

küle nur kurzzeitig der anregenden Energie ausgesetzt werden.

Untersuchungen in der flüssigen Phase werden zur Zeit durchgeführt. Die Energiezufuhr erfolgt hier durch Lichteinstrahlung. Und zwar strömt ein Flüssigkeitsfilm an dem Fenster einer geeigneten Lichtquelle vorbei.

In der flüssigen Phase ist die Stoßzeit zwischen Nachbarmolekülen sehr viel kleiner als in der Gas-

phase, so daß Wechselwirkungen zwischen den bei der Dissoziation entstehenden Radikalen und den umgebenden Molekülen auftreten werden. Ein Vergleich der in der Gasphase und in der flüssigen Phase erhaltenen Resultate wird dann Auskunft über die Art dieser Wechselwirkung geben.

Diese Arbeit wurde uns durch die dankenswerte Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

## Quantentheorie chemischer Reaktionen

Von LUDWIG HOFACKER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 18 a, 607—619 [1963]; eingegangen am 10. Januar 1963)

Die Quantentheorie der chemischen Elementarprozesse läßt sich mittels eines geeignet gewählten, vollständigen Funktionssystems besonders einfach darstellen. Die Quantentheorie eines reagierenden Gases, das sich nicht im Gleichgewicht befindet, wird in ihren wesentlichen Zügen entwickelt, um einen kritischen und expliziten Aufbau der Theorie des Übergangszustandes zu ermöglichen. Ein Operator der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit wird definiert und Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit durch Bildung der Spur dieses Operators mit einer Dichtematrix hergeleitet.

Eine Theorie der chemischen Kinetik, die auf den Prinzipien der statistischen Mechanik beruht, muß von reversiblen mechanischen oder quantenmechanischen Bewegungsgleichungen ausgehen. Das Problem ihrer Lösung steht daher bei allen die theoretische Reaktionskinetik betreffenden Fragen in irgendeiner Form im Vordergrund.

Auf den mechanischen Bewegungsgleichungen für die Atome eines einzelnen reagierenden Systems und der Voraussetzung der Nähe des chemischen Gleichgewichts beruhen die EYRINGSche Theorie des Übergangszustandes<sup>1</sup> und die SLATERSche Theorie<sup>2</sup> unimolekularer Reaktionen ebenso wie die verschiedenen Stoßansätze<sup>3</sup> oder die CHRISTIANSENSche Theorie der innermolekularen Diffusion<sup>4</sup>. In diesen modellartigen Beschreibungen des Ablaufs chemischer Reaktionen ist in unterschiedlicher Weise versucht worden, die notwendigerweise ungenaue Kenntnis der mechanischen Bewegungsgleichungen und ihrer Lösungen durch Mittelungsprozesse auszugleichen.

Die Theorie des Übergangszustandes in ihrer ur-

sprünglichen Form, für viele Betrachtungen noch immer unentbehrlich, vereinfacht die Mechanik des Reaktionsprozesses zu einem eindimensionalen Problem, der Bewegung eines Systempunktes auf dem Reaktionsweg. Der dynamische Parameter der „Reaktionskoordinaten“ soll einen Mittelwert für die Gesamtheit der einer bestimmten Reaktion entsprechenden mechanischen Bahnen repräsentieren. Die Zahl der pro Zeiteinheit reagierenden Molekeln entspricht dann dem Strom von Systempunkten, die in einer bestimmten Richtung auf der Reaktionskoordinaten den Aktivierungssattel zwischen Reaktanden und Reaktionsprodukten überschreiten. Ein nicht ganz befriedigender Zug dieser Theorie ist die Annahme der Existenz eines „aktivierten Komplexes“, der sich im Gleichgewicht sowohl mit den Reaktanden wie auch mit den Reaktionsprodukten befinden soll. Gleichgewicht besteht zwar für alle Bildpunkte, welche auf der vieldimensionalen Hyperfläche der potentiellen Energie des Systems den Sattel überschreiten<sup>5</sup>, doch läßt sich dies nicht ohne weiteres

<sup>1</sup> H. EYRING, J. WALTER u. G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, J. Wiley, New York 1944, S. 299. — H. EYRING, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 [1935].

<sup>2</sup> N. B. SLATER, *Theory of Unimolecular Reactions*, Cornell, New York 1959.

<sup>3</sup> C. S. WANG-CHANG u. G. E. UHLENBECK, *Transport Phenomena in Polyatomic Molecules*, University of Michigan Publication CM-681, 1951. — J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS

u. R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley, New York 1954, S. 501. — M. A. ELIASON u. J. O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Phys.* **30**, 1426 [1959]. — J. ROSS u. P. MAZUR, *J. Chem. Phys.* **35**, 19 [1961].

<sup>4</sup> J. A. CHRISTIANSEN, *Z. phys. Chem.* **B 33**, 145 [1936].

<sup>5</sup> W. JOST, *Z. phys. Chem.* **N.F. 25**, 175 [1959]; *Handbuch der Katalyse* Bd. 1, Verlag Springer, Wien 1941, S. 64.



auf Bildpunkte übertragen, die man sich längs des Reaktionsweges wandernd vorstellt, weil dieser, von Ausnahmen abgesehen, keineswegs mit einer mechanischen Bahn übereinstimmt. Deshalb ist es kaum möglich, die Fiktion des aktivierten Komplexes, repräsentiert durch Systempunkte, die gerade den Sattel überschreiten, aus den einfacheren Fassungen der Theorie des Übergangszustandes zu verbannen.

Die Gesamtheit der Freiheitsgrade des reagierenden Systems wird in dieser Theorie pauschal behandelt. Man hat lediglich die Zustandssumme jener fiktiven Molekel auf dem Sattel zu berechnen, nachdem man sich überzeugt hat, daß deren Lebensdauer groß genug ist, um wenigstens innerhalb der gewählten Näherungen die Gleichgewichtsannahme zu rechtfertigen. Bei solchem Vorgehen bleibt aber unberücksichtigt, daß der Reaktionsweg keine Normal-Koordinate des reagierenden Systems ist und daher (auch ohne Anharmonizität der Schwingungen) Energieaustausch zwischen der Bewegung auf dem Reaktionsweg und den übrigen Freiheitsgraden auftritt. Diese wichtige Erscheinung läßt sich nur im Rahmen der komplizierten Mechanik für die (aus den Reaktionspartnern bestehende) Supermolekel behandeln. Schon im einfachsten Fall, der Reaktion  $H_2 + H$  in linearer Anordnung, kann man analytisch darstellbare Lösungen für die klassischen Bewegungsgleichungen der drei Atome nicht mehr angeben<sup>6</sup>. Die numerische Berechnung einer repräsentativen Gesamtheit klassischer Bahnen ist mit einem sehr hohen Aufwand verbunden<sup>7</sup>. Noch größere numerische Schwierigkeiten waren bei der quantenmechanischen Berechnung der Kernbewegung dieses Systems zu überwinden<sup>8, 9</sup>.

Jede Theorie der chemischen Kinetik, die über das Formale hinausgehen soll, steht vor einer fast unüberbrückbaren Schwierigkeit, die der Unkenntnis der Potentiale für die Bewegung der Atomkerne entspringt. Zu einem festen Satz elektronischer Quantenzahlen der Supermolekel läßt sich die Kernbewegung (abhängig von den Anfangsbedingungen)

als Trajektorie eines Systempunktes auf der viel-dimensionalen Hyperfläche der potentiellen Energie beschreiben oder, bei quantisierten Systemen, als Materiewelle, die auf der Hyperfläche herumläuft. Die Berechnung solcher Flächen erfordert die Lösung eines Vielelektronenproblems (etwa durch Minimalmachen der Energie) für jede räumliche Anordnung der Atomkerne. Das bedeutet, man muß sich einerseits mit der sehr geringen absoluten Rechengenauigkeit, wie sie solche Probleme mit sich bringen, zufrieden geben, zum andern wird man wegen des hohen numerischen Aufwandes für jeden einzelnen Punkt versuchen, den zu berechnenden Teil der Energiefläche möglichst klein zu halten.

Die rasche Entwicklung der Rechenhilfsmittel in den letzten Jahrzehnten läßt dennoch erhoffen, daß in absehbarer Zeit für eine Reihe interessanter Reaktionsschritte Energieflächen berechenbar sein werden. Solchen Rechnungen müssen verständlicherweise Überlegungen vorausgehen, welche Teile der Fläche für eine bestimmte Reaktion von Bedeutung sind. Weiterhin gibt es viele Fälle, in denen man die allgemeine Gestalt der Energieflächen erraten kann, wo es aber nicht ohne weiteres möglich ist, experimentelle Daten, wie etwa *ARRHENIUS*sche Aktivierungsenergien, Reaktionsquerschnitte oder sterische Faktoren als Eigenschaften der zugehörigen Hyperfläche zu interpretieren.

