

Über der Kopplung von Schwingungsfreiheitsgraden an die Koordinate intramolekularer Umlagerungen

J. Brickmann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg/Breisgau

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1759–1781 [1973]; eingegangen am 30. Januar 1973)

Coupling of Vibrational Degrees of Freedom to the Coordinate of Intramolecular Rearrangements

Intramolecular rearrangements $A \rightleftharpoons B$ are investigated, which can be described in terms of the motion of an effective quantum mechanical "particle" on an energy surface with at least two minima. We regard the energy surface as a function of a limited number of relevant internal degrees of freedom. The rate of isomerization is calculated from the matrix elements of a transition operator \hat{W} with respect to the localized quantum states of the two isomers, and the coupling to the inter- and intramolecular degrees of freedom, not explicitly considered in the energy surface. It is shown that the matrix elements of \hat{W} be reduced to integrals over functions of the adiabatic reaction coordinate of the isomerization, and selection rules for the vibrational quantum numbers for the motion perpendicular to this coordinate. The degrees of freedom not relevant for the reaction are summarily taken into account by introducing a heat bath in thermodynamic equilibrium and a simple damping term. Applications are discussed.

I. Einleitung

Moleküle oder langlebige Zwischenkomplexe, die sich durch mehr als eine mehr oder weniger stabile Struktur auszeichnen, sind in den letzten Jahren zunehmend zum Gegenstand von Untersuchungen gewählt worden. Besonderes Interesse galt dabei der Umlagerungsgeschwindigkeit zwischen den „Strukturisomeren“ und der Ermittlung des Umlagerungsmechanismus. Beispiele für solche direkten Isomerisationsprozesse sind viele reguläre Umordnungen in Molekülen mit flexiblem Gerüst¹. Dazu gehören etwa die Inversionen von Molekülen und Molekülresten^{2,3} (Beispiel I, II), die Pseudorotation und Turnstile-Rotation trigonal bipyramidaler Molekülzentren^{4–7} (Beispiel III–IV), gehinderte Rotationen von Molekülresten um Bindungsachsen^{2,8} (Beispiel V–VI) sowie Pseudorotationen der „ring-puckering“-Amplituden in Ringsystemen^{8,9}. Große Aufmerksamkeit galt auch den Umlagerungen zwischen den protomeren Grenzstrukturen Wasserstoffbrückegebundener Komplexe^{10,11} (Beispiel VII bis VIII). In einer Reihe obengenannter Beispiele ist eine Abschätzung der Umlagerungsgeschwindigkeit bzw. Umlagerungsfrequenz in Abhängigkeit von

der Temperatur aus der Analyse der Bandenstruktur von NMR-Spektren^{2,5} und aus Mikrowellenuntersuchungen^{8,12} oder anderen spektroskopischen Daten² möglich, in Einzelfällen, wo die Umlagerung in einem Zwischenkomplex einer Reaktionskette (siehe Beispiel IV) stattfindet, ergibt sich diese Reaktionsrate durch Vergleich mit Analogreaktionen⁶ oder durch direkte Messungen². Eine detaillierte Kenntnis der Übergangsmechanismen vermitteln diese Messungen jedoch in der Regel nicht.

Allen obengenannten Beispielen ist gemeinsam, daß sie sich durch reguläre Prozesse⁷ beschreiben lassen, d. h., daß sie ohne Öffnung oder Neuknüpfung von Bindungen ablaufen können. Wenn wir einmal von eventuell auftretenden Energieentartungen des Elektronensystems absehen, lassen sich die beschriebenen Umlagerungen klassisch gesehen als Bewegung eines Massenpunktes auf einer vieldimensionalen Energiefläche, die eine Funktion der Kernkoordinaten ist, darstellen. Diese Energiefläche ist experimentell, etwa durch Normalschwingungsanalysen, nur in der Umgebung der Gleichgewichtskonfigurationen zugänglich. Durch die rasch zunehmende Leistungsfähigkeit elektronischer Datenverarbeitungsanlagen ist es möglich, durch die Berechnung der elektronischen Energie eines Systems als Funktion der Kernkoordinaten bzw. eines Teils die-

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Brickmann, Institut für Physikal. Chemie der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ser Koordinaten Aussagen darüber zu gewinnen, über welchen „Übergangszustand“ (bzw. Übergangszustände) eine Umlagerung von einer in eine andere Struktur stattfinden kann. Gruppentheoretische Überlegungen können dazu verwendet werden, die Zahl der Rechnungen durch Vorauswahl sinnvoller Übergangsstrukturen drastisch einzuschränken^{1,7}. Die Ergebnisse dieser Rechnungen und die experimentell ermittelten Kenntnisse über Teile der Energiefläche lassen sich jedoch nicht di-

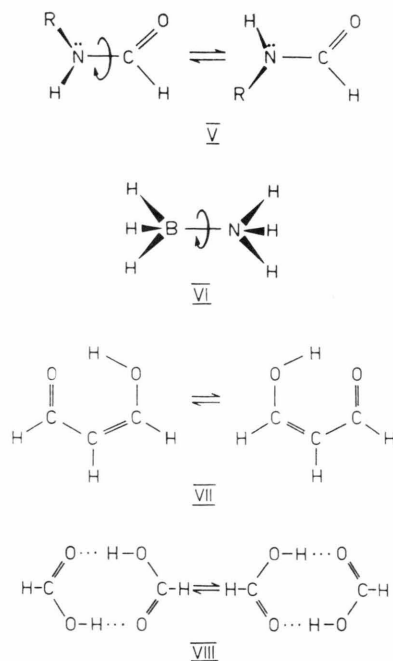
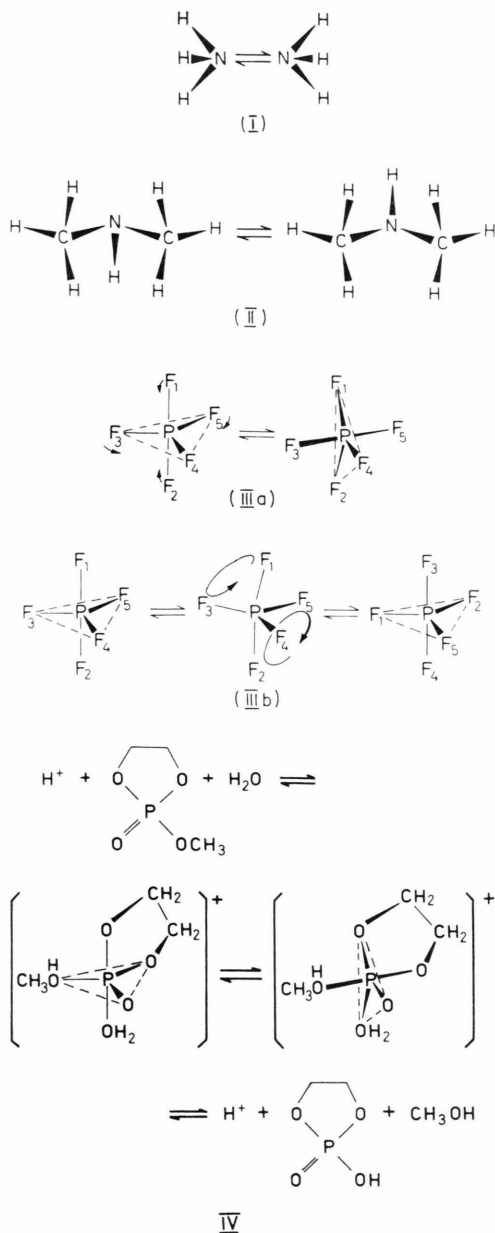


Abb. 1. Beispiele für intramolekulare Umlagerungen: Inversion I–II^{2,3}, Pseudorotation III a, IV^{5–7,15} und Turnstile- („Drehkreuz“-) Rotationen III b trigonal bipyramidaler Moleküle; gehinderte Rotationen V–VI^{2,41,42} sowie Protonenumlagerungen VII–VIII^{10,11,44}. (Das Dimer der Ameisensäure wird hier als ein molekulares System aufgefaßt.)

rekt mit den kinetischen Daten vergleichen, da auf der einen Seite den Informationen über das Molekülsystem bei festgehaltenem Kerngerüst andererseits Aussagen über das dynamischen Verhalten gegenüberstehen.

In früheren Arbeiten^{13–15} wurde die Geschwindigkeit spontaner intramolekularer Umlagerungen aus der Resonanz von eindimensionalen Quantenzuständen, die verschiedenen Isomeren, etwa A und B, zugeordnet sind, abgeschätzt. Diese Abschätzung läßt sich auf mehrdimensionale Modelle übertragen, solange einerseits die Termdichte für die entsprechenden Quantenzustände nicht zu groß wird und zum anderen die Wechselwirkung mit den nichtberücksichtigten Freiheitsgraden des Systems vernachlässigt werden kann. Diese letzte Bedingung ist jedoch in vielen Fällen nicht erfüllt, so daß im Prinzip eine sehr große Zahl von Freiheitsgraden für die Lösung der mikroskopischen Bewegungsgleichungen herangezogen werden muß. Verzichtet man durch Vergröberung (coarse-graining) auf einen Teil der in den mikroskopischen Gleichungen enthaltenen Information, dann ergibt sich für die Zeitabhängigkeit

der Umlagerung zwischen den Isomeren eine im allgemeinen nichtmarkoffsche Bewegungsgleichung, deren explizite Form davon abhängt, ob die Vergrößerung auf alle Freiheitsgrade – wie in den Arbeiten von Hofacker¹⁶ und Rösch^{17, 18} – den gleichen Einfluß hat, oder ob die Freiheitsgrade unterschiedliche Behandlung erfahren¹⁹. Irreversibles Verhalten ergibt sich auch dann, wenn man statt der genannten Vergrößerung eine Zeitglättung durchführt, die etwa der Mitteilung über Zeiträume entspricht, die zur Messung der chemischen Isomeren notwendig sind²⁰. Vergrößerung und Zeitglättung lassen sich dadurch umgehen, daß man die Isomerisation mit den Methoden der Transporttheorie und des Kubo-Formalismus behandelt^{17, 21}. Dies Verfahren wurde etwa mit Erfolg zur Beschreibung strahlungsloser Übergänge²² in Molekülen, Protonenübergängen in symmetrischen Wasserstoffbrückenbindungen¹⁷ und der Dipolumlagerungen in Festkörpern²³ angewendet. Im folgenden wird ein Modell untersucht, bei dem die Umlagerung zwischen den Isomeren A und B in erster Näherung zu beschreiben ist als Bewegung eines quantenmechanischen „Teilchens“ auf einer Energiehyperfläche, die von einer begrenzten Anzahl innerer Freiheitsgrade R des molekularen Systems abhängt. Diese Energiehyperfläche (Potential für die Kernbewegung) möge zwei Minima, die durch eine Rinne untereinander über einen Sattelpunkt verbunden sind, aufweisen (siehe Abbildung 2).

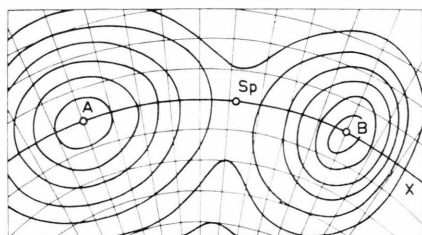


Abb. 2. Reaktionspotential für intramolekulare Umlagerungen in Höhenliniendarstellung mit Angabe der Reaktionskoordinate X und dazu senkrechter Schwingungskordinate (als Koordinatennetz); A, B: Minima der Mulden (A) bzw. (B), Sp: Sattelpunkt (schematisch).

Die Zeitabhängigkeit möge einerseits durch die mikroskopischen Bewegungsgleichungen für die den inneren Freiheitsgraden entsprechenden Zustände, zum anderen von der Kopplung dieser Zustände an die verbleibenden Freiheitsgrade abhängen. Die „äußeren“ Freiheitsgrade werden dabei lediglich durch stationäre makroskopische Variablen charak-

terisiert^{19, 24}. Die Vergrößerung erstreckt sich somit im Gegensatz zu obengenannten Modellen^{16, 19} nur auf die „äußeren“ Freiheitsgrade. Ausgehend von einer generalisierten Mastergleichung, die von Emch und Sewell²⁴ für „offene“ Systeme aufgestellt wurde, wird unter Annahme einiger vereinfachender Näherungen eine kinetische Gleichung abgeleitet, mit der einerseits das gedämpfte Verhalten des Systems aufgrund der dissipativen Wirkung der äußeren Freiheitsgrade, zum anderen jedoch auch die in den inneren Freiheitsgraden auftretenden Resonanzen beschrieben werden können.

Durch Entwicklung des Potentials (für die Kernbewegung in Abhängigkeit von den Koordinaten der inneren Freiheitsgrade) entlang der „Reaktionskoordinate“ wird eine Quasiseparation zwischen der adiabatischen Reaktionskoordinate und den anderen Freiheitsgraden erreicht^{25–29}. Ausgehend von obigem dynamischen Modell für die Bewegung des Systems hin zum Gleichgewicht wird untersucht, welchen Einfluß die Ankopplung der restlichen Freiheitsgrade an die Reaktionskoordinate sowie die Krümmung dieser Koordinate auf die Geschwindigkeit der Umlagerung hat.

II. Klassifizierung der Isomeren

Wir gehen aus von einem gebundenen molekularen System von Atomen und nehmen an, daß die Zustände des Elektronensystems und die der Kernbewegungen durch voneinander unabhängige Messungen bestimmt werden können. Wir beschränken uns auf ein Modell, bei dem sich aus den Kernen zwei chemische Isomere A und B bilden lassen, die sich durch eine voneinander verschiedene Kernanordnung auszeichnen. Eine Umlagerung zwischen A und B möge ohne Änderung der Elektronenquantenzahl des Systems und damit auch ohne Auflösung des gebundenen Zustands der Kerne möglich sein. Weiterhin nehmen wir an, daß nur ein kleiner Teil der inneren Freiheitsgrade des Systems für die Isomerisation relevant ist, so daß allein die Angabe der dieser Freiheitsgrade entsprechenden Koordinaten für eine Charakterisierung der Spezies A und B ausreicht. Wir bezeichnen die Menge der für die Reaktion relevanten inneren Freiheitsgrade mit $\{R\}$, die der verbleibenden Freiheitsgrade des Moleküls (inklusive der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade) mit $\{R\}$ und der äußeren Freiheitsgrade (Lösungsmittel-, Nachbarmoleküle) zusammenfassend mit $\{X'\}$. Da die Aufteilung der Freiheits-

grade in $\{R\}$, $\{R\}$ und $\{X'\}$ im Hinblick auf eine eindeutige Charakterisierung der isomeren Spezies vorgenommen wurde, reicht es aus, analog zu Golden³⁰ und Hofacker¹⁶ Klassifizierungsoperatoren P_A und P_B zur Beschreibung der Isomeren A und B zu definieren, die nur auf die Freiheitsgrade $\{R\}$ wirken. Diese Operatoren mögen simultan meßbar sein, d. h. $[P_A, P_B] = 0$. Aus Gründen der Vollständigkeit definieren wir einen dritten Klassifikationsoperator P_C , der zu denjenigen Messungen gehört, die sich keiner der Konfigurationen A oder B zuordnen lassen. Der Satz P_A, P_B, P_C kann immer so gewählt werden, daß die Operatoren Minimalelemente einer Booleschen Algebra sind³⁰, d. h. daß gilt

$$\begin{aligned} P_i P_k &= P_i \delta_{ik} \quad (\text{mit } i, k = A, B, C) \\ P_A + P_B + P_C &= J_R \end{aligned} \quad (2.1)$$

mit dem Identitätsoperator J_R . Die Projektionsoperatoren P_A, P_B und P_C vertauschen im allgemeinen nicht mit dem Hamilton-Operator H_R für die Kernbewegung des „inneren“ Systems. Unter Verwendung von Gln. (2.1) läßt sich der Hamilton-Operator H_R zerlegen in

$$\begin{aligned} H_R &= (P_A + P_B + P_C) H_R (P_A + P_B + P_C) \\ &= P_A H_R P_A + P_B H_R P_B + P_C H_R P_C + \mathcal{W} \\ &= H_A + H_B + H_C + \mathcal{W} \end{aligned} \quad (2.2)$$

mit dem Operator

$$\begin{aligned} \mathcal{W} &= P_A H_R P_B + P_B H_R P_A + P_A H_R P_C \\ &\quad + P_C H_R P_A + P_B H_R P_C + P_C H_R P_B. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Messung der Energie des molekularen Systems innerhalb eines Zeitraumes, der kurz ist gegenüber der Zeit, in der sich die Konfiguranten wesentlich ändern, können aufgefaßt werden als Messung der Operatoren H_A, H_B bzw. H_C mit den Eigenschaften¹⁶

$$[H_i, P_i] = 0 \quad (i = A, B, C). \quad (2.4)$$

Bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen „inneren“ und äußeren Freiheitsgraden ist der Operator \mathcal{W} für den Übergang zwischen den isomeren Strukturen verantwortlich.

