

Reaktionsdynamik

Die theoretische Reaktionsdynamik befindet sich in einem Stadium des Übergangs. Die Untersuchung kleiner Reaktionssysteme aus drei und teilweise auch vier Atomen ist mittlerweile fast routinemäßig möglich. Rechnungen können in diesen Fällen einen genauen Einblick in die spezifischen Details der Reaktionsdynamik des betrachteten Systems liefern. Das Ziel derzeitiger Entwicklungsarbeiten ist die genaue theoretische Behandlung größerer Reaktionssysteme. Hier ist die vollständige theoretische Beschreibung von einfachen „chemisch relevanten“ Reaktionen wie radikalischen oder nucleophilen Substitutionsreaktionen eine realistische Perspektive.

Dieser Trendbericht gibt einen Überblick über wesentliche neue Entwicklungen und existierende Probleme bei der theoretischen Beschreibung der Dynamik von Reaktionsprozessen, wobei klassisch-mechanische Moleküldynamiksimulationen und phänomenologische Ansätze nicht betrachtet werden sollen.

Quanteneffekte in der Reaktionsdynamik

Um die Notwendigkeit einer quantenmechanischen Behandlung deutlich zu machen und typische Probleme aufzuzeigen, soll dem Überblick die Beschreibung eines typischen Ergebnisses vorangestellt werden. Abbildung 1 zeigt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ in einem Arrhenius-Plot. Die gezeigten theoretischen Resultate basieren auf einer von Schatz und Elgersma entwickelten Potentialfläche. Man erkennt, daß eine klassische Behandlung im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes (TST) gegenüber einer genauen quantenmechanischen Behandlung aufgrund der Vernachlässigung des Tunneleffektes deutlich zu niedrige Geschwindigkeitskonstanten ergibt. Quantenmechanische Korrekturen zur TST (QTST) können das Ergebnis verbessern (Truhlar et al., ein Übersichtsartikel findet sich in ¹⁴⁾), liefern jedoch stark methodenabhängige Resultate. Allerdings ergeben sich auch bei näherungsfreier Behandlung der Dynamik deutliche Abweichungen vom Experiment, die auf Ungenauigkeiten der Potentialfläche zurückzuführen sind.

Quantendynamik kleiner Reaktionssysteme

Ausgewählte Beispielsysteme spielen für theoretisch-methodische Entwicklungsarbeiten eine entscheidende Rolle, da sie einen Vergleich der verschiedenen Techniken ermöglichen und methodische Fortschritte sichtbar machen. In der Reaktionsdynamik ist die (vieratomige) Reaktion $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ein solches Beispielsystem. In den vergangenen zehn Jahren hat sich eine sehr große Zahl von Arbeiten mit diesem System beschäftigt. Jetzt haben die methodischen Arbeiten zu diesem System einen gewissen Abschluß gefunden. Während eine genaue Beschreibung der Dynamik in allen sechs internen Freiheitsgraden schon seit einiger Zeit möglich ist,¹⁾ konnten neue Arbeiten auch die schwächeren Effekte,²⁾ die auf die Kopplung von interner Bewegung und Rotationsbewegung des Gesamtsystems zurückgehen, einbeziehen. Diese Kopplung führt z. B. für die in Abbildung 1 gezeigte Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu Veränderungen im Bereich von 30 bis 40 Prozent. Während bei der Reaktion $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ das entscheidende Charakteristikum der Potentialfläche die Reaktionsbarriere ist, zeigen Potentialflächen anderer Reaktionen teilweise auch tiefe Potentialtäler. Die Dynamik solcher Reaktionen ist dann häufig durch Resonanzen geprägt, die von langlebigen Intermediaten hervorgerufen werden, und die theoretische Beschreibung erheblich komplizieren. Auch in diesen Fällen sind mittlerweile genaue Rechnungen für dreiatomige Reaktionssysteme möglich. Beispiele sind Untersuchungen von Honvault und Launay^{3,4)} zur Reaktion $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NH}$, von Balint-Kurti et al. zu $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ ^{3,4)} oder von Meijer und Goldfield zu $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$.⁵⁾ Die bei diesen Reaktionen intermediär gebildeten Moleküle NH_2 , H_2O bzw. HO_2 sind deutlich stabiler als die Edukte und Produkte der Reaktion. Entscheidend für den Verlauf dieser Reaktionen ist daher der Energietransfer zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden, da zum Zerfall der Intermediate die Übertragung eines Großteils der Gesamtenergie des Systems in bestimmte einzelne Freiheitsgrade erforderlich ist.