Die allgemeine Theorie chemischer Reaktionen hat ihren natürlichen Platz in der Theorie der irreversiblen Prozesse, wie sie von mehreren Autoren, insbesondere von *PRIGOGINE* und Mitarbeitern<sup>10</sup> (klassische Theorien) bzw. *VAN HOFVE*, *VAN KAMPEN*, *KUBO*, *NAKAJIMA* u. a.<sup>11</sup> (Quantentheorien) ausgearbeitet wurde.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Quantentheorie der chemischen Reaktionen entwickelt, deren statistischer Teil (Abschnitt III und IV) auf dem Formalismus der quantenmechanischen Transporttheorie beruht.

<sup>6</sup> J. O. HIRSCHFELDER, H. EYRING u. B. TOPLEY, *J. Chem. Phys.* **4**, 170 [1936].

<sup>7</sup> F. T. WALL, L. A. HILLER u. J. MAZUR, *J. Chem. Phys.* **29**, 255 [1958].

<sup>8</sup> J. MAZUR u. R. J. RUBIN, *J. Chem. Phys.* **31**, 1395 [1959].

<sup>9</sup> Einige sehr instruktive Berechnungen einfachster Modelle finden sich in dem Buch Anm.<sup>1</sup>

<sup>10</sup> I. PRIGOGINE, *Non Equilibrium Statistical Mechanics*, Interscience New York 1963.

<sup>11</sup> L. VAN HOFVE, *Lectures on Statistical Mechanics of non Equilibrium Phenomena*, Les Houches 1956, J. Wiley, New York 1960. — N. BOGOLJUBOV, *Problems of Dynamical Theory in*

*Statistical Physics*, Moskau 1946, Atomic Energy Commission USA AEC-tr-3852 [1960]. — N. G. VAN KAMPEN, *Fortschr. Phys.* **4**, 405 [1956]; *Canad. J. Phys.* **39**, 551 [1961]. — R. KUBO, *Some Aspects of the Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes*, Boulder 1958, Intersc. Publ., New York 1959. — S. NAKAJIMA, *Progr. Theor. Phys.* **20**, 948 [1958]. — I. PRIGOGINE, *Superfluidité et équation de transport quantique*, Monographie 6, Institut Interuniversitaire des Sciences, Bruxelles 1959. — D. L. THOULESS, *The Quantum Mechanics of Many-Body Systems*, Academic Press, New York 1961.

## I. Konstruktion und Beschreibung der Energieflächen

Der elektronische Zustand einer Supermolekel läßt sich wegen des Adiabatenprinzips bei unendlich langsamer Änderung der Kernlagen durch einen festen Satz von Quantenzahlen charakterisieren. Die Energie einer Supermolekel aus  $N$  Atomen kann man dann als Funktion der Kernkoordinaten durch wohlgetrennte Flächen in einem  $3N + 1$ -dimensionalen Raum darstellen. Wenn diese Energieflächen einander nicht zu nahe kommen, gelingt eine BORN-OPPENHEIMER-Separation von Elektronen- und Kernbewegung. Die Supermolekel wird dann durch Wellenfunktionen der Kernbewegung und durch Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Energieflächen beschrieben. In komplizierteren Fällen ist die Berechnung der Matrixelemente für den Übergang nicht zu bewältigen. Daher muß es vorläufig genügen, sich von Anfang an auf die noch immer sehr große Zahl von Reaktionsprozessen zu beschränken, bei denen nur ein einziger elektronischer Zustand eine Rolle spielt.

Die weitere Behandlung der Kernbewegung kann man sehr vereinfachen, wenn man es versteht, in geeigneter Weise Translation, Rotation und innere Bewegung der Supermolekel zu trennen. Das ist für die Translation ohne weiteres möglich. Das Separieren der Rotation bereitet jedoch Schwierigkeiten, weil die CORIOLIS-Kräfte kein Potential besitzen. Eine einfache Faktorisierung der Wellenfunktion in Rotations- und Schwingungsanteil kann man dann nicht mehr erreichen<sup>12</sup>. ELIASON und HIRSCHFELDER<sup>3</sup> haben als einzig gangbaren Weg vorgeschlagen, den Einfluß der Rotation auf die innere Bewegung näherungsweise mit Hilfe eines Zentrifugalkraft-Potentials darzustellen. Dadurch werden die Drehimpulsquantenzahlen  $J$  und  $\tau$  der Supermolekel, die dem Gesamtdrehimpuls und einer seiner Komponenten entsprechen, Konstanten der Bewegung („gute“ Quantenzahlen) und man erhält zu jedem elektronischen Zustand  $e$  eine durch  $e$ ,  $J$  und  $\tau$  gekennzeichnete Schar von Energieflächen. In all den Fällen, wo Hyperflächen zu so hohen Quantenzahlen  $J$  und  $\tau$  bedeutsam werden, daß die Trägheitskräfte der Rotation mit den Kräften der inneren Bewegung zu vergleichen sind, muß man die Wechselwirkung von Rotation und Schwingung explizit in die Theo-

rie einbauen (was auch grundsätzlich möglich ist). Manchmal wird man sich überzeugen können, daß sogar die gänzliche Vernachlässigung der Rotationskräfte für einen gerade betrachteten Reaktionsprozeß eine erlaubte Näherung darstellt. Wenn das Potential der inneren Bewegung der Supermolekel nur sehr ungenau bekannt ist, mag es auch genügen, je nach dem interessierenden Temperaturbereich eine einzige, über mehrere  $J$  und  $\tau$  gemittelte Hyperfläche zu benutzen. Die folgenden Überlegungen beziehen sich daher auf eine solcherart gewonnene Potentialfläche oder auf die Hyperfläche zu zwei festen Drehimpulsquantenzahlen  $J$  und  $\tau$ .

Für den Ablauf eines chemischen Reaktionsschrittes ist immer nur ein relativ schmaler Bereich auf der Energiefläche von Bedeutung, weil den in das Tal der Produkte führenden klassischen Trajektorien (oder den entsprechenden Wellenpaketen) von großer Energie nur ein kleines statistisches Gewicht zukommt. Maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit sind jene Trajektorien bzw. Wellenpakete, deren Energie gerade ausreicht, den niedrigsten Sattel im Gebirge der potentiellen Energie in Richtung auf das Tal der Produkte zu überschreiten. Daher wird sich die große Mehrheit der die Reaktion repräsentierenden Bildpunkte (oder deren Wellenpakete) längs einer Linie minimaler Krümmung bewegen, die vom Tal der Reaktanden über den Sattel hinweg in das Tal der Produkte führt. Diese Linie wird „Reaktionsweg“ genannt und entspricht der Bahn eines vom Sattel aus gebremst in das eine oder andere Tal gleitenden Massenpunktes. Sie spielt bei der Beschreibung des Reaktionsprozesses eine große Rolle.

Die inneren Koordinaten der Supermolekel werden wir nun so definieren, daß der Ausdruck für die kinetische Energie eine besondere Form erhält. Der Sinn dieser speziellen Koordinatenwahl wird später völlig klar werden. Wir gehen aus von einem mit der Supermolekel bewegten und gedrehten kartesischen Koordinatensystem. Die  $N$  Atome mit den Massen  $m_k$  der Supermolekel haben darin die Koordinaten  $X_k, Y_k, Z_k, k = 1, 2, \dots, N$ , für die sechs (im linearen Fall fünf) Impuls- und Drehimpulsbeschränkungen von folgender Art gelten:

$$\sum_{k=1}^N m_k X_k = 0, \quad \sum_{k=1}^N m_k (Y_k \dot{Z}_k - Z_k \dot{Y}_k) = 0, \quad (1)$$

dazu die durch zyklische Vertauschung erhaltenen Gleichungen.

<sup>12</sup> C. F. CURTISS, J. O. HIRSCHFELDER u. F. T. ADLER, J. Chem. Phys. **18**, 1638 [1950].



Statt die Gl. (1) explizit zu berücksichtigen, führt man besser gleich innere Koordinaten  $q_1, q_2, \dots, q_M$  ein, wo  $M = 3N - 6$  (im linearen Fall  $M = 3N - 5$ ). Im kartesischen Koordinatensystem seien die kanonischen Koordinaten und Impulse mit  $X_k, P_k$  bezeichnet, im System der inneren Koordinaten mit  $q_k, p_k$ . Der klassische Ausdruck für die kinetische Energie in kanonischer Form lautet

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} P_k^2 / m_k = \sum_{i,j=1}^M G^{ij} p_i p_j. \quad (2)$$

Ein Vergleich der Ausdrücke in Gl. (2) führt unter Berücksichtigung von

$$P_k = \sum_{i=1}^M \frac{\partial T}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial X_k} = \sum_{i=1}^M p_i \frac{\partial q_i}{\partial X_k}$$

auf

$$G^{ij} = \sum_{l=1}^{3N} \frac{1}{m_l} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial X_l} \cdot \frac{\partial q_j}{\partial X_l}. \quad (3)$$

Von jetzt an braucht man sich um die Beschränkungen (1) für Impuls und Drehimpuls nicht mehr zu kümmern. Sie sind durch Einführung der  $3N - 6$  (bzw.  $3N - 5$ ) inneren Koordinaten  $q_1, \dots, q_M$  von selbst erfüllt.

