

# Untersuchung anorganischer Schlüsselreaktionen im astrophysikalischen Staubbildungsprozeß

Diplomarbeit

von

*Ingo Barth*

Mat.-Nr. 176761

Betreuer:

*Prof. Dr. E. Sedlmayr*

angefertigt am

**Zentrum für Astronomie und Astrophysik  
der Technischen Universität Berlin**

Februar 2004



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Grundlagen der Reaktionskinetik . . . . .	9
2.1.1	Definition der Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	9
2.1.2	Ordnung und Molekularität der Reaktion . . . . .	10
2.1.3	Arrhenius-Gleichung . . . . .	11
2.1.4	Reaktionstypen . . . . .	12
2.1.5	Mikroskopische Reaktionskinetik . . . . .	14
2.2	Potentialhyperfläche . . . . .	18
2.2.1	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	18
2.2.2	Potentialkurve . . . . .	20
2.2.3	Langreichweitige Potentiale . . . . .	21
2.2.4	Potentialmodelle . . . . .	24
2.2.5	Potentialhyperfläche . . . . .	25
2.2.6	Reaktionswege . . . . .	29
2.3	Chemische Reaktionen in der Thermodynamik . . . . .	34
2.3.1	Zustandssumme . . . . .	34
2.3.2	Thermodynamische Größen . . . . .	36
2.3.3	Gleichgewichtschemie . . . . .	40
2.4	Dynamik der bimolekularen Stöße . . . . .	40
2.4.1	Einfache Stoßtheorie . . . . .	41
2.4.2	Einfache Stoßtheorie mit dem anziehenden $r^{-6}$ -Potential . . . . .	41
2.5	Theorie des Übergangszustandes . . . . .	42
2.5.1	Theorie des Übergangszustandes (TST) . . . . .	43
2.5.2	Variationelle Theorie des Übergangszustandes (VTST) . . . . .	45
2.5.3	Vorteile und Nachteile der TS-Theorie und der CV-Theorie . . . . .	47
2.6	Quantenmechanische Berechnungsmethoden . . . . .	48
2.6.1	Molekülkonfigurationen . . . . .	48
2.6.2	Bestimmung der Energien . . . . .	49
2.6.3	Bestimmung der Frequenzen . . . . .	51
2.6.4	Auffinden von lokalen Minima . . . . .	51
2.6.5	Auffinden von Übergangszuständen . . . . .	52

2.6.6	Bestimmung von Reaktionswegen . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>53</b>
3.1	Kriterien zur Auswahl der Reaktionen . . . . .	53
3.2	Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> H <sub>z</sub> -Moleküle . . . . .	54
3.3	Chemische Reaktionen im SiOH-System . . . . .	59
3.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	60
3.4.1	Abgeschätzte Werte mittels der einfachen Stoßtheorie . . . . .	60
3.4.2	Mittels der CVT berechnete Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	62
3.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	79
3.5	Astrophysikalische Anwendung . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>87</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>97</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Staubbildung ist einer der wichtigen chemischen Prozesse in der Astrophysik. Staub wird insbesondere in den kühlen Winden der sich in der Endphase ihrer Entwicklung befindlichen Riesensterne gebildet. Die Staubbildung kann nur stattfinden, wenn günstige physikalische Bedingungen in der Umgebung der Sternatmosphäre erreicht werden. In den Sternatmosphären wird sie zwischen 1300 K und 700 K und bei einer Teilchenzahldichte zwischen  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  erwartet (z.B. [SEDLMAYR 1994]).

Staub kann durch eine Vielzahl von chemischen Reaktionen entstehen, die unter diesen günstigen Bedingungen ablaufen können. In sauerstoffreichen M-Sternen ist Kohlenstoff durch die Bildung des stabilen CO-Moleküls fast vollständig chemisch geblockt. In diesem Fall spielt Kohlenstoff für die Staubbildung keine Rolle mehr. Dagegen spielt das SiO-Molekül für die Staubbildung eine wichtige Rolle ([GAIL UND SEDLMAYR 1986]). In dieser Arbeit werden einige wichtige anorganische Reaktionen in den M-Sternen untersucht, die zur Staubbildung beitragen können. Da es sehr viele Reaktionen gibt, konzentriert sich diese Arbeit auf das SiOH-System, in dem nur drei Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Silizium berücksichtigt werden.

Die für die Staubbildung wichtigen Reaktionen sind die schnell ablaufenden Wachstumreaktionen, bei denen die Anzahl der Atome im Staub nach der Reaktion vergrößert wird (Staubwachstum). Wie schnell eine Reaktion abläuft, das hängt von der Umgebungstemperatur, von den Teilchenzahldichten der Ausgangsstoffe (Reaktanden) und insbesondere vom Potentialverlauf der Reaktion ab. Diese sogenannte Reaktionsgeschwindigkeit kann mittels einer *Ratengleichung* berechnet werden. Für bimolekulare Reaktionen ist sie proportional zu den Teilchenzahldichten der Reaktanden und der *Geschwindigkeitskonstante*  $k(T)$ , die auch als Reaktionsratenkoeffizient bezeichnet wird.

Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  ausgewählter Reaktionen des SiOH-Systems im relevanten Temperaturbereich von 500 K bis 2500 K. Die Bestimmung von  $k(T)$  ist insbesondere für die Reaktionen ohne Potentialbarriere sehr schwierig, weil mittels der canonical variational transition state theory (CVT) alle molekularen Eigenschaften entlang des Reaktionsweges bekannt sein müssen. Das Auffinden von Reaktionswegen auf der Potentialhyperfläche und die Bestimmung der Energien, Frequenzen und Molekülgeometrien entlang des Reaktionsweges sind

sehr zeitaufwendig und sehr wichtige Bestandteile dieser Arbeit. Für die Lösung eines chemischen Ratennetzwerks für das Windmodell eines Sterns, wo Nichtgleichgewichtseffekte auftreten können ([BECK 1993]), ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten unbedingt erforderlich. Ohne Geschwindigkeitskonstanten kann die Nichtgleichgewichtsschemie nicht berechnet werden.

Diese Arbeit gliedert sich in vier Kapitel. Im zweiten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verschiedenen physikalischen Teilgebiete erörtert, die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  von Bedeutung sind:

- Im Abschnitt 2.1 werden die *Grundlagen der Reaktionskinetik* behandelt. Dort werden die wichtigen Größen wie Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstante definiert und die wichtigen Gleichungen (Ratengleichung, Arrhenius-Gleichung) erörtert. Dann werden die verschiedenen Reaktionstypen diskutiert. Anschließend wird die mikroskopische Reaktionskinetik behandelt, in der die Geschwindigkeitskonstante ausgehend von mikroskopischen Größen (z.B. differentieller Reaktionswirkungsquerschnitt  $d\sigma_R$ ) nach den statistischen Gesetzen berechnet werden kann.
- Im Abschnitt 2.2 werden die *Potentialhyperflächen* diskutiert. Die Kenntnis des Wechselwirkungspotentials ist für die theoretische Berechnung von  $k(T)$  erforderlich. Zuerst wird erörtert, wie die Energieniveaus mittels der Schrödinger-Gleichung für Moleküle bestimmt werden können. Dann werden die Potentialkurven, langreichweitige Potentiale und Potentialmodelle für die Wechselwirkung zwischen zwei Objekten behandelt. Anschließend werden die wichtigen Begriffe der Potentialhyperfläche für mehratomige Moleküle definiert. Zum Schluß wird diskutiert, wie Reaktionswege bestimmt werden können.
- Im Abschnitt 2.3 werden die *chemischen Reaktionen in der Thermodynamik* behandelt. Zuerst wird erörtert, wie die Zustandssumme berechnet werden kann, die für die Berechnung von  $k(T)$  nach der Theorie des Übergangszustandes benötigt wird. Dann werden die thermodynamischen Größen definiert, die für die Klassifizierung der chemischen Reaktionen, für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen und für die Berechnung der Gleichgewichtsschemie benötigt werden.
- Im Abschnitt 2.4 wird die *Dynamik der bimolekularen Stöße* behandelt. Zur groben Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante werden einfache klassische Stoßmodelle (Modell der harten Kugeln) verwendet, die in diesem Abschnitt kurz erörtert werden.
- Im Abschnitt 2.5 wird die *Theorie des Übergangszustandes* (TST) eingeführt. Nur die molekularen Eigenschaften (Energie, Frequenzen, Geometrie) im Übergangszustand (Potentialbarriere) werden benötigt, um die Geschwindigkeitskonstante berechnen zu können. Bei Reaktionen ohne Übergangszustand (keine Potentialbarriere) wird die canonical variational transition state theory (CVT) angewandt, die ebenfalls ausführlich beschrieben wird. Bei dieser Theorie werden alle Eigenschaften der Zustände entlang des Reaktionsweges benötigt. Dann werden Vorteile und Nachteile der beiden Theorien verglichen und es wird diskutiert, welche Theorie zu verwenden ist.

- Im Abschnitt 2.6 werden die *quantenmechanischen Berechnungsmethoden* zusammengefaßt, d.h. wie die Energien nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Frequenzen bestimmt werden können. Anschließend werden Methoden, wie lokale Minima und Übergangszustände auf der Potentialhyperfläche zu finden sind, erläutert. Zum Schluß wird beschrieben, wie Reaktionswege in der Praxis bestimmt werden können.

Im dritten Kapitel werden die Theorien zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten angewandt. Dieses Kapitel gliedert sich in folgende Abschnitte:

- Im Abschnitt 3.1 werden die *Kriterien zur Auswahl der Reaktionen* aufgelistet. Mit diesen Kriterien können die wichtigen anorganischen Reaktionen ausgewählt werden, deren Geschwindigkeitskonstanten noch bestimmt werden sollen. In diesem Abschnitt wird ausführlich diskutiert, warum die Reaktionen im SiOH-System untersucht werden.
- Im Abschnitt 3.2 werden die molekularen Eigenschaften aller  $Si_x O_y H_z$ -Moleküle mit bis zu 4 Atomen zusammengefaßt, die mittels der BP86/6-31G(d)-Methode bestimmt wurden. Mit diesen Moleküldaten können die Zustandssummen, die thermodynamischen Größen und anschließend die Gleichgewichtschemie des SiOH-Systems berechnet werden.
- Im Abschnitt 3.3 werden die ausgewählten *chemischen Reaktionen im SiOH-System* aufgelistet, die im nächsten Abschnitt detailliert untersucht werden.
- Im Abschnitt 3.4 wird die *Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten* für die ausgewählten Reaktionen angewandt. Zuerst werden die Geschwindigkeitskonstanten mittels der einfachen Stoßtheorie abgeschätzt und dann mittels der CV-Theorie berechnet. Zum Schluß werden die Ergebnisse zusammengefaßt und diskutiert.
- Im Abschnitt 3.5 findet man eine *astropysikalische Anwendung* zur Berechnung des chemischen Ratennetzwerks im Windmodell eines M-Sterns.

Im vierten Kapitel werden diese Arbeit und deren möglichen Fortsetzungen zusammengefaßt.





# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Reaktionskinetik

#### 2.1.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Die an einer Reaktion beteiligten Atome und Moleküle können sich in der gasförmigen, in der flüssigen oder in der festen Phase befinden. Wenn eine Reaktion in einer gemeinsamen Phase abläuft, nennt man sie *homogene Reaktion*. Wenn die Reaktion zwischen zwei verschiedenen Phasen abläuft, nennt man sie *heterogene Reaktion* (z.B. die Reaktion von festem Natrium und Wasser). In Sternatmosphären können neben den homogenen Reaktionen in der Gasphase (z.B. die Reaktion von Wasser- und Sauerstoff) auch die heterogenen Reaktionen zwischen der Gasphase und der festen Phase auftreten, wenn z.B. Staubkörner weiterwachsen, verändert oder sogar zerstört werden.

Die chemische Reaktion kann durch die sogenannte *stöchiometrische Gleichung* repräsentiert werden, zum Beispiel



wobei  $a$  und  $b$  die Anzahl der Atome oder Moleküle der *Reaktanden* A und B,  $c$  und  $d$  die Anzahl der Atome oder Moleküle der *Produkte* C und D sind.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  werden *stöchiometrische Koeffizienten* genannt. Aus den Reaktanden werden in angegebener Reaktionsrichtung (Pfeilrichtung) die Produkte gebildet.

*Elementare Reaktion* ist die Reaktion, bei der die Produkte in nur einem Reaktionsschritt direkt von den Reaktanden gebildet werden können, zum Beispiel bei einem direkten Stoß zwischen den Reaktanden A und B. Wenn die Reaktion mehrere Schritte benötigt, um zu den Produkten zu gelangen, dann wird diese Reaktion als *komplexe Reaktion* bezeichnet. Bei der komplexen Reaktion werden dazwischen andere Moleküle gebildet. Eine komplexe Reaktion enthält also mindestens zwei elementare Reaktionen. Ein Beispiel der komplexen Reaktion ist  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , bei der die Moleküle OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dazwischen gebildet werden ([STEINFELD *et al.* 1989], Kapitel 15.2). Allerdings werden in dieser Arbeit nur elementare Reaktionen behandelt.

Die zeitliche Veränderung der Teilchenzahldichten eines Reaktanden wird als *Reaktionsgeschwindigkeit*  $v$  bezeichnet. Für die Reaktion (2.1) ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}, \quad (2.2)$$

wobei  $n_X$  die *Konzentration* oder *Teilchenzahldichte* von X ist. Das negative Vorzeichen in (2.2) zeigt, daß die Teilchenzahldichten der Reaktanden im Laufe der Zeit verringert werden, das heißt, die Reaktanden werden verbraucht. Für die Produkte ist das Vorzeichen positiv, da die Produkte gebildet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann auch auf der Seite der Produkte bestimmt werden:

$$v = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}. \quad (2.3)$$

Die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit wird in Teilchen pro Volumeneinheit pro Zeiteinheit (z.B.  $[\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$ ) angegeben.

### 2.1.2 Ordnung und Molekularität der Reaktion

Bei der experimentellen Untersuchung zahlreicher chemischer Reaktionen wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen von den Teilchenzahldichten der Reaktanden abhängt:

$$v = f(n_A, n_B). \quad (2.4)$$

Bei vielen Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Produkt der Potenzen der Teilchenzahldichten der Reaktanden:

$$v \propto n_A^i n_B^j. \quad (2.5)$$

Die Exponenten  $i$  und  $j$  können beliebige rationale Zahlen sein. Die Proportionalitätskonstante ist die sogenannte *Geschwindigkeitskonstante*  $k$ :

$$v = k n_A^i n_B^j. \quad (2.6)$$

Diese Gleichung wird *Ratengleichung* genannt. Die *Reaktionsordnung* ist gegeben durch

$$p = i + j. \quad (2.7)$$

Die Einheit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist abhängig von der Reaktionsordnung. Für die Reaktion zweiter Ordnung, zum Beispiel  $i = j = 1$ , ist die Einheit von  $k$  gleich Volumeneinheit pro Zeiteinheit (z.B.  $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ ).

Die *Molekularität* der Reaktion ist die gesamte Anzahl der Reaktanden. Wenn nur ein Reaktand ( $a + b = 1$ ) benötigt wird (z.B. Zerfallsreaktion, Isomerenreaktion), dann ist die Reaktion *unimolekular*:



Wenn zwei Reaktanden ( $a + b = 2$ ) benötigt werden, dann ist die Reaktion *bimolekular*:



Bei drei Reaktanden ist die Reaktion *trimolekular*, und so weiter. Die elementaren Reaktionen mit mehr als zwei Reaktanden kommen in der Natur selten vor.

Bei den elementaren Reaktionen sind die Reaktionsordnung und Molekularität immer gleich. Das heißt, die unimolekulare elementare Reaktion ist eine Reaktion erster Ordnung, die bimolekulare elementare Reaktion ist eine Reaktion zweiter Ordnung, usw.

Bei komplexen Reaktionen gilt diese Beziehung in vielen Fällen nicht. Die Molekularität und die Reaktionsordnung sind im allgemeinen verschieden, weil eine komplexe Reaktion mehrere elementare Reaktionen enthält, die unterschiedliche Ordnung haben können. Die Reaktionsordnungen der komplexen Reaktionen können im Gegensatz zu elementaren Reaktionen auch gebrochen oder negative Zahlen sein.

Für die *bimolekularen elementaren Reaktionen*, die in dieser Arbeit ausschließlich untersucht werden, ist die *Ratengleichung* für verschiedene Reaktanden A und B mit der Gleichung (2.2) gegeben durch

$$-\frac{dn_A}{dt} = k(T)n_A n_B, \quad (2.10)$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante  $k$  im allgemeinen von der Temperatur  $T$  des Systems abhängt, während diese Größe von den Teilchenzahldichten der Reaktanden und von der Zeit nicht abhängt.