Eine analoge Situation findet sich bei unimolekularen Zerfallsprozessen. Hier untersuchten z. B. Bowman et al. den Zerfall $\text{HOCl} \rightarrow \text{HO} + \text{Cl}$,⁶⁾ Keller und Schinke $\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$ ⁶⁾ und Yamamoto und Kato $\text{HFCO} \rightarrow \text{HF} + \text{CO}$.⁷⁾ Mit diesen quantenmechanischen Rechnungen läßt sich unter anderem die Güte statistischer Ansätze zur Beschreibung von Zerfallsprozessen (RRKM-Theorie) untersuchen, deren Qualität stark vom System und der betrachteten Größe abzuhängen scheint.

Grundlage der Fortschritte in der theoretischen Reaktionsdynamik ist, neben der ständig steigenden Computerleistung, die Weiterentwicklung und Kombination einer Reihe moderner Techniken der Quantenmoleküldynamik. Filterdiagonalisierungsverfahren zur Charakterisierung langlebiger Resonanzen und stationärer Zustände oder Polynomentwicklungen zur Wellenpaketpropagation und iterativen Diagonalisation des Hamilton-Operators sind Beispiele moderner Techniken, bei denen die Trennung in zeitabhängige und zeitunabhängige, d.h. energieabhängige, Zugänge zunehmend verschwindet. Entkopplungsschemas für Reaktanden- und Produktbereiche oder die Berechnung von

Geschwindigkeitskonstanten mittels Flußkorrelationsfunktionen nutzen physikalisch-chemische Eigenschaften der Reaktionssysteme, um die Effizienz der numerischen Behandlung zu verbessern. Insgesamt gesehen beruhen die Fortschritte in diesem Bereich zumeist nicht auf grundlegend neuen Ansätzen, sondern auf der konsequenten Nutzung und Weiterentwicklung existierender Methoden.

Rotation, Spin-Bahn-Kopplung und nichtadiabatische Kopplungen

Aufgrund der zunehmenden Möglichkeit, genaue dynamische Rechnungen für eine Vielzahl von drei- und teilweise auch vieratomigen Systemen durchzuführen, werden zunehmend bisher eher vernachlässigte Effekte bei der Untersuchung von Reaktionsprozessen einbezogen. Ein Beispiel ist die Untersuchung der Kopplung zwischen internen Freiheitsgraden und der Rotationsbewegung des Gesamtsystems. So wird bei direkten Reaktionsprozessen, d. h. bei Reaktionen, die über eine Barriere verlaufen und keine langlebigen Intermediate bilden, häufig angenommen, daß im Übergangszustand die Rotation des Gesamtsystems und die Bewegung in den internen Freiheitsgraden aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen separieren („J-shifting“-Näherung). Im Rahmen dieser Näherung ist eine explizite Einbeziehung der Gesamtrotation in die dynamische Rechnung nicht mehr erforderlich, was den numerischen Aufwand erheblich vermindert. Jetzt wurde für eine Reihe von Beispielsystemen wie $\text{H}_2 + \text{OH}$,²⁾ $\text{O} + \text{HCl}$ ¹⁾ und $\text{H}_2 + \text{Cl}$ ¹⁾ die Qualität dieser Näherung durch Vergleich mit genauen Rechnungen detailliert untersucht. Es zeigte sich, daß die auf die Separation zurückgehenden Fehler vergleichsweise klein sind. Die größten Abweichungen lagen bei thermischen Geschwindigkeitskonstanten bei dreißig Prozent. Betrachtet man allerdings Prozesse, bei den langlebige Intermediate auftreten, so müssen aufgrund des Fehlens eines einzelnen ausgezeichneten Übergangszustands aufwendigere Separationsverfahren eingesetzt werden. Ein Beispiel hierzu ist die „adiabatic rotation approximation“ von Bow-man und Mitarbeitern (ähnliche Verfahren wurden auch von Miller et al. entwickelt), die z. B. bei der zuvor erwähnten Untersuchung des Zerfalls von HOCl Anwendung fand.