In dem kartesischen Koordinatensystem, das mit der Supermolekel bewegt und gedreht wird, bestimmen wir nun ein System krummliniger Koordinatenflächen auf nachstehende Weise. Wir definieren  $M - 1$  Flächenscharen

$$\begin{aligned} q_2(X_1, \dots, X_{3N}) &= \text{const}, \\ q_3(X_1, \dots, X_{3N}) &= \text{const}, \\ &\dots \dots \dots \\ q_M(X_1, \dots, X_{3N}) &= \text{const}. \end{aligned} \quad (4)$$

mit der Eigenschaft, daß durch jeden Punkt des  $3N$ -dimensionalen Raumes genau eine Fläche aus jeder der Scharen (4) hindurchgeht, die Flächen eine stetige erste Ableitung besitzen und überdies die Gleichungen

$$q_2 = 0; \quad q_3 = 0; \quad \dots; \quad q_M = 0$$

den Reaktionsweg eindeutig darstellen. Man kann beliebig viele solcher Flächenscharen bei gegebenem Reaktionsweg finden. Die hierin enthaltene Freiheit wird sich später zu einer Vereinfachung der Rechnung benutzen lassen.

Nun bestimmen wir die Flächenschar

$$q_1(X_1, \dots, X_{3N}) = \text{const} \quad (5)$$

so, daß die  $M - 1$  homogenen linearen, partiellen Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$G^{12} = 0; \quad G^{13} = 0; \quad \dots; \quad G^{1M} = 0 \quad (6)$$

erfüllt sind. Dadurch ist die  $M$ -te Schar von Koordinatenflächen eindeutig festgelegt. Wir nehmen an, sie sei in der Form (5) gegeben.

Zusammen mit den Impuls- und Drehimpulsbeschränkungen (1) haben wir in

$$q_1 = q_1(X_l); \quad q_2 = q_2(X_l); \quad \dots; \quad q_M = q_M(X_l) \quad (7)$$

ein neues inneres Koordinatensystem der Supermolekel. Die kinetische Energie hat nun die Gestalt

$$2T = G^{11} p_1^2 + \sum_{i,j=2}^M G^{ij} p_i p_j. \quad (8)$$

Von der kinetischen Energie ist damit jener Teil, der von dem kanonischen Impuls in Richtung der Reaktionskoordinaten herrührt, abgespalten worden.

Man zeigt leicht, daß die  $M$ -reihige Determinante  $G$  der  $G^{ij}$  überall von Null verschieden ist, also

$$G = \text{Det } G^{ij} \neq 0. \quad (9)$$

## II. Quantenmechanische Behandlung der Kernbewegung beim Rotationsprozeß

Für die Quantisierung müssen wir zunächst den Operator der kinetischen Energie im Koordinatensystem der  $q_k$  angeben. Dazu gehen wir von dem Koordinatensystem  $X_k$  aus, dem wir zunächst keine Impuls- und Drehimpulsbeschränkungen auferlegen. Den Satz innerer Koordinaten  $q_1, \dots, q_M$  können wir durch Hinzufügen von äußeren Koordinaten  $q_{M+1}, \dots, q_{3N}$  dem Koordinatensystem der  $X_k$  gleichwertig machen; die Funktionaldeterminante  $w$  ist dann verschieden von Null,

$$w = \text{Det}(\partial q_i / \partial X_j) \neq 0. \quad (10)$$

Das gleiche gilt für die  $3N$ -reihige Determinante  $\tilde{G}$  sämtlicher  $G^{ij}$ , da

$$\tilde{G} = \frac{1}{m_1 m_2 \dots m_{3N}} w^2 \neq 0. \quad (11)$$

Der Ausdruck für den Operator der kinetischen Energie im erweiterten  $q_k$ -Koordinatensystem lautet dann

$$\begin{aligned} T &= - \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{2 m_k} \cdot \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} \\ &= \frac{1}{2} \tilde{w}^{1/2} \tilde{G}^{1/4} \sum_{i,j=1}^{3N} p_i \tilde{G}^{-1/2} G^{ij} p_j \tilde{G}^{1/4} w^{-1/2}, \end{aligned} \quad (12)$$



wobei

$$\mathbf{p}_k = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial q_k}.$$

Denken wir uns das  $X_k$ -Koordinatensystem mit der Supermolekel bewegt und gedreht, dann hängen die äußeren Koordinaten  $q_{M+1}, \dots, q_{3N}$  nicht mehr von den  $X_k$  ab, die Determinanten  $\tilde{w}$  bzw.  $\tilde{G}$  reduzieren sich auf ihre  $M$ -reihigen Unterdeterminanten  $w$  bzw.  $G$ , die überdies von Null verschieden sind. Es gilt

$$G = \frac{1}{m_1 m_2 \dots m_{3N}} w^2,$$

und unter Berücksichtigung von (6) erhält man aus (12) den gesuchten Operator  $\mathbf{T}$  der kinetischen Energie in den  $q_k$ -Koordinaten

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= \frac{1}{2} G^{1/2} \mathbf{p}_1 G^{-1/2} G^{11} \mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} G^{1/2} \sum_{i,j=2}^M \mathbf{p}_i G^{-1/2} G^{ij} \mathbf{p}_j \\ &= \mathbf{T}^\xi + \mathbf{T}^s. \end{aligned} \quad (13)$$

Der erste Term in (13) sei fortan mit  $\mathbf{T}^\xi$ , der Rest  $\mathbf{T}^s$  genannt. Wir behalten uns vor, die Koordinate  $q_1$  der Konvention entsprechend durch die Bezeichnung  $\xi$  hervorzuheben.  $\xi$  sei im folgenden so definiert, daß dem Sattelpunkt der Wert  $\xi = 0$  entspricht, während für große Abstände  $r_R$  der beiden Reaktanden  $\xi = -r_R$  und für große Abstände  $r_P$  der Produktmolekeln  $\xi = r_P$  gilt. Bei Dissoziations- oder Rekombinationsreaktionen kann man  $\xi$  sinngemäß festlegen.

Der HAMILTON-Operator  $\mathbf{H}$  für die innere Bewegung der Supermolekel besteht wegen der Vernachlässigung der CORIOLIS-Kräfte einfach aus dem Operator  $\mathbf{T}$  und dem Potential  $V(q_1, \dots, q_M)$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{T} + V(q_k) \\ &= \mathbf{T}^\xi + \mathbf{T}^s + V(q_k) \\ &= \mathbf{T}^\xi + \mathbf{H}^s. \end{aligned} \quad (14)$$

Wir wollen die Bewegung der Systempunkte auf der Hyperfläche beschreiben und suchen dafür ein geeignetes vollständiges Funktionssystem. Vor allem interessieren wir uns für das Fortschreiten von Wellenpaketen aus Systempunkten oder für Ströme von Systempunkten längs des Reaktionsweges. Da in der Nähe des Sattels die Reaktionskoordinate meist nicht in Richtung einer Normalkoordinaten der Supermolekel verläuft, tritt beim Stoß- bzw. Reaktionsprozeß eine Kopplung des Freiheitsgrades der Translation in  $\xi$ -Richtung mit den Freiheitsgraden der Schwingungen senkrecht zum Reaktionsweg ein. Das heißt, die gegen den Sattel anlaufenden  $\psi$ -Wellen werden im allgemeinen inelastisch gestreut. Man

wird deshalb das Funktionssystem der elastisch gestreuten Wellen einer quantenmechanischen Behandlung des Reaktionsprozesses zugrunde legen. Dieser Absicht entspricht unsere Wahl eines besonderen krummlinigen Koordinatensystems und die Aufspaltung des HAMILTON-Operators wie in (14).

Man wird der Einfachheit halber annehmen, daß der Reaktionsweg außer durch Symmetriebedingungen nicht verzweigt ist, die Supermolekel auf einer Fläche  $\xi = \text{const}$  somit nur gebundene Bewegungen ausführen kann (innere Rotationen und Schwingungen). Die Annahme ist für all jene Reaktionsprozesse gerechtfertigt, die nicht mehr als zwei Produkte ergeben. Zu jedem Wert des Parameters  $\xi$  existiert dann ein Lösungssystem  $\{|n\rangle\}$  des Eigenwertproblems

$$\mathbf{H}^s |n\rangle = E_n(\xi) |n\rangle, \quad (15)$$

$n$  indiziert einen Satz von Quantenzahlen der Supermolekel bei festgehaltenem  $\xi$ . Für  $\xi \rightarrow -\infty$  gibt die Laufzahl  $n$  die Quantenzahlen der Schwingungen der Reaktanden samt den Quantenzahlen der relativen Rotation an; entsprechendes gilt bei  $\xi \rightarrow \infty$  für die Produktmolekeln. Auf diese Weise erhält man eine Schar von Potentialkurven  $E_n(\xi)$ , wie sie in Abb. 1 dargestellt ist.

