

86 HB 15323

UNTERSUCHUNG DES MECHANISMUS
VON ZERFALLSREAKTIONEN MIT EINFACHEM BINDUNGSBRUCH
UND BERECHNUNG IHRER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN
AUF DER GRUNDLAGE
QUANTENCHEMISCHER UND STATISTISCHER METHODEN

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor eines Wissenschaftszweiges
(Dr. rer. nat.)

Univ. Bibl.

von
+

Diplom-Physikerin Angela Merkel
geboren am 17. 7. 1954 in Hamburg

eingereicht bei der
Akademie der Wissenschaften der DDR
Forschungsbereich Chemie
Zentralinstitut für physikalische Chemie

Beleg, den 8.1.1986

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	6
2.1.	Geschwindigkeiten von Elementarprozessen in der Gasphase	6
2.1.1.	Einführung	6
2.1.2.	Adiabatische Näherungen bei der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten	9
2.1.3.	Die Theorie des Übergangszustandes	12
2.2.	Statistische Theorie unimolekularer Reaktionen.	14
2.2.1.	Thermisch aktivierte unimolekulare Reaktionen..	14
2.2.2.	Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	16
2.2.2.1.	Modelle der Energieübertragung	16
2.2.2.2.	Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Rahmen des Modells starker Stöße	19
2.3.	Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	21
2.3.1.	Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch	21
2.3.2.	Verallgemeinerte Theorie des Übergangszustandes	22
2.3.3.	Näherungen für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten	27
2.3.4.	Das Modell adiabatischer Reaktionskanäle	31
2.3.5.	Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe des Prinzips der minimalen Zustandsdichte	35

III

2.3.6.	Anwendung des Kriteriums maximaler Freier Energie zur Berechnung thermischer Geschwindigkeitskonstanten	36
2.4.	Berechnung von Fall-off-Kurven	38
2.5.	Nichtempirische Berechnung der Eigenwerte von Reaktionskanälen im Modell adiabatischer Reaktionskanäle	40
2.5.1.	Zielstellung	40
2.5.2.	Quantenchemische Berechnung von Potentialhyperflächen	41
2.5.3.	Reaktionswege und ihre Bestimmung	48
2.5.4.	Berechnung von Normalschwingungen	52
2.5.4.1.	Einführung	52
2.5.4.2.	Bestimmung von Schwingungsfrequenzen an stationären Punkten	54
2.5.4.3.	Bestimmung von Schwingungsfrequenzen an nichtstationären Punkten auf dem Reaktionsweg	57
3.	Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den CH-Bindungsbruch im Methylradikal	60
3.1.	Einführung	60
3.2.	Qualitative Betrachtungen der Reaktion $\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	61
3.3.	Struktur und Schwingungsfrequenzen des Methyl- und Methylenradikals	65
3.3.1.	Das Methylradikal	65
3.3.2.	Das Methylenradikal	69
3.4.	Quantenchemische Berechnung des Reaktionsweges und der Schwingungsfrequenzen	71

IV

3.4.1.	Bestimmung des Reaktionsweges	71
3.4.2.	Änderung der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges	75
3.4.3.	Schwingungsfrequenzen entlang der Reaktionskoordinate	79
3.5.	Überprüfung der semiempirischen Annahmen	84
3.5.1.	Annahmen bezüglich der Reaktionskoordinate	85
3.5.2.	Eignung von MORSE-Kurven zur Beschreibung der Änderung der potentiellen Energie entlang der Reaktionskoordinate	86
3.5.3.	Eignung von Exponentialansätzen zur Beschreibung der Änderung der Schwingungsfrequenzen entlang der Reaktionskoordinate	89
3.6.	Berechnung von spezifischen und Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Rahmen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle	93
3.6.1.	Zielstellung	93
3.6.2.	Versionen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle	93
3.6.2.1.	Rechnungen im Rahmen des semiempirischen Modells	93
3.6.2.1.1.	Das vollständige Modell adiabatischer Reaktionskanäle	93
3.6.2.1.2.	Das vereinfachte Modell adiabatischer Reaktionskanäle	98
3.6.2.2.	Das Modell adiabatischer Reaktionskanäle auf der Grundlage punktweise quantenchemisch berechneter potentieller Energien und Schwingungsfrequenzen	99

3.6.3.	Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten	101
3.6.4.	Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	104
4.	Theoretische Beiträge zum Mechanismus der Methanpyrolyse	110
4.1.	Experimente im Stoßwellenrohr	110
4.2.	Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	113
4.2.1.	Einfluß der verwendeten Parameter auf die Geschwindigkeitskonstanten	114
4.2.2.	Ergebnisse für die Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	116
4.3.	Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	118
4.4.	Diskussion der Startreaktionen	120
4.4.1.	Die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{M} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	120
4.4.2.	Die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	124
4.5.	Anmerkungen zum Mechanismus der Methanpyrolyse	128
5.	Zusammenfassende Thesen	132
6.	Literatur	139
	Anhänge A1 - A6	150

1. Einleitung

Die Kohlenwasserstoffwandlung bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Sauerstoff (Thermolyse, Pyrolyse, Plasmolyse) ist gegenwärtig und sicher auch in Zukunft von hoher volkswirtschaftlicher Bedeutung /1,2/. Die Optimierung der auf dieser Grundlage arbeitenden industriellen Verfahren setzt eine im Vergleich zum heutigen Stand tiefergehende wissenschaftliche Durchdringung der ablaufenden Prozesse voraus. Dazu sind systematische Untersuchungen an einfachen Systemen und unter definierten äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) erforderlich. Insbesondere chemische Stoßwellenrohre (z.B. /3-5/) haben sich dafür im vergangenen Jahrzehnt als geeignete experimentelle Hilfsmittel erwiesen. Die gezielte Steuerung der Bildung ausgewählter Produkte setzt das Verständnis des komplexen Reaktionsgeschehens als Folge von Elementarreaktionen voraus. Die Kinetik des Gesamtprozesses kann auf diese Art und Weise simuliert werden, sofern die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen bekannt sind. Letztere können nur in Einzelfällen experimentell bestimmt werden, z.B. mit Hilfe von Molekularstrahl-Apparaturen /6/, Stoßwellenrohren, Strömungsrohren (z.B. /7/) oder durch Blitzlicht-Photolyse (z.B. /8/). Deshalb ist es häufig erforderlich, diese Konstanten theoretisch mit Hilfe einfacher Verfahren abzuschätzen. Statistische Theorien zur Berechnung von thermischen und spezifischen Geschwindigkeitskonstanten stellen dafür ein geeignetes Hilfsmittel dar.

Für die Kinetik der Kohlenwasserstoffwandlung bei hohen Temperaturen sind Dissoziationsreaktionen bzw. deren Rückreaktionen, die Assoziation von Atomen, Radikalen und Molekülen, von zentraler Bedeutung /9/. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten müssen im Rahmen der Theorie unimolekularer Reaktionen bestimmt werden, wobei es sich im wesentlichen um die Klasse von Reaktionen handelt, bei der lediglich eine Bindung gebrochen wird.

"Die Theorie unimolekularer Reaktionen befindet sich insgesamt in einem besseren Zustand als alle anderen Gebiete der Gasphasenkinetik" und "gestattet die Voraussage von Geschwindigkeitskonstanten mit einer Genauigkeit von besser als einer halben Größenordnung", schreibt BUNKER in seiner Monographie /10/. Vergleichbare Genauigkeiten sind für die Angaben von Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen nur in ausgewähl-

ten Fällen möglich. Mit der Theorie von RICE, RAMSPERGER, KASSEL und MARCUS (RRKM) /11/ steht in der Tat seit Mitte der sechziger Jahre ein leistungsfähiger theoretischer Apparat zur Verfügung. Dieser geht jedoch von Voraussetzungen aus, die für die Berechnung thermischer unimolekularer Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch bei hohen Temperaturen in wesentlichen Teilen nicht erfüllt sind. So wird in der RRKM-Theorie angenommen, daß für den Prozeß der intramolekularen Umwandlung die Annahmen der EYRINGschen Theorie /12/ gelten, d.h. ein Übergangszustand am Ort maximaler potentieller Energie auf dem Reaktionsweg lokalisiert werden kann. Bei Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch tritt im allgemeinen eine solche Barriere der potentiellen Energie nicht auf. Außerdem werden die intermolekularen Energieaustauschprozesse (Aktivierung/Desaktivierung) in der RRKM-Theorie im Rahmen des Modells starker Stöße beschrieben. Man nimmt dabei an, daß die gesamte für die chemische Umwandlung benötigte innere Energie dem Reaktanten jeweils in nur einem Stoß übertragen wird. Experimentelle Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß insbesondere bei hohen Temperaturen diese Annahme nur in seltenen Fällen gerechtfertigt ist /13/. Um die von BUNKER angegebene Genauigkeit auch für Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch zu erreichen, war die Entwicklung verfeinerter Methoden für die Berechnung von Hochdruck- und Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erforderlich (z.B. /13/ und /14-16/). Sie verwenden zumeist semiempirische Näherungen und bleiben deshalb praktikabel. Dennoch gehört ihre Anwendung auch heute noch nicht zu den Standardverfahren der Gasphasenkinetik. Zusätzlich ergibt sich eine weitere Schwierigkeit. Bei der Hochtemperaturwandlung von Kohlenwasserstoffen spielen freie Radikale eine Schlüsselrolle /17/. Ihr experimenteller Nachweis ist auf Grund ihrer geringen Lebensdauer schwierig, und die unter ihrer Beteiligung ablaufenden Prozesse sind sehr schnell, weshalb Aussagen über die thermische Stabilität und Reaktivität häufig nur in begrenztem Umfang vorliegen. Aus diesem Grunde fehlen experimentelle Angaben der Daten, die bei einer Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten benötigt werden. Diese können jedoch mit Hilfe von quantenchemischen Näherungen im Rahmen des Konzepts der Potentialhyperfläche /18/ berechnet werden. Allein quantenchemische Ab-initio-Verfahren

/18,19/ sind geeignet, vom Experiment unabhängige Aussagen zu liefern. Die Entwicklung derartiger Verfahren hat heute einen Stand erreicht, der bereits für eine Vielzahl von Anwendungen Angaben in hinreichender Genauigkeit ermöglicht /18,19/. Für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten unter ausschließlicher Verwendung von Resultaten quantenchemischer Ab-initio-Rechnungen werden zumeist Informationen über größere Ausschnitte der Potentialhyperfläche benötigt, die in unterschiedlicher Weise die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten beeinflussen. Deshalb ist ein solches Vorgehen nur für ausgewählte Modellreaktionen möglich. Radikalreaktionen sind für diesen Zweck geeignet, da sich die beteiligten Spezies oft nur aus wenigen Atomen zusammensetzen. Auf diesem Wege können auch die in der Theorie der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten vorgenommenen semiempirischen Näherungen überprüft werden.

Insgesamt läßt sich die Situation folgendermaßen charakterisieren: Einerseits besteht im Zusammenhang mit der Aufklärung von Mechanismen komplexer Stoffwandlungen ein elementares Interesse an zuverlässigen Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten von unimolekularen Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch. Andererseits stellt deren Berechnung eine herausfordernde Aufgabenstellung für die Quantenchemie und die Theorie der Kinetik von Gasphasenreaktionen dar. Außerdem bilden derartige Berechnungen zusammen mit einer raschen Entwicklung sensibler experimenteller Verfahren zur Untersuchung schnell ablaufender Elementarreaktionen eine Möglichkeit der Überlappung und gegenseitigen Stimulierung theoretischer und experimenteller Untersuchungen.

Am Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR wurden im Bereich Plasma- und Laserchemie Untersuchungen am Plasmastrahl /20/ und am chemischen Stoßwellenrohr /5/ zur Methan/Acetylen-Wandlung bei Temperaturen oberhalb 1500 K durchgeführt. Ein Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen /6/, in dem die Bildung des Acetylens als Folge von Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen erklärt wird. Um die Berechtigung dieser Annahmen zu überprüfen, wurden mit einfachen Methoden Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt bzw. der Literatur entnommen /21/. Es ergab sich je-

doch die Frage, inwieweit die auf dieser Grundlage erzielte Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Werten für die optimale Verweilzeit des Acetylens auch bei Verwendung zuverlässiger Berechnungsverfahren für die Geschwindigkeitskonstanten verifiziert werden kann. Daraus resultierte die Aufgabenstellung für diese Arbeit:

1. Auswahl und Bereitstellung geeigneter Berechnungsverfahren von Geschwindigkeitskonstanten thermischer unimolekularer Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch
2. Test der in diesen Verfahren verwendeten Annahmen am Beispiel einer ausgewählten Modellreaktion mit Hilfe nichtempirischer Berechnungen
3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen für vorgegebene experimentelle Bedingungen, die im Zusammenhang mit der Hochtemperaturpyrolyse des Methans von Bedeutung sind

Im Kapitel 2 dieser Arbeit wird ein Überblick über neuere Entwicklungen zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten thermischer unimolekularer Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch im Rahmen statistischer Theorien gegeben. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Darstellung von Methoden zur Bestimmung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auf der Grundlage der verallgemeinerten Theorie des Übergangszustandes (z.B. /22/ und /13-16/) gelegt. Außerdem wird in diesem Kapitel gezeigt, in welcher Weise auf nichtempirischem Wege Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden können. Eine zentrale Rolle nehmen dabei Verfahren zur Bestimmung von Reaktionswegen auf der Potentialhyperfläche und die Berechnung von Schwingungsfrequenzen entlang eines solchen Weges ein. Neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet werden im Überblick dargestellt.

Diese Verfahren werden im Kapitel 3 auf eine Beispielreaktion, die Wasserstoffatom-Abspaltung vom Methylradikal, angewendet. Für verschiedene Versionen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle /15/ werden Geschwindigkeitskonstanten berechnet; die üblicherweise in diesem Modell frei wählbaren Parameter werden auf der Grundlage von Ab-initio-Rechnungen ermittelt.

Die Geschwindigkeitskonstanten für eine Reihe von unimoleku-

laren Reaktionen bzw. Rekombinationsreaktionen werden im Kapitel 4 sowohl für den Hochdruck- als auch den Niederdruckgrenzfall abgeschätzt. Den zugehörigen Fall-off-Kurven kann man Geschwindigkeitskonstanten für realistische Versuchsbedingungen entnehmen. Der Vergleich von experimentellen und berechneten Werten der optimalen Verweilzeiten des Acetylens aus Methan im Stoßwellenrohr dient dazu, Schlußfolgerungen bezüglich einer möglichen Erweiterung des vorgeschlagenen Mechanismus zu ziehen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Geschwindigkeiten von Elementarprozessen in der Gasphase

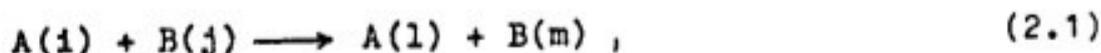
2.1.1. Einführung

Zu Beginn sollen die allgemeinen Grundlagen der Berechnung von Geschwindigkeiten für Prozesse in der Gasphase skizziert werden. Unter Normalbedingungen kann man davon ausgehen, daß die Dauer eines Stoßes zweier Moleküle ($10^{-12} - 10^{-13}$ s) viel kleiner als ihre mittlere freie Flugzeit (10^{-10} s) ist /23/. Daraus ergeben sich für die Berechnung von Geschwindigkeiten zwei voneinander unabhängige Teilaufgaben /23/.

Zum einen betrachten wir das System zweier stoßender Moleküle A und B. In einem Zeitintervall, dessen Länge zwischen der Dauer eines Stoßes und der mittleren freien Flugzeit liegt, ist dieses System von den anderen Molekülen isoliert; deren Einfluß spiegelt sich lediglich in den Anfangszuständen der Moleküle A und B wider. Der erste Teil der Aufgabe, den wir vorerst als dynamischen Teil bezeichnen wollen, besteht darin, die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den mikroskopischen Zuständen des stoßenden Systems mit Hilfe der Mechanik zu berechnen.

Um aus den Übergangswahrscheinlichkeiten makroskopische Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, müssen die Verteilungsfunktionen der Freiheitsgrade der Moleküle A und B bekannt sein. Deren Berechnung ist Inhalt des zweiten Teils der Aufgabe, den wir als statistischen Teil bezeichnen wollen. Wir können dabei davon ausgehen, daß Stöße der Moleküle, bei denen keine chemische Reaktion abläuft, die Einstellung einer Gleichgewichtsverteilung befördern. Chemische Umwandlungen dagegen stören durch Verbrauch von Energie (endotherme Prozesse) oder Abgabe von Energie (exotherme Prozesse) die Einstellung eines Gleichgewichts.

Wir wenden uns jetzt der quantitativen Formulierung der beiden Teilaufgaben zu. Die Mehrzahl aller Prozesse ist nicht-reaktiv - es erfolgt lediglich ein Energieaustausch zwischen den Molekülen A und B:



i und j charakterisieren dabei den Anfangszustand, l und m den Endzustand von A und B . Diese Zustände sind jeweils durch Schwingungs-, Rotations- und Elektronenquantenzahlen sowie die Translationsgeschwindigkeiten bestimmt. Eine charakteristische Größe für den Prozeß (2.1) ist der differentielle Wirkungsquerschnitt $\kappa_{ij,lm}(u, \vartheta, \varphi)$. Für eine vorgegebene Relativgeschwindigkeit u der Reaktantmoleküle A und B und eine Streuung dieser Moleküle in eine Richtung relativ zu u , die durch die Winkel ϑ und φ ¹ charakterisiert werden kann, ergibt sich für die Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit gestreut werden:

$$\kappa_{ij,lm}(u, \vartheta, \varphi) u [A(i)] [B(j)]. \quad (2.2)$$

Durch Integration über alle Raumrichtungen erhält man die Zahl der Moleküle $A(l)$, die pro Zeiteinheit entstehen:

$$d[A(l)]/dt = \sigma_{ij,lm}(u) u [A(i)] [B(j)]. \quad (2.3)$$

$\sigma_{ij,lm}$ ist der totale Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{ij,lm}(u) = \int \kappa_{ij,lm}(u, \vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (2.4)$$

Bei Prozessen im Volumen läßt sich die Relativgeschwindigkeit \vec{u} der Moleküle A und B in ihren Anfangszuständen nicht fixieren, es muß zusätzlich über die jeweiligen Verteilungsfunktionen der Translationsgeschwindigkeiten $f_A(\vec{u}_A)$ und $f_B(\vec{u}_B)$ integriert werden, und man erhält anstelle von Gleichung 2.3:

$$d[A(l)]/dt = [A(i)] [B(j)] \times \int \sigma_{ij,lm} u f_A(\vec{u}_A) f_B(\vec{u}_B) d^3\vec{u}_A d^3\vec{u}_B \quad (2.5)$$

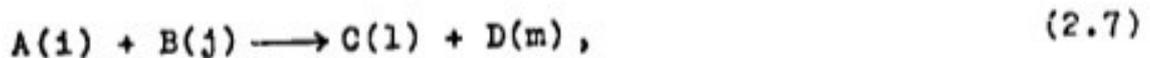
Hängen die Verteilungsfunktionen nicht von den Konzentrationen ab, bezeichnen wir das Integral in der Gleichung 2.5 als mikroskopische oder spezifische Geschwindigkeitskonstante

¹ Wir arbeiten in einem Koordinatensystem, dessen Ursprung mit dem Massenmittelpunkt der Moleküle A und B zusammenfällt.

$k(ij,lm)$, d.h.:

$$d[A(1)]/dt = k(ij,lm) [A(1)] [B(j)]. \quad (2.6)$$

Einen Gleichung 2.6 analogen Ausdruck können wir für einen reaktiven Prozeß, die chemische Elementarreaktion



ableiten. Für den Fall, daß die Anfangszustände i und j nicht fixiert sind, sondern bestimmten Verteilungen X^A und X^B genügen, erhält man für die Bildung von Molekülen der Sorte C ... pro Zeiteinheit:

$$d[C]/dt = [A] [B] \sum_{ij,lm} X_i^A X_j^B k(ij,lm). \quad (2.8)$$

Für Verteilungsfunktionen X^A und X^B , die nicht von den Konzentrationen abhängen, gilt:

$$d[C]/dt = k [A] [B], \quad (2.9)$$

wobei man den Faktor k

$$k = \sum_{ij,lm} X_i^A X_j^B \int \bar{\sigma}_{ij,lm}(u) u f_A(\vec{u}_A) f_B(\vec{u}_B) d^3\vec{u}_A d^3\vec{u}_B \quad (2.10)$$

als makroskopische Geschwindigkeitskonstante bezeichnet. Ein Vergleich mit den Gleichungen 2.5 und 2.6 zeigt, daß die makroskopische Geschwindigkeitskonstante k das Ergebnis der Mittelung der mikroskopischen Geschwindigkeitskonstante $k(ij,lm)$ über die Verteilungsfunktionen der Reaktanzustände X^A und X^B ist. Die Lösung der von uns als dynamisch bezeichneten Teilaufgabe verlangt somit die Berechnung des totalen Wirkungsquerschnitts $\bar{\sigma}_{ij,lm}$.

Die statistische Aufgabe besteht in der Bestimmung der Verteilungsfunktionen X^A , X^B , f_A , f_B . Sofern in dieser Arbeit makroskopische Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarreaktionen berechnet werden, nehmen wir an, daß ein thermisches Gleichgewicht vorliegt, d.h., daß die Verteilungsfunktionen im Rahmen der MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik /24/ be-

rechnet werden können. Das bedeutet, daß die chemische Reaktion in einem Wärmebad der nicht-reagierenden Moleküle abläuft. Auf die Berechnung von Verteilungsfunktionen für Energieaustauschprozesse der Form (2.1) werden wir im Abschnitt 2.2. eingehen.

2.1.2. Adiabatische Näherungen bei der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten

Wir werden in diesem Abschnitt Näherungen vornehmen, die die Lösung der dynamischen Teilaufgabe, die Berechnung des totalen Wirkungsquerschnitts $\sigma_{ij,lm}$, vereinfachen. Das reagierende System (Gleichung 2.7) bestehe aus N Atomkernen und \tilde{n} Elektronen, deren charakteristische Eigenschaften durch Masse, Ladung und Spin der Teilchen gegeben sind. Die Lage der Kerne und Elektronen im $6N$ - bzw. $6\tilde{n}$ -dimensionalen Phasenraum ist durch die verallgemeinerten Koordinaten \vec{R} bzw. \vec{r} sowie die verallgemeinerten Impulse \vec{P} bzw. \vec{p} gegeben. Die Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnitts $\sigma_{ij,lm}$ erfordert die Lösung der quantenmechanischen Bewegungsgleichung des Systems, der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i \hbar \partial \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) / \partial t = \hat{H}(\vec{R}, \vec{r}, \vec{P}, \vec{p}) \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) . \quad (2.11)$$

\hat{H} ist dabei der HAMILTON-Operator, der Operator der Gesamtenergie, Ψ die Wellenfunktion des Systems und \hbar der Quotient aus dem PLANCKschen Wirkungsquantum h und 2π . Wenn man die spinabhängigen Wechselwirkungen nicht berücksichtigt¹, erhält man den nichtrelativistischen HAMILTON-Operator als Summe der Operatoren der kinetischen Energie der Kerne $\hat{T}^K(\vec{P})$ und der Elektronen $\hat{T}^e(\vec{p})$, sowie der der elektrostatischen Wechselwirkungen der Kerne $\hat{V}^{KK}(\vec{R})$, der Elektronen $\hat{V}^{ee}(\vec{r})$ und der Kerne und Elektronen untereinander $\hat{V}^{Ke}(\vec{R}, \vec{r})$:

$$\hat{H} = \hat{T}^K + \hat{T}^e + \hat{V}^{KK} + \hat{V}^{ee} + \hat{V}^{Ke} . \quad (2.12)$$

¹ Der Spin taucht dann lediglich als Index auf und wird vorerst nicht mit angegeben.

Die Tatsache, daß die Masse der Atomkerne sehr viel größer als die der Elektronen ist ($m_K/m_e > 10^3$) und letztere sich deshalb sehr viel schneller bewegen, legt die Vermutung nahe, daß Kern- und Elektronenbewegung unter bestimmten Bedingungen voneinander separiert werden können. Einer Darstellung in /25/ folgend, schreiben wir den HAMILTON-Operator (2.12) als Summe des Operators der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}^K und eines HAMILTON-Operators der Elektronen \hat{H}^e auf:

$$\hat{H} = \hat{T}^K + \hat{H}^e, \quad (2.13)$$

wobei

$$\hat{H}^e = \hat{T}^e + \hat{V}^{KK} + \hat{V}^{ee} + \hat{V}^{Ke} \quad (2.14)$$

gilt. Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{R}, \vec{F}, t)$ wird bezüglich einer Basis von Elektronenwellenfunktionen $\psi_i^e(\vec{R}, \vec{F})$ entwickelt:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{F}, t) = \sum_1 \psi_1^K(\vec{R}, t) \psi_1^e(\vec{R}, \vec{F}) \quad (2.15)$$

Die Elektronenwellenfunktionen ψ_i^e werden so gewählt, daß sie stationäre Eigenfunktionen des Elektronen-HAMILTON-Operators \hat{H}^e mit den Eigenwerten U_1 sind

$$\hat{H}^e \psi_i^e = U_1 \psi_i^e \quad (2.16)$$

und nur parametrisch von den Kernkoordinaten \vec{R} abhängen. Wir setzen Gleichung 2.15 in die SCHRÖDINGER-Gleichung 2.11 ein, multiplizieren von links mit ψ_n^e und integrieren über alle Elektronenkoordinaten \vec{F} . Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.16 erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$i \hbar \partial \psi_n^K / \partial t = (\hat{T}^K + U_n) \psi_n^K + \sum_1 \langle \psi_n^e | \hat{T}^K | \psi_1^e \rangle \psi_1^K \quad (2.17)$$

Der Unterschied in den Massen der Elektronen und Kerne führt in vielen Fällen dazu, daß die Wirkung des Operators \hat{T}^K auf die Elektronenwellenfunktion ψ_1^e klein ist und vernachlässigt werden kann - diese Näherung wird als BORN-OPPENHEIMER-Näherung bezeichnet. Sie führt auf eine Gleichung für die Bewegung der

Kerne im Potential U_n der Elektronen

$$i \hbar \partial \psi_n^K / \partial t = (\hat{T}^K + U_n) \psi_n^K \quad (2.18)$$

Im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung besteht die Aufgabe darin, in einem ersten Schritt die Eigenwerte U_n der Gleichung 2.16 zu bestimmen. Als Ergebnis erhält man für jeden Elektronenzustand n die potentielle Energie U_n als Funktion der Kernkonfigurationen \vec{R} in Form von $3N$ -dimensionalen Flächen im Raum, die als Potentialhyperflächen bezeichnet werden. In einem zweiten Schritt wird die Bewegungsgleichung 2.18 der Kerne unter Verwendung dieser Potentialhyperflächen gelöst. Wir beschränken uns im folgenden immer auf den energetisch niedrigsten Elektronenzustand (Grundzustand) und nehmen an, daß uns für diesen die Potentialhyperfläche bekannt sei (Auf Verfahren zur Berechnung von Potentialhyperflächen werden wir im Abschnitt 2.5.2. eingehen.).

Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung ist eine spezielle Form der adiabatischen Näherung - die der Separation von Kern- und Elektronenbewegung. Dabei soll unter adiabatischer Näherung ein allgemeines Vorgehen verstanden werden, das bei der Beschreibung der Dynamik eines beliebigen Systems die Separation bezüglich bestimmter Freiheitsgrade infolge unterschiedlicher Geschwindigkeiten ermöglicht /23/.

Wir werden die adiabatische Näherung im weiteren auch nutzen, um die einzelnen Anteile der kinetischen Energie der Kerne zu separieren, und zwar in die Translationsenergie E_{trans} , die Rotationsenergie $E_{\text{rot}}(J, \tau)$ mit den Quantenzahlen J und τ und die innere Energie der Kerne $E_{\text{vr}}(\sigma_1)$ ($i = 1, \dots, 3N-6$ bzw. $3N-5$ für lineare Moleküle) mit den Quantenzahlen σ_1 . Die innere Energie E_{vr} erhält man als Summe der Schwingungsenergie E_{vib} , wobei die Nullpunktschwingungsenergie E_{2P} nicht betrachtet wird, und der Energie der inneren Rotationen E_{rotint} .

Die Berechnung des Wirkungsquerschnittes $\sigma_{ij,lm}$ bedeutet, wenn wir die Vereinfachungen berücksichtigen, die wir in diesem Abschnitt vorgenommen haben: Verfolgen der Bewegung der Kerne des reagierenden Systems für alle möglichen Anfangszu-

stände i und j (wobei die Elektronenquantenzahl n fixiert ist) auf der Potentialhyperfläche durch Lösen der Gleichung 2.18. Diese Aufgabe kann im allgemeinen nur näherungsweise und auch dann nur für Systeme mit einer kleinen Zahl von Kernen gelöst werden.

2,1,3. Die Theorie des Übergangszustandes

Im Abschnitt 2.1.1. hatten wir vorausgesetzt, daß alle Verteilungsfunktionen des reagierenden Systems durch Gleichgewichtsverteilungsfunktionen gegeben sind. Für derartige Elementarreaktionen wurde eine alternative Möglichkeit der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten vorgeschlagen, die als EYRINGSche Theorie oder Theorie des Übergangszustandes bekannt ist /12,23/ und in der durch drastische Vereinfachungen die oben genannten Schwierigkeiten dynamischer Rechnungen umgangen werden. Man betrachtet die chemische Umwandlung der Moleküle A und B in die Produkte C und D als Strom von Punkten im $6N$ -dimensionalen Phasenraum Γ der verallgemeinerten Koordinaten \vec{R} und Impulse \vec{P} . Eine Fläche \bar{T}^* in diesem Phasenraum, die die Potentialhyperfläche schneidet, wird so lokalisiert, daß sie Reaktanten und Produkte voneinander trennt. Die Konfiguration der Kerne auf der Trennfläche wird als aktivierter Komplex oder Übergangszustand $(AB)^{\ddagger}$ bezeichnet. Als Trennfläche \bar{T}^* wird häufig die Fläche gewählt, die die Potentialhyperfläche an einem Sattelpunkt schneidet. Alle Phasenraumpunkte, von denen man zusätzlich annimmt, daß sie sich senkrecht zur Fläche \bar{T}^* bewegen, kreuzen diese am Ort maximaler potentieller Energie U_{\max} . Man geht davon aus, daß sich Reaktanten und aktivierter Komplex miteinander im Gleichgewicht befinden und kann unter dieser Voraussetzung die Verteilung der aktivierten Komplexe auf der Trennfläche \bar{T}^* berechnen. Durch Multiplikation mit der Frequenz, mit der die Phasenraumpunkte die Fläche \bar{T}^* in Richtung der Produkte kreuzen, und anschließende Integration über die Trennfläche erhält man einen Ausdruck für die makroskopische Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ als Funktion der Temperatur T (vgl. dazu /26/):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{(Q_{\text{trans}}^{(3)} Q_{\text{rot}}^{(3)} Q_{\text{vr}}^{(3N-7)})^\ddagger}{(Q_{\text{trans}}^{(3)} Q_{\text{rot}}^{(3)} Q_{\text{vr}}^{(3N_A-6)})^A (Q_{\text{trans}}^{(3)} Q_{\text{rot}}^{(3)} Q_{\text{vr}}^{(3N_B-6)})^B} \times \exp(-E_0/k_B T) \quad (2.19)$$

Q_{trans} bezeichnet dabei den Beitrag der Translations-, Q_{rot} den Beitrag der Rotations- und Q_{vr} den Beitrag der inneren Energie zur Zustandssumme Q . Die oberen Indizes der Zustandssummen geben die Anzahl der beteiligten Freiheitsgrade an, die Symbole \ddagger , A und B kennzeichnen den aktivierten Komplex bzw. die Reaktanten A und B. T ist die Temperatur und k_B die BOLTZMANN-Konstante. Die Schwellenenergie E_0 der Reaktion kann durch die folgende Beziehung

$$E_0 = U^\ddagger - (U^A + U^B) + E_{ZP}^\ddagger - (E_{ZP}^A + E_{ZP}^B) \quad (2.20)$$

als Differenz der Werte der potentiellen Energie U und der Nullpunktschwingungsenergie E_{ZP} der Reaktanten A und B und des Übergangszustandes \ddagger bestimmt werden. (Wir haben vorerst die Beiträge der Rotationsenergie vernachlässigt.) Da diese Geschwindigkeitskonstante lediglich eine Funktion der Temperatur ist, wird sie auch als thermische Geschwindigkeitskonstante bezeichnet. Ihre Berechnung beruht auf statistischen Annahmen bezüglich der Verteilung von Phasenraumpunkten auf der Trennfläche T^\ddagger - deshalb spricht man von der Theorie des Übergangszustandes als einer statistischen Theorie zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten im Gegensatz zu den dynamischen Theorien der Bestimmung von Wirkungsquerschnitten. Auf die Möglichkeiten, die Theorie des Übergangszustandes aus dynamischen Überlegungen abzuleiten, und die dazu benötigten Annahmen wird im Abschnitt 2.3.2. eingegangen.

Die in diesem Abschnitt dargelegten Grundlagen für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarreaktionen wurden am Beispiel bimolekularer Reaktionen mit den Reaktanten A und B erläutert. Die zuletzt vorgestellten statistischen Methoden können jedoch in analoger Weise auch zur Berechnung der Geschwindigkeit von Reaktionen ver-

wendet werden, in denen nur ein Reaktant A auftritt, aus dem die Produkte C und D gebildet werden (unimolekulare Reaktionen). Darauf wird im nächsten Abschnitt im Detail eingegangen.

2.2. Statistische Theorie unimolekularer Reaktionen

2.2.1. Thermisch aktivierte unimolekulare Reaktionen

Als unimolekular bezeichnet man solche chemischen Reaktionen, bei denen nur ein Molekül A chemische Veränderungen erfährt, z.B. Dissoziationen und Isomerisierungen. Solche Reaktionen sind aus zwei Teilschritten zusammengesetzt - der Übertragung von Energie auf das Molekül A und der eigentlichen Strukturänderung des energiereichen Moleküls A^* . Der erste Schritt der Reaktion, die Aktivierung, kann unterschiedlich ablaufen. Wir beschränken uns auf thermisch aktivierte Reaktionen, d.h. die Energieübertragung erfolgt durch Stöße mit Molekülen, wobei wir annehmen, daß es sich dabei um Moleküle einer inerten Komponente M handeln soll. Der zweite Schritt wird zu einem wesentlichen Teil durch die Eigenschaften des reagierenden Moleküls bestimmt. Ein Modell zur Beschreibung derartiger thermisch aktivierter Reaktionen schlug LINDEMANN /27/ bereits im Jahre 1922 vor:



Die Rekombination der Produkte soll vernachlässigbar klein sein. Die Gleichungen 2.21 und 2.22 beschreiben, daß durch Stöße mit Molekülen M der inerten Komponente die Moleküle A Energie gewinnen (Aktivierung) bzw. verlieren (Desaktivierung) können. Wendet man das Stationaritätsprinzip für A^* an, d.h. $d[A^*]/dt = 0$, ergibt sich als Geschwindigkeitskonstante

k der unimolekularen Reaktion:

$$k = -(1/[A])d[A]/dt = k_1 k_3 [M]/(k_3 + k_2[M]) \quad (2.24)$$

Die unimolekulare Reaktion ist also Folge eines komplizierten Zusammenspiels intermolekularer Energieübertragungsprozesse und der intramolekularen chemischen Umwandlung, wobei der Einfluß der einzelnen Teilschritte auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch die charakteristischen Zeiten der konkurrierenden Prozesse bestimmt ist, die in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen um Größenordnungen verschieden sein können /28/. Auf dieser Grundlage kann man sich zwei Grenzfälle vorstellen, die als Hoch- und Niederdruckgrenzfall bezeichnet werden. Im Niederdruckgrenzfall ist die Zeit, die für die Aktivierung und Desaktivierung der Moleküle (diese wird beeinflußt durch die Dauer eines Stoßes, die Zeit zwischen zwei Stößen, Relaxationszeiten für Translation, Rotation und Schwingungen sowie die Lebensdauer energiereicher Moleküle bezüglich der Stoßdesaktivierung) benötigt wird, lang verglichen mit der intramolekularen Umwandlung der energiereichen Moleküle in die Produkte. Bezogen auf das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bedeutet das: $k_3 \gg k_2[M]$. Unter dieser Bedingung erhält man aus (2.24) die Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 :

$$k_0 = k_1 [M] \quad (2.25)$$

Im Niederdruckbereich ist die unimolekulare Reaktion ein Prozeß zweiter Ordnung, dessen Geschwindigkeit durch die der Aktivierungsprozesse sowie die Konzentration der Moleküle M gegeben ist.

Für den zweiten Grenzfall, den Hochdruckbereich, sind die Prozesse der intramolekularen Umwandlung, (z.B. Schwingungsdauern, Zeiten für den Energiefluß zwischen den Oszillatoren und Lebensdauern angeregter Moleküle bezüglich der Bildung der Produkte) zeitbestimmend. Für die Geschwindigkeitskonstanten gilt dann: $k_3 \ll k_2 [M]$, und man erhält unter dieser Voraussetzung die Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{∞} :

$$k_{\infty} = (k_1/k_2) k_3 \quad . \quad (2.26)$$

Für diesen Grenzfall ist die unimolekulare Reaktion ein Prozeß erster Ordnung. Der Bereich, in dem der Übergang zwischen den beiden Grenzfällen erfolgt, d.h. in dem sich die charakteristischen Zeiten der einzelnen Teilschritte nicht wesentlich voneinander unterscheiden, wird als Fall-off-Bereich bezeichnet. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k werden auf Grund der Komplexität des Geschehens häufig bestimmt, indem man nach geeigneten Interpolationsvorschriften zwischen Hoch- und Niederdruckbereich sucht und dabei die Geschwindigkeitskonstanten für die Grenzfälle verwendet.

Die Mehrzahl der heute durchgeführten Berechnungen von Geschwindigkeitskonstanten thermisch aktivierter unimolekularer Reaktionen basiert auf der separaten Behandlung der beiden Grenzfälle. Die für die Bestimmung der Hoch- und Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verwendeten Näherungen sowie die unterschiedlichen Interpolationsvorschriften im Fall-off-Bereich sind in einer Reihe von Lehrbüchern und Monographien ausführlich beschrieben worden /10,11,13,28,29/. Als eine der leistungsfähigsten Theorien hat sich dabei in den letzten beiden Jahrzehnten die von RICE, RAMSPERGER, KASSEL und MARCUS /11/, die RRKM-Theorie, bewährt. In den Abschnitten 2.2.2. - 2.2.4. werden wir auf die Berechnung von Hochdruck- und Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie auf die Konstruktion von Fall-off-Kurven eingehen, die Auswahl der verwendeten Näherungen aber immer im Bezug auf die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen treffen. Für die Darstellungen kann deshalb kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden.

2.2.2. Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

2.2.2.1. Modelle der Energieübertragung

Im Niederdruckbereich bestimmen die Prozesse der Aktivierung und Desaktivierung (2.21) und (2.22) die Geschwindigkeit der

unimolekularen Reaktion. Wir betrachten also nichtreaktive Energieaustauschprozesse der Form (2.1), wobei $B = M$ gilt. Außerdem berücksichtigen wir, daß alle Moleküle $A(1)$, die sich in einem instabilen Zustand befinden, d.h. deren innere Energie E_{vr} größer als die Schwellenenergie E_0 der intramolekularen Umwandlung (2.23) ist (vgl. Abb. 2.1), in die Produkte zerfallen.

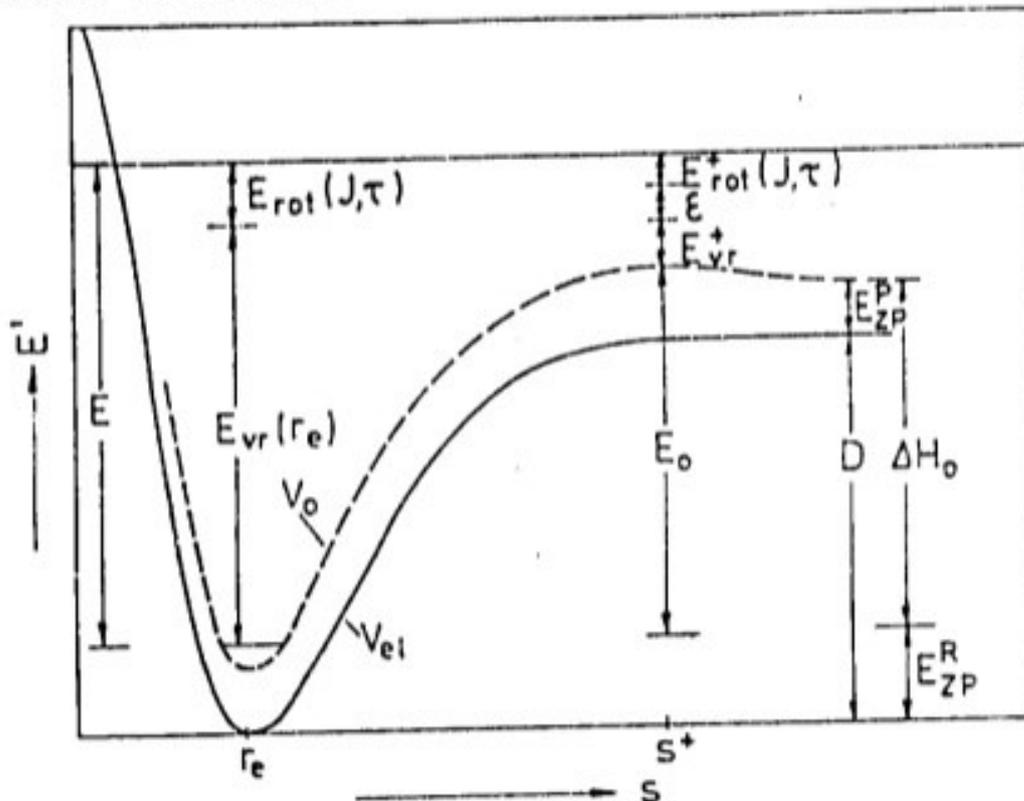


Abbildung 2.1: Energetische Verhältnisse bei der intramolekularen Umwandlung für unimolekulare Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch: s - Reaktionskoordinate; E - Anregungsenergie des Reaktanten; E_{vr} - innere Energie; E_{rot} - Energie der äußeren Rotation in Abhängigkeit von den Rotationsquantenzahlen J und τ ; V_{el} - potentielle Energie entlang der Reaktionskoordinate relativ zu der des Reaktanten; E_{ZP}^R - Nullpunktschwingungsenergie des Reaktanten; E_{ZP}^P - Nullpunktschwingungsenergie der Produkte; V_0 - Summe aus V_{el} und E_{rot} entlang der Reaktionskoordinate; r_e - Gleichgewichtsabstand der zu brechenden Bindung im Reaktanten; $\tilde{\epsilon}$ - Translationsenergie; D - Dissoziationsenergie; ΔH_0 - Reaktionsenthalpie; s^+ - Bezeichnung der kritischen Konfiguration; E_0 - Schwellenenergie.

Im Niederdruckbereich erfolgt diese Umwandlung schnell im Vergleich zur Energieübertragung. Alle älteren Theorien unimolekularer Reaktionen /11/ gehen von einer Annahme aus, die als Modell starker Stöße bezeichnet wird und besagt, daß die innere Energie E_{vr} eines Moleküls A nach jedem Stoß mit einem Molekül M größer als die Schwellenenergie E_0 ist (s. Abb. 2.2a).

Da die inerte Komponente M ein Wärmebad für die Moleküle A darstellt, kann man im Rahmen dieses Modells der Energieübertragung annehmen, daß der Besetzungsgrad der instabilen Zustände von A dem einer Gleichgewichtsbesetzung entspricht, und die Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0^{SC} in folgender Form angeben (wir vernachlässigen vorerst die Beiträge der Rotationsenergie E_{rot}) /30/:

$$k_0^{SC} = [M] Z_{LJ} \int_{E_0}^{\infty} f(E_{vr}) dE_{vr} \quad (2.27)$$

Die LENNARD-JONES-Stoßfrequenz Z_{LJ} ist eine Näherung für den über alle Zustände von M und alle stabilen Zustände ($E_{vr} < E_0$) von A gemittelten Wirkungsquerschnitt $\bar{\sigma}_{ij,lm}$ (vgl. Gl. 2.5, 2.8). Um die Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu erhalten, wird anschließend über die Gleichgewichtsverteilung der instabilen Zustände $f(E_{vr})$ integriert und dieser Beitrag entsprechend Gleichung 2.25 mit der Konzentration der Badmoleküle M multipliziert. Für Reaktionen einer Sorte von Molekülen A mit unterschiedlichen Badmolekülen M bedeutet die Annahme des Modells starker Stöße, daß sich die Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_0 nicht stärker als die entsprechenden Stoßzahlen Z_{LJ} voneinander unterscheiden dürfen. Dieses Ergebnis konnte durch experimentelle Untersuchungen nicht bestätigt werden /13,28/. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, von detaillierteren Annahmen über die Art der Energieübertragung auszugehen. Solche Modelle der schrittweisen Aktivierung und Desaktivierung, wie sie in der Abbildung 2.2b dargestellt sind, gehen von der Annahme schwacher Stöße aus. Für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten im Rahmen dieser Modelle wird die Kenntnis der Energie-Übertragungswahrscheinlichkeiten $P(i,l)$ für alle energetischen Zustände der Reaktanten A in Abhängigkeit vom Badmolekül M bezüglich der Aktivierung und Desaktivierung vorausgesetzt; man erhält Besetzungen der Zustände von A, die deutlich von Gleichgewichtsbesetzungen abweichen. TROE /30/ gelang es, die damit verbundenen Korrekturen der Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für das Modell starker Stöße k_0^{SC} unter bestimmten Voraussetzungen in der Form eines Parameters der Effektiv-

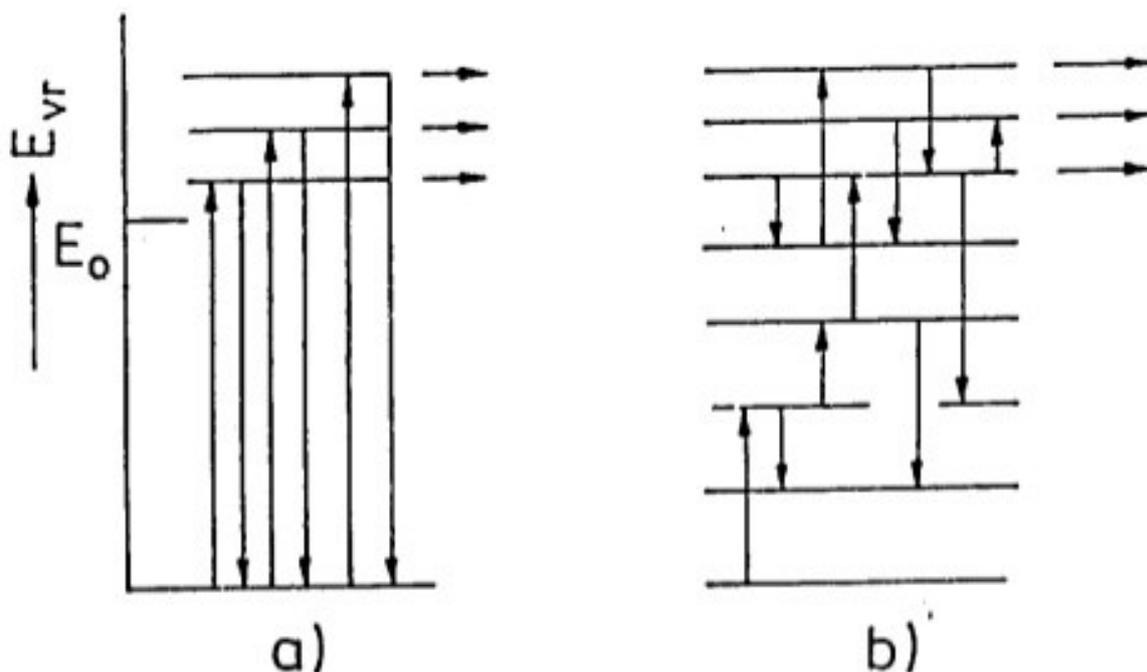


Abbildung 2.2: Modelle der Energieübertragung:
 a) Modell starker Stöße
 b) Modell schwacher Stöße

tät eines Stoßes β_c zusammenzufassen, und man erhält für das Modell schwacher Stöße:

$$k_o^{wc} = \beta_c k_o^{sc} \quad (2.28)$$

Der Faktor β_c kann, wenn sich seine Berechnung als zu aufwendig erweist, auch als Parameter verwendet werden, der auf der Grundlage experimenteller Resultate bestimmt wird /13/.