Spin-Bahn-Kopplungseffekte und Van-der-Waals-Kräfte im asymptotischen Bereich der Potentialfläche können erhebliche Auswirkungen auf Streuquerschnitte und anfangszustandsselektive Reaktionswahrscheinlichkeiten haben. Experimentelle Ergebnisse von Nesbitt und Mitarbeitern³⁾ zur unterschiedlichen Reaktivität der verschiedenen Spin-Bahn-Zustände des Fluors bei der Reaktion $\text{H}_2 + \text{F} \rightarrow \text{H} + \text{HF}$ waren der Anlaß zu neuen theoretischen Arbeiten von Alexander und Manolopoulos, Werner et al. sowie Aoiz et al.³⁾ Die korrekte theoretische Beschreibung erforderte dabei die Konstruktion der verschiedenen Spin-Bahn-aufgespaltenen Potentialflächen im asymptotischen Bereich sowie die Berücksichtigung der Kopplungen der verschiedenen Flächen in der dynamischen Rechnung.

Nichtadiabatische Kopplungen zwischen verschiedenen Potentialflächen, die im Verlauf des Reaktionsprozesses energetisch zugänglich werden, sind ein weiteres Element der Komplexität, das bislang häufig vernachlässigt wurde, jedoch erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion haben kann. Drukker und Schatz untersuchten nichtadiabatische Effekte für die Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$.⁴⁾ Hier zeigte sich, daß die Wechselwirkung mit anderen elektronischen Zuständen, die zum Teil asymptotisch zum Reaktionskanal $\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ korrelieren, erheblichen Einfluß auf die Reaktionswahrscheinlichkeiten hat.

Potentialflächen

Die Kenntnis genauer Potentialflächen bildet neben der Beschreibung der eigentlichen Reaktionsdynamik die Grundlage der theoretischen Behandlung von Reaktionsprozessen. Bei der Bestimmung von Potentialflächen für drei- und vieratomige Reaktionssysteme sind erhebliche Fortschritte zu verzeichnen. Grundlage dieser Entwicklung ist die standardmäßige Verfügbarkeit genauer quantenchemischer Rechnungen. Die erreichten Genauigkeiten liegen dabei teilweise im Bereich von $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Werner et al.³⁾). Derartige neue genaue Potentialflächen bilden die Grundlage für viele der zuvor besprochenen Arbeiten zur Reaktionsdynamik. Sie werden hier nicht separat behandelt, vielmehr sei auf die entsprechenden Referenzen und Beschreibungen in den dynamischen Arbeiten verwiesen. Beispielhaft für die Fortschritte sei nur die von Ochoa de Aspuru und Clary neuentwickelte Potentialfläche für die Reaktion $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ^{3, 4)} erwähnt. Diese korrigiert wesentliche Fehler der bisher genutzten Schatz-Elgersma-Potentialfläche (siehe Abbildung 1) und liefert, nach Durchführung dynamischer Rechnungen (Pogrebnya und Clary^{3, 4)}), eine wesentlich verbesserte Übereinstimmung z.B. zwischen experimentellen und theoretischen thermischen Geschwindigkeitskonstanten.

Eine wesentliche Aufgabe für zukünftige Arbeiten ist allerdings die Entwicklung von Strategien zur Konstruktion von Potentialflächen für Systeme, die aus mehr als vier Atomen bestehen. Hier stößt man auf ein Skalierungsproblem. Potentialflächen werden zumeist durch Interpolation zwischen durch genaue quantenchemische Rechnungen für verschiedene Atompositionen erhaltenen elektronischen Energiewerten oder durch Anpassen allgemeiner funktionaler Ansätze an diese Energien konstruiert. Die Anzahl der bei diesem Vorgehen benötigten Atompositionen wächst exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade und übersteigt daher für größere Systeme rasch realistische Grenzen. Daher wird die Konstruktion von Potentialflächen für vielatomige Systeme zukünftig wahrscheinlich verstärkt von chemisch motivierten Ansätzen für Potentialfunktionen ausgehen müssen, die quantenchemische Rechnungen nur für eine begrenzte

Zahl von Atompositionen erforderlich machen. Die in klassischen Moleküldynamiksimulationen häufig genutzte Alternative, die elektronische Energie jeweils direkt („on the fly“) zu berechnen, ist zur Zeit bei quantendynamischen Rechnungen wegen der großen Zahl benötigter Potentialwerte kaum realistisch.

