

**Computersimulationen und
spektroskopische Untersuchungen von
Clustern und
Doppelprotonentransferprozessen mit
strukturlosen Übergangszuständen**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Stefan Schweiger
aus Stuttgart

Hauptberichter: PD Dr. G. Rauhut
Mitberichter: Prof. Dr. J. Grotemeyer
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2005

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart
2005

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von PD Dr. G. Rauhut am Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und Prof. Dr. J. Grotemeyer am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Danksagung

Herrn PD Dr. G. Rauhut danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, sowie für die kontinuierliche Betreuung und die zahlreichen Diskussionen, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer danke ich für die Aufnahme und Betreuung in seinem Arbeitskreis und für die Möglichkeit zur Durchführung von sämtlichen massenspektrometrischen Experimenten.

Herrn Prof. Dr. B. Hartke danke ich für die Unterstützung bei der Entwicklung des Simulationsprogramms zur Untersuchung der klassischen Dynamik von Doppelprotonentransferreaktionen sowie für zahlreiche, fruchtbare Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Werner danke ich für das zur Verfügung stellen sämtlicher Computerressourcen am Institut für Theoretische Chemie.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Instituts für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Kiel für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Finanzierung eines Großteils dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung (deutsch)	11
Zusammenfassung (englisch)	13
1 Einleitung	15
2 Quantenchemische Methoden zur Berechnung molekularer Eigenschaften	19
2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren und dessen Schwächen	19
2.2 Post-Hartree-Fock-Verfahren	21
2.2.1 Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung	21
2.2.2 Konfigurationswechselwirkung: CI-Verfahren	22
2.2.3 Das Coupled-Cluster Verfahren	23
3 Klassische Reaktionsdynamik im Rahmen der RPH-Theorie	25
3.1 Grundlagen der klassischen Mechanik	26
3.1.1 Hamilton-Prinzip und verallgemeinerte Bewegungsgleichungen	26
3.1.2 Kanonische Transformationen	30
3.2 RPH-Theorie	33
3.2.1 Reaktionspfad und Reaktionskoordinate	33
3.2.2 Die RPH-Gleichung	34
3.2.3 Anordnung der Frequenzen entlang des MEPs	39
3.2.4 Erweiterungen der RPH-Theorie	42
3.2.5 Kopplung des RPH an die klassische Reaktionsdynamik	44

3.3	Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten	46
3.3.1	Klassisch-exakte Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten	46
3.3.2	Theorie des Übergangszustandes	48
3.3.3	Korrektur von TST-Geschwindigkeitskonstanten: VTST	50
3.3.4	Korrektur von TST-Geschwindigkeitskonstanten: Transmissionskoeffizienten	52
3.3.5	Quantenmechanische Korrekturen klassisch-exakter Geschwin- digkeitskonstanten	58
3.4	Details des RPH-Programms	63
3.4.1	Die RPH-Analyse	63
3.4.2	RPH-Dynamik	65
4	Mechanismen verschiedener Doppelprotonentransferprozesse	69
4.1	Energetische Aspekte	70
4.1.1	Reaktionsprofile und Reaktionsmechanismen	70
4.1.2	ZPE-Einflüsse auf das Reaktionsprofil	76
4.1.3	Zweidimensionale Plateaus	78
4.2	Strukturelle Aspekte	80
4.2.1	Geometrien und Reaktionsmechanismen	80
4.2.2	Strukturelle Veränderungen im Verlauf der Reaktion	83
5	Anwendung der RPH-Theorie auf Doppelprotonentransfer- prozesse	89
5.1	Ergebnisse aus der RPH-Analyse	90
5.1.1	Frequenzanalysen	90
5.1.2	Analyse der Krümmung des Reaktionspfades	91
5.1.3	Coriolis-Kopplungen	98
5.2	Ergebnisse aus der RPH-Dynamik	100
5.2.1	Vorbemerkungen	100
5.2.2	Bestimmung von Transmissionskoeffizienten	101
5.2.3	Verweilzeiten auf dem Plateau	110

6	Einflüsse von Tunneleffekten auf das Reaktionsverhalten von Doppelprotonentransfersystemen	113
6.1	Berechnung von Tunnelkoeffizienten entlang des MEPs	114
6.2	Der kinetische Isotopeneffekt	119
6.3	Tunneleffekte entlang eines linearen Reaktionspfades	121
7	Grundlagen und Anwendungen der Massenspektrometrie	127
7.1	Aufbau diverser Massenspektrometer	128
7.1.1	Ionisationsmethoden	128
7.1.2	Verfahren zur Massenseparation	130
7.2	Aufklärung von Reaktionsmechanismen mit Hilfe der Massenspektrometrie	137
7.2.1	Die MIKE-Technik	137
7.2.2	Die Linked-Scan Technik	139
7.3	Kopplung der Mehrphotonenionisation mit der Flugzeitmassenspektrometrie	140
8	Massenspektrometrische Untersuchungen von Pyrazol und Pyrazolverbindungen	145
8.1	REMPI-Untersuchungen an Pyrazolverbindungen	146
8.1.1	Plateaureaktionen im angeregten Zustand	146
8.1.2	Bestimmung der Anregungswellenlänge	147
8.1.3	Apparativer Aufbau	150
8.1.4	Einstellungen der Apparatur	153
8.1.5	REMPI-Messungen an Pyrazol	157
8.2	MIKE-Untersuchungen an Pyrazolverbindungen	161
8.2.1	Apparativer Aufbau und Motivation	161
8.2.2	Massenspektren von Pyrazol und Pyrazolverbindungen	162
8.2.3	MIKE-Untersuchungen am Pyrazol-Monomer	165
8.2.4	MIKE-Untersuchungen der Pyrazol-Pyrazol Verbindung	167
8.2.5	MIKE-Untersuchungen der Pyrazol-Guanidin Verbindungen	173
8.3	Schlussfolgerungen aus den massenspektrometrischen Untersuchungen	177

9 Zusammenfassung und Ausblick	179
Abbildungsverzeichnis	182
Tabellenverzeichnis	186
Literaturverzeichnis	188

Verwendete Abkürzungen

BBO	Bariumborat
CAS	<i>Complete Active Space</i>
CASPT2	<i>CAS 2nd Order Perturbation Theory</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster including single and double excitations</i>
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster including single, double (and triple) excitations</i>
CI	Chemische Ionisation
CIDI	<i>Collision Induced Dissociative Ionisation</i>
CISD	<i>Configuration Interaction for Singles and Doubles</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
TDFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
DPT	Doppelprotonentransfer
DPTR	Doppelprotonentransferreaktion
DVR	<i>Discrete Variable Representation</i>
EI	Elektronenionisation
ESI	Elektrosprayionisation
FCI	<i>Full Configuration Interaction</i>
FD	Felddesorption
FFR	Feldfreier Raum
FI	Feldionisation
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
KER	<i>Kinetic Energy Release</i>
LAM	<i>Large Amplitude Motion</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
lp	<i>lone pair</i>
MALDI	Matrixunterstützte Laserdesorption / Ionisation
MEP	<i>Minimum Energy Path</i>
MIKE	<i>Mass-Analyzed Ion Kinetic Energy</i>
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Verfahren 2. Ordnung
MRCI	<i>Multireference Configuration Interaction</i>

NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
PD	Plasmadesorption
PES	<i>Potential Energy Surface</i>
PI	Photoionisation
QM	Quantenmechanik
MPI	Mehrphotonenionisation
REMPI	Resonante MPI
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RP	Reaktionspfad
RPH	<i>Reaction Path Hamiltonian</i>
RSH	<i>Reaction Surface Hamiltonian</i>
SAC-CI	<i>Symmetry Adapted Cluster Configuration Interaction</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SCT	<i>Small Curvature Tunneling</i>
SPT	Einprotonentransfer
SPTR	Einprotonentransferreaktion
THF	Tetrahydrofuran
TOF-MS	<i>Time of Flight Mass Spectrometry</i>
TTL	Transistor-Transistor-Logik
RETOF-MS	<i>Reflectron TOF-MS</i>
TS	Übergangszustand
TST	<i>Transition State Theory</i>
UV	Ultraviolett
Vis	<i>Visible</i>
VTST	<i>Variational TST</i>
ZCT	<i>Zero Curvature Tunneling</i>
ZPE	<i>Zero Point Vibrational Energy</i>

Zusammenfassung (deutsch)

Innerhalb dieser Arbeit wurden am Beispiel mehrerer substituierter Pyrazol-Guanidin-Cluster Doppelprotonentransferreaktionen im Grenzbereich zwischen konzertiertem und schrittweisem Verlauf betrachtet. Dabei ergaben die Berechnungen eindimensionaler Reaktionspfade bzw. mehrdimensionaler Reaktionsflächen auf der Potentialhyperfläche, dass bei einigen dieser Reaktionen ein eindeutiger Übergangszustand einem Gebiet konstanter Energie weicht und somit strukturlos wird. Aufgrund der konstanten Energie im Übergangsbereich wurde für diese Reaktionen der Begriff *Plateaureaktion* eingeführt.

Ziel dieser Arbeit war es, Plateaureaktionen sowohl mit Hilfe von theoretischen als auch experimentellen Methoden zu untersuchen, den Mechanismus besser zu verstehen sowie Unterschiede im Vergleich zu herkömmlichen Reaktionen zu finden. Dazu standen mehrere theoretische und experimentelle Methoden zur Verfügung: So wurden Reaktionspfade, sogenannte IRCs, für insgesamt 5 verschieden substituierte Pyrazol-Guanidin-Systeme berechnet. Durch geeignete Substituentenwahl gelang es, Beispiele für konzertiert und schrittweise verlaufende Reaktionen sowie Plateaureaktionen zu finden. Die Dynamik einiger dieser Reaktionen wurde mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit neu geschriebenen Programmes untersucht. Es basiert auf der klassischen Reaction Path Hamiltonian Theorie (RPH) und erlaubt eine Betrachtung der Reaktionen im $6N - 12$ -dimensionalen Phasenraum. Unter Verwendung der klassischen Trajektorien konnten klassisch-exakte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie Verweilzeiten der einzelnen Systeme im Plateaubereich berechnet werden. Auf der Quantenmechanik basierende Tunneleffekte, die bei Protonentransferreaktionen i.A. eine wichtige Rolle spielen, konnten mit Hilfe eines eigens geschriebenen Tunnelprogramms berücksichtigt werden. Unter Verwendung eines konventionellen dop-

pelfokussierten Massenspektrometers sollten einige der theoretisch beschriebenen Pyrazolcluster massenspektrometrisch nachgewiesen und ihr Zerfall im feldfreien Raum mit der MIKE-Technik untersucht werden. Des weiteren wurden REMPI-Untersuchungen an einigen Pyrazol-Clustern durchgeführt. Bei dieser Methode der Mehrphotonenionisation wird das Ionensignal in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge massenselektiv registriert. Als Ergebnis erhält man ein Absorptionsspektrum (REMPI-Spektrum) der Moleküle und Cluster in der Gasphase.

Zusammenfassung (englisch)

Within this dissertation, the intramolecular double proton transfer reactions of various pyrazole-guanidine-clusters were studied by both computational and experimental methods. Reaction paths (MEPs) were calculated by computational methods up to CCSD(T)/[aug]-cc-pVDZ level. While the character of the pyrazole-cyanoguanidine-reaction is concerted the two protons are transferred stepwise in case of the 4-cyanopyrazole-guanidine-reaction and 3,5-dicyanopyrazole-guanidine-reaction, respectively. The double proton transfer reactions within the pyrazole-guanidine-cluster and the 4-fluoropyrazole-guanidine-cluster are borderline cases between a concerted and a stepwise mechanism. Instead of a well defined transition state or a zwitterionic minimum in the center of the reaction path, a region of almost constant energy appears. Mathematically and physically, all points on the MEP in this plateau region fulfill the conditions of a transition state. Hence, it becomes structureless and delocalized within the whole plateau area.^{1,2} In addition, calculations determining the first excited state along the ground state MEP showed that the plateau in the transition region is mirrored in the excited state. From two-dimensional potential energy surface calculations at the MP2/[aug]-cc-pVDZ level, it could be shown that plateaus are not limited to just one dimension but rather extend at least in two dimensions.³ It was demonstrated that plateaus are not limited to uncorrected potential energy surfaces $V(s)$, but may also be observed for the physically more meaningful adiabatic ones, which account for ZPE-corrections. On one hand vibrational corrections to the PES may abolish the plateau character of a reaction, while on the other hand, a novel system, the 4-cyanopyrazole-guanidine-system, was found where the ZPE-correction leads to an adiabatic potential $V_{ZPE}(s)$ which shows a very broad plateau. For such systems, the ZPE-correction may alter the nature of a stationary point on the $V(s)$ surface and may turn a local minimum

into a transition state.

The classical dynamics of the plateau reactions and the pyrazole-cyanoguanidine-reaction were studied within the RPH-approach.⁴ The total energy is expressed in terms of the reaction coordinate, a momentum corresponding to the motion along the reaction coordinate, $3N - 7$ vibrational normal modes orthogonal to the reaction coordinate and the corresponding momenta. The reaction dynamics was obtained by solving the classical equations of motion within Hamilton's formalism. In case of a plateau reaction the total curvature and thus the energy flow from modes orthogonal to the reaction coordinate into the reaction coordinate and *vice versa* has its maxima at the edges of the plateau, whereas the maximum is situated at the transition state for the other reaction type. The higher curvature values at the edges of the plateau and a lower momentum in the plateau region along the reaction coordinate due to the flat MEP increase the probability of trajectory reflections and thus cause lower conversion coefficients $\kappa(T)$, which must be multiplied with TST rate constants in order to gain classical exact rate constants. Therefore simple TST without trajectory reflection corrections appears to be less applicable in case of plateau reactions. Furthermore, it could be shown by the reaction dynamics calculations that the mean residence time that a plateau reaction spends on top of the plateau is about 20 % of the whole reaction time.

In addition, it was possible to prove that quantum effects like tunneling effects or nonclassical reflections along the MEP and along an uncurved direct tunneling path are negligible in case of plateau reactions, whereas they can be of utmost importance within other double proton transfer reactions.

The pyrazole-pyrazole-, pyrazole-guanidine- and pyrazole-cyanoguanidine-clusters were experimentally analyzed by two techniques of mass spectrometry. The REMPI-method was coupled with the RETOF mass spectrometry and ion signals were to be detected in dependence on the excitation wavelength of the ionisation laser. As a result, vibrational spectra of the clusters in the first electronically excited state S_1 should be obtained. The MIKE-technique was applied to investigate the decay of the clusters in the field-free region of a double-focussed sector field mass spectrometer with inverse Nier-Johnson geometry. As a result it was shown that under the chosen conditions, bipyrazolyl- and guanidylpyrazolyl-cations are formed instead of the desired clusters.

Kapitel 1

Einleitung

Die Frage, ob eine chemische Reaktion konzertiert oder schrittweise abläuft, spielt in vielen Bereichen der anorganischen und organischen Chemie eine wichtige Rolle. So ist es beispielsweise bei nukleophilen Substitutionsreaktionen von Bedeutung, ob diese, wie im Fall der S_N1 -Reaktionen, schrittweise oder, wie im Fall der S_N2 -Reaktionen, konzertiert ablaufen. Während S_N2 -Reaktionen enantioselektiv verlaufen, entstehen bei S_N1 -Reaktionen racemische Gemische. Aus diesem Grund ist es häufig wichtig, durch Wahl geeigneter Reagentien oder Substituenten den einen oder anderen Reaktionstyp zu erzwingen.⁵ Bei Eliminationsreaktionen ist die Stereo- und Regioselektivität wiederum davon abhängig, ob eine Elimination schrittweise nach dem $E1$ - bzw. $E1cB$ -Mechanismus oder konzertiert nach dem $E2$ -Mechanismus abläuft. Eine weitere Klasse für hoch selektiv verlaufende, konzertierte Reaktionen bilden die perizyklischen Reaktionen, zu denen Zykladditionen, sigmatrope Umlagerungen und elektrozyklische Reaktionen zählen.⁶

Untersuchungen an Clustern, in denen Doppelprotonentransferprozesse stattfinden können, die entweder konzertiert oder schrittweise ablaufen, sind ebenfalls von großer Bedeutung und wurden in den letzten Jahrzehnten sowohl theoretisch als auch experimentell durchgeführt. In der Biochemie sind bei der Bildung der DNA Doppelprotonentransferschritte von Bedeutung. Eine der wichtigsten Entdeckungen der modernen Naturwissenschaften war die Doppelhelixstruktur der DNA durch Watson und Crick im Jahre 1953.⁷ Die Stabilität der Doppelhelix wird durch Wasserstoff-

brückenbindungen gewährleistet. Dabei ist ein Adeninmolekül des einen Stranges stets über zwei Wasserstoffbrücken mit einem Thyminmolekül des anderen Stranges verbunden. Eine andere Möglichkeit zur Verknüpfung zu einem Doppelstrang bietet das Guanin-Cytosin-Basenpaar, in dem sich drei Wasserstoffbrücken ausbilden. Theoretische Untersuchungen von Lluch *et al.*⁸ ergaben, dass Doppelprotonen-transferreaktionen in Basenpaaren im elektronischen Grundzustand aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere sehr ungünstig sind, während sie in elektronisch angeregten Zuständen erleichtert sind. Domcke *et al.*⁹ konnten durch genauere Multireferenzrechnungen auf CASSCF und CASPT2-Niveau zeigen, dass insbesondere der Einprotonentransfer im elektronisch angeregten Zustand begünstigt ist. Alkorta *et al.*¹⁰ untersuchten den konzertierten und schrittweisen Doppelprotonentransfer in Pyrrolo[2,3-b]pyrrol-Dimeren auf DFT-Niveau. Der Doppelprotonentransfer im Formamidin-Formamid-Dimer wurde von Leszcynski *et al.*¹¹ mit verschiedenen *ab initio* Methoden und unterschiedlichen Basissätzen auf ein- und zweidimensionalen Reaktionsflächen in der Gasphase und in Lösung betrachtet. Verschiedene substituierte Pyrazoldimere, Trimere und Tetramere wurden von de Paz *et al.* und Limbach *et al.*¹²⁻¹⁴ mit Hilfe von *ab initio* Methoden theoretisch und durch Festkörper-NMR Spektroskopie experimentell untersucht. Es zeigte sich, dass die Reaktionen im Fall des Pyrazoldimers und Pyrazoltrimers konzertiert verlaufen, während beim Pyrazoltetramer ein schrittweiser Mechanismus begünstigt ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Doppelprotonentransferprozesse am Beispiel unterschiedlich substituierter Pyrazol-Guanidin-Cluster theoretisch und experimentell zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk galt dabei Reaktionen im Grenzbereich zwischen konzertiertem und schrittweisem Verlauf. Durch geeignete Wahl der Substituenten am Pyrazol oder Guanidin sollte der Reaktionsmechanismus in die entsprechende Richtung dirigiert werden. Strukturelle und energetische Veränderungen der Pyrazol-Guanidincluster im Verlauf der Doppelprotonentransferprozesse wurden anhand eindimensionaler und zweidimensionaler Reaktionspfade bzw. Reaktionsflächen untersucht, die unter Verwendung von *ab initio* Methoden auf MP2- und CCSD(T)-Niveau berechnet wurden. Um die Dynamik der Reaktionen besser verstehen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein FORTRAN-Programm ent-

wickelt, mit dem klassische Trajektorien im kanonischen Ensemble simuliert werden können. Es basiert auf dem RPH-Formalismus und ermöglicht die Bestimmung klassischer Geschwindigkeitskonstanten, die Verbesserungen zu mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes (TST) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten darstellen. Ferner konnte das Programm zur Untersuchung des Energietransfers zwischen verschiedenen Freiheitsgraden im Verlauf des Protonenaustauschs verwendet werden. Der Einfluss von Tunneleffekten, die quantenmechanischer Natur sind, auf das Reaktionsverhalten und auf Geschwindigkeitskonstanten wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit unter Einsatz eines selbst entwickelten Programmes untersucht.

Neben theoretischen Untersuchungen sollten einige der berechneten Pyrazol-Guanidin-Cluster bzw. Doppelprotonentransferprozesse experimentell unter Einsatz verschiedener Verfahren der Massenspektrometrie betrachtet werden. Durch Kopplung der resonanten Mehrphotonenionisation mit der Flugzeitmassenspektrometrie sollten selektiv Intensitäten des Massesignals des entsprechenden Molekülions in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge des Ionisationslasers bestimmt und somit Schwingungsspektren der Cluster im elektronisch angeregten Zustand gemessen werden. Der Zerfall der Cluster sollte im feldfreien Raum eines doppelfokussierten Sektorfeldmassenspektrometers mit inverser Nier-Johnson-Geometrie untersucht werden. Ziel war es, anhand der Peakformen und Peakbreiten der dabei erhaltenen MIKE-Spektren Erkenntnisse über den Zerfall der Cluster und die innerhalb dieser Cluster ablaufenden Doppelprotonentransferprozesse zu gewinnen.

In Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten *ab initio* Methoden beschrieben, die in dieser Arbeit bei der theoretischen Untersuchung der Cluster bzw. Doppelprotonentransferprozesse zum Einsatz kamen. In Kapitel 3 werden zunächst die Grundlagen der klassischen Mechanik beschrieben, auf denen die Simulation der klassischen Trajektorien im Rahmen dieser Arbeit basiert. Nach der Vorstellung des RPH-Formalismus und einigen Methoden zur effizienten Berechnung klassisch-exakter und quantenmechanisch korrigierter Geschwindigkeitskonstanten werden Details des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Dynamikprogramms beschrieben. In den Kapiteln 4 bis 6 werden Ergebnisse zur Untersuchung der Mechanismen der betrachteten Doppelprotonentransferprozesse vorgestellt. Kapitel 7 dient zur Beschreibung der

Grundlagen von Verfahren der Massenspektrometrie, die zum Einsatz kamen. In Kapitel 8 werden Ergebnisse aus den massenspektrometrischen Untersuchungen der Pyrazol-Guanidin-Verbindungen dargelegt. Eine Zusammenfassung der Arbeit sowie ein Ausblick befinden sich in Kapitel 9.

Kapitel 2

Quantenchemische Methoden zur Berechnung molekularer Eigenschaften

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten *ab initio* Methoden gegeben. Ausgehend vom Hartree-Fock-Verfahren werden diverse Methoden, die Elektronenkorrelation auf unterschiedliche Art und Weise berücksichtigen, erläutert und kritisch bewertet.

2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren und dessen Schwächen

Ziel aller auf der Quantenmechanik beruhender Verfahren zur Berechnung der Energie E eines Systems ist es, angenäherte Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

zu finden. Der zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung erforderliche Aufwand lässt sich unter der Annahme, dass die Kernbewegung erheblich langsamer vonstatten geht als die Elektronenbewegung, deutlich reduzieren (Born-Oppenheimer-Näherung). Unter Anwendung dieser Näherung ergibt sich der Hamiltonoperator \hat{H} der elektronischen Schrödingergleichung für ein System aus N Elek-

tronen und M Kernen in atomaren Einheiten zu

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N -\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad . \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet r_{ij} den Abstand zwischen Elektron i und Elektron j , r_{iA} den Abstand zwischen Elektron i und Kern A , R_{AB} den Kern-Kern-Abstand und Z_A die Ladung von Kern A . Da im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung Kern- und Elektronenbewegung separierbar sind, geht der Kern-Kern-Abstand nur parametrisch in die elektronische Schrödingergleichung (Gl. (2.2)) ein. Im Hartree-Fock-Verfahren wird die elektronische N -Teilchen Grundzustandswellenfunktion Ψ gemäß dem Pauli-Prinzip durch ein antisymmetrisiertes Produkt aus N Einteilchenwellenfunktionen ϕ_i , sogenannten *Orbitalen*, als Slaterdeterminante dargestellt:^{15–17}

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Mit einer Variationsrechnung werden die Orbitale ϕ_i so ermittelt, dass der Energieerwartungswert $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ minimal wird, wobei die paarweise Orthonormalität der Orbitale ϕ_i als Nebenbedingung gefordert wird. Die Bestimmung dieser *kanonischen* Orbitale erfolgt über ein iteratives Verfahren. Im Hartree-Fock-Verfahren erfährt jedes Elektron die Wechselwirkung mit den anderen $N - 1$ Elektronen lediglich in einem gemittelten elektrischen Feld. Der Tatsache, dass sich Elektronen nicht unabhängig voneinander bewegen, sondern sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung ausweichen, wird nicht Rechnung getragen. Die fehlende Elektronenkorrelation hat unter anderem Auswirkungen bei der Bestimmung von Dissoziationsenergien, die im Hartree-Fock-Verfahren aufgrund von zu stark berücksichtigten ionischen Beiträgen innerhalb der Wellenfunktion stets überschätzt werden. Bindungslängen werden hingegen unterschätzt. Die Gesamtenergie stellt lediglich eine obere Schranke zur tatsächlichen elektronischen Gesamtenergie dar. Die Energiedifferenz wird als Korrelationsenergie bezeichnet.¹⁸

2.2 Post-Hartree-Fock-Verfahren

2.2.1 Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung

Im Rahmen der Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) wird Elektronenkorrelation dadurch berücksichtigt, dass die Hartree-Fock-Energie durch Anwenden der Störungstheorie verbessert wird.^{17–20} Zur Berechnung der Störungsenergie 2. Ordnung muss die gestörte Wellenfunktion 1. Ordnung bekannt sein. Für die Wellenfunktion erhält man in 1. Ordnung

$$\Psi = \Phi_{SCF}^0 - \sum_m \frac{\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_{SCF}^0 \rangle}{E_m^{(0)} - E_{SCF}^{(0)}} \Phi_m \quad . \quad (2.4)$$

Φ_{SCF}^0 bezeichnet die aus der Hartree-Fock-Rechnung erhaltene Wellenfunktion. Für die Gesamtenergie ergibt sich damit in 2. Ordnung

$$\begin{aligned} E_{MP2} &= E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \\ &= \langle \Phi_{SCF}^{(0)} | \hat{H} | \Phi_{SCF}^{(0)} \rangle - \sum_m \frac{|\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_{SCF}^0 \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{SCF}^{(0)}} \\ &= E_{SCF} - \sum_m \frac{|\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_{SCF}^0 \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_{SCF}^{(0)}} \quad . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hierbei setzt sich der Hamilton-Operator \hat{H} additiv aus $\hat{H}^{(0)}$, zu dem Φ_{SCF}^0 die Eigenfunktion ist, und dem Störoperator $\hat{H}^{(1)}$ zusammen. $E_m^{(0)}$ ist der zu Φ_m gehörende Eigenwert.

Aufgrund der Slater-Condon-Regeln sind in den Gl. 2.4 und Gl. 2.5 die Matrixelemente $\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_{SCF}^0 \rangle$ nur dann von Null verschieden, wenn sich die Slaterdeterminanten Φ_m und Φ_{SCF}^0 um höchstens zwei Spinorbitale unterscheiden, d.h. es müssen maximal Doppelanregungen betrachtet werden. Im Folgenden bezeichnen Φ_i^a Slaterdeterminanten, die sich von Φ_{SCF}^0 dadurch unterscheiden, dass ein Elektron aus einem besetzten Orbital i in ein virtuelles Orbital a angeregt wurde. Φ_{ij}^{ab} bezeichnet eine Doppelanregung zweier Elektronen aus den Orbitalen i und j in die Orbitale a und b . Wegen des Brillouin-Theorems verschwinden alle Matrixelemente über Einfachanregungen, so dass sich schließlich folgender Ausdruck für die MP2-Energie ergibt:

$$E_{MP2} = E_{SCF} - \sum_{i>j} \sum_{a>b} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{SCF}^0 \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad . \quad (2.6)$$

Hierbei ist ϵ_n die Energie des aus der Hartree-Fock-Rechnung erhaltenen n-ten Molekülorbitals. In Gl. 2.6 beschreibt der 2. Summand die Elektronenkorrelation.

Mit Hilfe des MP2-Verfahrens können ca. 80-90 % der Korrelationsenergie berücksichtigt werden. Die Rechenzeit für MP2 skaliert mit \mathcal{N}^5 , wobei \mathcal{N} ein Maß für die Größe des Moleküls ist und sowohl von der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen als auch der Anzahl der Elektronen des Systems abhängt. Ein Nachteil der Methode ist, dass sie nicht variationell ist. Die MP2-Energie ist somit keine obere Schranke für die Gesamtenergie. Anhand von Gl. 2.6 wird deutlich, dass MP2 eine schlechte Näherung ist, wenn der HOMO-LUMO-Abstand sehr klein ist, da die Störung dann nicht mehr als klein betrachtet werden kann. Im Gegensatz zu anderen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit noch beschrieben werden, ist MP2 *größenkonsistent*, d.h. die Energie eines Systems, das aus M nicht-wechselwirkenden identischen Teilchen besteht, ist genau gleich dem M -fachen der Energie eines einzelnen Teilsystems. Im Gegensatz zum Hartree-Fock-Verfahren bzw. Dichtefunktional-Methoden (DFT)²¹ werden beim MP2-Verfahren Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt. Aus diesem Grund ist das Verfahren zur Beschreibung molekularer Cluster, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, geeignet.

2.2.2 Konfigurationswechselwirkung: CI-Verfahren

Die Grundidee der Konfigurationsentwicklung (*engl.*: CI = configuration interaction) ist es, die Gesamtwellenfunktion Ψ als Linearkombination von Slaterdeterminanten Φ darzustellen. Sind die Orbitale in einer unendlich großen Basis entwickelt, so ist diese Darstellung exakt. Man erhält nicht nur die Energie des Grundzustandes, sondern auch die aller elektronisch angeregter Zustände.¹⁷ Die exakte Wellenfunktion Ψ kann als

$$\Psi = \Phi_{SCF}^0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i<j} \sum_{a<b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (2.7)$$

geschrieben werden. In der Praxis ist ein vollständige CI (full CI) in der Regel nicht anwendbar. Werden lediglich Einfachanregungen aus der HF-Wellenfunktion Φ_{SCF}^0 zugelassen und alle anderen vernachlässigt, spricht man von einem CIS-Verfahren, sind Einfach- und Zweifachanregungen erlaubt, so handelt es sich um ein CISD-Verfahren, usw. Die Koeffizienten c_i^a , c_{ij}^{ab} , usw. werden variationell durch Minimieren

des Rayleigh-Quotienten

$$E^{CI} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.8)$$

bestimmt. Dies ist analog zur Lösung des Matrix-Eigenwert-Problems

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{E} \quad (2.9)$$

wobei die Matrix \mathbf{C} die gewünschten CI-Koeffizienten enthält und \mathbf{E} eine Diagonalmatrix ist, die die Energie des Grundzustandes sowie der elektronisch angeregten Zustände enthält.

Eine CISD-Rechnung skaliert mit \mathcal{N}^6 . Ein Nachteil des nach Zweifachanregungen abgebrochenen CI-Verfahrens ist die fehlende Größenkonsistenz,²² die beim FCI gegeben ist. Da das CI-Verfahren variationell ist, stellt die CI-Energie eine obere Schranke zur exakten Energie dar.

2.2.3 Das Coupled-Cluster Verfahren

Das Größenkonsistenzverhalten der CI-Verfahren verbessert sich zwar durch Hinzunahme höherer Anregungen, ändert jedoch nichts an der prinzipiellen Größeninkonsistenz abgebrochener CI Methoden. Eine Methode, die diesen Defekt beseitigt, ist die *coupled cluster*-Näherung, bei der Koeffizienten höherer Anregungen durch Produkte von Koeffizienten niedrigerer Anregung dargestellt werden. Die Coupled-Cluster Wellenfunktion wird aus der HF-Wellenfunktion mit Hilfe eines exponentiellen Anregungsoperators generiert.^{23,24} Es gilt

$$\Psi_{CC} = \exp(\hat{T}) \Phi_{SCF} \quad (2.10)$$

Der Anregungsoperator \hat{T} lässt sich als Summe von Einfach-, Zweifach- und höheren Anregungsoperatoren darstellen. In der CCSD-Methode werden lediglich die ersten beiden Summanden in Gl. (2.10) berücksichtigt. Es ist

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,i} t_a^i \hat{E}_{ai}, \quad \hat{T}_2 = \sum_{i,j} \sum_{a,b} T_{ab}^{ij} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} \quad (2.11)$$

Bei den Parametern t_a^i bzw. T_{ab}^{ij} handelt es sich um sogenannte Amplitudenkoeffizienten, \hat{E}_{ai} ist ein Anregungsoperator, der ein Elektron aus einem besetzten Orbital i in ein virtuelles Orbital a anregt. Die CISD-Entwicklung lautet in diesem Formalismus

$$\Psi_{CISD} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Phi_{SCF} \quad (2.12)$$

Der Exponentialansatz aus Gl. (2.10) ist automatisch größenkonsistent, da die SCF-Wellenfunktion größenkonsistent ist:

$$\begin{aligned}\Psi_{CC} &= \exp(\hat{T}) \Phi_{SCF} = \exp(\hat{T}_A + \hat{T}_B) \Phi_{SCF}^A \Phi_{SCF}^B \\ &= \exp(\hat{T}_A) \Phi_{SCF}^A \cdot \exp(\hat{T}_B) \Phi_{SCF}^B = \Psi_{CC}^A \cdot \Psi_{CC}^B\end{aligned}\quad (2.13)$$

Entwickelt man die Exponentialfunktion aus Gl. (2.10) in eine Taylorreihe, so erhält man als Wellenfunktion für den CCSD-Fall

$$\Psi_{CCSD} = \left[1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2) + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \frac{1}{3!} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^3 + \dots \right] \Phi_{SCF} \quad . \quad (2.14)$$

Man beachte, dass der Term \hat{T}_2^2 Vierfachanregungen erzeugt, die Koeffizienten höherer Anregungen also die Produkte der Koeffizienten der Doppelanregungen sind. Setzt man die Wellenfunktionen aus Gl. (2.14) in die Schrödingergleichung ein und multipliziert von links mit $\langle \Phi_{SCF} |$, $\langle \Phi_i^a |$ und $\langle \Phi_{ij}^{ab} |$, so erhält man die expliziten Coupled-Cluster Gleichungen. Die Lösung des resultierenden nicht-linearen Gleichungssystems erfolgt iterativ. Als Lösung erhält man die Amplitudenkoeffizienten. Das CCSD-Verfahren enthält nicht alle möglichen Dreifachanregungen. Diese sind

$$(\hat{T}_3)_{all} = \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad . \quad (2.15)$$

In der CCSD-Näherung sind lediglich die ersten beiden Terme enthalten. Es zeigt sich jedoch, dass \hat{T}_3 einen wichtigen Beitrag zu den Dreifachanregungen leistet. Daher kann CCSD deutlich verbessert werden, wenn zusätzlich eine störungstheoretische Korrektur für die Koeffizienten der Dreifachanregungen durchgeführt wird, was in der CCSD(T)-Methode verwirklicht ist.²⁵

Die CCSD-Methode skaliert mit \mathcal{N}^6 , während CCSD(T) mit \mathcal{N}^7 skaliert. Die Coupled-Cluster-Verfahren sind nicht variationell, so dass die Energie E_{CC} keine obere Schranke der Gesamtenergie darstellt. Die CCSD(T)-Methode berücksichtigt jedoch über 99 % der Korrelationsenergie und liefert somit insbesondere bei Relativenergien sehr genaue Ergebnisse.

Kapitel 3

Klassische Reaktionsdynamik im Rahmen der RPH-Theorie

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist es, ein tieferes Verständnis für die Reaktionsmechanismen von Doppelprotonentransferprozessen zu gewinnen. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktionsdynamik verschiedener DPTRs anhand einiger Pyrazol-Guanidin-Cluster untersucht. Dazu wurde in dieser Arbeit ein Programm zur Simulation klassischer Trajektorien geschrieben, das auf der RPH-Theorie beruht. Innerhalb dieser Theorie wird eine chemische Reaktion durch ein eindimensionales Potential entlang eines Reaktionspfades sowie harmonische Potentiale orthogonal zu diesem Reaktionspfad beschrieben und es lässt sich ein Ausdruck für die Hamiltonfunktion H , welche die Gesamtenergie des Systems in Abhängigkeit diverser Orts- und Impulskoordinaten angibt, ermitteln. Kennt man diese Funktion, so lassen sich die klassischen Bewegungsgleichungen im Hamilton-Formalismus lösen und die Reaktionsdynamik wird somit aufgeklärt. Bei den untersuchten Pyrazol-Guanidin-Reaktionen war insbesondere der Energietransfer zwischen verschiedenen Freiheitsgraden während der Reaktion, das Zeitverhalten im Bereich des Übergangszustandes sowie die Berechnung klassisch-exakter Geschwindigkeitskonstanten von Interesse. Zur Berücksichtigung von Quanteneffekten wie Tunnelprozessen oder Nichtklassischen Reflexionen wurde ein Programm geschrieben, mit dessen Hilfe klassische Geschwindigkeitskonstanten korrigiert werden können.

Innerhalb dieses Kapitels werden die Grundlagen der klassischen Reaktionsdynamik

mik im RPH-Formalismus näher erläutert. Dazu werden zunächst die Grundlagen der klassischen Mechanik in verallgemeinerten Koordinatensystemen im Lagrange und im Hamilton-Formalismus beschrieben und anschließend auf die klassische Molekulardynamik übertragen. Ferner wird vorgestellt wie sich klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten effizient berechnen lassen und durch Berücksichtigung von Tunneleffekten korrigiert werden können. Details des selbst geschriebenen Dynamikprogramms zur Simulation klassischer Trajektorien werden am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

3.1 Grundlagen der klassischen Mechanik

3.1.1 Hamilton-Prinzip und verallgemeinerte Bewegungsgleichungen

Die klassische Mechanik beruht im wesentlichen auf den Axiomen Newtons. Hiernach beharrt ein Körper im Zustand der Ruhe oder gleichförmigen Bewegung, solange keine äußeren Einflüsse auf ihn wirken. Die Geschwindigkeit eines solchen sich frei bewegenden Körpers ist nach Betrag und Richtung konstant (1. Newton'sches Axiom). Durch einwirkende Kräfte F erhält ein Körper der Masse m eine Beschleunigung a , die der Kraft proportional ist und deren Richtung besitzt (2. Newton'sches Axiom). In vektorieller Darstellung lautet die Newton'sche Grundgleichung somit

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} = m \cdot \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} \quad , \quad (3.1)$$

wobei \vec{x} den Ortsvektor eines zugehörigen Punktes im kartesischen Koordinatensystem bezeichnet. Übt ein Körper A auf einen Körper B eine Kraft aus, so übt auch B auf A eine Kraft, Gegenkraft genannt, aus, die entgegengesetzt gleich der ersten Kraft ist (3. Newton'sches Axiom).

Die Newton'schen Axiome sind zwar allgemeingültig, die Anwendung der Newton'schen Grundgleichung in ihrer einfachsten Form, wie in Gleichung (3.1) dargestellt, ist jedoch auf ein kartesisches Koordinatensystem beschränkt und somit nicht für beliebige verallgemeinerte Koordinaten q_i gültig. Die Verwendung verallgemeinerter Koordinaten ist aber häufig zweckmäßig, da viele physikalische Systeme

dadurch einfacher zu beschreiben sind. So wird man beispielsweise die Bewegung eines Fadenpendels durch die Länge l des Fadens und den Auslenkungswinkel θ beschreiben. In der klassischen Molekulardynamik werden Moleküle häufig mit Hilfe interner Koordinaten (Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel) bzw. mit Hilfe von Normalkoordinaten beschrieben. Eine verallgemeinerte Form der Newton'schen Axiome liefert das Prinzip von Hamilton:²⁶

Die Bewegung eines Systems von M Freiheitsgraden in den allgemeinen Koordinaten q_i mit $\vec{q} = (q_1, q_2, \dots, q_M)$ im Zeitraum $\Delta t = t_2 - t_1$ erfolgt entlang derjenigen Trajektorie $\vec{q}(t)$ mit $\vec{q}(t) = (q_1(t), q_2(t), \dots, q_M(t))$, $t_1 \leq t \leq t_2$ und $\vec{q}(t_1) = \vec{a}$ bzw. $\vec{q}(t_2) = \vec{b}$, für die das Linienintegral

$$I = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q_1, \dots, q_M, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_M, t) dt \quad (3.2)$$

extremal wird.

Bei \vec{a} und \vec{b} handelt es sich um jeweils unveränderliche Start- bzw. Endkonfigurationen eines Systems. In variationeller Form bedeutet dies

$$\delta I = \delta \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t) dt = 0 \quad (3.3)$$

\mathcal{L} bezeichnet die sogenannte Lagrangefunktion, die sich aus der Differenz zwischen der jeweiligen kinetischen und potentiellen Energie zusammensetzt, d.h. $\mathcal{L} = T - V$. Das Integral I wird auch als Wirkungsintegral (*engl.*: action integral) bezeichnet. In Analogie zur Newton'schen Grundgleichung lässt sich unter Verwendung des Hamilton-Prinzips eine Bewegungsgleichung angeben, die in verallgemeinerten Koordinaten $\{q_i\}$ gültig ist. Der Einfachheit halber soll hier die Bestimmung einer solchen Bewegungsgleichung für ein eindimensionales System, für das die Lagrangefunktion die Form $\mathcal{L} \equiv \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t)$ annimmt, erfolgen. Ausgehend von einer Stelle $S_1 : (t = t_1, q_i = a)$ ist nun diejenige Trajektorie $q_i(t)$ zu finden, die an der Stelle $S_2 : (t = t_2, q_i = b)$ endet und für die das Wirkungsintegral aus Gleichung (3.2) extremal wird. Die Schar aller Trajektorien zwischen den Stellen S_1 und S_2 lässt sich mit Hilfe des Parameters α und der Hilfsfunktion $\eta(t)$ angeben. Es gilt:

$$q_i(t, \alpha) = q_i(t, 0) + \alpha \eta(t) \quad (3.4)$$

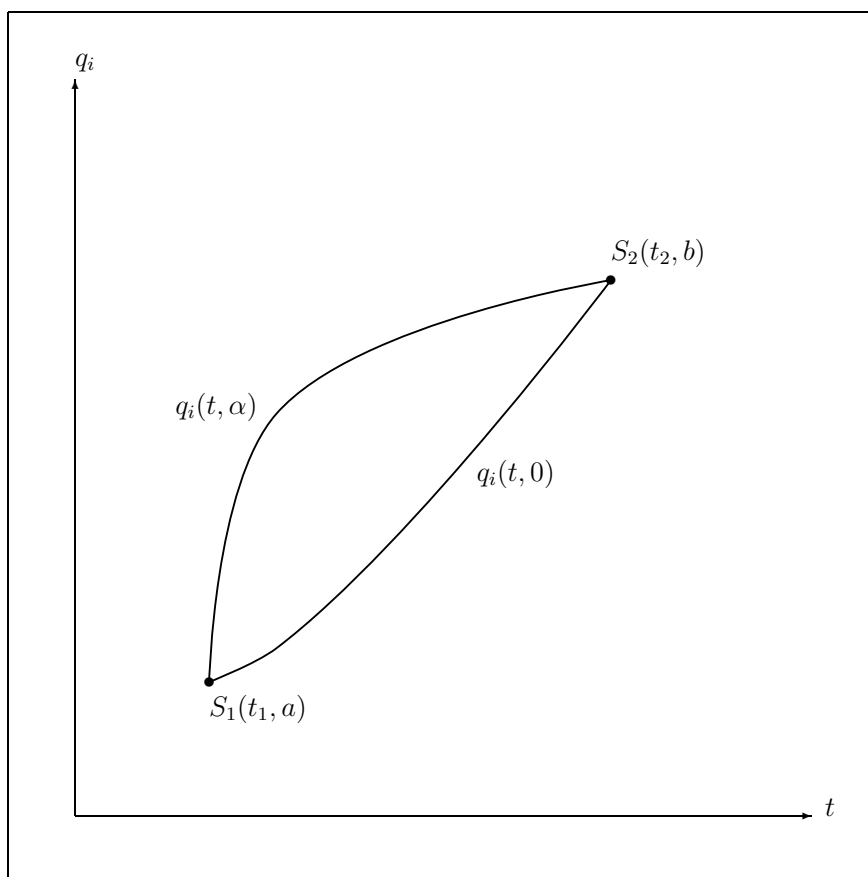


Abbildung 3.1: Verschiedene Trajektorien einer Schar

Da alle Trajektorien durch S_1 und S_2 verlaufen (siehe Abb. 3.1), ist $\eta(t_1) = \eta(t_2) = 0$. Das Wirkungsintegral der Trajektorie, die das Hamiltonprinzip erfüllt, muss gemäß des Variationsprinzips stationär bezüglich infinitesimal kleiner Änderungen von α sei. Das von α abhängige Wirkungsintegral

$$I(\alpha) = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q_i(t, \alpha), \dot{q}_i(t, \alpha), t) dt \quad (3.5)$$

muss somit die Bedingung

$$\left(\frac{dI}{d\alpha} \right)_{\alpha=0} = 0 \quad (3.6)$$

erfüllen. Unter Verwendung der Gleichungen (3.5) und (3.6) ergibt sich daraus die Euler-Lagrange-Gleichung, eine Bewegungsgleichung in verallgemeinerten Koordinaten, die erfüllt sein muss, damit das Hamilton Prinzip erfüllt ist:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0, \quad i = \{1, \dots, M\} \quad (3.7)$$

Wird nun ein physikalisches Problem in kartesischen Koordinaten beschrieben, wie beispielsweise die Bewegung einer Masse m an einer Feder mit Kraftkonstante k (hierfür gilt $\mathcal{L}(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2$), so erhält man aus der Euler-Lagrange-Gleichung die Newton'sche Grundgleichung (3.1) als Spezialfall. Der große Vorteil der Euler-Lagrange-Gleichung ist jedoch die Gültigkeit für verallgemeinerte Koordinatensysteme. Unter Verwendung der kanonischen Impulse

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.8)$$

und der Kräfte $F_i = \partial L / \partial q_i$ lässt sich eine verallgemeinerte Newton'sche Gleichung $\dot{p}_i = F_i$ angeben.

Eine andere Darstellung einer verallgemeinerten Bewegungsgleichung geht auf Hamilton selbst zurück. Häufig ist es sinnvoll, ein physikalisches Problem in einem Phasenraum unter Verwendung von verallgemeinerten Koordinaten $\{q_i\}$ sowie den dazugehörigen Impulsen $\{p_i\}$ zu beschreiben. Der Übergang vom Lagrange'schen zum Hamilton'schen Formalismus erfolgt somit durch Koordinatenwechsel aus dem System $(\{q_i, \dot{q}_i\}, t)$ in das System $(\{p_i, q_i\}, t)$. Mathematisch erfolgt der Übergang von der Lagrangefunktion \mathcal{L} zur Hamiltonfunktion H mit Hilfe einer Legendre-Transformation:

$$H(\vec{p}, \vec{q}, t) = \sum_i [\dot{q}_i p_i] - \mathcal{L}(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t) \quad (3.9)$$

In differentieller Schreibweise ergibt sich aus Gleichung (3.9) unter Verwendung der Gleichungen (3.7) und (3.8)

$$dH = \sum_i [\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i] - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \quad . \quad (3.10)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit dem totalen Differential von $H(\vec{p}, \vec{q}, t)$ aus Gleichung (3.9) erhält man die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen^{26,27}

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Vom physikalischen Standpunkt liefert die Verwendung der Hamilton-Gleichungen anstelle der Euler-Lagrange-Gleichung keine neuen Erkenntnisse. Beide lassen sich,

wie gezeigt, direkt vom Hamilton-Prinzip ableiten und bilden eine Verallgemeinerung der Newton'schen Grundgleichung in einem beliebigen zyklischen Koordinatensystem. Vom mathematischen Standpunkt aus ist die Lösung der Bewegungsgleichungen in beiden Formalismen von gleichem Aufwand. Betrachtet man ein System von M Freiheitsgraden, so ergeben sich im Lagrange-Formalismus M Differentialgleichungen 2. Ordnung, die zu lösen sind. Man benötigt folglich $2M$ Startbedingungen, beispielsweise M Koordinaten q_i und M Koordinaten \dot{q}_i zum Zeitpunkt t_i oder M Koordinaten q_i zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Im Hamilton-Formalismus ergeben sich $2M$ Differentialgleichungen 1. Ordnung. Wiederum sind $2M$ Randbedingungen nötig, beispielsweise M Koordinaten q_i und die dazugehörenden Impulse p_i zu einem bestimmten Zeitpunkt t_i . Ist die Lagrange-Funktion nicht explizit von der Zeit t abhängig, so kann gezeigt werden, dass die Hamiltonfunktion zeitlich konstant ist und die Gesamtenergie des Systems angibt, also die Summe aus potentieller und kinetischer Energie ist, d.h.

$$H = T + V \quad (3.12)$$

gilt. Dies stellt einen wesentlichen Vorteil des Hamilton-Formalismus gegenüber dem Lagrangeformalismus dar. Das zeitliche Verhalten einer Bewegung lässt sich mit Hilfe der Hamilton-Gleichungen lösen, wenn es gelingt, die Gesamtenergie H eines Systems in Abhängigkeit beliebiger verallgemeinerter Koordinaten $\{q_i\}$ und der dazugehörigen Impulse $\{p_i\}$ darzustellen. Aus diesem Grund findet der Hamilton-Formalismus u.a. in der statistischen Mechanik und Thermodynamik eine breite Anwendung. Ferner wird er in der klassischen Molekulardynamik verwendet. Dies wird in Kapitel 3.2 näher beschrieben.

3.1.2 Kanonische Transformationen

Ist die Hamiltonfunktion H in einem Phasenraum $\mathcal{R}_1 = \{\vec{p}, \vec{q}\}$ bekannt, so ist es häufig notwendig und wünschenswert, einen Ausdruck \tilde{H} in einem anderen Koordinatensystem, d.h. im Phasenraum $\mathcal{R}_2 = \{\vec{P}, \vec{Q}\}$ zu erhalten. Insbesondere zur Beschreibung chemischer Systeme ist häufig ein Übergang von kartesischen Laborkoordinaten zu internen Koordinaten (Bindungslängen, Bindungswinkel, Diederwinkel, etc.) oder Normalkoordinaten erforderlich. Eine Transformation mit Hilfe der

Transformationsgleichungen

$$\begin{aligned} Q_i &= Q_i(p_1, \dots, p_M, q_1, \dots, q_M) \\ P_i &= P_i(p_1, \dots, p_M, q_1, \dots, q_M) \end{aligned} \quad (3.13)$$

in ein Koordinatensystem, in dem die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (3.11) ebenfalls erfüllt sind, wird als *kanonisch* bezeichnet. Da das Hamilton Prinzip unabhängig vom Koordinatensystem ist, muss unter Verwendung von Gleichung (3.3) und Gleichung (3.9) die variationelle Beziehung

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \sum_i p_i \dot{q}_i - H(\vec{p}, \vec{q}, t) dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} \sum_i P_i \dot{Q}_i - \tilde{H}(\vec{P}, \vec{Q}, t) dt = 0 \quad (3.14)$$

erfüllt sein. Die beiden Integrale sollen sich also allenfalls um eine Konstante unterscheiden, die unabhängig vom Weg ist. Dies wird genau dann erreicht, wenn sich die beiden Integranden in Gleichung (3.14) nur um die Ableitung einer Funktion $\mathcal{F}_1(\{Q_i\}, \{q_i\}, t)$ nach der Zeit unterscheiden, d.h.

$$\sum_i p_i \dot{q}_i - H(\vec{p}, \vec{q}, t) = \sum_i P_i \dot{Q}_i - \tilde{H}(\vec{P}, \vec{Q}, t) + \frac{d\mathcal{F}_1(\vec{Q}, \vec{q}, t)}{dt} \quad (3.15)$$

Der letzte Term, integriert über die Zeit, liefert einen Beitrag, der unabhängig vom Weg ist, da die Endpunkte $Q_i(t_{1,2})$ bzw. $q_i(t_{1,2})$ bei Variation des Weges festgehalten werden sollen (vgl. Abb. 3.1). Unter Verwendung der verallgemeinerten Kettenregel ergibt sich

$$\frac{d\mathcal{F}_1(\vec{Q}, \vec{q}, t)}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial Q_i} \dot{Q}_i + \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial t} \quad (3.16)$$

Dies führt mit Hilfe von Gleichung (3.15) durch Koeffizientenvergleich zu

$$\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial q_i} \\ P_i &= -\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial Q_i} \end{aligned} \quad (3.17)$$

und schließlich zu

$$\tilde{H} = H + \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial t} \quad (3.18)$$

Die Funktion $\mathcal{F} = \mathcal{F}_1(\vec{Q}, \vec{q}, t)$ wird als *Erzeugende Funktion* bezeichnet. Unter Kenntnis von \mathcal{F}_1 lassen sich mit Hilfe von Gleichung (3.17) die Transformationsgleichungen im Sinne von Gleichung (3.13) angeben. Unter Verwendung von Gleichung (3.18) lässt sich dann im neuen Phasenraum \mathcal{R}_2 eine Hamiltonfunktion \tilde{H}

angeben, für die die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen erfüllt sind. Häufig sind jedoch anstelle der Erzeugenden Funktion die Transformationsgleichungen bekannt. Die Erzeugende Funktion kann dann durch Lösen des Differentialgleichungssystems (3.17) ermittelt werden. Der Hauptsatz der kanonischen Transformation besagt nun, dass eine kanonische Transformation genau dann existiert, wenn es eine Erzeugende Funktion \mathcal{F}_1 in der Art gibt, dass die Transformation (3.13) durch die Beziehungen (3.17) und (3.18) festgelegt ist.

Die Verwendung der Erzeugenden Funktion \mathcal{F}_1 erweist sich nicht immer als günstig, da sich beispielsweise die Impulse $\{p_i\}$ nicht immer ausschließlich als Funktion der Koordinaten $\{Q_i\}$, $\{q_i\}$ und t darstellen lassen (vgl. Gleichung (3.17)). Es ist jedoch mit Hilfe einer Legendre-Transformation möglich, etwa eine erzeugende Funktion \mathcal{F}_2 mit

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1(\vec{Q}, \vec{q}, t) = \mathcal{F}_2(\vec{q}, \vec{P}, t) - \sum_i Q_i P_i \quad (3.19)$$

anzugeben, so dass die Impulse $\{p_i\}$ von den Koordinaten $\{q_i\}$, $\{P_i\}$ und t abhängen. Für die Erzeugende Funktion \mathcal{F}_2 kann in Analogie zu Gleichung (3.17) ein die Funktion bestimmendes Differentialgleichungssystem angegeben werden. Die wichtigsten Erzeugenden Funktionen können Tabelle 3.1 entnommen werden. Sie lassen sich alle durch Legendre-Transformation aus \mathcal{F}_1 ermitteln. Neben diesen vier Haupttypen von Transformationen sind weitere denkbar, unter anderem Mischungen aus den Haupttypen.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der vier wichtigsten kanonischen Transformationen

Erzeugende Funktion	Bestimmungsgleichungen
$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1(\vec{Q}, \vec{q}, t)$	$p_i = \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial q_i}; P_i = -\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial Q_i}$
$\mathcal{F} = \mathcal{F}_2(\vec{q}, \vec{P}, t) - \sum_i Q_i P_i$	$p_i = \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial q_i}; Q_i = \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial P_i}$
$\mathcal{F} = \mathcal{F}_3(\vec{p}, \vec{Q}, t) + \sum_i q_i p_i$	$q_i = -\frac{\partial \mathcal{F}_3}{\partial p_i}; P_i = -\frac{\partial \mathcal{F}_3}{\partial Q_i}$
$\mathcal{F} = \mathcal{F}_4(\vec{p}, \vec{P}, t) + \sum_i q_i p_i - Q_i P_i$	$q_i = -\frac{\partial \mathcal{F}_4}{\partial p_i}; Q_i = \frac{\partial \mathcal{F}_4}{\partial P_i}$

3.2 RPH-Theorie

3.2.1 Reaktionspfad und Reaktionskoordinate

Um die Dynamik einer chemischen Reaktion theoretisch untersuchen zu können, muss die Potentialhyperfläche, auf der die Reaktion abläuft, bekannt sein. Die Beschreibung von N -atomigen Systemen mit Hilfe von vollständigen Potentialhyperflächen in allen $3N - 6$ -Dimensionen ist lediglich für sehr kleine, in der Regel dreiatomige Systeme möglich. Geht man von A Stützpunkten in jeder Dimension aus, so hat dies A^{3N-6} Energieberechnungen zur Folge. Somit ist die Verwendung von Potentialhyperflächen bei der Beschreibung chemischer Prozesse auf wenige ausgewählte Koordinaten beschränkt. Für vielerlei Anwendungen ist es jedoch nicht nötig, die Potentialhyperfläche in allen Gebieten zu kennen. So sind beispielsweise häufig nur wenige Atome direkt an einer chemischen Reaktion beteiligt, was eine Auswahl diverser interner Koordinaten rechtfertigt. In vielen Fällen lassen sich Reaktionen sehr gut durch den sogenannten Reaktionspfad, dem Pfad minimaler Energie auf der Potentialhyperfläche, beschreiben. Bei diesem MEP (*engl.*: Minimum Energy Path) handelt es sich um den Pfad des steilsten Abstieges^{28,29} unter Verwendung massegewichteter Koordinaten vom Übergangszustand zu einem Energieminimum, im chemischen Sinne also zu einem Edukt, Produkt oder einer Zwischenstufe. Bei einem N -atomigen System lässt sich dem k -ten Punkt auf dem MEP die Reaktionskoordinate

$$s_k = s_{k-1} + \sqrt{\sum_{i=1}^{3N} m_i (\xi_{k,i} - \xi_{(k-1),i})^2}, \quad \xi \in \{x, y, z\} \quad (3.20)$$

zuordnen, wobei am Übergangszustand $s = 0$ gilt. Die Verwendung massegewichteter Koordinaten gewährleistet die Unabhängigkeit des Reaktionspfades von der Wahl der Koordinaten³⁰ und ist vor allem dann unerlässlich, wenn eine klassische Reaktionsdynamik an den Reaktionspfad gekoppelt wird. Durch die Massegewichtung wird letztendlich erreicht, dass die Gesamtkraft und die Beschleunigung, die auf das Molekül wirken, in dieselbe Richtung weisen. Für das Auffinden des MEPs stehen diverse Algorithmen zur Verfügung, wobei am häufigsten der Gonzalez-Schlegel-Algorithmus verwendet wird:^{31,32} Beginnend am Übergangszustand folgt man dem Weg minimaler Energie entlang des Gradienten $\vec{g}(s) = \nabla E(s)$ bis zum Minimum,

was mathematisch das Lösen des Systems von Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$\frac{d\vec{\xi}(s)}{ds} = -\frac{\vec{g}(s)}{|\vec{g}(s)|} \quad (3.21)$$

entspricht. Die Lösung wird iterativ gewonnen. In jeder Iteration erfolgt eine Bewegung von einem bereits berechneten Punkt $\vec{\xi}_k$ in Richtung des Gradienten um einen Schritt der vorgegebenen Länge σ . Dabei erhält man einen Punkt ξ_k^* . Im Folgenden wird nun ein Punkt $\vec{\xi}_{k+1}$ mit minimaler Energie gesucht, der sich im Abstand σ von $\vec{\xi}_k^*$ befindet.

3.2.2 Die RPH-Gleichung

Mit Hilfe des Reaction Path Hamiltonians (RPH) lässt sich nicht nur der Reaktionspfad, sondern auch die nähere Umgebung des Reaktionspfades auf der Potentialhyperfläche beschreiben. Um dieses sogenannte Reaktionstal zu untersuchen, werden geeignete Koordinaten benötigt, wobei mit Hilfe einer Koordinate, der Reaktionskoordinate s , die Bewegung entlang des Reaktionspfades und mit den restlichen Koordinaten die Bewegungen orthogonal zum Reaktionspfad beschrieben werden. Solche Koordinaten werden auch als natürliche Reaktionskoordinaten bezeichnet. Erste Arbeiten hierzu stammen von Hofacker³³ (1963) und Marcus³⁴ (1966). Des weiteren gibt es Arbeiten von Hougen, Bunker und Johns,³⁵ die sich mit der differenzierten Behandlung vom LAMs (large amplitude motions) befassen. In dem von Miller, Adams und Handy³⁶ im Jahre 1980 entwickelten RPH-Ansatz wird das Reaktionstal durch $3N - 7$ harmonische Potentiale in Normalkoordinaten orthogonal einer Reaktionskoordinate s beschrieben. Die Bewegung entlang dieser Normalkoordinaten lassen sich als harmonische Schwingungen auffassen. Der sich aus kinetischer Energie T und potentieller Energie V zusammensetzende RPH nimmt die Form

$$H(s, p_s, \vec{Q}_u, \vec{P}_u) = T(s, p_s, \vec{Q}_u, \vec{P}_u) + V(s, \vec{Q}_u) \quad (3.22)$$

an. Die Vektoren $\{\vec{P}_u, \vec{Q}_u\}$ spannen einen Phasenraum auf, der einen Untervektorraum des Phasenraums $\{\vec{P}, \vec{Q}\}$ darstellt. Im Unterraum sind lediglich die Koordinaten und Impulse orthogonal zum Reaktionspfad enthalten, während der komplette Phasenraum zusätzlich die Reaktionskoordinate s sowie den dazu gehörenden Impuls p_s enthält. Die Gesamtenergie H hängt von der Reaktionskoordinate s , dem

Impuls p_s entlang der Reaktionskoordinate, den zu den $3N - 7$ Schwingungen orthogonal zur Reaktionskoordinate gehörenden Normalkoordinaten $\{Q_\mu\}$ sowie den zu diesen Schwingungen gehörenden Impulsen $\{P_\mu\}$ ab. Im Folgenden wird nun skizziert, wie man die klassischen Ausdrücke für die kinetische und potentielle Energie erhält. Ist die Hamiltonfunktion H bekannt, so lassen sich durch geeignete Wahl von Startbedingungen klassische Trajektorien durch Lösen der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (3.11) simulieren.

