

Universität Frankfurt a. Main

Die Berechnung von adiabatischen Energiehyperflächen nach einer erweiterten halbtheoretischen Methode der Atomassoziationen *

Von

H. PREUSS **

Zur quantentheoretischen Behandlung von chemischen Reaktionsvorgängen ist die Kenntnis der dabei auftretenden adiabatischen Energieflächen notwendig, damit Aussagen über wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf, Aktivierungsenergie und Ausbeute möglich sind. Die vorliegende Methode versucht, bei Kenntnis der Energiekurven zweiatomiger Systeme, Aufschlüsse über den Verlauf der Energieflächen (Hyperflächen) von mehratomigen Systemen zu erhalten. Das Verfahren wird im Falle der Reaktion $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$ geprüft und ergibt bei einem $H-H$ -Abstand des „Reaktionsknäuels“ (transition state) von 1,85 at.E. eine „*adiabatische Aktivierungsenergie*“ von rund 30 kcal/mol. Diese Werte liegen in den zu erwartenden Bereichen. Der Berechnung schließt sich eine Diskussion der Ergebnisse an.

To treat chemical reactions by quantum-mechanical theory one has to know the adiabatic energy surfaces involved. Then statements on the most probable reaction path, activation energy and yield can be made. By the method described in this paper it is tried to get informations on the energy surfaces (in multi-dimensioned space) of polyatomic systems if the energy diagrams of di-atomic systems are known. The method is tested for the reaction $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$ and gives, at a $H-H$ distance of 1.85 a.u. in the transition state, an *adiabatic activation energy* of about 30 kcal/mol. These values are in the ranges to be expected. The calculation is followed by a discussion of the results.

Pour traiter des réactions chimiques par la mécanique ondulatoire il faut en connaître les surfaces d'énergie adiabatique. Avec celles-ci des conclusions sont possibles sur le cours le plus probable de la réaction, sur l'énergie d'activation et les produits. Par la méthode présentée on essaie d'obtenir des informations sur les surfaces énergétiques (à plusieurs dimensions) des systèmes à plusieurs atomes, les courbes d'énergie des systèmes diatomiques étant connues. La méthode est examinée pour la réaction $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$ et donne, à une distance $H-H$ de 1,85 u.a. dans l'état de transition, une *énergie adiabatique d'activation* d'à peu près 30 kcal/mol. Ces valeurs sont dans les limites prévues. Les calculs sont suivis d'une discussion des résultats.

1. Einleitung

Die Methode der Atomassoziationen ist bisher schon in einer Reihe von Arbeiten behandelt worden, so daß bezüglich einer ausführlichen Behandlung auf die Publikationen verwiesen sei [7].

Hier soll für das Folgende nur das Wesentlichste kurz mitgeteilt werden:

Die Basis der Methode besteht darin, daß formal von exakt gelösten Atom-

* Auszug aus einer der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt eingereichten Habilitationsschrift.

** Anschrift: Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München 23, Föhringer Ring 6.

systemen K_j ($j = 1 \dots A_K$) ausgegangen wird, mit deren Wellenfunktionen φ_{K_j} die Gesamtwellenfunktion aufgebaut wird.

$$\Phi(K) = \mathbf{A} \prod_{j=1}^{A_K} \varphi_{K_j} \quad (1)$$

(\mathbf{A} ist ein Antisymmetrierungsoperator).

Jede Atomassoziatio[n] $[K]$ besteht aus wechselwirkungsfreien Atomen K_j (Teilvereinigungen)

$$[K] = [K_1 | K_2 | \dots | K_j | \dots | K_{A_K}], \quad (2)$$

die sich aus den wirklich im Molekül vorkommenden Kernen etwa durch Übergänge ergeben können, indem einige Kernabstände $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ gehen und andere verschwinden, $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$. Bei vier Atomen a, b, c und d ergeben sich zum Beispiel insgesamt 15 Assoziationen:

$$\begin{array}{lll} 1. [abcd] & 6. [ab | cd] & 11. [b | ad | c] \\ 2. [a | bcd] & 7. [ac | bd] & 12. [a | bd | c] \\ 3. [b | acd] & 8. [ad | cb] & 13. [a | cd | b] \\ 4. [c | abd] & 9. [a | bc | d] & 14. [b | ac | d] \\ 5. [d | abc] & 10. [c | ab | d] & 15. [a | b | c | d], \end{array} \quad (3)$$

während für drei Atome fünf existieren

$$\begin{array}{lll} 1. [abc] & 3. [b | ac] & 5. [a | b | c]. \\ 2. [a | bc] & 4. [c | ab] & \end{array} \quad (4)$$

Schließlich sind es für zwei Atome nur die zwei Atomassoziatio[n]en

$$1. [ab] \quad 2. [a | b]. \quad (5)$$

Für jede Assoziatio[n] $[K]$ gibt es eine Funktion $\Phi(K)$ nach (1). Diese werden für jede Energiefläche, die wir durch den Index s bezeichnen wollen, durch eine Linearkombination zusammengefaßt.

$$\Psi_s = \sum_{K=1}^{A_N} C_{Ks} \Phi_s(K). \quad (6)$$

Dabei beträgt die Zahl der Assoziationen A_N , wenn N Zentren im Molekül vorliegen.

