

**Beschreibung des konzertierten intramolekularen
Austausches von Wasserstoffatomen in zyklischen
Molekülen im Zuge der Theorie des aktivierten
Komplexes**

Diplomarbeit

eingereicht zur Erlangung des Grades eines Magisters der Naturwissenschaften an der
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck

von Thomas Lörting

1. Dezember 1997

Vorwort

Die vorliegende Diplomarbeit entstand im Zeitraum vom 2.Jänner 1997 bis 1.Dezember 1997 in der Abteilung für Theoretische Chemie am Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie. Es ist unmöglich, in einer Diplomarbeit alles wiederzugeben, was in dieser Zeit gelernt wurde. Vor allem die vielfältigen Möglichkeiten der theoretischen Chemie, das Experiment zu unterstützen zeigten mir, daß es im Rahmen eines Lebens nur möglich ist, einen sehr kleinen Ausschnitt zu sehen. Auch im Umgang mit Computern wurde mir bewußt, daß ein einfaches Verwenden von bunt gestalteten Oberflächen noch lange nicht der Weisheit letzter Schluß ist. Für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel danke ich Bernd Rode. Für die Unterstützung bei computertechnischen Problemen danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere aber Rudolf Winger. Klaus Liedl gilt mein aufrichtiger Dank nicht nur für zahlreiche und wertvolle wissenschaftliche Diskussionen sondern auch für die oftmalige Weisung des rechten Weges. Weiters möchte ich nicht auf alle Freundinnen und Freunde vergessen, die mir auf irgendeine Weise geholfen haben. Mein größter Dank gilt aber eindeutig meiner ganzen Familie, insbesondere meinen Eltern für die vielen aufgeopferten Jahre.

Scio, nescio.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|-----------|
| I | Einleitung | 7 |
| 0.1 | Allgemein | 9 |
| 0.2 | Überblick | 9 |
| II | Theorie des aktivierten Komplexes | 11 |
| 1 | Allgemein | 13 |
| 1.1 | Unimolekulare Reaktionen | 13 |
| 1.2 | Massenskalierte Koordinaten | 14 |
| 2 | Klassischer Ansatz | 17 |
| 2.1 | Fluß durch die trennende Hyperfläche | 17 |
| 2.2 | Variationelle Korrektur | 21 |
| 2.2.1 | Kanonisches oder Mikrokanonisches Ensemble? | 22 |
| 3 | Bestimmung der Reaktionskoordinate s | 25 |
| 3.1 | Gleichgewichtsstrukturen | 25 |
| 3.2 | Übergangszustandsstrukturen | 26 |
| 3.3 | Der Pfad der geringsten Energie | 27 |
| 3.3.1 | Euler-Verfahren mit Stabilisierungsschritt | 29 |
| 3.3.2 | Page-McIver Verfahren | 30 |
| 4 | Quantenkorrekturen | 35 |
| 4.1 | Quanteneffekte für transversale Bewegungen | 35 |
| 4.2 | Quanteneffekte auf die Reaktionskoordinate | 39 |
| 4.2.1 | Allgemein | 39 |
| 4.2.2 | Semiklassische-JWKB-Wellenfunktion | 40 |
| 4.2.3 | Wigner-Tunnelkorrektur | 46 |
| 4.2.4 | Eindimensionale Tunnelkorrektur | 47 |
| 4.2.5 | Mehrdimensionale Tunnelkorrekturen | 48 |
| 5 | Potentialhyperfläche | 53 |
| 5.1 | Semiempirische Methoden | 54 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1.1 | Hartree-Fock Gleichungen | 54 |
| 5.1.2 | NDDO-Näherung | 56 |
| 5.2 | Interpolierte Hyperflächen | 61 |
| III | Resultate | 67 |
| 6 | Parameterisierung der Hyperfläche | 69 |
| 6.1 | Wahl des Hamilton Operators | 69 |
| 6.2 | Parameterisierung durch genetische Algorithmen | 70 |
| 6.2.1 | Fehlerfunktion | 72 |
| 6.3 | Resultate der Parameteroptimierung | 73 |
| 7 | Basistransformationen | 77 |
| 7.1 | Basistransformationskoeffizienten | 77 |
| 7.2 | Grenzlínenpotential zwischen Edukt und Produkt | 78 |
| 7.3 | Verwendete Programme | 80 |
| 8 | Zyklische HF-Oligomere | 81 |
| 9 | Zyklische Wasseroligomere | 93 |
| 10 | Ameisensäuredimer | 101 |
| IV | Abschlußbemerkungen | 105 |
| 10.1 | Experimentelle Beweise für Tunnelmechanismen | 107 |
| 10.2 | Zentrale Erkenntnisse dieser Arbeit | 109 |

Teil I

Einleitung

0.1 Allgemein

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Behandlung der Dynamik der Wasserstoffübertragung in wasserstoffverbrückten Systemen. Diese Behandlung erfolgt mit der Theorie des aktivierten Komplexes unter Miteinbezugnahme von semiklassischen Tunnelkorrekturen. [1, 2, 3, 4, 5] Es werden sowohl Aussagen über den Mechanismus als auch über die Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung getroffen. Als Studienbeispiele dienen dafür die mehrfachverbrückten zyklischen Oligomere von Fluorwasserstoff, Wasser und Ameisensäure. Wie bereits manifestiert [6, 7, 8, 9, 10, 11] und durch diese Studie bestätigt, erfolgt dieser Austauschprozeß für alle Wasserstoffbrückenatome gleichzeitig. Dies kann man auf der Basis von experimentellen Ergebnissen sagen und auch aus multidimensionalen Potentialflächen ermitteln. Solche Reaktionshyperflächen werden hier über eine Interpolationsprozedur aus bereits bekannten *ab-initio* (MP2) Ergebnissen [9, 10] und aus einer für die spezifischen Systeme speziell parameterisierten semiempirischen Methode aufgespannt.

0.2 Überblick

Im folgenden Teil wird Schritt für Schritt erläutert, wie aus der Theorie des aktivierten Komplexes eine Geschwindigkeitskonstanten k hergeleitet wird. Ausgehend von einer Potentialhyperfläche wird erklärt, wie ein "Pfad des steilsten Abstiegs" als intrinsische Reaktionskoordinate berechnet wird und wie die Reaktionspfade durch Tunneln von diesem Weg abweichen und dadurch die Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Temperatur korrigieren.

Im dritten Teil werden die erhaltenen Ergebnisse kurz zusammengefaßt und kommentiert. Zuerst wird gezeigt, wie der semiempirische Hamilton-Operator PM3 für die betrachteten Systeme spezifisch umparameterisiert wurde. Dann werden die Resultate für die verwendeten Hyperflächen angeführt. Der Vergleich experimenteller Daten mit den hier erhaltenen Ergebnissen zeigt, daß die hier verwendete Methodik prinzipiell fähig ist, das Experiment vorherzusagen. Die Bestimmung der Genauigkeit der aufwendigsten Tunnelkorrekturen erfolgt über den Vergleich wichtiger Punkte auf der PM3 Hyperfläche mit exakteren Methoden. Diese Validierung für die Aussagekraft der verwendeten Hyperfläche erfordert eine Basistransformation, die in der vorliegenden Form noch nie durchgeführt wurde. Diese dient weiters zur Identifizierung von "reaktiven" und "Zuschauer"-Normalschwingungen und folglich auch der Klärung des Mechanismus vom Austauschprozeß von Wasserstoffen zwischen schweren Atomen. Für $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=3-5$) wird die Erniedrigung der scheinbaren Aktivierungsenergie durch Tunneln quantifiziert. Für alle Systeme sind in Arrhenius-Auftragungen ($\ln k \leftrightarrow \frac{1}{T}$) die klassischen und die für verschiedene Tunnelberechnungen erhaltenen quantenmechanischen Ergebnisse dargestellt.

In den Abschlußbemerkungen werden die Verbindungen dieser Studie zum Experiment gezeigt und die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

Teil II

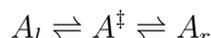
Theorie des aktivierten Komplexes

Kapitel 1

Allgemein

1.1 Unimolekulare Reaktionen

Die Theorie des aktivierten Komplexes dient hauptsächlich zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten k für chemische Reaktionen. In der hier vorliegenden Arbeit liegt das Interesse ausschließlich auf unimolekularen Reaktionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nur einen einzigen Reaktanden haben. Solche Reaktionen kann man in zwei große Kategorien einteilen, nämlich Zerfälle und Isomerisierungen. Zerfälle zeichnen sich durch mehrere Produkte aus, Isomerisierungen durch ein einziges. Hier werden nur letztere behandelt. Genaugenommen wird die Dynamik der Wasserstoffübertragung zwischen schweren Atomen in ringförmigen Molekülen untersucht. Damit ergibt sich als allgemeines Reaktionsschema,



wobei A_l in einer chiralen (C_1) Situation das linkshändige Enantiomer und A_r das dazugehörige rechtshändige symbolisieren. Für achirale (symmetrische) Moleküle sind das Edukt A_l und das Produkt A_r ident. A^\ddagger entspricht einer Struktur, in der sich sämtliche an den Wasserstoffbrücken beteiligten Wasserstoffatome in der Mitte zwischen Donor und Akzeptor befinden. Diese instabile Übergangsstruktur liegt höher in der Gesamtenergie als Reaktand und Produkt. Die Energiedifferenz zum Reaktanden wird als Barrierenhöhe bezeichnet. Da A_l und A_r zumindest gleiche physikalische Eigenschaften haben oder sogar ident sind, haben sie den gleichen Energieinhalt. Es handelt sich also um eine thermoneutrale Reaktion, bei der insgesamt keine Energie freigesetzt oder verbraucht wird. Die chemische Umgebung dieser Moleküle wird völlig vernachlässigt. Lösungsmittelleffekte oder inerte Kollisionspartner werden z.B. nicht explizit berücksichtigt. Es werden also Ergebnisse erhalten, die strikt nur für unendlich verdünnte Gase Gültigkeit haben. Die Theorie kann aber prinzipiell auch auf Reaktionen in Lösungen, auf Oberflächen oder in Festkörpern erweitert werden. Sämtliche Informationen, die zur Ermittlung von k dienen können aus dem Born-Oppenheimer Potential gewonnen werden. Es wird angenommen, daß die Bewegung der Elektronen unabhängig von der Kernbewegung von statten geht.

Wenn man bedenkt, daß die Masse eines Protons etwa das 1840fache eines Elektrons ausmacht und damit ein deutlicher Unterschied in der Trägheit bemerkbar ist, so scheint diese Annahme gerechtfertigt. Für N -atomige Systeme ist dieses Potential hochdimensional, für nicht-lineare Moleküle genaugenommen $3N-6$ -dimensional. Eine genauere Behandlung dieser Hyperflächen erfolgt im Abschnitt 5.

1.2 Massenskalierte Koordinaten

Für die Beschreibung des Moleküls auf dem Potential ist es vorteilhaft ein Koordinatensystem zu wählen, in dem die Normalschwingungen unabhängig voneinander betrachtet werden. Dies ist z.B. für massengewichtete, massenskalierte oder Jacobi-Koordinaten der Fall. Hier findet das massenskalierte System Verwendung. Aus einem Satz von kartesischen Koordinaten \vec{R}_i der i Atome mit den Massen m_i erhält man über die Skalierungsprozedur

$$\vec{q}_i = \sqrt{\frac{m_i}{\mu}} \times \vec{R}_i$$

einen Satz von massenskalierten kartesischen Koordinaten \vec{q}_i . Im Vergleich zu den massengewichteten Koordinaten ist im Nenner des Skalierungsfaktors noch eine frei wählbare Dimensionierungsmasse μ zu finden, die nur den Zweck hat, daß die Einheit des Abstandes eine reine Längeneinheit (Bohr) bleibt und nicht eine mit der Masse verbundene Einheit ($\sqrt{amu} \times \text{Bohr}$) aufweist. In der vorliegenden Arbeit wurde immer die Wahl $\mu = 1 \text{ amu}$ getroffen. Der große Vorteil dieses Koordinatensystems ist, daß es sich um ein isoinertiales handelt. Die kinetische Energie T eines Vielteilchensystems enthält keine Kreuzterme und wird immer mit der gleichen (reduzierten) Masse μ multipliziert.

$$T = \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{d\vec{q}_i}{dt} \right)^2$$

Die reduzierte Masse μ , die mit einer bestimmten Bewegungsform verbunden ist, ergibt sich direkt aus dem Längenverhältnis der beiden Vektoren in massenskalierten $\Delta\vec{R}_i$ und unskalierten $\Delta\vec{q}_i$ kartesischen Koordinaten, die die Bewegung zwischen einer Ausgangs- und Endkonfiguration beschreiben.

$$\mu = \frac{|\Delta\vec{R}_i|}{|\Delta\vec{q}_i|}$$

Die Bewegung eines Massenpunktes ist also in jede der drei Raumrichtungen mit der gleichen Masse assoziiert. In der symmetrischen Kraftkonstantenmatrix (2. Ableitung) wirkt sich dies dahingehend aus, daß die Eigenvektoren zu den Eigenwerten dieser Matrix orthogonal (also unabhängig voneinander) sind. Ein Mischen von Normalschwingungen tritt also nicht auf und man kann z.B. genau dem Vektor der "imaginären" Frequenz folgen. Dadurch wird das N -Körper Problem in jeweils drei Dimensionen in ein 1-Körper

Problem in $3N$ Dimensionen aufgespalten. Im $6N$ -dimensionalen Phasenraum ist durch die Position \vec{q} und den Impuls $\vec{p} = \mu \frac{d\vec{q}}{dt}$ genau die Molekülkonfiguration mit dem zugehörigen Geschwindigkeitsvektor gegeben. Der Hamilton-Operator der Gesamtenergie ergibt sich aus der Summe der kinetischen Energie (gegeben über den Impuls und die Masse) und des Born-Oppenheimer Potentials.

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = T(\vec{p}) + V(\vec{q})$$

Man nimmt dabei an, daß $V(\vec{q})$ nur durch den elektronischen Grundzustand bestimmt wird. Die Beiträge durch elektronische Anregungen werden *a priori* vernachlässigt. Dieser Hamilton-Operator beinhaltet alle Informationen die man für die Beschreibung der Dynamik in einem N -Atomsystem benötigt. Dabei ist zu beachten, daß in der Theorie des aktivierten Komplexes dieser Operator in einen "longitudinalen" Teil entlang der Reaktionskoordinate und einen restlichen "transversalen" Teil aufgespalten wird. Man versucht also die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate exakt von den restlichen Bewegungsformen zu separieren. In Wirklichkeit sind aber viele Schwingungen stark an die Reaktionskoordinate gekoppelt. Daher versucht man den Fehler, der durch diese Annahme entsteht, später durch einen Korrekturfaktor κ zu korrigieren.

Kapitel 2

Klassischer Ansatz

2.1 Fluß durch die trennende Hyperfläche

Die folgende Ableitung der Geschwindigkeitskonstante für eine unimolekulare Reaktion stammt gänzlich aus der Literatur.[3] Das System befindet sich zu jedem Zeitpunkt auf einem Punkt im Phasenraum, den man der Edukt-, der Produkt- oder einer Zwischenregion zuordnen kann. Die Zwischenregion ist eine Trennhyperfläche von der Dimensionalität $3N - 7$, die die Struktur A^\ddagger enthält. Diese Struktur ist dabei genau jene in dieser Fläche die die kleinste Energiedifferenz zum (vermeintlichen) globalen Minimum auf der Eduktseite aufweist. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System in dieser Hyperfläche aufhält ist praktisch Null, weil es sich um eine Region handelt, die eine Dimension weniger hat als die gesamte Potentialhyperfläche. Diese Trennregion spielt aber für die Herleitung von k im Zuge der Theorie des aktivierten Komplexes dennoch eine entscheidende Rolle. Eine fundamentale Annahme dieser Theorie ist es, daß ein Zusammenhang zwischen dem Vorwärtsfluß F^+ durch die Hyperfläche, die die Produkt- von der Eduktregion trennt, und der Geschwindigkeitskonstanten k existiert. Das Plus zeigt in diesem Fall an, daß der Fluß vom Edukt zum Produkt stattfindet.

Dieser Fluß F^+ läßt sich in einigen Schritten quantifizieren. Zuerst ist es klar, daß die Gesamtdichte der Punkte im Phasenraum $\rho(\vec{p}, \vec{q})$ mit der Zeit konstant bleiben muß und somit die Kontinuitätsgleichung zu erfüllen hat.

$$-\frac{dN_R}{dt} = \int_R \vec{\nabla} \times \rho \times \vec{v} \times \prod_{i=1}^{3N} d\vec{p}_i d\vec{q}_i$$

Die Zahl der Systeme N_R in der Reaktandenregion R wird durch den Fluß durch die Trennfläche solange kleiner bis sich dort die Gleichgewichtsdichte $\rho_{GGW}(\vec{p}, \vec{q})$ eingestellt hat. Die Punkte im Phasenraum verlassen dabei das $6N$ -dimensionale Volumenelement $\prod_{i=1}^{3N} d\vec{p}_i d\vec{q}_i$ mit der $6N$ -dimensionalen Geschwindigkeit \vec{v} . $\vec{\nabla}$ ist der $6N$ -dimensionale Divergenzoperator. [12] Über die Anwendung des Gauss'schen Theorems kann man diese Gleichung auch über das differentielle Flächenelement da und einen Normalvektor \vec{n} zur Trennfläche S angeben, der in die Eduktregion zeigt.

$$-\frac{dN_R}{dt} = \int_S da \times \rho \times \vec{v} \times \vec{n}$$

Für die Berechnung des Flusses durch die Trennhyperfläche in die Produktichtung F^+ ist nur jener Teil nötig, für den $\vec{v} \times \vec{n} > 0$ gilt. Äquivalent zu dieser Bedingung ist die Voraussetzung, daß die lokale Reaktionskoordinate \vec{q}_{3N} , einer Bewegung mit positivem Impuls $\frac{\vec{p}_{3N}}{\mu} > 0$ (also in die Produktichtung) entspricht. Die Trennhyperfläche liegt im allgemeinen Fall an einem Ort s entlang dieser Reaktionskoordinate. Die weitere Annahme, daß der Reaktand bei einer bestimmten Temperatur T in lokalem Gleichgewicht vorliegt, berechtigt, die Dichteverteilung im Phasenraum boltzmannverteilt anzuschreiben,

$$\rho = \rho_0 \times \exp(-\beta H(\vec{p}, \vec{q}))$$

wobei $\beta = (k_B T)^{-1}$ ist (Boltzmannkonstante $k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$). Zusammen mit der Separation eines longitudinalen Freiheitsgrades ergibt sich der Vorwärtsfluß durch die Hyperfläche als

$$F^{GT}(T, s) = \frac{\rho_0}{\beta^{-1}} \int_s \prod_{i=1}^{3N-1} d\vec{p}_i d\vec{q}_i \int_0^\infty \frac{\vec{p}_{3N}}{\mu} \times \exp(-\beta H^{GT}(\vec{p}, \vec{q})) d\vec{p}_{3N}$$

wobei der “transversale” Hamilton-Operator H^{GT} verwendet wurde. Die Integration über den separierten “longitudinalen” Teil der kinetischen Energie ergibt genau β^{-1} , weshalb hier nur das Produkt von $3N-1$ Termen gebildet werden muß. Durch die Separation einer Reaktionskoordinate erhält man einen zusätzlichen Parameter s für den Vorwärtsfluß, entlang dem man die Trennhyperfläche plazieren kann. $F^{GT}(T, s)$ entspricht also einem Vorwärtsfluß durch eine entlang dieser Koordinate frei gewählte Hyperfläche, die aufgrund ihrer Separierbarkeit überall orthonormal zur Reaktionskoordinate steht.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt nun auch von der Konzentration der Edukte $[A_r]$ ab. Im Idealfall einer vernachlässigbaren Rückreaktion ist die Konzentration schlicht durch $[A_r] = \frac{N_R(T)}{V}$ gegeben. Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ ergibt sich somit als

$$k(T) = \frac{F^{GT}(T)}{V \times [A_r]} = \frac{F^{GT}(T)}{N_R(T)}$$

Durch einen Vergleich der klassischen Zustandssumme pro Volumeneinheit für den Reaktanden $\Phi_C^R(T)$

$$\Phi_C^R(T) = \frac{\int_R \prod_{i=1}^{3N} d\vec{p}_i d\vec{q}_i \times \exp(-\beta H(\vec{p}, \vec{q}))}{V \times h^{3N}}$$

mit

$$N_R(T) = \rho_0 \int_R \prod_{i=1}^{3N} d\vec{p}_i d\vec{q}_i \times \exp(-\beta H(\vec{p}, \vec{q}))$$

ergibt sich für die Zahl der Eduktzustände also

$$N_R(T) = \rho_0 \times h^{3N} \times V \times \Phi_C^R(T)$$

Auch das Integral im Ausdruck für $F^{GT}(T, s)$ läßt sich durch eine klassische Zustandssumme ersetzen. Allerdings handelt es sich beim aktivierten Komplex, der mit dem Index GT gemeint ist, um eine Spezies, die an die Hyperfläche gebunden ist und daher einen Freiheitsgrad weniger aufweist. Aufgrund dieser Tatsache läßt sich für diese Spezies keine gewöhnliche, sondern nur eine "Quasi"-Zustandssumme angeben. Weiters liegt der Energienullpunkt für den aktivierten Komplex um die Barriere ΔV höher in der Energie als für den Reaktanden. ΔV ist also genau die Energiedifferenz zwischen dem Punkt mit der niedrigsten Energie in der Trennhyperfläche (aktivierter Komplex) und dem globalen Energieminimum. Die "Quasi"-Zustandssumme Φ_c^{GT} bezogen auf den Energienullpunkt des Reaktanden für den aktivierten Komplex ergibt sich somit aus

$$\Phi_c^{GT} \times \exp(-\beta\Delta V) = \frac{\int \prod_{i=1}^{3N-1} dp_i dq_i \times \exp(-\beta H(p, q))}{V \times h^{3N-1}}$$

Ein einfaches Einsetzen in die Formel für F^{GT} liefert daraus

$$F^{GT} = \frac{\rho_0}{\beta^{-1}} \times V \times h^{3N-1} \times \exp(-\beta\Delta V) \times \Phi_c^{GT}$$

Für den Fall, daß die Trennfläche so plaziert wird, daß sie den gefundenen Übergangszustand ($s=0$) enthält, wird statt dem Index GT der Doppeldolch ‡ verwendet. Der aktivierte Komplex ist also nicht notwendigerweise mit dem eigentlichen Übergangszustand ident. Für die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich somit ein völlig klassischer Ausdruck (angezeigt durch das tiefgestellte c)

$$k_c^\ddagger(T, s = 0) = \frac{\sigma}{\beta h} \times \frac{\Phi_c^\ddagger}{\Phi_c^R} \times \exp(-\beta\Delta V^\ddagger) = \frac{1}{\beta h} \times K_c^\ddagger$$

Die Reaktionsmultiplizität σ ist dabei nötig, um alle symmetriebedingten Möglichkeiten miteinzubeziehen, die Reaktion durchzuführen. Die letzten Terme ergeben zusammen eine "Quasi"-Gleichgewichtskonstante für den Übergangszustand K_c^\ddagger und erlauben somit eine thermodynamische Interpretation über die Gibbs'sche freie Enthalpie ΔG . Insgesamt ist aus diesen Formeln ersichtlich, daß in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k nur Eigenschaften des Reaktanden und des Übergangszustands eingehen. Die implizite Annahme darin ist also, daß jeder Übergangszustand direkt in ein Produkt umgewandelt wird, ohne die Möglichkeit zu haben in die Rückrichtung zu reagieren. Für nicht thermoneutrale Reaktionen ist es wichtig die Reaktion in der exothermen Richtung anzugeben, weil in dieser Richtung die Barrierenhöhe ΔV geringer ist.