Die potentielle Energie im RPH-Formalismus

Im Folgenden bezeichnet \vec{x} einen Vektor, der die massegewichteten kartesischen Komponenten $x_i = \sqrt{m_i}\xi_i$, $\xi \in \{x, y, z\}$ eines N -atomigen Systems enthält. Gegeben sei nun ein $3N$ -dimensionaler Ortsvektor \vec{a} , der einen Punkt auf dem Reaktionspfad beschreibt. Durch Taylorentwicklung ergibt sich für einen beliebigen Ortsvektor \vec{x} , der einen Punkt in der Nähe des Reaktionspfades beschreibt, folgender Ausdruck bezüglich der potentiellen Energie:

$$V(\vec{x}) = V(\vec{a}) + \nabla V(\vec{a}) \cdot (\vec{x} - \vec{a}) + \frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{a})^\dagger \cdot \mathbf{K} \cdot (\vec{x} - \vec{a}) \quad (3.23)$$

Hierbei bezeichnet \mathbf{K} die Kraftkonstantenmatrix mit

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad . \quad (3.24)$$

Unter der Bedingung, dass alle Auslenkungen $\vec{x} - \vec{a}$ orthogonal zum Reaktionspfad erfolgen, verschwindet der mittlere Term in Gleichung (3.23). Um nun Normalkoordinaten für Auslenkungen orthogonal zum Reaktionspfad zu erhalten, müssen die Reaktionskoordinate s sowie die 6 Freiheitsgrade der Translation und Rotation für jeden Punkt auf dem Reaktionspfad aus der dazugehörenden Kraftkonstantenmatrix herausprojiziert werden. Die projizierte Kraftkonstantenmatrix \mathbf{K}^P ergibt sich zu

$$\mathbf{K}^P = (\mathbf{1} - \mathbf{P})^\dagger \cdot \mathbf{K} \cdot (\mathbf{1} - \mathbf{P}) \quad . \quad (3.25)$$

Die Elemente der Projektionsmatrix \mathbf{P} sind

$$P_{ij} = \sum_{k=3N-6}^{3N} U_{ik} U_{jk} \quad , \quad (3.26)$$

wobei es sich bei $\{\vec{U}_k\}$, $k = 3N - 6, \dots, 3N - 1$ um sechs Eigenvektoren der Translation und Rotation handelt, die man aus der Diagonalisierung von \mathbf{K} erhält. $\vec{U}_{3N} = -c \cdot \nabla V$ bezeichnet den Einheitsvektor entlang des Reaktionspfades. Durch Diagonalisieren der projizierten Kraftkonstantenmatrix \mathbf{K}^P erhält man 7 verschwindende Eigenwerte und $3N - 7$ nicht verschwindende Eigenwerte ω_k sowie die dazugehörigen Eigenvektoren \vec{L}_k für jeden Punkt des Reaktionspfades. Unter Verwendung von Normalkoordinaten Q_k mit

$$Q_k = (\vec{x} - \vec{a})^\dagger \cdot \vec{L}_k \quad (3.27)$$

ergibt sich folgender Ausdruck für die potentielle Energie im RPH-Formalismus:

$$V(s, Q_1, \dots, Q_{3N-7}) = V(s) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} \omega_k(s) Q_k^2 \quad , \quad (3.28)$$

wobei $V(s)$ das Potential entlang des Reaktionspfades beschreibt.

Die kinetische Energie im RPH-Formalismus

In massegewichteten kartesischen Koordinaten ergibt sich der klassische Ausdruck der kinetischen Energie mit Hilfe der Impulse p_i zu

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} p_k^2 \quad . \quad (3.29)$$

Dieser Ausdruck muss nun aus dem $6N - 12$ dimensionalen kartesischen Phasenraum, bestehend aus $3N - 6$ Ortskoordinaten $\{x_k\}$ und $3N - 6$ Impulskordinaten $\{p_k\}$, in einen neuen Phasenraum gleicher Dimension transformiert werden. Dieser wird von den Normalkoordinaten $\{s, \vec{Q}_u\}$ sowie den dazugehörigen Impulsen $\{p_s, \vec{P}_u\}$ aufgespannt. Mit Hilfe einer kanonischen Transformation erhält man unter Verwendung einer Erzeugenden Funktion vom \mathcal{F}_3 -Typ mit

$$\mathcal{F}_3(s, \vec{Q}_u, \vec{p}) = - \sum_{i=1}^{3N-6} p_i x_i(s, \vec{Q}_u) \quad (3.30)$$

und den Beziehungen aus Tabelle 3.1 folgenden Ausdruck für die kinetische Energie:^{26,36}

$$T(s, p_s, \vec{Q}_u, \vec{P}_u) = \frac{1}{2} \frac{\left(p_s - \sum_{\mu} \sum_{\nu} B_{\mu\nu}(s) Q_{\mu} P_{\nu} \right)^2}{\left(1 + \sum_{\mu} B_{\mu}(s) Q_{\mu} \right)^2} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} (P_{\mu})^2 \quad . \quad (3.31)$$

Von großer Bedeutung sind hierbei die Kopplungselemente

$$B_\mu(s) = -\vec{L}_\mu(s)^\dagger \frac{d\vec{g}(s)}{ds} = \vec{g}(s)^\dagger \frac{d\vec{L}_\mu(s)}{ds} \quad (3.32)$$

und

$$B_{\mu\nu}(s) = \vec{L}_\nu(s)^\dagger \frac{d\vec{L}_\mu(s)}{ds} \quad . \quad (3.33)$$

Diese lassen sich mit Hilfe des Gradientenvektors $\vec{g} = \nabla V(\vec{x})$ in Richtung des Reaktionspfades sowie der aus der Diagonalisierung der projizierten Kraftkonstantenmatrix \mathbf{K}^P erhaltenen Eigenvektoren \vec{L}_μ bestimmen. Im folgenden Abschnitt werden diese Kopplungselemente näher erläutert.

Der klassische Ausdruck für die Gesamtenergie H eines N -atomigen Systems ergibt sich schließlich mit Hilfe von Gleichung (3.22), (3.28) und (3.31) zu

$$H = \frac{1}{2} \frac{\left(p_s - \sum_\mu \sum_\nu B_{\mu\nu}(s) Q_\mu P_\nu \right)^2}{\left(1 + \sum_\mu B_\mu(s) Q_\mu \right)^2} + \frac{1}{2} \sum_\mu (P_\mu)^2 + V(s) + \frac{1}{2} \sum_\mu \omega_\mu(s) (Q_\mu)^2 \quad . \quad (3.34)$$

Die in diesem Kapitel abgeleitete RPH-Gleichung (3.34) basiert auf folgenden Annahmen und Näherungen:

- Es wird angenommen, dass das Reaktionstal in der Umgebung des Reaktionspfades mit Hilfe von harmonischen Potentialen orthogonal zum Reaktionspfad vollständig beschrieben werden kann.
- Als Konsequenz der harmonischen Näherung treten Kopplungselemente zwischen dem Reaktionspfad und den orthogonalen Moden dazu nur im kinetischen, nicht jedoch im potentiellen Energiebeitrag auf. Somit handelt es sich beim RPH um eine adiabatische Darstellung der Hamiltonfunktion H . Es besteht damit ein Überkreuzungsverbot für Schwingungen derselben Symmetrie.
- Aufgrund der Annahme, dass für den Gesamtdrehimpuls $J = 0$ gilt, sind Rotationen des zu untersuchenden Systems im dreidimensionalen Raum ausgeschlossen. Die RPH-Gleichung enthält folglich keine Rotationsanteile bzw. Rotations-Schwingungs-Kopplungsterme.

- Es wird angenommen, dass die Bewegung entlang des Reaktionspfades im Vergleich zur Bewegung der orthogonalen Schwingungen langsam verläuft. Alle orthogonalen Schwingungen ändern während der gesamten Reaktion ihren Eigenzustand nicht.

Kopplungselemente

In den Kopplungselementen $B_\mu(s)$, die sich gemäß Gleichung (3.32) berechnen lassen, widerspiegelt sich die dynamische Kopplung der Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad mit dem Reaktionspfad. Im Folgenden werden diese Elemente als RP-Kopplungen bezeichnet. An den Stellen des Reaktionspfades, an denen die RP-Kopplungen große Werte annehmen, fließt viel Energie auf nicht-adiabatischem Weg aus der Bewegung entlang des Reaktionspfades in eine Schwingung orthogonal dazu bzw. aus einer Schwingung in die Bewegung entlang des Reaktionspfades. Eine wichtige Größe, die den Energiefluss zwischen allen Schwingungen und dem Reaktionspfad berücksichtigt, ist die Krümmung $k(s)$:

$$k(s) = \sqrt{\sum_{\mu=1}^{3N-7} B_\mu^2(s)} \quad (3.35)$$

An Stellen des Reaktionspfades mit großer Krümmung fließt viel Energie aus den Moden in die Reaktionskoordinate und umgekehrt. Ist die Krümmung sehr groß, so ist der Reaktionspfad an dieser Stelle oft keine gute Näherung mehr und die Reaktion wird durch einen anderen Pfad auf der Potentialhyperfläche besser beschrieben. Insbesondere spielen Tunneleffekte an Stellen großer Krümmung eine wichtige Rolle. Der stark gekrümmte Reaktionspfad kann in solchen Fällen durch lineare Tunnelpfade abgekürzt werden. Die Berücksichtigung von Quanteneffekten, wie beispielsweise Tunneleffekten im Rahmen der klassischen RPH-Theorie, ist Gegenstand von Kapitel 3.3.5.

Die Kopplungselemente $B_{\mu\nu}(s)$ aus Gleichung (3.33) werden als Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen bezeichnet und sind ein Maß für den Energieaustausch zwischen zwei Schwingungen μ und ν an einer bestimmten Stelle des Reaktionspfades. Diese Kopplungselemente beschreiben die gegenseitige Wechselwirkung zwischen zwei Schwingungen, hervorgerufen durch die Bewegung des chemischen Systems entlang des Reaktionspfades. Da diese Bewegung formal eine Rotation der Schwin-

gungen um den Reaktionspfad bedeutet, werden die Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen auch als Coriolis-Kopplungen bezeichnet. Differenziert man die Matrix-Eigenwertgleichung

$$\mathbf{K}^P \cdot \vec{L}_\mu = \omega_\mu \cdot \vec{L}_\mu \quad , \quad (3.36)$$

multipliziert sie anschließend von links mit \vec{L}_ν^\dagger und löst unter Verwendung von Gleichung (3.33) nach $B_{\mu\nu}$ auf, so ergibt sich³⁷

$$B_{\mu\nu}(s) = \frac{\vec{L}_\nu^\dagger(s) \frac{d\mathbf{K}^P(s)}{ds} \vec{L}_\mu(s)}{\omega_\mu(s) - \omega_\nu(s)} \quad . \quad (3.37)$$

Anhand von Gleichung (3.37) wird deutlich, dass die Coriolis-Kopplungen sehr groß werden, wenn sich zwei Schwingungen sehr nahe kommen, also im Bereich vermiedener Kreuzungen. Aus der Orthonormalität der Eigenvektoren \vec{L}_μ entlang des Reaktionspfades folgt ferner:

$$B_{\mu\mu}(s) = 0 \quad , \quad B_{\nu\nu}(s) = -B_{\nu\mu}(s) \quad (3.38)$$

3.2.3 Anordnung der Frequenzen entlang des MEPs

Um eine RPH-Analyse durchführen zu können, muss für eine Reaktion, ausgehend vom Übergangszustand, zunächst der Reaktionspfad berechnet werden. Ferner sind Frequenzrechnungen für alle aus den MEP-Rechnungen erhaltenen Strukturen nötig. Im Anschluss daran lassen sich alle gewünschten Kopplungselemente, die in der RPH-Theorie auftauchen, berechnen. Zur korrekten Berechnung der Kopplungselemente $B_{\mu\nu}(s)$ und $B_\mu(s)$ ist es von großer Bedeutung, dass die Frequenzen $\{\omega_\mu\}$ und die dazugehörigen Eigenvektoren $\{\vec{L}_\mu\}$ für alle Punkte entlang des Reaktionspfades in der richtigen Reihenfolge angeordnet sind. In Abhängigkeit der Symmetrie können sowohl Kreuzungen als auch vermiedene Kreuzungen der Moden auftreten. Die Symmetrie eines zu untersuchenden Systems erleichtert jedoch die Anordnung der Schwingungen. Vermiedene Kreuzungen treten auf, wenn zwei sich nahe kommende Schwingungen dieselbe Symmetrie besitzen, während erlaubte Kreuzungen auftreten, wenn die Schwingungen zu unterschiedlichen Schwingungsrassen gehören. Besonders problematisch ist die Anordnung bei Systemen mit C_1 -Symmetrie, da in diesem Fall sowohl erlaubte als auch vermiedene Kreuzungen auftreten können.

Ein möglicher Ansatz zur Anordnung der Moden und Eigenvektoren entlang des

MEPs stammt von Konkoli *et al.* (1997).³⁸ Hierbei werden zwei benachbarte Stellen s_A und s_B auf dem MEP betrachtet, wobei s_A näher am Übergangszustand als s_B liegt. Die $3N - 7$ Eigenvektoren $\{\vec{L}_\mu^A\}$ an der Stelle s_A und die $3N - 7$ Eigenvektoren $\{\vec{L}_\mu^B\}$ an der Stelle s_B werden spaltenweise zu den Matrizen \mathbf{A} bzw. \mathbf{B} zusammengefasst. Unter der Annahme, dass keine entarteten Schwingungen auftreten, spannen die Eigenvektoren an den Stellen s_A und s_B somit jeweils einen $3N - 7$ -dimensionalen Vektorraum \mathcal{V}_A bzw. \mathcal{V}_B auf. Mit Hilfe einer unitären Matrix \mathbf{U} wird die Matrix \mathbf{A}' erzeugt, die ein Bild der Matrix \mathbf{A} im Vektorraum \mathcal{V}_B darstellt:

$$\mathbf{A} \approx \mathbf{A}' = \mathbf{B} \cdot \mathbf{U} \quad (3.39)$$

Es ist im allgemeinen nicht möglich, eine Matrix \mathbf{U} zu finden, so dass $\mathbf{A} = \mathbf{A}'$ gilt, da es sich bei \mathcal{V}_A und \mathcal{V}_B um unterschiedliche Vektorräume handelt. Die bestmögliche Übereinstimmung erhält man jedoch, wenn die Bedingung

$$\text{Tr}(\mathbf{A}\mathbf{A}') = \max \quad (3.40)$$

erfüllt ist, was für

$$\mathbf{U} = (\mathbf{S}_{AB}^\dagger \cdot \mathbf{S}_{AB})^{-1/2} \cdot \mathbf{S}_{AB}^\dagger \quad \text{mit} \quad \mathbf{S}_{AB}^\dagger = \mathbf{A}^\dagger \cdot \mathbf{B} \quad (3.41)$$

der Fall ist. Jeder Eigenvektor \vec{L}_μ^B lässt sich nun mit Hilfe der inversen Matrix von \mathbf{U} als Linearkombination der Vektoren $\{\vec{L}_\mu^{A'}\}$ darstellen:

$$\vec{L}_\mu^B = \sum_{i=1}^{3N-7} \vec{L}_\mu^{A'} \cdot U_{i\mu}^\dagger \quad (3.42)$$

Dem Eigenvektor \vec{L}_μ^B wird nun derjenige Eigenvektor \vec{L}_i^A aus dem Vektorraum \mathcal{V}_A mit maximalem Koeffizienten $i = \max\{U_{1\mu}^2, U_{2\mu}^2, U_{3\mu}^2, \dots, U_{i\mu}^2\}$ zugeordnet. Treten n -fach entartete Schwingungen auf, so werden die dazugehörigen Eigenvektoren zu n -dimensionalen Untervektorräumen zusammengefasst, auf die das oben beschriebene Verfahren angewandt wird. Details hierzu können Ref. 38 entnommen werden. Die Qualität der Anordnung der Frequenzen und Eigenvektoren ist davon abhängig, inwiefern sich \mathbf{A} und \mathbf{A}' unterscheiden. Eine genaue Zuordnung der Eigenwerte und Eigenvektoren ist nur dann möglich, wenn die Stellen s_A und s_B auf dem Reaktionspfad sehr eng beieinander liegen, i.d.R. sollte $\Delta s < 0,001 \text{ amu}^{1/2}$ Bohr sein.

Aus diesem Grunde ist es häufig notwendig, zusätzliche Punkte auf dem MEP durch Interpolation der Kraftkonstantenmatrizen zu ermitteln. Innerhalb des hier beschriebenen Algorithmus wird hierzu ein lineares Interpolationsverfahren verwendet.

Ein verbessertes Verfahren zur korrekten Anordnung der Frequenzen wurde kürzlich von Tautermann *et. al.* (2003) vorgestellt.³⁹ Aufgrund numerischer Probleme und Ungenauigkeiten sind die Eigenvektoren in der Nähe von Kreuzungen bzw. vermiedenen Kreuzungen ungenau bestimmt, was die Anordnung der Frequenzen erschwert. Ein Ausweg liefert ein störungstheoretischer Ansatz, in dem wiederum zwei benachbarte Stellen des MEPs, s_A und s_B , sowie die Kraftkonstantenmatrizen \mathbf{K}^A und \mathbf{K}^B betrachtet werden. Die Matrix $\mathbf{E} = \mathbf{K}^B - \mathbf{K}^A$ lässt sich als kleine Störung der Matrix \mathbf{K}^A interpretieren. Gemäß der Störungstheorie besitzt $(\mathbf{K}^A + \mathbf{E})$ folgende Eigenwerte

$$\tilde{\omega}_i(\epsilon) = \omega_i + \left(\vec{L}_i^{A\dagger} \cdot \mathbf{E} \cdot \vec{L}_i^A \right) \epsilon + \sum_{i \neq k}^{3N-7} \frac{\left(\vec{L}_k^{A\dagger} \cdot \mathbf{E} \cdot \vec{L}_i^A \right)^2}{\omega_k - \omega_i} \epsilon^2 + \dots \quad (3.43)$$

bzw. Eigenvektoren

$$\tilde{\vec{L}}_i(\epsilon) = \vec{L}_i^A + \sum_{i \neq k}^{3N-7} \frac{\vec{L}_k^{A\dagger} \cdot \mathbf{E} \cdot \vec{L}_i^A}{\omega_k - \omega_i} \cdot \vec{L}_i \cdot \epsilon + \dots \quad (3.44)$$

Die Zuordnung der Eigenwerte und Eigenvektoren erfolgt nun wie im Ansatz von Konkoli *et al* beschrieben, jedoch mit folgenden Änderungen:

- Anstelle von Gleichung (3.41) wird zur Berechnung der Überlappungsmatrix \mathbf{S}_{AB} der Ausdruck

$$(\mathbf{S}_{AB})_{\mu\nu} = \tilde{\vec{L}}_\nu^\dagger \cdot \vec{L}_\mu^A \quad \text{mit} \quad \epsilon = 1 \quad (3.45)$$

verwendet. Wie erkennbar ist, werden anstelle der tatsächlichen Eigenvektoren an der Stelle s_B die mit Hilfe der exakten Eigenvektoren an der Stelle s_A störungstheoretisch genäherten Eigenvektoren verwendet.

- Die Zuordnung der Schwingungen, die sich sehr stark annähern, erfolgt gemäß Tautermann *et. al.* nicht mit Hilfe der Eigenvektoren, sondern mit Hilfe der numerisch genaueren Eigenwerte. Hierzu werden die Eigenwerte $\{\omega_i^{B,S}\} = \{\tilde{\omega}_i(\epsilon = 1)\}$ an der Stelle s_B näherungsweise mit Hilfe der Eigenwerte an der

Stelle s_A durch Störungstheorie 1.Ordnung berechnet. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den tatsächlichen Eigenwerten $\{\omega_i^B\}$. Dabei werden die Eigenwerte so angeordnet, dass

$$\sum_i |\omega_i^{B,S} - \omega_i^B| \quad (3.46)$$

minimal wird.

- Zur Berechnung zusätzlicher Punkte entlang des MEPs werden anstelle des linearen Interpolationsverfahrens zusätzliche Kraftkonstantenmatrizen mit Hilfe von kubischen Splines erzeugt.

Die größere Stabilität dieses Verfahrens beruht einerseits auf dem besseren Interpolationsverfahren zur Erzeugung einer größeren Punktdichte entlang des MEPs, andererseits darauf, dass numerische Probleme innerhalb von Eigenvektoren, die zu eng beieinander liegenden Moden gehören, an zwei aufeinander folgenden Punkten s_A und s_B im selben Maße auftreten, wenn die Eigenvektoren des einen Punktes störungstheoretisch durch die Eigenvektoren des anderen beschrieben werden. Ferner zeigt sich, dass eine korrekte Anordnung der Schwingungen mit Hilfe der hier beschriebenen Erweiterungen des Verfahrens von Konkoli *et al.* mit einer geringeren Punktdichte auf dem MEP möglich ist.

3.2.4 Erweiterungen der RPH-Theorie

In der Literatur existieren mittlerweile zahlreiche Erweiterungen der in Kapitel 3.2.2 vorgestellten RPH-Theorie. So gibt es beispielsweise von Miller *et. al.*³⁶ einen Ansatz, bei dem ein von null verschiedener Gesamtdrehimpuls \vec{J} berücksichtigt wird. Die Komponenten J_x, J_y, J_z des Gesamtdrehimpulses werden im Phasenraum durch die kanonischen Variablen $(J, q_J), (M, q_M), (K, q_K)$ ausgedrückt. Hierbei gilt $J = |\vec{J}|$. Bei M und K handelt es sich um die Projektion von \vec{J} auf die z -Achse des Molekül- bzw. Laborkoordinatensystems. q_J, q_M und q_K bezeichnet die entsprechenden Winkelkoordinaten. Da J und M Erhaltungsgrößen sind, d.h. im Verlauf der Reaktion unverändert bleiben, hängt der zusätzliche Energiebeitrag der Hamiltonfunktion nicht explizit von q_J und q_M ab. Es kann gezeigt werden, dass dieser ferner

unabhängig von M ist. Als zusätzlichen Energiebeitrag ϵ_{rot}^J erhält man für einen gegebenen Drehimpulsvektor \vec{J}

$$\epsilon_{\text{rot}}^J(K, q_K, s) = A(s)(J^2 - K^2) \cos^2 q_K + B(s)(J^2 - K^2) \sin^2 q_K + C(s)K^2 \quad (3.47)$$

mit den Rotationskonstanten A, B und C an einer gegebenen Stelle s des Reaktionspfades. Die explizite Berücksichtigung von Rotationen in der RPH-Gleichung erfordert ferner die Berücksichtigung der Kopplungen zwischen den Rotationen und den Bewegungen entlang der Reaktionskoordinate bzw. orthogonal zur Reaktionskoordinate. Insbesondere bei der Betrachtung großer Moleküle spielen jedoch Rotationsbeiträge eine untergeordnete Rolle und können folglich vernachlässigt werden, da aufgrund der großen Trägheitsmomente die Rotationskonstanten klein werden und der Beitrag von ϵ_{rot}^J zur Gesamtenergie folglich gering ist.

Eine andere Erweiterung der RPH-Theorie bietet der Übergang zum RSH (Reaction Surface Hamiltonian). Im Rahmen des RSH⁴⁰ werden n Koordinaten als Reaktionskoordinate ausgewählt. Durch Projektion erhält man in Analogie zum RPH $3N - 6 - n$ Schwingungen orthogonal zur Bewegung entlang der Reaktionskoordinaten (s_1, s_2, \dots, s_n) in adiabatischer Näherung. Die Anwendbarkeit des RSH gestaltet sich jedoch aufgrund der Vielzahl von Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen, die in n Dimensionen nötig sind, als schwierig und ist somit auf kleine Systeme begrenzt. Des weiteren erweist sich die Auswahl geeigneter Reaktionskoordinaten häufig als schwierig. Zur Beschreibung von Reaktionen mit wenigen Atomen kann die Verwendung des RSH jedoch durchaus sinnvoll sein und kommt insbesondere dann zum tragen, wenn sich innerhalb einer Reaktion ein leichtes Atom von einem schweren Atom zum anderen bewegt. Dann sind die Kopplungselemente $B_\mu(s)$ bzw. die Krümmung $k(s)$ an einigen Stellen des Reaktionspfades sehr groß, was dazu führen kann, dass die Reaktion in diesen Regionen nur unzureichend durch den Reaktionspfad beschrieben wird und größere Abweichungen von diesem Pfad auftreten. Diese Abweichungen können im RSH-Ansatz durch Verwendung mehrerer Reaktionskoordinaten vermieden werden. Für die innerhalb dieser Arbeit untersuchten Doppelprotonentransfersysteme ist der RSH-Ansatz jedoch nicht anwendbar, da zur Beschreibung der Protonenübertragung mindestens $n = 4$ interne Koordinaten als Reaktionskoordinaten ausgewählt werden müssten, was aufgrund der Größe der

Systeme gegenwärtig nicht praktikabel ist.

Eine Alternative zum RSH-Ansatz bietet ein von Gordon *et al.* entwickeltes Verfahren.⁴¹ Hierbei wird neben der Reaktionskoordinate s eine Krümmungskordinate ρ explizit berücksichtigt. Diese Koordinate definiert Auslenkungen entlang des Krümmungsvektors $\vec{k}(s) = d^2\vec{x}/ds^2$ und nimmt an Stellen starker Krümmung von null verschiedene Werte an. Orthogonal zu den beiden ausgewählten Koordinaten s und ρ werden ferner $3N - 8$ Schwingungen betrachtet. Die Gesamtenergie H ergibt sich dann zu

$$H = \frac{p_s^2}{2(1 + \rho k(s))^2} + V(s) + \frac{1}{2}p_\rho^2 + \frac{1}{2}\omega_\rho\rho^2 + \sum_{\mu=1}^{3N-8} \left(\frac{1}{2}P_\mu^2 + \frac{1}{2}\omega_\mu Q_\mu^2 - k_{\mu\rho}(s)Q_\mu(s) \right) \quad (3.48)$$

wobei p_ρ den Impuls entlang von ρ beschreibt. $k_{\mu\rho}(s) = \partial^2 V(s)/\partial Q_\mu \partial \rho$ beschreibt eine Kopplung zwischen der Krümmungskordinate ρ und einer dazu orthogonalen Schwingung μ . Der kinetische Energieaustausch zwischen s und ρ wird durch den Term $\rho k(s)$ beschrieben. Im Rahmen dieses Ansatzes werden Coriolis-Kopplungen vernachlässigt. Problematisch ist die praktische Anwendung des hier beschriebenen Ansatzes aufgrund numerischer Schwierigkeiten bei der Berechnung von $k_{\mu\nu}(s)$.

3.2.5 Kopplung des RPH an die klassische Reaktionsdynamik

Ist eine Reaktion durch einen Reaktionspfad beschrieben und kennt man das Schwingungsspektrum für alle Punkte entlang des Reaktionspfades, so ist es möglich, das Zeitverhalten bzw. die Dynamik der Reaktion im Rahmen des RPH-Formalismus zu beschreiben. Hierzu wird die Hamiltonfunktion H benötigt, die entweder in der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen klassischen Form oder in einer aus dieser hervorgehenden erweiterten Form (siehe Kapitel 3.2.4) vorliegen kann. Die Dynamik bzw. das Zeitverhalten der Reaktion ergibt sich klassisch durch Lösen der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (siehe Gleichung (3.11)). Betrachtet man ein aus N Atomen bestehendes, nicht-lineares und nicht-rotierendes Molekül, so ist die Hamiltonfunktion H von der Reaktionskoordinate s , $3N - 7$ Schwingungen orthogonal zur Reaktionskoordinate sowie den dazugehörigen Impulsen, also von insgesamt $6N - 12$ Variablen

abhängig. Das Lösen der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen erfordert somit die Lösung eines Systems von $6N - 12$ miteinander gekoppelten linearen Differentialgleichungen 1. Ordnung. Durch Wahl von $6N - 12$ Startbedingungen lässt sich dieses System von Differentialgleichungen numerisch unter Verwendung geeigneter Algorithmen^{42,43} lösen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Adams-Moulton-Bashforth Prädiktor-Korrektor Algorithmus verwendet, der in Kapitel 3.4.2 genauer beschrieben wird. Als Resultat ergibt sich die Zeitabhängigkeit aller $6N - 12$ Variablen. Pro Satz von Startbedingungen wird eine Trajektorie simuliert. Die Wahl der Startbedingungen und die Anzahl der berechneten Trajektorien ist von der jeweiligen Problemstellung abhängig und wird detailliert in Kapitel 3.4.2 dargestellt. Von besonderem Interesse ist die Zeitabhängigkeit $s_i(t)$ der Reaktionskoordinate s , da sich daran erkennen lässt, wie weit die Reaktion beim Betrachten der i ten Trajektorie bereits fortgeschritten ist, ob sie vom Edukt auf direktem Weg zum Produkt läuft, zum Edukt zurückkehrt, ohne das Produkt zu erreichen oder mehrmals umkehrt. Die Simulation zahlreicher Trajektorien ermöglicht somit, gekoppelt mit dem RPH-Formalismus, einen tieferen Einblick in den Mechanismus einer Reaktion. Es lässt sich ermitteln, wie lange sich ein System im Bereich des Übergangszustandes aufhält. Ferner kann untersucht werden, in welchem Maß und zu welchen Zeiten Energie aus der Reaktionskoordinate in Schwingungen orthogonal dazu transportiert wird. Dies wiederum hat einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion, die sich ebenfalls klassisch-exakt berechnen lässt.

3.3 Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten

Eine RPH-Dynamik kann insbesondere zur Berechnung klassischer Geschwindigkeitskonstanten eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$, die innerhalb der RPH-Näherungen klassisch-exakt sind, für Doppelprotonentransferprozesse in verschiedenen Pyrazol-Guanidin-Clustern berechnet und nachträglich durch Tunnelkoeffizienten korrigiert, um Tunneleffekten, die quantenmechanischer Natur sind, Rechnung zu tragen. Im Folgenden sind einige theoretische Grundlagen zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten dargestellt.

3.3.1 Klassisch-exakte Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten

Eine wichtige Aufgabe der Reaktionsdynamik besteht in der Berechnung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ einer chemischen Reaktion ist von der Temperatur T abhängig und klassisch-mechanisch gegeben als mittlerer Fluss durch eine Fläche $S(\vec{q}) = 0$, welche die Edukte von den Produkten trennt.^{44,45} Diese Trennfläche wird häufig so gewählt, dass sie durch den Übergangszustand verläuft, was jedoch keine notwendige Bedingung ist. Die Funktion $S(\vec{q})$ wird typischerweise negativ gewählt, wenn der Punkt \vec{q} auf der Eduktseite liegt und positiv, wenn er auf der Produktseite liegt. Klassisch ist der Fluss Φ gegeben als die Masse m , die pro Zeiteinheit eine Fläche S durchströmt. Unter Verwendung der Dichte ρ und der Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} ergibt dies in integraler Form

$$\Phi = \int_S \rho \cdot \vec{v} dS = \int_S \vec{j} dS \quad , \quad (3.49)$$

wobei \vec{j} die Stromdichte bezeichnet. Der Boltzmann-gewichtete Mittelwert einer beliebigen Funktion $f(\vec{p}, \vec{q})$ im Phasenraum $\{p_i, q_i\}$ ist gegeben durch^{46,47}

$$\langle f \rangle = Z^{-1} \int f(\vec{p}, \vec{q}) \cdot \exp\left(\frac{-H(\vec{p}, \vec{q})}{k_B T}\right) d\vec{p} d\vec{q} \quad (3.50)$$

mit der Zustandssumme Z , die klassisch gegeben ist durch

$$Z = \frac{1}{h^N} \int \exp\left(\frac{-H(\vec{p}, \vec{q})}{k_B T}\right) d\vec{p} d\vec{q} \quad . \quad (3.51)$$

Aus der Definition der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ergibt sich schließlich unter Verwendung von Gleichung (3.49)-(3.51) folgender Ausdruck zur direkten klassisch-mechanischen Berechnung:⁴⁴

$$k(T) = \frac{1}{Z_R \cdot h^N} \int G(\vec{p}, \vec{q}) \cdot \chi(\vec{p}, \vec{q}) \cdot \exp\left(\frac{-H(\vec{p}, \vec{q})}{k_B T}\right) d\vec{p} d\vec{q} \quad . \quad (3.52)$$

Z_R ist hierbei die Zustandssumme der Edukte und kann entweder mit Hilfe des klassischen Ausdrucks in Gleichung (3.51) oder der entsprechenden quantenmechanischen Ausdrücke berechnet werden.⁴⁷ Die Hamiltonfunktion $H(\vec{p}, \vec{q})$ gibt die Gesamtenergie des Systems im Phasenraum an. Die Integration erfolgt über alle Orts- und Impulskoordinaten. Die eigentliche dynamische Information ist im Faktor $\chi(\vec{p}, \vec{q})$ enthalten: es ist $\chi(\vec{p}_i, \vec{q}_i) = 1$, wenn sich die Trajektorie mit den Startbedingungen $\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$ bei $t \rightarrow \infty$ auf der Produktseite befindet und $\chi(\vec{p}_i, \vec{q}_i) = 0$, wenn sich diese Trajektorie dann auf der Eduktseite befindet, also:

$$\chi(\vec{p}_i, \vec{q}_i) = \lim_{t \rightarrow \infty} \theta(S(\vec{q})) \quad . \quad (3.53)$$

Bei $\theta(x)$ handelt es sich um die Heaviside-Stufenfunktion, die für $x \geq 0$ den Wert 1 und für $x < 0$ den Wert 0 annimmt. $G(\vec{p}, \vec{q})$ ist ein Flussfaktor, der die Rate angibt, mit der Trajektorien die Trennfläche durchkreuzen. Unter Verwendung von Gleichung (3.11), der Definition der δ -Funktion und der Kettenregel ergibt sich

$$G(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{d}{dt} \theta(S(\vec{q})) = \delta(S(\vec{q})) \frac{\partial S}{\partial \vec{q}} \cdot \frac{\vec{p}}{m} \quad . \quad (3.54)$$

Gleichung (3.52) ist klassisch-exakt und liefert somit die genauest mögliche Geschwindigkeitskonstante, die mit Hilfe der klassischen Reaktionsdynamik ermittelt werden kann. Praktisch ist es jedoch nicht möglich, insbesondere für große Moleküle, eine $6N - 12$ -dimensionale Integration numerisch im Phasenraum durchzuführen. Des Weiteren erfordert die Berechnung des Faktors $\chi(\vec{p}, \vec{q})$ die Simulation von sehr vielen Trajektorien. So wäre bereits bei einem 10-atomigen Molekül die Simulation von 10^{48} Trajektorien nötig, wenn man bei der Lösung des sich ergebenden 48-dimensionalen Integrals in Gleichung (3.52) von lediglich 10 Stützpunkten in jeder Dimension ausgeht. Da dies nicht praktikabel ist, müssen zur Berechnung klassischer Geschwindigkeitskonstanten einige Näherungen eingeführt werden. Dies ist Gegenstand des nächsten Kapitels.

Einen anderen Zugang zu klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstanten bietet die *linear response theory*.²⁷ Längere Herleitungen führen zu folgendem zeitabhängigen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k :^{45,48}

$$k(t) = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\xi(t) - \xi^*] \rangle}{\langle \theta[\xi^* - \xi] \rangle} . \quad (3.55)$$

Dabei ist $\xi(t) = \xi(\vec{q}(t))$ eine Reaktionskoordinate, die am Übergangszustand den Wert ξ^* annimmt. Im Eduktbereich ist $\xi < \xi^*$, im Produktbereich ist $\xi > \xi^*$. Der Nenner beschreibt die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit, das System in der Eduktkonfiguration zu finden, da die θ -Funktion die Ortsintegration auf diesen Bereich beschränkt. Dies entspricht dem Faktor Z_R in Gleichung (3.52). Der Zähler entspricht den restlichen Termen aus Gleichung (3.52): Das Produkt aus der δ -Funktion, d.h. der Wahrscheinlichkeit, bei $t = 0$ das System am Punkt ξ^* zu finden, und $\dot{\xi} = d\xi/dt$ entspricht dem Flussfaktor $G(\vec{p}, \vec{q})$, die θ -Funktion entspricht $\chi(\vec{p}, \vec{q})$. Im Limit $t \rightarrow \infty$ liefern Gl. (3.52) und Gl. (3.55) identische Resultate.

3.3.2 Theorie des Übergangszustandes

Eine der ältesten Theorien zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten geht auf Eyring (1935) zurück⁴⁹ und wird als Theorie des Übergangszustandes (TST) bezeichnet. Auf dem Reaktionspfad MEP wird im Rahmen der TST der Übergangszustand zwischen Edukten und Produkten als aktivierter Komplex bezeichnet. In der von Eyring verfassten Theorie der chemischen Kinetik wird postuliert, dass dieser aktivierte Komplex im chemischen Gleichgewicht mit den Edukten steht und sich, abgesehen von seinem Zerfall entlang der Reaktionskoordinate, wie ein stabiles Molekül verhält. Für die Gleichgewichtsreaktion zwischen aktiviertem Komplex und Edukten lässt sich unter Verwendung der statistischen Thermodynamik eine Gleichgewichtskonstante berechnen, mit deren Hilfe die Geschwindigkeitskonstante $k_{TST}(T)$ ermittelt werden kann. Eine detaillierte Herleitung unter Verwendung des aktivierten Komplexes kann Standardlehrbüchern der Physikalischen Chemie entnommen werden.^{50,51} Für eine unimolekulare Reaktion ergibt sich

$$k_{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_R} \exp\left(\frac{-V(0)}{k_B T}\right) \quad (3.56)$$

mit Boltzmann-Konstante k_B und Planck'schem Wirkungsquantum h . $V(0)$ bezeichnet die potentielle Energie am Übergangszustand, ^a Z^\ddagger die Zustandssumme am Übergangszustand und Z_R die Zustandssumme der Reaktanden. Im Rahmen von TST wird die Bewegung entlang des Reaktionspfades klassisch beschrieben, was durch den ersten Faktor in Gleichung (3.56) zum Ausdruck kommt. Alle anderen Freiheitsgrade können quantenmechanisch behandelt werden und sind in den Zustandssummen Z berücksichtigt.

Wie im Folgenden gezeigt wird, stellt die Geschwindigkeitskonstante $k_{TST}(T)$ einen Spezialfall der klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ aus Gleichung (3.52) dar. Hierzu werden in Gleichung (3.52) folgende Näherungen eingeführt:⁴⁴

- Der $6N - 12$ -dimensionale Phasenraum $\{\vec{p}, \vec{q}\}$ wird durch die Reaktionskoordinate s , den dazugehörenden Impuls p_s entlang der Reaktionskoordinate sowie einen $6N - 14$ -dimensionalen Unterraum $\{\vec{p}_u, \vec{q}_u\}$ dargestellt:

$$\{\vec{p}, \vec{q}\} \rightarrow \{s, p_s, \vec{p}_u, \vec{q}_u\}.$$

- In der Hamiltonfunktion $H(\vec{p}, \vec{q})$ ist der Term der kinetischen Energie entlang der Reaktionskoordinate s vom Rest separierbar:

$$H(s, p_s, \vec{p}_u, \vec{q}_u) = \frac{p_s^2}{2m_s} + T(\vec{p}_u) + V(s, \vec{q}_u) \quad (3.57)$$

- Die Fläche $S(\vec{q}) = 0$, die Edukte und Produkte voneinander trennt, geht durch den Übergangszustand. Die Reaktion verläuft entlang des Reaktionspfades mit der Reaktionskoordinate s . Unter diesen Annahmen lautet die Gleichung der Trennfläche $s = 0$. Der Flussfaktor $G(\vec{p}, \vec{q})$ reduziert sich folglich zu:

$$G(\vec{p}, \vec{q}) = \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \quad (3.58)$$

- Alle Trajektorien, die vom Edukt kommen und die Trennfläche $s = 0$ einmal gekreuzt haben, gelten als reaktiv, d.h.:

$$\chi(\vec{p}, \vec{q}) = \theta(p_s) \quad (3.59)$$

^aGeschwindigkeitskonstanten werden im Folgenden als *klassisch* bezeichnet, wenn ausser der Nullpunktsenergie ZPE keine weiteren Quanteneffekte (Tunneleffekte, etc.) berücksichtigt werden. Die ZPE ist in $k_{TST}(T)$ im Schwingungsanteil der Zustandssummen Z^\ddagger und Z_R enthalten.

Setzt man die Gleichungen der hier beschriebenen Näherungen in Gleichung (3.52) ein, so ergibt sich nach kurzem Umformen die TST-Gleichung (3.56).

Eine sehr kritische Annahme innerhalb der TST-Theorie ist die, dass alle Trajektorien, welche die Trennfläche zwischen Edukten und Produkten durchkreuzt haben, reaktiv sind und folglich jede Trajektorie die Trennfläche nur einmal kreuzt. Dies stellt einen direkten Widerspruch zu den Annahmen dar, dass ein aktivierter Komplex vorliegt und sich dieser im Gleichgewicht mit den Reaktanden befindet.

Es ist möglich, auf der Basis der *linear response theory* eine Gleichgewichtskonstante k_{TST} zu ermitteln. Verfolgt man in Gl. (3.55) die Trajektorien nicht bis zum Produkt, sondern nimmt an, dass alle den Übergangszustand vorwärts kreuzende Trajektorien zum Produkt weiterlaufen werden, lässt sich daraus direkt k_{TST} ermitteln, wobei alle Größen am Übergangszustand zur Zeit $t = 0$ berechnet werden und die Zeitabhängigkeit verschwindet:

$$k_{TST} = \lim_{t \rightarrow 0^+} k(t) = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\dot{\xi}] \rangle}{\langle \theta[\xi^* - \xi] \rangle} \quad (3.60)$$

3.3.3 Korrektur von TST-Geschwindigkeitskonstanten: VTST

Da innerhalb der TST-Näherung Rückkreuzungen der Trajektorien verboten sind, bildet $k_{TST}(T)$ eine obere Schranke zur klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstante $k(T)$. Ziel ist es nun, $k_{TST}(T)$ zu verbessern und der klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ möglichst nahe zu kommen. Hierzu stehen zwei grundlegende Methoden zur Verfügung. Zum einen kann $k_{TST}(T)$ unter Verwendung des Variationsprinzips minimiert werden, was Gegenstand der in diesem Kapitel beschriebenen VTST-Theorie ist (Variational Transition State Theory).⁵²⁻⁵⁵ Eine andere Möglichkeit bietet die Berücksichtigung rückkreuzender Trajektorien durch sogenannte Transmissionskoeffizienten, was im nächsten Kapitel behandelt wird.

Zur Berechnung der klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstante (siehe Gleichung (3.52)) kann die Fläche $S(\vec{q})$ beliebig gewählt werden, solange gewährleistet ist, dass sie Edukte und Produkte voneinander trennt. Werden nun Näherungen wie innerhalb der TST eingeführt, so geht die Beliebigkeit der Trennfläche verloren. Die mit Hilfe von TST ermittelte Geschwindigkeitskonstante $k_{TST}(T)$ ist dann klassisch-exakt,

wenn alle Trajektorien die Trennfläche nur einmal durchkreuzen. Im Rahmen von VTST erhält man eine verbesserte Geschwindigkeitskonstante $k_{VTST}(T)$, indem die Trennfläche $S(\vec{q})$ so gewählt wird, dass sie von möglichst wenigen Trajektorien mehr als einmal durchkreuzt wird. Mathematisch wird dies dadurch erreicht, dass auf dem MEP eine Stelle s_1 in der Nähe des Übergangszustandes ausgewählt wird, für die k_{TST} minimal wird:

$$k_{VTST}(T) = \min_s \left[\frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger(s)}{Z_R} \exp \left(\frac{-V(s)}{k_B T} \right) \right] \quad (3.61)$$

Zur Minimierung von $k_{TST}(T)$ muss an verschiedenen Stellen s_i in der Nähe des Übergangszustandes die Zustandssumme $Z^\ddagger(s_i)$ berechnet werden und das Potential $V(s_i)$ bekannt sein. Im Gegensatz zu TST muss folglich der gesamte MEP im Bereich des Übergangszustandes bekannt sein. Da zur Berechnung $Z^\ddagger(s_1)$ harmonische Frequenzen benötigt werden, sind ferner Frequenzrechnungen für alle Punkte auf dem MEP in der Nähe des Übergangszustandes nötig. Der formale Übergangszustand, den man durch Variation von s erhält, kann wiederum als mit den Reaktanden im Gleichgewicht stehend betrachtet werden. Unter Anwendung der statistischen Thermodynamik lässt sich für dieses Gleichgewicht eine Gleichgewichtskonstante K^\ddagger angeben. Es ist

$$K^\ddagger(s) = \frac{Z^\ddagger(s)}{Z_R} \exp \left(\frac{-V(s)}{k_B T} \right) \quad (3.62)$$

Unter Verwendung der Beziehung $\Delta G = -RT \ln K$ für die freie Reaktionsenthalpie ΔG ergibt sich somit

$$\Delta G(s) = -RT \left(\frac{V(s)}{k_B T} - \ln \frac{Z^\ddagger(s)}{Z_R} \right) \quad (3.63)$$

Die optimale Stelle s_1 des formalen Übergangszustandes liegt nun dort, wo $\Delta G(s)$ maximal wird. In der Praxis⁵⁶ wird häufig durch Maximieren von $\Delta G(s)$ zunächst die optimale Stelle s_1 berechnet und im Anschluss daran unter Verwendung von Gleichung (3.61) die Geschwindigkeitskonstante k_{VTST} .

3.3.4 Korrektur von TST-Geschwindigkeitskonstanten: Transmissionskoeffizienten

Da in der Theorie des Übergangszustandes (TST) auch zu den Edukten rückkreuzende Trajektorien zur Geschwindigkeitskonstante in Vorwärtsrichtung beitragen, ist die TST-Geschwindigkeitskonstante $k_{TST}(T)$ immer zu groß. Dies kann durch Einführen eines Transmissionskoeffizienten κ mit $0 \leq \kappa \leq 1$ korrigiert werden. Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ ergibt sich dann als Produkt aus $k_{TST}(T)$ und Transmissionskoeffizient κ . Im Gegensatz zu k_{VTST} sind die auf diese Weise bestimmten Geschwindigkeitskonstanten nicht nur eine Verbesserung von k_{TST} , sondern klassisch-exakt. Da sich die klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstante zumindest formal mit Hilfe von Gl. (3.52) bzw. Gl. (3.55) und die TST-Geschwindigkeitskonstante exakt mit Hilfe von Gl. (3.56) bzw. Gl. (3.60) bestimmen lassen, kann man auch κ exakt berechnen. Aus den Gleichungen (3.55) und (3.60) folgt direkt:^{45, 48, 57–59}

$$\kappa(t) = \frac{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\xi(t) - \xi^*] \rangle}{\langle \delta[\xi^* - \xi(0)] \dot{\xi} \theta[\dot{\xi}] \rangle} \quad (3.64)$$

Dabei steht im Nenner die durchschnittliche Geschwindigkeit bzw. der mittlere Fluss der Moleküle, die den Übergangszustand zur Zeit $t = 0$ in positive Richtung, also in Produkttrichtung, kreuzen. Im Zähler steht die durchschnittliche Geschwindigkeit bzw. der durchschnittliche Fluss der Moleküle, die den Übergangszustand zur Zeit $t = 0$ in beliebige Richtung kreuzen, sich aber zum Zeitpunkt t im Produktbereich befinden. Im Limit $t \rightarrow 0^+$ ist TST exakt und es gilt $\kappa = 1$. Später verringern rückkreuzende Trajektorien den Transmissionskoeffizienten zu $\kappa < 1$. Im Limit $t \rightarrow \infty$ erhält man den wahren Transmissionskoeffizienten, mit dem man k_{TST} korrigiert. Die effizienteste Berechnung klassisch-exakter Geschwindigkeitskonstanten besteht nun darin, zunächst k_{TST} zu ermitteln, was auch für sehr große Moleküle mit relativ geringem Aufwand möglich ist. Im Anschluss daran werden Rückkreuzungen der Trajektorien durch Berechnung des Transmissionskoeffizienten aus der Simulation zahlreicher Trajektorien berücksichtigt. In dieser Arbeit wurden Trajektorien durch Lösen der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen innerhalb des RPH-Formalismus simuliert. Mit Hilfe der ermittelten Transmissionskoeffizienten konnten Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden, die im Rahmen der RPH-Näherungen klassisch-exakt

sind. Um nun κ gemäß Gl. (3.64) möglichst effizient zu berechnen, bedient man sich zweier Tricks:

- Die völlig zufällige Wahl der Startbedingungen der simulierten Trajektorien erfordert zur Berechnung des mittleren Flusses mit Hilfe einer Boltzmann-Integration eine Vielzahl von Trajektorien. Deshalb ist es günstiger, die Flussgewichtung der Trajektorien bereits bei der Wahl der Startbedingungen zu berücksichtigen. Dann reicht die Kenntnis, wie oft eine Trajektorie die Trennfläche zwischen Edukten und Produkten kreuzt, zur Berechnung des Transmissionskoeffizienten aus. In der Regel ist die Simulation von 2000 - 5000 flussgewichteten Trajektorien zur Erfüllung der Statistik ausreichend. Details zur statistischen Gewichtung der Trajektorien können Kapitel 3.4.2 entnommen werden.
- Das Überqueren der Trennfläche zwischen Edukten und Produkten bzw. des Übergangszustandes ist ein *seltenes Ereignis*. Viele Trajektorien, die am Edukt beginnen, kehren zum Edukt zurück, ohne bis zur Trennfläche zu gelangen und sind folglich für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante irrelevant. Um nur die relevanten *seltene Ereignisse* herauszufiltern und zu bestimmen, welche Trajektorien die Trennfläche mehrfach kreuzen, beginnt man alle Simulationen am Übergangszustand und propagiert zeitlich vorwärts und rückwärts. Komplette Trajektorien vom Edukt zum Produkt ergeben sich dann aus der Zeitumkehrinvarianz.

Über das Verfahren, wie umkehrende Trajektorien zu zählen und zu gewichten sind und wie sich daraus der Transmissionskoeffizient κ bestimmen lässt, existieren verschiedene Ansätze, die im Folgenden im Detail beschrieben werden.

Im Rahmen des Ansatzes von Keck *et al.*⁶⁰⁻⁶² werden Trajektorien, beginnend am Übergangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$, zeitlich vorwärts und rückwärts propagiert. Betrachtet werden nur diejenigen Trajektorien, die sich bei Vorwärtspropagation zunächst in Produktrichtung bewegen. Alle Trajektorien, die die Trennfläche zwischen Edukten und Produkten α mal in Vorwärtsrichtung und $\alpha - 1$ mal in Rückwärtsrichtung kreuzen ($\alpha > 0$), erhalten den Gewichtungsfaktor $\zeta = 1/\alpha$, für alle anderen ist der Gewichtungsfaktor $\zeta = 0$. Der Transmissionskoeffizient κ ergibt

sich dann als arithmetisches Mittel über alle Gewichtungsfaktoren. Das Verfahren wird anhand von Abb. 3.2 nochmals verdeutlicht. In Trajektorie 1 existiert lediglich eine Vorwärtskreuzung. Somit ist $\zeta = 1$. In den Trajektorien 2 und 3 existiert eine Vorwärts- bzw. eine Rückwärtskreuzung, somit ist $\zeta = 0$. In den Trajektorien 4 und 5 gibt es zwei Vorwärts- und eine Rückwärtskreuzung, was zu einem Gewichtungsfaktor $\zeta = 1/2$ führt. Der Transmissionskoeffizient κ , d.h. das arithmetische Mittel, ergibt sich somit zu $\kappa = 0,4$. Die Methode nach Keck steht im direkten Einklang mit der Definition des Transmissionskoeffizienten aus Gl. (3.64). Unter Verwendung von flussgewichteten Startbedingungen für die Trajektorien ergibt sich daraus κ als Verhältnis aller (korrekt gewichteter) Trajektorien, die das Produkt erreichen, zu allen in Produktrichtung gestarteten Trajektorien. Die Gewichtung ist notwendig, da Trajektorien, die die Trennfläche mehrmals durchkreuzen, sonst mehrfach zum Flussintegral in Gl. (3.64) beitragen würden. Die korrekte Gewichtung wird in Gl.

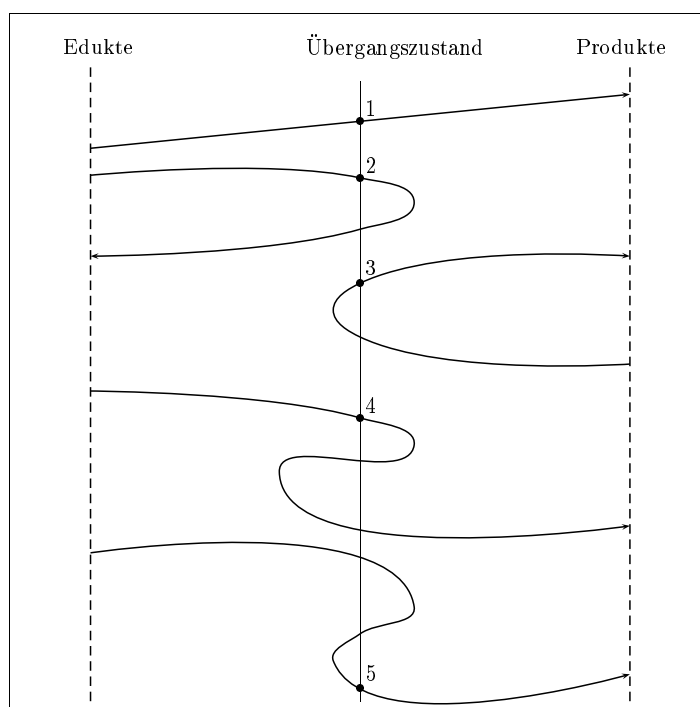


Abbildung 3.2: Skizze verschiedener Trajektorien zur Erläuterung diverser Verfahren zur Bestimmung des Transmissionskoeffizienten κ . Markierte Punkte stellen die Startpunkte auf der Trennfläche zwischen Edukten und Produkten dar.

(3.64) durch die Integration gewährleistet.

Einen anderen Weg zur Bestimmung von Transmissionskoeffizienten liefert Anderson.^{63,64} Wiederum werden Trajektorien, beginnend an der Trennfläche zwischen Edukten und Produkten, zeitlich vorwärts und rückwärts propagiert. Als erfolgreich gelten diejenigen Trajektorien, die

- (a) ohne Rückkreuzungen auf direktem Weg zum Produkt verlaufen
- (b) auf irgendeinem Weg (beliebig viele Rückkreuzungen sind erlaubt) vom Edukt zum Übergangszustand verlaufen sind.

Der Transmissionskoeffizient κ ergibt sich dann zu

$$\kappa = \frac{N_{a \cap b}}{N} \quad (3.65)$$

wobei $N_{a \cap b}$ die Anzahl der erfolgreichen Trajektorien und N die Gesamtzahl aller Trajektorien ist. Der Transmissionskoeffizient κ gibt somit die Wahrscheinlichkeit an, dass eine Trajektorie erfolgreich ist. Danach gelten in Abb. 3.2 lediglich die Trajektorien 1 und 5 als erfolgreich. Während Trajektorie 3 Bedingung (a) nicht erfüllt, erfüllen die Trajektorien 2 und 4 Bedingung (b) nicht. Der Transmissionskoeffizient liegt folglich wiederum bei $\kappa = 0,4$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige symmetrische Reaktionen untersucht. Darunter versteht man Reaktionen, deren Edukt- und Produktstrukturen voneinander ununterscheidbar sind. Das Reaktionsprofil $V(s)$ mit $s = 0$ am Übergangszustand ist in diesem Fall symmetrisch zur y -Achse. Für diesen Fall vereinfacht sich die Berechnung des Transmissionskoeffizienten. Liegt eine symmetrische Reaktion vor, so genügt es, Trajektorien vom Übergangszustand aus in Produktrichtung zu starten. Des Weiteren kann auf eine Propagation entlang einer negativen Zeitachse verzichtet werden. Die Gleichungen zur Bestimmung von Transmissionskoeffizienten symmetrischer Reaktionen wurden in dieser Arbeit entwickelt und werden im Folgenden vorgestellt. Unter der Annahme, dass von N^+ in Produktrichtung gestarteten Trajektorien n_0 die Produktseite auf direktem Weg erreichen, n_1 Trajektorien den Übergangszustand einmal kreuzen und zum Edukt zurückkehren, n_2 Trajektorien den Übergangszustand zweimal kreuzen (und schließlich das Produkt erreichen), usw.,

erfüllen lediglich n_0 Trajektorien Bedingung (a). Die Wahrscheinlichkeit, dass (a) erfüllt ist, ist somit

$$P(a) = \frac{n_0}{N^+} \quad (3.66)$$

Um nun $P(b)$ zu berechnen, wird angenommen, dass im Falle einer symmetrischen Reaktion von $N^- = N^+$ in Eduktrichtung gestarteten Trajektorien n_0 das Edukt auf direktem Weg erreichen, während n_1 Trajektorien den Übergangszustand einmal rückkreuzen und zum Produkt verlaufen, n_2 Trajektorien den Übergangszustand zweimal kreuzen und zum Edukt verlaufen, usw. Dann ergibt sich bei maximal K Rückkreuzungen

$$P(b) = \frac{\sum_{i=0}^{[K/2]} n_{2i}}{N^+} \quad (3.67)$$

$[K/2]$ bezeichnet die größte ganze Zahl, die kleiner oder gleich $K/2$ ist (Gauss'sche Klammerfunktion). Unter Verwendung des speziellen Multiplikationssatzes ergibt sich dann:

$$\kappa = P(a \cap b) = P(a) \cdot P(b) = \frac{n_0 \cdot \sum_{i=0}^{[K/2]} n_{2i}}{(N^+)^2} \quad (3.68)$$

Da der spezielle Multiplikationssatz nur für unabhängige Ereignisse gilt, muss ferner angenommen werden, dass (a) und (b) näherungsweise unabhängig sind.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Transmissionskoeffizienten beruht auf einem Ansatz von Rosenberg *et al.*⁶⁴⁻⁶⁷ Alle simulierten Trajektorien beginnen wiederum am Übergangszustand, werden innerhalb dieses Ansatzes jedoch lediglich zeitlich vorwärts propagiert. Der Transmissionskoeffizient nach Rosenberg ergibt sich zu

$$\kappa(t) = \frac{1}{N^+} \sum_{i=1}^{N^+} \theta(s_i^+(t)) - \frac{1}{N^-} \sum_{i=1}^{N^-} \theta(s_i^-(t)) \quad . \quad (3.69)$$

Dabei ist N^+ die Zahl der Trajektorien, die in Produktrichtung gestartet wurden und N^- die Zahl der in Eduktrichtung gestarteten Trajektorien. Gesucht ist letztendlich

$$\kappa = \lim_{t \rightarrow \infty} \kappa(t) = \frac{1}{N^+} \sum_{i=1}^{N^+} \theta(s_i^{min}) - \frac{1}{N^-} \sum_{i=1}^{N^-} \theta(s_i^{min}) \quad . \quad (3.70)$$

Bei s_i^{min} handelt es sich um die Stelle des Edukts oder Produkts. Bei der Simulation sehr vieler Trajektorien kann angenommen werden, dass die Beziehung $N^+ = N^-$

gilt. Die Berechnung von κ soll wiederum anhand von Abb. 3.2 veranschaulicht werden. Hierzu muss man sich zusätzlich zu den in der Abbildung dargestellten Trajektorien dieselben Trajektorien in die entgegengesetzte Richtung vorstellen. Trajektorie 1, die als erfolgreich gilt, liefert im ersten Summanden von Gl. (3.70) einen Beitrag, der von der entsprechenden Trajektorie 1', die andersherum verläuft, im zweiten Summanden nicht ausgelöscht werden kann. Die nicht erfolgreiche Trajektorie 3 hingegen liefert im ersten Summanden einen Beitrag, der jedoch von der entgegengesetzt verlaufenden Trajektorie 3' im zweiten Summanden wieder ausgelöscht wird. Insgesamt ergibt sich mit Hilfe dieses Ansatzes derselbe Wert für κ wie mit Hilfe der beiden anderen Verfahren. Damit zu jeder erfolglosen Trajektorie im statistischen Mittel eine andere Trajektorie simuliert wird, die den Beitrag der ersten wieder auslöscht, ist bei dieser Simulation eine größere Anzahl an Trajektorien nötig als bei den beiden anderen Verfahren, um einen korrekten Transmissionskoeffizienten zu erhalten. Betrachtet man wiederum eine symmetrische Reaktion, wird bei einer Vielzahl an simulierten Trajektorien von den zur Produktseite hin gestarteten Trajektorien dieselbe Menge zum Edukt zurücklaufen wie zum Edukt hin gestartete Trajektorien zum Produkt verlaufen werden. Somit gilt ferner die Beziehung

$$\sum_{i=1}^{N^-} \theta(s_i^{min}) = N^+ - \sum_{i=1}^{N^+} \theta(s_i^{min}) \quad . \quad (3.71)$$

Unter Verwendung von Gl. (3.71) und Gl. (3.70) ergibt sich dann für den Transmissionskoeffizienten:

$$\kappa = \frac{2 \sum_{i=1}^{N^+} \theta(s_i^{min})}{N^+} - 1 \quad (3.72)$$

Im Falle eines symmetrischen Reaktionsprofils genügt es also, Trajektorien vom Übergangszustand ausgehend in eine Richtung auf der positiven Zeitskala zu starten.

3.3.5 Quantenmechanische Korrekturen klassisch-exakter Geschwindigkeitskonstanten

Bislang wurden bei der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten Quanteneffekte vernachlässigt. Klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten sind in der Regel zu klein, da bei deren Berechnung Tunneleffekte vernachlässigt werden. Im Sinne der Quantenmechanik ist es möglich, dass ein Teilchen einen Potentialwall $V(s)$ durchdringen kann, obwohl seine potentielle Energie niedriger als die Höhe V_{max} des Walles ist. Umgekehrt kann ein Teilchen reflektiert werden, obwohl dessen Energie größer als die Höhe des Walls ist. Man bezeichnet diese Effekte als Tunneleffekte bzw. als nichtklassische Reflexion. Insbesondere bei Protonentransfer- bzw. Doppelprotonentransferprozessen, bei denen ein leichtes Atom von einem schweren Molekül zu einem anderen übertragen wird, spielen Tunneleffekte eine wichtige Rolle und können somit bei der Untersuchung des Doppelprotonentransfers in Pyrazol-Guanidin-Clustern nicht vernachlässigt werden. Im Folgenden werden verschiedene Möglichkeiten zur Korrektur klassisch-exakter Geschwindigkeitskonstanten vorgestellt.

Der Tunnelkoeffizient τ

Aus der Quantenmechanik resultierende Effekte lassen sich in Geschwindigkeitskonstanten $k_{QM}(T)$ durch Multiplikation klassisch-exakter Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ mit einem sogenannten Tunnelkoeffizienten τ berücksichtigen,^{52,53,68,69} d.h.

$$k_{QM}(T) = \tau(T) \cdot k(T) = \tau(T) \cdot \kappa(T) \cdot k_{TST}(T) \quad . \quad (3.73)$$

TST-Geschwindigkeitskonstanten lassen sich somit durch Multiplikation mit dem Transmissionskoeffizienten $\kappa(T)$ und dem Tunnelkoeffizienten $\tau(T)$ korrigieren. In Gl. (3.73) wird angenommen, dass das Umkehrverhalten der Trajektorien vom Tunnelprozess unabhängig ist und somit der Transmissionskoeffizient $\kappa(T)$ vom Tunnelkoeffizienten $\tau(T)$ unabhängig ist. Der Tunnelkoeffizient $\tau(T)$ ergibt sich als Quotient aus der mittleren quantenmechanischen Tunnelwahrscheinlichkeit und der mittleren klassischen Tunnelwahrscheinlichkeit. In einem klassischen System ist die Tunnelwahrscheinlichkeit $P_{class}(E) = 0$, wenn $E \leq V_{max}$ und $P_{class}(E) = 1$, wenn $E > V_{max}$ ist. Somit ergibt sich für die mittlere klassische Tunnelwahrscheinlichkeit

$\langle P_{class} \rangle$ der Ausdruck

$$\langle P_{class} \rangle = \frac{\int_{V_{max}}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} . \quad (3.74)$$

Die mittlere quantenmechanische Tunnelwahrscheinlichkeit $\langle P \rangle$ ergibt sich zu

$$\langle P \rangle = \frac{\int_0^{\infty} P_{QM}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} . \quad (3.75)$$

Somit erhält man für den Tunnelkoeffizienten $\tau(T)$ unter Verwendung von Gl. (3.74) und Gl. (3.75)

$$\tau(T) = \frac{\langle P \rangle}{\langle P_{class} \rangle} = \frac{\int_0^{\infty} P(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_{V_{max}}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} . \quad (3.76)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Tunnelkoeffizienten wird anhand von Gl. (3.76) deutlich.