In der Methode der Atomassoziatio[n]en wird im ersten Schritt vom Hamiltonoperator ohne Kernwechselwirkung ausgegangen, so daß die erhaltene Näherung \tilde{E}_s für die Energie E_s wegen (6) in den Grenzübergängen \lim zu den Assoziationen $[K]$ in die exakten Energien $\mathcal{E}_s(K)$ von $[K]$ übergehen, die in jedem Falle wegen (1) aus der Summe der Energien $\mathcal{E}_s(K_j)$ bestehen

$$\mathcal{E}_s(K) = \sum_{j=1}^{A_K} \mathcal{E}_s(K_j). \quad (7)$$

Es wird also immer nur eine Fläche behandelt, und auf dieser gilt

$$\lim_{[K]} \tilde{E}_s = \mathcal{E}_s(K). \quad (8)$$

Damit ist erreicht, daß die Energiehyperflächen für die Grenzfälle in den Assoziationen exakt stimmen, weil wir von gelösten Atomsystemen ausgehen. Die Energiewerte dazwischen werden mit Hilfe von (6) berechnet. Ist das geschehen,

hat man also die einzelnen adiabatischen Energieflächen, durch den Index s unterschieden, näherungsweise bestimmt, so können die jeweiligen Ψ_s in (6) zu einem weiteren linearen Ansatz

$$\Psi = \sum_s B_s \Psi_s \quad (9)$$

zusammengefaßt werden, der die Wechselwirkungen der einzelnen Terme erfaßt, wie sie bei nichtadiabatischen Vorgängen auftreten. Es sei noch darauf hingewiesen, daß im Säkularproblem

$$\sum_K^{\bar{A}_N} C_K (\mathbf{H}_{KL} - \mathbf{S}_{KL} \tilde{E}) = 0 \quad (10)$$

$$\det (\mathbf{H}_{KL} - \mathbf{S}_{KL} \tilde{E}) = 0, \quad (10a)$$

welches aus dem Minimum der Gesamtenergie E in den C_K folgt, nur der Eigenwert \tilde{E}_s exakt gegen die Werte $\mathcal{E}_s(K)$ läuft, während die übrigen $\bar{A}_N - 1$ Energiewerte in allen Bereichen der $R_{\lambda\mu}$ obere Grenzen für die exakten darstellen*. Die Matrixelemente in (10) und (10a) bedeuten

$$\mathbf{H}_{KL} = \langle \Phi_s^*(K) | \mathbf{H} | \Phi_s(L) \rangle \quad \mathbf{S}_{KL} = \langle \Phi_s^*(K) | \Phi_s(L) \rangle, \quad (11)$$

mit \mathbf{H} als Hamiltonoperator des Systems ohne Kernwechselwirkung. Dieser kann im Sinne der Vorstellung der Atomassoziation in

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(K) + \mathbf{V}(K) \quad (12)$$

zerlegt werden, wobei

$$(\mathbf{H}(K) - \mathcal{E}_s(K)) \Phi_s(K) = 0. \quad (13)$$

\mathbf{H}_{KL} in (11) ergibt sich daher in der Form

$$\mathbf{H}_{KL} = \mathcal{E}_s(L) \mathbf{S}_{KL} + \langle \Phi_s^*(K) | \mathbf{V}(L) | \Phi_s(L) \rangle, \quad (14)$$

in der

$$\lim_{|L|} \langle \Phi_s^*(K) | \mathbf{V}(L) | \Phi_s(L) \rangle = 0 \quad (14a)$$

gilt.

In der halbtheoretischen Form des Verfahrens werden die exakten $\mathcal{E}_s(K)$ bzw. $\mathcal{E}_s(K_j)$ nach (7) aus den Spektren entnommen und die auftretenden Integrale mit Näherungsfunktionen $\tilde{\Phi}_s(K)$ gerechnet. In diesem Falle bleibt das Grenzverhalten des s -ten Eigenwertes in (10a) erhalten, da (14a) gültig bleibt.