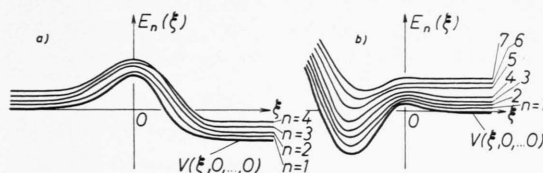


Abb. 1. Kurvenscharen  $E_n(\xi)$ , wie sie aus dem Eigenwertproblem (15) folgen. Die Kurven, soweit sie nicht Termen verschiedener Rasse entsprechen, schneiden sich nicht. a) bimolekulare Reaktion, b) unimolekulare Zerfallsreaktion.

$\mathbf{T}^\xi$  kann nun in einen bezüglich  $\{|n\rangle\}$  diagonalen und einen nicht-diagonalen Teil aufgespalten werden:

$$\mathbf{T}^\xi = \mathbf{T}_{(d)}^\xi + \mathbf{T}_{(nd)}^\xi. \quad (16a)$$

Der diagonale Teil ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{(d)}^\xi &= \sum_m |m\rangle \mathbf{T}_{mm}^\xi \langle m|, \\ \mathbf{T}_{mm}^\xi &= \langle m | \mathbf{T}^\xi | m \rangle. \end{aligned} \quad (16b)$$

Weiterhin lösen wir das folgende eindimensionale Eigenwertproblem für alle Quantenzahlen  $n$ :

$$\{\mathbf{T}_{nn}^\xi + E_n(\xi)\} |\tilde{n}v\rangle = \bar{E}_{nv} |\tilde{n}v\rangle. \quad (17)$$

Im Fall bimolekularer Reaktionen erhalten wir für jede Potentialkurve  $E_n(\xi)$  ein Funktionssystem  $\{|\tilde{n}\nu\rangle\}$ , bestehend aus Wellen, die von beiden Seiten gegen den Potentialberg anlaufen und teils durchgelassen, teils reflektiert werden. Die Quantenzahl  $\nu$ , welche die Wellenzahl der anlaufenden Wellen indiziert, durchläuft ein Kontinuum. Beim unimolekularen Zerfall existieren für die meisten Quantenzahlen  $n$  auch mehrere diskrete Zustände  $\nu$ . Die Kontinuumszustände, die darüber liegen, sind von rechts (im Sinne von Abb. 1) anlaufende und nach rechts reflektierte Wellen.

Die Produktionsfunktionen

$$|n\rangle |\tilde{n}\nu\rangle = |n\nu\rangle \quad (18)$$

ergeben das Lösungssystem von folgender Gleichung:

$$\{\mathbf{T}_{(d)}^\xi + \mathbf{H}^s\} |n\rangle |\tilde{n}\nu\rangle = E_{n\nu} |n\rangle |\tilde{n}\nu\rangle, \quad (19a)$$

die wir in der Form

$$\mathbf{H}_0 |n\nu\rangle = E_{n\nu} |n\nu\rangle \quad (19b)$$

schreiben wollen, mit

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{T}_{(nd)}^\xi. \quad (20)$$

Das Problem der Bewegung der Systempunkte auf den Hyperflächen der potentiellen Energie läßt sich dann durch eine Störungsrechnung nach  $\mathbf{T}_{(nd)}^\xi$  behandeln.

Wir fragen nach dem Schicksal der  $\psi$ -Wellen, die aus einer bestimmten Richtung gegen den Sattel anlaufen. Allgemein hängt die Wellenfunktion zur Zeit  $t_0$ ,  $|\psi(t_0)\rangle$ , mit der zur Zeit  $t$ ,  $|\psi(t)\rangle$ , durch eine unitäre Transformation zusammen, die man so schreibt:

$$|\psi(t)\rangle = \exp\{-i\mathbf{H}(t-t_0)\} |\psi(t_0)\rangle. \quad (21)$$

Da wir uns für die Entwicklung des Systems interessieren während Zeiten, die lang sind, verglichen mit der Dauer eines Stoßes oder eines Reaktionsprozesses, genügt es, die unitäre Transformation (21) für den Grenzwert  $t_0 \rightarrow -\infty$ ;  $t \rightarrow +\infty$  zu kennen<sup>13</sup>. Das kommt darauf hinaus, die sog. S-Matrix zu berechnen. Wenn wir nämlich den Zustandsvektor  $|\psi(t)\rangle$  nach dem vollständigen Funktionssystem des ungestörten Problems entwickeln,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n\nu} c_{n\nu}(t) |n\nu\rangle, \quad (22a)$$

so gilt:

$$c_{m\mu}(+\infty) = \sum_{n\nu} S_{m\mu, n\nu} \cdot c_{n\nu}(-\infty), \quad (22b)$$

wo  $S_{m\mu, n\nu}$  das  $m\mu$ ,  $n\nu$ -te Element der S-Matrix bedeutet.

Für die S-Matrix existiert nach DYSON eine Reihenentwicklung<sup>14</sup>, deren erste beiden Glieder der DIRACschen Störungsrechnung erster Näherung entsprechen. Mit dieser Genauigkeit wollen wir uns hier begnügen. Man findet:

$$\begin{aligned} S_{m\mu, n\nu} &= \delta_{m\mu, n\nu} - i \langle m\mu | \mathbf{T}_{(nd)}^\xi | n\nu \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{i(E_{m\mu} - E_{n\nu})t'\} dt' \\ &= \delta_{m\mu, n\nu} - 2\pi i \langle m\mu | \mathbf{T}_{(nd)}^\xi | n\nu \rangle \delta(E_{m\mu} - E_{n\nu}). \end{aligned} \quad (23)$$

In der Theorie unimolekularer Reaktionen hält man sich, wie wir später sehen werden, meist an ein anderes Bild der Reaktion, für das eine molekulare Relaxationszeit charakteristisch ist. Man kann die unitäre Transformation (21) auch für kürzere Zeiten  $t-t_0$  ausschreiben und erhält statt (23):

$$U_{m\mu, n\nu}(t-t_0) = \delta_{m\mu, n\nu} - \langle m\mu | \mathbf{T}_{(nd)}^\xi | n\nu \rangle \frac{\exp\{i(E_{m\mu} - E_{n\nu})(t-t_0)\} - 1}{E_{m\mu} - E_{n\nu}}.$$

Ist  $n\nu$  ein diskreter Zustand und  $m\mu$  ein Kontinuumszustand, der durch die Energie  $E_{n\nu}$  und eine weitere diskrete Quantenzahl  $\tilde{m}$  gekennzeichnet sei, dann gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit von  $n\nu$  in das Kontinuum in dem hier interessierenden Zeitbereich Proportionalität zu  $t-t_0$ :

$$\int_0^\infty |U_{m\mu, n\nu}|^2 \varepsilon(E_{m\mu}) dE_{m\mu} = 2\pi |\langle n\nu | \mathbf{T}_{(nd)}^\xi | \tilde{m} E_{n\nu} \rangle|^2 \cdot \varepsilon(E_{n\nu}) (t-t_0), \quad (24)$$

$\varepsilon(E_{n\nu})$  ist die Zustandsdichte in der Umgebung von  $E_{n\nu}$ .

<sup>13</sup> Bezüglich der Existenz dieses Grenzwertes s. J. M. JAUCH, Helv. Phys. Acta 31, 127 [1958].

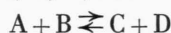
<sup>14</sup> Siehe z. B.: C. C. GROSJEAN, Formal Theory of Scattering Phenomena, Monographie 7, Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, Bruxelles 1960, S. 66.

Die Berechnung der Elemente der Matrix  $S$  führt bekanntlich auch zu den Wirkungsquerschnitten für Stoß und Reaktion zweier Molekeln, wie man sie benötigt, wenn man chemische Kinetik auf der Grundlage der klassischen BOLTZMANN-Gleichung betreiben will<sup>15</sup>. Dieser Gesichtspunkt soll hier nicht im Vordergrund stehen. Wir wollen den entwickelten Formalismus statt dessen zu einer Verschärfung und Erweiterung der Theorie des Übergangszustandes heranziehen. Davor werden wir im folgenden Abschnitt einige begriffliche Schwierigkeiten der statistischen Behandlung zu klären haben.

### III. Die quantenmechanische Formulierung des Zweierstoßmodells

In der Theorie der chemischen Kinetik geht man darauf aus, die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen zu berechnen. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als die zeitliche Änderung der Konzentration eines der Reaktanden. Nach den Prinzipien der Quantenstatistik entspricht jeder makroskopischen physikalischen Größe in der mikroskopischen Theorie ein bestimmter Operator, aus dem man die makroskopische Größe durch Bildung der Spur mit der Dichtematrix erhält. Daher stellt sich als erstes die Aufgabe, für ein reagierendes Gas eine Dichtematrix und den Operator der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zu definieren.

