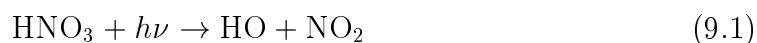


# Kapitel 9

## Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit waren theoretische Untersuchungen zur Photodissoziation von  $\text{HNO}_3$  durch ultrakurze Laserpulse. Hierbei wurde mit Methoden der Femtochemie, insbesondere der Pump-probe-Spektroskopie, der Einfluß der Energieumverteilung innerhalb der für die Reaktion



wichtigen Freiheitsgrade der NO-Einfachbindung und der OH-Bindung untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Methoden und Ergebnisse der zur Berechnung der Potentialflächen verwendeten *ab-initio* Verfahren vorgestellt. Hier wurden zum einen mit Hilfe des CASSCF-Verfahrens die Potentialflächen der ersten vier Singulettzustände berechnet, zum anderen wurde der elektronische Grundzustand mit dem störungstheoretischen Zugang nach Møller und Plesset berechnet. Es stellte sich dabei heraus, daß für das Molekül  $\text{HNO}_3$  die dynamische Korrelation, welche durch die MP2-Methode berücksichtigt wird, extrem wichtig ist. Der Vergleich ausgewählter Parameter der MP2-Potentialfläche mit experimentellen Befunden zeigt eine recht gute Übereinstimmung.

Diese Übereinstimmung findet man schließlich auch bei der Berechnung der stationären Zustände der beiden hier behandelten Freiheitsgrade wieder. Der Vergleich mit den aus IR-Spektren bekannten Schwingungsfrequenzen zeigt eine deutliche Konsistenz, wobei insbesondere die Frequenz der OH-Streckschwingung bis auf  $38\text{cm}^{-1}$  genau wiedergegeben wird. Bezüglich der NO-Schwingung findet man eine größere Abweichung, was aber durch die Vernachlässigung der restlichen Freiheitsgrade und damit das Fehlen der Kopplungen zu diesen erklärt werden kann.

Innerhalb dieses zweidimensionalen Modells wurden quantendynamische Rechnungen durchgeführt. Zuerst wurde hierbei das experimentelle UV-Spektrum mit Hilfe der zeitabhängigen Methode nach Heller [10] simuliert, wobei die restlichen, nicht explizit behandelten Freiheitsgrade phänomenologisch berücksichtigt wurden. Die gute Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment zeigt hierbei, daß die für die Simulation verwendeten Methoden und Näherungen (CASSCF-Potentialflächen, zweidimensionales Modell, Franck-Condon-Näherung etc.) vernünftig gewählt wurden.

Durch gezielte Optimierung von ultrakurzen Laserpulsen wurden schließlich sowohl gebundene als auch Kontinuumszustände selektiv populiert. Es wurde gezeigt, daß man durch Vorgabe der Phasenverschiebung der beiden an der Populierung der Kontinuumszustände beteiligten Pulse eine Verkürzung bzw. Verlängerung der NO-Bindungslänge zu einem bestimmten Zeitpunkt gezielt steuern kann [113]. Gleichzeitig wurde hierbei eine neue Form molekularer Schwingungen entdeckt, welche in Anlehnung an die kohärenten Schwingungen des harmonischen Oszillators als „quasi-kohärente Schwingungen im Kontinuum“ bezeichnet wurden. Diese Zustände besitzen mehr Energie, als zur Dissoziation des Moleküls notwendig ist, ohne daß auf einer Zeitskala von deutlich mehr als 10 Pikosekunden eine merkliche Dissoziation stattfinden würde, wobei das Wellenpaket im Potentialtopf der NO-Einfachbindung quasi-periodisch hin und her schwingt. Zum Schluß wurde noch ein möglicher Nachweis dieser quasi-kohärenten Schwingungen mittels der Femtosekunden-pump-probe-Spektroskopie vorgestellt [117].

Weitergehende Untersuchungen der Grundzustandsdynamik des Salpetersäuremoleküls sollten schließlich zuerst auf die Einbeziehung weiterer Freiheitsgrade abzielen. Dies würde die Frage klären, ob die in dieser Arbeit vorgestellten Phänomene auch unter der Berücksichtigung weiterer Kopplung innerhalb des Modells Bestand haben. Vorstellbar wäre auch, den Rest des Moleküls in Form eines Bades zu beschreiben und mit Hilfe der Dichtematrixtheorie den Energiefluß aus den hier explizit behandelten Freiheitsgraden in den Rest des Moleküls dissipativ zu behandeln [123].

Da die Ergebnisse der *ab-initio*-Berechnungen der Grundzustandsfläche mittels Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung gezeigt haben, daß die dynamische Korrelation für das hier behandelte Molekül sehr wichtig ist, wäre es interessant, diesen Effekt auch bei der Bestimmung der angeregten Zustände zu berücksichtigen. Dazu sollte man also die Potentialflächen der angeregten Singulettzustände mit der seit einigen Jahren durch die Verfügbarkeit leistungsfähiger Programme bereitstehenden CASPT2-Methode nochmals berechnen [89, 88]. Dieses CASPT2-Verfahren kombiniert nämlich in idealer Weise die Berücksichtigung der statischen Korrelation mittels Multikonfigurationsverfahren wie CASSCF mit den störungstheoretischen

Zugängen wie MP2, welche insbesondere die dynamische Korrelation beschreiben. Leider steigt auch der Rechenaufwand im Vergleich zu reinem CASSCF sehr stark an, was die Anwendbarkeit der CASPT2-Methode doch einschränkt.

Letztendlich würde man sich natürlich wünschen, daß die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und Phänomene in der einen oder anderen Art experimentell bestätigt werden, denn schließlich ist Chemie und Physik nichts anderes als ein Versuch, Vorgänge in der Natur zu beschreiben, und nur die Natur kann uns in Form eines Experimentes bestätigen, ob unsere theoretische Beschreibung richtig oder falsch ist.