

Universität Leipzig
Fakultät für Mathematik und Informatik
Mathematisches Institut



Modifikation der Transition State Theory durch die Tsallis-Statistik

Diplomarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Mathematiker

vorgelegt von

Araune Zech

1. Gutachter: Dr. Wolfgang Quapp
(Mathematisches Institut)
2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Reinhold
(Institut für Physikalische und Theoretische Chemie)

01. Februar 2009

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Thermodynamik	3
1.1 Klassische Thermodynamik	3
1.2 Statistische Thermodynamik	10
1.3 Tsallis-Statistik	20
1.4 Berechnung der Zustandssumme	22
2 Chemische Reaktionen	32
2.1 Grundbegriffe der Reaktionskinetik	32
2.2 Chemisches Gleichgewicht	36
2.3 Potentialenergiefläche	40
3 Transition State Theory	44
3.1 Grundlagen	44
3.2 Klassische Herleitung der Eyring-Gleichung	45
3.3 Dynamische Systeme im Phasenraum	47
3.4 Transition State Theory in Phasenraumformulierung	50
3.5 Zusammenhang der Theoriedarstellungen	54
3.6 Kritik und Verbesserungsansätze	54
4 Beispiel: Isomerisierungsreaktion des HCN	61
4.1 Systembeschreibung	61
4.2 Anwendung der Transition State Theory	63
4.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante	65
5 Anhang	69
5.1 Mathematische Hilfsmittel	69
5.2 Herleitung des ℓ -dimensionalen q -Integrals	71
5.3 Berechnung der Trägheitsmomente	73
5.4 Bezeichnungen und Konstanten	75
Literatur- und Quellenverzeichnis	79

Einleitung

Bei der Transition State Theory (TST, deutsch Theorie des Übergangszustands) handelt es sich um eine 1935 von Eyring, Evans and Polanyi aus reaktionskinetischen Überlegungen entwickelte Methode, Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen allein aus theoretischen Daten des Systems zu berechnen. Ausgangspunkt dafür ist die Annahme, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion als Produkt einer reaktionsspezifischen Geschwindigkeitskonstante k und der Konzentration der Ausgangsstoffe ermittelt werden kann. Die von Eyring formulierte Gleichung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k liefert i. A. eine gute Abschätzung für die Reaktionsgeschwindigkeit. In vielen Fällen aber führen die Vereinfachungen bei der Beschreibung des Systemverhaltens zu Abweichungen von empirisch ermittelten Werten der Reaktionsgeschwindigkeit. Bis heute wird deshalb nach Verbesserungsmöglichkeiten für Theorie und Ausgangswerte gesucht. Seit der Weiterentwicklung der Rechnerkapazitäten rückt die TST wieder stärker in den Blickpunkt der Wissenschaft, denn viele Systemdaten entstammen quantenmechanischen Untersuchungen und sind deshalb nur über Näherungsmethoden zu ermitteln.

Die TST stützt sich im Wesentlichen auf zwei wichtige Teilbereiche der Physik bzw. physikalischen Chemie, die Thermodynamik und die Reaktionskinetik. Die Thermodynamik behandelt grundlegende Eigenschaften und Größen eines Systems im Gleichgewicht. In der Reaktionskinetik werden dagegen qualitative Aussagen über den Ablauf von chemischen Reaktionen gemacht, insbesondere über die zeitliche Entwicklungen eines Systems, welches i. A. kein Gleichgewichtsverhalten aufweist. Die Grundlagen beider Stoffgebiete sowie weitere Aspekte der Theorie, welche für die Darstellung der TST benötigt werden, sind in den ersten beiden Kapiteln zusammengetragen.

Im dritten Kapitel wird die TST ausführlich behandelt. Zentrales Element dabei ist die Herleitung der Eyring-Gleichung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante; dafür werden Annahmen und Vereinfachungen über Eigenschaften und Verhalten des Systems getroffen und mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und verschiedener Formeln aus dem Bereich der statistischen Thermodynamik die Eyring-Gleichung entwickelt. Der erste Schritt besteht in einer Abstrahierung des Reaktionsvorgangs; dieser wird als zeitliche Entwicklung eines Systems betrachtet, welches als Gesamtheit aller an der Reaktion beteiligten Moleküle zu verstehen ist. Während des Reaktionsprozesses ändert sich die Geometrie des Systems. Dieser Prozess lässt sich durch die Abstände und die Winkel der Atome zueinander beschreiben. Mit Hilfe dieser Systemparametrisierung kann die energetische Lage, die das dynamische Verhalten maßgeblich bestimmt, beschrieben werden. Der Anfangs- und der Endzustand einer Reaktion bilden energetische Minima, Edukte und Produkte befinden sich dann im Gleichgewichtszustand. Der Reaktionsprozess stellt den Übergang von einem Gleichgewichtszustand zum andern dar, dabei durchläuft das System Anordnungen, die energetisch höher liegen; i. A. lässt sich der Weg als die Überwindung eines Energierückens beschreiben. Den energetisch höchsten Punkt, den das System erreicht, bezeichnet man dabei als Sattelpunkt; dort befindet sich das System im Übergangszustand. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k aus der Eyring-Gleichung sind die geometrische Lage der Atome im Sattelpunkt und vor allem die energetische Höhe des Sattelpunktes im Vergleich zu den Ausgangsstoffen wichtig. Aus molekülspezifischen Daten, wie inneren Schwingungs- und Rotationszuständen ermittelt man die Zustandssumme; die

des Ausgangszustands und die des Übergangszustands fließen direkt in die Eyring-Gleichung ein. Die Zustandssumme summiert die Wahrscheinlichkeiten der Energien über alle dem System zugänglichen Zustände. Die Wahrscheinlichkeiten sind dabei gemäß der Boltzmann-Statistik verteilt. Diese gilt a priori nur für Systeme im Gleichgewicht.

Die Idee dieser Diplomarbeit besteht darin, einen neuen Ansatz für die Verteilung von Nicht-Gleichgewichtszuständen für die Berechnung der Zustandssumme zu verwenden und diesen Aspekt auf die TST anzuwenden. Im Jahr 1988 stellte Constantino Tsallis eine neue Statistik vor, welche auf der Verallgemeinerung der Exponential- und Logarithmusfunktion beruht. Die Tsallis-Statistik verwendet eine Verteilungsfunktion mit einem zusätzlichen Parameter q . Wählt man $q = 1$ erhält man die Boltzmann-Verteilung, sodass die klassische Boltzmann-Statistik keinesfalls verworfen, sondern vielmehr erweitert wird; man kann sie als einen Spezialfall der Tsallis-Statistik betrachten. Durch die Wahl eines $q < 1$ oder $q > 1$ lassen sich die Werte für die Zustandssumme des Systems verändern. Durch die Modifikation der Verteilung kann man den Parameter q in die TST integrieren. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die TST besser an das gemessene Verhalten einer Reaktion anzupassen.

Im dritten Kapitel befindet sich neben der in der Chemie üblichen Herleitung der Eyring-Gleichung, auch ein Abschnitt über die Darstellung der TST über die Phasenraumformulierung. Abschließend werden Schwachpunkte und verschiedene Ansätze zur Verbesserung der TST besprochen.

Das vierte Kapitel befasst sich mit der Blausäure-Isomerisierung als Beispielreaktion. Zunächst wird der Verlauf der Proton-Umlagerung des HCN zum HNC, sowie Parametrisierungen des Systems beschrieben. Es folgt die Anwendung der TST auf die Reaktion durch Formulierung der Eyring-Gleichung und die Berechnung der Rotations- und Schwingungszustandssummen der relevanten Konfigurationen. Desweiteren wird der Aspekt der Tsallis-Statistik angewendet und der q -Faktor für diese Reaktion bestimmt. Den Abschluss bildet eine tabellarische Zusammenstellung der berechneten Werte für die Zustandssummen und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Temperaturen nach bisherigem theoretischen Ansatz, sowie eine Tabelle mit verschiedenen q -Werten.

Im Anhang befinden sich mathematische Hilfsmittel, die in den vorgehenden Kapiteln häufig genutzt werden, sowie ausgelagerte Rechnungen und ein Verzeichnis der verwendeten Bezeichnungen und Konstanten.

1 Thermodynamik

Das folgende Kapitel dient der Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen der Transition State Theory (TST). Zentraler Begriff ist dabei die Zustandssumme. Um diese Größe der statistischen Thermodynamik herzuleiten, kommt zunächst ein einführender Abschnitt über klassische Thermodynamik. Anschließend werden die Grundlagen der statistischen Thermodynamik besprochen und die Zustandssumme erklärt. Im dritten Unterkapitel wird in die Tsallis-Theorie eingeführt und letztlich folgt die Berechnung chemisch relevanter Zustandssummen per Boltzmann- und Tsallis-Statik.

1.1 Klassische Thermodynamik

Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtungen ist die klassische Thermodynamik. Diese Theorie leitet Aussagen und Konzepte aus experimentellen Beobachtungen ab und versucht Zusammenhänge zwischen Energie, Wärme und Temperatur ohne Wissen über die innere Struktur der Systeme, d. h. ohne den Atombegriff zu erklären. In der Literatur ist das Thema ausführlich und weitgehend einheitlich dargestellt, hier soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Aussagen folgen um diejenigen Begriffe zu klären, die in späteren Kapiteln wieder aufgegriffen werden. Die Darstellung folgt Lehrbüchern der physikalischen Chemie (z. B. [1] und [2]) sowie der statistischen Mechanik (z. B. [4] und [6]). Auf Grundlagen der klassischen Mechanik und Quantenmechanik wird zurückgegriffen, ohne dass diese näher erläutert werden. Ausführliche Darstellungen finden sich in gängigen Lehrbüchern.

1.1.1 Grundlegende Begriffe

Thermodynamisches System und Zustandsgrößen

Unter einem *thermodynamischen System* versteht man eine Ansammlung von Materie, die als Einheit abgegrenzt von ihrer Umwelt betrachtet wird. *Thermodynamische Parameter* oder *Zustandsgrößen* sind makroskopische Messgrößen, wie der Druck P und das Volumen V , die das System charakterisieren.

Zustandsgrößen, die beim Zusammenfügen zweier identischer Systeme unverändert bleiben, nennt man *intensiv*, solche, die sich dabei verdoppeln, *extensiv*. So ist z. B. das Volumen extensiv, denn eine Verdopplung des Systems bewirkt auch eine Verdopplung des Volumens, der Druck dagegen bleibt gleich und ist somit intensiv.

Thermodynamische Zustände und Gleichgewicht

Ein *thermodynamischer Zustand* ist charakterisiert durch die Angabe aller thermodynamischen Parameter. Die Menge aller Zustände eines Systems bildet den *Zustandsraum* im \mathbb{R}^n , welcher aufgespannt wird von den Zustandsgrößen y_1, \dots, y_n . Ein System befindet sich im *thermodynamischen Gleichgewicht*, wenn die Zustandsgrößen zeitlich konstant sind. Die klassische Thermodynamik beschäftigt sich ausschließlich mit Systemen im Gleichgewicht.

Systeme

Es werden i. A. folgende drei Arten von Systemen untersucht:

- *offene Systeme* können sowohl Energie als auch Materie mit ihrer Umgebung austauschen
- *geschlossene Systeme* können mit der Umwelt Energie, nicht aber Materie austauschen
- bei *abgeschlossenen* bzw. *isolierten Systemen* finden weder Energie- noch Stoffaustausch statt

Das ideale Gas

Das *ideale Gas* ist ein idealisiertes thermodynamisches System, bei dem alle Gasteilchen als Massepunkte betrachtet werden, die sich wechselwirkungsfrei und ohne Krafteinwirkung durch das Volumen bewegen. Die meisten Gase verhalten sich bei ausreichender Verdünnung nahezu ideal, sodass dieses Konzept zur Beschreibung realer Gase taugt. Die thermodynamischen Parameter des idealen Gases sind P , V , die Temperatur T und die Teilchenzahl N .

Zustandsgleichung und Gleichgewichtshyperfläche

Als *Zustandsgleichung* bezeichnet man einen funktionellen Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Parametern im Gleichgewicht. Ist ein System durch die Parameter (y_1, y_2, \dots, y_n) charakterisiert (man kann sich z. B. $y_1 = V$, $y_2 = P$, usw. vorstellen), dann lautet die allgemeine Zustandsgleichung für das Gleichgewicht:

$$f(y_1, y_2, \dots, y_n) = 0$$

Die Zustandsgleichung reduziert die unabhängigen Variablen des Systems im Gleichgewicht. Stellt man den thermodynamischen Zustand eines solchen Systems im Zustandsraum \mathbb{R}^n dar, dann erhält man eine $(n-1)$ -dimensionale Hyperfläche, die *Gleichgewichtshyperfläche*. Jeder Punkt auf der Fläche repräsentiert dabei einen Gleichgewichtszustand. Unter bestimmten Umständen (die in diesem Zusammenhang als erfüllt angenommen werden können) bildet die Hyperfläche eine Mannigfaltigkeit¹.

Zustandsgleichung idealer Gase und Temperaturskala

Die Zustandsgleichung eines idealen Gases ist durch das Boylesche Gesetz gegeben:

$$\frac{PV}{N} = \text{konst.} \quad \text{bei} \quad T = \text{konst.}$$

Meistens begegnet einem die Zustandsgleichung in der Form:

$$PV = Nk_B T \tag{1.1}$$

Ein ideales Gas mit fester Zusammensetzung, d. h. konstanter Teilchenzahl N , ist damit durch die Parameter P , V und T eindeutig charakterisiert. Die Gleichgewichtszustände des Systems bilden eine Fläche im dreidimensionalen P - V - T -Raum. Von den drei Zustandsgrößen können nur zwei

¹Die Charakterisierung als Mannigfaltigkeit erlaubt die mathematische Behandlung der physikalischen Objekte der Thermodynamik im Sinne der Differentialgeometrie.

unabhängig voneinander gewählt werden. Mit Formel (1.1) kann die Temperatur T definiert² und eine Skala eingeführt werden; die Wahl der Temperaturintervalle bedingt dabei den Wert der Boltzmannkonstante k_B . Häufig findet sich für die Zustandsgleichung auch die äquivalente Formulierung:

$$PV = nRT$$

Die Formel verwendet die universelle Gaskonstante $R = k_B N_A$ und die Stoffmenge $n = N/N_A$ und kann leicht mit Hilfe der Avogadrokonstante N_A , die die Anzahl der Teilchen in einem Mol eines Stoffes angibt, umgerechnet werden.³

Zustandsänderungen und quasistatische Zustandsänderungen

Eine *Zustandsänderung* liegt vor, wenn ein System von einem thermodynamischen Zustand in einen anderen übergeht. Dieser Prozess ist charakterisiert durch die zeitabhängige Änderung der thermodynamischen Parameter.

Beschäftigt man sich mit Gleichgewichtszuständen, so ist der Begriff der Zustandsänderung zunächst nicht anwendbar, denn ein System im Gleichgewicht ist gerade dadurch charakterisiert, dass sich die Zustandsgrößen mit der Zeit nicht ändern. Man versucht deshalb ablaufende Prozesse durch *quasistatische Zustandsänderungen* zu beschreiben. Eine solche liegt vor, wenn ein System von einem Zustand durch eine kontinuierliche Folge von Gleichgewichtszuständen in einen anderen überführt wird. Sie lässt sich als Kurve auf der Gleichgewichtshyperfläche verstehen. Ausgangspunkt ist die Annahme, dass eine Störung, die zur Zustandsänderung führt, sich so schnell auf das gesamte System verteilt, dass dieses instantan in einen angepassten Gleichgewichtszustand übergeht. Man stellt sich vor, dass die Parameter „unendlich langsam“ verändert werden.⁴

1.1.2 Energie und der Erste Hauptsatz der Thermodynamik

Die innere Energie

Betrachtet man ein makroskopisches System, dann besteht dieses notwendigerweise aus mikroskopischen Konstituenten (Moleküle, Atome, Elektronen etc.). Für diese wird der Begriff der Energie in der klassischen Mechanik, der Elektrodynamik bzw. der Quantenmechanik definiert. Die *innere Energie* U ist die Gesamtenergie des Systems, die sich als Summe der Energien der mikroskopischen Teilchen ergibt. Die Energien der Teilchen sind abhängig von *äußeren Parametern*; das können Kraftfelder sein, für ein Gas sind das aber auch Volumen und Teilchenzahl. Beiträge der inneren Energie eines aus Molekülen bestehenden Gases sind z. B.:

- die kinetische Energie der Moleküle
- Vibrations- und Rotationsenergie
- in chemischen Bindungen gespeicherte Energie

²Den Begriff der Temperatur theoretisch konsistent einzuführen, würde hier zu weit führen.

³Die Zahlenwerte für k_B , N_A und R findet man in der Tabelle mit den verwendeten Konstanten im Anhang.

⁴Die Zeit t kommt in der Thermodynamik nicht explizit vor. Strenggenommen müsste die Thermodynamik eigentlich Thermostatik heißen, denn das dynamische Verhalten von Systemen wird nicht untersucht.

Arbeit und Wärme

Der Begriff der *Arbeit* w wird in der klassischen Mechanik erklärt. Die *Wärme* Q lässt sich heuristisch verstehen als die Energieänderung eines Systems welche mit einer Temperaturänderung einhergeht. Um diese Größen im thermodynamischen Sinne zu verallgemeinern, betrachtet man ein System mit innerer Energie U , welches einer Zustandsänderung unterliegt, die zu einer Änderung der inneren Energie um ΔU führt. Man kann die Energieänderung aufspalten in den Anteil bei Veränderung der äußeren Parameter unter thermischer Isolation des Systems (diesen versteht man als die vom System geleistete Arbeit) und den Teil bei konstanten äußeren Parametern. Dieser Anteil der inneren Energie betrachtet man als die Wärme.

Für ein geschlossenes System mit den Parametern P , V und T beträgt die vom System geleistete Arbeit dw bei einer Volumenänderung dV :

$$dw = \pm PdV \quad (1.2)$$

Das Vorzeichen entspricht der Richtung der Arbeit, positiv, wenn sie dem System zugeführt, negativ wenn sie vom System geleistet wird.

Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrößen. Man kann sie nicht als Funktionen auf der Gleichgewichtshyperfläche beschreiben, vielmehr stehen sie in Abhängigkeit zum Prozess der Zustandsänderung. Man bezeichnet sie deshalb als *Prozessgrößen*.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Die thermodynamische Verallgemeinerung der Energieerhaltung lautet für abgeschlossenen Systeme $\Delta U = 0$, d. h. die Innere Energie ist konstant. Für beliebige Systeme besagt der erste Hauptsatz:

$$\Delta U = Q + w \quad (1.3)$$

Die Summe zweier Prozessgrößen ist wieder eine Zustandsgröße. Das bedeutet eine erhebliche Einschränkung für die Wahl der Prozessgrößen w und Q .⁵

Die Enthalpie

Die *Enthalpie* H ist eine Zustandsgrößen, die definiert ist als

$$H = U + PV \quad (1.4)$$

Sie ist besonders nützlich zur Untersuchung von quasistatischen Zustandsänderungen geschlossener Systeme bei konstantem Druck.

Zustandsänderungen geschlossener Systeme

Untersucht man quasistatische Zustandsänderungen, in denen keine Arbeit außer gegebenenfalls Volumenarbeit geleistet wird, dann werden solche Prozesse ausschließlich durch eine Temperaturänderung ΔT hervorgerufen. Ein geschlossenes System mit den thermodynamischen Parametern

⁵Die tiefere Bedeutung wird vor allem bei differentialgeometrischer Betrachtung ersichtlich.

T , V und P ist dann gemäß der Zustandsgleichung $f(P, V, T) = 0$ gezwungen einen weiteren Parameter zu verändern um weiterhin im Gleichgewicht zu bleiben.

Bleibt das Volumen konstant (*isochorer Prozess*), wird sich der Druck ändern. Dabei wird vom System keine Arbeit geleistet und die Änderung der Wärme entspricht der Änderung der inneren Energie:

$$\Delta U = \Delta Q|_{V=\text{konst}}$$

Bei Temperaturänderungsprozessen unter konstantem Druck (*isobarer Prozess*) ändert sich das Volumen, das System leistet Volumenarbeit. Für solche Prozesse entspricht die auftretende Wärme der Änderung der Enthalpie:

$$\Delta H = \Delta Q|_{P=\text{konst}} \quad (1.5)$$

Der Zusammenhang zwischen H und Q wird deutlich, wenn man eine infinitesimale Änderung der Enthalpie für isobare Temperaturänderungsprozesse betrachtet. Mit dem ersten Hauptsatz (1.3) und Formel (1.2) für die Volumenarbeit ergibt sich:

$$dH = dU + d(PV) = d(Q + w) + PdV + VdP = dQ - PdV + PdV + VdP = dQ$$

Der Arbeitsbetrag, der zur Änderung des Systemvolumens bei konstantem Druck benötigt wird, ist damit gegeben durch $|\Delta U - \Delta H|$.

1.1.3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik und Entropie

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Der zweite Hauptsatz widmet sich der Erklärung von thermodynamischen Phänomenen, die durch den ersten Hauptsatz nicht erklärt werden können. Es ist z. B. nicht möglich Wärme von einem Körper niedriger Temperatur auf einen höherer Temperatur zu übertragen. Eine Beschreibung für den zweiten Hauptsatz (vgl. [4]) ist die von Lord Kelvin aufgestellte Formulierung: „*Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren einziger Effekt darin besteht, einem Wärmereservoir Wärme zu entziehen und sie vollständig in Arbeit umzuwandeln.*“

Entropie in der klassischen Thermodynamik

Aus dem zweiten Hauptsatz geht hervor, dass die Energie nicht die einzige Triebkraft bei spontan ablaufenden Prozessen darstellt. Vielmehr muss es einen weiteren thermodynamische Größe geben, die Einfluss auf den Verlauf von Zustandsänderungen hat. Diese wird als *Entropie* S bezeichnet. Untersucht man in der Natur vorkommende Prozesse, so unterscheidet man in irreversible und reversible. Alle in der Thermodynamik untersuchten quasistatischen Zustandsänderungen sind *reversibel*, da jeder Schritt umkehrbar ist. Es wird keine Entropie erzeugt, d. h. die Gesamtentropie, d. h. die des Systems und der Umgebung bleibt konstant. Sie kann aber von einer Stelle zu einer

anderen transportiert werden. Es gilt:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (1.6)$$

Entropie in der Nichtgleichgewichtsthermodynamik

Spontan ablaufende Vorgänge, wie z. B. die Vermischung zweier Gase in einem Behälter, sind *irreversibel*. Sie laufen ohne Einfluss von außen ab, können somit auch in isolierten Systemen stattfinden. Die Triebkraft der Zustandsänderung kann nicht die Energie sein. Vielmehr ist es die Entropie, denn diese nimmt bei einem spontanen Vorgang zu, $\Delta S > 0$. Die Vorgänge lassen sich durch die klassische Thermodynamik nicht erklären. Um diese genauer zu behandeln muss man sich mit Nichtgleichgewichtsthermodynamik beschäftigen.

1.1.4 Gibbs- und Helmholtz-Energie sowie chemisches Potential

Die Helmholtz-Energie

Die *Helmholtz-Energie* A oder freie Energie ist definiert durch:

$$A = U - TS \quad \text{bzw.} \quad \Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Die Helmholtz-Energie A ist ein Kriterium für die Spontanität einer Reaktion in einem System, dessen Ausgangs- und Endzustand die gleichen Werte von V und T haben. Die Änderung der Helmholtz-Energie gibt den maximalen Betrag an Arbeit an, den ein System leisten kann (negatives Vorzeichen), denn aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik (1.3), (1.6) ergibt sich:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - \Delta Q = -w$$

Die Gibbs-Energie

Die *Gibbs-Energie* G bzw. freie Enthalpie ist definiert durch:

$$G = H - TS \quad \text{bzw.} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.7)$$

Genau wie U ist G keine Absolutgröße, da man nur Änderungen der Gibbs-Energie während eines Vorgangs untersuchen kann. Benötigt man einen Bezugswert, dann identifiziert man den Grundwert bei $T = 0\text{ K}$ mit dem der inneren Energie, $G(0) = U(0)$.

Für ein System in einem Prozess bei konstantem Druck P gibt G in Analogie zu A den maximalen Betrag an Arbeit an, der nicht Volumenarbeit ist:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - \Delta Q = -(w - P\Delta V)$$

G ist das Kriterium für die Spontanität einer Reaktion, bei der Ausgangs- und Endzustand die gleichen Werte für P und T haben. Insbesondere erlaubt G die Berechnung der maximalen Nicht-Volumenarbeit, die bei chemischen Umsetzungen produziert werden kann.

In einem reversiblen Prozess eines geschlossenen Systems, in dem nur Volumenarbeit geleistet wird ($dw = PdV$), ergibt sich für die Änderung der Gibbs-Energie dG mit Hilfe des ersten Hauptsatzes (1.3) und der Entropie (1.6):

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) = d(U + PV) - d(TS) = d(Q + w) + d(PV) - d(TS) \\ &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT \end{aligned}$$

Ändert man den Druck und lässt die Temperatur konstant, dann ergibt sich durch Integration der Gleichung die Gibbs-Energie in Abhängigkeit vom Druck. Als Bezugsdruck wird dabei der Standarddruck $P^\circ = 1 \text{ bar}$ verwendet:

$$G(P) = G(P^\circ) + \int_{P^\circ}^P dG = G(P^\circ) + \int_{P^\circ}^P VdP \quad (1.8)$$

Gibbs-Energie einer Reaktionsmischung und chemisches Potential

Bei der Untersuchung von chemischen Prozessen muss man beachten, dass sich die Stoffmengen-
zusammensetzung ändert, denn Edukte werden verbraucht und Produkte gebildet. Die *Gibbs-Energie einer Reaktionsmischung* ΔG_R gibt die Änderung der Gibbs-Energie im Verlauf einer chemischen Reaktion an.⁶ Sie ergibt sich aus der Differenz der Gibbs-Energien der Produkte und der Edukte. Setzt man diese in Bezug zur Stoffmenge, dann erfolgt das über das *chemische Potential* μ . Für den i -ten an der Reaktion beteiligten Stoff wird definiert:

$$\mu_i = \left. \frac{dG_R}{dn_i} \right|_{T, P, n_j = \text{konst} (\forall j \neq i)}$$

Für die Gibbs-Energie einer festen Stoffzusammensetzung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ergibt sich damit:

$$dG_R = \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.9)$$

Die Abnahme der Gibbs-Energie ΔG_R ist eine Triebkraft für den Ablauf einer Reaktion. Wird ΔG_R kleiner so bestimmt μ_i die Entwicklung der Stoffmenge n_i . Das chemische Potential ist ein Maß für das Bestreben eines Stoffes, sich in Richtung abnehmender Gibbs-Energie ΔG_R zu verändern.

Gibbs-Energie und chemisches Potential eines idealen Gases

Zur Bestimmung der druckabhängigen Gibbs-Energie eines idealen Gases ergibt sich mit der Zustandsgleichung (1.1) sowie (1.8) bei konstanter Temperatur:

$$G(P) = G(P^\circ) + \int_{P^\circ}^P VdP = G(P^\circ) + Nk_B T \int_{P^\circ}^P \frac{1}{P} dP = G^\circ + Nk_B T \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Für das chemische Potential eines idealen Gases folgt damit:

$$\mu = \frac{dG}{dn} = \frac{dG^\circ}{dn} + \frac{dN}{dn} k_B T \ln \frac{P}{P^\circ} = \mu^\circ + N_A k_B T \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (1.10)$$

⁶Der Zusammenhang $\Delta G_R = \frac{dG_R}{d\xi}$ wird im zweiten Kapitel mit Hilfe der Reaktionslaufzahl ξ geklärt.

1.2 Statistische Thermodynamik

Die statistische Thermodynamik versucht Erkenntnisse über makroskopische Eigenschaften von Systemen mit Hilfe mikroskopischer Informationen herzuleiten. Grundlage dafür sind quantenmechanische Erkenntnisse über mikroskopische Systeme. Da aber im makroskopischen Bereich auch die Gesetze der klassischen Mechanik Gültigkeit haben, erfolgt die Formulierung der Einfachheit halber zumeist klassisch.

Bei der Betrachtung von Gasen mit endlich großer Ausdehnung ist das Ziel, das makroskopische Verhalten des Systems aus dem Wissen über ein Gasmolekül zu erklären. Ein solches System im Normzustand besteht aus 10^{19} bis 10^{23} Teilchen pro Kubikzentimeter. Bei einer derart großen Anzahl von Objekten lassen sich nur statistische Betrachtungen durchführen und die Systeme unter Verwendung von Wahrscheinlichkeiten beschreiben. Die Darstellung der Begriffe und Ergebnisse folgen den Darstellungen in [4] und [5]. Vereinfachte Herangehensweisen aus chemischer Sicht finden sich auch in [1] und [2].

1.2.1 Grundlagen und Begriffe

Das N -Teilchen-System

Unter einem N -Teilchen-System versteht man die Ansammlung von N Teilchen, die in Abgrenzung zu ihrer Umwelt eine Einheit bilden. Die Dynamik des Systems wird im klassischen Sinn z. B. durch den Hamilton-Formalismus, im quantenmechanischen Sinn durch den Hamiltonoperator bzw. die Schrödingergleichung beschreiben.

Zur theoretischen Beschreibung von chemischen Reaktionen nutzt man ein Modell, bei dem alle an der Reaktion beteiligten Atome, unabhängig davon, welchem Molekül sie zugeordnet sind, als ein Teilchen im System aufgefasst werden. Bei der Untersuchung interessiert vor allem die geometrische Lage der Atome zueinander. Dieses Modell findet vor allem im Kapitel 2 bei qualitativen Betrachtungen chemischer Reaktionen Verwendung.

Der Phasenraum

Der *Phasenraum* Ω für ein N -Teilchen-System ist der Raum aller Orts- und Impulskoordinaten eines Systems. Die Wahl der Koordinaten ist zunächst nicht festgelegt, $\omega \in \Omega$ beschreibt einen Zustand des Systems. Nutzt man kartesische Koordinaten für Ort und Impuls, dann ergibt sich⁷ $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n$ und $\omega = (\mathbf{x}, \mathbf{p}) = (x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n)$, i. A. mit $n = 3N$.

Die zeitliche Entwicklung eines Systems kann dann als Kurve im Phasenraum beschrieben werden:

$$\mathbb{R} \longrightarrow \Omega \quad \text{mit} \quad t \longmapsto \omega(t)$$

Diese interpretiert die Evolution des Systems als Bewegung durch den Phasenraum. Man bezeichnet eine solche Kurve $\omega(t)$ als *Trajektorie*. Die zeitliche Entwicklungen zu untersuchen ist i. A.

⁷Treten Zwangsbedingungen auf, wird der Ortsraum i. A. nicht den ganzen \mathbb{R}^n umfassen.

sehr kompliziert, weshalb man versucht sich auf Bewegungskonstanten zu beschränken, d. h. auf Funktionen im Phasenraum, die in der zeitlichen Entwicklung konstant sind.

Der Konfigurationsraum

Der *Konfigurationsraum* ist der Raum aller Ortskoordinaten und damit ein Unterraum des Phasenraums Ω .

Wird ein N -Teilchen-System zur Beschreibung einer chemischen Reaktion betrachtet, so bezeichnet man jede mögliche Lage der Atome zueinander als *Konfiguration*. Bei diesem Modell unterliegt das System Zwangsbedingungen und der Ortsraum umfasst nur ein Gebiet im \mathbb{R}^n , denn die Anordnung der Atome in den Molekülen schränkt die drei Ortskoordinaten der N Teilchen ein.

Mikrozustände und Makrozustände

Eine spezielle Anordnung des N -Teilchen-Systems heißt *Mikrozustand*. Jeder Mikrozustand entspricht einem Punkt ω im Phasenraum und ist klassisch damit eindeutig durch die Angabe der Orts- und Impulskoordinaten aller Teilchen festgelegt.⁸

Der *Makrozustand* eines Systems sind alle relevanten Messgrößen; er wird u. a. charakterisiert durch die dem System zur Verfügung stehende Energie. Dabei ist ihre genaue Verteilung innerhalb des Systems nicht bekannt. Ein Makrozustand kann durch viele Mikrozuständen repräsentiert werden.