### 2.1.3 Arrhenius-Gleichung

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  wurde von Svante Arrhenius 1889 durch viele experimentelle Messungen nachgewiesen. Sie kann durch die folgende empirische Gleichung beschrieben werden:

$$k(T) = A \left( \frac{T}{300 \text{ K}} \right)^\beta e^{-E_a/k_B T}. \quad (2.11)$$

Diese Gleichung nennt man *Arrhenius-Gleichung*. Das Diagramm von  $\ln k$  oder  $\log_{10} k$  gegen  $1/T$  nennt man *Arrhenius-Diagramm*. Die drei Koeffizienten, der *vorexponentielle Faktor*  $A$ , der *Temperaturkoeffizient*  $\beta$  und die *Aktivierungsenergie*  $E_a$  können an die experimentellen Daten angepaßt werden.  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante.

Für den Fall  $\beta = 0$  lautet die vereinfachte Arrhenius-Gleichung:

$$k(T) = A e^{-E_a/k_B T}. \quad (2.12)$$

Betrachtet man für diesen Fall die Differentiation von  $\ln k$  nach  $1/k_B T$

$$-\frac{d \ln k(T)}{d(1/k_B T)} = E_a, \quad (2.13)$$

dann entspricht die konstante negative Steigung der Kurve im Arrhenius-Diagramm der Größe der Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie kann wie folgt veranschaulicht werden. Diese Energie ist nötig, um die Potentialbarriere zwischen den Reaktanden und den Produkten zu überwinden und somit die Reaktion ablaufen kann. Wenn die Aktivierungsenergie  $E_a$  positiv ist, dann steigt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit zunehmender Temperatur an. Ist sie negativ, so fällt die Konstante  $k$  mit zunehmender Temperatur ab. Es gibt Fälle von Reaktionen, in denen die Aktivierungsenergie negativ ist. Das heißt, diese Reaktionen besitzen keine Potentialbarrieren.

## 2.1.4 Reaktionstypen

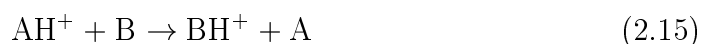
Nun werden verschiedene Typen bimolekularer Reaktionen in der Gasphase aufgelistet. Die erwarteten und experimentellen Werte der Geschwindigkeitskonstante  $k$  zwischen 500 K und 2500 K sind ebenfalls angegeben ([BECK 1993]).

1. *Reaktionen mit positiven Ionen* (RpI) sind die wichtigsten Reaktionen in der Astrophysik, die im Labor gut zu untersuchen sind. Für viele Reaktionen des Typs



ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  unabhängig von der Temperatur. Die typischen Werte liegen in der Größenordnung von  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Allerdings gibt es Ausnahmen für folgende Spezialfälle:

- *Protonsaustauschreaktionen* (PAR) ( $k \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )



- *H-Abtrennungsreaktionen* (HAR) ( $k \approx 10^{-11} - 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )



- *Ladungsaustauschreaktionen* (LAR) ( $k < 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )



2. Die *Reaktionen mit negativen Ionen* laufen im allgemeinen auch schnell ab. Darunter gibt es unterschiedliche Typen:

- *Neutralisationsreaktionen* (NR) ( $k \approx 10^{-8} - 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )



- *Assoziative Ablösungsreaktionen* (AAR) ( $k \approx 10^{-9} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )



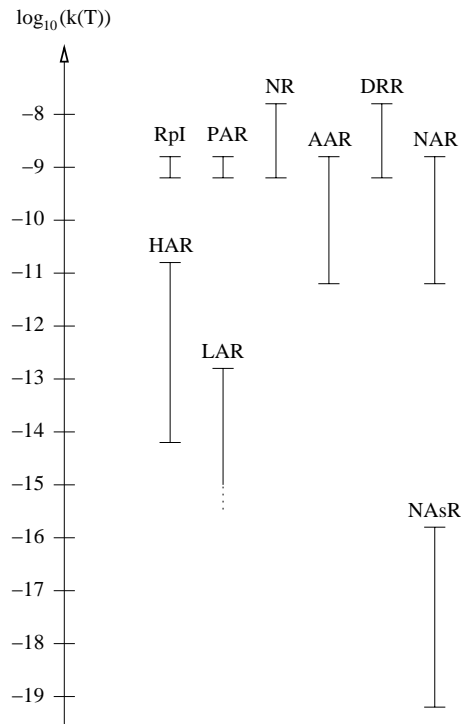


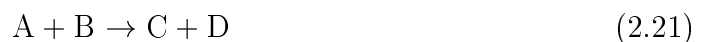
Abbildung 2.1: Skizze zur Veranschaulichung der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionstypen. Die Abkürzungen der Reaktionstypen sind im Text zu finden.

3. *Dissoziative Rekombinationsreaktionen* (DRR) laufen ebenfalls schnell ab. Das positive geladene Molekülion rekombiniert mit dem Elektron. Das neutral gewordene angeregte Molekül  $AB^*$  wird dann in zwei stabile Moleküle gespaltet. Die Anregungsenergie wird dabei in kinetische Energie umgewandelt.



Die Werte von  $k$  liegen in der Größenordnung von  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

4. *Neutrale Austauschreaktionen* (NAR) sind Reaktionen zwischen neutralen Reaktanden, wobei ein oder beide Teile der Moleküle ausgetauscht werden:



Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist im allgemeinen stark temperaturabhängig. Die typischen Werte von  $k$  liegen in der Größenordnung von  $10^{-9} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

5. *Neutrale Assoziationsreaktionen* (NAsR)



sind Reaktionen, bei denen die beiden neutralen Molekülen zuerst in ein angeregtes Molekül  $AB^*$  übergehen. Dies gelangt dann unter Emission eines Photons zum stabilen Grundzustand des Moleküls  $AB$ . Die Anregungsenergie des Moleküls ist gleich der Energie des Photons. Dieser Prozess dauert insgesamt sehr lange, weil die Geschwindigkeitskonstante für die spontanen Emission von Photonen sehr gering ist. Die Werte von  $k$  liegen in der Größenordnung von  $10^{-16} - 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

In Abbildung 2.1 sind die Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionstypen zur Veranschaulichung dargestellt.

### 2.1.5 Mikroskopische Reaktionskinetik

Bis jetzt wurde die chemische Kinetik auf der makrophysikalischen Ebene betrachtet. Um die makroskopischen Größen wie temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  oder Koeffizienten in der Arrhenius-Gleichung mittels theoretischen Methoden berechnen zu können, werden physikalischen Größen auf der mikroskopischen (molekularen) Ebene benötigt.

Nach den statistischen Gesetzen können die makroskopischen Größen (z.B. Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$ ) mittels Integration oder Summation der mikroskopischen Größen (z.B. differentieller Reaktionswirkungsquerschnitt  $d\sigma_R$ ) über alle möglichen Variablen (z.B. Zustände  $\Gamma$ ,  $\Gamma'$ , Winkelvariable  $\theta$ ,  $\phi$ , Relativgeschwindigkeit der beiden Reaktanden  $v$ ) berechnet werden. In diesem Abschnitt werden die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  und dem differentiellen Reaktionswirkungsquerschnitt  $d\sigma_R(\Gamma, \Gamma', v, \theta, \phi)$  sowie dem totalen Reaktionswirkungsquerschnitt  $\sigma_R(v)$  hergeleitet. Die theoretischen Herleitungen dieser Beziehungen werden wie folgt schematisch dargestellt:

$$d\sigma_R(\Gamma, \Gamma', v, \theta, \phi) \xrightarrow{\Gamma, \Gamma', \theta, \phi} \sigma_R(v) \xrightarrow{v} k(T). \quad (2.23)$$

Zur Untersuchung bimolekularer Reaktionen  $A + B \rightarrow C + D$  werden in Streuexperimenten zwei gekreuzte Molekularstrahlen der Reaktanden A und B verwendet (siehe Abbildung 2.2). Die Reaktanden A bzw. B bewegen sich im Laborsystem mit der konstanten Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_A$  bzw.  $\mathbf{v}_B$ , und haben bekannte Teilchenzahldichte  $n_A$  bzw.  $n_B$ . Die Relativgeschwindigkeit der beiden Reaktanden ist gegeben durch  $v = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B|$ . Außerdem sind die Reaktanden A bzw. B in einem bestimmten Schwingungs-, Rotations- und elektronischen Zustand, das zusammengefaßt wird durch  $\Gamma_A$  bzw.  $\Gamma_B$ . Für die beiden Reaktanden zusammen ist der Zustand gegeben durch  $\Gamma = \{\Gamma_A \Gamma_B\}$ .

Die beiden Molekularstrahlen reagieren in einem begrenzten Reaktionsvolumen  $V$  im Streuzentrum. Bei dieser Reaktion bilden sich dann die Produkte C und D. Dabei wird die Anzahl der Moleküle von C in einem bestimmten Zustand  $\Gamma' = \{\Gamma_C \Gamma_D\}$  am Detektor in einem Raumelement  $d\Omega$ , gegeben durch die beiden Winkel  $\theta$  und  $\phi$  vom Streuzentrum, in einem Zeitintervall  $dt$  gemessen. Die entsprechende Größe  $dN_C(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma')d\Omega/dt$  ist gegeben durch ([STEINFELD *et al.* 1989]):

$$\frac{dN_C(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma')d\Omega}{dt} = d\sigma_R(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma')vn_A n_B V d\Omega. \quad (2.24)$$

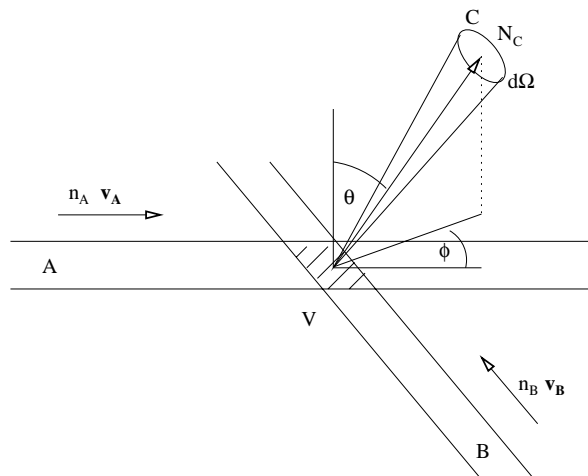


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Streuexperiments zur Untersuchung bimolekularer Reaktionen  $A+B \rightarrow C+D$

Diese Größe ist proportional zu den Teilchenzahldichten  $n_A$ ,  $n_B$ , zur Relativgeschwindigkeit  $v$  der beiden Reaktanden, zum Streuvolumen  $V$  und zum Raumelement  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ . Der Proportionalitätsfaktor  $d\sigma_R(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma')$  bezeichnet den *differentiellen Reaktionswirkungsquerschnitt*. Der Index  $R$  bedeutet, daß chemische Reaktionen im Streuzentrum stattfinden.

Jetzt wird die Gleichung (2.24) zuerst über alle möglichen Zustände  $\Gamma$ ,  $\Gamma'$  summiert und dann über alle Winkelvariablen  $\theta$ ,  $\phi$  integriert, um den totalen Reaktionswirkungsquerschnitt  $\sigma_R(v)$  zu erhalten (siehe auch Gl. (2.23)). Wenn die Reaktanden A und B im Molekularstrahl verschiedene Zustände haben, dann muß die Gleichung (2.24) über alle möglichen Zustände  $\Gamma$  mit gegebenem Gewichtungsfaktor  $f(\Gamma)$  summiert werden. Im Falle des thermischen Gleichgewichts wird die Maxwell-Boltzmann-Verteilung als Gewichtungsfaktor genommen:

$$\frac{dN_C(\theta, \phi, v, \Gamma')d\Omega}{dt} = \sum_{\Gamma} d\sigma_R(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma') f(\Gamma) v n_A n_B V d\Omega. \quad (2.25)$$

Die gesamte Anzahl der Moleküle C mit beliebigen Endzuständen  $\Gamma'$ , die am Detektor in einem Zeitintervall gemessen wird, kann mittels der Summation der Gleichung (2.25) über alle möglichen Zuständen  $\Gamma'$  ermittelt werden:

$$\frac{dN_C(\theta, \phi, v)d\Omega}{dt} = \sum_{\Gamma'} \sum_{\Gamma} d\sigma_R(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma') f(\Gamma) v n_A n_B V d\Omega. \quad (2.26)$$

Die gesamten Bildungsrate der Moleküle C bei gegebener Relativgeschwindigkeit der beiden Reaktanden A und B ergibt sich aus der Integration der Gleichung (2.26) über alle

möglichen Winkelvariablen  $\theta$  und  $\phi$ :

$$\frac{dN_C(v)}{dt} = v n_A n_B V \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sum_{\Gamma'} \sum_{\Gamma} d\sigma_R(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma') f(\Gamma) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.27)$$

Den Integralfaktor auf der rechten Seite nennt man den *totalen Reaktionswirkungswinkel*:

$$\sigma_R(v) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sum_{\Gamma'} \sum_{\Gamma} d\sigma_R(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma') f(\Gamma) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (2.28)$$

Wenn das Volumen  $V$ , in dem die Reaktionen stattfinden, zu einem geschlossenen System vergrößert wird, und dieses System im thermischen Gleichgewicht mit gegebener Temperatur  $T$  ist, dann kann die Gleichung (2.27) über alle möglichen Relativgeschwindigkeiten  $v$  und ihren möglichen Richtungen mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$f(v, T) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\mu v^2 / 2k_B T} \quad (2.29)$$

integriert werden, wobei  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  die reduzierte Masse der beiden Reaktanden ist. Es ergibt sich:

$$\frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt} = n_A n_B \int_0^\infty v \sigma_R(v) f(v, T) 4\pi v^2 dv. \quad (2.30)$$

Diese letzte Gleichung kann mit der Ratengleichung für die bimolekulare elementare Reaktion

$$\frac{dn_C}{dt} = k(T) n_A n_B \quad (2.31)$$

verglichen werden. Es gilt dann:

$$k(T) = \int_0^\infty v \sigma_R(v) f(v, T) 4\pi v^2 dv. \quad (2.32)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  ist gerade gleich dem Mittel von  $v \sigma_R(v)$  über alle möglichen Relativgeschwindigkeiten im thermischen Gleichgewicht. Diese Gleichung kann man auch schreiben als

$$k(T) = \langle v \sigma_R(v) \rangle. \quad (2.33)$$

Mit der Angabe der Maxwell-Boltzmann-Verteilung lautet diese Gleichung (2.32) dann

$$k(T) = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v \sigma_R(v) v^2 e^{-\mu v^2 / 2k_B T} dv. \quad (2.34)$$

Mit der relativen kinetischen Energie der Reaktanden  $E = \frac{1}{2}\mu v^2$  kann die Gleichung umformuliert werden:

$$k(T) = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty E \sigma_R(E) e^{-E/k_B T} dE. \quad (2.35)$$



Hier wurden die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeitskonstante und dem totalen Reaktionswirkungsquerschnitt sowie dem differentiellen Reaktionswirkungsquerschnitt hergeleitet. Alle obengenannten Herleitungen können z.B. in den Lehrbüchern ([SMITH 1980], [STEINFELD *et al.* 1989]) nachgelesen werden. Die theoretische Bestimmung des differentiellen Reaktionswirkungsquerschnittes erfordert außerdem die Kenntnis des Potentials zwischen den beiden Reaktanden. Um die Geschwindigkeitskonstante theoretisch korrekt berechnen zu können, sind folgende Berechnungsschritte erforderlich:

1. Das *elektrostatistische Potential* zwischen den beiden Reaktanden  $V(\mathbf{r})$  ist gegeben. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung wird gelöst. Daraus erhält man dann die *zeitabhängigen Wellenfunktionen*  $\Psi(t)$ .
2. Aus diesen kann dann die *Reaktionswahrscheinlichkeit*  $P_R$  der voll spezifizierten Reaktionen berechnet werden. Voll spezifiziert bedeutet, daß alle Variablen wie Orientierung, Stoßparameter, Relativgeschwindigkeit, Zustände fest vorgegeben sind.
3. Die voll spezifizierte Reaktionswahrscheinlichkeit wird über alle Variablen wie Orientierung der beiden Reaktanden und Stoßparameter, die im Experiment nicht selektiert werden können, gemittelt. Daraus ergibt sich der *differentielle Reaktionswirkungsquerschnitt*  $d\sigma_R(\theta, \phi, v, \Gamma, \Gamma')$ .
4. Der differentielle Reaktionswirkungsquerschnitt wird über alle möglichen Zustände der Reaktanden und Produkte summiert, und über die Winkelvariablen  $\theta$  und  $\phi$  integriert, siehe dazu Gleichung (2.28). Das ist gerade der *totale Reaktionswirkungsquerschnitt*  $\sigma_R(v)$ .
5. Anschließend wird die *Geschwindigkeitskonstante*  $k(T)$  nach der eben diskutierten Gleichung (2.34) berechnet.

Auf diese Art und Weise ist es also prinzipiell möglich, aufgrund der mikrophysikalischen Eigenschaften der Reaktanden, eine makroskopische meßbare Größe wie die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  zu berechnen. Eine Umkehrung dieses Problems ist schwierig, da die makroskopische Größe über viele Variablen gemittelt wurde. Zum Beispiel ist es schon schwierig, den totalen Reaktionswirkungsquerschnitt von der Geschwindigkeitskonstante zu berechnen, weil es erforderlich ist, die Geschwindigkeitskonstante im ganzen unendlichen Temperaturbereich kennen zu müssen. Es ist also im allgemeinen nicht möglich, die mikroskopischen Größen von der makroskopischen Größen aus den Experimenten herzuleiten.