Um die Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ analytisch zu berechnen, muss die eindimensionale Schrödingergleichung

$$\frac{d^2\Psi}{ds^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V(s))\Psi = 0 \quad (3.77)$$

mit der reduzierten Masse μ analytisch gelöst werden. Dies ist jedoch nur für einige wenige Potentiale $V(s)$ entlang des Reaktionspfades möglich, so beispielsweise für ein Kastenpotential,^{50,70} ein parabolisches Potential⁷¹ oder ein Eckart-Potential.⁷² Es existieren jedoch semiklassische und numerische Ansätze zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ für beliebige Potentialformen $V(s)$, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

Verschiedene Ansätze zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit

Es existieren zahlreiche semiklassische Ansätze zur Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$, die zum größten Teil in der Gruppe von Truhlar entwickelt wurden. Im Fall $E < V_{max}$ ergibt sich dabei die Tunnelwahrscheinlichkeit zu

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp(2\Theta(E))} , \quad (3.78)$$

wobei $\Theta(E)$ das Wirkungsintegral

$$\Theta(E) = \frac{1}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2\mu(V_{ZPE}(s) - E)} ds \quad (3.79)$$

bezeichnet. Dabei wird zwischen den beiden klassischen Umkehrpunkten s_1 und s_2 , d.h. den Stellen, an denen $V_{ZPE}(s) = E$ gilt, integriert. $V_{ZPE}(s)$ bezeichnet das ZPE-korrigierte Reaktionsprofil. Die reduzierte Masse μ wird zunächst über den gesamten Reaktionsverlauf als konstant angenommen. Um bei der Bestimmung des Tunnelkoeffizienten $\tau(T)$ die Boltzmann-Mittelung aus Gl. (3.76) zu erfüllen, muss die Tunnelwahrscheinlichkeit im Bereich der semiklassischen Näherung auch für die Bereiche $E > V_{max}$ angenähert werden, d.h. der Effekt der nichtklassischen Reflexion muss sich in der Tunnelwahrscheinlichkeit widerspiegeln. Es lässt sich zeigen, dass unter der Annahme, dass das Potential $V_{ZPE}(s)$ im Bereich des Maximums durch eine Parabel 2. Ordnung approximiert werden kann, im Intervall $0 < E < \infty$ folgender Ausdruck gilt:⁵²

$$P(E) = \begin{cases} [1 + \exp(2\Theta(E))]^{-1} & 0 \leq E \leq V_{max} \\ 1 - P(2V_{max} - E) & V_{max} < E \leq 2V_{max} \\ 1 & E > 2V_{max} \end{cases} \quad (3.80)$$

Die Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. des Tunnelkoeffizienten nach Gl.(3.78)-(3.80) wird als ZCT-Näherung (zero curvature tunneling) bezeichnet,^{55,73} da bei der Berechnung die Krümmung (siehe Gl (3.35) auf S. 38) des Reaktionspfades vernachlässigt wird. Wird die Krümmung jedoch an einigen Stellen des Reaktionspfades groß, so ist das Tunneln entlang des MEPs keine gute Näherung mehr, da sogenannte corner-cutting-Effekte auftreten. An Stellen großer Krümmung erfolgt der Tunnelprozess entlang eines kürzeren, direkteren Weges. Insbesondere bei Reaktionen, bei denen ein leichtes Teilchen zwischen zwei schweren Resten transportiert wird, wie etwa bei Protonentransferreaktionen, ist die Krümmung im Allgemeinen nicht vernachlässigbar.

Für Reaktionen, bei denen die Krümmung nicht vernachlässigbar klein ist, lässt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ semiklassisch im Rahmen der SCT-Näherung (small curvature tunneling) berechnen.^{54,74,75} Abweichungen vom Reaktionspfad im Falle einer nicht vernachlässigbaren Krümmung $k(s)$ werden näherungsweise durch

eine effektive reduzierte Masse $\mu_{eff}(s)$ im Wirkungsintegral aus Gl. (3.79) berücksichtigt, so dass der Tunnelprozess formal wiederum entlang des Reaktionspfades verläuft. Die effektive reduzierte Masse $\mu_{eff}(s)$ ergibt sich zu:

$$\mu_{eff}(s) = \mu \prod_{\nu=1}^{3N-7} \min \left\{ \exp \left\{ -2 \left| B_{\nu}(s) \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\nu}(s)}{\mu}} \right| - \left(B_{\nu}(s) \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\nu}(s)}{\mu}} \right)^2 + \left(\frac{d}{ds} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\nu}(s)}{\mu}} \right)^2 \right\} \right. \\ \left. 1 \right\} \quad (3.81)$$

Hierbei bezeichnet $\omega_{\mu}(s)$ eine projizierte Frequenz (siehe Kapitel 3.2.2 auf S. 35) entlang des Reaktionspfades und $B_{\nu}(s)$ ein RP-Kopplungselement, d.h. ein Maß für den Energieaustausch zwischen der Schwingung ν und dem Reaktionspfad. Der Aufwand zur Bestimmung von SCT-Tunnelkoeffizienten ist wesentlich größer als der Rechenaufwand zur Bestimmung von ZCT-Tunnelkoeffizienten. Im Rahmen der ZCT-Näherung werden mindestens die Strukturen der stationären Punkte auf dem MEP sowie Gradienten und Frequenzen an diesen Stellen benötigt. Das Potential $V_{ZPE}(s)$ kann dann angenähert werden. Im Rahmen der SCT-Näherung werden Strukturen, Gradienten und Frequenzen für zahlreiche Punkte entlang des MEPs benötigt, um insbesondere die RP-Kopplungselemente $B_{\mu}(s)$ mit ausreichender Genauigkeit ermitteln zu können.

Nimmt die Krümmung in manchen Bereichen des MEPs sehr große Werte an, so bildet auch SCT eine schlechte Näherung. Der MEP kann dann nicht mehr als Tunnelpfad betrachtet werden. Es muss nach anderen sinnvollen Tunnelpfaden gesucht werden.

Neben semiklassischen Ansätzen existieren ferner numerische Ansätze zur Lösung der Schrödingergleichung (Gl.(3.77)) für beliebige Reaktionsprofile.^{1,76} Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ansatz beruht auf der Tatsache, dass sich das Tunnelproblem für ein Kastenpotential analytisch lösen lässt. Das ZPE-korrigierte Reaktionsprofil $V_{ZPE}(s)$ wird durch N Potentialkästen der Breite d approximiert. Die Kastenhöhe V_n ist durch das Reaktionsprofil $V_{ZPE}(s)$ gegeben. Beim Übergang vom n -ten zum $n+1$ -ten Kasten, d.h. an der Stelle $s_n = nd$, muss die Wellenfunktion Ψ stetig und differenzierbar sein. Im Rahmen des Tunnelproblems ist die Reaktionskoordinate s masseentwichtet und die Stelle $s = 0$ wird dem Edukt zugewiesen. Zahlreichen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie kann entnommen werden, dass

für einen Kasten mit konstanter Potentialhöhe V_n an einer beliebigen masseentwickelten Stelle s des Reaktionspfades die Wellenfunktion Ψ_n gegeben ist zu

$$\Psi_n(s) = a_n \exp(k_n s) + b_n \exp(-k_n s) \quad , \quad k_n = \frac{\sqrt{2\mu(s)(V_n - E)}}{\hbar} \quad (3.82)$$

In dieser Gleichung bezeichnet μ die reduzierte Masse und E die Gesamtenergie des Systems. Die reduzierte Masse kann entweder über den gesamten Reaktionspfad als konstant betrachtet werden, was eine grobe Näherung darstellt, oder an jeder Stelle des Reaktionspfades mit Hilfe des Ansatzes von Meyer und Günthard nach Gl. (4.5) auf S. 83 berechnet werden. Die Koeffizienten a und b können mit Hilfe der Stetigkeits- und Differenzierbarkeitsbedingung der Wellenfunktion ermittelt werden. Beim Übergang vom $n - 1$ -ten zum n -ten Potentialkasten gilt somit:

$$a_{n-1} \exp(k_{n-1}nd) + b_{n-1} \exp(-k_{n-1}nd) = a_n \exp(k_nnd) + b_n \exp(-k_nnd) \quad (3.83)$$

bzw.

$$\begin{aligned} & k_{n-1}a_{n-1} \exp(k_{n-1}nd) - k_{n-1}b_{n-1} \exp(-k_{n-1}nd) \\ & = k_n a_n \exp(k_nnd) - k_n b_n \exp(-k_nnd) \end{aligned} \quad (3.84)$$

Man erhält ein aus $2N - 2$ Gleichungen bestehendes Gleichungssystem mit $2N$ Variablen. Betrachtet man einen von links auf den Potentialwall treffenden Teilchenstrom, so wird an allen Grenzflächen zwischen zwei Kästen eine teilweise Reflexion eintreten. Da für den N -ten Kasten keine rechte Begrenzung existiert und der Teilchenstrom von links kommt, ist keine Reflexion möglich. Somit ist $b_N = 0$. Die Transmissionswahrscheinlichkeit P ergibt sich aus dem Verhältnis der Teilchen, die die Potentialschwelle durchtunneln können, also

$$P = \left| \frac{a_N}{a_1} \right|^2 \quad . \quad (3.85)$$

Da zur Berechnung von P lediglich das Verhältnis zweier Koeffizienten relevant ist, kann $a_N = 1$ willkürlich gewählt werden. Der hier beschriebene numerische Ansatz mit variabler reduzierter Masse zur Berechnung von Tunnelkoeffizienten wurde in das im Rahmen dieser Arbeit geschriebene Fortran-Programm NUMTUN⁷⁷ implementiert.

3.4 Details des RPH-Programms

In dieser Arbeit wurde zur Untersuchung der Dynamik diverser Doppelprotonen-transferprozesse das Fortran-Programm CMDRPH⁷⁸ (Classical Molecular Dynamics based on the RPH) geschrieben. Mit Hilfe dieses Programmes lässt sich eine klassische RPH-Analyse durchführen, d.h. Wechselwirkungen zwischen dem Reaktionspfad und Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad untersuchen. Im Dynamik-Teil des Programmes können klassische Trajektorien simuliert werden, mit deren Hilfe sich das Zeitverhalten der betrachteten Reaktionen untersuchen lässt. Die Berechnung von Transmissionskoeffizienten ermöglicht die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten, die im Rahmen der RPH-Näherungen klassisch-exakt sind. Im ersten Teil des Programmes wird die klassische Hamiltonfunktion H im RPH-Formalismus gemäß Gl. (3.34) berechnet. Diese wird im Dynamik-Teil des Programmes verwendet, um klassische Trajektorien durch Lösen der Hamilton-Gleichungen (Gl. (3.11)) zu simulieren. In diesem Kapitel werden Details des Programmes näher erläutert. Um es verwenden zu können, muss für die zu untersuchende Reaktion zunächst der MEP vom Edukt über den Übergangszustand bis zum Produkt bekannt sein. Für Reaktionen, deren Edukte und Produkte nicht voneinander unterschieden werden können und für die das Potential $V(s)$ entlang des Reaktionspfades folglich symmetrisch zur y -Achse ist, genügt es, den Reaktionspfad beginnend am Übergangszustand in eine Richtung zu berechnen, wenn der Übergangszustand C_S -Symmetrie besitzt. Für alle Strukturen entlang des Reaktionspfades müssen mit Hilfe des Programmpaketes GAUSSIAN 98⁷⁹ harmonische Frequenzen berechnet werden und dem Dynamikprogramm CMDRPH als .FChk-Dateien übergeben werden. Alle notwendigen Informationen über die Energien, Geometrien bzw. Kraftkonstantenmatrizen der jeweiligen Strukturen entlang des Reaktionspfades werden mit Hilfe eines Perl-Skriptes aus diesen Dateien entnommen.

3.4.1 Die RPH-Analyse

Bei der RPH-Analyse sind vor allem die RP-Kopplungen $B_\mu(s)$ sowie die Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$ von Interesse, da sie Auskunft über den Energietransfer zwischen der Reaktionskoordinate s und einer dazu orthogonalen Schwin-

gung μ bzw. zwischen den Moden μ und ν geben. Die Kopplungselemente lassen sich mit Hilfe von Gl. (3.32) bzw. Gl. (3.33) auf S. 37 ermitteln. Zur Berechnung der RP-Kopplungen erwies sich die Verwendung des linken Teils von Gl. (3.32) als numerisch stabiler. Alle Ableitungen wurden mit Hilfe von Zentraldifferenzen ermittelt. Für die Ableitung der Eigenvektoren ergibt sich somit:

$$\frac{d\vec{L}_\mu(s_i)}{ds} = \frac{\vec{L}_\mu(s_{i-1}) - \vec{L}_\mu(s_{i+1})}{s_{i-1} - s_{i+1}} \quad . \quad (3.86)$$

Da zur Berechnung der Ableitungen am linken und am rechten Rand des MEPs keine Zentraldifferenzen verwendet werden können, wurden die Komponenten L_μ^i der Eigenvektoren an den ersten und letzten drei Stellen s_1, s_2 und s_3 bzw. s_{k-2}, s_{k-1} und s_k des MEPs jeweils durch Polynome 2. Ordnung beschrieben und die Ableitungen an den Rändern daraus analytisch bestimmt. Die Eigenvektoren \vec{L} werden durch Projektion der Kraftkonstantenmatrizen $\mathbf{K}(s)$ und anschließender Diagonalisierung von $\mathbf{K}^P(s)$ gemäß der Gln. (3.25), (3.26) und (3.36) ermittelt. Die korrekte Anordnung von Eigenwerten und Eigenvektoren entlang des Reaktionspfades wird durch eine Kombination der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Verfahren von Konkoli *et al.* bzw. Tautermann *et al.* gewährleistet: durch spline-Interpolation der Komponenten der Eigenvektoren \vec{L} sowie der Eigenfrequenzen $\{\omega_i\}$ entlang der Reaktionskoordinate s werden zusätzliche Punkte entlang des Reaktionspfades erzeugt. Die Schrittweite wird dabei so gewählt, dass der Abstand zweier benachbarter Punkte auf dem MEP bezüglich der Reaktionskoordinate weniger als $0,001 \text{ amu}^{1/2}$ Bohr beträgt. Die korrekte Anordnung erfolgt dann mit Hilfe des Verfahrens von Konkoli *et al.* unter Verwendung der Gln. (3.39) - (3.42) auf S. 40.

Liegt eine symmetrische Reaktion vor, kann dies bei der Berechnung der Kopplungselemente ausgenutzt werden. Unter Verwendung der Bestimmungsgleichungen für die Kopplungselemente und Bildung der entsprechenden direkten Produkte in C_s -Symmetrie ergibt sich:

- Die Elemente $B_\mu(s)$ sind symmetrisch zur y -Achse, d.h. $B_\mu(s) = B_\mu(-s)$, wenn Schwingung μ am Übergangszustand und die Bewegung entlang des Reaktionspfades zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören. Die RP-Kopplungen sind antisymmetrisch, d.h. $B_\mu(s) = -B_\mu(-s)$, wenn die Schwingung μ am

Übergangszustand und die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören.^{80,81}

- Die Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$ sind symmetrisch zur y -Achse, wenn die Schwingungen μ und ν am Übergangszustand unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen angehören. Gehören diese Schwingungen zur gleichen irreduziblen Darstellung, verhalten sich die Kopplungen antisymmetrisch.

Da alle betrachteten Systeme am Übergangszustand entweder C_1 oder C_s -Symmetrie zeigen, sind Symmetriebetrachtungen lediglich für diese beiden Punktgruppen im Programm implementiert.

3.4.2 RPH-Dynamik

Wahl der Startbedingungen

Um Trajektorien simulieren zu können, was mathematisch dem Lösen der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen entspricht, müssen für ein N -atomiges Molekül pro Trajektorie $6N - 12$ Startbedingungen $\{s, p_s, \vec{P}_u, \vec{Q}_u\}$ ausgewählt werden. Da alle Simulationen am Übergangszustand begonnen werden (siehe Kapitel 3.3.4), ist die Bedingung $s = 0$ bereits festgelegt. Die Impulse \vec{P}_u werden mit Hilfe eines Zufalls-generators erzeugt und erfüllen die Verteilungsfunktion^{27,82}

$$f(P_i) = \frac{1}{2k_B T} |P_i| \exp\left(\frac{-P_i^2}{2k_B T}\right) \quad . \quad (3.87)$$

Hierbei sind die Impulse in Analogie zu den Normalkoordinaten \vec{Q}_u ebenfalls masse-gewichtet. Die Verteilungsfunktion $f(P_i)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass bei der Temperatur T ein Impuls P_i in Richtung Q_i vorliegt. Die Verteilung des Impulses p_s entlang der Reaktionskoordinate erfüllt ebenfalls Gl. (3.87). Die Verteilung aus Gl. (3.87) wird erreicht, indem zunächst eine Zufallszahl x mit $0 < x < 1$ erzeugt wird, wobei jede Zahl innerhalb dieses Intervalls mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftritt. Diese Zahl wird im Anschluss auf das Intervall $0 < x < 0,5$ skaliert. Die gewünschte flussgewichtete Verteilung aus Gl. (3.87) ergibt sich durch Lösen der Differentialgleichung⁸³

$$\frac{dx}{dP_i} = f(P_i) \quad (3.88)$$

zu

$$P_i(x) = \pm \sqrt{-2k_B T \ln(1 - 2x)} \quad . \quad (3.89)$$

Die Normalkoordinaten \vec{Q}_u am Übergangszustand werden so simuliert, dass die Schwingungsenergie $E_i = \frac{1}{2}\omega_i Q_i^2$ die Boltzmann-Gewichtung

$$f(E_i) = \frac{1}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (3.90)$$

erfüllt. Wiederum wird eine Zufallszahl x im Intervall $0 < x < 1$ mit Hilfe eines Zufallsgenerators erzeugt. Nach Lösen der Differentialgleichung (3.88) ergibt sich die gewünschte Verteilung durch

$$E_i(x) = -k_B T \ln(1 - x) \quad . \quad (3.91)$$

Die entsprechenden Vorzeichen der Impulse bzw. Normalkoordinaten werden durch Simulation einer weiteren Zufallszahl x ermittelt. Für $0 < x < 0,5$ wird die entsprechende Größe mit einem positiven, für $0,5 < x < 1$ mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Nummerische Lösung der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen

Die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (3.11) werden numerisch mit Hilfe eines Adams-Moulton-Bashforth Prädiktor-Korrektor-Algorithmus gelöst. Im Folgenden soll der Algorithmus kurz für die Bestimmung der Zeitabhängigkeit einer beliebigen Normalkoordinate Q_i erläutert werden.⁸³ Dies gilt analog auch für die entsprechenden Impulse P_i . Im *Prädiktor*-Schritt werden an der aktuellen Stelle t_0 mehrere bereits bekannte Werte $Q_i(t_0)$, $Q_i(t_{-1})$, $Q_i(t_{-2})$ und $Q_i(t_{-3})$ verwendet, um an der nächsten Stelle t_1 einen Wert für $Q_i(t_1)$ zu extrapolieren, ohne die rechte Seite von Gl. (3.11) zu verwenden. Aus $Q_i(t_1)$ und anderen bereits bekannten Werten von Q_i lässt sich $\dot{Q}_i(t_1)$ berechnen. Im *Korrektor*-Schritt wird durch numerische Integration ein korrigierter Wert für $Q_i(t_1)$ bestimmt:

$$Q_i(t_1) = \int_{t_{-3}}^{t_1} \dot{Q}_i dt \quad (3.92)$$

Die Ableitungen \dot{Q}_i sind durch die rechte Seite der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen gegeben. Durch Differenzbildung der Werte aus Prädiktor- und Korrektorschritt lässt sich die Genauigkeit des Verfahrens abschätzen und die Schrittweite bei der Zeitpropagation kontrollieren. Die ersten drei Werte $Q_i(t_i)$ lassen sich

durch dieses Verfahren nicht ermitteln. Sie werden mit Hilfe eines Runge-Kutta-Gill-Thompson Algorithmus 4. Ordnung bestimmt. Im Rahmen des hier beschriebenen Algorithmus ist der Prädiktorschritt (Adams-Bashforth) gegeben zu

$$Q_i(t_1) = Q_i(t_0) + \frac{h}{24} \left(55\dot{Q}_i(t_0) - 59\dot{Q}_i(t_{-1}) + 37\dot{Q}_i(t_{-2}) - 9\dot{Q}_i(t_{-3}) \right) \quad (3.93)$$

mit der Schrittweite h . Der Korrektor-Schritt (Adams-Moulton) ergibt sich zu

$$Q_i(t_1) = Q_i(t_0) + \frac{h}{24} \left(9\dot{Q}_i(t_1) + 19\dot{Q}_i(t_0) - 5\dot{Q}_i(t_{-1}) + \dot{Q}_i(t_{-2}) \right) \quad (3.94)$$

Die in der Prädiktor- bzw. Korrektorgleichung vorkommenden Ableitungen sind im Programm CMDRPH analytisch durch Differenzieren der Hamiltonfunktion H gegeben. Man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_i}{\partial t} &= -\frac{(p_s - A)E_i}{C^2} + P_i \\ \frac{\partial P_i}{\partial t} &= \frac{(p_s - A)\{D_i C + B_i(s)(p_s - A)\}}{C^3} - \omega_i(s)Q_i \\ \frac{\partial s}{\partial t} &= \frac{p_s - A}{C^2} \\ \frac{\partial p_s}{\partial t} &= \frac{(p_s - A)\{FC + G(p_s - A)\}}{C^3} - \frac{dV_0(s)}{ds} - X \end{aligned} \quad (3.95)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= \sum_{\mu=1}^{3N-7} \sum_{\nu=1}^{3N-7} B_{\mu\nu}(s) Q_\mu P_\nu = \sum_{\mu=1}^{3N-8} \sum_{\nu=\mu+1}^{3N-7} B_{\mu\nu}(s) (Q_\mu P_\nu - Q_\nu P_\mu) \\ E_i &= \sum_{\mu=1}^{3N-7} B_{\mu i}(s) Q_\mu \\ C &= 1 + \sum_{\mu=1}^{3N-7} B_\mu(s) Q_\mu \\ D_i &= \sum_{\mu=1}^{3N-7} B_{i\mu}(s) P_\mu \\ F &= \sum_{\mu=1}^{3N-7} \sum_{\nu=1}^{3N-7} \frac{\partial B_{\mu\nu}(s)}{\partial s} Q_\mu P_\nu = \sum_{\mu=1}^{3N-8} \sum_{\nu=\mu+1}^{3N-7} \frac{\partial B_{\mu\nu}(s)}{\partial s} (Q_\mu P_\nu - Q_\nu P_\mu) \\ G &= \sum_{\mu=1}^{3N-7} \frac{\partial B_\mu(s)}{\partial s} Q_\mu \\ X &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} \frac{\partial \omega_\mu(s)}{\partial s} (Q_\mu)^2 \end{aligned} \quad (3.96)$$

In Gl. (3.96) wurden ferner die Beziehungen aus Gl. (3.38) von S. 39 verwendet. Die Ableitungen der Kopplungselemente bzw. Eigenfrequenzen ω_i nach der Reaktionskoordinate s wurden durch Zentralkdifferenzen gebildet. Die Werte der Kopplungselemente bzw. Eigenfrequenzen an einer beliebigen Stelle s auf dem MEP wurden durch kubische Spline-Interpolation der mit Hilfe von Gl. (3.32) bzw. (3.33) aus ab initio Daten ermittelten Gitterpunkten bestimmt.

Auswertung der simulierten Trajektorien

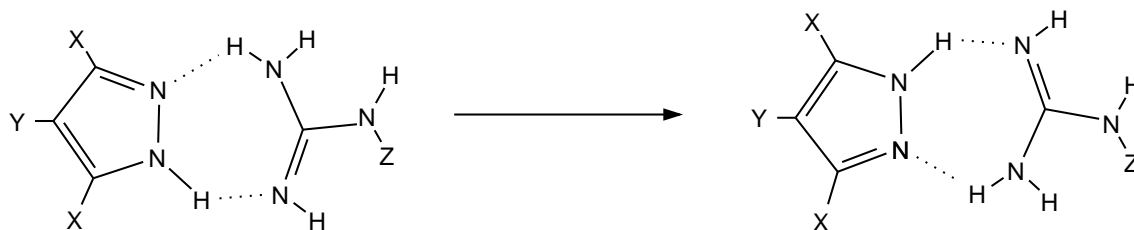
Ein wichtiges Kriterium, mit dessen Hilfe entschieden werden kann, ob eine Trajektorie numerisch genau genug ist, liefert die Gesamtenergie H , die über den gesamten Propagationszeitraum konstant bleiben muss. Bei der Auswertung werden nur solche Trajektorien berücksichtigt, die das Energiekriterium hinreichend gut erfüllen. Der Energieunterschied zwischen zwei Zeitschritten darf höchstens 0,01% betragen. Eine Trajektorie wird nur dann in der Auswertung berücksichtigt, wenn sie sich am Ende der Propagation eindeutig auf der Produkt- bzw. Eduktseite befindet, d.h. wenn sie eine Stelle s_k auf dem Reaktionspfad erreicht hat, von der aus eine Umkehr in die entgegengesetzte Richtung nicht mehr möglich erscheint. Der Transmissionskoeffizient κ wird einerseits nach Rosenberg, andererseits nach Anderson berechnet (vgl. Kapitel 3.3.4). Beide Varianten erweisen sich als günstig, da für symmetrische Reaktionen lediglich auf der positiven Zeitskala in Produktrichtung propagiert werden muss.

Kapitel 4

Mechanismen verschiedener Doppelprotonentransferprozesse

Innerhalb dieses Kapitels sollen die unterschiedlichen Mechanismen diverser Doppelprotonentransferreaktionen (DPTRs) vorgestellt werden.^{5,6,84–86} Alle untersuchten Systeme besitzen einen aus einem Pyrazol- und einem Guanidinmolekül bestehenden Grundkörper, der durch diverse Substituenten modifiziert wurde. Die untersuchten Cluster sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Allen Reaktionen ist gemeinsam, dass ein Proton von einem Pyrazolmolekül zu einem Guanidinmolekül und ein zweites Proton vom Guanidin zum Pyrazol übertragen wird. Bei den Reaktionen **2 - 5** handelt es sich um symmetrische Reaktionen, da Edukte und Produkte identisch, d.h. ununterscheidbar sind, während Reaktion **1** leicht unsymmetrisch ist. Im Vordergrund der mechanistischen Betrachtung steht im Folgenden, ob eine DPTR konzertiert oder schrittweise abläuft. Im konzertierten Fall erwartet man einen Reaktionsverlauf vom Edukt über einen Übergangszustand bis hin zum Produkt, während beim schrittweisen Verlauf ein lokales Minimum zu erwarten ist. Besonderes Interesse gilt Reaktionen, die sich als Grenzfälle zwischen konzertiertem und schrittweisem Verlauf ergeben. In diesem Kapitel sollen energetische und strukturelle Unterschiede der vorgestellten Systeme betrachtet und erläutert werden.

Tabelle 4.1: Doppelprotonentransferprozesse, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.



System	Substituenten	Bezeichnung
1	X = Y = H; Z = CN	Pyrazol-Cyanoguanidin
2	X = Y = Z = H	Pyrazol-Guanidin
3	X = Z = H; Y = F	4-Fluorpyrazol-Guanidin
4	X = Z = H; Y = CN	4-Cyanopyrazol-Guanidin
5	Y = Z = H; X = CN	3,5-Dicyanopyrazol-Guanidin

4.1 Energetische Aspekte

4.1.1 Reaktionsprofile und Reaktionsmechanismen

Eine effiziente Möglichkeit, den Verlauf einer Reaktion zu verfolgen, ist die Berechnung des MEPs, des Pfades minimaler Energie auf der Potentialhyperfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Reaktionen **1** - **5** MEPs unter Verwendung des Gonzales-Schlegel Algorithmus berechnet. Der Algorithmus wurde in Kapitel 3.2.1 vorgestellt. Der Abstand zweier benachbarter Punkte auf dem MEP wurde bei allen Reaktionen zu $\Delta s = 0,05 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ gewählt. Beginnend am Übergangszustand wurde der MEP in Richtung der stationären Energieminima, d.h. Edukte, Produkte bzw. Intermediate berechnet. Insgesamt setzen sich die MEPs der betrachteten Reaktionen aus 120-170 berechneten Punkten bzw. Strukturen zusammen. Die Geometrien aller stationärer Punkte sowie für die MEP-Rechnung benötigten harmonischen Frequenzen und die dazugehörigen Eigenvektoren wurden auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau^{19,87} mit Hilfe der Programm-Pakete GAUSSIAN 98⁷⁹ und GAUSSIAN 03⁸⁸ bestimmt. Die Berechnung der MEPs selbst erfolgte

ebenfalls auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau und wurde mit Hilfe des Software-Paketes GAMESS-US⁸⁹ durchgeführt. Für alle am DPT beteiligten Atome, d.h. die zu übertragenden Protonen sowie die vier Stickstoffatome, die am NH-Bindungsbruch bzw. der NH-Bindungsbildung involviert sind, wurde eine aug-cc-pVDZ-Basis verwendet. Für die restlichen Atome wurde eine cc-pVDZ-Basis verwendet.⁹⁰ Dies wird durch die Schreibweise [aug] zum Ausdruck gebracht. Testrechnungen an einigen symmetrischen Pyrazol-Pyrazol-Clustern haben ergeben,¹ dass sich die Aktivierungsenergie bei Verwendung einer größeren [aug]-cc-pVTZ-Basis um ca. 1 kJ/mol ändert. Dies rechtfertigt die Verwendung der kleineren [aug]-cc-pVDZ-Basis. Es zeigte sich, dass für die hier untersuchten Reaktionen Relativenergien auf MP2-Niveau gegenüber CCSD(T)-Energien⁹¹ einen Fehler von ca. 25 % aufweisen. Aus diesem Grund wurden sämtliche energetische Aspekte auf CCSD(T)/[aug]-cc-pVDZ-Niveau untersucht und für alle Punkte entlang der MEPs CCSD(T)-Rechnungen unter Verwendung des Programm-Paketes MOLPRO⁹² durchgeführt. Alle benötigten Inputfiles wurden mit Hilfe von Perl-Skripten automatisch erzeugt.

In Abb. 4.1 sind die MEPs $V(s)$ der Reaktionen **1** - **5** dargestellt.^{1,2,4} Im Fall des Pyrazol-Cyanoguanidin-Komplexes **1** verläuft die Reaktion von den Edukten über einen scharfen, eindeutigen Übergangszustand an der Stelle $s = 0$ zu den

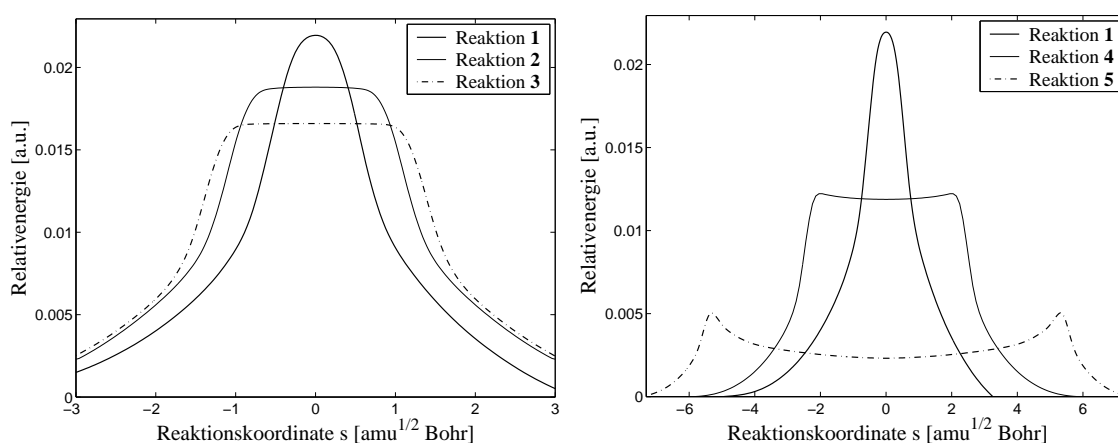


Abbildung 4.1: MEPs der Reaktionen **1** - **3** (links) sowie der Reaktionen **4** und **5** (rechts). Zum besseren Vergleich ist der MEP von Reaktion **1** zweimal dargestellt.

Produkten, ohne dabei eine stabile Zwischenstufe, d.h. ein Intermediat, zu durchlaufen. Die Aktivierungsenergie ΔE_A liegt bei dieser Reaktion nach ZPE-Korrektur bei 29,0 kJ/mol auf MP2-Niveau und bei 39,2 kJ/mol auf CCSD(T)-Niveau. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit aufwendigerer CCSD(T)-Rechnungen und die unzureichende Beschreibung der Elektronenkorrelation innerhalb des MP2-Ansatzes. Die Nullpunktschwingungskorrektur ZPE (*engl.*: *Zero-Point Energy*) am Edukt bzw. am Übergangszustand ergibt sich zu

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i \quad , \quad (4.1)$$

wobei ν_i die i -te harmonische Schwingung am Edukt bzw. Übergangszustand bezeichnet. Da Reaktion **1** schwach unsymmetrisch ist, ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen Edukten und Produkten, d.h. eine Reaktionsenergie, von 4,5 kJ/mol auf CCSD(T)/[aug]-cc-pVDZ-Niveau.

Im Gegensatz zu **1** verlaufen die Reaktionen **4** und **5** vom Edukt zunächst über einen Übergangszustand TS1 zu einem lokalen Energieminimum auf dem MEP $V(s)$. Von diesem Minimum, dem im Rahmen dieser Arbeit per def. die Reaktionskoordinate $s = 0$ zugeordnet wird, verläuft die Reaktion über einen zweiten Übergangszustand TS2 weiter zum Produkt. Aufgrund der Symmetrie sind bei den Reaktionen **4** und **5** die beiden Übergangszustände TS1 und TS2 sowie Edukte und Produkte ununterscheidbar. Im Gegensatz zu Reaktion **1** werden die beiden Protonen bei den Reaktionen **4** und **5** schrittweise, d.h. nacheinander, und nicht konzertiert übertragen. Die Aktivierungsenergien dieser Reaktionen sind wesentlich niedriger als bei Reaktion **1**, die Reaktionsprofile $V(s)$ werden wesentlich breiter. Zahlenwerte auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau und CCSD(T)/[aug]-cc-pVDZ-Niveau können Tabelle 4.2 entnommen werden. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Form der Reaktionsprofile $V(s)$ liefert das Modell der Potentialseparierung: Danach lässt sich ein Doppelprotonentransfer als Überlagerung zweier Einzelprotonentransferschritte (SPTs) darstellen.¹ Mathematisch kann das Gesamtpotential der DPTR in zwei SPT-Potentiale zerlegt werden, d.h.

$$V(\text{DPTR}) = V(\text{SPTR}_1) + V(\text{SPTR}_2) \quad . \quad (4.2)$$

In Abb. 4.2 sind einige SPT-Potentiale modellhaft dargestellt, deren Überlagerung ein DPT-Potential ergeben. Im Fall des konzertierten DPTs in Reaktion **1** sind die

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien ΔE_A ohne ZPE-Korrektur und ZPE-Korrektur in kJ/mol.

Reaktion	$\Delta E_A(\text{MP2})$	$\Delta E_A(\text{CCSD(T)})$	ΔZPE^a
1	47,6	57,8	-18,6
2	39,6	49,4	-14,2
3	34,6	43,6	-12,4
4^b	24,1	32,1	-12,1
4^c	23,5	31,2	-8,4
5^b	7,8	13,5	-11,3
5^c	1,4	6,3	-3,9

^a: $\Delta \text{ZPE} = \text{ZPE}(\text{Übergangszustand}) - \text{ZPE}(\text{Edukt})$

^b: $\Delta E_A = V(\text{TS1}) - V(\text{Edukt})$

^c: $\Delta E_A = V(\text{lokales Minimum}) - V(\text{Edukt})$

Einzelpotentiale nur sehr wenig gegeneinander verschoben (siehe SPT-Potential 1 und SPT-Potential 2 in Abb. 4.2) und besitzen die Form einer Gauss- bzw. Eckartfunktion. Die Summe der beiden SPTRs ergibt wiederum eine Gauss- bzw. Eckartfunktion (vgl DPT-Potential 1-2). Im Falle eines schrittweisen Reaktionsmechanismus bilden die Einzelpotentiale der SPT-Schritte ebenfalls Eckart-Funktionen, sind jedoch aufgrund des Mehrschrittmechanismus stark gegeneinander verschoben. Die Maxima der SPTR-Potentiale liegen folglich an verschiedenen Stellen auf dem Reaktionspfad. Im Gesamtpotential erhält man zwei Übergangszustände TS1 und TS2 sowie ein lokales Minimum (vgl. Potentiale 1,4 und 1-4 in Abb. 4.2). Aufgrund der Verschiebung der Einzelpotentiale wird der MEP bei einer schrittweisen Reaktion breiter und die Aktivierungsenergie folglich geringer.

Die Reaktionen **2** und **3** stellen einen Grenzfall zwischen konzertiertem und schrittweisem Reaktionsverlauf dar. Anstelle eines scharfen, eindeutigen Übergangszustandes oder eines Intermediates, d.h. eines lokalen Minimums an der Stelle $s = 0$, tritt ein breiter Bereich nahezu konstanter Energie, ein sogenanntes Plateau. Bei Reaktion **2** ändert sich die Energie um weniger als 0,5 kJ/mol über einen Bereich von

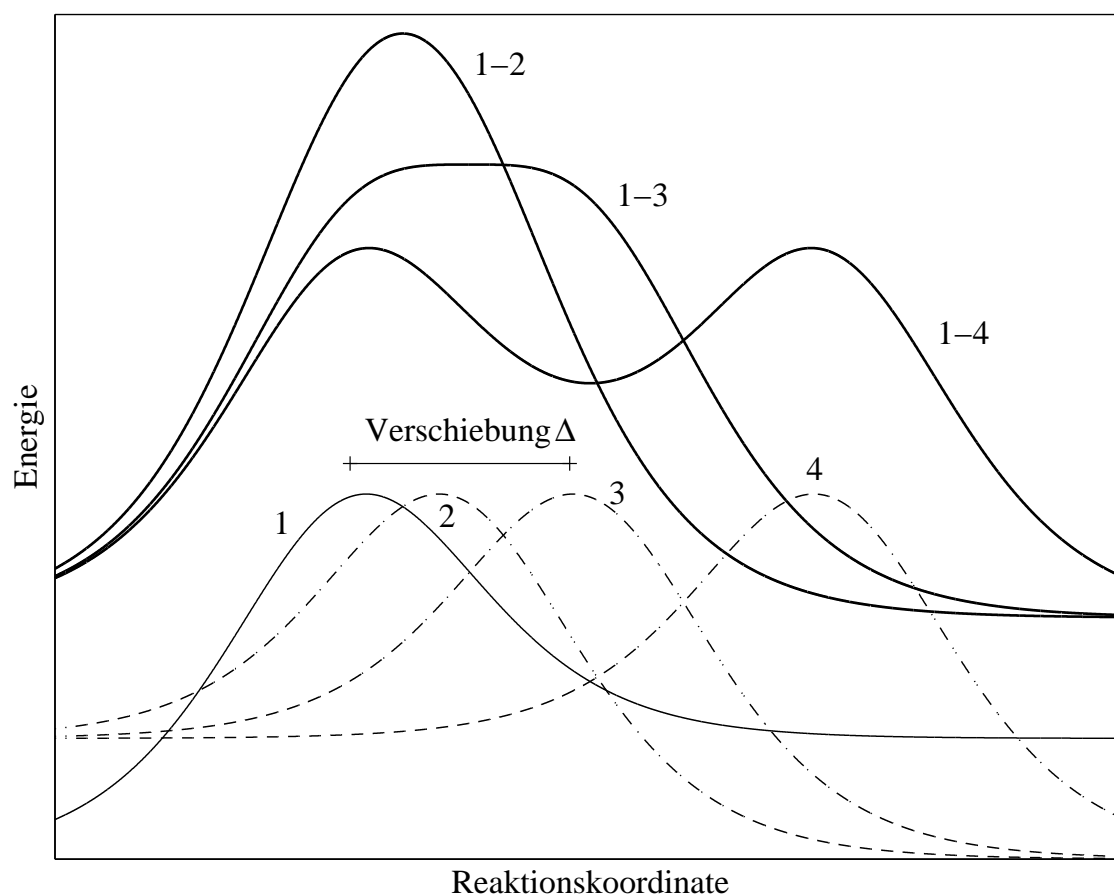


Abbildung 4.2: Diverse SPT-Modellpotentiale (gestrichelt), die in der Summe DPT-Potentiale ergeben (fett).

$\Delta s = 1,6 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$. Im Fall von Reaktion **3** liegt die Energieänderung im Plateaubereich ($\Delta s = 1,8 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$) lediglich bei $0,16 \text{ kJ/mol}$. Aufgrund dieser außergewöhnlichen Form der Reaktionsprofile der Reaktionen **2** und **3** werden diese Reaktionen als *Plateaureaktionen* bezeichnet.^{1,2,4,93} Mathematisch ist ein Übergangszustand auf der Potentialhyperfläche dadurch bestimmt, dass der Gradientenvektor verschwindet, d.h. $\nabla V(\vec{x}) = \vec{0}$ (notwendige Bedingung) und die diagonalisierte Hessematrix \mathbf{H} mit $H_{ij} = \partial^2 V / (\partial x_i \partial x_j)$ genau einen negativen Eigenwert besitzt. Da diese Bedingungen näherungsweise von allen Punkten auf dem Plateau erfüllt werden, hat im Fall einer Plateaureaktion der Übergangszustand an der Stelle $s = 0$ nur formalen Charakter. Der Übergangszustand wird somit strukturlos und wird von allen Punkten, d.h. Strukturen auf dem Plateau, gleichermaßen beschrieben.

Verwendet man das Modell der überlagerten Potentiale, so ist die Plateaureaktion weder eindeutig konzertiert, da die Maxima der SPT-Schritte nicht näherungsweise zur Deckung kommen, noch schrittweise, da die Einzelpotentiale nicht so weit gegeneinander verschoben sind, dass sich ein lokales Minimum bildet. Die Verschiebung der SPTRs gegeneinander liegt gerade in dem Grenzbereich, in dem sich ein Plateau ausbilden kann (vgl. Modellpotentiale 1,3 und 1-3 in Abb. 4.2). Plateaureaktionen besitzen einige interessante Eigenschaften, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher beleuchtet werden sollen. Anhand des negativen Eigenwertes der Kraftkonstantenmatrix am Übergangszustand lässt sich ohne Berechnung des kompletten MEPs abschätzen, ob eine Plateaureaktion vorliegen kann: Der erste Schritt entlang des Reaktionspfades, beginnend am Übergangszustand, ist durch die Richtung des Eigenvektors, der zum negativen Eigenwert gehört, gegeben. Die Bewegung entlang dieses Eigenvektors ist somit im Bereich des Übergangszustandes mit der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate s näherungsweise identisch. Folglich ist der negative Eigenwert der Hessematrix, d.h. die zweite Ableitung der Energie nach der zu diesem Eigenwert gehörenden Normalkoordinate Q_{\ddagger} , im Bereich des Übergangszustandes näherungsweise identisch mit der Krümmung des Reaktionspfades, d.h. der zweiten Ableitung des Potentials $V(s)$ nach der Reaktionskoordinate s , also

$$\lambda_{\ddagger} = \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\ddagger}^2} = \frac{d^2 V}{ds^2} \quad . \quad (4.3)$$

Da im Plateaubereich die Krümmung des Reaktionspfades sehr klein ist, nimmt auch die imaginäre Eigenfrequenz am Übergangszustand sehr kleine Werte an. So liegt diese im Fall von Reaktion **1**, die über einen scharfen Übergangszustand verläuft, bei -780 cm^{-1} , während sie bei den Plateaureaktionen **2** und **3** mit -132 cm^{-1} bzw. -70 cm^{-1} wesentlich geringere Werte annimmt. Da Plateaureaktion **3** ein wenig stärker schrittweise abläuft als Plateaureaktion **2**, sind die Einzelpotentiale stärker gegeneinander verschoben, was in einer geringeren Aktivierungsenergie (vgl. Tabelle 4.2), einem breiteren und flacheren Plateau und demzufolge auch einer geringeren imaginären Frequenz am Übergangszustand zum Ausdruck kommt. Bei den schrittweise ablaufenden Reaktionen sind alle Frequenzen am lokalen Minimum positiv, die imaginäre Frequenz an den Übergangszuständen TS1 bzw. TS2 liegt bei -262 cm^{-1} (Reaktion **4** bzw. -821 cm^{-1} (Reaktion **5**)).

4.1.2 ZPE-Einflüsse auf das Reaktionsprofil

Um chemische Reaktionen quantenmechanisch zu beschreiben, muss die Nullpunktsenergie (ZPE) der Schwingungen nicht nur für stationäre Punkte, sondern für alle Punkte entlang des Reaktionspfades berücksichtigt werden. Deshalb wurden bei den Reaktionen **2** - **4** für alle Punkte entlang der MEPs harmonische Frequenzen auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau mit Hilfe des Programm-Paketes GAUSSIAN98 berechnet. In Abb. 4.3 sind die MEPs $V(s)$ ohne ZPE-Korrektur, die ZPE entlang der Reaktionskoordinate sowie das ZPE-korrigierte Potential $V_{ZPE}(s)$ mit

$$V_{ZPE}(s) = V(s) + ZPE(s) \quad (4.4)$$

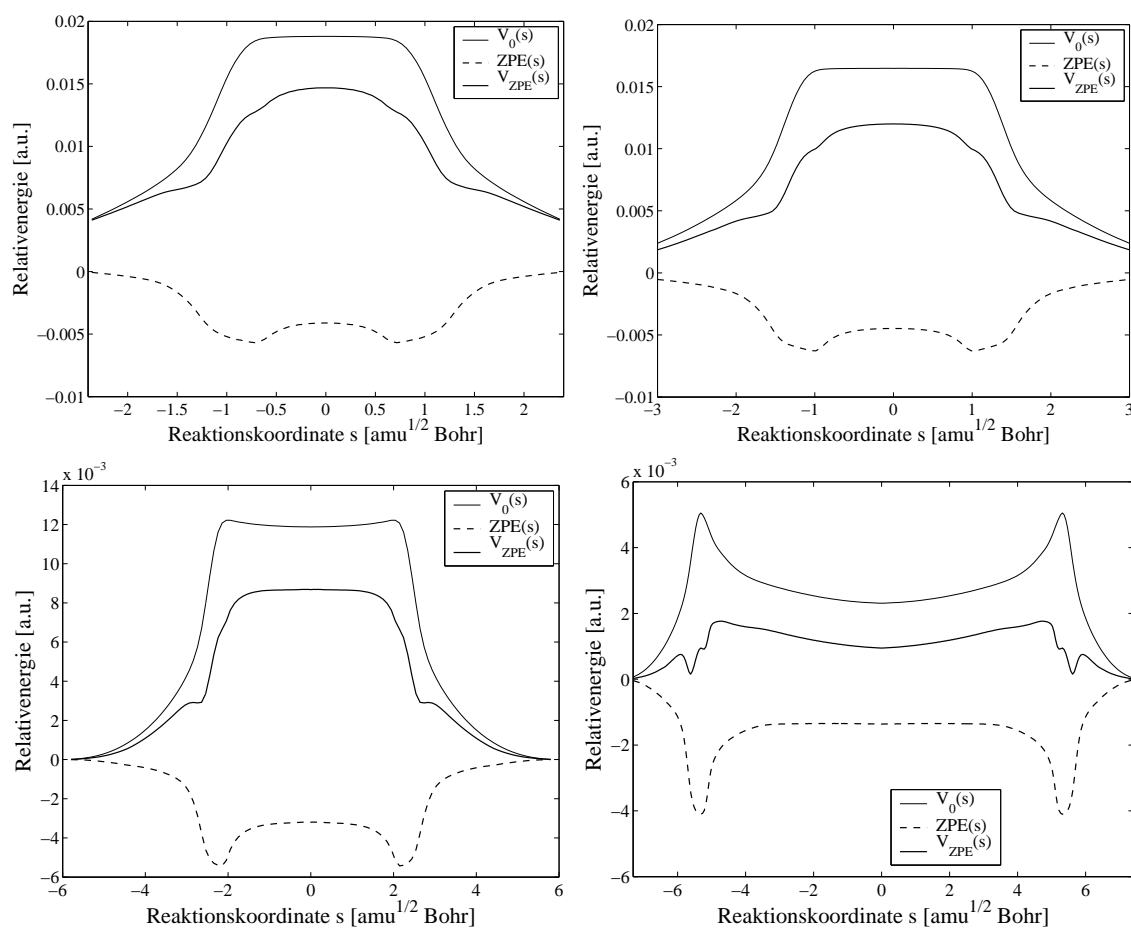


Abbildung 4.3: Reaktionsprofile $V(s)$, Schwingungskorrektur $ZPE(s)$ sowie ZPE-korrigierte Potentiale $V_{ZPE}(s)$ für die Reaktionen **2** - **5**

dargestellt. Zur Berechnung der ZPE gemäß Gl. (4.1) wurden projizierte Frequenzen ν_i verwendet. Da für nicht-stationäre Punkte die zu den Translations- und Rotationsbewegungen gehörenden Eigenwerte der Hessematrix von null verschieden sind, wurden diese unter Verwendung der Gleichungen (3.25) und (3.26) auf S. 35 herausprojiziert. Des weiteren wurde die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate herausprojiziert, so dass sich insgesamt 7 Eigenwerte zu null ergeben. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm CMDRPH. Es wird deutlich, dass im Fall der Plateaureaktionen **2** und **3** der Plateaucharakter im Gesamtpotential $V_{ZPE}(s)$ nach ZPE-Korrektur schwächer ausgeprägt ist. Auf die Breite des Potentials haben ZPE-Effekte nur geringe Auswirkungen. Da die ZPE am Übergangszustand geringer ist als für die Edukte bzw. Produkte, sinkt die Aktivierungsenergie. An den Plateaurändern besitzt die Kurve $ZPE(s)$ jeweils ein Minimum. Unter Verwendung von Gl. (4.3) konnte gezeigt werden, dass die imaginäre Frequenz am Übergangszustand von -70 cm^{-1} auf -230 cm^{-1} nach ZPE-Korrektur bzgl. Reaktion **3** ansteigt. Folglich wird die Krümmung im Bereich des Übergangszustandes größer. Betrachtet man hingegen Reaktion **4**, so ändert sich die ZPE im Bereich zwischen den Übergangszuständen TS1 und TS2 kaum. Im Bereich der beiden Übergangszustände weist sie ein lokales Minimum auf. Die leichte Potentialmulde zwischen den beiden Übergangszuständen mit einer Energiedifferenz zwischen dem Übergangszuständen und dem lokalen Minimum an der Stelle $s = 0$ von $0,9 \text{ kJ/mol}$ wird durch die ZPE-Korrektur vollständig kompensiert. Das lokale Minimum verschwindet und es entsteht ein Plateau auf dem ZPE-korrigierten Reaktionsprofil. Der formale Übergangszustand an der Stelle $s = 0$ besitzt eine imaginäre Frequenz von -100 cm^{-1} . Das auf dem nicht ZPE-korrigierten MEP gefundene lokale Minimum ist somit irrelevant und experimentell nicht beobachtbar. Das Beispiel macht deutlich, dass Ergebnisse aus Geometrieoptimierungen, die stets auf ZPE-unkorrigierten Potentialhyperflächen durchgeführt werden, kritisch zu interpretieren sind, wenn die Flächen sehr flach sind und infolgedessen durch ZPE-Korrektur Minima zu Übergangszuständen werden können, etc. Das entstehende Plateau ist das breiteste, das bislang beobachtet wurde. In einem Gebiet der Breite $\Delta s = 2,4 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ ändert sich die Energie um lediglich $0,16 \text{ kJ/mol}$.

Bei Reaktion **5** sind die Auswirkungen der ZPE-Korrektur geringer. Die ZPE ändert

sich über einen sehr breiten Bereich des Reaktionspfades kaum und besitzt Minima an den Übergangszuständen. Der Charakter der stationären Punkte wird durch ZPE-Korrektur nicht verändert, das lokale Minimum an der Stelle $s = 0$ bleibt erhalten.

4.1.3 Zweidimensionale Plateaus

Die Beschreibung einer chemischen Reaktion, die eigentlich auf einer vieldimensionalen Potentialhyperfläche stattfindet, durch einen eindimensionalen Reaktionspfad, ist eine Näherung. Es stellte sich folglich die Frage, ob das Auftreten eines Plateaus ein eindimensionales Phänomen ist, d.h. auf der PES (Potentialhyperfläche, *engl.: Potential Energy Surface*) lediglich eine schmale Klamm auftritt, oder mehrdimensionaler Natur ist, d.h. auf der PES eine mehrdimensionale Ebene vorliegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb anhand von Reaktion **2** untersucht, ob Plateaus mindestens zweidimensional sein können. Die hier betrachtete Fläche wird durch die beiden NH-Abstände zwischen dem Pyrazolmolekül und den übertragenen Protonen aufgespannt. Durch eine Energiepartitionierung konnte gezeigt werden,¹ dass diese beiden Koordinaten den wichtigsten Energiebeitrag zum Reaktionsprofil liefern. Beginnend am Edukt wurden die beiden NH-Abstände mit einer Schrittweite von 3 pm variiert. Alle anderen Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel wurden durch Geometrieoptimierung auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau optimiert. In jede Richtung wurden 26 vollständig relaxierte Strukturen und die dazugehörigen Energien berechnet, insgesamt waren also 676 Geometrieoptimierungen notwendig. Jede dieser Optimierungen wurde auf 32 Prozessoren eines Cray T3E Supercomputers durchgeführt. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programm-Paketes GAUSSIAN 98. Aufgrund der Vielzahl der Gitterpunkte war es nicht möglich, zur Energiekorrektur CCSD(T)/[aug]-cc-pVDZ-Rechnungen durchzuführen. Untersuchungen an eindimensionalen Reaktionspfaden ergaben jedoch, dass Relativenergien auf MP2-Level ca. 25 % geringer sind als auf CCSD(T)-Niveau, dies jedoch keinen Einfluss auf die Form des Reaktionspfades besitzt, d.h. das Auftreten von Plateaus dadurch nicht berührt ist. Das relaxierte Potential ist in Abb. 4.4 dargestellt.³ Die fett gedruckte Linie bezeichnet den eindimensionalen Reaktionspfad MEP. Die Energiedifferenz zweier Konturlinien beträgt ca. 4 kJ/mol. Es wird deutlich, dass in

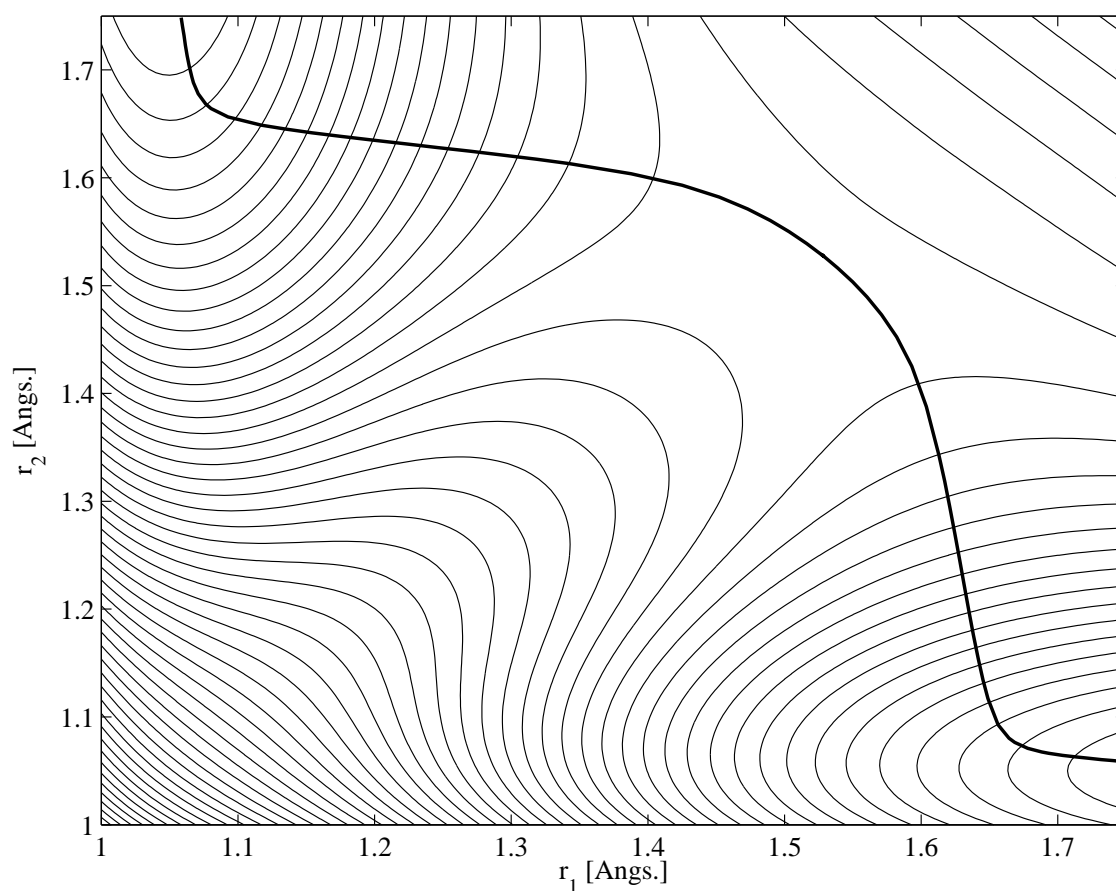


Abbildung 4.4: Relaxierte zweidimensionale Potentialhyperfläche der Pyrazol-Guanidin-Reaktion auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau

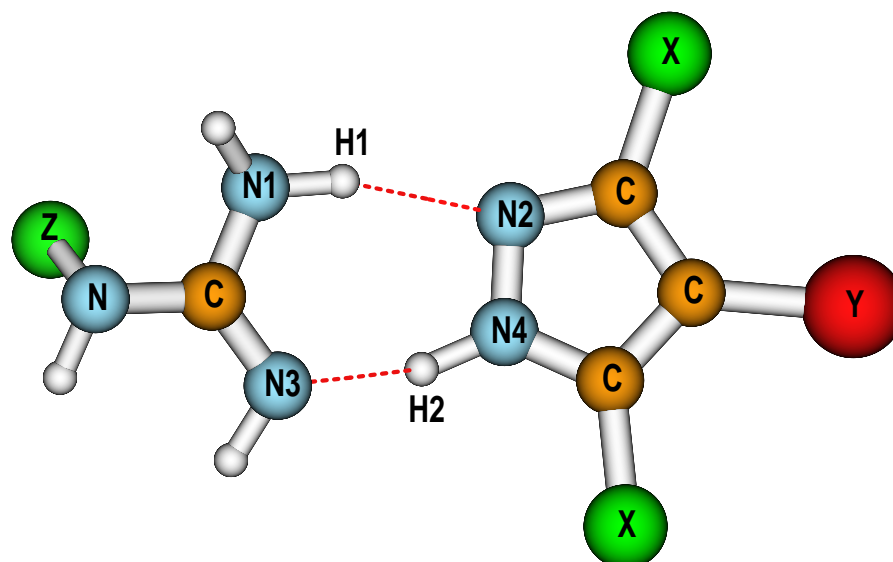
den ausgewählten Koordinaten ein zweidimensionales Plateau existiert. Es befindet sich im Bereich zwischen $1,4 \text{ \AA} \leq r_1 \leq 1,6 \text{ \AA}$ und $1,4 \text{ \AA} \leq r_2 \leq 1,6 \text{ \AA}$. Der formale, physikalisch irrelevante Übergangszustand befindet sich bei $r_1 = r_2 \approx 1,5 \text{ \AA}$. Es existiert somit anstelle eines scharfen Übergangszustandes ein Bereich konstanter Energie, eine Ebene, in der jeder Punkt die Bedingungen eines Übergangszustandes erfüllt. In der Abbildung wird ferner deutlich, dass der MEP weder eine gerade Linie ist, wie es für eine Synchronreaktion der Fall wäre, noch signifikant in eine Ecke der Fläche verschoben ist, was für eine schrittweise ablaufende Reaktion charakteristisch ist. Somit wird auch an dieser Stelle das Grenzverhalten von Plateaureaktionen zwischen konzertiertem und schrittweise verlaufendem Mechanismus deutlich.

4.2 Strukturelle Aspekte

4.2.1 Geometrien und Reaktionsmechanismen

In dieser Arbeit wurden die Geometrien aller stationärer Punkte, d.h. Edukte, Produkte, Übergangszustände und lokaler Minima bzw. Intermediate, durch Geometrieoptimierungen auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau mit Hilfe des Programm-Paketes GAUSSIAN 98 ermittelt.^{94,95} Dichtefunktionalmethoden sind in diesem Fall weniger gut geeignet, da sie keine Dispersionswechselwirkungen berücksichtigen und Wasserstoffbrückenbindungen mit vielen Funktionalen unzureichend beschrieben werden. Ferner kann die numerische Integration bei der Berechnung der Austauschintegrale zu numerischen Problemen im Plateaubereich, in dem sich die Energie kaum ändert, führen. Die wichtigsten Bindungsabstände der am DPT beteiligten Bindungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Betrachtet man die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen der Edukte der Reaktionen **1** - **5**, so wird deutlich, dass die N_2H_1 -Bindung in dieser Reihe verlängert wird, während die N_3H_2 -Bindung verkürzt wird. Da die Energie einer Wasserstoffbrückenbindung mit steigender Bindungslänge abnimmt, nimmt die Energie der N_2H_1 -Bindung innerhalb der Reihe **1** - **5** ab, während die Energie der N_3H_2 -Bindung zunimmt. Da es sich bei Wasserstoffbrücken um $lp \rightarrow \sigma^*$ -Wechselwirkungen handelt, werden die entsprechenden σ -Bindungen mit zunehmender Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken schwächer. Folglich nimmt der N_4H_2 -Bindungsabstand zu und der Abstand der N_1H_1 -Bindungen ab. Je unterschiedlicher die Stärke der Wasserstoffbrücken ist, desto unterschiedlicher verlaufen die beiden SPT-Schritte und desto stärker ist der schrittweise Charakter der Gesamtreaktion. Die Energieunterschiede der Wasserstoffbrücken lassen sich mit Hilfe einer NBO-Analyse (*engl.: Natural Bond Orbital*) auf B3LYP/[aug]-cc-pVDZ-Niveau quantifizieren.^{21,96,97} Die Analyse wurde mit GAUSSIAN 98 durchgeführt. Demnach ist bei der konzertierten Reaktion **1** die N_3H_2 -Bindung 1,3 mal stärker als die N_2H_1 -Bindung, während im Fall der schrittweise verlaufenden Reaktionen **4** und **5** dieses Verhältnis bei 3,1 bzw. 5,5 liegt. Für die beiden Plateaureaktionen **2** und **3**, die einen Grenzfall zwischen konzertiertem und schrittweisem Mechanismus darstellen, liegt dieses Verhältnis bei 2,1 bzw. 2,4. Für die Reaktionen **2** - **4** sind Edukte und Produkte ununterscheidbar. Reaktion **1** ist leicht unsymmetrisch. Deshalb sind

Tabelle 4.3: Wichtige Bindungslängen in [Å] der Edukte, Übergangszustände und lokaler Minima der Reaktionen **1-5**. Geometrieoptimierungen wurden auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau durchgeführt.



