

Kapitel 5

Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der quantenchemischen *ab-initio*-Rechnungen vorgestellt. Zur Berechnung der Potentialflächen im Rahmen des in dieser Arbeit verwendeten zweidimensionalen Modells wurde der Abstand der O-H- und der N-O-Einfachbindung variiert und an jedem Punkt die elektronische Grundzustandsenergie (im Rahmen der MP2-Näherung) bzw. die Energien der vier niedrigsten Singulettzustände (S_0 bis S_3 , im Rahmen der CASSCF-Näherung) berechnet. Die übrigen Geometrieparameter, also alle anderen Bindungslängen und Winkel, wurden am experimentellen Wert des elektronischen Grundzustandes festgehalten. Als Basissatz [90, 91] wurde eine Dunning Triple-Zeta Basis [92] verwendet, welche um einen Satz von 5d ($\alpha_N = 0.80$, $\alpha_O = 0.85$) und 7f ($\alpha_N = 1.00$, $\alpha_O = 1.40$) Polarisationsfunktionen auf den Schweratomen (Sauerstoff und Stickstoff) [93] sowie um 3p und 5d ($\alpha_H = 1.00$) Polarisationsfunktionen auf dem Wasserstoffatom erweitert wurde [94]. Neben der Berechnung der eigentlichen Potentialflächen wurden für den elektronischen Grundzustand auch Geometrieoptimierungen und Berechnungen der harmonischen Schwingungsfrequenzen durchgeführt, um einen Einblick in die Qualität des verwendeten Basissatzes und der Aussage der verwendeten Methoden zu bekommen. Außerdem ermöglicht eine genaue Betrachtung der Molekülorbitale der Hartree-Fock-Rechnung eine Bestimmung des aktiven Raums, welcher für die CASSCF-Rechnungen verwendet wurde.

Parameter	HF	MP2	exp.
R_{OH}	0.95 Å	0.97 Å	0.95 Å
R_{NO_1}	1.33 Å	1.41 Å	1.41 Å
$R_{NO_{2,3}}$	1.18	1.22 Å	1.22 Å
$\phi_{O_1NO_2}$	115°	114°	114.5°
$\phi_{O_2NO_3}$	129°	130°	130°
ϕ_{HO_1N}	105.5°	101.9°	103.3°

Tabelle 5.1: Berechnete und experimentelle [97, 98] Geometrieparameter des elektronischen Grundzustandes

5.1 Der elektronische Grundzustand in der MP2-Näherung

5.1.1 Die elektronische Struktur des Gleichgewichtszustandes

Um die Güte der verwendeten Methode bestimmen zu können, wurde zuerst sowohl im Rahmen der Hartree-Fock- als auch im Rahmen der MP2-Näherung eine Geometrieoptimierung für den elektronischen Grundzustand durchgeführt. Gleichzeitig liefern diese Rechnungen die Schwingungsfrequenzen in der harmonischen Näherung durch Berechnung der zweiten Ableitungen der elektronischen Energie nach den Kernkoordinaten, deren Vergleich mit dem experimentellen IR-Spektrum [95] ebenfalls eine Aussage über die Qualität des verwendeten Basissatzes sowie der Näherungen zuläßt. Eine genaue Analyse der elektronischen Struktur des Moleküls im Grundzustand, in Form der Molekülorbitale in der Einteilchennäherung, welche die Rechnungen liefern, erbringt gleichzeitig erste Hinweise zur Wahl des aktiven Raums für die CASSCF-Rechnungen. Diese Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian94 [96] durchgeführt, welches für Hartree-Fock und MP2 analytische erste und zweite Ableitungen zur Verfügung stellt, so daß sich die Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen effektiv durchführen lassen.

Der Vergleich der optimierten Bindungslängen und Winkel mit den experimentellen Werten [97, 98] ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Während man bei den Hartree-Fock-Rechnungen trotz des relativ grossen Basissatzes noch erhebliche Abweichungen zwischen der berechneten und der expe-

Schwingung	HF (cm^{-1})	MP2 (cm^{-1})	exp. (cm^{-1})
ν_1 OH Streckschwingung	4071	3778	3550
ν_2 NO ₂ Antisymmetrische Streckschwingung	1917	1835	1709
ν_3 NO ₂ Symmetrische Streckschwingung	1575	1330	1326
ν_4 HON Biegeschwingung	1469	1308	1303
ν_5 NO ₂ Deformationsschwingung	1127	903	879
ν_8 NO ₂ out of plane	906	756	762
ν_6 NO' Streckschwingung	784	660	647
ν_7 ONO' Biegeschwingung	683	577	579
ν_9 OH Torsionsschwingung	535	433	458