2.2.2.2. Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Rahmen des Modells starker Stöße

Bei der Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für das Modell starker Stöße beziehen wir uns auf die Ableitungen von TROE /30/. Man erhält eine Geschwindigkeitskonstante k_o^{sc} in faktorisierten Form, wodurch eine separate Diskussion der einzelnen, die Geschwindigkeitskonstante bestimmenden Beiträge möglich wird. Dazu werden die inneren Freiheitsgrade (Schwingungen und innere Rotationen) der Energie E_{vr} durch ein System harmonischer Oszillatoren appro-

ximiert, dessen Gleichgewichtsverteilungsfunktion als

$$f(E_{vr}) = \left\{ \mathcal{S}_{vib,h}(E_{vr}) / Q_{vr} \right\} \exp \left(- E_{vr} / k_B T \right) \quad (2.29)$$

gegeben ist. Wir betrachten Energien E_{vr} in der Nähe der Schwellenenergie E_0 , vernachlässigen die Abhängigkeit der harmonischen Zustandsdichte $\mathcal{S}_{vib,h}$ von der Energie und erhalten durch Einsetzen von Gleichung 2.29 in die Gleichung 2.27 und Ausführen der Integration die Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k_0^{sc} \approx [M] z_{LJ} \left\{ \mathcal{S}_{vib,h}(E_0) k_B T / Q_{vr} \right\} \exp \left(- E_0 / k_B T \right) . \quad (2.30)$$

Die Korrekturen, die notwendig sind, um aus der Zustandsdichte $\mathcal{S}_{vib,h}$ die reale Dichte der inneren Zustände zu berechnen, werden in Form der Faktoren F_{anh} und F_{rotint} vorgenommen. F_{anh} beschreibt den Einfluß der Anharmonizitäten

$$F_{anh} \approx \mathcal{S}_{vib}(E_0) / \mathcal{S}_{vib,h}(E_0) , \quad (2.31)$$

wobei es sich bei \mathcal{S}_{vib} um die anharmonische Zustandsdichte handelt; F_{rotint} beschreibt den Einfluß der inneren Rotationen. Die Abhängigkeit der Zustandsdichte $\mathcal{S}_{vib,h}$ von der Energie bei der Integration in (2.27) erhält man als einen Faktor F_E mit

$$F_E \approx \int_{E_0}^{\infty} \frac{dE \mathcal{S}_{vib,h}(E)}{k_B T \mathcal{S}_{vib,h}(E_0)} \exp \left\{ - (E - E_0) / k_B T \right\} . \quad (2.32)$$

Infolge des Einflusses der Rotationsenergie $E_{rot}(J, \tau)$, der bisher nicht betrachtet wurde, werden die Schwellenenergie E_0 und die harmonische Zustandsdichte $\mathcal{S}_{vib,h}$ Funktionen des Drehimpulses J - die entsprechende Änderung der Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird durch einen Faktor F_{rot} beschrieben. Da die Separation der Geschwindigkeitskonstante in die unterschiedlichen Anteile nicht korrekt ist, wird deren Zusammenhang in Form eines Faktors F_{corr} berücksichtigt, und man

erhält die Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0^{BC} :

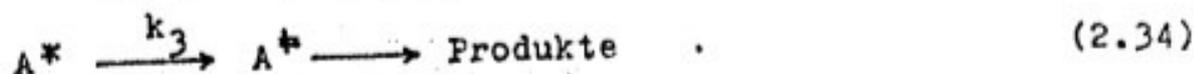
$$k_0^{BC} = [M] Z_{LJ} \left\{ \sum \text{vib},h(E_0) k_B T / Q_{vr} \right\} \\ \times \exp \left(- E_0 / k_B T \right) F_{anh} F_E F_{rot} F_{rotint} F_{corr} . \quad (2.33)$$

Die Formeln für die Bestimmung der einzelnen Anteile von k_0^{BC} sind der Arbeit von TROE /30/ zu entnehmen.

2.3. Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

2.3.1. Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch

Ausgangspunkt für die Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist die Gleichung 2.26. Da im Hochdruckgrenzfall die intramolekulare Umwandlung der Reaktanten in die Produkte geschwindigkeitsbestimmend ist, ist die Annahme gerechtfertigt, daß die Zustände des angeregten Reaktanten A^* wie im Gleichgewicht besetzt sind, unabhängig davon, welches Modell der Energieübertragung der Beschreibung zugrunde gelegt wurde. Daraus ergeben sich zwei Schlußfolgerungen: Zum einen sind die Geschwindigkeitskonstanten für den Aktivierungs- und Desaktivierungsschritt k_1 und k_2 in Gleichung 2.26 einander gleich (vgl. auch /11/), zum anderen berechtigt die Annahme der Gleichgewichtsbesetzung der Moleküle A^* zur Anwendung statistischer Theorien für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten. Erstmals wurden in der RRKM-Theorie Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes berechnet /11/. Dazu stellt man sich die Reaktion 2.23 so vor, daß die Geschwindigkeit des Zerfalls des Reaktanten A^* in die Produkte durch die der Bildung eines Übergangszustandes bestimmt wird:



In dieser Arbeit wollen wir uns mit der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten solcher unimolekularer Reaktionen beschäftigen, bei denen eine Bindung gebrochen wird. Charakteristisches Merkmal dieser Klasse von Reaktionen ist, daß bezüglich der Umkehrreaktion, der Rekombination der Produkte, keine Barriere der potentiellen Energie existiert. Für diesen Potentialtyp, in /31/ als Typ II bezeichnet, kann das übliche Verfahren, den aktivierten Komplex am Sattelpunkt der Potentialhyperfläche zu lokalisieren (Potentiale vom Typ I /31/), nicht angewendet werden. Um auch für den Potentialtyp II Kriterien für die Auswahl aktivierter Komplexe (in diesem Zusammenhang auch kritische Konfigurationen genannt) zu finden, wird zusätzlich zur Änderung der potentiellen Energie auch die der Rotations- und Schwingungsenergie betrachtet. Die Lage der kritischen Konfigurationen am Maximum aller drei Energiebeiträge, die stark in Abhängigkeit von der Anregungsenergie des Reaktanten variiert, ist zu relativ großen Bindungsabständen verschoben; deshalb werden diese Übergangszustände auch als "lose" bezeichnet (im Gegensatz zu den als "fest" bezeichneten für Reaktionen mit Potentialen vom Typ I).

Für unimolekulare Reaktionen mit "losem" Übergangszustand wurde in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren entwickelt /14-16/, um Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und spezifische Geschwindigkeitskonstanten der intramolekularen Umwandlung zu berechnen, die alle auf Verallgemeinerungen der Theorie des Übergangszustandes beruhen. Bevor wir uns der detaillierteren Beschreibung dieser, auch von uns benutzten Verfahren zuwenden, wollen wir deshalb auf die Grundzüge der verallgemeinerten Theorie des Übergangszustandes eingehen.

2.3.2. Verallgemeinerte Theorie des Übergangszustandes

Neben der ursprünglichen, phänomenologischen und auf statistischen Annahmen beruhenden Ableitung der Theorie des Über-

gangszustandes (vgl. Abschnitt 2.1.3.) gelang es, im Rahmen der klassischen Mechanik auch dynamische Begründungen für diese Theorie zu finden /32/. Es konnte gezeigt werden, daß die Theorie des Übergangszustandes für die Geschwindigkeitskonstante dann einen exakten Wert liefert, wenn alle Trajektorien durch die Fläche \bar{T} diese nur einmal kreuzen /22/. Für alle anderen Fälle wird eine zu große Geschwindigkeitskonstante berechnet, d.h. die Theorie des Übergangszustandes liefert obere Grenzen für die Geschwindigkeitskonstanten /33/. Daraus ergab sich der naheliegende Versuch, die Lage der Trennfläche, die in der herkömmlichen Theorie mit der des Sattelpunktes der Potentialhyperfläche übereinstimmt, so zu variieren, daß die berechnete Geschwindigkeitskonstante minimiert wird /32/. Solche Theorien werden als Variationstheorien des Übergangszustandes bezeichnet. Neben der ursprünglichen Ableitung von Ausdrücken für thermische Geschwindigkeitskonstanten (kanonisches Ensemble) wurden ebenfalls mikrokanonische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ berechnet /34/.

Etwas anders geartete Versuche, die Theorie des Übergangszustandes mit dynamischen Vorstellungen in Übereinstimmung zu bringen, stellen adiabatische Theorien von Reaktionen dar (z.B. /35/). Man geht davon aus, daß die Bewegung des Systems von den Reaktanten zu den Produkten entlang einer von den anderen Koordinaten separierten Reaktionskoordinate s (vgl. Abb. 2.1) verfolgt werden kann und nimmt an, daß sich im Verlaufe dieser Bewegung die gebundenen Freiheitsgrade des Systems adiabatisch ändern, ihr Quantenzustand also erhalten bleibt. Variationstheorien und adiabatische Theorien werden als verallgemeinerte Theorie des Übergangszustandes bezeichnet.

GARRETT und TRUHLAR /22/ vergleichen am Beispiel einer bimolekularen Reaktion $AB + C \rightarrow A + BC$ die Geschwindigkeitskonstanten, die man für die verschiedenen Versionen der verallgemeinerten Theorie des Übergangszustandes auf der Grundlage der klassischen Mechanik erhält. Wir folgen diesem Vergleich mit dem Ziel, eine einheitliche theoretische Grund-

lage für die Verfahren /14-16/ zu finden, die speziell für unimolekulare Reaktionen entwickelt wurden.

Die exakte klassische mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante $k_C(E)$ für eine vorgegebene Energie E ist /33/:

$$k_C(E) = \frac{\langle \Phi(\vec{R}, \vec{P}) \rangle_E}{\langle \sigma[\bar{T}(\vec{R})] \rangle_E} \quad (2.35)$$

$\Phi(\vec{R}, \vec{P})$ kennzeichnet den reaktiven Fluß durch die Trennfläche \bar{T} mit dem differentiellen Flächenelement $\sigma[\bar{T}(\vec{R})]$ und das Symbol $\langle \rangle$ bedeutet Mittelung über den Phasenraum. Gleichung 2.35 ist identisch mit der folgenden Gleichung, die sich physikalisch besser interpretieren läßt:

$$k_C(E) = N_C(E)/h \mathcal{S}_C(E) \quad (2.36)$$

$N_C(E)$ wird als kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit bezeichnet und entspricht der Zahl der vorwärts, d.h. in Richtung der Produkte, reagierenden Zustände auf der Trennfläche und ist damit proportional dem gemittelten reaktiven Fluß $\langle \Phi(\vec{R}, \vec{P}) \rangle_E$. \mathcal{S}_C ist gleich der Dichte der Zustände der Reaktanten. Durch thermische Mittelung über alle Energien E erhält man aus $k_C(E)$ eine kanonische Geschwindigkeitskonstante $k_C(T)$.

In der konventionellen Theorie des Übergangszustandes wird die Zahl der vorwärts reagierenden Zustände $N_C(E)$ durch die Zahl der die Fläche in Richtung der Produkte kreuzenden Zustände ersetzt und angenommen, daß letztere als die Hälfte aller Zustände auf der Trennfläche berechnet werden kann (Annahme eines Quasi-Gleichgewichts).

Im Rahmen der adiabatischen Theorien wird die Bewegung des reagierenden Systems entlang einer Reaktionskoordinate s betrachtet. $V_{el}(s)$ sei die Änderung der potentiellen Energie U entlang der Reaktionskoordinate s , wobei für die Kernkonfiguration der Reaktanten gilt: $V_{el} = 0$ (vgl. Abb. 2.1). Unter der Annahme konstanter Quantenzahlen \mathcal{O}_1 für die gebun-

denen Zustände während der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate erhalten wir adiabatische Reaktionskanäle mit den Eigenwerten der rovibronischen Energie ¹

$$V_a(\nu_1, s) = V_{el}(s) + E_a(\nu_1, s), \quad (2.37)$$

wobei die Energie E_a die Summe aus innerer Energie $E_{vr}(\nu_1, s)$ und der Nullpunktschwingungsenergie $E_{zp}(s)$ als Funktion der Quantenzahlen ν_1 und der Reaktionskoordinate s bezeichnet. Als mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante k_C^a ergibt sich:

$$k_C^a(E) = N_C^a(E) / h \mathcal{G}_C(E) \quad (2.38)$$

Die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit N_C^a

$$N_C^a(E) = \int_0^{N_C^a} dN_C^a \theta [E - V_{a, \max}(\nu_1)] \quad (2.39)$$

wird als Integral über die Zahl der möglichen Reaktanzustände N_C^a für die Energie E berechnet. θ ist das Symbol für die HEAVISIDE-Funktion

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{cases} .$$

Das Maximum des Eigenwertes eines bestimmten Reaktionskanals $V_{a, \max}(\nu_1)$ ist durch die Beziehung

$$V_{a, \max}(\nu_1) = \max_s V_a(\nu_1, s) \quad (2.40)$$

definiert. Das bedeutet, daß die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit durch die Zahl der energetisch erreichbaren Reaktionskanäle bestimmt ist. Wenn die Maxima aller Reaktionskanäle mit dem "festen" Übergangszustand zusammenfallen, ist die Geschwindigkeitskonstante $k_C^a(E)$ identisch mit der im Rahmen der herkömmlichen Theorie des Übergangszustandes berechneten, d.h. die Quasi-Gleichgewichtshypothese kann auf der

¹ Wir nehmen vorerst an, daß $J = 0$ ist.

Grundlage adiabatischer Theorien verifiziert werden. Strenggenommen handelt es sich bei den adiabatischen Theorien um keine Version der Theorie des Übergangszustandes, da die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit ohne Definition einer Trennfläche im Phasenraum bestimmt wird. Statt dessen hängt die Lage der kritischen Konfigurationen vom jeweils betrachteten Zustand des Reaktanten ab. Werden außerdem noch Annahmen über die möglichen Produktzustände getroffen, erhält man eine Berechnungsvorschrift, die als Modell adiabatischer Reaktionskanäle bezeichnet wird /14/ und zur Bestimmung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen im Hochdruckgrenzfall entwickelt wurde. Dieses Modell wird im Abschnitt 2.3.4. ausführlicher vorgestellt. Die entsprechende Version für ein kanonisches Ensemble führt zu einer Methode für die Berechnung thermischer Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, in der die kritische Konfiguration am Ort maximaler Freier Energie lokalisiert wird /16/ (vgl. Abschnitt 2.3.6).

In den Variationstheorien wird im Rahmen der kanonischen oder mikrokanonischen Gesamtheit die Trennfläche \bar{T} derart variiert, daß die Geschwindigkeitskonstante minimal wird. Dabei beschränkt man sich zumeist auf Variationen in einer Richtung des Phasenraumes, der der Reaktionskoordinate s . Für ein mikrokanonisches Ensemble erhält man eine Geschwindigkeitskonstante $k_C^{\mu VT}(E)$:

$$k_C^{\mu VT}(E) = N_C^{\mu VT}(E) / h \zeta_C(E) \quad (2.41)$$

mit der entsprechenden kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit $N_C^{\mu VT}$:

$$N_C^{\mu VT}(E) = \min_s N_C^{\mu VT}(E, s) \quad (2.42)$$

d.h. die Trennfläche liegt am Ort der minimalen Zahl der gebundenen Zustände. Im Rahmen der hier vorgestellten klassischen Ableitungen liefern die mikrokanonische Variationstheorie

und die adiabatische Theorie trotz ihres unterschiedlichen Vorgehens bei der Charakterisierung der kritischen Konfigurationen identische Geschwindigkeitskonstanten. Das beruht darauf, daß die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit in der adiabatischen Theorie unabhängig von der Lage der Maxima der Reaktionskanäle ist, mit Ausnahme des Kanals, dessen Maximum $V_{a,max}$ gleich der Anregungsenergie E ist. Genau an diesem Ort befindet sich aber auch die Trennfläche im Rahmen der klassischen mikrokanonischen Variationstheorie.

Ebenfalls am Ort minimaler Zustandsdichte entlang der Reaktionskoordinate liegen die kritischen Konfigurationen in dem von BUNKER und PATTENGILL entwickelten Verfahren /15/ für unimolekulare Reaktionen, das im Abschnitt 2.3.5. näher erläutert werden wird. Die Resultate können sich jedoch von denen der mikrokanonischen Variationstheorie unterscheiden, da in dem Modell /15/ die Gesamtzustandsdichte minimiert wird. Diese enthält zusätzlich zu den gebundenen Zuständen auf der Trennfläche auch die Zustände der Translationsbewegung in Richtung der Reaktionskoordinate.

2.3.3. Näherungen für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit einem "festen" Übergangszustand (vgl. Gl. 2.19) erfordert lediglich die Kenntnis der potentiellen Energie, der Struktur und der Schwingungsfrequenzen an den stationären Punkten der Potentialhyperfläche, die den Reaktanten und den Übergangszustand repräsentieren. Wie wir dem Abschnitt 2.3.2. entnehmen konnten, setzen statistische Methoden zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit einem "losen" Übergangszustand dagegen voraus, daß sowohl die Reaktionskoordinate s als auch die Änderung der potentiellen Energie und der Schwingungsfrequenzen in Abhängigkeit von dieser Koordinate bekannt sind.

Damit bleibt zwar der Vorteil statistischer Theorien, ohne detaillierte Berechnung des Wirkungsquerschnitts $\sigma_{ij,lm}$ Aussagen über die Geschwindigkeit einer Reaktion zu treffen, erhalten, jedoch werden Informationen über einen größeren Ausschnitt der Potentialhyperfläche benötigt, die man, ohne empirische Parameter zu verwenden, nur durch Lösen der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung 2.16 für alle interessierenden Kernkonfigurationen erhalten kann. Trotz stürmischer Entwicklung bei der Bereitstellung derartiger Lösungsverfahren in den letzten Jahren wird dieser Weg auch in Zukunft nur für Systeme mit einer begrenzten Kern- und Elektronenzahl gangbar sein. Dennoch kann eine solche Behandlung dann sinnvoll sein, wenn am Beispiel einer ausgewählten Reaktion Erfahrungen gesammelt werden, um diese anschließend bei der Bestimmung von Parametern empirischer Näherungen für ähnliche Prozesse zu nutzen. Wir werden im Kapitel 3 diesen Weg für eine Beispielreaktion verfolgen; auf die Grundlage quantenchemischer Näherungen bei der Berechnung von Potentialhyperflächen, die Bestimmung von Reaktionswegen und -koordinaten sowie die Ermittlung von Schwingungsfrequenzen in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate wird im Abschnitt 2.5. eingegangen. Im allgemeinen ist man jedoch darauf angewiesen, empirische Näherungen anzuwenden, mit Hilfe derer die Vielzahl von Unbekannten durch möglichst wenige einheitliche Parameter ersetzt und letztere an experimentellen Angaben über Geschwindigkeitskonstanten gefittet werden können. Wir beschränken uns auf Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch. Bei diesen Reaktionen erfolgt ein allmählicher Übergang von den Reaktanteigenschaften in die der Produkte /14/. Die Aufweitung einer Bindung hat zur Folge, daß aus mehreren Deformationsschwingungen des Reaktanten behinderte und schließlich freie Rotationen der Produkte entstehen. Wir werden in dieser Arbeit die folgenden, auch in der Literatur benutzten Näherungen verwenden /14,15,36-39/:

- Die Aufweitung der zu brechenden Bindung als wesentliche geometrische Änderung wird als Reaktionskoordinate bezeich-

net. (Wir werden in diesem Falle anstelle von s das Symbol r' verwenden.) Die gleichzeitige Änderung der restlichen Bindungslängen und Bindungswinkel bleibt unberücksichtigt. Diese grobe Näherung wird mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen plausibel; denn man weiß, daß sich die Punktgruppe des reagierenden Systems im Anschluß an eine kleine Auslenkung des Reaktanten aus der Gleichgewichtslage in Richtung einer Normalschwingung bis zur Bildung der Produkte nicht ändert, sofern kein Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche durchlaufen wird /40/.

- Als analytischen Ausdruck für die Änderung der potentiellen Energie entlang der Reaktionskoordinate verwendet man eine MORSE-Funktion /14/, die sich bei der Approximation der Potentialkurve von H_2 -Molekülen anhand von spektroskopischen Messungen als geeignete mathematische Form erwiesen hat (/26/, S. 59):

$$V_{el}(r') = D \left\{ 1 - \exp \left[-\beta (r' - r_e) \right] \right\}^2 . \quad (2.43)$$

Die Dissoziationsenergie D ist mit der Reaktionsenthalpie ΔH_0 und den Nullpunktschwingungsenergien von Reaktant und Produkten E_{ZP}^R und E_{ZP}^P durch folgende Beziehung verknüpft (vgl. Abb. 2.1):

$$D = \Delta H_0 + E_{ZP}^R - E_{ZP}^P , \quad (2.44)$$

β ist ein empirischer Parameter. Durch Entwicklung der MORSE-Funktion in eine TAYLOR-Reihe in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes r_e erhält man jedoch einen Zusammenhang mit der Kraftkonstante der zu brechenden Bindung $F_{r',r'}$:

$$\beta = \sqrt{F_{r',r'}/(2D)} . \quad (2.45)$$

- Der Übergang der Deformationsschwingungen ω_b in freie Rotationen der Fragmente wird durch die empirische Beziehung

$$\omega_b(r') = \omega_b(r_e) \exp \left[-\alpha(r' - r_e) \right] \quad (2.46)$$

beschrieben. Für die Änderung der Frequenz ω einer im Reaktanten und in einem der Produktmoleküle existenten Normalmode, die sich adiabatisch entlang der Reaktionskoordinate verhält, lautet die entsprechende Beziehung:

$$\omega(r') = \omega(\infty) + \left[\omega(r_e) - \omega(\infty) \right] \exp \left[-\alpha(r' - r_e) \right] \quad (2.47)$$

Eine Berechtigung für die Annahme einer exponentiellen Abnahme der Frequenzen mit wachsender Reaktionskoordinate leitet man aus der Definition der PAULINGschen Bindungsordnung η (/26/, S. 81)

$$\bar{r}_e - \bar{r}_e^{(1)} = (-0,26 \text{ \AA}) \ln \eta \quad (2.48)$$

im Zusammenhang mit der Regel von BADGER (/26/, S. 72)

$$\bar{F}_{rr} \approx \bar{F}_{rr}^{(1)} \eta \quad (2.49)$$

ab. $\bar{r}_e^{(1)}$ und $\bar{F}_{rr}^{(1)}$ bezeichnen dabei Gleichgewichtsabstand und Kraftkonstante einer Streckschwingung für eine Einfachbindung, \bar{r}_e und \bar{F}_{rr} die entsprechenden Größen für die Bindung der Ordnung η . Da es sich in der Gleichung 2.46 um Deformationsschwingungen handelt, nimmt man zusätzlich an, daß ein der Regel von BADGER ähnlicher Zusammenhang auch für die Kraftkonstanten $\bar{F}_{\psi\psi}^{(1)}$ und $\bar{F}_{\psi\psi}$ mit den Ordnungen η_1 und η_2 der beteiligten Bindungen gilt:

$$\bar{F}_{\psi\psi} = \bar{F}_{\psi\psi}^{(1)} \eta_1 \eta_2 \quad (2.50)$$

Der Parameter α in den Gleichungen 2.46 und 2.47 ist frei wählbar, im allgemeinen wird er an experimentellen Geschwindigkeitskonstanten gefittet /14/.

2.3.4. Das Modell adiabatischer Reaktionskanäle

Das statistische Modell adiabatischer Reaktionskanäle wurde von QUACK und TROE /14/ auf der Grundlage von Ausdrücken für die Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen, die im Rahmen der Resonanzstreutheorie /41/ abgeleitet wurden, entwickelt. Die Resonanzstreuzustände $|i\rangle$ des aktivierten Moleküls A^* seien gebundene rovibronische Zustände $|s_1\rangle$ in Richtung der Reaktionskoordinate und $|a_1\rangle$ in Richtung der restlichen Freiheitsgrade. Nach der Dissoziation der Moleküle A^* erhält man die Produkte in den Zuständen $|l\rangle$, bei denen es sich sowohl um gebundene Zustände $|a_1\rangle$ als auch um kontinuierliche Zustände $|\epsilon_1\rangle$ für die Translationsbewegung der Reaktionskoordinate handeln kann. Als spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(i,l,E,J)$ für die Dissoziation des Reaktanten A^* in die Produkte in einem Energieintervall $(E, E+dE)$ erhält man:

$$k(i,l,E,J) = \chi_{i,l}(E,J)/h \rho_l(E,J) \quad (2.51)$$

wobei ρ_l die Dichte der Zustände $|l\rangle$ bezeichnet, die mit den Produktzuständen $|a_1\rangle$ gekoppelt sind und der Transmissionskoeffizient $\chi_{i,l}$, für den

$$0 \leq \chi_{i,l} \leq 1 \quad (2.52)$$

gelten soll, ein Maß für diese Kopplung ist. Durch Summation über alle möglichen Produktzustände $|a_1\rangle$ für eine vorgegebene Energie E und einen Drehimpuls J erhält man die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E,J)$:

$$k(E,J) = \sum_{a_1} k(i,l,E,J) = \sum_{a_1} \chi_{i,l}(E,J)/h \rho_l(E,J) \quad (2.53)$$

Die explizite Berechnung der Transmissionskoeffizienten $\chi_{i,l}$ ist eine der Bestimmung des totalen Wirkungsquerschnitts

$\bar{\sigma}_{1,1}$ äquivalente Aufgabe, die jedoch durch folgende statistische Annahmen vereinfacht wird:

- Alle Zustände $|i\rangle$ im Energieintervall $(E, E+dE)$ seien gleichermaßen gut mit den Produktzuständen $|l\rangle$ gekoppelt. Dann kann die Zustandsdichte ρ_1 durch die Dichte der Zustände des Reaktanten ρ ersetzt werden:

$$\rho_1(E, J) \approx \rho(E, J) \quad (2.54)$$

- Alle erreichbaren Produktzustände $|a_1\rangle$ haben das gleiche Gewicht. Man folgt der Bewegung des Systems entlang der Reaktionskoordinate auf adiabatischen Reaktionskanälen (vgl. Gl. 2.37) mit den Eigenwerten der rovibronischen Energie $V_a(s)$, die von den Reaktantenzuständen $|a_1\rangle$ kontinuierlich in die Produktzustände $|a_1\rangle$ übergehen. (Die Abhängigkeit von den Quantenzahlen O_1 und J wird jetzt nicht explizit angegeben.) Ein Produktzustand $|a_1\rangle$ ist dann erreichbar, wenn das Maximum des Eigenwertes des entsprechenden Reaktionskanals $V_{a, \max}$ nicht größer als die Energie E ist, d.h.:

$$\chi_{1,1} = 0 \quad E < V_{a, \max} \quad (2.55)$$

$$\chi_{1,1} = 1 \quad E \geq V_{a, \max} \quad (2.56)$$

Damit erhält man als spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E, J)$:

$$k(E, J) = \sum_{a_1} 1/h \rho(E, J) = W(E, J)/h \rho(E, J) \quad (2.57)$$

$W(E, J)$ bezeichnet somit die Zahl der erreichbaren Produktzustände oder anders ausgedrückt, die Zahl der "offenen" Reaktionskanäle und stellt damit ein Analogon zur kumulativen Reaktionswahrscheinlichkeit N_C^a (vgl. Gl. 2.39) dar. Durch thermische Mittelung der Beiträge aller Reaktionskanäle für alle Anregungsenergien E erhält man die Hochdruck-

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\infty}(T)$:

$$k_{\infty}(T) = (k_B T/h) (Q^{\ddagger}/Q) \exp(-E_0/k_B T) \quad (2.58)$$

mit

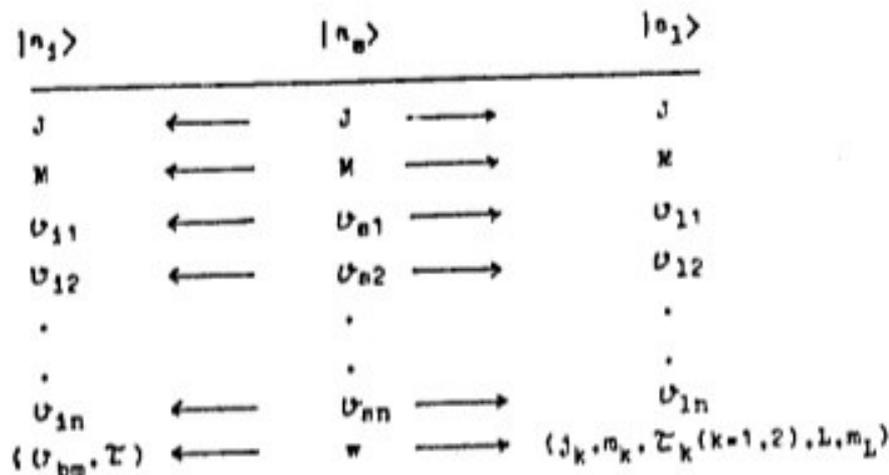
$$\begin{aligned} Q^{\ddagger} &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \int_0^{\infty} W(E, J) \exp[-(E - E_0)/k_B T] dE/k_B T \\ &= \sum_{a_1} \exp[-(V_{a, \max} - E_0)/k_B T] \quad . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Die Schwellenenergie E_0 ist durch Gleichung 2.20 definiert (vgl. auch Abb. 2.1). Die Zustandssumme Q^{\ddagger} ist eine verallgemeinerte Zustandssumme, denn für ihre Berechnung werden die Beiträge der Maxima der Eigenwerte aller Reaktionskanäle, die jeweils an einem anderen Punkt auf der Reaktionskoordinate liegen, summiert. Sie wird deshalb auch von der Zustandssumme Q^{\ddagger} eines "festen" Übergangszustandes unterschieden. Bei der Korrelation von Reaktant- und Produktzuständen wird in folgender Weise vorgegangen: Die Quantenzahlen der Normalschwingungen des Reaktanten ν_{in} (der Index n bezeichnet eine beliebige Mode), die eindeutig mit bestimmten Produktschwingungen korreliert sind, ändern sich nicht, d.h.:

$$\nu_{in} = \nu_{sn} = \nu_{ln} = \nu_n \quad .$$

ν_{sn} ist die Quantenzahl der n -ten Schwingung für die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate, ν_{ln} die der entsprechenden Produktschwingung. Für die Deformationsschwingungen des Reaktanten mit den Quantenzahlen ν_{bm} , aus denen Rotationsbewegungen der Produkte mit den Quantenzahlen j_k, m_k, ζ_k ($k=1,2$) bzw. L, m_L entstehen, gilt die adiabatische Änderung nicht für jede einzelne dieser Schwingungen, sondern man nimmt eine gemeinsame Quantenzahl w für alle diese Freiheitsgrade außerhalb von Reaktant und Produkt an. Die Rotationsquantenzahlen J und K bleiben eben-

falls erhalten. Die genannten Voraussetzungen führen zu folgendem Korrelationsschema:



Dabei gilt: $|\tau| \leq J$ $|\tau_k| \leq j_k$ $\vec{j}_1 + \vec{j}_2 + \vec{L} = \vec{J}$
 $k=1,2$
 $|M| \leq J$ $|m_k| \leq j_k$ $m_1 + m_2 + m_l = M$

Die Eigenwerte $E_a(s)$ können mit Hilfe dieses Korrelationsschemas auf der Grundlage der Näherungen 2.46 und 2.47 bestimmt werden; zusätzlich nimmt man an, daß auch die Rotationsenergie durch exponentielle Schaltfunktionen zwischen Reaktant und Produkt approximiert werden kann, und man erhält:

$$E_a(r') = E_a(r_e, a_1) \exp[-\alpha(r' - r_e)] + E_a(r'=\infty, a_1) \left\{ 1 - \exp[-\alpha(r' - r_e)] \right\} + E_{cent} \quad (2.60)$$

E_{cent} ist eine Approximation für die Änderung des Zentrifugalanteils der Rotationsenergie entlang der Reaktionskoordinate, die entsprechende Gleichung wird im Zusammenhang mit den Anwendungen im Kapitel 3 angegeben.

2.3.5. Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe des Prinzips der minimalen Zustandsdichte

Von BUNKER und PATTENGILL /15/ wurde vorgeschlagen, als kritische Konfiguration den Punkt s^+ auf der Reaktionskoordinate s auszuwählen, an dem die Zustandsdichte $\mathcal{G}^s(E)$ für eine bestimmte Anregungsenergie E minimal ist. D.h. für $s = s^+$ gilt:

$$\partial \mathcal{G}^s(E, s) / \partial s = 0 \quad . \quad (2.61)$$

Dieses Kriterium wurde auf der Grundlage von Erfahrungen abgeleitet, die bei Berechnungen von Trajektorien /42/ gesammelt wurden, und ist in dieser Form intuitiv. Im Zusammenhang mit den Erläuterungen der mikrokanonischen Variationstheorie im Abschnitt 2.3.2. hatten wir bereits darauf hingewiesen, daß $\mathcal{G}^s(E)$ die Gesamtzustandsdichte bezeichnet, die man an jedem Ort s der Reaktionskoordinate aus einem Anteil der Dichte der Translationszustände $\mathcal{G}_\varepsilon^s$ und einem Anteil \mathcal{G}_{vr}^s der Zustandsdichte der inneren Energie durch Integration über alle realisierbaren Translationsenergien ε in folgender Weise berechnen kann:

$$\mathcal{G}^s(E) = \int_0^E \mathcal{G}_{vr}^s(E - \varepsilon) \mathcal{G}_\varepsilon^s(\varepsilon) d\varepsilon \quad . \quad (2.62)$$

Dabei setzt sich die Energie $(E - \varepsilon)$ aus der potentiellen Energie $V_{el}(s)$, der Rotationsenergie $E_{rot}(s)$ und der inneren Energie $E_{vr}(s)$ zusammen (vgl. Abb. 2.1):

$$(E - \varepsilon) = V_{el}(s) + E_{vr}(s) + E_{rot}(s) \quad (2.63)$$

mit

$$E_{vr}(s) = E_{vib}(s) + E_{rotint}(s) \quad . \quad (2.64)$$

Um die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E, J)$

$$k(E, J) = W(E_{v_r}^+) / h \mathcal{G}(E, J) \quad (2.65)$$

zu bestimmen, berechnet man die Zahl der Zustände $W(E_{v_r}^+)$ für die innere Energie $E_{v_r}^+$ der kritischen Konfiguration und die Zustandsdichte des Reaktanten $\mathcal{G}(E, J)$. Als Ergebnis thermischer Mittelung über die Verteilungsfunktionen der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade erhält man die Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Um die Zustandsdichte als Funktion der Reaktionskoordinate zu berechnen, werden folgende Näherungen für die einzelnen Energieanteile verwendet: Die Rotationsenergie $E_{rot}(s)$ kann aus den jeweiligen Trägheitsmomenten bestimmt werden, da der Gesamtdrehimpuls J erhalten bleibt; die Änderung der potentiellen Energie $V_{el}(s)$ und der inneren Energie $E_{v_r}(s)$ erhält man mit Hilfe der Gleichungen 2.43, 2.46 und 2.47. Detailliertere Angaben über die Berechnung der Zustandsdichte werden im Zusammenhang mit den Anwendungen im Kapitel 4 gemacht (vgl. auch /36,37/).

2.3.6. Anwendung des Kriteriums maximaler Freier Energie zur Berechnung thermischer Geschwindigkeitskonstanten

Zur Berechnung von thermischen Geschwindigkeitskonstanten unter Anwendung des Kriteriums maximaler Freier Energie wurde von QUACK und TROE /16/ ein Verfahren entwickelt, bei dem man anstelle der verallgemeinerten Zustandssumme Q^+ (Gleichung 2.59) den Punkt auf der Reaktionskoordinate sucht, an dem die Zustandssumme $Q'(s)$

$$Q'(s) = \sum_{s_1=0}^{\infty} \exp[-V_a(s)/k_B T] \quad (2.66)$$

minimal wird, d.h.

$$Q^+(T) = \min_s [Q'(s)] \quad . \quad (2.67)$$

Man erhält für jede Temperatur T eine kritische Konfiguration, die auf Grund des Zusammenhangs der Zustandssumme mit der Freien Energie F

$$F = - \ln Q \quad (2.68)$$

am Ort maximaler Freier Energie liegt. Um die Berechnung aller Reaktionskanäle in (2.66) zu umgehen, geht man davon aus, daß die Zustandssumme in folgender Weise separiert werden kann:

$$Q'(s) = Q'_{el}(s) Q'_{rot}(s) Q'_{vr}(s) Q'_{zP}(s) \quad . \quad (2.69)$$

$Q'_{zP}(s)$ ist der Beitrag der Nullpunktschwingungsenergie zur Zustandssumme. Die Änderung der einzelnen Anteile der Zustandssumme mit der Reaktionskoordinate wird durch Schaltfunktionen zwischen den Zustandssummen des Reaktanten und denen der Produkte interpoliert. Dabei werden für die Abhängigkeit der einzelnen Komponenten der Energie von der Reaktionskoordinate die gleichen Näherungen wie im Modell adiabatischer Reaktionskanäle verwendet (Gl. 2.43, 2.46 und 2.47) und daraus Schlüsse auf die Änderung der entsprechenden Zustandssummen entlang dieser Koordinate gezogen, und man erhält:

$$Q'_{el}(s) = \exp \left[- V_{el}(s)/k_B T \right] \quad (2.70)$$

$$Q'_{rot}(s) = k_B T / \tilde{B}_s(s) \quad (2.71)$$

$$Q'_{vr}(s) = \left[\ln Q'_{vr}(r_e) - \ln Q'_{vr}(s=\infty) \right] \exp \left[- \rho(s - r_e) \right] \quad (2.72)$$

$$\ln Q'_{zP}(s) = -1/k_B T \left\{ \left[E_{zP}(r_e) - E_{zP}(s=\infty) \right] \times \exp \left[- \rho(s - r_e) \right] + E_{zP}(s=\infty) \right\} \quad (2.73)$$

\bar{B}_e ist der Mittelwert der beiden kleineren Rotationskonstanten. Die Zustandssumme der inneren Energie $Q'_{vr}(r_e)$ und die Nullpunktschwingungsenergie $E_{ZP}(r_e)$ enthalten alle Beiträge der inneren Freiheitsgrade des Reaktanten, mit Ausnahme der Schwingungsfrequenz der Normalmode in Richtung der Reaktionskoordinate. Der Parameter γ in den Gleichungen 2.72 und 2.73 unterscheidet sich von dem Parameter α , der im Modell adiabatischer Reaktionskanäle verwendet wird. Durch Vergleiche konnte jedoch ein näherungsweise Zusammenhang zwischen beiden Parametern gefunden werden: $\gamma \approx 0,75 \alpha$. Das beschriebene Verfahren gestattet es, sehr schnell Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abzuschätzen.

2.4. Berechnung von Fall-off-Kurven

Den Befund, daß sich die Geschwindigkeitskonstante thermisch aktivierter Reaktionen mit abnehmender Konzentration der Badmoleküle M verringert, bezeichnet man als Fall-off-Verhalten, die entsprechenden funktionalen Zusammenhänge als Fall-off-Kurven (/11/, S. 15).

Die Geschwindigkeitskonstante k der unimolekularen Reaktion (vgl. Gl. 2.24) kann in der Form:

$$k = \int_{E_0}^{\infty} \frac{k(E) f(E) Z [M]}{Z [M] + k(E)} dE \quad (2.74)$$

aufgeschrieben werden, wenn man annimmt, daß k_1 und k_2 Funktionen der Anregungsenergie E sind und die Zahl der Stöße Z proportional zu k_1 und k_2 ist. Verwendet man für die Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ die Gleichung 2.57 und für die Verteilungsfunktion $f(E)$ Gleichung 2.29 und betrachtet ein System harmonischer Oszillatoren, dessen Zustandsdichte, Zustandssumme und Zahl der offenen Reaktionskanäle in klassischer Näherung (/11/, S. 129) bestimmt werden, erhält man das KASSEL-Integral /43/:

$$\frac{k}{k_{\infty}} = \frac{1}{\Gamma(S)} \int_0^{\infty} \frac{x^{S-1} \exp(-x)}{1 + (k_0 \exp(B)/Z[M])(x/(x+B))^{S-1}} dx \quad (2.75)$$

Die Parameter B und S heißen KASSEL-Parameter; S entspricht der Zahl der harmonischen Oszillatoren und für B gilt:

$$B = E_0/k_B T \quad (2.76)$$

Durch Einführen einer reduzierten Druckskala k_0/k_{∞} erhält man doppelt reduzierte Fall-off-Kurven

$$k/k_{\infty} = \text{funct}(k_0/k_{\infty}) \quad (2.77)$$

Fall-off-Kurven, die mit Hilfe von Gleichung 2.75 berechnet wurden, reproduzieren experimentelle Ergebnisse nur unvollkommen /43/. Deshalb wurden von TROE /43/ "effektive" KASSEL-Parameter S_K und B_K abgeleitet und die entsprechenden KASSEL-Integrale tabelliert. Um diese Unbequemlichkeit bei der Berechnung zu vermeiden und außerdem die Flexibilität der mathematischen Ausdrücke zu erhöhen, wurden in jüngster Zeit von TROE /38,46/ unter Verwendung der "effektiven" KASSEL-Parameter analytische Ausdrücke für k/k_{∞} bestimmt. Ausgangspunkt der Ableitungen ist wiederum Gleichung 2.24., die sich als Funktion der Hoch- und Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in folgender Weise aufschreiben läßt:

$$k/k_{\infty} = (k_0/k_{\infty}) / (1 + k_0/k_{\infty}) = F^{LH}(k_0/k_{\infty}) \quad (2.78)$$

Da die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in unterschiedlicher Weise von der Energie E abhängen, tritt eine Verbreiterung der tatsächlichen Fall-off-Kurve gegenüber der in Gleichung 2.78 angegebenen ein, d.h. die Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird erst bei höheren Werten k_0/k_{∞} erreicht. Dieser Tatsache wird durch einen Faktor F^{bc} Rechnung getragen, für dessen Ermittlung als Funktion

der Parameter S_K und B_K man die Annahme starker Stöße für die Beschreibung der Energieübertragungsprozesse benutzt. Verwendet man das Modell schwacher Stöße, erhält man eine weitere Korrektur in Form eines Faktors F^{WC} , die in Abhängigkeit vom Parameter der Stoßeffectivität berechnet werden kann. Man erhält:

$$k/k_{\infty} = F^{LH}(k_0/k_{\infty}) F^{SC}(k_0/k_{\infty}, S_K, B_K) F^{WC}(k_0/k_{\infty}, \beta_c) \quad (2.79)$$

Wir haben in dieser Arbeit die Pall-off-Kurven im Kapitel 4 sowohl mit Hilfe der tabellierten KASSEL-Integrale /44/ als auch auf der Grundlage der analytischen Ausdrücke für die Faktoren in Gleichung 2.79 /38/ bestimmt.

2.5. Nichtempirische Berechnung der Eigenwerte von Reaktionskanälen im Modell adiabatischer Reaktionskanäle

2.5.1. Zielstellung

Unter den statistischen Methoden, die zur Berechnung von spezifischen und Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch entwickelt wurden, wird im Modell adiabatischer Reaktionskanäle die intramolekulare Umwandlung am detailliertesten beschrieben. Wir hatten jedoch bereits im Abschnitt 2.3.3. festgestellt, daß auch in diesem Modell empirische Annahmen für die Berechnung der Eigenwerte der Reaktionskanäle verwendet werden, die bislang noch nicht mit Hilfe nichtempirischer Berechnungen überprüft wurden. Deshalb haben wir uns die Aufgabe gestellt, am Beispiel einer einfachen Reaktion, dem CH-Bindungsbruch im Methylradikal, mit Hilfe von quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen Aussagen über die Richtigkeit dieser Annahmen zu treffen. Unser Anliegen bestand dabei zunächst einmal darin, ein Programm zu erstellen, das die Berechnung aller

molekularen Größen gestattet, die für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten der betrachteten Klasse von Reaktionen erforderlich sind. Aus diesem Grunde haben wir dieses Projekt in Angriff genommen, obwohl uns die für diese Aufgabenstellung am besten geeigneten quantenchemischen Berechnungsverfahren nicht zur Verfügung standen. In Analogie zu den Näherungen im Abschnitt 2.3.3. sind wir in folgender Weise vorgegangen:

- Bestimmung des Reaktionsweges
- Berechnung der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges
- Bestimmung der Frequenzen der Normalschwingungen senkrecht zum Reaktionsweg

In diesem Abschnitt sind die theoretischen Grundlagen zusammengefaßt, die für die Durchführung der einzelnen Rechnungen benötigt werden. Nach einem kurzen Überblick über die Näherungen, mit denen die von uns verwendeten Ab-initio-Verfahren arbeiten, im Abschnitt 2.5.2., werden im Abschnitt 2.5.3. Methoden zur Bestimmung von Reaktionswegen vorgestellt. Auf Grund der ausführlichen Diskussion dieser Thematik in der Literatur in den letzten Jahren beschränken wir uns nicht nur auf die Verfahren, die uns im Zusammenhang mit unimolekularen Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch interessieren, sondern erläutern den allgemeinen Stand auf diesem Gebiet. Anschließend wird im Abschnitt 2.5.4. auf die Bestimmung von Schwingungsfrequenzen an stationären Punkten eingegangen und ein Verfahren aus der Literatur vorgestellt, das die Berechnung von Schwingungsfrequenzen an beliebigen Punkten des Reaktionsweges gestattet.

2.5.2. Quantenchemische Berechnung von Potentialhyperflächen

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über Verfahren zur Berechnung von Potentialhyperflächen gegeben werden. Wir verfolgen damit die Absicht, die Näherungen zu erläu-

tern, auf denen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Berechnungsverfahren beruhen. Ausführliche Darstellungen zu diesem Problemkreis findet man in einer Vielzahl von Lehrbüchern und Monographien (z.B. /44-45/).