System	$r(\text{N}_1\text{-H}_1)$	$r(\text{N}_2\text{-H}_1)$	$r(\text{N}_3\text{-H}_2)$	$r(\text{N}_4\text{-H}_2)$
Edukte von 1	1.032	1.892	1.833	1.040
Produkte von 1	1.789	1.041	1.036	1.849
Edukte von 2	1.028	1.974	1.789	1.046
Edukte von 3	1.028	1.980	1.763	1.049
Edukte von 4	1.026	2.007	1.724	1.057
Edukte von 5	1.023	2.058	1.618	1.082
Übergangszustand von 1	1.168	1.424	1.168	1.424
Übergangszustand von 2	1.114	1.528	1.114	1.528
Übergangszustand von 3	1.107	1.544	1.107	1.544
Übergangszustand von 4	1.058	1.715	1.167	1.423
Übergangszustand von 5	1.036	1.865	1.258	1.297
lok. Minimum von 4	1.085	1.605	1.085	1.605
lok. Minimum von 5	1.070	1.655	1.070	1.654

in Tabelle 4.3 für Reaktion **1** neben der Struktur des Eduktes auch die wichtigsten geometrischen Daten der Produktstruktur angegeben. Es wird jedoch deutlich, dass die Unterschiede gering sind und v.a. bei den Wasserstoffbrückenbindungen auftreten.

Beim Betrachten der Bindungslängen in den Übergangszuständen (Tabelle 4.3) wird deutlich, dass bei den Reaktionen **1** - **3**, bei denen kein lokales Minimum existiert und der (formale) Übergangszustand sich an der Stelle $s = 0$ befindet, die beiden σ -Bindungen und die beiden Wasserstoffbrücken gleich lang sind, d.h. $r(\text{N}_1\text{H}_1)=r(\text{N}_3\text{H}_2)$ und $r(\text{N}_2\text{H}_1)=r(\text{N}_4\text{H}_2)$, obwohl Reaktion **1** schwach unsymmetrisch ist. Es ist erkennbar, dass die Übergangszustände der Reaktionen **1** - **3** zwitterionischen Charakter mit positiver Ladung am Guanidin und negativer Ladung am Pyrazol besitzen. Ausgehend vom Pyrazol-Guanidin-System wirkt eine elektronenziehende Cyanogruppe an der formal positiv geladenen Guanidineinheit destabilisierend auf den Übergangszustand. Die Aktivierungsenergie für Reaktion **1** ist somit größer als die Aktivierungsenergie von Reaktion **2** (vgl. Tabelle 4.2 in Kapitel 4.1.1 auf S. 73). Durch eine Cyanogruppe wird die ohnehin bereits positive Guanidineinheit weiter positiviert. Die beiden Protonen H1 und H2 werden folglich vom Cyano-guanidin stärker abgestoßen als vom unsubstituierten Guanidin, was den größeren N_1H_1 -Abstand und folglich geringeren N_2H_1 -Abstand im Übergangszustand von Reaktion **1** im Vergleich mit Reaktion **2** erklärt. Elektronenziehende Substituenten wie beispielsweise eine Fluoro- oder Cyanogruppe am formal negativ geladenen Pyrazolteil des Übergangszustandes stabilisieren diesen jedoch. Die Aktivierungsenergie nimmt daher ab. Je stärker der elektronenziehende Charakter eines Substituenten am Pyrazol ist, desto besser ist der Übergangszustand stabilisiert und desto geringer die Aktivierungsenergie. Am Pyrazol wird negative Ladung abgebaut, was die Anziehung der beiden Protonen H1 und H2 an die Pyrazoleinheit verringert. Der N_2H_1 -Abstand ist folglich im Übergangszustand von Reaktion **3** größer als bei Reaktion **2**. Der elektronenziehende Charakter eines Substituenten kann durch dessen Hammett-Konstante^{98,99} abgeschätzt werden. Je positiver die Hammett-Konstante, desto elektronenziehender der Substituent. Durch Mehrfachsubstitution kann dieser Effekt verstärkt werden. Bei sehr starker Stabilisierung des Übergangszustandes geht dieser in ein lokales Minimum über, was bei den Reaktionen **4** und **5** auf nicht

ZPE-korrigierten MEPs beobachtet werden konnte. Die Entstehung eines lokalen Minimums geht mit der Bildung der beiden Übergangszustände TS1 und TS2 einher. Aufgrund des starken zwitterionischen Charakters der lokalen Minima aus Reaktion **4** und **5** wird wiederum erkennbar, dass diese schrittweise verlaufen.

Die durch geometrische Betrachtungen gewonnenen Ergebnisse lassen sich mit dem Modell der überlagerten Einzelprotonentransferpotentiale in Einklang bringen. Je stärker ein Übergangszustand mit Zwitterionencharakter bzw. ein zwitterionisches Intermediat durch Substituenten stabilisiert werden, desto geringer ist die Aktivierungsenergie und desto größer die Verschiebung Δ der Einzelpotentiale gegeneinander. Der schrittweise Charakter der untersuchten Reaktionen nimmt mit der Stabilität des Übergangszustandes bzw. des lokalen Minimums zu.

4.2.2 Strukturelle Veränderungen im Verlauf der Reaktion

Um Auskunft darüber zu bekommen, welche Bereiche der MEPs vom Doppelprotonentransfer, d.h. der Bewegung der beiden Protonen H1 und H2, dominiert sind und welche Bereiche durch andere Bewegungen dominiert werden, wurde für die Reaktionen **1** - **5** die reduzierte Masse $\mu(s)$ entlang des Reaktionspfades mit Hilfe eines Ansatzes von Meyer und Günthard ermittelt.¹⁰⁰⁻¹⁰² Danach gilt für ein N -atomiges System

$$\frac{1}{\mu} = \sum_{i=1}^N m_i^{-1} \frac{\partial s}{\partial \vec{x}_i} \cdot \frac{\partial s}{\partial \vec{x}_i} \quad . \quad (4.5)$$

In dieser Gleichung bezeichnet m_i die Masse des i -ten Atoms und \vec{x}_i die kartesischen Koordinaten dieses Atoms. Vergleicht man nun die reduzierten Massen $\mu(s)$ entlang des MEPs der Reaktionen **1** - **5** mit den reduzierten Massen $\mu_{DD}(s)$ der Reaktionen, bei denen die Protonen H1 und H2 durch Deuteronen ersetzt wurden, so ergeben sich an den Stellen des Reaktionspfades große Unterschiede in den reduzierten Massen, an denen der Transfer der Protonen bzw. Deuteronen dominiert. In Abb. 4.5 ist die Differenz $\Delta\mu(s)$ der reduzierten Massen aus protonierten und deuterierten Reaktionen entlang des Reaktionspfades aufgetragen. Damit die Eindeutigkeit der Reaktionspfade (siehe Kapitel 3.2.1) gewährleistet ist und zur besseren Vergleichbarkeit mit den in Abb. 4.3 auf S. 76 dargestellten Reaktionsprofile, wurde eine massegewichtete Reaktionskoordinate gewählt. Die aus der Massengewichtung re-

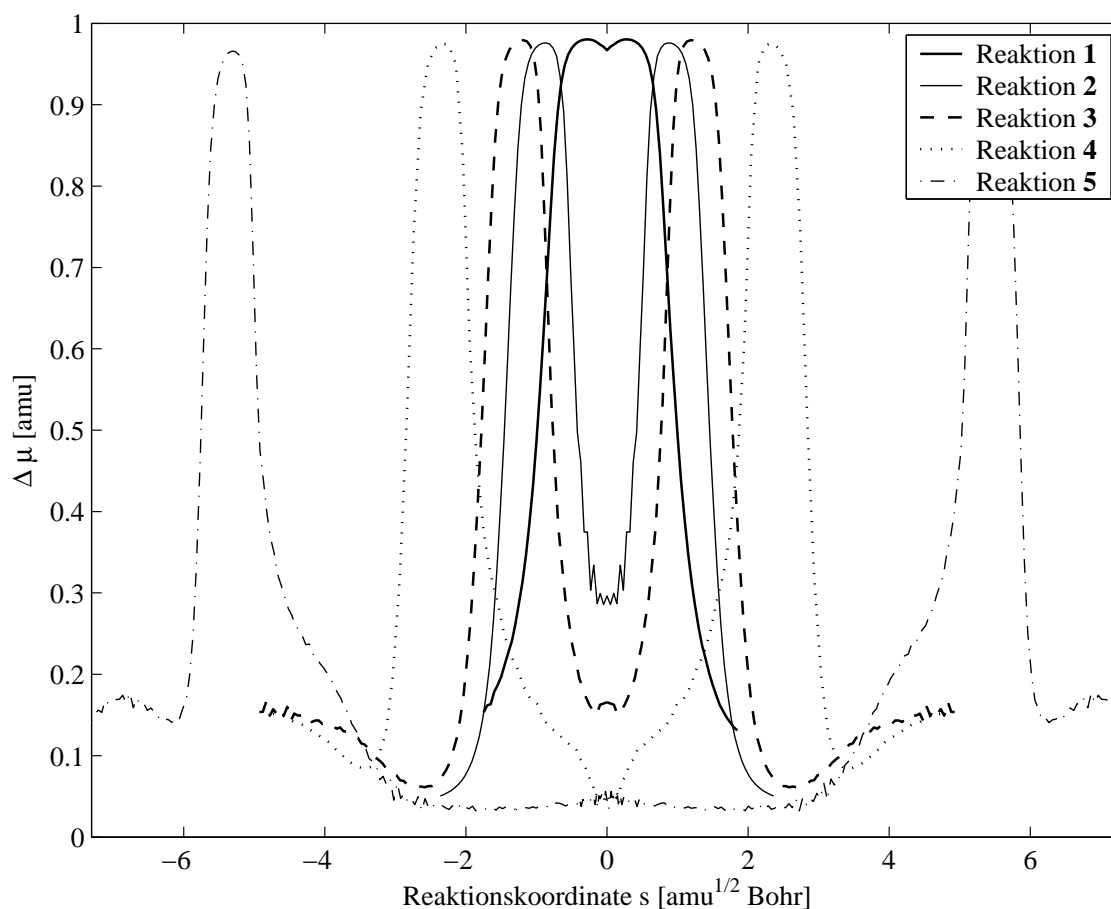


Abbildung 4.5: Differenz der reduzierten Masse $\mu(s)$ zwischen protonierter und deuterierter Form der Reaktionen **1** - **5**.

sultierenden Unterschiede der Reaktionskoordinate für das jeweilige protonierte und deuterierte System sind jedoch gering und beeinflussen hauptsächlich die Breite der Peaks in Abb. 4.5, nicht jedoch deren Lage. Es wird deutlich, dass bei Reaktion **1** der DPT vor allem im Bereich des Übergangszustandes abläuft und die Reaktion, je weiter man sich vom Übergangszustand entfernt, immer mehr durch Koordinaten (Bindungsabstände, Bindungswinkel und Diederwinkel), an denen die zu übertragenden Protonen nicht beteiligt sind, dominiert wird. Da Reaktion **1** konzertiert asynchron verläuft, existiert auf dem MEP nur ein Gebiet, in dem beide Protonen (bzw. Deuteronen) übertragen werden. Für eine konzertiert synchron verlaufende Reaktion ist das Maximum von $\Delta\mu(s)$ genau an der Stelle $s = 0$ zu erwarten, während im Fall der asynchronen Reaktion zwei Maxima an geringem Abstand von $s = 0$ ab-

weichenden Stellen auftreten.

Betrachtet man die Reaktionen **2** - **5**, so wird $\Delta\mu(s = 0)$ immer kleiner. Die Reaktionen werden folglich in dieser Reihe an der Stelle $s = 0$ immer mehr durch andere Koordinaten dominiert. Die Maxima von $\Delta\mu(s)$ wandern immer weiter nach außen. Bei den schrittweise ablaufenden Reaktionen **4** und **5** befinden sich die Maxima in etwa an der Stelle der beiden Übergangszustände TS1 und TS2. Bei den Plateaureaktionen **2** und **3** findet der Doppelprotonentransfer vor allem an den Rändern des Plateaus statt, an denen sich formal die Übergangszustände der SPTR-Potentiale befinden. Am (formalen) Übergangszustand an der Stelle $s = 0$ dominiert nicht der Doppelprotonentransfer, sondern eine andere Bewegung (siehe unten). Der Abstand der beiden Maxima ist wiederum ein Maß dafür, wie stark schrittweise eine Reaktion verläuft. Dass es sich bei Plateaureaktionen um einen Grenzfall zwischen konzertierten und schrittweise verlaufenden Reaktionen handelt, zeigt sich daran, dass die Betrachtung von Abb. 4.5 eher für einen schrittweisen Mechanismus bezüglich der Reaktionen **2** und **3** spricht, während das Auffinden eines (formalen) Übergangszustandes an der Stelle $s = 0$ sowie das Fehlen eines lokalen Minimums eher auf einen konzertierten Verlauf schließen lässt.

Um den Einfluss von Koordinaten, an denen die beiden Protonen H1 und H2 nicht beteiligt sind, zu untersuchen, wurde entlang des Reaktionspfades der Abstand der Massenschwerpunkte des (substituierten) Pyrazolmoleküls und des Guanidinmoleküls am Beispiel von Reaktion **2** gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen (siehe Abb. 4.6). Ferner sind die N_1N_2 - bzw. N_2N_3 -Abstände dargestellt. Beginnend am Edukt ($s \approx -5,0 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$) nimmt der N_1N_2 -Abstand zunächst stärker ab als der N_3N_4 -Abstand, während der Abstand der Schwerpunkte der beiden Monomere, d.h. Pyrazol und Guanidin, nur gering abnimmt. Folglich bewegen sich die beiden Monomere zunächst in Form einer Kippbewegung aufeinander zu. Diese Kippbewegung wird im Intervall $-4,0 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr} \leq s \leq -2,0 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ schwächer, da sich die beiden betrachteten N-N-Abstände dort nahezu im selben Maß verringern. In diesem Bereich bewegen sich die beiden Monomere v.a. in Form einer Translationsbewegung aufeinander zu, erkennbar am sich deutlich verringern den Abstand der Schwerpunkte der beiden Monomere. Im Intervall $-1,2 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr} \leq s \leq 1,2 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ findet der eigentliche Austausch der beiden Protonen statt. Die beiden Monomere

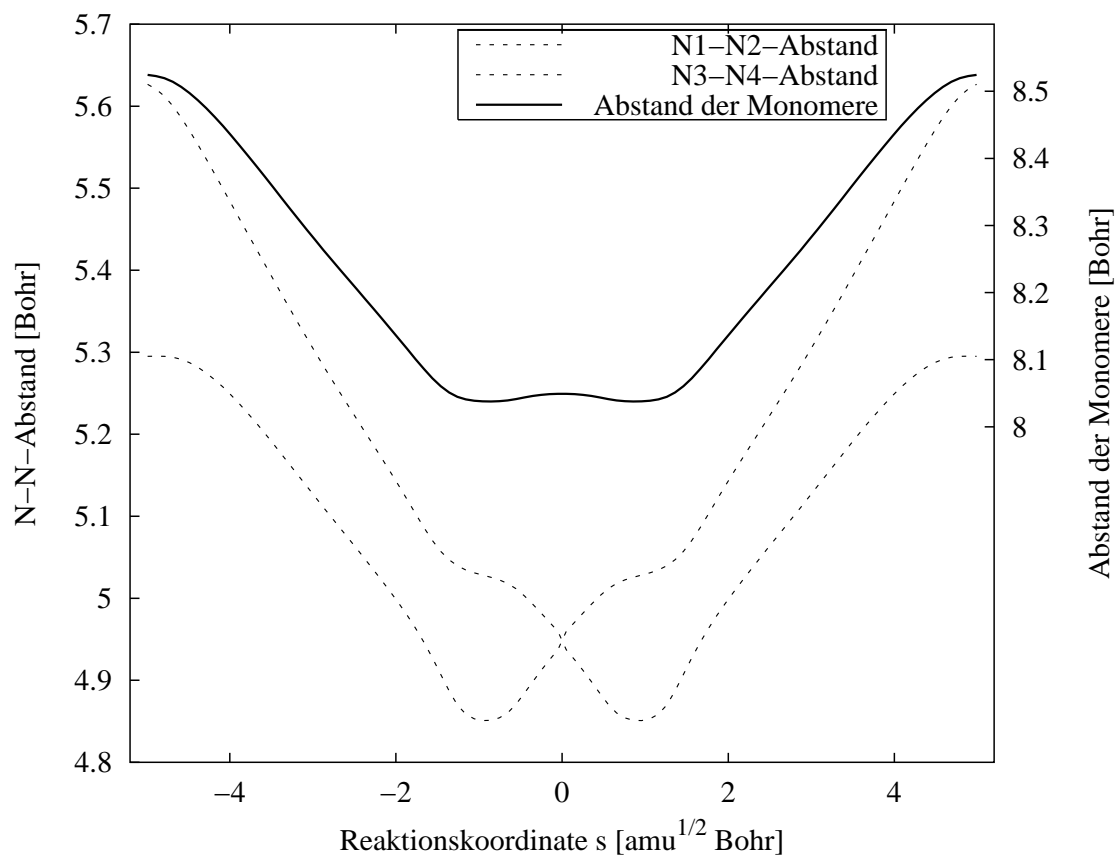


Abbildung 4.6: N-N-Abstände und Abstand der Schwerpunkte der Monomere Pyrazol und Guanidin entlang der Reaktionskoordinate s .

bewegen sich im Plateaubereich der Reaktion nicht weiter aufeinander zu, ihr Abstand bleibt nahezu konstant. Der Doppelprotonentransfer geht mit einer erneuten Kippbewegung der beiden Monomere einher. Während der N_3N_4 -Abstand an der Stelle $s = -1,2 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ ein Minimum erreicht hat und im weiteren Verlauf der Reaktion wieder anwächst, sinkt der N_1N_2 -Abstand weiter ab, bis auch das zweite Proton an der Stelle $s = 1,2 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ übertragen ist und steigt dann wieder an. Aufgrund der Symmetrie der Reaktion driften die beiden Monomere nach dem Protonenaustausch im Intervall $2,0 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr} \leq s \leq 4,0 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ auseinander, erkennbar an der Zunahme des Abstandes der beiden Schwerpunkte und erreichen die Produktkonfiguration an der Stelle $s \approx 5,0 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ wiederum in einer Kippbewegung. Diese kann dadurch erklärt werden, dass die beiden Wasserstoffbrücken in der Edukt- bzw. Produktkonfiguration unterschiedlich stark sind.

Der konzertierte bzw. schrittweise Charakter einer Reaktion wird wiederum an den Kurven der N_1N_2 -Abstände bzw. N_3N_4 -Abstände deutlich. Je stärker diese beiden Kurven gegeneinander verschoben sind, desto stärker schrittweise ist der Reaktionsverlauf. Im Fall einer Synchronreaktion sind die beiden Kurven deckungsgleich.

Aus den strukturellen Untersuchungen der DPTRs lässt sich also zusammenfassend sagen, dass Plateaureaktionen im Eingangs- und Ausgangskanal sowie am formalen Übergangszustand an der Stelle $s = 0$ durch Translations- bzw. Rotationsbewegungen dominiert werden. Der eigentliche Protonentransfer findet vor allem an den beiden Plateaukanten statt.

Kapitel 5

Anwendung der RPH-Theorie auf Doppelprotonentransferprozesse

Innerhalb dieses Kapitels soll die nähere Umgebung des Reaktionstals unter Verwendung des RPH (Reaction Path Hamiltonian) für verschiedene Doppelprotonentransferreaktionen genauer untersucht werden. Im Fall der Plateaureaktionen ist u.a. von Interesse, wie steil das Reaktionstal im Plateaubereich ist und inwiefern hierbei Unterschiede zu eindeutig konzertiert bzw. schrittweise ablaufenden Reaktionen auftreten. Des Weiteren soll der Energietransfer zwischen der Reaktionskoordinate und Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad sowie zwischen zwei Schwingungen für diverse DPTs betrachtet und erläutert werden. Die Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad sowie diverse Kopplungen untereinander bzw. mit dem Reaktionspfad besitzen Auswirkungen auf die Dynamik einer Reaktion, die durch Lösen der klassischen Hamilton'schen Bewegungsgleichungen ermittelt werden konnte. Die Untersuchung der Reaktionen erfolgte unter Verwendung des innerhalb dieser Arbeit geschriebenen Dynamikprogramms CMDRPH. Ein besonderes Interesse gilt dem Zusammenhang zwischen der Form des Reaktionsprofils, diversen Kopplungselementen und dem Transmissionskoeffizienten κ . Dieser korrigiert mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes (TST) berechnete Geschwindigkeitskonstanten. Bei Plateaureaktionen ist zusätzlich die durchschnittliche Dauer, die das Reaktionssystem auf dem Plateau verweilt, von Interesse.

5.1 Ergebnisse aus der RPH-Analyse

5.1.1 Frequenzanalysen

Das Reaktionstal lässt sich in der näheren Umgebung des Reaktionspfades mit Hilfe von Gl. (3.28) auf S. 36 beschreiben. Die projizierten Frequenzen ω_i wurden unter Verwendung der Gleichungen (3.25) und (3.26) auf S. 35 ermittelt. In Abb. 5.1 sind die projizierten Frequenzen, die zum Reaktionspfad orthogonal sind, für Reaktion **3** in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate dargestellt. Die korrekte Anordnung der Frequenzen entlang des Reaktionspfades unter Berücksichtigung vermiedener

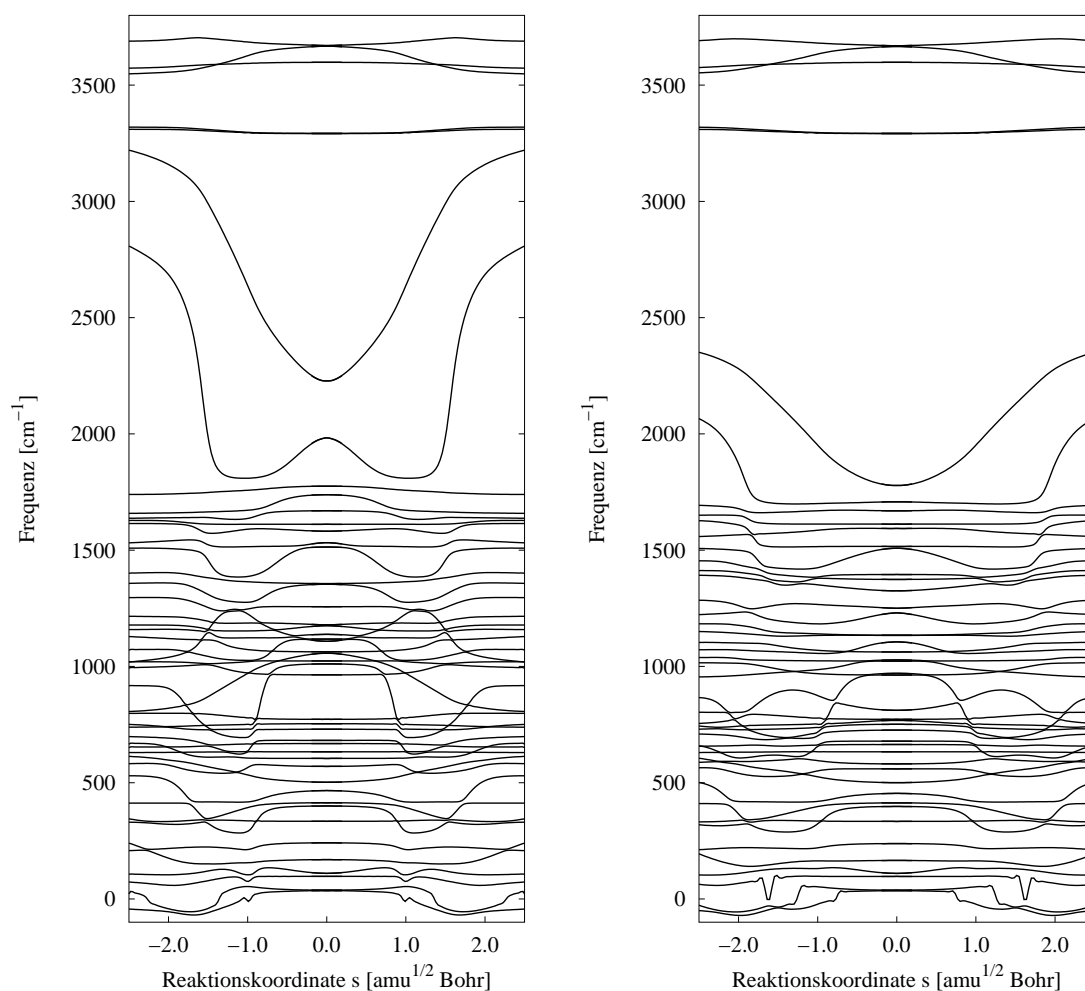


Abbildung 5.1: Frequenzanalysen von Reaktion **3** (links: protonierte Form, rechts: deuterierte Form)

Kreuzungen erfolgte mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Verfahren. Es wurde deutlich, dass sich bei Reaktion **3** alle Kreuzungen als vermieden erweisen. Im deuterierten Fall von Reaktion **3** sind die beiden Protonen H1 und H2, die im Verlauf der Doppelprotonentransferreaktion übertragen werden, durch Deuteronen ersetzt. In Abb. 5.1 ist erkennbar, dass die meisten Frequenzen im Plateaubereich nahezu konstant bleiben.

Die stärksten Änderungen der Frequenzen treten an den Plateaukanten, also an den Stellen, an denen die beiden Protonen übertragen werden, auf. Frequenzunterschiede zwischen protonierter und deuterierter Form treten vor allem bei den Normalschwingungen auf, an denen die entsprechenden Protonen bzw. Deuteronen direkt beteiligt sind. So unterscheiden sich beispielsweise die bei ca. 2800 cm^{-1} bzw. 3200 cm^{-1} beginnenden N-H-Steckschwingungen von den korrespondierenden N-D-Streckschwingungen um mehr als 500 cm^{-1} . Im Plateaubereich sind die Frequenzunterschiede gering, während sie wiederum an den Plateaukanten deutlicher zum tragen kommen, da dort die zu übertragenden Protonen an zahlreichen Normalschwingungen beteiligt sind.

Unterschiede innerhalb der Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad und damit innerhalb der Reaktionstäler zeigen sich beim Vergleich zwischen der konzertierten Reaktion **1** und Reaktion **4** mit schrittweisem Charakter (siehe Abb. 5.2). Bei Reaktion **1** sind die stärksten Frequenzänderungen im Gebiet des Übergangszustandes erkennbar. Im Bereich $|s| > 1.0\text{ amu}^{1/2}\text{ Bohr}$, in dem beide Protonen bereits übertragen sind, ergeben sich kaum noch Frequenzänderungen. Im Gegensatz dazu finden bei Reaktion **4** die größten Frequenzänderungen im Bereich der Übergangszustände TS1 und TS2 statt, den Gebieten, in denen jeweils ein Proton übertragen wird. Reaktion **4** besitzt nahezu Plateaucharakter bezüglich des MEPs $V(s)$ und zeigt ein echtes Plateau auf dem ZPE-korrigierten Potential $V_{ZPE}(s)$ (siehe Kapitel 4.1.2). Im Bereich des Plateaus ändern sich die Frequenzen der zum Reaktionspfad orthogonal verlaufenden Normalschwingungen kaum.

5.1.2 Analyse der Krümmung des Reaktionspfades

Eine wichtige Größe innerhalb der RPH-Theorie stellt die Krümmung $k(s)$ dar, die sich aus den RP-Kopplungselementen $B_\mu(s)$ gemäß Gl. (3.35) auf S. 38 be-

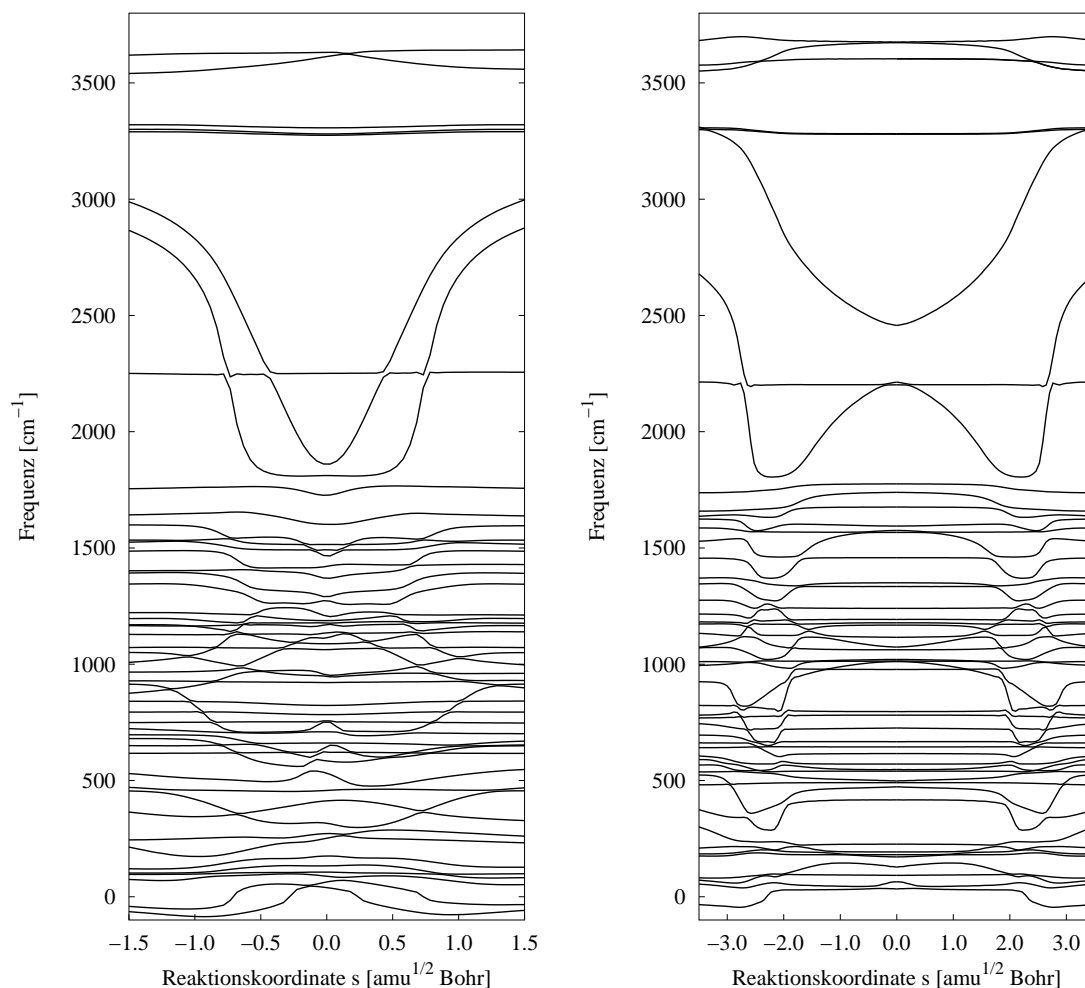


Abbildung 5.2: Frequenzanalysen der Reaktionen **1** (links) und **4** (rechts).

rechnen lässt. Sie spiegelt den Energieaustausch zwischen der Reaktionskoordinate s und den zum Reaktionspfad orthogonalen Schwingungen $\{\mu_i\}$ wider. An Stellen großer Krümmung ist die Kopplung zwischen der Reaktionskoordinate und den dazu orthogonalen Moden und folglich der Energietransfer groß. In Abb. 5.3 ist die Krümmung $k(s)$ entlang der Reaktionskoordinate am Beispiel der protonierten und deuterierten Plateareaktion **2** dargestellt. Sowohl bezüglich der protonierten als auch der deuterierten Reaktion wird deutlich, dass die Krümmung und damit der Energietransfer zwischen der Reaktionskoordinate und orthogonalen Moden im Bereich des formalen Übergangszustandes im Zentrum des Plateaus gering sind. Der Peak an der Stelle $s = 0$ ist auf numerische Ungenauigkeiten bei der Be-

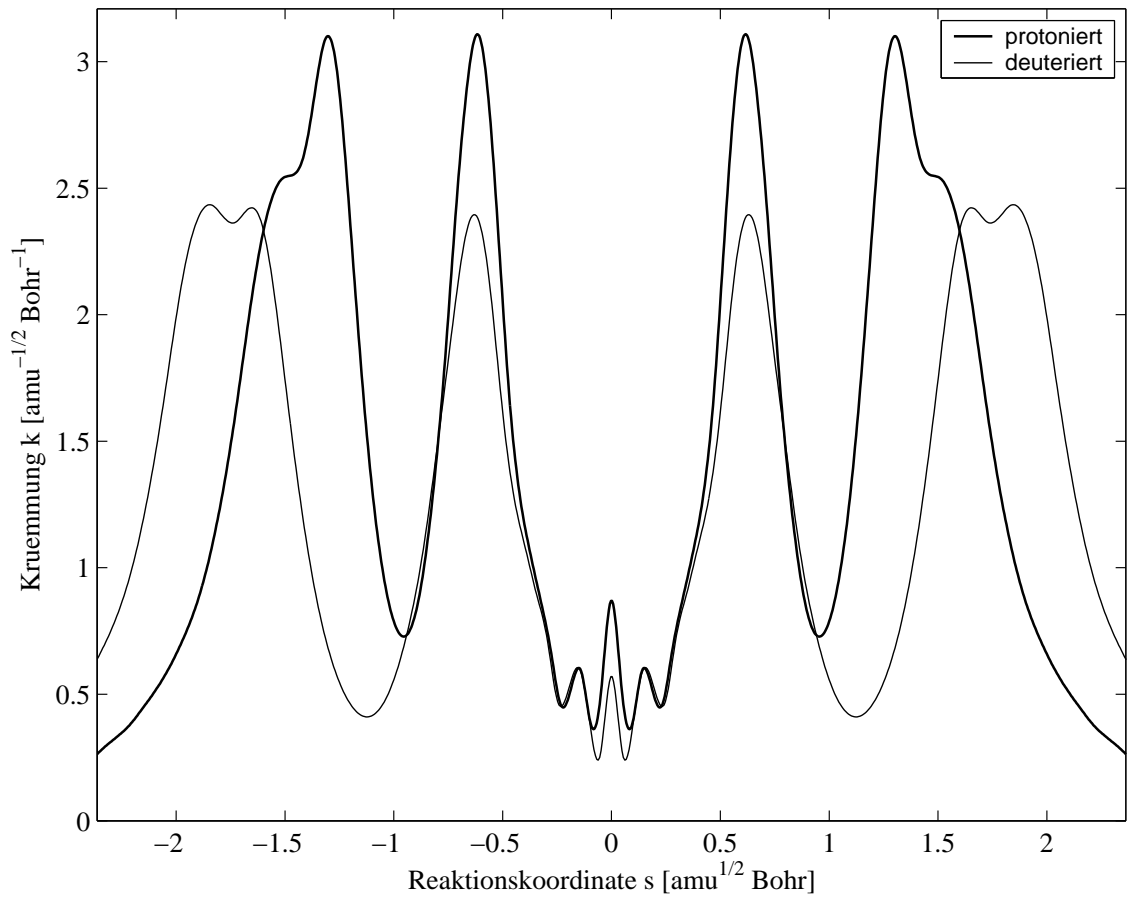


Abbildung 5.3: Krümmung des Reaktionspfades am Beispiel von Reaktion **2** (protoniert und deuteriert).

rechnung der RP-Kopplungselemente $B_\mu(s)$ in diesem Bereich zurückzuführen. Da das Plateau im Bereich von $s = 0$ sehr flach ist, ist die exakte Bestimmung des Reaktionspfades dort sehr schwierig und bedarf sehr enger Konvergenzkriterien im Gonzalez-Schlegel-Algorithmus bezüglich der Geometrieoptimierungen. Die auftretenden numerischen Ungenauigkeiten haben wiederum Auswirkungen auf die Eigenvektoren der Kraftkonstantenmatrix, die zur Berechnung der RP-Kopplungen und somit der Krümmung benötigt werden (vgl. Gl. (3.25), (3.26), (3.32) und (3.35)). Im Fall der protonierten Reaktion besitzt die Krümmung an den Stellen $|s| = 0,61$ amu^{1/2} Bohr und $|s| = 1,31$ amu^{1/2} Bohr ein Maximum. Im Fall der deuterierten Reaktion tritt das erste Maximum an derselben Stelle auf, während das zweite weiter nach außen hin verschoben ist ($|s| = 1,67$ amu^{1/2} Bohr). Diese Unterschiede

sind auf die Massegewichtung der Reaktionskoordinate zurückzuführen. Das erste Maximum ist bei beiden Reaktionen identisch, da sich bis dorthin die massegewichteten kartesischen Koordinaten der zu übertragenden Protonen bzw. Deuteronen kaum verändert haben. Der eigentliche Protonentransfer findet zwischen den beiden Maxima der Krümmung $k(s)$ statt. Da beide Reaktionen sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die beiden Kurven $k(s)$ kaum. Der Buckel des zweiten großen Peaks an der Stelle $|s| = 1,55 \text{ amu}^{1/2}$ Bohr geht jedoch bei Deuterierung in ein Maximum über. Er wird im protonierten Fall von einem Kopplungselement $B_\mu(s)$ verursacht, das die Kopplung zwischen einer N-H-Streckschwingung und dem Reaktionspfad beschreibt, an der das zu übertragende Proton direkt beteiligt ist. Da die Krümmung massegewichtet ist, nimmt diese im deuterierten Fall etwas geringere Werte an als im protonierten. Der Verlauf der Krümmung steht in gutem Einklang mit den mechanistischen Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.2. Wie dort beschrieben, lässt sich der Doppelprotonentransfer in verschiedene Gebiete einteilen (vgl. Abb. 4.6): Das Pyrazol- und das Guanidinmolekül bewegen sich zunächst aus der Eduktstruktur aufeinander zu, im Anschluss daran wird ein Proton übertragen (an der Plateaukante), danach kippen die beiden Monomere aufeinander zu und das zweite Proton wird übertragen. Zuletzt entfernen sich die beiden Monomere voneinander, und die Produktstruktur wird erreicht. Um entlang des Reaktionspfades vom einen zum anderen Bereich zu gelangen, ist eine Energieumverteilung notwendig, d.h. es fließt Energie aus dem Reaktionspfad in Schwingungsmoden orthogonal zum Reaktionspfad und Energie aus Schwingungen, welche die Bewegung entlang des Reaktionspfades gut beschreiben, in den Reaktionspfad. Die Energieumverteilung geht mit großen RP-Kopplungen $B_\mu(s)$ und folglich einer großen Krümmung des Reaktionspfades einher. Anhand von Abb. 5.3 und Abb. 4.6 wird deutlich, dass die Maxima der Krümmung in guter Übereinstimmung mit den Bereichsgrenzen sind, an denen beispielsweise der Transfer eines Protons in das sich auseinander Bewegen der beiden Monomere übergeht. In Abb. 5.4 ist die Krümmung $k(s)$ entlang des Reaktionspfades für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten DPTRs **1** - **5** dargestellt. Um numerische Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Reaktionspfades im Bereich der Stelle $s = 0$ bei den Reaktionen **3** und **4** zu minimieren, wurden alle kartesischen Koordinaten $x_i(s)$ aller Strukturen entlang des MEPs sowie Eigenvektoren $\vec{L}_i(s)$ entlang des MEPs im Bereich $0 \leq s \leq a$ ($a = 0,8$ bei Reaktion **3** und $a = 1,6$ bei Reaktion **4**) mit Hilfe

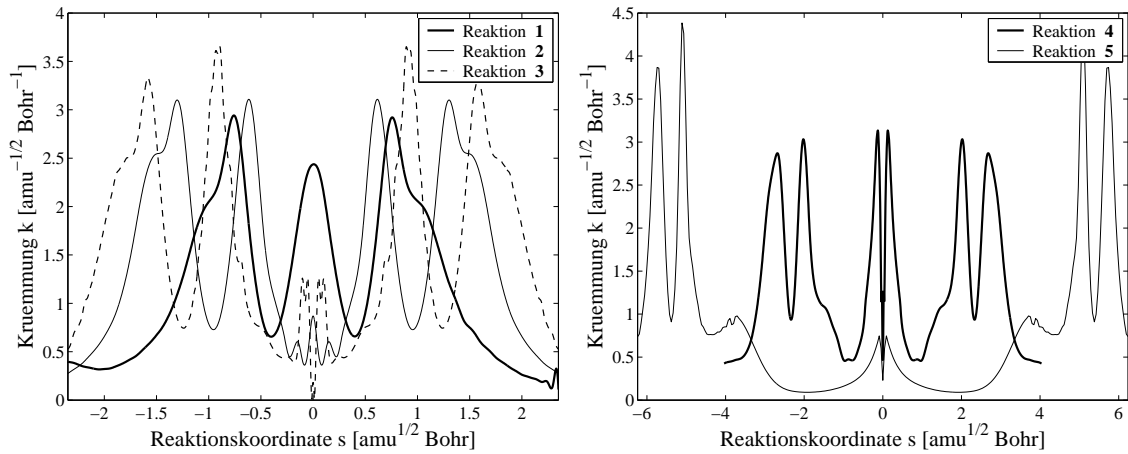


Abbildung 5.4: Krümmung des Reaktionspfades für die Reaktionen **1 - 3** (links) und **4 - 5** (rechts).

eines Polynoms 9. Ordnung interpoliert. Bei der Interpolation wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet.¹⁰³ Die Krümmung des Reaktionspfades besitzt für die konzertiert verlaufende Reaktion **1** ein Maximum an der Stelle $s = 0$. Von den Plateaureaktionen ausgehend sind die beiden Maxima vor den Plateaukanten zu einem einzigen Maximum in der Mitte zusammenschmolzen. Je stärker der schrittweise Charakter einer Reaktion, desto weiter wandern die beiden Maxima der Krümmung $k(s)$, zwischen denen ein einzelner Protonentransferschritt stattfindet, nach außen. Auffallend große Peaks bei Reaktion **4**, die sich in dem Bereich $-1 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr} \leq s \leq 1 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ befinden, sind mit Ausnahme des Minimums an der Stelle $s = 0$ nicht auf numerische Probleme zurückzuführen. Diese Krümmungspeaks sind auf ein einziges Kopplungselement $B_\mu(s)$ mit $\mu = 2$ zurückzuführen. Gemäß Gl. (3.32) auf S. 37 ergeben sich die RP-Kopplungselemente $B_\mu(s)$ als Skalarprodukt aus dem zur μ -ten Schwingung gehörenden Eigenvektor \vec{L}_μ und der Ableitung des Gradientenvektors \vec{g} , welche als Schwingungsbewegung entlang des Reaktionspfades interpretiert werden kann. Große Kopplungselemente erhält man folglich dann, wenn die beiden skalar zu multiplizierenden Vektoren parallel sind, was genau dann der Fall ist, wenn die beiden Schwingungsbewegungen sehr ähnlich sind. Die in Abb. 5.5 dargestellte Frequenz $\omega_2(s)$ entlang des Reaktionspfades gehört im Gebiet mit $-1 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr} \leq s \leq 1 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ zu einer Schwingung, die genauso wie die Schwingungsbewegung entlang des Reaktionspfades eine Kipp-

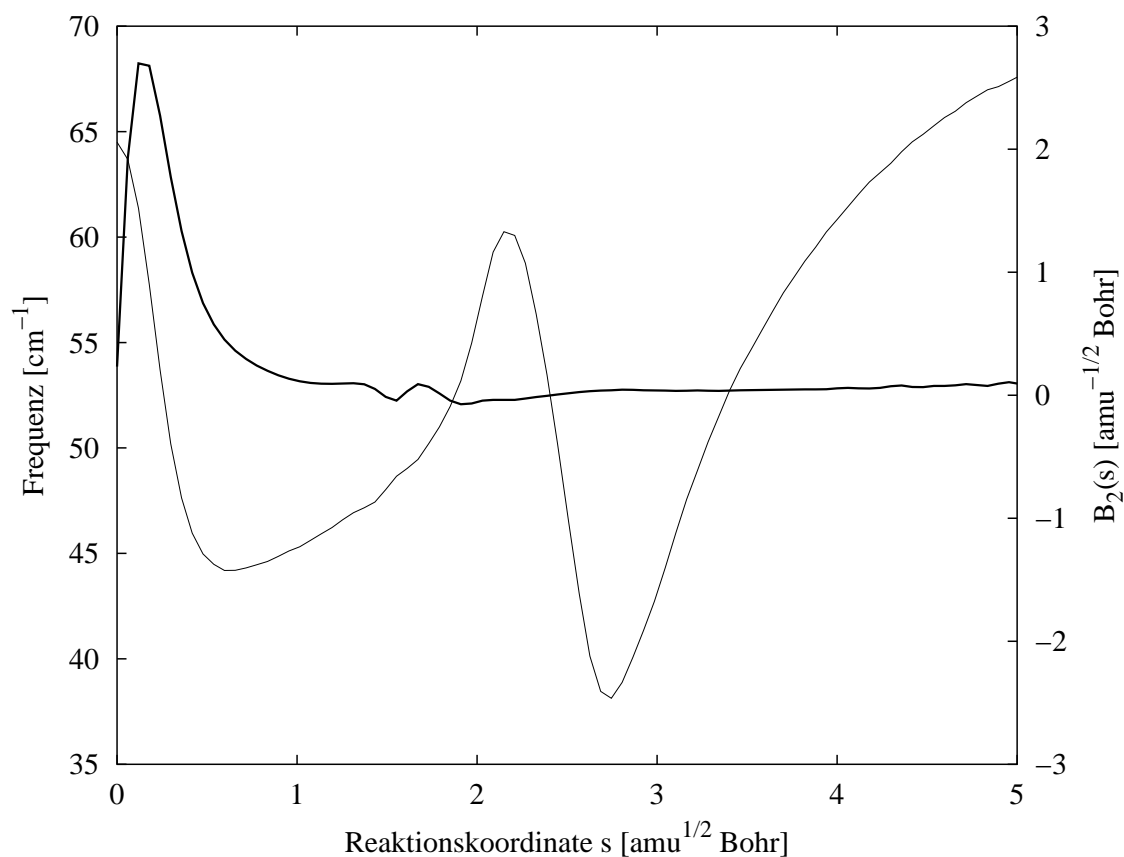


Abbildung 5.5: Frequenz der Schwingung $\omega_2(s)$ und RP-Kopplung $B_2(s)$ entlang des MEPs (fett).

bewegung der beiden Monomere 4-Cyanopyrazol und Guanidin beschreibt. Folglich ist der Energieaustausch zwischen der Schwingung mit der Frequenz $\omega_2(s)$ und der Reaktionskoordinate und damit auch das RP-Kopplungselement $B_2(s)$ in diesem Bereich groß.

Nicht alle Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad treten mit diesem in Wechselwirkung und tauschen Energie aus. Die Krümmung des Reaktionspfades wird häufig durch Berücksichtigen einiger weniger Kopplungselemente gut beschrieben, was in Abb. 5.6 am Beispiel von Reaktion **2** dargestellt ist. So ist bei Reaktion **2** die Betrachtung von 14 Kopplungselementen ausreichend, um die Krümmung nahezu vollständig zu beschreiben. Die Reduktion der Kopplungselemente zur vereinfachten Beschreibung einer Reaktion kann man sich insbesondere bei der Berechnung der RPH-Dynamik zunutze machen.

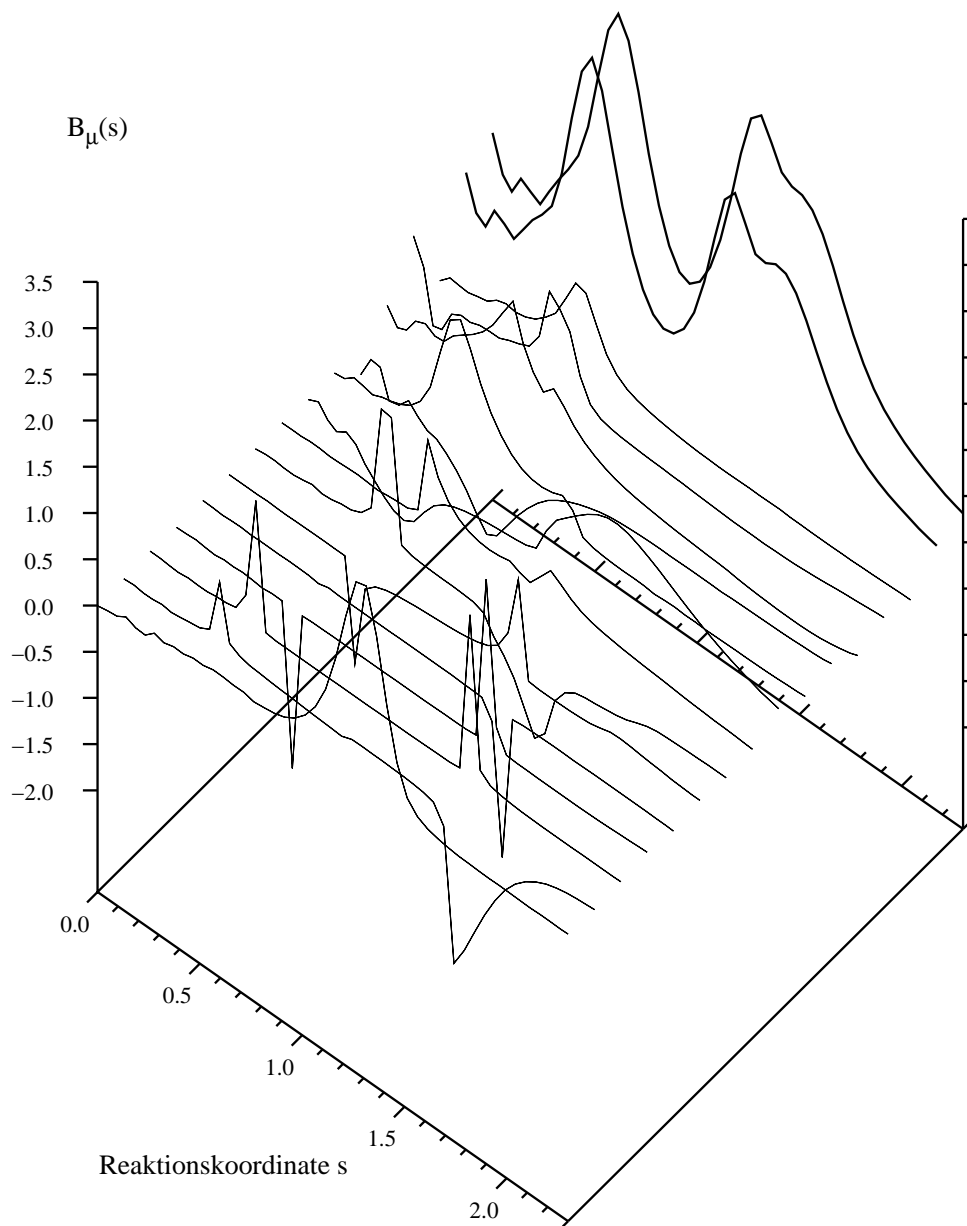


Abbildung 5.6: Wichtige RP-Kopplungselemente und deren Beitrag zur Krümmung. Die Gesamtkrümmung (hintere fette Kurve) sowie die durch die hier dargestellten Kopplungselemente berechnete Krümmung (vordere fette Kurve) zeigen kaum Unterschiede.

5.1.3 Coriolis-Kopplungen

Im Verlauf einer Reaktion kann nicht nur zwischen einer Schwingung und dem Reaktionspfad, sondern auch zwischen zwei zum Reaktionspfad orthogonalen Moden Energie ausgetauscht werden. Ein Maß für diesen Energieaustausch sind im Rahmen der RPH-Theorie die Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$, die sich gemäß Gl. (3.33) auf S. 37 bzw. Gl. (3.37) auf S. 39 aus den Eigenvektoren der entsprechenden Schwingungen berechnen lassen. In Abb. 5.7 sind am Beispiel von Reaktion **2** exemplarisch die Kopplungselemente $B_{\mu\nu}(s)$ für zwei ausgewählte Schwingungen entlang des Reaktionspfades dargestellt. Der Energietransfer zwischen zwei Schwingungsmoden ist vor allem an den Stellen besonders groß, an denen die Frequenzen der Schwingungen sehr ähnlich sind. Insbesondere dort, wo vermiedene Kreuzungen

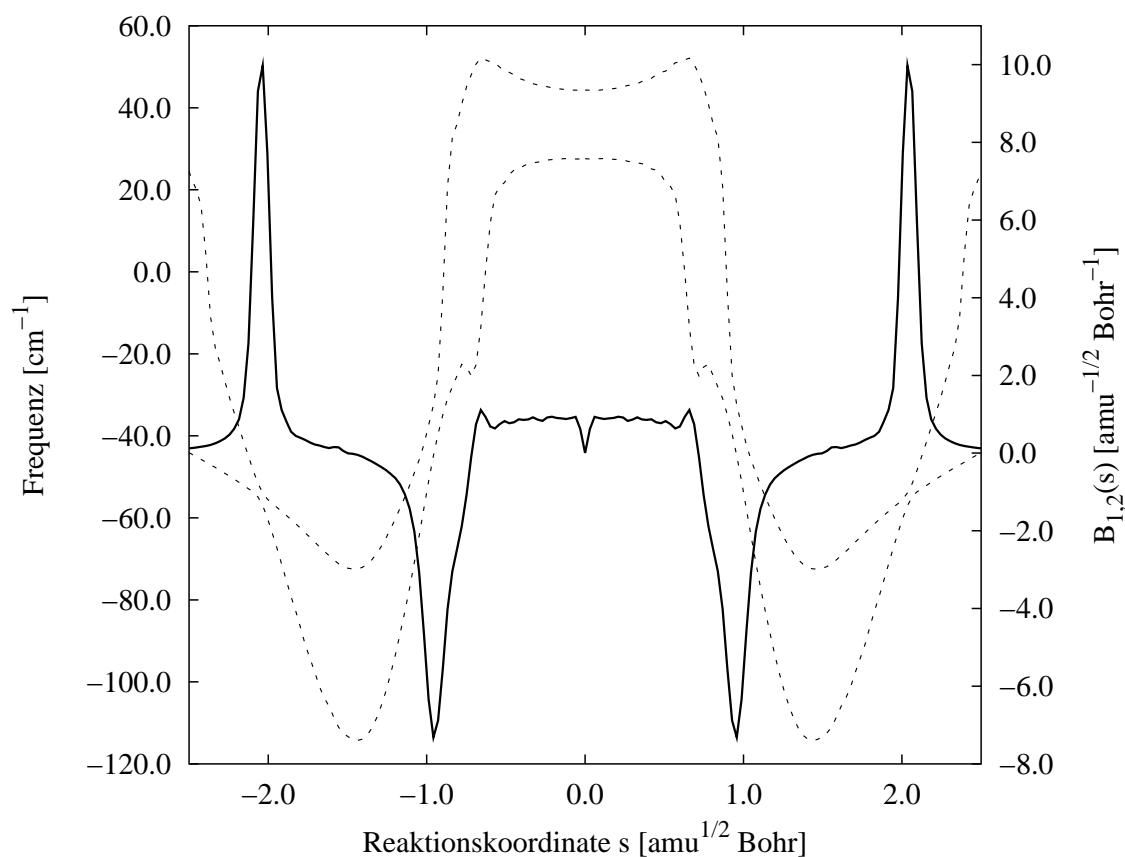


Abbildung 5.7: Ausgewählte Schwingungen ω_1 und ω_2 (gestrichelt) entlang des Reaktionspfades und die dazugehörigen Kopplungselemente $B_{1,2}(s)$ (fett).

auftreten, nehmen die Kopplungselemente $B_{\mu\nu}(s)$ große Werte an.

Um die Problematik vermiedener Kreuzungen und die daraus resultierenden großen Coriolis-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$ zu vermeiden, ist es möglich, anstelle einer adiabatischen Darstellung der Hamiltonfunktion (siehe Gl. (3.34) auf S. 37) eine diabatische zu wählen. Dazu gibt es einige Ansätze in der Literatur.^{104–107} In einer diabatischen Darstellung existieren keine vermiedenen Kreuzungen der Schwingungen. Der kinetische Teil der Hamiltonfunktion ist diagonal. Allerdings treten in der diabatischen Darstellung Nichtdiagonalelemente im potentiellen Teil der Hamiltonfunktion auf, was die eindimensionale Beschreibung der Reaktionen mit Hilfe eines MEPs einschränkt. Ferner ist anzunehmen, dass sich der Verlauf dieser Kopplungselemente während einer Reaktion ebenfalls sprunghaft ändert. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die adiabatische Darstellung bevorzugt.

5.2 Ergebnisse aus der RPH-Dynamik

5.2.1 Vorbemerkungen

Wie bereits in Kapitel 3.3.2 ausgeführt, besteht die Fundamentalannahme der Theorie des aktivierten Komplexes (TST) zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten darin, dass alle Trajektorien, die vom Edukt zum Produkt verlaufen, die Trennfläche S auf der Potentialhyperfläche, die Edukte und Produkte voneinander trennt, genau einmal kreuzen. Rückkreuzungen und Mehrfachkreuzungen sind demnach ausgeschlossen. In der Praxis ist diese Näherung nicht immer gerechtfertigt. Eine direkte Berücksichtigung von Rückkreuzungen ist mit Hilfe von Transmissionskoeffizienten möglich. Die klassische-exakte ^a Geschwindigkeitskonstante $k_{kl}(T)$ ergibt sich dann als das Produkt aus der mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes ermittelten Geschwindigkeitskonstante $k_{TST}(T)$ und dem Transmissionskoeffizienten $\kappa(T)$ mit $0 \leq \kappa \leq 1$:

$$k_{kl}(T) = \kappa(T) \cdot k_{TST}(T) \quad . \quad (5.1)$$

Bei der dynamischen Beschreibung einer Reaktion stellen Transmissionskoeffizienten eine interessante Größe dar, da sie das Umkehrverhalten von Trajektorien zum Ausdruck bringen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Transmissionskoeffizienten für die Reaktionen **1** - **3** berechnet. Bei den Reaktionen **4** und **5** erscheint es nicht sinnvoll, die Reaktionsdynamik mit Hilfe eines klassischen Ansatzes zu beschreiben, da der Charakter der Reaktionen sehr stark durch quantenmechanische Einflüsse bestimmt ist. So existiert beispielsweise auf dem MEP $V(s)$ bei Reaktion **4** ein lokales Minimum an der Stelle $s = 0$, das nach ZPE-Korrektur in einen Übergangszustand übergeht. Eine Plateaureaktion, deren Dynamik im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden soll, tritt erst dann auf, wenn Quanteneffekte berücksichtigt werden, was im klassischen RPH-Formalismus nicht möglich ist.

^aDa in dieser Arbeit Transmissionskoeffizienten unter Anwendung der RPH-Theorie berechnet wurden, sind die Geschwindigkeitskonstanten lediglich im Rahmen der RPH-Näherungen klassisch-exakt. Wird im Folgenden der Begriff *klassisch-exakt* verwendet, so bedeutet dies stets exakt innerhalb der RPH-Näherungen.