Tabelle 5.2: Berechnete und experimentelle [95] IR-Frequenzen von HNO₃

rimentellen Gleichgewichtsgeometrie findet, geben die MP2-Rechnungen die experimentellen Geometrien recht gut wieder. Abgesehen von der Abweichung beim Wasserstoff- Sauerstoffabstand ist die Übereinstimmung der optimierten Geometrieparameter mit den experimentell bestimmten Werten hervorragend. Die MP2-Näherung gibt also den elektronischen Grundzustand, zumindest in der Nähe des Geometrieminimums, sehr gut wieder. Dies spiegelt sich auch in den Schwingungsfrequenzen wider, welche im Rahmen der harmonischen Näherung bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 5.2 wiedergegeben. Auch hier zeigen sich bei den Werten aus der Hartree-Fock-Rechnung erhebliche Abweichungen, während die MP2-Rechnung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergibt. Die grösste Abweichung findet man bei der OH-Streckschwingung, was dadurch zu erklären ist, daß die Frequenzen in der harmonischen Näherung bestimmt worden sind und die OH-Bindung eine starke Anharmonizität aufweist.

MO	Eigenwert [E_h]	Symmetrie	Charakter
13	-0.59826	a''	$HONO_2\pi$
14	-0.55968	a'	$O^2 + O^3NO_2$ nichtbindend
15	-0.53813	a'	$O^2 - O^3NO_2$ nichtbindend
16	-0.49451	a''	$\pi O^2 - \pi O^3\pi$ nichtbindend
17	0.06898	a''	$NO_2\pi^*$

Tabelle 5.3: Eigenschaften der Valenzmolekülorbitale

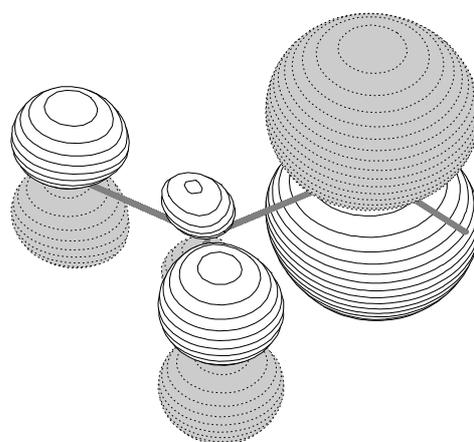


Abbildung 5.1: Orbital 13. Dieses a'' -Orbital besteht im wesentlichen aus einem nichtbindenden p-Orbital an O^1 .

Im elektronischen Grundzustand sind die Orbitale 1 bis 16 jeweils doppelt besetzt, Orbital 17 ist das LUMO. In Tabelle 5.3 sind die wichtigsten Eigenschaften der Orbitale 13-17 beschrieben. Konturbilder dieser Orbitale sind in Abbildung 5.1 bis 5.5 dargestellt.

Diese Orbitale sind für die Wahl des aktiven Raums im Rahmen des CASSCF-Verfahrens zur Berechnung der angeregten Zustände wichtig.

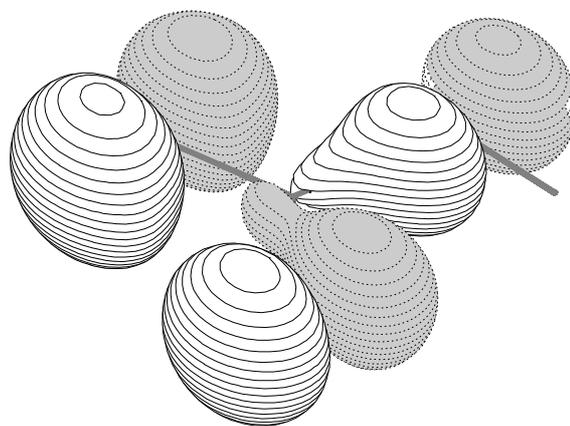


Abbildung 5.2: Orbital 14. Dieses a' -Orbital ist ein nichtbindendes Orbital, bestehend aus $p-O^1$, $p-O^2$ und $p-O^3$.

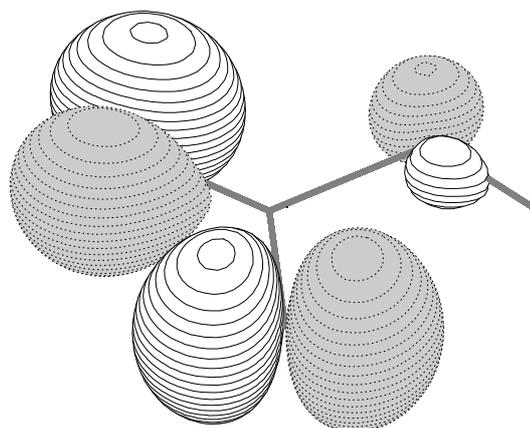


Abbildung 5.3: Orbital 15. Ein a' -Orbital, welches aus der antibindenden $p-O^2$ und $p-O^3$ Kombination besteht.