2. Das Zweizentrensystem

In diesem Falle gibt es nach (5) zwei Assoziationen, und wir erhalten für (6)

$$\Psi_0 = C_I \Phi_0(ab) + C_{II} \Phi_0(a|b) = \Psi_0(a-b), \quad (15)$$

wenn wir uns auf den Grundzustand $s = 0$ beziehen und a und b die beiden Zentren bedeuten. Um das einfachste Zweizentrensystem, das H_2 -Molekül, zu behandeln, wobei

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} \right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (16)$$

in atomaren Einheiten, setzen wir als $\Phi_0(K)$

* Durch die Zusammenfassung aller Φ_s -Funktionen in (6) dürfte es sich um grobe Näherungen handeln

$$\Phi_0(a|b) = \frac{1}{\pi [2(1 + S^2)]^{1/2}} \left[e^{-(r_{a1} + r_{b2})} + e^{-(r_{a2} + r_{b1})} \right] \quad (17a)$$

$$\Phi_0(ab) = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_{c1} + r_{c2})}; \quad \lambda = 1,70; \quad S = \int e^{-(r_a + r_b)} d\tau \quad (17b)$$

Dieser Ansatz lieferte [7] eine Energiekurve, die nur wenig von der exakten abwich, obwohl (17b) im Gegensatz zu (17a) nicht die exakte Lösung des vereinigten Atoms ist (*He*-Atom). Im einzelnen ergab sich bei einem Bindungsabstand von 1,42 at.E. eine Bindungsenergie von $-4,72$ eV. Die exakten Werte sind 1,40 at.E. und $-4,74$ eV. Das vereinigte Atom ist im Punkt *c* (Schwerpunkt der Protonenladungen) fixiert.

3. Drei- und Vierzentrensysteme

Die Verallgemeinerung auf mehrere Zentren ist nach dem bisher Festgestellten einfach. Wir wollen uns jetzt vielmehr im besonderen mit Reaktionsvorgängen beschäftigen. Lassen wir in den Atomassoziationen (4) Atom *c* nach Unendlich gehen, so dürfen wir erwarten, daß nur noch die Assoziationen

$$[c | ab], [a | b | c] \quad a b \cdots c \quad (18a)$$

zur Beschreibung in Frage kommen. Umgekehrt erhalten wir schließlich nur noch die Assoziationen

$$[a | bc], [a | b | c] \quad a \cdots b c, \quad (18b)$$

wenn *a* weit entfernt wird. Die beiden Grenzfälle (18a), (18b) können also wegen (15) mit den Funktionen

$$\omega_0(ab | c) = A \varphi_c(c) \Psi_0(a-b) \quad (19a)$$

und

$$\omega_0(a | bc) = A \varphi_a(a) \Psi_0(b-c) \quad (19b)$$

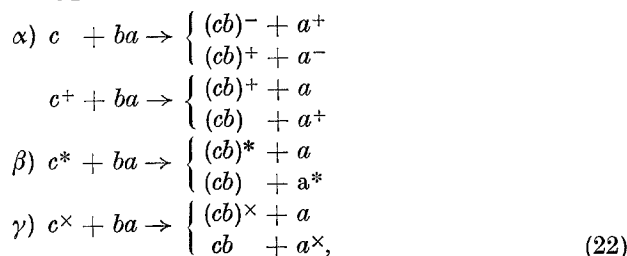
beschrieben werden, wobei φ_c bzw. φ_a den φ_{Kj} in (1) entsprechen. Ist nun das System

$$a \cdots b \cdots c \quad (20)$$

im Gegensatz zu den Systemen *ab* und *bc*, die Moleküle seien, nicht stabil, so können die Darstellungen (19) als stabile Grenzzustände einer Reaktion (Substitution)



aufgefaßt werden, für deren Ablauf eine gewisse Energie Q' notwendig sein kann, die man, bis auf bestimmte Korrekturen, mit der „Aktivierungsenergie“ von (21) in Beziehung setzen kann. Schließen wir auch angeregte (*) oder valenzmäßig nicht gesättigte (\times) Atome oder Ionen (\pm) ein, so lassen sich mit den Grenzzuständen (19) die folgenden Typen von Substitutionsreaktionen beschreiben



die man als nucleophile, elektrophile (α)* oder als radikalische (γ) Reaktionsmechanismen bezeichnet. In allen Fällen nimmt man an, daß sich ein mehr oder minder lockeres Zwischenprodukt (transition state) bildet, was dann zerfällt.

In Erweiterung von (19) können die Grenzzustände der Reaktion

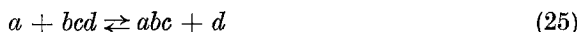


durch

$$\omega_0(ab | cd) = A \Psi_0(a-b) \Psi_0(c-d) \quad (24a)$$

$$\omega_0(ac | bd) = A \Psi_0(a-c) \Psi_0(b-d) \quad (24b)$$

dargestellt werden, wenn auf beiden Seiten von (23) die Abstände zwischen nicht-gebundenen Atomen gegen Unendlich gehen. Man erhält (24), wenn man in (6) alle Assoziationen aus (3) hineinschreibt und dann, analog wie in (18), die Grenzübergänge (23) vornimmt, wobei Ψ_0 in (24a) bzw. (24b) übergeht. Ganz ähnlich ist im Fall



vorzugehen, auf den wir nicht näher eingehen wollen. In (25) sind andere Atomassoziationen als in (23) von Bedeutung.