2.2 Variationelle Korrektur

In Wirklichkeit gibt es aber die Möglichkeit, daß eine Trajektorie nach Durchqueren der Hyperfläche umdreht und abermals in die Vorwärtsrichtung reagiert. Demzufolge ist der tatsächliche Vorwärtsfluß durch die Hyperfläche nicht unbedingt mit $F^{GT}(T, s)$ ident. Da

manche Trajektorien sozusagen zu oft gezählt werden, ist $F^{GT}(T, s)$ nur eine obere Schranke für den tatsächlichen Fluß. Die letzte Annahme der Theorie des aktivierten Komplexes besagt nun, daß es eine perfekte Position für die Hyperfläche geben muß, durch die überhaupt kein Rückfluß gegeben ist. Dies heißt nicht, daß überhaupt keine Rückreaktion stattfindet, sondern nur daß es keine Trajektorien gibt, die umdrehen, bevor sie zum Produkt gelangen. Rein intuitiv muß die Hyperfläche also in einem Barrierenmaximum sitzen. Diese Position s_* ist dadurch ausgezeichnet, daß sie einen minimalen Fluß durch die Trennhyperfläche, also auch einen minimalen Wert für die Geschwindigkeitskonstante k liefert. Variiert man also die Position der Hyperfläche solange bis man das kleinste k erhält, so hat man eine bessere Näherung zum Experiment. Die daraus resultierende Hyperfläche bei $s=s_*$ beinhaltet den generalisierten Übergangszustand (=aktivierter Komplex).

$$k_c^{GT}(T, s_*) = \min k_c(T, s)$$

Den Übergangszustand bei $s=0$ hat man nur unter dem Aspekt der minimalen Barrierenhöhe ΔV^\ddagger ermittelt. Im Gegensatz dazu ist der aktivierte Komplex eine Struktur, die einer maximalen Barrierenhöhe ΔG (maximal, um das Ausmaß der Rückreaktion zu minimieren) entlang der Reaktionskoordinate entspricht. Aus der Formel für $k_c^\ddagger(T, s=0)$ ist ersichtlich, daß $k_c^\ddagger(T, s=0)$ mit einer Gleichgewichtskonstante und damit auch mit der Gibbs'schen freien Aktivierungsenthalpie in Zusammenhang gebracht werden kann. Dies gilt natürlich auch für jedes andere k , das mit einer beliebig positionierten Hyperfläche bestimmt wurde.

$$\Delta G_c^\ddagger = -RT \times \ln K_c^\ddagger$$

Thermodynamisch interpretiert werden also durch die Variation der Hyperfläche neben den energetischen Effekten auch entropische berücksichtigt. Damit ist die optimale Position für die Fläche temperaturabhängig. Technisch können natürlich nicht an jedem s die benötigten Größen berechnet werden. Deshalb werden die Geometrien und die Normal-schwingungen entlang dem Potential in Wirklichkeit entlang eines Gitters ermittelt, dessen Gitterpunktabstand z.B. 0.05 Bohr (1 Bohr = 0.529 Å) beträgt.

2.2.1 Kanonisches oder Mikrokanonisches Ensemble?

Im Normalfall sucht man die beste Trennfläche in einem kanonischen NVT-Ensemble, also bei jeder Temperatur eine einzige Hyperfläche für alle Gesamtenergien und Drehimpulse. Es ist aber auch möglich den besten Platz für diese Fläche für jede Gesamtenergie, also im mikrokanonischen NVE-Ensemble, zu suchen. Im Zuge der μ VT (mikrokanonische variationelle Theorie) versucht man für jede einzelne Gesamtenergie bei jeder Temperatur die beste Hyperfläche zu bestimmen. Dies ist natürlich mit einem viel höherem Rechenaufwand verbunden. Deshalb wurde hier einheitlich das kanonische Ensemble verwendet. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten werden mit dem Index CVT (Canonical Variational Transition State Theory) versehen. Eine Bestätigung für die Verwendung dieses Ensembles ist darin zu sehen, daß für viele bisher bekannten symmetrischen Reaktionen die

variationell optimierte Hyperfläche ohnehin bei $s=0$ liegt. In diesen Fällen ist der aktivierte Komplex zum Übergangszustand äquivalent und bedeutet, daß entropische Effekte keine Rolle spielen.

In jedem Fall ist es aber klar, daß ein Schwachpunkt der Theorie darin zu sehen ist, daß die Trennfläche durch die kein Rückfluß stattfindet keineswegs orthonormal zur etwas willkürlich gewählten Reaktionskoordinate liegen muß. Das verwendete Programm wählt diese Reaktionskoordinate immer als den "Pfad der geringsten Energie", der das Edukt mit dem Übergangszustand verbindet. Es gibt aber auch Ansätze, die auf anderen Pfaden beruhen.[13]

Kapitel 3

Bestimmung der Reaktionskoordinate s

Bei der Reaktionskoordinate handelt es sich also um eine Reihe von Punkten auf der Hyperfläche, die die beiden Minima über den Übergangszustand miteinander verknüpfen. Hier wird dafür immer der “Pfad der geringsten Energie” verwendet. Um diesen Pfad berechnen zu können ist es zuerst notwendig, die drei relevanten Extrema zu lokalisieren.

3.1 Gleichgewichtsstrukturen

Für symmetrische, thermoneutrale Isomerisierungen sind A_l und A_r zumindest physikalisch ident. Auf der Potentialhyperfläche entsprechen beide Verbindungen sogenannten Minimumsstrukturen gleichen Potentials, die dadurch ausgezeichnet sind, daß in ihrer Kraftkonstantenmatrix nur positive oder Null-Eigenwerte zu finden sind. Die Norm des Gradienten ist exakt Null. In massenskalierten Koordinaten sind die Eigenvektoren der Kraftkonstantenmatrix orthogonal. Diese Eigenvektoren entsprechen den Normalschwingungen. Aus den positiven Kraftkonstanten läßt sich ablesen, daß die zugehörigen Parabeln alle konvex also nach oben offen sind. Die Auffindung solcher Minimumsstrukturen ergibt sich direkt aus diesen physikalischen Eigenheiten. Steepest-descent, Newton-Raphson oder Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) Algorithmen sind Paradebeispiele für Algorithmen, die in quantenchemischen Standardprogrammpaketen implementiert sind. [14, 15] Einen einfachen Test auf die Konvergenz eines solchen Algorithmus liefert die Kraftkonstantenmatrix. Durch Diagonalisieren dieser Matrix werden die Frequenzen und die Richtungsvektoren der Normalschwingungen ermittelt. Neben den Eigenwerten für die Schwingungen kommen noch sechs Null-Eigenwerte vor, die jeweils drei Rotationen und Translationen entsprechen. Die Genauigkeit mit der diese sechs Eigenwerte wirklich Null sind kann als Entscheidungskriterium für die Konvergenz zur kräftefreien Struktur dienen.

3.2 Übergangszustandsstrukturen

Auch A^\ddagger zeichnet sich durch einen Null-Gradienten aus. Im Gegensatz zu den Gleichgewichtsstrukturen handelt es sich dabei aber zumindest in eine Richtung um ein Potential-

maximum, also eine instabile Struktur. Über die 2. Ableitung läßt sich eine eindeutige Unterscheidung zu einem Minimum treffen. In der Hesseschen Kraftkonstantenmatrix kommt nämlich mindestens ein negativer Eigenwert vor, der jeweils genau zu einer konkaven, also nach unten offenen Parabel gehört. Folgt man der Normalschwingung, die diesem negativen Eigenwert entspricht, so gelangt man unweigerlich zu Strukturen geringeren Energieinhalts. Ein echter Sattel, also ein Übergangszustand erster Ordnung (mit genau einem negativen Eigenwert in den Kraftkonstanten), stellt also hinsichtlich der potentiellen Energie V ein Maximum in eine Richtung sowie ein Minimum in alle anderen Richtungen dar. Eine negative Kraftkonstante entspricht einer “imaginären” Frequenz, wie sich leicht aus der Beziehung zwischen der Frequenz ν und dem Eigenwert aus der Kraftkonstantenmatrix k ablesen läßt:

$$\nu = 2\pi \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ ist dabei die reduzierte Masse der entsprechenden Normalschwingung. In den Standardprogrammpaketen findet man Übergangszustände dadurch, daß man zwei Strukturen angibt, zwischen denen die gesuchte Struktur zu finden ist. Optional kann man auch noch eine dritte Struktur als Startwert für den Übergangszustand selbst angeben. Der Algorithmus nennt sich dann QST3 (“quadratic synchronous transit”) und arbeitet in redundanten internen Koordinaten.[16, 17, 18] Ist man schon sehr nahe beim Übergangszustand kann man auch der Normalschwingung mit negativer Kraftkonstante in die Gegenrichtung folgen, um den Sattel zu finden.

3.3 Der Pfad der geringsten Energie

Folgt man nun vom Sattel weg ein kleines Stück der geometrischen Veränderung, die exakt durch die Normalschwingung mit negativer Kraftkonstante bewirkt wird, so kommt man zu einer neuen Struktur, die einen geringeren Energieinhalt hat. An diesem neuen Punkt ist die neue Richtung der Normalschwingung leicht verändert. Könnte man infinitesimal kleine Schritte machen und zu jeder noch so kleinen Geometrieveränderung einen neuen Gradienten und neue Normalschwingungen berechnen, um eine verbesserte Richtung zu erhalten, so landete man nach etlichen Schritten unweigerlich bei der nächstgelegenen Minimumenergiestruktur. Je nachdem, ob der 1. Schritt vom Übergangszustand aus in die +1 oder -1 Richtung dieser Normalschwingung war, ist der Zielpunkt jenes Minimum, das dem Edukt- bzw. dem Produktzustand entspricht. In der Praxis wird diese Prozedur natürlich nicht mit einer infinitesimalen, sondern mit einer möglichst großen, aber dennoch zu numerisch stabilen Ergebnissen führenden Schrittweite durchgeführt. Wichtig dabei ist, daß ein Koordinatensystem verwendet wird, in dem die kinetische und potentielle Energie über quadratische Terme gleichzeitig diagonal sind, weil nur für diese die Normalschwingungen orthogonal sind und damit der Pfad eindeutig definiert ist.[19] Standardschrittweiten für solche Verfahren liegen mit den heutigen technischen Möglichkeiten bei etwa $0.10 \text{ Bohr} \times \text{amu}^{-\frac{1}{2}}$. Der Weg, der durch diese Vorgehensweise beschrieben wird, ist genau der “Pfad des steilsten Abstiegs” oder die “intrinsische Reaktionskoordinate”. [19, 20, 21, 22] Dieser stellt

einen klassischen Reaktionsverlauf dar, der den Teilchen keine Möglichkeit einräumt unterhalb der Barriere von der Eduktseite zur Produktseite zu gelangen. Weist die Reaktion einen Sattel auf, so läßt er sich schlicht als ‐Pfad der geringsten Energie‐ beginnend vom Sattel in diesem Koordinatensystem beschreiben. Egal bei welchem s man sich befindet, darf es also keine Geometrie geben, die gleichweit vom Sattel entfernt ist und energieärmer ist. Es handelt sich dabei gewissermaßen um eine ‐longitudinale‐ Bewegung des Systems entlang der Reaktionskoordinate s , an die die ‐transversalen‐ Bewegungen gekoppelt sind. s entspricht somit genau der Länge entlang diesem Reaktionspfad, wobei die Eduktseite jene ist, auf der s negativ definiert ist. Am Übergangszustand selbst ist s per definitionem Null und auf der Produktseite schließlich positiv. Die Trennung des Phasenraums erfolgt durch eine Hyperfläche, die durch den Wert von s charakterisiert, an dem sie von der Reaktionskoordinate geschnitten wird. In der unmittelbaren Nähe des ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ ist die Hyperfläche orthogonal dazu. Um Produktraum und Eduktraum besser voneinander trennen zu können, hält man dies weiter entfernt vom ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ nicht mehr strikt ein. Dort kann die Hyperfläche gekrümmt sein. Diesen Pfad kann man mit verschiedenen Integrationsverfahren numerisch ermitteln. Zwei sehr häufig eingesetzte Verfahren sind nach Euler[23, 24] bzw. Page-McIver[25] benannt. Die Güte eines solchen Verfahrens liegt dabei in einer möglichst kostengünstigen (große Schrittweite, wenig Kraftkonstantenberechnungen) Bestimmung eines Pfades, der möglichst nahe an der tatsächlichen intrinsischen Reaktionskoordinate liegt.

3.3.1 Euler-Verfahren mit Stabilisierungsschritt

Das klassische Euler-Verfahren stützt sich auf eine ‐lokale lineare Näherung‐ der Krümmung. Der nächste Punkt wird also nur aus der jetzigen Geometrie und dem jetzigen Gradienten ermittelt. Es handelt sich um eine Methode nullter Ordnung, weil keine vorigen Gradienten benutzt werden, um die nächste Geometrie am Pfad zu berechnen. Diese Methode empfiehlt sich vor allem dann, wenn die Hessesche Matrix sehr teuer zu berechnen ist. Wegen dieser linearen Näherung kann das Verfahren in Bereichen, wo der ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ stark gekrümmt ist der Krümmung nicht mehr ganz folgen und ist auf sehr kleine Schrittweiten angewiesen. Am Sattel der Reaktion, wo die Norm des Gradienten Null und die Richtung undefiniert werden, geht man einen Schritt entlang der Normalschwingung mit negativer Kraftkonstante. Die Schrittweite steht über die Kraftkonstante mit dem negativen Eigenwert k^{neg} und der damit verbundenen Energieerniedrigung ΔE harmonisch annähernd in folgender Beziehung:

$$\Delta E = \frac{1}{2} k^{\text{neg}} \times (\Delta s)^2$$

Man kann also steuern, wie groß der erste Schritt gewählt werden soll, um eine gewisse Energie zu verlieren. Der Vorteil durch das Verwenden dieser ‐linearen Näherung‐ liegt darin, daß außer am Sattel keine Frequenzberechnungen benötigt werden. Für größere Schrittweiten, bei denen das Page-McIver Verfahren noch stabil arbeitet, berechnet das Euler-Verfahren den ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ typischerweise als Zick-Zack Pfad.

Deshalb korrigiert man das klassische Verfahren und schaltet einen Stabilisierungsschritt (Korrektor) entlang dem "Bisektor" ein. Man geht dabei entlang der Vektordifferenz des jetzigen und des vorigen Gradienten soweit zurück, daß man im Minimum des quadratischen Fit zum Potential landet. Man verwendet also die Änderung des Gradienten, ohne die 2. Ableitungen direkt berechnen zu müssen und erspart sich somit einiges an Rechenzeit. Ist der Winkel zwischen den beiden Gradienten größer als ein gewählter Schwellenwert (z.B. 175 Grad), also der "Pfad des steilsten Abstiegs" in diesem Bereich praktisch linear, so wird der Stabilisierungsschritt ausgelassen. Bei großen Krümmungen gibt es Probleme, die dadurch gelöst werden, daß man zum vorigen Punkt zurückgeht und mit halber Schrittweite noch einmal rechnet. Die Zwischengitterpunkte werden üblicherweise durch Spline- oder Lagrangian Interpolation höherer Ordnung, d.h. mit 5-7 Punkten, bestimmt.

Will man nicht nur diesen Pfad, sondern auch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnen, so braucht man aber auf jeden Fall auch Informationen aus den 2. Ableitungen. Es ist daher nötig, die Hesseschen Matrices im Anschluß an die Pfadermittlung zu berechnen. Es hat sich dabei als optimal herausgestellt, die Schrittweite für die Kraftkonstantenmatrix drei mal größer zu wählen als die Schrittweite zur Bestimmung des "Pfad des steilsten Abstiegs". [24] Ist die Kraftkonstantenmatrix sehr billig zu errechnen, empfiehlt es sich ohnehin auf die bei größeren Schrittweiten besser konvergierende Page-McIver Methode umzusteigen. Die Euler-Methode mit Stabilisierungsschritt sollte demgemäß nur für den Fall von teuren zweiten Ableitungen benutzt werden, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist.

3.3.2 Page-McIver Verfahren

Ausgehend von einem beliebigen Punkt $\mathbf{x}(s_0)$ auf dem Pfad, zumeist dem Übergangszustand, wird der "Pfad des steilsten Abstiegs" durch eine Taylorreihenentwicklung um diesen Punkt repräsentiert.

$$\mathbf{x}(s) = \mathbf{x}(s_0) + \nu^0(s - s_0) + \frac{1}{2}\nu^1(s - s_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!}\nu^{n-1}(s - s_0)^n$$

Die Koeffizienten ν^n entsprechen den Ableitungen der Energie am Ausgangspunkt. Im Zuge der "lokalen quadratischen Näherung" bestimmt man ν^0 und ν^1 exakt, d.h. die Taylorreihe des Potentials um diesen Punkt wird nach dem zweiten Term abgebrochen. Das Schöne bei dieser Methode ist, daß es zu jedem gewählten Punkt nur genau einen Kurvenzug gibt, der dem gewünschten Pfad entspricht. Durch die Berechnung des Gradienten ν^0 (1. Ableitung) und der Kraftkonstantenmatrix ν^1 (2. Ableitung) erhält man (im Gegensatz zur Euler-Methodik) die richtige Krümmung des gewünschten Pfades am Expansionspunkt. Diese Methode funktioniert bis knapp vor dem Übergangszustand ausgezeichnet. In der Sattelregion hat man das Problem, daß geringste Abweichungen vom exakten Pfad, die durch die quadratische Expansion entstehen können, zu einem eklatanten Fehlverhalten des berechneten Pfades führen. Am Sattel selbst wird die Richtung des Gradienten unbestimmt, weil dort dessen Norm Null ist. Deshalb stellt gerade der erste Schritt von dort ein Problem dar. Die Tangente an den Pfad ν^0 entspricht aber genau dem Eigenvektor des negativen

Eigenwertes in der Kraftkonstantenmatrix. Genau am Sattel ist die Reaktionskoordinate nämlich vollständig von den “transversalen” Schwingungen entkoppelt, weshalb auch die Richtung des Reaktionspfades genau einem Eigenvektor der Kraftkonstantenmatrix entspricht. Dies gilt aber in der direkten Nachbarschaft des Sattels schon nicht mehr, weil die dritten Ableitungen am Sattel i.a. nicht Null sind. Es ist also ungünstig, einen finiten Schritt entlang dieser Richtung zu gehen, weil man in der unmittelbaren Nachbarschaft sofort die eigentlich einzuschlagende Richtung verliert. Besser ist es, den ersten Schritt aus einer kubischen Expansion des Potentials zu gewinnen, die neben der “imaginären” Frequenz auch noch den Krümmungsvektor am Pfad verwendet, den man etwa numerisch über die Methode der endlichen Differenzen bestimmen kann. Verwendet man anharmonische Korrekturen, so sind diese dritten Ableitungen ohnehin analytisch vorhanden. Am Sattel selbst ist also für die richtige Beschreibung der Krümmung eine “lokale kubische Näherung” wichtig. Anstatt jetzt aber diese Taylorreihe Ort für Ort aufzusummieren, wie es Pechukas[26] vorgeschlagen hat, wählt man in der Page-McIver Methode einen anderen Ansatz: Es wird eine Differentialgleichung gelöst, die nicht vom Ort, sondern von der Zeit abhängt. Diese läßt sich exakt lösen, wenn die Energie eine quadratische Funktion der Koordinaten ist. Genaugenommen integriert man für die Abwärtsrichtung,

$$\frac{dx}{dt} = -g_0 - F_0(x - x_0)$$

da die höheren Ableitungen Null gesetzt wurden. g_0 bzw. F_0 sind der Gradient und die Kraftkonstantenmatrix am Expansionspunkt x_0 . Die Lösung dieser Gleichung ist,

$$x(t) = x_0 + A(t)g_0$$

wobei $A(t)$ aus der Matrix der Eigenvektoren zu den Kraftkonstanten am Ausgangspunkt sowie aus einer Diagonalmatrix aus Exponentialfaktoren, die die Eigenwerte der Kraftkonstantenmatrix λ_{ii} und die Zeit t enthalten, berechnet wird. Für kleine Zeiten kann dieser Exponentialfaktor zur Zeitersparnis durch eine weitere Taylorreihe angenähert werden.

Über die numerische Integration der Beziehung,

$$\frac{ds}{dt} = \sqrt{\sum_i g_{oi}'^2 \times \exp(-2\lambda_{ii}t)}$$

über alle Normalschwingungen kann man jede gewünschte Schrittweite Δs über kurze dt Schritte erreichen, um die neuen Koordinaten zu bestimmen. Im Vergleich zu den Energieableitungen stellen diese letzten Integrationen einen vernachlässigbaren Aufwand dar. Dabei ist es wiederum nötig, daß die Normalschwingungen orthogonal sind. Page und McIver behaupten, daß man mit ihrem Algorithmus bei großen Schrittweiten Pfaden sehr genau folgen kann, die eine ähnlich Krümmung wie Korkenzieher aufweisen.

Durch die Bewegung entlang dem Reaktionspfad verändern sich auch die an die Reaktionskoordinate gekoppelten “transversalen” Frequenzen, wie man durch ein geschicktes

Anwenden einer Projektionsmatrix, die Translations-, Rotations- und Reaktionskoordinatenanteile auf Null projiziert, auf die Kraftkonstantenmatrix merkt. Diejenigen Schwingungen, deren Frequenzen sich entlang dem Pfad am meisten verändern, sind am stärksten an die Reaktionskoordinate gekoppelt. Aus dem Erscheinungsbild der Frequenzen bzw. aus dessen 1. Ableitung nach s läßt sich demgemäß eine Aussage treffen, mit welcher Dimensionalität man die dynamische Frage mindestens angehen muß, ohne wichtige Informationen durch Vereinfachungen zu verlieren. Die Page-McIver Methode verleiht dem über die Kopplungskonstanten B_{ij} Ausdruck, die sich direkt aus der Krümmung des Reaktionspfades ergeben. Häufig sind mehrere B_{ij} sehr groß. Damit ist klar, daß eine mehrdimensionale Behandlung des Tunnelproblems unbedingt nötig ist, um der Realität nahe zu kommen.