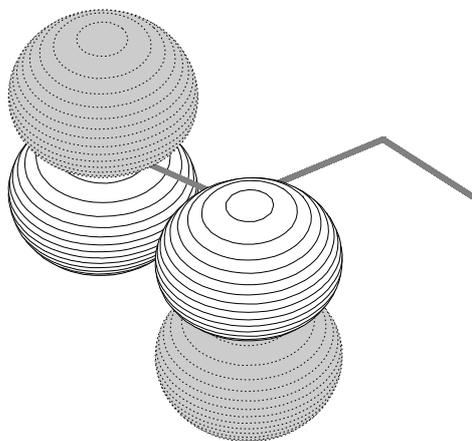


Abbildung 5.4: Orbital 16(HOMO). Die nichtbindende $p_zO^2 - p_zO^3$ Kombination mit Charakter a'' .

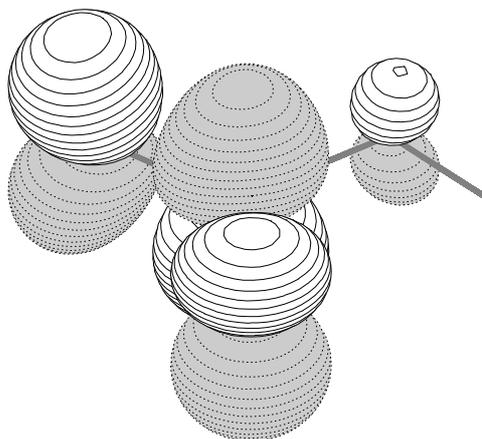


Abbildung 5.5: Orbital 17(LUMO). Dieses a'' -Orbital besteht im wesentlichen aus dem π^* -Orbital der NO₂-Gruppe.

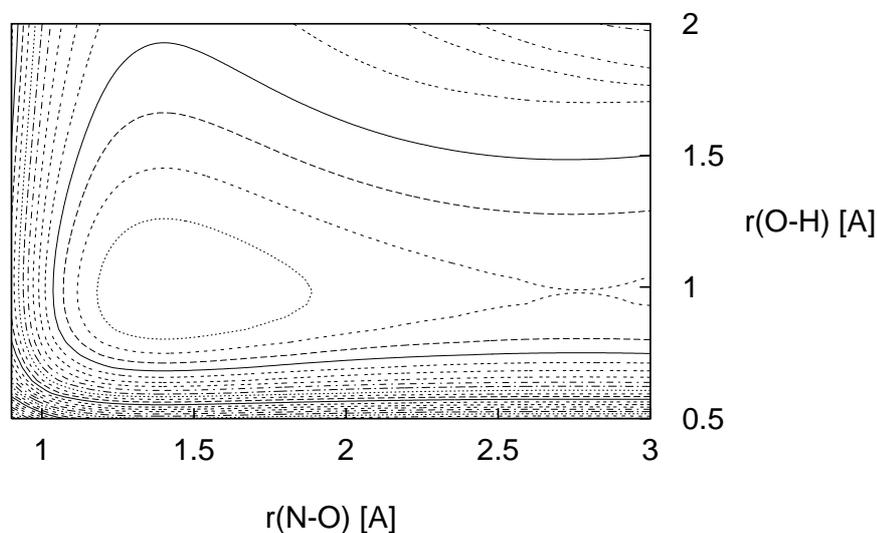


Abbildung 5.6: Konturplot der Grundzustandsfläche in der MP2- Näherung. Das Minimum liegt bei 0 eV, der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 1 eV.

5.1.2 Die Potentialfläche

Zur Berechnung der Potentialfläche wurde der *OH*-Bindungsabstand in einem Bereich von 0.5 Å bis 2.0 Å und die *NO*-Einfachbindung zwischen 0.9 Å und 3.0 Å variiert und an jedem Punkt die elektronische Energie bestimmt. Als Schrittweite wurde in jeder Richtung jeweils 0.1 Å gewählt, was 16 Punkte in der *OH*-Koordinate und 22 Punkte in der *NO*-Koordinate entspricht. Die so erhaltenen Datenpunkte wurden anschließend auf ein 256 (*NO*)x32(*OH*)-Gitter gefittet, welches zur Berechnung der Schwingungseigenfunktionen und zur Simulation der Dynamik verwendet wurde. Das Molekül wurde bei den Rechnungen in die *xy*-Ebene gelegt (siehe Abb. 3.4)

Abbildung 5.6 zeigt einen Konturplot der so erhaltenen Potentialfläche. In Abbildung 5.7 und 5.8 sind eindimensionale Schnitte durch das Minimum ($r_{min}(OH) = 0.98$ Å, $r_{min}(NO) = 1.41$ Å) entlang der *OH*- bzw. *NO*-Koordinate gezeigt.

Diese Bindungslängen am Geometrieminimum sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten $r_{min}^{ex}(OH) = 0.96$ Å und $r_{min}^{ex}(NO) = 1.41$ Å [97]. Die berechnete Dissoziationsenergie (ohne Berücksichtigung der Nullpunktkorrekturen) entlang der *NO*-Koordinate beträgt $E_{diss}(NO) = 2.09$ eV und ist etwa halb so groß wie der entsprechende Wert für die *OH*-Koordinate $E_{diss}(OH) = 4.27$ eV.