Die theoretischen Berechnung der Geschwindigkeitskonstante ist vor allem durch die beiden ersten Berechnungsschritten schwierig (Lösen der Schrödinger-Gleichung und Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit). Dieses Problem kann überwunden werden, wenn einfache Potentialmodelle verwendet werden, um dann einfache analytische Ausdrücke für die Reaktionswahrscheinlichkeit zu erhalten. Diese Wahrscheinlichkeit wird dann über alle Variablen gemittelt, dann erhält man die Geschwindigkeitskonstante. Das wird im Abschnitt 2.4 behandelt.

Eine Möglichkeit zum Überwinden des Problems ist die *Theorie des Übergangszustandes*. In dieser Theorie wird die Geschwindigkeitskonstante direkt von dem Potential und deren Eigenschaften in einem einzigen Schritt berechnet. Das wird im entsprechenden Abschnitt 2.5 diskutiert.

Von fundamentaler Bedeutung, um die Geschwindigkeitskonstante berechnen zu können, ist die Kenntnis des Wechselwirkungspotentials des gegebenen Systems. Man kann empirische Potentialmodelle verwenden, die den realen Potentialen nahe kommen, oder Potentiale mittels *quantenmechanischer Methoden* berechnen. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

## 2.2 Potentialhyperfläche

Um die Energieniveaus und die Wellenfunktionen stationärer Molekülzustände bestimmen zu können, wird die *nichtrelativistische, zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*

$$\hat{H}\Psi(Q, q) = E\Psi(Q, q) \quad (2.36)$$

gelöst, wobei  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator des Systems,  $\Psi$  die Wellenfunktionen,  $E$  die Gesamtenergie,  $Q$  die Gesamtheit aller Kernkoordinaten und  $q$  die Gesamtheit aller Elektronenkoordinaten sind. Der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  des Molekülsystems mit  $N$  Kernen und  $n$  Elektronen ist gegeben durch ([LEVINE 2000])

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.37)$$

wobei  $m_{\alpha}$  die Masse des  $\alpha$ -ten Kerns,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $Z_{\alpha}$  die Ladungszahl des  $\alpha$ -ten Kerns,  $r_{\alpha\beta}$ ,  $r_{i\alpha}$  und  $r_{ij}$  die Abstände zwischen den entsprechenden Teilchen (Kerne, Elektronen) sind. Die einzelnen Summanden des Hamilton-Operators sind die kinetische Energie der Kerne, die kinetische Energie der Elektronen, das abstoßende Coulomb-Potential zwischen den Kernen, das anziehende Potential zwischen den Kernen und Elektronen und zum Schluß das abstoßende Potential zwischen den Elektronen.

Das exakte Lösen der Schrödinger-Gleichung (2.36) mit dem komplizierten Hamilton-Operator für beliebige Moleküle (Gl. (2.37)) ist nicht möglich. Aber es gibt Näherungen, die das Lösen der Gleichung (2.36) wesentlich vereinfachen, wie z.B. die Born-Oppenheimer-Näherung ([LEVINE 2000], [SCHOLZ UND KÖHLER 1981]).

### 2.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Im Vergleich zu den Elektronen sind die Kerne viel schwerer. Aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Kernen und Elektronen bewegen sich diese Kerne wesentlich langsamer als die Elektronen. Die Kerne stellen also für die Elektronenbewegung positive elektrische Punktladungen dar, deren Lage sich nur sehr langsam ändert. Die elektronische

Ladungsverteilung kann sich der jeweiligen Kernkonfiguration schnell anpassen. Die Elektronenbewegung und die Kernbewegungen können also getrennt behandelt werden. Man nennt diese Separation *Born-Oppenheimer-Näherung* oder *adiabatische Näherung*.

Mit dieser Näherung werden die Energie  $E_n$  und die Wellenfunktion  $\Psi_n$  bei gegebenem Quantenzustand der elektronischen Ladungsverteilung  $n$  (Spin, Drehimpuls, Parität, usw.) und bei festen Kernkoordinaten der Moleküle berechnet. Damit sind die Energien und Wellenfunktionen parametrisch abhängig von den Kernkoordinaten  $Q$ . Unter Beibehaltung des Quantenzustandes ist die *Gesamtenergie*  $E_n(Q)$  dann gleich der Summe der *kinetischen Energie der Kerne*  $E_{kin}^K(Q)$  und der *mittleren potentiellen Energie* der Kernbewegung  $V_n(Q)$ :

$$E_n(Q) = E_{kin}^K(Q) + V_n(Q). \quad (2.38)$$

Die kinetische Energie der Kerne kann näherungsweise in drei Energieterme, die Translationsenergie  $E_{tr}^K$ , die Vibrationsenergie  $E_{vib}^K(Q)$  und die Rotationsenergie  $E_{rot}^K(Q)$ , aufgespalten werden:

$$E_{kin}^K(Q) \approx E_{tr}^K + E_{vib}^K(Q) + E_{rot}^K(Q). \quad (2.39)$$

Die über viele Perioden der Elektronenbewegung gemittelte potentielle Energie  $V_n(Q)$  setzt sich aus der Summe der *elektronischen Energie*  $E_n^{el}(Q)$  (mittleres Potential der durch die elektronische Ladungsverteilung auf die Kerne ausgeübten Kräfte) und der *Coulomb-Abstoßungsenergie der Kerne*  $V^K(Q)$  zusammen:

$$V_n(Q) = E_n^{el}(Q) + V^K(Q). \quad (2.40)$$

Die elektronische Energie  $E_n^{el}(Q)$  kann durch das Lösen der Schrödinger-Gleichung für Elektronenbewegungen

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(Q, q) = E_n^{el}(Q)\Psi_{el}(Q, q) \quad (2.41)$$

mit dem elektronischen Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.42)$$

ermittelt werden. Mit dem Coulomb-Abstoßungsenergie der Kerne

$$V^K(Q) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.43)$$

kann die potentielle Energie  $V_n(Q)$  mittels der Gleichung (2.40) berechnet werden. Die Eigenschaften der potentiellen Energie des Molekülsystems  $V(Q)$  im Grundzustand ( $n = 0$ ) werden in den nächsten Abschnitten genauer untersucht.

## 2.2.2 Potentialkurve

Für ein zweiatomiges Molekül ( $N = 2$ ) ist das Potential nur von der Relativkoordinate  $R = R_{AB}$  (zwischen den Atomen A und B) abhängig. In diesem Falle kann das Potential graphisch einfach dargestellt werden. Die Kurve des Potentials in Abhängigkeit von nur einer Variable nennt man die *Potentialkurve*. Für ein gebundenes zweiatomiges Molekül kann die Potentialkurve wie in Abbildung 2.3 gezeichnet werden.

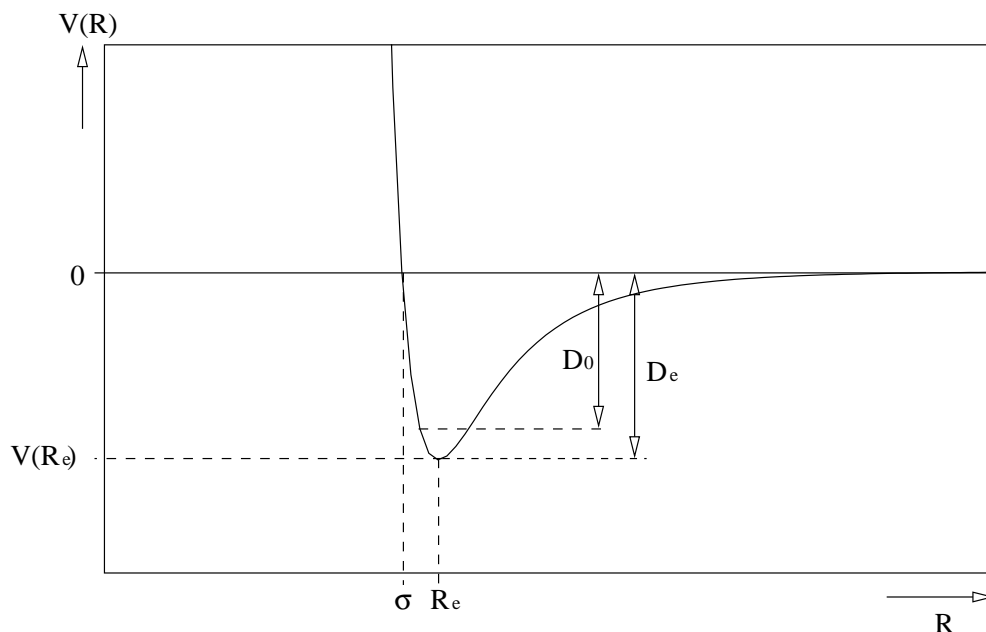


Abbildung 2.3: Typische Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls mit der Funktion des Lennard-Jones-Potentials  $V(R) = 4D_e \left[ \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$  ([STEINFELD *et al.* 1989])

Für kleine  $R$  geht die Potentialkurve gegen positiv unendlich, weil die beiden positiv geladenen Kerne sich aufgrund des Coulomb-Gesetzes immer stärker abstoßen. Bei  $R = \infty$  sind die beiden Atome getrennt, und haben den Wert  $V(\infty)$ , der bei getrennten Atomen im Grundzustand meistens gleich Null gesetzt wird.

Bei  $R = R_e$  liegt das Minimum der Potentialkurve.  $R_e$  ist der *Gleichgewicht* oder *Bindungsabstand*. Der Betrag der Energiedifferenz

$$D_e = |V(\infty) - V(R_e)| \quad (2.44)$$

nennt man die *Bindungsenergie* des Moleküls, die experimentell nicht zugänglich ist.

Aber die *Dissoziationsenergie* des Moleküls  $D_0$ , die erforderlich ist, um ein zweiatomiges Molekül in zwei Atome zu trennen, kann gemessen werden. Die Differenz von beiden Größen ist die *Nullpunktschwingungsenergie*  $E_{zp}$ . Für ein zweiatomiges Molekül gilt

$$E_{zp} = D_e - D_0 \approx \frac{1}{2}h\nu_e, \quad (2.45)$$

wobei  $h$  die Planck-Konstante und  $\nu_e$  die Schwingungsfrequenz bei  $R_e$  sind. Aufgrund der Anharmonizität des Potentials gilt die Gleichung (2.45) näherungsweise. Da die Nullpunktschwingungsenergie  $E_{zp}$  stets größer als Null ist, verschwindet die *Nullpunktschwingung* im tiefsten Zustand im Gegensatz zur Rotation nicht.

Die notwendige Bedingung für die Existenz eines Minimums einer Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls ist

$$\left. \frac{dV(R)}{dR} \right|_{R=R_e} = 0 \quad (2.46)$$

und die hinreichende Bedingung ist

$$\left. \frac{d^2V(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e} > 0. \quad (2.47)$$

Die Schwingungsfrequenz bei  $R_e$  kann wie folgt bestimmt werden:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\mu}} \sqrt{\left. \frac{d^2V(R)}{dR^2} \right|_{R=R_e}}, \quad (2.48)$$

wobei  $\mu$  die reduzierte Masse der beiden Atomen ist ([LEVINE 2000], Kapitel 13.2).

Für Moleküle mit mehr als 2 Atomen ist das Verhalten der Potentiale allerdings komplizierter. Bevor die Potentiale für diese Moleküle (Potentialhyperfläche) diskutiert werden, werden die Potentiale zwischen zwei beliebige Massenpunkte (z.B. Moleküle) mit genügend großem Abstand zuerst untersucht. Die langreichweitigen Potentiale sind für die grobe Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante wichtig (Abschnitt 2.4.2).

### 2.2.3 Langreichweitige Potentiale

Bei größerem Abstand  $R$  zwischen zwei Massenpunkten (Atome, Ionen, Moleküle, Molekülionen) überwiegen die langreichweitigen Potentiale, die hier je nach Typ der Massenpunkte untersucht werden. Die Herleitungen der Gleichungen für das Potential werden im Buch ([MAITLAND *et al.* 1987]) detailliert beschrieben. Hier werden die Ergebnisse nur zusammengefaßt.

- Für die Wechselwirkung zwischen zwei elektrisch geladenen Ionen ist das Potential einfach gleich dem *Coulomb-Potential* zwischen zwei Massenpunkten mit den Ladungen  $Z_1e$  und  $Z_2e$ .

$$V(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1Z_2e^2}{R}. \quad (2.49)$$

- Für die Wechselwirkung zwischen einem Ion mit der Ladung  $Z_1e$  und einem neutralen Molekül mit dem *permanenten Dipolmoment*  $\mu_2$  ist das Potential gegeben durch

$$V(R, \theta) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1e\mu_2 \cos \theta}{R^2}, \quad (2.50)$$

wobei  $\theta$  der Winkel zwischen  $\mathbf{R}$  und  $\mu_2$  ist. Die Wechselwirkung mit den höheren Multipolmomenten wurde dabei vernachlässigt.

- Im Falle der Wechselwirkung zwischen einem Ion mit der Ladung  $Z_1e$  und einem neutralen Atom oder Molekül ohne permanentes Dipolmoment kann das Dipolmoment von einem elektrischen Feld des Ions induziert werden. Der Zusammenhang zwischen *induziertem Dipolmoment*  $\boldsymbol{\mu}_{ind}$  und elektrischem Feld  $\mathbf{E}_1$  des Ions ist gegeben durch

$$\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha_2 \mathbf{E}_1, \quad (2.51)$$

wobei  $\alpha_2$  die Polarisierbarkeit des Atoms oder Moleküls ist. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist eigentlich ein Tensor. Hier wurde jedoch angenommen, daß sie isotrop und somit einfach eine Konstante ist und die Vektoren von  $\mathbf{E}_1$  und  $\boldsymbol{\mu}_{ind}$  parallel sind.

Das Potential des induzierten Dipolmoments im elektrischen Feld des Ions ist gegeben durch

$$V = - \int_0^{E_1} \boldsymbol{\mu}_{ind} d\mathbf{E}_1 = - \int_0^{E_1} \alpha_2 \mathbf{E}_1 d\mathbf{E}_1 = -\frac{1}{2} \alpha_2 \mathbf{E}_1^2. \quad (2.52)$$

Mit dem Betrag des elektrischen Feldes des Ions

$$E_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1e}{R^2} \quad (2.53)$$

ist das Potential unter Vernachlässigung übriger Multipolmomente gegeben durch

$$V(R) = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_2 (Z_1e)^2}{2R^4}. \quad (2.54)$$

- Für die Wechselwirkung zwischen den beiden neutralen Atomen oder Molekülen ( $Z_1 = Z_2 = 0$ ) hängt das Wechselwirkungspotential im thermischen Gleichgewicht überwiegend von drei verschiedenen  $1/R^6$ -Termen ab:

$$V(R) = \frac{C_6}{R^6} \quad (2.55)$$

mit

$$C_6 = C_6^{el} + C_6^{ind} + C_6^{disp}, \quad (2.56)$$

wobei  $C_6^{el}$  der Koeffizient der elektrostatischen Energie,  $C_6^{ind}$  der Koeffizient der induzierten Energie und  $C_6^{disp}$  der Koeffizient der Dispersionsenergie sind. Diese drei Größen bedeuten:

- *Elektrostatische Energie* ([MAITLAND *et al.* 1987], Kapitel 1.4.1 und 2.2.1): Es handelt sich um die Wechselwirkung zwischen den Molekülen mit permanenten Dipolmomenten  $\mu_1$  und  $\mu_2$ . Die momentane Wechselwirkungsenergie zwischen den permanenten Dipolmomenten ist abhängig von der Orientierung der beiden Moleküle. Die gemittelte Wechselwirkungsenergie  $\langle V^{el}(R) \rangle$  in einem System mit

konstanter Temperatur  $T$  kann berechnet werden, indem die momentane Wechselwirkungsenergie bei festgehaltenem Abstand  $R$  über alle möglichen Orientierungen der beiden Moleküle mit dem Boltzmann-Faktor als Gewichtungsfaktor integriert wird. Das Ergebnis ist

$$C_6^{el} = \langle V^{el}(R) \rangle R^6 = -\frac{2}{3} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{k_B T}. \quad (2.57)$$

Diese Energie ist abhängig von der Temperatur des Systems. Wenn die Temperatur größer wird, dann wird die Energie kleiner. In diesem Fall richten sich die Moleküle im System weniger geordnet aus.

- *Induzierte Energie* ([MAITLAND *et al.* 1987], Kapitel 1.4.2 und 2.2.2): Hier wird das induzierte Dipolmoment des zweiten Atoms oder Moleküls durch das Feld des permanenten Dipolmoments des ersten Moleküls induziert. Wenn das zweite Molekül auch das permanente Dipolmoment besitzt, dann wird das induzierte Dipolmoment des ersten Moleküls durch das Feld des anderen permanenten Dipolmoments ebenfalls induziert. Die gesamte momentane induzierte Energie ist abhängig von der Orientierung der Moleküle. Die gemittelte induzierte Energie  $\langle V^{ind}(R) \rangle$  im thermischen Gleichgewicht kann mittels Integration der momentanen induzierten Energie über alle möglichen Orientierungen mit dem Boltzmann-Faktor berechnet werden. Das Ergebnis ist

$$C_6^{ind} = \langle V^{ind}(R) \rangle R^6 = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2}. \quad (2.58)$$

Die gemittelte induzierte Energie ist temperaturunabhängig.