Kapitel 4

Quantenkorrekturen

4.1 Quanteneffekte für transversale Bewegungen

Das Variationsprinzip für Trennhyperflächen entlang der so bestimmten Reaktionskoordinate behebt zwar den Fehler, der aus dem Trajekorienfluß in die Rückrichtung stammt, erlaubt aber immer noch keine der klassischen Mechanik widersprechenden Pfade. Ein Tunneln bei Energien, die kleiner als die Barrierenhöhe sind, sowie eine Reflexion bei größeren Energien wird erst durch die Miteinbeziehung der Quantenmechanik möglich. Auch die Veränderungen des Reaktionsgeschehens, die der Nullpunktsenergie der einzelnen Schwingungen entstammen, können mit der klassisch variationellen Theorie des aktivierten Komplexes nicht beschrieben werden. Es entsteht daraus die Notwendigkeit, Quanteneffekte in geeigneter Weise zu inkorporieren. Die Reaktionskoordinate selbst kann nicht quantisiert betrachtet werden, weil die Formulierung der Theorie des aktivierten Komplexes ein gleichzeitiges Wissen von Ort und Impuls voraussetzt. Dies verletzt aber die Heissenberg-sche Unschärferelation. Da eine rigorose Quantisierung also nicht möglich ist, muß auf eine semiklassische Mischvariante ausgewichen werden. Alle "gebundenen" Schwingungen, also alle, außer der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate selbst, werden adiabatisch gequantelt. Unter adiabatisch versteht man in diesem Zusammenhang, daß alle Transversalschwingungen während der gesamten longitudinalen Bewegung im gleichen Symmetrie-zustand bleiben. Weil die verschiedenen angeregten Schwingungszustände eine zum Grundzustand unterschiedliche Symmetrie haben, verlassen die Transversalschwingungen also den Schwingungsgrundzustand nicht. Dabei gilt immer noch die Annahme, daß die Reaktionskoordinate von den anderen Freiheitsgraden exakt separierbar ist, also keine Kopplung vorhanden ist. Durch diese Quantisierung der "gebundenen" Freiheitsgrade verliert die variationell bestimmte Konstante k zwar die Eigenschaft, daß sie eine strikte obere Grenze für das tatsächliche k darstellt, aber nichtsdestotrotz wird im Vergleich zum Experiment auch bei quantenmechanischer Betrachtung durch die Variation der Hyperfläche eine viel bessere Übereinstimmung erzielt. Mathematisch wird die Quantisierung durch ein Ersetzen der klassischen Ausdrücke durch ihre Quantenanaloga bewerkstelligt. Die klassischen Phasenintegrale werden durch Phasensummen von diskreten Zuständen über Boltzmann-

faktoren ersetzt. In der Berechnung der Zustandssummen werden, wie in der statistischen Thermodynamik üblich, elektronische, Schwingungs-, Translations- und Rotationsfreiheitsgrade exakt separiert und die Gesamtzustandssumme Φ als Produkt der Einzelbeiträge angeschrieben. Dies impliziert, daß kein Energiefluß zwischen diesen Freiheitsgraden gegeben ist.

$$\Phi = Q_{Trans} \times Q_{Rot} \times Q_{Vib} \times Q_{El}$$

Die Translationszustandssumme

$$Q_{Trans} = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

ist für Edukt und aktivierten Komplex identisch, weil beide Spezies die gleiche Masse m haben und kürzt sich daher in der Formel für die Geschwindigkeitskonstante heraus. Die elektronische Zustandssumme Q_{El} entspricht praktisch der Entartung des tiefsten Zustandes, weil die elektronischen Niveaux sehr weit auseinander liegen. Z.B. für Tropolon beträgt die Differenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem 1. angeregten Zustand 27018 cm^{-1} . [27] Aufgrund dieses großen Unterschieds konvergiert die Summe

$$Q_{El} = \sum_{\alpha=1}^{\infty} d_{\alpha} \times \exp(-\beta \epsilon_{\alpha})$$

bis zu sehr hohen Temperaturen meist schon nach dem ersten Term. Wenn ϵ_1 dem gewählten Energienullpunkt (in diesem Fall $V(s)$) entspricht, so reduziert sich diese Summe praktisch auf den ersten Term, die Entartung d_1 des elektronischen Grundzustandes. Die Schwingungen werden unabhängig voneinander und ausschließlich als harmonische Oszillatoren betrachtet. Die Schwingungszustandssumme $Q_{Vib,N}$ einer einzigen Normalschwingung ergibt sich daher einfach aus einer Aufsummierung der Boltzmannfaktoren aller Niveaux, die um $\frac{1}{2}\hbar\nu$ auseinander liegen. Theoretisch sollte man nur bis zum niedrigsten Dissoziationslimit summieren. Da aber die hohen Energieniveaux praktisch keinen Beitrag mehr liefern, ist eine Aufsummierung für alle Zustände, die man durch einen analytischen Ausdruck ersetzt hat, gerechtfertigt:

$$Q_{Vib,N} = \frac{\exp(-\frac{1}{2}\hbar\omega_N\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega_N\beta)}$$

Dadurch daß man die Normalschwingungen unabhängig voneinander betrachtet, läßt sich die Zustandssumme aus dem Produkt aller einzelnen Schwingungen berechnen.

$$Q_{Vib} = \prod_{N=1}^{3N-7} Q_{Vib,N}$$

Im Gegensatz zum Usus in der statistischen Mechanik konvergieren die Schwingungszustandssummen bei tiefen Temperaturen gegen den Boltzmannfaktor der jeweiligen Nullpunktsenergie und nicht gegen eins, weil die Definition für $V=0$ nicht bei der Schwingungsgrundzustandsenergie gewählt wurde, sondern im Energieminimum der Parabel ($V_{MEP}(s)$).

Diese Zustandssummen können beliebig durch die verschiedensten Analoga ersetzt werden, die anharmonischen Schwingungen entsprechen. Die Rotationszustandssummen Q_{Rot} werden durch das klassische Limit angenähert, weil die Rotationsniveaux sehr nahe beieinander liegen. Der Fehler durch diese Vereinfachung beträgt weniger als 1%, wie für viele 3-atomige Spezies gezeigt wurde.[28] Aus dem Trägheitstensor wird dabei das Produkt der drei Hauptträgheitsmomente benötigt, das über dessen Determinante leicht erhältlich ist. [1] Symmetriezahlen σ werden aus den Zustandssummen gänzlich eliminiert und erst nachträglich für k miteinbezogen.

$$Q_{Rot}(T, s) = \sqrt{\left(\frac{2}{\hbar^2 \beta}\right)^3 \pi \times I_A(s) I_B(s) I_C(s)}$$

Die quantenmechanische Konstante k_q ergibt sich insgesamt als,

$$k_q = \kappa_{var} \times \kappa_{tun} \times k_{cq}$$

wobei die klassische Konstante k_c^\ddagger adäquat durch eine Konstante k_{cq} ersetzt ist, in der sämtliche “transversalen” Schwingungen gequantelt beschrieben sind. Die variationelle Korrektur κ_{var} liegt von exklusive Null bis inklusive Eins. Was in der bisherigen Herleitung noch fehlt, ist die Bestimmung des Korrekturfaktors κ_{tun} , der den Fehler korrigieren soll, der durch die Vernachlässigung der Tunneleffekte und der Kopplung von anderen Freiheitsgraden an die Reaktionskoordinate entsteht.

Bis dato wurde eine Art “Hybridgeschwindigkeitskonstante” k_{cq} ermittelt, die sich aus den fundamentalen Annahmen der Theorie des aktivierten Komplexes und dem zusätzlichen Quantisieren der Zustandssummen ergibt. Neben der konventionellen Theorie des aktivierten Komplexes wurde ein kanonischer, variationeller (CVT) Ansatz herangezogen. Im Zuge dieses Modells ergibt sich die thermische Reaktionsrate analog zum konventionellen Fall mit dem Unterschied, daß statt des Übergangszustands bei $s=0$, der generalisierte Übergangszustand bei $s=s_*$ in die Rechnung eingeht. Diese Korrektur erfolgt durch κ_{var} . Quanteneffekte auf die “longitudinale” Bewegung werden nun extra über einen Faktor κ_{tun} ermittelt, der im allgemeinen größer als eins ist.

4.2 Quanteneffekte auf die Reaktionskoordinate

4.2.1 Allgemein

Bei diesem Korrekturfaktor handelt es sich vereinfacht gesprochen um eine Tunnelkorrektur. Genauer gesagt ist $\kappa_{tun}^{CVT}(T)$ nötig, um die “klassische” Geschwindigkeitskonstante so zu korrigieren, daß “nicht-klassische” Tunnel und Reflexionsphänomene miteinbezogen sind. Klassisch werden im eindimensionalen Fall all jene Trajektorien mit einer Energie größer gleich der Barrierenhöhe zum Produkt umgewandelt, wohingegen jene mit einer kleineren Energie ausnahmslos im Eduktzustand bleiben. Der Transmissionskoeffizient κ berechnet nun die endlichen Wahrscheinlichkeiten, mit der eine Trajektorie mit einer Energie geringer

als die Barrierenhöhe den Potentialwall dennoch durchquert oder mit einer Energie größer als die Barrierenhöhe dennoch reflektiert wird. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf das Tunneln gelegt, weil aufgrund der thermischen Verteilung der Oszillatoren, die mit einer Boltzmannverteilung beschrieben wird, die tiefen Energieniveaus viel mehr besetzt sind. Aus diesem Grund liegt κ_{tun} praktisch immer über Eins. Anders ausgedrückt lässt sich dieser Koeffizient als Erniedrigung (falls $\kappa_{tun} > 1$) der scheinbaren Aktivierungsenergie beschreiben, die sich aus der klassischen linearen Abhängigkeit von $\ln k \leftrightarrow \frac{1}{T}$ nach Arrhenius aus der Steigung dieser Geraden ergibt.

$$\Delta E_a = -RT \times \ln \kappa_{tun}$$

Im mehrdimensionalen Fall hat das Teilchen die Möglichkeit, die Barriere auf Kosten eines längeren Weges zu umrunden. Quantenmechanisch wird auch diese Möglichkeit des Umgehens der Barriere über die Kopplung der verschiedenen Schwingungen in κ_{tun} miteinbezogen.

Die zentrale Größe in der Bestimmung von κ_{tun} ist die Grundzustandsquantenübergangswahrscheinlichkeit $P^Q(E)$. Die Ermittlung von $P^Q(E)$ kann auf verschiedene Arten erfolgen. Die Methode der Wahl hängt stark von der Krümmung der Hyperfläche am Übergangszustand ab, die man z.B. durch den "skew"-Winkel den die beiden Äste des "Pfad des steilsten Abstiegs" einschließen oder durch die Größe der "imaginären" Frequenz abschätzen kann. Der "skew"-Winkel wird durch die Tangenten an die Reaktionskoordinate s am Ort des Edukts bzw. Produkts gebildet. Ist dieser Winkel nahe bei 180° , so ist die Reaktionskoordinate tatsächlich von den Transversalschwingungen abgekoppelt und eine eindimensionale Behandlung des Tunnelproblems ist ausreichend. Je kleiner dieser Winkel wird, desto stärker wird diese Kopplung und desto größer wird die Notwendigkeit, auf mehrdimensionale Tunnelansätze umzusteigen. Bei diesen ein- oder mehrdimensionalen Methoden ersetzt man die exakte quantenmechanische Wahrscheinlichkeit $P^Q(E)$, die man durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung erhalten würde, durch die vereinheitlichte semiklassische Jeffrey-Wentzel-Kramer-Brillouin (JWKB) Näherung. [29]

4.2.2 Semiklassische-JWKB-Wellenfunktion

Die Beziehung zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik ist dabei am besten zu erkennen, wenn man die Schrödingergleichung als

$$\hbar^2 \frac{d^2\psi}{ds^2} + p^2(s)\psi = 0$$

anschreibt, wobei $p(s)$ der klassische Impuls

$$p(s) = \sqrt{2\mu(E - V(s))}$$

ist. Damit besteht eine direkte Beziehung zwischen Potentialverlauf und Impuls. Ist dieser Impuls unabhängig von s , so ergibt sich für die Wellenfunktion

$$\psi(s) = A \times \exp\left(\pm \frac{ips}{\hbar}\right)$$

Der Vorfaktor A entspricht dabei der Amplitude von ψ . Für den Fall, daß p sich langsam mit s verändert, setzt man eine Lösung an, in der man die Wirkung $p \times s$ (Einheit $J \times s$) gegen eine Potenzreihe $S(s)$ in \hbar (Einheit $J \times s$) ersetzt. $S(s)$ ist also auch eine Wirkung, wobei die Vorfaktoren $S_n(s)$ die Dimension $(J \times s)^{1-n}$ haben müssen.

$$S(s) = S_0(s) + \hbar \times S_1(s) + \hbar^2 \times S_2(s) + \hbar^3 \times S_3(s) + \dots$$

Eingesetzt in die Schrödingergleichung ergibt sich,

$$[S_0'^2 + p^2(s)] + \hbar[-2S_0'S_1' + iS_0''] + \hbar^2[-2S_0'S_2' - S_1'^2 + iS_1''] + \dots = 0$$

wobei sich alle $S_n(s)$ der Reihe nach bestimmen lassen, wenn man Schritt für Schritt immer mehr Potenzen von \hbar mitnimmt.

$$S_0(s) = \pm \int p(s) ds$$

$$S_1(s) = \frac{i}{2} \times \ln p(s)$$

⋮

Die semiklassische Näherung ist nun, daß man schon nach der 1.Potenz abbrechen kann, um Ergebnisse zu erhalten, die mit den exakten quantenmechanischen vergleichbar sind. Der klassische Fall (Limit $\hbar \rightarrow 0$) wird durch den ersten Term (0.Potenz) repräsentiert und die Quantenkorrektur kommt durch den zweiten Term (1.Potenz) der Potenzreihe zustande. Höhere Potenzen von \hbar tragen zwar auch zum Quanteneffekt bei, konvergieren aber auf Grund der geringen Größe von \hbar sehr schnell gegen Null. Mit der klassischen Kraft $F = -\frac{dV(s)}{ds}$ läßt sich die quantitative Bedingung erster Ordnung

$$\frac{m \times \hbar \times |F|}{p^3} \ll 1$$

für die Anwendbarkeit des semiklassischen Ansatzes angeben. Das bedeutet anders ausgedrückt, daß die Wellenlänge im Vergleich zur Barrierenbreite klein sein muß. Für sehr steile und hohe Barrieren ist der semiklassische Ansatz demzufolge nur schlecht einsetzbar. Damit der Impuls nicht zu stark mit s variiert, darf sich weiters das Potential nicht zu stark ändern. Äquivalent dazu ist, daß sich die Wellenlänge auf Strecken von der Größenordnung der Wellenlänge nicht stark verändern darf. Für viele chemische Probleme bei vergleichsweise schmalen Barrieren beträgt der Fehler durch die Vernachlässigung der weiteren Potenzen weniger als 10%. [30] Für eine kinetische Behandlung, deren Ziel die richtige Abschätzung von Größenordnungen ist, ist dies durchaus zufriedenstellend. Die hier

betrachteten Tunnelpfade zeichnen sich aber durch eine beträchtliche Breite und einen in sehr guter Näherung harmonischen Verlauf aus. Auch die überwundene Höhe liegt selten über 30 kcal/mol. Damit sollte die Genauigkeit der Methode für die hier betrachteten Fälle besser als für die vergleichsweise steilen Barrieren sein.

Die allgemeine Lösung für die semiklassische Wellenfunktion nach erster Ordnung lautet:

$$\psi(s) = \frac{A_1}{\sqrt{p(s)}} \times \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(s) ds\right) + \frac{A_2}{\sqrt{p(s)}} \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int p(s) ds\right)$$

Diese Näherung bricht an jedem klassischen Umkehrpunkt der Reaktionskoordinate s zusammen, da hier der Impuls Null wird bzw. die Wellenlänge sich zu stark ändert. Die Gültigkeitsbedingung für die semiklassische Wellenfunktion ist daher nicht mehr erfüllt. Man weicht aus, indem man die Integration über einen Weg ausführt, entlang dem die Bedingung immer erfüllt ist (das Ergebnis der Integration hängt ja nur vom Anfangs- und Endpunkt ab). Dieser Weg ist ein Halbkreis um den Umkehrpunkt $s <$ (gegeben über $E=V(s)$) in die komplexe Ebene von s hinein, der knapp vor dem Erreichen von $s <$ beginnt und knapp nach dem Überschreiten aufhört. Im klassisch verbotenen Bereich muß die Wellenfunktion abklingen, weshalb es keine Notwendigkeit gibt, den ersten Term weiterhin mitzunehmen. Ersetzt man den Exponentialterm gegen eine Kosinusfunktion, so ist die Wellenfunktion in diesem Bereich

$$\psi(s) = \frac{A}{\sqrt{p(s)}} \times \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{s <}^s p(s) ds + \frac{\pi}{4}\right)$$

Die Phasendifferenz ist durch die Umgehung entstanden, wie sich leicht zeigen läßt.[31]

Für den Fall einer harmonischen Barriere gibt es zwei Umkehrpunkte, $s <$ und $s >$. Die zwei Wellenfunktionen rechts vom rechten und links vom linken Umkehrpunkt liegen im selben, verbotenen Gebiet. Damit keine destruktive Interferenz dieser Wellen erfolgt, muß die (konstante) Summe der Argumente in den Kosinusfunktionen ein ganzzahliges Vielfaches von π sein. Daraus folgt direkt die Bohr-Sommerfeldsche Quantisierungsbedingung,

$$\oint p(s) ds = \left(n + \frac{1}{2}\right) \times h$$

wobei die Quantenzahl n eine natürliche ganze Zahl und $\frac{1}{2}$ der Maslov-Index für Schwingungen ist. n ist im semiklassischen Fall natürlich groß. Das Kreisintegral erstreckt sich über eine ganze Periode der klassischen Bewegung. Normiert man die Wellenfunktion nun so, daß die Stromdichte der einlaufenden Welle eins wird, ergibt sich im Endeffekt

$$\psi(s) = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \times \cos\left(\int_{s <}^{s >} p(s) ds + \frac{\pi}{4}\right)$$

Die Tunnelamplitude läßt sich also aus der Schwingungsdauer und der örtlichen Geschwindigkeit ableiten.[32] Das Kreisintegral kann schließlich als die Fläche aufgefaßt werden, die die geschlossene klassische Phasenbahn des Teilchens einschließt. Teilt man diese

Fläche in gleiche Segmente der Fläche h , so erhält man n Zellen, wobei n ja genau die Zahl der quantenmechanischen Zustände mit einer kleineren Energie als die der Phasenbahn ist. Jedem Zustand entspricht also eine Zelle mit der Fläche h . Die Zahl der Zustände n_1 im Volumenelement $\Delta p \times \Delta x$ ergibt sich also einfach aus

$$n_1 = \frac{\Delta p \times \Delta x}{2\pi\hbar}$$

Schreibt man nun für die zwei erlaubten und den verbotenen Bereich die entsprechend normierten Wellenfunktionen in einem Doppelminimumspotential an und vergleicht die jeweiligen Volumenelemente, so ergibt sich in Analogie zur klassischen Behandlung mit der S-Matrix [33] bei $E < V_a^G$ für die Übergangswahrscheinlichkeit: [34, 35, 30, 36, 37, 38]

$$P^Q(E) = \frac{1}{1 + \exp(2\theta)}$$

mit

$$\theta(E) = \frac{p(s)}{\hbar} = \hbar^{-1} \int_{s<}^{s>} \sqrt{2\mu(V(s) - E)} ds$$

Aus dem Integrand, der ja genau der imaginäre Impuls ist, ist ersichtlich, daß für den Durchdringungskoeffizient nur der klassisch verbotene Bereich relevant ist. Das ist einleuchtend, weil es ja keine Rolle spielt, wo die Teilchen in den Minima sind, sondern nur, ob die Tunnelamplitude $\exp(-\theta(E))$ groß genug ist um die Barriere durchzutunneln. Je größer dieses θ wird desto unwahrscheinlicher wird der entsprechende Tunnelübergang entlang einem gewählten Pfad. θ steuert also das Ausmaß, mit dem die Wahrscheinlichkeit durch die Präsenz der Barriere abfällt. Je nachdem welchem Pfad man folgt, gibt es die verschiedensten Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit. Es ist also ein Maß für die Höhe und Breite der Barriere, die man immer eindimensional darstellen kann (Länge entlang Pfad gegen Potential). Für sehr große θ reduziert sich diese Formel auf die bekannte Barrierenpenetration mit exponentiellem Abfall der Wellenfunktion in die verbotene Region. Die größte Wahrscheinlichkeit ergibt sich für $\theta = 0$ mit genau 50%. Physikalisch interpretiert hat die Welle in diesem Fall auf beiden Seiten die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Für Energien oberhalb der Barriere verwendet man die sogenannte parabolische Vereinheitlichung, $P^Q(V + \Delta E) = 1 - P^Q(V - \Delta E)$, die exakt nur für ein parabelförmiges Potential gültig ist. Die nichtklassische Reflexion wird also behandelt, indem man die Wahrscheinlichkeit der Reflexion bei einer Energie ΔE über der Barriere einfach mit der Wahrscheinlichkeit des Tunnelns bei einer Energie ΔE unterhalb der Barriere gleichsetzt.

Für bestimmte Potentialverläufe wie zwei eindimensionale Kästen, die über eine rechteckige Barriere miteinander verbunden sind, läßt sich die Reflexions- bzw. Transmissionswahrscheinlichkeit von einem Gebiet in das andere bei jeder Gesamtenergie sogar analytisch angeben. Diese exakten quantenmechanischen Ausdrücke sind sehr gut mit der semiklassischen Theorie im Einklang. [31, 39, 40] Theoretisch könnte man θ also auch vollständig quantenmechanisch ermitteln. Die Präzision der semiklassischen Methode rechtfertigt den unverhältnismäßig größeren Aufwand aber nicht.

Die einzige Frage, die noch offen bleibt ist die, welche eindimensionalen Pfade man wählt, um auf die effektive Tunnelkorrektur zu kommen.

4.2.3 Wigner-Tunnelkorrektur

Die einfachste Methode, einen Korrekturfaktor κ zu ermitteln stammt von Wigner[41] und ist nichts anderes als eine nach der 2. Potenz der Planckschen Konstante abgebrochene Reihe, die konvergieren oder divergieren kann. Die Herleitung benötigt keine semiklassische Wellenfunktion und beruht auf der Durchlässigkeit einer Potentialschwelle gegenüber einem Atomstrom mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung. Aus der Formel

$$\kappa^{Wigner} = 1 + \frac{1}{24} |\hbar\omega^\ddagger\beta|^2$$

ist ersichtlich, daß die Wigner-Korrektur im wesentlichen nur von der "imaginären" Frequenz ω^\ddagger , also von der Krümmung am Übergangszustand, abhängt. In einer Arrhenius-Auftragung bedeutet die Korrektur in der Praxis bei tiefen Temperaturen nur eine annähernde Parallelverschiebung des Ergebnisses der konventionellen Theorie des aktivierten Komplexes zu etwas höheren Zahlenwerten. Bei sehr hohen Temperaturen wird die Korrektur hingegen sehr klein. Diese Annahme ist nur dann gerechtfertigt, wenn das Tunnelereignis relativ knapp unter der Barriere stattfindet, das Potential gut durch eine invertierte Parabel repräsentiert wird und die Streuung durch die Parabel gut durch den Abbruch der Reihe dargestellt wird. Im wesentlichen ist die Wigner-Korrektur nur bei sehr hohen Temperaturen vernünftig, dort aber schon vernachlässigbar.