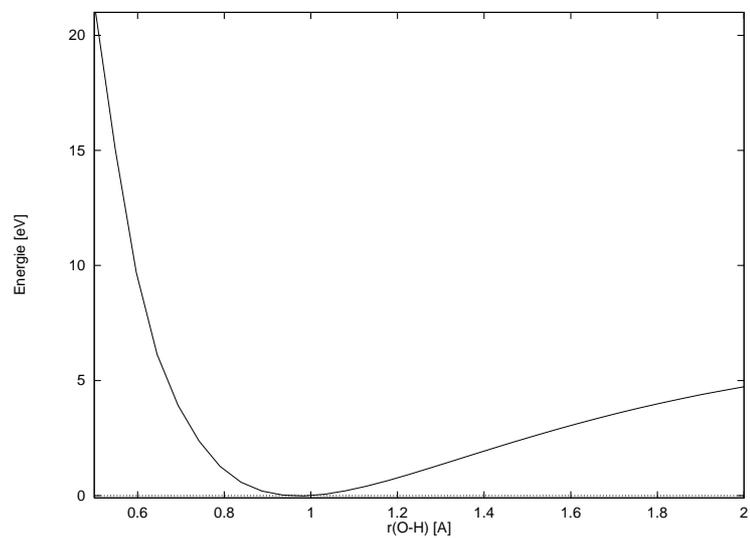


Abbildung 5.7: Schnitt durch die Potentialfläche entlang der OH-Koordinate durch das Minimum

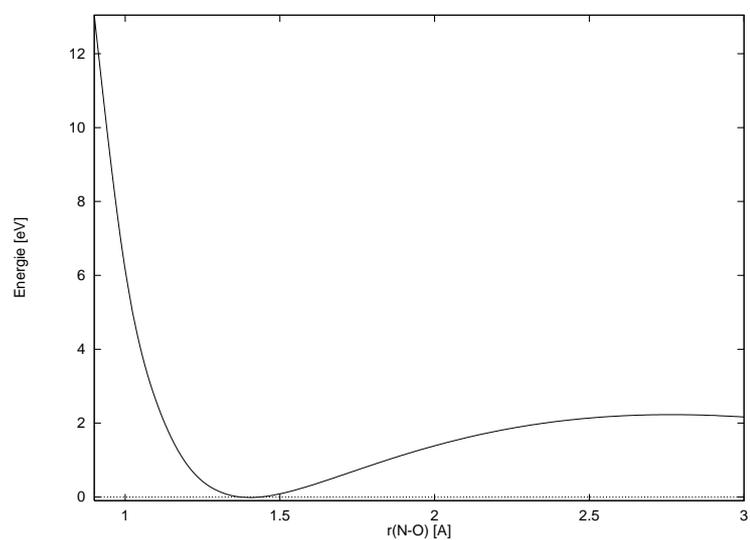


Abbildung 5.8: Schnitt durch die Potentialfläche entlang der NO-Koordinate durch das Minimum

Auch diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten $E_{diss}^{ex}(NO) = 2.14 \text{ eV}$ bzw. $E_{diss}^{ex}(OH) = 4.38 \text{ eV}$ [98].

Entlang der *NO*-Koordinate findet man eine kleine Aktivierungsbarriere von $E_{akt}(NO) = 0.06 \text{ eV}$ bei 2.75 \AA .

5.1.3 Die Dipolmomente

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Kopplung des Laserpulses mit dem Molekül erfolgt in der sogenannten elektrischen Dipolnäherung (siehe Kapitel 7) mit dem Wechselwirkungsoperator

$$\hat{\mathbf{H}}_{ww} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\vec{E}(t). \quad (5.1)$$

Die in diesem Ausdruck auftretenden Dipolmomente und Übergangsdipolmomente wurden ebenfalls mit Hilfe der *ab-initio*-Rechnungen bestimmt und anschließend auf dem gleichen Gitter wie das Potential dargestellt. Das Molekül liegt bei der Berechnung vollständig in der *xy*-Ebene (siehe Abbildung 3.4), so daß die *z*-Komponente des Dipolmoments aufgrund der C_s -Symmetrie des Moleküls identisch Null ist. Konturplots der *x* bzw. *y* Komponente des Dipolmoments für den elektronischen Grundzustand sind in Abbildung 5.9 bzw. 5.10 dargestellt. Abbildung 5.11 bzw. 5.12 zeigt einen Schnitt durch die Dipolmomentfläche entlang der *NO*-Bindung bei $r(\text{OH})=0.98 \text{ \AA}$ (Gleichgewichtsabstand). Entlang der *x*-Komponente fällt das Dipolmoment stetig bis auf Null ab, da sich bei der Dissoziation, welche sich hauptsächlich entlang dieser Koordinate abspielt, zwei neutrale Teilchen bilden. Der Wert der *y*-Komponente steigt langsam von 1.7 Debye für den Gleichgewichtszustand auf ungefähr 1.8 Debye an, was ungefähr dem Wert für das freie *OH*-Molekül entspricht. Bei einem *OH*-Abstand von ungefähr 1.5 \AA ändert sich der Charakter der Wellenfunktion, wobei das Molekül von einem Sauerstoff mit negativer Partialladung und einem partiell positiv geladenen Wasserstoff zu einem Zustand übergeht, bei dem der Wasserstoff wie im freien, ungebundenen Atom neutral ist. Dieser Wechsel des Charakters der Wellenfunktion macht sich hier im Dipolmoment bemerkbar.