Die Funktionen (24) bzw. (19) sind dann in einem linearen Ansatz zusammenzufassen. Man hat also

$$\Psi_0 = A'_{I} \omega_0(ab | cd) + A'_{II} \omega_0(ac | bd) \quad (26a)$$

bzw.

$$\Psi_0 = A_I \omega_0(ab | c) + A_{II} \omega_0(a | bc). \quad (26b)$$

Nach den oben angestellten Überlegungen muß sein

$$\begin{aligned} A'_I &= 0, \text{ wenn } R_{ab} \rightarrow \infty, R_{dc} \rightarrow \infty; R_{ac}, R_{bd} \text{ endlich,} \\ A'_{II} &= 0, \text{ wenn } R_{ac} \rightarrow \infty, R_{bd} \rightarrow \infty; R_{ab}, R_{cd} \text{ endlich,} \end{aligned} \quad (27a)$$

bzw.

$$\begin{aligned} A_I &= 0, \text{ wenn } R_{ab} \rightarrow \infty, R_{ac} \rightarrow \infty, \\ A_{II} &= 0, \text{ wenn } R_{ac} \rightarrow \infty, R_{bc} \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (27b)$$

4. Erweiterung der Methode

Die Koeffizienten C_I, C_{II} in $\Psi_0(a-b)$ bzw. $\Psi_0(c-d)$ können getrennt nach (10) errechnet werden. Man kann aber den Formalismus einen Schritt allgemeiner formulieren. Durch die Vorstellung der Atomassoziationen werden die Punkte auf den Energiehyperflächen ausgezeichnet, deren Energiewerte sich als Summen von Energien darstellen lassen, die von Einzentrumssystemen herrühren. Diese Energien gehen als exakte Werte in die Theorie ein, da ja die Wellenfunktion mit den Eigenlösungen dieser besonderen Atomkernkonstellationen aufgebaut wird und bei den Rechnungen von der Zerlegung (12) von H Gebrauch gemacht wird.

Entsprechend den Darstellungen (26) kann nun auch eine Zerlegung von H in der Weise vorgenommen werden

$$\begin{aligned} H &= H(ab, c) + V(ab, c) \\ H &= H(bc, a) + V(bc, a), \end{aligned} \quad (28)$$

daß die $\omega_0(ab | c)$ bzw. $\omega_0(a | bc)$ jetzt Eigenlösungen von

$$[H(\lambda, \mu, \nu) - E_0(\lambda - \mu, \nu)] \omega_0(\lambda, \mu | \nu) = 0 \quad (\lambda, \mu, \nu = a, b, c) \quad (29)$$

* Darunter fallen auch bestimmte Ionenreaktionen

sind und sich die Energie zu

$$E_0(\lambda-\mu, \nu) = \mathcal{E}_0(\nu) + \mathcal{E}_0(\lambda-\mu) \quad (29a)$$

ergibt, wenn $\mathcal{E}_0(\lambda-\mu)$ die Elektronenenergie des ungestörten Moleküls $\lambda-\mu$ bedeutet und $\mathcal{E}_0(\nu)$ nach (7) erklärt ist. Entsprechend (14a) gilt jetzt

$$\lim \langle \mathbf{V}(\lambda, \mu, \nu) \rangle = 0, \quad (30)$$

wenn $R_{\lambda\nu} \rightarrow \infty$ und $R_{\mu\nu} \rightarrow \infty$ gehen. Wir haben also damit *bestimmte Kurven* auf den Energieflächen ausgezeichnet, die durch $\mathcal{E}(\lambda-\mu)$ gegeben sind. Dieser Schritt stellt somit eine folgerichtige Erweiterung der Vorstellung der Atomassoziationen dar.

Für $\omega_0(\lambda, \mu | \nu, \sigma)$ wäre dann \mathbf{H} in

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(\lambda, \mu, \nu, \sigma) + \mathbf{V}(\lambda, \mu, \nu, \sigma) \quad (31)$$

zu zerlegen, wobei ω_0 jetzt Lösung von

$$[\mathbf{H}(\lambda, \mu, \nu, \sigma) - E_0(\lambda - \mu, \nu - \sigma)] \omega_0(\lambda, \mu | \nu, \sigma) = 0 \quad (31a)$$

ist. Im einzelnen ergibt sich

$$E_0(\lambda-\mu, \nu-\sigma) = \mathcal{E}_0(\lambda-\mu) + \mathcal{E}_0(\nu-\sigma), \quad (31b)$$

und es gilt wieder, ähnlich wie in (30)

$$\lim \langle \mathbf{V}(\lambda, \mu, \nu, \sigma) \rangle = 0, \quad (32)$$

wenn die beiden Moleküle $\lambda-\mu$ und $\nu-\sigma$ voneinander entfernt werden.