Die Eigenfunktionen $|\varphi_i^A\rangle, |\varphi_i^B\rangle$ und $|\varphi_i^C\rangle$ der Operatoren H_A, H_B und H_C sind entweder einer der Isomeren A bzw. B oder keiner der beiden (H_C) zuzuordnen. Diese Zuordnung ist derart, daß die Struktur A vorliegt, wenn das System durch den

Quantenzustand $|\varphi_i^A\rangle$ beschrieben wird. Für die Projektoren P_A, P_B und P_C gilt wegen Gl. (2.4)

$$\left. \begin{aligned} P_\lambda |\varphi_i^\mu\rangle &= \delta_{\lambda\mu} |\varphi_i^\mu\rangle \\ (\lambda, \mu &= A, B, C; \delta_{\lambda\mu}: \text{Kronecker Symbol}) \end{aligned} \right\}. \quad (2.5)$$

Da die Operatoren H_A und H_B im allgemeinen nicht mit H_R vertauschen (möglicherweise im Gegensatz zu H_C), sind die Zustände $|\varphi_i^A\rangle$ und $|\varphi_i^B\rangle$ quasi-stationär bzw. virtuelle Zustände im Raum der Freiheitsgrade $\{R\}$. Eine eindeutige Festlegung der Projektoren P_A, P_B und P_C ist im allgemeinen unmöglich; bei der expliziten Konstruktion spielen pragmatische Gesichtspunkte eine Rolle. Der Definitionsspielraum ist jedoch dadurch eingengt, daß makroskopische Erwartungswerte unabhängig sein müssen von der speziell getroffenen Wahl. Das schon früher untersuchte Modell^{13, 31} für die Bewegung eines Teilchens im eindimensionalen Doppelminimumpotential läßt sich ohne Schwierigkeiten auf den Raum $\{R\}$ erweitern, wie an den unten behandelten Fällen gezeigt werden soll.

III. Zustände nullter Ordnung, physikalischer und chemischer Störoperator

Wir wollen unsere Betrachtungen zunächst auf den Raum der Freiheitsgrade $\{R\}$ beschränken. Wir legen einen Satz von Zuständen $\{|A_i\rangle, |B_i\rangle\}$ im entsprechenden Hilbert-Raum zugrunde und fordern, daß

- (1) sich diese Zustände eindeutig einer der isomeren Strukturen A oder B zuordnen lassen,
- (2) die Zustände des Satzes paarweise orthonormal sind,
- (3) die $|A_i\rangle$ und $|B_i\rangle$ näherungsweise Eigenzustände von $H_0 = H_A + H_B$ sind, Abweichungen im Sinne der Störungsrechnung als klein anzusehen sind,
- (4) die Nichtvollständigkeit des Satzes $\{|A_i\rangle, |B_i\rangle\}$ auf alle folgenden Betrachtungen keinen bzw. vernachlässigbaren Einfluß hat, d. h., daß gilt

$$J_R \approx \sum_i |A_i\rangle \langle A_i| + \sum_j |B_j\rangle \langle B_j|. \quad (3.1)$$

Die Forderungen (1) und (2) lassen sich verhältnismäßig einfach erfüllen^{13, 31}. Beschränken wir uns auf die unteren Energiezustände, dann dürfte auch die Forderung (4) hinreichend gut zu erfüllen sein. Die Forderung (3) ist sicherlich nicht allgemein gültig. Wir werden uns jedoch auf Modelle beschränken, für die (3) gilt.

Die Funktionen $|A_i\rangle$ und $|B_i\rangle$ sind Eigenfunktionen des Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}_0' = \sum_i (|A_i\rangle E_i^A \langle A_i| + |B_i\rangle E_i^B \langle B_i|), \quad (3.2)$$

wobei E_i^A und E_i^B in guter Näherung mit den Eigenwerten von \mathcal{H}_A bzw. \mathcal{H}_B übereinstimmen mögen. Auf die explizite Berechnung dieser Energien werden wir an späterer Stelle zurückkommen. Nach Forderung (1) sind die Projektoren \mathcal{P}_A und \mathcal{P}_B diagonal in bezug auf die gewählte Basis und vertauschen damit \mathcal{H}_0' . Für den Hamilton-Operator $\mathcal{H} = \mathcal{H}_R$ des Systems Gl. (2.2) erhalten wir

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R = \mathcal{H}_0' + \mathcal{W}_p + \mathcal{W}_c \quad (3.3)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{W}_p &= \sum_{\mu\nu} \{ |A_\mu\rangle \mathcal{W}_{\mu\nu}^A \langle A_\nu| + |B_\mu\rangle \mathcal{W}_{\mu\nu}^B \langle B_\nu| \}, \\ \mathcal{W}_{\mu\nu}^A &= \langle A_\mu | \mathcal{H} - E_\mu^A | A_\nu \rangle, \\ \mathcal{W}_{\mu\nu}^B &= \langle B_\mu | \mathcal{H} - E_\mu^B | B_\nu \rangle \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

und

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_c &= \sum_{\mu\nu} \{ |A_\mu\rangle \mathcal{W}_{\mu\nu}^{AB} \langle B_\nu| + |B_\mu\rangle \mathcal{W}_{\mu\nu}^{BA} \langle A_\nu| \}, \\ \mathcal{W}_{\mu\nu}^{AB} &= \langle A_\mu | \mathcal{H} | B_\nu \rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

IV. Zeitliche Entwicklung des Systems

A) Mastergleichung für den reduzierten Dichteoperator

Im folgenden soll davon ausgegangen werden, daß die für die Umlagerung $A \rightleftharpoons B$ (bzw. $A + M \rightleftharpoons B + M$) chemisch relevante Information über das betrachtete System sich durch einen reduzierten Dichteoperator $\sigma = \sigma(t)$ beschreiben läßt, der nur auf die inneren Freiheitsgrade $\{R\}$ des Systems wirkt. Die allgemeine Form der Bewegungsgleichung für diesen Operator ist gegeben durch die Master-Gleichung

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -i[\mathcal{H}_R, \sigma(t)] + I'[\sigma] \quad (4.1)$$

mit dem Hamilton-Operator $\mathcal{H} = \mathcal{H}_R$ und dem Relaxationsterm $I'[\sigma]$. Während der erste Term in Gl. (4.1) die periodische Bewegung beschreibt, die das System ausführt, wenn keine Wechselwirkung mit der Umgebung berücksichtigt wird, bewirkt der Relaxationsterm $I'[\sigma]$ ein irreversibles Verhalten der durch σ beschriebenen statistischen Gesamtheit. Die Dämpfung des Systems wird durch die Kopplung der relevanten inneren Freiheitsgrade an das „intramolekulare“ Wärmebad $\{R\}$ einerseits und an

die intermolekularen Freiheitsgrade $\{X'\}$ andererseits bewirkt. Von einer Reihe von Autoren^{16, 20, 24} wurden Mastergleichungen für Systeme abgeleitet, für die eine Aufteilung in „relevante“ und „nicht-relevante“ Freiheitsgrade möglich ist. Wir fassen im folgenden alle nichtrelevanten Freiheitsgrade in der Menge $\{X\}$ zusammen und nennen $\{X\}$ das Wärmebad. Wir gehen weiterhin davon aus, daß zu einer bestimmten Anfangszeit sowohl das System $\{R\}$ (abhängig von den relevanten Freiheitsgraden) und das Wärmebad unabhängig voneinander präpariert werden können. Die Präparation von $\{X\}$ möge etwa durch Messung eines Satzes von makroskopischen Variablen, welche Konstanten der Bewegung sind, feststellbar sein. Die Kopplung zwischen R und X möge nun derart sein, daß einerseits die makroskopischen Variablen des Wärmebades sich zeitlich nicht ändern, die Zeitentwicklung von R jedoch zum Teil von der Kopplung zwischen X und R abhängt. Der Hamilton-Operator für das Gesamtsystem (System + Wärmebad) läßt sich allgemein in der Form

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{tot}} = \tilde{\mathcal{H}}_R + \tilde{\mathcal{H}}_X + \tilde{\mathcal{H}}_W \quad (4.2)$$

darstellen, wobei die Operatoren $\tilde{\mathcal{H}}_R$ und $\tilde{\mathcal{H}}_X$ einfache Tensorprodukte sind:

$$\tilde{\mathcal{H}}_R = \mathcal{I}_X \otimes \mathcal{H}_R, \quad \tilde{\mathcal{H}}_X = \mathcal{H}_X \otimes \mathcal{I}_R \quad (4.3)$$

und für den Wechselwirkungsoperator $\tilde{\mathcal{H}}_W$ gilt²⁴

$$\tilde{\mathcal{H}}_W = \int_{\{X\}} d\mathbf{r}_X \int_{\{R\}} d\mathbf{r}_R V(\mathbf{r}_X, \mathbf{r}_R) \mathcal{J}_X(\mathbf{r}_X) \otimes \mathcal{J}_R(\mathbf{r}_R). \quad (4.4)$$

Dabei bedeuten \mathcal{H}_R der Hamilton-Operator, der auf die relevanten Freiheitsgrade wirkt, und \mathcal{H}_X der Hamilton-Operator für die Zustände des Wärmebades, \mathcal{I}_R und \mathcal{I}_X sind Identitätsoperatoren, die in dem Hilbert-Raum wirken, der durch die Eigenzustände von \mathcal{H}_R bzw. \mathcal{H}_X aufgespannt wird. Die Operatoren $\mathcal{J}_X(\mathbf{r}_X)$ und $\mathcal{J}_R(\mathbf{r}_R)$ sind im allgemeinen Funktionen von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die „Teilchen“ des Wärmebades und des Systems R ; \mathbf{r}_X und \mathbf{r}_R sind jeweils die Gesamtheit der Koordinaten im Konfigurationsraum von Wärmebad und System.

Bezeichnen wir mit \mathfrak{H} den Hilbert-Raum, der durch die Eigenzustände von $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{tot}}$ aufgespannt wird, und mit \mathfrak{L} den zugehörigen Liouville-Raum, dann läßt sich die Beschränkung der Aussagen über das Wärmebad auf makroskopische Konstanten der Bewegung durch einen Projektionsoperator $\tilde{\mathbf{G}}$ beschreiben, der auf einen Unterraum des Liouville-Raumes

wirkt und durch Vergrößerung alle nichtmakroskopischen Aussagen über X herausmittelt²⁴.

Die Wirkung von $\tilde{\mathbf{G}}$ auf den Dichteoperator ρ des Gesamtsystems ist somit gegeben durch

$$\tilde{\mathbf{G}}\tilde{\rho} = \rho_X(0) \otimes \sigma(t) \quad (4.5)$$

mit dem reduzierten Dichteoperator $\sigma(t)$ für die Bewegung des an das Wärmebad gekoppelten Systems. Unter Verwendung von Projektionsoperatoren im Liouville-Raum^{21, 32} wurde von Emch und Sewell²⁴ eine allgemeine Mastergleichung für die Zeitabhängigkeit des reduzierten Dichteoperators hergeleitet. Ähnliche Gleichungen wurden auch von anderen Autoren¹⁶⁻¹⁹ teilweise jedoch unter größeren Einschränkungen abgeleitet. Anstelle von Gl. (4.1) ergibt sich die Bewegungsgleichung²⁴

$$\left(\frac{d}{dt} + i\mathbf{L}_{\text{eff}}^R\right)\tilde{\sigma}_*(t) = -\int_0^t dt' \mathbf{K}_R(t-t')\sigma(t') = I'[\sigma]. \quad (4.6)$$

Der Liouville-Operator \mathbf{L}_{eff} ist durch die Operatorgleichung

$$\mathbf{L}_{\text{eff}}^R O = (\mathbf{L}_R + \mathbf{L}_R^W)O = [\mathcal{H}_R + \mathcal{V}_R^W, O] \quad (4.7)$$

mit

$$\mathcal{V}_R^W = \int_{\{R\}} dr_R \text{TR}_X \{ \varrho_X(0) \int_{\{X\}} dr_X V(r_X, r_R) \mathcal{J}_X(r_X) \cdot \mathcal{J}_R(r_R) \} \quad (4.8)$$

definiert, wobei TR_X andeuten soll, daß die Spur die Zustände des Wärmebads zu bilden ist. Für den Integralkern $\mathbf{K}_R(t)$ gilt²⁴

$$\mathbf{K}_R(\tau)\sigma = \text{TR}_X \{ \mathbf{U}_R(\tau) \mathbf{L}_W(\tau) \mathbf{T} \cdot \exp[-i \int_0^\tau dt' \mathbf{Q} \mathbf{L}_W(t') \mathbf{Q}] \mathbf{L}_W \varrho_X(0) \otimes \sigma \} \quad (4.9)$$

mit dem Liouville-Operator \mathbf{L}_W , für den analog zu Gl. (4.7) gilt²⁴

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_W(O_X \otimes O_R) &= [\tilde{\mathcal{H}}_W, O_X \otimes O_R] \\ &= \int_{\{X\}} dr_X \int_{\{R\}} dr_R V(r_X, r_R) \{ \mathcal{J}_X(r_X) \cdot O_X \\ &\quad \otimes [\mathcal{J}_R(r_R), O_R] + [\mathcal{J}_X(r_X), O_X] \otimes O_R \cdot \mathcal{J}_R(r_R) \} \end{aligned} \quad (4.10)$$

und den Beziehungen

$$\mathbf{L}_W(t) = \mathbf{U}_0(-t) \mathbf{L}_W \mathbf{U}_0(t), \quad (4.11)$$

$$\mathbf{U}_0(t) = \exp(-i(\mathbf{L}_X + \mathbf{L}_R)t), \quad (4.12)$$

$$\mathbf{U}_R(t) = \exp(-i\mathbf{L}_R t) = \mathcal{J}_X \otimes \exp(-i\mathbf{L}_R t). \quad (4.13)$$

Für den zeitgeordneten Produktoperator in Gl. (4.9) findet man mit

$$\mathbf{Q} = \mathbf{I} - \mathbf{G}$$

und den Identitätsoperator \mathbf{I} im Liouville-Raum

$$\begin{aligned} \mathbf{T} \exp \left\{ -i \int_0^t dt' \mathbf{Q} \mathbf{L}_W(t') \mathbf{Q} \right\} \\ = \mathbf{I} - i \mathbf{Q} \int_0^t dt' \mathbf{L}_W(t') \mathbf{Q} - \mathbf{Q} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \mathbf{L}_W(t') \\ \mathbf{Q} \mathbf{L}_W(t'') \mathbf{Q} + \dots = \mathbf{I} + \mathbf{Q} \mathbf{M}(t) \mathbf{Q}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Der letzte Term in Gl. (4.15) beschreibt die Fluktuationen des Wärmebades, d. h. die Abweichungen seines zeitlichen Verhaltens von der durch makroskopische Variablen beschriebenen stationären Gesamtheit.