Wahrscheinlichkeitsverteilung und Ensemble

Betrachtet man ein System zu einem Zeitpunkt t_0 , dann befindet sich das System in einem ausgezeichneten Mikrozustand, dessen Eigenschaften den Makrozustand bestimmen. Beobachtet man ein System mit einem festem Makrozustand in seiner zeitlichen Entwicklung, dann ändert sich der Mikrozustand, da es viele gibt, die den gleichen Makrozustand repräsentieren. Die Entwicklung der Mikrozustände bei einem System von 10^{20} Teilchen anzugeben, ist praktisch unmöglich. Allerdings lässt sich auf Grund der großen Teilchenzahl das System statistisch beschreiben. Ziel ist es, eine Wahrscheinlichkeitsverteilungsdichte $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ auf dem Phasenraum Ω zu bestimmen⁹, die Vorhersagen über die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustands macht. Dazu dient das Modell des *Ensembles*. Es ist charakterisiert als eine Ansammlung einer Vielzahl identischer N -Teilchen-Systeme. Man simuliert den Fall, dass statt eines Systems eine große Anzahl identischer Systeme gleichzeitig untersucht und für jedes der Mikrozustand bestimmt wird. Die relative Häufigkeit der Mikrozustände legt dann die Wahrscheinlichkeitsverteilung fest. Der Makrozustand lässt sich durch Angabe der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Mikrozustände charakterisieren.

Ein ideales Gas lässt sich auf Grund der identischen, nicht miteinander wechselwirkenden Moleküle als ein Ensemble aus Einteilchensystemen auffassen.

Die Hamilton-Funktion

Der Hamiltonformalismus ist eine Möglichkeit die Bewegung eines Systems im Phasenraum klassischen zu beschreiben. Die *Hamilton-Funktion* \mathcal{H} bestimmt durch die hamiltonschen Bewegungsglei-

⁸Im Sinne der Quantenmechanik ist er durch die Wellenfunktion Ψ des Systems festgelegt.

⁹Die Definition der Wahrscheinlichkeitsdichte befindet sich im Anhang, siehe Formel (5.1).

chungen die zeitliche Entwicklung eines Systems. Es lässt sich zeigen, dass die Hamilton-Funktion die Gesamtenergie des Systems als Funktion des Phasenraums beschreibt: $\mathcal{H}(\omega) = \mathcal{V}(\omega) + \mathcal{T}(\omega)$. Das quantenmechanische Pendant ist der Hamiltonoperator \mathbf{H} .

Für ein System aus N unabhängigen Teilchen ist die kinetische Energie aller Teilchen gegeben durch $\mathcal{T}(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$. Im weiteren sollen Systeme betrachtet werden, deren potentielle Energie \mathcal{V} nur von den Ortskoordinaten der N Teilchen abhängt. Die Hamilton-Funktion für derartige System lautet:

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \mathcal{V}(\mathbf{x}) \quad (1.11)$$

1.2.2 Grundlegende Gleichungen der statistischen Thermodynamik

Die Ergodenhypothese

Ein zentraler Ausgangspunkt der statistischen Thermodynamik ist die *Ergodenhypothese*. Sie besagt, dass mit fortschreitender Zeit T ein System alle zugänglichen Zustände im Phasenraum Ω durchwandert. Bildet man das zeitliche Mittel über alle Trajektorien, dann entspricht dieses dem Phasenraummittel, gewichtet mit den Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände $\rho(\omega)$. Formal lässt sich für eine beliebige thermodynamische Größe auf dem Phasenraum $f(\omega)$ schreiben:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\tilde{\omega}(t)) dt = \int_{\Omega} f(\omega) \rho(\omega) d\omega$$

Anders gesagt man beobachtet eine makroskopische Messgröße eines Systems über eine große Zeitdauer und nimmt den zeitlichen Durchschnitt. Dann erhält man laut Hypothese dasselbe Ergebnis, wie bei einer Mittlung über die Beobachtung eines Ensembles der Systeme zu einem festen Zeitpunkt.

Die Liouville-Gleichung

Das dynamische Verhalten der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ wird durch die *Liouville-Gleichung*¹⁰ beschrieben:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial x_i} - \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial p_i} \right)$$

Jedes abgeschlossene makroskopische System strebt im Laufe der Zeit einen Gleichgewichtszustand an, sodass die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Mikrozustände im Gleichgewicht gerade der *stationären Liouville-Gleichung* genügen:

$$0 = \sum_i \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial x_i} - \frac{\partial \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial p_i} \right) \quad (1.12)$$

Das System ändert sich in seiner zeitlichen Entwicklung weiterhin im mikroskopischen Bereich, aber die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ ist zeitunabhängig.

¹⁰Auf die Herleitung wird hier nicht weiter eingegangen, näheres siehe z. B. [5].

Ensembles in der statistischen Thermodynamik

Es gibt verschiedene Ansätze für die Konstruktion von Ensembles mit dem Ziel die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Mikrozustände eines N -Teilchen-Systems zu bestimmen. Die wichtigsten Gleichgewichtsensembles liefern die Gleichgewichtsverteilungen $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ als Lösungen der stationären Liouville-Gleichung (1.12).

Im *mikrokanonischen Ensemble* sind Stoffmenge, Volumen und Energie konstant. Das System ist von seiner Umgebung isoliert und die Teilchen können nur untereinander Energie austauschen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System an einem Phasenraumpunkt außerhalb des Bereichs mit der Energie E_0 befindet, ist Null. Innerhalb dieses Bereichs sind alle Punkte gleichwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho_{\text{mk}}(\omega)$ ist dann proportional zu $\delta(\mathcal{H}(\omega) - E_0)$.

Das *kanonische Ensemble* hat eine feste Temperatur, Stoffmenge und ein festes Volumen; das System kann aber Energie mit der Umgebung austauschen. Das thermodynamische Modell dazu entspricht einem kleinen System welches in ein großes System (Umgebung) eingebettet ist. Das Gesamtsystem bildet ein mikrokanonisches Ensemble und das große System wirkt als Wärmebad für das zu betrachtende kleine System, sodass die Temperatur konstant bleibt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf dem Phasenraum lautet¹¹ $\rho_{\text{k}}(\omega) \propto e^{-\beta\mathcal{H}(\omega)}$.

Im *großkanonischen Ensemble* sind nur Temperatur und das chemische Potential konstant. Das System kann Energie und Teilchen mit der Umgebung austauschen. Die Verteilungsfunktion $\rho_{\text{gk}}(\omega)$ ist proportional zu $e^{-\beta(\mathcal{H}(\omega) - \mu N)}$.

Die Boltzmann-Gleichung

Die Verteilung $\rho(\omega)$ ist auf dem Phasenraum eines N -Teilchen-Systems definiert und gibt für einen Phasenraumpunkt ω die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass sich das System in diesem Zustand befindet. Fragt man nach der Wahrscheinlichkeit $\tilde{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p}, t)$, ein Teilchen am Ort \tilde{x} mit dem Impuls \tilde{p} zur Zeit t zu finden, dann lässt sich diese schreiben als Erwartungswert dafür, dass sich ein beliebiges der N Teilchen am Ort \tilde{x} mit dem Impuls \tilde{p} befindet¹²:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p}, t) &= \sum_{j=1}^N \langle \delta(x_j - \tilde{x}) \cdot \delta(p_j - \tilde{p}) \rangle = N \langle \delta(x_1 - \tilde{x}) \cdot \delta(p_1 - \tilde{p}) \rangle \\ &= N \int_{\Omega} \delta(x_1 - \tilde{x}) \cdot \delta(p_1 - \tilde{p}) \rho(x_1, x_2, \dots, x_N, p_1, p_2, \dots, p_N) d\mathbf{x} d\mathbf{p} \\ &= N \int_{\Omega} \rho(\tilde{x}, x_2, \dots, x_N, \tilde{p}, p_2, \dots, p_N) dx_2 \dots dx_N dp_2 \dots dp_N\end{aligned}$$

Faktoriert ρ in $\rho(x_1, x_2, \dots, x_N, p_1, p_2, \dots, p_N) = \bar{\rho}(x_1, p_1) \bar{\rho}(x_2, p_2) \dots \bar{\rho}(x_N, p_N)$, dann ergibt sich $\tilde{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p}, t) = \bar{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p})$. Im Allgemeinen passiert das nicht und $\tilde{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p}, t)$ ist nicht explizit aus ρ zu bestimmen. Trotzdem lassen sich Lösungen finden, indem man die von Boltzmann aufgestellte Bewegungsgleichung zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Einteilchenverteilungsfunktion löst. Die *Boltzmann-Gleichung* ist eine der grundlegendsten Gleichungen der Nichtgleichgewichts-

¹¹Der Parameter β steht für die inverse Temperatur $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

¹²Die Wahl von (x_1, p_1) ist beliebig wegen der Symmetrie von ρ .

thermodynamik:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial x} \frac{p}{m} + \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial p} F + \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \text{Kollisionsterm} \quad (1.13)$$

Dabei ist F die Kraft, die auf das Teilchen wirkt. Der Kollisionsterm modelliert den Fall, dass das beobachtete Teilchen in seiner Entwicklung mit einem anderen Teilchen des Systems zusammenstößt. Für ideale Gase ist der Kollisionsterm gerade Null, da die Teilchen nicht wechselwirken. Die Form des Kollisionsterms ist i. A. kompliziert.

Eine Gleichgewichtslösung der Boltzmann-Gleichung (1.13) mit $\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = 0$ ist die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*:

$$\tilde{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p}, t) \propto e^{-\frac{\mathcal{T}(\tilde{p})}{k_B T}} = e^{-\frac{\tilde{p}^2}{2mk_B T}} \quad (1.14)$$

Hierbei erkennt man dieselbe Struktur, wie bei der Verteilung des kanonischen Ensembles. Eine Interpretationsmöglichkeit besteht darin, ein Teilchen als einzelnes kanonisches Ensemble im Wärmebad aller anderen Teilchen zu verstehen.

Das \mathfrak{H} -Theorem

Man definiert mit Hilfe der Randverteilung $\tilde{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p}, t)$ das Funktional \mathfrak{H} (vgl. [4]):

$$\mathfrak{H}(t) = \int \tilde{\rho}(\tilde{p}, t) \ln \tilde{\rho}(\tilde{p}, t) d\tilde{p} \quad (1.15)$$

Die Größe $\mathfrak{H}(t)$ besitzt zwei bemerkenswerte Eigenschaften. Zum einen lässt sich zeigen, dass im Gleichgewicht $\mathfrak{H}(t) \propto -S$ gilt, d. h. $\mathfrak{H}(t)$ entspricht der Entropie S bis auf einen konstanten Faktor. Insbesondere ist die Bedingung $\frac{d}{dt} \mathfrak{H}(t) = 0$ äquivalent dazu ist, dass $\tilde{\rho}(\tilde{x}, \tilde{p}, t)$ eine Gleichgewichtsverteilung darstellt.

Zum anderen genügt $\mathfrak{H}(t)$ in der zeitabhängigen Theorie der Ungleichung $\frac{d}{dt} \mathfrak{H}(t) \leq 0$ für alle Lösungen $\tilde{\rho}(\tilde{p}, t)$ der Boltzmann-Gleichung (1.13). Man leitet daraus ab, dass die Maximierung der Entropie eine Gleichgewichtsbedingung ist.

1.2.3 Die Boltzmann-Verteilung

Verteilung und Zustandssumme eines kanonischen Ensembles

Die Verteilungsfunktion des kanonischen Ensembles ergibt sich als Wahrscheinlichkeit ρ_k den Phasenraumpunkt $\omega \in \Omega$ im Energiezustand $E = \mathcal{H}(\omega)$ zu finden:

$$\rho_k(\omega) = \rho_k(E) = \rho_k(\mathcal{H}(\omega)) = \frac{1}{Z} a e^{-\beta \mathcal{H}(\omega)} \quad (1.16)$$

$$Z = a \int_{\Omega} \rho_k(\omega) d\omega = a \int_{\Omega} e^{-\beta \mathcal{H}(\omega)} d\omega \quad (1.17)$$

Dabei ist Z die *Zustandssumme*. Sie ergibt sich als Mittlung über alle Zustände des Systems und

dient dazu, die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ_k auf Eins zu normieren. $a = \frac{1}{h^n}$ ist ein Normierungsfaktor für das Maß im Phasenraum, um die Dimensionslosigkeit der Zustandssumme zu erreichen.

Die Verteilung für N unabhängige Teilchen

Für ein System von N unabhängigen Teilchen mit der Hamilton-Funktion (1.11) lässt sich in der Zustandssumme der Anteil für die Geschwindigkeiten abintegrieren:

$$\begin{aligned} Z &= a \int_{\Omega} e^{-\beta\mathcal{H}(\omega)} d\omega = \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\sum_{i=1}^n \frac{\beta}{2m} p_i^2} dp_1 \dots dp_n \cdot \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\beta V(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{h^n} \underbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^n}_{\Lambda^{-n}} \cdot \underbrace{\int_{\mathbb{R}^n} e^{-\beta V(\mathbf{x})} d\mathbf{x}}_{Z_x} = \frac{Z_x}{\Lambda^n} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Die Lösung des Integrals über die Impulse befindet sich im Anhang, vgl. Gleichung (5.5). Z_x bezeichnet die Zustandssumme im Ortsraum und Λ ist die thermische DeBroglie-Wellenlänge mit der Planck-Konstante h , der Masse m und der inversen Temperatur β :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2m\pi}} \quad (1.19)$$

Für diesen Fall faktorisiert die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_k(\omega) = \rho_k(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \rho_{k(x)}(\mathbf{x}) \cdot \rho_{k(p)}(\mathbf{p})$ mit:

$$\rho_{k(x)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_x} e^{-\beta V(\mathbf{x})} \quad \text{und} \quad \rho_{k(p)}(\mathbf{p}) = \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2} \quad (1.20)$$

Für ein einzelnes Teilchen steht $\rho_{k(p)}(\mathbf{p})$ in Analogie zur Maxwell-Boltzmann-Verteilung (1.14). Aufgrund der gleichen mathematischen Form werden beide Verteilungen oft gleichgesetzt. Die Verteilung (1.20) wird im weiteren als Boltzmann-Verteilung in der Phasenraumformulierung bezeichnet. Strenggenommen müsste zwischen der Maxwell-Boltzmann-Verteilung als Einteilchenverteilung und der N -Teilchen-Verteilung im kanonischen Ensemble unterschieden werden.

Die diskrete Boltzmann-Verteilung

Betrachtet man ein System, in dem die Mikrozustände nicht durch ihre Lage im Phasenraum charakterisiert sind, sondern über die Anordnung der Teilchen auf eine abzählbare Anzahl von Energiezuständen $(\varepsilon_i)_i$, dann lässt sich die Boltzmann-Verteilung für dieses System als *diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung* $\mathbf{p}(\varepsilon_i) = \mathbf{p}_i$ über dem diskreten Wahrscheinlichkeitsraum der Energiezustände erklären:

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad (1.21)$$

$$Z = \sum_j \mathbf{p}_j = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (1.22)$$

Die diskrete Form der Boltzmann-Verteilung ist insbesondere bei der Betrachtung chemischer Systeme von Interesse, da die Energien dieser Systeme oft bekannt sind.

Der Boltzmann-gewichtete Mittelwert

Der *Boltzmann-gewichtete Mittelwert* einer Funktion f ist der Erwartungswert bezüglich der Boltzmann-Verteilung:

$$\begin{aligned}\mathbb{E}_B(f) = \langle f \rangle &= \frac{1}{Z} \int_{\Omega} f(\omega) \rho(\omega) d\omega = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} f(\omega) e^{-\beta H(\omega)} d\omega \\ &= \sum_j f(j) \mathfrak{p}_j = \frac{1}{Z} \sum_j f(j) e^{-\beta \varepsilon_j}\end{aligned}\tag{1.23}$$

Herleitung der Boltzmann-Verteilung

Die hier angegebene Herleitung der diskreten Verteilung $(\mathfrak{p}_i)_i$ für ein verdünntes Gas soll auf anschaulichem Weg die Bedeutung der Boltzmann-Verteilung zeigen. Das Vorgehen folgt der Darstellung in [4], ist in ähnlicher Form aber auch in [1] zu finden. Wählt man einen beliebigen Zustand des Gases aus allen Zuständen aus, die einem Makrozustand entsprechen, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass man gemäß Boltzmann-Verteilung ausgewählt hat, unweit größer als für jede andere Verteilungsfunktion.

Ausgangspunkt ist ein Gas aus N identischen nicht wechselwirkenden Molekülen mit einer festen Energie E des Gesamtsystems. Jedes Teilchen kann die Energiezustände $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_K$ annehmen. Man geht zunächst von einer endlichen Anzahl K aus und lässt gegebenenfalls $K \rightarrow \infty$ laufen. Dabei muss die Summe der Energien aller Teilchen gerade der Energie des Makrozustands E entsprechen. Als nächstes führt man Besetzungszahlen $n_j \in \mathbb{N}$ ein, die die Anzahl der Teilchen im Energiezustand ε_j angeben. Man erhält:

$$\sum_{j=0}^K n_j = N \quad \text{und} \quad \sum_{j=0}^K n_j \varepsilon_j = E\tag{1.24}$$

Die Wahrscheinlichkeit \mathfrak{p}_i ein beliebig ausgewähltes Teilchen im Energiezustand ε_i zu finden, ergibt sich aus der relativen Häufigkeit:

$$\mathfrak{p}_j = \frac{n_j}{N}\tag{1.25}$$

Die *Besetzungszahldarstellung* $[n_0, n_1, \dots, n_K]$ mit $n_0, n_1, \dots, n_K \in \{0, 1, \dots, N\}$ gibt die Verteilung der Teilchen auf die Energiezustände an. Jede Besetzungszahldarstellung lässt sich mittels (1.25) eindeutig einer Wahrscheinlichkeitsverteilung zuordnen. Zu einer Gesamtenergie E kann es viele verschiedene Besetzungszahldarstellungen geben.

Ein Mikrozustand wird charakterisiert durch die Zuordnung einer Energie für jedes Teilchen mit Hilfe eines N -Tupels $(\varepsilon_{j_1}, \varepsilon_{j_2}, \dots, \varepsilon_{j_N})$ mit $j_i \in \{1, \dots, K\}$. Hierbei ergeben sich zwei Hierarchien; zum einen die Menge der Mikrozustände, die dieselbe Besetzungszahldarstellung ergeben und zum anderen die Menge aller Besetzungszahldarstellungen, die dieselbe Gesamtenergie ergeben.

Alle Mikrozustände zur Energie E sind gleichwahrscheinlich. Die Besetzungszahldarstellungen zur Energie E dagegen nicht, denn sie umfassen unterschiedlich viele Mikrozustände. Das *Gewicht* W

ist definiert als die Anzahl der Mikrozustände, die dieselbe Besetzungszahldarstellungen ergeben. Es ergibt sich als Permutation ohne Wiederholung:

$$W[n_1, n_2, \dots, n_K] = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots n_K!}$$

Man geht davon aus, dass sich ein System im Gleichgewicht gerade in dem Makrozustand befindet, der das größte Gewicht hat. Man führt eine Extremwertbetrachtung für das Gewicht in Abhängigkeit von n_j durch, wobei die zwei Nebenbedingungen (1.24) beachtet werden müssen:

$$\max_{n_1, \dots, n_K} W[n_1, \dots, n_K] \quad \text{mit} \quad \sum_{j=0}^K n_j - N = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{j=0}^K n_j \varepsilon_j - E = 0$$

Diese Optimierungsaufgabe löst man mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren gemäß Anhang, Formel (5.3). Der erste Schritt ist die Vereinfachung der Ableitungsfunktion; statt über W zu maximieren betrachtet man den Logarithmus von W . Dies führt wegen der Monotonie der Logarithmusfunktion auf dasselbe Ergebnis. Außerdem nutzt man für die n_j unter der Annahme, dass sie genügend groß sind, die Stirlingsche Formel (5.2):

$$\ln W = \ln N! - \sum_{j=1}^K \ln n_j! = \ln N! - \sum_{j=1}^K n_j (\ln n_j - 1) = \ln N! + N - \sum_{j=1}^K n_j \ln n_j$$

Die Lagrange-Optimierungsfunktion (5.3) mit den Lagrange-Multiplikatoren α und β für die Nebenbedingungen lässt sich schreiben als:

$$h(n_1, n_2, \dots, n_K, \alpha, \beta) = \ln N! + N - \sum_{j=1}^K n_j \ln n_j + \alpha \left(\sum_{j=0}^K n_j - N \right) + \beta \left(\sum_{j=0}^K n_j \varepsilon_j - E \right)$$

Bei der Ableitung nach n_i verschwinden alle Summanden, die nicht von n_i abhängen:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = \frac{\partial (\ln N! + N)}{\partial n_i} - \sum_{j=1, i \neq j}^K \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} - \frac{\partial (n_i \ln n_i)}{\partial n_i} = -(\ln n_i + 1)$$

Für die Nebenbedingungen ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{j=0}^K n_j = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \sum_{j=0}^K n_j \varepsilon_j}{\partial n_i} = \varepsilon_i$$

Es folgt für die Optimierungsfunktion h :

$$0 = - \sum_{i=1}^K \frac{\partial h(n_1, n_2, \dots, n_K, \alpha, \beta)}{\partial n_i} = \sum_{i=1}^K \left(\ln n_i + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i \right)$$

Auf der rechten Seite sind alle Summanden nichtnegativ, sodass sie gleich Null sein müssen. Für

den Extremwert \hat{n}_i folgt somit:

$$\ln \hat{n}_i = -1 - \alpha - \beta \varepsilon_i \quad \text{bzw.} \quad \hat{n}_i = e^{-1-\alpha-\beta\varepsilon_i} = C e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Die Konstante C und damit der Lagrange-Multiplikator α lässt sich über die erste Nebenbedingung bestimmen:

$$N = \sum_{i=1}^K \hat{n}_i = \sum_{i=1}^K C e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \text{bzw.} \quad C = \frac{N}{\sum_{j=1}^K e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

Es folgt für die Wahrscheinlichkeit der optimalen Besetzungszahlen \hat{n}_i , $i = 1, \dots, K$:

$$\mathbf{p}_i = \frac{\hat{n}_i}{N} = \frac{C e^{-\beta\varepsilon_i}}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_{j=1}^K e^{-\beta\varepsilon_j}} \quad (1.26)$$

Der zweite Lagrange-Multiplikator β ergibt sich als die inverse Temperatur $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

1.2.4 Zustandsgrößen

Mit Hilfe der Zustandssumme lassen sich viele thermodynamische Zustandsgrößen berechnen. Im Verlauf der Arbeit wird insbesondere die Gibbs-Energie in Abhängigkeit von der Einteilchen-Zustandssumme für ein ideales Gas benötigt. Das System besteht aus N unabhängigen, identischen, nichtwechselwirkenden Teilchen und lässt sich daher als kanonisches Ensemble von Einteilchensystemen verstehen (vgl. Anmerkung nach Formel (1.14)). Geht man davon aus, dass die Energiezustände eines Teilchens, ob auf klassischem Weg oder über quantenmechanische Rechnungen ermittelt, bekannt sind, dann ergibt sich die Möglichkeit, die makroskopischen Systemgrößen zu berechnen.

Die Zustandssumme für N unabhängige Teilchen

Die Boltzmann-Verteilung als Lösung der zeitunabhängigen Boltzmann-Gleichung (1.13) beschreibt das Verhalten eines Teilchen im N -Teilchen-System, also $\tilde{\rho} = \mathbf{p}_i = \mathbf{p}(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_i}$. Schreibt man jeden der möglichen Energiezustände E_j des Systems mit den Einteilchenenergien $\{\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_K\}$ als $E_j = \varepsilon_j^{(1)} + \varepsilon_j^{(2)} + \dots + \varepsilon_j^{(N)}$, wobei $\varepsilon_j^{(i)}$ die Energie des i -ten Teilchens ist und setzt ihn in die N -Teilchen-Zustandssumme Z_N ein, dann lässt sich die Summation über alle möglichen Zustände j des Gesamtsystems nach den Systemzuständen der einzelnen identischen Teilchen umsortieren:

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j^{(1)} + \dots + \varepsilon_j^{(N)})} = \sum_j \left(e^{-\beta\varepsilon_j^{(1)}} \cdot \dots \cdot e^{-\beta\varepsilon_j^{(N)}} \right) \\ &\propto \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j^{(1)}} \cdot \dots \cdot \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j^{(N)}} = \left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} \right)^N \end{aligned}$$

Die Summation bei den Einteilchenenergien ist eigentlich nicht frei über alle j . Es werden im Produkt viele Energiezustände mehrfach gezählt. Um den Proportionalitätsfaktor zu ermitteln ist es notwendig, nach der Unterscheidbarkeit der Teilchen zu fragen. Sind alle Teilchen unterscheidbar,

ist die Trennung in der Summation gerechtfertigt (vgl. [1]) und es gilt:

$$Z_N = Z^N \quad \text{für } N \text{ unabhängige, unterscheidbare Teilchen}$$

Sind die Teilchen allerdings ununterscheidbar, werden sehr viele Zustände mehrfach gezählt. Ist die Anzahl der möglichen Energiezustände viel größer als die der Teilchen¹³, lässt sich die Anzahl der zu oft gezählten Zustände über die Anzahl der Permutationen aller Teilchen $N!$ approximieren. Es folgt:

$$Z_N = \frac{Z^N}{N!} \quad \text{für } N \text{ unabhängige, ununterscheidbare Teilchen} \quad (1.27)$$

Die innere Energie als Funktion der Zustandssumme

Die innere Energie eines N -Teilchen-Systems ergibt sich wie die des kanonischen Ensembles als Erwartungswert der Energiezustände E_j mit einer analogen Verteilung wie der Boltzmann-Verteilung, vgl. (1.20). Gemäß (1.23) ergibt sich:

$$\begin{aligned} U - U(0) &= \sum_j E_j \mathfrak{p}(E_j) = \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Z_N} = \frac{1}{Z_N} \sum_j -\frac{d(e^{-\beta E_j})}{d\beta} \\ &= -\frac{1}{Z_N} \frac{d\left(\sum_j e^{-\beta E_j}\right)}{d\beta} = -\frac{1}{Z_N} \frac{dZ_N}{d\beta} = -\frac{d(\ln Z_N)}{d\beta} \\ &= k_B T^2 \frac{d \ln Z_N}{dT} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Man nutzt $-\frac{d}{d\beta}(e^{-\beta E_j}) = E_j e^{-\beta E_j}$, $\frac{d}{d\beta}(\ln Z_N(\beta)) = \frac{1}{Z_N} \frac{d}{d\beta} Z_N$, $\frac{d}{d(1/T)} = -T^2 \frac{d}{dT}$ und $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Die statistische Entropie

In der statistischen Mechanik wird die Entropie eines beliebigen Ensembles mit der Verteilungsdichte ρ in Analogie zum H-Funktional $\mathfrak{H}(t)$ gemäß (1.15) definiert durch:

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int_{\Omega} \ln(\rho(\omega)) \rho(\omega) d\omega \quad (1.29)$$

Für die Verteilung ρ_{mk} im mikrokanonischen Ensemble mit der Energie E erhält man:

$$S_{\text{mk}} = k_B \ln |\Omega(E)|$$

Der Ausdruck $\Omega(E)$ bezeichnet diejenige Teilmenge des Phasenraums, dessen Mikrozustände den Energiewert E besitzen; $|\Omega(E)|$ bezeichnet das Maß dieses Phasenraumbereichs. Die Entropie ist damit proportional zum Logarithmus des Maßes aller dem System zugänglichen Zustände. Verknüpft man diese Aussage mit dem \mathfrak{H} -Theorem (1.15), dann bedeutet das Streben eines Systems nach maximaler Entropie S dem Streben nach maximaler Anzahl von Mikrozuständen bei fester Energie. Das korrespondiert mit der Annahme, dass der Makrozustand eines System im Gleichge-

¹³Man kann i. A. davon ausgehen, dass diese Annahme gilt. Die Bedingung ist nur bei sehr geringen Temperaturen verletzt und diese werden nicht untersucht.

wicht die Besetzungszahldarstellung anstrebt, die maximales Gewicht hat, also die meisten ununterscheidbaren Mikrozustände umfasst. Über den ersten und zweiten Hauptsatz lässt sich zeigen, dass die so definierte Entropie mit der Entropie aus thermodynamischer Sicht übereinstimmt.

Die statistische Entropie eines kanonischen Ensembles ergibt sich unter Nutzung der Gleichungen (1.28) und $\sum_{i=1}^K \mathfrak{p}_i(E_i) = 1$ gemäß:

$$\begin{aligned}
 S &= \langle \ln \rho_k \rangle = \langle \ln \mathfrak{p} \rangle \\
 &= -k_B \sum_{i=1}^K \mathfrak{p}(E_i) \ln \mathfrak{p}(E_i) = -k_B \sum_{i=1}^K \mathfrak{p}_i(E_i) \ln \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_N} \\
 &= -k_B \sum_{i=1}^K \mathfrak{p}_i(E_i) (-\beta E_i - \ln Z_N) = k_B \beta \sum_{i=1}^K E_i \mathfrak{p}_i(E_i) + k_B \ln Z_N \\
 &= \frac{1}{T} (U - U(0)) + k_B \ln Z_N
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

Diese Formel für die Entropie lässt sich analog zur inneren Energie für das ideale Gas übernehmen.

Die Gibbs-Energie als Funktion der Zustandssumme

Abschließend soll die Gibbs-Energie in Abhängigkeit von der Zustandssumme für ein ideales Gas hergeleitet werden. Diese wird über das chemische Gleichgewicht direkt in die Eyring-Gleichung einfließen:

$$\begin{aligned}
 G - G(0) &= U - U(0) - TS + PV = U - U(0) - T \left(\frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Z_N \right) + PV \\
 &= -k_B T \ln \frac{Z^N}{N!} + Nk_B T = -Nk_B T \ln Z + Nk_B T (\ln N - 1) + Nk_B T \\
 &= -Nk_B T \ln \frac{Z}{N}
 \end{aligned} \tag{1.31}$$

Hierbei wurden die Formeln für die Entropie (1.30), die Zustandsgleichung für das ideale Gas (1.1) sowie Formel (1.27) für die Zustandssumme Z_N für N ununterscheidbare, unabhängige Teilchen in Abhängigkeit von der Einteilchen-Zustandssumme Z und die Stirling-Formel (5.2) verwendet.

1.3 Tsallis-Statistik

Das zentrale Thema des vorigen Abschnitts war die Herleitung der Boltzmann-Statistik zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände eines kanonischen Ensembles im Gleichgewicht. Üblicherweise nimmt man an, dass diese Verteilung auch in Nichtgleichgewichtssituationen gilt, wie z.B. in Verlauf einer chemischen Reaktion. Es ist allerdings nicht gesichert, dass diese Annahme gerechtfertigt ist. Die Idee der vorliegenden Arbeit beruht darauf, für die Nichtgleichgewichtszustände, also insbesondere für den Übergangszustand einer chemischen Reaktion, eine verallgemeinerte Wahrscheinlichkeitsverteilung zu verwenden. Diese nutzt einen zusätzlichen Parameter q , welcher für den Wert $q = 1$ die Boltzmann-Verteilung liefert. Die klassische statistische Thermodynamik wird also nicht verworfen, sondern vielmehr werden die Möglichkeiten erweitert.