Grundsätzlich ist es auch möglich, eine Zerlegung des Hamiltonoperators nach größeren Systemen vorzunehmen, doch soll darauf vorerst noch nicht eingegangen werden.

5. Halbtheoretische Fassung der erweiterten Methode

Die Gleichungen im Abschnitt 4 setzten in allen Fällen die exakten Lösungen ω voraus, mit denen die Gesamtwellenfunktionen aufgebaut wurden. Wie wir schon im Abschnitt 1 bemerkten, bleiben die richtigen Grenzverhalten erhalten, wenn mit Näherungslösungen $\tilde{\omega}$ gerechnet wird, und zwar erst dann, wenn eine der Form (14) entsprechende Zerlegung vorgenommen worden ist. Wir wollen das für den Fall (19) von drei Atomen näher ausführen. Die Matrixelemente ergeben sich hier zu

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\omega}_0(\lambda, \mu | \nu) | \mathbf{H} | \tilde{\omega}_0(\lambda, \mu | \nu) \rangle &\cong E_0(\lambda-\mu, \nu) + \\ &+ \langle \tilde{\omega}_0(\lambda, \mu | \nu) | \mathbf{V}(\lambda, \mu, \nu) | \tilde{\omega}_0(\lambda, \mu | \nu) \rangle \end{aligned} \quad (33a)$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\omega}_0(\lambda | \mu, \nu) | \mathbf{H} | \tilde{\omega}_0(\lambda | \mu, \nu) \rangle &\cong E_0(\mu-\nu, \lambda) + \\ &+ \langle \tilde{\omega}_0(\lambda | \mu, \nu) | \mathbf{V}(\mu, \nu, \lambda) | \tilde{\omega}_0(\lambda | \mu, \nu) \rangle \end{aligned} \quad (33b)$$

oder

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\omega}_0(\lambda, \mu | \nu) | \mathbf{H} | \tilde{\omega}_0(\lambda | \mu, \nu) \rangle &\cong E_0(\mu-\nu, \lambda) \langle \tilde{\omega}_0(\lambda, \mu | \nu) | \tilde{\omega}_0(\lambda | \mu, \nu) \rangle + \\ &+ \langle \tilde{\omega}_0(\lambda, \mu | \nu) | \mathbf{V}(\lambda, \mu, \nu) | \tilde{\omega}_0(\lambda | \mu, \nu) \rangle, \end{aligned} \quad (33c)$$

wenn von den Zerlegungen (28) und von (29) Gebrauch gemacht wird und die $\tilde{\omega}$ normiert vorausgesetzt werden. Der Verlauf der Bindungsenergien in E_0 wird der Erfahrung entnommen. Allerdings müssen Näherungslösungen für die Zweizentrensysteme vorliegen, was zur Zeit nicht sehr häufig der Fall ist. In diesem

Falle muß dann wieder zur speziellen Atomassoziationsmethode zurückgegangen werden.

Mit den Matrixelementen (33) kann nun das Säkularproblem aufgelöst werden, das sich durch die Variation der Energie in den Koeffizienten A_I und A_{II} in (26b) ergibt. Aus diesem erhält man nun die Energiehyperfläche des Grundzustandes, die in diesem Falle von den drei Kernabständen R_{ab} , R_{ac} und R_{bc} abhängt.

Die Betrachtung der Vorgänge (22) wird einfacher, wenn man annimmt, daß sich die Reaktion auf einer Geraden abspielt. Dann sind nur noch zwei Kernabstände zu variieren. Etwa R_{ab} und R_{bc} , wenn der Vorgang in folgender Weise abläuft:



Es ist aber zu bedenken, daß (34) eine weitere Näherung darstellt, denn keine Reaktion läuft streng auf einer Geraden ab.

Eine weitere Vereinfachung zur Abschätzung von adiabatischen Reaktionsenergien ist schon in einer älteren Methode vorgenommen worden [6, 1], die zur

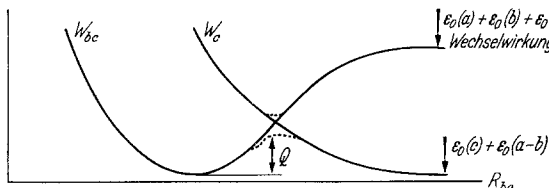
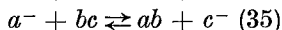
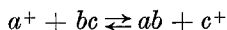


Fig. 1

Behandlung der Ionenreaktionen



in Lösungen gedacht war. In der genannten Methode waren bei fixiertem Abstand R_{ab} die

beiden Energiekurven von (35) für variables R_{bc} betrachtet worden. Es handelt sich in diesem Falle auf der linken Seite von (35) um die Bindungsenergiekurve W_{bc} des Moleküls $b-c$, die durch das Ion a^+ (a^-) ein wenig vertikal verschoben ist. Auf der rechten Seite von (35) entspricht die Energiekurve der Wechselwirkung W_c des Ions c^- (c^+) mit dem Molekül $a-b^*$. Da sich die beiden Kurven nicht schneiden dürfen, kann aus dem Verlauf der tieferen Energiekurve grob auf die zu erwartende „Aktivierungsenergie“ Q von (35) geschlossen werden (Fig. 1).