Vernachlässigen wir in Gl. (4.15) diesen Term, dann ergibt sich für den Relaxationsterm I' nach Gln. (4.6) und (4.9)*:

$$\begin{aligned} I'[\sigma] &= -\int_0^t dt' \text{TR}_X \\ &\quad \cdot \{ \mathbf{U}_R(t-t') \mathbf{L}_W(t-t') \mathbf{L}_W \varrho_X(0) \otimes \sigma(t') \} \\ &= -\int_0^t d\tau e^{-i\tilde{\mathcal{H}}_R \tau} \text{TR}_X \{ e^{i\tilde{\mathcal{H}}_R \tau_0} \\ &\quad \cdot [\mathcal{H}_W, e^{-i\tilde{\mathcal{H}}_0 \tau} [\mathcal{H}_W, \varrho_X(0) \\ &\quad \otimes \sigma(t')]] e^{i\tilde{\mathcal{H}}_0 \tau} \} e^{i\tilde{\mathcal{H}}_R \tau} \end{aligned} \quad (4.16)$$

mit

$$\tilde{\mathcal{H}}_0 = \tilde{\mathcal{H}}_X + \tilde{\mathcal{H}}_R. \quad (4.17)$$

Gehen wir über ins Wechselwirkungsbild, dann wird mit

$$\tilde{\mathcal{H}}_W^*(t) = e^{i\tilde{\mathcal{H}}_0 t} \tilde{\mathcal{H}}_W e^{-i\tilde{\mathcal{H}}_0 t} \quad (4.18)$$

für den Dämpfungsterm

$$\begin{aligned} I'[\sigma^*] &= -\int_0^t d\tau \text{TR}_X \\ &\quad \cdot \{ [\tilde{\mathcal{H}}_W^*(t), [\tilde{\mathcal{H}}_W^*(t-\tau), \varrho_X(0) \otimes \sigma^*(t)]] \}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Wir beschränken uns auf den Fall, wo für die Zeitentwicklung des reduzierten Dichteoperators innerhalb der interessierenden Zeitskala nur endlich viele Eigenzustände (etwa N) von H_R bzw. des effektiven Hamilton-Operators $\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_R + V_R^W$ [siehe Gl. (4.7)] merklichen Einfluß haben. Unter der Voraussetzung, daß die Korrelationszeit sehr kurz ist und das Wärmebad sich im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\left. \begin{aligned} \varrho_X(0) &= \Omega_X \exp(-\beta \mathcal{H}_X), \beta = 1/kT \\ \Omega_X^{-1} &= \text{TR}_X \{ \exp(-\beta \mathcal{H}_X) \} \end{aligned} \right\} \quad (4.20)$$

* *Anm. der Redaktion:* Aus drucktechnischen Gründen mußten im Text (\mathcal{H}) und im Exponenten (\mathcal{H}) verschiedene Typen für den Hamilton-Operator verwendet werden.

befindet, läßt sich $\Gamma[\sigma^*]$ vereinfachen

$$\Gamma[\sigma^*] \approx -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \Omega_X \text{TR}_X \quad (4.21)$$

$$\cdot \{ [\tilde{\mathcal{H}}_W^*(t), [\tilde{\mathcal{H}}_W^*(t-\tau), e^{-\beta \mathcal{H}_X} \otimes \sigma^*(t)]] \}.$$

Daraus wird mit den einschränkenden Bedingungen³⁴

$$\left\{ \begin{array}{l} |\beta \mathcal{H}_R| \ll 1, \\ |\sigma^* - 1/N| \ll 1, \end{array} \right\} \quad (4.22)$$

$$\Gamma[\sigma^*] = \Omega_X \text{TR}_X \left\{ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' [\tilde{\mathcal{H}}_W^*(t), [\tilde{\mathcal{H}}_W^*(t'), \mathcal{J}_X \otimes (\sigma^* - \sigma_0)]] e^{-\beta \mathcal{H}_X} \otimes \mathcal{J}_R \right\} \quad (4.23)$$

und damit

$$\Gamma[\sigma] = -\frac{1}{2} \Omega_X \text{TR}_X \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dt' [\tilde{\mathcal{H}}_W(t), [e^{-i \mathcal{H}_R(t-t')} \tilde{\mathcal{H}}_W(t') e^{i \mathcal{H}_R(t-t')}, \mathcal{J}_X \otimes (\sigma - \sigma_0)]] e^{-\beta \mathcal{H}_X} \mathcal{J}_R \right\} \quad (4.24)$$

mit dem reduzierten Gleichgewichtsdichteoperator

$$\sigma_0 = \Omega_R e^{-\beta \mathcal{H}_R}, \quad \Omega_R^{-1} = \text{TR}_R(e^{-\beta \mathcal{H}_R}). \quad (4.25)$$

In dieser Näherung bewirkt somit die Kopplung des Systems R an das Wärmebad X, daß das System zum partiellen thermodynamischen Gleichgewicht hin gedämpft wird. Die Gültigkeit von Gl. (4.25) hängt einerseits davon ab, ob die Ungleichung (4.22) erfüllt ist, zum anderen jedoch auch davon, ob die Matricelemente von \mathcal{H}_W in bezug auf die Zustände des Wärmebades eine hinreichend langsam veränderliche Funktion sind. Wir werden an dieser Stelle und im folgenden vom Dämpfungsterm Gl. (4.24) ausgehen, da der Schwerpunkt dieser Arbeit nicht darauf gelegt ist, Eigenschaften des Wärmebades explizit zu untersuchen. Es soll vielmehr zunächst der Einfluß der Form von \mathcal{H}_{eff} auf die Geschwindigkeit von intramolekularen Umlagerungen ermittelt werden. Zu diesem Zweck reicht eine relativ pauschale Behandlung der Dämpfung in den meisten Fällen aus. An anderer Stelle soll auf eine detaillierte Behandlung des Relaxationsterms eingegangen werden³⁵.

Die einfachste Form eines Wechselwirkungsterms ist gegeben durch

$$\tilde{\mathcal{H}}_W = \mathcal{W}_X \otimes \mathcal{W}_R. \quad (4.26)$$

Damit wird aus Gl. (4.24)

$$\Gamma[\sigma] = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' g(t-t') \quad (4.27)$$

$$[\mathcal{W}_R, [e^{-i \mathcal{H}_R(t-t')} \mathcal{W}_R e^{i \mathcal{H}_R(t-t')}, \sigma - \sigma_0]]$$

mit

$$g(t-t') = \Omega_X \text{TR}_X (\mathcal{W}_X(t) \mathcal{W}_X(t') e^{-\beta \mathcal{H}_X}) = \Omega_X \sum_f e^{i(t-t')(f-f')} |\langle f | \mathcal{W}_X | f' \rangle|^2 e^{-\beta f} \quad (4.28)$$

wobei $|f\rangle$ und $|f'\rangle$ Eigenzustände von \mathcal{H}_X mit den Eigenwerten f und f' sein mögen.

Wegen der hohen Termichte im Wärmebad können wir die Summationen in Gl. (4.28) durch Integration ersetzen und erhalten für die Korrelationsfunktion

$$g(\tau) = \Omega_X \int_{-\infty}^{+\infty} df D(f) e^{-\beta f} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} df' D(f') e^{i(f-f')\tau} |\langle f | \mathcal{W}_X | f' \rangle|^2. \quad (4.29)$$

Dabei ist $D(f)$ die Termichte im Wärmebad. Gehen wir davon aus, daß das Matricelement des Störoperators in Gl. (4.29) lediglich eine langsam veränderliche Funktion der Differenz $\omega = f - f'$ ist, d. h.

$$|\langle f | \mathcal{W}_X | f' \rangle|^2 = \mathcal{W}_X^2(f-f') \quad (4.30)$$

und setzen wir für die Termichtefunktion:

$$D(f) \cdot D(f') = D_\omega(0) D_\omega(f-f'). \quad (4.31)$$

Dann ergibt sich aus Gl. (4.29) mit Gl. (4.20)

$$g(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega D_\omega(\omega) \mathcal{W}_X^2(\omega) e^{i\omega\tau}, \quad (4.32)$$

d. h. $g(\tau)$ ist die Fourier-Transformierte von $D_\omega(\omega) \mathcal{W}_X^2(\omega)$. Die Näherungen Gln. (4.21) und (4.23) sind nur dann hinreichend gut zu erfüllen, wenn diese Funktion sehr langsam veränderlich ist. Wir beschränken uns hier deshalb auf den Fall

$$D_\omega(\omega) \mathcal{W}_X^2(\omega) = D_\omega \cdot \bar{\mathcal{W}}_X^2 = \text{const} \quad (4.33)$$

und erhalten mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega\tau} = 2\pi \delta(\tau) \quad (4.34)$$

für die Korrelationsfunktion

$$g(\tau) = 2\pi D_\omega \cdot \bar{\mathcal{W}}_X^2 \delta(\tau). \quad (4.35)$$

Dabei ist D_ω eine mittlere Spektraldichte für das Phononenspektrum des Wärmebades und $\bar{\mathcal{W}}_X$ ein gemittelter Wechselwirkungsmatricelement. Für den Relaxationsterm Gl. (4.27) ergibt sich in dieser Näherung

$$\Gamma[\sigma] = -\pi D_\omega \bar{\mathcal{W}}_X^2 [\mathcal{W}_R, [\mathcal{W}_R, \sigma - \sigma_0]]. \quad (4.36)$$

Dieser einfache Relaxationsterm ist als Resultat von einer Reihe von vereinfachenden Annahmen aus dem „exakten“ Dämpfungsterm Gl. (4.6) abgeleitet worden. Mit Hilfe der Störungsrechnung niedriger Ordnung und der Annahme extrem kurzer Relaxations-

zeit kommt man zum gleichen Ergebnis³⁴. Der Vorteil der hier gegebenen Darstellung liegt darin, daß bei genauerer Kenntnis des Wärmebades und der Kopplung zwischen System und Wärmebad sofort der diese Information herausmittelnde Näherungsschritt weggelassen werden kann. Ist etwa aus experimentellen oder theoretischen Untersuchungen die spektrale Verteilungsfunktion $\mathcal{W}_X^2(\omega)$ und Spektraldichte $D(\omega)$ bekannt, dann können wir statt der Korrelationsfunktion $g(\tau)$ Gl. (4.34) die Fourier-Transformierte Gl. (4.32) verwenden. An anderer Stelle³⁵ werden verschiedene Modelle für $\mathcal{W}_X^2(\omega)$ und $D(\omega)$ und die daraus folgenden Konsequenzen diskutiert.

Der effektive Hamilton-Operator $\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{H}_R + \mathcal{V}_R^W$ Gl. (4.7), der die periodische Bewegung des reduzierten Dichteoperators bestimmt, ist nach der Definition von \mathcal{V}_R^W Gl. (4.8) im allgemeinen abhängig von den makroskopischen Variablen des Wärmebades. Bei dem von uns gewählten Kopplungsterm Gl. (4.26) fällt diese Temperaturabhängigkeit von \mathcal{V}_R^W jedoch heraus. Nach Gl. (4.7) ergibt sich:

$$\mathcal{V}_R^W = \Omega_X \text{TR}_X \{ e^{-\beta \mathcal{H}_X} \mathcal{W}_X \} \mathcal{W}_R = \overline{\mathcal{W}}_X \mathcal{W}_R \quad (4.37)$$

und damit für die gesuchte Bewegungsgleichung

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[\mathcal{H}_R + \mathcal{V}_R^W, \sigma] - \pi D[\mathcal{V}_R^W, [\mathcal{V}_R^W, \sigma - \sigma_0]] \quad (4.38)$$

Unter Verwendung des Liouville-Operators Gl. (4.7)

$$\mathcal{L}_{\text{Reak}} = \mathcal{L}_{\text{eff}}^R - i\pi D \mathcal{L}_R^W \cdot \mathcal{L}_R^W \quad (4.39)$$

wird daraus

$$d\sigma/dt = -i \mathcal{L}_{\text{Reak}} \sigma + \pi D \mathcal{L}_R^W \mathcal{L}_R^W \sigma_0 \quad (4.40)$$

Wie oben erwähnt, wollen wir unsere Betrachtungen auf endlich viele Zustände des Hilbert-Raumes beschränken, der durch die Eigenzustände von \mathcal{H}_R aufgespannt wird. Für die endliche Dichtematrix gilt dann in Analogie zu Gl. (4.40)

$$d\sigma/dt = \mathbf{K}_{\text{Reak}} \bullet \sigma + \mathbf{T}(\beta), \quad (4.41)$$

d. h. wir erhalten für die Komponenten σ_{ik} der Dichtematrix in bezug auf eine geeignete Basis ein lineares Differentialgleichungssystem mit konstanten Koeffizienten und einem inhomogenen aber ebenfalls zeitunabhängigen Anteil. Der Tensor \mathbf{K}_{Reak} ist nicht hermetisch, wie ein Vergleich zwischen Gl. (4.40) und (4.41) zeigt. Es gilt

$$(\mathbf{K}_{\text{Reak}} \bullet \sigma)_{ik} = \langle i | -i \mathcal{L}_{\text{Reak}} \cdot \sigma | k \rangle = \sum_{lm} (\mathbf{K}_{\text{Reak}})_{ik, lm} \sigma_{lm} \quad (4.42)$$

Nehmen wir an, daß für \mathbf{K}_{Reak} N^2 -unabhängige Eigenmatrizen $\sigma_1, \dots, \sigma_N$ existieren deren im allgemeinen komplexe Eigenwerte $\lambda_1, \dots, \lambda_N$ einen negativen Realteil haben, dann läßt sich die vollständige Lösung von Gl. (4.41) in der Form

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^N c_i \sigma^i e^{\lambda_i t} + \sigma_{\text{IH}}(t) \quad (4.43)$$

angeben, wobei $\sigma_{\text{IH}}(t)$ eine spezielle Lösung der inhomogenen Gleichung ist und die Koeffizienten c_i sich aus den Anfangsbedingungen $\sigma = \sigma(0)$ ergeben. Ersetzen wir in Gl. (4.40) σ_0 durch

$$\sigma_{\text{XR}}^0 = \exp(-\beta \mathcal{H}_{\text{eff}}) / \text{TR} \exp(-\beta \mathcal{H}_{\text{eff}}) \quad (4.44)$$

dann wird aus (4.43) mit $\sigma_{\text{IH}}(t) = \sigma_{\text{XR}}^0$

$$(\sigma - \sigma_{\text{XR}}^0) = \sum_{i=1}^N c_i \sigma^i e^{\lambda_i t} = \sum_{i=1}^N c_i \sigma^i(t) \quad (4.45)$$

Das System bewegt sich unter gedämpften Oszillationen hin zum partiellen Gleichgewicht (siehe Abbildung 3). Dabei wurde angenommen, daß keiner

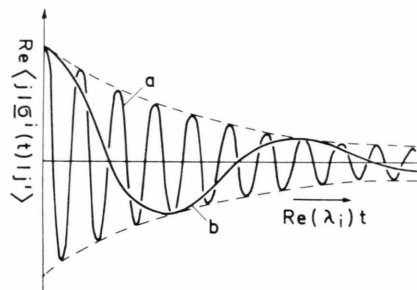


Abb. 3. Realteil eines Matrixelements von $\sigma^i(t)$ für den Fall, daß für den Eigenwert λ_i gilt: a) $|\text{Re } \lambda_i| \ll |\text{Im } \lambda_i|$; b) $|\text{Re } \lambda_i| \approx |\text{Im } \lambda_i|$ (schematisch, beliebige Einheiten).

der Eigenwerte identisch verschwindet. Sollte dies nicht der Fall sein, können durch eine Neudefinition des inhomogenen Terms in Gl. (4.40) bzw. Gl. (4.41) diese Schwierigkeiten umgangen bzw. durch Wahl geeigneter Anfangsbedingungen die konstanten Anteile auf der rechten Seite von Gl. (4.45) unterdrückt werden.

B) Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die im voranstehenden Abschnitt gewählten Basiszustände $|i\rangle$ zur Berechnung der Matrixelemente von σ sind dort nur insoweit festgelegt worden, daß sie einen Unterraum desjenigen Hilbert-Raumes aufspannen sollen, der durch die Gesamtheit der Eigenzustände von H_R definiert ist. Wir werden im folgenden von einem Satz von Basisfunktionen $|i\rangle$ aus-

gehen, der durch N Eigenzustände von H_0' (siehe III) gebildet wird. Wir treffen dabei die Konvention, daß Zustände mit den Indizes 1 bis N_A der Isomeren A, diejenigen mit $N_A + 1$ bis N der Isomeren B zuzuordnen sind. Formal können wir die endliche Basis durch

$$\begin{aligned} \{|i\rangle\} &= \{|i\rangle : i = 1, \dots, N\} \\ &= \{|A_1\rangle, |A_2\rangle, \dots, |A_{N_A}\rangle, |B_{N_A+1}\rangle, \dots, |B_N\rangle\} \end{aligned} \quad (4.46)$$

beschreiben.