- *Dispersionsenergie* ([MAITLAND *et al.* 1987], Kapitel 1.4.3 und 2.2.3): Bei der Wechselwirkung zwischen den beiden neutralen Objekten (Atome oder Moleküle), die beide keine permanente Dipolmomente besitzen, bleibt die Dispersionsenergie noch übrig. Diese Energie kann klassisch nicht verstanden werden, und muß quantenmechanisch behandelt werden. Der Ursprung dieser Energie ist die korrelierte Bewegung der Elektronen in den Molekülen oder Atomen. Obwohl das daraus resultierende Dipolmoment des nichtpolaren Moleküls oder Atoms im Zeitmittel gleich Null ist, können die momentanen Fluktationen der elektronischen Ladungsverteilungen ein momentanes Dipolmoment induzieren. Mittels quantenmechanischer Rechnungen kann gezeigt werden, daß die Dispersionswechselwirkung attraktiv und proportional zu  $1/R^6$  ist. Man erhält:

$$C_6^{disp} = V^{disp}(R) R^6 = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.59)$$

wobei  $I_1$  bzw.  $I_2$  die Ionisationsenergie des ersten bzw. zweiten Moleküls oder Atoms ist. Die Dispersionsenergie ist ebenfalls temperaturunabhängig.

Hier wurden die langreichweitigen Potentiale für die Wechselwirkungen zwischen den beiden Ionen ( $R^{-1}$ -Abhängigkeit), zwischen dem Ion und dem neutralen Molekül mit permanentem Dipolmoment ( $R^{-2}$ -Abhängigkeit) oder ohne permanentes Dipolmoment ( $R^{-4}$ -Abhängigkeit) und zwischen den beiden neutralen Molekülen oder Atomen ( $R^{-6}$ -Abhängigkeit) aufgelistet. In dieser Arbeit werden die letzten Gleichungen (2.55) bis (2.59) für die grobe Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  der bimolekularen neutralen Austauschreaktionen benötigt (Abschnitt 2.4.2). Mit der Berücksichtigung der kurzreichweitigen Potentiale können die Potentiale empirisch modelliert werden, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

## 2.2.4 Potentialmodelle

Wenn die langreichweitigen, anziehenden Potentiale mit den kurzreichweitigen, abstoßenden Potentiale für die Wechselwirkung zwischen den beiden neutralen Objekten kombiniert werden, dann ergeben sich die folgenden empirischen Potentialmodelle. Wie gut das empirische Potential ist, hängt von der Abweichung zwischen dem modellierten Potential und dem realen Potential ab. Hier werden die vier einfachen Potentialmodelle zusammengefaßt (siehe auch [STEINFELD *et al.* 1989], [SMITH 1980]):

- *Potential der harten Kugeln:*

$$\begin{aligned} V(R) &= 0 & (R > \sigma), \\ V(R) &= \infty & (R \leq \sigma). \end{aligned} \tag{2.60}$$

In diesem einfachsten Modell wird der kurzreichweitige Potentialwall berücksichtigt und das langreichweitige, anziehende Potential tritt in dieser Gleichung nicht auf. Es gibt also keine gebundenen Zustände, deshalb kann die Molekülbindung in diesem Potentialmodell nicht erklärt werden. Die beiden harten Kugeln wechselwirken erst beim Wechselwirkungsabstand  $R = \sigma$ , welcher der Summe der beiden Kugelradien entspricht. Dieses Potentialmodell wird im Abschnitt 2.4.1 benutzt.

- *Potential der harten Kugeln mit langreichweitiger  $R^{-6}$ -Anziehung:*

$$\begin{aligned} V(R) &= \frac{C_6}{R^6} & (R > \sigma), \\ V(R) &= \infty & (R \leq \sigma). \end{aligned} \tag{2.61}$$

Hier wird noch die langreichweitige Anziehung zwischen den neutralen Atomen oder Molekülen ( $R^{-6}$ -Abhängigkeit) berücksichtigt. Damit kann die Molekülbindung erklärt werden. Der Koeffizient  $C_6$  entspricht der Größe in der Gleichung (2.56). Dieses Modell wird zur groben Abschätzung von  $k(T)$  im Abschnitt 2.4.2 verwendet.

- *Lennard-Jones-Potential:*

$$V(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]. \tag{2.62}$$



Dieses Potential nähert sich dem realen Potential besser als beim Potential der harten Kugeln, insbesondere im abstoßenden Teil des Potentials. Mit diesem Potential wird vor allem die Bindung zwischen Edelgasatomen relativ gut beschrieben.  $\epsilon$  entspricht der Bindungsenergie  $D_e$ , und  $\sigma$  entspricht dem Wechselwirkungsabstand genauso wie im Modell der harten Kugeln, wo  $V(R = \sigma) = 0$  ist (Abbildung 2.3). Mit diesem Potential kann die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  auch bestimmt werden, allerdings ist die Formel komplizierter ([STEINFELD *et al.* 1989], Kapitel 8.2). Dieses Potential wird in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

- *Potential des harmonischen Oszillators:*

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2. \quad (2.63)$$

Dieses Potential hat nicht das gleiche Verhalten des  $1/R^6$ -Potentials im Unendlichen, weil es in beiden Richtungen nach unendlich positiv strebt. Allerdings können die Energiewerte dieses Potentials quantenmechanisch exakt bestimmt werden. Die möglichen Energiewerte sind ([LEVINE 2000])

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_e \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.64)$$

wobei für die Vibrationsfrequenz  $\nu_e$  die folgende Beziehung mit der Kraftkonstante  $k$  gilt

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (2.65)$$

$\mu$  ist die reduzierte Masse der beiden Atome oder Moleküle. Das Verhalten des realen Potentials in der Umgebung des Gleichgewichts  $R = R_e$  kann mit diesem einfachen Potential des harmonischen Oszillators gut beschrieben werden. Die harmonische Frequenz (2.65) ist dann näherungsweise gleich der Frequenz des realen Potentials in der Umgebung des Gleichgewichts. Diese beiden Formeln (2.64) und (2.65) können für System mit mehr als 2 Atome erweitert werden (mehr dazu siehe Abschnitt 2.2.5).

Bis jetzt wurden die Potentiale für die Wechselwirkung zwischen den zwei neutralen Objekten untersucht (Potentiakurve, langreichweitige Potentiale und Potentialmodelle). Im nächsten Abschnitt werden nun die Potentiale für mehratomige Moleküle diskutiert.

### 2.2.5 Potentialhyperfläche

Ein Molekül, bestehend aus  $N$  Atomen, hat insgesamt  $3N$  *Freiheitsgrade*, die sich je nach Art des Moleküls weiter aufspalten lassen:

- Ein *Atom* hat nur 3 Translationsfreiheitsgrade ( $f_{vib} = 0$ ).

- Ein *lineares Molekül* hat 3 Translationsfreiheitsgrade, 2 Rotationsfreiheitsgrade und  $3N - 5$  Schwingungsfreiheitsgrade ( $f_{vib} = 3N - 5$ ).
- Ein *nichtlineares Molekül* hat 3 Translationsfreiheitsgrade, 3 Rotationsfreiheitsgrade und  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade ( $f_{vib} = 3N - 6$ ).

Sei  $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_{3N})$  die Gesamtheit aller kartesischen Kernkoordinaten  $X_i$  des Moleküls mit  $N$  Atomen. Das Potential  $V$  ist eine Funktion von  $3N$  kartesischen Kernkoordinaten, also

$$V(\mathbf{X}) = V(X_1, \dots, X_{3N}). \quad (2.66)$$

Da das Kernpotential ohne äußere Krafteinwirkung invariant gegenüber Translation und Rotation des Moleküls ist, hängt es nur von der relativen Lage der Kerne, also von der Geometrie des Moleküls ab. Die Anzahl der Koordinaten  $n_{int}$  zur eindeutigen Bestimmung der Geometrie des Moleküls ist für ein Molekül mit mehr als zwei Atomen gleich  $3N - 6$ . Die restlichen  $3N - n_{int}$  Koordinaten dienen zur absoluten Orts- und Orientierungsbestimmung des ganzen Moleküls im raumfesten System (Schwerpunkt und Drehlage) und haben keinen Einfluß auf das Potential. Diese Koordinaten können von den  $3N$  kartesischen Koordinaten  $X_i$  eliminiert und zu einem Satz von  $n_{int}$  unabhängigen *internen Koordinaten*  $X'_i$  übergehen:

$$V(\mathbf{X}') = V(X'_1, \dots, X'_{n_{int}}) = V(\mathbf{X}). \quad (2.67)$$

Die internen Koordinaten  $X'_i$  können zum Beispiel die relativen Kernabstände oder Bindungswinkel sein. Die Gesamtheit aller kartesischen oder internen Koordinaten nennt man *Kernkonfiguration*  $\mathbf{X}$  (oder auch *Molekülkonfiguration*).

Das Potential  $V(\mathbf{X})$  stellt geometrisch eine  $n_{int}$ -dimensionale Hyperfläche in einem  $(n_{int} + 1)$ -dimensionalen Raum dar, die als *Potentialhyperfläche* bezeichnet wird. Jedem Punkt auf der Potentialhyperfläche entspricht eine bestimmte Kernkonfiguration mit dem dazugehörigen Potentialwert.

Schon bei dreiatomigen Molekülen mit 3 internen Koordinaten ist die graphische Darstellung der Potentialhyperfläche als Ganzes nicht möglich, denn es erfordert einen mindestens vierdimensionalen Raum. Aber wenn man eine interne Koordinate als festen Wert annimmt, z.B. bei linearen dreiatomigen Molekülen  $A-B-C=180^\circ$ , dann kann die Potentialhyperfläche in einem dreidimensionalen Diagramm oder in einem entsprechenden Kontourdiagramm als Schnitt durch die ganze Potentialhyperfläche anschaulich wiedergegeben werden (siehe z.B. Abb. 2.4). Das Potential im Diagramm hängt dann nur von zwei Variablen, z.B.  $R_{AB}$  und  $R_{BC}$ , ab. Allgemein kann die Potentialhyperfläche für beliebige Moleküle mit mehr als zwei Atomen wie folgt graphisch dargestellt werden: Nur zwei der internen Koordinaten werden variiert, und die restlichen werden festgesetzt. So kann die Potentialhyperfläche als Schnitt durch die ganze Potentialhyperfläche auch anschaulich wiedergegeben werden.

Als nächstes sollen einige wichtige Begriffe definiert werden, die für die Untersuchung von Potentialhyperflächen benötigt werden. Die Definitionen, Herleitungen und Ergebnisse können unter anderem auch aus den Büchern wie [LEVINE 2000], [ZÜLICHE 1985],

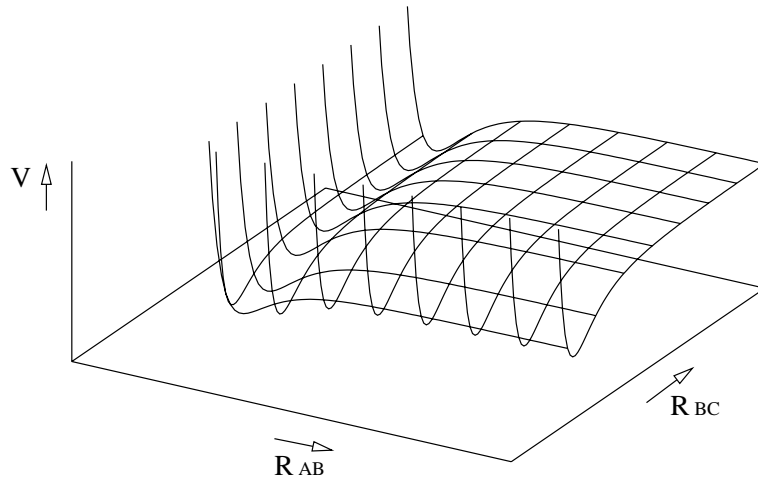


Abbildung 2.4: Typische Potentialhyperfläche eines dreiatomigen linearen Moleküls A-B-C mit den Kernabständen  $R_{AB}$  und  $R_{BC}$ . Die Funktion  $\frac{1}{R_{AB}^{12}} - \frac{1}{R_{AB}^6} + \frac{1}{R_{BC}^{12}} - \frac{1}{R_{BC}^6} + e^{-R_{AB}^2 - R_{BC}^2}$  (Überlagerung der beiden Lennard-Jones-Potentiale und des Exponentialterms) wurde verwendet und hat ein Minimum bei kleinen  $R_{AB}$  und  $R_{BC}$ .

[SCHOLZ UND KÖHLER 1981] entnommen werden. Gegeben sei ein  $N$ -atomiges Molekül mit  $3N$  kartesischen Kernkoordinaten  $X_i$ . Sei  $V(\mathbf{X})$  die Potentialhyperfläche.

- Der *Gradient*  $\mathbf{g}(\mathbf{X})$  des Potentials ist der Vektor der  $3N$  ersten Ableitungen des Potentials nach den Koordinaten

$$\mathbf{g}(\mathbf{X}) = \nabla V(\mathbf{X}) \quad (2.68)$$

mit den Komponenten

$$g_i(\mathbf{X}) = \frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial X_i} \quad (i = 1, \dots, 3N). \quad (2.69)$$

Der Gradient in einem Punkt  $\mathbf{X}$  zeigt in Richtung des stärksten Anstiegs des Potentials und ist orthogonal zu der durch  $\mathbf{X}$  verlaufende Niveaulfläche  $V(\mathbf{X}) = \text{const.}$

- Der Punkt  $\mathbf{X}_{\text{sp}}$  heißt *stationärer Punkt*, wenn gilt:

$$\mathbf{g}(\mathbf{X}_{\text{sp}}) = \mathbf{0}. \quad (2.70)$$

- Die *massengewichtete kartesische Hesse-Matrix*  $\mathbf{H}(\mathbf{X})$  ist die  $3N \times 3N$  Matrix der zweiten partiellen Ableitung des Potentials nach den kartesischen Kernkoordinaten

$$\mathbf{H}(\mathbf{X}) = (H_{ij}(\mathbf{X})) \quad (i, j = 1, \dots, 3N) \quad (2.71)$$

mit den Matrixelementen

$$H_{ij}(\mathbf{X}) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left( \frac{\partial^2 V(\mathbf{X})}{\partial X_i \partial X_j} \right) \quad (i, j = 1, \dots, 3N) \quad (2.72)$$

und den Massen  $m_i$  des Atoms entsprechend der Koordinate  $X_i$ .

- Die *Eigenwerte der Hesse-Matrix*  $\lambda_k$  ( $k = 1, \dots, 3N$ ) können mittels folgender Gleichung bestimmt werden

$$\det(H_{ij}(\mathbf{X}) - \delta_{ij} \lambda_k) = 0, \quad (2.73)$$

wobei  $(\delta_{ij})$  ( $i, j = 1, \dots, 3N$ ) die Einheitsmatrix ist.

Die Lösung dieser Gleichung ergibt  $3N$  Lösungen für die Eigenwerte der Hesse-Matrix  $\lambda_k$  ( $k = 1, \dots, 3N$ ). Es gibt  $f_{vib}$  Eigenwerte, die von Null verschieden sind, und Null-Eigenwerte, die den Translations- bzw. Rotationsfreiheitsgraden entsprechen. Die  $f_{vib}$  Eigenwerte können, abhängig vom Punkt  $\mathbf{X}$  negativ oder positiv sein, die mit  $\lambda_1$  bis  $\lambda_{f_{vib}}$  bezeichnet werden. Sie beschreiben die Krümmung am Punkt  $\mathbf{X}$  auf der Potentialhyperfläche.

- Der Punkt  $\mathbf{X}_{\min}$  heißt *lokales Minimum*, wenn
  - der Punkt  $\mathbf{X}_{\min}$  ein stationärer Punkt ist und
  - die Hesse-Matrix  $\mathbf{H}(\mathbf{X}_{\min})$  nur positive Eigenwerte hat.

Das Molekül, das sich im lokalen Minimum befindet, wird *Isomer* genannt. Wenn es mehrere lokale Minima gibt, dann kann das Molekül in mehreren Isomeren auftreten.

- Der Punkt  $\mathbf{X}_{\text{gl}}$  heißt *globales Minimum*, wenn gilt:

$$V(\mathbf{X}_{\text{gl}}) \leq V(\mathbf{X}) \quad \text{für alle } \mathbf{X} \in \mathbb{R}^{3N}. \quad (2.74)$$

Das Isomer im globalen Minimum wird als *energetisch stabilstes Isomer* bezeichnet.