Als Modell wählen wir ein homogenes Gas, in dem Wechselwirkung und Reaktion immer nur zwischen je zwei Molekeln vorkommt. Es enthalte die Molekelsorten A, B, C, D, zwischen denen die Reaktion



ablaufen kann. Die Menge des Gases sei so groß, daß Stöße mit der Wand wegen ihrer Seltenheit

$$\varrho^{(z)} = \sum_f \sum_{\alpha_{K_1} \dots \alpha_{K'_f}} |\alpha_{K_1}\rangle \dots |\alpha_{K_f}\rangle P(\alpha_{K_1} \dots \alpha_{K_f}) \langle \alpha_{K'_1} | \dots \langle \alpha_{K'_f} | \quad (25)$$

Die wiederholungsfreien, aufsteigend geordneten  $f$ -tupel von Zahlen  $K_1, K_2, \dots, K_f$  bzw.  $K'_1, K'_2, \dots, K'_f$  bezeichnen die Kombinationen von  $f$  Elementen aus  $z$ . Da kein Molekelpaar ausgezeichnet ist, muß auch die Dichtematrix (25) gegen Vertauschung gleichartiger Molekelpaare (z. B. aller Pseudomolekeln AB untereinander) invariant sein.

Unter der Spurbildung von  $\varrho^{(z)}$  über ein bestimmtes, durch den Index 1 gekennzeichnetes Pseudopaar verstehen wir:

$$\begin{aligned} \text{Spur } \varrho = & \sum_{\alpha_1} \sum_{\alpha_{K_1} \dots \alpha_{K'_f}} \langle \alpha_1 | \alpha_{K_1} \rangle \dots \langle \alpha_{K_f} \rangle P(\alpha_{K'_1}, \dots, \alpha_{K'_f}) \langle \alpha_{K'_1} | \dots \langle \alpha_{K'_f} | \alpha_1 \rangle \delta_{1K_1} \cdot \delta_{1K'_1} \\ & + \sum_f \sum_{\alpha_{K_1} \dots \alpha_{K'_f}} |\alpha_{K_1}\rangle \dots |\alpha_{K_f}\rangle P(\alpha_{K_1}, \dots, \alpha_{K'_f}) \langle \alpha_{K'_1} | \dots \langle \alpha_{K'_f} | (\delta_{1K_1} \cdot \delta_{1K'_1} - \delta_{1K_1} - \delta_{1K'_1} + 1) \cdot \end{aligned} \quad (26)$$

außer acht gelassen werden können. Der Kasten, in dem sich das Gas befindet, spielt somit nur die Rolle eines Periodizitätsvolumens. Die effektive Temperatur sei so hoch, daß Symmetrieforderungen an die Dichtematrix vernachlässigt werden können.

Solange man sich im Rahmen der konventionellen Quantentheorie bewegt, muß man für ein System der besprochenen Art eine Dichtematrix wählen, die von den Koordinaten sämtlicher, möglicherweise vorhandener Molekelpaare abhängt. Wenn zu einer Anfangszeit die Molekelsorten A, B, C, D mit den Anzahlen  $n_A^0, n_B^0, n_C^0, n_D^0$  vorhanden sind (wobei wir annehmen wollen, daß  $n_A^0 \geq n_B^0$  und  $n_C^0 \geq n_D^0$  ist), so sind die maximalen Anzahlen der Molekeln A, B, C, D gegeben durch  $n_A^0 + n_D^0, n_B^0 + n_D^0, n_C^0 + n_B^0$  und  $n_D^0 + n_B^0$ . Die höchstmögliche Anzahl der AB-Paare ist demnach:

$$z_{AB} = (n_A^0 + n_D^0)(n_B^0 + n_D^0),$$

die höchstmögliche Anzahl der AC-Paare:

$$z_{AC} = n_A^0 n_C^0 + \frac{1}{4} (n_A^0 - n_C^0)^2$$

usf. für  $z_{AD}, z_{BC}, z_{BD}$  und  $z_{CD}$ .

Wir nennen die Paare, die möglicherweise vorhanden sind, kurz Pseudopaare. Gelegentlich werden wir sie auch durch ein Zahlenpaar  $i, k$  kennzeichnen, das sich auf die möglicherweise vorhandenen Molekeln  $i$  und  $k$  in irgendeiner Numerierung bezieht.

Die Dichtematrix des Gesamtsystems sei nach den Paarwellenfunktionen

$$|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots, |\alpha_z\rangle$$

entwickelt, wo  $z$  die Gesamtzahl der Pseudopaare ist. Die Ket- und Bravektoren seien stets in aufsteigender Numerierung angeordnet. Nun kann man ganz allgemein ansetzen

<sup>15</sup> L. HOFACKER, Chemical Kinetics on the Basis of BOLTZMANN's Equation, Lecture Notes and Technical Report, Quantum Chemistry Group, University of Uppsala 1963.



Spur  $q$  bezeichnet die Spur über sämtliche, in  $q$  vorkommenden Pseudopaare. Spur  $q^{(i)}$  bedeutet die Spur über sämtliche Paare, von denen  $q$  abhängt, bis auf das  $i$ -te. Die Dichtematrix  $q^{(z)}$  aller  $z$  Pseudopaare des reagierenden Gases kann man etwa so normieren, daß

$$\text{Spur } q^{(z)} = \begin{pmatrix} z_{AA} \\ n_{AA} \end{pmatrix}! \begin{pmatrix} z_{AB} \\ n_{AB} \end{pmatrix}! \dots \begin{pmatrix} z_{DD} \\ n_{DD} \end{pmatrix}! = \Omega, \quad (27)$$

wobei  $n_{AA}, n_{AB}, \dots, n_{DD}$  die Paaranzahlen von AA, AB, ..., DD zu der betreffenden Zeit bedeuten. Überdies wollen wir die Zahlen  $z_{ik}$  und  $n_{ik} \gg 1$  annehmen. Schließlich können wir noch reduzierte Dichtematrizen definieren:

$$\text{Spur } q^{(z)} = \frac{\Omega}{n_{12} \cdot n_{13} \cdot n_{23}} q^{(3)}(123),$$

(12)  
(13)  
(23)

$$\text{Spur } q^{(3)}(123) = n_{13} \cdot n_{23} \cdot q^{(1)}(12),$$

13  
23

$$\text{Spur } q^{(1)}(12) = n_{12}. \quad (28)$$

12

Dabei setzen wir  $n_{12} = n_{AB}$ , wenn etwa 12 ein Pseudopaar der Art AB indiziert, usf.

Der HAMILTON-Operator besteht in einem Zweierstoßmodell aus einer Summe von Anteilen  $H(ik)$ , die nur von den Koordinaten je eines Pseudopaars abhängen:

$$H^{(z)} = \sum_{\text{alle Pseudopaare } ik}^* H(ik). \quad (29)$$

Der Stern an dem Summenzeichen von Gl. (29) deutet an, daß zwei Pseudopaare, die zu derselben Supermolekel (einmal in der Konfiguration AB, das andere Mal in CD) gehören, nur durch einen einzigen Summanden  $H(ik)$  vertreten sind. Die Bewegungsgleichung der Dichtematrix (25) lautet dann

$$i \dot{q}^{(z)} = [H^{(z)}, q^{(z)}]. \quad (30)$$

Das Klammersymbol bedeutet eine Poisson-Klammer. Bildet man von dieser Gleichung die Spur über ein Pseudopaar, so gewinnt man eine Gleichung für  $q^{(z-1)}$  und  $q^{(z)}$ . Nach fortgesetzter Spurbildung über die Pseudopaare erhält man eine Hierarchie von Bewegungsgleichungen für die reduzierten Dichtematrizen, die der sog. BBGKY-Hierarchie entspricht<sup>16</sup>,

wie man sie in einer klassischen Behandlung durch Integration der LIOUVILLE-Gleichung ableiten kann.

Wir bilden nun von Gl. (30) die Spur über alle Pseudopaare bis auf die durch 12 und 1' 2' indizierten. Diese sollen einem Paar von Molekeln in seiner AB- bzw. CD-Konfiguration entsprechen. Nach Wegstreichen der Normierungsfaktoren erhält man für die Dichtematrix der beiden Pseudopaare 12 und 1' 2' [geschrieben als  $q^{(2)}(12/1' 2')$ ] und der beiden Tripel 12 l und 1' 2' l [bezeichnet mit  $q^{(3)}(12 l/1' 2' l)$ ] folgende Gleichung:

$$i \dot{q}^{(2)}(12/1' 2') = [H(12), q^{(2)}(12/1' 2')] + \sum_{\substack{1l \\ 2l \\ 1'l \\ 2'l}}^* \frac{1}{B_l} \text{Spur} [(H(1l) + H(2l)), q^{(3)}(12 l/1' 2' l)]. \quad (31)$$

Die Summation in Gl. (31) durchläuft alle Molekel-paare 1 l, 2 l, 1' l, 2' l, in denen die Molekeln der Nummern, 1, 2, 1', 2' nur einmal enthalten sind. Weiterhin sei

$$\text{Spur } q^{(3)}(12 l/1' 2' l) = B_l q^{(2)}(12/1' 2'). \quad (32)$$

1l  
2l  
1'l  
2'l

Eine chemische Reaktion ist ein irreversibler Prozeß und doch sind alle Gleichungen der Hierarchie (31) reversibel. Will man zu einer Beschreibung der physikalischen Wirklichkeit kommen, die durch die Tendenz des betrachteten Systems, sich ins Gleichgewicht zu setzen, gekennzeichnet ist, so muß man Postulate einführen, die den Rahmen der bisherigen mikroskopischen Theorie sprengen. So wird man zum Aufbau einer kinetischen Theorie chemischer Reaktionen die Quantenmechanik mittels folgender Manipulationen in einen irreversiblen Formalismus verwandeln:

1. durch Abbruch der Hierarchie nach oben, indem man einen Ansatz für  $q^{(3)}(12 l/1' 2' l)$  erfindet;
2. durch gewisse Mittelungsprozesse; üblicherweise führt man eine Phasenmittelung ("coarse-graining"), eine Zeitmittelung ("time-smoothing") oder beides aus.