Für den Projektionsoperator \mathcal{P}_A ergibt sich damit

$$\mathcal{P}_A = \sum_{\mu} |A_{\mu}\rangle \langle A_{\mu}| \approx \sum_{j=1}^{N_A} |j\rangle \langle j|. \quad (4.47)$$

Setzen wir die Kenntnis von $\sigma(t)$ Gl. (4.45) voraus, dann finden wir für die Reaktionsgeschwindigkeit $v_{A \rightarrow B}$, wenn wir mit X_A den Molenbruch (Zahl der Mole der Isomeren A/Gesamtzahl der Mole A + B) bezeichnen:

$$\begin{aligned} v_{A \rightarrow B} &= \frac{d}{dt} \langle \mathcal{P}_A \rangle = \frac{d}{dt} \text{TR}(\sigma \mathcal{P}_A) \\ &= \text{TR} \left(\left(\frac{d}{dt} \sigma \right) \mathcal{P}_A \right) = \frac{dX_A}{dt}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Wir ersetzen die Operatoren durch die entsprechenden endlichen Matrizen, was wir hier sicher tun können, solange keine Kontinuumszustände für die Umlagerung eine Rolle spielen und erhalten mit

$$\frac{d\sigma}{dt} = \sum_{i=1}^N c_i \lambda_i \sigma^i e^{i\lambda_i t} : (\lambda_i \neq 0) \quad (4.49)$$

$$v_{A \rightarrow B} = \sum_{j=1}^{N_A} \sum_{i=1}^N c_i \lambda_i \sigma_{jj}^i e^{i\lambda_i t} : (\lambda_i \neq 0). \quad (4.50)$$

Bei sehr schwacher Dämpfung werden die Eigenwerte λ_i nahezu rein imaginär, d. h. die Zeitabhängigkeit wird im wesentlichen durch die Resonanz der Zustände $|i\rangle$ bestimmt (siehe Abbildung 3). Erreichen die Matrixelemente im Dämpfungsterm die gleiche Größenordnung wie die Resonanzterme, dann beschreibt Gl. (4.50) ein kompliziertes System von gedämpften Schwingungen. Der geschwindigkeitsbestimmende Term wird durch denjenigen Eigenwert festgelegt, dessen Realteil den kleinsten Betrag hat. Die Eigenmatrizen σ^i und Eigenwerte des Reaktionstensors \mathbf{K}_{Reak} bzw. des entsprechenden Liouville-Operators hängen im hier vorliegenden Modell ab von der Dämpfungskonstante D (Spektraldichte des Wärmebades) einerseits und von der Form des Dämpfungsoperators \mathcal{V}_R^W und des Hamil-

ton-Operators \mathcal{H}_R für die reaktiven Freiheitsgrade $\{R\}$ andererseits. Wir waren davon ausgegangen, daß eine Aufteilung des Gesamtsystems in für die Isomerisationsreaktion relevante und nichtrelevante Freiheitsgrade $\{R\}$ und $\{X\}$ möglich ist. In bezug auf die Basis der lokalisierten Zustände Gl. (4.46) bzw. die entsprechende vollständige Hilbert-Raum-basis folgt daraus, daß die Matrixelemente $\langle i | \mathcal{V}_R^W | k \rangle$ des Dämpfungsoperators nur dann wesentlich von Null verschieden sein können, wenn die Zustände $|i\rangle$ und $|k\rangle$ der gleichen Isomeren A und B zugeordnet sind, d. h. es muß gelten

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_R^W &= \sum_i \sum_j \{ |A_i\rangle \langle A_i| \mathcal{V}_R^W | A_j\rangle \langle A_j| \\ &\quad + |B_i\rangle \langle B_i| \mathcal{V}_R^W | B_j\rangle \langle B_j| \}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Der Dämpfungsoperator hat somit formal die gleiche Form wie der „physikalische“ Störoperator \mathcal{W}_P . Für den Fall, daß \mathcal{V}_R^W nahezu proportional zu \mathcal{W}_P wird, läßt sich dieser Operator formal aus der Bewegungsgleichung (4.38) durch Neudefinition der Dämpfungskonstanten entfernen und die Bewegungsgleichung wird nur noch von den Matrixelementen von \mathcal{H}_0' , \mathcal{W}_C und \mathcal{W}_P abhängig.

In den nachfolgenden Abschnitten wollen wir anhand einfacher Ansätze für das „Reaktionspotential“ in Abhängigkeit von den Konfigurationskoordinaten, die zu den relevanten Freiheitsgraden gehören, untersuchen, welchen Einfluß bestimmte Potentialparameter auf die Matrixelemente von \mathcal{W}_C und \mathcal{W}_P haben.

V. Reaktionskoordinate und Schwingungszustände

In den vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit für eine innermolekulare Umlagerung unter gewissen Einschränkungen aus den Lösungen eines inhomogenen linearen Differentialgleichungssystems mit konstanten Koeffizienten bestimmen läßt. Die Koeffizienten dieses Gleichungssystems setzen sich im wesentlichen aus den Matrixelementen des physikalischen Störoperators \mathcal{W}_P und des chemischen Operators \mathcal{W}_C in bezug auf die gewählte Basis $|A_i\rangle, |B_j\rangle$ zusammen. Die explizite Berechnung dieses Matrixelements setzt somit die Kenntnis der lokalisierten Wellenfunktion als Funktion der den relevanten Freiheitsgraden entsprechenden Koordinaten voraus. Da die Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung eines wesentlich nichtharmonischen Sy-

stems schon bei zwei Freiheitsgraden erheblichen Aufwand erfordert³⁶, soll versucht werden, die Bestimmung der Matrixelemente auf die Berechnung eindimensionaler Integrale zu reduzieren. Wir wollen annehmen, daß sich das Potential $V \equiv V(r_R)$ für die Kernbewegung in Abhängigkeit von den relevanten Freiheitsgraden aufspalten läßt in einen nichtharmonischen Anteil, der nur von wenigen Freiheitsgraden r_c abhängt, sowie in einen zweiten Teil, der nur harmonische Anteile enthält, bei dem die Koeffizienten jedoch langsam veränderliche Funktionen von r_c sein sollen. Wir werden uns darauf beschränken, daß r_c die Dimension eins hat. Dann entspricht diese Koordinate der adiabatischen Reaktionskoordinate²⁵⁻²⁷. Sollte eine eindeutige Festlegung einer solchen Koordinate aufgrund des gegebenen Potentials nicht möglich sein, dann muß die Dimension von r_c erhöht werden. Entlang der Koordinate r_p soll das System nach dem oben Gesagten Oszillationen ausführen können, deren Frequenz und damit Energie vom Ort r_c abhängig ist.

Zur Beschreibung der Schwingungsbewegung entlang r_p verwenden wir einen Satz von Oszillatoren mit den Schwingungsquantenzahlen $n = (n_1, \dots, n_s)$, wobei n stellvertretend für den Satz der Quantenzahlen steht und s die Dimension des durch r_p aufgespannten Raumes ist. Wir wählen die Zustände nullter Ordnung in der Form

$$|A_\mu\rangle = |n\rangle |a_{in}\rangle, \quad |B_\mu\rangle = |n\rangle |b_{in}\rangle \quad (5.1)$$

und verlangen, daß die $|a_{in}\rangle$ und $|b_{in}\rangle$ Eigenzustände der Diagonaloperatoren

$$\mathcal{H}_0^n = \langle n | \mathcal{H}_0 | n \rangle = \langle n | \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B | n \rangle \quad (5.2)$$

sind. Durch diese Wahl wird die Forderung (3) in Abschnitt III erfüllt.

Es gilt für festes n

$$\mathcal{H}_0^n |a_{in}\rangle = E_{in}^A |a_{in}\rangle \quad (5.3)$$

oder

$$\mathcal{H}_0^n |b_{in}\rangle = E_{in}^B |b_{in}\rangle. \quad (5.4)$$

Damit wird der Operator \mathcal{H}_0' (Gl. 3.2):

$$\mathcal{H}_0' = \sum_{nn'} \{ |n\rangle |a_{in}\rangle E_{in}^A \langle a_{in}| \langle n| + |n\rangle |b_{in}\rangle E_{in}^B \langle b_{in}| \langle n| \} \quad (5.5)$$

und für \mathcal{W}_p und \mathcal{W}_c erhalten wir analog

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_p = \sum_{nn'} \{ & |n\rangle \{ |a_{in}\rangle \langle a_{in}| \langle n| \mathcal{H} \\ & - \mathcal{H}_0' |n'\rangle |a_{jn'}\rangle \langle a_{jn'}| \\ & + |b_{in}\rangle \langle b_{in}| \mathcal{H} - \mathcal{H}_0' |n'\rangle |b_{jn'}\rangle \langle b_{jn'}| \} \langle n'| \end{aligned} \quad (5.6)$$

und

$$\mathcal{W}_c = \sum_{nn'} \{ |n\rangle \{ |a_{in}\rangle \langle a_{in}| \langle n| \mathcal{H} - \mathcal{H}_0' |n'\rangle |b_{jn'}\rangle \langle b_{jn'}| + |b_{in}\rangle \langle b_{in}| \langle n| \mathcal{H} - \mathcal{H}_0' |n'\rangle |a_{jn'}\rangle \langle a_{jn'}| \} \langle n'| \}. \quad (5.7)$$

In den folgenden Abschnitten werden wir für das Modell eines gradlinigen und eines kreisförmig gekrümmten Reaktionswegs zeigen, daß die Matrixelemente der Operatoren sich aus allgemein gültigen Auswahlregeln in bezug auf die Schwingungsquantenzahlen sowie der Kenntnis der zu den Zuständen $|a_{in}\rangle$ und $|b_{in}\rangle$ gehörigen Eigenfunktionen im Ortsraum der Reaktionskoordinate bestimmen lassen.

VI. Gradliniger Reaktionsweg

A) Hamilton-Operator

Wir gehen aus von einem molekularen System von f relevanten Freiheitsgraden für die Kernbewegung und nehmen an, daß

1. eine Umlagerung zwischen zwei möglichen Isomeren entlang einer gradlinigen „Reaktionskoordinate“ $x = x^1$ stattfinden kann (siehe Abbildung 2),

2. die Freiheitsgrade senkrecht zur Reaktionskoordinate durch veränderliche Schwingungsfrequenzen an diese Koordinaten gekoppelt sind, daß das System senkrecht zu x jedoch nahezu harmonische Bewegungen ausführen kann (keine starken Anharmonizitäten in dieser Richtung).

Der Hamilton-Operator \mathcal{H}_R des Systems ist in massengewichteten karthesischen Koordinaten $x^1 \dots x^f$ in der Form²⁹

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^f \frac{\partial^2}{\partial x^{i2}} + V(x^1, \dots, x^f). \quad (6.1)$$

gegeben.

Die Annahmen (1.) und (2.) beinhalten, daß das Potential entlang der Koordinate $x = x^1$ eine „Rinne“ aufweist (siehe Abb. 2), d. h. es muß gelten

$$(\partial V / \partial x^i)_{x^2=x^3=\dots=x^f=0} = 0 \quad (i=2, \dots, f) \quad (6.2)$$

und wir können das Potential entwickeln²⁶

$$\begin{aligned} V(x^1, \dots, x^f) = V_0(x^1) \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j=2}^f (\partial^2 V / \partial x^i \partial x^j)_{x^2=x^3=\dots=x^f=0} x^i x^j \dots \end{aligned} \quad (6.3)$$

Durch geeignete Wahl der Koordinaten x^2, \dots, x^f verschwinden die gemischten Glieder in dieser Entwicklung²⁶ und wir erhalten näherungsweise

$$V(x^1, \dots, x^f) = V_0(x^1) + \sum_{i=2}^f (\omega_i^2(x^1)/2) x^{i2} \quad (6.4)$$

mit der klassischen Oszillatorfrequenz $\omega_i(x^1)$ entlang der i -ten Koordinate. Die Frequenzen ω_i sind Funktionen des Reaktionsweges. Wir werden im folgenden von der Näherung (Gl. 6.4) ausgehen, d. h. senkrecht zur Reaktionskoordinate nur harmonische Bewegungen zulassen. Der Hamilton-Operator für die Schwingung entlang der i -ten Koordinate ist dann gegeben zu

$$\mathcal{H}_{Vib}(x^i) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^{i2}} + \frac{\omega_i^2(x^1)}{2} x^{i2}. \quad (6.5)$$

Durch Einführung generalisierter Koordinaten

$$q^i = \alpha_i x^i \quad (6.6)$$

mit

$$\alpha_1 = 1; \quad \alpha_i^2 = \frac{\omega_i(x^1)}{\hbar} \quad (i = 2, \dots, f) \quad (6.7)$$

wird aus Gl. (6.5)

$$\mathcal{H}_{Vib}(q^i) = \frac{\hbar \omega_i(x^1)}{2} \left(-\frac{d^2}{dq^{i2}} + q^{i2} \right). \quad (6.8)$$

Dadurch, daß die ω_i noch Funktionen der Reaktionskoordinate

$$x = x^1 = q^1 \quad (6.9)$$

sind, sind die Koordinaten q^i nicht länger orthogonal, d. h. wir müssen den Hamilton-Operator nunmehr in der Form ^{27, 28, 37}

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^f g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial q^i} g^{1/2} g^{ij} \frac{\partial}{\partial q^j} + V_0(q^1) + \frac{\hbar}{2} \sum_{i=2}^f \omega_i q^{i2} \quad (6.10)$$

angeben. Dabei ist g^{ij} der konjugierte Tensor zum metrischen Tensor g_{ij} . Die g^{ij} und g_{ij} sind symmetrisch in i und j . g_{ij} ist kovariant. g^{ij} kontravariant gegenüber Koordinatentransformationen ³⁸. Im einzelnen gelten die Relationen ^{27, 38}

$$g_{ij} = \sum_{k=1}^f \frac{\partial x^k}{\partial q^i} \frac{\partial x^k}{\partial q^j}, \quad (6.11)$$

$$g^{ij} = \sum_{k=1}^f \frac{\partial q^i}{\partial x^k} \frac{\partial q^j}{\partial x^k}, \quad (6.12)$$

$$\sum_{k=1}^f g^{ik} g_{kj} = \delta_{ij}, \quad (6.13)$$

$$g = \det(g_{ij}). \quad (6.14)$$

Für die Transformation Gl. (6.6), (6.7) erhalten wir (siehe Anhang A)

$$g = \prod_{i=2}^f \alpha_i^{-2}, \quad (6.15)$$

$$g^{11} = 1, \quad (6.16)$$

$$g^{i1} = g^{1i} = \lambda_i q^i \quad (i = 2, \dots, f), \quad (6.17)$$

$$g^{ij} = \lambda_i \lambda_j q^i q^j + \alpha_i^2 \delta_{ij} \quad (i, j \neq 1), \quad (6.18)$$

wobei

$$\lambda_i = \frac{1}{\alpha_i} \frac{d}{dx} \alpha_i \quad (6.19)$$

gesetzt wurde. Damit ergibt sich für den Hamilton-Operator Gl. (6.10)

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2 \sum_{j=2}^f \lambda_j q^j \frac{\partial}{\partial q^j} \frac{\partial}{\partial x} + \sum_{j=2}^f \left(\frac{\partial \lambda_j}{\partial x} \right) q^j \frac{\partial}{\partial q^j} + \sum_{i,j=2}^f \lambda_i \lambda_j q^i q^j \frac{\partial}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial q^j} \right\} + \sum_{j=2}^f \frac{\hbar \omega_j}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial q^{j2}} + q^{j2} \right) + V_0(x) \quad (6.20)$$

nach Einführung von Phononenerzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ²⁶