Die SCHRÖDINGER-Gleichung 2.16 der Elektronenbewegung für ein System von \tilde{n} Elektronen ($\tilde{n} > 1$) und eine vorgegebene Kernkonfiguration \vec{R} ist nur näherungsweise zu lösen. Da der Gesamtzustand eines quantenmechanischen Systems durch seine Wellenfunktion vollkommen bestimmt ist, versucht man, geeignete Vorschriften für deren Berechnung zu finden. Als einfache Möglichkeit für die Darstellung der Elektronenwellenfunktion ψ^e bietet sich ein Ansatz in Form eines Produktes von Eielektronenwellenfunktionen Φ_1 an (HARTREE-Ansatz):

$$\psi^e = \Phi_1 \dots \Phi_{\tilde{n}} \quad (2.80)$$

Die Funktionen Φ_1 hängen von den Koordinaten \vec{r}_1 und dem Spin σ_1 des 1-ten Elektrons ab und werden Spinorbitale genannt. Da der nichtrelativistische HAMILTON-Operator (2.14) nicht auf den Spin wirkt, sind beide Anteile in eine Ortsfunktion ψ_1 (Molekülorbital) und einen Spinanteil χ_1 separierbar:

$$\Phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) = \psi_1(\vec{r}_1) \chi_1(\sigma_1) \quad (2.81)$$

Man weiß, daß die exakte Wellenfunktion bestimmte Symmetrieeigenschaften aufweist /44/. So ist die Wellenfunktion eines Systems von Elektronen antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen, sie transformiert sich entsprechend der räumlichen Symmetrie des Systems, und die Operatoren für das Betragsquadrat des Spins \hat{S}^2 und seine z-Komponente \hat{S}_z kommutieren mit dem HAMILTON-Operator \hat{H}^e , d.h. ihre Eigenwerte bleiben erhalten. Da Näherungslösungen der Wellenfunktion diese Eigenschaft ^{en} nicht automatisch reprodu-

zieren, müssen sie gegebenenfalls als zusätzliche Restriktionen bei der Suche nach geeigneten Näherungen für die Wellenfunktion eingeführt werden. Um die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen (PAULI-Prinzip) für das Produkt von Eielektronenfunktionen zu garantieren, beschreibt man die Wellenfunktion Ψ^e anstelle von Gleichung 2.80 als SLATER-Determinante:

$$\Psi^e = \det | \Phi_1 \dots \Phi_{\tilde{n}} | \quad (2.82)$$

(HARTREE-FOCK-Ansatz). Da jede genäherte Wellenfunktion für den Erwartungswert des HAMILTON-Operators, die Energie, einen zu hohen Wert liefert, kann man sich, um optimale Spinorbitale im Rahmen des HARTREE-FOCK-Ansatzes zu erhalten, des Variationsprinzips bedienen. Man nimmt an, daß die Spinorbitale orthonormiert sind, und erhält Bestimmungsgleichungen für die Spinorbitale. Diese können so umgeformt werden, daß sie den Charakter einer Pseudo-Eigenwertgleichung haben, und werden als HARTREE-FOCK-Gleichungen bezeichnet:

$$\hat{F} \Phi_1 = \epsilon_1 \Phi_1 \quad (2.83)$$

Diese Gleichung hat unendlich viele Lösungen, von denen die zu den \tilde{n} tiefsten Eigenwerten ϵ_1 (Orbitalenergien) gehörenden Spinorbitale Φ_1 als besetzt bezeichnet werden und im Rahmen des Ansatzes 2.82 die Grundzustandswellenfunktion des Systems beschreiben. Der FOCK-Operator \hat{F}

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$$

besteht aus den Einteilchenoperatoren \hat{h} für die kinetische und potentielle Energie der Elektronen, dem Operator der COULOMB-Wechselwirkung \hat{J} und dem Operator der Austauschwechselwirkung \hat{K} , wobei \hat{J} und \hat{K} von allen Spinorbitalen Φ_1 abhängen. Es handelt sich somit bei der Gleichung 2.83 um ein System gekoppelter Integro-Differentialgleichungen, de-

ren Lösung iterativ erfolgt. Mit Hilfe einer nullten Näherung für die Spinorbitale $\varphi_1^{(0)}$ berechnet man eine effektive Wechselwirkung der Elektronen (\hat{J} und \hat{K} in \hat{P}) und erhält als Lösung für die \tilde{n} tiefsten Eigenwerte neue Spinorbitale $\varphi_1^{(1)}$. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis sich die berechnete effektive Wechselwirkung der Elektronen in zwei aufeinanderfolgenden Iterationen nicht mehr ändert, und wird als SCF (Self Consistent Field)-Verfahren bezeichnet.

Zur Erleichterung der Lösung werden die Ortsanteile φ_1 der Spinorbitale zumeist als Linearkombinationen von Atomorbitalen λ_v angegeben (LCAO-Ansatz):

$$\varphi_1 = \sum_{v=1} c_{1v} \lambda_v \quad , \quad (2.84)$$

wobei es sich bei den Koeffizienten c_{1v} um Entwicklungskoeffizienten handelt. Jeder endliche Satz von Basisfunktionen stellt eine weitere Näherung dar, wobei deren Güte von der Art der Basisfunktionen und ihrer Zahl (der Dimension des Basissatzes) abhängt.

Bei der Berechnung der Wellenfunktion aus den HARTREE-FOCK-Gleichungen fordert man, daß die Spinorbitale einem reinen Spinzustand zugeordnet werden können (also die z-Komponente des Spins eine Erhaltungsgröße ist). Das bedeutet, daß man jedes Spinorbital anstelle von Gleichung 2.81 als Produkt eines Ortsanteils und eines reinen Spinanteils

$$\varphi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) = \begin{cases} \varphi_1^\alpha(\vec{r}_1) \alpha(\sigma) \\ \varphi_1^\beta(\vec{r}_1) \beta(\sigma) \end{cases}$$

beschreiben kann, wobei es sich bei $\alpha(\sigma)$ und $\beta(\sigma)$ um die Funktionen für die beiden möglichen Werte des Spins $\sigma = \pm 1/2$ handelt. Beschränkt man sich auf diese Forderung, wird die entsprechende Näherung als UHF (Unrestricted HARTREE FOCK)-Verfahren bezeichnet. Man erhält getrennte HAR-

HARTREE-FOCK-Gleichungen der Spinorbitale für Elektronen mit α - und β -Spin. Das führt dazu, daß sich für Elektronen mit unterschiedlichem Spin auch deren Ortsfunktionen unterscheiden können. In den Verfahren, die als RHF (Restricted HARTREE FOCK)-Verfahren bezeichnet werden, wird zusätzlich gesichert, daß die Wellenfunktionen ψ^e Eigenfunktionen des Betragsquadrates des Gesamtspins sind und sich entsprechend der räumlichen Symmetrie des Systems transformieren. Die Ortsfunktionen für jeweils zwei Elektronen unterschiedlichen Spins unterscheiden sich in diesem Falle nicht. Aus diesem Grunde sind RHF-Verfahren im allgemeinen ungeeignet, die Dissoziation von Molekülen richtig zu beschreiben. Da jedes Elektronenpaar auch bei großen Kernabständen durch die gleiche Ortsfunktion charakterisiert ist, erhält man bei Bruch einer Bindung ionische Dissoziationsprodukte. Nur auf Grund der größeren Flexibilität der UHF-Wellenfunktion war es uns möglich, im Rahmen der HARTREE-FOCK-Näherung die elektronische Struktur der Produkte von Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch qualitativ richtig zu beschreiben. Zur Illustration betrachten wir das Beispiel eines zweiatomigen Moleküls mit einem Singulett-Grundzustand und abgeschlossener Elektronenschale (/45/, S. 120), in dem sich zwei Elektronen im Spinorbital Φ befinden sollen. Als grobe Näherung kann man sich vorstellen, daß der Ortsanteil dieses Orbitals aus den Anteilen zweier Atomorbitale λ_a und λ_b besteht, die jeweils an den Kernen a und b lokalisiert sind:

$$\psi^\alpha = c_a^\alpha \lambda_a + c_b^\alpha \lambda_b$$

$$\psi^\beta = c_a^\beta \lambda_a + c_b^\beta \lambda_b$$

In der unbeschränkten Wellenfunktion $\psi^{e(\text{UHF})}$:

$$\psi^{e(\text{UHF})} = 1/\sqrt{2} \det | \psi^\alpha \alpha \quad \psi^\beta \beta | \quad (2.85)$$

können sich die Ortsfunktionen ψ^α und ψ^β unterscheiden.

In der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration wird der Unterschied minimal sein, d.h. UHF- und RHF-Wellenfunktion sind nahezu identisch. Mit wachsendem Kernabstand erfolgt jedoch eine zunehmende Lokalisierung von je einem der Elektronen an einem der Zentren a und b, z.B.:

$$\begin{aligned} \psi^{\alpha} &\longrightarrow \lambda_a, \text{ d.h. } c_b^{\alpha} \longrightarrow 0 \\ \text{und} \\ \psi^{\beta} &\longrightarrow \lambda_b, \text{ d.h. } c_a^{\beta} \longrightarrow 0 \end{aligned}$$

Als Ergebnis der Dissoziation erhält man somit zwei neutrale Atome (s. Abb. 2.3a). Die größere Flexibilität der Wellen-

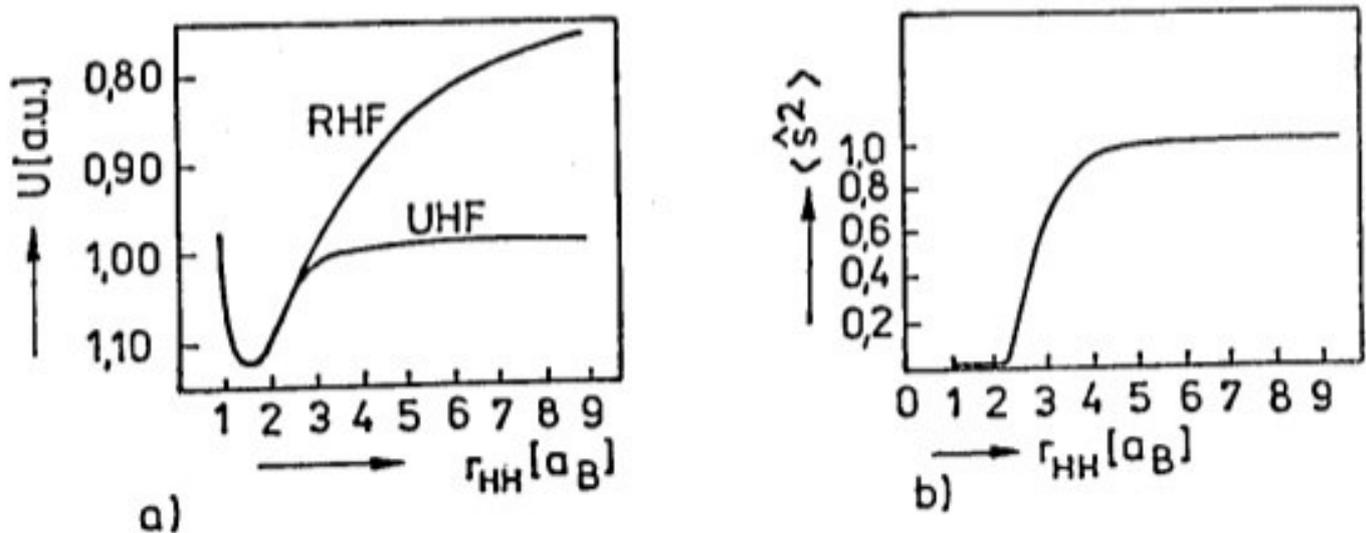


Abbildung 2.3: Lit. /47/ entnommen;

- a) Potentialkurve für H_2 in der RHF- und UHF-Näherung in Abhängigkeit vom Kernabstand r_{HH} (Brennensatz H[5c])
- b) Änderung des Betragsquadrates der Spine $\langle \hat{S}^2 \rangle$ in Abhängigkeit vom Kernabstand r_{HH} für H_2 in UHF-Rechnungen

funktion bedeutet aber, daß diese keine Eigenfunktion des Operators \hat{S}^2 ist, da infolge der unterschiedlichen Ortsanteile die Wellenfunktion in unserem Beispiel als Summe eines Singulett- und eines Triplett-Zustandes aufgeschrieben werden muß (vgl. Abb. 2.3b):

$$\det |\psi^\alpha_\alpha \psi^\beta_\beta| = 1/2 \left\{ \det |\psi^\alpha_\alpha \psi^\beta_\beta| - \det |\psi^\alpha_\beta \psi^\beta_\alpha| \right\} \\ + 1/2 \left\{ \det |\psi^\alpha_\alpha \psi^\beta_\beta| + \det |\psi^\alpha_\beta \psi^\beta_\alpha| \right\} \quad (2.86)$$

Da sich für sehr große Abstände die Energien beider Zustände nicht unterscheiden, erhält man eine korrekte Beschreibung der asymptotischen Energie (im Rahmen der HARTREE-FOCK-Näherung). Dies gilt jedoch nicht für endliche Kernabstände. Nur wenn ψ^α und ψ^β identisch sind, verschwindet der Triplet-Anteil. Im Rahmen der HARTREE-FOCK-Näherung wird durch den Ansatz der Wellenfunktion als antisymmetrisches Produkt von Einelektronenfunktionen die Korrelation der Bewegung von Elektronen gleichen Spins (FERMI-Korrelation) berücksichtigt. Die Korrelation der Bewegung von Elektronen infolge ihrer Ladungsverteilung (COULOMB-Korrelation) wird jedoch nicht oder nur unvollständig behandelt, da sich jedes Elektron im mittleren Feld aller anderen Elektronen bewegt. Die Differenz der Energie, die man als exakte Lösung der HARTREE-FOCK-Gleichungen erhält (HARTREE-FOCK-Limit), und dem Erwartungswert des nichtrelativistischen HAMILTON-Operators bezeichnet man allgemein als Korrelationsenergie. Ihr Absolutwert ist klein (nur 1% der Totalenergie); für Relativausagen bei chemischen Umwandlungen können diese Beiträge aber von großer Bedeutung sein. Die Verwendung von Wellenfunktionen, die mit Hilfe von UHF-Verfahren bestimmt werden, kann dazu führen, daß Anteile der Korrelationsenergie berücksichtigt werden. Dennoch ist der Verzicht auf ihre verbesserte Berechnung mit Hilfe von Methoden, die über den HARTREE-FOCK-Ansatz hinausgehen, eine der wesentlichen Fehlerquellen bei der Berechnung der potentiellen Energie in dieser Arbeit.

Zusätzlich zu den eigenen Rechnungen im Rahmen der HARTREE-FOCK-Näherung wird in dieser Arbeit auf Resultate verwiesen, die mit Hilfe von Verfahren bestimmt wurden, in denen weitere Anteile der Korrelationsenergie berücksichtigt werden.

An dieser Stelle sollen die zu ihrer Kennzeichnung verwendeten Abkürzungen erklärt und auf Arbeiten hingewiesen werden, in denen die Grundlagen der entsprechenden Verfahren dargestellt sind:

CEPA	<u>C</u> oupled- <u>E</u> lectron <u>P</u> air <u>A</u> pproximation	/48,49/
CI-SD	<u>C</u> onfiguration <u>I</u> nteraction - <u>S</u> ingle and <u>D</u> ouble Excitations	/19/
PNO-CI	<u>P</u> air- <u>N</u> atural <u>O</u> rbital - <u>C</u> onfiguration <u>I</u> nteraction	/48-50/
POL-CI	<u>P</u> olarization - <u>C</u> onfiguration <u>I</u> nteraction	/51/
MB-(RS)PT	<u>M</u> any- <u>B</u> ody - (<u>R</u> ayleigh- <u>S</u> chrödinger) <u>P</u> erturbation <u>T</u> heory	/52,19/
MP	<u>M</u> øller- <u>P</u> lesset Perturbation Theory	/53,19/

2.5.3. Reaktionswege und ihre Bestimmung

In der EYRINGschen Theorie des Übergangszustandes wurde die Verbindung von Reaktanten und Produkten auf der Potentialhyperfläche durch einen Weg minimaler Energie, der im allgemeinen über einen Sattelpunkt (Übergangszustand) verläuft, als "Reaktionsweg" bezeichnet /12/. Die Vorstellung eines solchen ausgezeichneten Weges ist Teil der Annahmen statistischer Theorien, daß für die Berechnung von Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen nur Ausschnitte der Potentialhyperfläche bekannt sein müssen. Der Reaktionsweg ist in diesem Sinne eine statische Größe, die die Topologie der Poten-

tialhyperfläche in dem Bereich beschreibt, in dem die Bewegung des Systems am wahrscheinlichsten, da energetisch günstigsten, verläuft. Die "tatsächliche" Bewegung eines Systems mit einer definierten inneren Energie kann natürlich erheblich von der auf einem solchen Reaktionsweg abweichen. Im Rahmen der ursprünglichen Theorie des Übergangszustandes ist die Bestimmung von Reaktionswegen allerdings nicht erforderlich, da zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten lediglich die Eigenschaften von Reaktant und Übergangszustand bekannt sein müssen. Alle verallgemeinerten Theorien des Übergangszustandes gehen jedoch davon aus, daß die Reaktionswege bekannt sind (vgl. Abschnitt 2.3.3.). Gleichfalls benötigt werden Aussagen über Teile des Reaktionsweges, wenn Tunnelungskorrekturen berechnet werden sollen /54/. Aus diesem Grunde rückte die Frage nach einer einheitlichen Bestimmung der Reaktionswege in den Mittelpunkt des Interesses.

Im 3N-dimensionalen Raum der Kernkoordinaten \vec{R} erhält man den Weg minimaler Energie, wenn man am Sattelpunkt startet, in Richtung der Krümmung der negativen Hauptachse geht und entlang des Gradienten \vec{g} in die Minima von Reaktant und Produkt absteigt /55/ (Weg des steilsten Abstiegs). Da derartige Reaktionswege der Bewegung auf einer krummlinigen Koordinate entsprechen, können sie nur im Rahmen der RIEMANNschen Differentialgeometrie¹ koordinateninvariant beschrieben werden /57-60/, d.h. die Punkte auf dem Reaktionsweg genügen der Gleichung:

$$dR_i/ds = c^{-1/2} a^{ij} \partial U / \partial R_j \quad . \quad (2.87)$$

Die Bogenlänge des Reaktionsweges wird als Reaktionskoordi-

¹Einen RIEMANNschen Raum nennt man eine n-dimensionale Mannigfaltigkeit, in der eine quadratische Differentialform als Bogenelement ds^2 mit

$$ds^2 = a_{ij} dq^i dq^j$$

definiert ist. a_{ij} ist der kovariante metrische Tensor, der eine Maßbestimmung in diesem Raum ermöglicht. Der EUKLIDISCHE Raum mit den kartesischen Koordinaten ist ein Spezialfall mit $a_{ii} = 1$ und $a_{ik} = 0$ für $i \neq k$ /56/.

nate s bezeichnet (vgl. auch Gl. 2.106). Der Faktor C ist das Quadrat der Norm des Gradienten

$$C = a^{ij} (\partial U / \partial R^i) (\partial U / \partial R^j) \quad (2.88)$$

und a^{ij} der kontravariante metrische Tensor

$$a^{ij} = \sum_{k=1}^{3N} (\partial R^i / \partial x^k) (\partial R^j / \partial x^k) \quad (2.89)$$

Die Koordinaten x^k bilden ein beliebiges kartesisches Koordinatensystem, summiert wird entsprechend der EINSTEINschen Summenkonvention. Aus mathematischer Sicht ist damit eine einheitliche Grundlage für die Beschreibung von Reaktionswegen gegeben, obwohl die Wahl des kartesischen Referenzkoordinatensystems x^k willkürlich ist. FUKUI et al. /61/ führten den Begriff des wahren (intrinsic) Reaktionsweges ein, wodurch dem Reaktionsweg eine zusätzliche physikalisch-chemische Bedeutung zukommt. Der wahre Reaktionsweg wird als Grenzfall einer realen dynamischen Bewegung betrachtet, als die Trajektorie, die man erhält, wenn sich das System, am Sattelpunkt startend, mit infinitesimaler Geschwindigkeit in Richtung eines Minimums bewegt. Das bedeutet, daß als Referenzkoordinatensystem ein massengewichtetes kartesisches Koordinatensystem gewählt wird, in dem sich die kinetische Energie \mathcal{T} in der LAGRANGE-Funktion \mathcal{L} als

$$\mathcal{T} = a_{ij} \dot{R}^i \dot{R}^j \quad (2.90)$$

darstellen läßt /62/, d.h. Diagonalgestalt annimmt. Der Vorteil einer solchen Darstellung liegt darin, daß nicht nur die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate verfolgt werden kann, sondern auch die bezüglich aller anderen Freiheitsgrade des Systems, unter der Annahme, daß die innere Energie Null ist. Der Bestimmung derartiger Reaktionswege im Rahmen der RIEMANNschen Differentialgeometrie ist eine Reihe von Arbeiten von FUKUI und Mitarbeitern gewidmet (z.B. /63/).

Es ist richtig und einsichtig, daß sich die Reaktionswege für ein massengewichtetes kartesisches Referenzkoordinatensystem von denen unterscheiden, die sich auf ein ungewichtetes kartesisches Koordinatensystem beziehen, wie das von QUAPP und HEIDRICH /64/ diskutiert wird. Aus mathematischer Sicht ist auch keiner der Reaktionswege bevorzugt /58/. Nur die zusätzliche physikalische Bedeutung kann ein Beweggrund sein, den Reaktionsweg, der bezüglich eines massengewichteten Referenzkoordinatensystems konstruiert wird, als wahren Reaktionsweg zu bezeichnen.

Aus der Definition des Weges des steilsten Abstiegs und des wahren Reaktionswegs ist deutlich geworden, daß zu deren Bestimmung der Sattelpunkt zwischen Reaktant- und Produktminimum bekannt sein muß. Damit ist bereits klar, daß die klassische Verfahrensweise, Reaktionswege ausgehend vom Minimum durch Änderung eines Strukturparameters zu bestimmen, im allgemeinen keine Wege minimaler Energie liefert /65/.

Es ergeben sich zwei weitere Probleme. Zum einen ist die Suche nach Sattelpunkten auf vieldimensionalen Potentialhyperflächen ein mathematisch schwieriges Unterfangen, zum anderen erweist sich die Frage als unbeantwortet, wie Reaktionswege für solche Reaktionen bestimmt werden können, für die kein Sattelpunkt zwischen Reaktant und Produkt auftritt.

Die üblichen Verfahren der Bestimmung von Sattelpunkten wurden von MÜLLER /65/ referiert. Neben der zumeist verwendeten Methode der Minimierung der Gradientennorm (z.B. /66,67/), die voraussetzt, daß man bereits Vorstellungen über die Lage des Sattelpunktes hat, wurde eine Reihe weiterer Verfahren entwickelt /68-70/, die sowohl zur Lokalisierung von Sattelpunkten geeignet sind als auch bei hinreichend kleiner Schrittweite Reaktionswege liefern sollen. Ob sie es wirklich in jedem Fall vermögen, kann nur verifiziert werden, wenn man zur Überprüfung vom Sattelpunkt startend in Richtung des Gradienten absteigt.

Um für Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch mathematisch korrekte Reaktionswege zu bestimmen, könnte das in /68/ be-

schriebene Verfahren eventuell geeignet sein. (Wir haben es nicht getestet.) Die Prozedur in /69/ erfordert zuerst die Kenntnis des Sattelpunktes, und mit der Methode in /70/ können nur solche Reaktionswege bestimmt werden, die über den niedrigsten aller Sattelpunkte führen. Von PANCIR^ˇ /71, 72/ wurde ein Verfahren entwickelt, das den Reaktionsweg ausgehend vom Reaktantminimum bestimmt. Es setzt jedoch voraus, daß dieser in Richtung einer Normalkoordinate des Reaktanten verläuft und versagt, sobald der Reaktionsweg gekrümmt ist (s. dazu /65/). Von RAI und TRUHLAR /73/ wurde in jüngster Zeit der Reaktionsweg für eine Reaktion ohne Sattelpunkt so bestimmt, daß für einen definierten Abstand der Massenmittelpunkte der zwei Fragmente die restlichen Freiheitsgrade des Systems optimiert wurden und anschließend in Richtung des Gradienten abgestiegen wurde. Dieses Verfahren wurde für verschiedene Fragmentabstände so lange wiederholt, bis sich keine Änderung des resultierenden Reaktionsweges ergab. Wir gehen in dieser Arbeit in umgekehrter Reihenfolge vor. Wir vergrößern den Abstand bezüglich der zu brechenden Bindung, optimieren die anderen Freiheitsgrade und erhalten einen Reaktionsweg, dessen Richtigkeit überprüft wird, indem wir von bestimmten Punkten auf diesem Weg in Richtung des Gradienten absteigen und beide Wege miteinander vergleichen bzw. die Prozedur solange wiederholen, bis auf- und absteigender Weg miteinander übereinstimmen.

2.5.4. Berechnung von Normalschwingungen

2.5.4.1. Einführung

Ein Molekül, das aus N Kernen besteht, führt in seinen $3N$ Freiheitsgraden Bewegungen aus, von denen wir bereits im Abschnitt 2.1.2. vorausgesetzt hatten, daß sie in folgender

Weise separiert werden können: $3N-6$ der Bewegungen beschreiben die Relativbewegung der Kerne untereinander und werden als Vibrationen bezeichnet, in den restlichen 6 Freiheitsgraden wird die Bewegung des Moleküls in bezug auf ein raumfestes Koordinatensystem definiert und in je 3 Translations- und Rotationsbewegungen unterschieden. Nimmt man an, daß es sich bei den Schwingungen um kleine Auslenkungen der Kerne aus ihrer Gleichgewichtslage handelt, kann man sogenannte Normalschwingungen berechnen. Sie beruhen auf einer quadratischen Approximation der Potentialhyperfläche in der Nähe des Gleichgewichts. Unter dieser Bedingung kann eine Hauptachsentransformation der LAGRANGE-Funktion

$$\mathcal{L} = \mathcal{T} - U \quad (2.91)$$

vorgenommen werden, als deren Ergebnis man ein System von Normalkoordinaten \tilde{Q}_k ($k=1, \dots, 3N$) erhält, bezüglich derer die Bewegung in allen $3N$ Freiheitsgraden entkoppelt ist. Sie erfolgt in Richtung der Komponenten L_k des Vektors \vec{L} ; von den dazugehörigen Eigenwerten werden die $3N-6$ Eigenwerte, die von Null verschieden sind, als Normalfrequenzen oder Schwingungsfrequenzen bezeichnet, die restlichen Eigenwerte der Rotations- und Translationsbewegung sind Null. Verfahren zur Berechnung von Normalschwingungen sind ausführlich in der Literatur dargestellt, als Standardmethode ist die FG-Matrixanalyse von WILSON et al. /74/ bekannt. Im Abschnitt 2.5.4.2. wird dieses Vorgehen in Kürze skizziert und dabei insbesondere auf die Berechnung der Eigenvektoren der Rotations- und Translationsbewegung eingegangen. Das geschieht im Hinblick darauf, daß im Abschnitt 2.5.4.3. eine Methode von MILLER et al. /75/ vorgestellt wird, die die Bestimmung von Schwingungsfrequenzen an beliebigen Punkten auf dem Reaktionsweg gestattet. Dies ist unter der Voraussetzung möglich, daß die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate von der anderen Freiheitsgrade separiert wird (In analoger Weise wurden früher bereits langsame Deformationsschwingun-

gen behandelt /76,77/.) und daß sich die restlichen $3N-7$ Schwingungen adiabatisch ändern. Die Richtung der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate ist durch die des Gradienten vorgegeben. Diese Bewegung ist dadurch mit allen anderen Bewegungen des Systems gekoppelt, und eine Hauptachsentransformation des Gesamtsystems ist nicht mehr möglich. MILLER et al. /75/ gehen deshalb so vor, daß sie die Bewegung auf dem Reaktionsweg sowie die der Rotationen und Translationen von der in den restlichen $3N-7$ Freiheitsgraden separieren und anschließend die Hauptachsentransformation für die Berechnung der $3N-7$ Schwingungen senkrecht zum Reaktionsweg durchführen. Sie verwenden dabei ein massengewichtetes kartesisches Koordinatensystem. Ähnliche Ableitungen wurden für beliebige Koordinatensysteme von TACHIBANA und FUKUI /63,78/ vorgenommen. Auf der Grundlage der von TACHIBANA und MILLER vorgestellten Arbeiten wurden inzwischen für eine Reihe von Reaktionen Schwingungsfrequenzen an nichtstationären Punkten berechnet (z.B. /79-85/).

2.5.4.2. Bestimmung von Schwingungsfrequenzen an stationären Punkten

Die Koordinaten eines N -atomigen Moleküls seien in einem kartesischen Koordinatensystem durch den Vektor \vec{x}' mit den Ortsvektoren \vec{x}'_i für jeden der Kerne und deren Komponenten $x'_{i\gamma}$, $\gamma = x, y, z$, gegeben. In einem massengewichteten Koordinatensystem erhält man entsprechende Vektoren \vec{x}_i

$$\vec{x}_i = \sqrt{m_i} \vec{x}'_i \quad , \quad (2.92)$$

wobei das Symbol m_i die Masse des i -ten Kernes bezeichnet. Der Koordinatenursprung des massengewichteten Koordinatensystems sei der Massenmittelpunkt $\vec{R}_{c.m.}$ des Moleküls. Die Ortsvek-

toren \vec{x}_1 der Kerne in einem raumfesten Koordinatensystem gleichen Koordinatenursprungs können aus denen des molekülfesten Koordinatensystems \vec{x}_1 mit Hilfe der Relation

$$\vec{x}_1 = \sqrt{m_1} \vec{R}_{c.m.} + \mathcal{S}^{-1}(\chi, \vartheta, \varphi) \vec{x}_1 \quad (2.93)$$

berechnet werden. \mathcal{S}^{-1} ist die Matrix, die die Elemente des molekülfesten Koordinatensystems in die des raumfesten unter Verwendung der EULERSchen Winkel χ, ϑ, φ transformiert. Wir betrachten kleine Auslenkungen $\Delta \vec{x}$ aus der Gleichgewichtslage \vec{x}^0 des Moleküls bzw. aus dem Sattelpunkt \vec{x}^{SP} , entwickeln die potentielle Energie U in der Umgebung von \vec{x}^0 bzw. \vec{x}^{SP} in eine TAYLOR-Reihe und berücksichtigen nur die Glieder bis zur zweiten Ordnung. Man erhält:

$$U(\vec{x}) = U(\vec{x}^0) + \vec{g} \Delta \vec{x} + 1/2 \Delta \vec{x} F \Delta \vec{x} \quad (2.94)$$

(Analoges gilt für \vec{x}^{SP} .) Für die Komponenten des Gradienten \vec{g} an stationären Punkten gilt:

$$g_{ip} = c \partial U / \partial x_{ip} = 0 \quad | \quad x_{ip} = x_{ip}^0 \quad \text{bzw.} \quad x_{ip}^{SP} \quad (2.95)$$

c ist eine Normierungskonstante. Die Matrix der zweiten Ableitungen F , die Kraftkonstantenmatrix, enthält die Elemente:

$$F_{ip, i'p'} = \partial^2 U / \partial x_{ip} \partial x_{i'p'} \quad (2.96)$$

Die Hauptachsentransformation der LAGRANGE-Funktion besteht in dem von uns verwendeten Koordinatensystem in einer Diagonalisierung der Kraftkonstantenmatrix F , man erhält für die potentielle Energie U :

$$U = 1/2 \sum_{k=1}^{3N} \omega_k^2 \tilde{Q}_k^2 \quad (2.97)$$

Die $3N-6$ Eigenwerte ω_k , die von Null verschieden sind, bezeichnet man als die Normalschwingungsfrequenzen. Aus den Komponenten der dazugehörigen Eigenvektoren $L_{1j,k}$ ($k=1, \dots, 3N-6$) können die Normalkoordinaten \tilde{Q}_k berechnet werden:

$$\tilde{Q}_k = \sum_{1,j} \Delta x_{1j} L_{1j,k} \quad (2.98)$$

Um die Normalkoordinaten \tilde{Q}_k ($k=3N-5, \dots, 3N$) für die Rotation und die Translation des molekülfesten gegenüber dem raumfesten Koordinatensystem bestimmen zu können, beschreibt man die Koordinaten \vec{x}_1 der Kerne im molekülfesten Koordinatensystem als

$$\vec{x}_1 = \vec{x}_1^0 + \Delta \vec{x}_1 \quad (2.99)$$

und setzt Gleichung 2.99 in Gleichung 2.93 ein. Sechs der $3N+6$ Variablen der rechten Seite von Gleichung 2.93 werden dadurch eliminiert, daß zwei Bedingungen für die infinitesimalen Auslenkungen in jede der drei Richtungen des molekülfesten Koordinatensystems angegeben werden:

$$\sum_{l=1}^N \sqrt{m_l} \Delta \vec{x}_l = 0 \quad (2.100)$$

$$\sum_{l=1}^N \vec{x}_l^0 \times \Delta \vec{x}_l = 0 \quad (2.101)$$

Gleichung 2.100 beschreibt, daß der Massenmittelpunkt bei kleinen Auslenkungen erhalten bleibt, Gleichung 2.101¹ beschreibt die Konstanz des Drehimpulses gegenüber infinitesimalen Verschiebungen (ECKART-Bedingung). Man erhält daraus die Normalkoordinaten der Rotationsbewegung

$$(\tilde{Q}_{3N-5}, \tilde{Q}_{3N-4}, \tilde{Q}_{3N-3}) = \mathbb{I}_0^{-1/2} \sum_{l=1}^N \vec{x}_l^0 \times \Delta \vec{x}_l \quad (2.102)$$

und der Translationsbewegung

¹ Das Symbol \times bezeichnet das Vektorprodukt.

$$(\tilde{Q}_{3N-2}, \tilde{Q}_{3N-1}, \tilde{Q}_{3N}) = \sum_{i=1}^N \sqrt{m_i/M} \Delta \vec{x}_i \quad (2.103)$$

\mathbb{I}_0 ist der Trägheitstensor für die Gleichgewichtskonfiguration, M die Summe aller Kernmassen m_i . Da die Eigenwerte der entsprechenden Bewegungen Null sind, kann man die Normalkoordinaten ebenfalls Null setzen, und man erhält mit Hilfe von Gleichung 2.98 die folgenden Komponenten der Eigenvektoren der Rotationsbewegung:

$$L_{i\mu,k} = \sum_{\alpha,\beta} (\mathbb{I}_0^{-1/2})_{\lambda,\alpha} \varepsilon_{\alpha\beta\mu} x_{i\beta}^0 \quad (2.104)$$

wobei $k=3N-5, 3N-4, 3N-3$ gilt. α, β, μ und λ können jeweils die x-, y- oder z-Achse bezeichnen, λ nimmt für jeden Wert von k einen anderen Wert an. Das LEVI-CIVITA-Symbol $\varepsilon_{\alpha\beta\mu}$ (oder antisymmetrischer kartesischer Tensor) hat folgende von Null verschiedene Elemente: $\varepsilon_{xyz} = \varepsilon_{yzx} = \varepsilon_{zxy} = 1$ und $\varepsilon_{yxz} = \varepsilon_{xzy} = \varepsilon_{zyx} = -1$. Für die Komponenten der Eigenvektoren der Translationsbewegung erhält man:

$$L_{i\mu,k} = \sqrt{m_i/M} \delta_{\mu,\lambda} \quad (2.105)$$

mit den Komponenten $k=3N-2, 3N-1, 3N$ und $\lambda=x, y, z$ für je einen Wert von k . Für die Funktion $\delta_{\mu,\lambda}$ gilt:

$$\delta_{\mu,\lambda} = \begin{cases} 1 & \lambda = \mu \\ 0 & \lambda \neq \mu \end{cases} .$$

2.5.4.3. Bestimmung von Schwingungsfrequenzen an nichtstationären Punkten auf dem Reaktionsweg

Wir nehmen an, daß der Reaktionsweg $\vec{b}(s)$ als Funktion der Reaktionskoordinate s mit dem Bogenelement ds^2

$$ds^2 = \sum_{i,p} (dx_{i,p})^2 \quad (2.106)$$

bekannt ist (vgl. Abschnitt 2.5.2.). An nichtstationären Punkten entspricht seine Richtung für jeden Wert von s der des Gradienten $\vec{g}(s)$ (s. Gl. 2.87), d.h. für die Komponenten des Eigenvektors der Bewegung in Richtung des Reaktionsweges gilt:

$$L_{i,p,3N-6}(s) = \varepsilon_{i,p}(s) \quad (2.107)$$

Die Auslenkungen $\Delta \vec{x}_i$ senkrecht zum Reaktionsweg müssen deshalb der Bedingung

$$\sum_{i=1}^N \vec{\varepsilon}_i(s) \Delta \vec{x}_i = 0 \quad (2.108)$$

genügen. Im allgemeinen fällt die Bewegung in Richtung des Reaktionsweges nicht mit der einer Normalschwingung an stationären Punkten zusammen, der Reaktionsweg ist gekrümmt. Um unter dieser Bedingung Normalschwingungen zu berechnen, deren Eigenvektoren senkrecht zum Gradienten und zu den Eigenvektoren der Translations- und Rotationsbewegung sind, schlagen MILLER et al. /75/ vor, den Anteil der sieben zuletzt genannten Eigenbewegungen in einer Projektionsmatrix P zusammenzufassen, deren Elemente man in folgender Weise erhält:

$$P_{i,p,i'p'} = \sum_{k=3N-6}^{3N} L_{i,p,k} L_{i'p',k} \quad (2.109)$$

Verwendet man die Gleichungen 2.104, 2.105 und 2.107, erhält man aus Gleichung 2.109:

$$P_{i,p,i'p'}(s) = \varepsilon_{i,p}(s) \varepsilon_{i'p'}(s) + \sqrt{m_1 m_1 / M} \delta_{p,p'} + \sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} b_{i\beta}(s) [\mathbb{I}_0(s)]^{-1/2} \alpha' \alpha' \varepsilon_{\alpha'\beta'p'} b_{i'\beta'}(s) \quad (2.110)$$

Diese $(3N \times 3N)$ -dimensionale Projektionsmatrix P wird so auf die Kraftkonstantenmatrix F angewendet, daß letztere in eine projizierte Kraftkonstantenmatrix F^P transformiert wird:

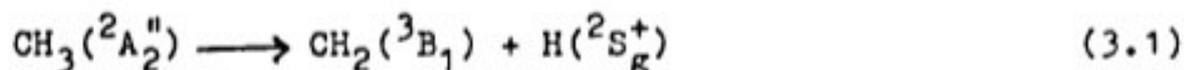
$$F^P = (1 - P) F (1 - P) \quad . \quad (2.111)$$

Als Ergebnis der Diagonalisierung der Matrix F^P erhält man $3N-7$ Eigenwerte, die von Null verschieden sind und den Schwingungsfrequenzen der Normalschwingungen senkrecht zur Translation und Rotation sowie zum Reaktionsweg des Systems entsprechen.

3. Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den CH-Bindungsbruch im Methylradikal

3.1. Einführung

In diesem Kapitel werden für die Reaktion



Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (H-RGK) auf der Grundlage des Modells adiabatischer Reaktionskanäle (MARK) /15/ berechnet. Das Ziel besteht darin, am Beispiel der Reaktion (3.1) die empirischen Näherungen zu überprüfen, die im MARK verwendet werden. Dazu werden die rovibronischen Eigenwerte der Reaktionskanäle punktweise mit Hilfe quantenchemischer Ab-initio-Rechnungen bestimmt.

Nach einer qualitativen Diskussion des Mechanismus der Reaktion (3.1) im Abschnitt 3.2. sowie einer Analyse der spektroskopischen Daten für das Methyl- und Methylenradikal im Abschnitt 3.3. gehen wir analog zu dem in den Abschnitten 2.3.3. und 2.5. beschriebenen Programm vor: Im Anschluß an die Bestimmung des Reaktionsweges und der Reaktionskoordinate (RK) im Abschnitt 3.4.1. wird die Änderung der potentiellen Energie berechnet (Abschnitt 3.4.2.). Im Abschnitt 3.4.3. werden die Frequenzen der Normalschwingungen senkrecht zur RK bestimmt. Die Ergebnisse des Abschnitts 3.4. werden im Abschnitt 3.5. analysiert, um einerseits Rückschlüsse auf die Gültigkeit der empirischen Annahmen zu ziehen und andererseits die Parameter, die in den Interpolationsvorschriften auftreten, geeignet zu wählen. Anschließend werden im Abschnitt 3.6. Geschwindigkeitskonstanten berechnet, und es wird untersucht, wie sich die Unterschiede in den Eigenwerten der Reaktionskanäle auf die Werte der Geschwindigkeitskonstanten auswirken.

Die quantenchemischen Rechnungen werden im wesentlichen im Rahmen der SCF-UHF-Näherung mit einem 4-31G-Basisatz /86/

(SCP-UHF/4-31G) durchgeführt, die Schwingungsfrequenzen auf der Grundlage der Näherung "Starrer Rotator-Harmonischer Oszillator" (SR-HO) berechnet. Grenzen dieser Näherung werden diskutiert.

3.2. Qualitative Betrachtungen der Reaktion $\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$

Das Methylradikal ist eines der einfachsten organischen Radikale und tritt in einer Vielzahl chemischer Reaktionen als wichtiges Zwischenprodukt auf. Sein erster Nachweis als planares Molekül (D_{3h} -Symmetrie) mit einem elektronischen $^2A_2''$ -Grundzustand gelang HERZBERG und SHOOSMITH im Jahre 1956 mit Hilfe der UV-Absorptionsspektroskopie /87/. Dieser Befund wurde durch zahlreiche experimentelle (s. zitierte Literatur in /88/ und /89/) und theoretische (s. zitierte Literatur in /89/) Untersuchungen bestätigt.

Methylen ist das einfachste neutrale Molekül mit einem Triplett-Grundzustand und Prototyp der Carbene. Deshalb ist es sowohl für Spektroskopiker als auch für Chemiker von Interesse /90/. Es wurde erstmals von HERZBERG und SHOOSMITH im Jahre 1959 spektroskopisch identifiziert (3B_1 -Grundzustand, Bindungswinkel ≈ 140 Grad) /91/.

Abbildung 3.1 zeigt die relative Lage der niedrigsten elektronischen Zustände beider Spezies und die Korrelation bezüglich der Wasserstoffabspaltung vom Methylradikal. Im folgenden interessieren wir uns nur für die Reaktion, bei der alle beteiligten Spezies im Grundzustand vorliegen (Gleichung 3.1).

Über Berechnungen der Werte für die Grundzustandsenergie des Methyl- und Methylenradikals mit Hilfe verschiedener Ab-initio Methoden wird in /89/ bzw. /94/ ausführlich berichtet - die in dieser Arbeit verwendeten Energiewerte sind in der Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Als Weg höchster Symmetrie kommt für die Reaktion (3.1) ein B_1 -Reaktionsweg (C_{2v} -Symmetrie) in Frage. Um zu entscheiden,

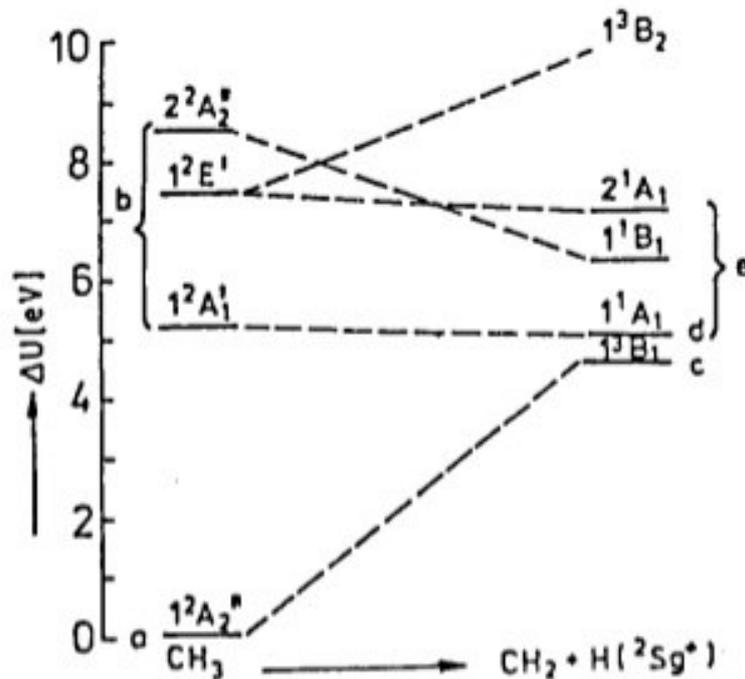


Abbildung 3.1: Lage und Korrelation der elektronischen Zustände von Methyl und Methylen; a: Lit. /89/; b: Zit. /10/ in Lit. /92/, Lit. /92/, Lit. /91/; c: Lit. /94/; d: Lit. /95/; e: Lit. /96/

ob ein solcher Weg wahrscheinlich ist, folgen wir der Argumentation von PEARSON /40/. Mit Hilfe einer störungstheoretischen Entwicklung wird der Erwartungswert des HAMILTON-Operators in der Umgebung der Gleichgewichtskernkonfiguration berechnet. Man nimmt an, daß die Bewegung entlang der RK immer der Richtung einer Normalschwingung des Reaktanten entspricht und betrachtet letztere als Störung der Gleichgewichtslage. Ein Reaktionsweg ist dann wahrscheinlich, wenn die Symmetrierasse des direkten Produktes der Wellenfunktionen des elektronischen Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes mit der Symmetrierasse einer Schwingung übereinstimmt und diese Schwingung die Reaktion befördert. Da die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion durch die Symmetrie der im jeweiligen elektronischen Zustand einfach besetzten MO bestimmt ist, können wir die gleichen Überlegungen auch anhand der Symmetrieeigenschaften der MO durchführen. Die beiden niedrigsten angeregten Zustände des Methylradikals können auf folgende Weise

Tabelle 3.1: Werte der potentiellen Energie für das Methylradikal $\text{CH}_3(^2A_2'')$ und das Methylenradikal $\text{CH}_2(^3B_1)$ als Ergebnis von Rechnungen im Rahmen verschiedener quantenchemischer Näherungen und unterschiedlicher Basissätze sowie daraus resultierende Werte der Dissoziationsenergie D für die Reaktion $\text{CH}_3(^2A_2'') \rightarrow \text{CH}_2(^3B_1) + \text{H}$

Methode (Basissatz)	$\text{CH}_3(^2A_2'')$	$\text{CH}_2(^3B_1)$	$D[\text{kJ/mol}]^a$
SCF-UHF ^b (3-21G)	-39,3426	-38,7091	355,2
SCF-UHF (4-31G)	-39,5050	-38,8646	358,4
SCF-UHF ^b (6-31G [*])	-39,5590	-38,9215	365,6
SCF-RHF ^c (6-31G [*])	-39,5547	-38,9165	367,5
MBPT/2 ^{c,d} (6-31G [*])			
UHF	-39,6687	-39,0033	438,9
RHF	-39,6780	-39,0181	424,4
MBPT/3 ^{c,d} (6-31G [*])			
UHF	-39,6845	-39,0172	443,9
RHF	-39,6865	-39,0198	442,4
exp. ^e	-	-	452,9

^a potentielle Energie des Wasserstoffatoms: $U = -0,4982$ a.u.; ^b Lit. /79/; ^c Lit. /97/; ^d die Gleichgewichtskonfigurationen wurden im Rahmen der SCF-UHF-Näherung (6-31G^{*}-Basissatz) bestimmt; ^e Reaktionsenthalpie ΔH_0 /98/

erzeugt werden (s. Abb. 3.2): $(e' \times a_2'') = e''$ und $(a_2'' \times a_1') = a_2''$. Eine E'' -Schwingung tritt im Methyl nicht auf, und die A_2'' -Schwingung ist symmetrisch bezüglich der Aufweitung aller drei CH-Bindungen. (Die Bezeichnung der Symmetrierassen der genannten Schwingungen ist in der Tabelle 3.8 erläutert.) Auf der Grundlage dieser einfachen Überlegungen ist der Ablauf der Reaktion (3.1) somit unwahrscheinlich; es ist zumindest nicht damit zu rechnen, daß der Reaktionsweg dem Weg höchster Symmetrie entspricht.