Diese Schritte führen zu irreversiblen Gleichungen für die Diagonalelemente der reduzierten Dichtematrizen.

Gemäß Punkt 2. des angegebenen Programms können wir insbesondere annehmen, daß die reduzierten Dichtematrizen keine Elemente besitzen, die aus Wellenfunktionen molekefremder Paare ge-

<sup>16</sup> Siehe z. B.: G. E. UHLENBECK's Appendix in M. KAC, Probability and Related Topics in Physical Science, Interscience Publishers, New York 1959.

mischt sind (z. B. aus den Paaren 12 und 1'2'). Das bedeutet für die in (31) vorkommenden Dichtematrizen

$$\begin{aligned} \varrho^{(2)}(12/1'2') &= \varrho^{(2)}(12) + \varrho^{(2)}(1'2'), \\ \varrho^{(3)}(12/1'2'l) &= \varrho^{(3)}(12l) + \varrho^{(3)}(1'2'l). \end{aligned} \quad (33)$$

$B_l$  aus Gl. (32) wird demnach:

$$B_l = n_{1l} n_{2l} + n_{1'l'} n_{2'l'}.$$

$$\begin{aligned} i\dot{\varrho}^{(2)}(12) + i\dot{\varrho}^{(2)}(1'2') &= [\mathbf{H}(12), \varrho^{(2)}(12) + \varrho^{(2)}(1'2')] \\ &+ \sum_l \frac{z_{1l} \cdot z_{2l} + z_{1'l'} \cdot z_{2'l'}}{n_{1l} \cdot n_{2l} + n_{1'l'} \cdot n_{2'l'}} \text{Spur} \left[ (\mathbf{H}(1l) + \mathbf{H}(2l)), \varrho^{(3)}(12l) + \varrho^{(3)}(1'2'l) \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

$l$  durchläuft je eine der Molekeln A, B, C, D.

Die Erfüllung des Punktes 1. sowie die weitere Diagonalisierung der Dichtematrizen lassen sich durch mancherlei Ansätze erreichen, deren einschränkende Bedeutung unterschiedlich ist und nur im Zusammenhang mit gegebenen Funktionssystemen für die Supermolekeln sowie einem bestimmten Störungsformalismus diskutiert werden kann. Dies soll in einer späteren Arbeit ausführlich untersucht werden. Den Zwecken der hier beabsichtigten Überlegungen genügt der Nachweis, daß man für ein reagierendes Gas, in dem nur Zweierstöße vorkommen,

a) ein quantenmechanisches Modell konstruieren kann, ohne den anschaulichen Molekelbegriff aufzugeben,

b) eine Dichtematrix  $\varrho^{(2)}(12)$  der Reaktanden auch außerhalb des Gleichgewichts zu definieren und möglicherweise zu berechnen vermag.

Das Zweierstoßmodell läßt sich im Fall bimolekularer Reaktionen weiter vereinfachen, wenn man das „BOLTZMANN-Postulat“ einführt, wonach die Dichtematrix eine Summe von Produkten von Einmolekel-Dichtematrizen sein soll. Wir haben hier eine allgemeinere Fassung gewählt, um ohne Abänderung des Formalismus auch bimolekulare Rekombinationsreaktionen und unimolekulare Dissoziationsreaktionen beschreiben zu können.

In dem vorstehend abgehandelten Modell können wir einen Operator der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit definieren. Dabei beziehen wir uns auf ein Funktionssystem für die vorkommenden Supermolekeln, das von den Koordinaten eines mitgedrehten Koordinatensystems abhängt, in welchem überdies eine Koordinatenlinie mit dem Reaktions-

Dadurch wird Gl. (31) jedoch nicht in zwei unabhängige Gleichungen für  $\varrho^{(2)}(12)$  und  $\varrho^{(3)}(12l)$  bzw.  $\varrho^{(2)}(1'2')$  und  $\varrho^{(3)}(1'2'l)$  zerlegt, da beispielsweise in dem Ausdruck

$$\mathbf{H}(12) \varrho^{(2)}(12) - \varrho^{(2)}(12) \mathbf{H}(12)$$

auch Wellenfunktionen der Supermolekel-Konfiguration 1'2' enthalten sind. Gl. (31) lautet nun:

weg identifiziert werden kann. Das im vorigen Kapitel entwickelte Funktionssystem wäre ein Beispiel dafür.

Wir haben ein Modell des reagierenden Gases zugrunde gelegt, in dem keine Annahme darüber gemacht ist, daß die Dauer eines Stoßes oder Reaktionsprozesses kurz gegen die freie Flugzeit der Molekeln sein muß. Deshalb wäre es nicht sinnvoll, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit als Änderung einer Molekelanzahl zu definieren. Statt dessen definieren wir sie als die Differenz der Ströme aufeinander zufliegender und voneinander wegfliegender AB-Molekeln. Seien  $|\varphi_\alpha\rangle$  und  $|\varphi_\beta\rangle$  zwei Wellenfunktionen der AB-Supermolekel, dann ist der Operator  $\mathbf{r}$  der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende Matrixelemente gegeben:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \mathbf{r} | \beta \rangle &= r_{\alpha\beta} \\ &= \frac{1}{2 M_r i} \int_{\mathfrak{D}} \left( \varphi_\alpha^* \frac{\partial}{\partial \xi} \varphi_\beta - \varphi_\beta^* \frac{\partial}{\partial \xi} \varphi_\alpha \right) \sigma dq'. \end{aligned} \quad (35)$$

$\mathfrak{D}$  bezeichnet eine Fläche  $\xi = \text{const}$ , die weit entfernt vom Sattel in Richtung negativer  $\xi$ -Werte liegt.  $\sigma$  ist das Oberflächenelement und  $dq'$  bezeichnet die Integration über alle Koordinaten der Supermolekel bis auf  $\xi$ .  $M_r$  ist die effektive, längs  $\xi$  bewegte Masse. Def. (35) gilt auch, wenn  $\{|\alpha\rangle\}$  die Rotationszustände der Supermolekel mit enthält.

Im Fall einer unimolekularen Zerfallsreaktion verläuft der Reaktionsweg wie in Abb. 1 b und wir haben die Fläche  $\mathfrak{D}$  sinngemäß nach  $\xi \rightarrow \infty$  zu verlegen.

In dem Zweierstoßmodell des reagierenden Gases, das wir vorhin entworfen haben, gilt daher für die Geschwindigkeit  $R$  der chemischen Reaktion

$A + B \rightleftharpoons C + D$ :

$$\begin{aligned} R &= \text{Spur} \left( \mathbf{r}, \varrho^{(2)}(12/1'2') \right) \\ &= \text{Spur}_{12} \left( \mathbf{r}, \varrho^{(2)}(12) \right) + \text{Spur}_{1'2'} \left( \mathbf{r}, \varrho^{(2)}(1'2') \right) \quad (36) \\ &= R_{\rightarrow} + R_{\leftarrow} . \end{aligned}$$

Die beiden Summanden in (36) entsprechen der Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion, die wir als  $R_{\rightarrow}$  und  $R_{\leftarrow}$  kennzeichnen.

Grundsätzlich ist es für die Berechnung der Spur gleichgültig, ob man  $\mathbf{r}$  oder  $\varrho^{(2)}$  als zeitabhängig ansehen will, ob man HEISENBERG- oder SCHRÖDINGER-Bild bevorzugt. Statt von Gl. (30) hätten wir auch von deren formaler Lösung

$$\varrho^{(z)} = \exp\{-i\mathbf{H}^{(z)}t\} \varrho_0^{(z)} \exp\{i\mathbf{H}^{(z)}t\} \quad (37)$$

ausgehen und die Reduktion des Operators  $\exp\{i\mathbf{H}^{(z)}t\}$  behandeln können.