Die Theorie, die sich nicht nur auf Bereiche der Physik beschränkt, geht auf Constantino Tsallis zurück. Er beschrieb 1988 zum ersten Mal in [8] einen neuen funktionellen Zusammenhang für die Entropie, welcher sich im Laufe der Zeit zur Grundlage einer Theorie entwickelt hat, mit der man versucht, das Verhalten von Systemen zu beschreiben, die sich einer Beschreibung mit Hilfe der Boltzmann-Gibbs-Thermodynamik entziehen.¹⁴

Verallgemeinerte Exponential- und Logarithmusfunktion

Die Grundlage der Tsallis-Theorie sind die *verallgemeinerte Exponential- und Logarithmusfunktionen* (vgl. [9]); für ein $q \in (0, 2)$ definiert man:

$$e_q^x := (1 + (1 - q)x)^{\frac{1}{1-q}}$$

$$\ln_q(x) := \frac{x^{1-q} - 1}{1 - q}$$

Die Idee für diese Funktionen liefert die Definition der Exponential- und Logarithmusfunktion durch die beiden Grenzwerte:

$$e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n$$

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow \infty} n(x^{\frac{1}{n}} - 1)$$

Setzt man $n = \frac{1}{1-q}$, dann entspricht der Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ gerade $q \rightarrow 1$ und für die verallgemeinerten Funktionen folgt $\lim_{q \rightarrow 1} e_q^x = e^x$ und $\lim_{q \rightarrow 1} \ln_q x = \ln x$.

Man kann den Definitionsbereich von q auch größer wählen, hier soll aber von einem q nahe Eins ausgegangen werden. Man wählt q aus dem offenen Intervall $(0, 2)$, da in einigen Formeln später durch q bzw. $q - 2$ geteilt wird.

Die verallgemeinerte Entropie

Die zentrale Größe der Tsallis-Theorie ist die *verallgemeinerte Entropie* S_q , siehe [9]. Sie wird in Analogie zur Beschreibung der Entropie in der statistischen Thermodynamik (dort $S = k \ln |\Omega(E)|$) in verallgemeinerter Logarithmusform definiert als:

$$S_q = k_B \ln_q |\Omega(E)| = k_B \frac{1 - |\Omega(E)|^{1-q}}{q - 1}$$

Untersucht man die q -Entropie S_q genauer, stellt man fest, dass es viele Parallelen zur klassischen Entropie S gibt, sodass die Struktur der statistischen Thermodynamik mit der q -Entropie erhalten bleibt. Der Hauptunterschied ist die Nicht-Extensivität der q -Entropie. Für die klassische Entropie S gilt bei zwei unabhängigen Systemen C und D die Additivität der Zustandsfunktion $S(C + D) = S(C) + S(D)$. Diese Eigenschaften besitzt die q -Entropie nicht, weswegen man mit ihr Systeme zu beschreiben versucht, die nicht extensiv sind. Das Hauptaugenmerk wird im folgenden auf der q -Zustandssumme Z_q und entsprechend auf der Tsallis-Verteilung ρ_q bzw. \mathfrak{p}_q liegen.

¹⁴Die Grundlagen der sogenannten nicht-extensiven Thermodynamik lassen sich in Büchern und verschiedenen Artikeln finden, für diesen Abschnitt wurden neben den später erwähnten noch [9] – [13] verwendet.

Verallgemeinerte Energieverteilung und Zustandssumme

Analog zur bisherigen Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung im N -Teilchen-System erhält man die diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung sowie die kontinuierliche in Phasenraumformulierung (vgl. [14]):

$$\mathbf{p}_{q(i)} = \frac{1}{Z_q} e_q^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{1}{Z_q} (1 - (1 - q)\beta\varepsilon_i)^{\frac{1}{(1-q)}} \quad (1.32)$$

$$\rho_q(\omega) = \frac{1}{Z_q} e_q^{-\beta\mathcal{H}(\omega)} = \frac{1}{Z_q} (1 - (1 - q)\beta\mathcal{H}(\omega))^{\frac{1}{(1-q)}} \quad (1.33)$$

sowie die q -Zustandssumme:

$$Z_q = \sum_j e_q^{-\beta\varepsilon_j} = \sum_j (1 - (1 - q)\beta\varepsilon_j)^{\frac{1}{(1-q)}} \quad (1.34)$$

$$= \int_{\tilde{\Omega}} e_q^{-\beta\mathcal{H}(\omega)} d\omega = \int_{\tilde{\Omega}} (1 - (1 - q)\beta\mathcal{H}(\omega))^{\frac{1}{(1-q)}} d\omega \quad (1.35)$$

Zu beachten ist hierbei, dass man formal auch negative bzw. imaginäre Werte für \mathbf{p}_q erhalten kann. Es wird deshalb festgelegt, dass $(1 - (1 - q)\beta\varepsilon_i) \geq 0$, andernfalls setzt man $\mathbf{p}_q = 0$. Bei der Berechnung über Phasenraumintegrale bedeutet das eine Einschränkung der Integrationsgrenzen, d. h. Integration über $\tilde{\Omega} = \{\omega \in \Omega \mid (1 - (1 - q)\beta\mathcal{H}(\omega)) \geq 0\}$. Hierbei ist es insbesondere wichtig zu unterscheiden ob $q > 1$ oder $q < 1$. Bei der Berechnung der Zustandssummen werden deshalb zum Teil Fallunterscheidungen durchgeführt.

1.4 Berechnung der Zustandssumme

Die Zustandssumme ist eine zentrale Größe in der statistischen Thermodynamik, mit deren Hilfe man wichtige Größen des Systems wie die innere Energie und die Gibbs-Energie berechnen kann. Über die Reaktionskinetik lassen sich damit wiederum Aussagen über das Verhalten der Moleküle während eines Reaktionsvorgangs und schließlich über die Geschwindigkeit ablaufender Prozesse treffen. Im folgenden Abschnitt sollen die Formeln für die Berechnung der Zustandssumme eines Moleküls hergeleitet werden.

Faktorisierung der Zustandssumme

Wie die innere Energie hängt die Zustandssumme von den Freiheitsgraden des Systems ab. Sie setzt sich zusammen aus der Translation des Systems, den Rotationen und den Schwingungen innerhalb des Systems, entsprechend der jeweiligen Struktur. Desweiteren gibt es die elektronischen Zustände, die aber durch große Energieabstände zumeist keinen Beitrag leisten, da hier i. A. Reaktionen im elektronischen Grundzustand betrachtet werden. Im klassischen Fall wird angenommen, dass die Energie eines Moleküls separiert werden kann in Translation, Rotation, Vibration und elektronische Anregung:

$$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}$$

Der additive Zusammenhang bewirkt, dass die klassische Zustandssumme wegen des exponentiellen Zusammenhangs der Boltzmann-Verteilung faktorisiert:

$$Z = Z^{\text{trans}} Z^{\text{rot}} Z^{\text{vib}} Z^{\text{el}} \quad (1.36)$$

Bei der Berechnung der Zustandssumme über die modifizierte q -Verteilung kann man für $q \neq 1$ nicht einfach von einer Faktorisierung in die einzelnen Anteile für Translation, Rotation und Schwingung ausgehen, da der exponentielle Zusammenhang nicht mehr gegeben ist. Dennoch wird der gleiche Separationsansatz verwendet und die Gesamtzustandssumme als Produkt der einzelnen q -Zustandssummen Z_q der Freiheitsgrade berechnet. Diese lassen sich i. A. als Produkt der klassischen Zustandssumme Z und eines q -Faktors $A(n, q)$ schreiben. Der verallgemeinerte Zusammenhang ermöglicht es somit zur Berechnung der q -Zustandssummen die Werte für die klassischen Zustandssummen und einen q -abhängigen Faktor zu verwenden.

Im folgenden werden die Formeln für die Zustandssummen der Freiheitsgrade sowohl im klassischen Fall¹⁵, wie auch in Tsallis-Formulierung hergeleitet.¹⁶ Hierbei wird sowohl der in der Chemie übliche Rechenweg über die Energien des Systems als auch der über die Phasenraumintegrale angewendet. Wie man die diskreten Energien als Lösungen der Schrödingergleichung für das betreffende Problem gewinnt bzw. die Hamilton-Funktion aufstellt, wird nicht weiter ausgeführt.

1.4.1 Klassische Berechnung der Translationszustandssumme

Die Translationszustandssumme für den eindimensionalen Fall

Ein System mit einem Translationsfreiheitsgrad besitzt die Energiezustände $E_j = \frac{j^2 h^2}{8mL^2}$ mit $j = 1, 2, \dots$. Hierbei bezeichnet L die Länge des Bereichs, in dem sich das System frei bewegen kann. Zur Auswertung der Zustandssumme beginnt man die Summation bei 0, denn $E_0 = 0$ und vernachlässigt die Energiequantelung, da die Energieabstände ΔE_j für große Volumenlänge L schon bei Raumtemperatur sehr klein gegenüber $\beta = kT$ sind. Man kann dann die Zustandssumme als Integral auswerten. Mit Hilfe der DeBroglie-Wellenlänge Λ (1.19) erhält man:

$$Z_{(1)}^{\text{trans}} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_j} = \int_0^{\infty} e^{-\beta E(j)} dj = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta j^2 h^2}{8mL^2}} dj = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{L}{\Lambda}$$

Die Translationszustandssumme für n unabhängige Freiheitsgrade

Für ein System mit n Translationsfreiheitsgraden lassen sich für jede Komponente die Energiezustände E_j und die Zustandssumme $Z_{(1)}^{\text{trans}}$ nutzen. Man geht davon aus, dass die Translationen unabhängig voneinander sind und die Gesamtenergie als Summe der einzelnen Translationsenergien geschrieben werden kann:

$$E_{j(n)}^{\text{trans}} = E_{j_1} + E_{j_2} + \dots + E_{j_n} = nE_j$$

¹⁵Die Herleitungen folgen den Standardwerken [1], [2] und [3].

¹⁶Eine Formel für ein verallgemeinertes Potential findet man bei [15].

Dann ergibt sich die Translationszustandssumme als n -faches Produkt der eindimensionalen Translationszustandssumme:

$$Z_{(n)}^{\text{trans}} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_{j(n)}} = \sum_{j_1=0}^{\infty} e^{-\beta E_{j_1}} \cdot \dots \cdot \sum_{j_n=0}^{\infty} e^{-\beta E_{j_n}} = \left(\int_0^{\infty} e^{-\beta E(j)} dj \right)^n = \frac{V}{\Lambda^n} \quad (1.37)$$

Das Volumen V ergibt sich als Produkt der Längen L_i der einzelnen Komponenten. Für ein isoliertes System im kartesischen Raum ist $n = 3$. Im Fall N unabhängiger Teilchen gibt es insgesamt $n = 3N$ Freiheitsgrade, da jedes Teilchen drei Raumkoordinaten beiträgt, die als unabhängig voneinander angesehen werden.

Bei der Berechnung in Phasenraumformulierung wird die Zustandssumme mit Hilfe der Hamilton-Funktion über Phasenraumintegrale berechnet. Für ein System mit n unabhängigen Translationsfreiheitsgraden lautet die Hamilton-Funktion gemäß (1.11):

$$\mathcal{H}(x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n p_i^2 + \mathcal{V}(\mathbf{x})$$

mit $\mathcal{V}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 0 & \text{für } x_i \in (0, L_i) \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$

Die Impulse $p_i \in (-\infty, \infty)$ sind unbeschränkt. Mit dem Potential $\mathcal{V}(\mathbf{x})$ lässt sich die Formel (1.18) für die vereinfachte Zustandssumme verwenden:

$$\begin{aligned} Z_n^{\text{trans}} &= \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} d\mathbf{x} d\mathbf{p} = \frac{1}{\Lambda^n} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{\Lambda^n} \int_0^{L_1} \dots \int_0^{L_n} 1 dx_1 \dots dx_n = \frac{V}{\Lambda^n} \end{aligned}$$

Es ergibt sich die klassische Translationszustandssumme wie in (1.37).

1.4.2 Die Verallgemeinerte Translationszustandssumme

Die q -Translationszustandssumme in einer Dimension

Die Tsallis-Zustandssumme für die Translation in einer Dimension lässt sich mit der im Anhang aufgeführten Gammafunktion (5.6) formulieren:

$$Z_{q(1)}^{\text{trans}} = \frac{L}{\Lambda} \cdot \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{q-1}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{für } 1 < q < 2 \\ \frac{1}{\sqrt{1-q}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{3}{2})} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases}$$

Die Formel für den Fall $q > 1$ ergibt sich analog zum klassischen Fall mit Hilfe der Energieverteilung $E_j = \frac{j^2 h^2}{8mL^2}$ und der Tsallis-Wahrscheinlichkeit \mathbf{p}_q (1.32). Führt man eine Substitution der Integrationsvariablen j durch $y = \sqrt{\frac{h^2}{8mL^2}} j$ aus und verwendet die DeBroglie-Wellenlänge Λ (1.19),

ergibt sich :

$$\begin{aligned} Z_{(q>1)}^{\text{trans}} &= \int_0^\infty (1 - (1-q)\beta E(j))^{1-q} dj = \int_0^\infty \left(1 - (1-q)\beta \frac{j^2 h^2}{8mL^2}\right)^{1-q} dj \\ &= \sqrt{\frac{8mL^2}{\beta h^2}} \int_0^\infty (1 - (1-q)y^2)^{1-q} dy = \frac{2L}{\Lambda\sqrt{\pi}} \int_0^\infty (1 - (1-q)y^2)^{1-q} dy \end{aligned}$$

Substituiert man weiter $(1 - (1-q)y^2) = \frac{1}{1-t}$, dann ergibt sich $dy = \frac{dt}{2\sqrt{q-1}(1-t)^{3/2}t^{1/2}}$ und die Integrationsgrenzen ändern sich von $(0, \infty)$ auf $(0, 1)$. Verwendet man die Eigenschaften der Gammafunktion, dass $\int_0^1 x^a(1-x)^b dx = \frac{\Gamma(a+1)\Gamma(b+1)}{\Gamma(a+b+2)}$ sowie $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ gilt, dann folgt:

$$\begin{aligned} Z_{q>1}^{\text{trans}} &= \frac{L}{\Lambda\sqrt{\pi}\sqrt{q-1}} \int_0^1 \left(\frac{1}{1-t}\right)^{1-q} (1-t)^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}} dt \\ &= \frac{L}{\Lambda\sqrt{\pi}\sqrt{q-1}} \int_0^1 (1-t)^{\left(\frac{1}{q-1}-\frac{3}{2}\right)} t^{-\frac{1}{2}} dt = \frac{L}{\Lambda\sqrt{q-1}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \end{aligned}$$

Die Berechnung im Fall $q < 1$ erfolgt analog mit einer modifizierten Substitution, die für den n -dimensionalen Fall im Anhang zu finden ist.

Die q -Translationszustandssumme im n -dimensionalen Fall

Im allgemeinen geht man von n unabhängigen Translationen in einem Behälter mit dem Volumen V aus. Die q -Translationszustandssumme (vgl. [14]) ergibt sich durch:

$$Z_q^{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^n} \cdot A^{\text{trans}}(n, q) \quad (1.38)$$

Dabei ist der q -Faktor $A^{\text{trans}}(n, q)$ gegeben durch:

$$A^{\text{trans}}(n, q) = \begin{cases} \left(\frac{1}{q-1}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}-\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{2}{n} \\ \left(\frac{1}{1-q}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q}+1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q}+\frac{n}{2}+1\right)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases} \quad (1.39)$$

Die Formel erhält man aus der Berechnung des Phasenraumintegrals (1.35) unter Verwendung der Tsallis-Verteilung ρ_q (1.33). Die Hamilton-Funktion und die Phasenraumgrenzen entsprechen denen im klassischen Fall. Man formt das Integral zunächst um und verwendet die Lösung des n -dimensionalen q -Integrals, die im Anhang, Abschnitt 5.2, hergeleitet wird.

$$\begin{aligned} Z_{q(n)}^{\text{trans}} &= \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n} e^{\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} d\mathbf{p} d\mathbf{x} = \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n} \int_{\mathbb{R}^n} \left(1 - (1-q)\beta \left(\frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + V(\mathbf{x})\right)\right)^{\frac{1}{1-q}} d\mathbf{p} d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{h^n} \int_0^{L_1} \cdots \int_0^{L_n} \int_{-\infty}^\infty \cdots \int_{-\infty}^\infty \left(1 - \frac{(1-q)\beta}{2m} \sum_{i=1}^n p_i^2\right)^{\frac{1}{1-q}} dp_1 \cdots dx_n \\ &= \frac{L_1 \cdots L_n}{h^n} \underbrace{\left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\right)^n \int_{-\infty}^\infty \cdots \int_{-\infty}^\infty (1 - (1-q)(y_1^2 + \cdots + y_n^2))^{\frac{1}{1-q}} dy_1 \cdots dy_n}_{q\text{-Integral gemäß Anhang mit } \ell = n} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{L_1 \dots L_n}{\Lambda^n \pi^{\frac{n}{2}}} \cdot \begin{cases} \left(\frac{\pi}{q-1}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{n}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{2}{n} \\ \left(\frac{\pi}{1-q}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{n}{2} + 1)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases} \\
&= \frac{V}{\Lambda^n} \cdot \begin{cases} \left(\frac{1}{q-1}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{n}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{2}{n} \\ \left(\frac{1}{1-q}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{n}{2} + 1)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases}
\end{aligned}$$

Im Grenzfall $q = 1$ muss der q -Faktor gerade Eins werden, um die klassische Translationszustandssumme zu erhalten. Das lässt sich mit Hilfe der Eigenschaft $\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(y+a)}{\Gamma(y+b)} = y^{a-b}$ der Γ -Funktion zeigen. Im Fall $q \rightarrow 1$ wird $\frac{1}{1-q}$ betragsmäßig groß und es folgt:

$$\begin{aligned}
\lim_{q \rightarrow 1} A(q > 1, n) &= \lim_{q \rightarrow 1} \left(\frac{1}{q-1}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{n}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} = \lim_{q \rightarrow 1} \left(\frac{1}{q-1}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{1}{q-1}\right)^{-\frac{n}{2}} = 1 \\
\lim_{q \rightarrow 1} A(q < 1, n) &= \lim_{q \rightarrow 1} \left(\frac{1}{1-q}\right)^{\frac{n}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{n}{2} + 1)} = \lim_{q \rightarrow 1} \left(\frac{1}{1-q}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{1}{1-q}\right)^{1 - (\frac{n}{2} + 1)} = 1
\end{aligned}$$

1.4.3 Klassische Berechnung der Rotationszustandssumme

Die klassische Rotationszustandssumme eines linearen Moleküls

Bei einem linearen Molekül entfallen zwei Freiheitsgrade auf die Rotationsbewegung. Die freie Rotation um die Molekülachse führt zur Entartung eines Schwingungsfreiheitsgrades.¹⁷

Für ein lineares Molekül lässt sich die Rotationszustandssumme aus den Rotationsniveaus eines starren Rotators, $E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = hcBj(j+1)$ mit $j = 0, 1, 2, \dots$ berechnen.¹⁸ Hierbei ist I das Trägheitsmoment, berechenbar aus der räumlichen Anordnung und den einzelnen Atommassen des Moleküls und B die Rotationskonstante, welche man aus I berechnen kann, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$. Über die zusätzliche Quantenzahl m , die die Projektion von j auf die z -Achse (also die Orientierung des Rotators im Raum) angibt, sind diese Zustände $(2j+1)$ -fach entartet:

$$Z_{(2)}^{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta E_j}$$

Ersetzt man die Summation durch eine Integration, muss die Dichte der Energieniveaus sehr klein sein im Vergleich zur Temperatur T . Für den kritischen Wert¹⁹ $T \geq 10 \frac{hcB}{k_B}$ kann man dann die Energieniveaus als kontinuierlich annehmen und verursacht bei der Integration einen vernachlässigbar kleinen Fehler:

$$Z_{(2)}^{\text{rot}} = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\beta E(j)} dj = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-hc\beta B(j^2+j)} dj$$

¹⁷Eine ausführliche Besprechung findet sich in Abschnitt 4.3 bei der Betrachtung der Beispielreaktion.

¹⁸Die Werte für die Lichtgeschwindigkeit c und des Planckschen Wirkungsquantums \hbar findet man in der Tabelle der verwendeten Konstanten im Anhang.

¹⁹Für das HCN-Molekül liegt die kritische Temperatur beispielweise bei 20 K.

$$= \left[\frac{-1}{hc\beta B} e^{-hc\beta B(j^2+j)} \right]_0^\infty = \frac{1}{hc\beta B}$$

Bei homonuklearen Molekülen muss die Rotationszustandssumme noch abgeändert werden, da wegen der Achsensymmetrie ununterscheidbare Zustände doppelt gezählt werden. Man führt die Symmetriezahl σ ein und setzt $\sigma = 1$ für heteronukleare und $\sigma = 2$ für homonukleare Moleküle; es folgt insgesamt:

$$Z_{(2)}^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma hc\beta B} \quad (1.40)$$

Eine genauere Approximation der Zustandssumme erhält man mit der Euler-Maclaurin-Sumationsformel (vgl. [3]):

$$\sum_{j=a}^{\infty} f(j) = \int_a^{\infty} f(j) dj + \frac{f(a)}{2} - \frac{f'(a)}{12} + \frac{f'''(a)}{720} - \frac{f^{(v)}(a)}{30240} + \dots \quad (1.41)$$

Sie liefert für die lineare Rotationszustandssumme bei beliebiger Temperatur:

$$Z_{(2)}^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{1}{hc\beta B} + \frac{1}{3} + \frac{hc\beta B}{15} + \frac{4(hc\beta B)^2}{315} + \dots \right)$$

Die Klassische Rotationszustandssumme eines nichtlinearen Moleküls

Im allgemeinen Fall hat ein Molekül in jede Raumrichtung verschiedene Trägheitsmomente. Die drei Hauptträgheitsmomente I_1 , I_2 und I_3 lassen sich aus der Geometrie des Moleküls über den Trägheitstensor berechnen. In Abschnitt 5.3 wird eine allgemeine Vorgehensweise für die Berechnung der Hauptträgheitsmomente eines planaren dreieckigen Moleküls angegeben. Die Rotationsniveaus lassen sich nicht mehr in einfacher Form hinschreiben. Eine klassische Näherung (vgl. [1]) liefert mit ausreichender Genauigkeit die Formel:

$$Z_{(3)}^{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{1}{hc\beta B_1} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{hc\beta B_2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\beta hc B_3} \right)^{1/2} \quad (1.42)$$

Dabei ist σ die Ordnung der Rotations-Untergruppe der molekularen Punktgruppe.

1.4.4 Die verallgemeinerte Rotationszustandssumme

Die verallgemeinerte Rotationszustandssumme linearer Moleküle

Bei der Berechnung der Rotationszustandssumme eines linearen Moleküls mit Hilfe der q -Verteilung wird die Summation analog durch eine Integration ersetzt:

$$\begin{aligned} Z_{q(2)}^{\text{rot}} &= \int_0^\infty (2j+1) e_q^{-\beta E(j)} dj = \int_0^\infty (2j+1) (1 - (1-q)hc\beta B j(j+1))^{1-q} dj \\ &= \frac{-1}{hc\beta B(2-q)} \left[(1 - (1-q)hc\beta B j(j+1))^{2-q} \right]_0^\infty \\ &= \frac{1}{hc\beta B(2-q)} = Z_{(2)}^{\text{rot}} \cdot \frac{1}{2-q} \end{aligned} \quad (1.43)$$

Für $1 < q < 2$ ist das uneigentliche Integral lösbar mit $\lim_{j \rightarrow \infty} (1 - (1 - q)aj(j + 1))^{\frac{2-q}{1-q}} = 0$, denn es ist $\frac{2-q}{1-q} < 0$. Für den Fall $0 < q < 1$ wird, wie in Abschnitt 1.3 beschrieben, nur bis zur oberen Grenze für j integriert, sodass $(1 - (1 - q)\beta hc B_j(j + 1)) \geq 0$ ist. Es ergibt sich der q -Faktor:

$$A^{\text{rot}}(q, 2) = \frac{1}{2 - q} \quad 0 < q < 2$$

Nutzt man für den allgemeineren Fall die Euler-Maclaurin-Summationsformel (1.41), dann ändert sich nur der Integralwert, in den Korrekturtermen kommt der q -Faktor nicht vor²⁰:

$$Z_{q(2)}^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{1}{hc\beta B(2 - q)} + \frac{1}{3} + \frac{hc\beta B}{15} + \frac{4(hc\beta B)^2}{315} + \dots \right)$$

Die verallgemeinerte Rotationszustandssumme nichtlinearer Moleküle

Zur Verallgemeinerung auf nichtlineare Moleküle, nutzt man Formel (1.43) und schreibt den q -Faktor vor jede Rotationskonstante; es ergibt sich:

$$\begin{aligned} Z_{q(3)}^{\text{rot}} &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{1}{hc\beta B_1(2 - q)} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{hc\beta B_2(2 - q)} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\beta hc B_3(2 - q)} \right)^{1/2} \\ &= Z_{(3)}^{\text{rot}} \left(\frac{1}{2 - q} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Damit folgt für den allgemeinen Rotations- q -Faktor:

$$A^{\text{rot}}(n, q) = \left(\frac{1}{2 - q} \right)^{\frac{n}{2}} \quad 0 < q < 2 \quad (1.45)$$

Dieser ist für $q = 1$ wieder Eins und man erhält jeweils die klassischen Formeln (1.40) und (1.42) für die Rotationszustandssumme.

1.4.5 Klassische Berechnung der Schwingungszustandssumme

Die Zustandssumme eines Schwingungsfreiheitsgrades mit der Schwingungsfrequenz ν lässt sich durch die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators annähern: $E_j = (j + \frac{1}{2})h\nu$ mit $j = 0, 1, \dots$. Durch die äquidistanten Energieniveaus ist die Summe analytisch; man erhält:

$$Z_{(1)}^{\text{vib}} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-(j+\frac{1}{2})hc\beta\nu} = \frac{e^{-hc\beta\nu/2}}{1 - e^{-hc\beta\nu}} \quad (1.46)$$

Hierbei nutzt man die Summationsformel der geometrischen Reihe: $\sum_{j=0}^{\infty} y^j = \frac{1}{1-y}$ für $|y| < 1$.

Bei mehratomigen Molekülen nimmt man an, dass die eigentlich anharmonischen, gekoppelten Molekülschwingungen entkoppelt und durch n einzelne Schwingungen approximiert werden können. Dazu ist es notwendig die Schwingungsfrequenzen der Normalschwingung zu verwenden. Sind diese

²⁰Von einer ausführlichen Berechnung wird hier abgesehen, da die Rechnungen langwierig und unübersichtlich sind und letztlich dieselben Werte wie im klassischen Fall liefern.

durch ν_j gegeben, folgt:

$$\begin{aligned} Z_{(n)}^{\text{vib}} &= Z_{(1)}^{\text{vib}}(\nu_1) Z_{(1)}^{\text{vib}}(\nu_2) \dots Z_{(1)}^{\text{vib}}(\nu_n) = \prod_{j=1}^n \frac{e^{-hc\beta\nu_j/2}}{1 - e^{-hc\beta\nu_j}} \\ &= \frac{e^{-hc\beta\nu_0}}{\prod_{j=1}^n (1 - e^{-hc\beta\nu_j})} \end{aligned} \quad (1.47)$$

Hierbei bezeichnet $\nu_0 = \sum_j \nu_j/2$ die Nullpunktsschwingungsfrequenz. Führt man statt einer Summation eine Integration durch, so ist die kritische Temperatur $T \geq 10 \frac{hc\nu}{k}$ sehr hoch und die Approximation ist nur bei großem T gültig. Man erhält für die einfache approximierte Schwingungszustandssumme:

$$Z_{(1)}^{\text{vib (ap)}} = \frac{1}{hc\beta\nu} \quad (1.48)$$

Dieses Ergebnis folgt auch, wenn man die Exponentialfunktion in der exakten Lösung durch eine Reihenentwicklung $e^x \approx 1 + x$ abschätzt. Die Gesamtzustandssumme ergibt sich gemäß:

$$Z_{(n)}^{\text{vib (ap)}} = \prod_{j=1}^n Z_{(1)}^{\text{vib (ap)}} = \prod_{j=1}^n \frac{1}{hc\beta\nu_j} = \frac{1}{(hc\beta)^n} \prod_{j=1}^n \frac{1}{\nu_j} \quad (1.49)$$

1.4.6 Die verallgemeinerte Schwingungszustandssumme

Die Approximierte q -Schwingungszustandssumme

Die Formel für die verallgemeinerte q -Schwingungszustandssumme eines Systems mit n Schwingungsfreiheitsgraden in der Approximation durch harmonische Oszillatoren und in Integralapproximation (für hohe Temperaturen) lautet gemäß [14]:

$$Z_{q(n)}^{\text{vib (ap)}} = \frac{1}{(hc\beta)^n} \prod_{j=1}^n \frac{1}{\nu_j} \cdot A^{\text{vib}}(n, q)$$

Hierbei ergibt sich der Schwingungs- q -Faktor:

$$A^{\text{vib}}(n, q) = \prod_{j=1}^n \frac{1}{j + 1 - jq} \quad 0 < q < 1 + \frac{1}{n} \quad (1.50)$$

Zur Berechnung der Zustandssumme löst man das Phasenraumintegral (1.35) für n harmonische Oszillatoren mit der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{2m_j} p_j^2 + 2m_j (c\pi\nu_j)^2 x_j^2 \right)$ in den Phasenraumbereichen $x_j \in (-\infty, \infty)$ und $p_j \in (-\infty, \infty) \forall j = 1, \dots, n$. Die m_j sind dabei die reduzierten Massen der Normal-Moden. Damit gilt:

$$\begin{aligned} Z_{q(n)}^{\text{vib (ap)}} &= \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} d\mathbf{p} d\mathbf{x} \\ &= \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n} \int_{\mathbb{R}^n} \left(1 - (1 - q) \left(\frac{\beta}{2m_j} \sum_{j=1}^n p_j^2 + 2m_j \beta \sum_{j=1}^n (c\pi\nu_j)^2 x_j^2 \right) \right)^{\frac{1}{1-q}} dx_1 \dots dp_n \end{aligned}$$

Man substituiert die Vorfaktoren aus dem Integral, indem man $y_j = \sqrt{2m_j\beta c\pi\nu_j}x_j$ und $y_{j+n} = \sqrt{\frac{\beta}{2m_j}}p_j$ für $j = 1, \dots, n$ setzt und das ℓ -dimensionale q -Integral mit $\ell = 2n$ aus Abschnitt 5.2 verwendet:

$$\begin{aligned} Z_{q(n)}^{\text{vib(ap)}} &= \frac{1}{h^n} \left(\sqrt{\frac{2m_j}{\beta}} \right)^n \left(\frac{1}{\sqrt{2m_j\beta c\pi}} \right)^n \frac{1}{\prod_{j=1}^n \nu_j} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - (1-q) \sum_{j=1}^{2n} y_j^2 \right)^{\frac{1}{1-q}} dy_1 \cdots dy_{2n} \\ &= \frac{1}{(hc\beta)^n} \frac{1}{\prod_{j=1}^n \nu_j} \frac{1}{\pi^n} \cdot \begin{cases} \frac{\pi^n}{(q-1)^n} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1}-n)}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{1}{n} \\ \frac{\pi^n}{(1-q)^n} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q}+1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q}+n+1)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases} \\ &= Z_{(n)}^{\text{vib(ap)}} \cdot A^{\text{vib}}(n, q) \end{aligned}$$

Für beide Fälle lässt sich die Gammafunktion mit Hilfe der Eigenschaft $\Gamma(y) = (y-1)\Gamma(y-1)$ auflösen, da n ganzzahlig ist:

$$\begin{aligned} A^{\text{vib}}(n, 1 < q < 1 + \frac{1}{n}) &= \frac{1}{(q-1)^n} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1}-n)}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} = \frac{1}{(q-1)^n} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1}-n)}{\Gamma(\frac{1}{q-1}-n) \prod_{j=1}^n (\frac{1}{q-1}-j)} \\ &= \frac{1}{(q-1)^n} \prod_{j=1}^n \frac{q-1}{1-j(q-1)} = \prod_{j=1}^n \frac{1}{1+j-jq} \\ A^{\text{vib}}(n, 0 < q < 1) &= \frac{1}{(1-q)^n} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q}+1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q}+n+1)} = \frac{1}{(1-q)^n} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q}+1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q}+1) \prod_{j=1}^n (\frac{1}{1-q}+j)} \\ &= \frac{1}{(1-q)^n} \prod_{j=1}^n \frac{1-q}{1+j(1-q)} = \prod_{j=1}^n \frac{1}{1+j-jq} \end{aligned}$$

Für den Fall $q = 1$ ergibt sich $A(n, 1) = \prod_{j=1}^n \frac{1}{1+j-j} = 1$ und damit resultiert für den klassischen Fall $Z_{(n)}^{\text{vib(ap)}}$ wie in (1.49).