Diese Vereinfachung ist in (33) enthalten, denn in roher Näherung ($R_{ab} = \text{const.}$) können die Integrale in folgender Weise interpretiert werden:

$$E_0(a, b-c) + \langle \tilde{\omega}_0(a|bc) | \mathbf{V}(a, bc) | \tilde{\omega}_0(a|bc) \rangle \approx W_{bc}(R_{bc}) - \hat{W} \quad (36a)$$

$$E_0(a-b, c) + \langle \tilde{\omega}_0(c|ab) | \mathbf{V}(c, ab) | \tilde{\omega}_0(c|ab) \rangle \approx W_c(R_{bc}) - \hat{W}, \quad (36b)$$

wobei \hat{W} die Kernwechselwirkung bedeutet. Die Überlappung der beiden ω_0 -Funktionen sei vernachlässigt. Ferner sei angenommen, daß

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\omega}_0(a|bc) | \mathbf{V}(a|bc) | \tilde{\omega}_0(c|ab) \rangle &\approx \\ \approx \langle \tilde{\omega}_0(a|bc) | \mathbf{V}(c, ab) | \tilde{\omega}_0(c|ab) \rangle &= \alpha, \end{aligned} \quad (36c)$$

worin α als klein gegenüber W_c oder W_{bc} angenommen werden darf, da (36c) proportional der Überlappung ist.

Aus dem Säkularproblem folgen damit die beiden Energiekurven (einschließlich \hat{W})

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} (W_{bc} + W_c) \pm \sqrt{\alpha^2 + \frac{1}{2} (W_{bc} - W_c)^2}, \quad (37)$$

die für $\alpha = 0$ die beiden oben besprochenen Energiekurven darstellen. Ist α nur wenig von Null verschieden, so wird die Kreuzung aufgehoben und die beiden

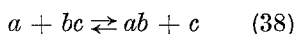
* In beiden Fällen ist zu den W noch die Energie der jeweils getrennten Atome zu denken

Kurven spalten im „Schnittpunkt“ ($W_{bc} = W_c$) um den Betrag $|2\alpha|$ auf. Die energetisch tiefere der beiden Kurven in (37) ist mit der oben angegebenen identisch, aus der sich die „Aktivierungsenergie“ abschätzen läßt. Die Berechnung der Gesamtenergie mit Hilfe von (33) schließt also schon eine bekannte einfachere Abschätzungsmethode ein.

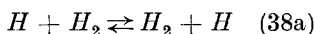
6. Der Prozeß $H_2 + H \rightleftharpoons H + H_2$

Hier handelt es sich um eine spezielle Reaktion der Form (34) mit einer Energiefläche, die qualitativ und allgemein in Fig. 2 angegeben ist.

Die Kernabstände R_{ab} und R_{bc} sind die beiden freien Kernabstände, wenn die Reaktion in einer Geraden verläuft. Betrachten wir einen adiabatischen Vorgang, so hat das System Zeit, sich für jedes R_{ab} in den Abstand R_{bc} einzuspielen, der für ein bestimmtes R_{ab} die kleinste Energie liefert. Das ergibt etwa die punktierte Linie des Reaktionsverlaufes, sie stellt somit die reine „adiabatische Reaktion“



bzw.



dar. Im Punkt P hat das System bei diesem Vorgang die höchste Stelle der Energiefläche erreicht.

Man bezeichnet diese Stelle als

Übergangszustand (transition state) oder auch, besonders bei größeren Systemen, als „Reaktionsknäuel“. Die Energie im Punkt P vermindert um diejenige der Täler (P' oder P'') wird als „adiabatische Reaktionsenergie“ bezeichnet. Im besonderen Falle einer „symmetrischen“ Reaktion



liegen P' und P'' gleich tief.

Das gilt auch dann, wenn in (38b) verschiedene Isotope beteiligt sind. Die Verschiedenheit der Nullpunktenergien kommt erst in der darauffolgenden Berechnung der wirklichen Kernbewegungen auf der adiabatischen Energiefläche ins Spiel.