5.2.2 Bestimmung von Transmissionskoeffizienten

Transmissionskoeffizienten der protonierten und deuterierten Pyrazol-Guanidin-Reaktion im Vergleich

Die Transmissionskoeffizienten κ wurden für die protonierte und die deuterierte Pyrazol-Guanidin-Reaktion, bei der die beiden am Doppelprotonentransfer beteiligten Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt wurden, sowohl nach Anderson *et al.*, als auch nach Rosenberg *et al.* berechnet. Da es sich bei Reaktion **2** um eine symmetrische Reaktion handelt, bei der Edukte und Produkte ununterscheidbar sind und der Übergangszustand C_S -Symmetrie besitzt, konnten zur Berechnung der Transmissionskoeffizienten Gl. (3.68) auf S. 56 (Anderson Formalismus) bzw. Gl. (3.72) auf S.57 (Rosenberg Formalismus) verwendet werden. Beginnend am (formalen) Übergangszustand mit der Reaktionskoordinate $s = 0$ wurden für insgesamt 6 verschiedene Temperaturen T jeweils 3000 Trajektorien zeitlich vorwärts in Produkt-richtung propagiert. Es stellte sich heraus, dass die Transmissionskoeffizienten nach einer Simulation von 3000 Trajektorien bis zur zweiten Nachkommastelle konstant bleiben. Bei einem N -atomigen System sind zur Lösung der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen (vgl. Gl. (3.11) auf S. 29) jeweils $3N - 6$ Impulskoordinaten P_i und Normalkoordinaten Q_i statistisch auszuwählen. Während man für die Impulse eine flussgewichtete Verteilung annimmt, wurden die Normalkoordinaten durch Boltzmann Verteilung ausgewählt. Bei der Simulation der Trajektorien muss die Gesamtenergie H , die sich aus Gl. (3.34) auf S. 37 ergibt, über den gesamten Simulationszeitraum konstant bleiben. Dieses physikalische Kriterium ist aufgrund numerischer Schwierigkeiten bei der Lösung des Systems gekoppelter Differentialgleichungen häufig nicht erfüllt. Solche Trajektorien werden ignoriert und bei der Berechnung von Transmissionskoeffizienten nicht berücksichtigt. Die Berechtigung dieses Vorgehens wird anhand von Abb. 5.8 deutlich. In dieser Abbildung wurde die Wahrscheinlichkeit $P(H_i)$, dass eine Trajektorie i die Gesamtenergie H_i besitzt, dargestellt. Zur Berechnung von $P(H_i)$ wurden Startbedingungen von insgesamt 200000 Trajektorien am Übergangszustand bei einer Temperatur $T = 300$ K am Beispiel von Reaktion **2** simuliert. Da das Potential am Übergangszustand den Wert $V(0)$

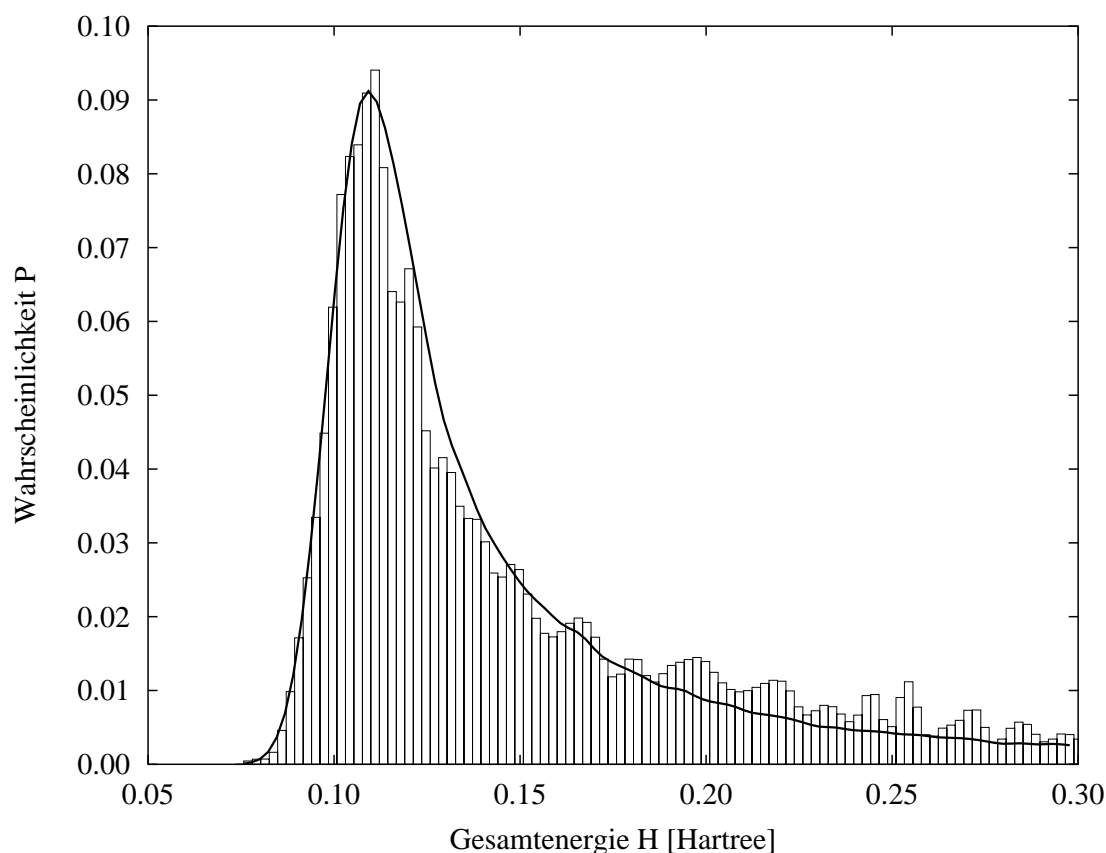


Abbildung 5.8: Theoretische Wahrscheinlichkeitsverteilung der Gesamtenergie H (fette Linie) bei $T = 300\text{ K}$ und relative Häufigkeit der Gesamtenergie H bei Simulation von 3000 Trajektorien (Balken) am Beispiel von Reaktion **2**.

annimmt, ist $P(H < V(0)) = 0$. Demgegenüber ist die relative Häufigkeit ^b, mit der eine simulierte Trajektorie i die Gesamtenergie H_i besitzt, als Säulendiagramm dargestellt. Bei einer Temperatur von $T = 300\text{ K}$ wurden hierzu insgesamt 3000 Trajektorien vom Übergangszustand in Produktichtung simuliert. Bei dieser Simulation wurden alle Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$ sowie 14 Kopplungselemente $B_{\mu}(s)$ berücksichtigt (siehe unten). Trajektorien, bei denen aufgrund

^bEs sei A_i ein Ereignis der zu einem Versuch gehörenden Ereignismenge $\{A\}$. Tritt bei n -maliger Wiederholung des Versuchs das Ergebnis n_i mal ein, so ist $h_i = n_i/n$ die relative Häufigkeit des Ereignisses A_i . Wird das Zufallsexperiment sehr oft wiederholt, gehen die relative Häufigkeit und die Wahrscheinlichkeit $P(A_i)$, dass das Ergebnis A_i eintritt, ineinander über (Gesetz der großen Zahlen).

numerischer Probleme die Gesamtenergie H nicht konstant blieb, wurden bei der Berechnung der relativen Häufigkeiten nicht berücksichtigt und durch andere Trajektorien mit zufällig gewählten Startbedingungen ersetzt, die das Energiekriterium erfüllten. In Abb. 5.8 wird deutlich, dass bei der Simulation von 3000 Trajektorien die geforderte Statistik gut erfüllt ist und das Vernachlässigen eines Großteils der Trajektorien (ca. 30 %) aufgrund numerischer Probleme beim Lösen des Differentialgleichungssystems keinen Einfluss auf die Statistik besitzt. Die numerischen Probleme treten ebenfalls statistisch auf und sind nicht auf einen bestimmten Energiebereich beschränkt.

Zur Lösung der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen wurde der in Kap. 3.4.2 beschriebene Adams-Moulton-Bashforth Prädiktor-Korrektor-Algorithmus mit adaptiver Schrittweite verwendet. Als maximale Schrittweite der zeitlichen Propagation wurde $\Delta t = 0,1$ fs ausgewählt. Die tatsächliche Schrittweite wurde jeweils so festgelegt, dass der relative Fehler ϵ zwischen Prädiktor- und Korrektorschritt maximal 10^{-6} beträgt. Um das zu lösende Differentialgleichungssystem zu vereinfachen und um numerische Probleme zu reduzieren, wurden zur Berechnung der Hamiltonfunktion H insgesamt 14 Kopplungselemente $B_\mu(s)$ ausgewählt, die einen signifikanten Beitrag zur Krümmung $k(s)$ liefern. Diese sind in Abb. 5.6 auf S. 97 dargestellt. Die Berücksichtigung aller Kopplungselemente führt zu einer Verdopplung bis Verdreifachung der Rechenzeit, da die Propagationsschritte kleiner werden. Des weiteren treten Abweichungen zu der in Abb. 5.8 dargestellten Energieverteilung auf, da aufgrund numerischer Probleme zahlreiche Trajektorien bei der Berechnung des Transmissionskoeffizienten nicht berücksichtigt werden können. Die Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$ hingegen konnten alleamt berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu bisher bekannten Arbeiten, in denen sämtliche Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen vernachlässigt und maximal 3 RP-Kopplungen berücksichtigt wurden, werden innerhalb dieser Arbeit somit deutlich weniger Näherungen verwendet.^{62,108,109}

In Abb. 5.9 ist am Beispiel von Reaktion **2** eine Trajektorie gezeigt, die die Fundamentalannahme der nicht-rückkreuzenden Trajektorien innerhalb der Theorie des aktivierten Komplexes (TST) verletzt und die somit für einen von $\kappa = 1$ verschiedenen Transmissionskoeffizienten mitverantwortlich ist. Sie wurde am (formalen)

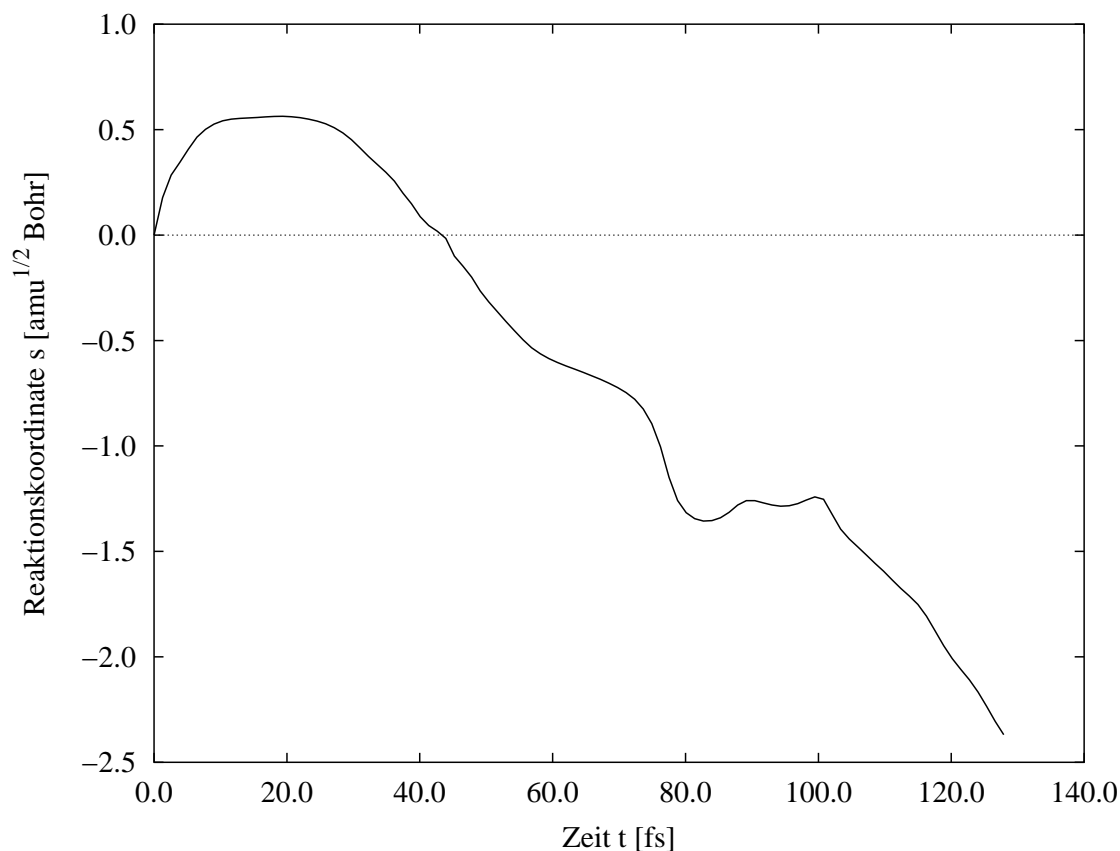


Abbildung 5.9: Beispiel einer rückkreuzenden Trajektorie.

Übergangszustand an der Stelle $s = 0$ in Produkttrichtung gestartet und verläuft zunächst in diese. Die Trajektorie kehrt jedoch nach $t = 22$ fs wieder um, kreuzt nach $t = 43$ fs die Trennfläche zwischen Edukt- und Produktbereich erneut und erreicht nach $t = 130$ fs schließlich einen Bereich auf der Reaktionskoordinate, in dem beide Protonen bereits übertragen wurden und kein erneutes Umkehren der Trajektorie mehr stattfindet.

Um das Umkehren einer Trajektorie im Rahmen der RPH-Theorie zu erklären, ist in Abb. 5.10 nochmals die in Abb. 5.9 dargestellte Trajektorie in dem Bereich, in dem sie umkehrt, gezeigt. Des weiteren sind der Impuls p_s entlang der Reaktionskoordinate sowie die entsprechenden Impulse P_i zweier zum Reaktionspfad orthogonalen Schwingungen für diese Trajektorie in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Die Trajektorie kehrt an der Stelle um, an welcher der Impuls entlang der Reaktionskoordinate einen Vorzeichenwechsel aufweist. Dieser nimmt von Beginn der Simulation

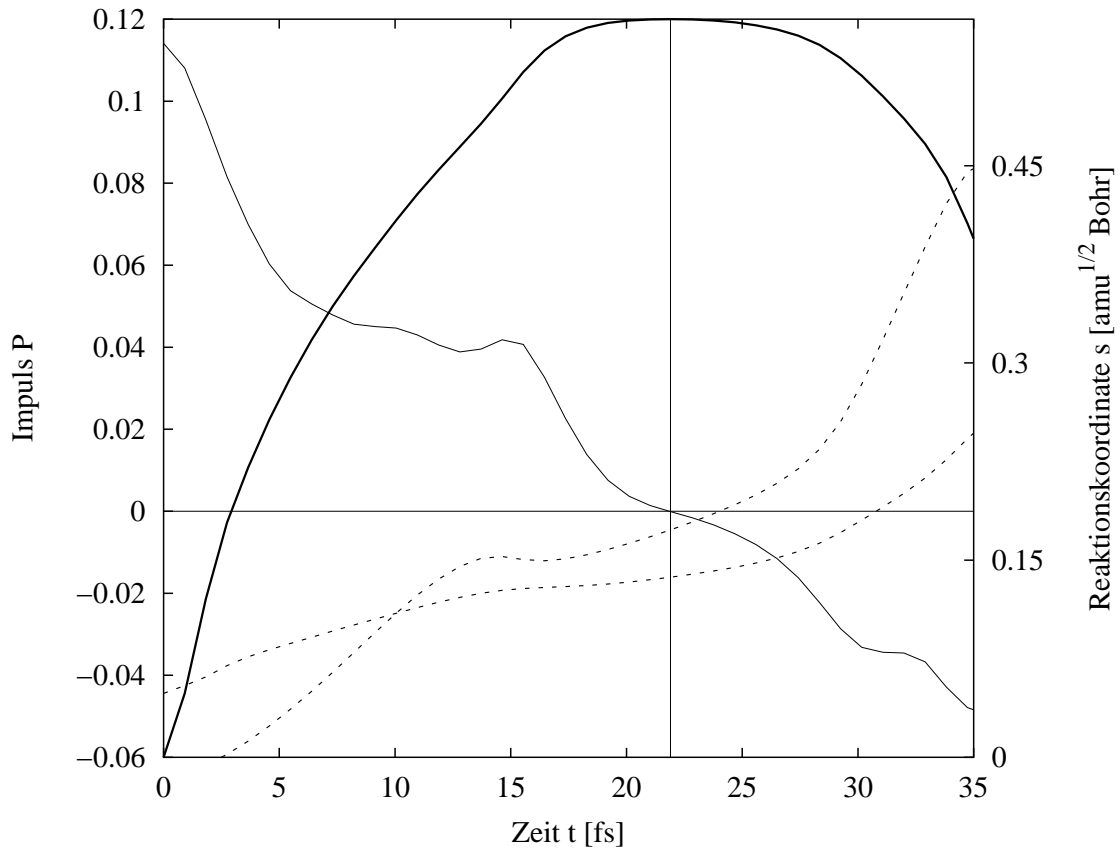


Abbildung 5.10: Beispiel einer umkehrenden Trajektorie (fett), des Impulse p_s entlang des Reaktionspfades (dünn Linie) und Impulse P_i zweier Schwingungsmoden orthogonal zum Reaktionspfad.

zum Zeitpunkt $t = 0$ kontinuierlich ab und wechselt bei $t = 22$ fs das Vorzeichen. Die Abnahme des Impulses entlang der Reaktionskoordinate ist mit einem Energietransfer aus der Reaktionskoordinate in Moden orthogonal zum Reaktionspfad verbunden. Der Energietransfer ist an den Stellen des Reaktionspfades groß, an denen die RP-Kopplungselemente $B_\mu(s)$ und damit die Krümmung $k(s)$ groß sind. Die RP-Kopplungselemente sind dann groß, wenn die Bewegung entlang des Reaktionspfades und die entsprechende Schwingung orthogonal zum Reaktionspfad sehr ähnlich sind (siehe Kap. 5.1.2). Da dies für die in Abb. 5.11 dargestellten Schwingungen im Bereich $s \approx 0,6 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ der Fall ist, findet zwischen ihnen und dem Reaktionspfad ein starker Energietransfer statt, was anhand der Impulse deutlich wird: Die Impulse der beiden Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad wach-

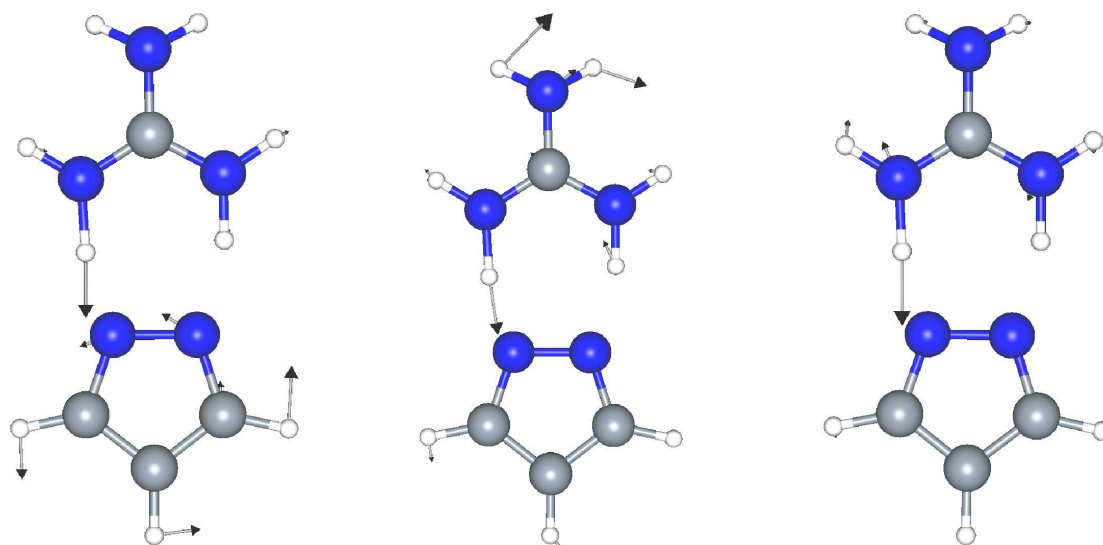


Abbildung 5.11: Ähnlichkeit zweier Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad (links und Mitte) mit der entsprechenden Bewegung entlang des Reaktionspfades (rechts).

sen kontinuierlich an. Die Energie dazu stammt aus der Reaktionskoordinate, der Impuls p_s sinkt bis hin zum Vorzeichenwechsel nach $t = 22$ fs.

In Tabelle 5.1 sind die nach verschiedenen Ansätzen berechneten Transmissionskoeffizienten κ angegeben. Der Transmissionskoeffizient κ^{VTST} ergibt sich nach Gl. (5.1) als Quotient aus der VTST-Geschwindigkeitskonstante $k_{VTST}(T)$ und der TST-Geschwindigkeitskonstante $k_{TST}(T)$. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe des Programm-Paketes POLYRATE 7.0⁵⁶ berechnet. Die TST Geschwindigkeitskonstanten sind ebenfalls in Tabelle 5.1 angegeben. Es wird deutlich, dass sich die Transmissionskoeffizienten $\kappa^{And.}$ und $\kappa^{Ros.}$ für die Pyrazol-Guanidin Plataureaktion als temperaturunabhängig erweisen. Diese Unabhängigkeit konnte bereits bei einer anderen Reaktion festgestellt werden.⁶¹ Die beiden im Rahmen dieser Arbeit für symmetrische Reaktionen modifizierten Auswertungsverfahren nach Anderson und Rosenberg zur Berechnung des Transmissionskoeffizienten liefern nahezu identische Ergebnisse und sind folglich beide anwendbar. Multipliziert man die nach Anderson bzw. Rosenberg ermittelten Transmissionskoeffizienten mit den TST-Geschwindigkeitskonstanten, so erhält man klassisch-exakte Geschwindigkeits-

Tabelle 5.1: Nach Anderson (And.), Rosenberg (Ros.) und mit Hilfe der VTST-Theorie (VTST) ermittelte Transmissionskoeffizienten κ für protonierte (HH) und deuterierte (DD) Pyrazol-Guanidin-Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur $T[K]$. Ferner sind die TST-Geschwindigkeitskonstanten $k^{TST}(T)[1/s]$ angegeben.

T [K]	$\kappa_{HH}^{And.}$	$\kappa_{HH}^{Ros.}$	$\kappa_{DD}^{And.}$	$\kappa_{DD}^{Ros.}$	κ_{HH}^{VTST}	κ_{DD}^{VTST}	k_{HH}^{TST}	k_{DD}^{TST}
50	0,82	0,82	0,88	0,89	—	—	—	—
100	0,82	0,82	0,87	0,88	0,93	0,98	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-8}$
150	0,81	0,82	0,86	0,87	0,95	0,99	$2,01 \cdot 10^0$	$1,29 \cdot 10^{-1}$
200	0,81	0,82	0,90	0,91	0,96	0,99	$2,98 \cdot 10^3$	$3,73 \cdot 10^2$
250	0,81	0,82	0,89	0,90	0,97	0,99	$2,43 \cdot 10^5$	$4,53 \cdot 10^4$
300	0,81	0,82	0,89	0,90	0,97	0,99	$4,63 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^6$

konstanten. Anhand von Tabelle 5.1 wird deutlich, dass die mit Hilfe der VTST-Theorie berechneten Geschwindigkeitskonstanten genauso wie TST Geschwindigkeitskonstanten zu groß sind und im Vergleich zu TST lediglich eine geringfügig bessere obere Schranke einer Geschwindigkeitskonstante liefern. Im protonierten Fall liegen die aus den Trajektorien ermittelten Transmissionskoeffizienten bei $\kappa = 0,82$ und sind folglich deutlich kleiner als die Transmissionskoeffizienten im deuterierten Fall ($\kappa = 0,90$). Hierfür sind zwei Gründe anzuführen:

- Die Krümmung $k(s)$ entlang des Reaktionspfades ist im protonierten Fall größer als im deuterierten. An Stellen großer Krümmung ist der Energietransfer zwischen der Reaktionskoordinate und Moden orthogonal dazu folglich bei der protonierten Reaktion größer. Dies wiederum erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass soviel Energie in die Reaktionskoordinate hinein bzw. aus der Reaktionskoordinate herausfließt, dass sich das Vorzeichen des Impulses p_s entlang der Reaktionskoordinate ändert, was mit einer Umkehr der Trajektorie verbunden ist. Eine höhere Umkehrwahrscheinlichkeit der Trajektorie hat wiederum einen geringeren Transmissionskoeffizienten zur Folge, da dann mehr Trajektorien die TST-Fundamentalannahme verletzen.

- Aufgrund der größeren Masse des deuterierten Pyrazol-Guanidin-Komplexes und der damit verbundenen größeren Trägheit des Systems ist ein Richtungswechsel des Impulse p_s unwahrscheinlicher, was mit einem größeren Transmissionskoeffizienten κ verbunden ist.

Die Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten von der Größe der Krümmung konnte ferner dadurch belegt werden, dass man identische Transmissionskoeffizienten im protonierten und deuterierten Fall ($\kappa \approx 0,93$) erhält, wenn alle RP Kopplungselemente vernachlässigt werden.

Transmissionskoeffizienten der protonierten und deuterierten 4-Fluorpyrazol-Guanidin-Reaktion im Vergleich

In Analogie zu Reaktion **2** wurden für die symmetrische Plateaureaktion des 4-Fluorpyrazol-Guanidin-Komplexes (Reaktion **3**) sowohl für den protonierten als auch den deuterierten Fall Transmissionskoeffizienten nach Rosenberg berechnet. Im Unterschied zur Reaktion **2** wurden insgesamt 4000 Trajektorien simuliert. Bei der Berechnung der Hamiltonfunktion H sowie deren analytischer Ableitung wurden alle Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$ sowie insgesamt 20 RP Kopplungselemente $B_\mu(s)$ berücksichtigt, die allesamt zur Beschreibung der Krümmung $k(s)$ relevant waren. Der Transmissionskoeffizient κ erwies sich wiederum als temperaturunabhängig. Er ergibt sich zu $\kappa = 0,83$ für die protonierte und $\kappa = 0,92$ für die deuterierte Form und unterscheidet sich somit nur unwesentlich von den Transmissionskoeffizienten bzgl. Reaktion **2**. Der Transmissionskoeffizient ist somit unabhängig von der Plateaubreite.

Vergleich der Transmissionskoeffizienten der Pyrazol-Cyanoguanidin-Reaktion und der Pyrazol-Guanidin-Reaktion

Da die Pyrazol-Cyanoguanidin-Reaktion (Reaktion **1**) nicht symmetrisch ist und Edukte und Produkte voneinander unterscheidbar sind, wurde der Transmissionskoeffizient κ nach Rosenberg unter Verwendung von Gl. (3.70) auf S. 56 berechnet. Dazu wurden beginnend am Übergangszustand $N^+ = 3000$ Trajektorien in Produkttrichtung und $N^- = 3000$ Trajektorien in Eduktrichtung bei einer Temperatur

$T = 300$ K gestartet. Bei der Berechnung der Hamiltonfunktion wurden 17 RPKopplungen $B_\mu(s)$ und alle Schwingungs-Schwingungs-Kopplungen $B_{\mu\nu}(s)$ einbezogen. Der Transmissionskoeffizient ergibt sich im protonierten Fall zu $\kappa = 0,91$ und im deuterierten zu $\kappa = 0,93$ und weist folglich signifikante Unterschiede zu den Werten bzgl. der Plateaureaktionen auf. Im Gegensatz zu den Plateaureaktionen haben Protonierung oder Deuterierung keinen Einfluss auf den Transmissionskoeffizienten. Wiederum konnte keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Unterschiede der Transmissionskoeffizienten bei den Reaktionen **1** und **2** (0,91 vs. 0,81 für den protonierten Fall) sind einerseits auf die Potentialform, andererseits auf unterschiedliche Krümmungen $k(s)$ zurückzuführen. Während die Krümmung bei Plateaureaktionen an den Plateaukanten ein Maximum besitzt, liegt dieses Maximum bei der konzertierten Reaktion **1** am Übergangszustand an der Stelle $s = 0$. Verlässt eine Trajektorie der Pyrazol-Cyanoguanidin den Übergangszustand, so steigen die kinetische Energie und damit der Impuls p_s entlang der Reaktionskoordinate aufgrund des Absinkens der potentiellen Energie an. Ein großer Impuls entlang der Reaktionskoordinate hat eine geringe Umkehrwahrscheinlichkeit einer Trajektorie zur Folge, woraus wiederum große Transmissionskoeffizienten resultieren. Da die Krümmung am Übergangszustand maximal ist und mit zunehmender Reaktionskoordinate immer kleiner wird, wird das Umkehren der Trajektorie mit zunehmendem Reaktionsverlauf immer unwahrscheinlicher. Trajektorien kehren vor allem im Bereich des Übergangszustandes mit $|s| \leq 0,1 \text{ amu}^{1/2} \text{ Bohr}$ um. Da die Krümmung im Bereich des Übergangszustandes für die protonierte und deuterierte Pyrazol-Cyanoguanidin-Reaktion sehr ähnlich ist und unterschiedliche Isotope keinen Einfluss auf das Reaktionsprofil $V(s)$ besitzen, sind die Transmissionskoeffizienten beider Reaktionen nahezu identisch.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Transmissionskoeffizient einer Plateaureaktion vor allem durch die Krümmung des Reaktionspfades bestimmt ist, während bei konzertierten Reaktionen vor allem die Form, d.h. die Steilheit des Reaktionsprofils Auswirkungen auf den Transmissionskoeffizienten besitzt.

5.2.3 Verweilzeiten auf dem Plateau

Bei Plateaureaktionen ist die Zeit $\langle t \rangle$, die ein System im Plateaubereich verbringt, von Interesse, da sie angibt, wie lange sich das System im Bereich des (formalen) Übergangszustandes aufhält. Im Rahmen der RPH-Dynamik ergibt sich die mittlere Verweilzeit $\langle t \rangle$ des Systems auf dem Plateau für symmetrische Reaktionen mit ununterscheidbaren Edukten und Produkten zu

$$\langle t \rangle = 2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N^+} t_i}{N^+} \quad . \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnet t_i die Zeit, in der sich die i -te Trajektorie im Plateaubereich mit $0 \leq s \leq \frac{w}{2}$ befindet, wobei w die Breite des Plateaus angibt. N^+ bezeichnet die Anzahl der Trajektorien, die in Produktichtung gestartet wurden. Die mittlere Verweilzeit $\langle t \rangle$ ergibt sich als arithmetisches Mittel der Verweilzeiten der Einzeltrajektorien, da eine Boltzmann- bzw. Flussgewichtung im Sinne der statistischen Thermodynamik bei der Auswahl der Startbedingungen bereits berücksichtigt wurde. Zur Definition der Plateaubreite existieren unterschiedliche Möglichkeiten, von denen folgende im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden:

1. Die Breite b eines Plateaus ergibt sich aus dem Abstand der Stellen s_1 und s_2 , an denen die Krümmung d^2V/ds^2 des Reaktionsprofils $V(s)$ maximal wird.
2. Die Plateaubreite b ergibt sich aus dem Abstand der Schnittpunkte der Tangenten in den Wendepunkten des Potentials $V(s)$ mit der Tangente im Extrempunkt $P(0|V(0))$.

Da die Plateaubreite nach Definition 1. geringfügig überschätzt wird, wurden bei der Berechnung der Verweilzeiten die Plateaubreiten nach Definition 2. verwendet. Zahlenwerte für die beiden Plateaureaktionen **2** und **3** können Tabelle 5.2 entnommen werden. In Tabelle 5.3 ist die mittlere Verweilzeit des Systems **2** auf dem Plateau für verschiedene Temperaturen gegeben. Es ist erkennbar, dass die Verweilzeiten temperaturabhängig sind und bei niedrigen Temperaturen stark anwachsen, da die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen dort geringer sind und sich das Reaktionssystem folglich länger im Plateaubereich aufhält. Auffällig ist, dass die Verweilzeiten trotz geringerer Reaktionskonstanten im deuterierten Fall niedriger sind als

Tabelle 5.2: Plateaubreite b [$\text{amu}^{1/2}$ Bohr] nach Def. 1 und Def. 2 (siehe unten) der protonierten (HH) und deuterierten (DD) Plateareaktionen **2** und **3**.

Reaktion	b_{HH}^1	b_{DD}^1	b_{HH}^2	b_{HH}^2
2	0,87	1,03	0,84	0,99
3	1,17	1,34	1,13	1,30

im protonierten. Ursache für die längeren Verweilzeiten im protonierten Fall sind die geringeren Transmissionskoeffizienten, die mit einem häufigeren Umkehren der Trajektorien verbunden sind. Solche Trajektorien befinden sich mehrmals und somit besonders lange im Plateaubereich. Da Reaktion **3** ein breiteres Plateau besitzt als Reaktion **2**, sind dort die Verweilzeiten mit $\langle t \rangle = 45$ fs im protonierten Fall bzw. $\langle t \rangle = 31$ fs für das deuterierte System etwas größer. Die Werte wurden bei einer Temperatur $T = 300$ K ermittelt. Die kürzere Verweilzeit für die deuterierte Reaktion resultiert wiederum aus dem größeren Transmissionskoeffizienten. Sowohl Reaktion **2** als auch Reaktion **3** verbringen ca. 1/5 der Reaktionszeit im Plateaubereich.

Tabelle 5.3: Mittlere Verweilzeit $\langle t \rangle$ [fs] des protonierten (HH) und deuterierten (DD) Systems **2** auf dem Plateau bei verschiedenen Temperaturen $T[K]$.

$T[K]$	$\langle t \rangle_{HH}$	$\langle t \rangle_{DD}$
50	62	61
100	45	42
150	39	38
200	38	33
250	37	33
300	34	29

Kapitel 6

Einflüsse von Tunneleffekten auf das Reaktionsverhalten von Doppelprotonentransfersystemen

Nachdem Doppelprotonentransferreaktionen an einigen substituierten Pyrazol-Guanidin-Clustern bislang mechanistisch untersucht und die Dynamik dieser Reaktionen im Rahmen der klassischen Näherung betrachtet wurden, werden in diesem Kapitel Quanteneinflüsse auf das Reaktionsverhalten beschrieben. Das Augenmerk gilt dabei insbesondere Tunneleffekten, die im allgemeinen bei DPTRs von großer Bedeutung sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob die betrachteten Reaktionen durch Tunneleffekte stark beschleunigt werden. Ferner wurde untersucht, ob es günstiger ist, wenn die Reaktionen anstelle entlang des MEPs entlang eines ungekrümmten Tunnelpfades, der Edukte und Produkte auf geradem Weg miteinander verbindet, verlaufen. Dazu wurden sowohl mit Hilfe der semiklassischen Verfahren als auch numerisch Tunnelwahrscheinlichkeiten $P(E)$ und Tunnelkoeffizienten $\tau(T)$ berechnet und klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene DPT-Systeme korrigiert. Für einige Systeme wurden kinetische Isotopeneffekte bei verschiedenen Temperaturen berechnet, mit deren Hilfe sich wiederum abschätzen lässt, wie stark konzertiert bzw. schrittweise eine Reaktion verläuft.

6.1 Berechnung von Tunnelkoeffizienten entlang des MEPs

Zur Berechnung der semiklassischen Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ wurde das Programmpaket POLYRATE 7.0⁵⁶ verwendet. Für die Reaktionen **1** und **2** wurden beginnend am Übergangszustand MEPs sowohl in Edukt- als auch in Produktrichtung ermittelt. Für alle Punkte entlang der MEPs wurden Frequenzen und Gradienten unter Verwendung des Programmpaketes GAUSSIAN 98 auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau ermittelt und mit Hilfe von Perl-Skripten POLYRATE 7.0 übergeben. Für die beiden Reaktionen wurden jeweils 80 - 100 Frequenzrechnungen in Edukt- bzw. Produktrichtung durchgeführt. Numerische Tunnelkoeffizienten wurden für die Reaktionen **1** - **4** mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programms NUMTUN berechnet. Im Gegensatz zu den semiklassischen Ansätzen wurde für die symmetrischen Reaktionen der Reaktionspfad sowie Frequenzen entlang des Reaktionspfades, beginnend am Übergangszustand, lediglich in Edukt- oder Produktrichtung benötigt, während für Reaktion **1** beide Seiten berücksichtigt werden mussten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Tunneleffekte für protonierte und deuterierte Reaktionen untersucht. Im deuterierten Fall wurden die zu übertragenden Protonen durch Deuteriumatome ersetzt.

In Tabelle 6.1 sind die mit Hilfe der semiklassischen Näherungen ZCT und SCT ermittelten Tunnelkoeffizienten sowie unter Verwendung von NUMTUN bestimmte Tunnelkoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen für das protonierte und deuterierte System **1** angegeben. Zur Berechnung der numerischen Tunnelkoeffizienten wurde die reduzierte Masse entlang des Reaktionspfades gemäß Gl. (4.5) auf S. 83 variiert. Des Weiteren sind in der Tabelle klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Dazu wurden die entsprechenden TST-Geschwindigkeitskonstanten mit POLYRATE berechnet und im protonierten Fall mit dem Transmissionskoeffizienten $\kappa = 0,91$ bzw. $\kappa = 0,93$ im deuterierten Fall multipliziert (siehe Kapitel 5.2.2 auf S. 108). Es ist erkennbar, dass Tunneleffekte mit sinkender Temperatur zunehmen und im protonierten Fall stets bedeutender als im deuterierten sind. Während innerhalb der ZCT-Näherung Tunneleffekte lediglich auf die Richtung entlang des Reaktionspfades beschränkt sind, werden Abweichungen vom Reaktionspfad an Stel-

Tabelle 6.1: Verschiedene Tunnelkoeffizienten τ für die protonierte (oberer Teil) und deuterierte Form (unterer Teil) von Reaktion **1** sowie klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten k / s^{-1} bei unterschiedlichen Temperaturen T .

$T[K]$	τ_{ZCT}	τ_{SCT}	τ_{NUM}	k
100	$3,2300 \cdot 10^7$	$2,3610 \cdot 10^{12}$	$4,4077 \cdot 10^5$	$2,6820 \cdot 10^{-9}$
150	$1,1967 \cdot 10^3$	$3,8283 \cdot 10^6$	$1,7405 \cdot 10^2$	$1,8758 \cdot 10^{-2}$
200	$2,4295 \cdot 10^1$	$9,3465 \cdot 10^3$	$1,0754 \cdot 10^1$	$4,9488 \cdot 10^1$
250	$5,3529 \cdot 10^0$	$3,5787 \cdot 10^2$	$3,7338 \cdot 10^0$	$5,5964 \cdot 10^3$
300	$2,8122 \cdot 10^0$	$5,2910 \cdot 10^1$	$2,3421 \cdot 10^0$	$1,3108 \cdot 10^5$
100	$1,1320 \cdot 10^6$	$3,4178 \cdot 10^9$	$5,5920 \cdot 10^3$	$2,5078 \cdot 10^{-12}$
150	$3,3806 \cdot 10^2$	$6,1701 \cdot 10^4$	$1,3424 \cdot 10^1$	$1,7807 \cdot 10^{-4}$
200	$1,5487 \cdot 10^1$	$5,6181 \cdot 10^2$	$2,8678 \cdot 10^0$	$1,4840 \cdot 10^0$
250	$4,5226 \cdot 10^0$	$5,1185 \cdot 10^1$	$1,7505 \cdot 10^0$	$3,3234 \cdot 10^2$
300	$2,6005 \cdot 10^0$	$1,3752 \cdot 10^1$	$1,4141 \cdot 10^0$	$1,2238 \cdot 10^4$

len großer Krümmung im Rahmen der SCT-Näherung formal durch die effektive reduzierte Masse μ_{eff} berücksichtigt (siehe Gl. (3.81)). Die SCT-Tunnelkoeffizienten sind für Reaktion **1** folglich größer und genauer als die ZCT-Koeffizienten. Für diese Reaktion sind numerische Tunnelkoeffizienten exakter als ZCT-Koeffizienten, da die reduzierte Masse entlang des Reaktionspfades variiert wird. Sie sind den SCT-Koeffizienten jedoch unterlegen, da Abweichungen vom Reaktionspfad an Stellen großer Krümmung nicht berücksichtigt werden können.

In Tabelle 6.2 sind die entsprechenden Tunnelkoeffizienten und klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstanten für die protonierte und deuterierte Plateaureaktion **2** angegeben. Aufgrund der geringeren Aktivierungsbarriere im Vergleich zu Reaktion **1** verläuft die Pyrazol-Guanidin-Reaktion schneller, was durch die größere Geschwindigkeitskonstante deutlich wird. Aufgrund des breiteren Reaktionsprofils werden Tunneleffekte insbesondere bei hohen Temperaturen vernachlässigbar. Wiederum sind Tunneleffekte bei protonierten Systemen größer als bei deuterierten. Im Gegensatz zu Reaktion **1** stellt die SCT-Näherung bei Plateaureaktionen eine

Tabelle 6.2: Verschiedene Tunnelkoeffizienten τ für die protonierte (oberer Teil) und deuterierte Form (unterer Teil) von Reaktion **2** sowie klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten k / s^{-1} bei unterschiedlichen Temperaturen T .

$T[K]$	τ_{ZCT}	τ_{SCT}	τ_{NUM}	k
100	$1,4970 \cdot 10^2$	$2,4972 \cdot 10^7$	$9,6866 \cdot 10^1$	$8,2754 \cdot 10^{-7}$
150	$3,4434 \cdot 10^0$	$1,4332 \cdot 10^3$	$2,9194 \cdot 10^0$	$1,6512 \cdot 10^0$
200	$1,9421 \cdot 10^0$	$3,0197 \cdot 10^1$	$1,9032 \cdot 10^0$	$2,4145 \cdot 10^3$
250	$1,5260 \cdot 10^0$	$6,3012 \cdot 10^0$	$1,5827 \cdot 10^0$	$3,6710 \cdot 10^4$
300	$1,3412 \cdot 10^0$	$3,1806 \cdot 10^0$	$1,4252 \cdot 10^0$	$9,0809 \cdot 10^5$
100	$1,3900 \cdot 10^2$	$3,6705 \cdot 10^8$	$1,0362 \cdot 10^1$	$1,4528 \cdot 10^{-8}$
150	$2,5888 \cdot 10^0$	$4,2423 \cdot 10^3$	$2,2127 \cdot 10^0$	$1,1097 \cdot 10^{-1}$
200	$1,6634 \cdot 10^0$	$3,6573 \cdot 10^1$	$1,6046 \cdot 10^0$	$3,3590 \cdot 10^2$
250	$1,3817 \cdot 10^0$	$5,2764 \cdot 10^0$	$1,3855 \cdot 10^0$	$4,0336 \cdot 10^4$
300	$1,2514 \cdot 10^0$	$2,5706 \cdot 10^0$	$1,2750 \cdot 10^0$	$9,9778 \cdot 10^6$

schlechte Näherung dar. Es werden zwar formal Abweichungen vom Reaktionspfad an Stellen großer Krümmung berücksichtigt, die semiklassische Näherung an sich gilt jedoch für Plateaureaktionen nicht mehr, da Gl. (3.80) im Bereich der nichtklassischen Reflexion nur dann gültig ist, wenn das Reaktionsprofil durch eine Parabel beschrieben werden kann. Dies ist bei Plateaureaktionen nicht der Fall. Wie Abb. 6.1 zeigt, können somit Oszillationen der Tunnelwahrscheinlichkeit im Bereich der nichtklassischen Reflexion semiklassisch nicht korrekt wiedergegeben werden. Die in dieser Abbildung dargestellte numerische Tunnelwahrscheinlichkeit wurde unter Verwendung einer konstanten reduzierten Masse ermittelt, da diese innerhalb der ZCT-Näherung ebenfalls konstant ist. Die Folge aus der falschen Wiedergabe der nichtklassischen Reflexionen ist, dass im Rahmen der SCT-Näherung Tunneleffekte überschätzt werden, d.h. Tunnelkoeffizienten zu groß sind. Bei der ZCT-Näherung kommen zusätzlich Fehler durch die konstante reduzierte Masse hinzu. Tunneleffekte lassen sich bei Plateaureaktionen folglich am besten mit Hilfe des auf der Quantenmechanik basierenden numerischen Verfahrens untersuchen, wie es im Programm

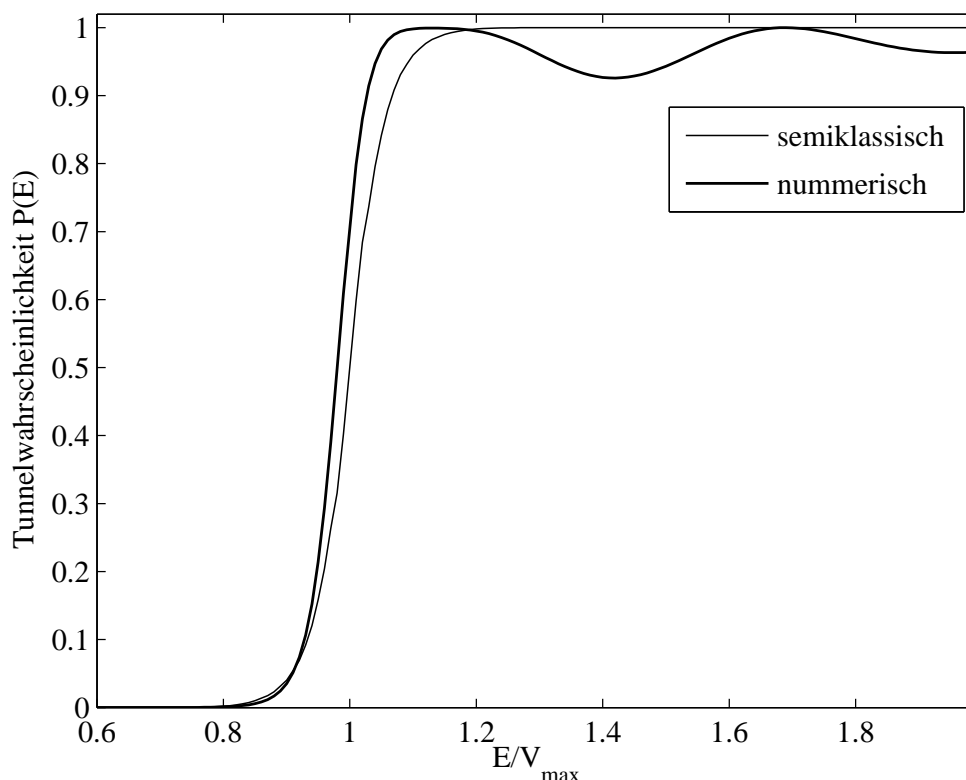


Abbildung 6.1: Nach dem ZCT-Verfahren und numerisch berechnete Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ von Reaktion **2**

NUMTUN implementiert ist (siehe Kapitel 3.3.5).

In Tabelle 6.3 sind Tunnelkoeffizienten für die Reaktionen **3** und **4** im protonierten und deuterierten Fall zusammengefasst. Da sich die ZPE-korrigierten Potentiale in beiden Fällen nicht mehr durch Parabeln approximieren lassen, stellen die semiklassischen Verfahren hier eine schlechte Näherung dar. Folglich wurde auf deren Verwendung an dieser Stelle verzichtet. Für Reaktion **3** wurden klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten durch Multiplikation der TST-Geschwindigkeitskonstanten mit dem Transmissionskoeffizient $\kappa = 0,81$ im protonierten und $\kappa = 0,92$ im deuterierten Fall ermittelt. Da bei Reaktion **4** ein zwitterionisches lokales Minimum auf dem MEP zu einem Übergangszustand auf dem ZPE-korrigierten Potential wird, ist die TST-Theorie nicht anwendbar. Folglich konnten für diese Reaktion keine klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Während bei Reaktion **3**

Tabelle 6.3: Numerische Tunnelkoeffizienten τ für die protonierte und deuterierte Form von Reaktion **3** (links) und Reaktion **4** (rechts) sowie klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten k/s^{-1} bei unterschiedlichen Temperaturen T für Reaktion **3** (links).

$T[K]$	Reaktion 3				Reaktion 4	
	τ_{prot}	τ_{deut}	k_{prot}	k_{deut}	τ_{prot}	τ_{deut}
100	2,7458	2,0181	$8,3556 \cdot 10^{-5}$	$2,5976 \cdot 10^{-6}$	1,4995	1,4244
150	1,4349	1,2636	$3,1201 \cdot 10^1$	$3,0790 \cdot 10^0$	1,2099	1,1269
200	1,1981	1,0951	$1,9981 \cdot 10^4$	$3,6295 \cdot 10^3$	1,0703	1,0641
250	1,1036	1,0283	$9,8646 \cdot 10^5$	$2,5300 \cdot 10^5$	0,9765	1,0354
300	1,0552	0,9959	$1,3405 \cdot 10^7$	$4,3186 \cdot 10^6$	0,9030	1,0085

Tunnelkoeffizienten aufgrund der Plateaubreite im Vergleich zu den anderen Reaktionen weiter abnehmen, sind Tunneleffekte bei Reaktion **4** im gesamten Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K vernachlässigbar. Bei Temperaturen $T > 250$ K dominiert bei Reaktion **4** die nichtklassische Reflexion gegenüber dem Tunneln. Die Reaktion wird somit durch Quanteneffekte verlangsamt anstatt beschleunigt, was ungewöhnlich ist und bislang in dieser Form nicht beobachtet wurde.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass man bei Plateareaktionen unter Berücksichtigung eindimensionaler Tunneleffekte die bestmöglichen Geschwindigkeitskonstanten durch Multiplikation der klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstante mit dem numerisch berechneten Tunnelkoeffizienten erhält, während bei konzertiert verlaufenden Reaktionen mit gaussförmigen Reaktionsprofil die bestmöglichen Geschwindigkeitskonstanten durch Multiplikation der klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstante mit dem SCT-Transmissionskoeffizient erzielt werden.

6.2 Der kinetische Isotopeneffekt

Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen macht man sich in der Organischen Chemie häufig den kinetischen Isotopeneffekt^{5,6} zunutze. Der Effekt kommt im Quotienten k_H/k_D der Geschwindigkeitskonstanten der protonierten bzw. deuterierten Reaktion zum Ausdruck. In guter Näherung wird die Potentialhyperfläche durch die Substitution eines Isotops gegen ein anderes nicht verändert. Die elektronische Struktur und damit verbunden alle Kraftkonstanten k_i bleiben unverändert. Aufgrund des Massenunterschiedes ergeben sich jedoch Unterschiede in den Schwingungen ν_i von Molekülen gemäß

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{m}} \quad (6.1)$$

und somit in der ZPE, die im protonierten Fall größer ist als im deuterierten. Folglich ist die Energie, die nötig ist, um beispielsweise eine $C-H$ -Bindung zu spalten, geringer als die zur Spaltung der entsprechenden $C-D$ -Bindung. Die Geschwindigkeitskonstante k_H der protonierten Reaktion bzw. k_D der deuterierten ist somit immer dann unterschiedlich, wenn das durch ein Deuteriumatom substituierte Proton im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an einer Bindungsbildung bzw. einem Bindungsbruch beteiligt ist.

In dieser Arbeit wurden kinetische Isotopeneffekte durch Quotientenbildung der quantenmechanisch korrigierten klassisch-exakten Geschwindigkeitskonstanten k_{HH} im protonierten bzw. k_{DD} im deuterierten Fall, d.h. unter Berücksichtigung von Tunneleffekten, bei den Reaktionen **1** - **3** für verschiedene Temperaturen berechnet. Zur Tunnelkorrektur wurden jeweils numerische Tunnelkoeffizienten verwendet. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten können mit Hilfe der Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3 berechnet werden. Ergebnisse können Tabelle 6.4 entnommen werden. Es wird deutlich, dass kinetische Isotopeneffekte bei geringeren Temperaturen stärker ausgeprägt sind. Ferner ist erkennbar, dass der kinetische Isotopeneffekt von Reaktion **1** zu Reaktion **3** hin abnimmt. Da Reaktion **1** synchron verläuft, werden zwei $N-H$ - bzw. $N-D$ -Bindungen simultan gespalten, was zu einer Vergrößerung des kinetischen Isotopeneffektes führt. Bei den stärker schrittweise verlaufenden Plateaureaktionen **2** und **3** ist der kinetische Isotopeneffekt geringer. Bei Reaktion **3** ist das Plateau breiter als bei Reaktion **2**. Die dem Plateau unterliegenden Einzelpro-

Tabelle 6.4: Kinetischer Isotopeneffekt der Reaktionen **1** - **3** bei verschiedenen Temperaturen.

$T[K]$	Reaktion 1	Reaktion 2	Reaktion 3
100	84296,8	532,5	43,8
150	1365,8	19,4	11,2
200	125,0	8,5	6,0
250	35,9	5,6	4,2
300	17,7	4,2	3,3

tonentransferpotentiale sind stärker gegeneinander verschoben und der schrittweise Charakter von Reaktion **3** ist größer, was auch im geringeren kinetischen Isotopeneffekt zum Ausdruck kommt.

6.3 Tunneleffekte entlang eines linearen Reaktionspfades

Bisher wurden Tunneleffekte lediglich entlang des Reaktionspfades untersucht. Insbesondere bei Protonentransferreaktionen ist diese Näherung häufig schlecht, da an Stellen großer Krümmung sog. corner-cutting Effekte auftreten, d.h. der Tunnelprozess erfolgt dort auf kürzerem und direkterem Weg als durch den Reaktionspfad beschrieben.¹¹⁰ Im Rahmen der SCT-Näherung werden diese Effekte lediglich formal durch eine effektive reduzierte Masse beschrieben. Um die Bedeutung von corner-cutting Effekten bei Plateaureaktionen abschätzen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel der Plateaureaktion **3** der Tunnelprozess entlang des kürzesten Pfades, der Edukte und Produkte miteinander verbindet, untersucht. Dieser lineare Pfad, entlang dessen die Krümmung verschwindet, ergibt sich zu¹⁰⁴

$$\vec{x}(s) = \frac{1}{2}(\vec{x}_e + \vec{x}_p) + (\vec{x}_p - \vec{x}_e) \cdot \left(\frac{s}{|\vec{x}_p - \vec{x}_e|} \right) \quad , \quad (6.2)$$

wobei \vec{x}_e und \vec{x}_p die $3N$ kartesischen Koordinaten der Atome der Edukt- bzw. Produktstruktur bezeichnet. Die Reaktionskoordinate s bezeichnet den Abstand zweier Strukturen des Reaktionspfades. An der Stelle des Eduktes nimmt s den Wert $-|\vec{x}_p - \vec{x}_e|/2$ und an der Stelle des Produktes den Wert $|\vec{x}_p - \vec{x}_e|/2$ an. Mit einer Schrittweite von $\Delta s = 0,05$ Bohr wurden zwischen Edukt- und Produktstruktur 66 Strukturen mit den Koordinaten $\vec{x}(s)$ auf dem linearen Pfad erzeugt. Die entsprechende potentielle Energie für alle Punkte entlang des linearen Pfades wurde auf CCSD(T)/[aug]-cc-pVDZ-Niveau berechnet. Dazu wurde das Programmpaket MOLPRO verwendet. Um Tunnelaufspaltungen von Schwingungsniveaus (tunneling splitting) untersuchen zu können, wurden die repulsiven Äste des Reaktionsprofils entlang des linearen Pfades durch 21 weitere Strukturen jenseits der Edukte bzw. Produkte gemäß Gl. (6.2) ermittelt ($1,65 \leq |s| \leq 2,70$ Bohr). Das Reaktionsprofil entlang des linearen Pfades ist in Abb. 6.2 dargestellt. Um es besser mit anderen Reaktionspfaden aus dieser Arbeit vergleichen zu können, wurde die Reaktionskoordinate im Nachhinein massengewichtet. Die Reaktion verläuft entlang des linearen Pfades per Konstruktion konzertiert synchron, was am gaussförmigen Reaktionsprofil erkennbar ist. Eine Reaktionsbarriere von mehr als 150 kJ/mol deutet darauf

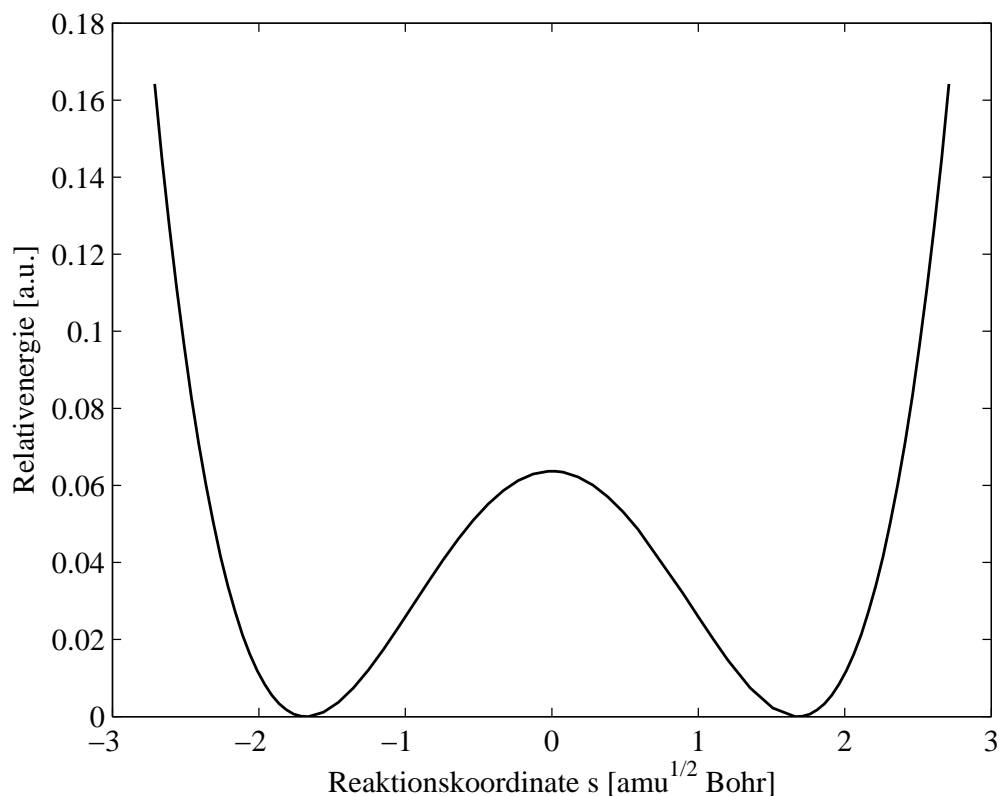


Abbildung 6.2: Reaktionsprofil von Reaktion **3** entlang des linearen Reaktionspfades, der Edukte und Produkte verbindet.

hin, dass das Überschreiten der Barriere entlang des linearen Pfades sehr unwahrscheinlich ist und dass eine Reaktion entlang dieses Pfades bevorzugt durch Tunneln erfolgt. Der lineare masseungewichtete Pfad wurde als Tunnelpfad verwendet und es wurden mit Hilfe des Programmes NUMTUN die Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ sowie numerische Tunnelkoeffizienten τ ermittelt. Im Gegensatz zu den Reaktionen entlang des MEPs konnten ZPE-Beiträge beim Tunneln entlang des linearen Pfades nicht berücksichtigt werden, da bei der Normalkoordinatenanalyse zahlreiche imaginäre Frequenzen auftreten. Die Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ ist in Abb. 6.3 dargestellt. Um abschätzen zu können, ob ein Tunneln entlang des linearen Pfades oder eine Reaktion über die Barriere des MEPs hinweg bevorzugt ist, wurden für die Reaktion entlang des linearen Pfades Geschwindigkeitskonstanten $k_{lin}(T)$ berechnet.

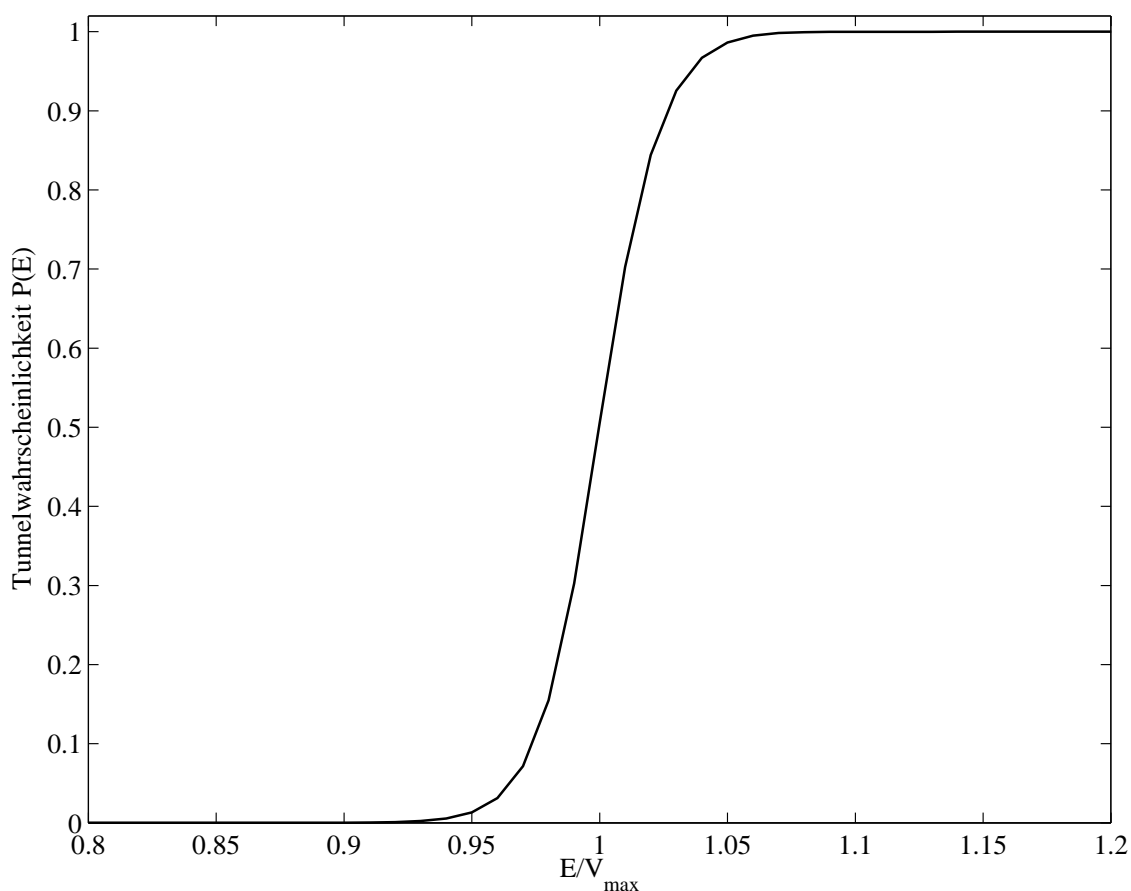


Abbildung 6.3: Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ entlang des linearen Pfades.

Sie ergeben sich nach Smedarchina *et al.* zu¹¹¹

$$k_{lin}(T) = \frac{\tau(T)}{hZ_0} \cdot \int_0^\infty P(E) \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dE \quad , \quad (6.3)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, h das Planck'sche Wirkungsquantum, $\tau(T)$ den Tunnelkoeffizienten, $P(E)$ die Reaktionswahrscheinlichkeit und Z_0 die Zustandssumme des Eduktes beschreibt. Die Reaktionswahrscheinlichkeit kann mit der Tunnelwahrscheinlichkeit gleichgesetzt werden, da ein klassisches Überschreiten der Barriere sehr unwahrscheinlich ist. Da die Reaktionsbarriere relativ hoch ist, kann das Potential im Eduktbereich harmonisch approximiert werden (siehe Abb. 6.2). Die Zustandssumme Z_0 ergibt sich somit zu¹¹¹

$$Z_0 = \left(2 \sinh\left(\frac{h\nu_0}{2k_B T}\right) \right)^{-1} \quad . \quad (6.4)$$

Tabelle 6.5: Schwingungsniveaus im Reaktionsprofil in cm^{-1} .

Schwingungsquantenzahl n	Schwingungsfrequenz
1	1057,03
2	1057,40
3	3125,83
4	3126,56
5	5103,94
6	5105,63
7	6983,43
8	6985,62
9	8749,99
10	8752,63

Die Frequenz ν_0 beschreibt das erste Schwingungsniveau im Reaktionspotential aus Abb. 6.2. Sie ergibt sich durch Lösen der eindimensionalen Schrödingergleichung unter Verwendung des Reaktionspotentials und der massegewichteten Reaktionskoordinate s . Diese wurde numerisch mit Hilfe des DVR-Ansatzes (discrete variable representation) unter Verwendung von 500 Gauss-Funktionen als Basisfunktionen und 100 Potentialstützpunkten gelöst.¹¹² Die ersten 10 Schwingungsniveaus, d.h. Energieeigenwerte der Schrödingergleichung sind in Tab. 6.5 angegeben. Das erste Schwingungsniveau liegt somit bei $\nu_0 = 1057,03 \text{ cm}^{-1}$. Es ist erkennbar, dass immer zwei Energieniveaus dicht beisammen liegen. Ohne Berücksichtigung des Tunneleffektes wären diese entartet. Die Aufspaltung der Niveaus wird als Tunnelaufspaltung oder tunneling splitting bezeichnet. Sie liegt für das erste Niveau bei $\Delta = 0,37 \text{ cm}^{-1}$ und nimmt nach oben hin zu. In Tabelle 6.6 sind die Tunnelkoeffizienten $\tau(T)$ sowie die Geschwindigkeitskonstanten $k_{lin}(T)$, in denen die Tunnelkoeffizienten ebenfalls enthalten sind, angegeben. Wie erwartet spielen Tunneleffekte bei geringeren Temperaturen eine wichtige Rolle. Die Geschwindigkeitskonstanten werden aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere jedoch so klein, dass Tunneleffekte dies nicht kompensieren können. Ein Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten der 4-Fluorpyrazol-

Tabelle 6.6: Tunnelkoeffizienten τ und Geschwindigkeitskonstanten k_{lin} für Reaktion **3** entlang des linearen Pfades.

T [K]	τ	k_{lin}
100	$1,28 \cdot 10^{25}$	$3,3010 \cdot 10^{-22}$
200	129.45	$6,8605 \cdot 10^{-27}$
300	2,19	$2,9484 \cdot 10^{-15}$
400	1,51	$1,8405 \cdot 10^{-8}$

Guanidin-Reaktion (Reaktion **3**) entlang des MEPs (siehe Tabelle 6.3) mit den Geschwindigkeitskonstanten für die entsprechende Reaktion entlang des linearen Tunnelpfades zeigt, dass die Reaktion entlang des MEPs begünstigt ist. Es wird somit deutlich, dass die Verwendung des MEPs als Reaktionspfad und als Tunnelpfad zumindest bei den hier betrachteten Plateaureaktionen eine gute Näherung ist.