Übertragung des q -Faktors

Für eine exakte Beschreibung der Schwingungszustandssumme durch die Tsallis-Statistik müsste man auf die Summation zurückgehen:

$$Z_{q(1)}^{\text{vib}} = \sum_{j=0}^{\infty} \left(1 - (1-q)(j + \frac{1}{2})hc\beta\nu \right)^{\frac{1}{1-q}}$$

Diese ist nicht mehr analytisch ausführbar, sie lässt sich aber numerisch berechnen. Die Summation wird abgebrochen, sobald der Term $(1 - (1-q)(j + \frac{1}{2})hc\beta\nu)$ kleiner Null wird.

Eine analytische Möglichkeit besteht darin, den q -Faktor $A^{\text{vib}}(n, q)$ mit der klassischen Schwingungszustandssumme $Z_{(n)}^{\text{vib}}$ (1.47) zu verknüpfen und so zur verallgemeinerten q -Schwingungszustandssumme zu gelangen:

$$Z_{q(n)}^{\text{vib}} = Z_{(n)}^{\text{vib}} \cdot A^{\text{vib}}(n, q) = \frac{e^{-hc\beta\nu_0}}{\prod_{j=1}^n (1+j-jq)(1-e^{-hc\beta\nu_j})} \quad (1.51)$$

1.4.7 Der elektronische Anteil

Der Anteil der elektronischen Energie, der zur Gesamtzustandssumme beiträgt, berechnet sich über die Energieniveaus der Elektronen des Moleküls. Betrachtet man zunächst als einfachstes System das Wasserstoffatom, dann sind die Elektronenenergieniveaus gegeben durch $E_j = \frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 j^2}$ mit $j = 1, 2, \dots$ und einer Entartung von $g_j = 2j^2$ (vgl. [16]). Die Energien sind im Verhältnis zur Temperatur sehr groß, sodass βE_j schon für kleine j und niedrige Temperaturen sehr groß ist und damit $e^{-\beta E_j} \approx 0$ für $j > 1$. Man setzt den Nullpunkt der Energieskala auf die elektronische Energie des Grundzustands, sodass nur der Entartungsgrad des Grundzustands einen Beitrag liefert. Für komplexere Moleküle lassen sich die Energieniveaus i. A. nicht mehr analytisch beschreiben, das Prinzip lässt sich dennoch übertragen. Für Moleküle folgt:

$$Z^{\text{el}} = \sum_{j=1}^{\infty} g_j e^{-\beta E_j} \approx g_1 \quad (1.52)$$

Der Entartungsgrad des Grundzustands ist in den meisten Fällen Eins, sodass Z^{el} keinen Beitrag liefert. Bei der Verallgemeinerung auf die Tsallis-Verteilung ergibt sich ebenfalls, dass $\mathbf{p}_q(E_i) \approx 0$ für $j > 1$ und somit nur der Grundzustand einen Beitrag gibt. Es ist $Z_q^{\text{el}} = Z^{\text{el}}$ und somit hat die elektronische q -Zustandssumme den q -Faktor Eins.

1.4.8 Verallgemeinerte Gesamtzustandssumme

Trägt man die Ergebnisse für die verallgemeinerten Zustandssummen zusammen, erhält man mit Hilfe der Zustandssummenfaktorisierung (1.36) die q -Gesamtzustandssumme:

$$Z_q^{\text{mol}} = Z_{q(n_1)}^{\text{trans}} \cdot Z_{q(n_2)}^{\text{rot}} \cdot Z_{q(n_3)}^{\text{vib}} \cdot Z^{\text{el}}$$

Für ein Molekül mit N Atomen entfallen $n_1 = 3$ der $3N$ Freiheitsgrade auf die Translationsbewegung des Moleküls im Raum. Ist das Molekül linear gibt es zwei freie Rotationen und $3N - 5$ intramolekulare Schwingungsfreiheitsgrade. Für nichtlineare Moleküle entfallen drei auf die Rotationsbewegung des Moleküls und $3N - 6$ auf die Molekülschwingungen. Insgesamt gilt stets $3N = n_1 + n_2 + n_3$. Mit den Formeln für die einzelnen Zustandssummen $Z_{q(n)}^{\text{trans}}$ in (1.38), $Z_{q(n)}^{\text{rot}}$ in (1.43) und (1.44) sowie $Z_{q(n)}^{\text{vib}}$ in (1.51) kann man die q -Zustandssumme eines Moleküls Z_q^{mol} als Produkt aus der klassischen Zustandssumme eines Moleküls Z^{mol} und einem q -Faktor $A(3N, q)$ schreiben:

$$Z_q^{\text{mol}} = Z^{\text{mol}} \cdot A(3N, q) \quad (1.53)$$

Der q -Faktor $A(3N, q)$ setzt sich aus den q -Faktoren der Freiheitsgrade $A^{\text{trans}}(3, q)$ gemäß (1.39), $A^{\text{rot}}(n_2, q)$ gemäß (1.45) und $A^{\text{vib}}(n_3, q)$ gemäß (1.50) zusammen:

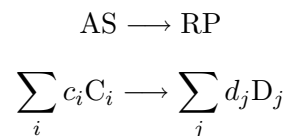
$$A(3N, q) = \left(\frac{1}{2-q} \right)^{\frac{n_2}{2}} \cdot \prod_{j=1}^{n_3} \frac{1}{1+j-jq} \cdot \begin{cases} \left(\frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{1}{n_3} \\ \left(\frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{3}{2} + 1)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases} \quad (1.54)$$

2 Chemische Reaktionen

In diesem Kapitel wird die Zeitabhängigkeit chemischer Reaktionen, die Reaktionskinetik, untersucht. Es werden zentrale Größen wie die Reaktionsgeschwindigkeit, sowie das Geschwindigkeitsgesetz definiert. Es folgt ein Abschnitt zum chemischen Gleichgewicht, welches die Erkenntnisse der statistischen Thermodynamik mit der Reaktionskinetik verknüpft. Schließlich werden quantenmechanische Aspekte und die Potentialenergiefläche einer Reaktion betrachtet, welche unerlässlich zur Untersuchung eines Systems hinsichtlich seines dynamischen Verhaltens und zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante ist.

2.1 Grundbegriffe der Reaktionskinetik

Abhandlungen zu grundlegenden kinetischen Eigenschaften chemischer Reaktionen finden sich weithin in der Literatur zur physikalischen Chemie. Die folgende Darstellung orientiert sich im wesentlichen an [3], daneben wurden [1] und [2] verwendet. Die Begriffe und Definitionen lassen sich für beliebige Reaktionen erklären, hier erfolgt eine Beschränkung auf Gasphasenreaktionen, sodass man zwecks Vereinfachung der Betrachtungen idealisierte Vorgänge untersuchen kann. Eine allgemeine chemische Reaktion wird beschrieben durch:



Die C_i bzw. D_j mit $i, j = 1, 2, \dots$ bezeichnen die jeweiligen Moleküle, die c_i bzw. d_j ihre Stöchiometriezahlen. Die Abkürzungen AS und RP stehen für die Gesamtheit der Ausgangsstoffe bzw. Reaktionsprodukte, unabhängig von der Anzahl der Moleküle.

Die chemische Reaktion als zeitliche Entwicklung eines N -Teilchen-Systems

Die Betrachtung einer Reaktion als einen Vorgang, bei dem die Moleküle der Ausgangsstoffe C_i zu denen der Reaktionsprodukte D_j reagieren, soll für spätere Kapitel verallgemeinert werden. Man betrachtet hierzu nicht mehr einzelne Moleküle, sondern fasst die Menge aller an der Reaktion beteiligten Atome als N -Teilchen-System auf; dabei ist es zunächst nicht von Belang, welchem der reagierenden Moleküle ein Atom zugeordnet ist. Eine spezielle Anordnung der Atome zueinander, wie beispielsweise die Aufteilung in die Moleküle C_i , bezeichnet man als eine Konfiguration des Systems; der Anfangszustand AS und der Endzustand RP sind damit nur spezielle Anordnungen. Die chemische Reaktion wird dann als die Veränderung der Systemkonfiguration im Verlauf der Zeit verstanden. Im folgenden wird ein solches System auch als *chemisches System* bezeichnet.

Für qualitative Aussagen wie den Reaktionsmechanismus ist es sinnvoll, ein einzelnes chemisches System zu betrachten, also einen isolierten Satz aller beteiligten Atome. Will man dagegen quantitative Aussagen treffen, so muss man eine Vielzahl dieser identischen N -Teilchen-Systeme, also ein Ensemble, untersuchen.

Bei der Betrachtung eines solchen Ensembles von N -Teilchen-Systemen wird man zu einem Zeitpunkt t viele verschiedene Konfigurationen vorfinden; ein Großteil der Systeme wird sich aber in der Konfiguration der Ausgangsstoffe bzw. der Reaktionsprodukte befinden, denn diese beiden sind Gleichgewichtszustände des Systems und damit thermodynamisch stabil. Den Reaktionsverlauf als Übergang dazwischen betrachtet man dagegen als Vorgang außerhalb des Gleichgewichts, denn die Konfigurationen, die ein System dabei durchläuft, sind thermodynamisch instabil. Die Verweildauer eines Systems in diesen Übergangskonfigurationen ist sehr klein im Vergleich zur Verweildauern in den beiden Gleichgewichtskonfigurationen.

Die Reaktionslaufzahl

Die *Reaktionslaufzahl* $\xi \in [0, 1]$ ist ein Maß für das Fortschreiten der Reaktion. Sie ist definiert als stöchiometrisch gewichtete, zeitabhängige Änderung der Stoffmenge $n_i(t)$ von C_i :

$$\xi(t) = -\frac{1}{c_i}(n_i(t) - n_i(0)) \quad \text{bzw.} \quad d\xi(t) = -\frac{1}{c_i}dn_i(t) \quad (2.1)$$

Mit Hilfe der Reaktionslaufzahl lässt sich der Ablauf einer Reaktion unabhängig von den Reaktionspartnern beschreiben. Geht man davon aus, dass zu Beginn der Reaktion jeder Ausgangsstoff C_i mit der Stoffmenge $n_i(0) = c_i$ vorliegt, dann kann man die Stoffmenge zum Zeitpunkt t durch $n_i(t) = n_i(0) - c_i\xi(t)$ bestimmen. Bei $\xi = 0$ liegen nur Ausgangsstoffe, bei $\xi = 1$ nur Reaktionsprodukte vor. Die Beziehung für die Stoffmengen n_j der Reaktionsprodukte D_j gilt entsprechend mit umgekehrtem Vorzeichen: $\xi(t) = \frac{1}{d_j}n_j(t)$ bzw. $d\xi(t) = \frac{1}{d_j}dn_j(t)$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit

Mit Hilfe der Reaktionslaufzahl lässt sich der Stoffumsatz der Reaktion beschreiben gemäß:

$$\dot{\xi}(t) = \frac{d\xi(t)}{dt} = -\frac{1}{c_i} \frac{dn_i(t)}{dt}$$

Die Änderung der Reaktionslaufzahl $\dot{\xi}$ wird demzufolge über die Änderung der Stoffmengen definiert, die extensive Größen sind und somit von der Größe des Gesamtsystems abhängen. Um zu einer intensiven Größe zu kommen, definiert man die *Reaktionsgeschwindigkeit* oder auch *Geschwindigkeitsrate* v , als Stoffumsatz pro Volumeneinheit. Nutzt man $[C_i] = \frac{n_i}{V}$, dann lässt sie sich ausdrücken als Änderungsrate der Konzentration der beteiligten Substanzen:

$$v(t) = \frac{\dot{\xi}(t)}{V} = -\frac{1}{c_i} \frac{d[C_i]}{dt} \quad (2.2)$$

Reaktionsmechanismus und Elementarreaktionen

Eine chemische Reaktion ist i. A. ein komplexer Vorgang, der in verschiedenen Teilschritten mit unterschiedlichen Zwischenprodukten verlaufen kann. Die Ausgangsstoffe werden nicht direkt in Reaktionsprodukte umgesetzt, sondern der Prozess besteht aus einzelnen *Elementarreaktionen*, d. h. Vorgängen der direkten Stoffumwandlung. Jedes Zwischenprodukt ist dabei ein lokaler Gleichgewichtszustand des N -Teilchen-Systems. Den genauen Verlauf der Reaktion über die Teilprozesse bezeichnet man als *Reaktionsmechanismus*.

Die Elementarreaktionen sind von besonderer Bedeutung. Man unterscheidet sie bezüglich ihrer Molekularität, d. h. der Anzahl der beteiligten Moleküle C_i unter Beachtung der Stöchiometriezahlen c_i . Reaktionen der Form $C \longrightarrow RP$ nennt man *unimolekular*; dabei erfolgt eine Umordnung innerhalb des Moleküls oder ein Zerfall. *Bimolekulare* Reaktionen haben die Form²¹ $C_1 + C_2 \longrightarrow RP$; hierbei kommt es durch den Zusammenstoß der beteiligten Teilchen zur Bildung neuer Moleküle. Trimolekulare Elementarreaktionen können vorkommen, sind aber überaus selten, denn die Wahrscheinlichkeit, dass drei oder mehr Moleküle in geeigneter Weise zusammenstoßen ist gering.

Das Geschwindigkeitsgesetz

Für viele Reaktionen wurde experimentell ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Konzentrationsverhältnis der Ausgangssubstanzen festgestellt. Diesen Zusammenhang nennt man das *Geschwindigkeitsgesetz* der Reaktion:

$$v = -k \prod_i [C_i]^{\alpha_i} \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet k die temperatur- und druckabhängige Geschwindigkeitskonstante und der Exponent α_i gibt die Ordnung der Reaktion bezüglich C_i an. Die α_i sind ganz- oder halbzahlig, die Summe $\sum_i \alpha_i$ heißt die Gesamtordnung der Reaktion.

Die Exponenten α_i müssen i. A. nicht mit den Stöchiometriezahlen c_i übereinstimmen, für elementare Reaktionen aber gilt stets $\alpha_i = c_i$. Das Geschwindigkeitsgesetz wird durch den Reaktionsmechanismus bestimmt, d. h. durch die Verkettung der einzelnen Geschwindigkeitsgesetze der Elementarreaktionen. Wollte man das Geschwindigkeitsgesetz für einen solchen Vorgang bestimmen, muss man alle ablaufenden Teilprozesse genau untersuchen und die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilschritte in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration herleiten (z.B. durch Integration des Geschwindigkeitsgesetzes) und diese verknüpfen.²² Meistens reicht es aus den langsamsten Schritt genauer zu untersuchen, da er geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der Untersuchung einer chemischen Reaktion konzentriert man sich deshalb auf Elementarreaktionen.

Geschwindigkeitsgesetze und der Verlauf von Elementarreaktionen

Für Teilprozesse lassen sich die Geschwindigkeitsgesetze aus den Stöchiometriezahlen bestimmen, denn für uni- bzw. bimolekulare Reaktionen entsprechen diese den Reaktionsordnungen.

Bimolekulare Reaktionen verlaufen laut Stoßtheorie nach einem einfachen Prinzip: die beiden Reaktionspartner kollidieren und wenn ihre relative kinetische Energie oberhalb einer bestimmten Aktivierungsenergie liegt, dann kann der Zusammenstoß zum Aufbrechen der Bindungen und zur Bildung neuer Moleküle führen. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird demnach bestimmt durch die Anzahl der erfolgreichen Stöße der Ausgangsstoffe. Auch wenn nicht jeder Zusammenstoß erfolgreich ist, so liegt doch eine direkte Proportionalität vor. Die Anzahl der Stöße wiederum ist proportional zum Produkt der Konzentrationen der Edukte. Damit folgen bimolekulare Reaktionen

²¹Reaktionen der Form $2C \longrightarrow RP$ sind hierbei im Fall $C_1 = C_2$ enthalten.

²²Ausführliche Erklärungen finden sich in [3].

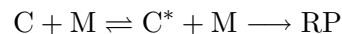
dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung:

$$v = -k[C_1][C_2]$$

Unimolekulare Reaktionen $C \longrightarrow RP$ folgen dem Gesetz:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = -k[C]$$

Hierzu muss man den Ablauf genauer betrachten, denn es ist zunächst unklar, warum ein Molekül ohne Einwirkung eines anderen Moleküls isomerisieren oder zerfallen sollte (eine direkte Einwirkung eines anderen Moleküls würde allerdings zu einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung führen). Man geht davon aus, dass das Molekül C durch einen Zusammenstoß mit einem beliebigen anderen Molekül M (das kann ein weiteres C Molekül oder auch eines der Reaktionsprodukte sein) in einen angeregten Zustand versetzt wird. Beim Zusammenstoß wird die kinetische Energie von M auf C transferiert. Ist die Anregung stark genug, und die Aktivierungsenergie erreicht, so kann die Bindung aufgebrochen werden und C^* zerfällt in die Reaktionsprodukte oder aber die Schwingungsenergie bewirkt die Umordnung innerhalb des Moleküls und C^* isomerisiert. Jedoch muss nicht jeder angeregte Zustand zu einem Stoffumsatz führen, C^* kann seine Energie auch bei einem erneuten Stoß abgeben.



Stellt man das Geschwindigkeitsgesetz für eine solche Reaktion auf, so enthält es zunächst noch die Konzentration $[M]$, die aber über die Zeit als konstant zu betrachten ist, sodass man schließlich ein Gesetz (pseudo-)erster Ordnung erhält. Vereinfacht gesprochen kann man davon ausgehen, dass das Molekül C eine feste Wahrscheinlichkeit hat, in der Zeiteinheit t zu isomerisieren bzw. zu zerfallen. Damit ist die Geschwindigkeitsrate proportional zur Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, also proportional zur Konzentration.

Die Arrhenius-Gleichung

Die empirisch ermittelte Arrhenius-Gleichung bietet eine erste Näherung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Temperatur:

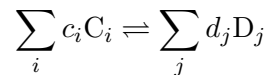
$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Der präexponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E_a müssen experimentell bestimmt werden. Verwendet man die Gleichung in logarithmierter Form $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ und trägt $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$ auf, kann man die Werte A und E_a ablesen. Allgemein betrachtet man A und E_a als temperaturabhängig. Die Arrhenius-Gleichung ist auf solche Fälle anwendbar, in denen $E_a \gg RT$ gilt, denn dann ist die Temperaturabhängigkeit so klein, dass beide Werte als konstant behandelt werden können. Die Stoßtheorie interpretiert den Faktor $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ als Wahrscheinlichkeit gemäß Boltzmann-Verteilung, dass bei einem Stoß die Teilchen die zur Umordnung notwendige Mindestenergie E_a besitzen. A wird dabei als Proportionalitätsfaktor angesehen.

2.2 Chemisches Gleichgewicht

In diesem Abschnitt werden wichtige Erkenntnisse über das chemische Gleichgewicht besprochen, die für die TST von Bedeutung sind. Wobei im weiteren Verlauf von elementaren Reaktionen ausgegangen wird. Ziel ist es, eine Formel für die Gleichgewichtskonstante K_c bzw. K_P anzugeben, die direkt in die Eyring-Gleichung einfließen wird.

Man betrachtet einen reversiblen Vorgang in einem geschlossenen, chemischen System:



Dabei soll ein chemischer Stoffumsatz erfolgen. Dieser ist i. A. nicht vollständig, denn nach der Bildung von Reaktionsprodukten kann eine Rückreaktion erfolgen. Ein solcher Prozess, bei dem ein Umsatz in beide Richtungen stattfinden kann, heißt Gleichgewichtsreaktion. Nach einer Einstellzeit stabilisieren sich die Konzentrationen, Hin- und Rückreaktion laufen aber weiterhin ab, sie befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht. Für verschiedene Berechnungen ist die folgende Schreibweisen für die Reaktion nützlich:

$$0 = \sum_i \gamma_i J_i \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \gamma_i < 0 & \text{für die Ausgangsstoffe} \\ \gamma_i > 0 & \text{für die Reaktionsprodukte} \end{cases}$$

Die Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses bezeichnet man mit $\Delta\gamma = \sum_i \gamma_i$. Es ist nützlich bei der Angabe von extensiven Größen; ist $\Delta\gamma \neq 0$ ändert sich u. a. die Teilchenzahl und bei Gasreaktionen das Volumen.

Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstanten

Für Hin- und Rückreaktion lassen sich im Fall elementarer Reaktionen die Geschwindigkeitsgesetze gemäß (2.3) mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k aufstellen:

$$v_{\text{hin}} = -k_{\text{hin}} \prod_i [C_i]^{c_i} \quad \text{und} \quad v_{\text{rück}} = -k_{\text{rück}} \prod_j [D_j]^{d_j}$$

Im Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit beider Reaktionen gleich. Setzt man sie ins Verhältnis, ergibt sich aus den kinetischen Größen v_{hin} und $v_{\text{rück}}$ eine thermodynamische Größe, die *Gleichgewichtskonstante* K_c :

$$K_c = \frac{v_{\text{rück}}}{v_{\text{hin}}} = \frac{\prod_j [D_j]^{b_j}}{\prod_i [C_i]^{a_i}} = \prod_i [J_i]^{\gamma_i} \quad (2.4)$$

Allgemein bezeichnet man das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion als *Reaktionsquotient*; er lässt sich für jeden Zustand eines Systems aufstellen. Das *Massenwirkungsgesetz* (MWG) besagt gerade, dass er im Gleichgewichtszustand konstant K_c ist.

Für Reaktionen bei konstantem Volumen kann man die Gleichgewichtskonstante aus den Teilchen-

zahlen N_i mittels $[J_i] = \frac{n_i}{V} = \frac{N_i}{N_A V}$ bestimmen. Es ergibt sich:

$$K_N = \prod_i N_i^{\gamma_i} = K_c (N_A V)^{\Delta\gamma}$$

Bei Gasreaktionen ist es üblich, statt der Konzentrationen die Partialdrücke P_i zu verwenden. Über die Zustandsgleichung für ideale Gase (1.1) erhält man für den Partialdruck jedes Reaktionsteilnehmers $P_i = \frac{[J_i] N_A k_B T}{P^\circ}$ und es ergibt sich:

$$K_P = \prod_i P_i^{\gamma_i} = K_c \left(\frac{N_A k_B T}{P^\circ} \right)^{\Delta\gamma} \quad (2.5)$$

Chemisches Gleichgewicht zwischen idealen Gasen

Zur Bestimmung der Gibbs-Energie der Reaktion $\Delta G_R = \sum_i \gamma_i G_i$ verwendet man Gleichung (1.9) und nutzt für die Änderung der Stoffmengen dn_i die Reaktionslaufzahl ξ gemäß (2.1). Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ergibt das:

$$\begin{aligned} dG_R &= \sum_i \mu_i dn_i = \left(\sum_i \gamma_i \mu_i \right) d\xi \quad \text{bzw.} \\ \Delta G_R &= \frac{dG_R}{d\xi} = \sum_i \gamma_i \mu_i \end{aligned}$$

Für ideale Gase folgt nach Gleichung (1.10):

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= \sum_i \gamma_i \left(\mu_i^\circ + N_A k_B T \ln \frac{P_i}{P^\circ} \right) \\ &= \sum_i \gamma_i \mu_i^\circ + N_A k_B T \sum_i \gamma_i \ln \frac{P_i}{P^\circ} \\ &= \sum_i \gamma_i \mu_i^\circ + N_A k_B T \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\gamma_i} \end{aligned}$$

Der Summand $\sum_i \gamma_i \mu_i^\circ$ ist die Differenz der Standard-Gibbs-Energien der Edukte und Produkte, sie ist per Definition die Standard-Gibbs-Energie ΔG_R° der Reaktion bei $P^\circ = 1$ bar. Im zweiten Summanden findet sich der Reaktionsquotient bezüglich der Partialdrücke wieder. Im Gleichgewicht entspricht dieser der Gleichgewichtskonstante K_P ; außerdem ist die Änderung der Gibbs-Energie der Reaktion Null ist, denn diese Änderung wird als Triebkraft für den Ablauf der Reaktion gesehen. Die Hin- und Rückreaktionen laufen in einem stabil Verhältnis zueinander ab. Es folgt:

$$0 = \Delta G_R = \Delta G_R^\circ + N_A k_B T \ln K_P$$

Stellt man nach K_P um, erhält man eine Gleichung, die sich auch leicht in K_c umrechnen lässt:

$$K_P = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{N_A k_B T}} \quad (2.6)$$

Berechnung der Gleichgewichtskonstante über die Zustandssumme

Verknüpft man die Formeln (1.31) aus der statistischen Thermodynamik und (2.6), dann kann man K_P über die Zustandssumme berechnen. Die Standard-Gibbs-Energie der Reaktion ΔG_R° lässt sich schreiben als stöchiometrisch gewichteten Summe der Standard-Gibbs-Energien der einzelnen Reaktionspartner. Diese kann man mit Hilfe von (1.31) über die Zustandssummen ausdrücken und man erhält:

$$\begin{aligned}\Delta G_R^\circ &= \sum_j \gamma_j G_j^\circ = \sum_j \gamma_j \left(-N_A k_B T \ln(Z_j^\circ/N) + G_j^\circ(0) \right) \\ &= \sum_j \gamma_j G_j^\circ(0) - N_A k_B T \sum_j \ln(Z_j^\circ/N)^{\gamma_j} \\ &= \Delta E_0 - N_A k_B T \ln \left(\prod_j (Z_j^\circ/N)^{\gamma_j} \right)\end{aligned}$$

Die Änderung der absoluten Gibbs-Energien $\Delta G_R^\circ(0)$ ergibt sich aus der Gesamtänderung der Energie während der Reaktion; man schreibt:

$$\sum_i \gamma_i G_i^\circ(0) = \Delta G_R^\circ(0) = \Delta U_R^\circ(0) = \Delta E_0$$

Setzt man das in Gleichung (2.6) ein, erhält man für K_P :

$$K_P = \prod_j (Z_j^\circ/N)^{\gamma_j} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \quad (2.7)$$

Für ideale Gase lässt sich die Teilchenzahl N über die Zustandsgleichung (1.1) ausdrücken und man erhält:

$$K_P = \left(\frac{k_B T}{P^\circ V^\circ} \right)^{\Delta \gamma} \prod_j (Z_j^\circ)^{\gamma_j} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}}$$

Phasenraumdynamische Veranschaulichung

Zur Veranschaulichung von Gleichung (2.7) folgt nun eine alternative Herleitung über die Verteilung der Energieniveaus. Betrachtet wird ein chemisches System mit den beiden stabilen Konfigurationen C und D. Als Reaktion betrachtet man den Übergang zwischen diesen zwei Anordnungen:²³



Die Gleichgewichtskonstante K_P gibt das Verhältnis der beiden Partialdrücke entsprechend (2.5) an. Rechnet man diese in die Stoffmengenanteile N_C und N_D um, ergibt sich:

$$K_P = \frac{P_D}{P_C} = \frac{N_D}{N_C} \quad (2.8)$$

²³Vereinfacht kann man sich die Isomerisierung eines Gases vorstellen.

Zur Bestimmung der Stoffmengenanteile beider Konfigurationen ermittelt man die Besetzungszahlen der beiden Zustände C und D. Dazu werden zunächst die Besetzungszahlen \tilde{N}_i aller Zustände ε_i des Gesamtsystems unabhängig von der Konfiguration bestimmt und diese dann den einzelnen Konfigurationen C und D zugeordnet. Die Besetzungszahlen \tilde{N}_i für die Energien ε_i ergeben sich als Produkt der Gesamtanzahl der Teilchen N und der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energien gemäß der diskreten Boltzmann-Verteilung in (1.21):

$$\tilde{N}_i = N \mathbf{p}(\varepsilon_i) = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}$$

Man untersucht, in welchem Verhältnis die Energiezustände des Gesamtsystems ε_i zu den Energiewerten ϵ_c und ϵ_d der Konfigurationen C und D stehen. Ordnet man die einzelnen Energien ε_i des Gesamtsystems den Zuständen C und D zu, schreibt man $\varepsilon_i(\text{C})$ bzw. $\varepsilon_i(\text{D})$. Diese Energiezustände stimmen so zunächst nicht mit den Energiewerten der Zustände ϵ_c und ϵ_d überein, denn die Grundzustände der Konfigurationen unterscheiden sich um die Differenz der Nullpunktenergien $\Delta\epsilon_0 = \Delta E_0/N_A$. Nimmt man an, dass der Grundzustandsenergiewert von C kleiner ist, bildet er den Grundzustandsenergiewert ε_0 des Gesamtsystems und die Energiewerte $\varepsilon_i(\text{D})$ liegen gerade um den Betrag $\Delta E_0/N_A$ höher als die ϵ_d . Es folgt:

$$\varepsilon_i(\text{C}) = \epsilon_c \quad \text{und} \quad \varepsilon_i(\text{D}) = \epsilon_d + \Delta\epsilon_0$$

Damit lassen sich die Besetzungszahlen von C und D berechnen. Die Anzahl der Moleküle im Zustand C entspricht der Summe der Besetzungszahlen der ε_i , die zum Zustand C gehören, also $\varepsilon_i(\text{C})$. Die Anzahl der Moleküle im Zustand D entspricht dann $\varepsilon_i(\text{D})$:

$$\begin{aligned} N_{\text{C}} &= \sum_{i(\text{C})} \tilde{N}_i = \frac{N}{Z} \sum_{i(\text{C})} e^{-\beta \varepsilon_i(\text{C})} = \frac{N}{Z} \sum_c e^{-\beta \epsilon_c} = \frac{N}{Z} Z_{\text{C}} \\ N_{\text{D}} &= \sum_{i(\text{D})} \tilde{N}_i = \frac{N}{Z} \sum_{i(\text{D})} e^{-\beta \varepsilon_i(\text{D})} = \frac{N}{Z} \sum_d e^{-\beta(\epsilon_d + \Delta\epsilon_0)} \\ &= \frac{N}{Z} \sum_d e^{-\beta \epsilon_d} e^{-\beta \Delta\epsilon_0} = \frac{N}{Z} Z_{\text{D}} e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \end{aligned}$$

Für die Gleichgewichtskonstante folgt:

$$K_P = \frac{N_{\text{D}}}{N_{\text{C}}} = \frac{Z_{\text{D}}}{Z_{\text{C}}} e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \quad (2.9)$$

Ist die Nullpunktenergie hoch, dominiert der Exponentialterm und es liegen mehr Zustände von C vor. Ist der Term aber klein und die Anzahl der Zustände von D viel größer als die von C, dann überwiegt D im Gleichgewicht.

2.3 Potentialenergiefläche

Das dynamische Verhalten eines chemischen Systems wird maßgeblich von der energetischen Lage der Konfigurationen bestimmt, die das System beim Reaktionsvorgang durchwandert. Ziel des Abschnitts ist es, ein Hilfsmittel einzuführen, das zur Beschreibung der potentiellen Energie aller Konfigurationen dient.

Die Schrödingergleichung eines chemischen Systems

Will man die Energie eines chemischen Systems quantenmechanisch²⁴ bestimmen, muss die zeitabhängige Schrödingergleichung der Wellenfunktion $\Psi = \Psi(\mathbf{x}, t)$ gelöst werden:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{H}\Psi = \mathbf{T}\Psi + \mathbf{V}\Psi$$

Der Hamiltonoperator \mathbf{H} setzt sich aus einem Anteil für die kinetische Energie \mathbf{T} und einem Anteil für die potentielle Energie \mathbf{V} zusammen.²⁵

Ist das Potential \mathbf{V} zeitunabhängig, dann macht man den Separationsansatz $\Psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x})\phi(t)$. Der Zeitanteil $\phi(t)$ lässt sich direkt lösen, man erhält den Faktor $\phi(t) = e^{-iEt/\hbar}$ und es bleibt noch die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen:

$$E\psi = \mathbf{H}\psi = \mathbf{T}\psi + \mathbf{V}\psi$$

Im mathematischen Sinn ist das eine Eigenwertgleichung. Die Lösungen für die Energie E , also die Eigenwerte der stationären Schrödingergleichung, sind gerade die „erlaubten“ diskreten Energiewerte, die das System annehmen kann.