ℓ_i^+, ℓ_i mit

$$\ell_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q^i + \frac{\partial}{\partial q^i} \right) \\ \ell_i^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q^i - \frac{\partial}{\partial q^i} \right), \quad (6.21)$$

für die die Vertauschung

$$[\ell_i, \ell_i^+] = 1 \quad (6.22)$$

gilt, wird aus Gl. (6.20)

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sum_{j=2}^f \lambda_j (\ell_j^2 - \ell_j^{+2} - 1) \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} \sum_{i=2}^f \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x} \right) (\ell_i^2 - \ell_i^{+2} - 1) + \frac{1}{4} \sum_{i,j=2}^f \lambda_i \lambda_j (\ell_i^2 - \ell_i^{+2} - 1) (\ell_j^2 - \ell_j^{+2} - 1) \right\} + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i}{2} (2\ell_i^+ \ell_i + 1) + V_0(x). \quad (6.23)$$

Setzen wir

$$\Lambda = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^f \lambda_i (\ell_i^2 - \ell_i^{+2}), \quad (6.24)$$

dann finden wir unter Berücksichtigung von

$$\sum_{i=2}^f \lambda_i = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \ln g \quad (6.25)$$

für den Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{d \ln g}{dx} \frac{\partial}{\partial x} + 2 \Lambda \frac{\partial}{\partial x} \right. \\ & + \frac{1}{16} \frac{d \ln g^2}{dx} + \frac{1}{2} \left(\frac{d \ln g}{dx} \right) \Lambda \\ & + \frac{1}{4} \frac{d^2}{dx^2} (\ln g) + \left(\frac{\partial}{\partial x} \Lambda \right) + \Lambda^2 \Big\} \\ & + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i}{2} (2 \ell_i^+ \ell_i + 1) + V_0(x). \end{aligned} \quad (6.26)$$

Daraus ergibt sich in schwingungsadiabatischer Näherung der effektive Operator $\mathcal{H}_n = \langle n | \mathcal{H} | n \rangle$ zu

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_n = & \mathcal{T}' + V_0(x) + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i}{2} (2 n_i + 1) + \\ & + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{i=2}^f \lambda_i^2 (x) (n_i^2 + n_i + 1) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{T}' = & -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{d \ln g}{dx} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{16} \left(\frac{d \ln g}{dx} \right)^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \frac{d^2}{dx^2} (\ln g) \right\}. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Die Eigenfunktionen dieses Operators (bzw. des entsprechenden Operators \mathcal{H}_0') lassen sich in Form eines Produkts²⁹

$$\Psi_i^n(x) = g^{-1/4} \chi_i^n(x) \quad (6.28)$$

darstellen. Für $\chi_i^n(x)$ gilt dann die Eigenwertgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V^n(x) \right] \chi_i^n(x) = E_i^n \chi_i^n(x). \quad (6.29)$$

Wir erhalten die Schrödinger-Gleichung für eine eindimensionale Bewegung. Das Potential

$$\begin{aligned} V^n(x) = & V_0(x) + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i(x)}{2} (2 n_i + 1) + \\ & + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{i=2}^f \lambda_i^2 (n_i^2 + n_i + 1) \end{aligned} \quad (6.30)$$

ist im allgemeinen ein Doppelminimumpotential, dessen Form einerseits durch das adiabatische Po-

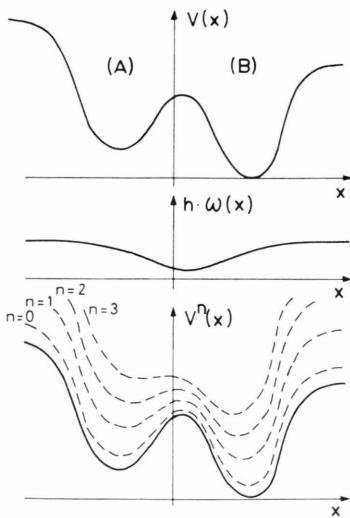


Abb. 4 a

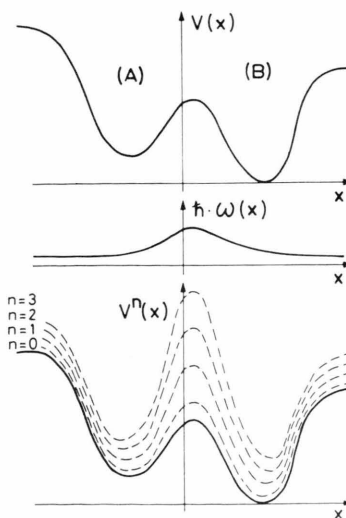


Abb. 4 b

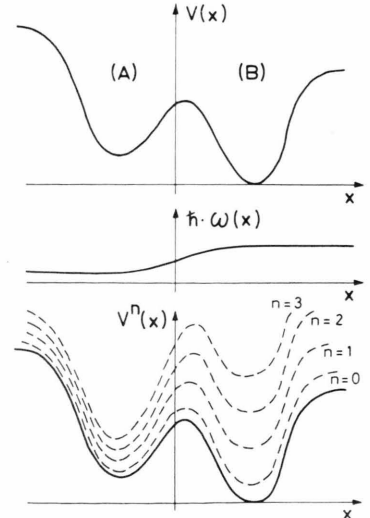


Abb. 4 c

Abb. 4. Effektives Potential $V^n(x)$ für die Bewegung entlang der Koordinate x für verschiedene Ankopplung der Schwingung senkrecht zu x : a) Erniedrigung der Potentialbarriere, b) Erhöhung der Potentialbarriere, c) Energieverschiebung der (Minimadifferenz (schematisch)).

tential $V(x)$ und zum anderen durch die Oszillationsfrequenzen $\omega_i(x)$ und die entsprechenden Quantenzahlen n_i bestimmt wird. Am Beispiel eines einzigen Schwingungsfreiheitsgrades senkrecht zur Reaktionskoordinate x ist dieser Sachverhalt in den Abb. 4 a–c wiedergegeben. Ist die Schwingungsfrequenz $\omega(x)$ im Bereich der Barriere geringer als im Bereich der Mulden, dann wird die die Minima trennende Barriere je nach Wert der Schwingungsquantenzahl n mehr oder weniger stark abgesenkt (siehe Abbildung 4 a). Diese Absenkung kann so weit gehen, daß der Doppelminimumcharakter der Potentiale sogar vollständig verschwindet (Abb. 4 a für $n=3$). Alternativ zu dem eben genannten Fall ist die Ankopplung einer Schwingungsfrequenz an das Potential in Richtung der Reaktionskoordinate, bei dem ω im Bereich der Barriere größer ist als anderswo und somit für steigende n die effektive Barriere erhöht wird (siehe Abbildung 4 b). Realistischer ist es, wenn $\omega(x)$ über den Bereich der beiden Mulden verschiedene Werte annimmt (Abbildung 4 c). Durch einen solchen Fall werden die Energieniveaus der beiden Mulden bei Änderung der Schwingungsquantenzahl gegeneinander verschoben, d. h. ein quantenmechanisches Teilchen, das sich entsprechend dem Potential $V^n(x)$ bewegt, würde sich bei niedrigen Energien je nach Schwingungsquantenzahl n bevorzugt im linken oder rechten Potentialbereich aufhalten. Die zur Konstruktion der Eigenfunktionen des Operators \mathcal{H}_0' notwendigen lokalisierten Funktionen χ_{ai}^n und χ_{bi}^n lassen sich, wie schon früher beschrieben³¹, aus dem effektiven Potential $V^n(x)$ gewinnen. Beschränken wir uns bei unseren Betrachtungen auf Zustände mit einer Energie, die etwa wesentlich kleiner sein möge als eine vorgegebene Grenzenergie E_{\max} , dann sind die χ_{ai}^n und χ_{bi}^n Eigenfunktionen der Operatoren

$$\mathcal{H}_A^n = \mathcal{T} + V_A^n; \quad \mathcal{H}_B^n = \mathcal{T} + V_B^n \quad (6.31)$$

mit der kinetischen Energie \mathcal{T} und den Potentialen

$$V_A^n = \begin{cases} V_0^n(x) & \text{für } x \leq x_0^n, \\ E_{\max} & \text{für } x > x_0^n, \end{cases} \quad (6.32)$$

sowie

$$V_B^n = \begin{cases} V_0^n(x) & \text{für } x \geq x_0^n, \\ E_{\max} & \text{für } x < x_0^n. \end{cases} \quad (6.33)$$

Dabei wurde angenommen, daß das Maximum der Barriere bei $x = x_0^n$ liegt.

Durch die Konstruktion von \mathcal{H}_A^n und \mathcal{H}_B^n bedingt, sind die Eigenzustände χ_{ai}^n und χ_{bi}^n dieser Operatoren über zwei Bereiche des Ortsraums lokalisiert³¹.

B) Matrixelemente von \mathcal{W}_p und \mathcal{W}_c

Nach Gl. (3.4) und (3.5) ergeben sich die Matrixelemente der Störoperatoren \mathcal{W}_p und \mathcal{W}_c aus der Differenz von \mathcal{H} und \mathcal{H}_0' . Mit

$$g^{-1/4} \chi_{ai}^n(x) = \langle a_{in} | x \rangle; \quad g^{-1/4} \chi_{bi}^n(x) = \langle b_{in} | x \rangle \quad (6.34)$$

ergibt sich²⁷

$$\begin{aligned} (\mathcal{W}_p)_{nn'}^{aiaj} &= \langle a_{in} | \langle n | \mathcal{H} - \mathcal{H}_0' | n' \rangle | a_{jn'} \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx g^{1/2} (g^{-1/4} \chi_{ai}^n) \langle n | \mathcal{H} - \mathcal{H}_0' | n' \rangle \\ &\quad (g^{-1/4} \chi_{aj}^{n'}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \chi_{ai}^n (\mathcal{W}_D^n \delta_{nn'} + \mathcal{W}) \chi_{aj}^{n'} \end{aligned} \quad (6.35)$$

$$\text{mit } \mathcal{W}_D^n = \mathcal{H}^n - \mathcal{H}_0^n \quad (6.36)$$

$$\begin{aligned} \text{und } \mathcal{W} &= -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \left[\Lambda \frac{\partial}{\partial x} \right]_+ + \Lambda_{\text{ND}}^2 \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \Lambda \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \Lambda + \Lambda_{\text{ND}}^2 \right\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ 2 \Lambda \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial x} \right) + \Lambda_{\text{ND}}^2 \right\}, \end{aligned} \quad (6.37)$$

wobei Λ_{ND}^2 nur dann nichtverschwindende Matrixelemente hat, wenn sich die Schwingungsquantenzahlen der entsprechenden Zustände unterscheiden. Der „diagonale“ Anteil von Λ^2 wurde in $V^n(x)$ bzw. $V_A^n(x)$, $V_B^n(x)$ berücksichtigt.

Analog findet man

$$(\mathcal{W}_c)_{nn'}^{aibj} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \chi_{ai}^n (\mathcal{W}_D^n \delta_{nn'} + \mathcal{W}) \chi_{bj}^{n'}. \quad (6.38)$$

Für den Fall eines symmetrischen effektiven Potentials $V^n(x) = V^n(-x)$ lassen sich die Matrixelemente von \mathcal{W}_D^n abschätzen¹⁴:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \chi_{ai}^n \mathcal{W}_D^n \chi_{bj}^n = -\frac{1}{2} \Delta E_i' \delta_{ij}, \quad (6.39)$$

wobei ΔE_i die Energieaufspaltung der symmetrie-entarteten Zustände χ_{ai}^n und χ_{bi}^n darstellt:

Die Matrixelemente des Störoperators \mathcal{W} können nur dann von Null verschiedene Werte annehmen, wenn gilt

$$|n\rangle = |n_2, \dots, n_f\rangle = |n_2', \dots, n_f'\rangle = |n'\rangle \quad (6.40)$$

$$\text{bzw. } |n_2, \dots, n_f\rangle = |n_2', \dots, n_i' \pm 2, \dots, n_f'\rangle \quad (6.41)$$

$$\text{oder } |n_2, \dots, n_f\rangle = |n_2', \dots, n_i' \pm 4, \dots, n_f'\rangle \quad (6.42)$$

$$\text{oder } |n_2, \dots, n_f\rangle = |n_2', \dots, n_i' \pm 2, n_j' \pm 2, \dots, n_f'\rangle \quad (6.43)$$

mit $i, j = 2, \dots, f$, wie sich aus den Matrixelementen von Λ und Λ^2 ergibt (siehe Anhang B).

Sind die Frequenzen $\omega_i(x)$ nur langsam veränderliche Funktionen, dann können wir in guter Näherung den Term Λ^2 im Potential $V^n(x)$ und im Störoperator \mathcal{W} vernachlässigen und erhalten

$$V^n(x) \approx V_0(x) + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i(x)}{2} (2n_i + 1);$$

$$\mathcal{W} \approx \left[\Lambda, \frac{\partial}{\partial x} \right]_+ \quad (6.44)$$

Die Sätze n und n' mögen sich etwa in der Quantenzahl n_i unterscheiden, dann ergibt sich für die beiden einzigen nichtverschwindenden Matrixelemente von \mathcal{W}_C (siehe Anhang B):

$$(\mathcal{W}_C)_{n_i+2, n_i}^{a b j} = -\frac{\hbar^2}{2} [(n_i + 1)(n_i + 2)]^{1/2}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} dx \chi_{a i}^{n_i+2} \left(\lambda_i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial \lambda_i}{\partial x} \right) \chi_{b i}^{n_i}, \quad (6.45)$$

$$(\mathcal{W}_C)_{n_i-2, n_i}^{a b i} = (\hbar^2/2) [(n_i - 1)n_i]^{1/2}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} dx \chi_{a i}^{n_i-2} \left(\lambda_i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial \lambda_i}{\partial x} \right) \chi_{b i}^{n_i}. \quad (6.46)$$

Für die entsprechenden Elemente von \mathcal{W}_p gilt Analoges.

Damit lassen sich sämtliche Störungsmatrixelemente im Rahmen des angenommenen Modells allein aus der Kenntnis der eindimensionalen Eigenfunktionen χ_i^n der Diagonaloperatoren Gl. (6.5) bestimmen.

Besondere Bedeutung kommt den Matrixelementen von \mathcal{W} zu, wenn die entsprechenden Quanten-

zustände etwa $\chi_{a i}^{n_i}$ und $\chi_{b j}^{n_j}$ in Gl. (6.46) energieentartet oder fast entartet sind. Ebenso wie im Falle der symmetrieentarteten Einmuldenzustände sollten auch zwischen diesen Zuständen bei hinreichend geringer Termdichte Resonanzen auftreten, so daß etwa spontane Übergänge zwischen Zuständen induziert werden, die ohne Berücksichtigung der Schwingungen senkrecht zum Reaktionsweg nicht oder nur mit geringer Wahrscheinlichkeit auftreten würden. In Abb. 5 ist der Fall schematisch wiedergegeben,

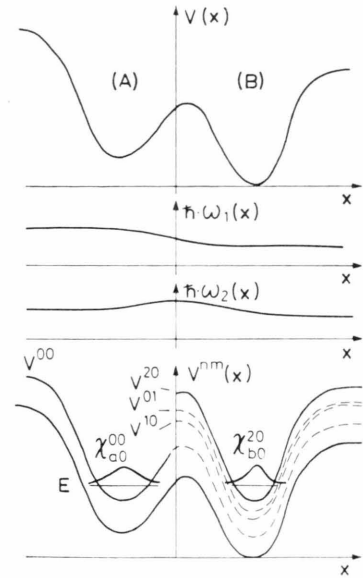


Abb. 5. Resonanz zwischen Zuständen, die zu unterschiedlichen Schwingungsquantenzahlen gehören (schematisch).

wo durch Ankopplung von zwei Freiheitsgraden die Resonanz zwischen zwei Zuständen gleicher Energie E , jedoch unterschiedlicher Quantenzahlen, erreicht wird.