Kapitel 7

Grundlagen und Anwendungen der Massenspektrometrie

Nachdem in den vorherigen Kapiteln dieser Arbeit DPTRs mit Hilfe von *ab initio* Methoden und klassischer Molekulardynamik theoretisch untersucht wurden, sollte im Folgenden versucht werden, die an den Reaktionen beteiligten Pyrazolcluster experimentell nachzuweisen und zu untersuchen. Ziel ist es, den Plateaumechanismus experimentell durch den Einsatz verschiedener Methoden der Massenspektrometrie zu belegen. Neben dem Nachweis der Cluster bietet die Massenspektrometrie eine Vielzahl von Möglichkeiten, den Zerfall der zu betrachtenden Pyrazol-Guanidin-Cluster experimentell zu verfolgen. Hierzu kann beispielsweise die MIKE-Technik eingesetzt werden. Das Schwingungsverhalten der Pyrazol-Guanidin-Cluster lässt sich mit Hilfe der wellenlängenabhängigen resonanten Mehrphotonenionisation (REMPI) untersuchen. Bei dieser Methode wird das Ionensignal in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge massenselektiv registriert. Als Ergebnis erhält man ein Absorptionsspektrum (REMPI-Spektrum) der Moleküle und Cluster in der Gasphase.

Innerhalb dieses Kapitels wird zunächst der prinzipielle Aufbau diverser Massenspektrometer beschrieben. Ferner werden einige massenspektrometrische Anwendungen, die innerhalb dieser Arbeit zum Nachweis von Clustern bzw. zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen zum Einsatz kommen, vorgestellt.

7.1 Aufbau diverser Massenspektrometer

Das Prinzip der Massenspektrometrie als Analysemethode beruht auf der Massentrennung und Charakterisierung der aus einer neutralen Verbindung erzeugten Ionen. Für eine massenspektrometrische Analyse sind somit drei Aspekte von zentraler Bedeutung: die Ionenerzeugung und damit das eingesetzte Ionisationsverfahren, die Massenseparation der gebildeten Ionen sowie deren Detektion. Die ersten beiden Aspekte sollen im Folgenden erläutert werden.

7.1.1 Ionisationsmethoden

Grundsätzlich sind in der Massenspektrometrie zwei verschiedene Ionisationsverfahren zu unterscheiden. Die erste Klasse bilden die sogenannten direkten Ionisationsverfahren, bei denen das Molekül in Folge der Einwirkung beschleunigter Partikel oder Strahlung eines seiner Valenzelektronen verliert und in ein Radikalkation überführt wird. Zu den direkten Ionisationsverfahren gehören beispielsweise die Elektronenionisation (EI), die Photoionisation (PI) durch ein oder mehrere Photonen (MPI) und die Feldionisation (FI).

Die EI^{113,114} stellt eines der am häufigsten verwendeten Ionisationsverfahren dar. Dabei wird die zu analysierende Substanz gasförmig in die Ionenquelle gebracht, in der sie senkrecht zur Flugrichtung einen Elektronenstrahl, der von einer Glühkathode zu einer Anode verläuft, kreuzt. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Probenmolekülen führt in erster Linie zu einfach geladenen Radikalkationen. Für diesen Prozess ergibt sich ein Maximum der Ionenausbeute bei Elektronenenergien zwischen 70 eV und 100 eV. Da diese weit über der Ionisierungsenergie der zu ionisierenden Spezies liegt, werden Ionen mit großer Überschussenergie gebildet. Dies hat unter Umständen eine große Anzahl von Fragmentierungs- und Umlagerungsreaktionen zur Folge. Aus diesem Grund wird die EI als harte Ionisationsmethode bezeichnet.

Damit ein Molekül durch direkte Einphotonenionisation (PI)¹¹⁵ ionisiert werden kann, ist es notwendig, dass die Energie der Photonen mindestens der Ionisierungsenergie entspricht, die bei aromatischen Verbindungen beispielsweise zwischen 8 eV und 9 eV liegt. Als Lichtquellen kommen somit nur He(I)-Lampen, Synchrotron-

strahlung oder frequenzvervielfachte Laser in Frage. Neben dem großen technischen Aufwand ist an der PI nachteilig, dass sämtliche Spezies, deren Ionisierungsenergie geringer als die Energie der Photonen ist, ebenfalls ionisiert werden. Sie stellt somit eine sehr unselektive Ionisationsmethode dar. Es ist jedoch möglich, dass die Ionisationsenergie durch Absorption mehrerer Photonen (MPI)¹¹⁶ überschritten wird. So kann ein Molekül beispielsweise durch ein erstes Photon in einen Zwischenzustand befördert und mit einem zweiten ionisiert werden. Eine wichtige Anwendung der MPI, die resonante Mehrphotonenionisation (REMPI),¹¹⁷ wird in Kapitel 7.3 ausführlicher beschrieben.

Die zweite Klasse bilden die indirekten Ionisationsverfahren. Die Bildung der Kationen erfolgt in diesem Fall über eine chemische Reaktion, bei der ein positiv geladenes Teilchen ein Addukt mit einem neutralen Probenmolekül bildet. Zu den indirekten Ionisationsverfahren gehören beispielsweise die Chemische Ionisation (CI), die Electrospray-Ionisation (ESI) und die Matrixunterstützte Laserdesorption/Ionisation (MALDI).

Unter der Chemischen Ionisation¹¹⁸ versteht man ein indirektes Ionisationsverfahren, bei dem ein CI-Gas (Methan, Ammoniak oder iso-Butan) der gasförmigen Probe in großem Überschuss beigemengt wird. In der Ionenquelle wird dieses durch Elektronenionisation ionisiert. Die entstehenden Ionen können nun mit den Probenmolekülen wechselwirken, beispielsweise durch Protonierung, Anlagerung oder Ladungsaustausch. Die Probenmoleküle werden somit ionisiert, ohne dass die gesamte Überschussenergie des Elektronenstrahls auf sie übertragen wird. Bei der CI handelt es sich somit um ein weiches Ionisationsverfahren.

Bei der Elektrospray-Ionisation (ESI)¹¹⁹ wird eine Lösung der zu analysierenden Probe durch eine elektrisch leitende Kapillare in eine Spraykammer gesprüht. Da an der Kapillare ein Potential von einigen kV anliegt, bildet sich ein geladenes Aerosol aus Lösungsmittel und Ionen. Aus den Tröpfchen verdampft das Lösungsmittel und es bleibt der Analyt übrig. Diese weiche Ionisationsmethode erlaubt die Untersuchung von Flüssigkeiten und löslichen Verbindungen, also auch von Makromolekülen wie Proteinen.

Die MALDI¹²⁰ ist neben der ESI heute eine der wichtigsten Ionisationsmethoden

für biochemische Fragestellungen. Mit ihr ist es möglich, Makromoleküle aus fester Phase zu desorbieren und diese weich zu ionisieren. Dazu wird die zu ionisierende Substanz mit einer Matrixsubstanz auf einem Probenträger aufgetragen, in die Ionenquelle gebracht und mit einem Laser beschossen, dessen Strahlung von der Matrix effizient absorbiert werden kann. Dabei werden die Matrixmoleküle desorbiert und reißen Analytmoleküle mit in die Gasphase. Während der Ablation werden zum einen Matrix- und Analytmoleküle separiert, zum anderen wird Ladung von der Matrix auf den Analyt meist mittels Protonentransfer übertragen. Als Matrixsubstanz dienen vornehmlich organische Säuren wie Zimtsäure oder Dihydroxybenzoesäure, da deren aromatischer Kern leicht durch Laserbeschuss angeregt werden kann. Ferner begünstigt die Azidität den Protonentransfer. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Energie des Lasers von der Matrix und nicht vom Analyten aufgenommen wird. Somit können große Moleküle in die Gasphase gebracht und analysiert werden, ohne dass es zur Fragmentierung kommt.

7.1.2 Verfahren zur Massenseparation

Magnetische und elektrostatische Massenseparation

Das magnetische Sektorfeld-Massenspektrometer war das erste Massenspektrometer überhaupt.¹²¹ Es besteht im Wesentlichen aus einem halbkreisförmigen Rohr in einem homogenen Magnetfeld. Passieren beschleunigte Ionen den Eintrittsspalt zwischen erstem feldfreiem Raum und Trennröhr, so werden sie aufgrund der auf sie wirkenden Lorentzkraft F_L auf eine Kreisbahn gelenkt. Steht das Magnetfeld senkrecht auf dem Flugrohr, gilt im Kräftegleichgewicht mit der Zentripetalkraft F_Z :

$$z \cdot q \cdot v \cdot B = \frac{mv^2}{r} \quad (7.1)$$

Dabei bezeichnet z die Ladungszahl des Ions, v dessen Geschwindigkeit beim Eintritt ins Magnetfeld, q die Elementarladung, B die Feldstärke des Magnetfeldes und r den Radius der Flugbahn. Unter Verwendung der kinetischen Energie der Ionen beim Eintritt in das Magnetfeld, d.h.

$$\frac{1}{2}mv^2 = z \cdot q \cdot U \quad (7.2)$$

ergibt sich

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2 q}{2U} \quad , \quad (7.3)$$

wobei U die Beschleunigungsspannung in der Ionenquelle bezeichnet. Nur diejenigen Ionen mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis m/z , die bei gegebener Spannung U und magnetischer Feldstärke B eine Kreisbahn mit Radius r beschreiben, der durch den Bau des Gerätes vorgegeben ist, treffen den Austrittsspalt des Trennrohres und können somit detektiert werden. Es ist nicht erforderlich, dass der Sektorfeldwinkel 180° beträgt. In der Praxis werden häufig auch 90° Instrumente verwendet.

Das Auflösungsvermögen

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (7.4)$$

eines solchen Gerätes kann bis zu 5000 erreichen. Da dies nur durch die Wahl sehr schmaler Ein- und Austrittsspalte möglich ist und somit weniger Ionen in das Trennrohr gelangen, wird dieses Auflösungsvermögen nur auf Kosten einer geringeren Signalintensität erreicht. Eine andere Möglichkeit, die Auflösung zu verbessern, ist die zusätzliche Einführung eines elektrostatischen Sektorfeldes. Dieses besteht aus zwei kissegmentförmigen Kondensatorplatten, zwischen denen die Ionen auf eine Kreisbahn gelenkt werden. Gemäß Gl.(7.3) gelangen nur Ionen mit einer bestimmten kinetischen Energie genau auf die Bahn, auf der Ein- und Austrittsspalt des elektrostatischen Sektorfeldes liegen. Dadurch wird die Energieunschärfe der Ionen, die in das magnetische Sektorfeld gelangen, erheblich verringert. Während im magnetischen Sektor nach dem Impuls selektiert wird, findet im elektrostatischen Sektor eine Selektion nach der kinetischen Energie statt. Ein solches doppelfokussiertes Sektorfeld-Massenspektrometer erreicht ein Auflösungsvermögen von mehr als 100000. Es ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt.^{122,123}

Quadrupol-Massenfilter

Eine zweite Geräteart stellen Quadrupol-Massenspektrometer dar.^{124–126} Der Aufbau eines Quadrupols entspricht vier parallelen Messstäben in einer quadratischen Anordnung, von denen kreuzweise jeweils zwei leitend miteinander verbunden sind. Die Ionenseparation erfolgt durch Ablenkung mittels elektrischer Felder. An je zwei gegenüberliegende Stäbe wird jeweils eine Gleichspannung mit positivem bzw. nega-

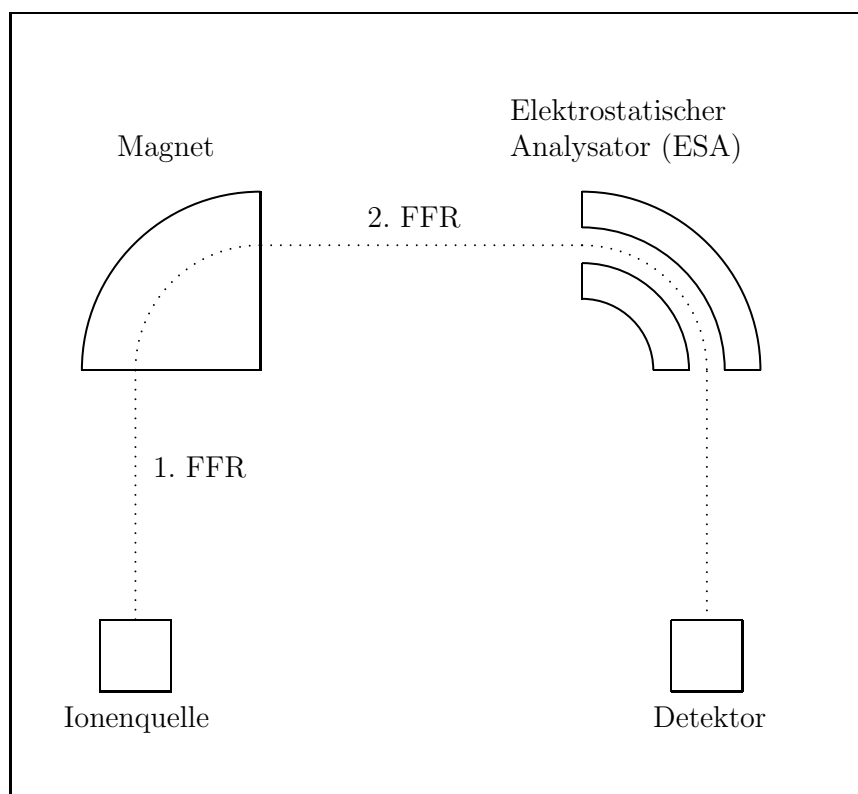


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung eines doppelfokussierten Massenspektrometers mit inverser Geometrie

tivem Vorzeichen angelegt, der eine Wechselspannung überlagert wird. Zur Massenseparation wird die Frequenz der Wechselspannung durchgestimmt. Nur für Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis existiert jeweils eine stabile Trajektorie. Alle anderen Ionen verlassen den Quadrupol und erreichen den Detektor nicht. Die Vorteile eines Quadrupol-Massenspektrometers ist die hohe Messgeschwindigkeit, da nur die Frequenz der Wechselspannung durchgestimmt werden muss. Nachteilig ist jedoch der beschränkte Massenbereich (Massen kleiner 4000 Dalton) aufgrund der hohen Anforderungen an die Kollimation des Ionenstrahls und an die Geometrie der Felder, das geringe Auflösungsvermögen, das bei wenigen hundert liegt sowie die Tatsache, dass jeweils nur Ionen einer Masse und nicht alle gebildeten Ionen gleichzeitig nachgewiesen werden können.

Eine Spezialform des Quadrupol-Massenspektrometers stellt die Quadrupol-Ionenfalle dar.¹²⁷ Hierbei handelt es sich um die Anordnung zweier Endcaps, die einen Raum

innerhalb einer Ringelektrode einschließen. Durch Anlegen einer Wechselspannung an die beiden Endcaps kann den Bedingungen entsprechend ein großer oder auch sehr kleiner Massenbereich in der Falle gespeichert werden. Dies ermöglicht die Separation von Ionen eines engen Massenbereichs, mit denen anschließend in der Falle experimentiert werden kann. Die Zeitskala für solche Experimente liegt im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden.

Flugzeit-Massenspektrometer

Im Folgenden soll nun die Funktionsweise eines Flugzeit-Massenspektrometers (engl.: time of flight mass spectrometry, TOF-MS) näher erläutert werden. Dabei werden die mit Hilfe einer Ionenquelle erzeugten Ionen in einem elektrischen Feld aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse-Ladungs-Verhältnisse verschieden stark beschleunigt. Nach dem Verlassen der Beschleunigungszone besitzen alle Ionen mit der Ladung q gemäß Gl. (7.2) dieselbe kinetische Energie, jedoch wegen der verschiedenen Massen unterschiedliche Geschwindigkeiten. Im Anschluss daran durchlaufen die Ionen eine feldfreie Driftstrecke, innerhalb derer sie sich aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeiten beim Eintritt in den feldfreien Raum massenselektiv separieren und zu verschiedenen Zeiten am Detektor ankommen. Dabei ist die Flugzeit der Ionen proportional zur Wurzel ihrer Masse-Ladungs-Verhältnisse. Flugzeitmassenspektrometer zeichnen sich im Vergleich zu anderen Gerätetypen unter anderem dadurch aus, dass alle Massen gleichzeitig in einer Messung nachgewiesen werden können. Im Fall der Laserionisation erhält man somit für jeden Ionisationspuls ein komplettes Massenspektrum. Ein Scannen über einen Massenbereich, wie dies bei Sektorfeldgeräten notwendig ist, entfällt. Eine schnelle Aufzeichnungsrate ermöglicht die Summation über viele Massenspektren innerhalb kurzer Zeit. Ferner zeichnen sich TOF-Massenspektrometer durch eine sehr hohe Transmission aus, d.h. ein hoher Prozentsatz der erzeugten Ionen wird am Detektor nachgewiesen. Daraus resultiert eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit für alle Massen.

Im Idealfall werden alle Ionen am selben Ort erzeugt und besitzen am gleichen Ort die gleiche Energie. In der Praxis treten jedoch Effekte auf, die Abweichungen von diesem Idealverhalten hervorrufen und somit die Auflösung verschlechtern. Bedingt durch die räumliche Ausdehnung des Ionisationsbereichs entstehen Ionen gleicher

Masse nicht alle an exakt demselben Punkt. Ferner ist es unwahrscheinlich, dass die Ionen eine Anfangsgeschwindigkeit von null besitzen. Als Folge ergibt sich, dass sich Pakete von Ionen gleicher Masse auf der Driftstrecke im feldfreien Raum auseinanderziehen und gegebenenfalls mit Ionen anderer Masse überlagern.

Als gute Ionisationsmethode in der TOF-MS hat sich die Multiphotonenionisation mit Laserlicht erwiesen. In diesem Fall werden alle Ionen innerhalb einer kurzen Laserpulsdauer erzeugt. Der Ionisationsort kann durch gute Fokussierung des Laserstrahls auf weniger als 0,1 mm begrenzt werden. Die einfachste Art der Kompensation von Flugzeitunterschieden erfolgt im sogenannten Ortsfokus (siehe Abb. 7.2). Ionen gleicher Masse, die an verschiedenen Orten der Beschleunigungsstrecke

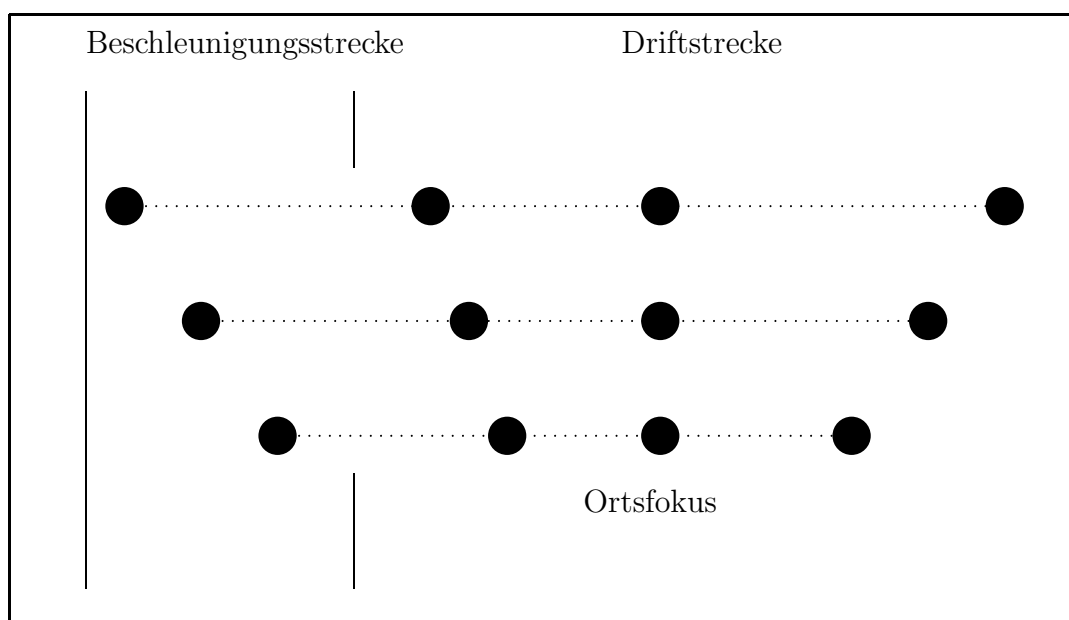


Abbildung 7.2: Skizze zur Erläuterung des Ortsfokus

gebildet wurden, besitzen beim Eintreten in den feldfreien Raum unterschiedliche Geschwindigkeiten und somit eine unterschiedliche kinetische Energie. Im Ortsfokus werden die langsameren Ionen durch die schnelleren, die jedoch eine weitere Wegstrecke zurücklegen müssen, eingeholt. Dieser Punkt wird von allen Ionen gleicher Masse zur gleichen Zeit t_{Fokus} erreicht. Aufgrund der relativ kurzen Flugstrecke bis zum Ortsfokus ergeben sich für die praktische Anwendung jedoch zu geringe Laufzeitunterschiede für Ionen unterschiedlicher Massen. Es ist jedoch möglich, durch

den Einsatz einer zweistufigen Beschleunigungszone den Ortsfokus weiter in den feldfreien Raum hinein zu verlegen. Hierzu sei auf Arbeiten von Wiley und McLaren¹²⁸ bzw. Boesl, Weinkauff *et al.* verwiesen.¹²⁹

Die entscheidende Entwicklung, die der TOF-MS zum Durchbruch verhalf, geht auf Mamyrin *et al.*^{130,131} zurück, die die Einführung eines Ionenreflektors vorschlugen. Dabei werden die Ionen in einem elektrischen Feld abgebremst und unter einem Winkel auf den Ionendetektor zurückreflektiert. Dadurch lassen sich Unterschiede in der kinetischen Energie massegleicher Ionen effizient korrigieren. Das Verfahren wird deshalb auch als Reflectron Time of Flight Mass Spectrometry (RETOF-MS) bezeichnet. In Abb. 7.3 ist die Funktionsweise eines RETOF-Massenspektrometers skizziert. Der Reflektor besteht aus einem Blendensystem, in dem sich ein elektri-

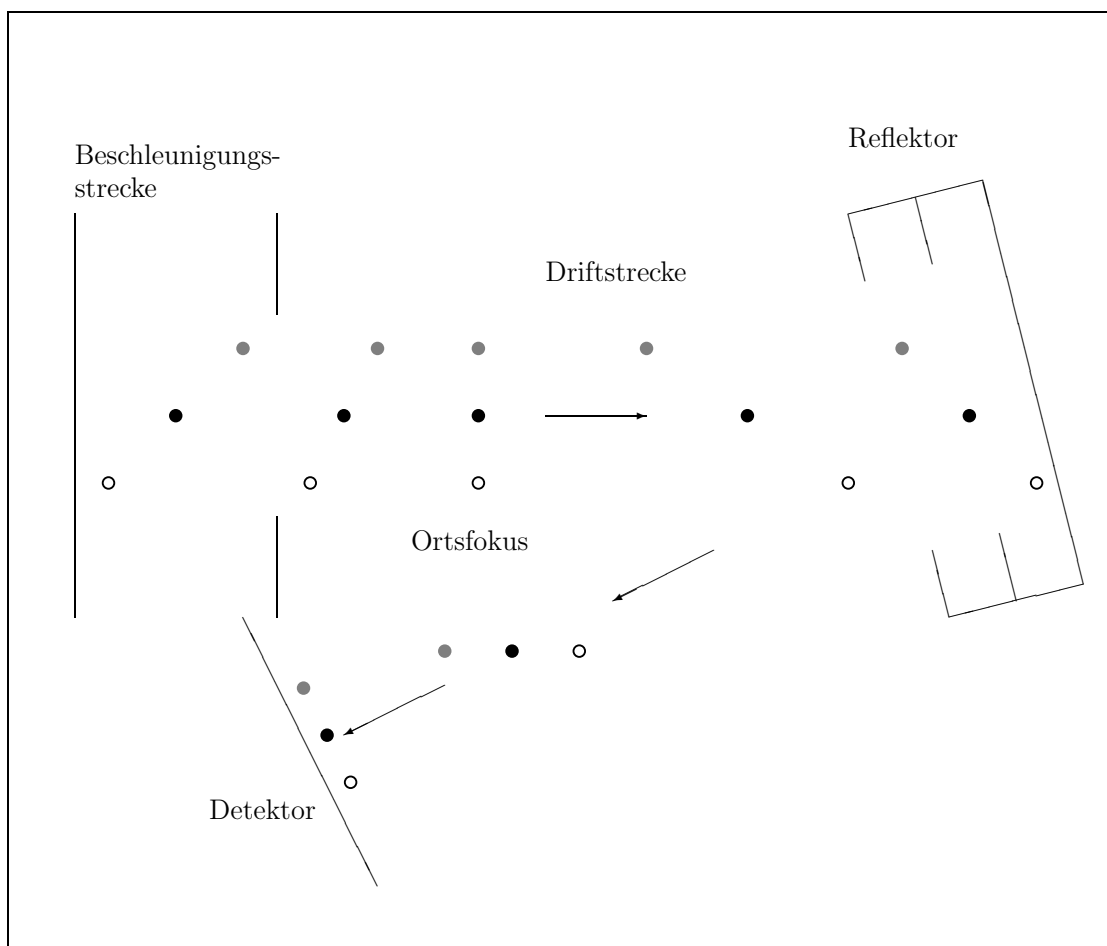


Abbildung 7.3: Funktionsweise eines RETOF-Massenspektrometers

sches Feld ausbreitet. Die schnelleren Ionen erreichen den Reflektor früher als die langsameren, niederenergetischeren Ionen gleicher Masse. Sie dringen jedoch tiefer in das Reflektorfeld ein und verweilen somit länger im Reflektor als die langsameren Ionen. Durch eine geeignete Wahl der Driftlänge zwischen Reflektor und Detektor und Reflektorfeld können über die längere Verweildauer der schnelleren Ionen Flugzeitunterschiede von Ionen derselben Masse kompensiert werden. Unter Verwendung eines Reflektrons lassen sich Auflösungen von 10000 bis ca. 35000 erzielen.

Die Auflösung eines RETOF-Massenspektrometers ist jedoch dadurch begrenzt, dass nicht alle Moleküle vor der Ionisation dieselbe Geschwindigkeit in Richtung des Flugrohres besitzen, sondern einer Geschwindigkeitsverteilung in alle drei Raumrichtungen unterliegen. Insbesondere Teilchen, die sich nach der Ionisation in entgegengesetzte Richtung zum Flugrohr bewegen, werden zunächst abgebremst und dann in Richtung des Flugrohres beschleunigt. Die daraus resultierende Verringerung der Auflösung lässt sich minimieren, wenn die Moleküle vor der Ionisation eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung besitzen und nur wenige Moleküle Geschwindigkeitskomponenten, die von der Vorzugsrichtung entlang des Flugrohres abweichen, aufweisen. Dies kann durch Expansion der Probe mit einem Trägergas in einem Überschallgasstrahl, einem Jet, erreicht werden. Die Expansion von einem Überdruckreservoir ins Vakuum durch ein gepulstes Ventil geschieht dabei so schnell, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, also adiabatisch. Die ins Vakuum expandierten Moleküle erhalten aufgrund der hohen Geschwindigkeit eine Vorzugsrichtung in Ausbreitungsrichtung. Ein Skimmer schält die äußeren, weniger gekühlten Bereiche des Jetstrahls aus. Im Bereich der Ionisation liegt somit ein Molekularstrahl mit einer sehr kleinen Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung vor.

7.2 Aufklärung von Reaktionsmechanismen mit Hilfe der Massenspektrometrie

Neben dem Einsatz der Massenspektrometrie als Standardverfahren in der Analytik kann diese zur Untersuchung von Ionenreaktionen und Zerfallsprozessen eingesetzt werden. Die in einem Massenspektrometer detektierbaren Ionen lassen sich in drei Gruppen einteilen:¹³² Stabile Ionen werden in der Ionenquelle erzeugt und zerfallen auf dem Weg zum Detektor nicht. Instabile Ionen zerfallen bereits in der Ionenquelle. Metastabile Ionen werden in der Ionenquelle erzeugt und zerfallen auf dem Weg zum Detektor. Sie wurden als erstes von Hipple und Condon^{133,134} über das Auftreten von unnormal breiten Peaks in Massenspektren beschrieben. Der Zerfall von metastabilen Ionen lässt sich im doppelfokussierten Sektorfeldmassenspektrometer in den feldfreien Räumen (FFR) untersuchen. Dazu werden spezielle Scan-Techniken eingesetzt, die im Folgenden vorgestellt werden.

7.2.1 Die MIKE-Technik

Der Zerfall metastabiler Ionen lässt sich im Massenspektrometer (siehe Abb. 7.1) mit Hilfe der MIKE-Technik (mass analyzed ion kinetic energy)^{135,136} untersuchen. Bei einfach geladenen Ionen kann der magnetische Sektor durch geeignete Wahl der Feldstärke B ausschließlich von Ionen der Masse m_0 durchlaufen werden. Zerfallen diese Ionen im 2. feldfreien Raum (2. FFR) zwischen magnetischem und elektrostatischem Analysator in Fragmentionen der Masse m_F , so behalten diese von der ursprünglichen kinetischen Energie der metastabilen Ionen mit Masse m_0 den Energiebruchteil $\frac{m_F}{m_0} \cdot E_0$. Da der elektrostatische Analysator Ionen nach ihrer kinetischen Energie separiert, muss dessen Ablenkspannung U_0 auf den Bruchteil $\frac{m_F}{m_0} \cdot U_0$ reduziert werden, damit ihn die Fragmente mit der Masse m_F passieren können. Reduziert man die Ablenkspannung ausgehend von U_0 kontinuierlich, so registriert man nacheinander sämtliche Fragmente der metastabilen Ionen. Die Massen der Fragmente lassen sich aus der Beziehung

$$\frac{U_F}{U_0} = \frac{m_F}{m_0} \quad (7.5)$$

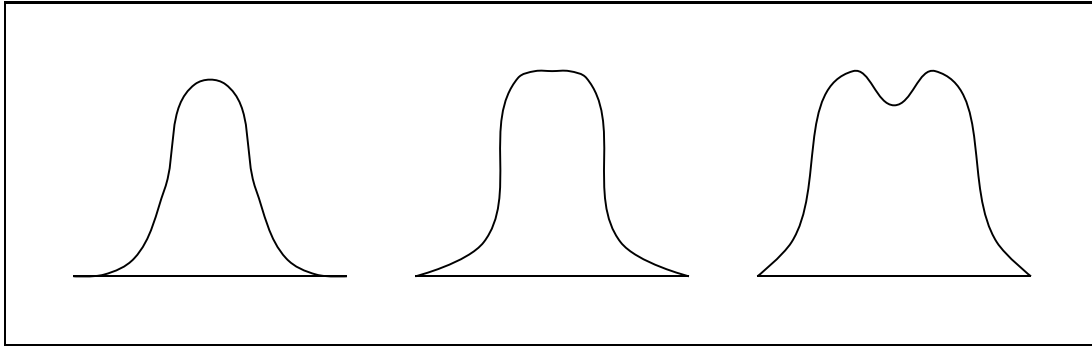


Abbildung 7.4: Unterschiedliche Signalformen (links: gaussförmig, Mitte: flat-topped, rechts: dished-topped)

berechnen.

Bei der Fragmentierung hoch angeregter Ionen wird ein Teil der kinetischen Energie als Translationsenergie auf die Fragmente übertragen. Dieser Beitrag zur kinetischen Energie wird als Kinetic Energy Release (KER)^{135, 137} bezeichnet. Da die Translationsbewegung ungerichtet ist, bewirkt diese eine Verbreiterung des Ionenpaketes und somit auch des Ionensignals. Die Auswirkungen des Zerfalls auf die Signalverbreiterung sind um so größer, je weiter vom Detektor entfernt dieser stattfindet. Aus der Verbreiterung der Signale kann die Translationsenergie E_T berechnet werden. Es gilt:¹³⁸

$$E_T = \frac{m_0 U_B}{16 m_F (m_0 - m_F)} \cdot \left(\frac{2 \Delta U_F - \Delta U_0}{3 U_0} \right)^2 \quad (7.6)$$

Dabei bezeichnen m_0 , m_F und m_N die Massen des Vorläuferions, des Fragmentions und des neutralen Fragments. ΔU_0 und ΔU_F sind die Halbwertsbreiten der MIKE-Signale, U_B die Beschleunigungsspannung der Ionen und U_0 die Spannung, bei der das Vorläuferion im MIKE-Spektrum auftritt. Die Größe der frei werdenden Translationsenergie bestimmt nicht nur die Signalbreite, sondern auch die Form der Signale. Ist die KER klein, so erhält man ein gaussförmiges Signalprofil. Bei großer KER driften die Ionenpakete weiter auseinander. Es kann passieren, dass Ionen durch die KER eine Translationsenergie senkrecht zur Flugrichtung erhalten und die Trajektorien verlassen, auf denen sie den Detektor erreichen können. Daraus resultieren sogenannte flat-topped oder dished-topped Signale, die in Abb. 7.4 dargestellt sind.

Insbesondere bei Fragmentierungen, die von zahlreichen Umlagerungsprozessen begleitet sind, ist die KER groß und es treten in diesen Fällen vermehrt *dished-topped* oder *flat-topped Peaks* auf.¹³⁵

7.2.2 Die Linked-Scan Technik

Das in Abb. 7.1 dargestellte Massenspektrometer bietet neben der Möglichkeit, Zerfallsreaktionen im 2. feldfreien Raum zu untersuchen auch die Möglichkeit, den Zerfall metastabiler Ionen im 1. feldfreien Raum (1. FFR) zu verfolgen. Dabei kommen die sogenannten *linked-scan* Techniken^{124,139,140} zum Einsatz. Beim linearen *linked-scan* wird das magnetische Feld B und die Ablenkspannung U des elektrostatischen Analysators gleichzeitig kontinuierlich verändert, so dass stets gilt:

$$\frac{B}{U} = \text{const.} \quad . \quad (7.7)$$

Wie bei der MIKE-Technik erhält man nacheinander alle Fragmentionen, die von einem ausgewählten Vorläuferion stammen. Beim quadratischen *linked-scan* erfolgt die Veränderung der Felder so, dass stets gilt:

$$\frac{B^2}{U} = \text{const.} \quad . \quad (7.8)$$

In diesem Fall registriert man alle Vorläuferionen, aus denen ein ausgewähltes Fragmention stammt. Beim *neutral loss scan* werden B und U entsprechend

$$\frac{B^2(1-U)}{U^2} = \text{const.} \quad (7.9)$$

kontinuierlich verändert. Dabei werden alle Ionen detektiert, die ein bestimmtes Neutralteilchen (z.B. HCN) abspalten.

Die Spektren des 1. FFR liefern hinsichtlich des Zerfallsweges ähnliche Informationen wie die Spektren des 2. FFR. Allerdings können bei den Untersuchungen Unterschiede in den Intensitäten der Fragmentionen auftreten, da beim Betrachten des 1. FFR energiereichere und zeitlich ältere Ionen untersucht werden als im 2. FFR. Mit Hilfe der *linked-scan* Techniken lassen sich lediglich Informationen über die Intensitäten von Vorläufer- bzw. Fragmentionen gewinnen, während Aussagen über die Freisetzung von kinetischer Energie im Gegensatz zur MIKE-Technik nicht möglich sind.

7.3 Kopplung der Mehrphotonenionisation mit der Flugzeitmassenspektrometrie

Eine Möglichkeit, Schwingungsspektren von Molekülen und Clustern in elektronisch angeregten Zuständen zu ermitteln, bietet die Kombination aus Multiphotonenionisation (MPI) und Flugzeitmassenspektrometrie. Sie wurde erstmals im Jahre 1978 in den Arbeitsgruppen von Schlag und Bernstein^{141,142} eingesetzt. Die MPI mit gepulstem Laserlicht bietet sich für den Einsatz in der Flugzeitmassenspektrometrie an. Diese stellt im Gegensatz zu den kontinuierlichen Massenanalysatoren wie Sektorfeld- oder Quadrupolmassenspektrometern eine gepulste Methode dar und alle Ionen werden innerhalb der kurzen Dauer eines Laserpulses gebildet. Im Allgemeinen handelt es sich bei der Ionisation durch Multiphotonenabsorption um einen Prozess mit geringer Wahrscheinlichkeit. Erst durch den Einsatz leistungsstarker, gepulster Laser mit ausreichend hoher Photonendichte gelang die experimentelle Beobachtung der Ionisation in Folge einer Mehrphotonenabsorption. Allerdings wurde bereits 1931 vorausgesagt, dass die kohärente Absorption mehrerer Photonen durch ein Molekül möglich sein sollte.¹⁴³ Betrachtet man am Beispiel eines Zweiphotonenprozesses den Übergang eines Moleküls aus einem Anfangszustand $|a\rangle$ in einen Zwischenzustand $|m\rangle$ durch Absorption eines Photons und anschließend in einen ionischen Endzustand $|e\rangle$ durch Absorption eines weiteren Photons, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit P für den Gesamtprozess näherungsweise zu¹⁴⁴

$$P \propto I^2 \frac{|\langle a | \hat{\mu}_{am} | m \rangle \langle m | \hat{\mu}_{me} | e \rangle|^2}{\Delta\epsilon_{am} - h\nu} \quad (7.10)$$

Dabei bezeichnet I die Intensität und ν die Frequenz der eingestrahlten Strahlung, $\hat{\mu}$ den Dipoloperator für den jeweiligen, durch die entsprechenden Indizes gekennzeichneten Übergang und $\Delta\epsilon_{am}$ die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Zwischenzustand. Wie anhand von Gl. (7.10) deutlich wird, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Mehrphotonenprozess stattfindet, drastisch, wenn die Ionisation über einen reellen Zwischenzustand verläuft und $\Delta\epsilon_{am} \approx h\nu$ gilt. In diesem Fall spricht man von resonanter Mehrphotonenionisation (REMPI).¹⁴¹ In Abb. 7.5 sind verschiedene Mehrphotonenprozesse schematisch dargestellt. Allgemein wird ein Multiphotonenprozess als $(m+n)$ -Ionisation bezeichnet. Dabei gibt m die Anzahl der absorbierten Photonen bis zum Zwischenzustand an. n bezeichnet die Zahl der weiteren, bis zur

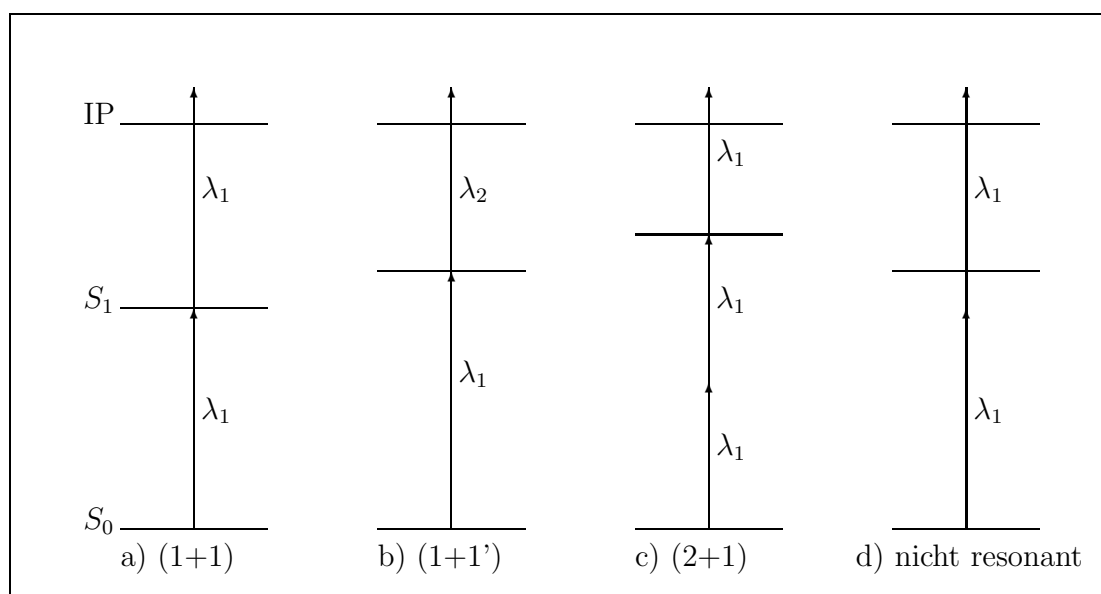


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung verschiedener Multiphotonenprozesse

Ionisation benötigten Photonen. Beispiel a) zeigt eine resonanzverstärkte Einarben-Zweiphotonenionisation (1+1) über den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 , während es sich in Beispiel b) um den analogen Zweifarbenprozess (1+1') handelt. Dabei werden zwei Photonen unterschiedlicher Energie absorbiert. Folglich müssen zwei zeitlich und räumlich überlappende Laser unterschiedlicher Wellenlänge eingesetzt werden. Beispiel c) zeigt schematisch eine resonante Dreiphotonenionisation (2+1), bei der der Zwischenzustand durch einen nichtresonanten Doppelphotonenprozess erreicht wird. In Beispiel d) ist die nichtresonante Zweiphotonenionisation dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit kam ausschließlich die (1+1)-Ionisation sowie die nichtresonante Ionisation zum Einsatz.

Wird die resonante Mehrphotonenionisation mit der Flugzeitmassenspektrometrie kombiniert, so erhält man aufgrund der hohen Übergangswahrscheinlichkeit sehr intensive Massensignale, wenn mit der Anregungswellenlänge ein realer Zwischenzustand getroffen wird. Diese selektive Ionisationsmethode ermöglicht es, einzelne Verbindungen innerhalb eines komplexen Gemisches wie beispielsweise in Gasgemischen, Wasserproben oder auch Lebensmitteln selektiv nachzuweisen. Sogar die isotopenselektive Ionisation einer Substanz ist möglich. Ferner lassen sich mit Hilfe der REMPI Schwingungsspektren von Molekülen und Clustern im elektronisch an-

geregten Zustand bestimmen. Handelt es sich beim resonanten Zwischenzustand um einen Schwingungszustand, so lässt sich ein Schwingungsspektrum eines Moleküls oder Clusters in einem elektronisch angeregten Zustand erzeugen, indem man die Intensität des Massensignals eines Molekülions in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichtes registriert. Ein großer Vorteil der REMPI-Spektroskopie besteht darin, dass sich Schwingungsspektren verschiedener Moleküle oder Cluster, die in derselben Probe vorkommen, durch Scannen über die entsprechenden Massensignale unabhängig voneinander ermitteln lassen. Um die REMPI-Methode zur Untersuchung eines Moleküls anwenden zu können, müssen jedoch einige Voraussetzungen erfüllt sein:

- Das Molekül muss einen realen Zustand in Resonanz mit der Wellenlänge des Ionisationslasers besitzen.
- Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Absorption in diesen Zwischenzustand und von dort aus in den ionischen Endzustand muss ungleich null sein.
- Die Lebensdauer des angeregten Zustandes muss groß genug sein, damit die Absorption weiterer Photonen und somit eine Ionisation möglich sind.
- Die Gesamtenergie aller absorbierten Photonen muss die jeweilige Ionisationsenergie übersteigen. Eine Ausnahme hierbei bilden hochangeregte Rydbergzustände.

Die Ionisationsenergien organischer Verbindungen liegen in der Regel im Bereich zwischen 7 eV und 12 eV. Somit sind in einem Einfarbenexperiment zur (1+1)-Ionisation Anregungsenergien zwischen 3,5 eV und 6 eV notwendig. Dies entspricht einem Wellenlängenbereich von 355 nm bis 207 nm. In der Kombination aus Multiphotonenionisation und Flugzeitmassenspektrometrie werden deshalb in der Regel durchstimmbare UV-Laser eingesetzt. Dabei handelt es sich meist um Farbstofflaser. Limitiert werden die Einsatzmöglichkeiten der REMPI in der Flugzeitmassenspektrometrie meist durch die Lebensdauer des angeregten Zwischenzustandes. Üblicherweise werden Farbstofflaser mit Pulsdauern von 5 ns bis 10 ns eingesetzt. Viele Moleküle besitzen jedoch Zwischenzustände mit kürzeren Lebensdauern, da es durch schnelle Prozesse im Zwischenzustand zu dessen Entvölkerung kommt. Findet

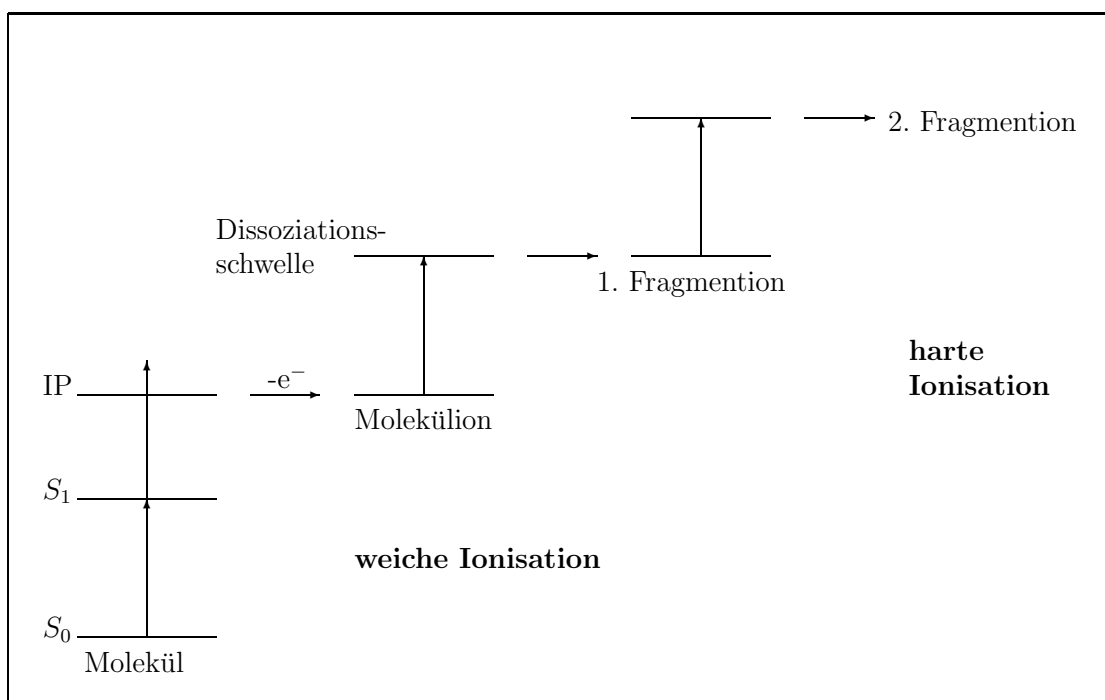


Abbildung 7.6: Ladder-Switching-Modell zur Beschreibung des Fragmentierungsverhaltens von Molekülen bei der REMPI

diese Depopulation des Zwischenzustandes schneller statt als die Absorption eines zweiten Photons, so kommt es nicht zu einer Ionisation.

Mit Hilfe der REMPI ist es möglich, das Fragmentierungsmuster von Molekülen näher zu untersuchen. Dabei lässt sich der Grad der Fragmentierung über die Photonendichte des eingestrahlteten Laserlichtes steuern. So ist es beispielsweise bei geringerer Photonendichte möglich, Moleküle oder Cluster zu ionisieren, ohne sie dabei zu zerstören. Man bezeichnet dies als weiche Ionisation. Bei einer harten Ionisation wird Laserstrahlung hoher Photonendichte verwendet. Das entstandene Molekülion absorbiert ein weiteres Photon und fragmentiert. Das 1. Fragmention kann ein weiteres Photon absorbieren und erneut dissoziieren. Die Fragmentierung von Molekülen und Clustern lässt sich anhand des in Abb. 7.6 dargestellten Ladder-Switching-Modells verdeutlichen. Das Modell basiert auf der Annahme, dass die Dissoziation eines Moleküls schneller vonstatten geht als die Absorption eines weiteren Photons.^{145, 146}

Kapitel 8

Massenspektrometrische Untersuchungen von Pyrazol und Pyrazolverbindungen

Innerhalb dieses Kapitels werden massenspektrometrische Untersuchungen an Pyrazol und einigen substituierten Pyrazol-Guanidin-Verbindungen vorgestellt. Es wurde der Versuch unternommen, Pyrazol-Guanidin-Cluster und das Auftreten von Plateaureaktionen experimentell zu belegen. Dabei kamen im Wesentlichen zwei Verfahren der Massenspektrometrie zum Einsatz. Zum einen sollte mit Hilfe einer Kopplung zwischen resonanter Mehrphotonenionisation (REMPI) und Flugzeitmassenspektrometrie versucht werden, Schwingungsspektren von Pyrazol bzw. Pyrazolclustern aufzunehmen und anhand von Linienverbreiterungen Rückschlüsse auf den Mechanismus des Doppelprotonentransfers zu ziehen. Zum anderen wurde unter Anwendung der MIKE-Technik der Zerfall von Pyrazolverbindungen im Sektorfeld-Massenspektrometer untersucht. Anhand der kinetic energy release (KER) und der Peakform in den MIKE-Spektren sollten beim Zerfall der Cluster in die Monomere ebenfalls Erkenntnisse über den Mechanismus des Protonentransfers gewonnen werden.

8.1 REMPI-Untersuchungen an Pyrazolverbindungen

8.1.1 Plateareaktionen im angeregten Zustand

Wie bereits ausführlich dargestellt wurde, handelt es sich bei den Doppelprotonentransferreaktionen **2** und **3** innerhalb des Pyrazol-Guanidin-Clusters bzw. des 4-Fluorpyrazol-Guanidin-Clusters um Plateareaktionen. Allerdings wurden diese bislang nur im elektronischen Grundzustand (S_0 -Zustand) untersucht. Um festzustellen, ob Plateareaktionen auch im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1 -Zustand) auftreten, wurden für die Reaktionen **2** und **3** eindimensionale Energieprofile auf der S_1 -PES berechnet. Für alle Punkte entlang des MEPs im Grundzustand wurden mit GAUSSIAN98 die Energien der entsprechenden S_1 -Zustände durch TDFT/[aug]-cc-pVDZ-Rechnungen bestimmt. Für jede Reaktion mussten ca. 100 TDFT-Rechnungen¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ durchgeführt werden. Die Energieprofile im S_1 -Zustand wurden somit durch vertikale Anregungen vom MEP des Grundzustandes erzeugt. In Abb. 8.1 sind die Energieprofile der Plateareaktionen **2** und **3** im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand dargestellt. Es wird deutlich, dass sich in den angeregten Zuständen nach oben geöffnete Plateaus ausbilden. Genauso wie im

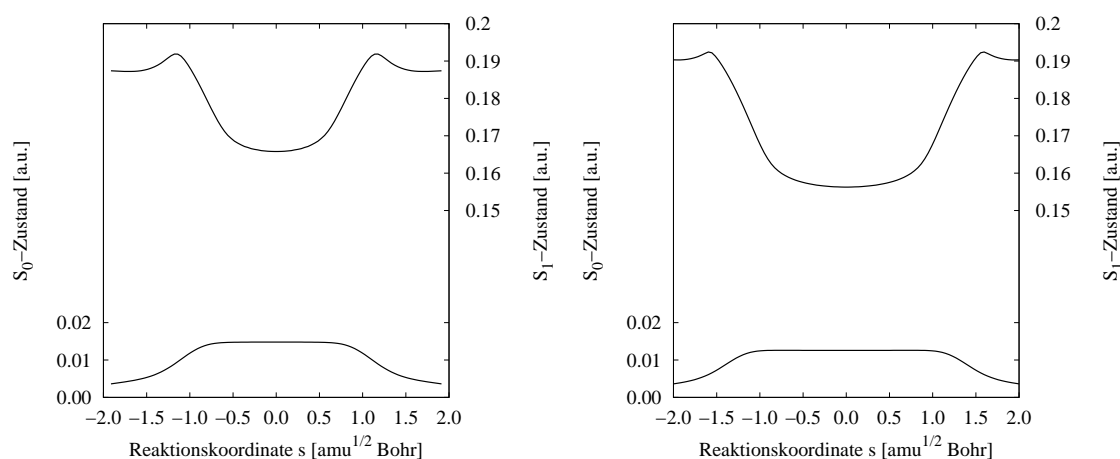


Abbildung 8.1: Energieprofile im S_0 - und S_1 -Zustand. (links: Reaktion **2**, rechts: Reaktion **3**)

Grundzustand ist bei Reaktion **3** das Plateau im S_1 -Zustand breiter als bei Reaktion **2**. Wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben, hat das Auftreten eines Plateaus und damit eines strukturlosen Übergangszustandes eine größere Verweilzeit im Bereich des Übergangszustandes zur Folge als bei konventionellen Reaktionen. Eine Folge daraus sollten Linienverbreiterungen in Schwingungsspektren sein. Da sich Plateaus auch im S_1 -Zustand ausbilden können, ist die Kombination aus REMPI und Flugzeitmassenspektrometrie prinzipiell dazu geeignet, Plateaureaktionen zu untersuchen. Da es sich bei der REMPI um eine weiche Ionisationsart handelt, lassen sich damit auch schwach gebundene Cluster untersuchen. Bei der REMPI-Spektroskopie wird der Massenpeak des Molekülions ausgewählt und die Änderung der Intensität des Peaks in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge des Lasers aufgezeichnet. Man erhält ein Schwingungsspektrum eines Moleküls oder Clusters im S_1 -Zustand. In den folgenden Kapiteln wird die Anwendung der REMPI-Methode auf Pyrazolcluster näher beschrieben.

8.1.2 Bestimmung der Anregungswellenlänge

Ziel der Arbeit war es, Schwingungsspektren des Pyrazol-Monomers und des sich ebenfalls bildenden Pyrazol-Dimers in der Gasphase zu messen und diese mit den Spektren des Pyrazol-Guanidin-Clusters und des Pyrazol-Cyanoguanidin-Clusters zu vergleichen. Hierbei kam die REMPI-Methode zum Einsatz. Um die Schwingungsstruktur des S_1 -Zustandes mit Hilfe der REMPI-Methode zu untersuchen, muss zunächst bekannt sein, in welchem Energiebereich der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des S_0 -Zustandes in den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustandes (d.h. der (0-0)-Übergang) liegt. Da der Energietransfer über Wasserstoffbrücken zwischen den Monomeren in Clustern gering ist, wurde angenommen, dass die (0-0)-Übergänge im Pyrazol und den betrachteten Clustern sich nur um wenige Wellenzahlen unterscheiden. Meijer *et al.*¹⁵⁰ konnten am Beispiel von p-Aminobenzoesäure und dem entsprechenden Dimer zeigen, dass der Energieunterschied des (0-0)-Übergangs gering ist und lediglich 42 cm^{-1} beträgt. Um den Bereich des (0-0)-Übergangs von Pyrazol ^a zu finden, über den in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge des

^aDas in dieser Arbeit eingesetzte Pyrazol stammt von der Firma Aldrich und wurde nicht weiter gereinigt.

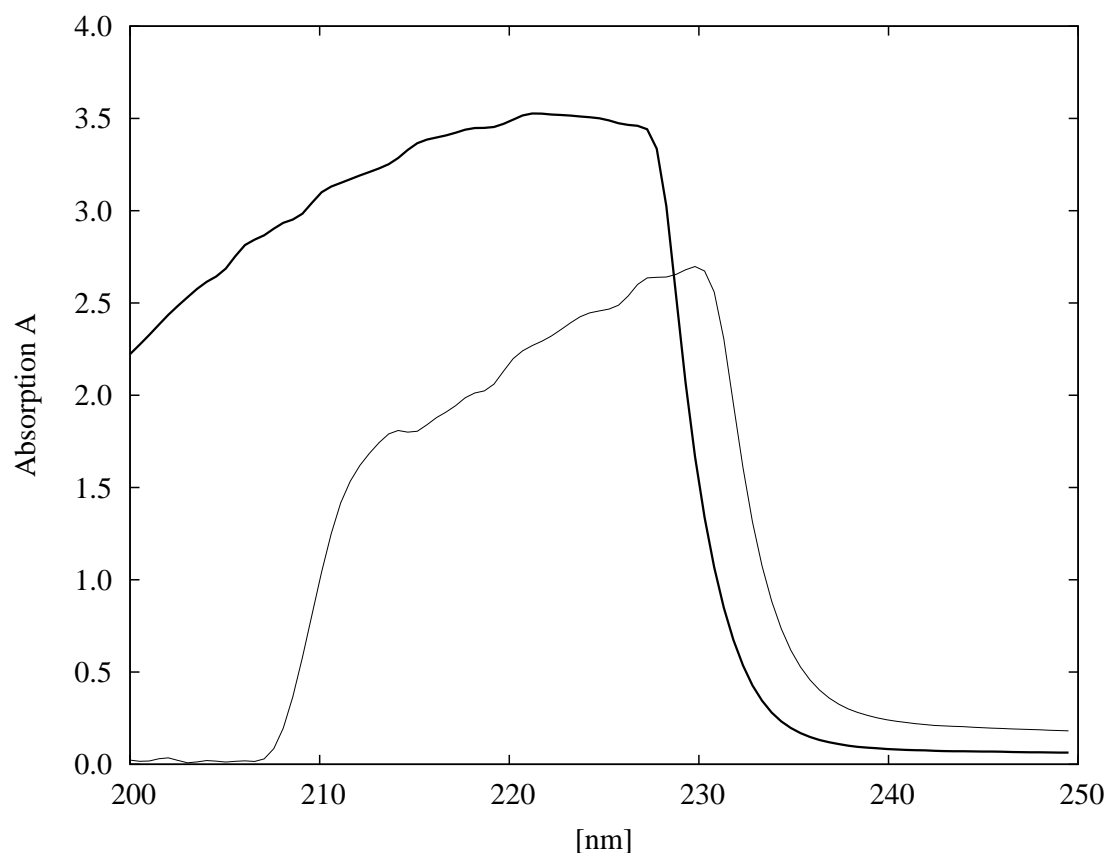


Abbildung 8.2: UV-Vis Spektren von Pyrazol in THF und *n*-Pentan (fett)

Lasers über Massensignale gescannt werden sollte, wurde somit zunächst lediglich das Pyrazol-Monomer betrachtet. Dazu wurden die in Abb. 8.2 dargestellten UV-Vis-Spektren in THF und *n*-Pentan aufgenommen. In THF absorbiert Pyrazol im Bereich zwischen 215 nm und 235 nm, während dieser Bereich im unpolaren *n*-Pentan als Lösungsmittel um ca. 10 nm zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben ist. Der starke Lösungsmiteleinfluss erschwert die Auswahl eines Wellenlängenbereiches, in dem REMPI-Untersuchungen in der Gasphase durchgeführt werden sollten. Die Absorption von Pyrazol in der Gasphase wurde von Walker *et al.*¹⁵¹ experimentell untersucht. Unter Verwendung einer Synchrotron-Quelle wurde bei der Temperatur $T = 298$ K ein Absorptionsspektrum von Pyrazol in der Gasphase im Wellenlängenbereich zwischen 110 nm und 250 nm aufgenommen. Es zeigt ein erstes Absorptionsmaximum bei ca. 6 eV, bzw. bei ca. 210 nm. Die Auflösung des Spektrums ist jedoch nicht besonders gut, und die Absorptionsbanden sind sehr breit.

Tabelle 8.1: Anregungsenergien in nm für den ersten $\pi\pi^*$ -Übergang des Pyrazols.

Method	aug-cc-pVDZ-Basis	aug-cc-pVTZ-Basis
CIS	163,0	169,1
CISD	182,6	189,2
TDFT	188,5	193,9
SAC-CI	196,8	—
CASSCF	232,0	232,7
CASPT2	217,9	219,7

Palmer *et al.*¹⁵² führten MRCI/cc-pVTZ-Rechnungen¹⁵³ zur Bestimmung der vertikalen Anregungsenergien vom Grundzustand in verschiedene angeregte Zustände des Pyrazols durch. Beim Übergang vom Grundzustand in den S_1 -Zustand handelt es sich um einen $\pi\pi^*$ -Übergang. Die Anregungsenergie konnte zu 220,9 nm ermittelt werden.

Innerhalb dieser Arbeit wurde die Anregungsenergie für den ersten $\pi\pi^*$ -Übergang mit verschiedenen *ab-initio* Methoden und unterschiedlichen Basissätzen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.1 dargestellt. Sämtliche Single-Referenz-Rechnungen aus Tabelle 8.1 (CIS, CISD, TDFT und SAC-CI¹⁵⁴) wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 03 durchgeführt. Da bei der SAC-CI/aug-cc-pVDZ-Rechnung bereits Integraldateien von mehr als 170 GB pro Datei erzeugt wurden, konnte die entsprechende SAC-CI/aug-cc-pVTZ-Rechnung aufgrund des limitierten Festplattenplatzes nicht durchgeführt werden. CC2/TZVPP-Rechnungen bzw. CC2/QZVPP-Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmpaketes TURBOMOLE^{155,156} durchgeführt. Die Anregungsenergien ergaben sich dabei zu 210,8 nm (TZVPP-Basis) bzw. 212,6 nm (QZVPP-Basis). CASSCF- und CASPT2-Multireferenzrechnungen^{157,158} wurden mit MOLPRO durchgeführt. Der aktive Raum bestand bei diesen Rechnungen aus den drei bindenden π -Orbitalen und den drei energetisch tiefsten anti-bindenden π^* -Orbitalen. Der Vergleich mit der MRCI-Rechnung von Palmer *et al.*, dem Absorptionsspektrum von Walker *et al.* sowie UV-Vis-Untersuchungen zeigt, dass die Beschreibung eines elektronisch angeregten Zustandes im Pyrazolmolekül

mit einer einzigen Slater-Determinante als Referenzwellenfunktion nicht ausreichend ist und Single-Referenz-Methoden mit Ausnahme von CC2 die experimentellen Ergebnisse schlecht reproduzieren. Die Beschreibung des angeregten Zustandes mit Hartree-Fock-Orbitalen, die für den Grundzustand optimiert sind, erweist sich als ungünstig. Die Abhängigkeit von der Größe des Basissatzes ist für das Pyrazolmolekül bei den Single-Referenz-Methoden größer als bei den Multireferenzmethoden. Die berechneten CASPT2-Anregungsenergien liegen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen bzw. den MRCI-Ergebnissen.

Aufgrund der in der Literatur bekannten Ergebnisse zur Anregungsenergie von Pyrazol sowie eigenen Rechnungen und UV-Vis-Messungen, konnte der Wellenlängenbereich, in dem REMPI-Untersuchungen durchgeführt werden sollten, auf den Bereich zwischen 205 nm und 235 nm eingegrenzt werden. Der (0-0)-Übergang wurde bei ca. 220 nm erwartet.

8.1.3 Apparativer Aufbau

Für die experimentellen REMPI-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Bruker-Franzen-RETOF-Massenspektrometer (Bruker-RETOF-MS) eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen Prototypen, der im Arbeitskreis Grottemeyer in Zusammenarbeit mit der Firma Bruker Daltonics entwickelt wurde. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 8.3 dargestellt.