Für ein chemisches System mit N Atomen wählt man als Koordinaten der Wellenfunktion N Kernkoordinaten $\mathbf{R} = (R_1, \dots, R_N)$ und n Elektronenkoordinaten $\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_n)$. Der Hamiltonoperator \mathbf{H} setzt sich dann aus den fünf verschiedenen Termen zusammen, siehe z. B. [17]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_k + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{kk} + \mathbf{V}_{ke} + \mathbf{V}_{ee}$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_k &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} && \text{(Kinetische Energie der Kerne)} \\ \mathbf{T}_e &= - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} && \text{(Kinetische Energie der Elektronen)} \\ \mathbf{V}_{kk} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{z_i z_j}{|R_i - R_j|} && \text{(Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen)} \\ \mathbf{V}_{ke} &= - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^n \frac{z_i}{|R_i - r_j|} && \text{(Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen)} \\ \mathbf{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} && \text{(Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen)} \end{aligned}$$

wobei z_i die Anzahl der Ladung und m_i die Masse des i -ten Kerns ist. Die molekulare Schrödin-

²⁴Zur Erklärung der PES ist es notwendig von quantenmechanischem Grundwissen über Operatoren, Hamiltonoperator und Differentialgleichungen auszugehen. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [16], [17].

²⁵Die im Absatz 1.4 angesprochenen diskreten Energien erhält man gerade als Lösung für den problemangepassten Hamiltonoperator.

gleichung hat dann folgende Gestalt:

$$E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathbf{T}_k(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \underbrace{\left(\mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{kk}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{ke}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \mathbf{V}_{ee}(\mathbf{r}) \right)}_{\text{elektronischer Anteil}} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung

Um die molekulare Schrödingergleichung zu lösen, wird eine weitere Vereinfachungen vorgenommen. Die *Born-Oppenheimer-Näherung*²⁶ macht die Annahme, dass die Elektronen- von der Kernbewegung entkoppelt ist. Man geht davon aus, dass sich die Elektronen aufgrund ihrer viel kleineren Masse einer Veränderung der Kernlage instantan anpassen. Die Zeitskala auf der die Elektronenbewegung abläuft ist sehr viel kleiner als die der Kernbewegung. Die Wellenfunktion wird separiert in einen Kernanteil (dem auch die zeitliche Entwicklung des Systems zugeordnet wird) und einen elektronischen Anteil, der die Kernlage $\tilde{\mathbf{R}}$ als Parameter enthält:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \theta_k(\mathbf{R}, t)\varphi_{\text{el}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{r})$$

Für jede fixierte Kernlage $\tilde{\mathbf{R}}$ löst man die elektronische Schrödingergleichung um den elektronischen Anteil der Energie $\tilde{E}(\tilde{\mathbf{R}})$ des Systems zu ermitteln; dabei wird $\mathbf{V}_{kk}(\tilde{\mathbf{R}})$ wie eine Konstante behandelt:

$$\tilde{E}(\tilde{\mathbf{R}})\varphi_{\text{el}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{r}) = \left(\mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{ke}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{r}) + \mathbf{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{kk}(\tilde{\mathbf{R}}) \right) \varphi_{\text{el}}(\tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{r})$$

Führt man die Berechnung für verschiedene Kernanordnungen durch, dann erhält man die elektronische Energie $\tilde{E}(\tilde{\mathbf{R}})$ in Abhängigkeit von der Kernposition. Die Summe der elektronischen Energie und der Coulomb-Abstoßung der Atomkerne bildet die potentielle Energie für die Kernschrödingergleichung²⁷:

$$E\theta_k(\mathbf{R}) = \left(\mathbf{T}_k(\mathbf{R}) + \tilde{E}(\tilde{\mathbf{R}}) \right) \theta_k(\mathbf{R})$$

Bei dieser Näherung werden Kopplungsterme der Kernschrödingergleichung vernachlässigt. Diese Vereinfachung ist i. A. geeignet für den elektronischen Grundzustand nahe der Gleichgewichtsgeometrie, kann aber bei Übergangszuständen schon zu erheblichen Abweichungen führen.

Die Potentialenergiefläche

Alle Konfigurationen eines N -atomigen Systems können durch die relative Lage der Kerne zueinander beschrieben werden. Trägt man die Energie $\tilde{E}(\tilde{\mathbf{R}})$ in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten $\tilde{\mathbf{R}}$ als skalare Funktion über dem $(3N - 6)$ -dimensionalen Konfigurationsraum auf, dann erhält man eine $(3N - 6)$ -dimensionale Hyperfläche im \mathbb{R}^{3N-5} . Diese wird als *Potentialenergiefläche* (PES - potential energy space) bezeichnet.

²⁶Die gegebene Darstellung folgt [17].

²⁷Man kann die Born-Oppenheimer-Näherung auch aus der Sicht der Störungstheorie beschreiben: Zunächst wird die kinetische Energie der Kerne \mathbf{T}_k vernachlässigt (der Term ist vergleichsweise klein, da er indirekt proportional zur Masse m ist) und die Schrödingergleichung gelöst. Im folgenden Schritt wird dann der Operator \mathbf{T}_k als Störungsterm erster Ordnung behandelt.

Ein Punkt auf der PES gibt den Wert der potentiellen Energie der entsprechenden Konfiguration des Systems an. Die Gleichgewichtszustände des Systems sind energetisch stabil, denn sie sind Minima der potentiellen Energie und damit stationäre Punkte der PES. Diese Konfigurationen entsprechen Senken bzw. Tälern auf der Hyperfläche. Die Zustände mit energetisch ungünstiger Geometrie dagegen haben eine hohe potentielle Energien und bilden somit Potentialrücken bzw. Plateaus, welche die Gleichgewichtszustände voneinander trennen. Sucht man sich bildlich gesprochen den Pass zwischen zwei Tälern, dann ist dieser Punkt der niedrigste Wert auf dem Potentialrücken, der die Täler trennt und der größte Wert auf dem Weg vom einem Tal zum anderen. Er entspricht einem Sattelpunkt erster Ordnung auf der PES. Die Konfiguration des Systems in diesem Punkt wird als Übergangszustand bezeichnet.

Ein sich veränderndes, chemisches System versteht man als Punkt, der sich auf der PES bewegt, den Verlauf einer chemischen Reaktion als Kurve bzw. Trajektorie auf der PES. Denn die Veränderung der geometrischen Anordnung der Teilchen, welche den Reaktionsablauf charakterisiert, wird maßgeblich durch die potentielle Energie der Konfigurationen bestimmt. Kennt man die PES eines Systems, lässt sich der Verlauf der Reaktion unter bestimmten Voraussetzungen vorhersagen.

Der Ansatz der molekularen Reaktionsdynamik

Geht man von der Betrachtung eines einzelnen Systems wieder zum Ensemble über, so kann man die Entwicklung eines jeden Systems im Stoffgemisch als eine Bahn auf der Potentialhyperfläche auffassen. Die molekulare Reaktionsdynamik versteht die Reaktionsgeschwindigkeit gerade als eine Mittelung über alle diese Bahnen. Um die Geschwindigkeitskonstante zu ermitteln, muss man zunächst viele Bahnen berechnen und dann in geeigneter Weise darüber mitteln. Eine Möglichkeit zum Lösen dieser Aufgabe liefert die Monte-Carlo-Methode.

Der Tunneleffekt

Ein quantenmechanischer Effekt, der für spezifische Reaktionen auch die Ergebnisse der TST beeinflusst, ist der *Tunneleffekt*. Betrachtet man ein Teilchen im Potentialtopf, dann ist es dem Teilchen klassisch mechanisch nicht möglich die Potentialbarriere zu überwinden, wenn seine Energie geringer ist als die Höhe der Barriere; es kann den erlaubten Bereich nicht verlassen. Quantenmechanisch wird das Verhalten des Teilchens durch eine Wellenfunktion beschrieben. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion gibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthaltsort des Teilchens an. Die Wellenfunktion verschwindet in der Barriere nicht, sondern dringt in sie ein und klingt dabei exponentiell ab. Das bedeutet, dass es jenseits einer endlichen Barriere eine Restwahrscheinlichkeit gibt, das Teilchen außerhalb des Potentialtopfes anzutreffen. Bei einer genügend großen Anzahl an Messungen taucht das Teilchen daher auch außerhalb des erlaubten Bereichs auf, was mit der klassischen Mechanik nicht zu erklären ist. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen jenseits der Potentialbarriere zu finden, ist gegeben durch:

$$p^{\text{tun}} = e^{-2L_a \sqrt{\frac{2m(E_a - E)}{\hbar^2}}}$$

Die Wahrscheinlichkeit p^{tun} hängt von der Teilchenmasse m , der Teilchenenergie E , der Energiehöhe E_a und der Länge L_a der Barriere ab.

Der Effekt bei chemischen Reaktionen äußert sich dadurch, dass reagierende Teilchen vom Bereich der Ausgangsstoffe in den Bereich der Reaktionsprodukte übergehen, obwohl ihr Energiezustand niedriger ist als die Höhe der energetischen Barriere, die beide Konfigurationen trennt. In der TST werden diese Übergänge nicht gezählt, sodass es zu einer Unterschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit kommen kann. Aufgrund der Abhängigkeit von Masse und Barrierelänge treten Tunneleffekte nur bei Reaktionen mit leichten Teilchen, wie Protonen und bei extrem kurzen Distanzen auf. Desweiteren hängt p^{tun} nicht von der Temperatur ab, sodass mit steigender Temperatur und entsprechend zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit der Effekt immer mehr in den Hintergrund tritt.

3 Transition State Theory

Die Darstellung der Transition State Theory (TST) beginnt mit einer Beschreibung des Prinzips, um anschließend die Eyring-Gleichung aus den Annahmen zum dynamischen Verhalten eines chemischen Systems und den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel herzuleiten. Diese Beschreibung lässt sich leicht in der kanonischen Literatur zur physikalischen Chemie und zur Reaktionskinetik finden.²⁸ Es folgt die Herleitung der TST über phasenraumdynamische Betrachtungen. Dazu wird eine allgemeine Diskussion zur abstrakten Beschreibung dynamischer Systeme im Phasenraum angegeben; Eigenschaften und reaktionsspezifische Größen werden phasenraumdynamisch formuliert. Verknüpft man die Größen gemäß der Annahmen der TST, dann resultiert die Formel für die Geschwindigkeitskonstante aus Integralumformungen.²⁹ Im darauf folgenden Abschnitt wird die Verbindung zwischen beiden Darstellungen hergestellt. Den Abschluss bildet eine Diskussion der Schwachpunkte sowie Ansätze zur Verbesserung der Theorie. Neben den beiden üblichen Methoden, der Variational Transition State Theorie (VTST) und der Einbindung eines Transmissionskoeffizienten, wird auch der neue Ansatz zur Verbesserung durch Modifikation der Zustandssummen mit Hilfe der Tsallis-Statistik besprochen.

3.1 Grundlagen

Der Reaktionsverlauf

In der Betrachtung der Reaktion als zeitliche Veränderung eines N -Teilchen-Systems liegt das Hauptaugenmerk auf dem Verhalten in Abhängigkeit von der energetischen Lage. Diese wird durch die Potentialenergiefläche (PES) beschrieben. Der Ablauf der Reaktion wird als eine spezielle Trajektorie auf der PES betrachtet. Beim Übergang von den Edukten zu den Produkten muss das System eine Potentialbarriere überwinden, der Weg wird dabei idealisiert über die kleinste Hürde im Potentialrücken verlaufen. Der Sattelpunkt ist das Minimum des Potentialwalls und zugleich das energetische Maximum des Reaktionsweges. Die Konfiguration in diesem Bereich bezeichnet man als Übergangszustand, er stellt die energetisch ungünstigste Geometrie des Systems im Reaktionsverlauf dar.

Minimum Energie Path und Reaktionskoordinate

Der Verlauf der Systementwicklung bis zum Sattelpunkt bzw. nach Überwindung der Energiebarriere ins Edukttal ist bei dynamischer Betrachtung nicht festgelegt. In der TST reduziert man den Reaktionsverlauf auf eine feste Trajektorie. Man nimmt an, dass dieser der Minimum Energy Path (MEP) ist, bei dem sich die potentielle Energie nur minimal ändert. Der Reaktionsweg steigt monoton bis zum Sattelpunkt an und fällt wieder monoton zu den Produkten ab.

Zieht man einen Schnitt durch die PES, über dem Konfigurationsraum entlang einer Trajektorie, die durch den Sattelpunkt verläuft, dann erhält man das Energieprofil der Kurve. Der Verlauf im Konfigurationsraum entspricht einer Kurve $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$, welche die Umordnungen der Moleküle

²⁸z. B. in [1], [3], [18]

²⁹Die Darstellung folgt den Ausführungen in [19], das Vorgehen lässt sich ebenso in [20] finden.

während des Reaktionsverlaufs beschreibt. Auf dieser Kurve definiert man die *Reaktionskoordinate* als Funktion $u : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, die jedem Zustand \mathbf{x} des Systems entlang des Reaktionsweges einen reellen Wert zuordnet, mit der Einschränkung, dass für die Phasenraumbereiche folgendes gilt:

$$u(\mathbf{x}) \begin{cases} > 0 & \text{für die Konfigurationen zwischen Ausgangsstoffen und Sattelpunkt} \\ = 0 & \text{für den Sattelpunkt} \\ < 0 & \text{für die Konfigurationen zwischen Sattelpunkt und Reaktionsprodukten} \end{cases} \quad (3.1)$$

Trägt man über der Reaktionskoordinate $u(\mathbf{x})$ zu jeder Konfiguration \mathbf{x} den Energiewert der PES auf, dann erhält man die Energiekurve des Reaktionsverlaufs. Die Form wird durch die Wahl des speziellen Reaktionsweges bedingt. Die Höhe der Barriere, d. h. der Wert der PES im Sattelpunkt, ist dagegen nicht vom Verlauf abhängig, wenn man davon ausgeht, dass das System den Potentialrücken immer im Sattelpunkt überwindet. Legt man den Reaktionsverlauf auf den MEP fest, und definiert darauf die Reaktionskoordinate, so betrachtet man die darüber erhaltene Energiekurve als das gültige Energieprofil der Reaktion.

In der klassischen TST dient die Reaktionskoordinate zur Beschreibung des energetischen Verlaufs einer Reaktion. Der spezielle Reaktionsweg zum Sattelpunkt ist nicht von Bedeutung, in die Eyring-Gleichung fließen lediglich Informationen über die Konfiguration der Edukte und des Übergangszustands ein. In den Rechnungen bei phasenraumdynamischer Betrachtung und in denen der weiterführenden Verbesserungsansätze wird die Reaktionskoordinate direkt verwendet.

3.2 Klassische Herleitung der Eyring-Gleichung

Das Vergleichsgewicht

Im Sattelpunkt hat das Energieprofil sein Maximum; in dieser instabilen Lage bleiben dem System zwei Möglichkeiten in eine energetisch günstigere Konfiguration zu gelangen, ein Rückfall zu den Edukten oder die Bildung der Produkte. Ein Teil der Moleküle, die den Übergangszustand erreicht haben, fallen wieder zurück, denn nicht jede Anregung des Systems führt zur Überwindung des Sattelpunkts. In der TST wird aber angenommen, dass Systeme, die den Sattelpunkt einmal überwunden haben, unweigerlich in die Konfiguration der Reaktionsprodukte übergehen. Man beschreibt dieses Verhalten durch ein Vergleichsgewicht zwischen Ausgangsstoffen und Übergangszustand:



Mit Hilfe des Vergleichsgewichts lässt sich das Konzentrationsverhältnis zwischen Ausgangsstoffen AS und Übergangszustand $\ddot{\text{U}}\text{Z}$ ³⁰ durch die Gleichgewichtskonstante K_c gemäß (2.4) angeben:

$$[\ddot{\text{U}}\text{Z}] = \bar{K}_c[\text{AS}]$$

³⁰AS und $\ddot{\text{U}}\text{Z}$ stehen hier, wie schon in Kapitel 2, für Edukte und Produkte, unabhängig von der Anzahl der beteiligten Moleküle.

Die Konzentration der Ausgangsstoffe [AS] ergibt sich dabei als:

$$[\text{AS}] = \begin{cases} [\text{C}] & \text{für } \text{C} \rightleftharpoons \ddot{\text{U}}\text{Z} & \text{(unimolekulare Reaktionen)} \\ [\text{C}][\text{D}] & \text{für } \text{C} + \text{D} \rightleftharpoons \ddot{\text{U}}\text{Z} & \text{(bimolekulare Reaktionen)} \end{cases}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz

Für die Zerfallsreaktion $\ddot{\text{U}}\text{Z} \longrightarrow \text{RP}$ lässt sich die Konzentration der Reaktionsprodukte zu der des Übergangszustands über das Geschwindigkeitsgesetz ins Verhältnis setzen:

$$\frac{d[\text{RP}]}{dt} = \bar{k}[\ddot{\text{U}}\text{Z}]$$

Für die Geschwindigkeit in Abhängigkeit zur Konzentration der Ausgangsstoffe ergibt sich damit:

$$v = \frac{d[\text{RP}]}{dt} = \bar{k}\bar{K}_c[\text{AS}] = k_{\text{TST}}(T)[\text{AS}]$$

Im folgenden wird die Eyring-Gleichung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_{TST} aus den Größen \bar{k} und \bar{K}_c hergeleitet.

Berechnung von \bar{K}_c

Die Berechnung der Proportionalitätskonstante \bar{K}_c stützt sich auf die Aussagen des Abschnitts 2.2 zum chemischen Gleichgewicht. Zunächst erfolgt eine Umrechnung in Partialdrücke gemäß (2.5):

$$\bar{K}_c = \frac{[\ddot{\text{U}}\text{Z}]}{[\text{AS}]} = \left(\frac{N_A k_B T}{P^\circ} \right)^{-\Delta\gamma} \cdot K_P$$

Entsprechend der Molekularität der Elementarreaktion ändern sich die Stöchiometriezahlen:

$$-\Delta\gamma = \begin{cases} 0 & \text{für unimolekulare Reaktionen} \\ 1 & \text{für bimolekulare Reaktionen} \end{cases}$$

Die Größe K_P lässt sich über die Zustandssummen und die Energiedifferenz ΔE_0 zwischen den Ausgangsstoffen und dem Übergangszustand berechnen. Setzt man Gleichung (2.7) in die Formel für \bar{K}_c ein und vereinfacht durch die Zustandsgleichung des idealen Gases (1.1), dann folgt:

$$\begin{aligned} \bar{K}_c &= \left(\frac{N_A k_B T}{N P^\circ} \right)^{-\Delta\gamma} \frac{Z_{\ddot{\text{U}}\text{Z}}^\circ}{Z_{\text{AS}}^\circ} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \\ &= (N_A V^\circ)^{-\Delta\gamma} \frac{Z_{\ddot{\text{U}}\text{Z}}^\circ}{Z_{\text{AS}}^\circ} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Die Energiedifferenz ΔE_0 lässt sich aus der PES, die Zustandssummen aus Moleküldaten berechnen. Für den Übergangszustand sind experimentell gesicherte Daten über Rotationskonstanten und Schwingungsfrequenzen i. A. nicht vorhanden, da eine direkte Untersuchung des instabilen Zustands nicht möglich ist. Die Berechnung dieser Zustandssumme beruht auf den Informationen der PES zur Geometrie der Sattelpunktskonfiguration und Untersuchungen der Schwingungsfrequenzen.

Berechnung von \bar{k}

Die Größe \bar{k} ist definiert als die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion $\ddot{U}Z \rightarrow \text{RP}$. Der Verlauf dieser Reaktion entspricht der Bewegung des Systems vom Sattelpunkt zu den Reaktionsprodukten entlang der Reaktionskoordinate $u(\mathbf{x})$. Entscheidend für den Ablauf der Reaktion ist der Freiheitsgrad des Systems, dessen Änderung die Reaktion vorantreibt; bei einer Dissoziation z. B. ist das die Streckschwingung, die zur Ablösung führt. Diese Bewegung des Systems entlang der Reaktionskoordinate entspricht einem Freiheitsgrad des Übergangszustands. Die Frequenz dieser Schwingung ν_S im Sattelpunkt lässt sich mit der Häufigkeit des Übergangs assoziieren. Geht man davon aus, dass jede Überschreitung des Sattelpunkts unweigerlich³¹ zur Bildung von Reaktionsprodukten führt, dann ergibt sich $\bar{k} = \nu_S$.

Die Eyring-Gleichung

In der Zustandssumme des Übergangszustands $Z_{\ddot{U}Z}^\circ$ in Gleichung (3.2) ist der Freiheitsgrad der Reaktionskoordinate noch enthalten. Separiert man ihn ab, dann lässt sich ν_S herauskürzen. Der Faktor in der Zustandssumme des Schwingungsfreiheitsgrades lässt sich nach (1.46) bzw. (1.48) approximieren durch:

$$Z^{\text{vib}}(\nu_S) = \frac{1}{(1 - e^{-\frac{h\nu_S}{k_B T}})} \approx \frac{k_B T}{h\nu_S}$$

Die Frequenz ν_S ist klein im Vergleich zu $k_B T$, deshalb lässt sich die Exponentialfunktion entsprechend entwickeln und es ergibt sich der obige Ausdruck. Die Frequenz ν_S entspricht hierbei keiner normalen Molekülschwingung, sondern der Schwingung, die zum Umsatz der Reaktion führt. Sie beschreibt den Übergang des Systems über den Potentialrücken, was die Annahme einer langsamen Frequenz rechtfertigt.

Bezeichnet man die Zustandssumme des Übergangszustands ohne den Freiheitsgrad entlang der Reaktionskoordinate mit $\bar{Z}_{\ddot{U}Z}^\circ$, dann erhält man die *Eyring-Gleichung*:

$$\begin{aligned} k_{\text{TST}} &= \bar{k} \bar{K}_c = \nu_S (N_A V^\circ)^{-\Delta\gamma} \frac{k_B T}{h\nu_S} \frac{\bar{Z}_{\ddot{U}Z}^\circ}{Z_{\text{AS}}^\circ} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \\ &= \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{Z}_{\ddot{U}Z}^\circ}{(N_A V^\circ)^{\Delta\gamma} Z_{\text{AS}}^\circ} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

3.3 Dynamische Systeme im Phasenraum

In diesem Abschnitt werden die Konzepte der Thermodynamik, des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik verallgemeinert.³² Die Darstellung einer chemischen Reaktion als System im Phasenraum dient der Vorbereitung des nächsten Abschnitts, in dem die Beschreibung der TST in phasenraumdynamischer Formulierung folgen wird.

³¹Geht man davon aus, dass nicht jede Schwingung über den Übergangszustand hinweg zur Bildung der Reaktionsprodukte führt, multipliziert man ν_S mit einem Transmissionskoeffizient κ_{TK} (vgl. Abschnitt 3.6.3).

³²Der Abschnitt folgt den Ausführungen in [19].

Die Ergodenhypothese für die Boltzmann-Statistik

Es sei $\omega = (\mathbf{x}_\omega, \mathbf{p}_\omega)$ ein Punkt im kartesischen Phasenraum $\Omega = \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n$. Eine Trajektorie $\tilde{\omega}(t) = (\mathbf{x}_{\tilde{\omega}(t)}, \mathbf{p}_{\tilde{\omega}(t)})$ beschreibt die zeitliche Entwicklung eines chemischen Systems in Ω . Man betrachtet $\tilde{\omega}(t)$ als Lösung einer deterministischen Bewegungsgleichung.

Die Messgrößen des Systems können nach der Ergodenhypothese³³ durch eine Phasenraummittlung abgeschätzt werden, in allgemeiner und in Boltzmann-statistischer Formulierung lauten diese:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\tilde{\omega}(t)) dt &= \int_{\Omega} f(\omega) \rho(\omega) d\omega = \mathbb{E}(f) \\ \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\tilde{\omega}(t)) dt &= \int_{\Omega} f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} = \mathbb{E}_B(f) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dabei ist $\rho(\omega)$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände im Gleichgewicht. Für das kanonische Ensemble entspricht sie gerade der Boltzmann-Verteilung in Phasenraumformulierung (1.16). Beobachtet man das Verhalten einer Trajektorie theoretisch unendlich lang, dann kommt dies einer Mittlung über die Häufigkeiten der Zustände im gesamten Phasenraum gleich.

Die Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die *Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit* R_a ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass die Zustände ω in der Phasenraummenge $a \subset \Omega$ liegen:

$$R_a = \int_a \rho(\omega) d\omega = \int_{\Omega} \chi_a(\omega) \rho(\omega) d\omega = \mathbb{E}(\chi_a)$$

Hierbei wird die Indikatorfunktion $\chi_a(\omega) : \Omega \rightarrow \{0, 1\}$ verwendet, die angibt, ob ein Element innerhalb der Teilmenge $a \subset \Omega$ liegt oder nicht:

$$\chi_j(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{für } \omega \in a \\ 0 & \text{für } \omega \notin a \end{cases} \quad (3.5)$$

Bei Ergodizität, soll heißen die Ergodenhypothese gilt für das beobachtete System, gibt R_a an, welchen Anteil einer Zeitspanne die Trajektorie $\tilde{\omega}(t)$ in $a \subset \Omega$ verbringt, denn mit (3.4) lässt sich R_a schreiben als:

$$R_a = \int_{\Omega} \chi_a(\omega) \rho(\omega) d\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \chi_a(\tilde{\omega}(t)) dt \quad (3.6)$$

Sind die Zustände Boltzmann-verteilt so ergibt sich nach Definition (1.20):

$$\begin{aligned} R_a &= \int_{\Omega} \chi_a(\omega) \rho_{\mathbf{k}}(\omega) d\omega = \frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n} \int_{\mathbb{R}^n} \chi_a(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \rho_{\mathbf{k}(x)}(\mathbf{x}) \rho_{\mathbf{k}(p)}(\mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} \\ &= \underbrace{\frac{1}{h^n} \int_{\mathbb{R}^n} \rho_{\mathbf{k}(p)}(\mathbf{p}) d\mathbf{p}}_{=1} \int_a \rho_{\mathbf{k}(x)}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \frac{1}{Z_x} \int_a e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (3.7)$$

³³Siehe auch Abschnitt 1.2.2.

Die Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit erlaubt die quantitative Untersuchung des Systems in einem Bereich a losgelöst von den Größen Konzentration, Stoffmenge oder Partialdruck. Diese ergeben sich als Produkt der entsprechenden Größe des Gesamtsystems mit R_a .

Beschreibung des Reaktionsvorgangs

Bei einer chemischen Reaktion betrachtet man Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte als zwei disjunkte, offene Zustände $a \subset \mathbb{R}^n$ und $b \subset \mathbb{R}^n$ im Konfigurationsraum, die fast die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Systems in sich konzentrieren:

$$R_a + R_b \approx 1 \quad (3.8)$$

Die Gleichung impliziert, dass eine typische Trajektorie $\tilde{\omega}(t)$ die meiste Zeit in a oder b verbringt. Die Pufferregion $\mathbb{R}^n \setminus (a \cup b)$, die die beiden Konfigurationen trennt, kennzeichnet den Bereich, den das System beim Ablauf der Reaktion durchquert. In diesem Bereich befindet sich eine Trajektorie selten und wenn, dann lediglich für eine sehr kurze Zeitspanne verglichen mit der Aufenthaltsdauer in a bzw. b . Der Bereich trägt deshalb nur einen vernachlässigbar kleinen Anteil zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei. Die Häufigkeit der Wechsel zwischen den beiden Zuständen ist sehr klein, denn dabei muss das System den dynamischen Engpass überwinden; die einzelnen Sprünge werden deshalb als unabhängig voneinander angesehen.

Die Gleichgewichtskonstante in Phasenraumformulierung

Die Gleichgewichtskonstante im Phasenraum lässt sich mit Hilfe der Gleichgewichtswahrscheinlichkeitsdichte R allgemein definieren als das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der Zustände:

$$K = \frac{R_b}{R_a} = \frac{\mathbb{E}(\chi_b)}{\mathbb{E}(\chi_a)} = \frac{\int_{\Omega} \chi_b(\omega) \rho(\omega) d\omega}{\int_{\Omega} \chi_a(\omega) \rho(\omega) d\omega} \quad (3.9)$$

Die Definition entspricht Gleichung (2.8), die schon bei der phasenraumdynamischen Veranschaulichung der Gleichgewichtskonstante vorkam.

Die mittlere Übergangsfrequenz

Die *mittlere Übergangsfrequenz* $\tilde{\nu}$ ist die Anzahl der Sprungereignisse innerhalb eines bestimmten Zeitraums zwischen den Zuständen a und b . Sie ergibt sich aus der Übergangshäufigkeit N_T^{ab} , die die Sprünge zwischen a und b im Zeitintervall $[0, T]$ zählt:

$$\tilde{\nu} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N_T^{ab}}{T} \quad (3.10)$$

Verweildauer und Übergangsgeschwindigkeitskonstante

Die *Verweildauer* t_a ist der Anteil der Gesamtzeit, den das System im Zustand a verbringt. Für die ausgezeichneten Zustände a und b lässt sich die Verweildauer mit Hilfe von $\tilde{\nu}$ sowie R_a und R_b ausdrücken. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit R_a der Trajektorie in a ist das Produkt der Verweildauer t_a und der Häufigkeit der Aufenthalte in a pro Zeiteinheit. Die Anzahl der Aufenthalte in a wiederum entspricht der Hälfte aller Sprünge der Trajektorie zwischen den Zuständen; somit

folgt $R_a = \frac{\tilde{\nu}}{2}t_a$ und für t_a bzw. t_b ergibt sich:

$$t_a = \frac{2R_a}{\tilde{\nu}} \quad \text{und} \quad t_b = \frac{2R_b}{\tilde{\nu}}$$

Die *Übergangsgeschwindigkeitskonstante* k_{ab} von a nach b und analog k_{ba} von b nach a ist als reziprok zur durchschnittlich benötigten Zeit t_a definiert:

$$k_{ab} = \frac{\tilde{\nu}}{2R_a} \quad \text{und} \quad k_{ba} = \frac{\tilde{\nu}}{2R_b} \quad (3.11)$$

Der reziproke Zusammenhang entspricht dem indirekten Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Zeit. Bei einer kurzen Verweildauer wird es viele Übergänge geben, entsprechend groß sind Geschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstante und umgekehrt.

3.4 Transition State Theory in Phasenraumformulierung

Um die Geschwindigkeitskonstante für die TST über phasenraumdynamische Betrachtungen herzuleiten, werden die Annahmen der Theorie auf die oben beschriebenen Begriffe und Konzepte angewendet.

Systembeschreibung

Gegeben sei eine chemische Reaktion, als ein System mit den zwei stabilen Zuständen a und b , die als die Zustände der Edukte und der Produkte angesehen werden. Der Konfigurationsraum wird in drei Bereiche unterteilt, $\mathbb{R}^n = C \cup D \cup S$. Dabei seien C und D offene Bereiche, die jeweils a und b enthalten. S sei der Bereich, der C und D trennt und die Konfigurationen umfasst, deren Energie den Potentialrücken in der PES bilden.