Das Auftreten von starken Resonanzen zwischen Quantenzuständen verschiedener Isomeren mit unterschiedlichen Schwingungsquantenzahlen bedeutet, daß es bei geringer Termdichte Eigenzustände des zum mehrdimensionalen Doppelminimumproblem gehörigen Hamilton-Operator \mathcal{H} geben muß, die sich in erster Näherung als Linearkombination von Einmuldenzuständen entsprechender Quantenzahlen darstellen lassen. Solche Zustände sind bei Modellrechnungen über die Ankopplung der X-H-Deformationsschwingung an die Valenzschwingung einer X-H...Wasserstoffbrückenbindung numerisch gefunden worden³⁶. Abbildung 6 zeigt das Potential und eine Eigenfunktion, bei der deutlich das

unterschiedliche Knotenmuster im Bereich der beiden Mulden zu erkennen ist.

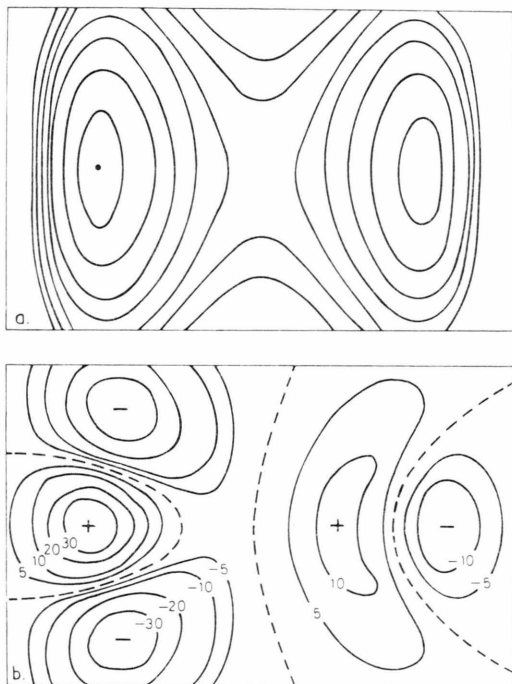


Abb. 6. Zweidimensionales Potential *a* und Eigenfunktion *b* zum fünftniedrigsten Energieeigenwert. Potential- und Eigenfunktionshöhenlinien in relativen Einheiten (siehe Anm. ³⁶).

VII. Gekrümmter Reaktionsweg

A) Hamilton-Operator

Wie in Abschnitt V gehen wir von einem System von f relevanten Freiheitsgraden für die Kernbewegung aus, fordern jedoch anstelle der Bedingung (i), daß

(i') eine Umlagerung zwischen den möglichen Isomeren entlang einer kreisförmigen „Reaktionskoordinate“ $x = R \cdot \varphi$ mit dem Krümmungsradius R stattfinden kann.

Die Bedingung (ii) möge weiterhin gültig sein. Dann läßt sich auch hier das Potential für die Kernbewegung in der Form Gl. (6.4) angeben. Ausgehend von massengewichteten karthesischen Koordinaten x^1, \dots, x^f möge ohne Einschränkung der

Allgemeinheit der Reaktionsweg in der x^1, x^2 -Ebene liegen; d. h.:

$$\begin{aligned} x^1 &= (R - \Delta r) \cos \varphi, \\ x^2 &= (R - \Delta r) \sin \varphi. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Analog zu Gl. (6.6) führen wir generalisierte Koordinaten ein:

$$\left. \begin{aligned} q^1 &= \varphi = \arccos \{x^1 \cdot (x^{12} + x^{22})^{-1/2}\}, \\ q^2 &= \alpha_2 \cdot \Delta r = \alpha_2 \{R - (x^{12} + x^{22})^{1/2}\}, \\ q^i &= \alpha_i x^i \quad (i = 3, \dots, f) \\ \text{mit } \alpha_i &= \alpha_i(q^1) \quad (i = 2, \dots, f) \end{aligned} \right\} \quad (7.2)$$

Für die Determinante des entsprechenden Transformationstensors g_{ij} erhalten wir (Anhang C):

$$g = r^2 h^2 \quad \text{mit} \quad r = R - q^2/\alpha_2, \quad h = \prod_{j=2}^f \alpha_j^{-1}. \quad (7.3)$$

Die kontravarianten Komponenten werden dann (siehe Anhang C)

$$\begin{aligned} g^{11} &= r^{-2} \\ g^{1i} &= g^{i1} = r^{-2} \bar{\lambda}_i q^i \quad (i = 2, 3, \dots, f) \\ g^{ij} &= r^{-2} \bar{\lambda}_i q^i \bar{\lambda}_j q^j + \alpha_i^2 \delta_{ij} \quad (i, j > 1). \end{aligned} \quad (7.4)$$

$\bar{\lambda}_i$ hat dabei analog zu Gl. (6.19) die Bedeutung

$$\bar{\lambda}_i = \alpha_i^{-1} \cdot \frac{d}{dq^1} \alpha_i = \frac{1}{2} \omega_i^{-1} \frac{d}{dq^1} \omega_i. \quad (7.5)$$

Mit Gl. (6.10) ergibt sich für den Hamilton-Operator des Systems:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} r^{-2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial q^{12}} + 2 \sum_{i=2}^f \bar{\lambda}_i q^i \frac{\partial}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial q^1} \right. \\ & + \sum_{i=2}^f \frac{\partial \bar{\lambda}_i}{\partial q^1} q^i \frac{\partial}{\partial q^i} + \sum_{i,j=2}^f \bar{\lambda}_i \bar{\lambda}_j q^i \frac{\partial}{\partial q^i} q^j \frac{\partial}{\partial q^j} \left. \right\} \\ & + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial q^{i2}} + q^{i2} \right) \\ & + \frac{\hbar \omega_2}{2} \frac{1}{\alpha_2 r} \frac{\partial}{\partial q^2} + V_0(q^1). \end{aligned} \quad (7.6)$$

Entwickeln wir $r^{-1}(q^2)$ nach Potenzen von q^2 :

$$r^{-1}(q^2) = R^{-1} (1 + q^2/\alpha_2 R + (q^2/\alpha_2 R)^2 + \dots), \quad (7.7)$$

dann ergibt sich, wenn wir statt der Winkelkoordinate q^1 die Reaktionskoordinate $x = R \cdot q^1 = R \cdot \varphi$ einführen:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}' + V_0(x) + \sum_{i=1}^f \frac{\hbar \omega_i(x)}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial q^{i2}} + q^{i2} \right) + \frac{\hbar \omega_2(x)}{2} \sum_{v=0}^{\infty} (\alpha_2 R)^{-(v+1)} q^{2v} \frac{\partial}{\partial q^2} + \left\{ \left[\sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{q^2}{\alpha_2 R} \right)^v \right]^2 - 1 \right\} \mathcal{T}' \quad (7.8)$$

$$\text{mit} \quad \lambda_i = (d\alpha_i/dx)/\alpha_i = R^{-1} \bar{\lambda}_i \quad (7.9)$$

$$\text{und} \quad \mathcal{T}' = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{d \ln h}{dx} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{16} \left(\frac{d \ln h}{dx} \right)^2 + \frac{1}{4} \frac{d^2 \ln h}{dx^2} \right\}. \quad (7.10)$$

Nach Einführung der Operatoren ℓ_i , ℓ_i^+ und Λ wird mit

$$h^{-1/4} \{ [\Lambda, \partial/\partial x]_+ + \Lambda^2 \} h^{1/4} = 2\Lambda(\partial/\partial x) + \frac{1}{2} (d \ln h/dx) \Lambda + \partial \Lambda / \partial x + \Lambda^2 \quad (7.11)$$

aus Gl. (7.8):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{T}' + V_0(x) + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i(x)}{2} (2\ell_i^+ \ell_i + 1) - \frac{\hbar^2}{2} h^{-1/4} \left\{ \left[\Lambda, \frac{\partial}{\partial x} \right]_+ + \Lambda^2 \right\} h^{1/4} \\ + \frac{\hbar \omega_2}{2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (\alpha_2 R)^{-(\nu+1)} 2^{-[(\nu+1)/2]} (\ell_2^+ + \ell_2)^{\nu} (\ell_2 - \ell_2^+) \\ + \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} 2^{-[(\nu+\mu)/2]} \frac{(\ell_2^+ + \ell_2)^{\nu} (\ell_2^+ + \ell_2)^{\mu}}{(\alpha_2 R)^{\nu+\mu}} - 1 \right\} \mathcal{T}'. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Analog zu Gl. (6.27) erhalten wir, wenn wir im Hamilton-Operator Gl. (7.12) alle Terme mit $(\alpha_2 R)^{-1}$ ($i > 1$) vernachlässigen

$$\mathcal{H}_n \approx \langle n | \mathcal{H} | n \rangle = \mathcal{T}' + V_0(x) + \sum_{i=2}^f \frac{\hbar \omega_i}{2} (2n_i + 1) + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{i=2}^f \lambda_i^2 (n_i^2 + n_i + 1), \quad (7.13)$$

d. h. die Diagonaloperatoren sind formal identisch mit denen bei gestrecktem Reaktionsweg. Entsprechendes gilt für die zugehörigen Eigenlösungen $\Psi_i^n(x)$

$$\Psi_i^n(x) = h^{-1/4} \chi_i^n(x) \quad (7.14)$$

sowie die entsprechenden lokalisierten Zustände.

B) Matricelemente von \mathcal{W}_p und \mathcal{W}_c

Die Matricelemente von \mathcal{W}_p und \mathcal{W}_c sind formal identisch mit den entsprechenden Ausdrücken Gln. (6.35) und (6.38). Der im wesentlichen nicht-diagonale Störoperator \mathcal{W} ist nach Gl. (7.12) gegeben zu

$$\begin{aligned} \mathcal{W} = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \left[\Lambda, \frac{\partial}{\partial x} \right]_+ + \Lambda^2 \right\} + \frac{\hbar \omega_2}{2} (\alpha_2 R)^{-1} 2^{-1/2} (\ell_2 - \ell_2^+) - 2^{1/2} (\alpha_2 R)^{-1} \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\ell_2^+ + \ell_2) \\ + \frac{\hbar \omega_2}{4} (\alpha_2 R)^{-2} (\ell_2^2 - \ell_2^{+2} - 1) - \frac{3}{4} \hbar^2 (\alpha_2 R)^{-2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\ell_2^+ + \ell_2)^2 + \dots \end{aligned} \quad (7.15)$$

Wegen Gln. (B1), Anhang B, hat dieser Operator auch nichtverschwindende Matricelemente, wenn sich n_2 und n_2' um ± 1 unterscheiden. Die Auswahlregeln für die Übergänge der Quantenzahlen n_i mit $i > 2$ unterscheiden sich nicht von denen bei gradlinigem Reaktionsverlauf. Beschränken wir uns hier auf den Fall $(\alpha_2 R)^{-1} \ll 1$, dann lassen sich die letzten beiden Terme in Gl. (7.15) vernachlässigen und wir erhalten

$$\mathcal{W} \approx -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \left[\Lambda, \frac{\partial}{\partial x} \right]_+ + \Lambda^2 \right\} + 2^{1/2} (\alpha_2 R)^{-1} \left\{ \frac{\hbar \omega_2}{4} (\ell_2 - \ell_2^+) + \mathcal{T}^x (\ell_2 + \ell_2^+) \right\} \quad (7.16)$$

mit dem Operator $\mathcal{T}^x = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ für die kinetische Energie des Systems entlang der Reaktionskoordinate x . Für $n_2' = n_2 \pm 1$ ergeben sich in dieser Näherung die gleichen Matricelemente wie bei gestreck-

ter Reaktionskoordinate. Die anderen Elemente ergeben sich zu

$$\left. \begin{aligned} (\mathcal{W}_C)_{n_2+1, n_2}^{a_i b_j} &= 2^{1/2} (n_2 + 1)^{1/2} \int_{-\pi R}^{+\pi R} (\alpha_2 R)^{-1} \chi_{a_i}^{n_2+1} [-\hbar \omega_2/4 + \mathcal{T}^x] \chi_{b_j}^{n_2} \\ (\mathcal{W}_C)_{n_2-1, n_2}^{a_i b_j} &= 2^{1/2} n_2^{1/2} \int_{-\pi R}^{+\pi R} (\alpha_2 R)^{-1} \chi_{a_i}^{n_2-1} [\hbar \omega_2/4 + \mathcal{T}^x] \chi_{b_j}^{n_2} \end{aligned} \right\}. \quad (7.17)$$

VIII. Abschätzung der Matrixelemente von \mathcal{W}_p und \mathcal{W}_c für ein System mit zwei Freiheitsgraden

Bei gegebenem Potential $V(x)$ entlang der Reaktionskoordinate x , gegebenem Krümmungsradius R und bekannten Schwingungsfrequenzen $\omega_i(x)$ lassen sich die Matrixelemente von \mathcal{W}_c und \mathcal{W}_p [Gln. (6.45), (6.46), (7.17)] direkt berechnen. Voraussetzung hierfür sind lediglich die Lösungen $\chi_{ai}^n(x)$ und χ_{bi}^n der Eigenwertgleichung zu den Diagonaloperatoren \mathcal{H}_A^n bzw. \mathcal{H}_B^n [Gl. (6.31)]. Da diese Gleichungen zumeist geschlossen nicht lösbar sind, ist man auf numerische Approximationen angewiesen. Die numerischen Lösungsverfahren für Schrödinger-Gleichungen mit eindimensionalem Doppelminimumpotential sind von einer Reihe von Autoren beschrieben worden^{13, 39}. Es soll hier nicht darauf eingegangen werden.

Wir wollen im folgenden eine einfache Abschätzung der Matrixelemente von \mathcal{W}_p und \mathcal{W}_c für einen

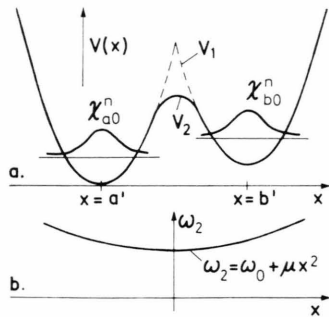


Abb. 7. Potential $V(x)$, lokalisierte Funktionen χ_{a0}^n und χ_{b0}^n sowie Schwingungsfrequenz ω_2 als Funktion der Reaktionskoordinate (siehe Abschnitt VIII).

Spezialfall mit zwei Freiheitsgraden versuchen. Dabei kommt es uns vor allem darauf an, das Verhältnis der Einflüsse zu untersuchen, die durch den gekrümmten Reaktionsweg einerseits und durch die variable Frequenz $\omega_i(x)$ andererseits gegeben sind.