- Der Punkt  $\mathbf{X}_{\text{ts}}$  ist ein *Übergangszustand*, wenn
  - der Punkt  $\mathbf{X}_{\text{ts}}$  ein stationärer Punkt ist und
  - die Hesse-Matrix  $\mathbf{H}(\mathbf{X}_{\text{ts}})$  einen oder mehrere negative Eigenwerte hat.

Die Anzahl der negativen Eigenwerte wird die *Ordnung* des Übergangszustandes definiert. Die Molekülkonfiguration im Übergangszustand erster Ordnung nennt man *Übergangskonfiguration*. Solche Zustände kennzeichnen die Übergänge zwischen zwei Isomeren oder stabilen Molekülfragmenten.

- Die *Frequenzen*  $\nu_k(\mathbf{X})$  ( $k = 1, \dots, f_{vib}$ ) zu den zugehörigen  $f_{vib}$  Eigenwerten der Hesse-Matrix werden wie folgt bestimmt

$$\nu_k(\mathbf{X}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_k(\mathbf{X})} \quad (k = 1, \dots, f_{vib}) \quad (2.75)$$

und können, abhängig vom Punkt auf der Potentialhyperfläche, reell oder imaginär sein. Die reellen Frequenzen in den stationären Punkten entsprechen den *harmonischen Schwingungsfrequenzen*.

Wenn  $\mathbf{X}$  ein lokales Minimum ist, dann sind alle Frequenzen reell, und wenn  $\mathbf{X}$  ein Übergangszustand erster Ordnung ist, dann gibt es  $f_{vib} - 1$  reelle Frequenzen  $\nu_2, \dots, \nu_{f_{vib}}$  und eine imaginäre Frequenz  $\nu_1$ .

- Die *Nullpunktsschwingungsenergie* oder kurz *Nullpunktsenergie*  $E_{zp}(\mathbf{X})$  kann aus den reellen Schwingungsfrequenzen berechnet werden

$$E_{zp}(\mathbf{X}) \approx \frac{1}{2} h \sum_{\substack{k=1 \\ \nu_k \in \mathbb{R}}}^{f_{vib}} \nu_k(\mathbf{X}), \quad (2.76)$$

wobei  $h$  die Planck-Konstante ist. Diese Gleichung ist nur eine Näherung, da das Potential im allgemeinen nicht harmonisch ist.

Neben den obengenannten Begriffen ist der Begriff *Reaktionsweg* für die Untersuchung von Potentialhyperflächen sowie von chemischen Reaktionen auch sehr wichtig. Dieser Begriff wird im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt.

## 2.2.6 Reaktionswege

Eine chemische Reaktion stellt einen Weg auf der Potentialhyperfläche von den Reaktanden zu den Produkten dar. Wie dieser Weg aussieht und wie er unter Umständen berechnet werden kann, das soll in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Bei einer chemischen Reaktion verändert sich die Molekülkonfiguration der Reaktanden. Es bilden sich die Produkte mit einer anderen Konfiguration. Der Weg dieser Konfigurationsumlagerung auf der Potentialhyperfläche ist der Reaktionsweg. Hier wird die Definition des klassischen Reaktionsweges, die sogenannte *intrinsic reaction coordinate* (IRC), von der rein klassischen Theorie hergeleitet ([FUKUI 1981]).

Gegeben sei das Potential  $V(\mathbf{X})$  mit den  $3N$  kartesischen Kernkoordinaten  $X_i$  der  $N$  Kerne. Seien  $m_i$  die Massen des Atoms entsprechend der Koordinate  $X_i$ . Die klassische nichtrelativistische Bewegungsgleichung der Kerne lautet

$$m_i \ddot{X}_i = - \frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial X_i} \quad (i = 1, \dots, 3N). \quad (2.77)$$

Unter der Annahme, daß die Anfangsgeschwindigkeiten  $\dot{X}_i(t = 0) = 0$  ( $i = 1, \dots, 3N$ ) sind, folgt für die infinitesimalen Geschwindigkeiten mittels Integration der klassischen Bewegungsgleichung:

$$m_i \dot{X}_i = - \frac{\partial V(\mathbf{X})}{\partial X_i} t \quad (i = 1, \dots, 3N). \quad (2.78)$$

Durch Gleichsetzen der Größe  $d\tau = -tdt$  können diese  $3N$  Gleichungen miteinander verknüpft werden:

$$\frac{m_1 dX_1}{\partial V(\mathbf{X})/\partial X_1} = \dots = \frac{m_{3N} dX_{3N}}{\partial V(\mathbf{X})/\partial X_{3N}} = d\tau. \quad (2.79)$$

Durch Einführung der *massengewichteten kartesischen Koordinaten*  $x_i = \sqrt{m_i} X_i$  werden diese Gleichungen zu

$$\frac{dx_1}{\partial V(\mathbf{x})/\partial x_1} = \dots = \frac{dx_{3N}}{\partial V(\mathbf{x})/\partial x_{3N}} = d\tau. \quad (2.80)$$

Die *infinitesimale Bogenlänge*  $ds$  der massengewichteten kartesischen Koordinaten ist definiert durch  $ds = \sqrt{\sum dx_i^2}$ . Das Quadrat von  $ds$  ist dann

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{3N} dx_i^2 = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right)^2 d\tau^2. \quad (2.81)$$

Das Betragsquadrat des Gradient des Potentials ist

$$|\nabla V(\mathbf{x})|^2 = \left( \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \mathbf{x}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right)^2. \quad (2.82)$$

Aus den Gleichungen (2.82) und (2.81) ergibt sich dann

$$d\tau = \pm \frac{ds}{|\nabla V(\mathbf{x})|} \quad (2.83)$$

und mit den Gleichungen (2.80) somit

$$\frac{dx_i}{ds} = \pm \frac{\partial V(\mathbf{x})/\partial x_i}{|\nabla V(\mathbf{x})|} \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (2.84)$$

bzw. in Vektorschreibweise

$$\frac{d\mathbf{x}}{ds} = \pm \frac{\nabla V(\mathbf{x})}{|\nabla V(\mathbf{x})|}. \quad (2.85)$$

Man betrachtet zuerst die Differentialgleichung (2.85) mit dem Minuszeichen:

$$\frac{d\mathbf{x}}{ds} = -\frac{\nabla V(\mathbf{x})}{|\nabla V(\mathbf{x})|}. \quad (2.86)$$

Ausgehend von einem beliebigen Punkt  $\mathbf{x}_0$  auf der Potentialhyperfläche wird der Gradient des Potentials am Punkt  $\mathbf{x}_0$  bestimmt. Die Richtung des negativen Gradienten zeigt in Richtung der stärksten Abnahme. Die Kurve  $\mathbf{x}(s)$  in Parameterform kann durch die Differentialgleichung (2.86) mit der infinitesimalen Schrittweite  $ds$  bestimmt werden. Die Kurve  $\mathbf{x}(s)$  von einem beliebigen Anfangspunkt  $\mathbf{x}_0$  auf der Potentialhyperfläche nennt man den *Weg des steilsten Abstiegs* (path of steepest descent).

Wenn der Anfangspunkt  $\mathbf{x}_0$  kein stationärer Punkt ist ( $\nabla V(\mathbf{x}_0) \neq 0$ ) ist, dann hat die Differentialgleichung (2.86) genau eine Lösung, d.h. durch jeden solchen Punkt verläuft genau ein Weg des steilsten Abstiegs bis zum nächstgelegenen lokalen Minimum. Wenn der Anfangspunkt  $\mathbf{x}_0$  ein stationärer Punkt ist ( $\nabla V(\mathbf{x}_0) = 0$ ), dann gibt es keine Lösung, da der Vektor  $d\mathbf{x}_0/ds$  dann genau gleich Null ist.

Nun betrachtet man ein lokales Minimum. Von jedem Anfangspunkt in einer kleinen Umgebung von diesem Minimum verläuft jeder Lösungsweg zum gemeinsamen Endpunkt, zum gleichen lokalen Minimum.

Als nächstes betrachtet man einen Übergangszustand und dessen Umgebung. In diesem Fall gibt es im allgemeinen zwei verschiedene Lösungen. Von einem Teil der Anfangspunkte verläuft der Weg zum Minimum A und vom anderen Teil der Punkte zum zweiten Minimum B. Man kann die Wege, die genau vom Übergangszustand ausgehen, wie folgt konstruieren: Zuerst werden die beiden entgegengesetzten Eigenvektoren zum negativen Eigenwert der Hesse-Matrix im Übergangszustand bestimmt, dann werden diese beiden normierten Eigenvektoren als Anfangsrichtung der beiden Lösungswege und als Ersatz des Gradienten genommen, weil der Gradient dort gleich Null und die Gleichung (2.86) deshalb nicht definiert ist. Nach diesem Schritt kann die Differentialgleichung (2.86) weiter verwendet werden, weil die Gradienten der beiden Wege dann nicht mehr Null sind. Der Weg des steilsten Abstiegs, der durch den Übergangszustand verläuft, wird der (*klassische*) *Reaktionsweg* genannt. Die entsprechende Bogenlänge  $s$  ist die *Reaktionskoordinate*.

Der klassische Reaktionsweg ist die mittlere Kurve des wahren Reaktionsweges. Denn das Molekülsystem besitzt auch noch Schwingungen und Rotationen, die für den klassischen Reaktionsweg nicht zu berücksichtigen sind. Der klassische Reaktionsweg ist aber geeignet zur Charakterisierung des Potentials, zur Untersuchung der chemischen Reaktion sowie zur approximativen Behandlung der Reaktionsdynamik. Die Funktion des Potentials in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate  $s$  nennt man *Potentialprofil* der chemischen Reaktion (Abb. 2.5). Der Übergangszustand zwischen zwei lokalen Minima stellt eine *Potentialbarriere* dar. Sie ist das niedrigste Potentialmaximum, das entlang des Weges zwischen zwei lokalen Minima möglich ist. Die Höhe der Potentialbarriere gibt die klassische *Mindestenergie* an, die das System haben muß, damit eine chemische Reaktion ablaufen kann. Die Energiedifferenz zwischen Reaktanden und Produkte ist die *Reaktionsenergie*.

Wenn der Übergangszustand existiert, dann ist die Bestimmung des klassischen Reaktionsweges problemlos durchführbar. Aber bei manchen Reaktionen, z.B.  $\text{SiO} + \text{H} \rightarrow \text{SiOH}$ , gibt es keinen Übergangszustand, und die Bestimmung des klassischen Reaktionsweges nach dem eben besprochenen Verfahren ist diesmal nicht möglich, weil der Anfangspunkt fehlt. Wenn der Anfangspunkt tatsächlich auf dem Reaktionsweg liegt, dann kann der Reaktionsweg auch problemlos bestimmt werden. Deshalb muß der Anfangspunkt zuerst bestimmt werden, so daß er in der Nähe des wahren Reaktionsweges liegt. Man verfährt so, daß die Konfiguration des Systems mit dem genügend großem festen Abstand zwischen den beiden Reaktanden zuerst optimiert wird. Dann wird der optimierte Punkt auf der Potentialhyperfläche als Anfangspunkt des Reaktionsweges gewählt. Anschließend kann der Weg des steilsten Abstiegs mittels Gleichung (2.86) bestimmt werden, der dann näherungsweise als klassischer Reaktionsweg identifiziert werden kann ([RAI UND TRUHLAR 1983],

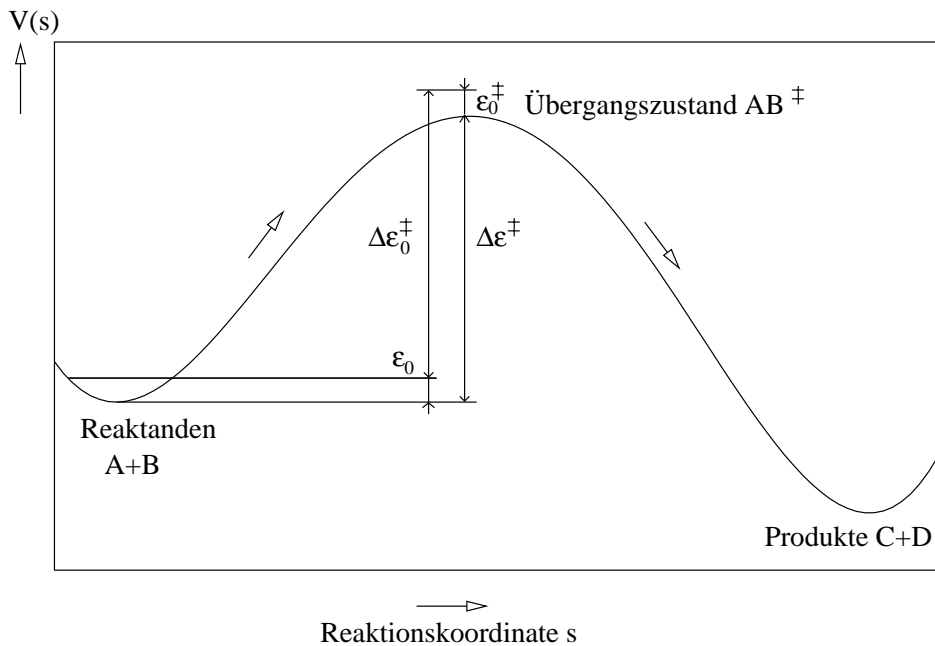


Abbildung 2.5: Potentialprofil mit der Potentialbarriere entlang des Reaktionsweges. Die angegebenen Energiegrößen werden erst später benötigt.

[STEINFELD *et al.* 1989]).

Mit Hilfe der Differentialgleichung (2.85) mit dem Pluszeichen

$$\frac{dx}{ds} = + \frac{\nabla V(\mathbf{x})}{|\nabla V(\mathbf{x})|} \quad (2.87)$$

kann der *Weg des steilsten Anstiegs* (path of steepest ascent, following gradient extremals) bestimmt werden. Wenn der Weg des steilsten Anstiegs durch das lokale Minimum verläuft, dann kann der Reaktionsweg auch bestimmt werden. Aber leider gibt es Fälle, wo der Weg des steilsten Anstiegs vom lokalen Minimum und der Weg des steilsten Abstiegs vom Übergangszustand, also der eigentliche Reaktionsweg, nicht übereinstimmen. Die Unterschiede der beiden Wege können zum Beispiel auf der Müller-Brown-Potentialhyperfläche gezeigt werden ([SCHLEGEL 2003]). Der normierte Gradient (2.87) ist äquivalent zum Eigenvektor der Hesse-Matrix entlang des Weges des steilsten Anstiegs. Aufgrund der eben erwähnten Unterschiede ist die Methode des Eigenvektor-Folgens (eigenvector following method) zur Bestimmung des Reaktionsweges nicht geeignet. Allerdings ist diese Methode zum Auffinden des Übergangszustandes gut geeignet, wenn die Anfangskonfiguration in der Nähe vom Übergangszustand gewählt wird.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Weges von einem lokalen Minimum zu einem Übergangszustand schlägt fehl: Die Reaktionskoordinate wird als eine freie interne Koordinate (z.B. Kernabstand) ausgewählt. Diese Variable wird in bestimmten Schritten festgehalten und die restlichen internen Koordinaten werden optimiert, so daß das Potenti-



al minimal ist. Der gefundene Weg stimmt aber in vielen Fällen nicht mit dem klassischen Reaktionsweg überein ([SCHOLZ UND KÖHLER 1981], Kapitel 7.2.3). Außerdem kann die Wahl der Reaktionskoordinate zu unterschiedlichen Wegen führen. Ausgehend von den Reaktanden oder von den Produkten stimmen die Wege auch nicht immer überein. Man bezeichnet dieses Phänomen als *chemische Hysterese* ([SCHOLZ UND KÖHLER 1981]). Außerdem kann die Molekülkonfiguration mit mehr als drei Atomen entlang des Weges plötzlich sprunghaft umstrukturiert werden. Deshalb wird der Reaktionsweg von nun an nur mit der Methode des steilsten Abstiegs bestimmt.

Man betrachtet ein spezielles orthogonales Koordinatensystem  $(x'_1, \dots, x'_{3N-1}, s)$ , das durch eine geeignete Transformation von einem kartesischen Koordinatensystem mit den  $3N$  massengewichteten kartesischen Koordinaten  $(x_1, \dots, x_{3N})$  erreicht werden kann. Weil  $dx'_i/ds = 0$  ( $i = 1, \dots, 3N - 1$ ) gilt, verschwinden nach Gleichung (2.84)  $3N - 1$  Gradienten entlang des Reaktionsweges:

$$\frac{\partial V(s)}{\partial x'_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 3N - 1). \quad (2.88)$$

Der Gradient entlang der Reaktionskoordinate  $s$  außer in den stationären Punkten ist nicht gleich Null:

$$\frac{\partial V(s)}{\partial s} \neq 0. \quad (2.89)$$

Die massengewichtete Hesse-Matrix entlang des Reaktionsweges  $\mathbf{H}(s)$  und die zugehörigen Eigenwerte  $\lambda_k(s)$  ( $k = 1, \dots, 3N$ ) können wie im vorigen Abschnitt (Gl. (2.71) und (2.73)) berechnet werden. Ohne Null-Eigenwerte (Translation, Rotation) gibt es auf dem Reaktionsweg  $f_{vib}$  Eigenwerte  $\lambda_k(s)$  ( $k = 1, \dots, f_{vib}$ ). Dann wird der erste Eigenwert  $\lambda_1(s)$  als der zum Eigenvektor entlang des Reaktionsweges  $s$  zugehörige Eigenwert bezeichnet. Dieser erste Eigenwert  $\lambda_1(s)$  kann abhängig vom Ort des Reaktionsweges positiv oder negativ sein und entspricht der Krümmung des Potentialprofils. Die restlichen  $f_{vib} - 1$  Eigenwerte  $\lambda_2(s), \dots, \lambda_{f_{vib}}(s)$  sind entlang des ganzen Reaktionsweges stets positiv.

