

**Quantenchemische und quantendynamische
Rechnungen zur Schwingungsanregung
und Photodissoziation
von HNO₃
durch ultrakurze Laserpulse**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Markus Oppel
aus Coburg

1998

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Manz
Zweitgutachter: Prof. Dr. D. Haase

Tag der Disputation: 30. April 1998

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht in:

M. Oppel und G. K. Paramonov,

Ultrafast laser control of vibrational dynamics for a two-dimensional model of HONO₂ in the ground electronic state: separation of conformers, control of the bond length, selective preparation of the discrete and the continuum states,

Chem. Phys., (1998), im Druck.

J. Manz, M. Oppel und G. K. Paramonov,

Quasi-coherent molecular vibrations with energies above the dissociation threshold in the ground electronic state

J. Phys. Chem. A, (1998), im Druck.

Abstract

This work presents quantumchemical und quantumdynamical simulations on the state specific vibrational excitation and photodissociation of HNO_3 .

The first part deals with the calculation of *ab initio* potential energy surfaces for a twodimensional model which treats the OH- and the NO-single- bonds explicitly. Both the MP2 and CASSCF methodes are applied to determine the ground and the lowest three excited electronic states, respectively. The calculations yield good agreement with experimental data.

Based on the *ab initio* potential of the electronic ground state, the vibrational eigenfunctions are calculated. These eigenfunctions are investigated by means of zero-order states to examine the coupling between the two degrees of freedom.

In the second part, the laser-driven molecular dynamics is simulated using quantum dynamical techniques. Starting from the lowest vibrational eigenfunction of the ground electronic state, highly excited vibrational bound states as well as states lying in the continuum are prepared selectively using using ultrashort IR laser pulses. In addition, the length of NO bound can be controlled at any time by adjusting the phaserelation within the two selective IR laser pulses.

The continuum states prepared by a sequence of two ultrashort pulses show a quasi-coherent vibration in the dissociative continuum of the ground electronic state. Monitoring these vibrations by femtosecond IR+UV pump-probe spectroscopy is simulated using molecular wavepacket propagation.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden quantenchemische und quantendynamische Simulationen zur zustandsspezifischen Schwingungsanregung und zur Photodissoziation von HNO_3 vorgestellt.

Der erste Teil beschreibt die Berechnung der *ab-initio*-Potentialflächen eines zweidimensionalen Modells, welches die OH- und die NO-Einfachbindung explizit behandelt. Dabei werden MP2 und CASSCF Methoden zur Bestimmung des elektronischen Grundzustandes und der ersten drei angeregten Zustände verwendet. Die Rechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Unter Verwendung der *ab-initio*-Potentialfläche werden die Schwingungseigenfunktionen des elektronischen Grundzustandes berechnet. Diese Funktionen werden mit Hilfe der entkoppelten Einteilchenfunktionen der beiden Freiheitsgrade analysiert, um die Kopplung zwischen den beiden Bindungen zu untersuchen.

Im zweiten Teil wird die laserkontrollierte Moleküldynamik mit Hilfe von quantendynamischen Techniken simuliert. Ausgehend von der Nullpunktsschwingung des elektronischen Grundzustandes werden hochangeregte gebundene und im Kontinuum liegende Schwingungszustände durch ultrakurze Laserpulse präpariert. Zusätzlich kann die Länge der NO-Bindung zu jedem beliebigen Zeitpunkt kontrolliert werden, indem man die Phasenbeziehung der IR-Pulse geeignet wählt.

Die so präparierten Kontinuumszustände zeigen eine quasi-kohärente Schwingung im dissoziativen Kontinuum des elektronischen Grundzustandes. Das Abtasten dieser Schwingung durch Femtosekunden-pump-probe-Spektroskopie wird mit Hilfe der Wellenpaketpropagation simuliert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Femtochemie	4
2.1	Pump-probe-Spektroskopie	4
2.2	Kontrolle der Moleküldynamik mit ultraschnellen Laserpulsen	6
2.3	Photodissoziation über schwingungsangeregte Zustände	7
3	Grundlagen der Photochemie von HNO₃ und Modellentwicklung	10
3.1	Zur Photochemie von HNO ₃	10
3.2	Das zweidimensionale Modell	14
4	Zur Theorie der <i>ab-initio</i>-Rechnungen	16
4.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	16
4.2	Die Hartree-Fock-Näherung	18
4.2.1	Grundlagen	18
4.2.2	Das SCF-Verfahren	20