Größere Systeme: Chemisch relevante Reaktionen

Während genaue dynamische Rechnungen zur Zeit noch auf drei- und vieratomige Systeme beschränkt sind, dringen approximative quantendynamische Rechnungen mit reduzierter Dimensionalität in den Bereich einfacher „chemisch relevanter“ Reaktionen vor. Bei diesen Rechnungen werden nicht alle Systemfreiheitsgrade berücksichtigt, sondern es werden nur drei oder vier ausgewählte Freiheitsgrade in die dynamischen Rechnungen einbezogen. Dies ermöglicht die Behandlung größerer Systeme, bedeutet aber auch eine in ihren Folgen schwer abschätzbare Näherung. Insbesondere die Auswahl der betrachteten Freiheitsgrade ist dabei von entscheidender Bedeutung. Sowohl Clary und Mitarbeiter als auch Nyman und Mitarbeiter untersuchten mit derartigen Verfahren einfache organische Reaktionen. In neuen Arbeiten untersuchen Schmatz und Clary^{3, 4)} klassische Reaktionen des S_N2 -Typs, nämlich $Cl^- + CH_3Br \rightarrow CH_3Cl + Br^-$ sowie $Cl^- + CH_3Cl \rightarrow CH_3Cl + Cl^-$, während Yu und Nyman^{3, 4)} sich mit den Radikalreaktionen $Cl^\bullet + CH_4 \rightarrow CH_3Cl + H^\bullet$ und $H^\bullet + CH_4 \rightarrow CH_4 + H^\bullet$ beschäftigen. Insbesondere die letztgenannte Reaktion scheint die bisher zumeist betrachtete Reaktion $H_2 + OH$ als neues Benchmarksystem für methodische Entwicklungen in der Reaktionsdynamik abzulösen. Mehrere Forschungsgruppen haben inzwischen mit Arbeiten in diese Richtung begonnen. In den nächsten Jahren sind daher zunehmend genaue dynamische Rechnungen, die eine wachsende Anzahl von Freiheitsgraden berücksichtigen, zu erwarten.

Während die zuvor genannten Radikalreaktionen direkt ablaufen, spielen bei den S_N2 -Reaktionen langlebige Zwischenzustände (über elektrostatische Kräfte gebundene Komplexe zwischen dem jeweiligen negativen Ion und dem Methylhalogenid) eine wesentliche Rolle. Daher sind diese Reaktionen ideale Beispielsysteme für die Untersuchung komplexer Reaktionsprozesse in größeren Systemen. Für die theoretische Behandlung ist es entscheidend, Energieumverteilungsprozesse, die die relativen Zeitskalen von Dissoziation der Zwischenzustände und Überwinden der zentralen Reaktionsbarriere bestimmen, genau zu beschreiben. In umfangreichen älteren Arbeiten wurden diese Reaktionssysteme mittels klassischer Trajektorienrechnungen untersucht.⁸⁾ Die quantenmechanischen Rechnungen von Clary et al. berücksichtigen nun zusätzlich wichtige Nullpunktsenergieeffekte, können aber aufgrund der reduzierten Dimensionalität nicht alle Energietransferprozesse zwischen den verschiedenen Schwingungsmoden zuverlässig beschreiben.

Multidimensionale Quantendynamik großer Systeme

Der numerische Aufwand der bisher besprochenen Quantendynamikrechnungen wächst exponentiell mit der Zahl der berücksichtigten Freiheitsgrade. Näherungsfreie Rechnungen mit diesen Methoden sind daher zur Zeit nur für Systeme mit bis zu vier Atomen möglich. Diese Grenze kann teilweise mit dem „Time-dependent-multi-configurational-Hartree“ (MCTDH)-Verfahren, das eine zeitabhängig optimierte Basisdarstellung nutzt, zu größeren Systemen hin verschoben werden. Eindrucksvoll belegen dies neue Rechnungen zur Quantendynamik des Pyrazin nach einer $S_0 \rightarrow S_2$ -Anregung,⁹⁾ bei denen alle 24 internen Freiheitsgrade des zehnatomigen Moleküls berücksichtigt wurden.