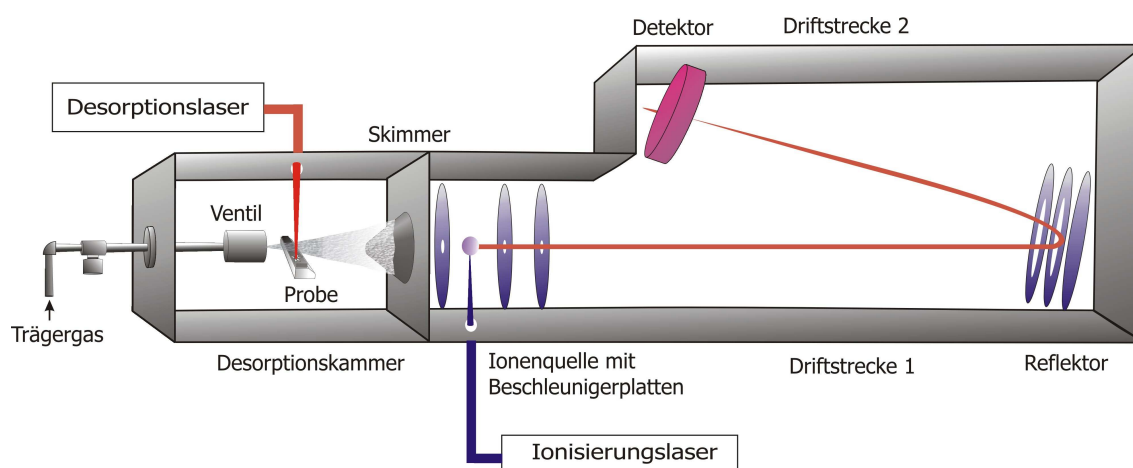


Abbildung 8.3: Skizze der Apparatur

Das Gaseinlasssystem besteht aus einem Zuführungsrohr, einem Behälter für flüssige Proben und einem gepulsten Ventil der Firma General Valve Corporation. Über das Ventil können leicht flüchtige Proben, die aus dem Probenbehälter in die Gasphase diffundieren, mit dem Trägergas in das Gerät transportiert werden. Als Trägergas wird Argon verwendet. Durch die Ventildüse expandiert das Trägergas mit der Probe aufgrund des Druckunterschiedes zwischen Ventil (1,5 bar bis 2,5 bar) und Desorptionskammer (10^{-6} bar) als kalter Überschallgasstrahl mit hoher Ausbreitungsgeschwindigkeit in Richtung Skimmer. Die Öffnungszeiten des Ventils variierten zwischen 175 μs und 200 μs . Geringe Ventilöffnungszeiten bewirken einen besseren Kühleffekt. Die Argonatome des kalten Jetstrahls kühlen die Probe durch ständige Stöße in Ausbreitungsrichtung in ihren Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden ab, indem sie die ungerichtete Bewegung der Probenmoleküle in eine Translationsbewegung in Richtung Skimmer umwandeln. Bei langen Ventilöffnungszeiten sind mehr Stoßpartner vorhanden und die Probenmoleküle werden in ihren Rotations- und Schwingungszuständen angeregt. Der Skimmer am Ende der Desorptionskammer schält die weniger gut gekühlten Bereiche aus dem Molekularstrahl heraus, so dass lediglich der optimal gekühlte mittlere Bereich des Jetstrahls durch die 0,5 mm große Öffnung des Skimmers in die Ionisationskammer gelangt. Feste Proben werden auf einen Graphitstab von 3 cm Länge und 6 mm Durchmesser aufgetragen. Der Probenträger kann mit Hilfe einer Schubstange über eine Schleuse in die Desorptionskammer eingeführt werden. Eine Turbopumpe der Firma Pfeiffer vom Modell TPU 330 sorgt für das Hochvakuum von ca. 10^{-6} mbar in der Desorptionskammer. Der Graphitstab wird an einer Schraube befestigt, die mit einem kleinen Motor verbunden ist. Die feste Probe befindet sich ca. 2 mm vor und 2 mm unterhalb der Ventilöffnung. Als Desorptionslaser wird ein Nd-YAG-Laser der Firma Spectra Physics, Modell 150-10 mit der Wellenlänge 1064 nm verwendet. Die Spannung der Blitzlampen wurde bei der Desorption zwischen 65 % und 75 % der maximalen Energie der Blitzlampen variiert. Der Desorptionslaser schießt von oben auf die Probe. Da Graphit bei 1064 nm resonant ist, entstehen kurzfristig sehr hohe Temperaturen von einigen Millionen Kelvin. Bei diesen hohen Heizraten wird die Probe so schnell in die Gasphase überführt und in den Jetstrahl befördert, dass sie nicht fragmentiert. Während der Desorption dreht der Motor den Probenträger ähnlich einer Schrau-

be in den Laserstrahl hinein, damit immer frische Probenstellen desorbiert werden können. Dabei kann die Zeit für den Gesamtanschub des Probenträgers zwischen 5 min. und 200 min. variiert werden.

In der Ionisationskammer werden die desorbierten neutralen Moleküle mit Hilfe eines Lasers im UV-Bereich ionisiert. Innerhalb dieser Arbeit wurde dazu ein Farbstofflaser der Firma Lambda Physik (Modell Scanmate 2C) verwendet. Dieser wurde mit einem Nd-YAG-Laser Surlite II, Modell SLII-10 der Firma Continuum bei einer Wellenlänge von 355 nm gepumpt. Der mit 10 Hz gepulste Laser besitzt Pulslängen von ca. 5 bis 10 ns und eine von der eingesetzten Wellenlänge abhängige Leistung von 0,15 bis 0,7 mJ. Nach der Ionisation werden die Ionen in einer Beschleunigungseinheit in Richtung der ersten Driftstrecke im Flugrohr beschleunigt. Hierfür werden mit Hilfe von Metallplatten, zwischen denen eine Potentialdifferenz besteht, elektrische Felder aufgebaut. Die Platten verfügen in der Mitte über eine Bohrung, so dass die Ionen in den nächsten Beschleunigungsbereich bzw. in die Driftstrecke gelangen können. An der Repellerplatte, die sich zwischen der ersten Beschleunigungsplatte und dem Skimmer befindet, liegt eine Spannung von 728 V an. Dadurch wird verhindert, dass Ionen in Richtung Skimmer zurückfliegen. Die Spannungen an den Beschleunigungsplatten können variiert werden, um Ortsunschärfen aufgrund der Ausdehnung der Moleküle während der Ionisation zu kompensieren. Bei den Messungen in dieser Arbeit konnte eine optimale Massenauffösung durch Anlegen einer Spannung von 354 V an der ersten und 0 V an der zweiten Platte erreicht werden. Auf diese folgt eine geerdete Platte und eine elektronische Linse, die mit einer Spannung von -600 V betrieben wird. Diese verhindert eine Divergenz des Ionenstrahl im Flugrohr und sorgt somit dafür, dass möglichst viele Ionen den Detektor erreichen. Die beschleunigten Ionen gelangen über eine 125 cm lange erste feldfreie Driftstrecke zum Reflektor. Zwei Turbopumpen der Firma Pfeiffer vom Modell TPH 170 sorgen für das Hochvakuum. Der Reflektor ist leicht zur Flugrichtung gekippt angeordnet. Im Anschluss durchlaufen die Ionen eine zweite feldfreie Driftstrecke von 85 cm Länge und erreichen den Detektor. Je nach Masse der Ionen ergeben sich Gesamtflugzeiten auf den Driftstrecken und im Reflektor zwischen 10 μs und 300 μs . Im Reflektor werden die Ionen in drei Stufen abgebremst. Die ersten beiden Stufen mit Spannungen von 80 V bzw. 420 V wirken als Bremsfelder, um die Ionen stufenweise

zu verlangsamen. In der dritten Stufe werden die Ionen mit einer Spannung von 770 V bis zum Stillstand abgebremst, bevor sie in entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden.

Als Detektor wird ein MSP-Detektor (multi sphere plate) der Firma Leybold Heraeus mit einer Gleichspannung von -2,9 kV betrieben. Bei einem MSP-Detektor sind mehrere sphärische Glasschichten hintereinander angebracht. Auf diesen Glasschichten ist auf einer Seite je eine Kathodenschicht aufgebracht. Aus der ersten Schicht werden durch den Stoß eines Ions Elektronen herausgeschlagen. Zwischen den einzelnen Schichten liegt eine Potentialdifferenz an. Die herausgeschlagenen Elektronen werden somit beschleunigt, um aus der nächsten Schicht wiederum mehrere Sekundärelektronen herauszuschlagen zu können. Die sphärische Form der Glasschichten vergrößert die Fläche der einzelnen Kathodenschichten. Auf diese Weise wird eine Lawine von Elektronen ausgelöst. Die auf der letzten Elektrode auftreffenden Elektronen sind als Strom messbar und liefern somit ein verstärktes Signal für jedes auf den Detektor treffende Ion.

Die Detektorsignale werden über einen Vorverstärker an ein Oszilloskop vom Typ LSA 1000 der Firma Le Croy Signal Systems übergeben. Das Oszilloskop wird auf den Laserpuls des Ionisationslasers getriggert. Es ist über eine 10/100-Base-T-Ethernet Schnittstelle mit einem Computer verbunden. Mit Hilfe des im Arbeitskreis Grottemeyer entwickelten Programmes CALLISTO,¹⁵⁹ können die Daten des Oszilloskops ausgelesen und weiterverarbeitet werden.

8.1.4 Einstellungen der Apparatur

Bevor REMPI-Messungen an Pyrazol bzw. Pyrazolclustern durchgeführt werden konnten, mussten die Ventilöffnungszeiten und die Pulse des Desorptions- und Ionisationslasers zeitlich aufeinander abgestimmt werden. Diese Einstellungen wurden mit Hilfe von Substanzen, die in einem großen Wellenlängenbereich ionisiert werden können, vorgenommen. Zur Optimierung der Massensignale in Abhängigkeit von den Verzögerungszeiten zwischen Ionisationslaser und Ventil, durch das die Probe in die Desorptionskammer strömt, wurde flüssiges Toluol verwendet. Zur Bestimmung der Verzögerungszeit zwischen Ventilöffnung, Ionisationslaser und Desorptionslaser wurde festes Tryptophan verwendet. Die Strukturformeln der beiden Moleküle sind in

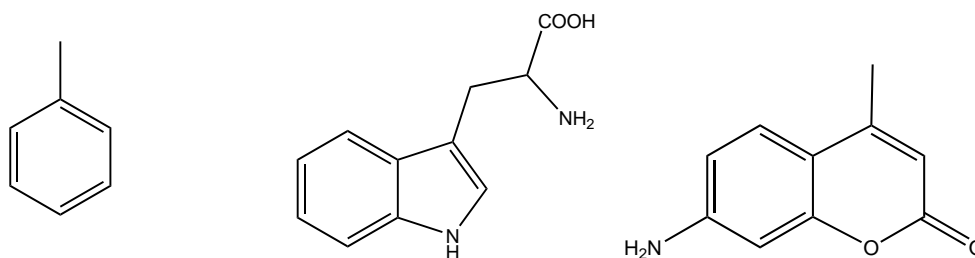


Abbildung 8.4: Strukturformeln von Toluol (links), Tryptophan (mitte) und Coumarin 120 (rechts).

Abb. 8.4 dargestellt. Für die Messung wurde Toluol in den externen Probenbehälter für Flüssigkeiten gefüllt und gelangte mit dem Trägergas Argon in das Massenspektrometer. Das Massenspektrum wurde bei 222 nm aufgenommen. Als Ionisationslaser wurde der Farbstofflaser Scanmate 2C, als Farbstoff Coumarin 120 (siehe Abb. 8.4) verwendet. Die zeitliche Abstimmung zwischen Ionisationslaser und Jetventil erfolgte über eine Delayeinheit mit mehreren Delayboxen. Jede Delaybox verfügt über einen Triggereingang, der auf die fallende Flanke eines TTL-Rechtecksignals triggert und zwei Ausgänge, von denen einer ein zeitverzögertes TTL-Signal mit 5V und der andere ein TTL-Signal mit 15 V liefert. Als Triggerquelle wurde das Ausgangssignal der Pockelszelle des Ionisationslasers verwendet. Mit Hilfe der Delaybox wurde das Triggersignal des Jetventils gegenüber dem Triggersignal des Ionisationslasers zeitverzögert. Die optimale Verzögerungszeit, bei der die Massensignale von Toluol maximal sind, ergab sich zu 99,3664 ms. Da der Ionisationslaser mit einer Frequenz von 10 Hz betrieben wurde und somit alle 100 ms ein Laserpuls ausgesendet wird, öffnet das Jetventil kurz vor dem zweiten Laserpuls und wird ebenfalls mit einer Frequenz von 10 Hz gepulst. In Abb. 8.5 ist das Massenspektrum von Toluol dargestellt. Mit Hilfe des Programmes CALLISTO wurde dabei über insgesamt 1000 Massenspektren gemittelt. Neben dem Peak des Molekülions bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 92$ treten zahlreiche Fragmente auf. Der Peak bei einem Verhältnis $m/z = 91$ resultiert aus dem Verlust eines Wasserstoffatoms. Das resultierende Benzylkation kann zum Tropyliumkation ($m/z = 91$) umlagern (siehe Abb. 8.6). Durch Abspaltung von Acetylen entsteht schließlich ein Cyclopentadienylkation mit $m/z = 65$. Beim Verhältnis $m/z = 77$ tritt ein Phenylkation auf. Bei

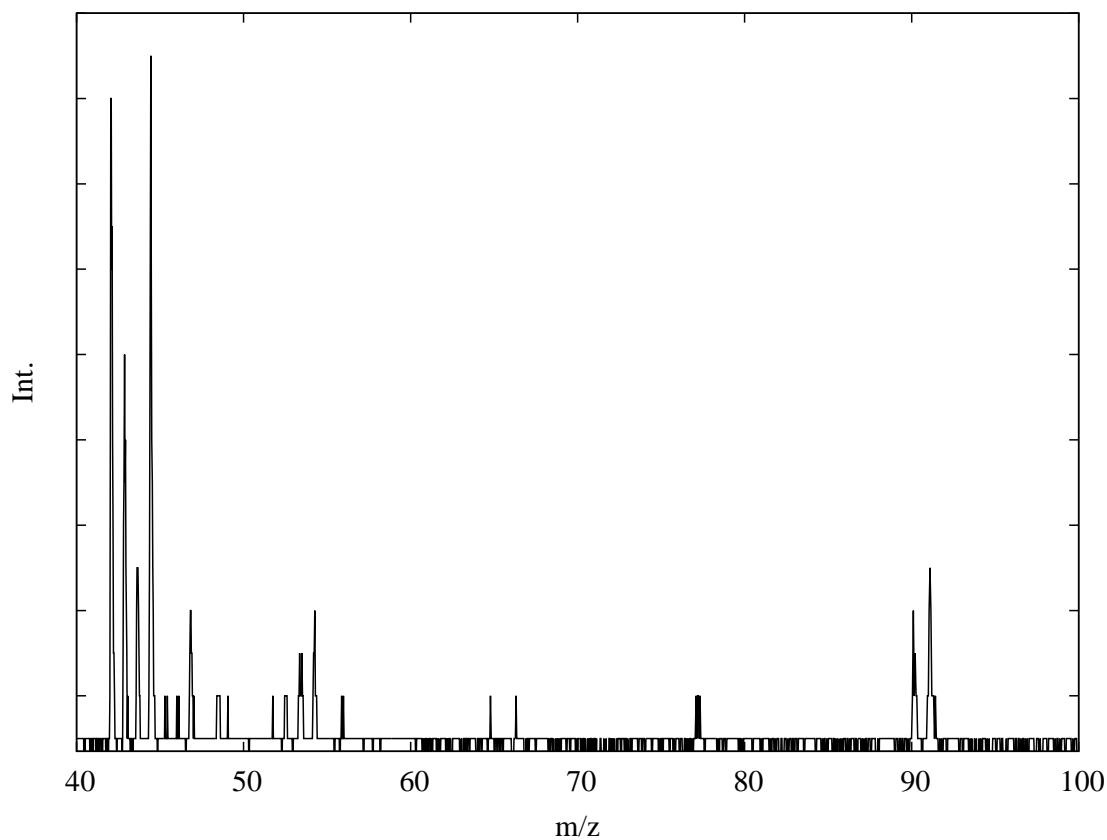


Abbildung 8.5: Massenspektrum von Toluol

den Fragmenten im niederen Massenbereich handelt es sich um Zerfallsprodukte des Benzolringes sowie um Verunreinigungen, die sich aus anderen Messungen noch im Massenspektrometer befanden.

Um die optimale Verzögerungszeit zwischen Desorptions- und Ionisationslaser zu be-

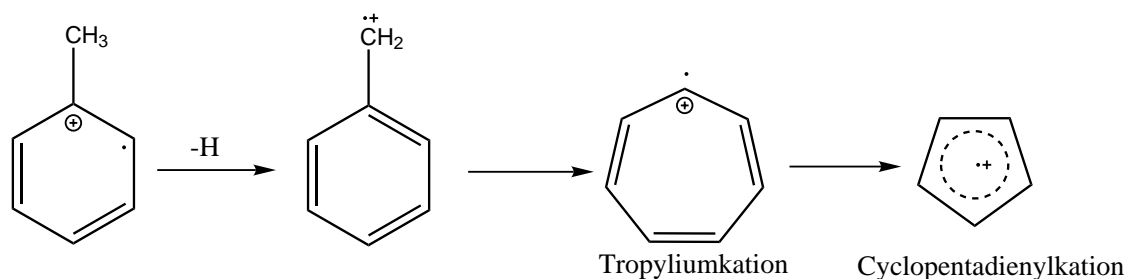


Abbildung 8.6: Zerfall und Umlagerungen von Toluol

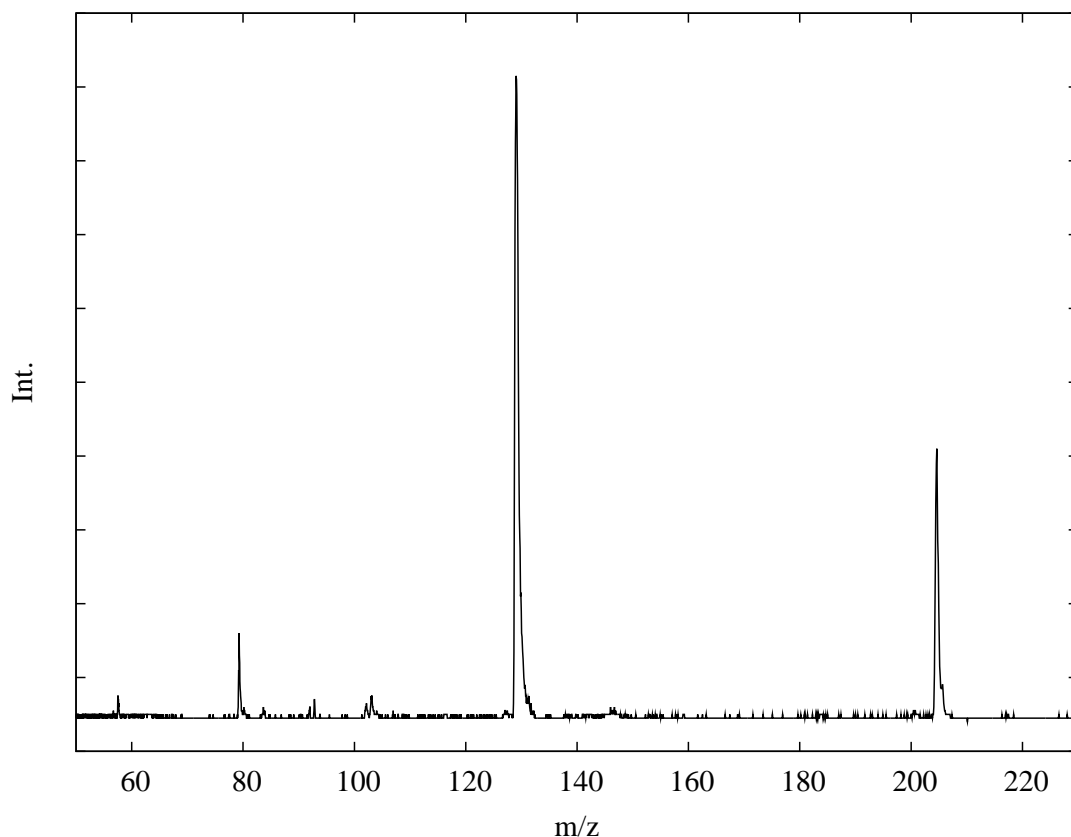


Abbildung 8.7: Massenspektrum von Tryptophan

stimmen, wurden Massenspektren von Tryptophan bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 222$ nm aufgenommen (siehe Abb. 8.7). Dazu wurde eine Spatelspitze festes Tryptophan in einigen Tropfen Tetrahydrofuran (THF) gelöst und gleichmäßig auf einen Probenträger aus Graphit aufgetragen. Wie Ventil und Ionisationslaser wurde der Desorptionslaser ebenfalls mit einer Frequenz von 10 Hz gepulst. Mit Hilfe des Programmes CALLISTO wurde dabei über insgesamt 100 Massenspektren gemittelt. Das optimale Massensignal erhält man, wenn das Triggersignal des Desorptionslasers gegenüber dem Triggersignal des Ionisationslasers um 99,8124 ms zeitverzögert ist. Eine Massenkalisierung der Apparatur wurde ebenfalls anhand des Massenspektrums von Tryptophan vorgenommen. Hierzu wurden die Peaks bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis $m/z = 204$ bzw. $m/z = 130$ sowie der Peak des Molekülions von Toluol ($m/z = 92$) verwendet. Die m/z -Verhältnisse entsprechen Flugzeiten von 77,494 μs , 58,195 μs bzw. 45,195 μs . Der Peak des Molekülions

von Tryptophan liegt bei einem Verhältnis $m/z = 204$. Der Peak bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 130$ stammt von einem Methylindolfragment, das beim Zerfall von Tryptophan entsteht.

8.1.5 REMPI-Messungen an Pyrazol

Nachdem anhand der Kalibriersubstanzen Toluol und Tryptophan die Verzögerungszeiten zwischen Ionisationslaser, Desorptionslaser und Jetventil optimiert wurden und die Apparatur (siehe Abb. 8.3) massenkalibriert wurde, konnten REMPI-Messungen an Pyrazol durchgeführt werden. Dazu wurde eine Spatelspitze Pyrazol (smp: 68 °C, sdp: 184 °C) in ca. 0,1 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und zur besseren Fixierung auf dem Probenträger mit ca. 5 Tropfen Trifluoressigsäure (TFA) versetzt. Die Lösung wurde gleichmäßig auf einen zylinderförmigen Probenträger aus Graphit aufgetragen und über eine Schleuse in das Massenspektrometer gebracht. Die in Kapitel 8.1.4 ermittelten Verzögerungszeiten wurden an der Delaybox eingestellt. Als Farbstoff für den Ionisationslaser (Scamate 2C) wurde Coumarin 120 verwendet. Für den Preamplifier wurden 0,25 g Coumarin in 1l Methanol gelöst, für den Amplifier 0,08 g. Mit diesem Laserfarbstoff konnte der Laser im Wellenlängenbereich zwischen 213,5 nm und 232 nm betrieben werden. Das Programm CALLISTO wurde modifiziert, um den Laser über einen Wellenlängenbereich durchscannen und Massenspektren in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufnehmen zu können. Im Wellenlängenbereich zwischen 213,5 nm und 220 nm, d.h. zwischen 427 nm und 440 nm ohne Frequenzverdopplung, wurde ein BBO-Kristall vom Typ 1 zur Frequenzverdopplung verwendet, während im Bereich zwischen 220 nm und 232 nm ein BBO-Kristall vom Typ 2 zum Einsatz kam. Der BBO-Kristall (β -Bariumborat) befand sich auf einem Schrittmotor, so dass der Einfallswinkel des unverdoppelten Laserstrahls variiert und damit die Leistung des ausfallenden frequenzverdoppelten Laserstrahls optimiert werden konnte. Bevor über einen Wellenlängenbereich gescannt wurde, mussten zunächst die optimalen Schrittpositionen des Motors in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermittelt werden. In Intervallen von jeweils einem (frequenzunverdoppeltem) nm wurden für jeweils 4 verschiedene Wellenlängen die Schrittpositionen optimiert. Gescannt wurde jeweils über frequenzverdoppelte

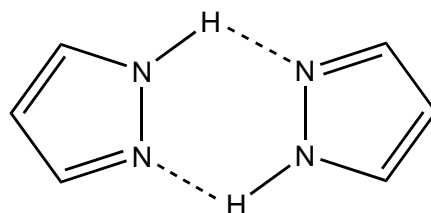


Abbildung 8.8: Der Pyrazol-Pyrazol-Cluster.

Wellenlängenintervalle zwischen 3 nm und 5 nm. Die Schrittpositionen des Motors wurden über diese Bereiche durch Polynome 7. Ordnung der Form

$$f(x) = \sum_{i=0}^7 a_i (x - x_0)^i \quad (8.1)$$

mit Hilfe des Programmpaketes MATLAB 6.0¹⁶⁰ interpoliert und dem Programm CALLISTO übergeben. Bei x_0 handelt es sich um eine Konstante, die vom verwendeten BBO-Kristall abhängt und 414,86 für den BBO-Kristall vom Typ 1 bzw. 494,46 für den BBO-Kristall vom Typ 2 beträgt.

Bei den einzelnen Scans sollte die Intensität der Massenpeaks bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis $m/z = 68$ (Molekülion des Pyrazols), $m/z = 41$ (Fragment von Pyrazol) sowie $m/z = 136$ (Pyrazol-Pyrazol-Cluster, siehe Abb. 8.8) in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge registriert werden. Dabei wurde in einer Scanschrittweite von $\Delta\lambda = 0,01$ nm über jeweils 25 Massenspektren gemittelt.

Es stellte sich heraus, dass über den gesamten Wellenlängenbereich zwischen 213,5 nm

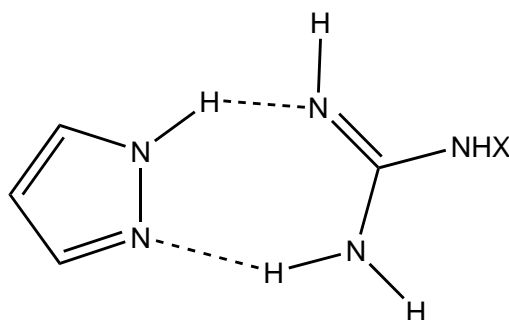


Abbildung 8.9: Der Pyrazol-Guanidin-Cluster (X=H) bzw. Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster (X=CN)

und 232 nm keine Massensignale von Pyrazol detektiert werden konnten und es somit auch nicht möglich war, ein REMPI-Spektrum von Pyrazol bzw. dem Pyrazol-Pyrazol-Cluster aufzunehmen. Die Zugabe von Guanidin, als Guanidiniumhydrochlorid eingesetzt, bzw. Cyanoguanidin ergab weder Massensignale für Pyrazol, noch für die entsprechenden Pyrazol-Guanidincluster ($m/z = 127$) bzw. Pyrazol-Cyanoguanidincluster ($m/z = 152$, siehe Abb. 8.9). Die eingesetzten Chemikalien stammen von der Firma Aldrich und wurden ohne weiteres Reinigen verwendet. Messungen im Wellenlängenbereich zwischen 205 nm und 213,5 nm konnten nicht durchgeführt werden, da sich die Laserfarbstoffe Furan 2 und Stilben 3, die in diesem Bereich zum Einsatz kommen können, als instabil erwiesen und die Laserleistung somit zu gering war. Eine mögliche Ursache dafür, dass keinerlei Massensignale von Pyrazol detektiert werden konnten, ist die Lebensdauer des S_1 -Zustandes. Ist dieser sehr kurzlebig und wird depopuliert, bevor ein zweites Photon absorbiert werden kann, so findet keine Ionisation statt und es können keine Massensignale detektiert

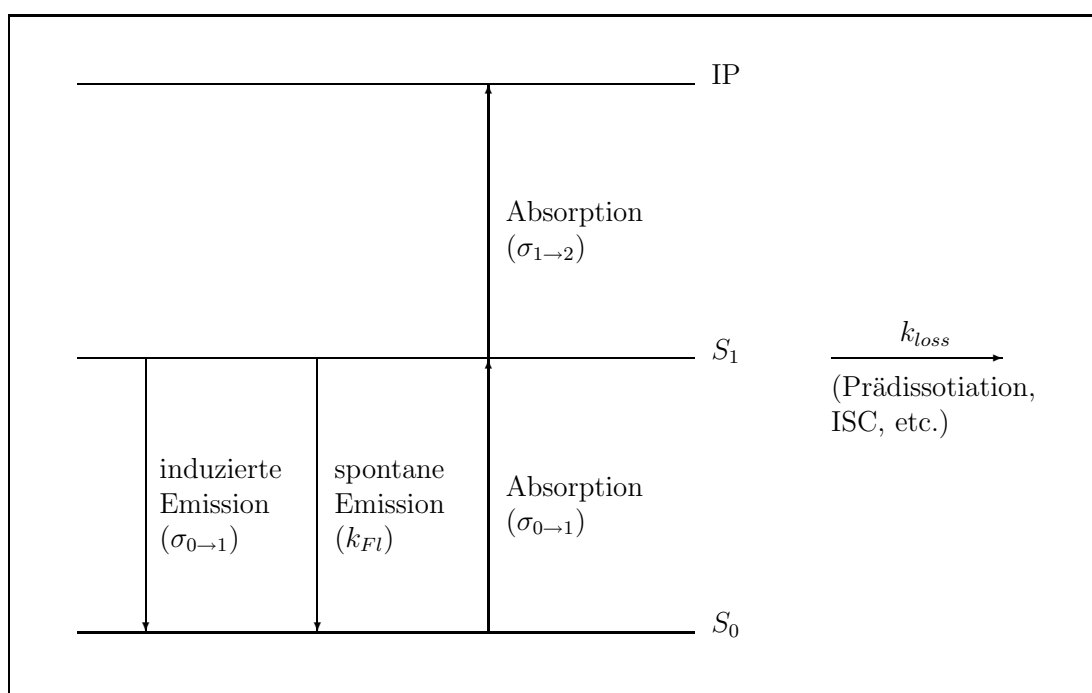


Abbildung 8.10: Darstellung der Prozesse, die bei einer (1+1)-Ionisation zu berücksichtigen sind.

werden. Die möglichen Prozesse, die die Lebensdauer des S_1 -Zustandes beeinflussen, sind in Abb. 8.10 dargestellt. Neben der Absorption eines Photons bilden die spontane und induzierte Emission und damit die Rückkehr in den S_0 -Zustand Konkurrenzprozesse zur Absorption eines weiteren Photons und dem Erreichen eines ionischen Zustandes. Die Geschwindigkeit dieser Prozesse ist durch den Wechselwirkungsquerschnitt $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ bzw. die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_{Fl} gegeben. Des Weiteren kann der S_1 -Zustand durch chemische Reaktionen aus dem S_1 -Zustand, Übergang in einen Triplett-Zustand (ISC), strahlungslosen Übergang in den S_0 -Zustand (IC) oder Prädissoziation entvölkert werden. Die Geschwindigkeiten all dieser Prozesse sind in der Geschwindigkeitskonstante k_{loss} zusammengefasst. Eine Möglichkeit, die Besetzungsdichte des ionischen Zustandes zu erhöhen und damit REMPI-Untersuchungen durchführen zu können, bietet der Einsatz von Lasern mit kürzeren Pulsdauern. Ein Femtosekundenlaser kam innerhalb dieser Arbeit dennoch nicht zum Einsatz, da dieser nur bei einer konstanten Wellenlänge eingesetzt werden kann und somit keine Scans über größere Wellenlängenbereiche ermöglicht. Zur Untersuchung von Pyrazol und Pyrazolclustern kamen deshalb anstelle der REMPI-Methode noch andere massenspektrometrische Verfahren wie beispielsweise die MIKE-Technik zum Einsatz.

8.2 MIKE-Untersuchungen an Pyrazolverbindungen

8.2.1 Apparativer Aufbau und Motivation

Nachdem die REMPI-Methode keinen Aufschluss über die Entstehung von Pyrazolclustern und das Auftreten von Plateaureaktionen gab, wurde mit Hilfe von MIKE-Untersuchungen versucht, Pyrazolcluster massenspektrometrisch nachzuweisen und deren Zerfall genauer zu untersuchen. Die Messungen wurden an einem doppelfokussierten Sektorfeld-Massenspektrometer vom Typ VG MM ZAB-2f mit inverser BE-Geometrie durchgeführt. Dabei wird der magnetische Sektor mit B und der elektrostatische mit E bezeichnet. Der schematische Aufbau des Gerätes ist in Abb. 7.1 auf S. 132 dargestellt. Das VG MM ZAB-2f Massenspektrometer besteht im Wesentlichen aus einer Ionisationsquelle, einem magnetischen und elektrostatischen Analysator sowie einem Detektor. Zur Ionisation der Probe wird das EI-Verfahren verwendet. Die Elektronenenergie betrug bei allen Messungen 70 eV. In der Ionenquelle herrscht ein Druck von ca. 10^{-7} Torr. Nach der Ionisation werden die entstandenen Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von $U = 6$ kV durch einen Eintrittsspalt hindurch in den ersten feldfreien Raum beschleunigt. Ein magnetischer Sektor mit einem Radius $r = 30$ cm schließt sich dem 1. FFR an. Im Anschluss daran gelangen die selektierten Ionen in einen ca. 1 m langen 2. FFR, dem ein elektrischer Sektor mit Radius $r = 38$ cm folgt. Der Druck im magnetischen und elektrostatischen Feld liegt bei ca. 10^{-8} Torr. Die Ionen werden von einem siebzehnstufigen Venetian Blind Elektronenverstärker detektiert, mit dessen Hilfe eine Signalverstärkung um einen Faktor 10^6 erreicht werden kann. Die Apparatur kann über eine A/D-Wandlerkarte durch einen Computer angesteuert werden. Die dazu notwendige Software wurde mit Hilfe von Lab-View¹⁶¹ erstellt.

Unter Verwendung der MIKE-Technik lässt sich der Zerfall metastabiler Ionen im 2. feldfreien Raum (2.FFR) untersuchen. Durch Einstellen einer bestimmten Magnetfeldstärke B gelangen nur Ionen mit einem bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnis m/z in den zweiten feldfreien Raum. Durch Scannen des E -Feldes lässt sich mit Hilfe von Gl. (7.5) auf S. 137 das m/z -Verhältnis der Fragmentionen ermit-

teln, in die das metastabile Vorläuferion zerfallen ist. Beim Zerfall des Vorläuferions wird ein Teil der inneren Energie als Translationsenergie auf das Fragment übertragen. Dieser Energiebeitrag wird als kinetic energy release (KER) bezeichnet. Im MIKE-Spektrum hat die Größe dieses Energiebeitrages Einfluss auf die Peakform. Ist die KER groß, treten hauptsächlich flat-topped oder dished-topped Peaks auf, während ansonsten gaussförmige Peaks vorliegen. Ziel war es, anhand der Peakform einen direkten Hinweis auf das Auftreten einer Plateaureaktion zu erhalten. Da für Plateaureaktionen ein strukturloser Übergangszustand charakteristisch ist, ist eine breite Energieverteilung innerhalb der Schwingungsfreiheitsgrade zu erwarten. Bei der Fragmentierung der entsprechenden Cluster in die Monomere ist zu erwarten, dass ein großer Beitrag der sich in den Moden befindenden Energie in Translationsenergie umgewandelt wird. Dies hat eine große KER zur Folge. Im MIKE-Spektrum ist somit mit flat-topped Peaks zu rechnen. Verläuft die Doppelprotonentransferreaktion in einem Cluster über einen scharfen, eindeutigen Übergangszustand, so ist die KER kleiner und im MIKE-Spektrum ergeben sich gaussförmige Peaks.

Innerhalb dieser Arbeit wurden der Zerfall des Pyrazolmoleküls mit Hilfe der MIKE-Technik untersucht. Ferner sollten MIKE-Spektren des Pyrazol-Pyrazol-Clusters (siehe Abb. 8.8), des Pyrazol-Cyanoguanidin-Clusters sowie des Pyrazol-Guanidin-Clusters (siehe Abb. 8.9) gemessen und verglichen werden. Während der Doppelprotonentransfer im Pyrazol-Guanidin-Cluster über eine Plateaureaktion verläuft, handelt es sich im Fall der anderen beiden DPTRs um synchrone bzw. konzertierte Prozesse mit eindeutigem Übergangszustand.

8.2.2 Massenspektren von Pyrazol und Pyrazolverbindungen

Zunächst wurde ein Massenspektrum der Monomere Pyrazol, Guanidin und Cyanoguanidin im ZAB-2f-Massenspektrometer im Massenbereich zwischen $m/z = 25$ und $m/z = 85$ aufgenommen. Guanidin wurde dabei als Guanidiniumhydrochlorid eingesetzt. Da in der Ionenquelle eine Temperatur von ca. 200 °C herrscht, wurde dieses jedoch sofort in Guanidin unter Abgabe von HCl umgewandelt. Das Massenspektrum ist in Abb. 8.11 dargestellt. Die Peaks mit dem m/z -Verhältnis 59, 68 bzw.

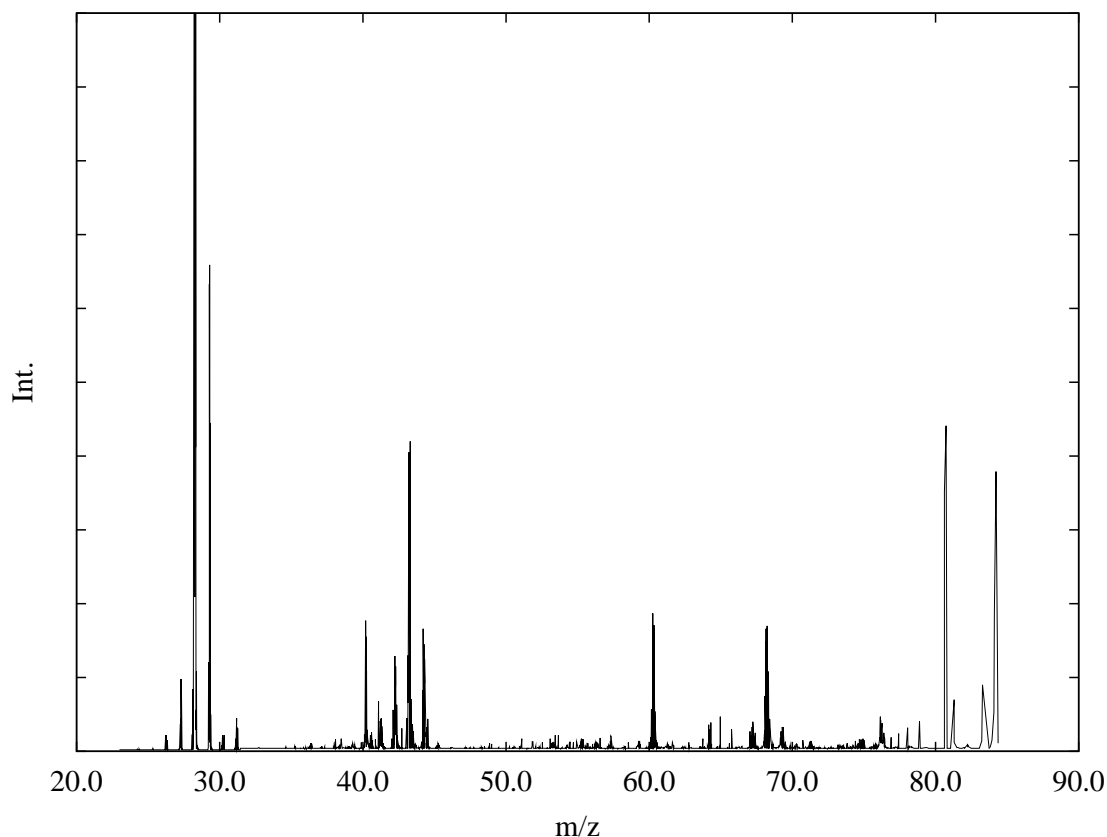


Abbildung 8.11: Massenspektrum der Monomere Pyrazol, Guanidin und Cyanoguanidin.

84 können den Molekülonen von Guanidin, Pyrazol bzw. Cyanoguanidin zugeordnet werden. Der Peak bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis $m/z = 80$ ist keiner der drei Substanzen zuzuordnen und stammt von Verunreinigungen, die sich zur Zeit der Messung noch im Gerät befanden. Der Peak bei $m/z = 28$ stammt von einem Fragment des Pyrazols. Im Bereich zwischen $m/z = 40$ und $m/z = 43$ deuten Peaks auf Fragmente von Pyrazol, Guanidin und Cyanoguanidin hin. Referenzspektren der drei betrachteten Verbindungen konnten der NIST-Datenbank entnommen werden und liegen in guter Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen.

In Abb. 8.12 ist das Massenspektrum des Gemisches aus Pyrazol, Guanidin und Cyanoguanidin im Massenbereich zwischen $m/z = 122$ und $m/z = 153$ dargestellt. Das starke Rauschen im Spektrum ist in der hohen Empfindlichkeit des Detek-

tors begründet. Diese wurde durch Erhöhen der Detektorspannung im ausgewählten Massenbereich erreicht und war notwendig, um extrem schwache Massensignale ausreichend zu verstärken. Deutliche Peakbanden treten bei den Masse-Ladungs-Verhältnissen $m/z = 127$, $m/z = 136$ und $m/z = 152$ auf. Ob es sich dabei um den Pyrazol-Guanidin-Cluster ($m/z = 127$), den Pyrazol-Pyrazol-Cluster ($m/z = 136$) und den Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster ($m/z = 152$) handelt, kann allein anhand des Massenspektrums nicht entschieden werden. Klarheit darüber lässt sich mit Hilfe der MIKE-Technik gewinnen. Im Folgenden wird zunächst der Zerfall des Pyrazol-Monomers untersucht und anhand des MIKE-Spektrums ein Zerfallsmechanismus formuliert.

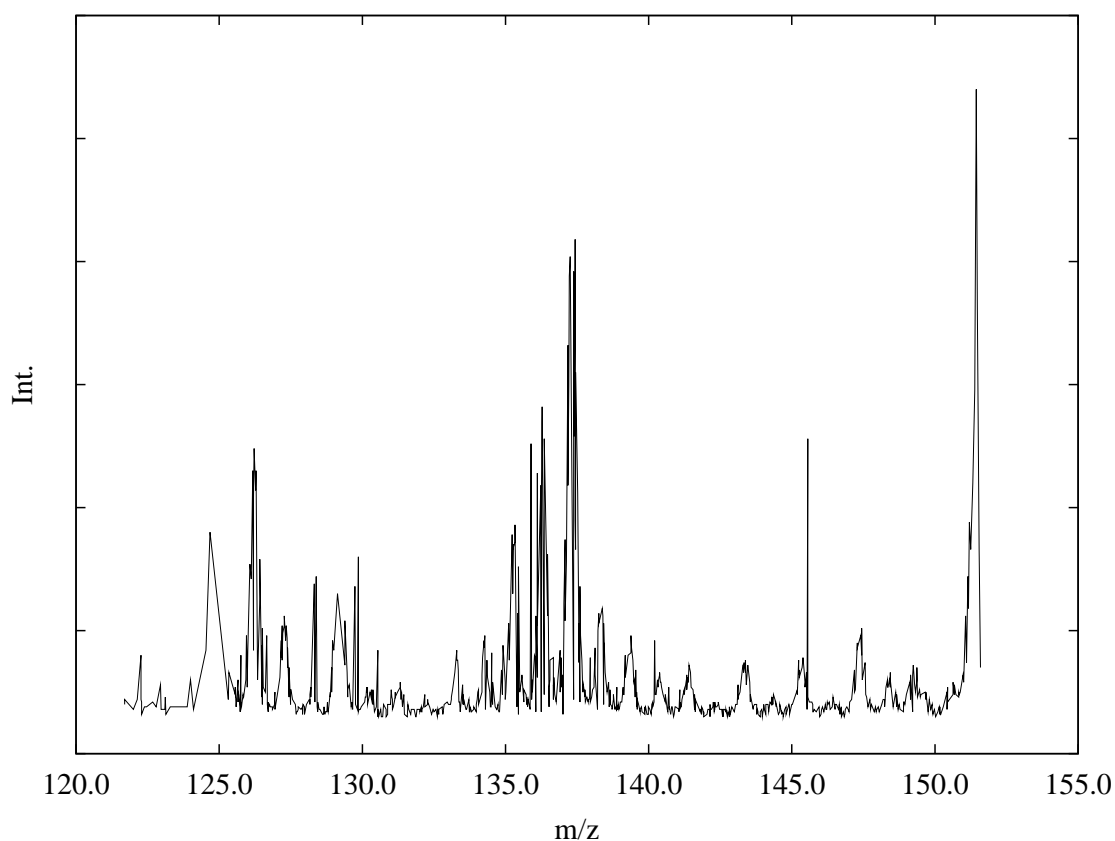


Abbildung 8.12: Massenspektrum im Bereich zwischen $m/z = 122$ und $m/z = 153$.

8.2.3 MIKE-Untersuchungen am Pyrazol-Monomer

Der Zerfall von Pyrazol wurde im ZAB-2f-Massenspektrometer unter Anwendung der MIKE-Technik untersucht. Die Feldstärke des Magneten wurde dabei so gewählt, dass er lediglich von Ionen mit dem Masse-Ladungs-Verhältnis $m/z = 68$, d.h. von den Molekülionen des Pyrazols, passiert werden konnte. Der Zerfall der Molekülionen erfolgte im 2. feldfreien Raum des Massenspektrometers. Zur Detektion der resultierenden Fragmente wurde das ESA-Feld (electrostatic analyzer field) im Spannungsbereich zwischen $U_1 = 598$ V und $U_2 = 100$ V durchgescannt. Der Molekülionenpeak erscheint dabei bei der Spannung $U = 598$ V. Das resultierende MIKE-Spektrum ist in Abb. 8.13 dargestellt. Die auftretenden Peaks sind gaussförmig. Die Maxima liegen bei einer Spannung von $U_1 = 248,4$ V. bzw. $U_2 = 362,8$ V. Die Massen der Fragmentationen, die zu diesen Peaks gehören, lassen sich mit Hilfe von Gl. (7.5)

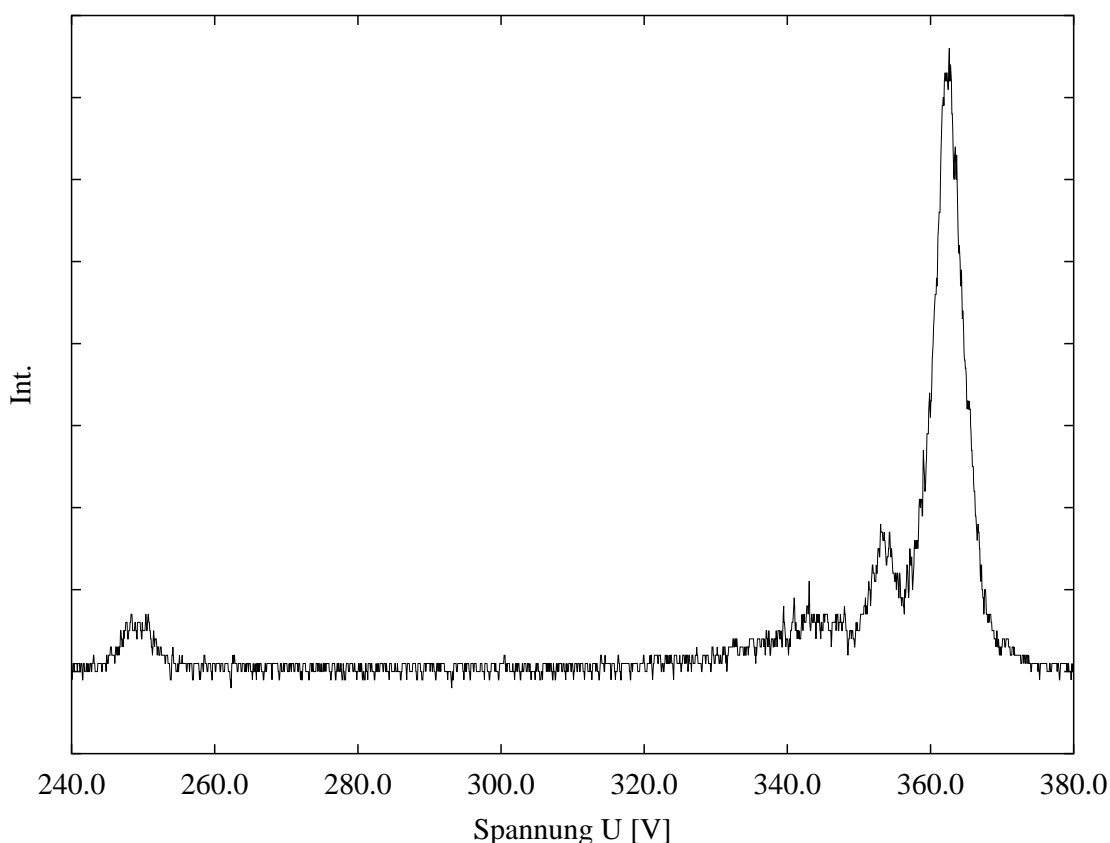


Abbildung 8.13: MIKE-Spektrum von Pyrazol ($m/z = 68$).

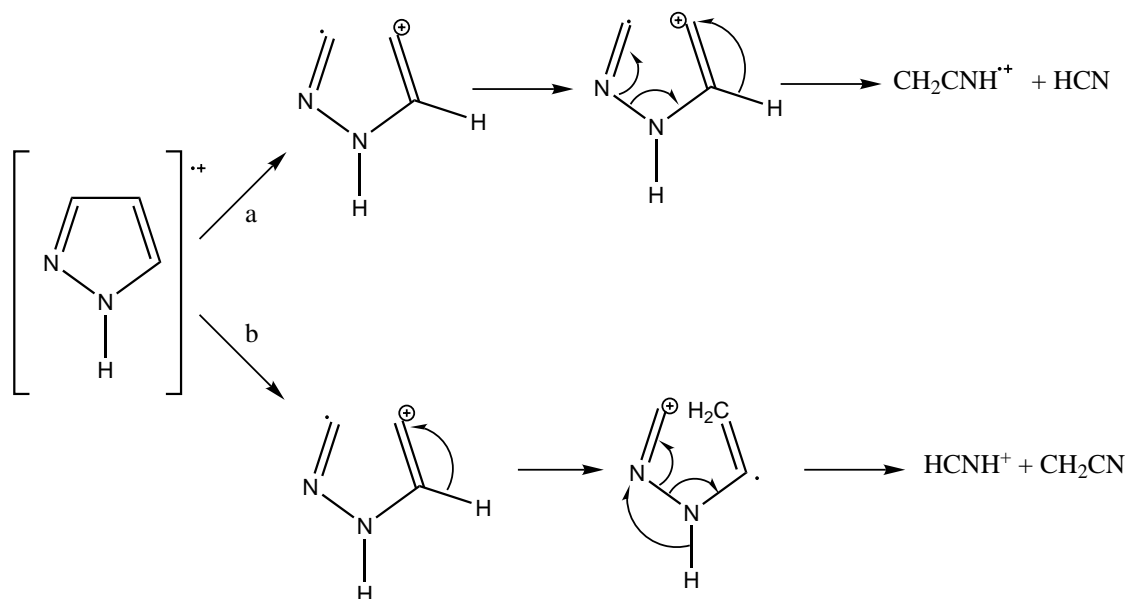


Abbildung 8.14: Zerfallsmechanismus von Pyrazol ($m/z = 68$).

auf S. 137 ermitteln und liegen in guter Übereinstimmung mit den von Holmes *et al.*¹⁶² bestimmten Werten ($(m/z)_1 = 28$ und $(m/z)_2 = 41$). Da beide Fragmentationen vom Molekülion des Pyrazols stammen, treten beim Zerfall des Molekülions neutrale Fragmente mit den Massen $m_1 = 40$ Da bzw. $m_2 = 27$ Da aus. Der Zerfallsmechanismus des Pyrazols ist in Abb. 8.14 dargestellt. Er wurde von Holmes *et al.*¹⁶² aufgeklärt. Es lassen sich zwei unterschiedliche Zerfallswege angeben. In Weg a) findet zunächst eine 1,2-H-Verschiebung zwischen zwei Kohlenstoffatomen statt, bevor die N-N-Bindung gespalten wird. Bei diesem Prozess tritt HCN als neutrales Fragment mit der Masse $m_2 = 27$ Da aus. Mit Hilfe von CIDI-Massenspektren (collision induced dissociative ionisation) konnten Holmes *et al.* eindeutig zeigen, dass es sich beim neutralen Fragment um HCN und nicht die dazu isomere Verbindung HNC handelt.^{163, 164} In Weg b) finden zwei Umlagerungen statt. Dabei handelt es sich um 1,2-H-Verschiebungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen bzw. den beiden Stickstoffatomen. Nach dem Bruch der N-N-Bindung entsteht ein HCNH^+ -Fragmention und ein neutrales CH_2CN -Radikal mit der Masse $m_1 = 40$ Da.

8.2.4 MIKE-Untersuchungen der Pyrazol-Pyrazol Verbindung

Anhand eines MIKE-Spektrums des Vorläuferions bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis $m/z = 136$ (siehe Abb. 8.12) sollte einerseits gezeigt werden, ob der Peak im Massenspektrum von einem Pyrazol-Pyrazol-Cluster stammt und andererseits anhand der Fragmentierung in Pyrazol-Monomere über die Größe der KER ein Maß für die Energieumverteilung im Übergangszustand des Doppelprotonentransfers gefunden werden. In Abb. 8.15 ist das MIKE-Spektrum der Pyrazol-Pyrazol-Verbindung dargestellt. ESA-Spannungen, bei denen Peakmaxima auftreten, daraus mit Gl. (7.5) ermittelte Massen der Fragmentionen bzw. neutralen Fragmente sowie die KER sind in Tabelle 8.2 angegeben. Die kinetic energy release, die mit den jeweiligen Fragmentierungen verbunden ist, wurde unter Verwendung von Gl. (7.6) berechnet. Die

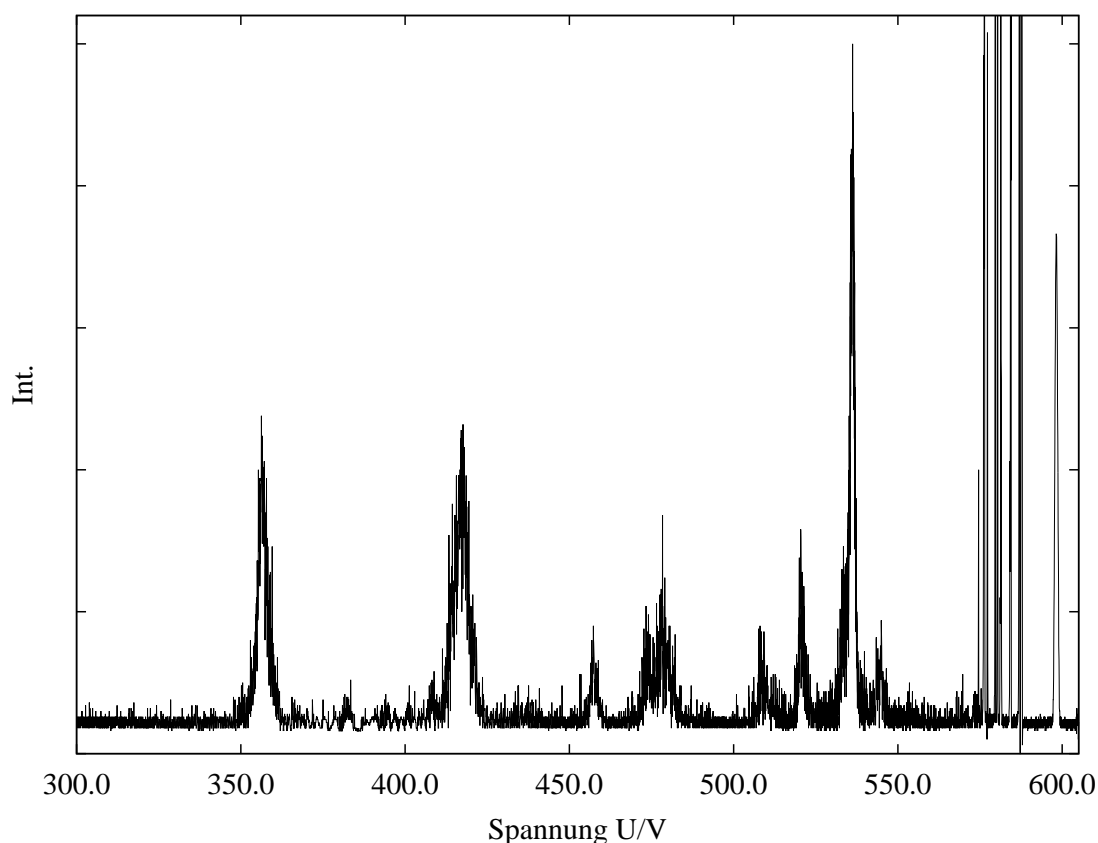


Abbildung 8.15: MIKE Spektrum der Pyrazol-Pyrazol-Verbindung mit $m/z = 136$.

zur Berechnung notwendigen Halbwertsbreiten der Peaks können ebenfalls Tab. 8.2 entnommen werden. Es wird deutlich, dass das Vorläuferion nicht in zwei Pyrazolfragmente ($m/z = 68$) fragmentiert. Dies wäre für einen Pyrazol-Pyrazol-Cluster zu erwarten, da die beiden Wasserstoffbrücken die schwächsten Bindungen im System sind. Neben den neutralen Fragmenten mit den Massen $m = 27$ Da bzw. $m = 41$ Da, die bereits beim Zerfall eines Pyrazol-Monomers entstehen, treten mit den Massen $m = 15$ Da bzw. $m = 55$ Da aus dem Vorläuferion mit $m/z = 136$ weitere neutrale Fragmente aus, die weder anhand des MIKE-Spektrums des Pyrazol-Monomers, noch durch Fragmentierung eines Pyrazol-Pyrazol-Clusters plausibel erklärt werden können. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei den Vorläuferionen nicht um Pyrazol-Pyrazol-Cluster handelt, sondern um andere Pyrazolverbindungen, deren Masse-Ladungs-Verhältnis ebenfalls bei $m/z = 136$ liegt. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung dieser Pyrazolverbindungen ist in Abb. 8.16 dargestellt. Zunächst wird in der Ionenquelle ein neutrales Pyrazolmolekül ionisiert. Das dabei entstehende Radikalkation kann sich nun an ein neutrales Pyrazolmolekül in der Ionenquelle anlagern. Diese Anlagerung geht dabei wie bei einer elektrophilen aromatischen Substitution von statten und ist an mehreren Positionen des

Tabelle 8.2: Daten zum MIKE-Spektrum aus Abb. 8.15: Peakmaximum U_{max} in V, m/z -Verhältnis des Fargmentions, Masse m des neutralen Fragments in Da, Halbwertsbreite $\Delta U_{1/2}$ des Peaks in V und KER in eV.