Die Frequenzen auf dem Reaktionsweg  $\nu_k(s)$  ( $1, \dots, f_{vib}$ ) zu den zugehörigen  $f_{vib}$  Eigenwerten der Hesse-Matrix können mit der Gleichung (2.75) berechnet werden. Nur die  $f_{vib} - 1$  reellen Frequenzen auf dem Reaktionsweg entsprechen wegen der Gleichung (2.88) den *harmonischen Schwingungsfrequenzen*, während die erste Frequenz  $\nu_1$  wegen der Gleichung (2.89) nicht der Fall ist. Denn die harmonischen Schwingungsfrequenzen können aus der Entwicklung des Potentials in einer Taylor-Reihe *nur* um den extremalen Punkt ermittelt werden. Die Nullpunktsenergie auf dem Reaktionsweg  $E_{zp}(s)$  kann aus den reellwertigen Schwingungsfrequenzen berechnet werden (siehe Gleichung (2.76)).

Es wurden die wichtigen Begriffe auf der Potentialhyperfläche definiert. Im nächsten Abschnitt werden die Zustandssumme und thermodynamischen Größen definiert, die unter anderem auch für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante wichtig sind.

## 2.3 Chemische Reaktionen in der Thermodynamik

In diesem Abschnitt wird der Begriff der Zustandssumme eingeführt. Sie wird für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante nach der Theorie des Übergangszustandes (Abschnitt 2.5) benötigt. Mit der Zustandssumme können die thermodynamischen Größen berechnet werden, die ebenfalls in diesem Abschnitt behandelt werden. Die thermodynamischen Größen werden erstens für die Klassifizierung der chemischen Reaktionen benötigt. Zweitens gibt es in der Thermodynamik eine wichtige Beziehung zwischen dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion und der Gibbs'schen freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G^\circ(T)$ . Drittens werden die Gibbs'schen freien Bildungsenthalpien  $\Delta_f G^\circ(T)$  der Atome und der Moleküle in der Gasphase für die Berechnung der Teilchenzahldichten  $n_{M_i}$  der Moleküle im chemischen Gleichgewicht benötigt. Die hier diskutierten Formeln können vielen verschiedenen Lehrbüchern ([HIRSCHFELDER *et al.* 1954], [MOORE *et al.* 1986], [SCHRÖTER *et al.* 2001], [BILLING UND MIKKELSEN 1996], [DIU *et al.* 1994], [REIF 1976]) entnommen werden.

### 2.3.1 Zustandssumme

Die makroskopischen thermodynamischen Größen (z.B. Entropie, Enthalpie und Gibbs'sche freie Enthalpie) eines  $N$ -atomigen Moleküls bei gegebener Molekülkonfiguration  $\mathbf{X}$  können mit Hilfe der Zustandssummen berechnet werden. Die von der Temperatur und der Molekülkonfiguration abhängige *Zustandssumme* des Moleküls kann aus dessen mikroskopischen Größen berechnet werden. Sie ist definiert durch:

$$Q(T) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n^*}{kT}\right), \quad (2.90)$$

wobei über alle möglichen Molekülzustände  $n$  summiert wird.  $g_n$  ist der Entartungsgrad und  $E_n^*$  die Energie des  $n$ -ten Zustandes relativ zur Grundzustandsenergie  $V_0 + E_{zp}$ :

$$E_n^* = E_n - (V_0 + E_{zp}). \quad (2.91)$$

Ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung ist die Energie des  $n$ -ten Molekülzustandes  $E_n$  näherungsweise in verschiedene Anteile separierbar (Gl. (2.38) und (2.39)), dann gilt mit  $V_0 = E_{elec}^0$ :

$$E_n^* = E_{tr} + (E_{vib}^n - E_{zp}) + E_{rot}^n + (E_{elec}^n - E_{elec}^0), \quad (2.92)$$

wobei  $E_{tr}$  die Translationsenergie,  $E_{vib}^n$  die Vibrationsenergie,  $E_{rot}^n$  die Rotationsenergie und  $E_{elec}^n = V_n = E_n^{el} + V^K$  die mittlere potentielle Energie der Kernbewegung ist (nicht zu verwechseln mit der elektronischen Energie  $E_n^{el}$ ). Dann kann die Gesamtzustandssumme  $Q$  in der folgenden Form geschrieben werden:

$$Q = Q_{tr} \sum_n Q_{vib}^n Q_{rot}^n Q_{elec}^n, \quad (2.93)$$

wobei  $Q_{tr}$  die Translationszustandssumme,  $Q_{vib}^n$  die Vibrationszustandssumme,  $Q_{rot}^n$  die Rotationszustandssumme und  $Q_{elec}^n$  die elektronische Zustandssumme ist. Der Index  $n$  bezieht sich auf den  $n$ -ten Zustand des Moleküls.

Wenn die mikroskopischen Eigenschaften (Molekülkonfiguration und Frequenzen) nur im Grundzustand ( $n = 0$ ) bekannt sind und in den angeregten Zuständen nicht gemessen oder bestimmt werden können, dann kann man annehmen, daß die Vibrationszustandssummen und die Rotationszustandssummen in jedem Zustand gleich sind. Dann folgt aus der Gleichung (2.93) mit  $Q_{elec} = \sum_n Q_{elec}^n$ :

$$Q = Q_{tr} Q_{vib} Q_{rot} \sum_n Q_{elec}^n = Q_{tr} Q_{vib} Q_{rot} Q_{elec}. \quad (2.94)$$

Für Atome enthält die Zustandssumme keinen Vibrations- und Rotationsanteil. In diesem Fall gilt:

$$Q_{elem} = Q_{tr} Q_{elec}. \quad (2.95)$$

Um die Gesamtzustandssumme und anschließend die thermodynamischen Größen in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen zu können, werden folgende Moleküldaten benötigt:

- Die *Masse*  $m$  des Moleküls wird für die Translationszustandssumme  $Q_{tr}$

$$Q_{tr}(T) = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (2.96)$$

benötigt. Die Größe  $V$  ist das Volumen des betrachteten Behälters. Um die molaren thermodynamischen Standardgrößen später berechnen zu können, wird das Volumen hier gleich dem Volumen pro Teilchen in einem Mol eines idealen Gases bei der Temperatur  $T$  und dem Standarddruck  $p^\ominus = 1$  bar gesetzt:

$$V_{part}^\ominus = \frac{V_{mol}^\ominus}{N_A} = \frac{RT}{N_A p^\ominus} = \frac{kT}{p^\ominus}, \quad (2.97)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $k = R/N_A$  die Boltzmann-Konstante ist.

- Die *Vibrationsfrequenzen*  $\nu_k$  werden für die Vibrationszustandssumme  $Q_{vib}$

$$Q_{vib}(T) = \prod_{\substack{k=1 \\ \nu_k \in \mathbb{R}}}^{f_{vib}} \left( \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_k}{kT}\right)} \right) \quad (2.98)$$

benötigt. Es wird nur über die reellwertigen Frequenzen summiert.

- Die *Symmetriezahl*  $\sigma$  und die *Hauptträgheitsmomente*  $I_x, I_y, I_z$  des Moleküls, die aus der Molekülkonfiguration  $\mathbf{X}$  bestimmt werden können, werden für die Rotationszustandssumme  $Q_{rot}$  benötigt.

Im Falle des linearen Moleküls mit  $I = I_x, I_y = I_z = 0$  gilt

$$Q_{rot}^{lin}(T) = \frac{8\pi^2 kT}{\sigma h^2} I \quad (2.99)$$

und im Falle des nichtlinearen Moleküls

$$Q_{rot}^{räuml}(T) = \frac{(8\pi^2 kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (\pi I_x I_y I_z)^{1/2}. \quad (2.100)$$

- Die *Anregungsenergie* (Differenz der potentiellen Energie zwischen dem  $n$ -ten angeregten Zustand und dem Grundzustand)  $\Delta E_{elec}^n = E_{elec}^n - E_{elec}^0$  und die *Entartungsgrade*  $g_n$  des Grundzustands ( $n = 0$ ) und der angeregten Zuständen ( $n > 0$ ) werden für die elektronische Zustandssumme  $Q_{elec}$  benötigt:

$$Q_{elec}(T) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{\Delta E_{elec}^n}{kT}\right). \quad (2.101)$$

Wenn man annimmt, daß die Anregungsenergie des ersten angeregten Zustandes  $\Delta E_{elec}^1$  sehr viel größer als  $kT$  ist, dann ist die elektronische Zustandssumme mit  $\Delta E_{elec}^0 = 0$  näherungsweise gleich dem Entartungsgrad des Grundzustandes:

$$Q_{elec}(T) = g_0. \quad (2.102)$$

Im nächsten Abschnitt werden die verschiedenen thermodynamischen Größen definiert, die mit der Zustandssumme  $Q$  berechnet werden können.

### 2.3.2 Thermodynamische Größen

In den folgenden Gleichungen werden die thermodynamischen Größen definiert, die sich auf einen Mol und den Standarddruck  $p^\circ = 1$  bar beziehen. Die *Enthalpie* des Moleküls oder Atoms in der Gasphase bezüglich 0 K ist definiert durch:

$$H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ K}) = RT^2 \frac{d \ln Q}{dT}. \quad (2.103)$$

Die *Entropie* kann wie folgt bestimmt werden:

$$S^\circ(T) = RT \frac{d \ln Q}{dT} + R \ln Q. \quad (2.104)$$

Die *Bildungsenthalpie* ist die Enthalpieänderung durch die Bildung eines  $N$ -atomigen Moleküls oder Atoms in der Gasphase aus den Elementen in ihrem stabilen Zustand. Sie ist gegeben durch:

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) + (H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ K}))_{comp} - \sum_{i=1}^N (H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ K}))_{i,elem}. \quad (2.105)$$

Die *Gibbs'sche freie Bildungsenthalpie* ist gegeben durch:

$$\Delta_f G^\ominus(T) = \Delta_f H^\ominus(T) - T \left( S^\ominus(T)_{comp} - \sum_{i=1}^N S^\ominus(T)_{elem} \right). \quad (2.106)$$

Für die Berechnung der Bildungsenthalpie (Gl. (2.105)) wird die Bildungsenthalpie bei  $T = 0$  K benötigt, die mit der folgenden Formel berechnet werden kann:

$$\Delta_f H^\ominus(0 \text{ K}) = \sum_{i=1}^N \Delta_f H_{i,elem}^\ominus(0 \text{ K}, \text{g}) - (|V_0 + E_{zp}|). \quad (2.107)$$

Ferner braucht man die Bildungsenthalpien der Elemente bei  $T = 0$  K in der Gasphase, die aus den JANAF-Tabellen ([CHASE 1998]) entnommen werden können. Die Grundzustandsenergie des Moleküls, die mittels quantenmechanischer Methoden berechnet werden kann, wird ebenfalls benötigt. Wenn das Molekül sich im Grundzustand befindet, dann ist der Betrag der Grundzustandsenergie gleich der *Dissoziationsenergie*  $D_0$ , und der Betrag von  $V_0$  gleich der *Bindungsenergie*  $D_e$ , die wie folgt miteinander verknüpft sind:

$$D_0 \text{ (in eV)} = D_e - E_{zp} = |V_0 + E_{zp}| = \Delta_{at}H \text{ (in kJ/mol)}. \quad (2.108)$$

Man beachte noch, daß die Dissoziationsenergie meistens in eV und die Enthalpie aber in kJ/mol angegeben sind. Die entsprechende Größe in kJ/mol nennt man *Atomisierungsenthalpie*  $\Delta_{at}H$ .

Mit diesen Moleküldaten kann das Programm PARTI ([JOHN UND BARTH 2001]) die Zustandssummen und die thermodynamischen Größen der Moleküle berechnen und anschließend im JANAF-Referenzsystem ausgeben.

Die *Reaktionsenthalpie* einer chemischen Reaktion ist gleich der Differenz der Summe der Bildungsenthalpien der Produkte und der Summe der Bildungsenthalpien der Reaktanden:

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \sum_{products} v_j \Delta_f H^\ominus(T) - \sum_{reactants} v_i \Delta_f H^\ominus(T). \quad (2.109)$$

Entsprechend wird die *Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie* einer chemischen Reaktion definiert:

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \sum_{products} v_j \Delta_f G^\ominus(T) - \sum_{reactants} v_i \Delta_f G^\ominus(T). \quad (2.110)$$

Dabei sind  $v_i$  und  $v_j$  die stöchiometrische Koeffizienten der Reaktanden und der Produkte.

Diese beiden letzten Größen  $\Delta_r H^\ominus(T)$  und  $\Delta_r G^\ominus(T)$  beziehen sich auch auf den Standarddruck  $p^\ominus = 1$  bar. Um die entsprechenden Größen  $\Delta_r H(T)$  und  $\Delta_r G(T)$  für beliebige Partialdrücke  $p_i, p_j$  der Reaktanden und der Produkte zu berechnen, werden Beziehungen zwischen  $\Delta_r H(T)$  und  $\Delta_r H^\ominus(T)$  sowie zwischen  $\Delta_r G(T)$  und  $\Delta_r G^\ominus(T)$  benötigt. Allerdings sind die Unterschiede zwischen  $\Delta_r H(T)$  und  $\Delta_r H^\ominus(T)$  relativ gering, so daß dann  $\Delta_r H(T) \approx \Delta_r H^\ominus(T)$  gilt ([SCHRÖTER *et al.* 2001]). Dagegen sind die Unterschiede

zwischen  $\Delta_r G(T)$  und  $\Delta_r G^\ominus(T)$  nicht zu vernachlässigen. Die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G(T)$  (nicht zu verwechseln mit  $\Delta_r G^\ominus(T)$ ) für beliebige Partialdrücke der Reaktanden und der Produkte  $p_i, p_j$  ist ([SCHRÖTER *et al.* 2001]):

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\ominus(T) + RT \ln \left( \frac{1}{(p^\ominus)^{\Delta v}} \frac{\prod_{\text{products}} p_j^{v_j}}{\prod_{\text{reactants}} p_i^{v_i}} \right), \quad (2.111)$$

wobei  $\Delta v$  die Differenz zwischen den Summen der stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte und der Reaktanden ist:

$$\Delta v = \sum_{\text{products}} v_j - \sum_{\text{reactants}} v_i. \quad (2.112)$$

Für ideale Gase, die das Substanz  $X_i$  enthalten, gilt die folgende Beziehung zwischen dem Partialdruck  $p_i$  und der Teilchenzahldichte  $n_i$ :

$$p_i = n_i kT \quad (\text{ideale Gasgleichung}). \quad (2.113)$$

Anhand der beiden Größen  $\Delta_r H(T)$  und  $\Delta_r G(T)$  können chemische Reaktionen wie folgt klassifiziert werden ([SCHRÖTER *et al.* 2001]). Diese Klassifizierung ist immer temperaturabhängig.

- Für  $\Delta_r H(T) < 0$  ist die Reaktion *exotherm*.  
Die innere Energie des Reaktionssystems nimmt ab und wird dabei zu Wärme umgesetzt. Die Temperatur des Systems erhöht sich dann.
- Für  $\Delta_r H(T) > 0$  ist die Reaktion *endotherm*.  
Die innere Energie des Reaktionssystems nimmt zu und Wärme wird in die innere Energie umgesetzt. Die Temperatur des Systems wird dann geringer.
- Für  $\Delta_r G(T) < 0$  ist die Reaktion *exergonisch*.  
Die Reaktion kann bei gegebenen Partialdrücken bzw. Teilchenzahldichten und Temperatur freiwillig ablaufen. Sie kann aber bei Existenz einer Potentialbarriere kinetisch gehemmt sein.
- Für  $\Delta_r G(T) > 0$  ist die Reaktion *endergonisch*.  
Die Reaktion kann bei gegebenen Partialdrücken bzw. Teilchenzahldichten und Temperatur nur mit Zwang (Energiezuführung) ablaufen.
- Für  $\Delta_r G(T) = 0$  ist die Reaktion *im Gleichgewicht*.  
Die Reaktion befindet sich thermodynamisch im Gleichgewicht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion sind in diesem Fall gleich ( $v_f = v_r$ ). Es gibt keine zeitliche Änderungen der Partialdrücke bzw. Teilchenzahldichten der Reaktanden und der Produkte.