Eine Trajektorie, die den Reaktionsablauf beschreibt, verläuft von a in C , kreuzt S und verläuft in D bis b . Verwendet man zur Beschreibung des Verlaufs die Reaktionskoordinate aus (3.1), dann lässt sich S als Hyperfläche im \mathbb{R}^n in Abhängigkeit von $u(\mathbf{x})$ parametrisieren:

$$S := \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n : u(\mathbf{x}) = 0\} \quad (3.12)$$

Entsprechend der Definition (3.1) ergibt sich:

$$\begin{aligned} u(\mathbf{x}) &> 0 \quad \text{für } \mathbf{x} \in C \\ u(\mathbf{x}) &< 0 \quad \text{für } \mathbf{x} \in D \end{aligned}$$

Im weiteren wird die Heaviside-Funktion $H : \mathbb{R} \rightarrow \{0, 1\}$ verwendet:

$$H(y) = \begin{cases} 1 & \text{für } y > 0 \\ 0 & \text{für } y < 0 \end{cases} \quad (3.13)$$

Sie lässt sich als Indikatorfunktion der positiven reellen Zahlen ansehen. Die Indikatorfunktionen

von C und D können dann in folgender Form geschrieben werden:

$$\chi_C(\mathbf{x}) = H(u(\mathbf{x})) \quad \text{und} \quad \chi_D(\mathbf{x}) = H(-u(\mathbf{x})) \quad (3.14)$$

Übergangshäufigkeit und mittlere Übergangsfrequenz im Sattelpunkt

Analog zur allgemeinen Sprungzahl ist die absolute *Übergangshäufigkeit* N_T definiert als die Anzahl der Kreuzungen von S (unabhängig in welche Richtung) innerhalb des Zeitintervalls $[0, T]$. Verwendet man (3.14), dann lässt sich N_T wie folgt schreiben:

$$N_T = \int_0^T \left| \frac{d}{dt} H(u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}}(t))) \right| dt \quad (3.15)$$

Kreuzt die Trajektorie $\tilde{\omega}(t)$ den Bereich S , so wechselt $u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}}(t))$ das Vorzeichen und $H(u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}}(t)))$ springt von Null auf Eins oder entsprechend von Eins auf Null; ansonsten bleibt H konstant. Man kann also die Übergänge als Änderungen der Funktionswerte von $H(u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}}(t)))$ im Intervall $[0, T]$ zählen. Nutzt man die Definition der Übergangsfrequenz (3.10) und (3.15), dann lässt sich die *mittlere Übergangsfrequenz im Sattelpunkt*³⁴ $\tilde{\nu}_{\text{TST}}$ schreiben als:

$$\tilde{\nu}_{\text{TST}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N_T}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \left| \frac{d}{dt} H(u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}}(t))) \right| dt$$

Die Formel vereinfacht sich, indem man die Ableitung nach t unter dem Integral ausführt. Dafür wendet man die Kettenregel an, wobei bei jeder Komponente die Dimension des jeweiligen Arguments beachtet werden muss. Als Kurzschreibweise für Richtungsableitungen im \mathbb{R}^n dient der Nabla-Operator $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n})$. Für die Funktion $u(\mathbf{x}) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ gilt dann:

$$\nabla u(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial u}{\partial x_1}(\mathbf{x}), \frac{\partial u}{\partial x_2}(\mathbf{x}), \dots, \frac{\partial u}{\partial x_n}(\mathbf{x}) \right) \in \mathbb{R}^n$$

Desweiteren wird die Delta-Distribution $\delta : \mathbb{R} \rightarrow \{0, \infty\}$ verwendet:

$$\delta(y) = \begin{cases} \infty & \text{für } y = 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{und} \quad \int_{\mathbb{R}} \delta(y) dy = 1 \quad (3.16)$$

Sie lässt sich als Ableitung der Heaviside-Funktion betrachten:

$$\frac{d}{dy} H(y) = H'(y) = \delta(y)$$

Für die Ableitung nach der Kettenregel ergibt sich mit dem Skalarprodukt $[\cdot]$ im Konfigurationsraum \mathbb{R}^n :

$$\frac{d}{dt} H(u(\mathbf{x}(t))) = H'(u(\mathbf{x}(t))) [\nabla u(\mathbf{x}(t)) \cdot \dot{\mathbf{x}}(t)] = \delta(u(\mathbf{x}(t))) [\nabla u(\mathbf{x}(t)) \cdot \dot{\mathbf{x}}(t)]$$

³⁴Diese Frequenz korrespondiert mit der Schwingungsfrequenz ν_S des Übergangszustands entlang der Reaktionskoordinate aus Abschnitt 3.2, die mit \bar{k} identifiziert wurde.

Setzt man das Ergebnis für $\tilde{\nu}_{\text{TST}}$ ein, schreibt gemäß Definition der Geschwindigkeit³⁵ $\dot{\mathbf{x}}_{\tilde{\omega}}(t) = \mathbf{v}_{\tilde{\omega}}(t) = \frac{1}{m}\mathbf{p}_{\tilde{\omega}}(t)$ und wendet die Ergodenhypothese (3.4) sowie die Boltzmann-Verteilung (1.20) in kartesischen Koordinaten an, erhält man:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_{\text{TST}} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \left| \left[\frac{1}{m} \mathbf{p}_{\tilde{\omega}}(t) \cdot \nabla u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}}(t)) \right] \delta(u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}}(t))) \right| dt \\ &= \frac{1}{m} \int_{\mathbb{R}^n} \int_{\mathbb{R}^n} \left| [\mathbf{p} \cdot \nabla u(\mathbf{x})] \delta(u(\mathbf{x})) \right| \rho_{\mathbf{k}(x)}(\mathbf{x}) \rho_{\mathbf{k}(p)}(\mathbf{p}) d\mathbf{x} d\mathbf{p} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} \frac{1}{m} \underbrace{\left(\int_{\mathbb{R}^n} \left| [\mathbf{p} \cdot \nabla u(\mathbf{x})] \right| \rho_{\mathbf{k}(p)}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \right)}_{=\sqrt{\frac{2m}{\pi\beta}} |\nabla u(\mathbf{x})|} \delta(u(\mathbf{x})) \rho_{\mathbf{k}(x)}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &= \sqrt{\frac{2}{m\beta\pi}} \int_{\mathbb{R}^n} |\nabla u(\mathbf{x})| \delta(u(\mathbf{x})) \frac{1}{Z_x} e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}\end{aligned}$$

Hierbei ist $\rho_{\mathbf{k}(x)}(\mathbf{x})$ die Boltzmann-Verteilung in Phasenraumformulierung (1.20). Die Berechnung des Integrals bezüglich der Impulse ist unten angegeben, es wird zunächst die eigentliche Rechnung fortgeführt. Nutzt man die Eigenschaft der Delta-Distribution (3.16), dass das Integral nur in Punkten $u(\mathbf{x}) = 0$, also in S , einen Wert zurückgibt, führt das zu einem Oberflächenintegral in S , wobei $\nabla u(\mathbf{x})$ gerade senkrecht auf S steht, also der Normalenvektor der Hyperfläche ist. $|\nabla u(\mathbf{x})| d\mathbf{x}|_{\mathbf{x} \in S}$ wird zum Oberflächenelement $d\sigma(\mathbf{x})$ und man erhält:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_S^{\text{TST}} &= \sqrt{\frac{2}{m\beta\pi}} \frac{1}{Z_x} \int_{\mathbb{R}^n} |\nabla u(\mathbf{x})| \delta(u(\mathbf{x})) e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \\ &= \sqrt{\frac{2}{m\beta\pi}} \frac{1}{Z_x} \int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})\end{aligned}\tag{3.17}$$

Es fehlt noch die Lösung des Integrals bezüglich der Impulse. Der Einfachheit halber schreibt man $\nabla u(\mathbf{x}) = \mathbf{y} = (y_1, \dots, y_n)$ als einen von \mathbf{p} unabhängigen Vektor:

$$\begin{aligned}\int_{\mathbb{R}^n} \left| [\mathbf{p} \cdot \mathbf{y}] \right| \rho_{\mathbf{k}(p)}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} &= \int_{\mathbb{R}^n} \left| \sum_{i=1}^n p_i y_i \right| \rho_{\mathbf{k}(p)}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} \sum_{i=1}^n |p_i y_i| \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + \dots + p_n^2)} dp_1 \dots dp_n = \\ &= \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{n}{2}} \sum_{i=1}^n \left(\int_{\mathbb{R}^n} |p_i y_i| e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + \dots + p_n^2)} dp_1 \dots dp_n \right) = \\ &= \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{n}{2}} \sum_{i=1}^n \left(\int_{\mathbb{R}^{n-1}} e^{-\frac{\beta}{2m}(p_1^2 + \dots + p_n^2)} dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_n \cdot \int_{\mathbb{R}} |p_i y_i| e^{-\frac{\beta}{2m} p_i^2} dp_i \right) = \\ &= \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{n}{2}} \left(\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^{n-1} \sum_{i=1}^n |y_i| \int_0^\infty 2p_i e^{-\frac{\beta}{2m} p_i^2} dp_i = \\ &= \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{n-1}{2}} \frac{2m}{\beta} \sum_{i=1}^n |y_i| = \sqrt{\frac{2m}{\pi\beta}} |\mathbf{y}|\end{aligned}$$

³⁵In Abgrenzung zur Ableitung nach den Ortskoordinaten steht $\dot{\mathbf{x}}(t)$ für die Ableitung von $\mathbf{x}(t)$ nach der Zeit.

Im ersten Schritt wird das Skalarprodukt aufgelöst, anschließend die Verteilung für die Impulse $\rho_{k(p)}(\mathbf{p})$ gemäß (1.20) eingesetzt und die Summe aus dem Integral gezogen. Im vierten Schritt wird das i -te Integral von den anderen gelöst. Im vorderen Integral ist p_i ausgespart, es lässt sich wie schon in (1.18) in ein Produkt der Integrale trennen und ergibt gemäß (5.4) den Wert $\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}$. Das zweite Integral lässt sich durch direkte Integration lösen, man erhält $\frac{2m}{\beta}$. Schließlich fasst man zusammen unter Verwendung der Betragsnorm $|\mathbf{y}| = \sum_{i=1}^n |y_i|$.

Die mittlere Verweildauer

Bezeichnet man die Dauer des j -ten Besuchs einer allgemeinen Trajektorie $\tilde{\omega}(t)$ in C mit t_C^j , dann ergibt sich die *mittlere Verweildauer* in C als Summe der einzelnen Aufenthaltsdauern t_C^j gemittelt über die Anzahl der Aufenthalte $\frac{N_T}{2}$ in C:

$$t_C = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{N_T} \sum_j t_C^j$$

Formuliert man die Summe der Besuchsdauern $\sum_j t_C^j$ um als die Zeit, die $\tilde{\omega}(t)$ insgesamt in C während der Zeitspanne $[0, T]$ verweilt, also $\sum_j t_C^j = \int_0^T \chi_C(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}(t)}) dt$, dann erhält man für t_C unter Nutzung von Gleichung (3.14), der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte R_C in (3.6) und der Definition der mittleren Übergangsfrequenz (3.10):

$$\begin{aligned} t_C &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{N_T} \int_0^T \chi_C(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}(t)}) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{N_T} \int_0^T H(u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}(t)})) dt \\ &= 2 \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\frac{N_T}{T}} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T H(u(\mathbf{x}_{\tilde{\omega}(t)})) dt = \frac{2}{\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}} R_C \end{aligned} \quad (3.18)$$

Verknüpft man die Formeln für t_C (3.18), R_C in der Boltzmann-Verteilung (3.7) und Formel (3.17) für $\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}$, dann ergibt sich:

$$t_C = \frac{2R_C}{\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}} = \sqrt{2m\pi\beta} \frac{\int_C e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}}{\int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})}$$

Die Geschwindigkeitskonstante der TST

Setzt man die stabilen Zustände a und b mit den Phasenraumbereichen, in denen sie liegen, gleich, $a \approx C$ und $b \approx D$, dann erhält man für die Übergangsgeschwindigkeitskonstante k_{CD} mit Hilfe von (3.11):

$$k_{CD} = \frac{\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}}{2R_C} = \sqrt{\frac{1}{2m\pi\beta}} \frac{\int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})}{\int_C e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}} \quad (3.19)$$

Diese Formel ist das phasenraumdynamische Analogon zur Eyring-Gleichung (3.3).

3.5 Zusammenhang der Theoriedarstellungen

Betrachtet man die Eyring-Gleichung (3.3) aus dem zweiten Abschnitt und Formel (3.19) in Phasenraumformulierung, dann ist der Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten nicht gleich auf den ersten Blick zu erkennen. Um die Gleichheit der Berechnungsmethoden zu zeigen, formt man (3.19) um:

$$\begin{aligned} k_{\text{CD}} &= \frac{\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}}{2R_C} = \sqrt{\frac{1}{2m\pi\beta}} \frac{\int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})}{\int_C e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}} \\ &= \frac{\Lambda}{h\beta} \frac{\int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})}{\int_C e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}} = \frac{1}{h\beta} \frac{\Lambda \frac{1}{Z_x} \int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})}{\frac{1}{Z_x} \int_C e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}} \end{aligned}$$

Den Term $\Lambda \frac{1}{Z_x} \int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})$ kann man gemäß (3.7) als die um den Freiheitsgrad der Reaktionskoordinate reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte \bar{R}_S in S auffassen. Aufgrund der Dimensionserniedrigung bleibt ein Faktor Λ der Impulszustandssumme übrig. Verwendet man die Gleichgewichtskonstante K in Phasenraumformulierung aus (3.9), dann ergibt sich der Bruch der Integrale als Gleichgewichtskonstante zwischen den Ausgangsstoffen C und dem Übergangszustand in S . Bezieht man die Gleichgewichtskonstante auf die Konzentrationen, dann erhält man die Konstante \bar{K}_c wie in (3.2) und es folgt die Eyring-Gleichung (3.3):

$$\begin{aligned} k_{\text{CD}} &= \frac{1}{h\beta} \frac{\Lambda \frac{1}{Z_x} \int_S e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x})}{\frac{1}{Z_x} \int_C e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}} = \frac{1}{h\beta} \frac{\bar{R}_S}{R_C} = \frac{1}{h\beta} \bar{K}_c \\ &= \frac{k_B T}{h} (N_A V^\circ)^{-\Delta\gamma} \frac{\bar{Z}_{\ddot{U}Z}^\circ}{Z_{AS}^\circ} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} = k_{\text{TST}} \end{aligned}$$

3.6 Kritik und Verbesserungsansätze

3.6.1 Kritik an der TST

Die Eyring-Gleichung ermöglicht eine erste Approximation für die Geschwindigkeitskonstante, allerdings kann der Wert fehlerbehaftet sein. Die mittels TST berechneten Werte stimmen häufig nicht mit experimentellen Daten oder auf anderem theoretischen Weg ermittelten Geschwindigkeitskonstanten überein. Es ist deshalb notwendig die TST kritisch zu betrachten, nach Schwachpunkten zu fragen und verschiedene Verbesserungsansätze zu untersuchen.

Die Ungenauigkeit der Ausgangsdaten

Grundlage der Theorie ist die PES. Geringfügige Ungenauigkeiten insbesondere im Bereich des Übergangszustands können zu großen Abweichungen bei der Geschwindigkeitskonstante führen. Eine Fehlerquelle ist die Born-Oppenheimer-Näherung, insbesondere die Separation von Kern- und Elektronenbewegung im Bereich des Übergangszustands. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Geschwindigkeitsrate und Energiedifferenz ΔE_0 zum Sattelpunkt ist die TST in diesem Bereich sehr anfällig gegenüber Näherungsfehlern.

Die Abstraktion der Reaktionskoordinate

Den größten Kritikpunkt an der Theorie stellt die Abstraktion der Reaktionskoordinate dar. Man geht davon aus, dass die Bewegung des Systems auf der PES eindimensional entlang der Reaktionskoordinate ist, um die Separation der Freiheitsgrade zu rechtfertigen. Außerdem nimmt man an, dass jede Reaktion über die Trajektorie des MEP verläuft. Das dynamische Verhalten wird dabei stark vernachlässigt. Es können auch andere, energie-intensivere Wege über die Potentialbarriere zu den Reaktionsprodukten führen. So etwas kann z. B. bei sehr stark schwingungsangeregten Zuständen beobachtet werden. Analog kann es auch zu umgekehrten Effekten kommen. Insbesondere bei Betrachtung kleiner Teilchen wie z. B. Wasserstoffatomen kann der im Abschnitt 2.3 beschriebene Tunneleffekt auftreten. Formal ist dann eine quantenmechanische Beschreibung der TST notwendig.

Das Vergleichsgewicht

Eine weitere Approximation stellt die Quasi-Gleichgewichts-Hypothese dar. Dass der Übergangszustand mit den Edukten in einem Gleichgewicht steht, ist realistisch, aber die Annahme, dass dies für die Produkte nicht gilt, birgt eine Fehlerquelle. Trajektorien, die den Übergangszustand aus Richtung der Edukte in Richtung der Produkte passiert haben, können auch dann noch über den Sattelpunkt zurück ins Edukttal kreuzen. Die von der TST abgeschätzte Geschwindigkeitsrate liegt deshalb i. A. über der tatsächlichen, denn sie zählt alle Übergänge des Systems über den Sattelpunkt, geht also von dem Ansatz aus, dass jedes Kreuzen zum Ablauf der Reaktion führt. Tatsächlich kann eine Trajektorie den Potentialrücken mehrere Male kreuzen, bevor das System in einen stabilen Zustand übergeht.

Die Boltzmann-Zustandssumme

Die Berechnung der Energiezustände des Übergangszustands durch eine Boltzmann-Verteilung verwendet die Annahme, dass man die für den Gleichgewichtszustand entwickelte Boltzmann-Statistik auf Nichtgleichgewichtszustände verallgemeinern kann. An diesem Punkt setzt die Verwendung der Tsallis-Statistik an. Man geht davon aus, dass der Übergangszustand aufgrund seiner Nicht-Gleichgewichtskonfiguration eine allgemeinere Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energiezustände verlangt.

Standardansätze zur Verbesserung der TST

Es gibt zwei allgemein akzeptierte Strategien zur Verbesserung der Ergebnisse der TST. Die erste ist die Variational Transition State Theory (VTST), welche im Bereich der Energiebarrierehöhe ansetzt. Die Idee besteht darin über den Potentialrücken S zu variieren und den Sattelpunkt, der die Geschwindigkeitskonstante minimiert, zu finden. Die zweite Strategie versucht, die Überzählung der Kreuzungsereignisse im Sattelpunkt zu korrigieren. Diese dynamischen Korrekturen werden durch einen Transmissionskoeffizienten $\kappa_{\text{TK}} \in (0, 1]$ ausgedrückt, der das Verhältnis zwischen k_{TST} und der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstante beschreibt.

3.6.2 Variational Transition State Theory

Für Reaktionen, in denen Tunneleffekte vernachlässigbar sind, überschätzt die Geschwindigkeitskonstante der TST die tatsächliche Übergangsgeschwindigkeit, da jede Kreuzung von S gezählt wird, auch wenn die Trajektorie nicht in einen stabilen Zustand (den der Edukte bzw. der Produkte) übergeht, sodass es sinnvoll ist, nach dem kleinstmöglichen Wert für $\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}$ zu fragen. Ziel der VTST ist es, die Hyperfläche S_0 im Konfigurationsraum zu finden, die jene \mathbf{x} umfasst, die $\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}$ minimieren. Die Idee geht auf Horiuti zurück, die folgende Darstellung ist dem Artikel [19] entlehnt.

Der VTST-Sattelpunkt

Für $\tilde{\nu}_S^{\text{TST}}$ verwendet man Formel (3.17), dann reduziert sich die Betrachtung auf eine Minimierung des Integrals:

$$\int_S e^{-\beta V(\mathbf{x})} d\sigma(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^n} |\nabla u(\mathbf{x})| e^{-\beta V(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) d\mathbf{x} =: I[u(\mathbf{x})] \quad (3.20)$$

Die Reaktionskoordinate $u(\mathbf{x})$ legt S gemäß (3.12) fest. Man kann die Betrachtung auf eine Variation über $u(\mathbf{x})$ vereinfachen. Es sei für ein $\varepsilon > 0$ der Ausdruck $u(\mathbf{x}) + \varepsilon \tilde{u}(\mathbf{x})$ eine kleine Abweichung von $u(\mathbf{x})$. Hierbei soll $\tilde{u}(\mathbf{x})$ einer zu (3.1) analogen Definition genügen. Um für diesen variierten Wert das Integral I zu berechnen, schreibt man den Betrag des Vektors $\nabla(u(\mathbf{x}) + \varepsilon \tilde{u}(\mathbf{x}))$ um:

$$|\nabla(u(\mathbf{x}) + \varepsilon \tilde{u}(\mathbf{x}))| = |\nabla u(\mathbf{x})| + \varepsilon [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \tilde{u}(\mathbf{x})] + O(\varepsilon^2)$$

Diesen Ausdruck erhält man durch eine Abschätzung der Länge des Vektors $\nabla(u(\mathbf{x}) + \varepsilon \tilde{u}(\mathbf{x}))$ als Betrag des ursprünglichen Vektors $\nabla u(\mathbf{x})$ plus die Länge der Projektion des Störvektors $\varepsilon \nabla \tilde{u}(\mathbf{x})$ auf die Richtung des Vektors $\nabla u(\mathbf{x})$. Die Projektionslänge ergibt sich als Skalarprodukt des Störvektors mit dem Einheitsvektor der Projektionsachse $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) = \frac{\nabla u(\mathbf{x})}{|\nabla u(\mathbf{x})|}$. Betrachtet man die Delta-Distribution als Funktion und führt an der Stelle $u(\mathbf{x})$ eine Taylorentwicklung durch, so erhält man³⁶:

$$\delta(u(\mathbf{x}) + \varepsilon \tilde{u}(\mathbf{x})) = \delta(u(\mathbf{x})) + \varepsilon \delta'(u(\mathbf{x})) \tilde{u}(\mathbf{x}) + O(\varepsilon^2)$$

Man setzt das in das Integral I ein und sortiert um:

$$I[u + \varepsilon \tilde{u}] = I[u] + \varepsilon \tilde{I} + O(\varepsilon^2)$$

$$\tilde{I} = \int_{\mathbb{R}^n} \left([\nabla \tilde{u}(\mathbf{x}) \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] e^{-\beta V(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) + |\nabla u(\mathbf{x})| e^{-\beta V(\mathbf{x})} \delta'(u(\mathbf{x})) \tilde{u}(\mathbf{x}) \right) d\mathbf{x} \quad (3.21)$$

Gesucht ist ein S_0 , das I in erster Variationsordnung unverändert lässt, d. h. für das \tilde{I} Null ist. Dazu ist es notwendig (3.21) weiter umzuformen. Man betrachtet zunächst den ersten Teil des Integrals und integriert diesen partiell, indem man das ∇ auf die anderen Faktoren umwälzt. Der Randterm wird Null, denn für $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ ist $\delta(u(\mathbf{x}))$ gleich Null in allen Punkten außerhalb von S ;

³⁶ δ' ist die Ableitung einer Distribution. Ausführungen dazu sind hier nicht von Belang, da sich die Terme mit δ' wegheben werden.

für die Punkte in S wird aber der Faktor $u(\mathbf{x})$ gerade Null:

$$\int_{\mathbb{R}^n} \left[\nabla \tilde{u}(\mathbf{x}) \cdot \left(\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \right) \right] d\mathbf{x} = \underbrace{\tilde{u}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \Big|_{\mathbb{R}^n}}_{=0} - \int_{\mathbb{R}^n} \tilde{u}(\mathbf{x}) \left[\nabla \cdot \left(\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \right) \right] d\mathbf{x} \quad (3.22)$$

Das Skalarprodukt von ∇ mit einem Vektor entspricht der Divergenz:

$$\left[\nabla \cdot \left(\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \right) \right] = \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\hat{n}_j(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \right)$$

Wendet man den Ableitungsoperator ∇ gemäß Produkt- und Kettenregel an und nutzt $[\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla u] = |\nabla u|$, ergibt sich für die Divergenz:

$$\begin{aligned} & \left[\nabla \cdot \left(\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \right) \right] = \\ & [\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) + [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})}] \delta(u(\mathbf{x})) + [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \delta(u(\mathbf{x}))] e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} = \\ & [\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) + [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \mathcal{V}(\mathbf{x})] (-\beta) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) + [\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla u] \delta'(u) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} = \\ & e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \left([\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] - \beta [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \mathcal{V}(\mathbf{x})] \right) + |\nabla u(\mathbf{x})| e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta'(u) \end{aligned}$$

Diesen Ausdruck setzt man in (3.22) ein und es ergibt sich für den ersten umgeformten Term von \tilde{I} :

$$\begin{aligned} & - \int_{\mathbb{R}^n} \tilde{u}(\mathbf{x}) \left[\nabla \cdot \left(\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u(\mathbf{x})) \right) \right] d\mathbf{x} = \\ & \int_{\mathbb{R}^n} \tilde{u}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta(u) \left(\beta [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \mathcal{V}(\mathbf{x})] - [\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] \right) d\mathbf{x} - \int_{\mathbb{R}^n} |\nabla u(\mathbf{x})| e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \delta'(u) \tilde{u}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned}$$

Jetzt kann man dieses Ergebnis in (3.21) einsetzen und der zweite Teil des Integrals von \tilde{I} hebt sich weg. Für \tilde{I} ergibt sich:

$$\tilde{I} = \int_{\mathbb{R}^n} \left(\beta [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \mathcal{V}(\mathbf{x})] - [\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] \right) \delta(u(\mathbf{x})) \tilde{u}(\mathbf{x}) e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \quad (3.23)$$

Gemäß der Variationsbedingung $\tilde{I} = 0$ muss der Integrand in (3.23) verschwinden. Die Faktoren $\tilde{u}(\mathbf{x})$ und $e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})}$ spielen dabei keine Rolle, denn $\tilde{u}(\mathbf{x})$ kann beliebige Werte annehmen und es gilt $e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})} \neq 0$. Der Faktor $\delta(u(\mathbf{x}))$ liefert eine Einschränkung auf S , denn das Integral über die Delta-Funktion gibt nur für $u(\mathbf{x}) = 0$, also in S , einen Wert ungleich Null zurück. Damit verbleibt der Term:

$$0 = \beta [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \mathcal{V}(\mathbf{x})] - [\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] \Big|_{\mathbf{x} \in S}$$

Und es ergibt sich aus der Minimierungsbedingung die allgemeine Bedingung für S_0 :

$$S_0 = \left\{ \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \mid \beta [\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) \cdot \nabla \mathcal{V}(\mathbf{x})] = [\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{x})] \right\} \quad (3.24)$$

Der planare Ansatz

Für entsprechend große Systeme ist eine analytische Beschreibung von S nicht mehr möglich und die Bedingung (3.24) an S_0 zu kompliziert, um praktisch verwendet zu werden. Es ist deshalb notwendig Approximationen vorzunehmen. Der einfachste Ansatz soll kurz angesprochen werden. Man geht davon aus, dass die Hyperfläche S eine $(n-1)$ -dimensionale Ebene im Konfigurationsraum \mathbb{R}^n ist. Sie lässt sich mit Hilfe des Einheitsnormalenvektor $\hat{\mathbf{n}}$ zur Fläche S_{pl} und eines Skalars l parametrisieren:

$$S_{\text{pl}} = \{ \mathbf{x} \mid [\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}] = l \}$$

Gemäß des Zusammenhangs zwischen S und der Reaktionskoordinate (3.12) kann man $u(\mathbf{x}) = 0 = [\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}] - l|_{\mathbf{x} \in S}$ schreiben. Setzt man das in Gleichung (3.20) ein, erhält man:

$$\min_{\{l, \hat{\mathbf{n}}\}} I_{\text{pl}} = \min_{\{l, \hat{\mathbf{n}}\}} \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\beta V} \delta([\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x}] - l) d\mathbf{x}$$

Behandelt man dieses Optimierungsproblem mit Hilfe der Lagrange-Methode, dann lassen sich konkrete Bedingungen für l und $\hat{\mathbf{n}}$ formulieren. Aus diesen kann man l und $\hat{\mathbf{n}}$ numerisch berechnen, woraus sich S_{pl}^0 ergibt.

3.6.3 Der Transmissionskoeffizient

Der Transmissionskoeffizient κ_{TK} soll den Effekt des Zurückkreuzens korrigieren. Der Wert $\tilde{\nu}^{\text{TST}}$ überschätzt den tatsächlichen Wert der Übergangshäufigkeit $\tilde{\nu}$. Das kann signifikant sein, wenn die Trajektorie den Bereich S häufig kreuzt, bevor das System in einen der stabilen Zustände a oder b übergeht.

Ansatz zur Einbindung in die Eyring-Gleichung

Bei der Berechnung von \bar{k} im Abschnitt 3.2 wird die Frequenz der Schwingung des Systems entlang der Reaktionskoordinate im Übergangszustand ν_S mit der Häufigkeit des Übergangs über den Sattelpunkt bzw. den Potentialrücken S identifiziert. Geht man davon aus, dass nicht jede Schwingung über den Übergangszustand hinweg zur Bildung der Reaktionsprodukte führt, wird ν_S mit einem Transmissionskoeffizienten $\kappa_{\text{TK}} \in (0, 1]$ multipliziert. Liegt κ_{TK} nahe Eins, erfolgen kaum Rückkreuzungen, ist es dagegen nahe Null, ist der Rückkreuzungseffekt sehr stark.

Die Phasenraumdynamische Definition

Formal beruht die Idee dieses Verbesserungsansatzes darauf, die mittlere Übergangsfrequenz $\tilde{\nu}$ aus (3.10) dynamisch, also zeitabhängig zu formulieren und diese mit der Übergangsfrequenz der TST $\tilde{\nu}_{\text{TST}}$ aus (3.17) ins Verhältnis zu setzen:

$$\kappa_{\text{TK}} = \frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{\text{TST}}}$$

Da $\tilde{\nu}_{\text{TST}}$ vom Sattelpunkt S abhängig ist, $\tilde{\nu}$ dagegen nicht, wird der VTST-Sattelpunkt, der

$\tilde{\nu}_{\text{TST}}$ minimiert, zugleich κ_{TK} maximieren. Es ist also sinnvoll, den Transmissionskoeffizienten in Verbindung mit der VTST zu verwenden.

Eine Formel für die Übergangsfrequenz $\tilde{\nu}$ mit deren Hilfe sich im konkreten Fall der Transmissionskoeffizient durch numerische Verfahren abschätzen lässt, wird in [19] angegeben:

$$\tilde{\nu} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \int_0^T \chi_{\bar{a}}(\tilde{\omega}(\tau_+(t))) \chi_{\bar{b}}(\tilde{\omega}(\tau_-(t))) \frac{d}{dt} H(u(\tilde{\omega}(t))) dt \quad (3.25)$$

Die in der Formel auftretenden Größen sind:

- \bar{a} bzw. \bar{b} ist der Abschluss der offenen stabilen Phasenraumbereiche a bzw. b
- $\tau_+(t)$ ist der erste Zeitpunkt nach t , an dem die Trajektorie entweder a oder S erreicht:

$$\tau_+(t) = \min_{\tilde{\omega}(t') \in \bar{a} \cup S} \{t' > t\}$$

- $\tau_-(t)$ ist der letzte Zeitpunkt vor t , an dem die Trajektorie entweder a oder b verlässt:

$$t_{ab}^-(t) = \max_{\tilde{\omega}(t') \in \bar{a} \cup \bar{b}} \{t' < t\}$$

Die Zeiten $\tau_+(t)$ und $\tau_-(t)$ sind eindeutig definiert, wenn die Trajektorie zum Zeitpunkt t in S ist. Das ist der Fall, da der Faktor $\frac{d}{dt} H(u(\tilde{\omega}(t))) dt$ für t ungleich Null ist, wenn gilt $\tilde{\omega}(t) \in S$. Der Faktor $\frac{d}{dt} H(u(\tilde{\omega}(t))) dt$ zählt alle Übergänge von B nach A positiv und von A nach B negativ, bei der Integration führt das zu einem wechselseitigen Wegheben nach jedem Paar von Übergang und Rückübergang. Nach Definition gilt $\tilde{\omega}(\tau_+(t)) \in \bar{a} \cup S$ und $\tilde{\omega}(t_{ab}^-(t)) \in \bar{a} \cup \bar{b}$ und es ergibt sich

$$\chi_{\bar{a}}(\tilde{\omega}(\tau_+(t))) \cdot \chi_{\bar{b}}(\tilde{\omega}(\tau_-(t))) = \begin{cases} 1 & \text{für } \tilde{\omega}(\tau_+(t)) \in \bar{a}, \tilde{\omega}(\tau_-(t)) \in \bar{b} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Das Integral in (3.25) zählt nur solche Übergänge, bei denen die Trajektorie nach a geht, bevor sie nach S zurückkehrt und in b war, statt in a , bevor sie S erreicht hat. Mit anderen Worten wird nur die letzte Kreuzung von S während eines aktuellen Übergangs von b nach a gezählt, wie für die tatsächliche Übergangsfrequenz $\tilde{\nu}$ verlangt wird. Der Faktor 2 gibt die Tatsache wieder, dass es zwei mal mehr Übergänge von a nach b wie von b nach a gibt.