4.2.4 Eindimensionale Tunnelkorrektur

Da Tunneln aber insbesondere bei tiefen Temperaturen zur Reaktion beiträgt, sind andere Ansätze zu wählen. Bei solchen Temperaturen ist die Annahme, daß sich das System vorwiegend im Schwingungsgrundzustand aufhält gerechtfertigt. Eindimensionales Tunneln impliziert immer noch die Annahme, daß die Reaktionskoordinate von den restlichen Freiheitsgraden praktisch abgekoppelt ist. Man ermittelt κ als thermisches (boltzmann-gewichtet über alle Energien) Verhältnis der quantisierten ($P^Q(E)$) und klassischen ($P^K(E)$) Grundzustandsübergangswahrscheinlichkeiten.

$$\kappa(T) = \frac{\int_0^\infty P^Q(E) \exp(-\beta E) dE}{\int_0^\infty P^K(E) \exp(-\beta E) dE}$$

Die klassische Übergangswahrscheinlichkeit kann einfach durch die Heaviside-Stufenfunktion beschrieben werden. Bei niedrigeren Energien als die Barrierenhöhe ist $P^K(E) = 0$, bei höheren ist $P^K(E) = 1$. Für eine eindimensionale Reaktion, läßt sich $P^Q(E)$ mit der MEPSAG (ZCT) Methode bestimmen. Beide Kürzel stammen aus dem Englischen und besagen, daß der Tunnelpfad eindimensional ("Zero Curvature Tunneling") und entlang dem "Pfad des steilsten Abstiegs"(MEP) zu finden ist, wobei die Wellenfunktion semiklassisch (S) angenähert wird und alle Transversalschwingungen adiabatisch im Grundzustand bleiben (AG). Man nimmt dabei implizit an, daß das Tunneln durch die selben Punkte im Konfigurationsraum geht wie der "Pfad des steilsten Abstiegs" selbst. Die semiklassische Übergangswahrscheinlichkeit für Tunnelprozesse unterhalb der Barriere ergibt sich somit als

$$P^{MEPSAG}(E) = \left[1 + \exp \left(\frac{2}{\hbar} \times \int_{s<}^{s>} \sqrt{2\mu(V_a^G(s) - E)} ds \right) \right]^{-1}$$

$V(s)$ wird schlicht durch das adiabatische Grundzustands-Potential $V_a^G(s)$ ersetzt, das sich aus der Summe der Grundzustandsenergien aller Schwingungen ϵ_{int}^0 und dem Potential entlang dem ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ V_{MEP} ergibt.

$$V_a^G(s) = V_{MEP}(s) + \sum_{i=1}^{n_{vib}-1} \epsilon_{int,i}^0(s)$$

Für die reduzierte Masse μ verwendet man den Wert, der sich für die Schwingung entlang dem ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ ergibt. Die zugrunde liegende Adiabazitätsnäherung bedeutet, daß die Bewegung in allen anderen Freiheitsgraden schnell im Vergleich zur Bewegung entlang der Reaktionskoordinate sein muß. Das Problem hat sich darauf reduziert, wie man die Bewegung eines einzelnen Punktes der Masse μ auf dem Potential V_a^G beschreibt. Diese Tunnelamplitude kommt aber nur durch die Bewegung entlang einem einzigen Pfad (intrinsische Reaktionskoordinate) zustande und beinhaltet die Beiträge durch die anderen Schwingungen nur ungenügend. Diese Schwingungen gehen nur über das Potential V_a^G , aber nicht über eine Steuerung des Reaktionspfades ein.

4.2.5 Mehrdimensionale Tunnelkorrekturen

In Wirklichkeit aber zeigen die meisten Systeme eine relevante Kopplung zwischen der Reaktionskoordinate und anderen Freiheitsgraden. Eine Art der Kopplung kommt durch die Krümmung der Hyperfläche zustande. Die Annahme, daß der Tunnelpfad dem ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ folgt, ist also bei Systemen mit gekrümmter Hyperfläche nicht gerechtfertigt. Das System sucht sich einen kürzeren Pfad und nimmt dafür in Kauf, daß größere Potentialdifferenzen überwunden werden müssen.

Kleine Krümmung der Reaktionskoordinate

In der CD-SCSAG (SCT) Annäherung nimmt man an, daß dieser Pfad auf der konkaven Seite des ‐Pfades des steilsten Abstiegs‐ entlang der klassischen Umkehrpunkte der an die Reaktionskoordinate gekoppelten Schwingung liegt. Die Abkürzung CD-SCSAG stammt wiederum aus dem Englischen und deutet an, daß der Tunnelpfad durch die (leichte) Krümmung (‐Small Curvature‐) auf der konkaven Seite des ‐Pfad des steilsten Abstiegs‐ liegt (‐Centrifugal Dominant‐). Marcus und Coltrin[42] haben mit zahlreichen numerischen Experimenten gezeigt, daß es sich dabei um den optimalen Tunnelpfad mit der maximalen Wirkung handelt. Sie interpretieren die negativen Impulse im klassisch verbotenen Gebiet als eine Triebfeder für eine negative ‐Zentrifugalkraft‐, die das System auf einen kürzeren Pfad treibt (‐Anti-Boheffekt‐). Da dieser Pfad maximale Wirkung hat, ist die Tunnelkorrektur für SCT immer größer als für ZCT. Um die Kopplung mit mehreren Schwingungen zu

erreichen, wird einfach über einen metrischen Faktor, der sich aus der lokalen Krümmung aller Schwingungsparabeln ergibt, eine neue effektive Masse $\mu_{eff}^{SC}(s)$ errechnet und das selbe Potential wie bei der ZCT Methode verwendet. Der kürzere Pfad braucht also nicht explizit bestimmt zu werden.

Große Krümmung der Reaktionskoordinate

Auch diese Sichtweise trifft nicht auf alle chemischen Systeme zu. Insbesondere wenn ein leichtes Atom zwischen zwei schweren bewegt wird, weicht das Verhalten deutlich von der CD-SCSAG Annäherung ab. Der “skew”-Winkel ist für ein solches System sehr klein und das System kann schon weit unterhalb der Barriere den Weg abkürzen. Nimmt man als triviales System die Reaktion $FH + F \rightarrow F + HF$, so ergibt sich dieser Winkel aus

$$\cos\beta = \sqrt{\frac{m_F m_F}{(m_F + m_H)(m_F + m_H)}}$$

mit 25.5 Grad schon sehr weit von der eindimensionalen Reaktion, $\beta = 180.0$ Grad, entfernt. Durch die Krümmung der Hyperfläche verändert sich die mit der Reaktionskoordinate verbundene Normalschwingung an verschiedenen s . Für das betrachtete Beispiel entspricht in den Minimumstälern die symmetrische FF-Schwingung der Reaktionskoordinate, wohingegen am Sattel die HF-Streckschwingung zur Reaktionskoordinate wird.

Der wahrscheinlichste Tunnelpfad liegt weit vom “Pfad des steilsten Abstiegs” entfernt in einer Region, die man Reaktionsschwelle nennt. Genaugenommen ist diese als jene Region definiert, die von der geradlinigen Verbindung der beiden Minima und der Verbindung der Minima über den Übergangszustand eingeschlossen wird. In der Projektion in Abbildung 7.1 entspricht dies genau der von der strichlierten Linie eingeschlossenen Fläche. Für die Entscheidung, ob ein Pfad in der SCT- oder LCT-Region der Reaktionsschwelle liegt, empfiehlt es sich “natürliche Kollisionskoordinaten” (curvilineare) [43, 44, 45] zu verwenden. Die LCG3[37] (LCT) Annäherung berechnet die Tunnelwahrscheinlichkeiten entlang geradliniger Strecken in massenskalierten Koordinaten im klassisch verbotenen Gebiet, die durch Punkte gleicher kinetischer Energie auf beiden Seiten des Reaktionssystems begrenzt werden. Die Abkürzung deutet an, daß diese Näherung für stark gekrümmte Hyperflächen (“Large Curvature”) zutrifft und das Tunneln weiterhin aus dem Grundzustand (G) erfolgt. Der Weg zum Startpunkt des Tunnelereignisses ($E=V(s)$) wird durch die niedrige Frequenz beschrieben, die die schweren Atome gegeneinander schwingen läßt. Der geradlinige Tunnelweg selbst beinhaltet praktisch nur den Transfer von leichten Atomen und ist in massenskalierten Koordinaten daher ausgesprochen kurz. Für stark gekrümmte Hyperflächen wird also ein solches “plötzliches” (Franck-Condon) Tunneln zum Hauptmechanismus. Mit einer quasiklassischen Verteilungsfunktion wird schließlich über alle möglichen Pfade gemittelt. Es läßt sich direkt angeben, welcher Pfad mit welcher Wahrscheinlichkeit gewählt wird. Im wesentlichen werden jene Pfade bevorzugt gewählt, die den besten Kompromiß zwischen kürzestem Pfad bei möglichst geringer Potentialdifferenz darstellen. Mit dieser Methode läßt sich κ zwar nur viel aufwendiger ermitteln als bei den beiden vorhergehenden (weil sehr viele Pfade zu berücksichtigen sind), aber gerade für den Protonentransfer

zwischen schweren Atomen liefert sie wegen der starken Krümmung der Reaktionskoordinate bessere Ergebnisse als beispielsweise die CD-SCSAG Näherung. Im Bereich zwischen dem “Pfad des steilsten Abstiegs” und den klassischen Wendepunkten wird weiterhin $V_a^G(s)$ für $V(s)$ verwendet. Abseits davon muß man aber auf den Wert des Potentials in der Reaktionsschwelle $V(\mathbf{x})$ zurückgreifen, den man nicht aus der harmonischen Näherung um die intrinsische Reaktionskoordinate kennt, sondern erst über quantenchemische Methoden ermitteln muß. Insgesamt werden dies sehr viele Werte, die in der Reaktionsschwelle berechnet werden müssen, wenn man bedenkt, daß theoretisch für jede Energie so ein Tunnelpfad berechnet werden müßte.

Optimierte multidimensionelle Verfahren

Insgesamt ergibt sich also das Bild so, daß bei nur schwach gekrümmten Hyperflächen die “adiabatische Näherung” (immer im gleichen Quantenzustand verweilend) besser zutrifft, wohingegen für stark gekrümmte Hyperflächen die “plötzliche Näherung” bessere Ergebnisse liefert. Ein direktes Tunneln impliziert, daß im Verlauf der Reaktion die verschiedensten Quantenzustände durchquert werden. Manche Autoren bevorzugen für κ das Maximum aus der SCT und LCT-Näherung. Die Begründung für dieses “optimierte multidimensionelle Tunnelverfahren” ist, daß so für jede Temperatur der Haupttunnelmechanismus in Betracht gezogen wird. Besonders für durchschnittliche Krümmungen liefert dieser Ansatz über die gesamte Temperaturskala gesehen bessere Ergebnisse als die beiden Methoden für sich alleine, aus denen er sich ergibt.

Dieser Aspekt wird in der LAG Annäherung besser implementiert. Aus dem Satz aller erlaubten Pfade wird derjenige selektiert, für den der Aufwand der kleinste ist (“Least Action”). Diese LAG Annäherung lehnt sich stark an die LCG3 an, ersetzt aber die einzelnen geradlinigen Pfade über einen Parameter α durch eine Vielzahl von gekrümmten Pfaden, die vom “Pfad des steilsten Abstiegs” ($\alpha = 0$) bis zum LCG3 ($\alpha = 1$) Pfad reichen. So wird für jedes Paar von Tunnelendpunkten eine Reihe von Pfaden und zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelt. Damit stellt sie die bei weitem teuerste Methode zur Ermittlung von Übergangswahrscheinlichkeiten dar und ist aufgrund dieser Tatsache noch nicht in den Programmen implementiert. Als einzige all dieser Methoden liegt den LCG3 und LAG-Verfahren nicht die Adiabaticitätsnäherung während des gesamten Tunnelprozesses zugrunde. Damit können auch Reaktionen mit hoher Barriere oder stark exotherme beschrieben werden. Tunneln in höhere angeregte Zustände wird durch separate Rechnungen für jeden einzelnen Schwingungszustand miteinbezogen. Schlußendlich wird dann über alle zugänglichen Zustände aufsummiert. Auf der Seite der höheren Energie (Edukte bei exothermen Reaktionen) wird aber weiterhin das Grundzustandspotential verwendet. Es ist also nur ein Tunneln in höhere angeregte Zustände, aber kein Tunneln aus höheren möglich.

Für alle Tunnelmethoden ist der zeitaufwendigste Schritt die Ermittlung von θ entlang dem Tunnelpfad. Die Integrale in den Ausdrücken für θ werden über wiederholte Anwendung der Gauss-Kronrodquadratur[46] berechnet. Typischerweise verwendet man zwei Subintervalle mit 61 bis 81 Quadraturpunkten.

Durch Anwendung der Theorie des aktivierten Komplexes mit multidimensionalen Tunnelkorrekturen ist es in vielen Fällen möglich, über die gesamte Temperaturskala (solange keine anderen Reaktionen wie Zersetzungsprozesse eintreten) experimentelle Ergebnisse für Geschwindigkeitskonstanten sehr gut vorherzusagen.

Kapitel 5

Potentialhyperfläche

Eine chemische Reaktion benötigt mindestens drei Atome, damit Bindungen gebrochen und neue geformt werden können. Durch die Auftragung von den Freiheitsgraden des Systems gegen das Potential V spannt man eine Hyperfläche auf, deren Dimensionalität mit einer steigenden Atomzahl N gemäß $3N$ ansteigt. Die Dimensionalität des Ortsraumes ist in Wirklichkeit aber nur $3N - 6$ und nicht $3N$, weil die drei möglichen Translationen und Rotationen das Molekül und somit auch das Potential nicht verändern. Im wesentlichen ist eine Potentialhyperfläche also eine Auftragung des Born-Oppenheimer Potentials gegen die Koordinaten entlang der einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade. Wählt man das Koordinatensystem so, daß alle Schwingungen unabhängig voneinander sind, so kann man die hochdimensionale Auftragung gegen $3N - 6$ eindimensionale Plots ersetzen. Im Zuge einer Dynamikberechnung ist man auf sehr viele Punkte auf dieser Hyperfläche angewiesen. Es ist also praktisch unmöglich, in einem vernünftigen Zeitrahmen *ab-initio* Dynamik unter Berücksichtigung der Korrelationsenergie der Elektronen mit großen Basissätzen (z.B. 300 Basisfunktionen) zu betreiben, die diffuse und Polarisationsfunktionen enthalten. Man weicht daher auf billigere Methoden aus, die zeitsparende Näherungen enthalten. Zu dieser Kategorie zählen z.B. die semiempirischen Ansätze.

5.1 Semiempirische Methoden

5.1.1 Hartree-Fock Gleichungen

Das Ziel von Berechnungen für die elektronische Struktur ist die Lösung der Schrödingergleichung für stationäre Zustände.

$$H\Psi = E\Psi$$

H ist dabei der nicht-relativistische, zeitunabhängige Hamilton-Operator für fixierte Kernkoordinaten.

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Es wurden dabei atomare Einheiten (au) benutzt, d.h. \hbar , die Elementarladung e und die Masse eines Elektrons m_e werden 1 gesetzt. A bzw. B bezeichnen Kerne und i bzw. j bezeichnen Elektronen. Der Laplace Operator ∇^2 ist ein Kürzel für $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$, wobei x, y und z die drei Raumrichtungen bezeichnen. Z_A ist die Kernladung und R bzw. r bezeichnen Abstände zwischen zwei Teilchen. Die Mehrelektronenwellenfunktion Ψ wird in der Orbitalnäherung als Produkt von Einelektronenfunktionen ϕ_i angeschrieben. Dadurch vernachlässigt man die Korrelationsenergie der Elektronen. Diese Einelektronenwellen werden auch als Molekülorbitale bezeichnet.

$$\Psi_i(1, 2, \dots, i, \dots, n) = O(S) \times A \times [\phi_1(1)\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_i(i)\dots\phi_n(n)]$$

A ist der Asymmetrieoperator, der gewährleistet, daß die Gesamtwellenfunktion beim Vertauschen zweier Elektronen das Vorzeichen wechselt und damit dem Pauli-Ausschlußprinzip gehorcht. Der Spin-Projektions-Operator $O(S)$ stellt sicher, daß die Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Spin-Quadrat Operators S^2 bleibt. Für den Fall, daß alle Elektronen spingepaart sind, ist dieser Operator genau die Einheitsmatrix 1. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich closed-shell RHF ("Restricted Hartree-Fock") Berechnungen durchgeführt, für die in jedem Orbital zwei Elektronen verschiedenen Spins sitzen. Jedes Molekülorbital wird als Linearkombination von Atomorbitalen χ_u beschrieben (LCAO):

$$\phi_i = \sum_u \chi_u C_{ui}$$

Über die Variation der Koeffizienten C_{ui} versucht man die beste Lösung der Schrödingergleichung mit der geringsten Energie zu finden und erhält so eine Eigenwertgleichung, die die Molekülorbitale ϕ_i und deren Einelektronenenergien ϵ_i enthält.

$$f\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

f ist dabei ein effektiver Fock-Operator, dessen Matrixelemente über

$$F_{uv} = \langle \chi_u | f | \chi_v \rangle = \langle \chi_u | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_v \rangle - \sum_B Z_B \langle \chi_u | \frac{1}{R_B} | \chi_v \rangle + \sum_{s,t} P_{st} [\langle \chi_u \chi_s | \chi_v \chi_t \rangle - \frac{\langle \chi_u \chi_s | \chi_t \chi_v \rangle}{2}]$$

definiert sind, wobei die ersten beiden Terme die Einelektronenmatrixelemente darstellen. Der letzte Term enthält die Differenz aus Zweielektronenintegralen und die Fock-Dirac Dichtematrix 1.Ordnung

$$P_{st} = \sum_a C_{sa} C_{ta} n_a$$

wobei n_a die Diagonalmatrix der Besetzungszahlen darstellt, die für einen closed-shell Fall ausschließlich die Werte 0 und 2 enthält. Die Fock-Matrix besteht also aus einem Core-Hamilton Operator H^c (Einelektronenterme) und einem Elektronen-Wechselwirkungsoperator (Zweielektronenelemente), der die Coulomb- und Austauschintegrale beinhaltet.

Über all diese Gleichungen kann man die Schrödinger-Gleichung in der Hartree-Fock Form anschreiben, die unter dem Namen Roothan-Gleichung bekannt ist.

$$FC = SCE$$

S ist die Matrix der Überlappungsintegrale eines Elektrons im Feld zweier Atomkerne. Durch eine Löwdin-Basistransformation der Koeffizientenmatrix C , $V = S^{\frac{1}{2}}C$, läßt sich diese Gleichung in der Form

$$F'V = VE$$

anschreiben. Diese Gleichungen lassen sich in ein paar Schritten z.B. iterativ lösen. Zuerst berechnet man die Integrale für F und bildet aus den Atomorbitalen dann die Überlappungsmatrix S . Dann bildet man die diagonalisierte Matrix $S^{-\frac{1}{2}}$, um F nach F' zu transformieren. Durch Diagonalisieren von F' erhält man die Energieeigenwerte der einzelnen Molekülorbitale und durch Rücktransformation von V nach C die zugehörigen Koeffizienten, aus denen sich eine neue Dichtematrix P bestimmen läßt. Aus der neuen Dichtematrix kann man eine verbesserte Fock-Matrix F bestimmen und die beschriebenen Schritte solange wiederholen, bis sich die Dichtematrix P nur mehr unwesentlich verändert.

5.1.2 NDDO-Näherung

Um die Zeit zu verkürzen, die eine solche exakte *ab-initio* Lösung der Hartree-Fock Gleichungen benötigt, wurden die semiempirischen Methoden entwickelt, die gewisse Vereinfachungen und Näherungen einführen. Historisch gesehen haben sich aus den CNDO, CNDO/2 und INDO-Methoden die NDDO Methoden entwickelt, die heute die gebräuchlichste Form darstellen, weil sie für die meisten Systeme im Vergleich zu den *ab-initio* Methoden und dem Experiment die beste Übereinstimmung zeigen. Zum Teil sind die semiempirischen Berechnungen sogar *ab-initio* Rechnungen mit kleinen Basissätzen überlegen. Die früheren dieser Methoden sind bekannt dafür, daß sie z.B. im Hydrazin oder Wasserstoffperoxid die Abstoßung zwischen freien Elektronenpaaren nicht wiedergeben können oder die Frequenzen falsch vorhersagen. Im Gegensatz zu *ab-initio* Methoden verwenden die semiempirischen Modelle empirisch bestimmte Parameter, die auf eine Anzahl von experimentell gemessenen Größen oder die Ergebnisse von qualitativ hochstehenden *ab-initio* Rechnungen abgestimmt sind. Die vernachlässigte Korrelationsenergie wird durch diese Strategie implizit mitberücksichtigt. Die Genauigkeit der semiempirischen Methodik für eine bestimmte Verbindung ist daher stark davon abhängig, ob im Zuge der Zuordnung der empirischen Parameter das gerade betrachtete System (oder zumindest ein chemisch ähnliches) verwendet wurde. In keinem der Molekülsätze von semiempirischen Methoden konnte ein mehrfach wasserstoffverbrücktes Oligomer gefunden werden. Auch Übergangszustände konnten in diesem Satz nicht gefunden werden, was zur Folge hat, daß über das PM3-Modell die Barrierenhöhen für Reaktionen nur schlecht abgeschätzt werden können. Weiters wurden die Parameter nur auf die Genauigkeit in Bildungsenergien, geometrischen Kenngrößen, Ionisationspotentialen sowie Dipolmomenten abgestimmt.[47] Frequenzen bzw. Nullpunktsenergien fehlen hingegen völlig.

Nicht zuletzt ist für die Genauigkeit natürlich die Art der Näherungen von entscheidender Bedeutung. Im Zuge der NDDO-("Neglect of Diatomic Differential Overlap") Näherung wird auf das Pariser-Parr-Pople Schema (PPP) verzichtet, das von der häufigen Fehlerkompensation der "Neglect of Overlap" ($S = 1$) und "Zero Differential Overlap" (Vernachlässigung aller Vierzentrenintegrale) Näherung profitiert, aber gewisse physikalische Sachverhalte (wie die Unterscheidung zwischen parallelem und antiparallelem Spin) nicht mehr beschreiben kann. Statt diesem Schema werden alle Wechselwirkungen der Hartree-Fock Gleichungen mit Ausnahme der Überlappungsintegrale von Elektronen auf verschiedenen Atomen berücksichtigt.

Diese Näherung bildet die Basis für die MNDO ("Modified Neglect of Diatomic Overlap")[48, 49], AM1 ("Austin Model 1")[50] und PM3("Parametric Method, number 3")[51, 47] Hamilton-Operatoren. Durch diese Näherung schaut die Fock-Matrix leicht verändert aus. Im Vergleich zum Hamilton-Operator der Hartree-Fock Gleichungen kann man durch das Einführen empirischer Parameter nicht nur eine elektronische Gesamtenergie ermitteln, sondern sogar eine Bildungsenthalpie ΔH_f . Diese setzt sich aus vier Termen zusammen.

$$\Delta H_f = E_{ij} + E_{AB} - \sum_A E_i^A + \sum_A \Delta H_f^A$$

E_{ij} ist die gesamte elektronische Energie, E_{AB} ist die Kern-Kern Abstoßung, E_i^A entspricht der Bildungsenergie des Atoms aus dem Ion und ΔH_f^A ist die experimentelle Bildungsenergie von Atom A.

