

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit werden theoretische Untersuchungen zur molekularen Reaktionsdynamik des Salpetersäuremoleküls vorgestellt. Hierzu wurden Simulationen elementarer Reaktionsschritte bei der Photodissoziation von HNO_3 durchgeführt, wobei mit quantenchemischen *ab-initio*-Methoden berechnete Potentialflächen zum Einsatz kamen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Dynamik des elektronischen Grundzustandes und die Energieverteilung zwischen den einzelnen Freiheitsgraden innerhalb des Moleküls nach Anregung einer speziellen Mode gerichtet. Solche Untersuchungen, sowohl mit theoretischen als auch mit experimentellen Methoden durchgeführt, findet man als Gegenstand vieler Arbeiten der letzten Jahre. Mitte der achtziger Jahre wurde es erstmals möglich, mit Hilfe ausgefeilter experimenteller Techniken eine Zeitaufösung auf der Femtosekundenzeitskala zu erreichen [1, 2, 3, 4, 5, 6], auf welcher die elementaren Schritte chemischer Reaktionen ablaufen. So entspricht z.B. die Schwingungswellenzahl eines H_2 -Moleküls von 4400 cm^{-1} [7] bei klassischer Betrachtung

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \tag{1.1}$$

einer Schwingungsperiode von $T = 7.6 \text{ fs}$.

Beflügelt durch den Erfolg dieser ersten Experimente der Femtosekunden-spektroskopie, folgten schon bald viele theoretische Arbeiten, in welchen die Dynamik elementarer Reaktionsschritte simuliert wurde. Dadurch entwickelte sich schnell eine enge Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment, so daß das gesamte Feld der *Femtochemie* schnell großartige Erfolge hervorbrachte [8, 9, 10, 11, 12]. Ein ausführlicher Überblick findet sich in [13, 14]. Als besondere Technik der Femtosekunden-spektroskopie ist die sogenannte „Pump-probe“ Spektroskopie zu nennen,

bei der man mittels zweier ultrakurzer Laserpulse den zeitlichen Verlauf elementarer Reaktionsschritte wie mit einer Stoppuhr (Pump-Puls = "Start", Probe-Puls = „Stop“) verfolgen kann. Allerdings lassen sich diese ultrakurzen Laserpulse nicht nur zur Analyse chemischer Elementarreaktionen einsetzen, sondern auch zur Kontrolle und Steuerung von Reaktionsschritten, um etwa eine Reaktion gezielt in eine Richtung zu lenken oder Reaktionskanäle zu öffnen, welche mit den herkömmlichen Mitteln des Physiko-Chemikers nicht zugänglich wären [15, 16, 17, 18, 19].

Ursprüngliches Ziel dieser Arbeit war es, durch Simulationen von elementaren Anregungen des Salpetersäuremoleküls mittels ultrakurzer Laserpulse ein Verständnis für die Energieumverteilung innerhalb des Molekülgerüsts zu bekommen, um so den Verlauf der Photodissoziation von HNO_3 detailliert zu bestimmen. Finanziert wurde diese Arbeit durch ein DFG-Schwerpunktprogramm zum Thema „Femtosekundenspektroskopie“, wobei das gesamte Projekt auf eine Dauer von sechs Jahren ausgelegt ist und die hier vorgestellten Ergebnisse die Forschungsarbeit der ersten zwei Jahre widerspiegeln. Im Rahmen des Schwerpunktprogrammes beschäftigt sich parallel eine experimentelle Arbeitsgruppe (Dr. Gutmann, Uni Köln) mit dem gleichen System. Langfristiges Ziel ist es daher, durch das Zusammenspiel von Theorie und Experiment einen detaillierten Einblick in die Photochemie der HNO_3 zu bekommen. Dazu wurde ein zweidimensionales Modell gewählt, was neben der NO-Einfachbindung, welche letztendlich gebrochen wird, noch die OH-Bindung sowie die Kopplung zwischen diesen beiden Freiheitsgraden enthält. Die Wahl dieser Moden wurde dabei durch schon vorhandene experimentelle und theoretische Untersuchungen gestützt [20, 21, 22, 23], welche zeigen, daß diese beiden Freiheitsgrade die entscheidenden für den Verlauf der Reaktion sind. Im Rahmen der Untersuchungen wurde schließlich ein neuer Typ molekularer Schwingungen entdeckt, welcher mit Hilfe der pump-probe-Spektroskopie präpariert und abgetastet werden kann. Die Präparation dieses als „quasi-kohärente Schwingung im Kontinuum“ bezeichneten Phänomens gelingt dabei durch eine Optimierung des Pump-Pulses mit Hilfe der Methode von G.K. Paramonov [24], welcher ebenfalls an dem DFG-Projekt beteiligt ist. Diese von ihm entwickelte Optimierungsmethode ermöglicht es, ultrakurze Laserpulse zu finden, welche einen bestimmten Zielzustand des Moleküls möglichst vollständig populieren, ohne dabei andere, unerwünschte Zustände zu bevölkern. Die auf diese Weise erzeugten „quasi-kohärenten Schwingungen“ zeichnen sich dadurch aus, daß die Gesamtenergie, welche dieser Schwingungszustand besitzt, deutlich höher als die Dissoziationsenergie ist. Trotzdem zeigt dieser Zustand auf einer Pikosekundenzeitskala ($\gg 10\text{ps}$) keinerlei Dissoziation. Das Wort „quasi-kohärent“ wurde dabei in Anlehnung an die erstmals durch Schrödinger beschriebenen kohärenten Zustände des harmonischen Oszillators gewählt [25].

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im nächsten Kapitel werden die allgemeinen Prinzipien der Pump-probe-Spektroskopie, der Kontrolle von chemischen Elementarschritten mittels ultrakurzer Laserpulse sowie der Photodissoziation über schwingungsangeregte Zustände vorgestellt.

Im Kapitel 3 werden bestehende experimentelle und theoretische Arbeiten zur Photochemie des HNO_3 sowie das in dieser Arbeit verwendete zweidimensionale Modell des Moleküls vorgestellt.

Kapitel 4 behandelt die grundlegenden Methoden der Quantenchemie, mit deren Hilfe die *ab-initio* Potentialflächen des zweidimensionalen Modells von HNO_3 berechnet wurden. Die Diskussion der Ergebnisse dieser Rechnungen findet sich in Kapitel 5.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Berechnung stationärer Zustände auf den berechneten Potentialflächen. Diese Eigenfunktionen dienen zum einen als Startwellenfunktionen für die quantendynamischen Propagationen, zum anderen lassen sich damit die Ergebnisse der Simulationen, vor allem der Optimierung der Laserpulse, effizient analysieren.

Kapitel 7 beschreibt die theoretischen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten quantendynamischen Propagationsverfahren, bevor in Kapitel 8 schließlich die Ergebnisse dieser Simulationen vorgestellt werden.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 9.