Um (38a) mit der vorliegenden Methode zu behandeln, muß eine Näherung für die $\tilde{\omega}$ bekannt sein. Wir gehen daher von (17a) aus, indem wir einen Parameter β einführen

$$\Phi_{\lambda\mu}(i, j) = \frac{1}{\pi [2(1 + S^2)]^{1/2}} \left[e^{-\beta(r_{\lambda i} + r_{\mu j})} + e^{-\beta(r_{\lambda j} + r_{\mu i})} \right], \quad (39)$$

der im H_2 -Molekül bei jedem $R_{\lambda\mu}$ -Wert durch Variation der Energie auf Minimum bestimmt wird. In sehr guter Näherung kann für $0,5 \leq R_{\lambda\mu}$

$$\beta(R_{\lambda\mu}) \cong 1 + \frac{1}{4R_{\lambda\mu}} \quad (40)$$

geschrieben werden. Als exakte Lösungen des freien H -Atoms (Grundzustand) treten die Funktionen

$$\varphi_\mu = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r_\mu} \quad (41)$$

auf. Damit werden dann die $\tilde{\omega}$ -Funktionen aufgebaut:

$$\tilde{\omega}_0(ab | c) = \mathbf{A} \Phi_{ab}(1, 2) \varphi_c(3) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \alpha(3) \quad (42a)$$

$$\tilde{\omega}_0(bc | a) = \mathbf{A} \Phi_{bc}(2, 3) \varphi_a(1) [\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)] \alpha(1). \quad (42b)$$

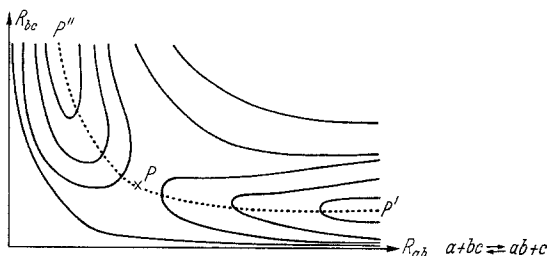


Fig. 2

Die Restoperatoren von (28) ergeben sich hier zu

$$V(ab, c) = -\frac{1}{r_{aj}} - \frac{1}{r_{bj}} - \frac{1}{r_{ci}} - \frac{1}{r_{bk}} + \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{kj}}; \quad (ab, c); \quad (43a)$$

$$V(bc, a) = -\frac{1}{r_{bi}} - \frac{1}{r_{ci}} - \frac{1}{r_{ak}} - \frac{1}{r_{aj}} + \frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij}}; \quad (a, bc); \quad (43b)$$

und die Energien nach (29a) sind

$$\mathcal{E}_0(\nu) = -0,5 \text{ [at.E.]} \quad (44a)$$

$$\mathcal{E}_0(\lambda-\mu) = -1,0 - \frac{1}{R_{\lambda\mu}} + U(R_{\lambda\mu}) \text{ [at.E.],} \quad (44b)$$

wobei $U(R_{\lambda\mu})$ die Bindungsenergiekurve des H_2 -Moleküls ist, die, ebenso wie die anderen Energien, aus der Erfahrung entnommen werden.

Wegen der Symmetrie der Reaktion braucht die Energie nur für $R_{ab} = R_{bc} = R$ berechnet und der Wert von R im Minimum aufgesucht zu werden, was dem Sattelpunkt P in Fig. 2 entspricht*.

Die vorkommenden Dreizentrenintegrale sind nach den üblichen Verfahren abgeschätzt worden [5].

7. Ergebnisse und Diskussion

Nach Addition der Kernabstoßungsenergie $\frac{5}{2R}$ erhielt man die folgenden Energiewerte als Funktion von R :

Tabelle 1

R:	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,5	3,0	4,0
$\tilde{\mathcal{E}}(R)$:	+0,303	+0,086	-0,054	-0,099	-0,108	-0,085	-0,057	-0,027

Dabei wurde vorerst β in (39) gleich 1 gesetzt. Wurde (40) verwendet, so erhielt man die Werte,

Tabelle 2

R:	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,5
$\tilde{\mathcal{E}}(R)$:	+0,18	-0,03	-0,097	-0,118	-0,117	-0,086

die für $R \leq 2,5$ at.E. tiefer als die in Tab. 1 liegen. Die tiefste Energie des H_3 -Systems für $R_{ab} = R_{bc} = R$ wird bei etwa $R = 1,85$ at.E. erreicht und liegt noch rund 0,05 at.E. $\approx 1,36$ eV = 30 kcal/Mol höher als die des freien H_2 -Moleküls. In den Rechnungen bedeutet $\tilde{\mathcal{E}}(R)$ die Energie des Systems, wenn die Energie der drei freien Atome abgezogen ist. Für $R \rightarrow \infty$ geht $\tilde{\mathcal{E}}(R)$ also gegen Null. In diesem Falle beträgt die Bindungsenergie des H_2 -Moleküls -0,174 at.E.

Die „*adiabatische Aktivierungsenergie*“ beträgt also rund 30 kcal/Mol. Die Ergebnisse decken sich gut mit den Resultaten anderer Methoden, die auch einen Kernabstand im Übergangszustand von etwa 1,80—1,90 at. E. ergeben [2, 3, 4].