In [19] folgen Umformungen von $\tilde{\nu}$ mit Hilfe der Ergodenhypothese und auch $\tilde{\nu}_{\text{TST}}$ wird weiter umgeformt, sodass sich eine Abschätzung angeben lässt, die numerisch zu behandeln ist. Auf genaue rechnerische Ausführungen soll hier verzichtet werden.

3.6.4 Tsallis-Statistik und TST

Die Boltzmann-Verteilung beschreibt das Verhalten von Systemen im Gleichgewichtszustand. Im Übergangszustand ist ein chemisches System i. A. nicht im Gleichgewicht. Ein Ansatz zur Modifikation der Eyring-Gleichung ist es, die klassische Zustandssumme für den Übergangszustand durch

eine verallgemeinerte q -Zustandssumme gemäß Tsallis-Statistik zu ersetzen. Wie in Abschnitt 1.4.8 beschrieben ergibt sich die q -Gesamtzustandssumme Z_q^{mol} in (1.53) als Produkt der klassischen Zustandssumme Z^{mol} mit einem q -Faktor $A(3N, q)$, siehe (1.54). Verwendet man (1.53) in der Eyring-Gleichung für die Zustandssumme des Übergangszustands, dann wird die Eyring-Gleichung um einen zusätzlichen Parameter, den von den Freiheitsgraden abhängigen q -Faktor, ergänzt:

$$\begin{aligned} k_q^{\text{TST}} &= \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{Z}_q^{\ddagger}}{(N_A V)^{\Delta\gamma} Z^{\text{AS}}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \\ &= A(3N - 1, q) \cdot \frac{k_B T}{h} \frac{\bar{Z}^{\ddagger}}{(N_A V)^{\Delta\gamma} Z^{\text{AS}}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{N_A k_B T}} \\ &= A(3N - 1, q) \cdot k_{\text{TST}} \end{aligned}$$

Der q -Faktor für die q -Zustandssumme in der TST ergibt sich als:

$$A(3N - 1, q) = A^{\text{trans}}(3, q) \cdot A^{\text{rot}}(n^{\text{rot}}, q) \cdot A^{\text{vib}}(n^{\text{vib}} - 1, q) \quad (3.26)$$

In der Schwingungszustandssumme wurde der Freiheitsgrad für die Reaktionskoordinate herausgenommen, sodass die Anzahl der beitragenden Freiheitsgrade $3N - 1$ ergibt.

4 Beispiel: Isomerisierungsreaktion des HCN

Die Transition State Theory (TST) wird im folgenden auf die Protonumlagerung innerhalb des Blausäuremoleküls angewendet. Nach einer Erläuterung des Reaktionsverlaufs werden die notwendigen Moleküldaten angegeben. Es folgt eine Beschreibung der Potentialenergiefläche (PES), die Eyring-Gleichung der Reaktion und die Berechnung der Zustandssummen. Abschließend erfolgt die Einbindung der Tsallis-Statistik und eine tabellarische Aufstellung der berechneten Daten für verschiedene Temperaturen.

4.1 Systembeschreibung

Die Isomerisierung des Blausäure-Moleküls,



stellt den Prototyp einer Isomerisierung eines Systems mit zwei stabilen Zuständen und einem metastabilen Übergangszustand dar. Ein System aus drei Atomen ist klein genug um eine hohe Genauigkeit bei der Berechnung quantenmechanischer Daten zu gewährleisten. Andererseits handelt es sich nicht um eine Modellreaktion, denn bei Temperaturen über 900 K liegt HNC im Gleichgewicht mit HCN vor (siehe [23]). 1971 das erste Mal experimentell in der Gasphase im interstellaren Medium gefunden sind die Untersuchungen der HCN-Isomerisierung insbesondere in der Astrophysik von Interesse (vgl. [24]).

Reaktionsverlauf und Parametrisierung

Beobachtet man den zeitlichen Verlauf des Systems, dann erfolgt die Umlagerung durch eine Wanderung des Wasserstoffatoms in einer halbkreisförmigen Kurve oberhalb der CN-Bindungsachse. Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs sowie zur Beschreibung der Molekülschwingungen und des Energiediagramms wählt man eine Parametrisierung über innermolekulare Jacobi-Koordinaten.

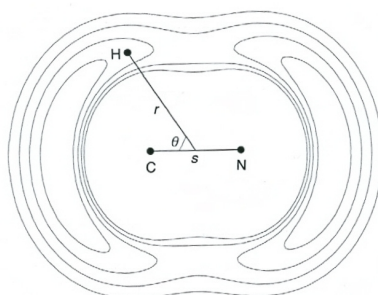


Abbildung 1: Reaktionsverlauf der Isomerisierung

Abbildung 1 aus [21] zeigt die Jacobi-Parametrisierung. Die Höhenlinien skizzieren die Energieverteilung in Abhängigkeit vom Winkel θ bei fixiertem Abstand s . Die drei freien Parameter des Systems sind:

- s – Abstand zwischen dem C- und dem N-Atomkern
- r – Abstand zwischen dem H-Atomkern und dem Schwerpunkt der CN-Achse s
- θ – Winkel zwischen s und r

Betrachtet man das System in Abhängigkeit zu seiner Umgebung z. B. bei der Berechnung der Rotationskonstanten, wird es in kartesische Koordinaten eingebettet; dabei bildet das Kohlenstoffatom den Mittelpunkt des Koordinatensystems, die CN-Achse befindet sich auf der x -Achse und die Bewegung des H-Atoms erfolgt in der xz -Ebene.

Für die weiteren Untersuchungen werden die Geometrien des Anfangszustands und des Übergangszustands benötigt. Eine Zusammenstellung der in den Rechnungen verwendeten Längendaten des Systems in beiden Parametrisierungen³⁷ ist in Tabelle 1 und Tabelle 2 dargestellt.

	Ausgangszustand	Übergangszustand
s	1,155	1,186
r	1,6857	1,155
θ	0,0	76,42

Tabelle 1: System in Jacobi-Koordinaten; s und r in Å, θ in °

	Ausgangszustand			Übergangszustand		
	H	C	N	H	C	N
x	1,1093	0,0	1,155	0,3217	0,0	0,864
y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
z	0,0	0,0	0,0	1,1228	0,0	0,0

Tabelle 2: System in kartesischen Koordinaten; y, x, z in Å

Freiheitsgrade des Systems

Ein dreiatomiges System besitzt $3N = 9$ Freiheitsgrade. Drei entfallen auf die Translationsbewegungen im euklidischen Raum. Für nichtlineare Konfigurationen gibt es drei Rotationen und entsprechend drei Schwingungsfreiheitsgrade. Diese sind:

- ν_1 – Streckschwingung der CN-Bindung
- ν_2 – Winkelschwingung des H zur CN-Achse
- ν_3 – Streckschwingung der HC-Bindung

Die Molekülschwingungen sind auf Grund der Geometrie des HCN-Moleküls und der großen Massenunterschiede zwischen dem Proton und dem C- bzw. N-Atom fast vollständig entkoppelt. Die Frequenzen der Schwingungsfreiheitsgrade lassen sich deshalb sehr gut den einzelnen systembeschreibenden Parametern zuordnen. Die Streckschwingungen der Bindungen entsprechen einer Variation der Abstände s und r . Insbesondere von Bedeutung für die Isomerisierungsreaktion ist die Winkelschwingung mit ν_2 , die man als Variation von θ beschreiben kann.

³⁷Die Angaben zu den Kernabständen stammen aus Referenz [25].

Lineare Konfigurationen besitzen nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, da eine Drehung um eine Achse das Molekül nicht verändert. Es gibt einen Schwingungsfreiheitsgrad mehr, der auf die Winkelschwingung entfällt, denn bei globaler Betrachtung ist die Bewegung des Protons nicht auf eine Raumrichtung festgelegt. Das Wasserstoffatom kann sich in y - und in z -Richtung vom Molekülumpf wegbewegen; es kommt zu einer Entartung, die durch die zusätzliche Quantenzahl l beschrieben wird. Die Vibrationszustände lassen sich beschreiben durch (ν_1, ν_2^l, ν_3) mit $l = \nu_2, \nu_2 - 2, \dots, -\nu_2 + 2, -\nu_2$ (vgl. [27]).

4.2 Anwendung der Transition State Theory

PES und Reaktionskoordinate

Für die Untersuchung der Reaktion bezüglich ihres dynamischen Verhaltens und zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante mit Hilfe der TST wird die Potentialhyperfläche des Systems benötigt. Für die Isomerisierungsreaktion des HCN-Systems gibt es umfassende Untersuchungen, die drei meistverwendeten sind die PES von Murrell, Carter und Halonen ([29], 1982), die von Bowman et al. ([30], 1993) und schließlich die aktuelle PES von Mourik et al. ([25], 2001). Der Wert für die Höhe der Potentialbarriere ist besonders wichtig, weil die TST in diesem Bereich sehr sensitiv gegenüber kleinen Schwankungen ist. Die Angaben in den genannten Untersuchungen weisen mitunter sehr große Unterschiede auf. Der Wert $\Delta E_0 = 0,332\,392 \cdot 10^{-18}$ J aus [25] (in Frequenzdarstellung $16\,733\text{ cm}^{-1}$) stimmt sehr gut mit aktuellen experimentellen Referenzwerten wie in [31] überein.

Zur graphischen Darstellung der PES trägt man die Energie über alle Parameter des Systems auf. Wählt man Jacobi-Koordinaten, dann erhält man eine dreidimensionale Fläche im \mathbb{R}^4 . Der Abstand s zwischen den Atomkernen von C und N ändert sich allerdings nur geringfügig. Man vereinfacht die Betrachtungen, indem man ihn als konstant behandelt. In Abbildung 2 aus [25] ist die Energie der Reaktion in Abhängigkeit vom Abstand und vom Winkel des Protons zur Molekülachse aufgetragen. Die Energie wird durch Höhenlinien dargestellt, Anfangs-, Übergangs- und Endzustand sind durch Kreuze markiert. In Abbildung 3 aus [26] ist die Höhe der potentiellen Energie über dem Reaktionsverlauf aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf des H-Atoms auf dem Weg minimaler Energie (MEP).

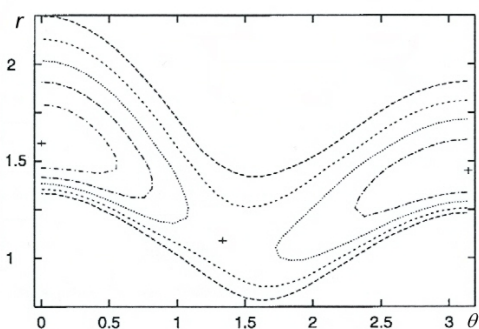


Abb. 2: Energieprofil in Abhängigkeit vom θ und r

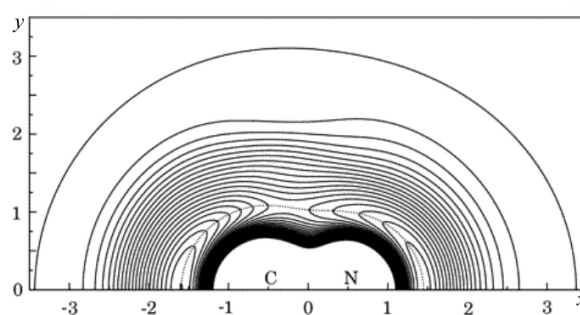


Abb. 3: Energiediagramm über dem Reaktionsverlauf

Die Reaktionskoordinate wird durch die Kurve auf der PES beschrieben, die dem Weg des Wasserstoffatoms entspricht. Der korrespondierende Freiheitsgrad ist in guter Näherung die Winkelschwingung von θ . In Abbildung 4 aus [26] ist das Energieprofil über der Reaktionskoordinate zu erkennen.

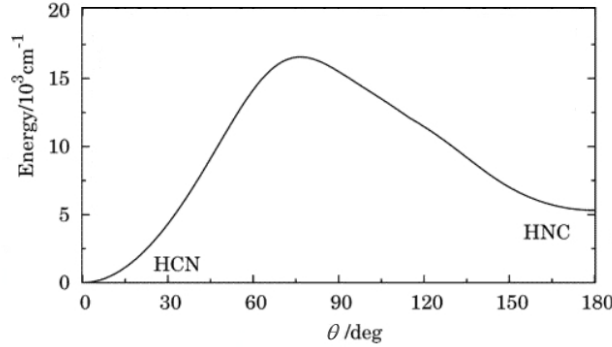


Abbildung 4: Energiekurve über der Reaktionskoordinate

Eyring-Gleichung

Die Eyring-Gleichung gemäß (3.3) für diese Reaktion lautet:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{TST}}^{\text{HCN}}(T) &= \frac{k_B T}{h} (N_A V^\circ)^0 \frac{Z_{\ddot{U}Z}}{Z_{\text{HCN}}} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} = \frac{k_B T}{h} \underbrace{\frac{Z_{\ddot{U}Z}^{\text{trans}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{trans}}}}_1 \frac{Z_{\ddot{U}Z}^{\text{rot}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{rot}}} \frac{Z_{\ddot{U}Z}^{\text{vib}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{vib}}} \underbrace{\frac{Z_{\ddot{U}Z}^{\text{el}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{el}}}}_1 e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} \\
 &= \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{\ddot{U}Z}^{\text{rot}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{rot}}} \frac{Z_{\ddot{U}Z}^{\text{vib}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{vib}}} e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}} \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Der Quotient der Translationszustandssummen und der der elektronischen Zustandssummen geben keinen Beitrag, da sich im Reaktionsverlauf die Zustandssummen nicht ändern. Die Berechnung der übrigen Faktoren folgt im nächsten Abschnitt.

Es sei bemerkt, dass die VTST beim HNC keinen Unterschied zur einfachen TST erbringt wie in [28] nachgewiesen wird.

Der Tsallis-Faktor

Der in Abschnitt 3.6.4 eingeführte q -Faktor in der Eyring-Gleichung $A(3N - 1, q)$ aus (3.26) für die betrachtete Reaktion ergibt sich mit Gleichung (1.54) bzw. den einzelnen q -Faktoren für die Zustandssummen durch:

$$\begin{aligned}
 A(8, q) &= A^{\text{trans}}(3, q) \cdot A^{\text{rot}}(3, q) \cdot A^{\text{vib}}(2, q) \\
 &= \left(\frac{1}{2 - q} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot \frac{1}{3 - 2q} \begin{cases} \left(\frac{1}{q-1} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{q-1} - \frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{1}{q-1})} & \text{für } 1 < q < \frac{3}{2} \\ \left(\frac{1}{1-q} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q} + 1)}{\Gamma(\frac{1}{1-q} + \frac{3}{2} + 1)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases}
 \end{aligned}$$

4.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante

Die Rotationszustandssummen

Die für die Rotationszustandssummen benötigten Rotationskonstanten des Ausgangs- und des Übergangszustands ermittelt man über die Trägheitsmomente der Moleküle gemäß:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (4.2)$$

Die Berechnung der Trägheitsmomente findet sich im Anhang, Abschnitt 5.3. Mit den oben beschriebenen Geometrien des Systems erhält man die Rotationskonstante für den Ausgangszustand B^{HCN} und die Rotationskonstanten $B_1^{\ddot{U}Z}$, $B_2^{\ddot{U}Z}$, $B_3^{\ddot{U}Z}$ des Übergangszustands:

$$\begin{aligned} B^{\text{HCN}} &- 1,466\,18\text{ cm}^{-1} \\ B_1^{\ddot{U}Z} &- 13,94946\text{ cm}^{-1} \\ B_2^{\ddot{U}Z} &- 1,618\,68\text{ cm}^{-1} \\ B_3^{\ddot{U}Z} &- 1,831\,16\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die Zustandssummen bei beliebiger Temperatur ergeben sich gemäß (1.40) und (1.42):

$$\begin{aligned} Z_{\text{HCN}}^{\text{rot}} &= \frac{1}{hc\beta B^{\text{HCN}}} = 0,474 \cdot T \\ Z_{\ddot{U}Z}^{\text{rot}} &= \sqrt{\frac{\pi}{h^3 c^3 \beta^3 B_1^{\ddot{U}Z} B_2^{\ddot{U}Z} B_3^{\ddot{U}Z}}} = 0,159\,72 \cdot \sqrt{T^3} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Entkopplung der Rotations-Vibrations-Zustände im Fall des linearen HCN

Die Winkelschwingung des HCN-Moleküls ist entartet. Schwingt das Proton aus der x -Achse heraus, ist die lineare Struktur des HCN nicht länger gegeben und die Rotation um die Molekülachse ist nicht frei. Die Schwingungsbewegung des Protons und die Rotationsbewegung sind nicht unabhängig, die Energiezustände des Systems somit gekoppelt und die Zustandssumme ist nicht ohne weiteres in Rotations- und Vibrationsanteil faktorisierbar. Gemäß [27] lässt sich die Zustandssumme dennoch in einen reinen Schwingungs-, einen reinen Rotations- und einen Kopplungsanteil zerlegen. Im Artikel [27] werden verschiedene Ansätze zur Berechnung der gekoppelten Zustandssumme besprochen und verglichen. Als Referenz dient der Wert, der durch die Summation über alle gekoppelten Rotations-Vibrations-Zustände ermittelt wurde. Die hier verwendeten anharmonischen Zustände wurden exakt berechnet, was bei dieser Systemgröße noch möglich ist. Daneben werden die Zustände über die Störungstheorie zweiter Ordnung (PT2) berechnet. Die Zustandssumme wird in Analogie zur exakten Lösung über Summation der PT2-Rotations-Vibrations-Zustände berechnet. Es folgen Ansätze, die eine Berechnung erheblich vereinfachen. Zunächst vernachlässigt man den Kopplungsterm, was zur Separabilität der Zustandssumme führt. Der Rotationsanteil wird auf dem üblichen Weg und der Schwingungsanteil zum einen erneut über Summation der PT2-Vibrations-Zustände und zum anderen über die Produktformel für harmonische Schwingungen, statt über Summation, berechnet. Hierbei nutzt man die Normalschwingungen, die mit Hilfe der

PT2 ermittelt wurden. Der letztgenannte Ansatz wird als einfache Störungstheorie (SPT, Simple Perturbation Theory) bezeichnet. Die verschiedenen Methoden liefern Werte, die nah an der exakten Lösung liegen, was eine separable Untersuchung der beiden Zustandssummen rechtfertigt.

Die Schwingungszustandssummen

Bei der Berechnung des Vibrationsanteils der Zustandssumme $Z_{(n)}^{\text{vib}}$ durch die Formel (1.47) geht man von der Annahme aus, dass sich die Molekülschwingungen durch harmonische Oszillation approximieren lassen und somit die Schwingungsenergieniveaus äquidistant sind, d. h. die angeregten Frequenzen einem Vielfachen der Grundschwingungsfrequenz ν_i entsprechen. Die ν_i werden als Differenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand der betreffenden Normalschwingung ermittelt. Aus verschiedenen experimentellen wie theoretischen Untersuchungen ist aber bekannt, dass die exakten Schwingungsenergieniveaus nicht äquidistant sind. Um eine exakte Lösung der Schwingungszustandssumme zu erhalten ist es notwendig, auf die allgemeine Formel $Z^{\text{vib}} = \sum_j e^{-\beta E_j}$ zurückzugehen und über alle anharmonischen Schwingungszustände j zu summieren. Wählt man den Ansatz der SPT gemäß [27], dann wird die Formel (1.47) für $Z_{(n)}^{\text{vib}}$ mit modifizierten Normalschwingungen verwendet. Die Vibrationszustandssumme bleibt damit auch für größere Moleküle berechenbar und weicht nur wenig vom exakten Wert ab. Gemäß dieses Ansatzes werden zur Berechnung die PT2-Frequenzen von [27] verwendet. Den Daten stimmen mit den Werten von [25] und experimentellen Vergleichswerten nahezu überein.

Ausgangszustand		Übergangszustand	
ν_1^{HCN}	2 097,26	$\nu_1^{\text{ÜZ}}$	2 157,66
ν_2^{HCN}	715,41		
ν_3^{HCN}	3 308,67	$\nu_3^{\text{ÜZ}}$	3 002,08
ν_0^{HCN}	3 480,83	$\nu_0^{\text{ÜZ}}$	2 647,60

Tabelle 3: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}

Die Nullpunktsschwingungsfrequenz ν_0 ergibt sich als die Hälfte der Summe der Normalschwingungsfrequenzen. Für den Übergangszustand sind nur zwei Schwingungsfrequenzen angegeben; die Winkelschwingung des Protons durch den Sattelpunkt entspricht dem Reaktionsverlauf. Sie ist damit kein Freiheitsgrad, der zur Zustandssumme beiträgt. Für das lineare HCN trägt die Winkelschwingung aufgrund der Entartung quadratisch zur Zustandssumme bei. Es ergeben sich gemäß Formel (1.47):

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{HCN}}^{\text{vib}} &= \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}})(1 - e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}})^2(1 - e^{-\frac{h\nu_3}{k_B T}})} \\
 &= \frac{e^{-5\,008,132 \cdot T^{-1} \text{ K}}}{(1 - e^{-3\,017,486 \cdot T^{-1} \text{ K}})(1 - e^{-1\,029,314 \cdot T^{-1} \text{ K}})^2(1 - e^{-4\,760,433 \cdot T^{-1} \text{ K}})} \\
 &= \frac{e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}})(1 - e^{-\frac{h\nu_3}{k_B T}})} \\
 &= \frac{e^{-3\,809,302 \cdot T^{-1} \text{ K}}}{(1 - e^{-3\,104,388 \cdot T^{-1} \text{ K}})(1 - e^{-4\,319,319 \cdot T^{-1} \text{ K}})}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Ergebnisse

Tabelle 4 enthält die Zustandssummen des HCN-Moleküls und des Übergangszustands bei verschiedenen Temperaturen gemäß (4.3) und (4.4). Obwohl die angegebene Berechnung auf Approximationen zurückgreift, sind die Abweichungen von exakt berechneten Zustandssummen, die über die Summation über alle Energieniveaus des HCN ermittelt wurden (vgl. [32]), sehr gering.

T (in K)	$Z_{\text{HCN}}^{\text{vib}}$	$Z_{\text{ÜZ}}^{\text{vib}}$	$Z_{\text{HCN}}^{\text{rot}}$	$Z_{\text{ÜZ}}^{\text{rot}}$
200	$1,349 \cdot 10^{-11}$	$5,348 \cdot 10^{-9}$	94,809	451,758
298	$5,361 \cdot 10^{-8}$	$2,808 \cdot 10^{-6}$	141,265	821,647
300	$6,006 \cdot 10^{-8}$	$3,058 \cdot 10^{-6}$	142,213	829,933
400	$4,282 \cdot 10^{-6}$	$7,316 \cdot 10^{-5}$	189,618	1277,765
500	$5,884 \cdot 10^{-5}$	$4,923 \cdot 10^{-4}$	237,022	1785,731
600	$3,550 \cdot 10^{-4}$	$1,760 \cdot 10^{-3}$	284,427	2347,405
700	$1,337 \cdot 10^{-3}$	$4,393 \cdot 10^{-3}$	331,831	2958,068
800	$3,743 \cdot 10^{-3}$	$8,772 \cdot 10^{-3}$	379,236	3614,066
900	$8,595 \cdot 10^{-3}$	$1,512 \cdot 10^{-2}$	426,640	4312,458
1000	$1,716 \cdot 10^{-2}$	$2,352 \cdot 10^{-2}$	474,044	5050,811
1200	$5,149 \cdot 10^{-2}$	$4,649 \cdot 10^{-2}$	568,853	6639,464
1400	$1,207 \cdot 10^{-1}$	$7,739 \cdot 10^{-2}$	663,662	8366,680
1500	$1,734 \cdot 10^{-1}$	$9,568 \cdot 10^{-2}$	711,066	9278,932
1600	$2,412 \cdot 10^{-1}$	$1,158 \cdot 10^{-1}$	758,471	10222,122
1800	$4,321 \cdot 10^{-1}$	$1,612 \cdot 10^{-1}$	853,280	12197,473
2000	$7,147 \cdot 10^{-1}$	$2,135 \cdot 10^{-1}$	948,089	14258,851

Tabelle 4: Rotations- und Schwingungszustandssummen für verschiedene Temperaturen

T (in K)	$\frac{k_B T}{h}$	$\frac{Z_{\text{ÜZ}}^{\text{rot}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{rot}}} \cdot \frac{Z_{\text{ÜZ}}^{\text{vib}}}{Z_{\text{HCN}}^{\text{vib}}}$	$e^{-\frac{\Delta E_0}{k_B T}}$	k_{TST}
200	$4,167 \cdot 10^{12}$	1888,929	$5,269 \cdot 10^{-53}$	$4,148 \cdot 10^{-37}$
298	$6,209 \cdot 10^{12}$	304,701	$8,202 \cdot 10^{-36}$	$1,552 \cdot 10^{-20}$
300	$6,251 \cdot 10^{12}$	297,179	$1,405 \cdot 10^{-35}$	$2,611 \cdot 10^{-20}$
400	$8,335 \cdot 10^{12}$	115,139	$7,259 \cdot 10^{-27}$	$6,966 \cdot 10^{-12}$
500	$1,042 \cdot 10^{13}$	63,038	$1,227 \cdot 10^{-21}$	$8,056 \cdot 10^{-7}$
600	$1,250 \cdot 10^{13}$	40,918	$3,749 \cdot 10^{-18}$	$1,918 \cdot 10^{-3}$
700	$1,459 \cdot 10^{13}$	29,295	$1,157 \cdot 10^{-15}$	$4,944 \cdot 10^{-1}$
800	$1,667 \cdot 10^{13}$	22,332	$8,520 \cdot 10^{-14}$	$3,176 \cdot 10^1$
900	$1,875 \cdot 10^{13}$	17,777	$2,413 \cdot 10^{-12}$	$8,045 \cdot 10^2$
1000	$2,083 \cdot 10^{13}$	14,605	$3,502 \cdot 10^{-11}$	$1,066 \cdot 10^4$
1200	$2,500 \cdot 10^{13}$	10,538	$1,936 \cdot 10^{-9}$	$5,102 \cdot 10^5$
1400	$2,917 \cdot 10^{13}$	8,085	$3,402 \cdot 10^{-8}$	$8,023 \cdot 10^6$
1500	$3,125 \cdot 10^{13}$	7,200	$1,070 \cdot 10^{-7}$	$2,409 \cdot 10^7$
1600	$3,334 \cdot 10^{13}$	6,468	$2,919 \cdot 10^{-7}$	$6,294 \cdot 10^7$
1800	$3,751 \cdot 10^{13}$	5,334	$1,553 \cdot 10^{-6}$	$3,108 \cdot 10^8$
2000	$4,167 \cdot 10^{13}$	4,501	$5,918 \cdot 10^{-6}$	$1,110 \cdot 10^9$

Tabelle 5: Die Faktoren in der Eyring-Gleichung

Für dieselben Temperaturwerte erfolgt in Tabelle 5 eine Zusammenstellung der Faktoren in der Eyring-Gleichung der Isomerisierungsreaktion (4.1). Der darin vorkommende Exponentialterm verwendet den Wert $\Delta E_0 = 0,332392 \cdot 10^{-18}$ J bzw. in Wellenlängen ausgedrückt 16733 cm^{-1} für die

Höhe der Energiebarriere gemäß [25]. In der letzten Spalte sind die Faktoren zum Ergebnis der Eyring-Gleichung, der Geschwindigkeitskonstante k_{TST} in s^{-1} , zusammengefasst.

Tabelle 6 enthält eine Auswahl an q -Faktoren $A(8, q)$. Schon für kleine Variationen von q ergeben sich große Faktoren.

$q > 1$	$A(8, q)$	$q < 1$	$A(8, q)$
1,0	1,0	1,0	1,0
1,000 1	1,000 6	0,999 9	0,999 4
1,001	1,006 4	0,999	0,993 6
1,005	1,032 5	0,995	0,968 7
1,01	1,066 3	0,99	0,938 7
1,05	1,391 8	0,95	0,734 9
1,10	1,989 5	0,90	0,550 7
1,15	2,936 1	0,85	0,419 7
1,2	4,507 6	0,80	0,324 6
1,25	7,277 0	0,75	0,254 5
1,3	12,565 7	0,70	0,201 9
1,35	23,907 9	0,65	0,161 9
1,4	53,317 0	0,60	0,131 1
1,45	167,368 7	0,55	0,107 1

Tabelle 6: q -Faktoren

Auswertung

Gäbe es explizite experimentelle Resultate, die von k_{TST} abweichende Werte erbringen, so könnten zwanglos entsprechende Faktoren aus Tabelle 6 ausgewählt werden, um die Konstante k_{TST} anzupassen. Dies würde die jeweilige Korrektur der Boltzmann-Statistik der Zustände im Sattelpunkt durch die Tsallis-Statistik mit dem ausgewählten q bedeuten. Leider haben selbst ausführliche Literaturrecherchen kein einziges experimentelles Resultat zur Kinetik der HCN-Reaktion geliefert.

In Referenz [31] ist eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstante angegeben. Mit dem veralteten Wert $16\,540\text{ cm}^{-1}$ für die Energiehöhe im Sattelpunkt (200 cm^{-1} zu niedrig) liefert diese bei $T = 700\text{ K}$ einen Wert von $k = 6,0 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ (vgl. [33]). Der Wert ist experimentell verträglich mit dem weiteren Verbrauch des entstandenen HNC in Folgereaktionen. Es kann damit eine grobe experimentelle Eingrenzung des unbekanntes Wertes für k^{TST} sein. Vergleicht man dieses k und $k_{\text{TST}} = 0,4944$ bei 700 K aus Tabelle 5, benötigt man einen Tsallis-Faktor von $A(8, q) = 0,121$. Der entsprechende q -Wert liegt bei $0,582$. Allerdings liefert [31] nur eine Abschätzung. Schon im Artikel (1992) wurde die Notwendigkeit einer direkten experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit konstatiert.

5 Anhang

5.1 Mathematische Hilfsmittel

Wahrscheinlichkeitsräume, Verteilungen und Dichten

Ein *diskreter Wahrscheinlichkeitsraum* ist ein Paar (M, \mathbf{p}) mit einer diskreten Menge $M = \{M_j\}_{j \in \mathbb{N}}$ und einer *Verteilungsfunktion* \mathbf{p} , die jedem Elementarereignis $M_j \in M$ eine Wahrscheinlichkeit zuordnet:

$$\mathbf{p} : M \rightarrow [0, 1] \quad \text{mit} \quad \sum_{M_j \in M} \mathbf{p}(M_j) = 1$$

Verallgemeinert man das Konzept auf kontinuierliche Räume, dann spricht man von *Wahrscheinlichkeitsdichten*. Statt über alle Ereignisse ω zu summieren, integriert man über den n -dimensionalen euklidischen Wahrscheinlichkeitsraum $\Omega = \mathbb{R}^n$:

$$\rho : \Omega \rightarrow [0, 1] \quad \text{mit} \quad \int_{\Omega} \rho(\omega) d\omega = 1 \quad (5.1)$$

Die Stirling-Formel

Zur näherungsweisen Berechnung von $n!$ kann man die Stirlingsche Approximation nutzen:

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} = n^{n-\frac{1}{2}} e^{-n} \sqrt{2\pi}$$

Bei sehr großen n kann man noch stärker vereinfachen, denn dann fällt der Wurzelterm nicht ins Gewicht. Es wird vor allem die Formulierung mit dem natürlichen Logarithmus verwendet:

$$\ln n! \approx n(\ln n - 1) \quad (5.2)$$

Die Lagrange-Methode

Die Methode der Lagrange-Multiplikatoren wird zur Lösung von Optimierungsproblemen mit Nebenbedingungen genutzt. Ist $f(\mathbf{y})$ mit $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^n$ die zu optimierende Funktion und sind $g_i(\mathbf{y}) = 0$ mit $i = 1, \dots, l$ die unabhängigen Nebenbedingungen, dann führt man für jede Nebenbedingung einen Lagrange-Multiplikator λ_i ein ($\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_l)$) und definiert eine neue Optimierungsfunktion:

$$h(\mathbf{y}, \lambda_1, \dots, \lambda_l) = f(\mathbf{y}) + \sum_{i=1}^l \lambda_i g_i(\mathbf{y}) \quad (5.3)$$

Die Bestimmung des Maximums von h durch Ableiten nach y_i für alle $i = 1, \dots, n$ und Nullsetzen, $\frac{\partial}{\partial y_i} h(\mathbf{y}, \lambda_1, \dots, \lambda_l) = 0$, ist äquivalent zur Lösung der Gleichung $\frac{\partial}{\partial y_i} f(\mathbf{y}) = -\sum_{i=1}^l \lambda_i \frac{\partial}{\partial y_i} g_i(\mathbf{y})$. Man ermittelt die unbekannt Multiplikatoren λ_i mit Hilfe der Nebenbedingungsgleichungen und hat damit ein Extremum $\hat{\mathbf{y}}$ von h gefunden, das gleichzeitig den Nebenbedingungen genügt. Dies ist zugleich Extremum von $f(\mathbf{y})$, denn $h(\hat{\mathbf{y}}, \boldsymbol{\lambda}) = f(\hat{\mathbf{y}}) + \sum_{i=1}^l \lambda_i g_i(\hat{\mathbf{y}}) = f(\hat{\mathbf{y}})$, da $\hat{\mathbf{y}}$ den Nebenbedingungen $g_i(\hat{\mathbf{y}}) = 0$ genügt.