Nun wird die wichtige Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion und der Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion hergeleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der *Hinreaktion* ist gegeben durch:

$$v_f(T) = k_f(T) \prod_{\text{reactants}} n_i, \quad (2.114)$$

wobei  $k_f(T)$  die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion ist. Für die *Rückreaktion* ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$v_r(T) = k_r(T) \prod_{\text{products}} n_j, \quad (2.115)$$

wobei  $k_r(T)$  die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion ist. Wenn die chemische Reaktion im Gleichgewicht ist, d.h.  $\Delta_r G(T) = 0$  (nicht zu verwechseln mit  $\Delta_r G^\ominus(T)$ ), dann können die beiden Gleichungen (2.114) und (2.115) gleichgesetzt werden ( $v_f = v_r$ ) und es gilt dann:

$$\frac{k_f(T)}{k_r(T)} = \frac{\prod_{\text{products}} n_j}{\prod_{\text{reactants}} n_i}. \quad (2.116)$$

Andererseits kann die Beziehung zwischen  $\Delta_r G(T)$  und  $\Delta_r G^\ominus(T)$  (Gl. (2.111)) für den Fall, daß die chemische Reaktion im Gleichgewicht ist ( $\Delta_r G(T) = 0$ ), umformuliert werden. Das Ergebniss ist das *Massenwirkungsgesetz*:

$$K_p(T) := \frac{\prod_{\text{products}} p_j^{v_j}}{\prod_{\text{reactants}} p_i^{v_i}} = (p^\ominus)^{\Delta v} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT}\right), \quad (2.117)$$

wobei  $K_p(T)$  die *durch die Partialdrücke  $p_i$  ausgedrückte Gleichgewichtskonstante* ist. Mit der idealen Gasgleichung (2.113) stehen dann die beiden Gleichungen (2.116) und (2.117) zueinander in Beziehung:

$$\frac{k_f(T)}{k_r(T)} = \left(\frac{p^\ominus}{kT}\right)^{\Delta v} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT}\right) \quad (2.118)$$

Das heißt, das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_f/k_r$  kann mittels der Thermodynamik berechnet werden. Es ist abhängig von der Gibbs'schen freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G^\ominus(T)$ , deren Vorzeichen temperaturabhängig ist:

- $\Delta_r G^\ominus(T) < 0$ :

Dann ist  $K_p > 1$  und somit  $k_f > k_r$ .

Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion ist größer als die der Rückreaktion.

- $\Delta_r G^\circ(T) > 0$ :

Dann ist  $K_p < 1$  und somit  $k_f < k_r$ .

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion ist größer als die der Hinreaktion.

Mittels der Thermodynamik können die absoluten Geschwindigkeitskonstanten  $k_f(T)$  und  $k_r(T)$  nicht bestimmt werden. Wenn aber entweder  $k_f(T)$  oder  $k_r(T)$  jedoch bekannt ist, dann kann die andere Größe leicht mittels der Gleichung (2.118) bestimmt werden.

### 2.3.3 Gleichgewichtschemie

Aus dem Massenwirkungsgesetz (Gl. (2.117)) kann nur das Verhältnis der Partialdrücke berechnet werden. Um die absoluten Werte für die Partialdrücke  $p_j$  der Elemente und der Moleküle  $p_{M_l}$  berechnen zu können, geht man wie folgt vor. Man betrachte das System von  $J$  Elementen  $E^j$  und  $L$  Molekülen  $M_l$  der chemischen Zusammensetzung  $E^{v_{l,1}} \dots E^{v_{l,J}}$ . Man nimmt an, daß das System sich im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE) befindet und aus idealem Gas besteht und daß die Massenerhaltung (keine Kernprozesse) gilt. Ausgehend vom Massenwirkungsgesetz des Moleküls  $M_l$  ( $l = 1, \dots, L$ ) (Gl. (2.117))

$$K_{M_l}(T) := \frac{p_{M_l}}{\prod_{j=1}^J (p_j)^{v_{l,j}}} = (p^\ominus)^{b_l} \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{M_l}^\circ(T) - \sum_{j=1}^J v_{l,j} \Delta_f G_j^\circ(T)}{RT}\right) \quad (2.119)$$

mit  $b_l = 1 - \sum_{j=1}^J v_{l,j}$  erhält man mit diesen Annahmen ein nicht-lineares inhomogenes System der  $J$  Gleichungen in den Variablen  $p_j$  ([JOHN 1995]):

$$\varepsilon_i n_{tot} kT = \sum_{l=1}^L v_{l,i} K_{M_l}(T) \prod_{j=1}^J (p_j)^{v_{l,j}} \quad (i = 1, \dots, J). \quad (2.120)$$

Bei der Lösung des Gleichungssystems (2.120) sind die totalen Teilchenzahldichte  $n_{tot}$ , die relativen Häufigkeit der Elemente  $\varepsilon_i$ , die Gleichgewichtskonstante der Moleküle  $K_{M_l}(T)$  und die Temperatur  $T$  des Systems als Eingangsgrößen anzugeben.

Mittels des Newton-Raphson-Verfahrens können die Partialdrücke  $p_j$  der Elemente bei gegebener Temperatur  $T$  numerisch berechnet werden ([LÜTTKE 2002]). Anschließend werden mittels Gleichung (2.119) die Partialdrücke  $p_{M_l}$  der Moleküle bestimmt. Mit der idealen Gasgleichung (Gl. (2.113)) können auch die Teilchenzahldichte der Elemente und die der Moleküle bestimmt werden.

## 2.4 Dynamik der bimolekularen Stöße

Um die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  für bimolekulare Reaktionen grob abschätzen zu können, ohne dabei auf das Lösen der Schrödinger-Gleichung angewiesen zu sein, werden in diesem Abschnitt *einfache klassische Stoßmodelle* behandelt ([STEINFELD *et al.* 1989],



[SMITH 1980]). Im einfachsten Modell wird der klassische Stoß zwischen zwei harten strukturlosen Kugeln mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  betrachtet, die sich mit der Relativgeschwindigkeit  $v_{rel}$  bewegen. Die harten strukturlosen Kugeln können Atome oder Moleküle bei der groben Näherung angenommen werden. Im folgenden werden die klassische Stöße ohne und mit anziehendem  $r^{-6}$ -Potential zwischen zwei harten elektrisch neutralen Kugeln untersucht. Andere kompliziertere klassische (u.a. mit Lennard-Jones-Potential) und quantenmechanische Stoßmodelle werden hier nicht weiter verfolgt.

### 2.4.1 Einfache Stoßtheorie

In der einfachen klassischen Stoßtheorie ist das Potential zwischen zwei harten Kugeln gegeben durch (siehe auch Gl. (2.60)):

$$\begin{aligned} V(r) &= 0 & (r > d), \\ V(r) &= \infty & (r \leq d), \end{aligned} \quad (2.121)$$

wobei  $d = r_1 + r_2$  die Summe der beiden Kugelradien ist. Bei  $r = d$  berühren sich die beiden Kugeln und können nun mit der Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_R = 1$  reagieren. Dann ist der totale Reaktionswirkungsquerschnitt  $\sigma_R$ , der in diesem Fall geschwindigkeitsunabhängig ist, gleich

$$\sigma_R = \pi d^2. \quad (2.122)$$

Diese Größe wird in der Gleichung (2.34) eingesetzt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  in der einfachen Stoßtheorie kann wie folgt berechnet werden:

$$k(T) = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \sigma_R \int_0^\infty v^3 e^{-\mu v^2 / 2k_B T} dv. \quad (2.123)$$

Nach der Ausführung des Integrals ist die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  einfach gegeben durch:

$$k(T) = \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \pi d^2 \langle v_{rel} \rangle, \quad (2.124)$$

wobei  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  die reduzierte Masse und  $\langle v_{rel} \rangle$  die mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner ist. In diesem Modell werden insbesondere langreichweitige Potentiale, die Potentialbarriere und die räumliche Orientierung der Moleküle nicht berücksichtigt. Die hier in diesem Modell berechnete Geschwindigkeitskonstante kann als sehr grobe Abschätzung verwendet werden.

### 2.4.2 Einfache Stoßtheorie mit dem anziehenden $r^{-6}$ -Potential

In dieser Theorie wird nun das elektrostatische anziehende langreichweitige  $r^{-6}$ -Potential zwischen zwei harten strukturlosen elektrisch neutralen Kugeln berücksichtigt. Das Wech-

selwirkungspotential mit  $d = r_1 + r_2$  ist gegeben durch (siehe auch Gl. (2.61)):

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{C_6}{r^6} & (r > d), \\ V(r) &= \infty & (r \leq d), \end{aligned} \quad (2.125)$$

wobei der Potentialkoeffizient  $C_6$  mittels Gleichung (2.56) berechnet werden kann. Für die Bestimmung von  $C_6$  werden permanente Dipolmomente  $\mu_1, \mu_2$ , isotrope Polarisierbarkeiten  $\alpha_1, \alpha_2$  und Ionisationspotentiale  $I_1, I_2$  der beiden Stoßpartner benötigt. Betrachtet man nur solche Stöße, bei denen sich die beiden Kugeln bei  $r = d$  berühren und somit reagieren, dann ist der totale Reaktionswirkungsquerschnitt gegeben durch (Herleitung siehe [SMITH 1980]):

$$\begin{aligned} \sigma_R(E) &= \pi \left( 6.75 \frac{-C_6}{E} \right)^{1/3} & \left( E < 6.75 \frac{-C_6}{d^6} \right), \\ \sigma_R(E) &= \pi d^2 & \left( E \geq 6.75 \frac{-C_6}{d^6} \right). \end{aligned} \quad (2.126)$$

Diese Größe ist nun von der Energie  $E = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$  bzw. von der Relativgeschwindigkeit  $v_{rel}$  der beiden Stoßpartner abhängig. Die erste Gleichung für den Reaktionswirkungsquerschnitt wird in Gleichung (2.35) eingesetzt, um die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  näherungsweise berechnen zu können. Nach Ausführung des Integrals über alle Energien ergibt sich die Näherungsformel für die Geschwindigkeitskonstante

$$k(T) = \pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \left( \frac{-2C_6(T)}{k_B T} \right)^{1/3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \quad (2.127)$$

mit der Gamma-Funktion  $\Gamma(2/3) = 1.35412$  und der reduzierten Masse  $\mu$  der beiden Stoßpartner. Der Potentialkoeffizient  $C_6$  ist auch von der Temperatur abhängig, wenn die elektrostatische Energie  $C_6^{el}$  nicht gleich Null ist (Gl. (2.57)). Außerdem hängt  $k(T)$  nicht mehr von den Kugelradien ab. Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  in diesem Modell ist meistens größer als im Modell ohne  $r^{-6}$ -Potential, weil der Reaktionswirkungsquerschnitt in diesem Modell stets größer ist (Gl. (2.126)). Sie stellt beim Vergleich zu experimentellen Daten eine obere Grenze dar. Die Potentialbarriere und die räumliche Orientierung der Moleküle bleiben in diesem Modell ebenfalls unberücksichtigt. Außerdem sind die beiden einfachen Modelle unabhängig von der Wahl der Produkte. Diese Unzulänglichkeiten werden im nächsten Abschnitt behoben.

## 2.5 Theorie des Übergangszustandes

Die *Theorie des Übergangszustandes* (engl.: Transition State Theory (TST)) ist gegenüber einfachen Stoßtheorien die zuverlässigere Theorie zur Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$ , weil bei den einfachen Stoßtheorien die Potentialbarriere, falls sie wirklich existiert, nicht berücksichtigt werden. Da Reaktionen mit Potentialbarriere langsamer

ablaufen, sind die Geschwindigkeitskonstanten geringer. Bei Reaktionen mit definiertem Übergangszustand (Potentialbarriere) kann die Theorie des Übergangszustandes problemlos angewandt werden.

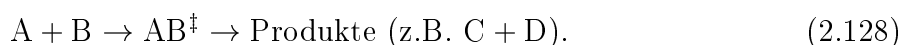
Im Falle der Reaktionen ohne definierten Übergangszustand (z.B.  $r^{-6}$ -Potential) kann die einfache Stoßtheorie weiterhin zur groben Abschätzung verwendet werden, weil die Anwendung von TS-Theorie aufgrund des fehlenden Übergangszustands nicht mehr möglich ist. Aber die *variationelle Theorie des Übergangszustandes* (engl.: Variational Transition State Theory (VTST)), die noch ausführlich beschrieben wird, kann auch bei Reaktionen ohne definierten Übergangszustand angewandt werden.

### 2.5.1 Theorie des Übergangszustandes (TST)

Hier wird die Formel für die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  der Reaktion mit definiertem Übergangszustand hergeleitet (siehe [MOORE *et al.* 1986], [SCHOLZ UND KÖHLER 1981], [SMITH 1980], [STEINFELD *et al.* 1989], [BILLING UND MIKKELSEN 1996] und außerdem auch [LAIDER 1970]). Die Theorie des Übergangszustandes (TST) benötigt einen *definierten Übergangszustand* entlang des Reaktionsweges zwischen den Reaktanden und Produkten. Definierter Übergangszustand bedeutet, daß dieser Übergangszustand gegenüber den anderen Zwischenzuständen entlang des Reaktionsweges durch ein Maximum der potentiellen Energie ausgezeichnet ist und dieses Maximum mittels quantenmechanischer Methoden gefunden werden kann. Dieses Potentialmaximum muß überwunden werden, damit die Reaktion überhaupt ablaufen kann. Bei der Formelherleitung in der TS-Theorie wird vorausgesetzt:

- Der monomolekulare Zerfall des Übergangszustandes in die Produkte bestimmt die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit.
- Der Übergangszustand befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit den Reaktanden, wobei zu beachten ist, daß der Übergangszustand nicht mit den stabilen Zuständen verwechselt werden darf.

Man betrachte eine bimolekulare Reaktion mit dem Übergangszustand  $AB^\ddagger$  der Form (Abb. 2.5 im Abschnitt 2.2.6)



Laut der ersten Voraussetzung ist die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit  $v$ , die aus dem monomolekularen Zerfall des Übergangszustandes in die Produkte mit der Geschwindigkeitskonstante  $\nu^\ddagger$  bestimmt werden kann, gegeben durch (Gl. (2.2), (2.3), (2.6)):

$$v = -\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = \nu^\ddagger n^\ddagger, \quad (2.129)$$

wobei  $n^\ddagger$  die Teilchenzahldichte des Übergangszustandes  $AB^\ddagger$  ist. Mit der zweiten Voraussetzung kann das thermische Gleichgewicht des Übergangszustandes mit den Reaktanden

mittels thermodynamischer oder statischer Methoden behandelt werden. Die in Teilchenzahldichten ausgedrückte Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion des Übergangszustandes  $AB^\ddagger$  ist (Gl. (2.116)):

$$K_c^\ddagger := \frac{k_f}{k_r} = \frac{n^\ddagger}{n_A n_B}. \quad (2.130)$$

Da jede thermodynamische Größe durch die Zustandssummen ausgedrückt werden kann, gilt für die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion von  $AB^\ddagger$  ([MOORE *et al.* 1986]):

$$K_c^\ddagger = \frac{Q_*^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T}. \quad (2.131)$$

Die Größen im Einzelnen sind:

- $Q_*^\ddagger(T)$  ist die Zustandssumme des Übergangszustandes  $AB^\ddagger$ .
- $\Phi^R(T) = Q_A(T)Q_B(T)/V$  ist die Zustandssumme der Reaktanden pro Volumen. Das Volumen tritt mit den Translationszustandssummen der Reaktanden und des Übergangszustandes insgesamt nicht mehr auf, so daß es nicht nötig ist, das näher zu betrachten.
- $\Delta\varepsilon_0^\ddagger = (\Delta\varepsilon^\ddagger + \varepsilon_0^\ddagger) - \varepsilon_0$  ist die Differenz der Nullpunktsenergien der Zustände von  $A+B$  und  $AB^\ddagger$  (Abb. 2.5 im Abschnitt 2.2.6).