Aus den 30 kcal/Mol Energieunterschied zum H_2 -Molekül kann allerdings noch nicht ohne weiteres auf die „*wahre*“ Aktivierungsenergie Q' des H_3 -Prozesses geschlossen werden. Aus diesem Grunde haben wir diesen Energiebetrag „*adiabatische Aktivierungsenergie*“ Q genannt, da sie sich aus der Betrachtung der adia-

* Es empfiehlt sich in jedem Falle zu untersuchen, ob nicht P unter Umständen ein Zwischenminimum ist. In diesem Falle sind Korrekturen an Q vorzunehmen.

batischen Energiefläche (Adiabatfläche) ergibt. Mit den obigen Rechnungen ist nur die Lage der Diagonalen $R_{ab} = R_{bc} = R$ auf der Energiefläche (Fig. 2) bestimmt worden. Das genügt hier zur Bestimmung von Q . Wie oben schon ausgedrückt, müßte die Fläche in größeren Bereichen, im besonderen um den adiabatischen Reaktionsweg herum, bekannt sein*. Aus dem Säkularproblem mit (26b) folgt grundsätzlich die gesamte Energiefläche der Fig. 2.

Im nächsten Schritt ist die Bewegung des Systempunktes auf dieser Fläche zu untersuchen, die dann nähere Aussagen über Aktivierungsenergie und Ausbeute (Wirkungsquerschnitt) liefert. Dazu ist eine zeitabhängige Störungsrechnung notwendig. Daß eine solche Zweiteilung des Vorgehens sinnvoll ist, was grundsätzlich eine Näherung darstellt, beruht darauf [3], daß die Kernmassen groß gegen die der Elektronen sind (Born-Oppenheimer-Näherung) und daß die meisten Reaktionen bei nicht allzu hohen Temperaturen noch nahezu adiabatisch verlaufen. Aus diesem Grunde können die Adiabatflächen als Ausgangspunkt dienen. Gegebenenfalls ist noch die nächsthöhere adiabatische Energiefläche zu bestimmen und in den Rechnungen zu verwenden, die aus (26b) dann folgt, wenn an Stelle der $\bar{\omega}_0$ die Näherungsfunktionen der angeregten Zustände eingesetzt werden.

Bei diesen Rechnungen werden dann auch die einzelnen Schwingungszustände berücksichtigt und der Tunneleffekt behandelt. Es ist daher im einzelnen noch zu prüfen, welchen Einfluß die Annahme eines auf einer Geraden verlaufenden Prozesses auf die Ergebnisse hat. Da die Coulombabstoßung in der linearen Anordnung kleiner ist und sich die Atome daher näher kommen können, dürfte diese Anordnung sehr wesentlich bei der Reaktion beteiligt sein.

Aus all diesen Gründen dürfte Q immerhin ein näherungsweise Anhaltspunkt für die „wirkliche“ Aktivierungsenergie sein. Dabei ist nicht zu vergessen, daß im Rahmen der Behandlung mit Hilfe der zeitabhängigen Störungsrechnung keine Aktivierungsenergie explizite auftritt [3]. Man sollte daher besser sagen, daß Q approximativ ein Maß dafür ist, wie groß die Erschwerung ist, um in der Reaktionsgleichung (34) adiabatisch von einer Seite auf die andere zu kommen. Es ist heute keineswegs klar, wie Q mit der in der Reaktionsgleichung (21) auftretenden Energiegröße Q' zusammenhängt (Arrhenius-Beziehung). Man darf aber erwarten, da die meisten Effekte, besonders der Tunneleffekt, das effektive Q verkleinern, daß also in der Regel $|Q'| < |Q|$ ist. Besonders wenn die beteiligten Atome klein sind, könnte der Tunneleffekt eine ziemliche Rolle spielen und $|Q'|$ wesentlich kleiner als $|Q|$ erwarten lassen. In der Tat ergibt sich das Q' von (38a) zu etwa 10 kcal/Mol.

Literatur

- [1] EVANS, M. G., and M. POLANYI: Trans. Faraday Soc. **31**, 875 (1935).
 [2] EYRING, H., und M. POLANYI: Z. physik. Chem. (B) **12**, 279 (1931).
 [3] HELLMANN, H.: „Einführung in die Quantenchemie“; Deuticke: Wien 1937.
 [4] HIRSCHFELDER, J., H. EYRING and B. TOPLEY: J. chem. Physics **4**, 170 (1936).
 [5] MULLIKEN, R. S.: J. Chim. physique **46**, 497 (1949).
 [6] OGG, R. A., and M. POLANYI: Trans. Faraday Soc. **31**, 604 (1935).
 [7] PREUSS, H.: Z. Naturforsch. **12a**. — 599 (1957); **13a**. — 364 (1958), Naturwissenschaften **47**, 241 (1960); „Drei Vorträge über Quantenchemie“, Preprint 1961.

* s. Fußnote S. 50