E_i^A hängt u.a. von den Einelektronenergien der Atomorbitale des Ions ab, die man erhält, wenn man alle Valenzelektronen wegnimmt. Diese Einelektronenenergien U_{ss} und U_{pp} wurden empirisch bestimmt. Weiters hängt es von den Zweielektronen-Einzentrum Integralen ab, die durch die Parameter G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p2} und H_{sp} repräsentiert werden. G_{pp} und G_{p2} unterscheiden sich durch verschiedene Winkelfunktionen am 2. Elektron.

$$G_{ss} = \langle \chi_s \chi_s | \chi_s \chi_s \rangle$$

$$H_{sp} = \langle \chi_s \chi_p | \chi_s \chi_p \rangle$$

Schließlich geht noch als letzter Term für E_i^A die Besetzung P_{ii} des Atomorbitals i im Grundzustand ein.

E_{AB} besteht aus zwei Termen.

$$E_{AB} = Z_A Z_B \langle \chi_{s_A} \chi_{s_A} | \chi_{s_B} \chi_{s_B} \rangle \times [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \sum_{i=1}^4 [a_i(A) \exp(-b_i(A)(R_{AB} - c_i(A))^2) + a_i(A) \exp(-b_i(A)(R_{AB} - c_i(A))^2)]$$

Im ersten dieser beiden Terme wird der Parameter α gebraucht, um den interatomaren Abstand R_{AB} zu skalieren, der in Exponentialtermen vorkommt. Der zweite stellt einen Korrekturterm für die zu hohe Abstoßung bei großen Kernabständen dar, der nichts anderes ist als eine radiale Gaussfunktion. Der für die Kern-Kern Abstoßung verantwortliche

zweite Term ist abhängig vom Elektron-Elektron Abstößungsintegral. Dieser Term ist in der Literatur am meisten diskutiert und ist auch für den theoretischen Unterschied der drei wichtigsten NDDO-Methoden verantwortlich. Für das MNDO-Modell wird dieser Term erst gar nicht verwendet. Da das Fehlverhalten von MNDO für die Beschreibung von Wasserstoffbrücken hinlänglich bekannt war[48, 49], wurde bei den Nachfolgemodellen dieser zweite Term eingeführt, um weitreichende Abstößungen besser beschreiben zu können. Für AM1 gelten also alle beide Terme. Für PM3 wird im 2. Term nur von $i=1$ bis $i=2$ aufsummiert (6 Parameter: $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$). Mit nur zwei sphärische Gaussfunktionen werden die zu groß beschriebene Abstößungen bei van-der-Waals Abständen laut Stewart am besten korrigiert. Ansonsten besteht der Unterschied nur in der Parameterisierung, die auf verschiedenen großen Molekülsätzen aufbaut. PM3 hat dabei mit 763 Referenzmolekülen[47] den weitaus größten anzubieten.

Die Fock-Matrix für die elektronische Energie E_{ij} besteht weiterhin nur aus Ein- und Zweielektronentermen. Deren Diagonalelemente sind über

$$F_{ss} = U_{ss} + \sum_B V_{ssB} + \sum_p P_{pp} [\langle \chi_s \chi_s | \chi_p \chi_p \rangle - \langle \chi_s \chi_p | \chi_s \chi_p \rangle] + \sum_B \sum_i \sum_j^B P_{ij} \langle \chi_s \chi_s | \chi_i \chi_j \rangle$$

gegeben. U_{ss} läßt sich physikalisch mit einer Ionisierungsenergie oder Elektronenaffinität in Beziehung setzen. Die Außerdiagonalelemente der Fock-Matrix,

$$F_{sp} = S_{sp} \times \frac{1}{2} (\beta_s + \beta_p) - \sum_{ij} P_{ij} \langle \chi_s \chi_i | \chi_p \chi_j \rangle$$

die Orbitale auf verschiedenen Atomen verbinden, beinhalten das Überlappen von Slater-Atomorbitalen S_{sp} und die beiden Resonanzparameter (β_s, β_p) . Dies entstammt der Mullikan-Wolfsberg-Helmholtz Näherung für den Core-Hamilton-Operator. Physikalisch interpretiert besagt diese, daß die Erniedrigung der Energie eines Elektrons im Feld zweier Kerne proportional zu deren Überlappung ist. Der Proportionalitätsfaktor entspricht einfach dem arithmetischen Mittel der Resonanzparameter der beiden Atomorbitale. Diese können durch einen Exponenten ζ_s oder ζ_p verändert werden.

$$\phi_s = N \times r^{n-1} \times \exp(-\zeta_s r) \times Y_l^m(\alpha, \beta)$$

In diesem Ausdruck sind die Haupt-, Neben- und Magnetquantenzahlen n, l und m sowie die bekannten "spherical harmonics" als Basis für die Orbitale enthalten. Diese Slaterexponenten gehen noch dazu auf eine komplexe Weise in die Zweizentrum-Zweielektronen Integrale ein, die für die Fock-Diagonale benötigt werden. Integrale der Art $\langle \chi_s \chi_i | \chi_p \chi_j \rangle$ sind komplizierte Funktionen der Slater-Orbitalexponenten und dieser Zweielektronen-Einzentrum Integrale. Schon der einfachste dieser Terme, die Abstößung zweier Elektronen in verschiedenen s-Orbitalen, zeigt, wie sehr sämtliche Terme voneinander abhängig sind.

$$\langle \chi_s \chi_{s'} | \chi_s \chi_{s'} \rangle \propto \sqrt{\frac{1}{R} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{G_{ssB}} + \frac{1}{G_{ssA}} \right)^2}$$

Alle anderen Zweielektronen-Zweizentrum Integrale beinhalten noch zusätzlich die Slater-Orbitalexponenten.

Mit Ausnahme des Wasserstoffs, dem 7 p-Orbital Parameter fehlen, wird jedes Atom der ersten und zweiten Periode also durch insgesamt 18 Parameter beschrieben, die sehr stark voneinander abhängen.

In früheren semiempirischen Methoden wurden G_{ss} oder etwa H_{sp} aus Atomspektren bestimmt. Für die NDDO-Methoden wurde eine umfassende, damals millionenteure Optimierung aller Parameter auf sämtliche zur Verfügung stehenden Bildungsenthalpien, Ionisationspotentiale, Dipolmomente und Geometrien von Verbindungen durchgeführt. Die Referenzwerte stammen dabei aus hochwertigen *ab-initio* Berechnungen oder aus Experimenten, wobei der Meßwert als fehlerfrei betrachtet wird. Durch diese Parameterisierungsstrategie ist es möglich, Elektronenkorrelationseffekte ohne Störungstheorie oder ähnlich aufwendige Verfahren miteinzubeziehen.

In der Menge der PM3-Referenzmoleküle kommen insgesamt 763 Moleküle vor, davon 465, 255 bzw. 148, die H, O bzw. F enthalten. [47]

Die Standardparametersätze von PM3 für Wasserstoff, Sauerstoff und Fluor befinden sich in Tabelle 5.1.

5.2 Interpolierte Hyperflächen

Da an den stationären Punkten des Systems höherwertige Information vorhanden war[9, 10], lag es nahe, diese auch in die Berechnungen einfließen zu lassen. Für die meisten der betrachteten Verbindungen lagen bereits MP2/6-311++G(3df,3pd)-Geometrien, Frequenzen und Bildungsenergien sowohl für die Gleichgewichts- als auch die Übergangszustandsstrukturen vor. Um aus diesen Daten gemeinsam mit denjenigen aus einer spezifisch parametrisierten PM3 (PM3-SRP) Methodik eine "physikalisch sinnvolle" Hyperfläche zu erzeugen, die dann MP2/6-311++G(3df,3pd)//PM3-SRP genannt wird, ist eine durchdachte Interpolationsprozedur [52, 53, 54] notwendig. Dabei ist darauf zu achten, daß keine Artefakte wie Unstetigkeiten oder Singularitäten im Potential, im Gradienten, in den Frequenzen und in den höheren Ableitungen künstlich erzeugt werden. Basierend auf dem Abstand zu den Extrema und dem Logarithmus zwischen einer direkten Interpolation der höherwertigen Daten und der Beschreibung durch den qualitativ schlechteren Hamilton-Operator an den stationären Punkten wird langsam zwischen den beiden Datensätzen hin- und hergeschaltet. [55] Als Funktionsvorschrift zur direkten Interpolation von den Potentialen $V_{MEP}(s)$ und $V(\mathbf{x})$ (wobei \mathbf{x} in der Reaktionsschwelle liegt), den Schwingungsfrequenzen $\omega_m(s)$, dem Trägheitsmoment $I(s)$ und der effektiven reduzierten Masse $\mu_{eff}^{SC}(s)$ dienen verschiedenste funktionale Vorschriften. Die Wahl der Vorschrift hängt bei unimolekularen Reaktionen davon ab, ob die Abweichung für die betrachtete Größe zwischen teurem und billigem Niveau am Übergangszustand im Vergleich zu den Minima am größten, zweitgrößten oder am kleinsten ist. U.a. werden cut-off Gaussian Funktionen, cut-off hyperbolische Tangenten und Eckart-Funktionen verwendet. Die Einheitsvektoren der Normalschwingungen und des normalisierten negativen Gradienten werden nicht korrigiert und sollten daher durch

| Parameter | F | O | H |
|-----------|-------------|------------|------------|
| U_{ss} | -110.435303 | -86.993002 | -13.073321 |
| U_{pp} | -105.685047 | -71.87958 | - |
| ζ_s | 4.708555 | 3.796544 | 0.967807 |
| ζ_p | 2.491178 | 2.389402 | - |
| G_{ss} | 10.496667 | 15.75576 | 14.794208 |
| G_{sp} | 16.073689 | 10.62116 | - |
| G_{pp} | 14.817256 | 13.654016 | - |
| G_{p2} | 14.418393 | 12.406095 | - |
| H_{sp} | 0.727763 | 0.593883 | - |
| α | 3.358921 | 3.217102 | 3.356386 |
| β_s | -48.405939 | -45.202651 | -5.626512 |
| β_p | -27.744660 | -24.752515 | - |
| a_1 | -0.012166 | 1.12875 | -1.131128 |
| b_1 | 0.023574 | 5.096282 | 6.002477 |
| c_1 | 1.856859 | 1.537465 | 1.607311 |
| a_2 | -0.002852 | -1.060329 | 1.137891 |
| b_2 | 6.003717 | 6.003788 | 5.950512 |
| c_2 | 2.636158 | 1.570189 | 1.598395 |

Tabelle 5.1: Standard PM3-Parameter. α = Kern-Kern Abstoßungsintegral in \AA^{-1} , β = Resonanzintegral in eV, ζ = Slater Exponent in au, U = Einzentrum-Kern-Elektron Anziehung in eV, G = Einzentrum-Elektron-Elektron Abstoßungsintegral in eV. Die Indices entsprechen den Atomorbitalen. G_{pp} und G_{p2} unterscheiden sich durch verschiedene Winkel Funktionen am 2. Elektron. Die letzten sechs Parameter sind dimensionslose Hochzahlen für Exponentialfaktoren zur Beschreibung der weitreichenden Abstoßung.

PM3-SRP zumindest qualitativ richtig beschrieben werden, um vernünftige Resultate für Tunnelphänomene zu erhalten. Für symmetrische unimolekulare Reaktionen (1 Produkt, 1 Edukt) hat die Interpolationsprozedur für $V_{MEP}(s)$ folgende Form:

$$V_{MEP,interpoliert}(s) = \Delta V(s) + V_{MEP,PM3}(s)$$

Für den Fall, daß eine echte Barriere in einer symmetrischen Reaktion vorliegt, wird $\Delta V(s)$ als eine cut-off Gaussian Funktion angenähert,

$$\Delta V(s) = A \times \exp\left(-\frac{B}{1 - \left(\frac{s}{s_p}\right)^2}\right)$$

wobei B bestimmt wird, indem man mit der billigeren Methode einen weiteren Punkt berechnet, der genau auf halber Potentialhöhe zwischen Minimum und Übergangszustand liegt. Damit hat man zwei Punktepaare zur Verfügung und kann B einfach durch Auflösen der zwei Gleichungen in zwei Unbekannten ermitteln. A ergibt sich dabei immer als

$$A = \Delta V^\ddagger \times \exp(B)$$

s_p stellt dabei die Länge der intrinsischen Reaktionskoordinate vom Übergangszustand bis zu einem Minimum dar und s ist diese Länge dieser Koordinate vom Übergangszustand bis zum gesuchten Punkt. Es ist wichtig, daß der dritte Punkt auf halber Höhe liegt, damit möglichst der ganze Potentialbereich durch diese drei Punkte repräsentiert wird.

Die Frequenzen werden einzeln interpoliert, wobei für symmetrische Fälle immer cut-off Gaussian Funktionen verwendet werden. Ein symmetrischer Fall zeichnet sich hier dadurch aus, daß die Korrektur am aktivierten Komplex kleiner oder größer als die Korrektur an beiden Minima ist. Dies ist für eine thermoneutrale, symmetrische Reaktion immer der Fall. Gewisse Frequenzen, die im Verlaufe des "Pfad des steilsten Abstiegs" imaginär werden, können auch direkt aus den MP2-Werten interpoliert werden, damit sie an jedem s positiv werden und in die effektive Grundzustandsbarriere V_a^G miteinbezogen werden können, sodaß keine Unstetigkeiten entstehen.[53] Dafür ist auch wichtig, daß die Frequenzen von Punkt zu Punkt richtig miteinander verbunden werden. Dies geschieht im wesentlichen durch eine maximale Überlappung von Schwingungen gleicher Symmetrie zwischen zwei aufeinanderfolgenden Punkten entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate.[56, 57]

$I_{interpoliert}(s)$ wird über den gesamten Pfad mit dem selben Faktor skaliert, der sich aus dem Verhältnis der MP2- und PM3-Beschreibung direkt am Übergangszustand ergibt.

Die effektive Masse für Tunneln bei geringer Krümmung der Hyperfläche $\mu_{eff}^{SC}(s)$ wird mittels einer invertierten symmetrischen Eckart-Funktion interpoliert.

Für LCT-Rechnungen wird schließlich noch eine Interpolation für $V(\mathbf{x})$ benötigt. Das Problem dabei ist, daß sich durch die Anwendung der Korrektur der Pfad bzw. die Umkehrpunkte und somit auch sämtliche geradlinigen Pfade verändern. Insgesamt ergibt sich also ein neues $V_{eff}(\mathbf{x})$, das mit den eingeholten Informationen korrigiert werden kann. Im symmetrischen Fall wird eine quadratische Korrekturfunktion verwendet, um das Potential

entlang der LCT-Pfade zu interpolieren. Die exakten Gleichungen für alle möglichen Fälle sind in der Literatur[52, 53] zu finden.

Auf jeden Fall ist aber die Unerläßlichkeit zu bemerken, daß die billigere Methode qualitativ mit der teuren Methode vergleichbare Ergebnisse liefert, da sonst in der Interpolation Artefakte auftreten, die das Wesen des Systems verändern können. Liegt die Barriere beispielsweise für PM3 zu hoch, wie es für alle betrachteten Spezies vorgefunden wurde, so erscheinen am "Pfad des steilsten Abstiegs" durch die Interpolationsprozedur plötzlich Seitenhügel, die höher in der Energie liegen als der Übergangszustand, der dadurch eigentlich kein solcher mehr ist, sondern ein intermediäres Minimum. Dieses Artefakt würde bedeuten, daß eine zweischrittige Reaktion vorliegt mit einem für eine bestimmte Zeit stabilen Intermediat. Liegt die "imaginäre" Frequenz viel zu niedrig, so wird der "Pfad des steilsten Abstiegs" ab einem bestimmten s viel zu breit beschrieben, wohingegen er bei s Werten in der Nähe von Null sehr schmal ist. Praktisch der gesamte Mechanismus wäre bei einer solchen Charakteristik des "Pfad des steilsten Abstiegs" über Tunneln knapp unterhalb der Barriere erklärbar. Das Resultat davon ist eine völlig unphysikalische Temperaturunabhängigkeit der LCT-Konstanten. Ist die Geometrie des billigeren Niveaus zu weit entfernt von der des teuren, so treten weitere unerwünschte Effekte auf, da die gesamte Hyperfläche stark gestaucht bzw. gedehnt werden muß.

Teil III
Resultate

Kapitel 6

Parameterisierung der Hyperfläche

6.1 Wahl des Hamilton Operators

Da der MNDO Hamilton für die Beschreibung der Wasserstoffbrückendynamik wie im vorigen Teil beschrieben *a priori* nicht in Frage kam, lag die Wahl zwischen AM1 und PM3. Als Testsystem diente das System mit den wenigsten Atomen und Elektronen, nämlich $(\text{HF})_3$. Es wurde eine Geometrieoptimierung und eine Frequenzanalyse für ein Minimum und den Übergangszustand vorgenommen. Im Vergleich zu den vorliegenden MP2-Ergebnissen schneidet der PM3-Hamilton weit besser ab. Die größten Fehler des AM1-Hamiltons liegen in der im Minimum um mehr als 0.1 \AA zu kurzen kovalenten Monomerbindung, in einer zu stark gewinkelten Wasserstoffbrücke der Gleichgewichtsstruktur, in der Beschreibung des Sattels für den konzertierten Wasserstoffaustausch als einen Übergangszustand dritter Ordnung und vor allem in einer um annähernd das Siebenfache bzw. über 100 kcal/mol zu hohen Barriere. Auch die Schwingungsfrequenzen sind durchwegs falsch. Sie liegen um bis zu 50% zu niedrig, mit Ausnahme der HF-Streckschwingungen, die etwa 700 cm^{-1} zu hoch in der Energie liegen. Dieses grobe Fehlverhalten tritt beim PM3-Operator in stark gemilderter Form auf. Die Frequenzen streuen im Durchschnitt etwa 20% um die MP2-Werte, die HF-Streckschwingungen sind nur mehr etwa 300 cm^{-1} erhöht, der Sattel wird korrekt als Übergangszustand 1. Ordnung beschrieben und die Barriere liegt um "nur" weniger als das Vierfache zu hoch. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb der PM3-Hamilton-Operator gewählt.

6.2 Parameterisierung durch genetische Algorithmen

PM3 schneidet im Vergleich der semiempirischen Verfahren zwar am besten ab, zeigt aber dennoch deutliche Abweichungen zu den MP2-Referenzwerten. Insbesondere die für die Wasserstoffbrückendynamik relevante Barrierrhöhe ist immer noch viel zu hoch. Wie beschrieben ist es desweiteren für die Interpolationsprozedur wichtig, daß keine zu großen Abweichungen in den korrigierten Größen auftreten und daß die nicht korrigierten Normalschwingungen qualitativ in Ordnung sind. Da dies nicht der Fall ist, muß eine Umpa-

parameterisierung der semiempirischen Methode erfolgen, um fundierte Aussagen treffen zu können. Dies wurde bereits von mehreren Gruppen für verschiedene Systeme praktiziert. [58, 53, 59, 60, 32] Es wurden 17 Parameter aus dem Satz der Standardparameter ausgewählt, wobei auf eine Veränderung der sechs Parameter für die weitreichende Abstoßung verzichtet wurde. Für diese Parameter wurde immer der Standardwert (Tabelle 5.1) eingesetzt. Die verwendete Optimierungsroutine ist ein genetischer Algorithmus. Ein genetischer Algorithmus [61, 62, 63, 64] ist nichts anderes als ein Verfahren, das eine Funktion minimiert, die vom Vektor \mathbf{x} abhängt. Da keine Gradienten verwendet werden, um bessere \mathbf{x} zu finden, und der gesamte Vektorraum durchsucht wird, handelt es sich um eine globale Optimierung. Die verwendete Strategie ähnelt der natürlichen Evolution stark. Nur die fittesten Individuen halten dem Selektionsdruck stand und pflanzen ihre Gene Generation für Generation fort und können so überleben. Im einzelnen verläuft eine Suche nach dem Minimum mittels genetischen Algorithmen in mehreren Schritten ab. In einem ersten Schritt wird eine Größe (Zahl der Individuen) des Volkes (Population) gewählt, die über die Generationen hinweg konstant bleibt. Jedes einzelne Individuum wird durch eine binäre Zahlenfolge (Genom) konstanter Länge von z.B. 480 Bits (Allelen) dargestellt. Diese Zahlenkette repräsentiert den Phänotyp des Vektors \mathbf{x} . Umfaßt dieser Vektor \mathbf{x} z.B. 17 Parameter, so wird jeder einzelne mit einer Genauigkeit von 24 Bits repräsentiert. Die Startpopulation wird nun wahlweise durch vorgegebene oder gleichmäßig über den gesamten Raum verteilte Individuen gebildet. Jedes dieser Individuen wird über die zu minimierende Funktion auf seine Fitneß geprüft. Ein kleiner Funktionswert bedeutet hohe Fitneß, ein großer Wert begünstigt über die damit verbundene schlechte Fitneß ein frühzeitiges Aussterben der Eigenschaften dieses Individuums. Über eine Sigmapverteilung wird die Wahrscheinlichkeit des Überlebens ermittelt. Gemäß diesen Wahrscheinlichkeiten werden dann Eltern für die nächste Generation ausgesucht. Bevor es zur Fortpflanzung kommt, wird getestet, ob eine Mutation stattgefunden hat. Die Wahrscheinlichkeit dafür liegt, typischerweise sehr klein, etwa bei 1%. Bei mutierenden Individuen wird jedes einzelne Bit mit einer ähnlich kleinen Wahrscheinlichkeit von 0 auf 1 (oder umgekehrt) geschaltet. Durch einen Zufallsgenerator werden Elternteile gewählt, die sich in Form eines Crossovers paaren. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elternteil einem Mehrpunktcrossover unterzogen wird, wurde in der vorliegenden Arbeit auf 60% festgesetzt, um optimale Konvergenzeigenschaften zu ermöglichen. Ein Mehrpunktcrossover zeichnet sich gegenüber dem herkömmlichen Crossover dadurch aus, daß nicht nur zwei, sondern mehrere Teile der Zahlenkette zwischen zwei Individuen getauscht werden. Weil das erste Bit mit dem letzten den Kreis schließt, ist die Wahrscheinlichkeit des Crossovers für jedes Bit gleich groß. Es treten keine Randeffekte mehr auf. Die restlichen 40% werden ohne Austausch von Stringteilen an die Folgegeneration weitergegeben. Es waren solange neue Generationen erzeugt worden, bis in mindestens 20 fortfolgenden kein besseres Individuum erzeugt wurde oder bis sich in einer gesamten Generation der Großteil der Bits ($> 90\%$) in einem Großteil der Individuen ($> 95\%$) auf entweder 0 oder 1 eingestellt hatte. Um von der Standardbeschreibung von PM3 nicht völlig abzuweichen, wurde (willkürlich) eine obere Grenze von einer 32%igen Abweichung gegenüber dem Standardwert für jeden einzelnen Parameter festgesetzt. Das Problem, das noch zu lösen blieb, war eine vernünftige Funktion zu finden, die die Fitneß des Vektors \mathbf{x}

in einer einzigen Zahl darstellt.