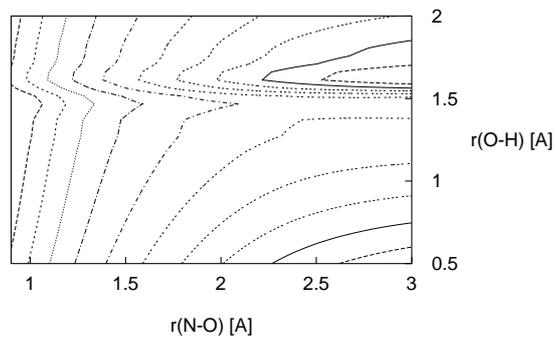


Abbildung 5.9: Konturplot der x-Komponente des Dipolmoments im elektronischen Grundzustand. Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.25 Debye.

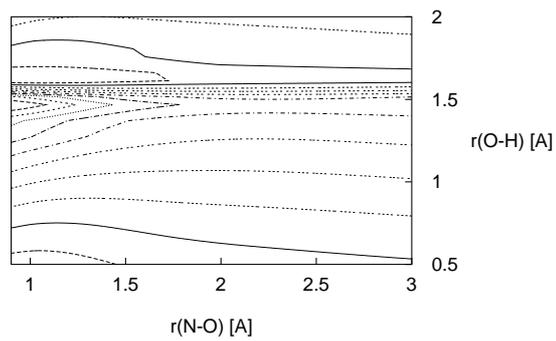


Abbildung 5.10: Konturplot der y-Komponente des Dipolmoments im elektronischen Grundzustand. Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.25 Debye.

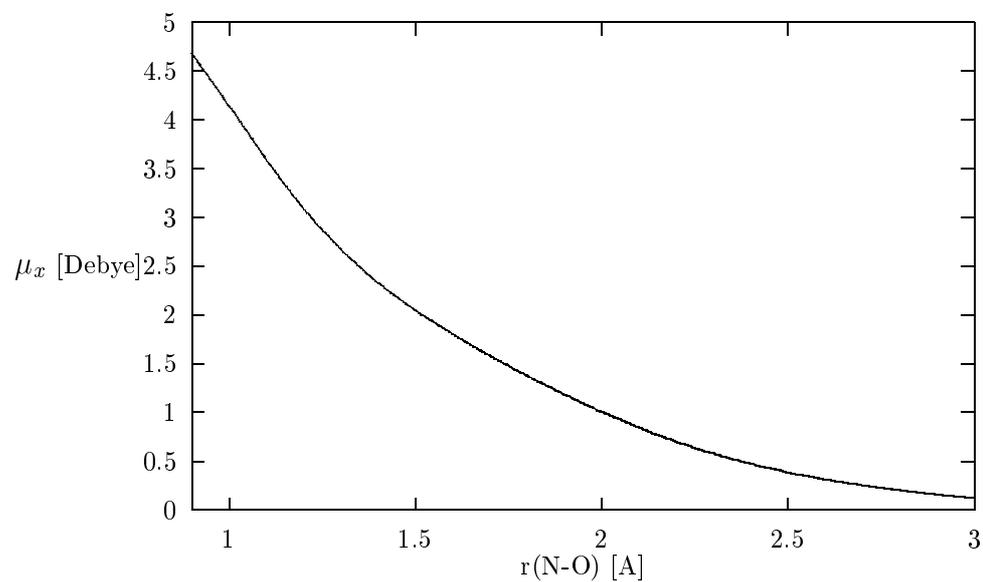


Abbildung 5.11: Schnitt durch die x-Komponente der Dipolmomentfläche entlang der NO-Koordinate