4.2.3	Basissätze	22
4.3	Das Problem der Elektronenkorrelation	24
4.3.1	Allgemeines zur Elektronenkorrelation	24
4.3.2	Die Konfigurationswechselwirkung (CI)	25
4.3.3	Der Multikonfigurationsansatz	26
4.3.4	Die Møller-Plesset-Störungstheorie	28
5	Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen	30
5.1	Der elektronische Grundzustand in der MP2-Näherung	31
5.1.1	Die elektronische Struktur des Gleichgewichtszustandes	31
5.1.2	Die Potentialfläche	36
5.1.3	Die Dipolmomente	38
5.2	Die tiefliegenden angeregten Zustände - CASSCF-Ergebnisse	41
6	Schwingungseigenfunktionen	47
6.1	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung der Kernbewegung	47
6.1.1	Theoretische Grundlagen	47
6.1.2	Die „Fourier-Grid-Hamiltonian“-Methode	49
6.2	Die Schwingungszustände von HNO ₃	52
7	Theoretische Grundlagen der Quantendynamik	64
7.1	Die zeitabhängige Schrödingergleichung der Kernbewegung	64

7.2	Die Kopplung mit dem Strahlungsfeld	66
7.3	Die numerische Lösung – Gitterverfahren und Propagatoren	67
7.3.1	Die Diskretisierung des Ortsraumes	67
7.3.2	Der Split-Operator	68
7.4	Die zeitabhängige Berechnung von Spektren	69
8	Ergebnisse der quantendynamischen Rechnungen	71
8.1	Das UV-Spektrum	72
8.2	Selektive Präparation gebundener Zustände	75
8.3	Selektive Präparation von Kontinuumszuständen	81
8.3.1	Selektive Präparation von langlebigen Kontinuumszuständen - Kontrolle der NO-Bindungslänge	81
8.3.2	Pump-probe-Spektroskopie quasikohärenter Schwingungen . . .	91
9	Zusammenfassung und Ausblick	100

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1996 bis März 1998 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Manz für die Überlassung des interessanten Themas, seine vielen Anregungen und Diskussionen sowie sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Der gesamten Arbeitsgruppe Manz möchte ich für die freundliche Atmosphäre sowie die stete Diskussionsbereitschaft danken. Besonders erwähnen möchte ich hierbei Herrn Dr. B. Schmidt für die Überlassung seines Programmpakets „qmpro“, mit welchem die meisten quantendynamischen Simulationen durchgeführt wurden.

Die Rechnungen selbst wurden auf der SGI PowerChallenge sowie der SGI Origin2000 der ZEDAT (Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung), dem Rechenzentrum der Freien Universität Berlin, durchgeführt. An dieser Stelle gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. D. Riedel für die erstklassige Betreuung dieser Maschinen. Die *ab-initio*-Rechnungen wurden hauptsächlich auf der Cray J90 des Konrad-Zuse Rechenzentrums Berlin (ZIB) durchgeführt. Herrn Dr. H. Busse möchte ich für die einmalig gute Wartung unserer Workstations und PCs in der Arbeitsgruppe danken, ohne welche die Entstehung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. G.K. Paramonov gilt mein herzlicher Dank für die Anleitung und Unterstützung bei der Optimierung der Laserpulse. Herrn cand. chem. Pascal Krause habe ich für die tatkräftige Mitarbeit im Rahmen seines Forschungspraktikums beim fitten des UV-Spektrums zu danken.

Herrn Prof. Dr. D. Haase möchte ich für seine erstklassigen Vorlesungen und vor allem für sein Interesse an dieser Arbeit sowie für seine Mühe und Geduld beim Korrekturlesen recht herzlich danken.

Ebenso habe ich Herrn Dr. O. Kühn, Herrn Dipl.-Chem. A. Hofmann sowie Herrn Jochen Nützel, M.A., für das Korrekturlesen zu danken.

Zu guter Letzt geht mein Dank an alle, die hier namentlich nicht erwähnt wurden, ohne die aber das Entstehen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Finanziert wurde diese Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Femtosekunden-Spektroskopie elementarer Anregungen in Atomen, Molekülen und Clustern“. An dieser Stelle geht schließlich noch mein Dank an Herrn Dr. M. Gutmann, Uni Köln, für die Idee zu diesem Thema, für die freundliche Aufnahme bei den Besuchen in Köln sowie für die Diskussionen zu dieser Arbeit.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Markus Oppel
geboren am: 11. Mai 1970 in Coburg
Familienstand: ledig

Schul Ausbildung

Sept. 1976 – Juni 1980 Volksschule Grub am Forst
Sept. 1980 – Juni 1989 Gymnasium Ernestinum Coburg
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

Jun. 1989 – Sep. 1990 Ableisten des Zivildienstes am Landkrankenhaus Coburg

Hochschulausbildung

Okt. 1990 – Dez. 1995 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität (FAU) Erlangen-Nürnberg
Nov. 1992 Vordiplom
Mai. 1995 – Dez. 1995 Anfertigung der Diplomarbeit am
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der FAU
Abschluß: Diplom

Berufstätigkeit

Nov. 1995 – Dez. 1995 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
seit Jan. 1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin,
Arbeitsgruppe Prof. Dr. J. Manz

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich meine Dissertation selbstständig, nur mit den abgegebenen Hilfsmitteln, angefertigt habe.

Berlin, 7. April 1998