die durch den endlichen Drehimpuls der beiden streuenden Atome entstehen. Insbesondere wird die Möglichkeit betrachtet, mit Hilfe von Resonanzzuständen die streuenden Atome H und Cl selektiv in Quantenzuständen mit bestimmter Schwingungs-Energie und spezifischem Drehimpuls zu präparieren. Außerdem werden Vorhersagen über die Meßbarkeit der untersuchten Effekte in Atomstrahlexperimenten getroffen.

Im dritten Teil der Arbeit wird die Laserpuls-induzierte Stabilisierung von bimolekularen Stoßkomplexen in einen elektronisch angeregten Zustand am Beispiel der Exciplex-Bildung von Hg<sub>2</sub> behandelt. Die Simulationen orientieren sich an dem Experiment von Marvet und Dantus [1], wobei gezeigt werden konnte, daß die im Experiment erzielten Laserpuls-induzierten Assoziations-Reaktionen wirklich bimolekular sind und es sich nicht um unimolekulare Reaktionen mit einem van der Waals-Anfangszustand handelt. Desweiteren werden die im Experiment gemessenen Pump-Probe-Signale simuliert und deren Ursachen aufgeklärt. Das simulierte und thermisch gemittelte Spektrum zeigt dabei eine gute qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment.

## Abstract

Up to now one of the most elementary steps in photochemical reactions, the formation of new bonds, has not been sufficiently investigated. The present work describes for the first time three-dimensional theoretical simulations of the photoassociation process where collision complexes are transferred to a bound state by means of ultrashort laser pulses.

The first part describes the development of a theoretical model including both translational/vibrational and rotational degrees of freedom and the approximations which are used in the following simulations.

In the second part the stabilization of scattering complexes in the electronic ground state is investigated for the case of HCl. The processes of both photoinduced association and acceleration are considered, with special emphasis on the effects caused by the finite angular momentum of the colliding atoms. It is shown that quasibound states can be used as initial states to effectively populate a selected bound state with a specific energy and a specific rotational quantum number. Moreover, predictions for atomic beam experiments are made.

The third part is devoted to the stabilisation of scattering complexes in an electronically excited state for the case of the exciplex formation of  $\text{Hg}_2$ . Our simulations are connected with the experiments of Marvet and Dantus. In particular, it is shown that the experimentally measured laserpulse induced association reactions are caused by truly bimolecular reactions rather than unimolecular ones with a van der Waals precursor. For this experiment the pump-probe signals are simulated and its essential features are explained. The simulated and thermally averaged spectrum shows good qualitative agreement with the experimental data.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methoden</b>	<b>7</b>
2.1	Das Modell . . . . .	7
2.1.1	Kerne und Elektronen . . . . .	9
2.1.2	Adiabatische Näherung . . . . .	14
2.1.3	Zwei-Körper-Problem . . . . .	15
2.1.4	Kugelkoordinaten . . . . .	17
2.2	Lösung des zeitunabhängigen Modells . . . . .	22
2.2.1	Gebundene Zustände . . . . .	23
2.2.2	Ungebundene Zustände . . . . .	24
2.2.3	Streuzustände . . . . .	26
2.3	Der Wechselwirkungs-Operator . . . . .	29
2.4	Lösung des zeitabhängigen Modells . . . . .	36

2.4.1	Numerische Lösung . . . . .	36
2.4.2	Störungstheorie . . . . .	42
2.5	Inelastische Wirkungsquerschnitte . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Dynamik im elektronischen Grundzustand</b>	<b>50</b>
3.1	Modell . . . . .	53
3.2	Gebundene Zustände . . . . .	54
3.3	Resonanzen . . . . .	56
3.4	Populationsdynamik . . . . .	60
3.5	Möglichkeiten der Störungstheorie . . . . .	63
3.6	Zustands-Selektivität . . . . .	65
3.7	Assoziations-Querschnitt . . . . .	68
3.8	Beschleunigungs-Querschnitt . . . . .	71
3.9	Mittelung . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Dynamik in elektronisch angeregten Zuständen</b>	<b>79</b>
4.1	Modell . . . . .	82
4.2	Wellenpaketdynamik . . . . .	85
4.3	Pump- Probe- Spektrum . . . . .	94
4.4	Thermische Mittelung . . . . .	97

---

4.5	Reflektions-Prinzip . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>106</b>
<b>A</b>	<b>Dissoziationsgleichgewicht von Hg<sub>2</sub></b>	<b>112</b>



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 1995 bis Mai 1998 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt zunächst Herrn Dr. Burkhard Schmidt für die sehr gute Betreuung der Arbeit, die anregenden Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ebenfalls möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Manz für die Überlassung des interessanten Themas, seine vielen Anregungen und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die mehrjährige finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Time-dependent Phenomena and Methods in Quantum Systems in Physics and Chemistry".

Die numerischen Rechnungen wurden teilweise auf den HP-Workstations der Arbeitsgruppe Manz und teilweise auf den SGI-Rechnern der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin ausgeführt. In diesem Zusammenhang möchte ich Herrn Dr. H. Busse und Herrn Dr. D. Riedel für die erstklassige Betreuung dieser Maschinen danken, ohne die die Entstehung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

# LEBENS LAUF

## Persönliche Daten

Name: Peter Backhaus  
geboren am: 03. August 1969 in Münster  
Familienstand: ledig

## Schul Ausbildung

1975 – 1979 Besuch der Stephanus-Grundschule in Münster.  
1979 – 1988 Besuch des Hittorf-Gymnasiums in Münster.  
25.05.1988 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife.

## Grundwehrdienst

01.07.1988 – Ableistung des Grundwehrdienstes als Jäger in der Westfalenkaserne in Ah-  
30.09.1989 len.

## Hochschulausbildung

WS 1989/90 Aufnahme des Studiums an der Westfälischen Wilhelms-Universität in  
Münster im Diplomstudiengang Physik.  
27.09.1991 Vordiplom  
01.04.1993 – Diplomarbeit am Institut für Theoretische Physik I der WWU Münster.  
16.02.1995 Thema: *Variations-Methoden zur Bestimmung der Energiebreite von  
Rydberg-Zuständen* (Prof. Dr. A. Weiguny).  
22.03.1995 Erwerb des Diploms in Physik.  
01.06.1995 Beginn einer Doktorarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische  
Chemie der Freien Universität Berlin unter Betreuung von Prof. Dr. J. Manz.  
Juni 1998 Voraussichtlicher Abschluß der Promotion. Thema der Dissertation: *Theo-  
retische Untersuchungen zur Laserpuls-induzierten Stabilisierung von  
Stoßkomplexen*.

## Berufstätigkeit

01.10.1993 – Beschäftigung als studentische Hilfskraft am Institut für Theoretische Phy-  
31.03.1995 sik I der WWU Münster.  
01.06.1995 – Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit befristetem Arbeits-  
31.05.1998 vertrag am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien  
Universität Berlin.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt zu haben.

Berlin, 2. Juni 1998