Um eine Vorstellung über den Reaktionsablauf zu erhalten, be-

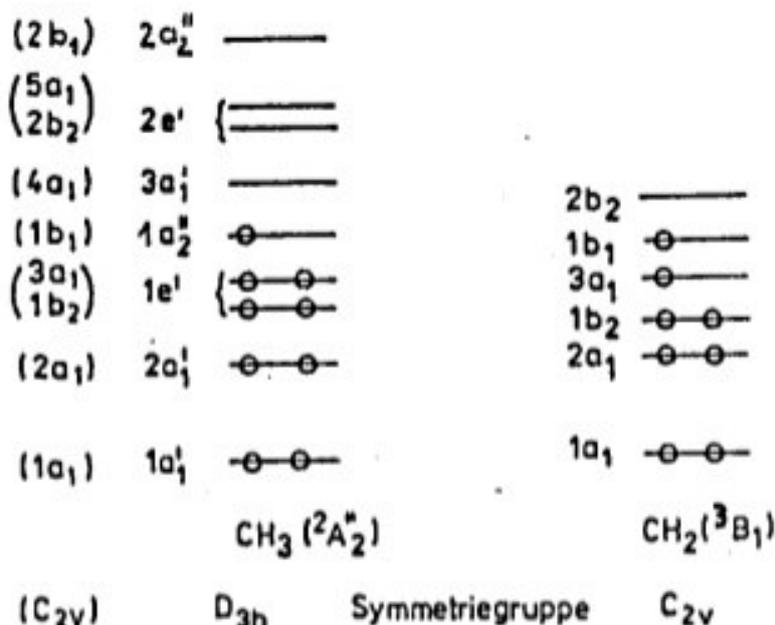
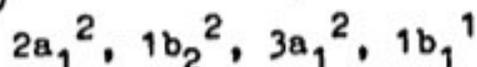
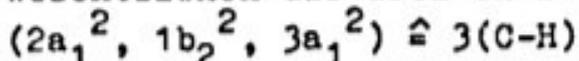


Abbildung 3.2: Bezeichnung der besetzten und ersten unbesetzten Molekülorbitale im Methyl und Methylen

trachten wir die Änderung der MO-Besetzungen analog einer Diskussion in /92/¹. In C_{2v}-Symmetrie repräsentieren die obersten besetzten MO des Methylradikals (Angaben in Klammern in Abb. 3.2)



im wesentlichen die drei CH-Bindungen



bzw. das einfach besetzte p_z-Orbital am Kohlenstoffatom. Die ersten unbesetzten Atom-Orbitale des Kohlenstoffatoms 3s^(C), 3p_x^(C), 3p_y^(C), 3p_z^(C) entsprechen den 4a₁-, 2b₂-, 5a₁- und 2b₁-MO (in C_{2v}-Symmetrie). Bei der Bildung von CH₂(³B₁) und H(²S_g⁺) korrelieren alle MO des Methylradikals mit denen des Methylen, ausgenommen das 4a₁-MO (vgl. Abb. 3.2). Letzteres

¹Aus Gründen der Übersichtlichkeit beziehen wir uns auf den B₁-Reaktionsweg, müssen jedoch beachten, daß die tatsächliche Geometrie des Reaktionsweges nur durch eine exakte Rechnung bestimmt werden kann (s. Abschnitt 3.4.1.)

hat zu Beginn der Reaktion $3s^{(C)}$ -Charakter, auf der Produktseite entspricht es dem $1s^{(H)}$ -Orbital des Wasserstoffatoms. Nimmt man an, daß das $4a_1$ -MO kein reines RYDBERG-Orbital ist, sondern nichtbindenden Valenzcharakter besitzt (Zitat 34 in /92/), wird folgender Ansatz möglich:

$$4a_1^1 = c_1 3s^{(C)} + c_2 1s^{(H)}$$

Entlang des Reaktionsweges wächst der Koeffizient c_2 , und c_1 nimmt ab. Um die Reaktion qualitativ richtig zu beschreiben, muß die Elektronenwellenfunktion ψ_{RK}^e entlang des Reaktionsweges das $4a_1$ -MO enthalten. Damit wird zumindest ein Zweikonfigurationenansatz der Form

$$\psi_{RK}^e = C_1 | \dots 3a_1^2 1b_1^1 | + C_2 | \dots 3a_1^1 1b_1^1 4a_1^1 |$$

für die Wellenfunktion erforderlich. Wie bereits im Abschnitt 2.5.2. an einem einfachen Beispiel gezeigt wurde, ist jedoch im Rahmen der UHF-Näherung eine Beschreibung durch einen Ein-determinantenansatz möglich; denn hier können dem α - und β -Elektron des $4a_1$ -MO unterschiedliche Ortsfunktionen ($3s^{(C)}$ bzw. $1s^{(H)}$) im Rahmen des $4a_1$ -Symmetrietyps zugeordnet werden.

3.3. Struktur und Schwingungsfrequenzen des Methyl- und Methylenradikals

In diesem Abschnitt sollen die von uns im Rahmen der SCF-UHF-Näherung mit verschiedenen Basissätzen berechneten Gleichgewichtskonfigurationen und Schwingungsfrequenzen des Methyl- und Methylenradikals mit den neuesten experimentellen und theoretischen Resultaten verglichen werden. (Der direkte Vergleich erfolgt jeweils mit den unter Verwendung eines 4-31G-Basissatzes berechneten Werten.)

3.3.1. Das Methylradikal

In der Tabelle 3.2 sind verschiedene Gleichgewichtskonfigurationen und Schwingungsfrequenzen für das Methylradikal zusam-

Tabelle 3.2: Struktur und Schwingungsfrequenzen des Methylradikals $\text{CH}_3(^2A_2')$ (Symmetriegruppe: D_{3h}) - experimentell bestimmte und berechnete Werte

Methode ^a	Lit.	r_e [pm]	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}]			
			$\omega_1(A_1')$	$\omega_2(A_2')$	$\omega_3(E')$	$\omega_4(E')$
IR-Dioden-laser-Spektroskopie	88	-	-	606,4	-	-
Differenz-laser-Spektroskopie	100	-	-	-	3160,8	-
IR-Spektroskopie (Neon-Matrix)	101	-	3044 ^b	617	3162	1396
IR-Spektroskopie (Argon-Matrix)	101	-	-	612	3150	1385
UV-Absorptions-Spektroskopie	103	107,9	-	580	-	-
Berechnung der Normalschwingungen auf der Grundlage der Ergebnisse in 2.6, 1007	104	107,9	3177	603	3271	1383
UHF-CEPA (I) c	89	108,2	3067,4	597,9	-	-
(II)		107,9	3069,8	607,1	-	-
RHF-CI-SD (5s,3p,1d/2s,1p) ^d	105	107,9	-	612	-	-
POL-CI (9s,5p,1d/2s) ^d	93	107,0	-	585	-	-
SCP-UHF (4s,3p,1d/3s,1p) ^d		107,6	-	-	-	-
SCP-RHF (6s,4p,2d/4s,2p) ^d	100	106,9	-	-	-	-
SCP-UHF (6-31G ^e)	diese Arbeit ^e	107,2	3260 ^f	316 ^f	3439 ^f	1540 ^f
(4-31G)		107,1	3235 ^f	471 ^f	3422 ^f	1546 ^f
(3-21G)		107,2	3226 ^f	426 ^f	3405 ^f	1544 ^f

^a bei Berechnungen Angabe des Basissatzes in Klammern; ^b UHRY-BRADLEY-Pit aus ω_3 und ω_4 ; ^c Die Basissätze I und II sind in der Fußnote a von der Tabelle 3.3 erklärt; ^d (a,b,c,d/a's,b'p), wobei a,b,c die Anzahl der entsprechenden kontrahierten s,p,d-Funktionen am C-Atom und a',b' die Zahl der kontrahierten s und p-Funktionen am H-Atom beschreibt; ^e Wir schließen nicht aus, daß entsprechende Rechnungen bereits anderweitig durchgeführt wurden (für die Berechnung von r_e vgl. z.B. Lit. 101); ^f Die Schwingungsfrequenzen wurden in der Näherung ^gStarrer Rotator-Harmonischer Oszillator^g bestimmt.

mengestellt. (Die Bezeichnung der Schwingungsfrequenzen ist in Tabelle 3.8 erläutert.) Der von HERZBERG im Jahre 1961 bestimmte CH-Abstand von $r_{CH} = 107,9$ pm /103/ besitzt bis heute Gültigkeit. Wir berechneten eine Bindungslänge, die um 0,9 pm kürzer ist. Die Abweichung liegt im erwarteten Bereich; denn bei Verwendung eines 4-31G-Basissatzes werden Bindungslängen generell zu kurz berechnet /19,107/. Von den vier Normalschwingungen des Methylradikals sind zwei zweifach entartet. Die symmetrische A_1^1 -Streckschwingung ist nicht IR-aktiv, und ihre Frequenz ω_1 wurde bis heute nur indirekt aus experimentellen Daten für die Frequenzen ω_3 und ω_4 abgeleitet /101,104/. Die quantenchemisch von BOTSCHWINA et al. /89/ berechneten Werte stimmen sehr gut mit dem von SNELSON /101/ angegebenen Wert überein. Der von uns berechnete Wert für ω_1 ist im Vergleich zu dem von HIROTA und YAMADA /104/, die ebenfalls Frequenzen in harmonischer Näherung angeben, um 2% und im Vergleich zu SNELSON /101/, der Anharmonizitäten berücksichtigt, um 6% zu groß.

Vielfältige Versuche gab es, die Frequenz der symmetrischen Out-of-plane-Deformationsschwingung ω_2 zu messen /88,101, 102/ und zu berechnen /89,93,104,105/. Wir erhalten als Ergebnis unserer Rechnungen im Vergleich zum Experiment einen um etwa 20% zu niedrigen Wert. Ergebnisse von BOTSCHWINA et al. /89/ gestatteten uns zu untersuchen, ob der Fehler in unseren Berechnungen durch die Mängel der SCF-Näherung, die des limitierten Basissatzes oder die starke negative Anharmonizität der Schwingung /88/ verursacht wird. Für zwei verschiedene Basissätze wird das Potential in Richtung der A_2^0 -Normalmode im Rahmen der SCF-UHF-Näherung sowie mit Hilfe von CEPA- und CI-Rechnungen bestimmt und anschließend durch ein Polynom 10. Ordnung gefittet. Wir verwendeten die Ergebnisse für die Kraftkonstanten zweiter Ordnung aus /89/ und berechneten daraus harmonische Schwingungsfrequenzen (s. Tabelle 3.3), die mit unserem Resultat vergleichbar sind. Es zeigt sich, daß der Wert für ω_2 kaum abhängig vom Basissatz ist, die Berücksichtigung von weiteren Anteilen der Korrelationsenergie im Rahmen von CEPA- und CI-Rechnungen bei der Potential-

Tabelle 3.3: Harmonische Kraftkonstanten $\overline{F}_2^{(2)}$ für die Auslenkung des Methylradikals aus der Molekülebene von BOTSCHWINA et al. /89/ als Ergebnis von Rechnungen im Rahmen verschiedener quantenchemischer Näherungen und für zwei Basissätze I^a und II^b sowie die entsprechenden Frequenzen ω_2 der Out-of-Plane-Deformationsschwingung

Methode	SCP-UHF	CEPA-1	SCP-UHF	CI-SD	CEPA-1
Basissatz	I	I	II	II	II
$\overline{F}_2^{(2)c}$	0,0827	0,118	0,0851	0,121	0,127
ω_2^d	465	556	472	563	577

^a (9s,5p,2d/5s,2p), vgl. Fußnote d in Tabelle 3.2; ^b (12s,7p,2d + 2d)_{2z²-r²}/6s,1p + 1p₅), vgl. Fußnote d in Tabelle 3.2; ^c in a.u./Å²; ^d in cm⁻¹

bestimmung aber zu einer deutlichen Erhöhung der Normalfrequenz führt. Anschließend werden in /89/ die Kopplungskonstanten der symmetrischen Streckerschwingung A_1^I mit der Deformationsschwingung A_2^{II} bestimmt, und die entsprechende Eigenwertgleichung wird für einen zweidimensionalen Modell-HAMILTON-Operator gelöst. Die resultierenden Frequenzen ω_1 und ω_2 für die Anregung des ersten Schwingungsniveaus sind in der Tabelle 3.2 angegeben. Die starke Anharmonizität zeigt sich erst bei Anregung höherer Schwingungszustände (s. dazu /89/). BOTSCHWINA et al. /89/ gelingt es mit dem verwendeten Ansatz, die experimentell bestimmten Werte für ω_2 /88,101, 102/ ausgezeichnet zu reproduzieren. Diese gute Übereinstimmung läßt uns vermuten, daß eine Deutung der negativen Anharmonizität in /88/ als Folge einer vibronischen Kopplung der A_2^{II} -Schwingung mit dem angeregten $2A_1^I$ -Zustand des Methylradikals (vgl. Abb. 3.2) überflüssig wird.

Die Schwingungsfrequenzen ω_3 und ω_4 werden von uns um etwa 8 bzw. 12% zu hoch im Vergleich mit den experimentellen Werten /101,102,105/ berechnet. In /108/ wird angegeben, daß im Mittel die berechneten (SCF/6-31G^{**}) Schwingungsfrequenzen um 12,6% über den experimentell ermittelten Frequenzen liegen. Wir schließen, daß unser Fehler im erwarteten Bereich

liegt.

Insgesamt können wir davon ausgehen, daß die von uns berechneten Schwingungsfrequenzen mit Ausnahme des Wertes für ω_2 eine vernünftige Grundlage für die Berechnung kinetischer Größen darstellen. Da die Schwingungsfrequenzen für die CH_3 -Gleichgewichtsstruktur lediglich als Ausgangspunkt für die Beschreibung des CH-Bindungsbruchs dienen, wird auch der von uns bestimmte Wert für ω_2 zunächst unkorrigiert verwendet, daraus möglicherweise resultierende Fehler werden im Abschnitt 3.5. aber noch einmal diskutiert.

3.3.2. Das Methylenradikal

Unsere Berechnungen der Gleichgewichtsstruktur und der Schwingungsfrequenzen des CH_2 -Radikals werden in der Tabelle 3.4 mit den Ergebnissen neuerer experimenteller und theoretischer Untersuchungen verglichen. In jüngster Zeit konnten sowohl die Geometrie als auch die Grundzustands-Schwingungsfrequenzen durch eine Reihe von Experimenten zur Rotations- und Schwingungsanregung mit Hilfe der lasermagnetischen Resonanz /90,110-112/ sehr genau bestimmt werden. Die Analyse der Resultate wurde auf der Grundlage eines Nonrigid-Bender-HAMILTON-Operators /115/ durchgeführt, der die Kopplung von Rotations- und Schwingungsübergängen berücksichtigt. Dieses Vorgehen erwies sich als besonders wichtig für die Bestimmung der Frequenz ω_2 der A_1 -Deformationsschwingung, da hier die Anharmonizität infolge zentrifugaler Kopplungen etwa 11% beträgt /112/. Aus unseren SCF-UHF-Berechnungen dieser Frequenz erhalten wir jedoch auch gegenüber dem Wert der experimentellen harmonischen Frequenz /112/ einen um 12% zu hohen Wert, so daß der Gesamtfehler etwa 25% beträgt. Die Wiederholung der Rechnung mit einem 6-31G* Basissatz (Polarisationsfunktion am Kohlenstoffatom) führt bereits zu einer deutlichen Verbesserung des Resultates.

Tabelle 3.41. Struktur und Schwingungsfrequenzen des Methylenradikals $\text{CH}_2(^2B_1)$ (Symmetriegruppe: C_{2v}) - experimentell bestimmte und berechnete Werte

Methode ^a	Lit.	r_e [pm]	$\angle \text{HCH}$ [Grad]	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}]		
				$\omega_1(A_1)$	$\omega_2(A_1)$	$\omega_3(B_1)$
Laser-magnetische Resonanz	110	-	-	-	963,1	-
"	111	107,5	133,9	2980,1	-	3168,6
"	112	107,48 $\pm 0,04$	133,84 $\pm 0,05$	2950 ± 40 3090 ^b	- 1080 ^b	3080 ± 40 3220 ^b
SCP-CI (6s, 4p, 2d/3s, 2p) ^d	113	107,1	132,3	-	-	-
CI-SD (DZ + P)	114	108,1	132,0	3218 ^b	1175 ^b	3435 ^b
SCP-UNP (6-31G [*]) (4-31G) (3-21G)	diösv Arbeit ^c	107,1 106,9 107,1	130,4 131,8 131,0	3235 ^b 3274 ^b 3256 ^b	1086 ^b 1208 ^b 1211 ^b	3479 ^b 3485 ^b 3464 ^b

^a Angabe des Basissets bei Berechnungen in Klammern; ^b Die Schwingungsfrequenzen wurden in der Näherung^a starrer Rotator-Harmonischer Oszillator^b bestimmt; ^c vgl. Fußnote e in Tabelle 3.2; ^d vgl. Fußnote d in l. b. 3.

Die Frequenzen der Streck-schwingungen ω_1 und ω_3 werden von uns um 11%(6%) bzw. 13%(8%) bezogen auf die experimentellen Werte (bzw. deren harmonische Approximation) zu groß bestimmt. Dieser Fehler liegt im üblichen Bereich /108/. Die Berechnung der Kraftkonstanten mit Hilfe von Wellenfunktionen, die gegenüber dem HARTREE-FOCK-Ansatz eine Erweiterung darstellen, verbessert die Resultate bei der Bestimmung der Schwingungsfrequenzen kaum /114/. Arbeiten über die Einbeziehung der Anharmonizitäten bei der Schwingungsfrequenz - Berechnung auf theoretischer Grundlage haben wir in der Literatur nicht gefunden.

3.4. Quantenchemische Berechnung des Reaktionsweges und der Schwingungsfrequenzen

3.4.1. Bestimmung des Reaktionsweges

Bei Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch tritt im allgemeinen keine Barriere der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges auf /15/. Wir erwarten, daß dies auch für die Reaktion (3.1) gilt. Die üblichen Verfahren zur Bestimmung des Reaktionsweges als Weg des steilsten Abstieges, ausgehend vom Sattelpunkt (vgl. Abschnitt 2.5.3.), können somit nicht angewendet werden. Wir sind deshalb in folgender Weise vorgegangen: (Bezeichnungen sind der Abbildung 3.3 zu entnehmen.)

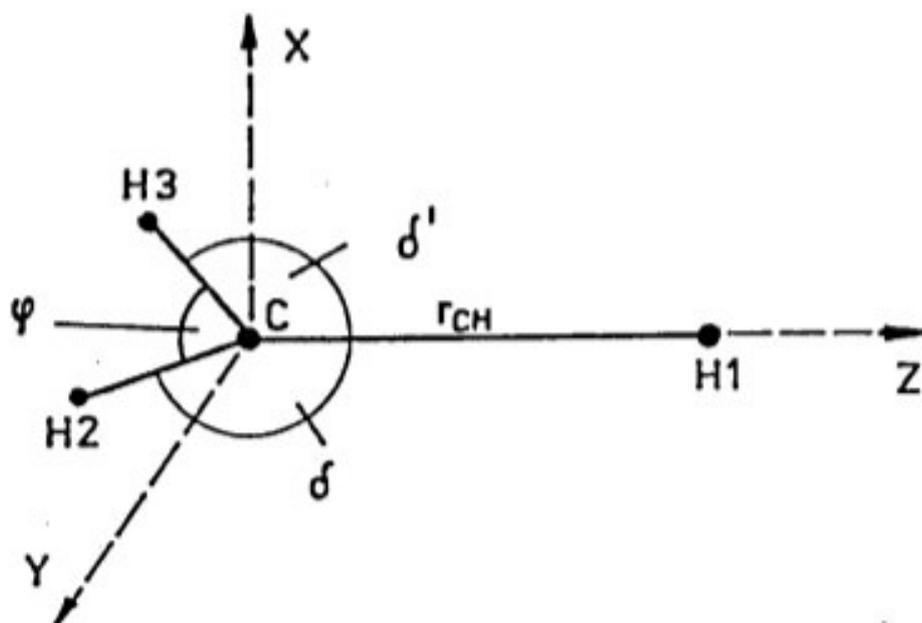


Abbildung 3.3: Lage des Methyls im kartesischen Koordinatensystem (für C_p -Symmetrie gilt: $\delta = \delta'$, $\overline{CH_2} = \overline{CH_3} = r_{CH}$)

- Ausgehend von der Gleichgewichtsstruktur des Methylradikals wurde der Abstand r_{CH} zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Wasserstoffatom H1 schrittweise vergrößert ($110 \leq r_{CH} \leq 280$ pm); die Schrittweite betrug 5 bzw. 10 pm.
- Die restlichen fünf inneren Freiheitsgrade (r_{CH_2} , r_{CH_3} , δ , δ' , φ)

δ', φ) wurden für jeden vorgegebenen Abstand r_{CH} gleichzeitig und ohne Beschränkung der Symmetrie optimiert. Die Genauigkeit beträgt für Bindungslängen mindestens 0,1 pm; für Bindungswinkel 0,1 Grad.

- An ausgewählten Punkten ($r_{CH} = 150, 180, 250$ pm) wurde der Reaktionsweg als Weg des steilsten Abstiegs in Richtung des Gradienten zurückverfolgt. Dazu wurde der Gradient normiert und eine kleine Auslenkung der RK ($\Delta s = 0,02 a_B$) angenommen. Gemäß Gleichung 2.87 wurden daraus die Punkte auf dem Reaktionsweg berechnet und mit dem zuvor bestimmten Weg verglichen. Im Rahmen der genannten Genauigkeiten ergaben sich in unserem Falle keine Änderungen des Reaktionsweges.

Für die Rechnungen wurde das Programmsystem /116/ verwendet, das eine Geometrieoptimierung für ausgewählte innere Koordinaten im Anschluß an Ab-initio-SCF-Rechnungen mit dem Programm HONDO5 /117/ gestattet. Im Gegensatz zum Weg höchster Symmetrie (C_{2v} -Symmetrie) erhalten wir einen Reaktionsweg, der C_s -Symmetrie aufweist ($\delta = \delta', r_{CH2} = r_{CH3} = r_{CH}^1$), d.h. mit wachsendem CH-Abstand entfernt sich das H1-Atom aus der Ebene H2CH3 (vgl. Abb. 3.3). Die Änderungen der einzelnen inneren Freiheitsgrade als Funktion des Abstandes r_{CH} sind in der Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Aus diesen Angaben kann die RK bestimmt werden, wenn man in unserem Falle annimmt, daß für die Gleichgewichtskonfiguration des Methylradikals $s = 0$ gilt (s. Gleichung 2.106). Die Ergebnisse in Tabelle 3.5 machen deutlich, daß sich die Geometrie des Fragmentes H2CH3 mit zunehmendem Abstand r_{CH} der des Methylens annähert (vgl. dazu mit Tabelle 3.4). Für ausgewählte Abstände r_{CH} wurden, um die Basissatzabhängigkeit zu testen, die Optimierungen bezüglich der restlichen Freiheitsgrade mit einem 6-31G* und einem 3-21G-Basissatz /118/ wiederholt. Die C_s -Symmetrie des Reaktionsweges blieb erhalten. Die Änderungen der inneren Freiheitsgrade mit wachsendem Abstand r_{CH} sind in der Abbildung 3.4 graphisch dargestellt. Die Verwendung verschiedener Basissätze ändert das qualitative Verhalten nicht. Die Bindungslänge r_{CH}^1 nimmt bis zu Abständen $r_{CH} =$

Tabelle 3.5: Änderung der inneren Freiheitsgrade in Abhängigkeit vom Abstand r_{CH} entlang des Reaktionsweges (C_n -Symmetrie) für die Reaktion $CH_3(^2A_2'') \rightarrow CH_2(^3B_1) + H$ (zur Erläuterung der Bezeichnung der inneren Freiheitsgrade vgl. Abb. 3.3) - Ergebnisse von SCP-UHF-Rechnungen unter Verwendung eines 4-31G-Basisatzes für die potentielle Energie U

r_{CH} [Å]	r_{CH}^1 [Å]	δ [Grad]	φ [Grad]	U [a.u.]
110,00	107,03	119,8	120,4	-39,504326
120,00	106,06	119,1	121,8	-39,495507
130,00	106,90	118,2	123,5	-39,480085
135,00	106,85	117,9	124,2	-39,471055
140,00	106,85	117,0	124,6	-39,461615
145,00	106,84	115,9	125,4	-39,451977
150,00	106,83	115,7	125,7	-39,442400
160,00	106,76	114,8	127,4	-39,424474
170,00	106,76	114,1	128,7	-39,409611
180,00	106,76	113,5	129,8	-39,398319
190,00	106,77	112,7	130,2	-39,391022
200,00	106,78	112,1	131,1	-39,384005
210,00	106,81	111,4	131,4	-39,379645
220,00	106,82	110,6	131,6	-39,376489
230,00	106,84	109,9	131,7	-39,374205
240,00	106,86	109,1	131,7	-39,372547
250,00	106,86	108,4	131,9	-39,371344
260,00	106,87	107,5	131,9	-39,370466
270,00	106,88	106,9	131,9	-39,369827
280,00	106,89	106,3	131,9	-39,369350

180 pm leicht ab und steigt dann wieder an. Sie unterscheiden sich für die einzelnen Basisätze jedoch nie um mehr als 0,3 pm. Erwartungsgemäß erhalten wir bei Verwendung eines 4-31G-Basisatzes immer die kürzeste Bindungslänge r_{CH}^1 und den größten Bindungswinkel φ /19/. (Anstelle von φ wird in der Abbildung 3.4 der Abstand $r_{H_2H_3}$ angegeben.) Zum Vergleich haben wir den Weg minimaler Energie berechnet, der sich als Reaktionsweg höchster Symmetrie (C_{2v} -Symmetrie, d.h. $2\delta + \varphi = 180$ Grad) ergeben würde. Die Resultate für die entsprechende Änderung des Winkels φ und die Bindungslänge r_{CH}^1 kann man Tabelle 3.6 entnehmen. Die Ergebnisse unterscheiden sich nur geringfügig von denen des C_s -Reaktionsweges - der Winkel φ ist insbesondere bei kleinen Abständen r_{CH} etwas größer (z.B.

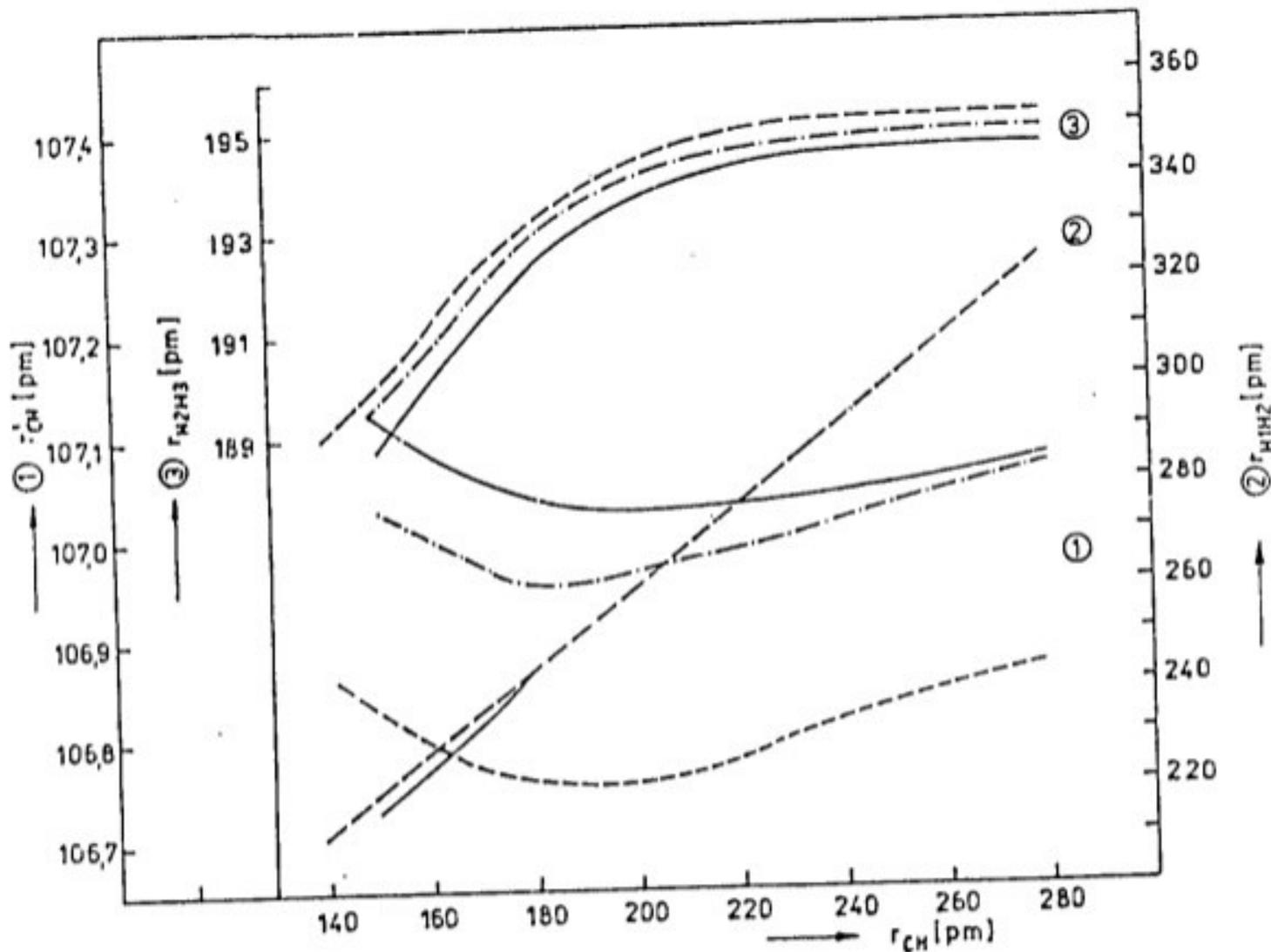


Abbildung 3.4: Änderung der inneren Freiheitsgrade in Abhängigkeit von Abstand r_{CH} ; — — — — — 6-310-Basisanz; - - - - - 3-210-Basisanz; - · - · - 4-310-Basisanz

0,9 Grad bei $r_{CH} = 150$ pm). Wir erwarten, daß unsere Ergebnisse für den Verlauf des Reaktionsweges relativ verlässlich sind, obwohl sie nur auf der Grundlage von Rechnungen im Rahmen der SCF-Näherung gewonnen wurden. Zu dieser Aussage berechtigt uns die Analyse von Untersuchungen des CH-Bindungsbruchs im Methan /119/. Bei vorgegebenem Abstand r_{CH} werden dort Bindungswinkel optimiert, und zwar sowohl mit Hilfe von SCF-Verfahren als auch mit Rechnungen, die weitere Beiträge der Elektronenkorrelation auf störungstheoretischer Grundlage (MP4) einbeziehen. Die optimierten Winkel unterscheiden sich für beide Methoden nur unwesentlich. Wir ziehen daraus

Tabelle 3.6: Änderung der inneren Freiheitsgrade (vgl. Abb. 3.3) und der potentiellen Energie U' entlang des C_{2v} -Minimum-Energiweges sowie Angabe der Differenzen der potentiellen Energie ($U' - U$) entlang den C_s -Reaktionswegen und des C_{2v} -Minimum-Energiweges an Punkten gleichen Abstandes r_{CH} (Ergebnisse von SCF-UHF-Rechnungen, 4-31G-Basisatz)

r_{CH} [pm]	r_{CH}^i [pm]	γ [Grad]	U' [a.u.]	$(U' - U)$ [cm^{-1}]
150,00	106,77	126,6	-39,4424	8,8
180,00	106,73	130,5	-39,3983	8,8
180,00	106,93 ^a	129,5 ^a	-39,4499 ^a	32,7 ^a
200,00	106,77	131,6	-39,3840	12,0
250,00	106,85	132,2	-39,3713	17,2
280,00	106,88	132,1	-39,3693	14,4

^a Ergebnisse von Rechnungen mit einem 6-31G^a-Basisatz

den Schluß, daß die Berücksichtigung von Beiträgen der Korrelationsenergie bei der Untersuchung von Reaktionswegen für CH-Bindungsbrüche nicht unbedingt erforderlich ist.

3.4.2. Änderung der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges

Im Abschnitt 3.4.1. haben wir die RK s für die Reaktion (3.1) bestimmt. Wir interessieren uns jetzt für die Änderung der potentiellen Energie $V_{el}(s)$ in Abhängigkeit von dieser Koordinate. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden wir jedoch V_{el} immer als Funktion des jeweiligen zugehörigen Abstandes r_{CH} angeben.

Zuerst werden wir die Ergebnisse der SCF-UHF-Rechnungen diskutieren. Die Werte der potentiellen Energie für Rechnungen mit einem 4-31G-Basisatz sind in der Tabelle 3.5 angegeben, die Änderung der potentiellen Energie in Abhängigkeit vom verwendeten Basisatz ist in der Abbildung 3.5 graphisch dar-

gestellt. Trotz unterschiedlicher Werte für die potentielle Energie U (vgl. die Angaben für die Werte der Energie der Gleichgewichtskonfigurationen von Methyl und Methylen in Tab. 3.4) differieren die Potentialkurven V_{e1} kaum. Als ein Maß für die Güte der berechneten Energieänderungen wollen wir

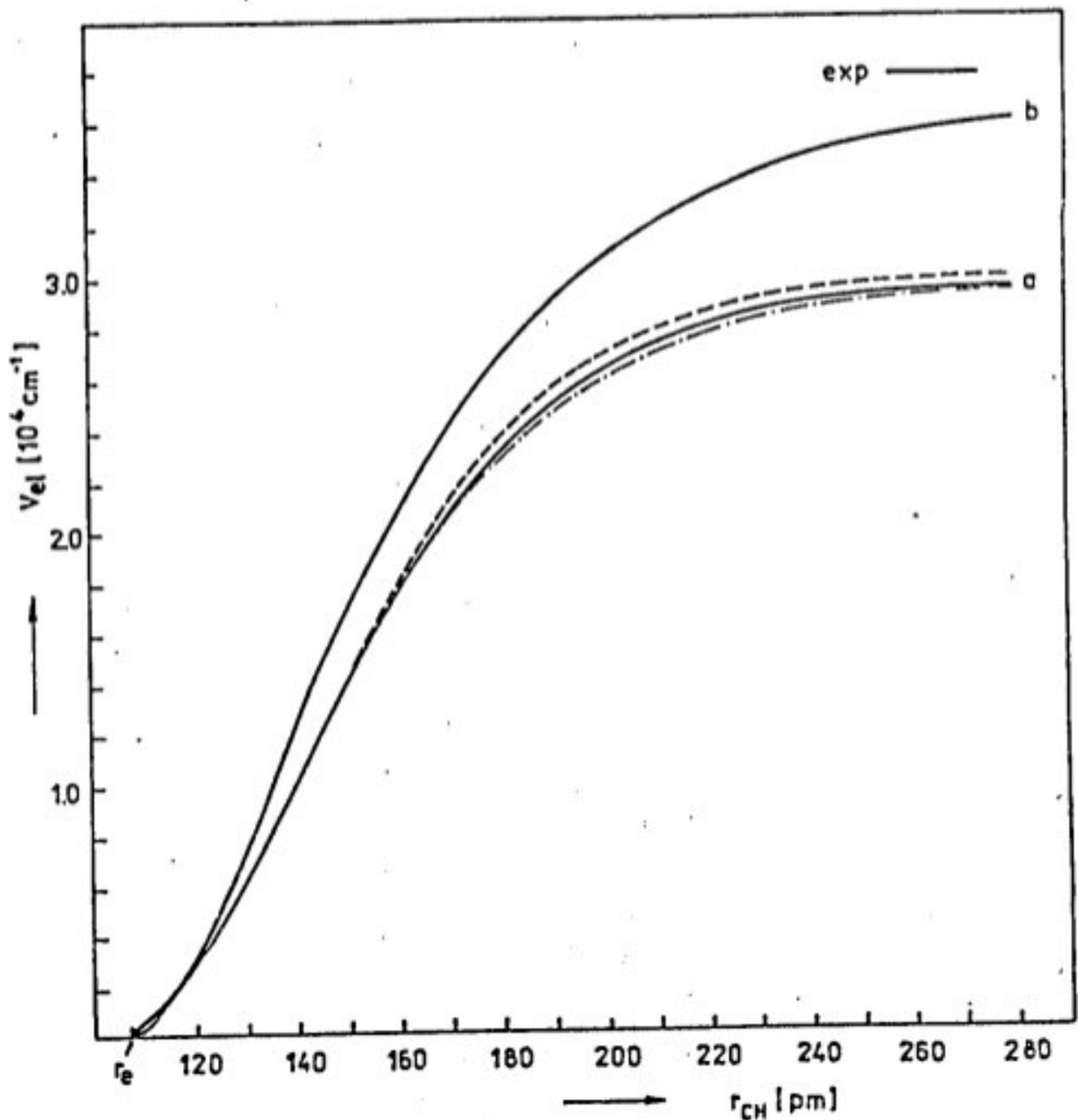


Abbildung 3.5: Änderung der potentiellen Energie V_{e1} entlang der Reaktionskoordinate als Funktion des CH-Abstandes r_{CH} ; a: SCP-UHF-Rechnungen (---- - 6-31G^{**}-Basissatz; ——— - 4-31G-Basissatz; -·-·- - 3-21G-Basissatz); b: MBPT/2-MORSE-Kurve mit $\beta = 264 \text{ pm}^{-1}$; exp: Dissoziationsenergie entsprechend Lit. /98/

die resultierenden Dissoziationsenergien betrachten. Die Ergebnisse der SCF-UHF-Rechnungen zeigen erwartungsgemäß eine asymptotische Annäherung an den Wert der potentiellen Energie der Fragmente CH_2 und H ; entlang der RK tritt keine Barriere auf. Andererseits sind aber die Dissoziationsenergien D mit 355,2 kJ/mol (3-21G-Basisatz), 358,4 kJ/mol (4-31G-Basisatz) und 365,6 kJ/mol (6-31G*-Basisatz) gegenüber dem experimentellen Wert von 483,6 kJ/mol¹ wesentlich zu niedrig. Deshalb verwendeten wir zusätzliche Ergebnisse aus MBPT-Rechnungen 2. und 3. Ordnung (MBPT/2 und MBPT/3) /97/, die mit einem 6-31G*-Basisatz durchgeführt wurden². Die Berücksichtigung von weiteren Anteilen der Korrelationsenergie in dieser Methode führt zu einer deutlichen Verbesserung der Dissoziationsenergien im Vergleich zu den SCF-UHF-Rechnungen im Hinblick auf den experimentellen Wert. Die Abweichungen betragen nur noch 44,7 kJ/mol (MBPT/2) bzw. 39,7 kJ/mol (MBPT/3) (s. Tabelle 3.1).

Ein weiteres Maß für die Güte der berechneten Änderung der potentiellen Energie entlang der RK ist die Krümmung dieser Funktion im Gebiet zwischen Reaktanten und Produkten. Hier ist es schwierig, Vergleichsmöglichkeiten in der Literatur zu finden. Unsere SCF-UHF-Rechnungen können wir in bezug auf dieses Kriterium deshalb nicht bewerten. Um Aussagen über die Änderung der potentiellen Energie entlang der RK im Rahmen der MBPT/2-Näherung zu erhalten, verwendeten wir die Energiewerte für zwei weitere Abstände $r_{\text{CH}} = 150$ bzw. 180 pm (s. Tabelle 3.7)². Wir berechneten daraus die zugehörigen Werte des Parameters β einer MORSE-Funktion (s. Gl. 2.43) und erhielten $\beta = 225 \text{ pm}^{-1}$ ($r_{\text{CH}} = 150 \text{ pm}$) und $\beta = 264 \text{ pm}^{-1}$ ($r_{\text{CH}} = 180 \text{ pm}$). Die MORSE-Kurve für den größeren Wert von β ist in der Abbildung 3.5b dargestellt. Die Eignung störungstheoretischer Methoden zweiter und dritter Ordnung zur Wiedergabe

¹ D wurde aus ΔH_0 /98/ und experimentellen Werten für die Frequenzen von Reaktant und Produkten (s. Datensatz A in Tabelle 3.11) bestimmt.

² Die dabei verwendeten Kernkonfigurationen wurden im Rahmen von SCF-UHF-Rechnungen mit dem gleichen Basisatz bestimmt.

Tabelle 3.7: Werte der potentiellen Energie U als Ergebnis von SCP- und MBPT/2ⁿ-Rechnungen (jeweils in RHF- und UHF-Näherung) unter Verwendung eines 6-31G^{**}-Basissatzes an zwei Punkten auf dem Reaktionsweg^{b,c}

r_{CH} [pm]	r_{CH}^i [pm]	γ [Grad]	δ [Grad]	U [a.u.]			
				SCP-UHF	SCP-RHF	UHF-MBPT/2	MBPT/2
150,00	107,17	123,8	114,8	-39,4956	-39,4501	-39,6069	-39,6180
100,00	106,98	128,4	113,0	-39,4501	-39,4294	-39,5455	-39,5678

^a Ergebnisse aus Lit. /17/; ^b Erklärung der Symbole r_{CH} , r_{CH}^i , γ , δ in der Abbildung 3.3; ^c Berechnung der Punkte auf dem Reaktionsweg im Rahmen der SCP-UHF-Näherung (6-31G^{**}-Basissatz)

der Änderung der potentiellen Energie im Bereich zwischen Reaktanten und Produkten wird in der Arbeit /119/ am Beispiel des CH-Bindungsbruchs im Methan untersucht. Es wird darauf hingewiesen, daß gerade in diesem Bereich die Berücksichtigung von Ein- und Dreifachanregungen von großer Bedeutung ist, d.h. die störungstheoretischen Rechnungen mindestens vierter Ordnung sein müssen. Die Eignung von MORSE-Funktionen zur Beschreibung der Änderung der potentiellen Energie bei Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch wird im Abschnitt 3.5. diskutiert. Wir müssen konstatieren, daß im Gegensatz zur Berechnung der RK unsere Angaben über die Änderung der potentiellen Energie entlang der RK (insbesondere im Gebiet zwischen 180 und 280 pm) mit erheblicher Unsicherheit behaftet sind. Von den in der Abbildung 3.5 dargestellten Potentialkurven werden wir für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten nur die Kurve b und die mit einem 4-31G-Basissatz berechnete Kurve a verwenden. Diese Auswahl hat folgenden Grund: Kurve b wurde unter Benutzung des zuverlässigsten uns zur Verfügung stehenden (theoretisch ermittelten) Wertes für die Dissoziationsenergie berechnet; Kurve a wurde in der Näherung bestimmt, in der auch die Kraftkonstanten berechnet wurden. Abschließend wollen wir die Ergebnisse für die Absolutenergien des C_{2v}-Minimumenergieweges mit denen des von uns bestimmten

Reaktionsweges in C_s -Symmetrie vergleichen (s. dazu Tabelle 3.6). Die Energiewerte unterscheiden sich entlang der gesamten RK lediglich um wenige cm^{-1} , der C_{2v} -Minimumweg hat für einen CH-Abstand zwischen 200 und 280 pm eine Barriere, deren Höhe ebenfalls nur wenige cm^{-1} beträgt. Die Unterschiede in den Energiewerten beider Wege sind erwartungsgemäß stärker ausgeprägt, wenn man einen 6-31G*-Basissatz verwendet (infolge der Polarisationsfunktion am Kohlenstoffatom).

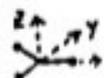
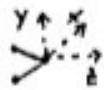
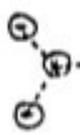
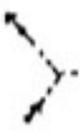
3.4.3. Schwingungsfrequenzen entlang der Reaktionskoordinate

Mit Hilfe der Resultate aus den Abschnitten 3.4.1. und 3.4.2. sind wir in der Lage, die Eigenwerte der Normalschwingungen senkrecht zur RK zu bestimmen. In Übereinstimmung mit den Voraussetzungen des MARK beschreiben wir den Übergang der Normalschwingungen des Methylradikals in die des Methylen bzw. in zwei Rotations- und einen Translationsfreiheitsgrad der Fragmente in adiabatischer Näherung. Wir erhalten die in der Tabelle 3.8 angegebene Korrelation der einzelnen Freiheitsgrade. Die Berechnung der Normalfrequenzen an nichtstationären Punkten auf der RK erfolgt in zwei Schritten. Die entsprechenden theoretischen Grundlagen sind im Abschnitt 2.5.4. erläutert worden.

1. Berechnung der Kraftkonstantenmatrix in kartesischen Koordinaten: Für die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix F wurde das Ab-initio-Programm HONDO5 /117/ verwendet, das in kartesischen Koordinaten arbeitet. Dazu wird der Gradient \vec{g} analytisch berechnet und die Kraftkonstantenmatrix F durch numerische Differentiation bestimmt¹.

¹ Wir haben für die Auslenkungen die Ein-Punkt-Formel im Programm /117/ mit einer Auslenkung von $\Delta x = 0,01 a_B$ benutzt. Für die Gleichgewichtskonfigurationen des Methyl- und Methylenradikals wurden sowohl die Zwei-Punkt-Formel als auch Auslenkungen von $\Delta x = 0,005 a_B$ getestet; die Abweichungen für die Schwingungsfrequenzen waren jeweils kleiner als $3 cm^{-1}$.

Tabelle 3.8: Korrelation der Normalschwingungen des Methylradikals mit denen des Methylenradikals für die Reaktion $\text{CH}_3(^2A_2') \rightarrow \text{CH}_2(^3B_1) + \text{H}$ sowie Bezeichnung der Schwingungsfrequenzen entlang des Reaktionsweges

 $\text{CH}_3 (D_{3h})$		$\xrightarrow{C_s}$	$\text{CH}_2 (C_{2v}) + \text{H}$ 		
Bezeichnung der Frequenz	Symmetrie der Normalschwingung	Richtung der Normalbewegung	Bezeichnung der Frequenz	Symmetrie der Normalschwingung	Richtung der Normalbewegung
$\omega_1^{\text{CH}_3}$	A_1'		$\omega_1^{\text{CH}_2}$	A_1	
$\omega_2^{\text{CH}_3}$	A_2''		Rotation der Fragmente		
$\omega_3^{\text{CH}_3}(2)$	E'		$\omega_3^{\text{CH}_2}$	B_1	
			Translation der Fragmente		
$\omega_4^{\text{CH}_3}(2)$	E'		$\omega_2^{\text{CH}_2}$	A_1	
			Rotation der Fragmente		

Da die Atome in Richtung der kartesischen Koordinaten ausgelenkt werden, ist es nicht möglich, die Bewegung in Richtung der RK zu separieren (sofern sie nicht zufällig mit einer Auslenkung in Richtung einer Koordinatenachse zusammenfällt). Wie bereits im Abschnitt 2.5.4.3. beschrieben

Tabelle 1.9: Schwingungsfrequenzen und Rotations-/Translations-eigenwerte als Funktion des CH-Abstandes r_{CH} für die Reaktion $CH_3(^2A_2) \rightarrow CH_2(^3B_1) + H$ als Ergebnis von SCP-UHF Rechnungen (4-31G-Basisatz)

a: Ergebnisse der Diagonalisierung der Kraftkonstantenmatrix in massengewichteten kartesischen Koordinaten

b: Schwingungsfrequenzen nach Anwendung des Projektionsformalismus nach MILLER [15]

r_{CH}^a	Translation ^b			Rotation ^b			ω_3	Schwingungsfrequenzen ^b					
	T_x	T_y	T_z	R_x	R_y	R_z		ω_2	ω_1	ω_4	ω_5	ω_6	
107,9 ^c	a	-16	-11	3	20	38	38	3419	471	1543	1546	3422	3235
	b	-1	-1	1	2	3	3	3397	465	1524	1522	3399	3212
110,0	a	-16	-15	-3	93	272	282	3331	636	1533	1578	3435	3283
	b	-2	-2	-1	5	4	13	108	451	1303	1523	3403	3215
120,0	a	-147	-58	29	134	274	478	2270	952	1502	1610	3419	3244
	b	-33	-13	5	14	13	48	43	456	925	1561	3402	3210
130,0	a	-74	-14	8	22	269	532	1580	1050	1430	1622	3169	3318
	b	-2	-3	0	3	17	39	76	448	849	1573	3135	3271
145,0	a	-42	13	58	92	258	549	-447	1043	1440	1469	3504	3324
	b	-3	2	8	27	9	88	-39	423	116	1411	3462	3235
150,0	a	-22	-13	16	218	299	555	-987	1011	1416	1424	3477	3293
	b	-9	3	2	10	13	46	-62	416	701	1393	3418	3237
160,0	a	-28	14	29	129	335	513	-1610	925	1270	1381	3509	3323
	b	10	2	1	8	11	69	-112	355	557	1353	3427	3255
170,0	a	-74	12	13	51	260	456	-1683	792	1091	1328	3522	3323
	b	-8	2	4	19	7	21	-107	297	512	1261	3436	3255
180,0	a	-94	15	3	49	229	393	-1532	664	927	1287	3525	3320
	b	25	3	0	12	6	17	-98	248	477	1225	3463	3265
200,0	a	-108	37	45	89	211	290	-1134	463	650	1236	3522	3312
	b	-28	6	11	21	5	12	-74	181	352	1204	3448	3272
220,0	a	-117	-30	8	53	171	203	-821	325	433	1208	3518	3305
	b	-39	-3	12	12	3	29	-68	150	244	1173	3472	3247
240,0	a	-249	772	22	72	130	196	-592	239	327	1212	3514	3301
	b	-39	-25	3	12	28	66	-81	112	184	1167	3439	3258
270,0	a	-59	-48	7	68	113	132	-363	155	196	1192	3508	3293
	b	-9	-7	1	11	14	21	-87	88	129	1154	3451	3249
280,0	a	-109	-77	-17	3	54	78	-308	132	164	1193	3513	3299
	b	-15	-17	1	1	8	5	-41	72	103	1134	3439	3264
d	a	-23	2	5	49	87	161	-	-	-	1208	3486	3274
	b	-1	0	0	4	7	14	-	-	-	1192	3435	3258

^a Angaben in pm; ^b Angaben in cm^{-1} ; ^c Gleichgewichtskonfiguration des Methylradikals; ^d Gleichgewichtskonfiguration des Methylen

wurde, sind deshalb die Schwingungsbewegungen mit denen der Rotation und Translation sowie mit der Bewegung in Richtung der RK gekoppelt, d.h. die Eigenwerte der Rotations- und Translationsbewegung sind ungleich Null. Zur Illustration haben wir in der Tabelle 3.9 für verschiedene Kernkonfigurationen entlang des Reaktionsweges die Eigenwerte angegeben. Besonders starke Abweichungen von Null ergeben sich für die Rotationsbewegungen in Richtung der z- und der y-Achse und die Translationsbewegung in Richtung der x-Achse. Ersteres deutet auf eine Kopplung der Rotationsbewegungen mit den A_2'' - und E' -Deformationsschwingungen hin (alle Angaben beziehen sich auf die Symmetrie des Methylradikals), letzteres auf eine Kopplung der Translationsbewegung mit der Bewegung in Richtung der RK.