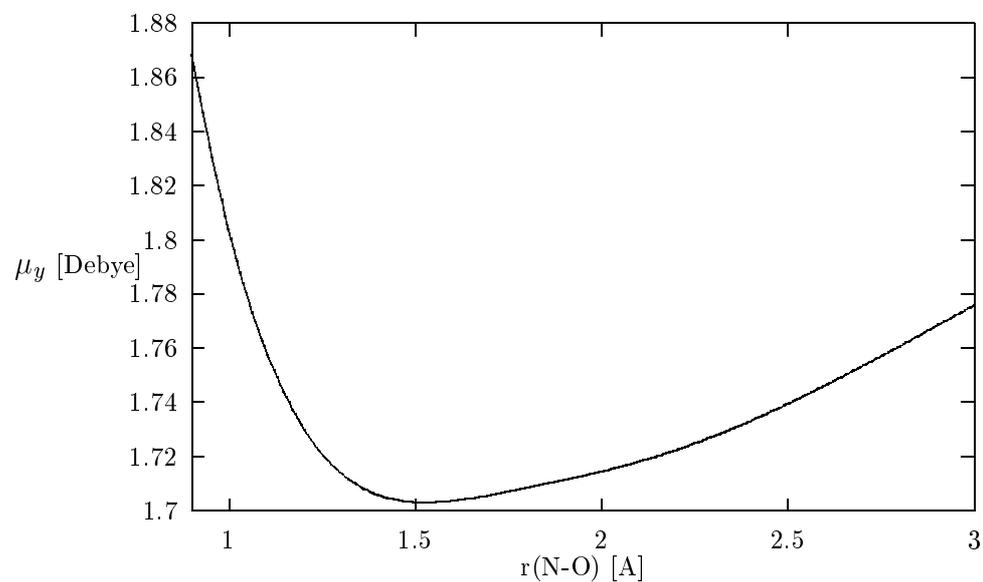


Abbildung 5.12: Schnitt durch die y-Komponente der Dipolmomentfläche entlang der NO-Koordinate

5.2 Die tiefliegenden angeregten Zustände - CASSCF-Ergebnisse

Die energetisch niedrigsten Singulettzustände S_0 bis S_3 wurden mit der state-average CASSCF-Methode berechnet. Bei diesem Verfahren werden die Molekülorbitalkoeffizienten für alle gewünschten Zustände gemittelt optimiert, und die Energie des jeweiligen Zustandes als Lösung der Säkulargleichung des CI-Problems bestimmt. Zur Bestimmung des aktiven Raumes wurden, geleitet von Resultaten früherer Rechnungen [22, 99], verschiedene Testrechnungen durchgeführt, wobei folgende Kriterien angesetzt wurden:

- Die vertikalen Anregungsfrequenzen sollten die experimentell bestimmten so gut wie möglich wiedergeben.
- Die Zahl der aktiven Orbitale und der aktiven Elektronen sollte so gering wie möglich sein, um den Rechenaufwand nicht ins Unermessliche steigen zu lassen.
- Der aktive Raum sollte auf der gesamten Potentialfläche das Molekül hinreichend beschreiben

Als aktiver Raum wurden schließlich die Orbitale 13 bis 20 gewählt, da diese die obigen Kriterien am besten erfüllen. Von diesen acht Orbitalen gehören 5 zur Rasse a' und 3 zur Rasse a'' . Von den insgesamt 32 Elektronen des Moleküls besetzen 24 die Orbitale 1 bis 12, und die übrigen 8 werden auf den aktiven Raum so verteilt, daß alle möglichen Anregungen, welche die entsprechende Raum- bzw. Spinsymmetrie erfüllen, realisiert werden. Im Hartree-Fock-Grundzustand sind von den aktiven Orbitalen 2 der Rasse a' und 2 der Rasse a'' besetzt. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket MOLPRO96 durchgeführt [100].

Zur Berechnung wurde der OH -Bindungsabstand in einem Bereich von 0.5 Å bis 1.5 Å und die NO -Einfachbindung zwischen 0.9 Å und 3.0 Å variiert und an jedem Punkt die elektronische Energie bestimmt. Als Schrittweite wurde in jeder Richtung jeweils 0.1 Å gewählt, was 11 Punkte in der OH -Koordinate und 22 Punkte in der NO -Koordinate entspricht. Die so erhaltenen Datenpunkte wurden anschließend ebenfalls auf das $256(NO) \times 32(OH)$ -Gitter gefittet, welches zur Berechnung der Schwingungseigenfunktionen und zur Simulation der Dynamik verwendet wurde.

Tabelle 5.4 zeigt die so erhaltenen vertikalen Anregungsenergien, also die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem i -ten angeregten

Zustand	Energie [E_h]	$E - E_{S_0}$ [eV]	Exp. [eV]
S_0	-279.647	0.0	0.0
S_1	-279.474	4.70	4.59
S_2	-279.434	5.79	5.90
S_3	-279.385	7.13	6.71

Tabelle 5.4: Vertikale CASSCF-Anregungsenergien der niedrigsten Singulettzustände zusammen mit den experimentellen Werten [71]

Zustand S_i bei der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes, im Vergleich zu den experimentellen Werten. Allgemein kann man eine recht gute Übereinstimmung erkennen, wobei der $S_3 \leftarrow S_0$ Übergang etwas schlechter beschrieben wird als die Anregungen in die A'' -Zustände. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß man zur korrekten Beschreibung dieser Anregung noch mehr virtuelle Orbitale berücksichtigen müßte, was aber einen größeren aktiven Raum und damit deutlich mehr Rechenzeit bedeutet hätte. Dies war im Rahmen dieser Arbeit leider nicht möglich, da man zur Berechnung der gesamten zweidimensionalen Potentialfläche 242 Punkte benötigt, was einen enormen Rechenaufwand bedeutet.