6.2.1 Fehlerfunktion

Aus der vorangegangenen Diskussion über interpolierte Hyperflächen ist klar, daß das Hauptaugenmerk auf die Reproduktion der Barrierenhöhe, der “imaginären” Frequenz und der Geometriekenngößen gelegt werden mußte. Es zeigte sich, daß eine Gewichtung des Betrages der relativen Abweichung bessere Ergebnisse brachte als eine Gewichtung deren Quadrate. Dies liegt vermutlich daran, daß eine quadratische Funktion schnell ansteigt und dadurch die Fitneßwerte zu weit auseinanderreißt. Die Folge davon ist, daß sich im Laufe der nächsten paar Generationen Individuen um ein lokales Minimum schnell anhäufen. Es wurde also folgende Funktion $f(x)$ gewählt.

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\text{Konfigurationen}} w_i \times \left| \frac{x_{PM3-SRP} - x_{MP2}}{x_{MP2}} \right|$$

x beschreibt hier den Wert einer bestimmten Konfiguration (Frequenz, Abstand, Winkel, Energiedifferenz etc.) mit der jeweiligen Methode, w_i den zugehörigen Gewichtungsfaktor und $f(x)$ den Fitneßwert. Um vergleichbare Werte für verschiedene Konfigurationen zu bekommen, war es wichtig, die Gewichte richtig zu wählen. Als Faustregel wurde dabei verwendet, daß 0.1 kcal/mol Fehler bei einer Barriere von 15 kcal/mol etwa gleich bewertet wurden wie 50 cm^{-1} bei einer “imaginären” Frequenz von 1500 cm^{-1} , 1 kcal/mol bei einer Nullpunktenergie von 50 kcal/mol, 0.05 \AA bei Bindungslängen von 1.0 \AA oder 10 Grad bei Winkeln bzw. Torsionen von 100 Grad. Das Problem bei dieser Wahl der Gewichte w_i lag darin, daß die relativen Fehler für kleine Absolutwerte viel stärker gezählt wurden als die für große. Ein Fehler von 0.5 kcal/mol bei einer Barriere von 1.0 kcal/mol entspricht 50%, wohingegen derselbe Fehler bei einer Barriere von 50.0 kcal/mol nur 1% ausmacht. Die Gewichte wurden also für die jeweiligen Systeme auf solchen Überlegungen basierend nachjustiert, um bei mehreren Durchläufen die Gewichte und damit die Ergebnisse für die Konfigurationen möglichst gut zu erhalten.

6.3 Resultate der Parameteroptimierung

Diese Strategie führt dazu, daß das Fehlverhalten des PM3-Hamilton-Operators deutlich abgeschwächt wird. Ganz besonders zu sehen ist dies in der Reduktion der Barrierenhöhe auf annähernd den MP2-Wert. Aber auch in der Beschreibung der Frequenzen und der Geometrie konnte insgesamt eine Verbesserung erreicht werden, wie aus den Tabellen im Ergebnisteil im Vergleich der Spalten PM3 und PM3-SRP mit MP2 zu entnehmen ist.

Für jeden einzelnen der HF-Ringe wurde ein eigener Parametersatz optimiert. Da die auf eine einzelne HF-Spezies optimierten Werte zum Teil auch für die anderen deutlich verbesserte Ergebnisse liefern, wurde versucht, einen einzigen Parametersatz für alle drei HF-Ringe zu finden. Dies scheiterte zwar, doch ist es gelungen, für alle drei Wasseraggregate

| Parameter | Atom | (HF) ₃ | (HF) ₄ | (HF) ₅ |
|-----------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| U_{ss} | F | -135.084005 | -141.074 | -137.399 |
| U_{pp} | F | -94.748699 | -111.125 | -108.608 |
| ζ_s | F | 4.398730 | 3.46312 | 3.47866 |
| ζ_p | F | 2.203690 | 1.9647 | 1.87568 |
| G_{ss} | F | 11.509987 | 12.0691 | 11.8662 |
| G_{sp} | F | 14.987400 | 12.5312 | 15.206 |
| G_{pp} | F | 13.226399 | 17.9397 | 15.6197 |
| G_{p2} | F | 12.761100 | 15.4722 | 14.3586 |
| H_{sp} | F | 0.767448 | 0.713225 | 0.800721 |
| α | F | 3.375850 | 3.23358 | 3.37126 |
| β_s | F | -63.295196 | -55.6631 | -47.3701 |
| β_p | F | -34.584496 | -33.5636 | -34.394 |
| U_{ss} | H | -10.992701 | -16.1833 | -13.4493 |
| ζ_s | H | 0.870627 | 0.941573 | 0.88933 |
| β_s | H | -7.237549 | -4.06517 | -4.07835 |
| G_{ss} | H | 11.737696 | 13.7746 | 13.7331 |
| α | H | 4.086760 | 4.0733 | 4.0889 |

Tabelle 6.1: Optimierte Parametersätze für HF-Ringe. Standard PM3-Werte und Beschreibung der Symbole sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

einen einzigen Parametersatz zu finden. Dabei mußten allerdings kleine Abstriche in der Genauigkeit der Resultate in Kauf genommen werden. Dadurch kann aber gezeigt werden, daß PM3 bei einer Umparameterisierung prinzipiell auch fähig ist, Wasserstoffbrücken für verschiedene Systeme, inklusive deren aktivierte Komplexe, sinnvoll zu beschreiben.

In den Tabellen 6.1 und 6.2 sind die ermittelten Parameter zu finden.

Im Vergleich mit den Standardwerten ist aus Tabelle 6.1 ersichtlich, daß einige Parameter wie $U_{ss}(F)$, $\alpha(H)$ oder $\beta_p(F)$ stark von der Standardbeschreibung abweichen und für alle drei Systeme bei sehr ähnlichen Werten enden. Dies zeigt, daß diese Parameter für die Beschreibung der Dynamik der Wasserstoffbrücken physikalisch sehr wichtig sind. Andere, wie $\zeta_s(H)$, $H_{sp}(F)$ oder $\alpha(F)$, bleiben sehr nahe am Standardwert und sind daher von allgemeiner Wichtigkeit für die Beschreibung "chemischer" Systeme. Insgesamt ist es aber schwierig, einem einzelnen Parameter eine gewisse physikalische Eigenschaft zuzuordnen, die von ihm gesteuert wird, weil sämtliche Parameter in komplexer Weise voneinander abhängig sind (sh. Kapitel NDDO)

Für die Berechnungen wurde die über die Interpolation zwischen MP2 und PM3-SRP erzeugte Hyperfläche herangezogen. Es handelt sich dabei um "direkte Dynamik"[65], weil keine analytische Funktion als Zwischenstufe berechnet werden muß, die dann das Potential und deren Ableitungen in Abhängigkeit von den kartesischen Kernkoordinaten angibt.

| Parameter | Atom | $(\text{H}_2\text{O})_n$ (n=3-5) |
|-----------|------|----------------------------------|
| U_{ss} | O | -74.089 |
| U_{pp} | O | -61.4362 |
| ζ_s | O | 3.59939 |
| ζ_p | O | 1.93144 |
| G_{ss} | O | 16.2605 |
| G_{sp} | O | 9.68044 |
| G_{pp} | O | 15.683 |
| G_{p2} | O | 9.67543 |
| H_{sp} | O | 0.714955 |
| α | O | 3.25165 |
| β_s | O | -33.2898 |
| β_p | O | -25.3694 |
| U_{ss} | H | -9.19513 |
| ζ_s | H | 1.04396 |
| β_s | H | -5.56299 |
| G_{ss} | H | 14.0688 |
| α | H | 3.36466 |

Tabelle 6.2: Optimierter Parametersatz für alle drei Wasserringe. Standard PM3-Werte und Beschreibung der Symbole sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Kapitel 7

Transformationen von Geometrien in der Basis von Normalschwingungen

7.1 Basistransformationskoeffizienten

Transformationen von Geometrien in der Basis von Normalschwingungen des Übergangszustands dienen dazu, das Reaktionsgeschehen anhand dieser Normalschwingungen besser zu verstehen. Im wesentlichen sucht man sich einen stationären Punkt auf der Hyperfläche (die Basis), von dem aus man andere Punkte über die Normalschwingungen der Basis erreichen möchte. Der Einfachheit halber wurde die Basis natürlich im Zentrum der symmetrischen Reaktion gewählt. Die Normalschwingungen des Übergangszustandes dienen also dazu, um weitere bekannte Punkte auf der Potentialhyperfläche darzustellen. Die beiden gewählten Punkte sind die beiden Minima, also der Anfangs- bzw. Endpunkt der Reaktion. Durch die Transformation erhält man für jede Schwingung einen Koeffizienten, der aussagt, wie lange man der entsprechenden Schwingung folgen muß, um den Zielpunkt zu erreichen. Dabei ist es wichtig, daß die beiden Strukturen so übereinanderliegen, daß die 3 Halbachsen des Trägheitsmomentes die gleiche Orientierung haben. Dies muß so sein, damit nur Schwingungs- und keine Rotationsanteile für die Transformation verantwortlich sind. [66] Rotationsanteile würden das Bild verfälschen, da sich der Rotationsvektor bei einer Bewegung des Moleküls immer mitverändert und auch mit den Schwingungen um Anteile konkurriert. Liegen die Strukturen richtig übereinanderrotiert im Koordinatensystem, so ist der Abstand dieser beiden Strukturen in Bohr minimal. Demnach ist auch die Norm der Koeffizienten ein Minimum. Dies sind hilfreiche Kriterien, um automatische Algorithmen für solche Prozeduren programmieren zu können. Solche Algorithmen sind zur Zeit in der Literatur völlig unbekannt, weil sie in der vorliegenden Arbeit überhaupt zum ersten mal in dieser perfektionierten Form angewendet wurden.

Abbildung 7.1: Vereinfachte 2D-Potentialhyperfläche von $(\text{HF})_5$. Der Vektor vom Übergangszustand (Mitte) zum 1. Minimum (oben links), vom Übergangszustand zum 2. Minimum (oben rechts) und der "Grenzvektor" der Reaktionsschwelle mit 10 Punkten, an denen Energien berechnet wurden sind zu sehen. Die Abszisse und die Ordinate stellen die symmetrische HF- bzw. FF-Streckschwingung dar. Der strichlierte Kurvenzug besteht aus zwei Teilen und umrandet die Reaktionsschwelle. Der untere Teil dieser Linie entspricht der intrinsischen Reaktionskoordinate. Der obere Teil entspricht dem äußersten geradlinigen Pfad in der LCT-Näherung.

7.2 Grenzlinienpotential zwischen Edukt und Produkt

Führt man nun zwei Transformationen zu symmetrisch liegenden Punkten durch, so haben alle Koeffizienten den gleichen Betrag, einige unterscheiden sich aber durch das Vorzeichen. Im konkreten Fall wurde dies ausgenutzt, um eine Bestätigung der Ergebnisse für die LCT-Berechnungen zu erhalten. Der relevante Teil der Potentialhyperfläche für diese Art von semiklassischem Tunneln liegt nämlich rund um die Verbindungslinie vom Übergangszustand zum Mittelpunkt der direkten Verbindung der beiden Minima. Diesen Mittelpunkt erreicht man, indem man dem Vektor folgt, der sich durch die Addition der beiden Basistransformationsvektoren ergibt. Wie aus Abbildung 7.1 ersichtlich ist, muß man genau die halbe Vektorlänge vom Übergangszustand aus entlanggehen, um zu diesem Mittelpunkt zu gelangen.

Ein wichtiger Aspekt, der diese Linie zu einer Grenzlinie macht ist der, daß sie genau in der Hyperfläche liegt, die Edukt und Produkt voneinander trennt. Damit ist das Potential entlang dieser Linie natürlich prädestiniert für eine Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeit von einer Seite zur anderen. Zeichnet man den Potentialverlauf entlang dieser Grenzlinie auf, bekommt man eine Idee, wo das System eine leichte Möglichkeit hat über einen Tunnelmechanismus von einer Seite auf die andere zu gelangen. Hat man diese Grenzbarriere mit einer teuren *ab-initio* Methode bestimmt, kann ein Vergleich mit den in den Dynamikberechnungen verwendeten billigeren Methoden Aufschluß darüber geben, wie gut der entsprechende Tunnelbeitrag abgeschätzt ist.

7.3 Verwendete Programme

Der *ab-initio* Teil der Potentialhyperflächen, sofern noch nicht bekannt, sowie potentielle Energien und Frequenzanalysen von einigen definierten Punkten wurden mittels des Programmpakets GAUSSIAN 94 bestimmt.[67] Die analogen semiempirischen Bestimmungen wurden mit MOPAC5.05 durchgeführt.[68] Die Dynamikberechnungen wurden mit einer selbst modifizierten Version des Programms MORATE7.2 getätigt[69], das ein Interface des Dynamikprogramms POLYRATE7.2[70] zum semiempirischen Paket MOPAC5.05 dar-

stellt. Die Analyse der Normalschwingungen in Form von Basistransformationskoeffizienten erfolgte mit dem numerischen Mathematikprogramm MATLAB.[71]

Kapitel 8

Zyklische HF-Oligomere

Die ringförmigen Fluorwasserstoffsysteme kommen in der Zusammensetzung der Gasphase der Flußsäure jeweils mit einigen Volumsprozent vor, wobei es auch höhere Oligomere wie das Hexamer gibt.[72, 73] Aufgrund ihrer hohen Symmetrie, insbesondere ihrer Planarität, eignen sich diese Systeme ausgezeichnet zur Studie des konzertierten Wasserstoffaustauschprozesses. Das sich bietende Bild ist sehr einfach und wird nicht durch andere Austauschbewegungen gestört, wie es sie bei den Wassersystemen gibt. So sind zur Beschreibung der Reaktion nur genau 3 Normalschwingungen verantwortlich. Alle anderen 9, 15 bzw. 21 Schwingungen füllen hingegen nur Zuschauerrollen aus. Ausgedrückt in der Sprache der Basistransformation (Vgl. Kapitel 7) heißt das, daß die Koeffizienten exakt Null sind. Die drei relevanten Schwingungen sind die symmetrische HF-Streckschwingung, die symmetrische FF-Streckschwingung sowie die Deformationsschwingung, die durch ein simultanes Entfernen der Wasserstoffe vom Molekülschwerpunkt gekennzeichnet ist. Alle drei Schwingungen bewirken keine Veränderung im Dipolmoment und sind daher IR inaktiv. In der Polarisierbarkeit hingegen gibt es eine Änderung. Darum sind sie auch im Raman-Spektrum zu beobachten. Im Zuge der Reaktion verändern sich diese Schwingungen stark. Vor allem die Frequenz der HF-Streckschwingungen wird vom Minimum zum Übergangszustand viel kleiner. Die Energie dieser Schwingungen sinkt sogar praktisch auf die Hälfte des Minimumwertes.

In Tabelle 8.1 ist zu sehen, daß durch die Umparameterisierung die Barrieren gegenüber der Standardparameterisierung eindeutig verbessert sind. Auch die Geometrie ist deutlich verbessert, was vor allem anhand der FF-Abstände und der Bindungswinkel leicht zu erkennen ist. Eine Abweichung zum MP2-Verhalten ist aber dennoch nicht zu leugnen. Für das Tetra- und Pentamer werden durch die Umparameterisierung alle Bindungslängen in konsistenter Weise um einige % zu lang berechnet. Wie aus Tabelle 8.1 zu entnehmen ist, sind in der Standard-PM3-Version die FF-Abstände im Minimum zu lang und im Übergangszustand zu kurz. Dies äußert sich in Tabelle 8.2 dahingehend, daß alle Koeffizienten, insbesondere der Deformationsanteil, zu groß sind. Die PM3-SRP Beschreibung ist in dieser Hinsicht deutlich besser. Für den Fall der Barrieren wird die kleine Abweichung durch die Verwendung von interpolierten Hyperflächen über den gesamten Pfad noch weiter reduziert. Für den Energieunterschied zwischen Minimum und Übergangszustand an sich wird

sogar direkt der MP2-Wert herangezogen. Die Unterschiede in der Geometrie kommen durch die Basistransformationskoeffizienten in Tabelle 8.2 noch viel stärker zum Ausdruck. Insbesondere die Verbesserung in den Koeffizienten für die symmetrische Deformationsschwingung durch PM3-SRP sticht ins Auge. Für das Pentamer wird diese Schwingung nach PM3 als die wichtigste für die Reaktion beschrieben. Eine Interpretation über MP2 oder B3LYP läßt hingegen schließen, daß diese Deformation praktisch keine Bedeutung für den Austauschprozeß hat. Dies beweist, wie sensitiv solche Koeffizienten auf kleinste Veränderungen in der Geometrie sind. Allerdings sind nicht nur die Veränderungen in der Geometrie, sondern auch die Veränderungen der Normalschwingungen dafür von Interesse. Die Schwingungen, die für das Reaktionsgeschehen verantwortlich sind, also deren Koeffizienten ungleich Null sind, gehören alle zur A-Familie der eindimensionalen irreduziblen Darstellungen. Diese Symmetrie ist sowohl in den Minima als auch am Übergangszustand zu beobachten. Die “imaginäre” Frequenz hat eine reduzierte Masse von 1.03 amu und ist damit sehr ähnlich zur Masse eines einzelnen Wasserstoffatoms, obwohl sich mehrere Atome gleichzeitig bewegen. Diese Masse wird von allen verwendeten Methoden so angegeben und zeigt, daß das Tunneln keinesfalls durch das gleichzeitige Tunneln mehrerer Atome unwahrscheinlicher wird. Zu den Minima hin geht die Reaktionskoordinate in die symmetrische FF-Streckschwingung über. Diese Schwingung ist für die drei Oligomere und die verschiedensten Methoden mit einer reduzierten Masse von 12.9 – 18.9 amu verbunden. Letztere Zahl bedeutet, daß ausschließlich Fluoratome (Atomgewicht 18.99 amu) bewegt werden, also überhaupt kein Transfer von Wasserstoffatomen stattfindet. Der eigentliche Transfer, der mit Tunneln verbunden sein kann, erfolgt erst im 2. Teil der Reaktionskoordinate und geht in Richtung der HF-Streckschwingung. In einem Bild das den Winkel zwischen der Reaktionskoordinate und dieser Schwingung zeigt, erfolgt bei etwa 1.0 Bohr vor dem Sattel ein abrupter Übergang zwischen der FF- und der HF-Schwingung. [10] Durch die enger liegenden schweren Atome liegen sämtliche HF-Streckschwingungen im Vergleich zum Übergangszustand an den Minima bei deutlich kleineren Wellenlängen. Die Veränderung der reaktiven Schwingungen anhand der alleinstehenden Methoden ist ebenfalls in Tabelle 8.2 zu sehen. Durch die Verwendung einer interpolierten Hyperfläche wird dieses Bild noch leicht verändert, aber die Grundzüge des Frequenzbildes bleiben eindeutig erhalten. Durch die abrupte Veränderung in den Frequenzen, die genau am Übergang von der FF- zur HF-Schwingung geschieht, wäre es möglich, daß Seitenmaxima im $V_a^G(s)$ entstehen und über den Wert von $V_a^G(s=0)$ hinauswachsen, obwohl das Potential entlang der Reaktionskoordinate keine solchen aufweist. Es sind zwar vor allem beim Pentamer Seitenmaxima zu sehen, die aber nicht über den Wert von $V_a^G(s=0)$ hinausragen. Dies kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß der aktivierte Komplex zum gefundenen Übergangszustand äquivalent ist ($s=s_*=0$).

In Abbildung 8.2 ist zu sehen, daß die “imaginäre” Frequenz tatsächlich einem Transfer von Wasserstoffatomen zwischen schweren Atomen entspricht. Die beiden anderen Schwingungen haben nur unterstützende Funktion und bringen die Atome in eine kompaktere Form, die das Tunneln begünstigt. Für den ersten Teil des Mechanismus sind also diese beiden Schwingungen verantwortlich, wohingegen für den zweiten Teil des Mechanismus, den Austauschprozeß im engeren Sinn, nur die Richtung der “imaginären” Frequenz (mit

| | PM3 | PM3-SRP | MP2 |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Barriere | 72.9 | 24.9 | 18.7 |
| | 76.6 | 17.4 | 12.7 |
| | 91.2 | 17.9 | 12.6 |
| Korr.Barriere | 60.2 | 14.9 | 16.0 |
| | 64.1 | 4.9 | 8.0 |
| | 76.4 | 2.5 | 6.5 |
| FF-Abstand | 2.472/2.128 | 2.556/2.238 | 2.612/2.242 |
| | 2.565/2.149 | 2.596/2.389 | 2.516/2.265 |
| | 2.604/2.171 | 2.600/2.390 | 2.484/2.264 |
| FH-Abstand | 0.953/1.149 | 0.993/1.155 | 0.933/1.152 |
| | 0.952/1.114 | 1.051/1.203 | 0.946/1.138 |
| | 0.951/1.105 | 1.058/1.198 | 0.950/1.132 |
| HFF-Winkel | 34.1/22.2 | 13.3/14.4 | 21.5/13.2 |
| | 23.6/15.2 | 10.2/7.0 | 9.4/5.8 |
| | 18.1/10.7 | 5.6/3.9 | 3.7/1.7 |

Tabelle 8.1: Barriere, nullpunktskorrigierte Barriere in kcal/mol. Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in Grad. Das Minimum (Min) hat C_{nh} , der Übergangszustand (TS) D_{nh} Symmetrie. Die Ergebnisse sind in der Reihenfolge Min/TS angegeben. MP2-Ergebnisse wurden mit einem Basissatz 6-311++G(3df,3pd) ermittelt. Die spezifischen Reaktionsparameter für PM3-SRP sind Tabelle 6.1 zu entnehmen. Die erste Zeile jedes Eintrags entspricht den Ergebnissen für das Trimer. Die zweite und dritte gehören zu Tetra- und Pentamer.

| | MP2 | B3LYP/6-31+G(d) | PM3-SRP | PM3 |
|-------------------|------------|-----------------|------------|------------|
| symm. HF-Streck | 0.74 | 0.67 | 0.53 | 0.75 |
| | 0.63 | 0.58 | 0.51 | 0.79 |
| | 0.63 | 0.59 | 0.53 | 0.85 |
| symm. FF-Streck | 0.38 | 0.31 | 0.32 | 0.36 |
| | 0.40 | 0.34 | 0.31 | 0.66 |
| | 0.52 | 0.46 | 0.44 | 0.86 |
| symm. Deformation | 0.27 | 0.21 | 0.08 | 0.49 |
| | 0.15 | 0.13 | 0.19 | 0.94 |
| | 0.09 | 0.08 | 0.18 | 1.20 |
| symm. HF-Streck | 1733i/3777 | 1653i/3618 | 1539i/3808 | 2605i/4132 |
| | 1498i/3418 | 1403i/3197 | 1386i/3379 | 1872i/4183 |
| | 1431i/3278 | 1318i/3025 | 1217i/3252 | 1615i/4219 |
| symm. FF-Streck | 730/215 | 714/228 | 646/550 | 648/237 |
| | 622/210 | 608/224 | 498/509 | 530/274 |
| | 524/186 | 513/197 | 372/420 | 463/255 |
| symm. Deformation | 2117/973 | 2059/1014 | 2398/1659 | 1985/1181 |
| | 1835/1160 | 1804/1179 | 1668/1130 | 1488/983 |
| | 1710/1179 | 1674/1216 | 1395/1084 | 1176/815 |

Tabelle 8.2: Koeffizienten und zugehörige Frequenzen in cm^{-1} einer Basistransformation der Minima in der Normalschwingungsbasis des Übergangszustands. MP2-Ergebnisse wurden mit einem Basissatz 6-311++G(3df,3pd) ermittelt. Die spezifischen Reaktionsparameter für PM3-SRP sind Tabelle 6.1 zu entnehmen. Die einzelnen Zeilen folgen in der Reihenfolge Tri-, Tetra- und Pentamer. Die Frequenzen sind nach dem Schema TS/Min angegeben. Es gibt keine weiteren Schwingungen deren Koeffizient ungleich Null ist.