Eine Integralberechnung

Für die Berechnung der Zustandssummen wird das folgende Integral verwendet:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (5.4)$$

Man nutzt den Weg über das Zweidimensionale und löst zunächst das Integral:

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy \right)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y_1^2} dy_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y_2^2} dy_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(y_1^2+y_2^2)} dy_1 dy_2$$

Dazu führt man eine Transformation auf Polarkoordinaten durch:

$$(y_1, y_2) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R} \mapsto (r, \varphi) \in [0, \infty] \times [0, 2\pi]$$

$$r^2 = y_1^2 + y_2^2 \quad \text{und} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{y_2}{y_1}$$

Für das Integral folgt mit dem transformierten Integrationselement $dy_1 dy_2 = r dr d\varphi$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(y_1^2+y_2^2)} dy_1 dy_2 &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} r e^{-\alpha r^2} dr d\varphi = \\ 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-\alpha r^2} dr &= 2\pi \frac{1}{-2\alpha} e^{-\alpha r^2} \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{\alpha} \end{aligned}$$

Mit der Wurzel über das 2-dimensionale Integral folgt (5.4).

Das Integral tritt i. A. mit dem Faktor $\alpha = \frac{\beta}{2m}$ und dem Vorfaktor $\frac{1}{h}$ auf. Mit Hilfe der DeBroglie-Wellenlänge $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2m\pi}}$ lässt es sich schreiben als:

$$\frac{1}{h} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{\beta}{2m} y^2} dy = \sqrt{\frac{2m\pi}{h^2 \beta}} = \frac{1}{\Lambda} \quad (5.5)$$

Die Gamma-Funktion

Die Γ -Funktion ist für $y > 0$ definiert durch:

$$\Gamma(y) = \int_0^{\infty} t^{y-1} e^{-t} dt \quad (5.6)$$

Die Γ -Funktion hat folgende Eigenschaften:

- $\Gamma(y+1) = y\Gamma(y)$ und damit $\Gamma(\ell) = (\ell-1)!$ für $\ell \in \mathbb{N}$
- $\frac{\Gamma(y+a)}{\Gamma(y+b)} = y^{a-b}$ für große y
- $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$
- $\int_0^1 y^a (1-y)^b dy = \frac{\Gamma(a+1)\Gamma(b+1)}{\Gamma(a+b+2)}$

5.2 Herleitung des ℓ -dimensionalen q -Integrals

Für das mehrdimensionale Integral, das bei der Berechnung der Zustandssumme über die Tsallis-Verteilung Verwendung findet, wird hier ein Lösungsweg angegeben:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - (1-q)(y_1^2 + \dots + y_\ell^2)\right)^{\frac{1}{1-q}} dy_1 \dots dy_\ell$$

$$= \begin{cases} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{q-1}}\right)^\ell \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{\ell}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{2}{\ell} \\ \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{1-q}}\right)^\ell \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{\ell}{2} + 1\right)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases}$$

Die Herleitung erfolgt in mehreren Schritten. Da der Integrand symmetrisch ist, kann zunächst folgende Vereinfachung bezüglich der Integrationsgrenzen vorgenommen werden:

$$I = 2^\ell \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \left(1 - (1-q)(y_1^2 + \dots + y_\ell^2)\right)^{\frac{1}{1-q}} dy_1 \dots dy_\ell$$

1. Schritt: Transformation

Der erste Schritt beim Lösen des Integrals ist die Transformation auf verallgemeinerte ℓ -dimensionale Kugelkoordinaten:

$$(y_1, \dots, y_\ell) \mapsto (r, \varphi_1, \dots, \varphi_{\ell-1})$$

$$y_1 = r \prod_{j=1}^{\ell-1} \cos \varphi_j \quad y_i = r \sin \varphi_{i-1} \prod_{j=i}^{\ell-1} \cos \varphi_j \quad y_\ell = r \sin \varphi_{\ell-1}$$

Da alle $y_i \in [0, \infty)$ für $i = 1, \dots, \ell$ positiv sind, erstreckt sich der Radius r auf den gesamten positiven reellen Bereich und die Winkel reichen jeweils von 0 bis $\pi/2$. Die Transformationsformel für mehrdimensionale Integrale lautet:

$$I = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty f(y_1, \dots, y_n) dy_1 \dots dy_\ell$$

$$= \int_0^\infty \dots \int_0^\infty f(y_1(r, \varphi_1, \dots, \varphi_{\ell-1}), \dots, y_\ell(r, \varphi_1, \dots, \varphi_{\ell-1})) \nabla dr d\varphi_1 \dots d\varphi_{\ell-1}$$

Dabei bezeichnet ∇ die Funktionaldeterminante, d. h. die Determinante der Jakobimatrix. Sie ermöglicht die Umrechnung der Integrationsvariablen. In diesem Fall ergibt sich:

$$\nabla = \left| \frac{\partial(y_1, \dots, y_\ell)}{\partial(r, \varphi_1, \dots, \varphi_{\ell-1})} \right| = \left| \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial r} & \frac{\partial y_1}{\partial \varphi_1} & \dots & \frac{\partial y_1}{\partial \varphi_{\ell-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_\ell}{\partial r} & \frac{\partial y_\ell}{\partial \varphi_1} & \dots & \frac{\partial y_\ell}{\partial \varphi_{\ell-1}} \end{pmatrix} \right| = r^{\ell-1} \cos \varphi_2 \cos^2 \varphi_3 \dots \cos^{\ell-2} \varphi_{\ell-1}$$

Verwendet man $r^2 = y_1^2 + \dots + y_\ell^2$, ergibt sich für das zu lösende Integral:

$$\begin{aligned} I &= 2^\ell \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \left(1 - (1-q)(y_1^2 + \dots + y_\ell^2)\right)^{\frac{1}{1-q}} dy_1 \dots dy_\ell \\ &= 2^\ell \int_0^{\pi/2} \dots \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty (1 - (1-q)r^2)^{\frac{1}{1-q}} r^{\ell-1} \cos \varphi_2 \dots \cos^{\ell-2} \varphi_{\ell-1} dr d\varphi_1 \dots d\varphi_{\ell-1} \\ &= 2^\ell \int_0^\infty (1 - (1-q)r^2)^{\frac{1}{1-q}} r^{\ell-1} dr \cdot \prod_{j=1}^{\ell-1} \int_0^{\pi/2} \cos^{j-1} \varphi_j d\varphi_j \end{aligned}$$

Damit zerfällt das ℓ -dimensionale Integral in ein Produkt aus ℓ eindimensionalen Integralen.

2. Schritt: Winkelanteil

Zur Lösung der Winkelintegrale wird $\int_0^{\pi/2} \cos^{j-1} \varphi_j d\varphi_j = \frac{(j-1)(j-3)\dots}{(j)(j-2)\dots} a$ verwendet, mit $a = 1$ für ungerade j und $a = \frac{\pi}{2}$ für gerade j . Die Formel lässt sich leicht rekursiv verifizieren. Für das Produkt ergibt sich:

$$\prod_{j=1}^{\ell-1} \int_0^{\pi/2} \cos^{j-1} \varphi_j d\varphi_j = \begin{cases} \frac{1}{(\ell-2)(\ell-4)\dots 2} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\ell/2} & \text{für } \ell \text{ gerade} \\ \frac{1}{(\ell-2)(\ell-4)\dots 3} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{(\ell-1)/2} & \text{für } \ell \text{ ungerade} \end{cases}$$

3. Teil: Radialanteil

Beim Lösen des Radialanteils wird unterschieden, ob q kleiner oder größer als 1 ist, denn es muss $(1 - (1-q)r^2) > 0$ gelten, weil sonst eine Potenzierung mit $\frac{1}{1-q}$ im Reellen nicht definiert ist.

1. Fall: $1 < q < 1 + \frac{2}{\ell}$

Man führt die Substitution $(1 - (1-q)r^2) = \frac{1}{1-t}$ durch, es ergibt sich $r = \sqrt{\frac{t}{(q-1)(t-1)}}$ mit dem neuen Integrationsbereich $t \in (0, 1)$; $dr = \frac{dt}{2\sqrt{q-1}(1-t)^{3/2}t^{1/2}}$. Mit Hilfe der Gammafunktion folgt:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (1 - (1-q)r^2)^{\frac{1}{1-q}} r^{\ell-1} dr &= \int_0^1 \left(\frac{1}{1-t}\right)^{\frac{1}{1-q}} \left(\frac{t}{(q-1)(t-1)}\right)^{\frac{\ell-1}{2}} \frac{dt}{2\sqrt{q-1}(1-t)^{3/2}t^{1/2}} \\ &= \frac{1}{2(q-1)^{\ell/2}} \int_0^1 (1-t)^{\left(\frac{1}{q-1} - \frac{\ell}{2} - 1\right)} t^{\left(\frac{\ell}{2} - 1\right)} dt = \frac{\Gamma\left(\frac{\ell}{2}\right)}{2(q-1)^{\ell/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{\ell}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \end{aligned}$$

2. Fall: $0 < q < 1$

Hier verwendet man die Substitution $(1 - (1-q)r^2) = t$ bzw. $r = \sqrt{\frac{1-t}{1-q}}$ mit dem neuen Integrationsbereich $(0, 1)$. Mit $dr = \frac{-dt}{2\sqrt{(1-q)(1-t)}}$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \int_0^{\sqrt{\frac{1}{1-q}}} (1 - (1-q)r^2)^{\frac{1}{1-q}} r^{\ell-1} dr &= - \int_1^0 t^{\frac{1}{1-q}} \left(\frac{1-t}{1-q}\right)^{\frac{\ell-1}{2}} \frac{dt}{2\sqrt{(1-q)(1-t)}} \\ &= \frac{1}{2(1-q)^{\ell/2}} \int_0^1 t^{\frac{1}{1-q}} (1-t)^{\frac{\ell}{2} - 1} dt = \frac{\Gamma\left(\frac{\ell}{2}\right)}{2(1-q)^{\ell/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{\ell}{2} + 1\right)} \end{aligned}$$

In diesem Fall ist die obere Integrationsgrenze im Radialintegral nicht ∞ , sondern $\frac{1}{1-q}$. Für alle Werte von r oberhalb dieser Grenze wird der Ausdruck $(1 - (1-q)r^2)$ negativ. Für q nahe bei Eins ist diese obere Grenze genügend groß, sodass das Abschneiden des Integrals keinen relevanten Fehler verursacht.

4. Schritt: Fallunterscheidung für Γ -Funktion

Für $\ell \in \mathbb{N}$ lässt sich $\Gamma\left(\frac{\ell}{2}\right)$ umformen:

$$\Gamma\left(\frac{\ell}{2}\right) = \begin{cases} \left(\frac{\ell}{2} - 1\right)! = \left(\frac{\ell-2}{2}\right)! = 2^{-(\frac{\ell}{2}-1)}(\ell-2)(\ell-4)\dots 4 \cdot 2 & \text{für } \ell \text{ gerade} \\ \left(\frac{\ell}{2} - 1\right)\left(\frac{\ell}{2} - 3\right)\dots \Gamma(1/2) = 2^{-\frac{\ell-1}{2}}(\ell-2)(\ell-4)\dots 5 \cdot 3\sqrt{\pi} & \text{für } \ell \text{ ungerade} \end{cases}$$

Betrachtet man diese Fallunterscheidung zusammen mit der für den Winkelanteil, so ergibt sich:

$$\Gamma\left(\frac{\ell}{2}\right) \prod_{j=1}^{\ell-1} \int_0^{\pi/2} \cos^{j-1} \varphi_j d\varphi_j = \begin{cases} 2^{-(\frac{\ell}{2}-1)} \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\ell/2} = 2 \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)^\ell & \text{für } \ell \text{ gerade} \\ 2^{-\frac{\ell-1}{2}} \sqrt{\pi} \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right)^{(\ell-1)/2} = 2 \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)^\ell & \text{für } \ell \text{ ungerade} \end{cases}$$

5. Schritt: Zusammenfassung

Trägt man die einzelnen Teilschritte zusammen, erhält man das Ergebnis:

$$\begin{aligned} I &= 2^\ell \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \left(1 - (1-q)(y_1^2 + \dots + y_\ell^2)\right)^{\frac{1}{1-q}} dy_1 \dots dy_\ell \\ &= 2^\ell \int_0^\infty (1 - (1-q)r^2)^{\frac{1}{1-q}} r^{\ell-1} dr \cdot \prod_{j=1}^{\ell-1} \int_0^{\pi/2} \cos^{j-1} \varphi_j d\varphi_j \\ &= \frac{2^\ell}{2} \Gamma\left(\frac{\ell}{2}\right) \prod_{j=1}^{\ell-1} \int_0^{\pi/2} \cos^{j-1} \varphi_j d\varphi_j \cdot \begin{cases} \frac{1}{(q-1)^{\ell/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{\ell}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{2}{\ell} \\ \frac{1}{(1-q)^{\ell/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{\ell}{2} + 1\right)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases} \\ &= 2^\ell \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)^\ell \cdot \begin{cases} \frac{1}{(q-1)^{\ell/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q-1} - \frac{\ell}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} & \text{für } 1 < q < 1 + \frac{2}{\ell} \\ \frac{1}{(1-q)^{\ell/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + \frac{\ell}{2} + 1\right)} & \text{für } 0 < q < 1 \end{cases} \end{aligned}$$

5.3 Berechnung der Trägheitsmomente

Das Trägheitsmoment I gibt die Trägheit eines starren Körpers bei einer Änderung seiner Rotationsbewegung an. Es ist abhängig von der Körperform, der Massenverteilung und der Drehachse. Ein Körper kann prinzipiell um jede beliebige Achse rotieren. Eine freie Rotationen wird aber nur über die Hauptträgheitsachsen erfolgen. Die Trägheitsmomente bezüglich dieser Achsen, die Hauptträgheitsmomente, berechnet man über den Trägheitstensor. Bei Körpern mit spezieller Geometrie und Symmetrien lässt sich die Prozedur vereinfachen und die Hauptträgheitsmomente direkt über eine Formel berechnen.

Der Trägheitsmoment des linearen HCN

Im Fall des HCN lässt sich die Formel für ein lineares dreiatomiges Molekül verwenden.³⁸ Mit den Systemdaten nach [25] gemäß Tabelle 2 und den Werten für die Atommassen aus der Tabelle der verwendeten Konstanten ergibt sich:

$$I_{\text{HCN}} = m_{\text{H}}R_{\text{CH}}^2 + m_{\text{N}}R_{\text{CN}}^2 - \frac{1}{m_{\text{HCN}}}(m_{\text{H}}R_{\text{CN}} - m_{\text{N}}R_{\text{CN}})^2$$

$$= 11,497 \text{ m}_u \text{ \AA}^2 = 1,909 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

Trägheitsmomente des Übergangszustands

Der Übergangszustand besitzt eine unsymmetrische Struktur. Um die Hauptträgheitsmomente zu bestimmen, muss man eine Hauptachsentransformation des Trägheitstensors durchführen. Zunächst wird der Schwerpunkt \mathbf{S} des Moleküls bestimmt; durch diesen verlaufen die Rotationsachsen der freien Rotationen. Dann wird der Ursprung des Koordinatensystems in den Schwerpunkt \mathbf{S} verschoben und die Koordinaten der Atome werden entsprechend modifiziert. Die Schwerpunktskoordinaten des HCN ergeben sich aus dem Mittelwert der massegewichteten Koordinaten der Atome:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{HCN}}} \begin{pmatrix} x_{\text{H}} \\ y_{\text{H}} \\ z_{\text{H}} \end{pmatrix} + \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{HCN}}} \begin{pmatrix} x_{\text{C}} \\ y_{\text{C}} \\ z_{\text{C}} \end{pmatrix} + \frac{m_{\text{N}}}{m_{\text{HCN}}} \begin{pmatrix} x_{\text{N}} \\ y_{\text{N}} \\ z_{\text{N}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,305 \\ 0,000 \\ 0,042 \end{pmatrix}$$

Nach einer Verschiebung des Koordinatensystems erhält man folgende Koordinaten für den Übergangszustand im Schwerpunktskoordinatensystem:

	H	C	N
x	-0,305	-0,627	0,559
y	0,000	0,000	0,000
z	1,081	-0,042	-0,042

Setzt man diese Werte in den Trägheitstensor für das Schwerpunktskoordinatensystem ein, folgt:

$$I = \sum_{j=\text{H,C,N}} m_j \begin{pmatrix} y_j^2 + z_j^2 & -x_j y_j & -x_j z_j \\ -x_j y_j & x_j^2 + z_j^2 & -y_j z_j \\ -x_j z_j & -y_j z_j & x_j^2 + y_j^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1,223 & 0 & 0,345 \\ 0 & 10,402 & 0 \\ 0,345 & 0 & 9,19 \end{pmatrix}$$

Die Hauptträgheitsmomente sind die Eigenwerte der Matrix, die man durch diagonalisieren erhält:

$$I = \begin{pmatrix} 1,208 \text{ m}_u \text{ \AA}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 10,414 \text{ m}_u \text{ \AA}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 9,206 \text{ m}_u \text{ \AA}^2 \end{pmatrix}$$

³⁸Führt man bei gegebener Geometrie eine Hauptachsentransformation aus, dann erhält man diese Formel (vgl. [34]).

5.4 Bezeichnungen und Konstanten

Bezeichnung	Erklärung
a, b	Phasenraumbereiche, Zustände eines chemischen Systems
A	Helmholtz-Energie (freie Energie)
$A(N, q)$	Tsallis-Faktor
AS	Ausgangsstoffe (unabhängig von der Anzahl der Moleküle)
B	Rotationskonstante
c, d	Stöchiometriezahl des Reaktionsteilnehmers C bzw. D
C, D	Reaktionsteilnehmer
[C], [D]	Konzentration von C bzw. D
e_q^x	verallgemeinerte Exponentialfunktion
E_a	Aktivierungsenergie
E_i	Energiezustände
$\mathbb{E}(f)$	Erwartungswert einer Funktion f
G	Gibbs-Energie (freie Enthalpie)
G°	Gibbs-Energie bei konstantem Standarddruck P°
H	Enthalpie
\mathcal{H}	Hamiltonfunktion
\mathbf{H}	Hamiltonoperator
$H(\mathbf{x})$	Heaviside-Funktion
$\mathfrak{H}(t)$	H-Funktional
I	Trägheitsmoment einer Rotation
J	Reaktionsteilnehmer
k	allgemeine Geschwindigkeitskonstante
k_{TST}	Geschwindigkeitskonstante der Eyring-Gleichung
k_{ab}	Geschwindigkeitskonstante für den Übergang von a nach b
k_{CD}	Geschwindigkeitskonstante der TST (in Phasenraumformulierung)
\bar{k}	Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktion $\ddot{Z} \longrightarrow \text{RP}$
K_c	Gleichgewichtskonstante bezüglich der Konzentrationen
\bar{K}_c	Gleichgewichtskonstante des Vergleichsgewichts $\text{AS} \rightleftharpoons \ddot{Z}$
K_N	Gleichgewichtskonstante bezüglich der Stoffmengen
K_P	Gleichgewichtskonstante bezüglich der Partialdrücke
$\ln_q x$	verallgemeinerte Logarithmusfunktion
L	Länge des zulässigen Ortsbereichs eines Teilchens
m	Masse
M	Reaktionsteilnehmer
n	Stoffmenge
\hat{n}	Normalenvektor auf S
N	Teilchenanzahl
N_T^{ab}	Sprungzahl (zwischen a und b im Zeitintervall $[0, T]$)

$\mathbf{p} \in \mathbb{R}^n$	Impulskoordinaten
\mathfrak{p}_i	Wahrscheinlichkeit eines Energiezustands
\mathfrak{p}_q	Verallgemeinerte q -Verteilung, Tsallis-Verteilung
P	Druck
P°	Standarddruck von 1 bar
q	Verallgemeinerungsparameter der Tsallis-Statistik
Q	Wärme
r, s, θ	Jacobi-Koordinaten zur innermolekularen Parametrisierung des HCN
$\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_n)$	Elektronenkoordinaten eines chemischen Systems
$\mathbf{R} = (R_1, \dots, R_N)$	Kernkoordinaten eines chemischen Systems
R_a	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Phasenraummenge a
RP	Reaktionsprodukte (unabhängig von der Anzahl der Moleküle)
S	Entropie
S_q	verallgemeinerte q -Entropie, Tsallis-Entropie
S	Hyperfläche des Konfigurationsraums, Potentialrücken der PES
t	Zeit
t_a	Verweildauer im Phasenraumbereich a
T	Temperatur
\mathcal{T}	kinetische Energie
\mathbf{T}	Operator der kinetischen Energie
$\mathbf{T}_k, \mathbf{T}_e$	Teiloperatoren der molekularen Schrödingergleichung
$u(\mathbf{x})$	Reaktionskoordinate
U	innere Energie
v	Reaktionsgeschwindigkeit
V	Volumen
\mathcal{V}	potentielle Energie
\mathbf{V}	Potentialoperator
$\mathbf{V}_{kk}, \mathbf{V}_{ke}, \mathbf{V}_{ee}$	Teiloperatoren der molekularen Schrödingergleichung
w	Arbeit
$W(E)$	Gewicht eines Makrozustands
$\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$	Ortskoordinaten
Z	Zustandssumme
Z_x	Zustandssumme im Ortsraum
Z_N	Zustandssumme eines Systems mit N unabhängigen Teilchen
Z_q	verallgemeinerte q -Zustandssumme, Tsallis-Zustandssumme
Z^{trans}	Translationszustandssumme
Z^{rot}	Rotationszustandssumme
Z^{vib}	Vibrationszustandssumme
Z^{el}	elektronische Zustandssumme
∇	Nabla-Operator
\propto	Proportionalitätszeichen

$\beta = \frac{1}{k_B T}$	inverse Temperatur (mit k_B skaliert)
γ	Stöchiometriezahl des Reaktionsteilnehmers J
Γ	Gamma-Funktion
δ	Delta-Funktion
ΔE_0	Änderung der absoluten Energie einer Reaktion
$\Delta\gamma$	Änderung der Stöchiometriezahlen
ε_i	Energiezustand eines Teilchens
θ_k	Wellenfunktion der Kerne
κ_{TK}	Transmissionskoeffizient
Λ	thermische DeBroglie-Wellenlänge
μ	chemisches Potential
ν	Schwingungsfrequenz
ν_S	Schwingungsfrequenz der Sattelpunktsschwingung entlang $u(\mathbf{x})$
$\tilde{\nu}$	mittlere Übergangsfrequenz
$\tilde{\nu}_{\text{TST}}$	mittlere Übergangsfrequenz der TST im Sattelpunkt
ξ	Reaktionslaufzahl
ρ	allgemeine Verteilungsdichte im Phasenraum
ρ_{mk}	Verteilungsdichte des mikrokanonischen Ensembles
ρ_k	Verteilungsdichte des kanonischen Ensembles
ρ_{gk}	Verteilungsdichte des großkanonischen Ensembles
$\tilde{\rho}$	Einteilchenverteilungsdichte
ϕ	Zeitanteil der Wellenfunktion
φ_{el}	Wellenfunktion der Elektronen
χ_C	Indikatorfunktion des Phasenraumbereichs C
ψ	zeitunabhängige Wellenfunktion
Ψ	Wellenfunktion eines quantenmechanischen Systems
ω	Punkt im Phasenraum
$\tilde{\omega}(t)$	Trajektorie im Phasenraum
Ω	Phasenraum

Konstante	Wert	Bezeichnung
k_B	$1,380\,65 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Boltzmannkonstante
N_A	$6,022\,141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrokonstante
R	$8,314\,51 \text{ J K mol}^{-1}$	universelle Gaskonstante ($R = N_A \cdot k_B$)
h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Planck-Konstante
\hbar	$1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Plancksches Wirkungsquantum ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)
c	$29\,979\,245\,800 \text{ cm s}^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit
m_u	$1,660\,56 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	atomare Masseneinheit ($m_u = \frac{1}{N_A} \text{ g mol}^{-1}$)
\AA	10^{-10} m	Ångström
m_H	$1,008 m_u$	Atommasse des Wasserstoffatoms
m_C	$12,011 m_u$	Atommasse des Kohlenstoffatoms
m_N	$14,007 m_u$	Atommasse des Stickstoffatoms

Literatur- und Quellenverzeichnis

Literatur zu Grundlagen der physikalischen Chemie und Zustandssummen

- [1] Peter Atkins: Physikalische Chemie, Weinheim Wiley-VCH, 1990
- [2] Thomas Engel, P.Reid: Physikalische Chemie, Pearson Education, 2006
- [3] Ira N. Levine: Physical Chemistry, McGraw-Hill, 2002
- [4] Kerson Huang: Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, 1987
- [5] Franz Schwabl: Statistische Mechanik, Springer-Verlag Heidelberg, 2006
- [6] Reinhard Hentschke: Statistische Mechanik, Weinheim Wiley-VCH, 2004
- [7] Hermann Schulz: Statistische Physik, Verlag Harri Deutsch, 2005

Literatur zur Tsallis-Statistik

- [8] Constantino Tsallis: „Possible generalization of the Boltzmann-Gibbs statistics“, *Journal of Statistical Physics* 52 (1988), 479–487
- [9] Constantino Tsallis: „What should a statistical mechanics satisfy to reflect nature?“, *Physica D* 193 (2004) 3–34
- [10] Angel Plastino: „Why Tsallis Statistics“, *Physica A* 344 (2004), 608–613
- [11] Constantino Tsallis, „Some thoughts on theoretical physics“, *Physica A* 344 (2004), 718–736
- [12] Constantino Tsallis: „Nonextensive Statistical Mechanics: Construction and Physical Interpretation“, Kapitel I aus *Nonextensive Entropy: Interdisciplinary Applications*, Murray Gell-Mann, Constantino Tsallis (Eds.), Oxford, University Press 2004, Seite 1–34
- [13] Angel R. Plastino: „Tsallis Theory, the Maximum Entropy Principle, and Evolution Equations“, Kapitel III aus *Nonextensive Statistical Mechanics and its Applications*, Sumiyoshi Abe, Yoku Okamoto (Eds.), Springer 2001, 137–191
- [14] I. Andricioaei, John E. Staub: „Computational Methods for the Simulation of Classical and Quantum Many Body Systems, Sprung from Nonextensive Thermostatistics“, Kapitel IV aus *Nonextensive Statistical Mechanics and its Applications*, Sumiyoshi Abe, Yoku Okamoto (Eds.), Springer 2001, 193–233
- [15] Renio S. Mendes, C. A. Lopes, E. K. Lenzi, L. C. Malacarne: „Variational methods in non-extensive Tsallis statistics: a comparative study“, *Physica A* 344 (2004), 562–567

Literatur zu theoretischer Chemie, Reaktionskinetik und TST

- [16] Joachim Reinhold: Quantentheorie der Moleküle, Teubner Stuttgart, 1994
- [17] Bernd Hartke: Skript zur Vorlesung „Theoretische Chemie II: Reaktionsdynamik“, Universität Kiel
- [18] Keith J. Laidler: Theories of Chemical Reaction Rates, McGraw-Hill, 1969
- [19] Eric Vanden-Eijnden, Fabio A. Tal: „Transition State Theory: Variational formulation, dynamical corrections, and error estimates“, *Journal of Chemical Physics* 123 (2005), 184103-1–184103-10
- [20] Maurice M. Kreevoy, Donald G. Truhlar: „Transition State Theory“, Kapitel I in *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions*, C. F. Bernasconi (Ed.), 4te Edition, John Wiley and Sons New York, 1986
- [21] Bruce J. Berne, Michal Berkovec: „Classical theories of reaction dynamics: Transition State Theory, spatial diffusion controlled reactions, and the energy diffusion limit“, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94 (1998), 2717–2723
- [22] Li-Ping Ju, Ke-Li Han, John Z. Zhang: „Review: Global Dynamics and Transition State Theories: Comparative Study of Reaction Rate Constants for Gas-Phase Chemical Reactions“, *Journal of Computational Chemistry* 30 Nr. 2 (2009), 305–316

Literatur zur HCN-Isomerisierung

- [23] Arthur G. Maki, Robert L. Sams: „High temperature, high resolution infrared spectral measurements on the HNC-HCN equilibrium system“, *Journal of Chemical Physics* 75, 9 (1981), 4178–4182
- [24] Georg Ch. Mellau, Branda P. Winnewisser, Manfred Winnewisser: „Near infrared emission spectrum of HNC“, *Journal of Molecular Spectroscopy* 249 (2008), 23–42
- [25] Tanja van Mourik, G. J. Harris, O. L. Polyansky, J. Tennyson, A. G. Császár, P. J. Knowles: „Ab initio global potential, dipole, adiabatic, and relativistic correction surfaces for the HCN-HNC system“, *Journal of Chemical Physics* 115, 8 (2001), 3706–3718
- [26] A. J. C. Varandas, S. P. J. Rodrigues: „New Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface for Ground-State HCN from a Multiproperty Fit to Accurate ab Initio Energies and Rovibrational Calculations“, *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006), 485–493
- [27] Alan D. Isaacson: „Anharmonic effects on the transition state theory rate constant“, *Journal of Chemical Physics* 117, 19 (2002), 8778–8785
- [28] Alan D. Isaacson: „Including anharmonicity in the calculation of rate constants. 1. The HCN/HNC Isomerization Reaction“, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), 379–388

-
- [29] J. N. Murrell, S. Carter, L. O. Halonen: „Frequency Optimized Potential Energy Functions for the Ground-State Surface of HCN and HCP“, *Journal of Molecular Spectroscopy* 93 (1982), 307–316
- [30] Joel M. Bowman, Bela Gazdy, Joseph A. Bentley, Timothy J. Lee, Christopher E. Dateo: „Ab initio calculation of a global potential, vibrational energies, and wave functions for HCN/HNC, and a simulation of the $\tilde{A} - \tilde{X}$ emission spectrum“, *Journal of Chemical Physics* 99, 1 (1993), 308–323
- [31] M. C. Lin, Yisheng He, C. F. Melius: „Communication: Implications of the HCN \rightarrow HNC Process to High-Temperature Nitrogen-Containing Fuel Chemistry“, *International Journal of Chemical Kinetics* 24 (1992), 1103–1107
- [32] R. J. Barber, Gregory J. Harris, Jonathan Tennyson: „Temperature dependent partition functions and equilibrium constant for HCN and HNC“, *Journal of Chemical Physics* 117, 24 (2002), 11239–11243
- [33] NIST, Chemical Database, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
- [34] http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_III/Traegheitsmoment.htm
- [35] <http://de.wikipedia.org>

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Datum

Unterschrift