Um die Verlässlichkeit der von uns berechneten Kraftkonstanten (SCF-UHF/4-31G) zu überprüfen, haben wir an ausgewählten Punkten die Rechnungen mit einem 6-31G*-Basissatz wiederholt (s. Tabelle 3.10). Es zeigt sich, daß die Verwendung eines erweiterten Basissatzes nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Eigenwerte der massengewichteten Kraftkonstantenmatrix F hat. Da sich jedoch gleichzeitig die Rechenzeit

Tabelle 3.10: Abhängigkeit der Eigenwerte der massengewichteten Kraftkonstantenmatrix F im Rahmen der SCF-UHF-Näherung vom Basissatz an verschiedenen Punkten des Reaktionsweges (Angaben als Funktion des Abtandes r_{CH}) für die Reaktion $CH_3(^2A_2'') \rightarrow CH_2(^3B_1) + H$

r_{CH} [pm]	Basissatz	Eigenwerte der Matrix F [cm ⁻¹]					
		ω_3'	ω_2	ω_4'	ω_4	ω_3	ω_1
150	4-31G	-987	1011	1416	1424	3477	3293
	6-31G*	-937	1056	1435	1441	3510	3343
180	4-31G	-1532	664	927	1287	3525	3320
	6-31G*	-1573	680	937	1314	3539	3346
280	4-31G	-308	132	164	1193	3513	3299
	6-31G*	-310	161	187	1241	3517	3315

verdoppelt, wurden die Kraftkonstanten immer mit einem 4-31G-Basissatz berechnet. Die Anwendung der SCF-UHF-Näherung für die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix an nichtstationä-

ren Punkten sollte die Ergebnisse nicht wesentlich verfälschen. Da wir im Abschnitt 3.4.1. davon ausgegangen sind (s. auch /119/), daß die Geometrieoptimierung in dieser Näherung zu verlässlichen Resultaten führt, sollte eine ähnliche Aussage auch für die Kraftkonstanten gültig sein.

2. Berechnung der Normalschwingungsfrequenzen senkrecht zur Reaktionskoordinate: Bei der Berechnung der Normalschwingungen senkrecht zur HK wendeten wir, ausgehend von der Kraftkonstantenmatrix F , den Projektionsformalismus von MILLER et al. /82/ an, der bereits im Abschnitt 2.5.4.3. beschrieben wurde. Dazu benutzten wir das Programm FPROJ (Beschreibung des Programms im Anhang A1). Die Ergebnisse für ausge-

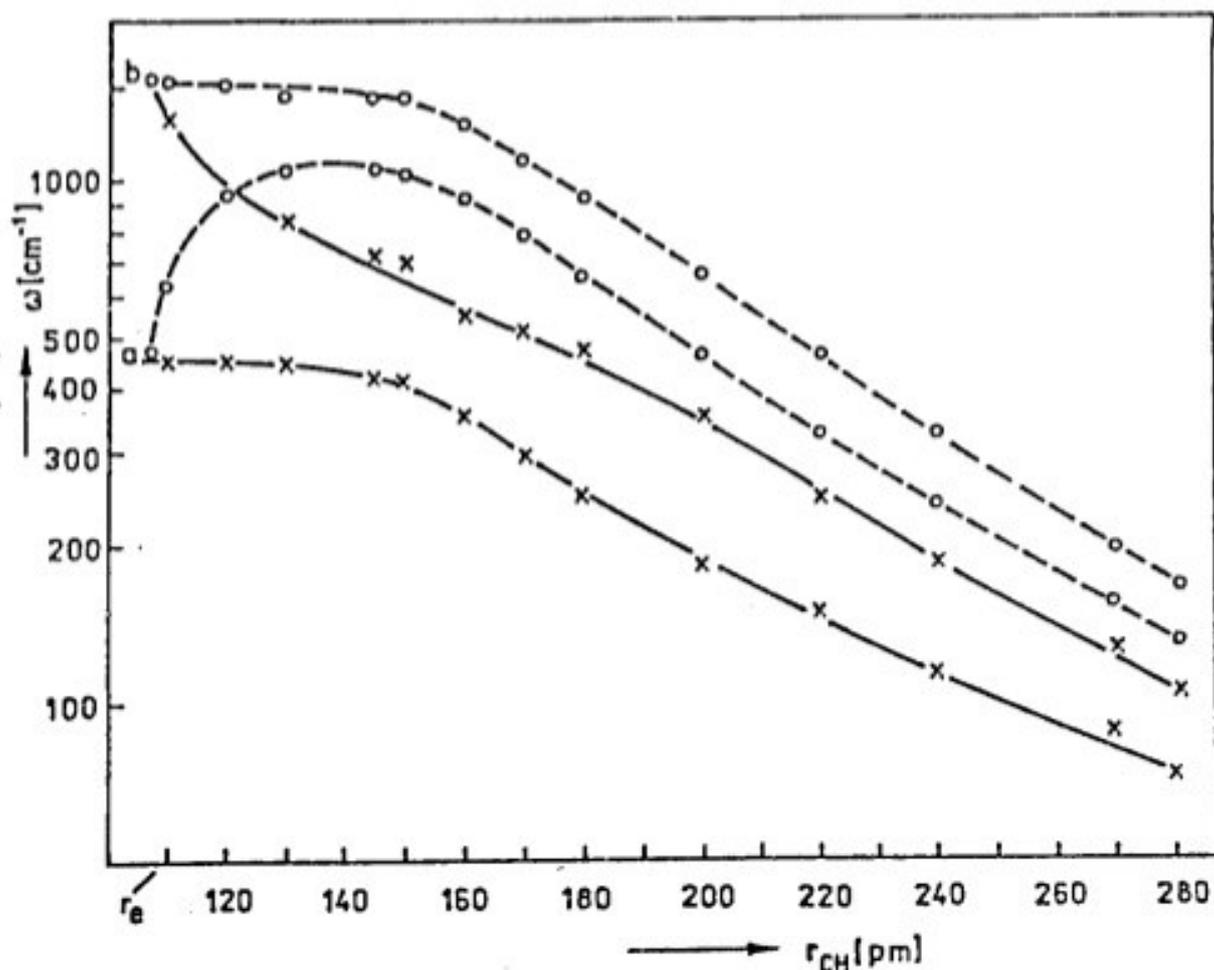


Abbildung 3.6: Änderung der Schwingungsfrequenzen ω_2 (a) und ω_4' (b) entlang der Reaktionskoordinate als Funktion des CH-Abstandes r_{CH} . --- unprojizierte Eigenwerte der massengewichteten Kraftkonstantenmatrix (Bezeichnungen entsprechend Tab. 3.8)

wählte Kernkonfigurationen sind in der Tabelle 3.9 zusammengefaßt. Die Eigenwerte der Bewegung in Richtung der RK sowie der Translations- und Rotationsbewegung sind im Rahmen der numerischen Genauigkeiten Null, die Eigenwerte der Bewegungen in Richtung der restlichen $3N-7$ Freiheitsgrade entsprechen den gesuchten Schwingungsfrequenzen. Die drei Schwingungsfrequenzen, die mit denen des Produktes CH_2 korrelieren, gehen monoton in die CH_2 -Frequenzen über. Ihre Eigenwerte ändern sich durch Anwendung des Projektionsformalismus auch nur unwesentlich. Starken Einfluß hingegen hat die Projektion erwartungsgemäß auf die Eigenwerte der Deformationsschwingungen $A_2''(\omega_2)$ und $E'(\omega_4^i)$, die in Rotationen der Fragmente übergehen. Ihre Abhängigkeit von der RK ist in der Abbildung 3.6 dargestellt. Zum Vergleich sind dort auch die entsprechenden Eigenwerte der unprojizierten Kraftkonstantenmatrix angegeben. Ausführlich werden diese Ergebnisse im Abschnitt 3.5.3. diskutiert. Wir wollen an dieser Stelle lediglich konstatieren, daß beide Frequenzen mit wachsendem CH-Abstand monoton abnehmen, während eine Diagonalisierung der unprojizierten Kraftkonstantenmatrix \mathbb{F} einen anfänglichen Anstieg vortäuscht.

3.5. Überprüfung der semiempirischen Annahmen

Mit Hilfe der im Abschnitt 3.4. durchgeführten Rechnungen sind wir jetzt in der Lage, für die Reaktion (3.1) die Näherungen zu überprüfen, die im MARK bei der Berechnung der Eigenwerte der Reaktionskanäle angewendet werden. Wir gehen dabei in analoger Weise wie im Abschnitt 2.3.3. vor und werden gleichzeitig bedenken, daß der Bereich der RK, in dem die Maxima der Eigenwerte liegen, in Abhängigkeit von der Anregungsenergie E des Reaktanten CH_3 zwischen CH-Abständen von 180 und 450 pm liegen wird. Uns stehen nur quantenchemische Resultate bis zu CH-Abständen von 280 pm zur Verfügung.

(aus Gründen der Konvergenz der Ab-initio-Rechnungen). Das bedeutet, daß wir für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zuzüglich darauf angewiesen sind, die semiempirischen Näherungen in geeigneter Weise dazu zu benutzen, Extrapolationen der Ab-initio-Resultate für größere CH-Abstände vorzunehmen.

3.5.1. Annahmen bezüglich der Reaktionskoordinate

Die semiempirischen Annahmen gehen davon aus, daß die RK der Aufweitung einer CH-Bindung entspricht. Im Vergleich dazu wird in der Abbildung 3.7 die Änderung der RK Δs (bezogen auf die Gleichgewichtskonfiguration des Methylradikals in SCP-UHF-Näherung/4-31G-Basissatz) in Abhängigkeit vom Abstand r_{CH} für die entsprechenden quantenchemischen Rechnungen dargestellt (vgl. Tabelle 3.5).

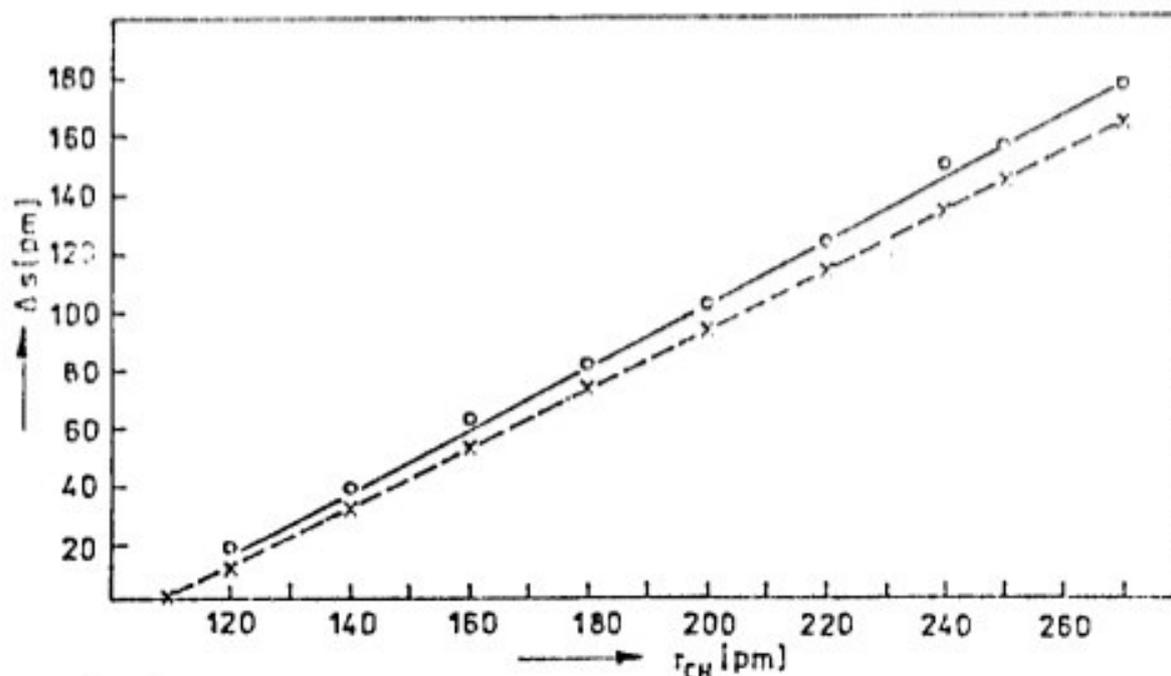


Abbildung 3.7: Änderung der Reaktionskoordinate Δs als Funktion der CH-Abstände r_{CH} : — - - - - quantenchemische Ab-initio-Resultate (SCP-UHF/4-31G-Basissatz); - - - - - semiempirische Annahmen

Wir erhalten für Δs bis zu Abständen von $r_{CH} = 280$ pm einen linearen Zusammenhang mit der CH-Bindungslänge r_{CH} , der Anstieg ist jedoch etwas steiler als 45 Grad. Das ist auf die zusätzliche Änderung der anderen inneren Freiheitsgrade (insbesondere die Aufweitung des Winkels ψ) zurückzuführen. Für unsere Beispielreaktion sind die semiempirischen Vorstellungen dennoch gut geeignet, den qualitativen Ablauf der Änderungen der Kernkonfigurationen zu beschreiben.

3.5.2. Eignung von MORSE-Kurven zur Beschreibung der Änderung der potentiellen Energie entlang der Reaktionskoordinate

Bei der Diskussion der Eignung von MORSE-Funktionen zur Beschreibung der Änderung der potentiellen Energie entlang der RK bei Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch wollen wir uns einerseits auf unsere Resultate (vgl. Abbildung 3.5) und andererseits auf Ergebnisse aus der Literatur für den CH-Bindungsbruch im Methan (MP4-Rechnungen) /119/ und im Formaldehyd (Zweikonfigurationen-SCF-Rechnungen) /120/ stützen. Da in allen diesen Fällen keine Maxima entlang der RK für die potentielle Energie auftreten, liegt die Vermutung nahe, daß MORSE-Funktionen der Form (2.43) eine analytische Beschreibung der Änderung der potentiellen Energie ermöglichen sollten. Zu prüfen bleibt, ob der Parameter β tatsächlich eine Konstante für alle CH-Abstände ist und ob er entsprechend Gleichung 2.45 aus der Kraftkonstante der zu brechenden Bindung berechnet werden kann.

In der Abbildung 3.8 ist der Parameter β als Funktion des CH-Abstandes für die von uns ausgewählten Beispiele dargestellt. Obwohl sich die Absolutwerte von β in den einzelnen Beispielen unterscheiden, vergrößert sich in allen Fällen gleichermaßen sein Wert auf das 1,3 - 1,4-fache. Das bedeutet, daß für einen in der Nähe der Gleichgewichtskonfigura-

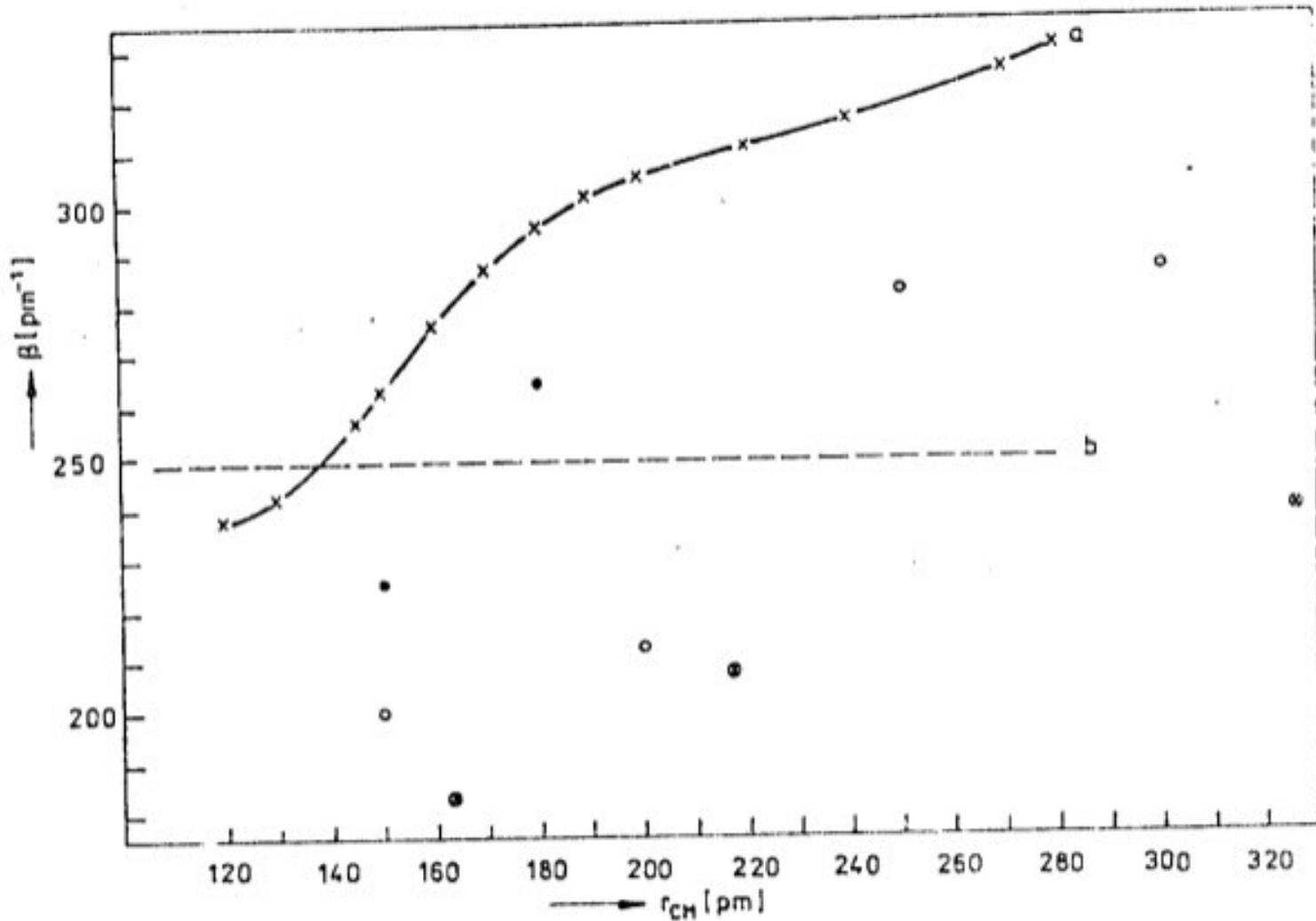


Abbildung 3.8: Abhängigkeit des Parameters β vom CH-Abstand r_{CH} ; a: SCF-UHF-Ergebnisse/4-31G-Minimnetz für die Reaktion $CH_3(^2A_2') \rightarrow CH_2(^1E_1) + H$ (3.1); • - MBPT/2-Rechnungen für die Reaktion (3.1) (vgl. Tab. 3.7); o - MP4-Rechnungen für den CH-Bindungsbruch im Methan /119/; b: β berechnet aus der Kraftkonstante der A_1' -Streckschwingung des Methylradikals (SCF-UHF/4-31G-Minimnetz); ⊗ - CH-Bindungsbruch in H_2CO (Two Configuration SCF) /120/

tion geeignet gewählten Wert von β die MORSE-Kurven im Vergleich zu den ab-initio-Resultaten für größere CH-Abstände zu flach sind¹, d.h. sie nähern sich langsamer dem Wert der Dissoziationsenergie an als entsprechende quantenchemisch be-

¹ Dieser Ergebnis stimmt mit Aussagen in der Literatur überein, z.B. /15/.

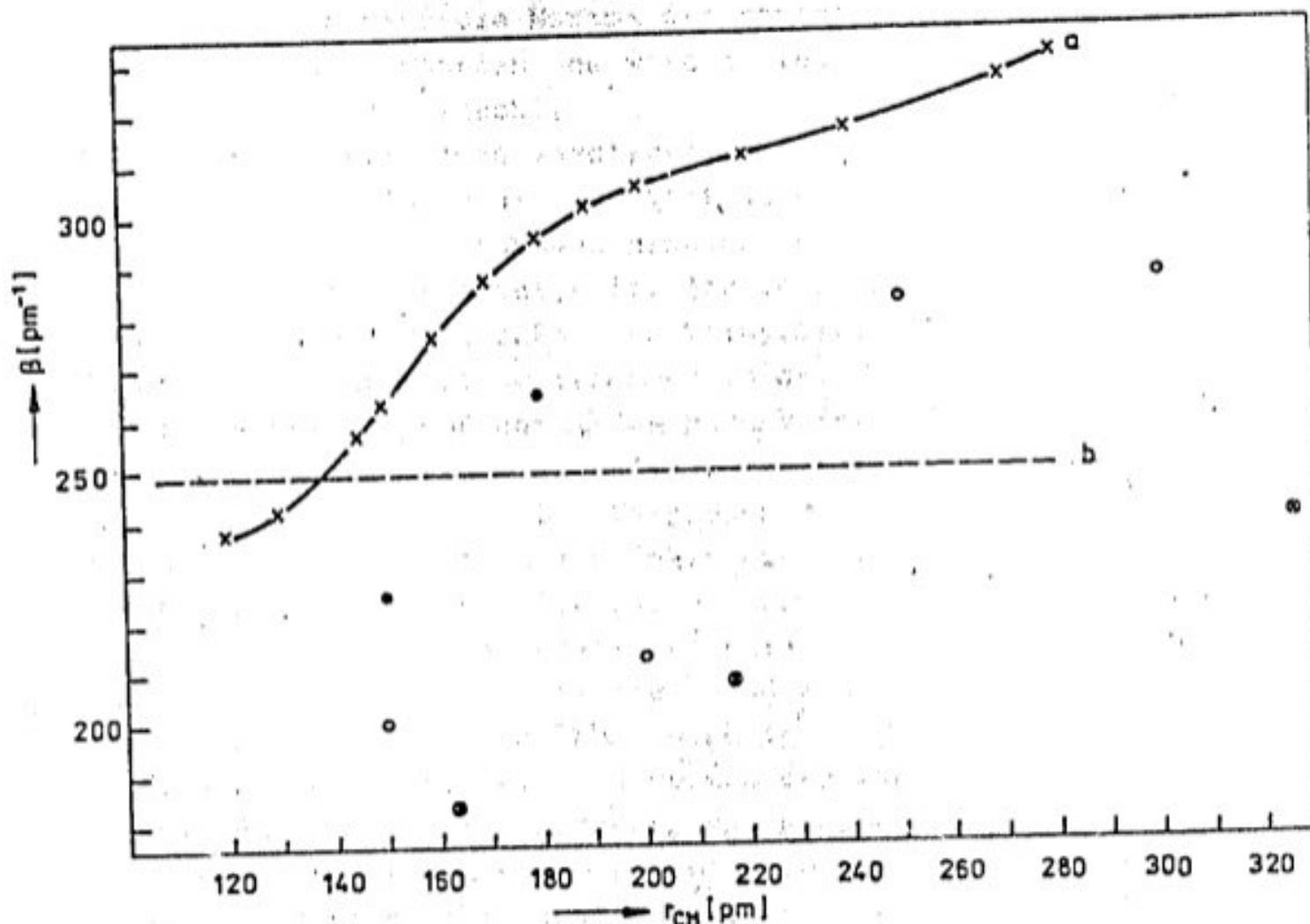


Abbildung 3.8: Abhängigkeit des Parameters β vom CH-Abstand r_{CH} : a) SCF-UHF-Ergebnisse/4-31G-Basisatz für die Reaktion $CH_2(^2A_2'') \rightarrow CH_2(^2B_1) + H$ (3.1); • - MBPT/2-Rechnungen für die Reaktion (3.1) (vgl. Tab. 3.7); ○ - MP4-Rechnungen für den CH-Bindungsbruch in Methan /119/; b) β berechnet aus der Kraftkonstante der A_1' -Streckschwingung des Methylradikals (SCF-UHF/4-31G-Basisatz); ⊗ - CH-Bindungsbruch in H_2CO (Two Configuration BCP) /120/

tion geeignet gewählten Wert von β die MORSE-Kurven im Vergleich zu den ab-initio-Resultaten für größere CH-Abstände zu flach sind¹, d.h. sie nähern sich langsamer dem Wert der Dissoziationsenergie an als entsprechende quantenchemisch be-

¹ Dieses Ergebnis stimmt mit Aussagen in der Literatur überein, z.B. /15/.

rechnete Kurven. Im Hinblick auf das MARK bedeutet das: Bei gleicher Abhängigkeit der Nullpunktschwingungsenergie von der RK verschieben sich die Maxima der rovibronischen Eigenwerte zu größeren CH-Abständen, es werden "losere" kritische Konfigurationen vorgetäuscht.

Diese Tendenz wird noch verstärkt, wenn man den Parameter β nicht an Ab-initio-Resultaten fittet, sondern aus den Kraftkonstanten der zu brechenden Bindung bestimmt. Dazu wurde folgender Vergleich angestellt. Wir berechneten aus den CH-Streckschwingungsfrequenzen des Methylradikals, wie man sie im Rahmen von Ab-initio-Verfahren in der SCP-UHF-Näherung (4-31G-Basisatz) und der MP2-Näherung (6-31G*-Basisatz)¹ erhält, gemäß Gleichung 2.45 die Werte für β mit $\beta = 249 \text{ pm}^{-1}$ und $\beta = 200 \text{ pm}^{-1}$. Der Vergleich mit der Abbildung 3.8 zeigt, daß diese Werte bestenfalls die Situation in der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration beschreiben. Da die quantenchemisch berechneten Kraftkonstanten in der Regel größer als die experimentell bestimmten sind /108/, erhält man auf experimenteller Grundlage noch niedrigere β -Werte. Will man Geschwindigkeitskonstanten im Rahmen des MARK berechnen und ist man dabei auf die Verwendung von MORSE-Kurven zur Beschreibung der Änderung der potentiellen Energie angewiesen, empfiehlt es sich, für mindestens einen möglichst großen Bindungsabstand einen Wert für β zu berechnen. Wir verwendeten deshalb eine MORSE-Funktion mit einem Parameter $\beta = 330 \text{ pm}^{-1}$; dieser Wert reproduziert die potentielle Energie für einen CH-Abstand von $r_{\text{CH}} = 280 \text{ pm}$.

¹ Da uns die Frequenzen $\omega_1^{\text{CH}_3}$ in der MP2-Näherung nicht bekannt ist, wir jedoch die entsprechende Frequenz für Methan kennen /108/, berechneten wir aus der relativen Erniedrigung der Streckschwingungsfrequenz von Methan durch Verwendung der MP2-Näherung anstelle der SCP-Näherung einen Skalierungsfaktor:

$$\frac{\omega_1^{\text{CH}_4}(\text{MP2})}{\omega_1^{\text{CH}_4}(\text{SCP})} = \frac{3115 \text{ cm}^{-1}}{3196 \text{ cm}^{-1}} = 0,9747.$$

Wir nehmen die gleiche Erniedrigung der Schwingungsfrequenz $\omega_1^{\text{CH}_3}$ des Methylradikals an, wenn anstelle der SCP-Näherung die MP2-Näherung verwendet wird, und erhalten aus $\omega_1^{\text{CH}_3}(\text{SCP}) = 3260 \text{ cm}^{-1}$ eine Frequenz $\omega_1^{\text{CH}_3}(\text{MP2}) = 3170 \text{ cm}^{-1}$:

3.5.3. Eignung von Exponentialansätzen zur Beschreibung der Änderung der Schwingungsfrequenzen entlang der Reaktionskoordinate

Die semiempirischen Annahmen bezüglich der Änderung der Schwingungsfrequenzen entlang der RK wurden im Abschnitt 2.3.4. erläutert. Wir wollen jetzt anhand unserer Ergebnisse der Ab-initio-Berechnungen für die Reaktion (3.1) die folgenden Fragen beantworten:

- Sind die Frequenzen der Schwingungen, die sich für Reaktant und Produkt nur unwesentlich unterscheiden, auch für alle Kernkonfigurationen entlang der RK unverändert?
- Ist es möglich, den Übergang von zwei der Deformationsschwingungen in freie Rotationen der Fragmente durch einen Exponentialansatz der Form (2.46) zu beschreiben?
- Entspricht die Abhängigkeit der Deformationsschwingung, die sowohl im Reaktanten als auch im Produkt auftritt, jedoch unterschiedliche Eigenwerte besitzt, einer exponentiellen Änderung gemäß Gleichung 2.47?
- Ist es gerechtfertigt, die Änderung aller Schwingungsfrequenzen entlang der RK, sofern sie durch Ansätze der Form (2.46) und (2.47) wiedergegeben wird, mit Hilfe eines einheitlichen Parameters α zu beschreiben?

Für die Beantwortung der Frage a) betrachten wir die Änderung der Frequenzen ω_1 und ω_3 in der Tabelle 3.9. Beide Frequenzen sind entlang der gesamten RK nahezu konstant. Dies wird bereits plausibel, wenn man bedenkt, daß sich die Bindungslänge r_{CH}^i entlang des Reaktionsweges kaum ändert (s. Abbildung 3.4). Die schwache Abnahme des Abstandes r_{CH}^i für CH-Abstände $r_{CH} \leq 160$ pm äußert sich, wie erwartet, in einem Anstieg der Frequenzen.

Mit Hilfe der quantenchemisch berechneten Änderung der Frequenzen ω_2 und ω_4^i (s. Abbildung 3.9) ist es möglich, die Frage b) zu beantworten. Der Ansatz (2.46) ist dann richtig, wenn in halblogarithmischer Darstellung die Frequenzen entlang der RK linear abnehmen. Für CH-Abstände $r_{CH} > 150$ pm

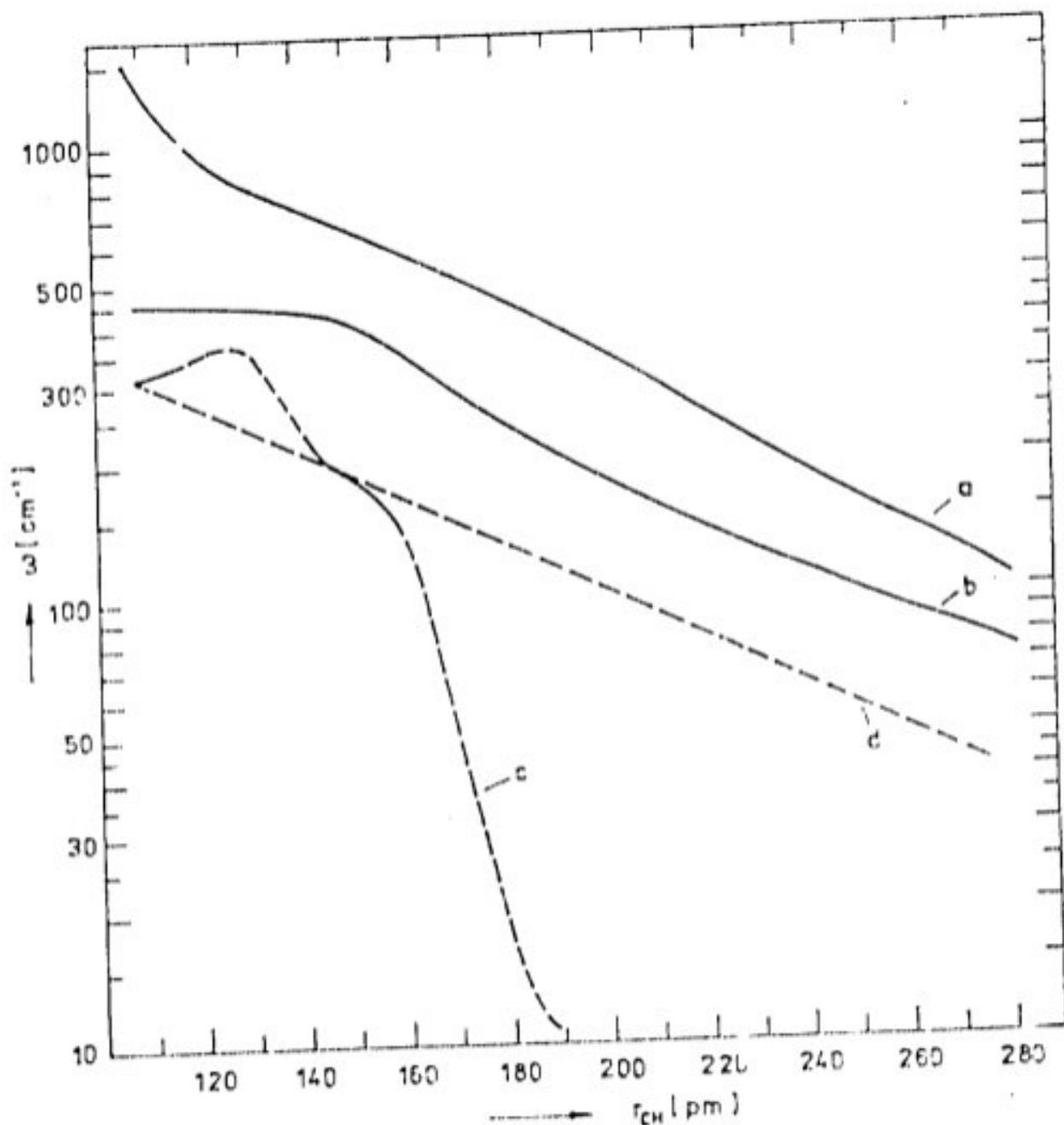


Abbildung 3.4: Änderung verschiedener Schwingungsfrequenzen als Funktion der CH-Abstände r_{CH} entlang der Reaktionskoordinate (Bezeichnungen entsprechend Tab. 3.8); a: ω_4 ; b: ω_2 ; c: $(\omega_4 - \omega_2^{CH})$; d: Änderung von (c) entsprechend den empirischen Annahmen für $\alpha = 140 \text{ pm}^{-1}$

erhalten wir annähernd Geraden, d.h. in dem Bereich, in dem die Maxima der Eigenwerte der Reaktionskanäle auftreten. Wir bestimmten mittlere Anstiege α_{ω_2} für CH-Abstände $160 \leq r_{CH} \leq 280 \text{ pm}$ und α_{ω_4} für $170 \leq r_{CH} \leq 280 \text{ pm}$ und erhielten: $\alpha_{\omega_2} = 133 \text{ pm}^{-1}$ und $\alpha_{\omega_4} = 146 \text{ pm}^{-1}$. Demgegenüber ist die Frequenz der Out-of-Plane-Deformationsschwingung ω_2 für CH-Abstände $r_{CH} < 150 \text{ pm}$ nahezu konstant. Wir müssen jedoch

beachten (vgl. die Diskussion im Abschnitt 3.2), daß diese Frequenz im Rahmen der SCF-Näherung für das Methylradikal um etwa 140 cm^{-1} zu niedrig berechnet wird. Extrapolieren wir, ausgehend vom Ansatz (2.46) und dem Wert $\alpha \omega_2 = 133 \text{ pm}^{-1}$, vom CH-Abstand $r_{\text{CH}} = 160 \text{ pm}$ auf die Frequenz $\omega_2^{\text{CH}_3}$, erhalten wir $\omega_2^{\text{CH}_3} = 707 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt etwa 100 cm^{-1} über der experimentell bestimmten Schwingungsfrequenz (17% Fehler), entspricht jedoch besser der Tendenz von SCF-Rechnungen, Frequenzen zu groß zu bestimmen /108/. Wir sind aber nicht in der Lage, im Rahmen der uns zur Verfügung stehenden Methoden die Änderung der Frequenz ω_2 in der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration der Methylradikale zuverlässig zu beschreiben. Ein qualitativ anderes Verhalten weist die Frequenz ω_4 als Funktion der RK auf. Aus der Abbildung 3.9 ist ersichtlich, daß bereits bei einem CH-Abstand von $r_{\text{CH}} = 200 \text{ pm}$ der Produktwert $\omega_2^{\text{CH}_2}$ erreicht wird, d.h. daß wir Frage c) mit nein beantworten müssen. Da der Winkel ψ ebenfalls für $r_{\text{CH}} = 200 \text{ pm}$ im wesentlichen dem des Produktmoleküls Methylen entspricht, war diese Abhängigkeit der Frequenz der Deformationsschwingung zu erwarten. Da die Maxima der rovibronischen Eigenwerte im MARK bei Abständen $r_{\text{CH}} > 180 \text{ pm}$ auftreten, empfiehlt es sich in unserem Falle, bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten die Frequenz der Produktschwingung $\omega_2^{\text{CH}_2}$ zu verwenden.

Bezüglich einer Beantwortung der Frage d) können wir feststellen, daß sich die Änderung der Deformationsschwingungen ω_2 und ω_4 entlang der RK durch einen gemeinsamen Parameter α und einen Ansatz der Form (2.46) beschreiben läßt. Wir verwenden im folgenden einen mittleren Parameter $\bar{\alpha} = 140 \text{ pm}^{-1}$. Die Abweichung der mittels dieses Parameterwertes berechneten Schwingungsfrequenzen von den quantenchemisch berechneten Frequenzen ist für Abstände $r_{\text{CH}} > 180 \text{ pm}$ kleiner als 40 cm^{-1} (mit $\omega_2^{\text{CH}_3} = 707 \text{ cm}^{-1}$) und liegt damit im Bereich der durch die SCF-Rechnungen verursachten Fehler. Abschließend soll der von uns berechnete Wert für den Para-

meter $\bar{\alpha}$ mit den in der Literatur /15,121/ verwendeten Parameterwerten verglichen werden. Von QUACK und TROE /15/ wird diskutiert, daß der Bereich realistischer Werte für α zwischen 40 und 190 pm^{-1} liegen sollte. Außerdem ist auf der Grundlage von Gleichung 2.50 plausibel, daß für Reaktionen, bei denen Bindungen gleichen Typs gebrochen werden, der Parameter α eine Funktion des Bindungswinkels des Reaktanten ist. Auf dieser Grundlage wurden von uns in /121/ diese Parameter für eine Reihe von Reaktionen bestimmt (s. auch Abschnitt 4.2). Für die Reaktion (3.1) erhielten wir $\alpha = 85 \text{ pm}^{-1}$ bzw. $\alpha = 143 \text{ pm}^{-1}$, in Abhängigkeit davon, ob als obere Grenze aller α -Werte 100 bzw. 190 pm^{-1} angenommen wurde. Nach einem Vergleich der resultierenden H-RGK mit experimentellen Werten hatten wir uns entschieden, den niedrigeren Wert von $\alpha = 85 \text{ pm}^{-1}$ für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten zu verwenden. Durch die jetzt vorliegenden quantenchemischen Rechnungen ist, insbesondere auch in Anbetracht der Unsicherheit von Angaben experimentell bestimmter H-RGK, diese Argumentation in Frage gestellt. Das Verhältnis α/β ist ein Maß dafür, inwieweit es sich bei einer Reaktion um eine mit einem "losen" ($\alpha/\beta \rightarrow 0$) bzw. "festen" ($\alpha/\beta > 1$) Übergangszustand handelt /122/. Bei einem Wert von $\beta = 330 \text{ pm}^{-1}$ erhalten wir $\alpha/\beta = 0,42$. Dieser Wert deutet darauf hin, daß es sich bei der Reaktion (3.1) um eine Reaktion mit "losem" Übergangszustand handelt. Die Lage der kritischen Konfigurationen ist jedoch in starkem Maße durch die Änderung der Schwingungsfrequenzen entlang der RK bestimmt.

3.6. Berechnung von spezifischen und Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Rahmen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle

3.6.1. Zielstellung

In diesem Abschnitt werden wir im Rahmen des MARK (vgl. Abschnitt 2.3.4.) Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmen. Neben der Berechnung von Absolutwerten kommt es uns darauf an zu untersuchen, in welcher Weise die Geschwindigkeitskonstanten von den Parametern beeinflusst werden, die bei der Konstruktion der Eigenwerte der Reaktionskanäle verwendet werden und inwieweit die Ergebnisse von den Angaben der molekularen Eigenschaften des Reaktanten und der Produkte abhängen. Für die Berechnungen verwenden wir verschiedene Versionen des MARK, die in der Abbildung 3.10 zusammengestellt sind und im Abschnitt 3.6.2. vorgestellt werden. Die Rechnungen im Rahmen des semiempirischen Modells (Versionen 1.1 und 1.2) werden jeweils für zwei Sätze von Eingabedaten (A und B) durchgeführt. In dem einen wurden experimentelle Resultate für die Reaktant- und Produkteigenschaften zusammengestellt (A), der andere enthält die Parameter, die auf der Grundlage der Ab-initio-Rechnungen bestimmt wurden (B) (s. dazu Tabelle 3.11). Im Abschnitt 3.6.3. werden spezifische Geschwindigkeitskonstanten berechnet, im Abschnitt 3.6.4. die Ergebnisse für die H-RGK der einzelnen Versionen miteinander verglichen.

3.6.2. Versionen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle

3.6.2.1. Rechnungen im Rahmen des semiempirischen Modells

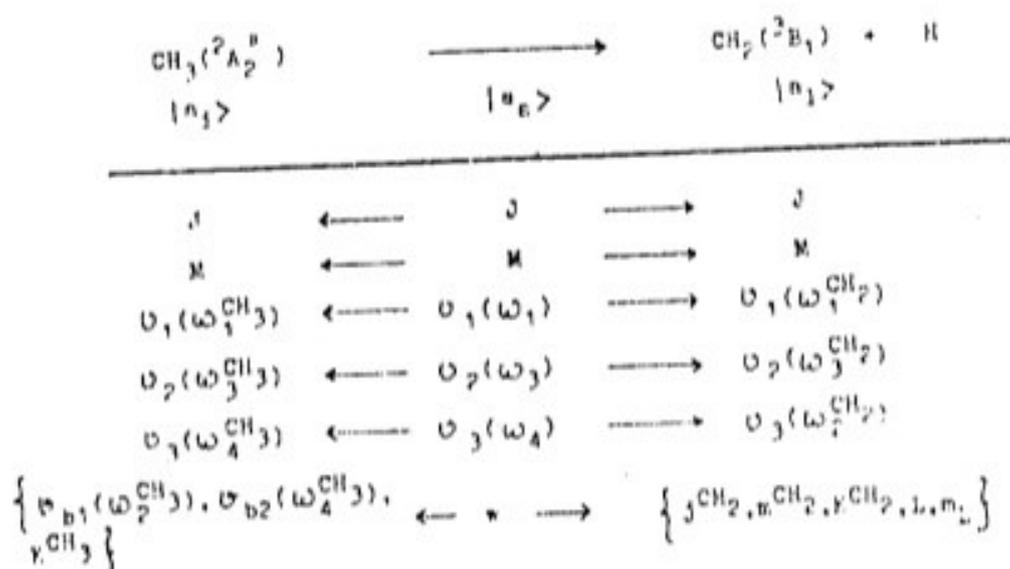
3.6.2.1.1. Das vollständige Modell adiabatischer Reaktionskanäle (Version 1.1).

Tabelle 3.11: Daten und Parameter, die in den einzelnen Berechnungsverfahren verwendet werden (vgl. Abb. 3.10, Erläuterung der Symbole im Text)

Größe	Berechnungsverfahren					
	1.1.A	1.2.A	1.1.B	1.2.B	2.1	2.2
$r_{\text{CH}_3}^{\text{a}}$ [pm]	107,9 ^a		107,1		107,1	
$\angle \text{HCH}(\text{CH}_2)$ [Grad]	120,0 ^a		120,0		120,0	
$\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}^{\text{b}}$ [cm ⁻¹]	4,78862		4,86043		4,86043	
$\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}^{\text{d}}$ [cm ⁻¹]	9,57725		9,72086		9,72086	
$\omega_{\text{CH}_3}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	3044 ^b		3235		3235	
$\omega_{\text{CH}_3}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	500 ^b		471		471	
$\omega_{\text{CH}_3}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	3162 ^b		3422		3422	
$\omega_{\text{CH}_3}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	1356 ^b		1546		1546	
$r_{\text{CH}_2}^{\text{a}}$ [pm]	107,9		107,1		106,9	
$\angle \text{HCH}(\text{CH}_2)$ [Grad]	120,0		120,0		121,8	
$\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}^{\text{b}}$ [cm ⁻¹]	28,73205		43,89003		43,89003	
$\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}^{\text{d}}$ [cm ⁻¹]	9,57725		8,78225		8,78225	
$\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	7,19324		7,31755		7,31755	
$\omega_{\text{CH}_2}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	3044		3235		3274	
$\omega_{\text{CH}_2}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	1356		1208		1208	
$\omega_{\text{CH}_2}^{\text{c}}$ [cm ⁻¹]	3162		3422		3486	
D [kJ/mol]	443,6		434,9		358,4	434,9
ΔH_0 [kJ/mol]	452,9 ^o		405,1		324,5	405,1
$E_0(r_{\text{CH}})^{\text{e}}$ [kJ/mol]	453,8(371)		404,6(378)		324,7(350)	405,0(493)
α [pm ⁻¹]	85		140		140 ^f	
β [pm ⁻¹]	300		330		330 ^f	254 ^f
$\delta(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$	6:4		6:4		6:4	
ν	-	1,004204	-	1,006433	1,004036	1,030314
σ_{ν}	-	1,435310	-	1,403730	1,425010	0,931000

^a Lit./103/; ^b Lit./101/; ^c Lit./96/; ^d $\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}^{\text{d}} = \tilde{\nu}_{\text{CH}_3}^{\text{c}}$; ^e r_{CH} in pm; ^f für Abstände $r_{\text{CH}} > 300$ pm.