Abbildung 8.1: Normalschwingungen der Minima in HF-Oligomeren berechnet nach MP2/6-311++G(3df,3pd). Symmetrische HF Streckschwingung, symmetrische FF Streck-schwingung und Deformationsschwingung.

Abbildung 8.2: Normalschwingungen der Übergangszustände in HF-Oligomeren berechnet nach MP2/6-311++G(3df,3pd). Symmetrische HF Streckschwingung, symmetrische FF Streck-schwingung und Deformationsschwingung.

reduzierter Masse ca. 1.0 amu) ausschlaggebend ist.

In Abbildung 8.3 ist das Potential entlang der Grenzlinie zur Validierung der LCT-Ergebnisse dargestellt. Im Vergleich mit der Dichtefunktionaltheorie liefern die verwendeten semiempirischen Methoden ähnliche Abweichungen. Die Tunnelkorrektur, die ja auf der PM3-SRP Beschreibung basiert, ist für die LCT-Rechnung vermutlich etwas zu gering, weil das Grenzlinienpotential mit PM3-SRP etwas unterschätzt wird. Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante könnte noch etwas höher liegen als in Abbildung 8.3 dargestellt. Die gute Übereinstimmung in dieser Abbildung mit einer höherwertigen Beschreibung, die auf einer interpolierten Hyperfläche zwischen zwei *ab-initio* Methoden basiert[10], bis hin zum SCT-Tunneln zeigt, daß die Parameterisierung der Hyperfläche in der Nähe des "Pfades des steilsten Abstiegs" sehr vernünftige Ergebnisse liefert. Der höhere der beiden Werte MP2///PM3-SRP(SCT) und MP2///PM3-SRP(LCT) gilt als die beste Näherung zum Experiment bei einer bestimmten Temperatur.

Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich vor allem aufgrund der unterschiedlichen Barrierenhöhen. Dadurch daß die Barriere für das Tetramer um 6 kcal/mol niedriger liegt als für das Trimer, sind die Geschwindigkeitskonstanten um

Abbildung 8.3: Grenzlinienpotential der Reaktionsschwelle und Geschwindigkeitskonstanten. Vergleich für verschiedene Hamilton-Operatoren. Die spezifischen Reaktionsparameter für PM3-SRP sind Tabelle 6.1 zu entnehmen.

einiges höher. Die Wasserstoffatome tauschen ihre Fluorpartner bei 300K statt 100 mal in der Sekunde mehr als 10 Millionen mal aus. Daß aber nicht nur die Barrierenhöhen bei Raumtemperatur entscheidend sind, zeigt ein Vergleich zwischen Tetra- und Pentamer. Bei annähernd gleicher Barriere (0.1 kcal/mol Differenz) ist die Geschwindigkeit des Austausches für das Pentamer trotzdem um zwei Zehnerpotenzen höher. Bei tieferen Temperaturen verliert die Barrierenhöhe zunehmend an Bedeutung und die richtige Beschreibung des Tunnelns wird im gleichen Maße wichtiger. Bei viel höheren Temperaturen hingegen ist praktisch nur mehr die gute Beschreibung der Barrierenhöhe für die Geschwindigkeitskonstante relevant. Die hier verwendeten Barrieren beruhen auf extrem teuren MP2/6-311++G(3df,3pd) Berechnungen[9, 10] und gelten als die genauesten Abschätzungen für das Experiment. Bei Raumtemperatur ist es sowohl wichtig, daß die Barriere stimmt als auch daß die Tunnelkorrekturen gut angenähert sind. Die Tatsache der beim Pentamer höheren Tunnelkorrekturen kann dadurch erklärt werden, daß beim Pentamer die Hyperfläche enger liegt (der Übergang von FF- auf HF-Schwingung schärfer erfolgt) und durch diese schmalere Barriere das Tunneln (vor allem LCT) wahrscheinlicher wird. Diese schmalere Barriere kommt in der Grenzlinie in Abbildung 8.3 natürlich nicht zum Ausdruck. Da aber die überwundene Potentialdifferenz entlang dieser Linie für Tetra- und Pentamer praktisch gleich ist, bedeutet die höhere Übergangswahrscheinlichkeit für das Pentamer eine schmalere Barriere. In dieser Abbildung ist weiters auffällig, daß das Potential entlang der Grenzlinie für Tetra- und Pentamer mit der Standard-PM3-Beschreibung schlußendlich um mehr als 40 kcal/mol höher liegt als mit der Dichtefunktionalbeschreibung, was viel zu geringen Tunnelkorrekturen entspricht. Die Übereinstimmung für das Trimer mit PM3 im Grenzlinienpotential wird als zufällig eingestuft, wenn man bedenkt, daß die Barriere um ein Vielfaches falsch beschrieben wird. Durch die Herunterprojektion einer solchen Barriere im Zuge der Interpolation würde diese Grenzlinie sehr stark verzerrt werden. Für PM3-SRP ist dies nicht der Fall, weil die Potentialhyperfläche von vorneherein schon gut mit der von MP2 übereinstimmt. Durch die Parameterisierung wurde dieser Fehler also praktisch behoben. Dies hat weiter zur Folge, daß das LCT-Verfahren auf einer vernünftigen Basis aufbaut. Dadurch daß sämtliche LCT-Ergebnisse höher liegen als die entsprechenden der SCT-Variante wird deutlich, wie stark die Hyperfläche gekrümmt ist. Die Wasserstoffatome laufen also mindestens bis hinauf zu 300K mitten in der Reaktionsschwelle anstatt in der Nähe des "Pfades des steilsten Abstiegs" zu bleiben.

Kapitel 9

Zyklische Wasseroligomere

Die Wasseroligomere stellen ein längst bekanntes und gut untersuchtes System dar. In Aggregaten bis zu acht Wassermonomeren wurden vor allem Struktur und Frequenzen von verschiedenen stationären Punkten auf der Hyperfläche analysiert. [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85] Dabei wurden auch verschiedenste Übergangszustände gefunden. [86, 87] In den Wasseraggregaten verkompliziert sich die Situation nämlich dahingehend, daß neben den “gebundenen” Wasserstoffen noch “freie” vorhanden sind, die die Symmetrie erniedrigen. Diese “freien” Atome liegen in den vermuteten globalen Minima, soweit möglich, abwechselnd ober- und unterhalb der Ebenen der Sauerstoffe. Diese freien Wasserstoffe führen eine ähnliche Inversionsbewegung durch, wie sie im Ammoniak durch die Regenschirmschwingung verursacht wird. Diese “physikalische” Bewegung erfolgt über sehr kleine Barrieren und ist daher auch leicht spektroskopisch zugänglich. [88] Die Potentialhyperfläche wird durch diese zusätzlichen Minima natürlich deutlich verkompliziert. Es lassen sich allein schon durch Vertauschen der Positionen der “freien” Wasserstoffe für das Pentamer $2^5 = 32$ verschiedene Minima angeben. Diese verschiedenen Minima werden über die verschiedensten Mechanismen verbunden, die alle nur eine “physikalische” Bewegung von Wasserstoffatomen darstellen. Es werden also keine Bindungen gebrochen, sondern nur Atome durch interne Rotationen umgeklappt. Diese Bewegungen über niedrige Barrieren wurden häufig benutzt um experimentelle Spektren [89, 90, 91, 92, 85] zu analysieren. Die auftretenden Tunnelsplittings werden hinsichtlich Größe (mit Hilfe von Diffusions-Quanten-Monte-Carlo Simulationen) [93, 94, 85] und Muster (mit Hilfe der Gruppentheorie) [95, 85, 96, 97, 98, 99] theoretisch erklärt. In der vorliegenden Arbeit liegt das Interesse aber vielmehr an dem “chemischen” Austausch, der über viel höhere Barrieren erfolgt und daher spektroskopisch entsprechend schwerer zugänglich ist, weil die Tunnelsplittings viel kleiner werden. Dieser Austausch wurde in einer Pionierarbeit bereits mittels der hier verwendeten Theorie berechnet, wobei aber die berechneten k um mehrere Größenordnungen zu niedrig sind, wie sich aus einfachen Überlegungen aus dem Arrhenius-Gesetz zeigen läßt. Bei einer Barriere von 25 kcal/mol und einer Frequenz von 3000 cm^{-1} in die Austauschrichtung ergibt sich bei 300K ein klassisches, eindimensionales k von $7 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. Durch Miteinbeziehung aller Dimensionen des Systems und Tunnelkorrekturen kann dieses k eigentlich nur höher werden, aber niemals in der Größenordnung von 10^{-30} s^{-1} liegen,

Abbildung 9.1: Stationäre Punkte für den konzertierten Austausch von Wasserstoffatomen in zyklischen Wasseroligomeren berechnet nach B3LYP/6-31+G(d). An den Flanken sind die Minima und in der Mitte der höherenergetische Übergangszustand gezeigt.

wie in dieser Pionierarbeit angegeben.[100] Berechnungen, die auf den “besten” vorhandenen Barrieren basieren wurden für das Tri- und Tetramer bereits veröffentlicht.[10] Eine sinnvolle Miteinbeziehung von LCT-Effekten ist dort aber nicht zu finden. Die SCT-Werte dienen hingegen als Vergleichskriterium für die hier berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Auch über die Normalschwingungen, die die Reaktion beschreiben, lassen sich durch die niedrigere Symmetrie nicht mehr so eindeutige Aussagen treffen. Eine Schwingung, die vorwiegend den Abstand der H-Atome innerhalb der Wasserstoffbrücke vom Ringzentrum verändert, ist beim Wasser-Pentamer beispielsweise überhaupt nicht mehr zu finden. (Vgl. Abbildung 8.2, rechts)

In Abbildung 9.1 sind sämtliche stationäre Punkte für die betrachtete Reaktion abgebildet. Die Minima für Tri- und Pentamer sind völlig asymmetrisch (C_1). In den Übergangszuständen für diese beiden gibt es zumindest eine Spiegelebene (C_s). Das Tetramer ist hingegen hochsymmetrisch. Im Minimum liegt die Punktgruppe S_4 , im Übergangszustand sogar D_{2d} vor. Deshalb eignet sich das Tetramer ausgezeichnet für eine Analyse der an der Reaktion beteiligten Schwingungen. Insgesamt tragen nur sieben von dreißig Normalschwingungen zur Reaktion bei. Aus den Null-Basistransformationskoeffizienten ist ersichtlich, daß nur symmetrische Schwingungen beitragen. Die wichtigsten beiden bleiben die OO- und die OH-Streckschwingungen. Die Deformationsschwingung verliert hingegen an Bedeutung. Neu hinzu kommen im Vergleich zu den HF-Ringen Schwingungen, die vor allem die “freien” Wasserstoffatome bewegen oder die Atome aus der Ebene hinausbewegen. Letztere verändern die Planarität des Moleküls aber nicht stark. Die Torsionen (Tabelle 9.1), die solche Veränderungen anzeigen bleiben immer unter 10 (MP2) bzw. 20 Grad (PM3). Dieses Bild bleibt für alle verwendeten Methoden aufrecht, wobei aber PM3 die Bewegung der “freien” Atome eindeutig überbewertet, wie durch einen dreifach zu hohen Wert des Koeffizienten zum Ausdruck kommt. Für das Tri- und das Pentamer ist das Bild viel komplizierter, weil auch viele asymmetrische Schwingungen zum Reaktionsverlauf beitragen. Im Vergleich zu den HF-Systemen müssen nämlich noch zusätzlich die “freien” Wasserstoffe verdreht werden.

Im Vergleich zu höherwertigen Methoden beschreibt das semiempirische Modell die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Sauerstoffatomen viel schlechter als zwischen zwei Fluoratomen. Vor allem die OO-Abstände (Tabelle 9.1) im Übergangszustand sind viel zu kurz. Dieser Fehler kann durch die Parameterisierung nur teilweise kompensiert werden. Der Hauptvorteil dieser Strategie bleibt also weiterhin die richtige Beschreibung der

Barrierrhöhe (Tabelle 9.1). Die Nullpunktskorrektur zu diesen Barrierrhöhen ist aber zu groß, weil die Frequenzen der Minima überschätzt und die Frequenzen des Übergangszustands unterschätzt werden. Insgesamt ergibt dies also eine zu große Differenz, die sich auf die nullpunktskorrigierte Barriere bzw. gesamte V_a^G Kurve negativ auswirkt. Ein weiteres Problem, das aus diesem Fehlverhalten resultiert, sind verfälschte Basistransformationskoeffizienten und somit auch ein abweichendes Grenzlinienpotential (Abbildung 9.2). In Abbildung 9.2 sind weiters einige Punkte zu erkennen, die im Theorieabschnitt bereits erläutert wurden. Die klassische CVT Beschreibung führt genau zum linearen Arrhenius Verhalten. Aus der Steigung kann man direkt die Aktivierungsenergie für die Reaktion ablesen. Die Wigner-Kurve ist praktisch nur eine Parallelverschiebung zu dieser Geraden und erniedrigt nicht die Aktivierungsenergie, sondern erhöht nur den Frequenzvorfaktor im Arrhenius-Gesetz. Erst durch eine bessere Miteinbeziehung von Tunneln werden die aufgetragenen Kurven gekrümmt. Für zwei beliebige Punkte bei tiefer Temperatur wird die scheinbare Aktivierungsenergie geringer als die tatsächliche klassische, wie aus der unterschiedlichen Steigung zu erkennen ist. Für einen einzigen Punkt läßt sich diese aus dem Verhältnis k^{CVT} und k^{SCT} , also κ^{SCT} , ermitteln. So beträgt diese Erniedrigung für das Trimer bei 300K 4.0 kcal/mol. Bei 100K beträgt sie schon 16.3 kcal/mol, womit die scheinbare Barriere nur mehr bei 10.7 kcal/mol liegt.

Aufgrund der mäßigen Beschreibung der Geometrie sind für die Wasseraggregate die LCT-Korrekturen etwas problematisch. Speziell für das Trimer ist das Grenzlinienpotential deutlich zu niedrig, die Korrekturen demzufolge, vor allem bei tiefen Temperaturen, zu hoch. Da die SCT-Konstanten für den Wasserstofftransfer zwischen schweren Atomen prinzipiell zu niedrig sind, weil sie Tunneln durch die gesamte Reaktionsschwelle nicht mitberücksichtigen, muß die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante zwischen der SCT und LCT Beschreibung liegen. Ein Wert von $k(300K) = 10^{-3}s^{-1}$ scheint also für das Trimer gesichert. Vermutlich wird dieses LCT-Fehlverhalten dadurch bedingt, daß durch die Stauchung der Hyperfläche für die Barrierrhöhe der Schwellenbereich mitgestaucht wurde. Die bessere PM3-Beschreibung der Grenzlinie wird durch die viel zu hohe Barriere relativiert. Desweiteren ist der Unterschied in den OO-Abständen zwischen Minimum und Übergangszustand für PM3 mit 0.51 Å viel zu groß und bedingt einen größeren Potentialunterschied in der Barriere und entlang der Grenzlinie. Im Gegensatz dazu ist dieser Unterschied mit 0.28 Å (statt 0.38 Å, sh. Tabelle 9.1) für PM3-SRP viel zu kurz und erklärt die zu kleine Potentialdifferenz entlang der Grenzlinie.

Das Tetramer unterscheidet sich in der Beschreibung vom Trimer dahingehend, daß der Unterschied in den OO-Abständen (0.29 Å statt 0.32 Å) und somit das Grenzlinienpotential etwas besser durch PM3-SRP beschrieben werden. In weiterer Konsequenz ist der LCT-Kurvenzug verlässlicher und nicht mehr temperaturunabhängig. Dennoch dürfte die quantitative Beschreibung zumindest bei Temperaturen unter 200K zu hoch liegen. Die SCT-Beschreibung hingegen liegt bei solchen Temperaturen durch die Fehler in den Nullpunktsenergien (V_a^G) zu tief, wie im Vergleich mit der MP2///B3LYP Kurve zu erkennen ist (Abbildung 9.2).

Wie für $(HF)_n$ ist das Bild für das Pentamer ähnlich zu dem des Tetramers. Es läßt sich also annehmen, daß die SCT-Konstanten für das Pentamer eine ähnliche Übereinstim-

| | B3LYP/6-31+G(d) | PM3-SRP | PM3 |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Barriere | 26.99 | 27.42 | 63.93 |
| | 23.20 | 25.54 | 72.07 |
| | 26.07 | 31.74 | 87.70 |
| Nullpunktsenergie | 45.91/41.57 | 51.05/39.03 | 47.53/40.41 |
| | 62.25/55.87 | 66.38/55.12 | 63.73/57.65 |
| | 77.73/69.11 | 83.12/68.86 | 79.66/73.07 |
| imag.Frequenz | 1841.8i | 1755.3i | 1903.8i |
| | 1672.8i | 1143.0i | 1293.8i |
| | 1635.5i | 985.9i | 1232.3i |
| OO-Abstand | 2.767-2.776/2.386-2.387 | 2.611-2.613/2.335-2.336 | 2.666-2.670/2.158-2.160 |
| | 2.735/2.419 | 2.656/2.368 | 2.718/2.226 |
| | 2.732-2.757/2.421-2.424 | 2.661-2.668/2.366-2.381 | 2.718-2.730/2.225-2.229 |
| H _i O-Abstand | 0.984-0.985/1.228 | 1.018-1.019/1.212-1.213 | 0.966/1.144-1.148 |
| | 0.992/1.216 | 1.028/1.190 | 0.965/1.124 |
| | 0.990-991/1.207-1.215 | 1.025-1.027/1.173-1.211 | 0.964-0.965/1.113-1.115 |
| H _o O-Abstand | 0.968-0.969/0.970 | 0.962-0.964/0.955-0.958 | 0.950-0.951/0.944 |
| | 0.969/0.970 | 0.976/0.971 | 0.951/0.946 |
| | 0.968-0.970/0.969-0.970 | 0.974-0.977/0.969-0.973 | 0.951/0.946-0.947 |
| Winkel(H _i OO) | 19.8-21.6/13.6-14.2 | 15.3-16.5/14.9-15.5 | 20.3-21.0/19.5-19.7 |
| | 8.3/6.0 | 7.8/5.7 | 11.3/8.2 |
| | 1.8-3.8/1.5-2.8 | 3.0-7.2/0.3-1.6 | 6.8-10.8/1.3-2.5 |
| Winkel(H _i OH _o) | 106.5-106.8/112.0-113.3 | 111.0-112.5/110.0-114.5 | 108.2-108.4/111.6-112.6 |
| | 106.4/110.7 | 110.1/110.4 | 108.0/111.1 |
| | 105.6-105.9/109.5-109.9 | 108.7-110.5/108.9-112.5 | 107.7-108.0/110.8-111.9 |
| Torsion(OOH _i) | 0.4-3.7/0.4-3.7 | 4.4-6.0/0.2-2.2 | 4.5-6.4/0.4-0.7 |
| | 0.0/4.2 | 4.7/2.3 | 8.9/0.8 |
| | 2.3-9.4/0.2-2.2 | 0.2-16.2/0.5-1.9 | 3.3-19.0/0.3-2.6 |

Tabelle 9.1: Energien in kcal/mol, Frequenzen in cm^{-1} , Bindungslängen in Å und Winkel bzw. Torsionen in Grad. H_i entspricht einem "gebundenen", H_o einem "freien" Wasserstoffatom. Die spezifischen Reaktionsparameter für PM3-SRP sind Tabelle 6.2 zu entnehmen. Die Zahlenwerte sind in der Reihenfolge Min/TS angegeben. Die Zeilenabfolge entspricht Tri-, Tetra- und Pentamer.

Abbildung 9.2: Grenzlinienpotential für die Wasseroligomere mit verschiedenen Hamilton-Operatoren (oben). Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Arten des semi-klassischen Tunnelns (unten). Von links nach rechts sind die Ergebnisse für das Tri-, Tetra- und Pentamer zu sehen. Die spezifischen Reaktionsparameter für PM3-SRP sind Tabelle 6.2 zu entnehmen.

mung zeigen, wie für das Tetramer. Dies ist wichtig, weil für das Pentamer noch keine *ab-initio* SCT-Konstanten gerechnet wurden und somit der Vergleich fehlt. Der Grund dafür liegt wohl in der hohen Dimensionalität des Problems. Dieses Problem wird schon offensichtlich, wenn man versucht, die 39 Normalschwingungen zu charakterisieren. Es ist dabei schwer, eindeutige Aussagen zu treffen. Eindeutig ist, daß Gleichgewichtsfrequenzen über 3000 cm^{-1} zu OH-Streckschwingungen gehören. Weiters gibt es viele schwer kategorisierbare Schwingungen, die sämtliche Atome bewegen. Neben der OO-Streckschwingung, die die Hauptassistenz leistet, um die schweren Atome in eine kompaktere Form zu bringen, gibt es von Methode zu Methode verschiedene Schwingungen, die assistieren. Z.B. sind Schwingungen relevant, die die Orientierung der "freien" Wasserstoffatome verändern oder "gebundene" Atome aus dem Ring drücken. Vor allem durch die PM3-Beschreibung gibt es insgesamt sechs Schwingungen mit Koeffizienten über 0.50. Mit MP2, B3LYP und PM3-SRP gibt es nur deren drei. Damit ist klar, daß PM3 ohne Umparameterisierung das Reaktionsgeschehen in keinster Weise darstellen kann.