Pfadintegralrechnungen können die exakte Beschreibung hochdimensionaler Dynamik ermöglichen, da ihr Aufwand nicht exponentiell mit der Freiheitsgradzahl steigt, sind in ihrer praktischen Anwendung aber auf bestimmte Modell-Hamilton-Operatoren beschränkt. Dabei werden z. B. von Makri formal exakte¹⁰⁾ und von Voth et al. approximative Verfahren¹¹⁾ untersucht. Diese ermöglichen auch die Reaktionsbeschreibung in kondensierter Phase. Reduzierte Dichtematrixbeschreibungen, die eine System-Umgebungs-Separation nutzen und auf der Annahme einer schwachen System-Umgebungs-Kopplung beruhen, bieten eine alternative Methode zur Beschreibung der Reaktionsdynamik in kondensierter Phase oder an Oberflächen. Auch zeitabhängige Mean-field-Rechnungen ermöglichen approximative quantendynamische Rechnungen für große Systeme; die inelastische Streuung von Heliumatomen an Wasserclustern¹²⁾ ist ein Beispiel.

Semiklassische Anfangswertverfahren und gemischt quantenklassische Beschreibungen sind andere Verfahren zur approximativen Einbeziehung quantenmechanischer Effekte in dynamische Rechnungen, die auch für größere Systeme durchführbar sein können. So untersuchen z. B. Miller und Mitarbeiter die semiklassische Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Allerdings zeigt eine Arbeit von Brewer,¹³⁾ daß der numerische Aufwand semiklassischer Anfangswertverfahren auch exponentiell mit der Dimensionszahl steigen kann. Dies beschränkt wahrscheinlich die Möglichkeit ihrer Anwendung bei großen Systemen. Zur Berücksichtigung nichtadiabatischer Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen oder Schwingungszuständen in ansonsten rein klassischen Moleküldynamiksimulationen wird zunehmend ein heuristisches, von Tully entwickeltes Verfahren (molecular dynamics with quantum transitions)

eingesetzt. Eine theoretisch befriedigende und praktikable Beschreibung der Schnittstelle zwischen quantenmechanischem und klassischem Teilsystem ist bei gemischt quantenklassischen Verfahren allerdings immer noch ein ungelöstes Problem.

Uwe Manthe, Theoretische Chemie, TU München, E-Mail: manthe@ch.tum.de

- 1) W. Zhu, J. Dai, J. Z. H. Zhang, D. H. Zhang, J. Chem. Phys. 1996, 105, 4881; D. H. Zhang, J. C. Light, *ibid.* 1996, 105, 1291; D. H. Zhang, J. Z. H. Zhang, *ibid.* 1994, 101, 1146; D. Neuhauser, *ibid.* 1994, 100, 9272; U. Manthe, T. Seideman, W. H. Miller, *ibid.* 1993, 99, 10078.
- 2) D. H. Zhang, S.-Y. Lee, J. Chem. Phys. 1999, 110, 4435; D. H. Zhang, C. Light, *ibid.* 1998, 109, 79.
- 3) XVI. Conference on Molecular Energy Transfer, Book of Abstracts, Assisi, 1999 (entsprechende Artikel sind oder werden im Journal of Chemical Physics veröffentlicht).
- 4) V. Workshop on Quantum Reactive Scattering, Book of Abstracts, Perugia, 1999 (entsprechende Artikel sind oder werden im Journal of Chemical Physics veröffentlicht).
- 5) A. J. H. M. Meijer, E. M. Goldfield, J. Chem. Phys. 1999, 110, 870.
- 6) H.-M. Keller, R. Schinke, J. Chem. Phys. 1999, 110, 9887.
- 7) T. Yamamoto, S. Kato, J. Chem. Phys. 1998, 109, 9783.
- 8) W. L. Hase, Science 1994, 266, 998.
- 9) A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 1999, 110, 936.
- 10) N. Makri, J. Chem. Phys. 1999, 111, 6164.
- 11) S. Jang, G. Voth, J. Chem. Phys. 1999, 111, 2357.
- 12) J. Brudermann, U. Buck, E. Fredj, R. B. Gerber, M. A. Ratner, J. Chem. Phys. 1999, 111, 10069.
- 13) M. L. Brewer, J. Chem. Phys. 1999, 111, 6168.
- 14) D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein, J. Phys. Chem. 1996, 100, 12771.

Abb. 1. **Thermische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ dargestellt in einem Arrhenius-Plot: genaue quantendynamische Resultate (QM), mit der Theorie des Übergangszustanders (TST) und zwei verschiedenen quantenmechanischen Korrekturen zur TST (QTST) erhaltene Ergebnisse sowie experimentelle Werte.**