

Femtosekunden- Laserspektroskopie an molekularen Modellsystemen und Clustern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

der Freien Universität Berlin

dem Fachbereich Physik vorgelegt von

Parviz Farmanara

aus Stuttgart

2001

Meinen Eltern und

Dr. R. K. Vatsa

Gutachter dieser Arbeit waren:

Erstgutachter Prof. Dr. I. V. Hertel

Zweitgutachter Prof. Dr. N. Schwentner

Drittgutachter Prof. Dr. N. P. Ernsting

Disputationstermin: 7. 5. 2001

Diese Arbeit wurde am *Max-Born-Institut* in Berlin durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Experimentelle und theoretische Grundlagen	13
2.1	Optische Aufbauten und Frequenzkonversion	15
2.1.1	Grundlagen der nichtlinearen Optik	15
2.1.2	Ultrakurzimpuls-Lasersysteme und Frequenzkonversion	22
2.2	Molekularstrahl- und Nachweistechiken	33
2.2.1	Molekularstrahlexperiment	34
2.2.2	Spektroskopische Nachweistechiken	43
2.3	Datenauswertung mit optischen Blochgleichungen	57
2.3.1	Modell mit optischen Blochgleichungen	59
2.3.2	Parameterstudie der optischen Blochgleichungen	63
2.4	Nichtadiabatische Kopplungsprozesse	70
2.4.1	Born-Oppenheimer-Näherung	72
2.4.2	Dynamik an einer konischen Durchschneidung	78
2.4.3	schwache nichtadiabatische Kopplung	81

3	Unimolekulare Reaktionen	85
3.1	Direkte Photodissoziationen	86
3.1.1	Photodissoziationsdynamik von Methylnitrit	87
3.1.2	VUV-Photodissoziation von Sauerstoff	101
3.2	Prädissoziation in Schwefelkohlenstoff	106
3.2.1	Stand der Forschung	106
3.2.2	Experimentelle Resultate und Diskussion	111
3.2.3	Zusammenfassung und Ausblick	122
3.2.4	Ergänzung: Ultraschnelle VUV-Photodissoziation von CS ₂	126
3.3	Interne Konversion in Ethylen und seinen Chlorderivaten	128
3.3.1	Einleitung und Stand der Forschung	128
3.3.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	135
3.3.3	UV-Anregung: Chlorderivate von Ethylen	142
3.3.4	Zusammenfassung und Ausblick	155
3.4	Nichtadiabatische Dynamik in Toluol und Pyrazin	156
3.4.1	Stand der Forschung	156
3.4.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	165
3.5	Photodissoziationsdynamik von Difluordijodmethan	192
3.5.1	Stand der Forschung	192
3.5.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	202
3.5.3	Zusammenfassung und Ausblick	232
4	Bimolekulare Reaktionen	235

4.1	Intracluster-Reaktion in Barium-Methylfluorid	236
4.1.1	Stand der Forschung	236
4.1.2	Einleitung	251
4.1.3	<i>Ab initio</i> -Rechnungen zu den relevanten Potentialenergieflächen	254
4.1.4	Experimentelle Ergebnisse zur Dynamik und Energetik	271
4.2	Wasserstoff-Transferreaktion in Ammoniakclustern	306
4.2.1	Stand der Forschung	306
4.2.2	Analyse der H-Transfer-Reaktion in Ammoniakclustern	314
4.2.3	Dynamik und Energetik des elektronisch angeregten H-Transfer- zustandes	346
4.2.4	Laserkontrolle der Fragmentation	401
A	Anhang	415
A.1	optische Blochgleichungen	415
A.1.1	Dichtematrix	415
A.1.2	Zeitentwicklung der Dichtematrix	418
A.1.3	Anwendung auf atomare Zweiniveausysteme	419
A.1.4	Relaxation und optische Bloch-Gleichungen	423
A.1.5	Interpretation der Dichtematrixelemente	425