Im Abschnitt 2.3.4. wurde das allgemeine Korrelationsschema für den Zusammenhang der Reaktanzustände $|i\rangle$ mit den Produktzuständen $|l\rangle$ angegeben. Unter Zuhilfenahme der Tabelle 3.8 ergeben sich daraus für die Reaktion (3.1) die folgenden Korrelationen:



Außerdem gilt ¹:

$$\begin{array}{l}
 |K^{\text{CH}_3}| \leq J \\
 |M| \leq J \\
 \vec{j}^{\text{CH}_2} + \vec{L} = \vec{J}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{l}
 |K^{\text{CH}_2}| \leq j^{\text{CH}_2} \\
 |m^{\text{CH}_2}| \leq j^{\text{CH}_2} \\
 m^{\text{CH}_2} + m_L = M
 \end{array}
 .$$

Für die Vibrations-Rotationseigenwerte der Reaktionskanäle erhält man am Ort des Reaktanten und der Produkte (s. Gleichung 2.60):

$$\begin{aligned}
 E_A(r_e, a_1) = & (\nu_1 + 0,5)\omega_1^{\text{CH}_3} + (\nu_2 + 0,5)\omega_3^{\text{CH}_3} + \\
 & + (\nu_3 + 0,5)\omega_4^{\text{CH}_3} + (\nu_{b1} + 0,5)\omega_2^{\text{CH}_3} + \\
 & + (\nu_{b2} + 0,5)\omega_4^{\text{CH}_3} + (\tilde{A}^{\text{CH}_3} - \tilde{B}^{\text{CH}_3})(K^{\text{CH}_3})^2
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

¹ Wir geben die Gleichungen für einen symmetrischen Kreisel an und verwenden deshalb anstelle von τ die Quantenzahl K

und

$$\begin{aligned}
 E_a(s=\infty, a_1) = & (\nu_1 + 0,5)\omega_1^{\text{CH}_2} + (\nu_2 + 0,5)\omega_3^{\text{CH}_2} + \\
 & + (\nu_3 + 0,5)\omega_2^{\text{CH}_2} + \tilde{A}^{\text{CH}_2} j(j+1) + \quad (3.3) \\
 & + (\tilde{A}^{\text{CH}_2} - \tilde{B}^{\text{CH}_2}) (K^{\text{CH}_2})^2 .
 \end{aligned}$$

Die Änderung des Zentrifugalanteils der Rotationsenergie entlang der RK wird ebenfalls durch eine Interpolationsvorschrift approximiert, indem eine "Rotationsquantenzahl" P definiert wird, die sich aus den Quantenzahlen für den Gesamtdrehimpuls J und des Orbitaldrehimpulses L zusammensetzt:

$$E_{\text{cent}}(s) = 0,5 [\tilde{B}(s) + \tilde{C}(s)] P(P+1) \quad (3.4)$$

mit

$$P = J \exp[-\alpha(s - r_e)] + L \left\{ 1 - \exp[-\alpha(s - r_e)] \right\} . \quad (3.5)$$

\tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} sind die jeweiligen Rotationskonstanten. Mit Hilfe der Gleichungen 3.2 - 3.5 können wir die Eigenwerte $E_a(s)$ in der Gleichung 2.60 berechnen. Für die beiden Sätze von Eingabeinformationen A und B gelten dabei folgende vereinfachende Annahmen für die Schwingungsfrequenzen und den Winkel ψ -

$$A: \omega_1^{\text{CH}_3} \approx \omega_1^{\text{CH}_2} = \omega_1; \quad \omega_3^{\text{CH}_3} \approx \omega_3^{\text{CH}_2} = \omega_3; \quad \omega_4^{\text{CH}_3} \approx \omega_2^{\text{CH}_2} =$$

$$= \omega_4; \quad \psi = 120 \text{ Grad} ,$$

$$B: \omega_1^{\text{CH}_3} \approx \omega_1^{\text{CH}_2} = \omega_1; \quad \omega_3^{\text{CH}_3} \approx \omega_3^{\text{CH}_2} = \omega_3; \quad \omega_2^{\text{CH}_2} \approx \omega_4 .$$

Die H-RGK wurden mit dem Programm ADCHAN1 (s. Anhang A2) berechnet. Zuerst wird dabei die verallgemeinerte Zustandssumme Q^+ (Gleichung 2.59) und anschließend die Geschwindigkeitskonstante k_∞ (Gleichung 2.58) bestimmt.

3.6.2.1.2. Das vereinfachte Modell adiabatischer Reaktionskanäle (Version 1.2)

Diese Version unterscheidet sich von dem vollständigen MARK durch die Art und Weise der Berechnung der verallgemeinerten Zustandssumme und basiert auf einem Vorschlag von TROE /122/. Die Zustandssumme Q^+ wird in einen Anteil der Rotationsenergie und einen der Vibrationsenergie separiert, man erhält:

$$\frac{Q^+}{Q} = \frac{Q_{\text{rot}}^+}{Q_{\text{rot}}} \frac{Q_{\text{vib}}^+}{Q_{\text{vib}}} \quad (3.6)$$

Unter der Annahme, daß der Gesamtdrehimpuls $J = 0$ sei, wird die verallgemeinerte Zustandssumme Q_{vib}^+ aus Gleichung 2.59 berechnet. Die Zustandssumme Q_{rot}^+ wird näherungsweise ermittelt. Die Ableitung der entsprechenden Gleichungen ist in /122/ angegeben:

$$\frac{Q_{\text{rot}}^+}{Q_{\text{rot}}} = \frac{\zeta(\text{CH}_3)}{\zeta(\text{CH}_2)} \cdot \frac{I^+}{I} \cdot F_{\text{EZ}} \quad (3.7)$$

Der Quotient I^+/I ist ein Integral über alle Drehimpulse J , wobei über die Beiträge zur Zustandssumme integriert wird, die sich aus der Verschiebung der Schwellenenergie E_0 mit dem Drehimpuls J ergeben:

$$\frac{I^+}{I} \approx \frac{1}{Q_{\text{rot}}} \int_0^{\infty} dJ (2J + 1) 2J \exp \left\{ - \left[E_0(J) - E_0(J=0) \right] / k_B T \right\} \quad (3.8)$$

Dieses Integral kann näherungsweise durch die Gleichung

$$\frac{I^+}{I} \approx \left(\frac{\tilde{B}}{k_B T} \right) \cdot \frac{2 \Gamma(3/2\nu)}{\nu} \cdot \left(\frac{k_B T}{c_\nu} \right)^{3/2\nu} \quad (3.9)$$

berechnet werden, wobei die Parameter c_ν und ν aus der Relation

$$[E_0(J) - E_0(J=0)] = c_v [J(J + 1)]^v \quad (3.10)$$

ermittelt werden. Der Faktor F_{EZ} beschreibt die Änderung der Schwellenenergie E_0 infolge der Nullpunktschwingungsenergie:

$$F_{EZ} = \exp \left\{ - [E_0(J=0) - \Delta H_0] / k_B T \right\} . \quad (3.11)$$

$\bar{\nu}(\text{CH}_3)$ und $\bar{\nu}(\text{CH}_2)$ sind die Symmetriezahlen für Reaktant und Produkt. Die verallgemeinerte Zustandssumme Q_{vib}^+ wurde mit dem Programm ADCHAN1 berechnet.

3.6.2.2. Das Modell adiabatischer Reaktionskanäle auf der Grundlage punktweise quantenchemisch berechneter potentieller Energien und Schwingungsfrequenzen (Version 2.1 und 2.2)

Wenn man aus den punktweise quantenchemisch berechneten Werten für die potentielle Energie und die Schwingungsfrequenzen entlang der RK roviibronische Eigenwerte $V_a(s)$ berechnen will, ergibt sich eine prinzipielle Schwierigkeit. Im ursprünglichen, hier als semiempirisch bezeichneten MARK wird jeder energetisch realisierbare Reaktanzustand mit einem Produktzustand derart korreliert, daß man adiabatische Reaktionskanäle erhält. Der Verlauf des Eigenwertes eines beliebigen Reaktionskanals als Funktion der RK ist durch die Eigenschaften des Reaktanten und der Produkte determiniert, wobei der Einfluß des Reaktanten und der Produkte auf den Eigenwert ebenfalls eine Funktion der RK ist. Die quantenchemischen Rechnungen dagegegen werden nur unter Berücksichtigung der Reaktanzustände durchgeführt. Aus diesem Grunde hatten wir auch angenommen, daß sich die Deformationsschwingungen, die in Rotationen der Produkte übergehen, ebenfalls jeweils adiabatisch ändern. Somit gilt für $E_a(s)$:

$$\begin{aligned}
 E_a(s) = & (v_1 + 0,5)\omega_1(s) + (v_2 + 0,5)\omega_3(s) + \\
 & + (v_3 + 0,5)\omega_4(s) + (v_{b1} + 0,5)\omega_2(s) + \quad (3.12) \\
 & + (v_{b2} + 0,5)\omega_{4'}(s) + [\tilde{A}(s) - \tilde{BC}(s)] (K^{CH_3})^2 + \\
 & + \tilde{BC}(s) J(J + 1) \quad ,
 \end{aligned}$$

wobei

$$\tilde{BC}(s) = 0,5 [\tilde{B}(s) + \tilde{C}(s)]$$

gilt. Ein Vergleich mit der semiempirischen Interpolationsvorschrift (2.60) zeigt, daß die Kopplung der Reaktantzustände mit den verschiedenen Rotationszuständen der Produkte nicht berücksichtigt wird. Es scheint, als ob alle Reaktionskanäle, die man aus Anregungen der Deformationsschwingungen mit den Frequenzen $\omega_2^{CH_3}$ und $\omega_4^{CH_3}$ erhält, in einem Produktzustand zusammenfallen. Ebenfalls ungeklärt bleibt die Behandlung des Zentrifugalanteils der Rotationsenergie. Es ist also zu erwarten, daß die Eigenwerte der Reaktionskanäle, die auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen bestimmt wurden, energetisch zu niedrig liegen, wobei der Fehler mit wachsender RK zunimmt. Dadurch wird der Wert für die verallgemeinerte Zustandssumme zu groß. Wir werden deshalb die verallgemeinerte Rotationszustandssumme Q_{rot}^+ mit Hilfe der Gleichungen 3.7 - 3.11 näherungsweise berechnen und die punktweise Konstruktion der Eigenwerte der Reaktionskanäle nur für die Änderung der Schwingungsenergie entlang der RK anwenden, d.h. wir verwenden Gleichung 3.12 unter der Annahme, daß $J = 0$ ist. Diese Berechnungen werden wir jedoch nur durchführen, um den Einfluß unterschiedlicher Potentiale $V_{el}(s)$ auf die Anzahl der offenen Reaktionskanäle und damit auf Q^+ zu untersuchen. Wir verwenden sowohl Ergebnisse von SCF-UHF-Rechnungen (4-31G-Basissatz) als auch eine MORSE-Kurve, die an den Ergebnissen der MBPT/2-Werte gefittet wurde, um die Änderung der potentiellen Energie zu beschreiben (Versionen 2.1 und 2.2). Die für diese Versionen benötigten Zustandssummen Q_{vib}^+ wurden mit dem Programm ADCHAN2 (Anhang A3) berechnet.

3.6.3. Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten

Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E, J)$ als Funktion der inneren Energie E und des Drehimpulses J werden mit Hilfe der Gleichung 2.57 berechnet. Sie sind proportional der Zahl der offenen Reaktionskanäle. Die Abbildung 3.11 vermittelt eine Vorstellung vom Verlauf der rovibronischen Eigenwerte $V_a(s)$ dieser Kanäle.

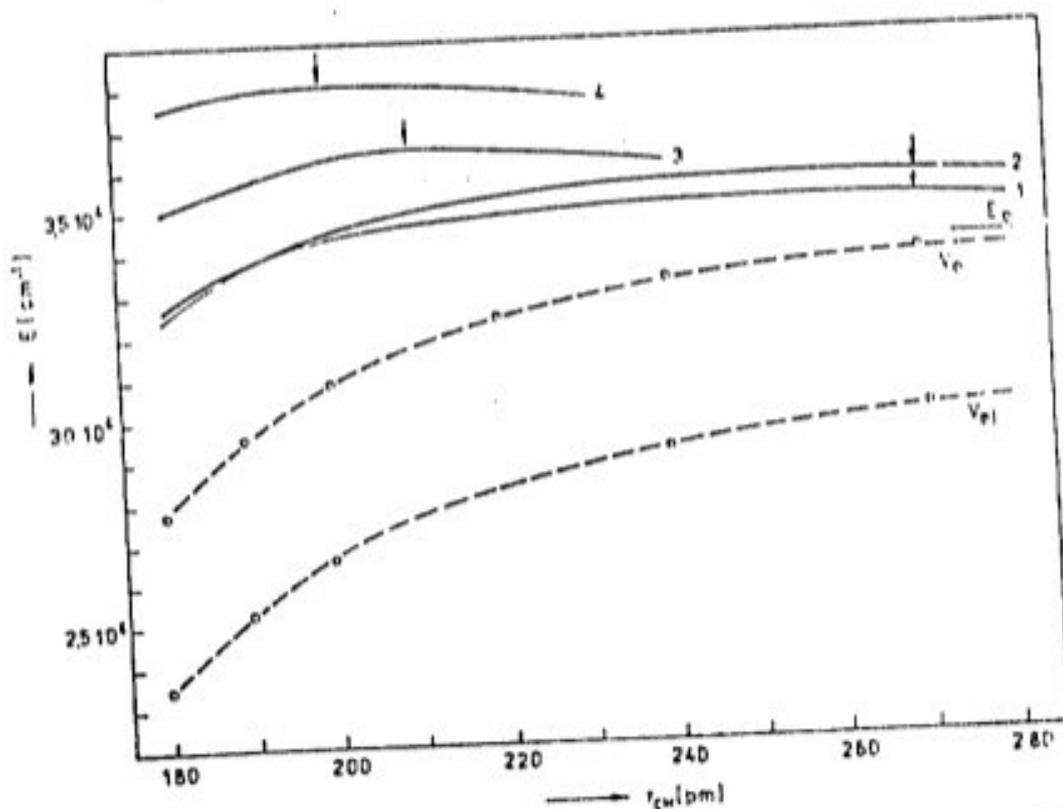


Abbildung 3.11: Eigenwerte ausgewählter adiabatischer Reaktionskanäle (SCP-UHP-Näherung/4-31G-Basisatz) und Kennzeichnung der Maxima (\downarrow) entlang der Reaktionskoordinate als Funktion des CH-Abstandes r_{CH} für folgende Quantenzustände (Erklärung der Symbole im Text):

	J	K	ν_2	ν_3	ν_{bn1}	ν_{bn2}
1	0	0	0	0	0	10
2	10	10	0	0	0	5
3	0	0	0	0	10	10
4	0	0	0	0	20	10

E_0 - Maximum des Kanals V_0 bei $r_{CH} = 367 \text{ cm}^{-1} \hat{=}$ Schwellenenergie (vgl. Abb. 2.2)

Für die Version 2.1 wurden für unterschiedliche Anregungen der Vibrations- und Rotationszustände des CH_3 -Moleküls diese Eigenwerte als Funktion der RK dargestellt und ihre Maxima gekennzeichnet. Es wird deutlich, daß die Lage eines solchen Maximums bestimmt ist durch die Steilheit des Anstiegs der potentiellen Energie, die Abnahme der Schwingungsenergie und die Änderung der Trägheitsmomente. Für einen Drehimpuls $J = 0$ ist die Schwellenenergie E_0 der Reaktion dann am größten, wenn die Abnahme der Schwingungsenergie bei gleicher Änderung der potentiellen Energie möglichst langsam erfolgt, d.h. der Parameter α klein ist.

In der Abbildung 3.12 sind für drei verschiedene Fälle spezifische Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie E in der Nähe der Schwellenenergie E_0 dargestellt. Die Kurven Ia und Ib beziehen sich auf Rechnungen im Rahmen des vollständigen MARK mit den Eingabedaten A (Version 1.1.A) und unterscheiden sich lediglich in bezug auf den Wert des Parameters α ¹. Für die Kurve Ia entspricht α dem Wert, der in der Arbeit /121/ von uns verwendet wurde ($\alpha_{\text{Ia}} = 85 \text{ pm}^{-1}$), und für die Kurve Ib wurde der Wert benutzt, den wir mit Hilfe der Ab-initio-Rechnungen ermittelt hatten ($\alpha_{\text{Ib}} = 140 \text{ pm}^{-1}$). Wegen der schwächeren Abnahme der Schwingungsenergie entlang der RK ist der Wert $(E - E_0)$ in der Kurve Ia, bei dem der erste offene Reaktionskanal auftritt, erheblich größer, als dies in der Kurve Ib der Fall ist. Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten sind kleiner, da für eine vorgegebene Energie $(E - E_0)$ die Zahl der offenen Reaktionskanäle infolge der größeren Schwingungsenergie geringer ist. Die Kurve II zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten von der Energie $(E - E_0)$ im Falle der punktweisen Berechnung der Eigenwerte der Reaktionskanäle (Version 2.1).

¹ Die Zustandedichte des Reaktanten wurde mit Hilfe der WHITTEN-RABINOVITCH-Formel bestimmt (/11/, S. 131 ff). Es handelt sich dabei um eine semiklassische Näherung für die Zustandedichte, die für Anregungsenergien fernab vom Schwellenbereich sehr genaue Resultate liefert.

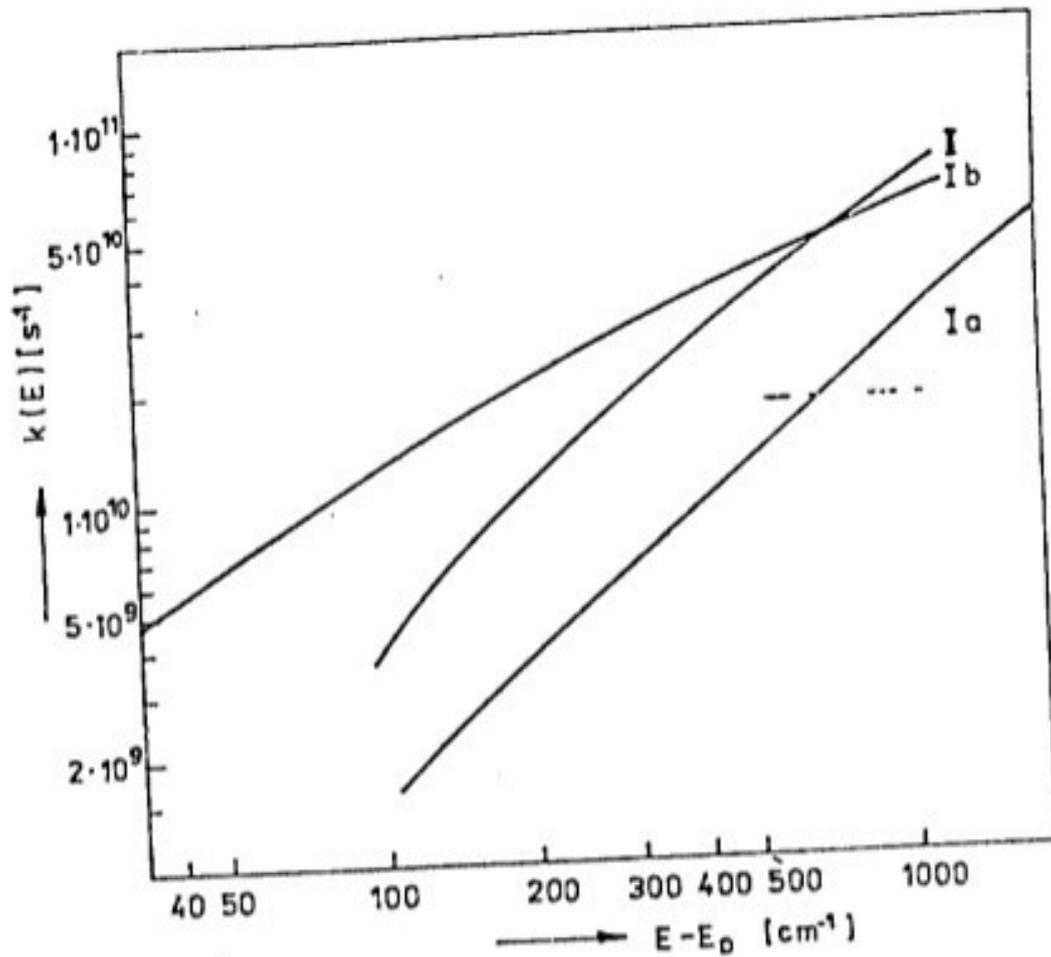


Abbildung 3.12: Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ in Abhängigkeit von der Anregungsenergie $(E - E_0)$ für den Gesamtdrehimpuls $J = 0$; I: Vollständiges Modell adiabatischer Reaktionskanäle (Rechnungsverfahren 1.1.A), a: $\alpha = 85 \text{ pm}^{-1}$; b: $\alpha = 140 \text{ pm}^{-1}$; II: Die Reaktionskanäle wurden punktwise mit Hilfe von quantenchemischen Ab-initio-Verfahren bestimmt (SCP-UHP/4-310-Basisatz), Rechenverfahren 2.1

Es gilt zu beachten, daß für die Berechnung der Kurven Ia und Ib der Datensatz B verwendet wurde (mit Ausnahme des Wertes für α). Auf Grund der sehr schwachen Abnahme der Schwingungsfrequenzen ω_2 und ω_4 für kleine Werte der RK ($r_{\text{CH}} \leq 150 \text{ pm}$, vgl. Abbildung 3.6) ist die Energie $(E - E_0)$ in der Kurve II, bei der der erste offene Reaktionskanal auftritt, sehr viel höher als im Falle der Kurve Ib, für deren Berechnung der α -Parameter verwendet wurde, der aus den Ab-initio-Resultaten bestimmt worden war (allerdings für $r_{\text{CH}} > 150 \text{ pm}$). Der Anstieg der spezifischen Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Anregungsenergie ist jedoch im Falle der Kurve II auch

stärker. Wir können insgesamt feststellen, daß die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten in der Nähe der Schwellenenergie in sensibler Weise von den für ihre Berechnung benutzten Parametern und molekularen Daten abhängen.

3.6.4. Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

H-RGK wurden für die Versionen 1.1 - 2.2 (vgl. Abbildung 3.10) jeweils bei Temperaturen von $T = 1500$ K, 1850 K und 2400 K berechnet. Die verwendeten Daten sind in der Tabelle 3.11 zusammengefaßt. Die Resultate für die verallgemeinerten Zustandssummen Q^+ (jeweils dividiert durch die Zustandssumme Q des Reaktanten CH_3) sowie die entsprechenden H-RGK finden wir in der Tabelle 3.12. Um die Ergebnisse der einzelnen Berechnungsversionen miteinander zu vergleichen, beziehen wir uns jedoch entweder auf die verallgemeinerten Zustandssummen Q^+ oder aber auf die Resultate in der Tabelle 3.13, da die Unterschiede in den H-RGK in der Tabelle 3.12 vor allem durch die verschiedenen Angaben für die Schwellenenergie E_0 verursacht werden (vgl. Tabelle 3.11). Tabelle 3.13 dagegen enthält H-RGK, die alle für eine Schwellenenergie bestimmt wurden, die wir aus der experimentellen Reaktionsenthalpie und den Nullpunktschwingungsenergien auf der Grundlage des Datensatzes A berechnet haben (E_0 für die Version 1.1.A).

Um die Resultate zu diskutieren, stellen wir im folgenden eine Reihe von Vergleichen (V.) an, die in der Abbildung 3.10 markiert sind.

V.I: Abhängigkeit der H-RGK, die im Rahmen des vollständigen MARK berechnet wurden, von den Eingabedaten und den verwendeten Parametern (Vergleich zwischen 1.1.A und 1.1.B)

Obwohl die Parameter α und β für beide Versionen stark voneinander abweichen, unterscheiden sich die verallgemeinerten Zustandssummen nur um etwa 7%. Eine Ursache dafür liegt darin,

Tabelle 3.12: Zustandsummen und Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{∞} für die Reaktion $\text{CH}_3(\sim A_2) \rightarrow \text{CH}_2(B_1) + \text{H}$ als Ergebnis der Verwendung verschiedener Berechnungsverfahren (vgl. Abb. 3.10, Erläuterung der Symbole im Text) in Abhängigkeit von der Temperatur T

Temperatur [K]	Größe	Berechnungsverfahren					
		1.1.A	1.1.B	1.2.A	1.2.B	2.1 2.2	
1500	$q_{\text{vibr}}^{\dagger a}$	-	-	1,506	1,579	178,902	423,900
	$q_{\text{vibr}}^{\dagger b}$	-	-	7,198	8,038		
	q_{vib}^{\dagger}	-	-	2,157	2,440	34,312	81,466
	$q_{\text{rot}}^{\dagger}/q_{\text{rot}}$	-	-	16,227	12,865	16,511	27,687
	q^{\dagger}/q	27,50 ^a	29,660	34,997	31,385	567,665	2255,576
	$k_{\infty} [\text{s}^{-1}]$	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$5,49 \cdot 10^0$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$5,81 \cdot 10^0$	$1,03 \cdot 10^2$	$5,43 \cdot 10^2$
1850	$q_{\text{vibr}}^{\dagger a}$	-	-	1,824	1,908	272,156	621,862
	$q_{\text{vibr}}^{\dagger b}$	-	-	8,297	9,079		
	q_{vib}^{\dagger}	-	-	1,824	2,068	32,484	74,224
	$q_{\text{rot}}^{\dagger}/q_{\text{rot}}$	-	-	16,429	13,682	16,554	27,391
	q^{\dagger}/q	26,995	29,105	29,964	29,259	537,432	2033,109
	$k_{\infty} [\text{s}^{-1}]$	$1,59 \cdot 10^2$	$3,15 \cdot 10^3$	$1,77 \cdot 10^2$	$3,18 \cdot 10^3$	$5,30 \cdot 10^4$	$2,81 \cdot 10^5$
2400	$q_{\text{vibr}}^{\dagger a}$	-	-	2,479	2,577	502,456	1055,510
	$q_{\text{vibr}}^{\dagger b}$	-	-	9,854	10,538		
	q_{vib}^{\dagger}	-	-	1,394	1,585	29,340	51,692
	$q_{\text{rot}}^{\dagger}/q_{\text{rot}}$	-	-	16,626	14,531	16,578	27,035
	q^{\dagger}/q	23,004	25,455	23,168	23,038	426,330	1657,955
	$k_{\infty} [\text{s}^{-1}]$	$1,3 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$	$1,30 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$

^a Anteil der Schwingungsfreiheitsgrade an der Zustandssumme, die in Reaktanten und im Produkt die gleichen Frequenzen aufweisen; ^b Anteil der Schwingungsfreiheitsgrade an der Zustandssumme, deren Frequenzen sich entlang des Reaktionsweges ändern

Tabelle 3.13: Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{∞} für die Reaktion $\text{CH}_3(^2A_2'') \rightarrow \text{CH}_2(^3B_1) + \text{H}$ bei Anwendung unterschiedlicher Berechnungsverfahren (vgl. Abb. 3.10) bezüglich einer einheitlichen Schwel-
lenenergie $E_0 = 453,8 \text{ kJ/mol}^a$

Berechnungs- verfahren	$k_{\infty} [\text{s}^{-1}]$		
	T = 1500 K	T = 1850 K	T = 2400 K
1.1.A	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^2$	$1,58 \cdot 10^5$
1.1.B	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$1,66 \cdot 10^2$	$1,69 \cdot 10^5$
1.2.A	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^2$	$1,54 \cdot 10^5$
1.2.B	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$1,67 \cdot 10^2$	$1,53 \cdot 10^5$
2.1.	$2,79 \cdot 10^0$	$3,14 \cdot 10^3$	$3,23 \cdot 10^6$
2.2.	$1,11 \cdot 10^1$	$1,20 \cdot 10^4$	$1,11 \cdot 10^7$
3.A	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^5$
4.A	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^5$
5.(exp.) ^b	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^1$	$6,9 \cdot 10^4$

^a Lit. /267/; ^b Lit. /123/

daß sich das Verhältnis α/β lediglich um den Wert 0,14 unterscheidet (A: $\alpha/\beta = 0,28$; B: $\alpha/\beta = 0,42$). Der etwas "losere" Übergangszustand bei Verwendung des Datensatzes A äußert sich jedoch nicht in einer größeren verallgemeinerten Zustandssumme.

V.II: Unterschiede in den Ergebnissen für das vollständige und das vereinfachte MARK (Vergleich von 1.1.A mit 1.2.A und 1.1.B mit 1.2.B)

Die Werte für die H-RGK im Rahmen des vereinfachten MARK sind für beide Datensätze A und B etwas größer als die, die im Rahmen des vollständigen MARK berechnet wurden. Die Unterschiede

in den H-RGK sind ausgeprägter, wenn der Datensatz A benutzt wurde; sie betragen etwa 30% bei einer Temperatur $T = 1500$ K und nehmen dann mit steigender Temperatur ab. Verwendet man den Datensatz B, unterscheiden sich die H-RGK nur unwesentlich. Dieser Befund stellt eine gute Grundlage dafür dar, in den Versionen 2.1 und 2.2 das vereinfachte Berechnungsverfahren anzuwenden. Die Tendenz, daß das vereinfachte MARK höhere Werte für die H-RGK als das vollständige MARK liefert, steht im Gegensatz zu den Resultaten von TROE /122/, der beide Berechnungsverfahren am Beispiel der Rekombinationsreaktion $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ miteinander vergleicht.

V.III: Einfluß der Änderung der potentiellen Energie entlang der RK auf die verallgemeinerte Zustandssumme (Vergleich von 2.1 mit 2.2)

Die verallgemeinerten Zustandssummen unterscheiden sich in den Versionen 2.1 und 2.2 um etwa einen Faktor vier. Da in beiden Versionen dieselben, quantenchemisch bestimmten, Daten verwendet werden, um die Änderung der Schwingungsfrequenzen entlang der RK zu beschreiben, kann die Differenz nur die Folge einer unterschiedlichen funktionalen Abhängigkeit der potentiellen Energie von der RK sein. Bei der Version 2.2 handelt es sich um eine MORSE-Kurve mit einem Parameter $\beta = 264 \text{ pm}^{-1}$. Dieser Wert für β ist wahrscheinlich zu klein (vgl. die Diskussion im Abschnitt 3.4.2.). Der Wert der Dissoziationsenergie in dieser Version ist mit dem aus dem Experiment ermittelten Wert vergleichbar. In der Version 2.1 dagegen werden die Ergebnisse der SCF-UHF-Berechnungen direkt verwendet, der Parameter β ist also keine Konstante und ist damit für Abstände $r_{\text{CH}} > 280 \text{ pm}$ erheblich größer als in der Version 2.2 ($\beta = 330 \text{ pm}^{-1}$). Außerdem ist die Dissoziationsenergie im Falle der SCF-UHF-Rechnungen viel zu klein, d.h. die absolute Zunahme der potentiellen Energie bei großen Abständen verringert sich im Vergleich zur Version 2.2 noch weiter. Deshalb liegen die Maxima der rot-vibronischen Eigenwerte für die Version 2.2 im Vergleich zur Version 2.1 bei größeren Werten der RK. Das hat zur Folge, daß

die Zustandssumme Q^+ größer ist. Wir können an diesem Befund deutlich erkennen, daß eine verlässliche Beschreibung der Änderung der potentiellen Energie entlang der RK von entscheidender Bedeutung für Absolutaussagen über die verallgemeinerte Zustandssumme ist. Die Unterschiede in den beiden Versionen werden noch dadurch verstärkt, daß in beiden Fällen keine korrekte Korrelation mit den Produktzuständen erfolgt.

V.IV: Vergleich der H-RGK, die unter Verwendung der Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen bestimmt wurden und bei denen die Rotationszustandssummen näherungsweise berechnet wurden (Vergleich von 1.2.B mit 2.1)

Die verallgemeinerten Zustandssummen unterscheiden sich in den Versionen 1.2.B und 2.1 um mehr als eine Größenordnung. Wir hatten bereits im Abschnitt 3.6.2. diskutiert, daß die Berechnungsverfahren 2.1 und 2.2 keine Aussagen über Absolutwerte von H-RGK ermöglichen. Deshalb und als Schlußfolgerung aus den Vergleichen V.I - V.III empfehlen wir, die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten mit denen zu vergleichen, die im Rahmen der Version 1.1.B berechnet wurden. In dieser Version werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen und das Interpolationsschema des semiempirischen MARK zur Berechnung der H-RGK verwendet. Wir erhalten auf diesem Wege die unseres Erachtens verlässlichsten Geschwindigkeitskonstanten im Rahmen aller von uns getesteten Berechnungsverfahren.

V.V: Vergleich der berechneten H-RGK (Version 1.1.B) mit den Ergebnissen anderer Berechnungen (Version 3. und 4.) sowie experimentellen Resultaten (5.)

Im Vergleich zu den im Rahmen des MARK berechneten H-RGK sind in der Tabelle 3.13 Geschwindigkeitskonstanten angegeben, die auf der Grundlage des Prinzips der minimalen Zustandsdichte (vgl. Abschnitt 2.3.5.) und des Prinzips der maximalen Freien Energie (vgl. Abschnitt 2.3.6.) bestimmt wurden. Sie sind als Berechnungsverfahren 3. und 4. in der Abbildung 3.10 gekennzeichnet. Für diese Rechnungen wurde von uns der Datensatz A verwendet. Die H-RGK stimmen sehr gut mit den Ergebnissen

der Versionen 1.1.A und 1.1.B überein. Da es sich bei Geschwindigkeitskonstanten, die auf der Grundlage des Konzeptes von Übergangskonfigurationen berechnet werden, immer um obere Grenzen der realen Geschwindigkeitskonstanten handelt, ist zu erwarten, daß das Modell, in dem die detaillierteste Behandlung der zur Reaktion beitragenden Zustände erfolgt, die kleinsten Geschwindigkeitskonstanten liefert. Wir erwarten deshalb:

$$k^{1.1.A} \text{ (bzw. } k^{1.1.B}) \leq k^3 \leq k^4 \quad .$$

Dieses Ergebnis erhalten wir jedoch nur für die Temperatur $T = 1500 \text{ K}$. Für höhere Temperaturen liefern die Rechnungen auf der Grundlage des Prinzips der minimalen Zustandsdichte kleinere Werte als wir sie im Rahmen des MARK erhalten. Die Unterschiede sind jedoch so klein, daß wir in unserem Falle beide Methoden der Berechnung als gleichermaßen geeignet einschätzen können. Wir müssen aber beachten (vgl. Abschnitt 2.3.2.), daß das Prinzip der minimalen Zustandsdichte nicht streng theoretisch abgeleitet wurde, sondern intuitive Elemente enthält.

Als einzige experimentelle Ergebnisse für die H-RGK der Reaktion (3.1) liegen uns Ergebnisse von WHITE et al. vor /123/. Die entsprechenden Werte der H-RGK sind ebenfalls in der Tabelle 3.13 angegeben (5.). Sie beruhen jedoch auf keiner direkten Messung der Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auf einer kinetischen Simulation der Geschwindigkeitskonstanten einer größeren Zahl von Elementarschritten, die bei der Hochtemperaturpyrolyse des Methans von Bedeutung sind. Die relativ gute Übereinstimmung unserer berechneten Werte mit den angeführten experimentellen Angaben darf uns daher zu keinen voreiligen Schlüssen über die Qualität unserer Rechnungen verleiten.

4. Theoretische Beiträge zum Mechanismus der Methanpyrolyse

4.1. Experimente im Stoßwellenrohr

Chemische Stoßwellenrohre ermöglichen detaillierte Untersuchungen der Hochtemperaturwandlung ($1000 \text{ K} \leq T \leq 3000 \text{ K}$) von Kohlenwasserstoffen. Bei relativ geringer Konzentration des Reaktanten (1 ppm - 20%) in einem inerten Gas (häufig Argon) gestatten sie eine Erforschung der Reaktionsmechanismen bei einem definierten Druck und einer definierten Temperatur. Eine Vielzahl von Experimenten wurde zur Untersuchung des Hochtemperaturzerfalls von Methan durchgeführt (z.B. /3,5,9,123-128/), das auf Grund seiner einfachen chemischen Zusammensetzung und zugleich praktischen Relevanz (als Hauptbestandteil des Erdgases) von großem wissenschaftlichen und volkswirtschaftlichen Interesse ist. Die Intentionen der Experimentatoren sind unterschiedlich: Ultrakurzzeitspektroskopische Messungen gestatteten es, Aussagen über die Startschritte des Zerfallsmechanismus zu erhalten ($t: 10-20 \mu\text{s}$) /3,124,126,127/, während Konzentrationsprofile, die über längere Zeitabschnitte aufgezeichnet werden (t bis $600 \mu\text{s}$), Aussagen über den Gesamtmechanismus ermöglichen /3,123,125,126,128/. Außerdem kann die Methanumsetzung zur gezielten Stoffwandlung genutzt werden, indem durch Quenchen die Reaktion so unterbrochen wird, daß ein gewünschtes Produkt in maximaler Konzentration entsteht.

Um eine maximale Acetylenausbeute zu erreichen, wurden von KLOTZ et al. /5,9,129/ derartige Untersuchungen durchgeführt. Die Abbildung 4.1 zeigt für eine Temperatur von $T = 1850 \text{ K}$ und einen Druck von $6,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ die relativen Konzentrationen einzelner Spezies in Abhängigkeit von der Verweilzeit (d.h. vom Zeitpunkt des Quenchens). Neben dem sukzessiven Abbau des Methans erkennt man ein deutliches Maximum der Acetylenkonzentration nach $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, das sich bei höheren Temperaturen zu kürzeren Zeiten verschiebt /5,9,129/. Die Deutung dieser Produktverteilung erfordert die Kenntnis des Reaktionsmecha-

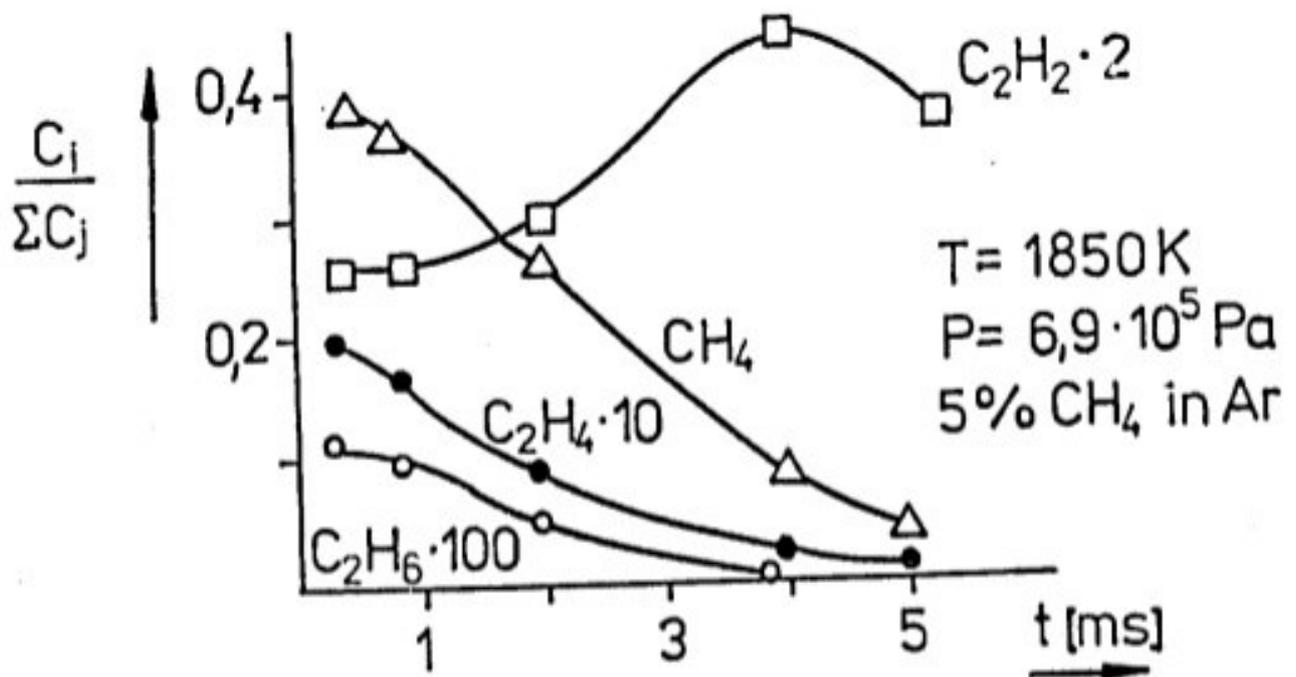
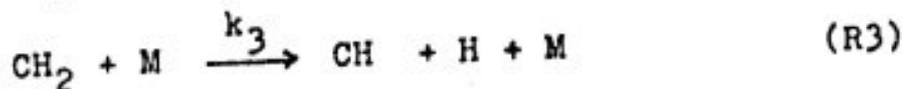
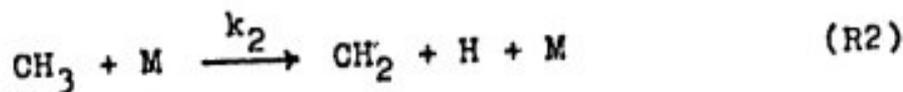
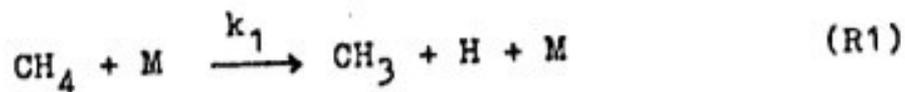
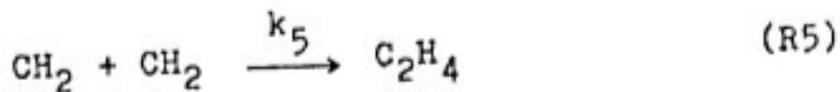


Abbildung 4.1: Relative Produktkonzentrationen bei der Methanpyrolyse in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Lit. /129/ entnommen)

nismus, der in diesem Falle aus zwei Teilschritten besteht - zum einen dem Reaktionsverlauf in der heißen Phase und zum anderen dem Quenchprozeß. Es gelang nicht, die experimentellen Befunde mit Hilfe des KASSEL-Mechanismus /130/ zu erklären /5/, der von einer Wandlung des Methans in Äthan (über die Rekombination zweier Methylradikale) und anschließender Wasserstoffabspaltung bis zum Acetylen ausgeht. Als Alternative wurden von KLOTZ et al. /9/ folgende Reaktionsfolge angegeben:





Durch sukzessive Abspaltung von Wasserstoff bis hin zum Methylidin (R1 - R3) und anschließende Rekombination jeweils gleicher Radikale (R4 - R6), vor allem in der Phase der Abkühlung, entstehen die stabilen Produkte Äthan, Äthen und Acetylen. Mit Hilfe dieser Annahmen über den Mechanismus war es möglich, die zeitliche Aufeinanderfolge der optimalen Verweilzeiten der genannten Produkte zu erklären. Durch einfache Abschätzungen der Geschwindigkeitskonstanten gelang es, die experimentell bestimmte optimale Verweilzeit zu reproduzieren /21/. Dabei wurde angenommen, daß die Geschwindigkeiten der unimolekularen Reaktionen R1 - R3 im Hochdruckgrenzfall bestimmt werden können und daß die Rekombinationen R4 - R6 zeitlich entkoppelt von den Reaktionen R1 - R3 ablaufen. Für eine weitere Fundierung des Mechanismus (4.1) mußten jedoch noch folgende Fragen beantwortet werden:

- Kann auch mit Hilfe eines Satzes von Geschwindigkeitskonstanten, der konsistent unter Verwendung einer einheitlichen Methode berechnet wurde, Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten optimalen Verweilzeit des Acetylens erzielt werden?
- Ist es unter den angegebenen experimentellen Bedingungen gerechtfertigt, davon auszugehen, daß die Reaktionen R1 - R3 als Prozesse erster Ordnung (d.h. im Hochdrucklimit) ablaufen?
- Welchen Einfluß kann die Verwendung unterschiedlicher Badmoleküle M als inerte Komponente auf den Reaktionsmechanismus haben?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden für die Reaktionen R1 - R6 Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (H-RGK) (Abschnitt 4.2) und Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (N-RGK) (Abschnitt 4.3) berechnet. In dem darauffolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen R1 (Abschnitt 4.4.1.) und R2 (Abschnitt 4.4.2.) anhand theoretisch bestimmter Fall-off-Kurven geson-

dert diskutiert. Die Auswahl dieser beiden Reaktionen hat unterschiedliche Gründe. Die Reaktion R1 wird in der Literatur übereinstimmend als die wesentliche Startreaktion der Hochtemperaturwandlung des Methans betrachtet, ihre Geschwindigkeitskonstanten sind für einen großen Druck- und Temperaturbereich gut bekannt. Deshalb wird es uns möglich sein, am Beispiel dieser Reaktion die Verlässlichkeit der Ergebnisse unserer Berechnungen zu überprüfen. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion R2 bislang wenig untersucht, ihre Bedeutung bei der Methanpyrolyse umstritten /123/. Da sie von KLOTZ et al. /5, 9/ (vgl. Gleichung 4.1) im Gegensatz zu den meisten in der Literatur diskutierten Mechanismen /3,123-127/ als wesentlicher Folgeschritt der Reaktion R1 betrachtet wird, haben wir der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion besondere Bedeutung beigemessen. Aus diesem Grunde haben wir diese Reaktion auch als Beispiel ausgewählt, um die semiempirischen Annahmen im Modell adiabatischer Reaktionskanäle zu überprüfen und die benötigten Parameter mit Hilfe nichtempirischer Rechnungen zu bestimmen (vgl. Kapitel 3). Im abschließenden Abschnitt 4.5. werden die Ergebnisse unserer Berechnungen zusammen mit Erkenntnissen aus der Literatur benutzt, um mögliche Erweiterungen des Mechanismus (4.1) vorzuschlagen.

4.2. Berechnung von Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Wir berechneten H-RGK für die Reaktionen R1 - R3 und Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombinationsreaktionen R4 - R6 (als Rückreaktionen der entsprechenden unimolekularen Zerfallsreaktionen) im Rahmen des Prinzips der minimalen Zustandsdichte (I) (vgl. Abschnitt 2.3.5.) und mit Hilfe der Lokalisierung der kritischen Konfigurationen am Ort maximaler Freier Energie (II) (vgl. Abschnitt 2.3.6.). Wir verwendeten da-

bei die semiempirischen Annahmen, die im Abschnitt 2.3.3. beschrieben worden waren. Details der Berechnungen sind von uns in der Arbeit /121/ publiziert worden. Wir verwendeten für die Version I das Programm von HASE und BUNKER /131/ und für die Version II das Programm MAXF (Beschreibung im Anhang A4). Angaben über die benötigten Gleichgewichtskonfigurationen und Schwingungsfrequenzen der Reaktanten sowie die Korrelationen von Produkt- und Reaktantschwingungen, die Reaktionsenthalpien und den Parameter β sind im Anhang A6 zusammengefaßt.