Zunächst behandeln wir den bimolekularen Fall. Die Störung  $\mathbf{T}_{(nd)}^{\xi}$  sei zu einer Anfangszeit  $t_0$  noch nicht eingeschaltet. Für die Dichtematrix  $\varrho_0^{(2)}(12)$  zu dieser Zeit gilt dann

$$\varrho_0^{(2)}(12) = \frac{n_{12}}{Z_0} \sum_{\substack{n\nu \\ \nu > 0}} |n\nu\rangle g_{n\nu} \exp\{-E_{n\nu}/kT\} \langle n\nu| . \quad (38)$$

Dabei ist

$$Z_0 = \text{Spur}_{12} \varrho_0^{(2)}(12) = \sum_{\substack{n\nu \\ \nu > 0}} g_{n\nu} \exp\{-E_{n\nu}/kT\} , \quad (39)$$

$g_{n\nu}$  bezeichnet die Multiplizität des Zustandes  $n\nu$ . Für  $t \rightarrow \infty$ ,  $t_0 \rightarrow -\infty$  wird

$$\begin{aligned} \varrho^{(2)}(12) &= \frac{n_{12}}{Z_0} \sum_{n\nu, \nu > 0} \mathbf{S} |n\nu\rangle g_{n\nu} \exp\{-E_{n\nu}/kT\} \langle n\nu| \mathbf{S}^* \\ &= \frac{n_{12}}{Z_0} \sum_{\substack{n\nu, \nu > 0 \\ m\mu \\ k\kappa}} S_{m\mu, n\nu} |m\mu\rangle g_{n\nu} \exp\{-E_{n\nu}/kT\} \langle k\kappa| S_{k\kappa, n\nu}^* . \end{aligned} \quad (40)$$

Damit haben wir die richtige Dichtematrix der 12-Paare im Gleichgewicht gefunden und der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit steht nichts mehr im Wege.

Da der Operator  $\mathbf{r}$  in  $\{|n\nu\rangle\}$  diagonal ist, können wir schreiben:

$$R_{\rightarrow} = \text{Spur} \left( \mathbf{r}, \varrho^{(2)}(12) \right) = \sum_{n\nu, \nu > 0} r[n\nu] \varrho^{(2)}[n\nu] , \quad (41)$$

$r[n\nu]$  und  $\varrho^{(2)}[n\nu]$  bezeichnen die  $n\nu$ -ten Diagonalelemente dieser Matrizen. Setzen wir (40) in (41) ein, so ergibt sich

$$R_{\rightarrow} = \frac{n_{12}}{Z_0} \sum_{\substack{n\nu, \nu > 0 \\ m\mu, \mu > 0}} r[n\nu] g_{m\mu} \exp\{-E_{m\mu}/kT\} |S_{n\nu, m\mu}|^2 . \quad (42)$$

Die Formel (42) werden wir im folgenden noch weiter ausschreiben und spezialisieren.

Bei einer bimolekularen Reaktion liegt die Fläche  $\mathfrak{D}$  der Def. (35) im Bereich  $\xi \rightarrow -\infty$ . Dort gehen die Eigenlösungen von Gl. (19)

$$|\varphi_{n\nu}\rangle = |\psi_n(\xi, q')\rangle \cdot |\tilde{\eta}_{n\nu}(\xi)\rangle, \quad \text{über in} \quad |\varphi_{n\nu}^0\rangle = |\psi_n^0(q')\rangle \cdot |\tilde{\eta}_{n\nu}^0(\xi)\rangle .$$

#### IV. Die Berechnung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit

Die Berechnung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit setzt nach Gl. (36) die Kenntnis der reduzierten Dichtematrix  $\varrho^{(2)}(12)$  voraus. Wie schon eingangs erwähnt wurde, ist das Problem der Beschreibung chemischer Reaktionen als irreversibler Prozesse zum gegenwärtigen Zeitpunkt mehr durch prinzipielles als durch praktisches Interesse gekennzeichnet, weil über die Parameter der Energieübertragung zwischen den Molekeln nur sehr wenig bekannt ist. Wir werden uns daher auf den Fall des chemischen Gleichgewichts beschränken, wo wir  $\varrho^{(2)}(12)$  ohne weiteres hinschreiben können.

Damit stehen wir auf dem gleichen Boden wie die Theorie des Übergangszustandes, doch sind wir in der Lage, eine begrifflich verschärfte und inhaltlich erweiterte Fassung anzugeben.



Die Wellenfunktion  $\psi_n^0(q')$  für die innere Bewegung der weit voneinander entfernten Reaktanden hängt nicht mehr von  $\xi$  ab. In dem betrachteten Gebiet sind die Funktionen  $\eta_{nv}^0(\xi)$  hin- und rücklaufende ebene Wellen vom gleichen Wellenzahlbetrag:

$$\tilde{\eta}_{nv}^0(\xi) = a_{nv} e^{i\nu\xi} + b_{nv} e^{-i\nu\xi}. \quad (43)$$

Nach (35) und (43) gilt also

$$r[n\nu] = \frac{\nu}{M_r} \{ |a_{nv}|^2 - |b_{nv}|^2 \}. \quad (44)$$

Weiterhin können wir

$$n_{12} = [A][B]$$

setzen, wo  $[A]$  und  $[B]$  die Konzentrationen der Reaktanden bedeuten. Aus (42) wird damit

$$R_{\rightarrow} = \frac{[A][B]}{Z_0} \sum_{\substack{n\nu, \nu > 0 \\ m\mu, \mu > 0}} \frac{\nu}{M_r} (|a_{nv}|^2 - |b_{nv}|^2) |S_{nv, m\mu}|^2 g_{m\mu} \exp\{-E_{m\mu}/kT\}. \quad (45)$$

Da die  $S$ -Matrix die Energieerhaltung erzwingt, also  $E_{m\mu} = E_{nv}$  sein muß, gehen die beiden Summationen über  $\mu$  und  $\nu$  in eine einzige Integration über. Im Bereich  $\xi \rightarrow -\infty$  ist

$$E_{m\mu} = E_m^0 + \mu^2/2 M_r \quad \text{mit} \quad E_m^0 = E_m(-\infty),$$

und wir erhalten

$$R_{\rightarrow} = \frac{[A][B]}{Z_0} \sum_{m, n} g_m \exp\{-E_m^0/kT\} \int_0^\infty \frac{\nu}{M_r} (|a_{nv}|^2 - |b_{nv}|^2) |S_{nv, m\mu}|^2 \exp\{-\mu^2/2 M_r kT\} \frac{d\mu}{2\pi}; \quad (46)$$

unter dem Integralzeichen ist dabei

$$\nu = \sqrt{2 M_r (E_m^0 - E_n^0) + \mu^2}$$

mit  $\nu > 0$  zu berücksichtigen. Die Zahl  $2\pi$  im Nenner tritt wegen der Division durch  $h$  in atomaren Einheiten auf;  $g_m$  ist die Multiplizität des Zustandes  $\psi_m^0(q')$ .

Setzt man die Elemente der  $S$ -Matrix nach (23) in die Formel (46) ein, dann erkennt man die Zusammensetzung der Reaktionsgeschwindigkeit aus zwei Anteilen. Der eine Teil entspricht Molekeln, welche reagieren, ohne daß bei der Bewegung der Supermolekel Translations- in Schwingungsenergie (oder umgekehrt) übergeht; der andere kennzeichnet Reaktionsprozesse unter Änderung der Schwingungsquantenzahl der Supermolekel. Eine höhere Näherung als (23) würde auch noch mehrfache Übergänge dieser Art einschließen. Von großem Interesse ist jener Anteil des Ausdrucks (46), der den Reaktionsprozessen ohne  $m \rightarrow n$  Übergänge entspricht:

$$\tilde{R}_{\rightarrow} = \frac{[A][B]}{Z} \sum_m g_m \exp\{-E_m^0/kT\} \int_0^\infty \frac{\mu}{M_r} (|a_{m\mu}|^2 - |b_{m\mu}|^2) \exp\{-\mu^2/2 M_r kT\} \frac{d\mu}{2\pi}. \quad (47)$$

Manchmal hat man es mit Potentialflächen zu tun, deren Sattel in  $\xi$ -Richtung so breit und sanft ansteigend ist, daß eine Grenzenergie  $\tilde{V}_m$  existiert, mit der Eigenschaft, daß

$$\begin{aligned} |a_{m\mu}|^2 - |b_{m\mu}|^2 &= 0 & \text{für} & \quad \mu^2/2 M_r < \tilde{V}_m, \\ |a_{m\mu}|^2 - |b_{m\mu}|^2 &= 1 & \text{für} & \quad \mu^2/2 M_r \geq \tilde{V}_m. \end{aligned} \quad (48)$$

Dann hat das Integral in (47) den Wert  $(kT/2\pi) \exp\{-\tilde{V}_m/kT\}$

$$\text{und es wird} \quad \tilde{R}_{\rightarrow} = \frac{[A][B]}{Z_0} \cdot \frac{kT}{2\pi} \sum_m g_m \exp\{-(E_m^0 + \tilde{V}_m)/kT\}. \quad (49)$$

Diese Formel ist aus der Theorie des Übergangszustandes in ihrer ursprünglichen Fassung geläufig. Nach den Untersuchungen des Abschnitts II muß man jedoch schon in dieser einfachsten Formulierung eine Feinheit beachten. Die Schwellenenergie  $\tilde{V}_m$  ist nicht gleich der Sattelerhebung der  $E_m(\xi)$ -Kurve, wie meist angenommen wird, sondern es gilt

$$\tilde{V}_m \geq E_m(\text{Sattel}) - E_m^0. \quad (50)$$

Der Grund ist darin zu suchen, daß unter den angenommenen Bedingungen der niedrigste Eigenwert einer durchgehenden Welle von Gl. (17) nur dann gleich  $E_m(\text{Sattel}) - E_m^0$  ist, wenn der Reaktionsweg in der Nähe des Sattels längs einer Normalkoordinaten der Supermolekel verläuft. Ist das nicht der Fall, so steht die Materiewelle beim Übergang über den Sattel unter dem Zwang seitlicher Trägheitskräfte und muß daher eine größere Energie als die Sattelhöhe besitzen. Aus der Form des Operators  $T_{nn}^\xi$  von Gl. (17) wie auch aus allgemeinen Gesichtspunkten der Mechanik kann man unschwer folgern, daß die Schwellenenergie  $\tilde{V}_m$  überdies einen Isotopieeffekt zeigen muß, der in allen gemessenen ARRHENIUSschen Aktivierungsenergien zu finden sein sollte.