U_{max}	$m/z(F^+)$	$m(N)$	$\Delta U_{1/2}$	KER [eV]
598,21	135,9	0	1,014	–
533,87	121,1	14,8	5,298	0,0890
520,69	118,4	17,5	1,986	0,0023
478,34	108,8	27,1	10,331	0,2478
457,34	103,7	32,2	1,988	0,0014
414,25	94,5	41,4	4,936	0,0336
355,06	80,7	55,2	3,0686	0,0081

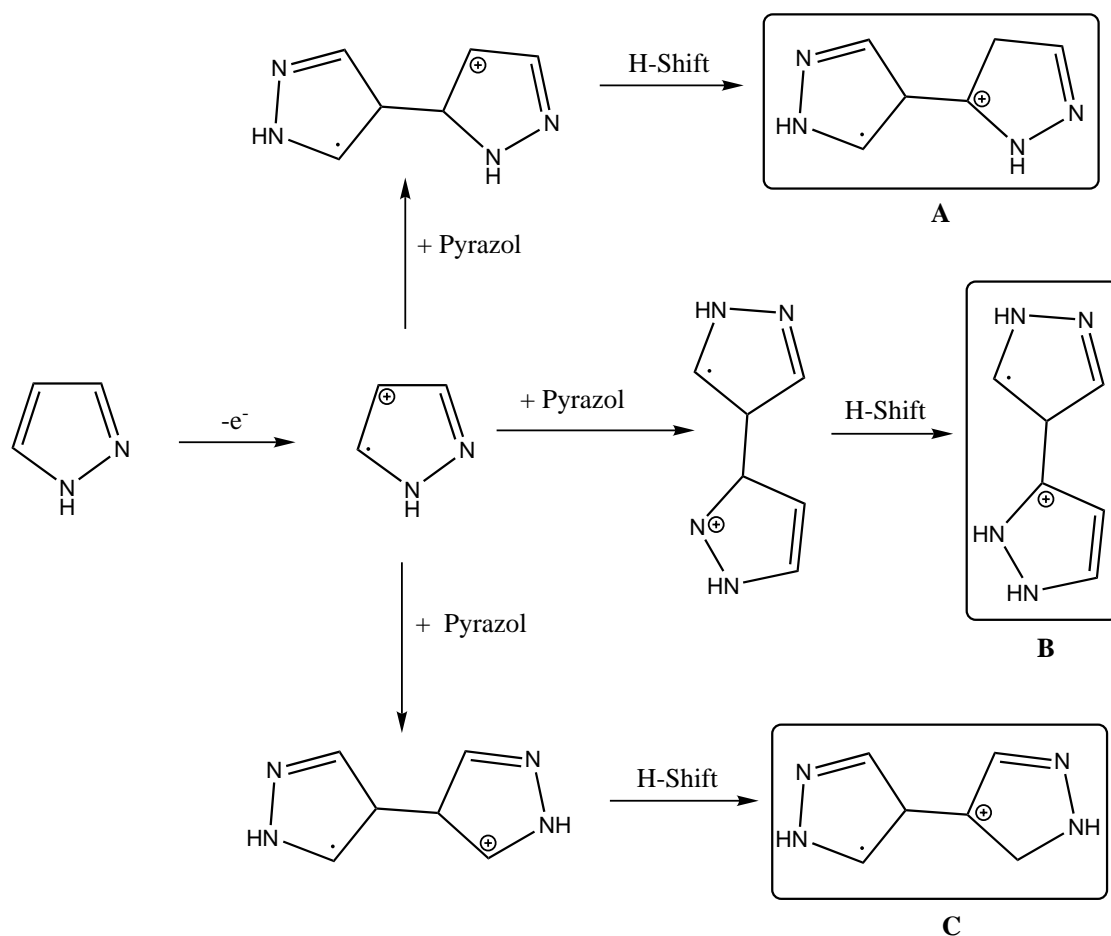


Abbildung 8.16: Entstehung von Bipyrazolyliumkationen.

neutralen Pyrazolmoleküls möglich. Erfolgt die Anlagerung in 5-Position des Pyrazols, so entsteht nach einer 1,2-Hydridverschiebung ein tertiäres 4,4'-Dihydro-1H1'H-[4,4']bipyrazolyliumradikalkation (**A**). Bei einer Anlagerung in 3-Position des Pyrazols entsteht entsprechend 4,2'-Dihydro-1H1'H-[4,3']bipyrazolyliumradikalkation (**B**) bzw. 4,5'-Dihydro-1H1'H-[4,4']bipyrazolyliumradikalkation (**C**) bei Anlagerung in 4-Position. Neben diesen drei Verbindungen sind sicherlich noch weitere Bipyrazolyliumkationen entstanden, da bei der Ionisation eines Pyrazolmoleküls im ersten Reaktionsschritt die positive Ladung nicht nur in 4-Position, sondern auch an allen anderen Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen liegen kann. Da alle Bipyrazolyliumkationen dieselbe Masse besitzen, stammt das MIKE-Spektrum (siehe Abb. 8.15) von einer Vielzahl von Verbindungen. Zur Vereinfachung wurden die entsprechenden Zerfallsprozesse lediglich

für die Verbindungen **A** - **C** betrachtet. In Abb. 8.17 sind mögliche Mechanismen für die Fragmentierung des Bipyrazolylkations **A** formuliert. Diese sollen als Beleg dafür dienen, dass es sich bei den Vorläuferionen mit Masse-Ladungs-Verhältnis $m/z = 136$ um Bipyrazolylkationen und nicht um Pyrazol-Pyrazol-Cluster handelt. Ein direkter Beweis des hier formulierten Mechanismus über einen analytischen Nachweis der Zerfallsprodukte gestaltet sich schwierig und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Sämtliche Peaks im MIKE-Spektrum lassen sich jedoch mit den in Abb. 8.17 formulierten Zerfallsprozessen erklären. Durch

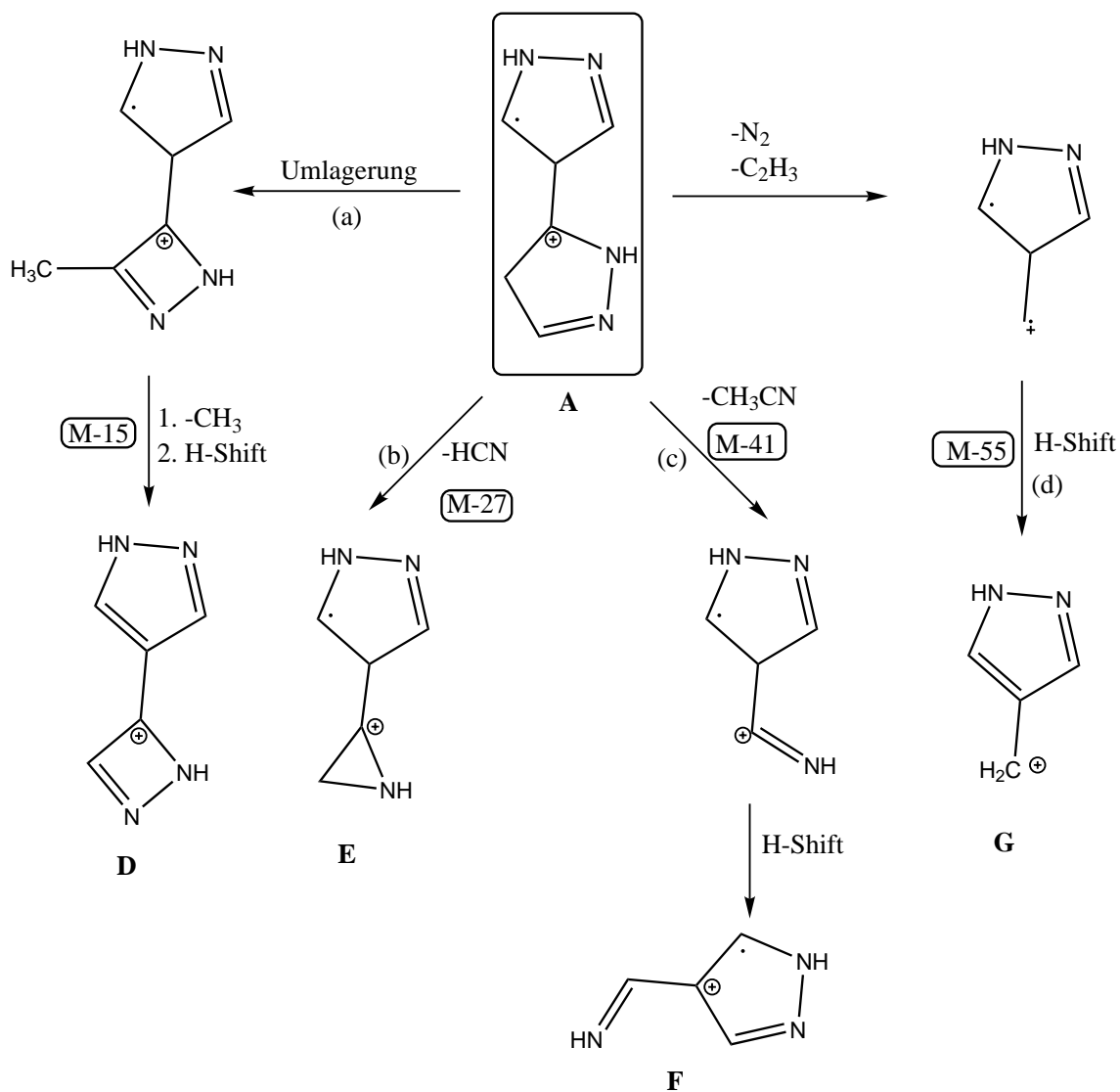


Abbildung 8.17: Zerfallsreaktionen des Bipyrazolylkations **A** .

Umlagerung eines Pyrazolringes kann vom Bipyrazolylkation **A** eine Methylgruppe abgespalten werden (Weg a)), was den Austritt eines neutralen Fragmentes mit der Masse $m \approx 15$ Da im MIKE Spektrum erklärt (siehe Tab. 8.2). Durch anschließende Umlagerung eines Wasserstoffatoms entsteht Verbindung **D**. Die Bildung eines Vierrings aus einem Fünfring durch Umlagerung ist zwar im Allgemeinen energetisch ungünstig, im Fall der hier ablaufenden Reaktion wird sie jedoch durch den aromatischen Charakter von Verbindung **D** und den damit verbundenen Energiegewinn ermöglicht. Für eine Ringumlagerung spricht die Größe der KER, der mit 0,0890 eV größer als bei den meisten anderen Zerfallsprozessen eines Bipyrazolylkations ist. Eine große KER ist ein Hinweis auf komplexe Umlagerungsreaktionen. In den Zerfallspfaden (b) und (c) ist die Fragmentierung des Vorläuferions **A** unter Abspaltung von HCN ($m = 27$ Da) bzw. CH_3CN ($m = 41$ Da) dargestellt. Dabei handelt es sich nahezu um die neutralen Fragmente, die bereits beim Zerfall des Pyrazolmonomers auftreten (siehe Abb. 8.13). Ob es sich bei Verbindung **E** in Bezug auf den Dreiring um eine zyklische oder offenkettige Verbindung handelt, kann aus dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht sicher entschieden werden. Verbindung **F** ist durch das konjugierte π -System stabilisiert. Holmes *et al.* konnten zeigen, dass die Dissoziation des Pyrazolmonomers in ein CH_2CNH^+ -Radikalkation und HCN über eine Reaktionsbarriere verläuft. Die KER ist somit bei der Dissoziation des Bipyrazolylkations **A** in Fragmention **E** und HCN größer als bei den anderen Reaktionen (siehe Tab. 8.2). Es liegt folglich nahe, dass in Analogie zum Pyrazolmonomer die Dissoziation ebenfalls über eine Reaktionsbarriere verläuft. Durch Abspaltung eines C_2H_3 -Radikals sowie eines Stickstoffmoleküls entsteht in Zerfallsprozess (d) Kation **G**. Insgesamt werden somit neutrale Fragmente mit der Gesamtmasse $m = 55$ Da abgespalten, was den entsprechenden Peak im MIKE-Spektrum erklärt. Die Zerfallsreaktion ist einerseits durch das Auftreten eines stabilen Stickstoffmoleküls, andererseits durch die Entstehung des aromatischen Kations **G** erleichtert.

In Abb. 8.18 sind mögliche Mechanismen für den Zerfall des Bipyrazolylkations **B** formuliert. Die Umlagerung vom Fünfring zum Vierring in Reaktionsweg (a) ist hier im Gegensatz zum Bipyrazolylkation **A** erleichtert. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in 1'-Position greift direkt am positiv geladenen Kohlenstoffatom an.

Die Abspaltung der Methylgruppe an der Stickstoffposition ist ebenfalls energetisch günstiger als die Abspaltung einer Methylgruppe an einem C-Atom, wie dies bei Vorläuferion **A** der Fall ist. Aufgrund der freien Drehbarkeit um die entsprechende C-C-Bindung sind die Kationen **D** und **H** identisch. In Zerfallsweg (b) greift ebenfalls zunächst das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms am Kohlenstoffatom mit der positiven Ladung an. Es folgen zwei Bindungsbrüche und HCN-Abspaltung. Anders als beim Bipyrazolylkations **A** ist eine Acetonitrilabspaltung (CH_3CN) aus Kation **B** nicht ohne weiteres möglich. Die Entstehung des Kations **G** aus dem Vorläuferion **B** lässt sich mechanistisch genauso wie aus dem Vorläuferion **A** darstellen.

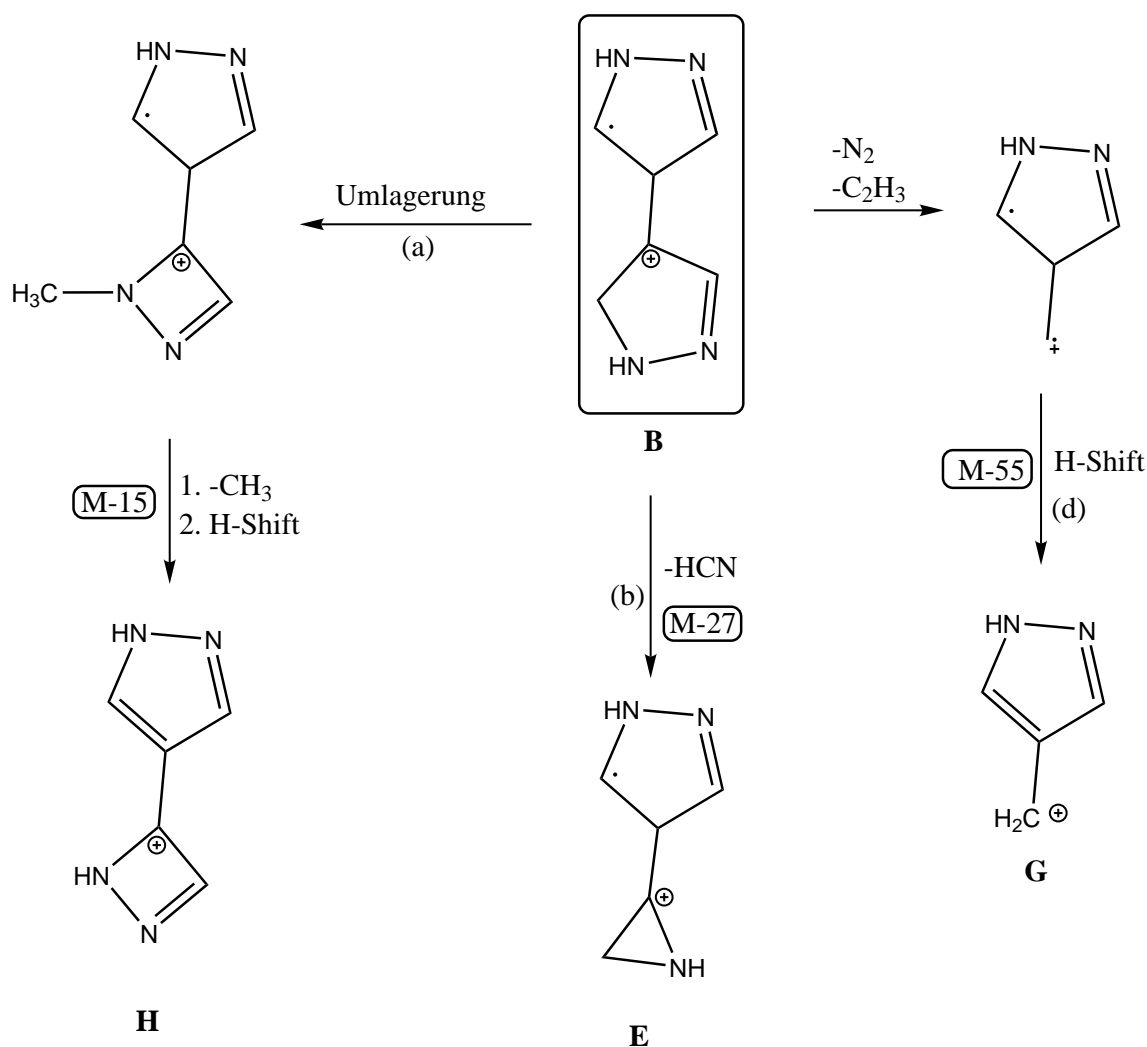


Abbildung 8.18: Zerfallsreaktionen des Bipyrazolylkations **B**.

Anhand des MIKE-Spektrums wird deutlich, dass neutrale Fragmente mit den Massen $m = 17$ Da bzw. $m = 32$ Da von den Vorläuferionen abgespalten werden. Diese Fragmente lassen sich am besten durch einen Zerfall des Bipyrazolylkations **C** erklären. Bei den Zerfallsprozessen entsteht Ammoniak (NH_3) bzw. Hydrazin (N_2H_4).

8.2.5 MIKE-Untersuchungen der Pyrazol-Guanidin Verbindungen

Nachdem in Kapitel 8.2.4 gezeigt werden konnte, dass im Massenspektrometer anstelle von Pyrazol-Pyrazol-Clustern kovalent gebundene Bipyrazolylkationen entstehen, wurden die Pyrazol-Guanidin-Verbindung ($m/z = 127$) und die Pyrazol-Cyanoguanidin-Verbindung ($m/z = 152$) daraufhin untersucht, ob es sich dabei um die gewünschten, zu untersuchenden Cluster (siehe Abb. 8.9) oder um andere, kovalente Verbindungen handelt. Neben den MIKE-Spektren der Pyrazol-Guanidin- bzw. Pyrazol-Cyanoguanidin Vorläuferionen wurde ein MIKE-Spektrum der entsprechenden Pyrazol-Aminoguanidin-Verbindung ($m/z = 142$) aufgenommen. Dieses sollte die Interpretation der anderen MIKE-Spektren vereinfachen. Um die Spektren untereinander besser vergleichen zu können, ist in Abb. 8.19 nicht die Intensität der MIKE-Peaks gegen die Spannung des ESA-Feldes, sondern gegen die Masse m des jeweiligen neutralen Fragmentes, das aus dem Vorläuferion austritt, aufgetragen. Zum Vergleich ist das entsprechende MIKE-Spektrum des Bipyrazolylkations ebenfalls in der Abbildung aufgetragen. Beim Zerfall der Pyrazol-Guanidin-Vorläuferionen konnten die Monomere Pyrazol bzw. (substituiertes) Guanidin nicht als Fragmentionen nachgewiesen werden, was beim Zerfall eines Clusters, in dem die beiden Wasserstoffbrücken die schwächsten Bindungen sind, zu erwarten wäre. Bei allen Pyrazol-Guanidin-Vorläuferionen treten neutrale Fragmente mit den Massen $m = 15$ Da bzw. $m = 55$ Da auf, die sich anhand des Zerfalls der entsprechenden Cluster nicht erklären lassen. In den MIKE-Spektren sind alle Peaks gaussförmig. Insbesondere beim Zerfall eines Pyrazol-Guanidin-Clusters wäre jedoch aufgrund des Doppelprotonentransfers, der über eine Plateaureaktion verläuft, mit einer großen KER und somit mit flat-topped oder dished-topped Peaks zu rechnen gewesen. Aufgrund dieser Tatsachen kann ausgeschlossen werden, dass die MIKE-Spektren von Pyrazol-

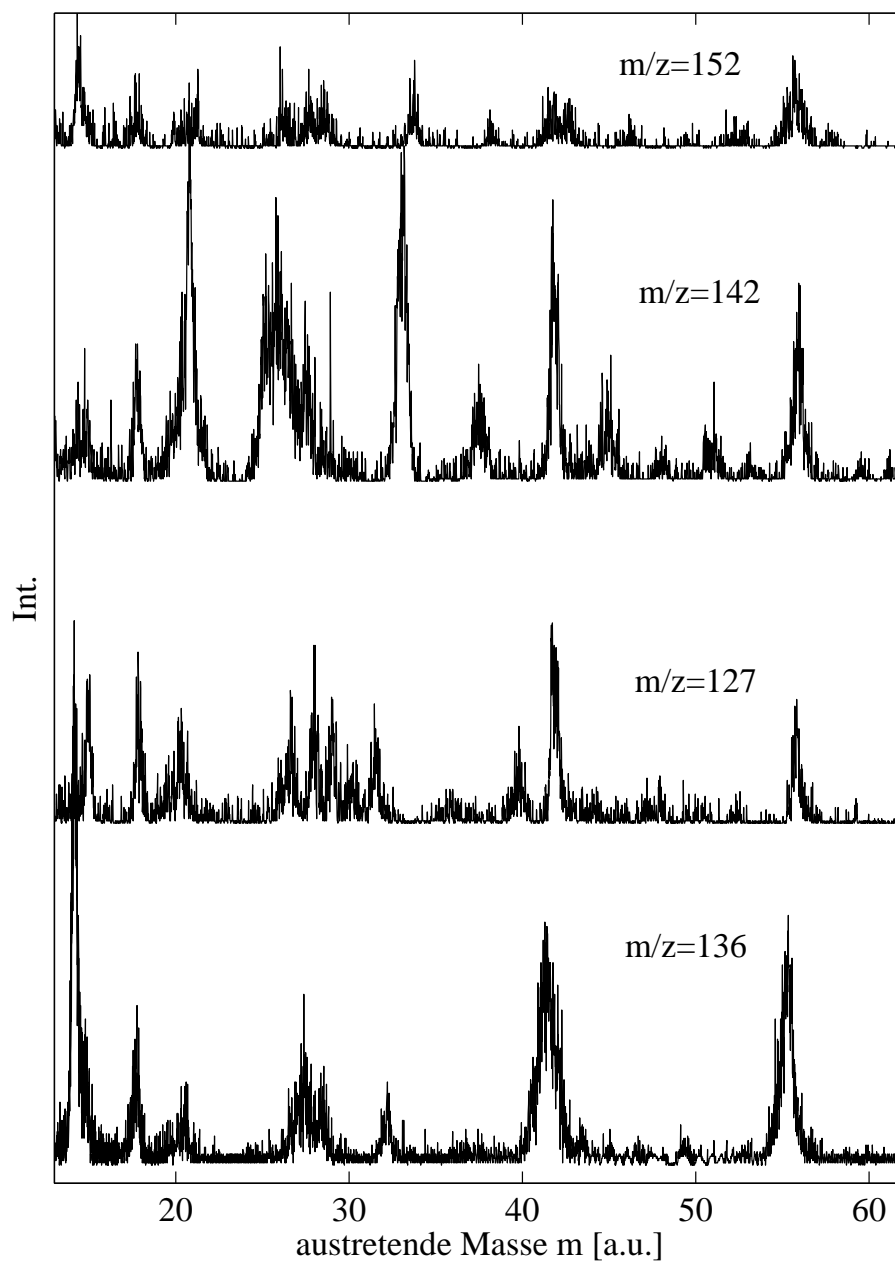


Abbildung 8.19: MIKE-Spektren des Bipyrazolylkations ($m/z = 136$) sowie der entsprechenden Pyrazol-Guanidin-Vorläuferionen.

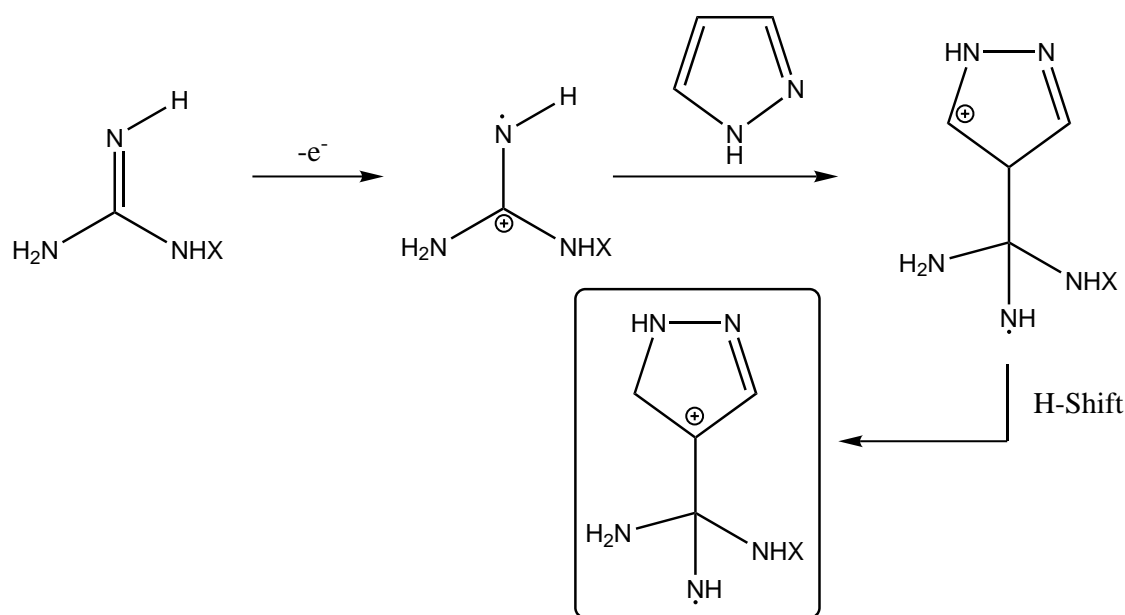


Abbildung 8.20: Entstehung der Pyrazol-Guanidin-Verbindungen

Guanidin-Clustern stammen. Die Massen der austretenden neutralen Fragmente sowie die geringe KER bei den Zerfallsreaktionen lässt eher auf die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Pyrazol und (substituiertem) Guanidin schließen und legt somit einen Mechanismus ähnlich der Entstehung der Bipyrazolylkationen nahe. Dieser wurde in Abb. 8.20 formuliert. Zunächst findet in der Ionenquelle eine Elektronenionisation (EI) an Guanidin ($X = \text{H}$, Ionisierungsenergie $IE = 9,1 \text{ eV}^{165}$), Cyanoguanidin ($X = \text{CN}$, $IE = 8,4 \text{ eV}^{166}$) bzw. Aminoguanidin ($X = \text{NH}_2$) statt. Die dabei entstehenden Radikalkationen lagern sich in der Ionenquelle an neutralen Pyrazolmolekülen an. Diese Anlagerung erfolgt wie bei einer elektrophilen aromatischen Substitution. In Analogie zur Bildung von Bipyrazolylkationen entstehen in Gegenwart von Guanidinen Guanidylpyrazolyldikalkationen. Die Anlagerung der Guanidinkationen kann an mehreren Positionen des Pyrazols erfolgen. In Abb. 8.20 ist sie in 4-Position des Pyrazols dargestellt. Durch eine 1,2-Hydridverschiebung (Wagner-Meerwein-Umlagerung) entsteht das stabilere tertiäre Kation. Da die Guanidinderivate geringere Ionisierungsenergien besitzen als Pyrazol ($IE = 9,3 \text{ eV}^{162}$), findet die Ionisation bevorzugt am Guanidin statt.

In Abb. 8.19 wird deutlich, dass der Zerfall der Bipyrazolylkationen und der Guani-

dylpyrazolylkationen weitgehend dieselben neutralen Fragmente liefert. So kann aus allen Guanidylpyrazolylkationen ein NH-Fragment ($m = 15$ Da) bzw. Ammoniak ($m = 17$ Da) aus der Guanidylseitenkette abgespalten werden. Analog zu den Bipyrazolylkationen kann aus dem Pyrazolring HCN ($m = 27$ Da) abgespalten werden. Beim Cyanoguanidylpyrazolylkation ist ferner die Abspaltung von HCN aus der Guanidylseitenkette denkbar. Aus allen Radikalkationen kann Hydrazin ($m = 32$ Da) abgespalten werden. Während die Hydrazinabspaltung im Fall der Bipyrazolylkationen durch Spaltung eines Pyrazolringes erfolgt, kann diese aus den Guanidylpyrazolylkationen einerseits durch Spaltung des Pyrazolringes, andererseits durch Migration einer NH_2 -Gruppe vom C-Atom der Guanidylseitenkette zur NH-Gruppe erfolgen. Die Entstehung von Hydrazin aus Guanidylpyrazolylkationen über unterschiedliche Zerfallswege lässt sich anhand der relativen Peakhöhen im MIKE-Spektrum erklären. So ist die relative Intensität des Hydrazinpeaks in Abb. 8.19 gegenüber dem Peak, der einem neutralen Fragment der Masse $m = 55$ Da entspricht, bei allen Guanidylverbindungen größer als bei den Bipyrazolylverbindungen. Bei der Aminoguanidylverbindung ist der Hydrazinpeak am größten, da in diesem Fall Hydrazin ohne vorgelagerte Umlagerungen abgespalten werden kann. Alle Guanidylverbindungen zerfallen unter Abspaltung eines Acetonitrilfragmentes ($m = 41$ Da) vom Pyrazolring. Der Mechanismus verläuft dabei analog zur Acetonitrilabspaltung aus den Bipyrazolylverbindungen. Im Fall der Cyanoguanidylpyrazolylverbindung kann zusätzlich ein NH_2CN -Fragment mit $m = 42$ Da abgespalten werden, was zu einem Doppelpeak im MIKE-Spektrum führt. Wie bei den Bipyrazolylverbindungen entstehen beim Zerfall der Guanidylverbindungen neutrale Fragmente mit der Masse $m = 55$ Da. Dabei fragmentiert der Pyrazolring in ein Fragmention und zwei neutrale Fragmente, bei denen es sich um ein C_2H_3 -Radikal und ein Stickstoffmolekül handelt. Die Reaktion wird aufgrund der Stabilität des Stickstoffmoleküls und der Entropiezunahme beim Zerfall in drei Fragmente thermodynamisch begünstigt.

8.3 Schlussfolgerungen aus den massenspektrometrischen Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht, die theoretisch untersuchten Pyrazol-Guanidin-Cluster experimentell zu belegen. Somit war es nicht möglich, die Doppelprotonentransferprozesse, die innerhalb der Cluster ablaufen, experimentell zu untersuchen und einen experimentellen Beleg für das Auftreten von Plateaureaktionen zu liefern. REMPI-Untersuchungen scheiterten daran, dass Pyrazol unter Verwendung von Lasern mit Pulsdauern im Bereich zwischen 5 ns und 10 ns, wie sie für diese Arbeit zur Verfügung standen, nicht ionisiert werden konnte. Im doppelfokussierten Massenspektrometer wurden statt Pyrazol-Pyrazol bzw. Pyrazol-Guanidin-Clustern Bipyrazolylkationen bzw. Guanidylpyrazolylkationen nachgewiesen. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass mit der EI eine sehr harte Ionisationsmethode verwendet wurde. So bilden sich zwar neutrale Pyrazol-Pyrazol-Cluster in der Gasphase, wie sie u.a. von Suhm *et al.*¹⁶⁷ bereits beobachtet wurden, zerfallen jedoch bei der Ionisation sofort wieder in die Monomere. Eine weichere Ionisationsmethode wie beispielsweise eine Chemische Ionisation stand in Kombination mit dem verwendeten Sektorfeldmassenspektrometer für diese Arbeit jedoch nicht zur Verfügung. Es gelang innerhalb dieser Arbeit aber, Verbindungen in der Gasphase zu finden, die bis zu diesem Zeitpunkt noch unentdeckt waren. So konnte gezeigt werden, dass Pyrazol bei sehr niedrigen Drücken in der Gasphase zu Bipyrazolylverbindungen dimerisieren kann. Ferner lassen sich verschiedene Guanidine in der Gasphase an Pyrazol anlagern, wie dies im ersten Schritt von elektrophilen Substitutionen am Aromaten der Fall ist. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse bieten somit eine Grundlage für weitere Forschungsarbeiten an Pyrazoldimeren. So ist es beispielsweise notwendig, die formulierten Mechanismen noch genauer zu untersuchen und einzelne Fragmente analytisch nachzuweisen. Hierzu bieten u.a. Isotopenmarkierungen bzw. die Kopplung der Massenspektrometrie mit der Gaschromatographie Möglichkeiten.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Doppelprotonentransfer am Beispiel von unterschiedlich substituierten Pyrazol-Guanidin-Clustern untersucht. Dabei kamen einerseits theoretische Methoden (Computersimulationen), andererseits experimentelle Verfahren aus dem Bereich der Massenspektrometrie zum Einsatz. Für die Doppelprotonentransferprozesse wurden Reaktionspfade (MEPs) auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau und CCSD(T)/[aug]-cc-pVDZ-Niveau berechnet. Während die beiden Protonen bei der Pyrazol-Cyanoguanidin-Reaktion konzertiert übertragen werden, handelt es sich bei der 4-Cyanopyrazol-Guanidin-Reaktion und der 3,5-Dicyanopyrazol-Guanidin-Reaktion um schrittweise verlaufende Reaktionen, d.h. die Protonen werden nacheinander übertragen. Der Übergangszustand in der Mitte des ZPE-unkorrigierten Reaktionsprofils der Pyrazol-Cyanoguanidin-Reaktion weicht einem Energieminimum auf den MEPs der schrittweise verlaufenden Reaktionen. Bei den ebenfalls untersuchten Pyrazol-Guanidin bzw. 4-Fluorpyrazol-Guanidin-Reaktionen handelt es sich um Grenzfälle zwischen konzertiert und schrittweise verlaufenden Reaktionen. In der Mitte des Reaktionspfades befindet sich weder ein eindeutiger Übergangszustand, noch ein eindeutiges Energieminimum, d.h. eine zwitterionische Zwischenstufe. An deren Stelle tritt ein breites Gebiet konstanter Energie, ein Plateau. Da alle Punkte im Bereich des Plateaus die mathematischen Bedingungen eines Übergangszustandes näherungsweise erfüllen, ist dieser über das gesamte Plateaugebiet delokalisiert und somit strukturlos. Bei den betrachteten Reaktionen konnte gezeigt werden, dass ZPE-Einflüsse einen wichtigen Beitrag zum Reaktionsprofil liefern. So

wird beispielsweise im Fall der 4-Cyanopyrazol-Guanidin-Reaktion aus einem Minimum auf dem ZPE-unkorrigierten Reaktionspfad ein (formaler) Übergangszustand. Diese Reaktion ist ein Beispiel für eine Plateareaktion auf einem ZPE-korrigierten MEP. Am Beispiel der Pyrazol-Guanidin-Reaktion konnte gezeigt werden, dass Plateaus nicht nur auf eindimensionalen Reaktionspfaden, sondern auch auf mehrdimensionalen Reaktionsflächen auftreten können. Ferner ist ihre Existenz nicht auf den elektronischen Grundzustand beschränkt. Im Vergleich zu herkömmlichen Reaktionen zeigen Plateareaktionen einige außergewöhnliche Eigenschaften. Die imaginäre Frequenz des formalen Übergangszustandes in der Mitte des Plateaus liegt im Bereich zwischen -50 cm^{-1} und -150 cm^{-1} und ist aufgrund der kleinen Krümmung des Reaktionspfades in diesem Gebiet wesentlich geringer als bei konzertiert verlaufenden Doppelprotonentransferreaktionen. So liegt die imaginäre Frequenz am Übergangszustand der Pyrazol-Cyanoguanidin-Reaktion beispielsweise bei -780 cm^{-1} . Zur Untersuchung der klassischen Reaktionsdynamik von Plateareaktionen wurde ein Programm erstellt, mit dem im Rahmen des RPH-Formalismus klassische Trajektorien simuliert werden können. Anhand der berechneten Transmissionskoeffizienten wurde deutlich, dass die TST- und VTST-Näherungen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten $k(T)$ bei Plateareaktionen schlechter sind als bei normalen konzertierten Reaktionen. Insbesondere an den Plateaurändern kehren zahlreiche Trajektorien, die am (formalen) Übergangszustand in der Mitte des Plateaus in Produktrichtung gestartet wurden, wieder um und enden am Edukt, was im Rahmen der TST-Näherung nicht möglich ist. Aus den berechneten Trajektorien konnte die mittlere Verweilzeit der Reaktionen im Plateaubereich zu ca. 20 % der Reaktionsdauer ermittelt werden. Anhand verschiedener Kopplungsterme im RPH-Formalismus konnte der Energietransfer zwischen der Reaktionskoordinate und den Schwingungsmoden orthogonal zum Reaktionspfad sowie zwischen verschiedenen Moden untersucht werden. Es wurde deutlich, dass bei Plateareaktionen der Energieaustausch vor allem an den Plateaurändern stattfindet, während dieser bei der konzertiert verlaufenden Pyrazol-Cyanoguanidin-Reaktion am Übergangszustand in der Mitte des MEPs maximal ist.

Der Einfluss von Tunneleffekten auf das Plateau, die quantenmechanischer Natur sind und infolgedessen in der klassischen Reaktionsdynamik nicht berücksichtigt

waren, wurde mit einem selbst entwickelten Programm, das auf der numerischen Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung für das Tunnelproblem beruht, untersucht. Es wurde deutlich, dass der numerische Ansatz bei Plateaureaktionen den semiklassischen Ansätzen überlegen ist, da diese nichtklassische Reflexionen, d.h. Antitunneling, nur unzureichend beschreiben. Es konnte gezeigt werden, dass eindimensionale Tunneleffekte bei Plateaureaktionen sowohl entlang des Reaktionspfades als auch entlang eines direkten, ungekrümmten Tunnelpfades vernachlässigt werden können, während diese bei konzertierten Doppelprotonentransferprozessen von Bedeutung sind.

Um die berechneten Pyrazol-Guanidin-Cluster experimentell nachzuweisen und den Plateaumechanismus der intramolekularen Doppelprotonentransferprozesse experimentell zu belegen, kamen zwei Verfahren der Massenspektrometrie zum Einsatz. Da Plateauprofile auch in elektronisch angeregten Zuständen beobachtet werden konnten, wurden aufgrund der hohen Verweilzeiten im Plateaubereich Lebenszeitverlängerungen der entsprechenden Zustände und daraus resultierend Linienverbreiterungen in Schwingungsspektren des S_1 -Zustandes erwartet. Durch Kopplung der REMPI-Methode an die RETOF-MS sollten Ionensignale in Abhängigkeit der Wellenlänge des Ionisationslasers detektiert und somit ein Schwingungsspektrum erhalten werden. Es konnten jedoch keine Schwingungsspektren aufgenommen werden, da es nicht möglich war, Pyrazol mit Hilfe der Mehrphotonenionisation zu ionisieren. Mit Hilfe der MIKE-Technik sollte der Zerfall der Pyrazol-Pyrazol-, Pyrazol-Cyano-guanidin- und Pyrazol-Guanidin-Cluster in die entsprechenden Monomere untersucht werden. Da aufgrund des strukturlosen Übergangszustandes der Grad der Energieumverteilung und damit die KER bei der betrachteten Plateaureaktion größer als bei den konzertierten Reaktionen ist, wurden bei der Plateaureaktion dished-topped oder flat-topped Peaks im MIKE-Spektrum erwartet, während bei den anderen beiden Reaktionen aufgrund der geringeren KER gaussförmige Peaks beim Zerfall in die Monomere vermutet wurden. Durch MIKE-Untersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, dass die berechneten Pyrazol-Guanidin-Cluster unter den gewählten experimentellen Bedingungen im doppelfokussierten Sektorfeldmassenspektrometer nicht gebildet bzw. nachgewiesen wurden. Anstelle der Cluster konnten innerhalb dieser Arbeit erstmals Bipyrazolylverbindungen bzw. Guanidylpyrazolylverbindun-

gen nachgewiesen werden. Diese werden in der Ionenquelle durch Anlagerung eines Pyrazolkations bzw. durch Anlagerung eines Guanidinkations an ein neutrales Pyrazolmolekül gebildet. Die Anlagerung erfolgt dabei wie bei einer elektrophilen aromatischen Substitution. Da es sich bei der Elektronenionisation um ein hartes Ionisationsverfahren handelt, ist anzunehmen, dass neutrale Cluster bei der Ionisation in der Ionenquelle bereits zerfallen sind und somit nicht nachgewiesen werden konnten. Der experimentelle Nachweis von Plateaureaktionen gelang somit im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Ziel weiterer Arbeiten könnte es nun sein, MIKE-Untersuchungen unter Verwendung einer weicheren Ionisationsmethode, beispielsweise einer Chemischen Ionisation, im Sektorfeldmassenspektrometer durchzuführen, um die Pyrazol-Guanidin-Cluster nachzuweisen. Ferner sollten die vorgeschlagenen Mechanismen zur Bildung und zum Zerfall von Bipyrazolylkationen und Guanidylpyrazolylkationen experimentell untermauert und entstehende Fragmente analytisch nachgewiesen werden. Dazu bieten u.a. Isotopenmarkierungen und Kopplungen aus Massenspektrometrie und Gaschromatographie Möglichkeiten. In Bezug auf REMPI-Untersuchungen könnte eine Mehrphotonenionisation des Pyrazols durch den Einsatz eines Femtosekundenlasers und damit sehr kurzen Laserpulsen erreicht werden.

Für weitere theoretische Untersuchungen ist es von großer Bedeutung, neue Plateausysteme mit wenigen Atomen zu finden. Diese sollen mit Hilfe einer Quantenmolekulardynamik untersucht werden. Dazu ist die Auswahl einiger weniger Freiheitsgrade notwendig. Neben der Erweiterung der klassischen Molekulardynamik sollte die theoretische Untersuchung von Plateaureaktionen in elektronisch angeregten Zuständen im Vordergrund stehen.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Verschiedene Trajektorien einer Schar	28
3.2	Skizze verschiedener Trajektorien zur Erläuterung diverser Verfahren zur Bestimmung des Transmissionskoeffizienten κ . Markierte Punkte stellen die Startpunkte auf der Trennfläche zwischen Edukten und Produkten dar.	54
4.1	MEPs der Reaktionen 1 - 3 (links) sowie der Reaktionen 4 und 5 (rechts). Zum besseren Vergleich ist der MEP von Reaktion 1 zweimal dargestellt.	71
4.2	Diverse SPT-Modellpotentiale (gestrichelt), die in der Summe DPT-Potentiale ergeben (fett).	74
4.3	Reaktionsprofile $V(s)$, Schwingungskorrektur $ZPE(s)$ sowie ZPE-korrigierte Potentiale $V_{ZPE}(s)$ für die Reaktionen 2 - 5	76
4.4	Relaxierte zweidimensionale Potentialhyperfläche der Pyrazol-Guanidin-Reaktion auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau	79
4.5	Differenz der reduzierten Masse $\mu(s)$ zwischen protonierter und deuterierter Form der Reaktionen 1 - 5	84
4.6	N-N-Abstände und Abstand der Schwerpunkte der Monomeren Pyrazol und Guanidin entlang der Reaktionskoordinate s	86
5.1	Frequenzanalysen von Reaktion 3 (links: protonierte Form, rechts: deuterierte Form)	90
5.2	Frequenzanalysen der Reaktionen 1 (links) und 4 (rechts).	92
5.3	Krümmung des Reaktionspfades am Beispiel von Reaktion 2 (protoniert und deuteriert).	93

5.4	Krümmung des Reaktionspfades für die Reaktionen 1 - 3 (links) und 4 - 5 (rechts).	95
5.5	Frequenz der Schwingung $\omega_2(s)$ und RP-Kopplung $B_2(s)$ entlang des MEPs (fett).	96
5.6	Wichtige RP-Kopplungselemente und deren Beitrag zur Krümmung. Die Gesamtkrümmung (hintere fette Kurve) sowie die durch die hier dargestellten Kopplungselemente berechnete Krümmung (vordere fette Kurve) zeigen kaum Unterschiede.	97
5.7	Ausgewählte Schwingungen ω_1 und ω_2 (gestrichelt) entlang des Reaktionspfades und die dazugehörigen Kopplungselemente $B_{1,2}(s)$ (fett).	98
5.8	Theoretische Wahrscheinlichkeitsverteilung der Gesamtenergie H (fette Linie) bei $T = 300$ K und relative Häufigkeit der Gesamtenergie H bei Simulation von 3000 Trajektorien (Balken) am Beispiel von Reaktion 2	102
5.9	Beispiel einer rückkreuzenden Trajektorie.	104
5.10	Beispiel einer umkehrenden Trajektorie (fett), des Impulse p_s entlang des Reaktionspfades (dünne Linie) und Impulse P_i zweier Schwingungsmoden orthogonal zum Reaktionspfad.	105
5.11	Ähnlichkeit zweier Schwingungen orthogonal zum Reaktionspfad (links und Mitte) mit der entsprechenden Bewegung entlang des Reaktionspfades (rechts).	106
6.1	Nach dem ZCT-Verfahren und numerisch berechnete Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ von Reaktion 2	117
6.2	Reaktionsprofil von Reaktion 3 entlang des linearen Reaktionspfades, der Edukte und Produkte verbindet.	122
6.3	Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ entlang des linearen Pfades.	123
7.1	Schematische Darstellung eines doppelfokussierten Massenspektrometers mit inverser Geometrie	132
7.2	Skizze zur Erläuterung des Ortsfokus	134
7.3	Funktionsweise eines RETOF-Massenspektrometers	135

7.4	Unterschiedliche Signalformen (links: gaussförmig, Mitte: flat-topped, rechts: dished-topped)	138
7.5	Schematische Darstellung verschiedener Multiphotonenprozesse	141
7.6	Ladder-Switching-Modell zur Beschreibung des Fragmentierungsverhaltens von Molekülen bei der REMPI	143
8.1	Energieprofile im S_0 - und S_1 -Zustand. (links: Reaktion 2 , rechts: Reaktion 3)	146
8.2	UV-Vis Spektren von Pyrazol in THF und <i>n</i> -Pentan (fett)	148
8.3	Skizze der Apparatur	150
8.4	Strukturformeln von Toluol (links), Tryptophan (mitte) und Coumarin 120 (rechts).	154
8.5	Massenspektrum von Toluol	155
8.6	Zerfall und Umlagerungen von Toluol	155
8.7	Massenspektrum von Tryptophan	156
8.8	Der Pyrazol-Pyrazol-Cluster.	158
8.9	Der Pyrazol-Guanidin-Cluster (X=H) bzw. Pyrazol-Cyanoguanidin-Cluster (X=CN)	158
8.10	Darstellung der Prozesse, die bei einer (1+1)-Ionisation zu berücksichtigen sind.	159
8.11	Massenspektrum der Monomere Pyrazol, Guanidin und Cyanoguanidin.	163
8.12	Massenspektrum im Bereich zwischen $m/z = 122$ und $m/z = 153$	164
8.13	MIKE-Spektrum von Pyrazol ($m/z = 68$).	165
8.14	Zerfallsmechanismus von Pyrazol ($m/z = 68$).	166
8.15	MIKE Spektrum der Pyrazol-Pyrazol-Verbindung mit $m/z = 136$	167
8.16	Entstehung von Bipyrazolylkationen.	169
8.17	Zerfallsreaktionen des Bipyrazolylkations A	170
8.18	Zerfallsreaktionen des Bipyrazolylkations B	172
8.19	MIKE-Spektren des Bipyrazolylkations ($m/z = 136$) sowie der entsprechenden Pyrazol-Guanidin-Vorläuferionen.	174
8.20	Entstehung der Pyrazol-Guanidin-Verbindungen	175

Tabellenverzeichnis

3.1	Eigenschaften der vier wichtigsten kanonischen Transformationen . . .	32
4.1	Doppelprotonentransferprozesse, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.	70
4.2	Aktivierungsenergien ΔE_A ohne ZPE-Korrektur und ZPE-Korrektur in kJ/mol.	73
4.3	Wichtige Bindungslängen in [\AA] der Edukte, Übergangszustände und lokaler Minima der Reaktionen 1-5 . Geometrieoptimierungen wurden auf MP2/[aug]-cc-pVDZ-Niveau durchgeführt.	81
5.1	Nach Anderson (And.), Rosenberg (Ros.) und mit Hilfe der VTST-Theorie (VTST) ermittelte Transmissionskoeffizienten κ für protonierte (HH) und deuterierte (DD) Pyrazol-Guanidin-Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur $T[K]$. Ferner sind die TST-Geschwindigkeitskonstanten $k^{TST}(T)[1/s]$ angegeben.	107
5.2	Plateaubreite b [$\text{amu}^{1/2}$ Bohr] nach Def. 1 und Def. 2 (siehe unten) der protonierten (HH) und deuterierten (DD) Plateaureaktionen 2 und 3	111
5.3	Mittlere Verweilzeit $\langle t \rangle$ [fs] des protonierten (HH) und deuterierten (DD) Systems 2 auf dem Plateau bei verschiedenen Temperaturen $T[K]$	111

6.1	Verschiedene Tunnelkoeffizienten τ für die protonierte (oberer Teil) und deuterierte Form (unterer Teil) von Reaktion 1 sowie klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten k/s^{-1} bei unterschiedlichen Temperaturen T	115
6.2	Verschiedene Tunnelkoeffizienten τ für die protonierte (oberer Teil) und deuterierte Form (unterer Teil) von Reaktion 2 sowie klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten k/s^{-1} bei unterschiedlichen Temperaturen T	116
6.3	Numerische Tunnelkoeffizienten τ für die protonierte und deuterierte Form von Reaktion 3 (links) und Reaktion 4 (rechts) sowie klassisch-exakte Geschwindigkeitskonstanten k/s^{-1} bei unterschiedlichen Temperaturen T für Reaktion 3 (links).	118
6.4	Kinetischer Isotopeneffekt der Reaktionen 1 - 3 bei verschiedenen Temperaturen.	120
6.5	Schwingungsniveaus im Reaktionsprofil in cm^{-1}	124
6.6	Tunnelkoeffizienten τ und Geschwindigkeitskonstanten k_{lin} für Reaktion 3 entlang des linearen Pfades.	125
8.1	Anregungsenergien in nm für den ersten $\pi\pi^*$ -Übergang des Pyrazols.	149
8.2	Daten zum MIKE-Spektrum aus Abb. 8.15: Peakmaximum U_{max} in V, m/z -Verhältnis des Fargmentions, Masse m des neutralen Fragments in Da, Halbwertsbreite $\Delta U_{1/2}$ des Peaks in V und KER in eV.	168

Literaturverzeichnis

- [1] S. Schweiger und G. Rauhut, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9668 (2003).
- [2] S. Schweiger, B. Hartke und G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 493 (2005).
- [3] S. Schweiger und G. Rauhut, *Potential Energy Surfaces of Unusual Double Proton Transfer Reactions*, Band 1, S. 323, in High Performance Computing in Science and Engineering 2004, herausgegeben von E. Krause, W. Jäger und M. Resch, (Springer-Verlag, Heidelberg, 2005).
- [4] S. Schweiger, B. Hartke und G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3341 (2004).
- [5] H. Beyer und W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Band 19, (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1981).
- [6] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren und P. Wothers, *Organic Chemistry*, Band 1, (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [7] J.D. Watson und F.H.C. Crick, *Cold Spring Harb. Sym.* **18**, 123 (1953).
- [8] V. Guallar, A. Douhal und M. Moreno an J.M. Lluch, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6251 (1999).
- [9] A.L. Sobolewski und W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2763 (2004).
- [10] O. Picazo, I. Alkorta und J. Elguero, *J. Org. Chem.* **68**, 7485 (2003).
- [11] Y. Podolyan, L. Gorb und J. Leszcynski, *J. Phys. Chem. A* **106**, 12103 (2002).

-
- [12] J.L.G. de Paz, J. Elguero, C. Foces-Foces, A.L. Llamas-Saiz, F. Aguilar-Parilla, O. Klein und H.H. Limbach, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 101 (1997).
- [13] F. Aguilar-Parrilla, G. Scherer, H.H. Limbach, M.C. Foces-Foces, F.H. Cano, J.A.S. Smith, C. Toiron und J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9657 (1992).
- [14] J.A.S. Smith, B. Wehrle, F. Aguilar-Parrilla, H.H. Limbach, M.C. Foces-Foces, F.H. Cano, J. Elguero, A. Baldy, M. Pierrot, M.M.T. Khurshid und J.B. Larcombe-McDouall, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7304 (1989).
- [15] D.R. Hartree, *Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [16] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [17] A. Szábo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (McGraw-Hill, New York, 1989).
- [18] P. Knowles, M. Schütz und H.J. Werner, Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, herausgegeben von J. Grotendorst, Band 1, S. 69. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000.
- [19] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [20] J.A. Pople, J.S. Binkley und R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem* **10**, 1 (1976).
- [21] J. K. Labanowski und J. W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, (Springer, New York, 1991).
- [22] R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **35**, 59 (1974).
- [23] C. D. Purvis und R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 561 (1978).
- [24] C. D. Purvis und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910 (1982).
- [25] P. J. Knowles, C. Hampel und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993).
- [26] H. Goldstein, C. Poole und J. Safko, *Classical Mechanics*, (Pearson Education International, Upper Saddle River, N.J. 07458, 2002).

- [27] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, (Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, 2002).
- [28] M.A. Eliason und J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **30**, 1426 (1959).
- [29] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **14**, 363 (1981).
- [30] E. Kraka, Band 3, S. 2437, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, (J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Weinheim, Singapore, Toronto, 1999).
- [31] C. Gonzalez und H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).
- [32] C. Gonzalez und H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **90**, 2154 (1989).
- [33] G.L. Hofacker, *Z. Naturforsch.* **18**, 607 (1963).
- [34] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **45**, 4493 (1966).
- [35] J.T. Hougen, P.R. Bunker und J.W.C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 120 (1973).
- [36] W.H. Miller, N.C. Handy und J.E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99 (1980).
- [37] M. Page und J.W. McIver, *J. Chem. Phys.* **88**, 922 (1987).
- [38] Z. Konkoli, D. Kremer und E. Kraka, *J. Comput. Chem.* **18**, 1282 (1997).
- [39] C.S. Tautermann, A.F. Voegele, T. Loerting, P. Kaps und K.R. Liedl, *J. Comput. Chem.* **24**, 386 (2003).
- [40] Jr. T. Carrington und W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* **81**, 3942 (1984).
- [41] T. Taketsugu und M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **104**, 2834 (1996).
- [42] R.L. Burden, J.D. Faires und A.C. Reynolds, *Numerical Analysis*, (Prindle, Weber, Schmidt, Inc., Boston, 1978).
- [43] K. Strehmel und R. Weiner, *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen*, Band 1, (B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1995).

- [44] W.H. Miller, *J. Phys. Chem. A* **102**, 793 (1998).
- [45] P. Hänggi, P. Talkner und M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [46] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Band 1, (Wiley, New York, 1987).
- [47] G.H. Findenegg, *Statistische Thermodynamik*, Band 1, (Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1985).
- [48] D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **68**, 2959 (1978).
- [49] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [50] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Band 1, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1982).
- [51] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Band 2, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996).
- [52] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson und B. C. Garrett, Generalized Transition State Theory, in *The Theory of Chemical Reaction Dynamics*, herausgegeben von M. Baer, Band 4, S. 65. CRC Press, Boca Raton, 1985.
- [53] B. C. Garrett und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **83**, 2921 (1979).
- [54] R. T. Skodje, D. G. Truhlar und B. C. Garrett, *J. Chem. Phys.* **77**, 5955 (1982).
- [55] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev und A. W. Magnuson, *J. Phys. Chem.* **87**, 4554(E) (1983).
- [56] R. Steckler, Y. -Y. Chuang, P. L. Fast, E. L. Coitiño, J. C. Corchado, W. -P. Hu, Y. -P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, M. Z. Gu, I. Rossi, S. Clayton, V. S. Melissas, B. C. Garret, A. D. Isaacson und D. G. Truhlar, POLYRATE Version 7.3, University of Minnesota, Minneapolis 1997.
- [57] T. Mosell, G. Schrimpf, C. Hahn und J. Brickmann, *J. Phys. Chem.* **100**, 4571 (1996).
- [58] W.K. den Otter und W.J. Briels, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13167 (1998).

- [59] W.K. den Otter und W.J. Briels, *J. Chem. Phys.* **106**, 5494 (1997).
- [60] J.C. Keck, *J. Chem. Phys.* **32**, 1035 (1960).
- [61] J.C. Keck, *Discuss. Faraday Soc.* **33**, 173 (1962).
- [62] H. Hu, M.N. Kobrak, C. Xu und S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8058 (2000).
- [63] R.L. Jaffe und J.B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **54**, 2224 (1971).
- [64] J.B. Anderson, *Adv. Chem. Phys.* **91**, 381 (1995).
- [65] R.O. Rosenberg, B.J. Berne und D. Chandler, *Chem. Phys. Lett.* **75**, 162 (1980).
- [66] W.P. Keirstead, K.R. Wilson und J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **95**, 5256 (1991).
- [67] B.J. Gertner, K.R. Wilson und J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **90**, 3537 (1989).
- [68] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev und A. W. Magnuson, *J. Phys. Chem.* **84**, 1730 (1980).
- [69] A. D. Isaacson, Using the Reaction Path Concept to Obtain Rate Constants from *ab initio* Calculations, in *The Reaction Path in Chemistry*, herausgegeben von D. Heidrich, S. 191–228. Kluwer, Dordrecht, 1995.
- [70] P.W. Atkins und R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, (Oxford University Press, Oxford, 1997).
- [71] R.T. Skodje und D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **85**, 624 (1981).
- [72] C. Eckart, *Phys. Rev.* **35**, 1303 (1930).
- [73] T. N. Truong und D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **93**, 1761 (1990).
- [74] R. T. Skodje, D. G. Truhlar und B. C. Garrett, *J. Phys. Chem.* **85**, 3019 (1981).
- [75] Y.-P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D.-H. Lu, D. G. Truhlar und B. C. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2408 (1993).

- [76] D.G. Truhlar und A. Kuppermann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1840 (1971).
- [77] NUMTUN ist ein Fortran-Programm zur Berechnung von numerischen und semiklassischen Tunnelkoeffizienten. Es stammt von S. Schweiger, Version 2.0, Universität Stuttgart, 2003.
- [78] CMDRPH ist ein auf der klassischen Molekulardynamik basierendes Programm zur Simulation von Trajektorien. Es stammt von S. Schweiger, B. Hartke und G. Rauhut, Version 1.0, Universität Stuttgart, 2003.
- [79] Gaussian 98, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K.N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [80] G.C. Schatz und M.A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry*, (Dover Publications, INC, Mineola, New York, 2002).
- [81] W. Demtröder, *Molekülphysik*, (Oldenburg Verlag, München, Wien, 2003).
- [82] M.P. Allen und D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [83] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling, *Numerical Recipes in Pascal*, (Cambridge University Press, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, 1989).
- [84] E.F. Caldin und V. Gold, *Proton Transfer Reactions*, Band 1, (Chapman and Hall, London, 1975).

- [85] F. Strohbusch, *Chemie in unserer Zeit* **16**, 103 (1982).
- [86] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Band 1, (Oxford University Press, New York, Oxford, 1997).
- [87] R.J. Bartlett und D.M. Silver, *Int. J. Quantum Chem.* **S8**, 271 (1974).
- [88] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [89] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis und J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [90] T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [91] R. J. Bartlett und J. F. Stanton, Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial, in *Reviews in Computational Chemistry*, herausgegeben von K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Band 5, S. 85–91. VCH Publishers Inc., New York, 1994.
- [92] MOLPRO ist ein *ab initio* Programm-Paket, das von H.-J. Werner und P. J. Knowles geschrieben wurde, mit Beiträgen von R.D. Amos, A. Berning,

- D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, und T. Thorsteinsson. Version 2002.2, University of Birmingham, UK, 1999 (siehe <http://www.tc.bham.ac.uk/molpro/>).
- [93] G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 791 (2003).
- [94] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **3**, 214 (1982).
- [95] R. Fletcher, *Practical Methods for Optimizations*, (Wiley, New York, 1987).
- [96] F. Weinhold, Band 3, S. 1792, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, (J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Weinheim, Singapore, Toronto, 1999).
- [97] A.E. Reed, L.A. Curtiss und F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [98] L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 96 (1937).
- [99] C.D. Ritchie und W.F. Sager, *Prog. Phys. Org. Chem.* **2**, 323 (1964).
- [100] R. Meyer und H.H. Günthard, *J. Chem. Phys.* **49**, 1510 (1968).
- [101] R. Meyer und H.H. Günthard, *J. Chem. Phys.* **50**, 353 (1969).
- [102] D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.* **113**, 1329 (2000).
- [103] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, Band 2, S. 647, in *Taschenbuch der Mathematik*, (Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1995).
- [104] W.H. Miller, B.A. Ruf und Y.T. Chang, *J. Chem. Phys.* **89**, 6298 (1988).
- [105] C. Minichino und V. Barone, *J. Chem. Phys.* **100**, 3717 (1994).
- [106] S. Hammes-Schiffer, *Faraday Discuss.* **110**, 391 (1998).
- [107] B. Fehrensens, D. Luckhaus und M. Quack, *Z. Phys. Chem.* **209**, 1 (1999).
- [108] J.Y. Fang und S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **108**, 7085 (1998).

- [109] J.Y. Fang und S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **109**, 7051 (1998).
- [110] Z. Smedarchina, A. Fernandez-Ramos und M.A. Rios, *J. Chem. Phys.* **106**, 3956 (1997).
- [111] S.Z. Zlatkova und Z.K. Smedarchina, *Bulg. Chem. Commun.* **34**, 7 (2002).
- [112] J.C. Light, I.P. Hamilton und J.V. Lill, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [113] T.D. Märk und G.H. Daum, *Electron Impact Ionization*, (Springer Verlag, Wien, New York, 1985).
- [114] J.R. Chapman, *Practical Organic Mass Spectrometry*, (John Wiley, Chichester, 1985).
- [115] G. Ohrwall, P. Baltzer und J. Bozek, *Phys. Rev. A* **59**, 1903 (1999).
- [116] P. Sharma, R.K. Vatsa, B.N. Rajasekhar, N.C. Das, T.K. Ghanty und S.K. Kulshreshtha, *Rap. Commun. Mass Spectrom.* **19**, 1522 (2005).
- [117] K. Sakota, C. Okabe, N. Nishi und H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5245 (2005).
- [118] M.S.B. Munson und F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2621 (1966).
- [119] M. Yamashita und J.B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88**, 4451 (1984).
- [120] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida und T. Yoshida, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **2**, 151 (1988).
- [121] J.J. Thomson, *Philosophical Magazine* **295**, 547 (1899).
- [122] E.G. Johnson und A.O. Nier, *Phys. Rev.* **91**, 10 (1953).
- [123] J. Mattauch und R. Herzog, *Z. Physik* **89**, 786 (1934).
- [124] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, (Verlag Chemie, Weinheim, 1992).
- [125] W. Paul und H. Steinwedel, *Z. Naturforsch.* 448 (1953).
- [126] P.E. Miller und M.B. Denton, *J. Chem. Educ.* **63**, 617 (1986).

- [127] R.E. March, *J. Mass Spectrom.* **32**, 351 (1997).
- [128] W.C. Wiley und I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [129] R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt, U. Boesl und E.W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **44**, 1219 (1989).
- [130] B. Mamyrin und D. Shmikk, *Sov. Phys. JETP* **49**, 762 (1979).
- [131] B. Mamyrin, V. Karataev, D. Shmikk und V. Zagulin, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 583 (1986).
- [132] R.G. Cooks, J.H. Beynon, R.M. Caprioli und G.R. Lester, *Metastable Ions*, (Elsevier, Amsterdam, 1973).
- [133] J.A. Hipple und E.U. Condon, *Phys. Rev.* **68**, 54 (1945).
- [134] J.A. Hipple, , R.E. Fox und E.U. Condon, *Phys. Rev.* **69**, 347 (1946).
- [135] J. Laskin und C. Lifshitz, *J. Mass Spectrom.* **36**, 459 (2001).
- [136] J.C. Choe und M.S. Kim, *J. Phys. Chem.* **95**, 50 (1991).
- [137] M.F. Jarrold, A.J. Illies, N.J. Kirchner, W. Wagner-Redeker, M.T. Bowers, M.L. Mandich und J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **87**, 2213 (1983).
- [138] W. Bleakney, *Phys. Rev.* **35**, 1180 (1930).
- [139] E. De Hoffmann, J. Charette und V. Stroobant, *Mass Spectrometry Principles and Applications*, (John Wiley, Chichester, 1996).
- [140] A.F. Weston, K.R. Jennings, S. Evans und R.M. Elliott, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **20**, 317 (1976).
- [141] U. Boesl, H. Neusser und E.W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **339**, 1546 (1978).
- [142] L. Zandee, R.B. Bernstein und D.A. Lichtin, *J. Chem. Phys.* **69**, 3427 (1978).
- [143] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **9**, 273 (1931).

- [144] S.H. Lin, Y. Fujimura, H.J. Neusser und E.W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, (Academic Pres, New York, 1984).
- [145] U. Boesl, H.J. Neusser und E.W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 1 (1982).
- [146] J. Grotemeyer, J. Lindner, C. Köster und E.W. Schlag, *J. Mol. Struct.* **217**, 51 (1990).
- [147] R.E. Stratmann, G.E. Scuseria und M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998).
- [148] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida und D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **108**, 4439 (1998).
- [149] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [150] G. Meijer, M.S. de Vries, H.E. Hunziker und H.R. Wendt, *J. Chem. Phys.* **92**, 7625 (1990).
- [151] I.C. Walker, M.H. Palmer, M.J. Hubin-Franskin und J. Delwiche, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 517 (2003).
- [152] M.H. Palmer und M.F. Guest, *Chem. Phys.* **291**, 287 (2003).
- [153] H.J. Werner und P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [154] H. Nakatsuji und K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **68**, 2053 (1978).
- [155] Turbomole V5-7-1, ©Universität Karlsruhe, 2004.
- [156] C. Hättig und F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113**, 5154 (2000).
- [157] H.J. Werner und P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985).
- [158] P. Celani und H.J. Werner, *J. Chem. Phys.* **112**, 5546 (2000).
- [159] CALLISTO ist ein Programm zur Aufnahme von Massenspektren. Es wurde von F. Gunzer im Rahmen einer Doktorarbeit geschrieben.
- [160] MATLAB, Copyright ©1984-2001 The MathWorks, Inc., Version 6.1.0.450 Release 12.1, May18 2001.

- [161] Ein Lab-View-Programm zur Aufnahme von Massenspektren und MIKE-Spektren wurde von A.E. Kulle im Rahmen einer Diplomarbeit geschrieben.
- [162] J. Main-Bobo, S. Olesik, W. Gase, T. Baer, A.A. Mommers und J.L. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 667 (1986).
- [163] C. Lifshitz, P. Gotchiguian und R. Roller, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 106 (1983).
- [164] P.C. Burgers, J.L. Holmes, A.A. Mommers und J.K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 1 (1983).
- [165] A.G. London, A. Maccoll und K.S. Webb, *Adv. Mass Spectrom.* **4**, 223 (1968).
- [166] L. Klasinc, V. Butkovic, I. Novak und M. Mihalic, *Gazz. Chim. Ital.* **110**, 287 (1980).
- [167] C.A. Rice, N. Borho und M. Suhm, *Z. Phys. Chem.* **219**, 379 (2005).