4.2.1. Einfluß der verwendeten Parameter auf die Geschwindigkeitskonstanten

Zu Beginn untersuchten wir den Einfluß der Parameter α (s. Gleichung 2.46) und β (s. Gleichung 2.43) auf die Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten am Beispiel der Reaktion R1 und im Rahmen von Rechnungen mit der Version I. Die Ergebnisse sind zur Illustration in der Tabelle 4.1 angegeben. Es wird deutlich, daß beide Parameter von ausschlaggebender Bedeutung für den resultierenden Wert der H-RGK sind. Die Variation des Parameters α , der nach Angaben von QUACK und TROE /15/ Werte von $10 - 190 \text{ pm}^{-1}$ annehmen kann, bewirken eine Änderung des Ergebnisses um den Faktor 10^2 . Da unser Ziel darin besteht, einen Satz konsistenter, berechneter Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen R1 - R6 zu erhalten, gingen wir in folgender Weise vor: Wir teilten den Bereich möglicher α -Werte in zwei Teilbereiche A ($10 \leq \alpha \leq 100 \text{ pm}^{-1}$) und B ($100 \leq \alpha \leq 190 \text{ pm}^{-1}$) und nahmen an, daß ein linearer Zusammenhang zwischen dem Parameter α und dem Bindungswinkel HCH des entsprechenden Reaktanten besteht. Ein solcher Zusammenhang erscheint auf Grund von Gleichung 2.48 plausibel und ist in der Abbildung 4.2 dargestellt. Für den Parameter β verwendeten wir im Falle der Reaktionen R1 - R3 den von QUACK und TROE

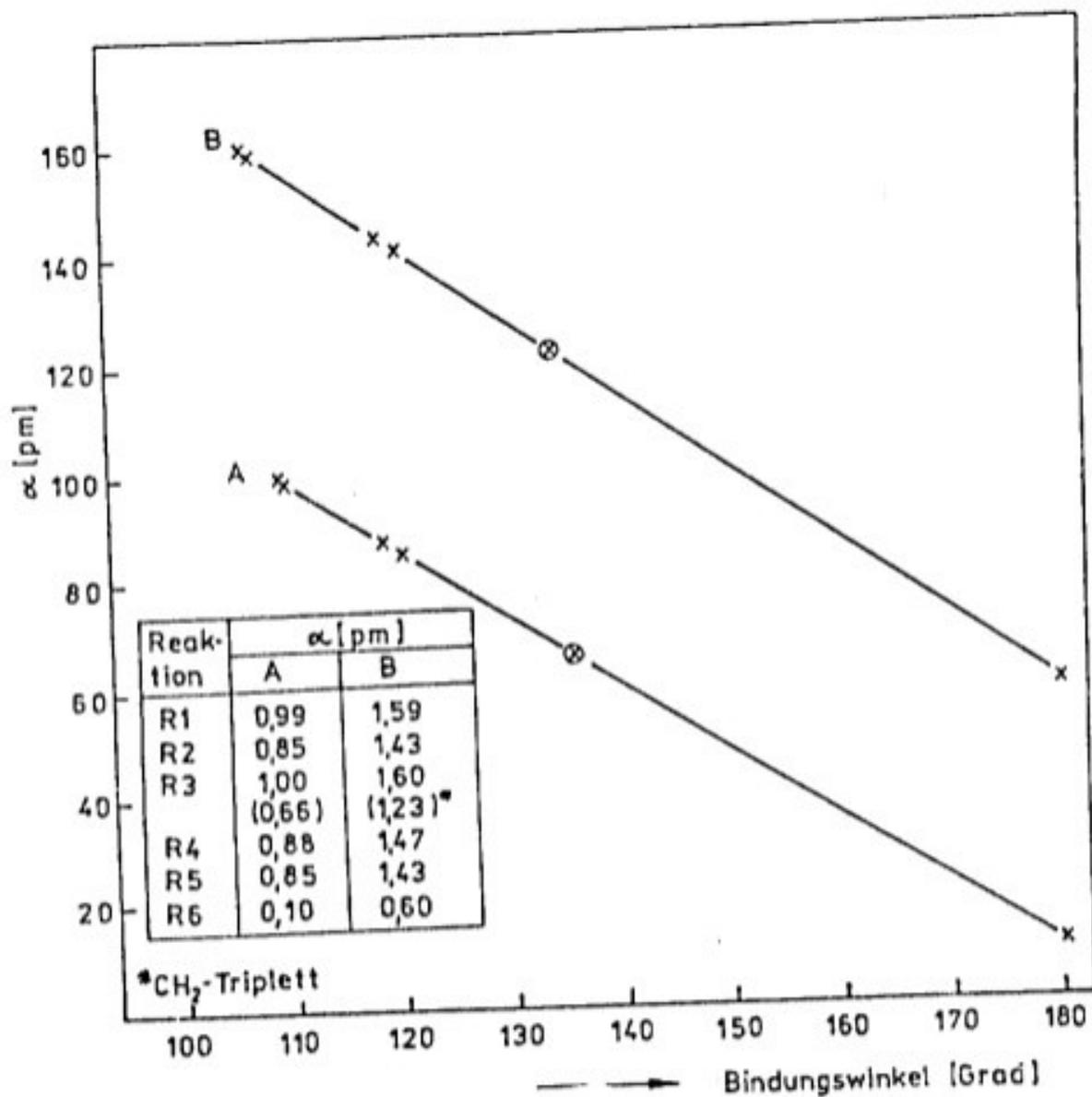


Abbildung 4.2: Bestimmung des Parameters α als Funktion des Bindungswinkels \angle HCH für verschiedene Reaktanten (Erläuterung der Symbole im Text)

/15/ angegebenen Wert für den CH-Bindungsbruch im Methan und im Falle der Reaktionen R4 - R6 Angaben von HERZBERG /132/. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit verfügbaren Vergleichswerten aus der Literatur in der Tabelle 4.2 angegeben. Im Vergleich zum Experiment sind insbesondere die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombinationsreaktionen bei Verwendung des Parametersatzes B zu groß. Deshalb haben wir uns entschlossen, die weiteren Berechnungen mit dem Parametersatz A durchzuführen.

Tabelle 4.1: Einfluß der Parameter α und β auf die Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{∞} der Reaktion $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$ bei einer Temperatur von $T = 2000 \text{ K}$ (Berechnungen durch Lokalisierung der kritischen Konfiguration an Ort minimaler Zustandsdichte - Version I)

α [nm^{-1}]	β [pm^{-1}]	E_0^a [kJ/mol]	$r_{\text{CH}}^+{}^b$ [pm]	$\omega_1^+{}^c$ [cm^{-1}]	k_{∞} [s^{-1}]
10	300	448,7	322	1351 1240 1056	$1,5 \cdot 10^3$
100	200	416,9	306	713 214 182	$2,8 \cdot 10^5$
100	300	424,0	250	814 375 319	$6,0 \cdot 10^4$
100	400	430,5	226	876 476 406	$2,5 \cdot 10^4$
150	300	417,8	242	708 209 178	$2,8 \cdot 10^5$

^a Schwellenenergie E_0 an Ort der kritischen Konfiguration (+); ^b CH-Abstand der aufgeweiteten Bindung; ^c Frequenzen der Schwingungen, die sich entlang der Reaktionskoordinate ändern (vgl. Anhang A6)

4.2.2. Ergebnisse für die Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten für die Berechnungen im Rahmen der Versionen I und II und eine Temperatur von 1850 K sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionen werden durch die Version I besser wiedergegeben. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, daß das Verfahren I die molekularen Eigenschaften des reagierenden Systems in detail-

Tabelle 4.2: Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{∞} für die Reaktionen R1 - R3 und Geschwindigkeitskonstanten k für die Reaktionen R4 - R6 bei einer Temperatur von $T = 1850$ K; Rechnungen im Rahmen des Prinzips der minimalen Zustanddichte (I) für zwei α -Parametersätze (A und B, vgl. Abb. 4.1) sowie entsprechend dem Prinzip der maximalen Freien Energie (II) für einen α -Parametersatz (A) und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Reaktion	Geschwindigkeitskonstanten ^{a, b}			
	I(A)	I(B)	II(A)	Experiment
R1	$9,1 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^2$ ^a , $3,9 \cdot 10^3$ ^d
R2	$9,6 \cdot 10^1$	$4,5 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^1$ ^d
R3	$1,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^2$	-
R4	$5,1 \cdot 10^{13}$	$2,7 \cdot 10^{16}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$ (T/298 K) ^{0,0} ^e $2,0 \cdot 10^{13}$ ^{f, g}
R5	$8,0 \cdot 10^{14}$	$3,3 \cdot 10^{17}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	-
R6	$2,8 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{14}$ ^h

^a R1 - R3: k_{∞} in s^{-1} ; R4 - R6: k in $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$; ^b verwendete Moleküldaten s. Anhang A6, Unterschiede im Vergleich zu den Ergebnissen in /121/ beruhen auf der korrekten Berücksichtigung der Symmetriefaktoren in dieser Arbeit; ^c Lit. /124/; ^d Lit. /123/; ^e Lit. /133/; ^f Lit. /134/; ^g für eine Temperatur $T = 1206$ K; ^h Lit. /135/

lierterer Weise berücksichtigt, als dies in der Version II der Fall ist. Wir müssen dabei jedoch bedenken, daß das Berechnungsverfahren I auf keiner strengen theoretischen Ableitung beruht (vgl. Abschnitt 2.3.2.), sondern intuitive Elemente enthält.

In der Tabelle 4.3 haben wir die von uns berechneten allgemeinen Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstanten mit denen von BÖRGER et al. /21/ abgeschätzten verglichen. Unseres Erachtens sind die dort verwendeten Werte der Schwellenenergie für die Reaktionen R2 und R3 wesentlich zu niedrig. Als Folge erhält man zu hohe H-RGK. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion R6 erscheint uns zu niedrig.

Tabelle 4.3: Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Ergebnis von Rechnungen im Rahmen der Lokalisierung kritischer Konfigurationen am Ort minimaler Zustandsdichte (Version I) im Vergleich zu denen von BÜRGER et al. [21] für die Reaktionen R1 - R6 (vgl. Text)

Reaktion	Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ^a			
	Version I		Lit. [21]	
	A	E _A	A	E _A
R1	1,6 · 10 ¹⁵	431,9	10 ¹⁵	436
R2	6,6 · 10 ¹⁴	452,9	2 · 10 ¹²	325
R3	1,5 · 10 ¹⁵	420,8	10 ¹³	306
R4	1,1 · 10 ¹⁴	11,7	10 ^{12,9}	-
R5	2,4 · 10 ¹⁵	16,7	10 ¹³	-
R6	6,9 · 10 ¹³	6,3	7,5 · 10 ¹⁰	-

^a Angabe der Geschwindigkeitskonstanten in folgender Form: für R1 - R3 als $k_{\infty} = A \cdot \exp(-E_A/k_B T)$ mit k_{∞} in s⁻¹ und E_A in kJ/mol; für R4 - R6 als $k_{rec} = A \cdot (T/T_{bez})^{0,5} \cdot \exp(-E_A/k_B T)$ mit k_{rec} in cm³ mol⁻¹ s⁻¹ und E_A in kJ/mol; T_{bez} = 1850 K

4.3. Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

N-RGK wurden für die Reaktionen R1 und R2 sowie die Rückreaktionen von R4 - R6 unter Benutzung der von TROE [30] angegebenen Gleichungen (vgl. Abschnitt 2.2.2.2.) und des Programms FNRGK (Beschreibung im Anhang A5) berechnet. Die Ergebnisse sind zusammen mit den einzelnen Faktoren, aus denen sich die N-RGK zusammensetzt, für verschiedene Temperaturen in der Tabelle 4.4 angegeben. Die zusätzlich für die Berechnung benötigten Angaben sind dem Anhang A6 zu entnehmen. Eine Diskussion der Ergebnisse für die Reaktionen R1 und R2 erfolgt im Abschnitt 4.4., für die anderen Reaktionen konnten wir in der Literatur keine experimentellen Vergleichsdaten finden.

Tabelle 4.4: Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_0^{BC} im Rahmen des Modells starker Stöße mit Argon als inerte Komponente M (Gesamtdichte von 1 mol cm^{-3}) für die Reaktionen R1, R2, R(-4), R(-5), R(-6)^a und verschiedene Temperaturen T; Berechnungen entsprechend Gleichung 2.33 unter Verwendung der Daten aus dem Anhang A6

Reaktion	T [K]	E_0 [kJ/mol]	$Z_{LJ} \times 10^{14}$	Q_{vib}	S_{vib} [kJ/mol]	$P_{anh} \frac{\tilde{\sigma} [\text{pm}]^6}{\tilde{\epsilon} [k_B]}^b$	P_{rot}	P_e	k_0^{BC} [$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
R1	1540	544,1	3,34	6,34	1,58	1,79	6,63	1,22	$1,97 \cdot 10^6$
	1850		3,55	11,97	$\times 10^6$	382	5,33	1,28	$3,10 \cdot 10^9$
	2400		3,87	35,77		137	3,89	1,39	$7,47 \cdot 10^{13}$
	3000		4,17	108,47			2,97	1,52	$2,11 \cdot 10^{15}$
R2	1540	535,2	3,42	4,03	3,30	1,88	9,92	1,13	$1,87 \cdot 10^8$
	1850		3,63	5,98	$\times 10^8$	382	8,05	1,16	$5,01 \cdot 10^9$
	2400		3,96	11,86		137	5,96	1,22	$2,36 \cdot 10^9$
	3000		4,27	23,94			4,59	1,28	$1,19 \cdot 10^{11}$
R(-4)	1540	551,4	3,35	113,75	4,96	1,20	3,24	1,56	$2,26 \cdot 10^{13}$
	1850		3,55	452,76	$\times 10^9$	444	2,57	1,74	$7,14 \cdot 10^{14}$
	2400		3,87	4532,20		216	1,85	2,18	$1,89 \cdot 10^{15}$
	3000		4,16	44056,80			1,39	2,87	$9,23 \cdot 10^{17}$
R(-5)	1540	839,6	3,23	40,04	3,00	1,32	8,22	1,20	$1,77 \cdot 10^0$
	1850		3,51	176,93	$\times 10^{10}$	423	6,00	1,27	$1,54 \cdot 10^5$
	2400		3,72	587,29		205	4,80	1,34	$6,19 \cdot 10^7$
	3000		4,01	3021,89			3,65	1,46	$1,66 \cdot 10^{12}$
R(-6)	1540	1021,9	3,26	28,12	1,81	1,95	5,30	1,08	$1,39 \cdot 10^{-11}$
	1850		3,45	55,47	$\times 10^8$	422	4,75	1,08	$1,15 \cdot 10^{-11}$
	2400		3,76	163,27		185	4,04	1,13	$7,23 \cdot 10^{-11}$
	3000		4,05	456,17			3,50	1,17	$4,44 \cdot 10^{-11}$

^a (-) kennzeichnet die Rückreaktion; ^b LENNARD-JONES-Parameter $\tilde{\sigma}$ und $\tilde{\epsilon}/k_B$ aus A36A ^c P_{rotint} für die Reaktion R(-4) in der Reihenfolge der Temperaturen: 0,99, 0,90, 0,80, 0,71 - für alle anderen Reaktionen: 1,00

Zusätzlich haben wir am Beispiel der Reaktion R1 den Einfluß verschiedener Edelgase als Badmoleküle M auf die resultierende N-RGK im Modell starker Stöße untersucht (s. Tabelle 4.5). Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Helium und Neon ist am größten und beträgt $k_0^{BC}(\text{He})/k_0^{BC}(\text{Ne}) = 1,44$. Die Faktoren β_c , die die Abweichung vom Modell starker Stöße

Tabelle 4.5: Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_0^{nc} im Rahmen des Modells starker Stöße für die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$ und verschiedene Edelgase als inerte Komponenten M^a

M/T [K] → ↓	1540	1850	2000	2400	3200
	$k_0^{nc} [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$				
H ₂	$2,36 \cdot 10^6$	$3,84 \cdot 10^8$	$2,41 \cdot 10^9$	$9,07 \cdot 10^{10}$	$5,58 \cdot 10^{12}$
Ne	$1,65 \cdot 10^6$	$2,68 \cdot 10^8$	$1,68 \cdot 10^9$	$6,31 \cdot 10^{10}$	$3,87 \cdot 10^{12}$
Ar	$1,97 \cdot 10^6$	$3,19 \cdot 10^8$	$1,98 \cdot 10^9$	$7,47 \cdot 10^{10}$	$4,53 \cdot 10^{12}$
Kr	$1,97 \cdot 10^6$	$3,18 \cdot 10^8$	$1,99 \cdot 10^9$	$7,44 \cdot 10^{10}$	$4,54 \cdot 10^{12}$
X _e	$2,2 \cdot 10^6$	$3,60 \cdot 10^8$	$2,25 \cdot 10^9$	$8,41 \cdot 10^{10}$	$5,13 \cdot 10^{12}$

^a LEHNHART-JONES-Parameter aus /130/

Be beschreiben, sind uns nicht im einzelnen bekannt (vgl. dazu auch den nächsten Abschnitt). Da der Wert des Faktors β_c jedoch wesentlich durch die Temperatur und die Zahl der Atome im Molekül M bestimmt wird /13/ und die relativen Abweichungen der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Edelgase auch klein sind, ist vom Einsatz unterschiedlicher Edelgase im Stoßwellenrohr keine Änderung der Produktverteilung zu erwarten.

4.4. Diskussion der Startreaktionen

4.4.1. Die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$

HARTIG et al. /124/ geben als Extrapolation ihrer experimentell bestimmten Fall-off-Kurven H-RGK und N-RGK für die Reaktion R1 an:

$$\begin{aligned} k_{1,\infty} &= 1,3 \cdot 10^{15} \exp(-52525 \text{ K/T}) \text{ s}^{-1} \\ k_{1,0} &= 2,0 \cdot 10^{17} \exp(-44444 \text{ K/T}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Für eine Temperatur von $T = 1850$ K berechnen wir in der Version I eine Geschwindigkeitskonstante, die um einen Faktor 1,5 über dem experimentell bestimmten Wert und in der Version II eine Geschwindigkeitskonstante, die um einen Faktor 1,7 unter diesem Wert liegt. Wir halten das für ein zufriedenstellendes Ergebnis. QUACK und TROE /15/ gelang es nur mit einem sehr kleinen Wert für den Parameter α ($\alpha = 10 \text{ pm}^{-1}$) im Rahmen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Auch PATRICK et al. /137/ berechneten Geschwindigkeitskonstanten (Rechnungen auf der Grundlage des Prinzips der minimalen Zustandsdichte), die um eine Größenordnung zu hoch im Vergleich zum Experiment /124/ sind ($\alpha = 56 \text{ pm}^{-1}$). Die Ursache dafür liegt aber vor allem darin, daß von den Autoren /137/ ein zu niedriger Wert für den Parameter β ($\beta = 186 \text{ pm}^{-1}$) gewählt wurde, wodurch zu große Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden (vgl. Tabelle 4.1).

Die von uns berechneten N-RGK $k_0^{\text{BC}}(R1)$ (s. Tabelle 4.4) vergleichen wir mit der aus dem Experiment bestimmten und berechnen als ihren Quotienten den Faktor β_c . Mit Hilfe der Beziehung

$$\beta_c / (1 - \beta_c^{1/2}) \approx -\Delta E / (F_E k_B T) \quad (4.2)$$

(s. dazu /30/) können wir die pro Stoß übertragene mittlere Energie ΔE bestimmen. (Der Faktor F_E ist in der Tabelle 4.4 angegeben.) Die entsprechenden Ergebnisse sind in der Tabelle 4.6 zusammengefaßt. Die Werte für die Faktoren β_c liegen bei etwa 0,03 und 0,04 und stimmen gut mit Angaben in /13/ überein, wo als typischer Wert für Reaktionen in einem Argongas bei Temperaturen von 2000 K $\beta_c = 0,03$ genannt wird. Physikalisch nicht sinnvoll ist dagegen der Befund, daß bei Temperaturen oberhalb 2400 K der Faktor β_c zunimmt. Man erwartet eine gegenläufige Tendenz, denn β_c ist indirekt proportional der Temperatur, wenn man ein Modell exponentieller Energieübertragung voraussetzt. Als Ursache für diesen Befund kommen Unzulänglichkeiten des zugrunde gelegten Modells der Energie-

Tabelle 4.6: Abschätzung der Energieübertragung für die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$ mit $\text{M} = \text{Ar}$; Angabe des Faktors der Stoßeffizienz β_c und des Wertes der mittleren pro Stoß übertragenen Energie ΔE durch Vergleich der berechneten Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_o^{RC} (vgl. Tab. 4.4) mit dem im Experiment bestimmten Wert k_o^{exp} /124/

T [K]	k_o^{exp} ^a	k_o^{RC} ^a	β_c	ΔE^b
1540	$6,48 \cdot 10^4$	$1,97 \cdot 10^6$	0,033	0,63
1850	$8,02 \cdot 10^6$	$3,19 \cdot 10^8$	0,025	0,58
2100	$1,93 \cdot 10^9$	$7,47 \cdot 10^{10}$	0,026	0,86
3000	$7,75 \cdot 10^{10}$	$2,11 \cdot 10^{12}$	0,037	1,74

^a Angaben in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ^b Angaben in kJ/mol

Übertragung bei hohen Temperaturen in Frage, oder aber die aus dem Verlauf der Fall-off-Kurve extrapolierte N-RGK ist für höhere Temperaturen nicht mehr gültig. Wir können außerdem konstatieren, daß die mittlere, pro Stoß Übertragene Energie ΔE bei Temperaturen von 2000 K unter 1 kJ/mol liegt. In der Abbildung 4.3 sind für verschiedene Temperaturen Fall-off-Kurven dargestellt, die wir auf der Grundlage von reduzierten KASSEL-Integralen konstruierten (vgl. Abschnitt 2.4), wobei wir von der Gültigkeit des Modells starker Stöße ausgingen. Wir können dieser Abbildung entnehmen, daß bis zu Temperaturen von 1800 K und Drücken von $10^5 \dots 10^6$ Pa die experimentellen Bedingungen denen im Hochdruckrenzfall entsprechen. Um die Zuverlässigkeit unserer berechneten Fall-off-Kurve zu überprüfen, versuchten wir einen Vergleich mit der in /124/ angegebenen, experimentell bestimmten Fall-off-Kurve. Bei einer Gesamtdichte von $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ($p = 6,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T = 2200 \text{ K}$), in Anlehnung an die experimentellen Bedingungen von KLOTZ et al. /129/, bestimmten wir aus den Daten in der Arbeit /124/ eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 7,7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ und daraus das Verhältnis zur entsprechenden H-RGK in /124/ als $k/k_\infty = 0,14$. Aus der von uns berechneten Fall-off-Kurve erhalten wir ein Verhältnis $k/k_\infty = 0,80$. WHITE und GARDINER /123/ geben

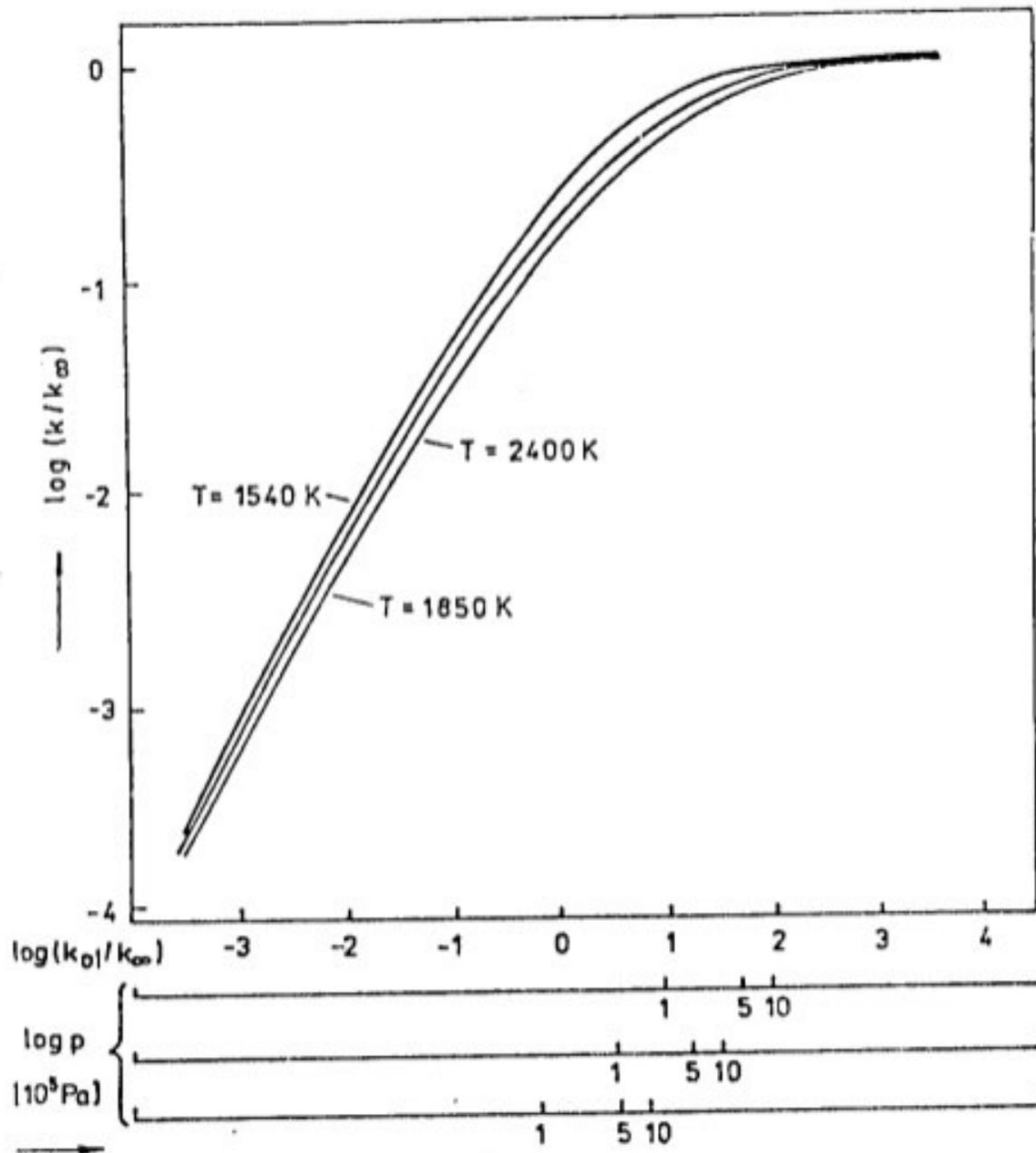


Abbildung 4.3: Fall-off-Kurven für die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ar}$) und verschiedene Temperaturen T ; Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Rahmen des Modells starker Stöße; Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch Lokalisierung der kritischen Konfigurationen am Ort minimaler Zustandsdichte (Version I)

für eine Temperatur von $T = 1480\text{ K}$ und eine Gesamtdichte von $1,62 \cdot 10^{-5}\text{ mol cm}^{-3}$ ($p = 2,0 \cdot 10^5\text{ Pa}$) ein Verhältnis $k/k_\infty = 0,5$ an. Aus unseren Fall-off-Kurven bestimmen wir einen Faktor von 0,8. Die deutlichen Abweichungen der experimentell bestimmten Fall-off-Kurven vom Hochdruckgrenzfall (stärkere Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten) führen wir im wesent-

lichen darauf zurück, daß wir die Korrekturen im Rahmen des Modells schwacher Stöße nicht berücksichtigt haben, die zu einer Verbreiterung der Kurven führen und sich damit den experimentellen Werten annähern.

4.4.2. Die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{M} \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$

Reaktionen der CH_3 -Radikale werden immer noch sorgfältig untersucht, da die über sie vorliegenden Informationen bislang noch unvollständig sind /138/. Die Reaktion R2 wird von GARDINER et al. /123,125/ als unerwartet langsam im Vergleich zur Reaktion R1 charakterisiert. Es wird angenommen, daß der Wert für die H-RGK nur etwa 1/10 des Wertes für die Reaktion R1 beträgt. Diese Tatsache wird auch als Ursache dafür angesehen, daß die Bildung von Molekülen mit zwei Kohlenstoffatomen schon in einem frühen Stadium der Hochtemperaturwandlung des Methans befördert wird /123/.

Um möglichst zuverlässige Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion R1 zu erhalten, hatten wir im Rahmen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle H-RGK berechnet. Die verwendeten Parameter wurden auf der Grundlage quantenchemischer Ab-initio-Rechnungen bestimmt. Über diese Untersuchungen wurde im Kapitel 3 dieser Arbeit berichtet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen (s. Tabelle 3.12 und 3.13) bestätigen ebenso wie die Rechnungen im Rahmen der Versionen I und II (s. Tabelle 4.2) die Aussagen von GARDINER et al.. Der wesentliche Grund für die kleinere Geschwindigkeitskonstante ist die um etwa 20 kJ/mol höhere Reaktionsenthalpie im Vergleich zur Reaktion R1.

Die einzigen direkten Messungen der Geschwindigkeit der Reaktion R2 stammen von ROTH et al. /139/. Bei einem Druck von $1,5 \cdot 10^5$ Pa und für Temperaturen $T \geq 1700$ K wird eine Geschwindigkeitskonstante von $k_2 = 1,9 \cdot 10^{16} \exp(-46100 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

angegeben und angenommen, daß diese im Niederdruckbereich gemessen wurde. Daraus erhält man für $T = 1850$ K eine Geschwindigkeitskonstante $k_{20} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wir hatten bei unseren Berechnungen der N-RGK im Rahmen des Modells schwacher Stöße einen Faktor $\beta_c = 0,04$ für diese Temperatur angenommen /140/ und eine Geschwindigkeitskonstante $k_o^{wc}(R2) = 2,0 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet. ROTH et al. /139/ berechneten ähnliche Faktoren β_c von 0,03 bis 0,04 für Temperaturen oberhalb 2000 K.

Vergleicht man die Ergebnisse von ROTH et al. /139/ für die Messung der Geschwindigkeiten der Reaktion R2 mit denen der selben Autoren für die Geschwindigkeit der Reaktion R1 /127/, die unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden, erhält man für eine Temperatur von $T = 1850$ K und eine Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 4,7 \cdot 10^{17} \exp(-47079 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ein Verhältnis von k_1/k_2 von 16. Die von uns berechneten N-RGK unterscheiden sich für beide Reaktionen sogar um einen Faktor 10^2 . Wir können also davon ausgehen, daß unter den von uns betrachteten experimentellen Bedingungen im Stoßwellenrohr die Reaktion R1 um mehr als eine Größenordnung schneller als die Reaktion R2 ist.

Um die von ROTH et al. /139/ gemessene Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion R2 zumindest indirekt mit der von uns berechneten H-RGK vergleichen zu können, haben wir für eine Temperatur von $T = 1850$ K Fall-off-Kurven im Rahmen des Modells starker und schwacher Stöße unter Verwendung analytischer Ausdrücke von TROE (s. dazu Abschnitt 2.4) berechnet. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.4 dargestellt. Wir benutzten sowohl die H-RGK, die wir im Rahmen der Berechnungsverfahren I und II (vgl. Tabelle 4.2) erhalten hatten, als auch das Ergebnis, das wir im Kapitel 3 mit Hilfe der quantenchemisch bestimmten Daten im Rahmen des Verfahrens 1.1.B (s. Tabelle 3.13) errechnet hatten. Die Fall-off-Kurve, die mit Hilfe der zuletzt genannten H-RGK berechnet wurde, ist in der Abbildung 4.4 mit III gekennzeichnet. Für einen Druck von $6,8 \cdot 10^5$ Pa sind die einzelnen Faktoren, die bei der Berechnung der Fall-off-Kurven entsprechend Gleichung 2.79 auftreten, in der Tabelle 4.7 an-

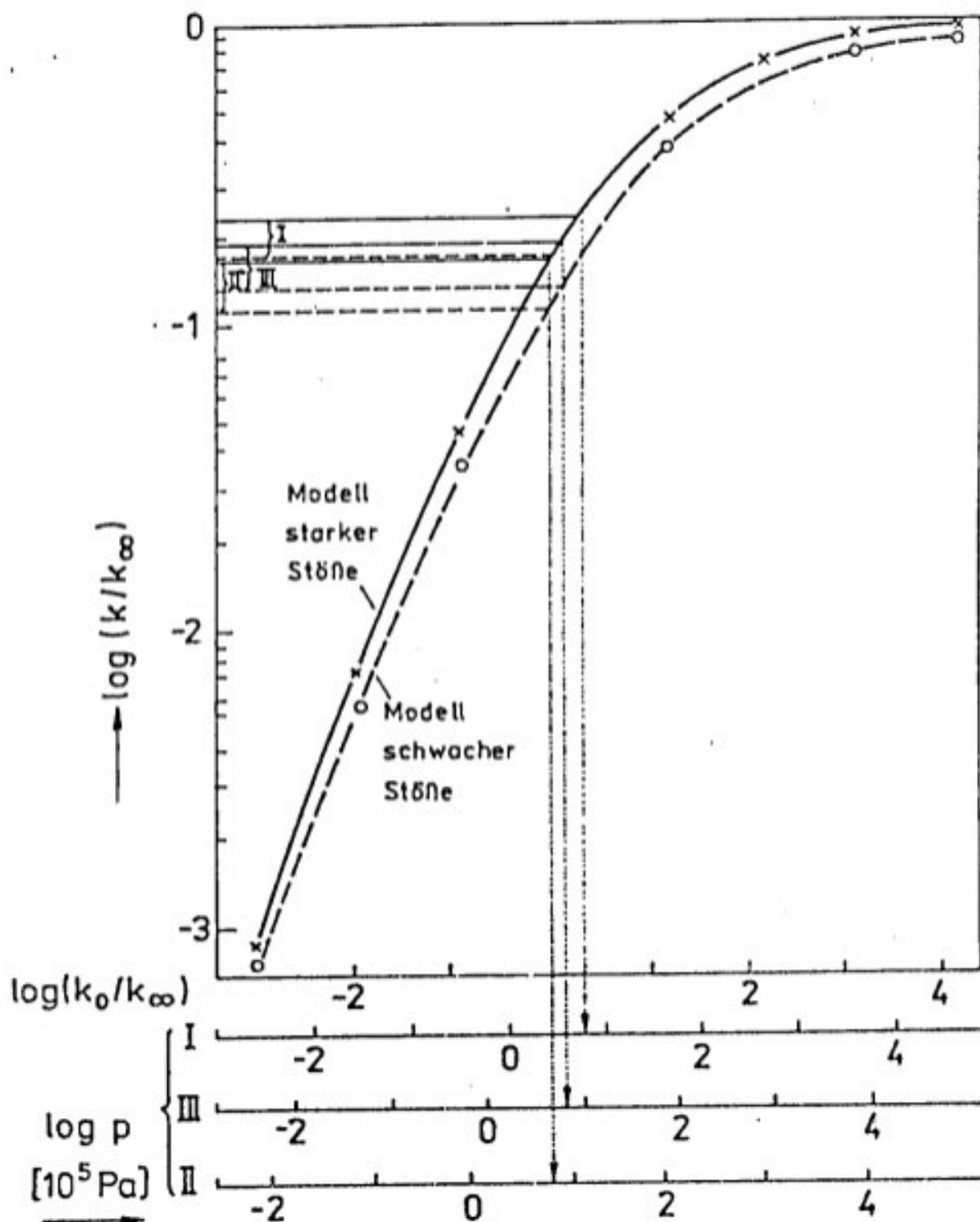


Abbildung 4.4: Fall-off- Kurven für die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ar}$) für eine Temperatur $T = 1850 \text{ K}$; Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Rahmen der Modelle starker und schwacher Stöße; Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch Lokalisierung der kritischen Konfigurationen am Ort minimaler Zusta:ndichte (Version I) und am Ort maximaler Freier Energie (Version II) sowie im Rahmen des Modells adiabatischer Reaktionskanäle (Version III, entspricht dem Berechnungsverfahren 1.1.B - vgl. Tab. 3.1); Kennzeichnung der Geschwindigkeitskonstanten bei einem Druck von $p = 6,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Tabelle 4.7: Geschwindigkeitskonstante k im Fall-off-Bereich für die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ar}$) bei einer Temperatur $T = 1850 \text{ K}$ und einem Druck $p = 6,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}^{\text{a,b}}$

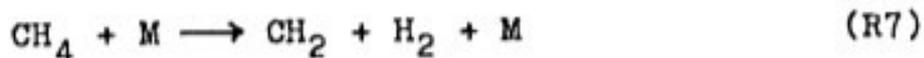
Methode	I	II	III
$k_{\infty} [\text{s}^{-1}]$	$9,6 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$
k_0/k_{∞}	2,53	0,99	1,43
F_{II}	0,719	0,484	0,588
F^{no}	0,432	0,396	0,401
$(k/k_{\infty})^{\text{no}}$	0,309	0,192	0,236
F^{ac}	0,707	0,667	0,683
$(k/k_{\infty})^{\text{ac}}$	0,219	0,128	0,161

^a Berechnungen entsprechend Gleichung 2.79; ^b Niederdruck- und Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten analog den Angaben in Tab. 4.4

gegeben. Bei einer Temperatur von $T = 1850 \text{ K}$ und für die H-RGK der Version I ergibt sich ein Verhältnis $k/k_{\infty} \approx 0,2$. Das entspricht einer Geschwindigkeitskonstante $k = 1,9 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ bei einer Dichte von $5,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($p = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). In den Experimenten von ROTH erhält man für die gleichen Bedingungen eine Geschwindigkeitskonstante $k = 2,6 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$. Als Ursache dafür, daß von uns eine um das 7,5-fache größere Geschwindigkeitskonstante berechnet wurde, sehen wir die Tatsache an, daß die experimentellen Bedingungen von ROTH et al. /140/ noch nicht denen im Niederdruckbereich entsprechen, d. h. noch keine lineare Abnahme der Geschwindigkeitskonstante mit dem Druck erfolgt.

4.5. Anmerkungen zum Mechanismus der Methanpyrolyse

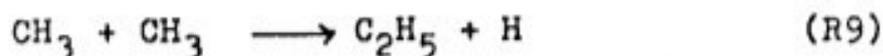
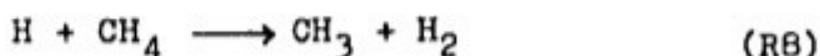
Die Verifizierung der gemessenen optimalen Verweilzeiten auf der Grundlage der von BÖRGER et al. abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen R1 - R6 und des in der Gleichung 4.1 angegebenen Mechanismus war unserer Meinung nach nur möglich, weil für die Reaktionen R2 und R3 zu große Werte für die Geschwindigkeitskonstanten verwendet wurden. Mit den von uns in den Versionen I und II berechneten Geschwindigkeitskonstanten bestimmten wir ebenfalls optimale Verweilzeiten t_{opt} (s. auch /121/) für die Acetylenbildung. Wir erhielten für die experimentellen Bedingungen, die in der Abbildung 4.1 angegeben sind, optimale Verweilzeiten von $2,9 \cdot 10^{-2}$ s (Version I) und $3,2 \cdot 10^{-2}$ s (Version II), die beide im Vergleich zum experimentell ermittelten Wert von $3,8 \cdot 10^{-3}$ s um eine Größenordnung zu groß sind. Dieses Ergebnis zeigt unseres Erachtens deutlich, daß im Mechanismus der Methanpyrolyse Reaktionen von Bedeutung sein müssen, die eine schnellere Umwandlung in Moleküle mit zwei Kohlenstoffatomen ermöglichen. Als eine weitere Möglichkeit für den Startschritt kommt die Reaktion



in Frage, deren Reaktionsenthalpie ΔH_0 einheitlich mit 460 kJ/mol angegeben wird /3,124,126/, wobei man von einer Bildungswärme des CH_2 -Radikals von $H_f = 385$ kJ/mol ausgeht. Man nahm an, daß dieser Wert eventuell zu groß sein könnte. Neueste Messungen von BÖHLAND und TEMPS /141/ ergaben jedoch einen Wert von $H_f = 391$ kJ/mol, der die entsprechende Reaktionsenthalpie noch geringfügig vergrößert. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion R7 liegt somit etwa 30 kJ/mol über dem entsprechenden Wert für die Reaktion R1, was dazu führt, daß die Geschwindigkeitskonstante dieses Kanals im allgemeinen bei Temperaturen von 2000 K nur als $k_7 = 1/10 k_1$ angegeben wird. Dies erscheint uns plausibel, da Ab-initio-Berechnungen /142/ er-

geben haben, daß für die Reaktion R7 entlang der Reaktionskoordinate keine Barriere der potentiellen Energie auftritt und die energetischen Verhältnisse damit analog denen der Reaktion R2 sind. Man kann davon ausgehen, daß unter den von uns betrachteten experimentellen Bedingungen im Startschritt im wesentlichen CH_3 -Radikale und H-Atome gebildet werden.

Um zu entscheiden, welche Reaktionen als Folge der Reaktion R1 neben der Reaktion R2 in Frage kommen, betrachten wir zuerst die thermodynamischen Verhältnisse. Dazu haben wir in der Abbildung 4.5 die Werte von Reaktionsenthalpien, die im Rahmen von MINDO/3-Rechnungen /143/ bestimmt wurden, sowohl für die Reaktionen R1 - R6 als auch für mögliche andere Reaktionskanäle aufgetragen. Es ist deutlich ersichtlich, daß die sukzessive H-Abspaltung in der Hochtemperaturphase einhergeht mit einem starken Wärmeverbrauch, der schon nach kurzer Zeit durch exotherme Reaktionen kompensiert werden muß, um einen weiteren Abbau des Methans zu ermöglichen /3/ oder zumindest Reaktionen bevorzugt erscheinen läßt, bei denen Methan unter energetisch günstigeren Bedingungen als in der Reaktion R1 umgewandelt wird. Dafür kommen die folgenden Reaktionen in Frage:



Die Reaktion R8 beschleunigt den Abbau des Methans. Ihre Geschwindigkeitskonstante wird von ROTH und JUST /127/ mit $k_8 = 7,2 \cdot 10^{14} \exp(-7605 \text{ K/T}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben, was darauf hindeutet, daß diese Reaktion, sofern durch die Reaktion R1 bereits H-Atome gebildet wurden, sehr schnell ablaufen wird. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion R9 wird von denselben Autoren in der Arbeit /144/ für Temperaturen von 1600 - 2100 K mit $k_9 = 8,0 \cdot 10^{14} \exp(-13400 \text{ K/T}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die für R10 in /138/ mit $k_{10} = 10^{16} \exp(-16000 \text{ K/T})$

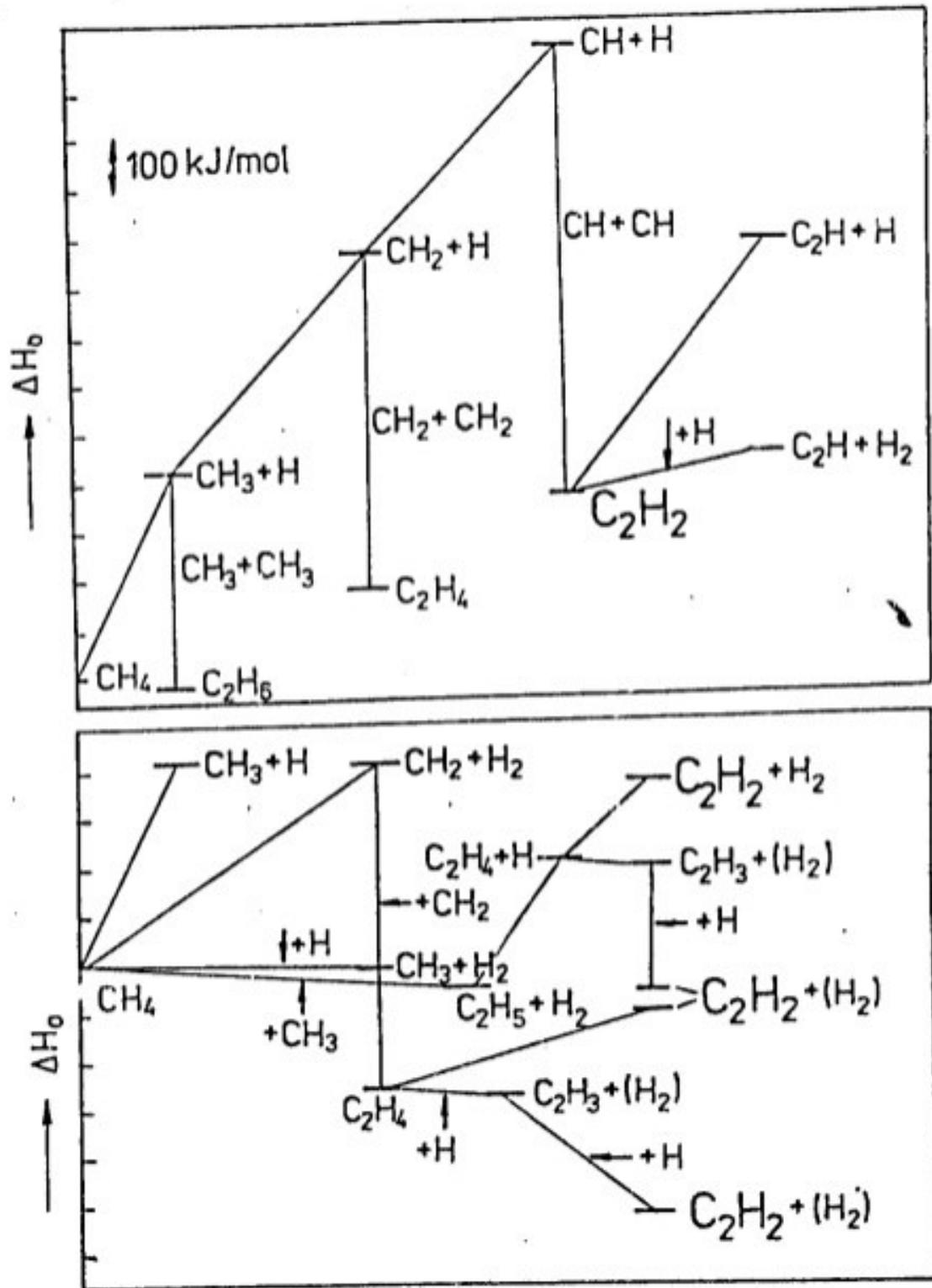


Abbildung 4.5: Reaktionswege in der Hochtemperaturpyrolyse des Methans; Resultate von MINDO/3-Rechnungen /143/

$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben. Außerdem können in einer der Reaktion R8 analogen Weise CH_2 -Radikale gebildet werden. ROTH und JUST /139/ ermittelten, daß unter ihren Versuchsbedingungen die Reaktion R2 den entscheidenden Anteil an der Umwandlung des Methylradikals hat und lediglich bei niedrigen Tem-

peraturen die Reaktion R9 die Konzentration der Wasserstoffatome beeinflusst, deren Absorption gemessen wird. D.h. es gilt:

$$d[H]/dt = k_2 [CH_3] [Ar] + k_9 [CH_3]^2 .$$

Mit Hilfe der in den Arbeiten /139/ und /144/ bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen R2 und R9 erhält man unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen, d.h. für eine Gesamtdichte von $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und eine Methylanfangskonzentration von 1 ppm sowie eine Temperatur von 2000 K: $k_2 = 1,9 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_9 = 3,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und

$$d[H]/dt = (7,6 \cdot 10^{36} + 3,4 \cdot 10^{36}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Bei zunehmender Temperatur verstärkt sich der Einfluß der Reaktion R2. Diese Aussagen gelten jedoch nur für die extrem niedrigen Anfangskonzentrationen im ppm-Bereich für diese Experimente. Bei Anfangskonzentrationen von 1-5% Methan und in Anbetracht der Tatsache, daß die Reaktion R1 um eine Größenordnung schneller abläuft als R2, muß man damit rechnen, daß die Methylradikale in Konzentrationen auftreten, die weitaus größer als 1 ppm sind. Dann jedoch wird die Reaktion R9 gegenüber R2 dominant. Das bekräftigt die These von GARDINER et al. /123/, die die unerwartet geringe Reaktivität der Methylradikale für die Bildung von Molekülen mit zwei Kohlenstoffatomen verantwortlich machen.

Ähnlich wie auch KLOTZ /129/ kommen wir zu der Schlußfolgerung, daß auch bei Temperaturen oberhalb 2000 K die bimolekularen Reaktionen, insbesondere der CH_3 -Radikale, von wesentlichem Einfluß auf das Reaktionsgeschehen sind. Fest steht, daß es in keinem Falle gerechtfertigt ist, die bimolekularen Elementarschritte als zeitlich von den unimolekularen entkoppelt zu betrachten. Eine endgültige Antwort auf die Frage nach der Relevanz einzelner Elementarschritte vermag jedoch nur eine vollständige kinetische Simulation des Reaktionsgeschehens zu geben.

5. Zusammenfassende Thesen

Im Rahmen der Arbeit wurden Beiträge zur Bestimmung spezifischer und thermischer Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch geleistet. Die Berechnungen erfolgten für Reaktionen, an denen Kohlenwasserstoffe mit einem bzw. zwei Kohlenstoffatomen beteiligt sind, insbesondere radikalische Spezies.