Das Potential $V(x)$ möge in der in Abb. 7 skizzierten Form gegeben sein, d. h. zwei durch eine Potentialbarriere getrennte Mulden mit annähernd harmonischem Potentialverlauf enthalten. Die Kreisfrequenz ω_x der Schwingungen in Richtung der Reaktionskoordinate möge in beiden Mulden gleich sein. Unter der Annahme, daß die Frequenz $\omega_2(x)$ für die Schwingung senkrecht zur Reaktionskoordinate eine langsam veränderliche Funktion von x ist, ändert sich die Krümmung des Potentials für kleine Quantenzahlen n_2 im Bereich der Potentialmulden kaum und die Einmuldenzustände $\chi_{ai}^n(x)$ und χ_{bi}^n lassen sich durch Oszillator-Eigenfunktionen approximieren:

$$\begin{aligned}\chi_{ai}^n(x) &\approx u_i(x-a), \\ \chi_{bi}^n(x) &\approx u_i(x-b).\end{aligned}\quad (8.1)$$

Dabei ist n_i die Eigenfunktion zum Oszillator der Frequenz ω_x mit der Quantenzahl i und a, b sind die Minima der Potentialmulden (a) und (b) (siehe Abb. 7). Führen wir als generalisierte Reaktionskoordinate

$$\begin{aligned}\xi &= \alpha_x x \quad \text{mit} \quad \alpha_x = (\omega_x/\hbar)^{1/2} \\ a' &= \alpha_x a, \quad b' = \alpha_x b\end{aligned}\quad (8.2)$$

ein, dann ergibt sich für die Matrixelemente von \mathcal{W}_c :

$$(\mathcal{W}_c)_{n_2+2, n_2}^{a_i b_j} = -\frac{\hbar \omega_2}{2} [(n_2+1)(n_2+2)] \int u_i(\xi-a') \left[\lambda_2(\xi) \frac{d}{d\xi} + \frac{1}{2} \frac{d\lambda_2(\xi)}{d\xi} \right] u_j(\xi-b') d\xi \quad (8.3)$$

$$(\mathcal{W}_c)_{n_2+1, n_2}^{a_i b_j} = -2^{1/2} (n_2+1)^{1/2} \int d\xi u_i(\xi-a'_i) \left[\frac{\hbar \omega_2}{4} + \frac{\hbar \omega_x}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} \right] u_j(\xi-b') \quad (8.4)$$

$$\text{mit} \quad \lambda_2(\xi) = \frac{1}{2} (d\omega_2/d\xi) / \omega_2. \quad (8.5)$$

Die Minima des Doppelminimumpotentials mögen in generalisierten Koordinaten einen Abstand $2d = b' - a'$ haben. Setzen wir die Kreisfrequenz $\omega_2(\xi)$ in etwa der Form (siehe Abb. 7)

$$\begin{aligned}(\mathcal{W}_c)_{n_2+2, n_2}^{a_i b_j} &= -\frac{\hbar \omega_2}{2} [(n_2+1)(n_2+2)]^{1/2} \frac{\mu}{2 \omega_0} \int u_i(\xi-a') (\ell_\xi^2 - \ell_\xi^{+2}) u_j(\xi-b') d\xi \\ &= -\frac{\hbar \omega_x}{4} [(n_2+1)(n_2+2)]^{1/2} \frac{\mu}{\omega_0} \{ [j(j-1)]^{1/2} J_{ij-2} - [(j+1)(j+2)]^{1/2} J_{ij+2} \}\end{aligned}\quad (8.10)$$

$$\omega_2(\xi) = \omega_0 + \mu \xi^2 \quad (8.6)$$

$$\text{an, dann ergibt sich für } |\mu \xi^2| \ll \omega_0 \quad (8.7)$$

$$\lambda_2(\xi) = \mu \xi (\omega_0 + \mu \xi)^{-1} \approx (\mu/\omega_0) \xi. \quad (8.8)$$

$$\text{Mit } \ell_\xi = 2^{-1/2} (\xi + d/d\xi), \ell_\xi^+ = 2^{-1/2} (\xi - d/d\xi) \quad (8.9)$$

wird aus Gl. (8.3)

$$\text{mit } J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} u_i(\xi - a') u_j(\xi - b') d\xi. \quad (8.11)$$

Beschränken wir uns auf den Fall $i = j = 0$, dann ergibt sich nach Anhang D:

$$(\mathcal{W}_C)_{n_2+2, n_2}^{a_0 b_0} = \frac{\hbar \omega_x}{2} \frac{\mu d^2}{\omega_0} [(n_2 + 2)(n_2 + 1)]^{1/2} e^{-d^2}. \quad (8.12)$$

Für das Matricelement Gl. (8.4) ergibt sich wegen Ungleichung (8.8) mit

$$\omega_2^{1/2} = \omega_0^{1/2} (1 + \frac{1}{2} \mu \xi^2 / \omega_0 + \dots) \approx \omega_0^{1/2} \quad (8.13)$$

$$(\mathcal{W}_C)_{n_2+1, n_2}^{a_0 b_0} = -2^{1/2} (n_2 + 1)^{1/2} (\alpha_2^0 R)^{-1} \left[\frac{\hbar \omega_0}{2} + \frac{\hbar \omega_x}{2} (d^2 - 2) \right] e^{-d^2}. \quad (8.15)$$

In Abb. 8 ist die Amplitude der Matricelemente $(\mathcal{W}_C')_{n, n}^{00}$ gegen den Abstand der Minima d in generalisierten Einheiten aufgetragen. Die entsprechenden Werte wurden für verschieden starke Ankopplung der Schwingungsfreiheitsgrade senkrecht zur Reaktionskoordinate nach Gl. (8.12) und für unterschiedliche Krümmungsradien der R der Reaktionskoordinate nach Gl. (8.15) berechnet. Daneben finden sich die Matricelemente von \mathcal{W} bei Erhaltung der Schwingungsquantenzahlen für den Fall, daß sich das Potential im Bereich der Barriere durch eine Parabel annähern läßt (V_1 in Abb. 7a, Kurve 1

$$\begin{aligned} (\mathcal{W}_C)_{n_2+1, n_2}^{a_0 b_0} = & -2^{1/2} (n_2 + 1)^{1/2} (\alpha_2^0 R) \left\{ \frac{\hbar \omega_0}{2} J_{ij} \right. \\ & - \frac{\hbar \omega_x}{4} (2j + 1) J_{ij} \\ & + \frac{\hbar \omega_x}{4} ([j(j - 1)]^{1/2} J_{ij-2} \\ & \left. + [(j + 1)(j + 2)]^{1/2} J_{ij+2} \right\}. \quad (8.14) \end{aligned}$$

Für $i = j = 0$ gilt somit (siehe Anhang D)

in Abb. 8) und für den Fall, daß sich V im Bereich der Barriere aus den beiden Muldenparabeln zusammensetzt (V_2 in Abb. 7a, Kurve 2 in Abb. 8). Es zeigt sich, daß die Matricelemente zwischen Zuständen verschiedener Schwingungsquantenzahlen in diesem Fall die gleiche Größenordnung erreichen wie diejenigen zwischen Zuständen gleicher Schwingungsquanten und somit die Schwingungsankopplung an die Koordinate der intramolekularen Umlagerung schon in diesem einfachen Fall nicht mehr vernachlässigt werden kann.

IX. Diskussion

In den voranstehenden Abschnitten wurde ein Modell für die intramolekulare Umlagerung zwischen zwei isomeren Strukturen A und B eines Moleküls untersucht, bei dem sich die Isomerisationsreaktion durch die Bewegung eines quantenmechanischen „Teilchens“ auf einer mehrdimensionalen Energiehyperfläche, die von einer begrenzten Zahl innerer Koordinaten r_R abhängig ist, beschreiben läßt. Ausgehend von einem statistischen Modell, bei dem angenommen wurde, daß sich die Zustände derjenigen Freiheitsgrade, die nicht explizit berücksichtigt wurden, durch eine stationäre kanonische Gesamtheit darstellen lassen, wurde eine Reaktionsgleichung für den Übergang zwischen den Isomeren abgeleitet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich die Kopplung zwischen den inneren Freiheitsgraden und der Gesamtheit (Wärmebad) durch einen einfachen Wechselwirkungsterm darstellen läßt, der auf eine extrem kurze Korrelationszeit führt.

Es zeigt sich, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit stark davon abhängt, wie das System (sprich quantenmechanisches „Teilchen“) zu einer gegebenen Anfangszeit präpariert wird. Je nach Wahl der

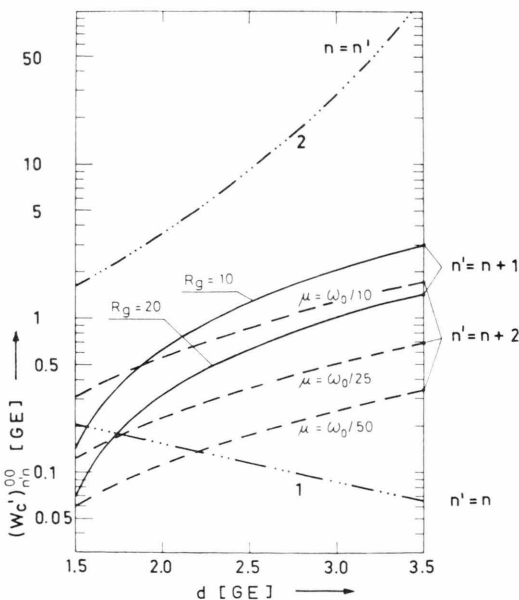


Abb. 8. Matricelemente des chemischen Transportoperators \mathcal{W}_C für ein System von zwei Freiheitsgraden in Abhängigkeit von der Schwingungsankopplung und der Krümmung des Reaktionsweges (Erklärung der Symbolik siehe Text Abschnitt VIII).

Anfangsbedingungen für den reduzierten Dichteoperator, der die Zeitabhängigkeit beschreibt, kann das System etwa nur schwach gedämpfte Oszillationen ausführen oder sich schnell exponentiell dem Gleichgewichtszustand nähern. Die Geschwindigkeitskonstanten der gedämpften Bewegung und die Frequenzen der Oszillationen ergeben sich als Real- und Imaginärteil der Eigenwerte eines Reaktionstensors, der einerseits von der Dämpfung, zum anderen von den Matrixelementen eines chemischen Transportoperators \mathcal{W}_C und eines physikalischen Austauschoperators \mathcal{W}_P in bezug auf die Basis der lokalisierten Quantenzustände der Isomeren abhängt. Durch Einführung der adiabatischen Reaktionskoordinate und dazu senkrechter Schwingungskordinaten konnte im Fall des gradlinigen und des kreisförmig gebogenen Reaktionswegs gezeigt werden, daß sich die für die Umlagerungsgeschwindigkeit maßgeblichen Matrixelemente aus der Kenntnis eindimensionaler Wellenfunktionen und allgemeiner Auswahlregeln für die Schwingungsquanten bestimmen lassen. Unter der Annahme, daß die Bewegung des Systems senkrecht zur Reaktionskoordinate in erster Näherung harmonisch ist, die entsprechenden Schwingungsfrequenzen jedoch Funktionen des Reaktionswegs sind, können Matrixelemente von \mathcal{W}_C im Falle der „gradlinigen“ Reaktion nur dann wesentlich von Null verschieden sein, wenn sich die Schwingungsquantenzahlen bei beiden Isomeren nicht oder in genau einer Schwingungsrichtung um zwei Quanten unterscheiden.

Bei kreisförmiger Krümmung des Reaktionsweges treten zusätzlich nichtverschwindende Matrixelemente zwischen Zuständen mit einer Differenz der Schwingungsquantenzahlen von eins auf. Die mit den genannten Matrixelementen verbundenen Übergänge zwischen den Isomeren können bei Änderung der Schwingungsquantenzahlen die gleiche Größenordnung erreichen wie bei Schwingungserhaltung, wie eine Abschätzung der Matrixelemente für ein System mit zwei Freiheitsgraden zeigt (siehe Abbildung 8). Diese Resonanz von Zuständen verschiedener Isomeren in unterschiedlichen Schwingungszuständen wird durch numerische Rechnungen an zweidimensionalen Systemen³⁶ bestätigt, wie das Beispiel Abb. 6 zeigt. Deutlich ist das unterschiedliche Knotenmuster der abgebildeten Eigenfunktion über den Bereich der beiden Mulden zu erkennen.

Beschränken wir uns auf den Fall, wo die Reaktion von A nach B adiabatisch⁴⁰, d. h. unter Erhal-

tung der Schwingungsquantenzahlen n abläuft, dann läßt sich für diese Bewegung näherungsweise ein eindimensionales effektives Potential $V^n(x)$ angeben.

Gehen wir davon aus, daß die effektive Barriere des Potentials $V^n(x)$ für die Geschwindigkeit des Systems in Richtung x bestimmend ist, und betrachten den Fall, wo zwischen den Isomeren A und B zwei Reaktionswege möglich sind, die ohne Berücksichtigung der Schwingungsfreiheitsgrade gleichberechtigt sind, dann kann aufgrund des Potentialverlaufs von $V^n(x)$ im Bereich der Reaktionsbarrieren vorausgesagt werden, welchen Reaktionsweg das System bevorzugen wird. In Abb. 9 ist schematisch

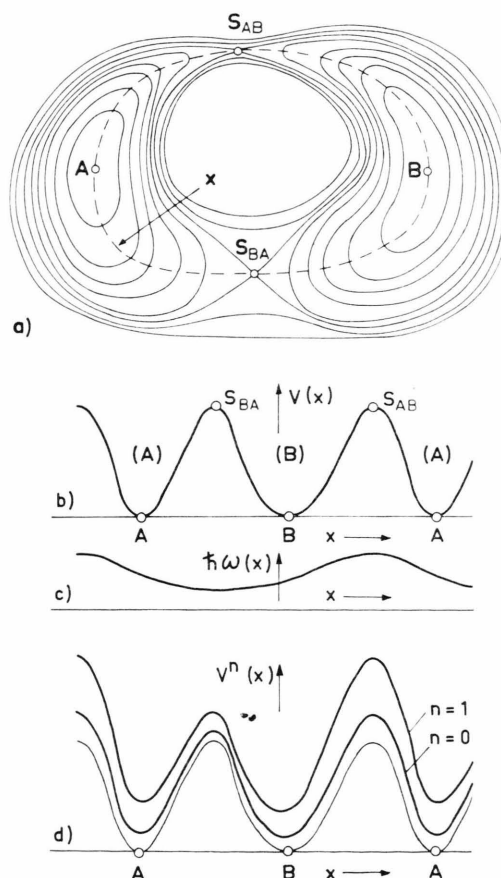


Abb. 9. a) Potential für eine intramolekulare Umlagerung über zwei mögliche Reaktionswege (schematisch) A, B: Potentialminima der Mulden (A) und (B), S_{AB} und S_{BA} Sattelpunkte, x: geschlossene Reaktionskoordinate. b) Schnitt durch Potential a) entlang des Reaktionsweges. Die Energien der Minima und Sattelpunkte wurden jeweils gleich gewählt. c) Variable Schwingungsfrequenz senkrecht zur Reaktionskoordinate. d) Effektivpotentiale $V^n(x)$.

der Verlauf eines Potentials wiedergegeben, bei dem sich weder die Minima der Mulde (A) und (B) noch die Sattelpunkte S_{AB} und S_{BA} entlang der beiden Reaktionswege untereinander energetisch unterscheiden (siehe Abb. 9 b), die Schwingungsfrequenzen senkrecht zu x jedoch für die Bereiche der Barrieren voneinander abweichen (siehe Abbildung 9 c). Obwohl energetisch gleichwertig, zeichnen sich die beiden Reaktionsmöglichkeiten über S_{AB} bzw. S_{BA} durch verschiedene „Breite“ der entsprechenden Reaktionswege aus, wie deutlich aus dem Schichtliniendiagramm zu sehen ist. Das System wird sich bevorzugt über den „breiteren“ Weg (S_{BA}) bewegen. Zum gleichen Ergebnis kommt man sofort bei Betrachtung des effektiven Potentials $V^n(x)$ (Abbildung 9 d). Hier sind nun die beiden Reaktionsmöglichkeiten energetisch je nach Schwingungsanregung stark unterschiedlich. Ein Vergleich der Matrixelemente von \mathcal{W}_C gibt die Möglichkeit, auch quantitative Aussagen über das Verhältnis der Übergangsraten zu machen.

Eine „Isomerisation“, bei der dieses Modell möglicherweise qualitativ angewendet werden kann, ist die Umlagerung pentakordinierter trigonal bipyramidaler Moleküle durch Pseudorotation bzw. Turnstile-Rotation (siehe III a, III b, Abbildung 1). CNDO/2-Rechnungen ergeben für beide Umlagerungsprozesse vergleichbare Energiebarrieren, die „Breite“ der Reaktionswege ist jedoch möglicherweise stark unterschiedlich⁷, zumal, wenn man die vier topologisch entarteten Reaktionswege für den Turnstile-Prozeß zusammenfaßt. Eine endgültige Klärung über den bevorzugten Mechanismus kann sicher erst erfolgen, wenn genauere Angaben über die Energiehyperfläche gemacht werden können. Es ist zu vermuten, daß nichtadiabatische Effekte nicht zu vernachlässigen sind.