In Tabelle 5.5 sind die Symmetrien der jeweiligen Zustände wiedergegeben, zusammen mit den Konfigurationen, deren CI-Koeffizienten größer als 0.1 ist. Schon beim Grundzustand findet man merkliche Beimischungen von Anregungen aus den im Hartree-Fock-Grundzustand besetzten a'' -Orbitalen 13 und 16 (HOMO) in das LUMO (17), welches ebenfalls a'' -Charakter hat (siehe auch Tabelle 5.3). Die beiden tief liegenden A'' -Zustände S_1 und S_2 entstehen im wesentlichen aus $a'' \leftarrow a'$ Anregungen vom Orbital 15 bzw. 14 in das LUMO. Es liegt also im wesentlichen ein $n \rightarrow \pi^*$ Übergang vor. Außerdem findet man hier schon einen merklichen Beitrag von Zweifachanregungen, bei denen jeweils ein Elektron aus einem a'' - und aus einem a' -Orbital in das LUMO übergeht. Der erste angeregte A' -Zustand S_3 setzt sich im wesentlichen aus dem HOMO-LUMO-Übergang, aus Übergängen von Orbital 15 nach 18 und aus Zweifachanregungen von 13 und 16 in das LUMO zusammen. Die Anregung entspricht also einem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang.

Die Potentialflächen sind in Abbildung 5.13 bis 5.16 dargestellt. Bei allen Zuständen findet man einen Potentialtopf zusammen mit einer Aktivierungsbarriere in Richtung der NO-Koordinate, wobei die Tiefe des Topfes der angeregten Zustände wesentlich kleiner ist als die des Grundzustandes.

Tabelle 5.6 zeigt die im Rahmen der CASSCF-Näherung berechneten Übergangsmomente für die Gleichgewichtsgeometrie des elektronischen Grundzustandes, wel-

Zustand	Besetzung								Koeffizient	Symmetrie der Anregung
	a''	a'	a'	a''	a''	a'	a'	a'		
S ₀ (A')	2	2	2	2	0	0	0	0	0.9346717	-
	2	2	2	0	2	0	0	0	-0.1704290	a'' ← a''
	+	2	2	2	-	0	0	0	-0.1606119	a'' ← a''
	-	2	2	2	+	0	0	0	0.1606119	a'' ← a''
S ₁ (A'')	2	2	-	2	+	0	0	0	0.6694470	a'' ← a'
	2	2	+	2	-	0	0	0	-0.6694470	a'' ← a'
	2	+	2	-	2	0	0	0	0.1677891	a'' ← a'', a'' ← a'
	2	-	2	+	2	0	0	0	-0.1677891	a'' ← a'', a'' ← a'
S ₂ (A'')	2	-	2	2	+	0	0	0	-0.6572049	a'' ← a'
	2	+	2	2	-	0	0	0	0.6572049	a'' ← a'
	2	2	-	+	2	0	0	0	0.2103522	a'' ← a'', a'' ← a'
	2	2	+	-	2	0	0	0	-0.2103522	a'' ← a'', a'' ← a'
S ₃ (A')	2	2	2	-	+	0	0	0	-0.6496564	a'' ← a''
	2	2	2	+	-	0	0	0	0.6496564	a'' ← a''
	-	2	2	+	2	0	0	0	0.1927536	a'' ← a'', a'' ← a''
	+	2	2	-	2	0	0	0	-0.1927536	a'' ← a'', a'' ← a''
	2	2	+	2	0	-	0	0	0.1281529	a' ← a'
	2	2	-	2	0	+	0	0	-0.1281529	a' ← a'

Tabelle 5.5: Symmetrie und wichtigste Besetzungen der niedrigsten Singulettzustände von HNO₃. Spalte 2 gibt die Besetzung der Orbitale des aktiven Raumes (13 bis 20) in den jeweiligen Determinaten wieder, deren CI-Koeffizient in Spalte 3 wiedergegeben ist. Eine 2 steht für doppelte Besetzung des Orbitals, + bzw. - bezeichnen eine Besetzung mit einem Elektron (spin up bzw. spin down) und 0 bedeutet ein leeres Orbital. Die letzte Spalte gibt den Charakter der jeweiligen Anregung an.