Kapitel 10

Ameisensäuredimer

Da sowohl für die HF- als auch für die Wasseroligomere keine experimentellen Messungen für Reaktionsgeschwindigkeiten des konzertierten Austausches und damit verbundene Tunnel-splittings vorhanden sind, ist für einen experimentellen Beweis ein Ausweichen auf ein System nötig, wo solche Messungen vorhanden sind. Die Systemklasse wurde in der Form von Karbonsäuredimeren gefunden. Das Ameisensäuredimer wurde gewählt, weil Kim[32] einen spezifischen Parametersatz für AM1 bereits veröffentlicht hatte. In Abbildung 10.1 sind die drei relevanten stationären Punkte für den Protonentransfer dargestellt. Die mit diesem Parametersatz erhaltenen Frequenzen, Potentiale und ΔG Kurven sind in Abbildung 10.2 gezeigt. Aus der ΔG -Auftragung ist ersichtlich, daß durch den scharfen Anstieg in den Streckschwingungen nach dem Sattel zwar Seitenmaxima entstehen, das globale Maximum aber immer noch bei $s=0$ bleibt. Ein variationeller Effekt ist demnach auf die Geschwindigkeitskonstanten nicht zu finden. Aus dem Frequenzbild ist ersichtlich, daß sich die meisten Schwingungen während der Bewegung über die Reaktionskoordinate nicht oder nur marginal verändern, also nicht an s gekoppelt sind. Nur die Streckschwingungen verlieren zum Übergangszustand stark an Energie. Deshalb ist auch die gesamte Nullpunktsenergie des Übergangszustandes niedriger als jene der Minima. Folglich ist die nullpunktskorrigierte Barriere niedriger als die unkorrigierte, wie analog dazu auch aus den Tabellen für $(\text{HF})_n$ und $(\text{H}_2\text{O})_n$ ersichtlich ist. Die Barriere für das Ameisensäuredimer beträgt 8.94 kcal/mol (korrigiert 5.20 kcal/mol) und ist damit sehr ähnlich zu der des HF-Pentamers. Die Reaktionsrate für den Austausch zweier Wasserstoffe zwischen vier Sauerstoffen wurde in der vorliegenden Arbeit als $k^{SCT}(300K) = 1.39 \times 10^9 s^{-1}$ bzw. $k^{LCT}(300K) = 6.86 \times 10^{10} s^{-1}$ berechnet. Die Methode, die zu diesen Werten führte, entspricht genau derjenigen, die für die anderen Systeme verwendet wurde. Experimentelle Meßergebnisse, die aus der T_1 -Relaxationszeit im NMR abgeleitet wurden, für verschiedenste Karbonsäuredimere liegen bei $k(300K) = 2.0 - 11.5 \times 10^{10} s^{-1}$ [101, 102, 103]. Aufgrund der Tatsache, daß die Grenzlinie am Endpunkt um 16 kcal/mol höher liegt als der Becke3LYP/6-31+G(d) Vergleich, läßt sich erahnen, daß die theoretisch berechnete Geschwindigkeitskonstante bei einer besseren Parameterisierung das obere Limit der experimentellen Messungen erreichen könnte. Das viel zu hohe Grenzlinienpotential bedingt auch, daß der Hauptteil des Tunnelvorgangs bei sehr niedrigen Energien erfolgt. Gerade bei tiefen Temperaturen hält sich der größte

Abbildung 10.1: Stationäre Punkte für den konzertierten Austausch von Wasserstoffatomen im Ameisensäuredimer, berechnet nach B3LYP/6-31G(d). In der Mitte ist der höherenergetische Übergangszustand zu sehen. Die beiden anderen Strukturen sind Minima.

Abbildung 10.2: ΔG , Schwingungsfrequenzen, Potential und Grundzustandspotential entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate im Ameisensäuredimer (oben). Grenzlinienpotential und Geschwindigkeitskonstanten (unten).

Teil des Systems bei diesen niedrigen Energien auf. Aus diesem Grund haben sehr viele Trajektorien die Möglichkeit zu tunneln. Insgesamt liefert dies das unphysikalische Bild, daß die LCT-Geschwindigkeitskonstante kaum von der Temperatur abhängt. Die SCT-Geschwindigkeitskonstante wiederum unterschätzt die experimentelle, weil der vermutliche Haupttunnelmechanismus durch die gesamte Reaktionsschwelle nicht betrachtet wird. Trotz dieser Mängel gibt der hier verwendete Ansatz über die Theorie des aktivierten Komplexes eine erstaunliche Übereinstimmung mit dem Experiment. Wenn man bedenkt, daß solche Mängel für Wasser- und vor allem HF-Ringe nicht zu finden sind, ist es sehr wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung für diese Systeme durch die Theorie sehr genau getroffen wurde.

Teil IV

Abschlußbemerkungen

10.1 Experimentelle Beweise für Tunnelmechanismen

Der Übergang zum Tunnelmechanismus anstatt über die Barriere zu gehen, macht sich experimentell durch einen scharfen Übergang von einem exponentiellen Verhalten zu einem schwächer temperaturabhängigen Verhalten von $k(T)$ bemerkbar. Dieser Übergang erfolgt innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls und wird durch die Crossover-Temperatur T_c charakterisiert, die das Hoch- und Tieftemperaturlimit für k trennt.[104] Der Unterschied in der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Isotope, der sogenannte kinetische Isotopeneffekt, wird zu tiefen Temperaturen hin immer größer. Bei hohen Temperaturen kommt dieser Unterschied praktisch ausschließlich durch die unterschiedlichen Nullpunktsenergien der verschiedenen Schwingungen zustande und ergibt sich als

$$\frac{k(m_1)}{k(m_2)} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Bei tiefen Temperaturen hingegen spielen Tunnelmechanismen die Hauptrolle. Man kann diesen Isotopeneffekt in mehrere Beiträge aufspalten, [105, 58] wobei der Tunnelbeitrag bei tiefen Temperaturen den größten Anteil stellt. Im Vergleich zu Wasserstoff hat Deuterium beispielsweise etwa die doppelte Masse und tunnelt daher noch viel unwahrscheinlicher als es sich durch dieses Wurzelverhalten aus den Nullpunktsenergien der Schwingungen ergibt. $k(D)$ ist also verhältnismäßig bei tiefen Temperaturen noch viel geringer als $k(H)$. Dieser experimentelle Befund wird theoretisch durch das Zuordnen einer reduzierten Tunnelmasse unterstützt, die praktisch mit dem Atomgewicht des transferierten Teilchens übereinstimmt.

Spektroskopische Beweise sind im Auftreten von TunnelSplittings zu finden, deren Größe stark von der Höhe der Barriere abhängt. Die Schwingungsrotationsniveaus treten, wie bei der Rotationsschwingung des Ammoniak durch das Aufheben der \pm -Parität verdoppelt auf. Dies geschieht aufgrund der Wechselwirkung zweier Wellenfunktionen, die an zwei verschiedenen Minima lokalisiert sind und sich über einen Übergangszustand ineinander umwandeln. Die Höhe und Breite der Barriere steuert dabei das Ausmaß der Wechselwirkung und folglich auch die Größe des Splittings. Diese beiden Wellenfunktionen sind keine Eigenfunktionen des Hamilton-Operators. Die Größe der TunnelSplittings entspricht genau der Energiedifferenz zweier Niveaux mit einer geraden und einer ungeraden Wellenfunktion. Das Muster der Aufspaltung ergibt sich direkt aus der Symmetrie der Reaktion und den verschiedenen Minima auf der Potentialhyperfläche, wobei die Barrierenhöhe die entscheidende Rolle für die Beobachtbarkeit auf einer chemischen Zeitskala liefert. Das Grundzustandstunnelsplitting Δ_0 kann man direkt aus der Grundzustands-(Quanten)-Übergangswahrscheinlichkeit und der Gleichgewichtsfrequenz ω_0 der Reaktionskoordinate berechnen [106]:

$$\Delta_0 = \left(\frac{\omega_0}{\pi}\right) \times \sqrt{PQ}$$

So ergibt sich zum Beispiel für das HF-Trimer für den wahrscheinlichsten Pfad im Zuge der LCT-Näherung bei 250K aus dieser Formel ein Splitting von $2 \times 10^{-3} cm^{-1}$. Dieser

Tunnelpfad beginnt 1.3 Bohr vom Übergangszustand entfernt, also 14.7 kcal/mol unterhalb dem Barrierenmaximum. Diese Tunnelsplittings lassen sich experimentell z.B. mit Laserfluoreszenzanregungsspektren messen. Diese Techniken basieren auf einer Laseranregung des Systems in den 1. elektronisch angeregten Zustand und einer anschließenden Relaxation. Dabei wird natürlich die Differenz der Splittings dieser beiden Zustände gemessen, weil im Fall eines symmetrischen Potentials die Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrie strikt verboten sind. Im Fall eines asymmetrischen Potentials gilt dieses Verbot nicht mehr scharf. Das Tunnelsplitting des Grundzustands kann direkt aus dem Spektrum abgelesen werden. Eine leichte Asymmetrie kann z.B. durch Messung in einer Edelgasmatrix oder in kristalliner Form entstehen. Durch Anregung bestimmter Schwingungen in definierte Schwingungsquantenzahlen werden diese Nullpunktsplittings noch weiter moduliert. Diese Modulation entspricht effektiv einer Veränderung in der Barrierenhöhe durch ganz bestimmte Schwingungen, die dem Tunnelprozeß assistieren bzw. entgegenwirken. Auch im symmetrischen Fall können durch einige Näherungen und Berechnungen aus der Temperaturabhängigkeit dieser Spektren die Splittings des elektronischen Grundzustandes bestimmt werden. Für die hier betrachteten Systeme sind in der Literatur bis jetzt solche Messungen leider noch nicht vorhanden.

10.2 Zentrale Erkenntnisse dieser Arbeit

Ein wichtiges Ergebnis dieser Studie ist der allgemeine Reaktionsmechanismus beim Transfer eines leichten Atoms zwischen zwei schweren. Wie auch in der Literatur bestätigt [104, 58], handelt es sich dabei um einen zweigeteilten Schritt. Dies kommt auch in der zweigeteiligen Bezeichnung "Schwingungsunterstütztes Tunneln" zum Ausdruck. Im ersten Teil nähern sich die schweren Atome einander, wobei die relative Position der Wasserstoffe praktisch unverändert bleibt. Auch die Energie steigt in diesem Teil nur langsam an. Bei einem gewissen Abstand der schweren Atome ändert sich dies jedoch schlagartig. Die Reaktionskoordinate schwenkt direkt auf den eigentlichen Übertragungsprozeß um, der den zweiten Teil darstellt. Dieser ist durch viel größere Energieveränderungen charakterisiert und entspricht, zumindest direkt am Übergangszustand, genau der symmetrischen Streckschwingung mit der "imaginären" Frequenz. Das Tunneln verändert das Reaktionsgeschehen dahingehend, daß die leichten Atome schon bei größeren Abständen der schweren Atome einer Normalschwingung folgen, die in der Richtung in etwa der "imaginären" Frequenz entspricht. Eine Analyse der reduzierten Massen dieser Schwingungen zeigt auch, daß es ein Irrtum ist, zu glauben daß ein gleichzeitiges Tunneln von mehreren Wasserstoffatomen unwahrscheinlich ist, weil insgesamt eine höhere Masse im Spiel ist. Die reduzierte Masse μ ist über das Längenverhältnis der Vektoren der Normalschwingung in massengewichteten und kartesischen Koordinaten definiert. Dieses Verhältnis bleibt auch beim Tunneln mehrerer Wasserstoffe praktisch gleich 1 amu. Tauscht man H gegen D, so wird die effektive Tunnelmasse auf 2 amu erhöht und liefert somit eine plausible Erklärung für den unverhältnismäßig großen kinetischen Isotopeneffekt bei tiefen Temperaturen. Die Wahrscheinlichkeit wird jedenfalls durch das gleichzeitige Tunneln mehrerer Atome in keinster Weise beeinträchtigt.

Neben diesen mechanistischen Erkenntnissen liegt der Versuch vor, für zyklische Aggregate experimentell noch nicht vorhergesagte Ergebnisse für die Geschwindigkeit des intramolekularen, konzertierten Wasserstoffaustausches vorherzusagen. Die Voraussage für $(\text{HF})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=3-5$) bzw. das Ameisensäuredimer basiert auf der "Theorie des aktivierten Komplexes" mit mechanistischen Korrekturen für Rückreaktion und Tunneln. Die Ergebnisse dieses Ansatzes sind oft mit vorhandenen experimentellen Ergebnissen vergleichbar, wenn die Barriere für die Reaktion und Tunnelkorrekturen gesichert sind. Es bleibt zu hoffen, daß die berechneten Geschwindigkeitskonstanten bald experimentell bestätigt werden, z.B. über inelastische Neutronenbeugung, über die ^1H NMR- T_1 Spin-Gitter Relaxationszeiten oder über andere spektroskopische Techniken, die Tunnelsplittings messen. Die theoretischen Ergebnisse sind in zwei Publikationen detaillierter zu finden.[107, 108]

Literaturverzeichnis

- [1] Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Baer, M., Ed., (CRC Press, Boca Raton, FL). Kapitel Generalized Transition State Theory, pp 65–137. 1985.
- [2] Kreevoy, M. M.; Truhlar, D. G. in *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Bernasconi, C. F., Ed., (John Wiley & Sons, Inc., New York). Kapitel Transition State Theory, pp 13–95. 1986.
- [3] Tucker, S. C.; Truhlar, D. G. in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Bertrán, J.; Csizmadia, I. G., Eds., (Kluwer, Dordrecht, The Netherlands). Kapitel Dynamical Formulation of Transition State Theory: Variational Transition States and Semiclassical Tunneling, pp 291–346. NATO ASI Series C 267, 1989.
- [4] Truhlar, D. G.; Garrett, B. C.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12771–12800.
- [5] Billing, G. D.; Mikkelsen, K. V. *Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics*. John Wiley & Sons, Inc., Copenhagen and Aarhus, 1996.
- [6] Karpfen, A. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **1990**, *24*, 129–140.
- [7] Komornicki, A.; Dixon, D. A.; Taylor, P. R. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 2920–2925.
- [8] Karpfen, A.; Yanovitskii, O. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1994**, *314*, 211–227.
- [9] Liedl, K. R.; Kroemer, R. T.; Rode, B. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *246*, 455–462.
- [10] Liedl, K. R.; Sekusak, S.; Kroemer, R. T.; Rode, B. M. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 4707–4716.
- [11] Quack, M.; Suhm, M. A. in *Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry*, (Kluwer Publishing Co., Dordrecht). Band III of *Conceptual Trends in Quantum Chemistry*. Kapitel Potential Energy Hypersurfaces For Hydrogen Bonded Clusters (HF)_N, pp 417–467. 1997.
- [12] Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic press, New York, 1970.

- [13] Villa, J.; Truhlar, D. G. *Theor. Chim. Acta*, **1997**, *97*, 317–323.
- [14] Press, W. H.; Vetterling, W. T.; Teukolsky, S. A.; Flannery, B. P. in *Numerical Recipes in C, Second edition*, (University Press, Cambridge). Kapitel Minimization or Maximization of Functions, pp 394–455. *The Art of Scientific Computing*, 1995.
- [15] Press, W. H.; Vetterling, W. T.; Teukolsky, S. A.; Flannery, B. P. in *Numerical Recipes in C, Second edition*, (University Press, Cambridge). Kapitel Root Finding and Nonlinear Sets of Equations, pp 347–393. *The Art of Scientific Computing*, 1995.
- [16] Peng, C.; Schlegel, H. B. *Israel Journal of Chemistry*, **1993**, *33*, 449–454.
- [17] Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.*, **1996**, *17*, 49–56.
- [18] Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 375–384.
- [19] Miller, W. H.; Handy, N. C.; Adams, J. E. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 99–112.
- [20] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2154–2161.
- [21] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5523–5527.
- [22] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 5853–5860.
- [23] Garrett, B. C.; Redmon, M. J.; Steckler, R.; Truhlar, D. G.; Baldridge, K. K.; Bartol, D.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1476–1488.
- [24] Melissas, V. S.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 5758–5772.
- [25] Page, M.; James W. McIver, J. *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 922–935.
- [26] Pechukas, P. *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 1516–.
- [27] Redington, R. L.; Chen, Y.; Scherer, G. J.; Field, R. W. *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 627–633.
- [28] Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4534–.
- [29] Child, M. S. *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications*, Band 25 of *International Series of Monographs on Chemistry*. Oxford Science Publications, Oxford, 1991.
- [30] Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 2921–2926.
- [31] Landau, L. D.; Lifschitz, E. M. *Quantenmechanik*, Band III. Akademie-Verlag, Berlin.
- [32] Kim, Y. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1522–1528.
- [33] Kay, K. G. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 2313–2328.

- [34] Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1598–1605.
- [35] Miller, W. H. *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **1976**, *62*, 40–46.
- [36] Skodje, R. T.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 5955–5976.
- [37] Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 4931–4938.
- [38] Lynch, G. C.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 3102–3109.
- [39] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*, Band I. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [40] Gasiorowicz, S. *Quantenphysik*. R. Oldenbourg Verlag, Wien, 1989.
- [41] Wigner, E. *Z. Phys. Chem. B*, **1932**, *32*, 203–216.
- [42] Marcus, R. A.; Coltrin, M. E. *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, 2609–.
- [43] Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 4493–.
- [44] Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 4500–.
- [45] Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 2610–.
- [46] Kronrod, A. S. *Nodes and Weights of Quadrature Formulas*. Consultants Bureau, New York, 1965.
- [47] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 221–264.
- [48] Zerner, M. C. (Lipkowitz, Boyd,). Band 2. Kapitel Semiempirical Molecular Orbital Methods, pp 313–365.
- [49] Stewart, J. J. P. (Lipkowitz, Boyd,). Kapitel Semiempirical Molecular Orbital Methods, pp 45–81.
- [50] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3902–3909.
- [51] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 209–220.
- [52] Gonzalez-Lafont, A.; Truong, T. N.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 8875–8894.
- [53] Hu, W. P.; Liu, Y. P.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, *90*, 1715–1725.
- [54] Nguyen, K. A.; Rossi, I.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 5522–5530.
- [55] Chuang, Y.-Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **1997**. 3808–3814.

- [56] Konkoli, Z.; Cremer, D.; Kraka, E. *J. Comput. Chem.*, **1997**, *18*, 1282–1294.
- [57] Sekusak, S.; Liedl, K. R.; Rode, B. M.; Sabljic, A. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 4245–4253.
- [58] Liu, Y.-P.; Lu, D.-h.; Gonzalez-Lafont, A.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7806–7817.
- [59] Rossi, I.; Truhlar, D. G. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *233*, 231–236.
- [60] Corchado, J. C.; Espinosa-Garcia, J.; Hu, W.-P.; Rossi, I.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 687–694.
- [61] Schraudolph, N.; Grefenstette, J. *GAUCSD 1.4*. University of California, San Diego, 1992.
- [62] Mestres, J.; Scuseria, G. E. *J. Comput. Chem.*, **1995**, *16*, 729–742.
- [63] Clark, D. E.; Westhead, D. R. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, **1996**, *10*, 337–358.
- [64] Judson, R. in *Reviews in Computational Chemistry, Volume 10*, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds., (VCH Publisher, Inc., New York). Kapitel Genetic Algorithms and Their Use in Chemistry, pp 1–73. 1997.
- [65] Truhlar, D. G. in *The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives*, Heidrich, D., Ed., (Kluwer, Dordrecht). Kapitel Direct Dynamics Method for the Calculation of Reaction Rates, pp 229–255. 1995.
- [66] Chen, Z. *Theor. Chim. Acta*, **1989**, *75*, 481–484.
- [67] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94, Revision D.1*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [68] Stewart, J. J. P.; Rossi, I.; Hu, W.-P.; Lynch, G. C.; Liu, Y.-P.; ; Truhlar, D. G. *MOPAC-version 5.05mn*. University of Minnesota, Minneapolis, 1995.
- [69] Chuang, Y.-Y.; Hu, W.-P.; Lynch, G. C.; Liu, Y.-P.; Truhlar, D. G. *MORATE-version 7.2*. University of Minnesota, Minneapolis, 1997.

- [70] Steckler, R.; Chuang, Y.-Y.; Coitino, E. L.; Fast, P. L.; Corchado, J. C.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Gu, M. Z.; Rossi, I.; Clayton, S.; S.Melissas, V.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *POLYRATE-version 7.2*. University of Minnesota, Minneapolis, 1997.
- [71] *MATLAB 4.1*. Math Works Inc., Natick, 1993.
- [72] Janzen, J.; Bartell, L. S. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *50*, 3611–3618.
- [73] Suhm, M. A. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 1159–1167.
- [74] M6, O.; Y6nez, M.; Elguero, J. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 6628–6638.
- [75] Xantheas, S. S.; Dunning, T. H. Jr. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 8037–8040.
- [76] Xantheas, S. S.; Dunning, T. H. Jr. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 8774–8792.
- [77] Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 7523–7534.
- [78] Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 4505–4517.
- [79] Klopper, W.; Sch6tz, M. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 469–473.
- [80] van Duijneveltdt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Duijneveltdt, F. B. *Chem. Phys.*, **1993**, *175*, 271–281.
- [81] van Duijneveltdt-van de Rijdt, J. G. C. M.; van Duijneveltdt, F. B. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *237*, 560–567.
- [82] Tozer, D. J.; Lee, C.; Fitzgerald, G. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 5555–5557.
- [83] Gregory, J. K.; Clary, D. C. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 18014–18022.
- [84] Estrin, D. A.; Paglieri, L.; Corongiu, G.; Clementi, E. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 8701–8711.
- [85] Liu, K.; Cruzan, J. D.; Saykally, R. J. *Science*, **1996**, *271*, 929–933.
- [86] Sch6tz, M.; B6urgi, T.; Leutwyler, S.; B6urgi, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 5228–5238.
- [87] Fowler, J. E.; Schaefer, H. F. III. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 446–452.
- [88] Gregory, J. K.; Clary, D. C. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 6626–6633.
- [89] Pugliano, N.; Saykally, R. J. *Science*, **1992**, *257*, 1937–1940.
- [90] Saykally, R. J.; Blake, G. A. *Science*, **1993**, *259*, 1570–1575.

- [91] Liu, K.; Loeser, J. G.; Elrod, M. J.; Host, B. C.; Rzepiela, J. A.; Pugliano, N.; Saykally, R. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 3507–3512.
- [92] Klopper, W.; Schütz, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *237*, 536–544.
- [93] Gregory, J. K.; Clary, D. C. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 7817–7829.
- [94] Gregory, J. K.; Clary, D. C. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 8924–8930.
- [95] Wales, D. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11180–11190.
- [96] Wales, D. J. *Science*, **1996**, *271*, 925–929.
- [97] Wales, D. J.; Walsh, T. R. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 6957–6971.
- [98] Walsh, T. R.; Wales, D. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 2505–2517.
- [99] Wales, D. J.; Walsh, T. R. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 7193–7207.
- [100] Garrett, B. C.; Melius, C. F. in *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry*, Formosinho, S. J.; et. al., Eds., (Kluwer Academic, Netherlands). pp 35–54. NATO ASI Series C 339, 1991.
- [101] Meier, B. H.; Graf, F.; Ernst, R. R. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 767–774.
- [102] Stöckli, A.; Meier, B. H.; Kreis, R.; Meyer, R.; Ernst, R. R. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 1502–1520.
- [103] Brougham, D. F.; Horsewill, A. J.; Jenkinson, R. I. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *272*, 69–74.
- [104] Benderskii, V. A.; Makarov, D. E.; Wight, C. A. *Chemical Dynamics at Low Temperatures*, Band LXXXVIII of *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [105] Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D.-h.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2408–2415.
- [106] Smedarchina, Z.; Fernandez-Ramos, A.; Rios, M. A. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 3956–3964.
- [107] Loerting, T.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1997**. im Druck.
- [108] Loerting, T.; Liedl, K. R.; Rode, B. M. **1997**. in Vorbereitung.

Lebenslauf

29.10.1973 geboren in Innsbruck
1980-1984 Volksschule in Neu-Arzl
1984-1992 Reithmannngymnasium Innsbruck
1992-1997 Diplomstudium an der Universität Innsbruck