Unimolekulare Zerfallsreaktionen verlaufen nur im Bereich hohen Drucks nach der 1. Ordnung. Aktivierung und Desaktivierung sind bimolekulare Prozesse, wie sie schon besprochen wurden. Für die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der 1. Ordnung gilt die Annahme als gerechtfertigt, daß die gebundenen Zustände, deren Energie über der Dissoziationsenergie  $D$  liegt, eine Gleichgewichtsverteilung besitzen. Die Gleichgewichtsannahme gilt also nicht für die Dichtematrix der Reaktandenmolekel, die wir formal weiterhin mit  $\varrho^{(2)}(12)$  bezeichnen, sondern nur für eine Dichtematrix  $\varrho^{(2)'}(12)$  aus gebundenen Zuständen mit einer Energie  $\geq D$ .

Würden wir  $\varrho^{(2)}(12)$  kennen, so hätten wir die Fläche  $\mathfrak{D}$  für den Reaktionsoperator nach  $\xi \rightarrow \infty$  zu legen und analog wie im bimolekularen Fall zu verfahren. Nach der oben gemachten Annahme ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch durch die Zahl der Übergänge pro Zeiteinheit von den gebundenen Zuständen der Dichtematrix  $\varrho^{(2)'}(12)$  in die Zustände des Kontinuums von  $\varrho^{(2)}(12)$  gegeben. Der Beitrag, den die von der Potentialmulde auslaufenden Wellenpakete in einem Zeitintervall  $\Delta t$  zum Strom der Systempunkte durch die Bezugsfläche beitragen, ist wegen der Annahme  $\varrho^{(2)'}(12) = \text{const.}$  gerade so groß wie die Zahl der Übergänge in  $\Delta t$  in die kontinuierlichen Zustände. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses  $A' \rightarrow \text{Produkte}$ , wo  $A'$  eine aktivierte Molekel bezeichnet, ist also

$$R'_{\rightarrow} = \text{Spur}_{12}(\varrho^{(2)}(12), \mathbf{r}) = \text{Spur}_{12}(\varrho^{(2)}(12), \mathbf{r}) = \sum_{\substack{n \nu \text{ geb.} \\ m \mu \text{ kont.}}} \frac{n'_{12}}{Z'_0} \varrho^{(2)'}[n \nu] \frac{d}{dt} |U_{n\nu, m\mu}|^2. \quad (51)$$

Die  $n \nu$ -Summation ist über alle gebundenen, die  $m \mu$ -Summation über die Zustände des Kontinuums zu erstrecken. Wir dürfen annehmen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit  $|U_{n\nu, m\mu}|^2$  streng zeitproportional ist. Wegen der Energieerhaltung kommen nur Übergänge in Frage, für die

$$E_{m\mu} \approx E_{n\nu}$$

gilt. Wenn der Reaktionsweg keiner Normalkoordinate entspricht, beginnt das kontinuierliche Spektrum nicht unmittelbar über der Höhe des Sattelpunktes der  $E_m(\xi)$ -Kurven. Die Energie des niedrigsten Kontinuumszustandes auf einer solchen Kurve sei wieder  $\tilde{V}_m$  genannt und es gilt

$$\tilde{V}_m \geq E_m(\text{Sattel}).$$

Gl. (51) können wir dann schreiben als

$$\begin{aligned} R'_{\rightarrow} &= \frac{[A']}{Z'_0} \sum_m \sum_{\substack{n \nu \text{ geb.} \\ E_{n\nu} \geq \tilde{V}_m}} g_{n\nu} \exp\{-E_{n\nu}/kT\} \int_0^\infty \frac{dt}{d} |U_{m\mu, n\nu}|^2 \varepsilon(E_{m\mu}) dE_{m\mu} \\ &= \frac{[A']}{Z'_0} \sum_m \sum_{\substack{n \nu \text{ geb.} \\ E_{n\nu} \geq \tilde{V}_m}} g_{n\nu} \exp\{-E_{n\nu}/kT\} |\langle n \nu | \frac{d}{dt} U | m E_{n\nu} \rangle|^2 \varepsilon(E_{n\nu}). \end{aligned} \quad (52)$$

Schließlich können wir noch die Übergangswahrscheinlichkeit nach (24) einsetzen:

$$R'_{\rightarrow} = \frac{[A']}{Z'_0} \sum_m \sum_{\substack{n \nu \text{ geb.} \\ E_{n\nu} \geq \tilde{V}_m}} g_{n\nu} \exp\{-E_{n\nu}/kT\} 2\pi |\langle n \nu | \mathbf{T}^\xi | m E_{n\nu} \rangle|^2 \varepsilon(E_{n\nu}). \quad (53)$$

Die erste Näherung der DIRACschen Störungsrechnung ist für das angegebene Modell unimolekularer Reaktionen aber nicht immer ausreichend. Besonders

im Fall großer Molekeln, wo die  $E_n(\xi)$ -Kurven sehr dicht liegen, werden die Mehrfachübergänge eine gewichtige Rolle spielen. Nach Formel (53) wird

man jedoch vor allem bei kleineren Molekeln, wo die konventionellen Theorien der unimolekularen Reaktionen nicht mehr gelten, eine gute Näherung für die Reaktionsgeschwindigkeit erwarten dürfen. Allerdings erfordert die Berechnung von (53) auch einen viel höheren rechnerischen Aufwand wegen der Notwendigkeit, die Matrixelemente zu bestimmen.

Die Überlegungen dieses Abschnitts bezogen sich nicht auf ein ganz bestimmtes Funktionssystem  $\{|n\nu\rangle\}$ . Vorausgesetzt war nur, daß  $n$  stets eine diskrete Quantenzahl bedeutete. Dennoch sind die hingeschriebenen Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit nur dann brauchbar, wenn die Störungsrechnung schnell konvergiert. Je weniger Übergänge in dem zugrunde gelegten Funktionssystem berücksichtigt werden müssen, desto einfacher kommt man zum Ziel. So wird man bei der Behandlung bimolekularer Reaktionen versuchen, die Zustände der Supermolekel so zu konstruieren, daß ein bestimmter innerer Zustand der Reaktanden mit jenem inneren Zustand der Produkte verknüpft wird, der bei einer Reaktion daraus am wahrscheinlichsten resultiert. Das in Abschnitt II aufgestellte Funktionssystem besitzt in diesem Sinne besondere Eigenschaften, und zwar in dem Grenzfall einer Potentialfläche, auf der sich die DE BROGLIE-Wellenlänge der Funktionen  $|n\rangle$  nur wenig längs einer DE BROGLIE-Wellenlänge von  $|\tilde{n}\nu\rangle$  längs des Reaktionsweges ändert. Die Matrixelemente  $\langle m\mu | T^\ddagger | n\nu \rangle$  vom

$\partial/\partial\xi$ -haltigen Teil des Operators der kinetischen Energie sind dann in einem beliebigen Koordinatensystem (d. h., auch in einem beliebig separierten Funktionssystem  $\{|n\nu\rangle\}$ ) keineswegs klein. Wenn jedoch  $T^\ddagger$  eine Form wie in (13) hat, verschwinden diese Matrixelemente und man hat gar keine Übergänge mehr zu berücksichtigen.

Abschließend sei bemerkt, daß vom Standpunkt der mikroskopischen Theorie aus das Umschreiben der Ausdrücke (46) und (52) in eine Gestalt, wie sie von der ursprünglichen Fassung der Theorie des Übergangszustandes her bekannt ist, nur formale Bedeutung hat. Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit stets so angeben, daß ein Faktor  $\exp\{-\Delta F/kT\}$  entsteht, wo  $\Delta F$  die Differenz der freien Energien eines hypothetischen „aktivierten Komplexes“ und der freien Reaktanden bedeutet (siehe auch ROSS und MAZUR<sup>3</sup>). Dieser aktivierte Komplex ist jedoch ein ganz und gar künstliches Gebilde, dessen Struktur man ohne Kenntnis aller in (46) bzw. (52) vorkommenden Größen nicht erraten könnte und der nichts mehr mit dem gleichlautenden Begriff aus der älteren Theorie des Übergangszustandes zu tun hat.

Herrn Dr. J. HAJDU vom Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen bin ich für viele fruchtbare Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. W. JOST, der mich zu dieser Arbeit angeregt hat, für sein reges Interesse und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.