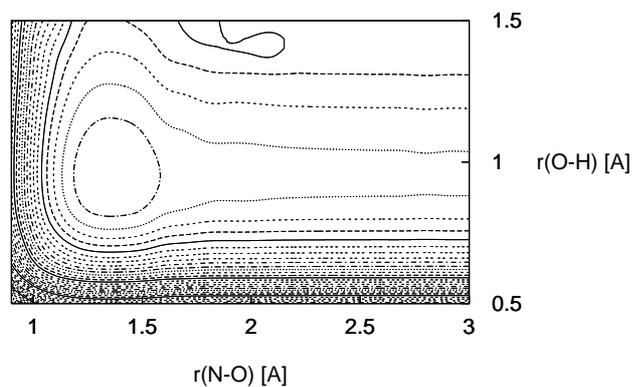


Abbildung 5.13: Konturplot der S_0 -Fläche in der CASSCF-Näherung. Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.8 eV.

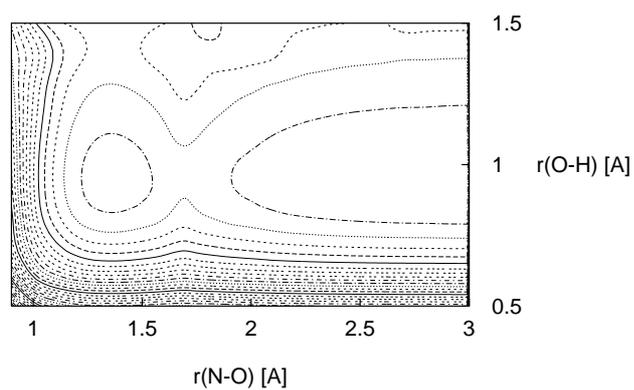


Abbildung 5.14: Konturplot der S_1 -Fläche in der CASSCF-Näherung. Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.8 eV.

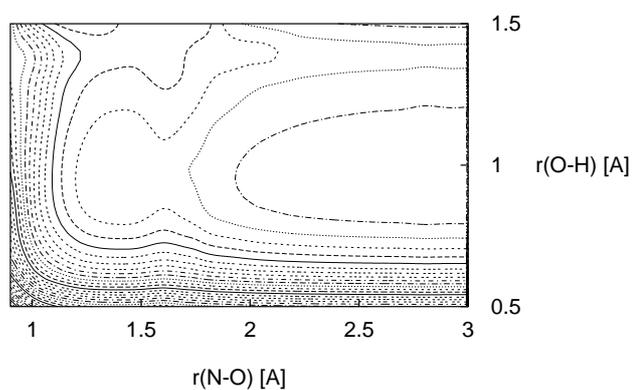


Abbildung 5.15: Konturplot der S_2 -Fläche in der CASSCF-Näherung. Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.8 eV.

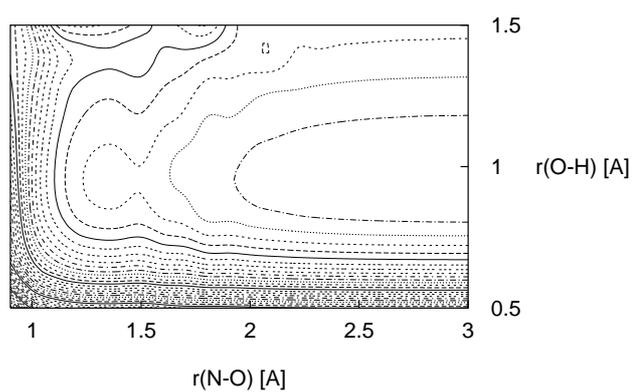


Abbildung 5.16: Konturplot der S_3 -Fläche in der CASSCF-Näherung. Der Abstand zwischen zwei Konturlinien beträgt 0.8 eV.

Zustand	μ_x [Debye]	μ_y [Debye]	μ_z [Debye]	$ \vec{\mu} $ [Debye]
S ₁	0.0	0.0	0.0127	0.0127
S ₂	0.0	0.0	0.0635	0.0635
S ₃	0.5207	1.011	0.0	1.137

Tabelle 5.6: Komponenten und Beträge der Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}_{i0}$ für die Anregung aus dem Grundzustand in den elektronischen Zustand i

che in den Dynamikrechnungen innerhalb der Franck-Condon-Näherung (siehe Kapitel 7 und 8) verwendet wurden. Hier spiegelt sich nochmals die Symmetrie der einzelnen elektronischen Zustände wider. Bei den Übergängen in die beiden A''-Zustände ist nur die senkrecht zur Molekülebene stehende z-Komponente des Übergangsdipolmomentes aktiv, während für den A' \leftarrow A' Übergang von S₀ nach S₃ nur die in der Molekülebene liegenden x- und y-Komponenten von Null verschieden sind.

Außerdem sieht man, daß die Wahrscheinlichkeiten für die beiden A'' \leftarrow A' Übergänge um eine bzw. zwei Größenordnungen kleiner sind als der Übergang in den S₃-Zustand, was sich vor allem im UV-Spektrum bemerkbar macht (siehe Kapitel 8).