Ähnlich wie in obengenanntem Beispiel liegen die Verhältnisse bei Molekülen, bei denen sich die isomeren Spezies sowohl durch gehinderte Rotation als auch durch Inversion ineinander umlagern können². Auch hier kann die Berücksichtigung der Schwingungsankopplung an die Koordinate der Reaktion einen wesentlichen Einfluß auf die effektive Reaktionsbarriere haben. So sollte man bei der gehinderten Rotation von Amiden (Abb. 1, V) eine Kopplung der C-N-Valenzschwingung an die Rotationskoordinate erwarten, da sich der Doppelbindungscharakter der entsprechenden Bereiche und damit

auch die Kraftkonstante der Schwingung in Abhängigkeit vom Rotationswinkel ändern. Rechnungen an Formamid⁴¹ und anderen Systemen wie z. B. BH_3-NH_3 ⁴² (Abb. 1, VI) bestätigen diese Abhängigkeit. Für den „Übergangszustand“ bei der gehinderten Rotation des Formamids wird eine wesentlich kleinere C-N-Bindungsordnung^{7, 41} und damit geringere Kraftkonstante⁴³ festgestellt. Unter der Annahme, daß die Bewegung durch die Potentialbarriere im Effektivpotential $V^n(x)$ bestimmt wird, kann somit durch Erhöhung der Schwingungsanregung der C-N-Valenzschwingung eine Erhöhung der Geschwindigkeit der gehinderten Rotation induziert werden, weil die „effektive Potentialbarriere“ abgebaut wird. Eine wesentliche Rolle spielt die Ankopplung von Schwingungsfreiheitsgraden an die Koordinate innermolekularer Umlagerungen von Protonen in Wasserstoffbrückenbindungen^{11, 17, 44}. Neben einer Änderung der Barrierenhöhe im effektiven Potential $V^n(x)$ wird der Reaktionsweg stark verformt, wodurch Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Schwingungsquantenzahlen induziert werden. In den Fällen der simultanen Protonenumlagerung im Dimer der Ameisensäure (Reaktion VIII) sowie der Protonenbewegung in der intramolekularen Wasserstoffbrücke des Malonaldehyds (Reaktion VII) ist der Reaktionsweg z. B. s-förmig gebogen^{11, 45}. Die Umlagerung wird sehr stark durch angeregte CO-Valenzschwingungen des Molekülgerüsts beeinflusst^{11, 45}. Das System wird quasi durch die Energie des Molekülgerüsts angeschoben.

Herrn Prof. H. Zimmermann vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg gilt mein aufrichtiger Dank für viele anregende Gespräche und die Durchsicht des Manuskripts; Herrn Prof. G. L. Hofacker, Institut für Theoretische Chemie der TU München danke ich für eine Reihe kritischer Diskussionen und Anregungen. Sehr verbunden bin ich auch Herrn Prof. D. J. Diestler, Purdue University, West Lafayette (USA), und Herrn Dr. P. Schuster, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Wien für die Übersendung von unveröffentlichten Manuskripten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danke ich für eine Sachbeihilfe. Frau M. Scherer gilt mein Dank für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts, Frau I. Ziegert bin ich zu Dank verpflichtet für die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen.

Anhang A: Transformationstensor g_{ij} bei gradlinigem Reaktionsweg

Für die kovarianten Komponenten g_{ij} (6.11) ergibt sich mit Gln. (6.6–6.7)

$$g_{11} = 1 + \sum_{j=2}^N \left(\frac{q^j}{\alpha_j} \right)^2 \lambda_j^2, \quad (\text{A1})$$

$$g_{1i} = g_{i1} = -q^i \alpha_i^{-2} \lambda_i \quad \text{mit } i \neq 1, \quad (\text{A2})$$

$$g_{ii} = \alpha_i^{-2} \quad \text{mit } i \neq 1. \quad (\text{A3})$$

Alle anderen Elemente verschwinden, d. h. g_{ij} ist ein Tensor, der nur in der Diagonalen und in der ersten Zeile und Spalte Elemente aufweist, die ungleich Null sind. Für die Determinante g von g_{ij} ergibt sich bei Entwicklung nach der ersten Zeile

$$g = \det(g_{ij}) = \sum_{i=1}^N g_{1i} G^{1i} \quad (\text{A4})$$

mit dem zu g_{ij} algebraischen Komplement G^{ij} . Die in Gl. (A4) vorkommenden algebraischen Komplemente G^{1i} ergeben sich nach Entwicklung der Determinante zu

$$G^{11} = \prod_{j=2}^N g_{jj} \quad (\text{A5})$$

Damit ergibt sich nach Gl. (6.24)

$$\begin{aligned} \Lambda |n_2, \dots, n_f\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i=2}^f \lambda_i (\ell_i^2 - \ell_i^{+2}) |n_2, \dots, n_f\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^f \lambda_i \{ [n_i + 1] (n_i + 2) \}^{1/2} |n_2, \dots, n_i + 2, \dots, n_f\rangle \\ &\quad - [n_i (n_i - 1)]^{1/2} |n_2, \dots, n_i - 2, \dots, n_f\rangle \end{aligned} \quad (\text{B 2})$$

und

$$\begin{aligned} \Lambda^2 |n_2, \dots, n_f\rangle &= \frac{1}{4} \sum_{i=2}^f \sum_{j=2}^f \lambda_i \lambda_j \{ [(n_i + 1) (n_i + 2) (n_j + 1) (n_j + 2)]^{1/2} |n_2, \dots, n_i + 2, \dots, n_j + 2, \dots, n_f\rangle \\ &\quad - [n_i (n_i - 1) (n_j + 2) (n_j + 1)]^{1/2} |n_2, \dots, n_i - 2, \dots, n_j + 2, \dots, n_f\rangle \\ &\quad - [(n_i + 1) (n_i + 2) n_j (n_j - 1)]^{1/2} |n_2, \dots, n_j + 2, \dots, n_j - 2, \dots, n_f\rangle \\ &\quad + [n_i (n_i - 1) n_j (n_j - 1)]^{1/2} |n_2, \dots, n_i - 2, \dots, n_j - 2, \dots, n_f\rangle \} \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{i=2}^f \lambda_i^2 \{ [(n_i + 1) (n_i + 2) (n_i + 3) (n_i + 4)]^{1/2} |n_2, \dots, n_i + 4, \dots, n_f\rangle \\ &\quad - 2 (n_i^2 + n_i + 1) |n_2, \dots, n_i, \dots, n_f\rangle \\ &\quad + [n_i (n_i - 1) (n_i - 2) (n_i - 3)]^{1/2} |n_2, \dots, n_i - 4, \dots, n_f\rangle \}. \end{aligned} \quad (\text{B 3})$$

Aus den Gln. (B 2) und (B 3) sowie der Orthogonalitätsrelation

$$\langle n_2, \dots, n_i, \dots, n_f | n_2', \dots, n_i', \dots, n_f' \rangle = \delta_{n_i n_i'}, \dots, \delta_{n_f n_f'} \quad (\text{B 4})$$

lassen sich die Regeln für die Matrixelemente Gln. (6.40–6.43) bestimmen.

$$G^{1i} = (-1)^{2i+1} g_{1i} \prod_{j=2}^N g_{jj} = -g_{1i} \prod_{j=2}^N g_{jj}, \quad (\text{A6})$$

d. h. es gilt für die Determinante Gl. (A4):

$$\begin{aligned} g &= \prod_{j=2}^N \alpha_j^{-2} + \sum_{j=2}^N \alpha_j^{-2} \lambda_j^2 q^{j2} \prod_{k=2}^N \alpha_k^{-2} \\ &\quad - \sum_{j=2}^N \alpha_j^{-4} \lambda_j^2 q^{j2} \prod_{k=2}^N \alpha_k^{-2} \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

und damit

$$g = \prod_{j=2}^N \alpha_j^{-2}. \quad (\text{A8})$$

Die kontravarianten Komponenten g^{ij} lassen sich aus den g_{ij} und den algebraischen Komplementen G^{ji} direkt bestimmen. Es gilt allgemein³⁸

$$g^{ij} = G^{ij}/g. \quad (\text{A9})$$

Anhang B: Matrixelemente von Λ und Λ^2

Für die Operatoren ℓ_i^+ und ℓ_i gilt

$$\begin{aligned} \ell_i^+ |n_2, \dots, n_i, \dots, n_f\rangle &= (n_i + 1)^{1/2} |n_2, \dots, n_i + 1, \dots, n_f\rangle, \\ \ell_i |n_2, \dots, n_i, \dots, n_f\rangle &= n_i^{1/2} |n_2, \dots, n_i - 1, \dots, n_f\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B 1})$$

Anhang C: Transformationstensor für kreisförmige Reaktionskoordinaten

Nach Gln (7.1 und (7.2) ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (6.11)

$$\left. \begin{aligned} g_{11} &= r^2 + \sum_{i=2}^f \left(\frac{\bar{\lambda}_i}{\alpha_i} \right)^2 q^{i2} \\ g_{1i} &= g_{i1} = -\bar{\lambda}_i q^i \alpha_i^{-2} \quad (i=2, \dots, f) \\ g_{ii} &= \alpha_i^{-2} \quad (i=2, \dots, f) \\ g_{ik} &= 0 \quad \text{sonst.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{C } 1)$$

Analog zu Anhang A findet man

$$\begin{aligned} g &= \det(g_{ij}) = - \sum_{i=2}^f g_{1i}^2 \prod_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^f g_{jj} + g_{11} \prod_{j=2}^f g_{jj} \\ &= r^2 \prod_{j=2}^f \alpha_j^{-2}. \end{aligned}$$

Die kontravarianten Komponenten ergeben sich direkt nach Gl. (6.12) zu

$$\begin{aligned} g^{11} &= r^{-2}, \\ g^{1i} &= g^{i1} = r^{-2} \bar{\lambda}_i q^i \quad (i=2, 3, \dots, f) \\ g^{ij} &= g^{ji} = r^{-2} \bar{\lambda}_i q^i \bar{\lambda}_j q^j + \alpha_i^{-2} \delta_{ij} \quad (i, j > 1). \end{aligned} \quad (\text{C } 3)$$

Anhang D: Berechnung der J_{ij}

Gesucht ist

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi u_i(\xi - a') \cdot u_j(\xi - b') \quad (\text{D } 1)$$

mit $b' - a' = 2d$ ergibt sich

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi u_i(\xi + d) \cdot u_j(\xi + d) \\ &= N_i N_j e^{-d^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi H_i(\xi + d) H_j(\xi - d) e^{-\xi^2} \end{aligned} \quad (\text{D } 2)$$

mit den Hermiteischen Polynomen $H_i(\xi)$:

$$H_0 = 1; \quad H_1 = 2\xi; \quad H_2 = 4\xi^2 - 2, \dots \quad (\text{D } 3)$$

und den Normierungskoeffizienten

$$N_i = \pi^{-1/4} (i! 2^i)^{-1/2}. \quad (\text{D } 4)$$

Damit ergibt sich für $i=0$:

$$J_{00} = e^{-d^2}, \quad J_{01} = -2^{1/2} d e^{-d^2}, \quad J_{02} = 2^{1/2} d^2 e^{-d^2}. \quad (\text{D } 5)$$

- ¹ H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445 [1963]; A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.* **67**, 471 [1963]; I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel u. P. Gillespie, *Angew. Chem.* **82**, 741 [1970].
- ² Zusammenfassende Darstellungen: I. O. Sutherland, in *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Academic Press, London-New York, **4**, 71 [1971]; A. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 [1970].
- ³ J. E. Wollrab u. V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **48**, 5058 [1968].
- ⁴ R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 [1960].
- ⁵ Zusammenfassende Darstellungen: F. Ramirez *Accounts Chem. Res.* **1**, 168 [1968]; K. Mislow, *Accounts Chem. Res.* **3**, 321 [1970]; E. L. Muetterties, *Accounts Chem. Res.* **3**, 266 [1970].
- ⁶ F. H. Westheimer, *Accounts Chem. Res.* **1**, 70 [1968].
- ⁷ Zusammenfassende Darstellungen: P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis u. I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 [1971]; I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie u. F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.* **4**, 288 [1971].
- ⁸ V. W. Laurie, *Accounts Chem. Res.* **3**, 331 [1970].
- ⁹ J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2483 [1947]; M. Hanak, *Conformation Theory*, Academic Press, New York 1965; D. O. Harris, G. G. Engerholm, C. A. Tolman, A. C. Luntz, R. A. Keller, H. Kim u. W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **50**, 2438 [1969]; G. G. Engerholm, A. C. Luntz, W. D. Gwinn u. D. O. Harris, *J. Chem. Phys.* **50**, 2446 [1969].
- ¹⁰ Zusammenfassende Darstellungen: H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **76**, 1 [1964]; *Angew. Chem. intern. Edit.* **3**, 157 [1964]; E. Daltrozzo, *Habilitationsschrift*, TU München, 1971; P. Schuster, im Druck (private Mitteilung).
- ¹¹ E. Ady u. J. Brickmann, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 302 [1971].
- ¹² C. C. Costain u. J. M. Dowling, *J. Chem. Phys.* **32**, 158 [1960].
- ¹³ J. Brickmann u. H. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* **50**, 1608 [1969].
- ¹⁴ J. Brickmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74**, 331 [1970].
- ¹⁵ J. Brickmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 747 [1971].
- ¹⁶ G. L. Hofacker, *J. Chem. Phys.* **43**, 208 [1965]; G. L. Hofacker in *Chemische Elementarprozesse*, Ed. H. Hartmann, Springer-Verlag, Berlin 1968.
- ¹⁷ N. Rösch, Dissertation TU München 1971.
- ¹⁸ N. Rösch, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 526 [1972].
- ¹⁹ J. Kaizer, *J. Chem. Phys.* **53**, 4195 [1970]; J. Kaizer, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 371 [1971].
- ²⁰ S. Golden, *Quantum-Statistical Foundation of Chemical Kinetics*, At the Clarendon Press, Oxford 1969, p. 67 ff.
- ²¹ T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **33**, 281 [1960]; H. Aroeste, *Adv. Chem. Phys.* **6**, 1 [1964]; R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 [1965].
- ²² S. Fischer, *J. Chem. Phys.* **53**, 3195 [1970].
- ²³ D. J. Diestler, im Druck (private Mitteilung).
- ²⁴ G. Emch u. G. Sewell, *J. Math. Phys.* **9**, 946 [1968].
- ²⁵ G. L. Hofacker, *Z. Naturforsch.* **18 a**, 607 [1963].
- ²⁶ S. Fischer, G. L. Hofacker u. R. Seiler, *J. Chem. Phys.* **51**, 3951 [1969].
- ²⁷ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **41**, 603 [1964].
- ²⁸ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **41**, 610 [1964].
- ²⁹ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **41**, 2614 [1964]; **41**, 2624 [1964]; **43**, 1598 [1965].
- ³⁰ S. Golden ²⁰, S. 106 ff.
- ³¹ J. Brickmann u. H. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 11 [1968].
- ³² R. W. Zwanzig, in *Lectures in Theoretical Physics* (Boulder 1960). Interscience Publ. New York 1961, Vol. III, p. 106 ff.
- ³³ E. W. Montroll u. K. E. Shuler, *Adv. Chem. Phys.* **1**, 361 [1958]; S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **28**, 1057 [1958]; B. Widom, *Adv. Chem. Phys.* **5**, 353 [1963].

- ³⁴ A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, At the Clarendon Press, Oxford 1962, pp. 268 ff.
- ³⁵ J. Brickmann, wird veröffentlicht.
- ³⁶ J. Brickmann, A. Licha u. H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 12 [1971].
- ³⁷ H. A. Kramers, *Quantum Mechanics*, North Holland Publ. Amsterdam 1957, p. 124.
- ³⁸ siehe etwa A. Lichnerowicz, *Einführung in die Tensoranalysis*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1966; H. Teichmann, *Physikalische Anwendungen der Vektor- und Tensorrechnung*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1964.
- ³⁹ E. Heilbronner, H. H. Günthard u. R. Gerdil, *Helv. Chim. Acta* **39**, 1171 [1956]; E. Heilbronner, H. Rutishauser u. F. Gerson, *Helv. Chim. Acta* **42**, 2286 [1959]; **42**, 2304 [1959]; F. Gerson, *Helv. Chim. Acta* **44**, 471 [1961]; R. L. Samorjai u. D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* **36**, 1980 [1962].
- ⁴⁰ D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **53**, 2041 [1970].
- ⁴¹ D. H. Christensen, R. N. Kortzeborn, B. Bak u. J. J. Led, *J. Chem. Phys.* **53**, 3912 [1970]; K. N. Shaw u. L. W. Reeves, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 89 [1971].
- ⁴² W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **56**, 5308 [1972].
- ⁴³ L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 219 ff.
- ⁴⁴ R. Janoschek, E. G. Weidemann, H. Pfeiffer u. G. Zundel, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2387 [1972].
- ⁴⁵ P. Schuster, private Mitteilung.