Als Ergebnis liegt ein Programmpaket vor, das die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten auf einem Niveau ermöglicht, das dem modernen Stand der Entwicklung entspricht. Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (H-RGK) können mit Hilfe von drei Verfahren im Rahmen der verallgemeinerten Theorie des Übergangszustandes ermittelt werden. Für die Beschreibung der Änderung der inneren Freiheitsgrade im Gebiet zwischen Reaktanten und Produkten werden semiempirische Interpolationsvorschriften verwendet. Bei den zur Verfügung stehenden Berechnungsverfahren handelt es sich um das Modell adiabatischer Reaktionskanäle in der mikrokanonischen und kanonischen Version sowie die Lokalisierung der kritischen Konfigurationen am Ort minimaler Zustandsdichte. Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (N-RGK) können im Rahmen des Modells starker und schwacher Stöße abgeschätzt werden. Aus den Angaben über die Geschwindigkeitskonstanten in den beiden Grenzfällen ist es möglich, Fall-off-Kurven zu konstruieren. Daraus erhält man Geschwindigkeitskonstanten, die mit den experimentell ermittelten verglichen werden können. Voraussetzung der Anwendung der Berechnungsverfahren auf eine beliebige unimolekulare Reaktion mit einfachem Bindungsbruch ist, daß Angaben über die Geometrie des Reaktanten, die Reaktionsenthalpie sowie über die Schwingungsfrequenzen von Reaktant und Produkten vorliegen. Außerdem müssen für die Bestimmung der H-RGK je ein Parameter für die semiempirische Interpolation der Änderung der potentiellen Energie mit Hilfe einer MORSE-Kurve (Parameter β) und für die Änderung der Schwingungsfrequenzen mit Hilfe von exponentiellen Schaltfunktionen (Parameter α) abgeschätzt werden. Die Berechnung der N-RGK im Rahmen des Modells schwacher Stöße verlangt zusätzlich die

Kenntnis des Faktors der Stoßeffectivität.

Einen Schwerpunkt der Arbeit (1) bildete die Aufgabe, auf nicht-empirische Art und Weise H-RGK zu berechnen und dabei die semiempirischen Interpolationsvorschriften, die im Modell adiabatischer Reaktionskanäle von QUACK und TROE verwendet werden, zu überprüfen. Für die Untersuchungen wurde als Beispiel die Wasserstoffatom-Abspaltung im Methylradikal ausgewählt. Folgende Ergebnisse konnten erzielt werden:

1.1 Mit Hilfe von quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen im Rahmen der HARTREE-FOCK-Näherung bestimmten wir den Reaktionsweg und berechneten die potentielle Energie sowie die Kraftkonstanten punktweise entlang dieses Weges. Für die Ermittlung der Dissoziationsenergie wurden Ergebnisse störungstheoretischer Berechnungen (MBPT/2) benutzt.

Die Schwingungsfrequenzen entlang des Reaktionsweges wurden aus den Kraftkonstanten durch Anwendung des Projektionsformalismus von MILLER bestimmt. Dieses Vorgehen war erforderlich, da an nichtstationären Punkten eine Kopplung der Schwingungen mit der Bewegung in Richtung der Reaktionskoordinate und den Rotationen und Translationen des Gesamtsystems auftritt.

Mit Hilfe der Angaben über den Reaktionsweg sowie die Änderung der potentiellen Energie und der Schwingungsfrequenzen entlang dieses Weges war es möglich, die semiempirischen Annahmen im Modell adiabatischer Reaktionskanäle zu überprüfen.

1.2 Die Annahme, den Reaktionsweg mit der sukzessiven Aufweitung der zu brechenden Bindung zu identifizieren, erwies sich als akzeptable Näherung - die Änderung der restlichen Freiheitsgrade kann für grobe Abschätzungen der Trägheitsmomente vernachlässigt werden. Es zeigte sich jedoch, daß man aus der Kenntnis des Reaktionsweges Rückschlüsse auf die Änderung der Kraftkonstanten für diejenigen Freiheitsgrade ziehen kann, die sowohl im Reaktanten als auch in den Produkten gebundene Freiheitsgrade sind. Dadurch kann gegebenenfalls die rechenzeitaufwendige Bestimmung dieser Kraftkonstanten vermieden werden.

1.3. Die Annahme, daß die Änderung der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges mittels einer MORSE-Funktion be-

geschrieben werden kann, erwies sich nur als qualitativ richtig. Insbesondere dann, wenn der Parameter β aus der Kraftkonstante der zu brechenden Bindung ermittelt wird, erhält man zu flache Potentialkurven. Wir stellten außerdem, in Übereinstimmung mit Resultaten aus der Literatur, fest, daß der Wert des Parameters β nicht konstant ist, sondern mit wachsender Reaktionskoordinate zunimmt. Die Genauigkeit unserer Resultate erlaubt es jedoch nicht, endgültige Schlußfolgerungen über den Verlauf der Potentialkurve zu ziehen.

1.4 Es konnte gezeigt werden, daß der Ansatz einer exponentiellen Schaltfunktion zur Beschreibung der Frequenzänderungen von den Schwingungen, die in freie Rotationen übergehen, qualitativ mit den Resultaten der quantenchemischen Rechnungen übereinstimmt. Ein mittlerer Parameter α wurde bestimmt. Sein Wert ist relativ hoch ($\alpha = 140 \text{ pm}^{-1}$), liegt aber im Intervall möglicher Werte für diesen Parameter ($10 \leq \alpha \leq 190 \text{ pm}^{-1}$). Aus der Größe des Verhältnisses der Parameter α und β ($\alpha/\beta = 0,42$) schlußfolgern wir, daß es sich um eine Reaktion mit "loosem" Übergangszustand handelt, bei der die Lage der kritischen Konfigurationen in starkem Maße durch die Änderung der Schwingungsfrequenzen bestimmt wird.

1.5 Die Änderung der Frequenz der Deformationsschwingung, die sowohl im Methyl- als auch im Methylenradikal auftritt, wird durch das angegebene Interpolationsschema nicht richtig beschrieben. Wir fanden, daß bereits bei sehr kleinen Werten der Reaktionskoordinate der Frequenzwert der Produktschwingung erreicht wird. Bei der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten verwendeten wir deshalb diese Frequenz.

1.6 Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen versetzen uns in die Lage, einen Satz konsistenter und auf nichtempirischem Wege bestimmter Eingabedaten bei der Berechnung spezifischer und thermischer Geschwindigkeitskonstanten zu verwenden. Die Ergebnisse konnten mit denen von Berechnungen verglichen werden, die unter Verwendung experimentell ermittelter Daten und abgeschätzter Werte für die Parameter α und β durchge-

führt wurden.

1.7 Es zeigte sich, daß die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten im Bereich der Schwellenenergie stark von den verwendeten Parametern abhängen. Hinzu kommt, daß der Wert der Schwellenenergie ebenfalls eine Funktion beider Parameter ist.

1.8 Die thermischen Geschwindigkeitskonstanten für beide Datensätze unterscheiden sich um einen Faktor 20; Ursache für diese Differenz ist der Unterschied in den Werten für die Dissoziationsenergie. Der im Rahmen der störungstheoretischen Rechnungen zweiter Ordnung (MBPT/2) ermittelte Wert für die Dissoziationsenergie stellt zwar gegenüber dem Ergebnis der SCP-UHF-Rechnungen eine deutliche Verbesserung dar, liegt aber immer noch um 45 kJ/mol unter dem experimentell bestimmten. Verwendet man in beiden Datensätzen den Wert für die experimentell ermittelte Dissoziationsenergie, erhält man nahezu identische H-RGK. Wir schließen, daß sich durch die thermische Mittelung die Unterschiede in den beiden Datensätzen kompensieren.

1.9 Abschließend berechneten wir die Geschwindigkeitskonstanten auf nichtempirischem Wege, d.h. wir konstruierten die Reaktionskanäle punktweise unter Verwendung der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen. Wir erhielten wesentlich zu hohe Werte für die H-RGK. Dieser Befund konnte erklärt werden: Das semiempirische Interpolationsschema zwischen den Reaktant- und Produktzuständen gilt sowohl für die Vibrations- als auch Rotationszustände. Mit den quantenchemischen Rechnungen sind wir lediglich in der Lage, vom Reaktanten ausgehend, die Vibrationszustände zu beschreiben. Ihr korrekter Übergang in die Rotationszustände der Fragmente konnte nicht berücksichtigt werden. Diese Schwierigkeit ist prinzipieller Natur und konnte unseres Wissens auch international noch nicht gelöst werden.

1.10 Der Vergleich der Ergebnisse für alle drei Berechnungsverfahren der H-RGK (Temperatur $T = 1850$ K) ergibt, daß sich die Werte um weniger als einen Faktor drei unterscheiden. Wir sehen dieses Resultat als ein Indiz dafür an, daß alle diese

Berechnungsverfahren geeignet sind, H-RGK für Reaktionen mit einfachem Bindungsbruch zu bestimmen.

1.11 Ein direkter Vergleich der berechneten H-RGK mit experimentellen Werten ist nicht möglich, da nur Ergebnisse von Messungen im Niederdruckbereich vorliegen. Wir konnten jedoch durch unsere Rechnungen die in der Literatur geäußerte Erwartung bestätigen, daß die H-RGK der Wasserstoffatom-Absorption aus dem Methylradikal nur ein Zehntel des entsprechenden Wertes für Methan beträgt. Die unter dieser Annahme in der Literatur angegebene H-RGK weicht um höchstens einen Faktor drei von unseren Berechnungen ab.

Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit (2) bestand darin, für eine Gruppe von Reaktionen, die bei der Methan/Acetylen-Wandlung im Stoßwellenrohr oder im Plasmastrahl eine wesentliche Rolle spielen, Geschwindigkeitskonstanten auf einheitlichem Niveau zu berechnen. Die Ergebnisse sollten zu einer Entscheidung darüber beitragen, ob der zugrunde gelegte Mechanismus das Reaktionsgeschehen adäquat zu beschreiben vermag. Dazu wurden gemessene und berechnete Werte für die optimale Verweilzeit des Acetylens miteinander verglichen. In Übereinstimmung mit früheren Abschätzungen bestimmten wir zu diesem Zweck die Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionen im Hochdrucklimit. Wir lokalisierten die kritischen Konfigurationen entsprechend dem Prinzip der minimalen Zustandsdichte oder dem der maximalen Freien Energie. Der Einfluß der Parameter α und β wurde untersucht. Anschließend wurden N-RGK berechnet und Fall-off-Kurven konstruiert, um zu entscheiden, ob für die gegebenen experimentellen Bedingungen die Annahme des Hochdrucklimits gerechtfertigt ist. Wir gelangen zu folgenden Schlußfolgerungen:

2.1 Variationen der Parameter α und β haben einen starken Einfluß auf die resultierenden H-RGK. Deshalb kommt ihrer sorgfältigen Auswahl eine besondere Bedeutung zu. Um konsistente Angaben für die α -Parameter zu erhalten, benutzten wir eine Korrelation des Wertes von α mit dem Bindungswinkel, an

dem die zu brechende Bindung beteiligt ist. Daraus ermittelten wir zwei Parametersätze im Bereich plausibler α -Werte; im Falle der Wasserstoffatom-Abspaltung vom Methylradikal steht der ausgewählte α -Wert damit im Widerspruch zu dem quantenchemisch berechneten (s. 1.5). Ausschlaggebend für die Entscheidung waren die zu großen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der im Mechanismus auftretenden Rekombinationsreaktionen im Vergleich mit denen aus dem Experiment für den Fall, daß die höheren α -Werte verwendet wurden.

2.2 Die Ergebnisse für die H-RGK unterscheiden sich in beiden Berechnungsverfahren um weniger als eine Größenordnung. Auf der Grundlage eines Vergleichs mit experimentellen Resultaten war es uns nicht möglich zu entscheiden, welches Verfahren genauere Resultate liefert. Bei der Lokalisierung kritischer Konfigurationen auf der Grundlage des Prinzips minimaler Zustandsdichte werden die unterschiedlichen Reaktanteigenschaften in detaillierterer Form berücksichtigt und die physikalische Bedeutung der Parameter ist deutlicher. Das Verfahren beruht jedoch auf keiner strengen theoretischen Ableitung, sondern enthält intuitive Elemente. Für zukünftige Rechnungen empfehlen wir deshalb, nicht die Zustandsdichte, sondern die Zahl der Zustände zu minimieren. Für grobe Abschätzungen der H-RGK ist die Anwendung des Kriteriums der maximalen Freien Energie aber ebenfalls geeignet.

2.3 Zuverlässige experimentelle Angaben liegen für die Wasserstoffatom-Abspaltung von Methan vor. Wir konnten durch unsere Berechnungen (Kriterium der minimalen Zustandsdichte) die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bis auf einen Faktor 1,5 reproduzieren. Es muß betont werden, daß der Parameter dabei nicht, wie häufig üblich, an den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten gefittet wurde.

2.4 Die berechneten optimalen Verweilzeiten sind bei einer Temperatur von 1850 K und einem Druck von $6,8 \cdot 10^5$ Pa für die resultierenden H-RGK in beiden Berechnungsverfahren übereinstimmend um eine Größenordnung größer als die experimentell bestimmte Verweilzeit. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß bei

der Methan/Acetylen-Wandlung zusätzlich bimolekulare Reaktionen beteiligt sind, die eine schnellere Umwandlung des Methans in Moleküle mit zwei Kohlenstoffatomen ermöglichen. Dafür kommen z.B. weitere Reaktionskanäle der Rekombination zweier Methylradikale in Frage sowie deren Folgereaktionen durch Wasserstoffabspaltung.

2.5 Der Vergleich von gemessenen und berechneten N-RGK zeigt deutlich die Notwendigkeit, im Rahmen des Modells schwacher Stöße zu arbeiten, und bestätigt die in der Literatur angegebenen Parameter der Stoßeffektivität. In einem Argonbad beträgt bei Temperaturen von etwa 2000 K die mittlere pro Stoß übertragene Energie weniger als 1 kJ/mol.

2.6 Fall-off-Kurven für die Wasserstoffatom-Abspaltung vom Methan und Methyl ergaben, daß unter den betrachteten experimentellen Bedingungen die Reaktionen nicht mehr im Hochdruckbereich ablaufen. Bei einer Temperatur von 1850 K und einem Druck von $6,8 \cdot 10^5$ Pa erhält man für die erste Reaktion im Rahmen des Modells starker Stöße ein Verhältnis $k/k_\infty \approx 0,8$, für die zweite Reaktion ein Verhältnis $k/k_\infty \approx 0,2$ im Rahmen des Modells schwacher Stöße. Der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zeigt, daß man davon ausgehen muß, daß die berechneten Geschwindigkeitskonstanten auch für das Modell schwacher Stöße zu groß sind. Deshalb muß die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten unbedingt berücksichtigt werden.

6. Literatur

1. G. ZIMMERMANN und B. ONDRUSCHKA: Mechanistische Aspekte der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, Mitteilungsblatt d. Chem. Ges. d. DDR 30 (1983) 73.
2. H.-J. SPANGENBERG: Die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen im thermischen Plasma - Bildung von Acetylen und Ruß, Sitzungsberichte der AdW 22N (1982) Akademie-Verlag, Berlin 1983, S. 17.
3. W.C. GARDINER Jr., J.H. OWEN, T.C. CLARK, J.E. DOVE, S.H. BAUER, J.A. MILLER und J.W. Mc LEAN: Rate and Mechanism of Methane Pyrolysis from 2000 - 2700 K, 15th Symp. (Int.) on Comb. (1975) 857.
4. P. ROTH und Th. JUST: Measurement of Some Elementary Hydrocarbon Reactions at High Temperatures, Nat. Bureau of Standards Special Publication 561 (1979) 1339.
5. H.-D. KLOTZ, H. DROST, U. TIMM und L. DESSAU: Aufbau und Betrieb eines chemischen Stoßwellenrohres zur Untersuchung von Hochtemperaturvorgängen, Exp. Technik der Physik 30 (1982) 51.
6. J.P. TOENNIES in: Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. 6A, (Herausg. : W. JOST et al.), Academic Press, New York 1974, S. 227.
7. F. KAUFMAN: Kinetics of Elementary Radical Reactions in the Gas Phase, J. Phys. Chem. 88 (1984) 4909.
8. C.J. HOWARD: Kinetic Measurements Using Flow Tubes, J. Phys. Chem. 83 (1979) 3.
9. H.-D. KLOTZ, H. DROST und H.-J. SPANGENBERG: Stoßwellenrohr-Untersuchungen zur Rolle der Verweilzeit bei der pyrolytischen Methanwandlung, Z. phys. Chem. (Leipzig) 261 (1980) 201.
10. D.L. BUNKER: Theory of Elementary Gas Reaction Rates, Vol. 1, Topic 19 of the International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics (Herausg.: A.F. TROTMAN - DICKENSON, Pergamon Press, Oxford 1966.
11. P.J. ROBINSON und K.A. HOLBROOK: Unimolecular Reactions, Wiley Interscience, London-New York-Toronto 1972.
12. S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER und H. EYRING: The Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill Book Comp. Inc., New York-London 1941.

13. M. QUACK und J. TROE: Unimolecular Reactions and Energy Transfer of Highly Excited Molecules, Energy Transfer 2 (1977) 175.
14. D.L. BUNKER und M. PATTENGILL: IV. A Re-evaluation of the RRKM Theory of Unimolecular Reaction Rates, J. Chem. Phys. 48 (1968) 772.
15. M. QUACK und J. TROE: Specific Rate Constants of Unimolecular Reactions: II. Adiabatic Channel Model, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 78 (1974) 240.
16. M. QUACK und J. TROE: Unimolecular Processes V.: Maximum Free Energy Criterion for the High Pressure Limit of Dissociation Reactions, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 81 (1977) 329.
17. S.W. BENSON in: Frontiers of Free Radical Chemistry, Academic Press, Inc., New York 1980, S. 1.
18. L. ZÜLICHE: Quantenchemie, Bd. 2, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1985.
19. P. ČARSKÝ und M. URBAN: Ab initio Calculations - Methods and Application in Chemistry (Lecture Notes in Chemistry, Bd. 16), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1980.
20. H.-J. SPANGENBERG: Bildung und Zerfall von Acetylen im thermischen Plasma, Z. Chem. 27 (1981) 165.
21. I. BÜRGER, H.-D. KLOTZ und H.-J. SPANGENBERG: Optimale Verweilzeit und Reaktionsordnung bei der Methan-Acetylen-Wandlung für Temperaturen $1500 < T < 3000$ K, Z. phys. Chem. (Leipzig) 263 (1982) 257.
22. B.C. GARRETT und D.G. TRUHLAR: Generalized Transition State Theory. Classical Mechanical Theory and Applications to Collinear Reactions of Hydrogen Molecules, J. Chem. Phys. 83 (1979) 1052.
23. V.N. KONDRATJEV und E.E. NIKITIN: Chimitscheskije Prozessy v Gasach, Verlag Nauka, Moskau 1981.
24. L.D. LANDAU und E.M. LIFSCHITZ: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. V, Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin 1970.
25. T.F. O'MALLEY: Diabatic States of Molecules - Quasistationary Electronic States, in: Advances in Atomic and Molecular Physics 7 (1971) 223, (Herausg.: D.R. BATES und I. ESTERMANN), Academic Press, New York-London 1971.
26. H.S. JOHNSTON: Gas Phase Reaction Rate Theory, The Ronald Press Company, New York 1966.

27. F.A. LINDEMANN, Trans. Farad. Soc. 17 (1922) 598.
28. J. TROE und H.Gg. WAGNER: Unimolekulare Reaktionen in thermischen Systemen, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 71 (1967) 937.
29. W. FORST: Theory of Unimolecular Reactions, Academic Press, New York 1973.
30. J. TROE: Theory of Thermal Unimolecular Reactions at Low Pressures, I. Solutions of the Master Equations.
II. Strong Collision Rate Constants. Applications, J. Chem. Phys. 66 (1977) 4745, 4758.
31. E.V. WAAGE und B.S. RABINOVITCH: Centrifugal Effects in Reaction Rate Theory, Chem. Rev. 70 (1970) 377.
32. P. PECHUKAS in: Dynamics of Molecular Collisions, Part B (Herausg.: W.H. MILLER), Plenum Press, New York 1976, S. 269.
33. W.H. MILLER: Quantum Mechanical Transition State Theory and a New Semiclassical Model for Reaction Rate Constants, J. Chem. Phys. 61 (1974) 1823.
34. R.A. MARCUS: Chemical-Reaction Cross Sections, Quasiequilibrium, and Generalized Activated Complexes, J. Chem. Phys. 45 (1966) 2138.
35. M.A. ELIASON und J.O. HIRSCHFELDER: General Collision Theory Treatment for the Rate of Bimolecular Gas Phase Reactions, J. Chem. Phys. 30 (1959) 1426.
36. W.L. HASE: Theoretical Critical Configurations for Ethane Decomposition and Methyl Radical Recombination, J. Chem. Phys. 57 (1973) 730.
37. W.L. HASE: The Criterion of Minimum State Density in Unimolecular Rate Theory. An Application to Ethane Dissociation, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2442.
38. J. TROE: Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory, J. Phys. Chem. 83 (1979) 114.
39. J. TROE: Theory of Thermal Unimolecular Reactions at High Pressures, J. Chem. Phys. 75 (1981) 226.
40. R.G. PEARSON: Symmetry Rules for Chemical Reactions, John Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1976.
41. F.H. MIES: Resonant Scattering Theory of Association Reactions and Unimolecular Decomposition.
I. A Unified Theory of Reactive and Collisional Recombination.
II. Comparison of the Collisional Theory and Absolute Rate Theory.
J. Chem. Phys. 51 (1969) 787, 798.

42. D.L. BUNKER: Monte Carlo Calculations. IV. Further Studies of Unimolecular Dissociation, J. Chem. Phys. 40 (1964) 1946.
43. J. TROE: Fall off Curves of Unimolecular Reactions, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 78 (1974) 478.
44. L. ZÜLICHE: Quantenchemie, Bd. 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
45. R. Mc WEENY und B.T. SUTCLIFFE: Methods of Molecular Quantum Mechanics, Academic Press, London and New York 1969.
46. J. TROE: Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall off Range. I. Strong Collision Rate Constants. II. Weak Collision Rate Constants. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 87 (1983) 161, 169.
47. A.W. SALOTTO und L. BURNELLE: Investigations on the Unrestricted Hartree-Fock Method as a Tool for Computing Potential Surfaces, J. Chem. Phys. 52 (1970) 2936.
48. W. MEYER: PNO-CI Studies of Electron Correlation Effects. I. Configuration Expansion by means of Nonorthogonal Orbitals, and Application to the Groundstate and Ionized States of Methane, J. Chem. Phys. 58 (1973) 1017.
49. R. AHLRICHS, H. LISCHKA, V. STAEMMLER und W. KUTZELNIGG: PNO-CI (Pair Natural Orbital Configuration Interaction) and CEPA-PNO (Coupled Electron Pair Approximation with Pair Natural Orbitals) Calculations of Molecular Systems. I. Outline of the Method for Closed Shell States, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1225.
50. C. EDMISTON und M. KRAUSS: Pseudonatural Orbitals as a Basis for the Superposition of Configurations. I. H_2^+ , J. Chem. Phys. 45 (1966) 1833.
51. P.J. HAY und T.H. DUNNING Jr.: Polarization CI Wavefunctions: the Valence States of the NH Radical, J. Chem. Phys. 64 (1976) 5077.
52. I. HUBAČ and P. ČARSKÝ: Computational Methods of Correlation Energy, Top. Curr. Chem. 75 (1978) 97.
53. C. MØLLER und M.S. PLESSET: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Phys. Rev. 46 (1934) 618.
54. D.G. TRUHLAR und A. KUPPERMANN: Exact Tunneling Calculations, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 1840.
55. P. PECHUKAS: On Simple Saddle Points of a Potential Surface, the Conservation of Nuclear Symmetry along Paths of Steepest Descent, and the Symmetry of Transition States, J. Chem. Phys. 64 (1976) 1516.

56. I.N. BRONSTEIN und K.A. SEMENDJAJEW: Taschenbuch der Mathematik, Ergänzende Kapitel (Herausg.: G. GROSCHE und V. ZIEGLER), Leipzig 1979.
57. K. FUKUI: A Formulation of the Reaction Coordinate, J. Phys. Chem. 74 (1970) 4161.
58. A. NAUTS und X. CHAPUISAT: To What Extent Can an Intrinsic Definition of a Reaction Path be Given?, Chem. Phys. Lett. 85 (1982) 212.
59. M.V. BASILEVSKY: Modern Development of the Reaction Path Concept, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 103 (1983) 139.
60. M. SANA, G. RECKINGER und G. LEROY: An Internal Coordinate Invariant Reaction Pathway, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 58 (1981) 145.
61. K. FUKUI, S. KATO und H. FUJIMOTO: Constituent Analysis of the Potential Gradient Along a Reaction Coordinate. Method and Application to $\text{CH}_4 + \text{T}$ Reaction, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1.
62. L.D. LANDAU und E.M. LIFSCHITZ: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. 1, Mechanik, Akademie-Verlag, Berlin 1973, S.12.
63. A. TACHIBANA und K. FUKUI: Differential Geometry of Chemically Reacting Systems, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 49 (1978) 321.
64. W. QUAPP und D. HEIDRICH: Wege auf Potentialhyperflächen chemisch reagierender Systeme und das Massenwichtungsproblem, Wiss. Zeitschrift der KMU Leipzig, eingereicht.
65. K. MÜLLER: Reaktionswege auf mehrdimensionalen Energiehyperflächen, Angew. Chem. 92 (1980) 1.
66. J. W. Mc IVER Jr. und A. KOMORNICKI: Structure of Transition States in Organic Reactions. General Theory and an Application to the Cyclobutene-Butadiene Isomerization Using a Semiempirical Molecular Orbital Method, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2625.
67. H.B. SCHLEGEL: Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures, J. Comp. Chem. 3 (1982) 214.
68. T.A. HALGREN und W.N. LIPSCOMB: The Synchronnous-Transit Method for Determining Reaction Pathways and Locating Molecular Transition States, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 226.
69. K. MÜLLER und L.D. BROWN: Location of Saddle Points and Minimum Energy Paths by a Constrained Simplex Optimization Procedure, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 53 (1979) 75.

70. C.J. CERJAN und W.H. MILLER: On Finding Transition States, J. Chem. Phys. 75 (1981) 2800.
71. J. PANCIR: Calculation of the Least Energy Path on the Energy Hypersurface, Collect. Czech. Chem. Commun. 40 (1975) 1112.
72. J. PANCIR: Formaldehyde-Hydrocarbene Rearrangement, Collect. Czech. Chem. Commun. 42 (1977) 416.
73. S.N. RAI und D.G. TRUHLAR: Variational Transition State Theory Calculations for an Atom-Radical Reaction with no Saddle Point: O + OH, J. Chem. Phys. 79 (1983) 6046.
74. E.B. WILSON Jr., J.C. DECIUS und P.C. CROSS: Molecular Vibrations, Mc Graw Hill, New York 1955.
75. W.H. MILLER, N.C. HANDY und J.E. ADAMS: Reaction Path Hamiltonian for Polyatomic Molecules, J. Chem. Phys. 72 (1980) 99.
76. J.T. HOUGEN, P.R. BUNKER und J.W.C. JOHNS: The Vibration-Rotation-Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration, J. Mol. Spectroscopy 34 (1970) 136.
77. D.C. MOULE und Ch.V.S. RAO: Vibration-Rotation-Inversion Hamiltonian of Formaldehyde, J. Mol. Spectroscopy 45 (1973) 120.
78. A. TACHIBANA: Extended Hessian Matrix Along the Reaction Coordinate, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 58 (1981) 301.
79. S.K. GRAY, W.H. MILLER, Y. YAMAGUCHI und H.F. SCHAEFER III: HNC \rightarrow HCN Isomerization, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2733.
80. S.K. GRAY, W.H. MILLER, Y. YAMAGUCHI und H.F. SCHAEFER III: Tunneling in the Unimolecular Decomposition of Formaldehyde. A More Quantitative Study, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1900.
81. C.J. CERJAN, S. SHI und W.H. MILLER: Applications of a Simple Dynamical Model to the Reaction Path Hamiltonian: Tunneling Corrections to Rate Constants, Product State Distributions, Line Widths of Local Mode Overtones, and Mode Specificity in Unimolecular Decomposition, J. Phys. Chem. 86 (1982) 2244.
82. W.H. MILLER: Reaction-Path Dynamics for Polyatomic Systems, J. Phys. Chem. 87 (1983) 3811.
83. S. KATO, und K. MOROKUMA: Potential Energy Characteristics and Energy Partitioning in Chemical Reactions: An initial MO Study of Four Centered Elimination Reaction $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$, J. Chem. Phys. 73 (1980) 3900.

84. K. YAMASHITA, T. YAMABE und K. FUKUI: IRC Approach to Chemical Dynamics: Toward Mode Selective Chemical Reactions, Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 123.
85. K. YAMASHITA, T. YAMABE und K. FUKUI: Dynamic Behavior of the IRC in Chemical Laser Systems, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 60 (1982) 523.
86. R. DITCHFIELD, W.J. HEHRE und J.A. POPLE: IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, J. Chem. Phys. 54 (1971) 724.
87. G. HERZBERG und J. SHOOSMITH: Absorption Spectrum of Free CH_3 and CD_3 Radicals, Can. J. Phys. 34 (1956) 523.
88. C. YAMADA, E. HIROTA und K. KAWAGUCHI: Diode Laser Study of the γ_2 Band of the Methyl Radical, J. Chem. Phys. 75 (1981) 5256.
89. P. BOTSCHWINA, J. FLESCH und W. MEYER: Spectroscopic Properties of the Methyl Radical Calculated from UHF SCEP Wavefunctions, Chem. Phys. 74 (1983) 321.
90. T.J. SEARS, P.R. BUNKER, A.R.W. Mc KELLAR, K.M. EVENSON, D.A. JENNINGS und J.M. BROWN: The Rotational Spectrum and Hyperfine Structure of the Methylene Radical CH_2 Studied by Far-Infrared Laser Magnetic Resonance Spectroscopy, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5348.
91. G. HERZBERG und J. SHOOSMITH: Spectrum and Structure of the Free Methylene Radical, Nature (London) 183 (1959) 1801.
92. H.T. YU, A. SEVIN, E. KASSAB und E.M. EVLETH: A Comparative Theoretical Analysis of the Photochemistry of the Methyl Radical and Related Systems, J. Chem. Phys. 80 (1984) 2049.
93. G.T. SURRAT und W.A. GODDARD III: Theoretical Studies of CH_3 , CH_3^+ and CH_3^- Using Correlated Wavefunctions, Chem. Phys. 23 (1977) 39.
94. D. GERTRY und G. VERHAEGEN: Simplified Methods for Ab initio Calculations. The Valence States of CH_2 and CH_2^+ , Int. J. Quant. Chem. 12 (1977) 115.
95. D. FELLER, L.E. Mc MURCHIE, W.T. BORDEN und E.R. DAVIDSON: A Theoretical Determination of the Electron Affinity of Methylene, J. Chem. Phys. 77 (1982) 6134.
96. L.B. HARDING und W.A. GODDARD III: Ab initio Studies on the Singlet-Triplet Splitting of Methylene (CH_2), J. Chem. Phys. 67 (1977) 1777.
97. O. KYSEL, A. BALKOVÁ und P. MACH: Microsymposium on Quantum Chemistry, Liblice 1983, Posterbeitrag; sowie private Mitteilungen.

98. JANAF Thermochemical Tables (Herausg: D.R. STULL und H. PROPHET) NSRDS-NBS 17, Washington 1971.
99. R.A. WHITESIDE, J.S. BINKLEY, R. KRISHNAN, D. J. De FREES, H.B. SCHLEGEL und J.A. POPLE: Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive, Pittsburgh 1980.
100. T. AMANO, P.F. BERNATH, C. YAMADA, Y. ENDO und E. HIROTA: Difference Frequency Laser Spectroscopy of the ν_3 Band of the CH_3 Radical, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5284.
101. A. SNELSON: Infrared Matrix Isolation Spectrum of the Methyl Radical Produced by Pyrolysis of Methyl Iodide and Dimethyl Mercury, J. Phys. Chem. 74 (1970) 537.
102. J. PACANSKY und J. BARGON: Low Temperature Photochemical Studies on Acetyl Benzol Peroxide. The Observation of Methyl and Phenyl Radicals by Matrix Isolation Infrared Spectroscopy, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 6896.
103. G. HERZBERG: The Spectra and Structure of Free Methyl and Free Methylene, Proc. Roy. Soc. London 262A (1961) 291.
104. E. HIROTA und C. YAMADA: Intramolecular Motions and Molecular Structure of the CH_3 Radical, J. Molec. Spectroscopy 96 (1982) 175.
105. D.S. MARYNICK und D.A. DIXON: Electron Affinity of the Methyl Radical. Structures of CH_3 and CH_3^- , Proc. Natl. Acad. Sci. US 74 (1977) 410.
106. J. PACANSKY: Restricted and Unrestricted Hartree-Fock Calculations on the Geometry of the Methyl Radical, J. Phys. Chem. 86 (1982) 485.
107. K. MOROKUMA und S. KATO: Potential Energy Characteristics for Chemical Reactions, in: Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations (Herausg.: D.G. TRUHLAR), Plenum Publishing Corporation, 1981, S. 243.
108. R.F. HOUT Jr., B.A. LEVI und W.J. HEHRE: Effect of Electron Correlation on Theoretical Vibrational Frequencies, J. Comp. Chem. 3 (1982) 234.
109. D.C. HARIHARAN und J.A. POPLE: The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies, Theor. Chim. Acta (Berlin) 28 (1973) 213.
110. P. JENSEN, P.R. BUNKER und A.R. HOY: The Equilibrium Geometry, Potential Function, and Rotational-Vibration Energies of CH_2 in the X^3B_1 Ground State, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5370.
111. T.J. SEARS, P.R. BUNKER und A.R.W. Mc KELLAR: The Laser Magnetic Resonance Spectrum of the ν_2 Band of the Methylene Radical CH_2 , J. Chem. Phys. 77 (1982) 5363.

112. P.R. BUNKER und P. JENSEN: A Refined Potential Surface for the X^3B_1 Electronic State of Methylene CH_2 , J. Chem. Phys. 79 (1983) 1224.
113. C.W. BAUSCHLICHER und I. SHAVITT: Accurate Ab initio Calculations on the Singlet-Triplet Separation in Methylene, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 739.
114. Y. OSAMURA, Y. YAMAGUCHI und H.F. SCHAEFER III: Analytic Configuration Interaction (CI) Gradient Techniques for Potential Energy Hypersurfaces. A Method for Open-Shell Molecular Wave Functions, J. Chem. Phys. 75 (1981) 2919.
115. A.R. HOY und P.R. BUNKER: Effective Rotation-Bending-Hamiltonian of a Triatomic Molecule and its Application to Extreme Centrifugal Distortion in the Water Molecule, J. Molec. Spectroscopy 52 (1974) 439.
116. P. ČARSKÝ, B.A. HESS Jr. und L.J. SCHAAD: Ab Initio Study of the Structures and Vibrational Spectra of the Hückel $4n$ Heterocycles Azirene, Oxirene and Thiirene, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 396.
117. H.F. KING, M. DUPUIS und J. RYS: Nat. Resour. Comput. Chem. Software Cat., Vol. 1, Prog. Nr. QHO2 (HONDO5), 1980 (Adaption auf dem Rechner EC 1055: W. KÜHNEL, Berlin 1982).
118. J.S. BINKLEY, J.A. POPLE und W.J. HEHRE: Self Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small-Split Valence Basis Set for First-Row Atoms, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 939.
119. R.J. DUCHOVIC, W.L. HASE, H.B. SCHLEGEL, M.J. PRISCH und K. RAGHAVACHARI: Ab initio Potential Energy Curve for CH Bond Dissociations in Methane, Chem. Phys. Lett. 89 (1982) 120.
120. J.D. GODDARD und H.F. SCHAEFER III: The Photodissociation of Formaldehyde. Potential Energy Surface Features, J. Chem. Phys. 70 (1979) 5117.
121. A. MERKEL, I. BÖRGER, H.-J. SPANGENBERG und L. ZÜLICHE: Berechnung von Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten für Zerfalls- und Rekombinationsreaktionen einfacher Kohlenwasserstoffmoleküle und -radikale, Z. phys. Chem. (Leipzig) 263 (1982) 449.
122. J. TROE: Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory, J. Phys. Chem. 33 (1979) 114.
123. J.N. WHITE und W.C. GARDINER Jr.: An Evaluation of Methane Combustion Mechanisms. 2. Comparison of Model Predictions with Experimental Data from Shock-Initiated Combustion of C_2H_2 , C_2H_4 , and C_2H_6 , J. Phys. Chem. 83 (1979) 562.

124. R. HARTIG, J. TROE und G.G. WAGNER: Thermal Decomposition of Methane Behind Reflected Shock Waves, 13th Symposium (Int.) on Combustion (1971) 147.
125. D.B. OLSON und W.C. GARDINER Jr.: Combustion of Methane in Fuel-Rich Mixtures, Combustion and Flame 32 (1978) 151.
126. K. TABAYASHI und S.H. BAUER: The Early Stages of Pyrolysis and Oxidation of Methane, Combustion and Flame 34 (1979) 63.
127. P. ROTH und T. JUST: Atom-Resonanzabsorptionsmessungen beim thermischen Zerfall von Methan hinter Stoßwellen, Ber. Bunseng. phys. Chem. 79 (1975) 682.
128. T. TANZAWA und W.C. GARDINER Jr.: Thermal Decomposition of Ethylene, Combustion and Flame 39 (1980) 241.
129. H.-D. KLOTZ: Untersuchungen zur pyrolytischen Umsetzung einfacher Kohlenwasserstoffe unter Einsatz eines Stoßwellenrohres, G4-Bericht, Zentralinstitut f. phys. Chem. der AdW der DDR, Berlin 1983.
130. L.S. KASSEL: The Thermal Decomposition of Methane, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3449.
131. W.L. HASE und D.L. BUNKER: RRKM-Program, QCPE 234.
132. G. HERZBERG: Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. II, Infrared and Raman Spectroscopy, D. van Nostrand Company, New York 1956.
133. J. TROE: Thermal Dissociation and Recombination of Polyatomic Molecules, 15th Symposium (Int.) on Combustion (1974) 667.
134. W.M. LEE und C.-T. YEH: Computer Simulation Studies of Ethane Pyrolysis in Shock Tubes at 1206 K, J. Phys. Chem. 83 (1979) 771.
135. W. BRAUN, J.R. Mc NESBY und A.M. BASS: Flash Photolysis of Methane in the Vacuum Ultraviolet. II. Absolute Rate Constant for Reactions of CH with Methane, Hydrogen and Nitrogen.
136. J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS und R.B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley and Sons Inc., New York 1965.
137. R. PATRICK, M.J. PILLING und G.J. ROGERS: A High Pressure Rate Constant for $\text{CH}_3 + \text{H}$ and an Analysis of the Kinetics of the $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$ Reaction, Chem. Phys. 53 (1980) 279.
138. W.C. GARDINER Jr. und D.B. OLSON: Chemical Kinetics of High Temperature Combustion, Ann. Rev. Phys. Chem. 31 (1980) 377.

139. P. ROTH, U. BARNER und R. LÖHR: Messungen zum Hochtemperaturzerfall des Methyl-Radikals, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 83 (1979) 929.
140. A. MERKEL und L. ZÜLICHE: Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten für den CH-Bindungsbruch im Methyl-Radikal, Z. phys. Chem. (Leipzig) eingereicht.
141. T. BÖHLAND und F. TEMPS: Direct Determination of the Rate Constant for the Reaction $\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 88 (1984) 459.
142. D. JEZIOREK und B. ZURAWSKI: Ab initio Calculations Including Electron Correlation for the Minimum Energy Path of the $(^1A_1)\text{CH}_2 + (^1\Sigma_g^+)\text{H}_2 \rightarrow (^1A_1)\text{CH}_4$, Int. J. Quant. Chem. XVI (1979) 277.
143. W. KÜHNEL, Th. STEIGER, E. GEY und H.-J. SPANGENBERG: Quantenchemische Berechnung der Bildungswärmen ausgewählter C/H-haltiger Spezies mit der MINDO-Methode, Z. phys. Chem. (Leipzig) 259 (1978) 363.
144. P. ROTH und Th. JUST: Messungen zur Hochtemperaturpyrolyse von Äthan, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 83 (1979) 577.
145. L.W. GURVICH u. a.: Termodinamiceskie svoystva individualnykh vescestv, Moskau 1962.

Anhang A1: Das Programm FPROJ

Das Programm FPROJ (FORTRAN/EC 1055) ist ein Programm zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen an nichtstationären Punkten auf dem Reaktionsweg für ein System mit maximal sechs Atomen. Als Eingabeinformation werden die Massen der Atome und die Koordinaten sowie der Gradient und die Kraftkonstantenmatrix in kartesischen Koordinaten benötigt. Letztere erhält man als Ergebnis von quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen. Eine Eingabeoption (NFORC = 1) ermöglicht die direkte Verarbeitung von Dateien aus dem Programm HONDO5 /117/ mit Hilfe des Unterprogramms READP. In dem Programm werden die Kraftkonstantenmatrix sowie die Orts- und Gradientenvektoren in massengewichtete kartesische Koordinaten transformiert (Unterprogramme FMAS und INPUT) und anschließend die Elemente der Projektionsmatrix entsprechend Gleichung 2.110 berechnet (Unterprogramm PPROJ). Dazu werden der inverse Trägheitstensor $(\mathbf{I}_0)^{-1}$ (Unterprogramme INERT und OSINV) und das LEVI-CEVITA-Symbol (Unterprogramm EPS) benötigt. Die Multiplikation der Projektionsmatrix \mathbf{P} und der massengewichteten Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F} entsprechend Gleichung 2.111 wird im Hauptprogramm ausgeführt und abschließend die projizierte Kraftkonstantenmatrix \mathbf{F}^P diagonalisiert (Unterprogramm TQL).

Anhang A2: Das Programm ADCHAN1

Das Programm ADCHAN1 (Tischrechner HP 9810A) ermöglicht die Berechnung verallgemeinerter Zustandssummen Q^\ddagger entsprechend den Vorschriften der Berechnungsversion 1.1.A (s. Abschnitt 3.6.2.1. und Gleichung 2.59) für Reaktionen, bei denen zwei Schwingungsfreiheitsgrade des Reaktantmoleküls in freie Rotationen der Produkte übergehen. Als Eingabedaten werden die Dissoziationsenergie D , die Schwellenenergie E_0 sowie die Schwingungsfrequenzen des Reaktanten benötigt. Außerdem müssen die Parameter α und

β bekannt sein. Ebenfalls eingegeben werden die Rotationskonstanten an den einzelnen Punkten der Reaktionskoordinate. Die energetisch aufeinanderfolgenden Reaktanzustände werden automatisch mit den zugehörigen Produktzuständen korreliert und die Eigenwerte der adiabatischen Reaktionskanäle an 20 Stützstellen berechnet (entsprechend Gleichung 2.43, 2.60 und 3.2 - 3.5). Die Maxima der Eigenwerte der Reaktionskanäle werden bestimmt. Die Summation in Gleichung 2.60 wird dann abgebrochen, wenn ein Summand kleiner als ein vorgegebener Wert ϵ_{\min} wird.

Anhang A3: Das Programm ADCHAN2

Das Programm ADCHAN2 (FORTRAN/EC 1055) gestattet die Berechnung verallgemeinerter Zustandssummen Q^{\ddagger} im Rahmen der Berechnungsversion 2. (s. Abschnitt 3.6.2. und Gleichung 2.59) für Reaktantmoleküle bis zu sechs Atomen. Die Werte der potentiellen Energie und der Schwingungsfrequenzen können für maximal 40 Punkte auf dem Reaktionsweg in kartesischen Koordinaten eingegeben werden. Daraus werden entsprechend Gleichung 3.12 die Eigenwerte der Reaktionskanäle berechnet und ihre Maxima bestimmt. Die Rotationskonstanten für die einzelnen Punkte auf dem Reaktionsweg werden ermittelt. Die Schwelle ϵ_{\min} , bei der die Summation abgebrochen werden soll, ist vom Nutzer festzulegen.

Anhang A4: Das Programm MAXF

Das Programm MAXF (Tischrechner HP 9810A) ermöglicht die Berechnung thermischer Geschwindigkeitskonstanten durch Lokalisierung kritischer Konfigurationen am Ort maximaler freier Energie. Die Berechnungen erfolgen entsprechend den Gleichungen 2.69 - 2.73. Es können Reaktanten behandelt werden, die aus maximal acht

Atomen bestehen. Das Punktraster, für das die Zustandssummen berechnet werden, kann beliebig klein gewählt werden. Die Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird entsprechend Gleichung 2.66 ermittelt.

Anhang A5: Das Programm NRGK

Das Programm NRGK (FORTRAN/BESM6) gestattet die Berechnung von Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Rahmen des Modells starker Stöße auf der Grundlage der Gleichungen 2.29-2.33. Die harmonische Schwingungszustandsdichte wird im Rahmen der WHITTEN-RABINOVITCH-Näherung ermittelt. Das entsprechende Unterprogramm wurde dem RRKM-Programm /131/ entnommen. Die LENNARD-JONES-Stoßfrequenz wird mit Hilfe von Gleichung 3 der Arbeit /122/ bestimmt (Unterprogramm PZLJ). Die Korrekturen zur Berücksichtigung der Anharmonizität der Schwingungen (Unterprogramm PFANH), der Energieabhängigkeit der Schwingungszustandsdichte (Unterprogramm PFE), und des Beitrages der Rotation (Unterprogramm PPROT) werden entsprechend den Gleichungen 8 - 24 in der Arbeit /122/ berechnet.

Anhang A6: Verwendete Daten^a bei der Berechnung von Hochdruck- und Niederdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Reaktion	Geometrie der Reaktanten ^b	Schwingungsfrequenzen [cm ⁻¹] Reaktant	RK ^c	Produkte	β [pm ⁻¹] ΔH_0 [kJ/mol]
CH ₄ + M → CH ₃ + H + M	r _{CH} = 109,1 ∠ HCH = 109	2916,1 1534,0 1534,0 3018,7 (3) 1306,0 (3)	→ → → → →	Translation 580,0 Rotation 3018,7 (3) 1306,0 Rotation	300 ^d 431,9
CH ₃ + M → CH ₂ + H + M	n. Angaben in Tabelle 3.11 für das Berechnungsverfahren 1.1.A ^e				
CH ₂ + M → CH + H + M	r _{CH} = 102,9 ∠ HCH = 180	3200 1114 (2) 2960	→ → →	Translation Rotationen (2) 2960	300 ^d 420,8
C ₂ H ₆ + M → CH ₃ + CH ₃ + M	r _{CC} = 154 ^f r _{CH} = 110 ^f ∠ CCH = 117,4 ^f	955 ^f 2974 ^f (2) 2950 ^f (2) 2915 ^f (2) 1469 ^f (2) 1460 ^f (2) 1388 ^f 1370 ^f 1190 ^f (2) 822 ^f (2) 260 ^f	→ → → → → → → → → →	Translation 2974 2950 2915 2x 1469 1460 1388 bzw. 1370 Rotationen	197 ^d 431,9 ^f
C ₂ H ₄ + M → CH ₂ + CH ₂ + M	r _{CC} = 135,9 ^g r _{CH} = 107,1 ^g ∠ CCH = 121 ^g	1622,6 3026,4 3102,5 3105,5 2985,0 1342,0 1443,0 1027,0 810,3 1236,0 940,2 (2)	→ → → → → → → → → → →	Translation 3026,4 3102,5 3105,5 2985,0 1342,0 1443,0 Rotationen	193 ^h 710,9
C ₂ H ₂ + M → CH + CH + M	r _{CC} = 120,5 r _{CH} = 105,8 ∠ CCH = 180	1974 3374 3287 612 (2) 729 (2)	→ → → → →	Translation 3374 bzw. 3287 Rotationen	222 ^h 954,2

^a soweit die Angaben ohne Zitatvermerk erfolgen, wurden sie Lit. /12/ entnommen; ^b Bindungslängen in pm, Winkel in Grad; ^c RK - Reaktionskoordinate in semiempirischer Näherung; ^d Lit. /15/; ^e Angabe des Parameters β in Analogie zu dem der Reaktion CH₄ + M → CH₃ + H + M; ^f Lit. /36/; ^g Lit. /145/; ^h Lit.

Erklärung:

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig
verfaßt und keine anderen als die angegebenen
Hilfsmittel benutzt zu haben.

Berlin, im April 1985

Angela Merkel