Die beiden Gleichungen (2.130) und (2.131) führen zu

$$n^\ddagger = \frac{Q_*^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T} n_A n_B. \quad (2.132)$$

Diese wird dann in Gleichung (2.129) eingesetzt:

$$-\frac{dn_A}{dt} = \nu^\ddagger \frac{Q_*^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T} n_A n_B. \quad (2.133)$$

Durch Vergleich mit der Ratengleichung für die bimolekulare Reaktion (2.10) kann die Geschwindigkeitskonstante wie folgt geschrieben werden:

$$k(T) = \nu^\ddagger \frac{Q_*^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T}. \quad (2.134)$$

Die Zustandssumme des Übergangszustandes  $Q_*^\ddagger(T)$  sieht wie eine Zustandssumme des normalen Moleküls aus mit der Ausnahme, daß eine sehr kleine Schwingung des Übergangszustandes mit der Frequenz  $\nu^\ddagger$  gerade in eine Translation übergeht. Durch diese Translation entlang des Reaktionsweges zerfällt der Übergangszustand in die Produkte. Die sogenannte Zerfallsschwingungsfrequenz  $\nu^\ddagger$  kann somit mit der Größe in der Gleichung (2.129) identifiziert werden und es gilt  $\nu^\ddagger \ll k_B T/h$ . Dann kann die Zustandssumme des

Übergangszustandes wie folgt separiert werden, wobei der erste Faktor die Vibrationszustandssumme der Frequenz  $\nu^\ddagger$  ist:

$$Q_*^\ddagger(T) = (1 - e^{-h\nu^\ddagger/k_B T})^{-1} Q^\ddagger(T) \approx \frac{k_B T}{h\nu^\ddagger} Q^\ddagger(T). \quad (2.135)$$

Diese Gleichung wird in die Gleichung (2.134) eingesetzt, und dann ergibt sich die sogenannte *Eyringsche Gleichung* für die Gleichgewichtskonstante:

$$k^{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/k_B T}. \quad (2.136)$$

Die Größe  $Q^\ddagger(T)$  ist jetzt die Zustandssumme des Übergangszustandes, welche die Vibrationszustandssumme mit den  $3N - 7$  reellen Frequenzen enthält. An der Eyringsche Gleichung kann man sehen, daß die Geschwindigkeitskonstante nur von den Eigenschaften des Übergangszustandes und der Reaktanden abhängt. Sie wird kleiner, wenn die Potentialbarriere (entspricht  $\Delta\varepsilon_0^\ddagger$ ) größer wird. Außerdem spielen die Zustandssumme des Übergangszustandes und der Reaktanden eine wichtige Rolle. Man kann sehen, daß die Eyringsche Gleichung ähnlich vom Typ der Arrhenius-Gleichung (2.11) ist. Somit können die Koeffizienten in der Arrhenius-Gleichung angepaßt werden und dann mit den experimentellen Werten verglichen.

## 2.5.2 Variationelle Theorie des Übergangszustandes (VTST)

Wenn eine Reaktion keinen definierten Übergangszustand hat, dann kann die klassische TS-Theorie nicht angewandt werden. Es gibt eine verbesserte Theorie, die als *variationelle Theorie des Übergangszustandes* (VTST) bezeichnet wird ([VILLA UND TRUHLAR 1997], [STEINFELD *et al.* 1989], [TRUHLAR UND GARRETT 1980], [RAI UND TRUHLAR 1983]). Mittels der VTS-Theorie kann auch das Problem für Reaktionen ohne Potentialbarriere gelöst werden. Es gibt in der VTS-Theorie allerdings noch Unterschiede. Es gibt die Theorie, die sogenannte *mikrokanonische variationelle Theorie des Übergangszustandes* (engl.: Microcanonical Variational Transition State Theory ( $\mu$ VTST)), in der die Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Energie berechnet wird. In dieser Arbeit wird die  $\mu$ VTST-Theorie nicht untersucht ([RAI UND TRUHLAR 1983], [TRUHLAR UND GARRETT 1980]). In dieser Arbeit wird die *kanonische variationelle Theorie des Übergangszustandes* (engl.: Canonical Variational Transition State Theory (CVT)) verwendet. In CV-Theorie wird die Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Temperatur berechnet. Die TS-Theorie ist ein Spezialfall der CV-Theorie.

In der CV-Theorie wird der Reaktionsweg zwischen den Reaktanden und Produkte benötigt. Der Reaktionsweg kann nach dem Abschnitt 2.2.6 berechnet werden. Die Zustandssumme des Zwischenzustandes entlang des Reaktionsweges kann aus der Molekülkonfiguration (Struktur) und aus den Frequenzen des Zwischenzustandes nach Abschnitt 2.3.1 bestimmt werden, wobei eine Frequenz entlang des Reaktionsweges imaginär ist. Auch die Differenzen der Nullpunktsenergien  $\Delta\varepsilon_0(s)$  zwischen jedem Zwischenzustand und den Reaktanden werden für die Berechnung benötigt. Die Zustandssummen der Zwischenzustände

entlang des Reaktionsweges sind die sogenannten *generalisierten Zustandssummen*  $Q^{GT}(T, s)$ . In der TS-Theorie wird nur die Zustandssumme des Übergangszustandes berechnet, nämlich  $Q^\ddagger(T) = Q^{GT}(T, s = s^\ddagger)$ , wobei  $s^\ddagger$  die Reaktionskoordinate des Übergangszustandes ist.

In der *generalisierten Theorie des Übergangszustandes* (engl.: Generalized Transition State Theory (GT)) ist die vom Reaktionsweg  $s$  abhängige Geschwindigkeitskonstante gegeben durch:

$$k^{GT}(T, s) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{GT}(T, s)}{\Phi^R(T)} e^{-\Delta\varepsilon_0(s)/k_B T}. \quad (2.137)$$

Mit dieser Formel werden die Geschwindigkeitskonstanten in jedem Punkt entlang des Reaktionsweges berechnet. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten ist also auf einen bestimmten Reaktionsweg beschränkt. Es gilt für die Geschwindigkeitskonstante nach der TS-Theorie:

$$k^{TST}(T) = k^{GT}(T, s = s^\ddagger). \quad (2.138)$$

Es wird nun mit einem anschaulichen Beispiel gezeigt, welchen Sinn und Zweck die CV-Theorie hat. Angenommen, es gibt zwei verschiedene Potentialbarrieren entlang des Reaktionsweges mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten. Die Potentialbarriere mit der höheren Geschwindigkeitskonstante kann im Vergleich zu der Barriere mit der niedrigeren Geschwindigkeitskonstante schneller überwunden werden. Somit bestimmt die Barriere mit dem größeren Hindernis (niedrige Geschwindigkeitskonstante) die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit. Also ist die Geschwindigkeitskonstante in der CV-Theorie gleich der niedrigsten Geschwindigkeitskonstante entlang des gesamten Reaktionsweges  $s$ :

$$k^{CVT}(T) = \min_s k^{GT}(T, s). \quad (2.139)$$

Diese Formel kann auch für Reaktionen ohne definierten Übergangszustand angewandt werden. Der in der CV-Theorie berechnete Zwischenzustand mit der niedrigsten Geschwindigkeitskonstante  $k^{CVT}(T)$  bei gegebener Temperatur liegt bei  $s^{CVT}(T)$ . Die zugehörige potentielle Energie kann niedriger als die der Reaktanden sein. Im Gegensatz zur TS-Theorie ist die Reaktionskoordinate des Zwischenzustandes  $s^{CVT}(T)$  temperaturabhängig. Das heißt, daß der Zwischenzustand entlang des Reaktionsweges in der CV-Theorie bei jeder Temperatur im allgemeinen verschieden ist (Abb. 2.6).

Bei Reaktionen mit definiertem Übergangszustand müssen der definierte Übergangszustand bei  $s^\ddagger$  und der in der CV-Theorie gefundene Zwischenzustand bei  $s^{CVT}$  nicht unbedingt genau übereinstimmen. Aber es gilt in vielen Fällen  $s^\ddagger \approx s^{CVT}(T)$  für einen bestimmten Temperaturbereich. In diesem Fall reicht es aus, die Geschwindigkeitskonstante mittels der TS-Theorie anstatt durch die CV-Theorie zu bestimmen. Im Falle der Reaktionen ohne definierten Übergangszustand kann jedoch nur die CV-Theorie angewandt werden.

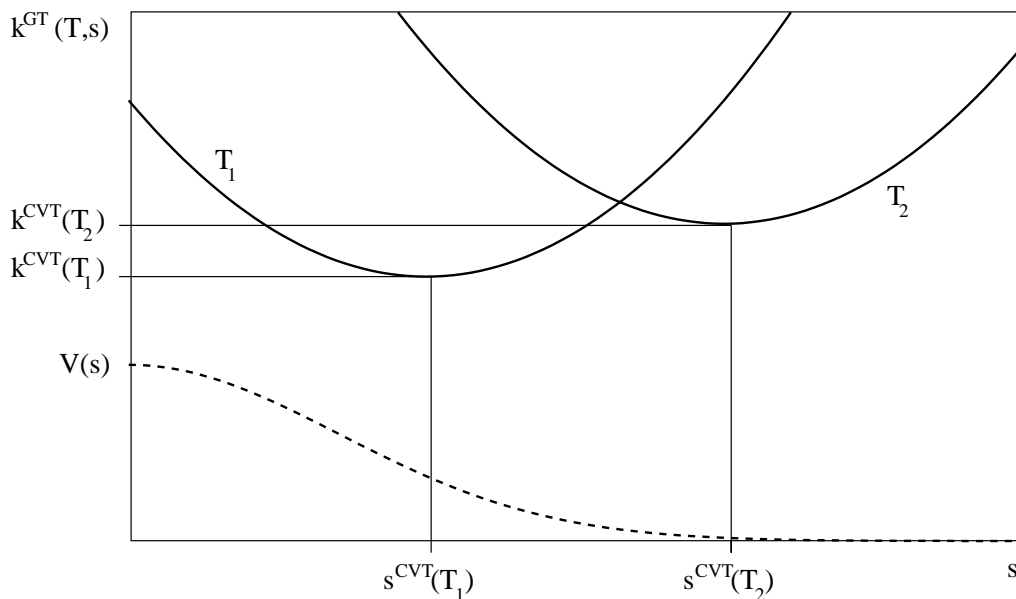


Abbildung 2.6: Geschwindigkeitskonstante  $k^{GT}(T, s)$  für zwei verschiedene Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  (durchgezogene Linien) und Potentialprofil  $V(s)$  (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate  $s$ . Das Minimum von  $k^{GT}(T, s)$  bei konstanter Temperatur ist gleich  $k^{CVT}(T)$ , in diesem Diagramm sind zwei verschiedene Werte für  $k^{CVT}(T)$  und die zugehörigen Reaktionskoordinaten  $s^{CVT}(T)$  des Zwischenzustandes dargestellt.

### 2.5.3 Vorteile und Nachteile der TS-Theorie und der CV-Theorie

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Vorteile und Nachteile der TS-Theorie und der CV-Theorie miteinander verglichen. Anschließend wird diskutiert, welche Theorie in dieser Arbeit am besten zu verwenden ist.

Einige Vorteile der TS-Theorie sind:

- Die TS-Theorie ist nicht so zeitaufwendig. Es wird nur die Zustandssumme des definierten Übergangszustandes benötigt. Dadurch ist die Bestimmung von  $k(T)$  relativ schnell, sobald der definierte Übergangszustand bekannt ist.
- Die TS-Theorie benötigt keine Variation der Größe  $k(T)$  entlang des Reaktionsweges.

Ein wichtiger Nachteil der TS-Theorie ist, daß sie nur für solche Reaktionen anwendbar ist, bei denen zwischen Reaktanden und Produkte ein energetisch höherer Übergangszustand auftritt. Mit anderen Worten, die TS-Theorie benötigt einen definierten Übergangszustand.

Ein wichtiger Vorteil der CV-Theorie ist, daß sie bei Reaktionen ohne definierten Übergangszustand angewandt werden kann. Aber es gibt einen wichtigen Nachteil der CV-Theorie, daß sie sehr zeitaufwendig ist, weil die Molekülkonfigurationen, Frequenzen und Energien entlang des Reaktionsweges mittels quantenmechanischer Methoden berechnet werden müssen.

In dieser Arbeit werden aber beide Theorien verwendet, damit die Geschwindigkeitskonstante für beliebige Reaktionen mit möglichst wenig Zeitaufwand berechnet werden kann:

1. Zuerst werden die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen mit definiertem Übergangszustand zwischen den lokalen Minima (z.B. zwischen Isomeren) mittels der TS-Theorie bestimmt, da die Ergebnisse der beiden Methoden in diesem Fall ungefähr gleich sind.
2. Dann werden die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen ohne definierten Übergangszustand zwischen den Reaktanden/Produkte und dem Molekül mittels der CV-Theorie bestimmt.
3. Anschließend werden alle Teilreaktionen zu einer ganzen Reaktion zusammengesetzt. Die Geschwindigkeitskonstante der ganzen Reaktion ist gleich dem Minimum aller Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen.
4. Bei Parallelreaktionen, wo es mehrere mögliche Reaktionswege gibt, die aber zum gleichen Produkt gelangen, ist die gesamte Geschwindigkeitskonstante gleich dem Maximum aller Geschwindigkeitskonstanten der Parallelreaktionen. Das heißt, die Reaktion läuft überwiegend auf einem der möglichen Reaktionswege mit der größten Geschwindigkeitskonstante ab.

Die Molekülkonfigurationen, Energien und Frequenzen in den lokalen Minima, in den Übergangszuständen oder auf den Reaktionswegen werden für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  benötigt. Diese wichtigen Daten auf der Potentialhyperfläche können mittels quantenmechanischer Methoden berechnet werden, die im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt werden.

## 2.6 Quantenmechanische Berechnungsmethoden

Mit dem Computerprogramm namens GAUSSIAN98 ([FRISCH *et al.* 1998]) können Energie und Frequenzen einer gegebenen Molekülkonfiguration berechnet werden. Dieses Programm kann außerdem lokale Minima und Übergangszustände sowie Reaktionswege bestimmen. Hier werden die Methoden übersichtlich zusammengefaßt. Zahlreiche Details zu den verschiedenen quantenmechanischen Methoden finden sich in der Literatur (z.B. [LEVINE 2000], [ZÜLICHE 1985], [SCHOLZ UND KÖHLER 1981]).

### 2.6.1 Molekülkonfigurationen

Für die Berechnungen mit GAUSSIAN98 werden die Molekülkonfigurationen unter Verwendung der Z-Matrix spezifiziert. Das bedeutet, daß die Geometrie eines Moleküls statt durch die Angabe der kartesischen Koordinaten durch die *internen Koordinaten* (Bindungslängen, Winkel, Torsionswinkel) beschrieben wird.



So läßt sich z.B. die Z-Matrix des HSiOH-Moleküls in der trans-Konfiguration schreiben als:

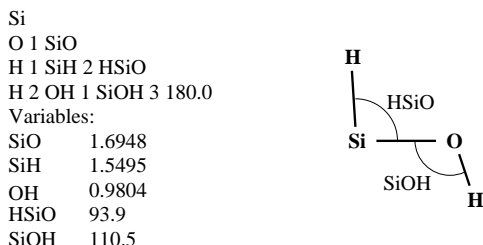


Abbildung 2.7: Molekülkonfiguration eines HSiOH(trans)-Moleküls unter Verwendung der Z-Matrix. Die Kernabstände sind in Å und die Winkel in Grad angegeben.

Am Ende der Z-Matrix sind die Variablen mit den zugehörigen Werten aufgelistet, die bei der Optimierung der Geometrie (z.B. Auffinden von stationären Punkten) benutzt werden. Die Konfiguration mit den gegebenen Anfangswerten nennt man *Startkonfiguration*.

## 2.6.2 Bestimmung der Energien

In dieser Arbeit wird die elektronische Grundzustandsenergie  $E_0^{el}$  nach der *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) ([PARR UND YANG 1989], [LEVINE 2000], [ZÜLICHE 1985], [JONES 1994]) bestimmt. Das *Hohenberg-Kohn-Theorem* sagt aus, daß die elektronische Energie eines nichtentarteten Grundzustandes eines Molekülsystems ein eindeutiges Funktional der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho_0$  im Grundzustand ist, die nur von den Koordinaten  $x, y, z$  abhängt:

$$E_0^{el} = E^{el}[\varrho_0(x, y, z)]. \quad (2.140)$$

Die Dichtefunktionaltheorie versucht also, die elektronische Grundzustandsenergie von der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho_0$  im Grundzustand zu bestimmen. Die elektronische Energie läßt sich als Summe der verschiedenen Energiebeiträge schreiben:

$$E^{el}[\varrho] = - \sum_{\alpha}^N Z_{\alpha} \int \frac{\varrho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r} + E_{kin}^{el,0}[\varrho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\varrho(\mathbf{r}_1)\varrho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\varrho]. \quad (2.141)$$

Der erste Term ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernen und Elektronen. Der zweite Term ist die kinetische Energie eines Systems nichtwechselwirkender Elektronen. Der dritte Term ist die klassische elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Elektronen. Schließlich ist die *Austausch- und Korrelationsenergie* der Elektronen als letzter Term angegeben. Bis jetzt ist es noch nicht bekannt, wie dieses Funktional exakt aussieht. Deshalb gibt es verschiedene Näherungen für  $E_{xc}$ .

Außerdem haben Hohenberg und Kohn bewiesen, daß das Energiefunktional  $E^{el}[\varrho]$  dem *Variationsprinzip* genügt. Für jede beliebige Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho(\mathbf{r})$  gilt die folgende Ungleichung

$$E_0^{el} = E^{el}[\varrho_0] \leq E^{el}[\varrho] \quad (2.142)$$

mit den Nebenbedingungen

$$\int \varrho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e \quad \text{und} \quad \varrho(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ für alle } \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3, \quad (2.143)$$

wobei  $N_e$  die Anzahl der Elektronen im Molekül ist. Das heißt, die elektronische Energie ist minimal, wenn  $\varrho$  genau gleich der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho_0$  im Grundzustand ist. Diese minimale Energie ist dann gleich der Grundzustandsenergie  $E_0^{el}$ . Mit dem Ansatz für die Dichte

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.144)$$

ist die elektronische Energie dann ein Funktional von der Eielektronwellenfunktion  $\varphi_i$  bzw.  $\varphi_i^*$ . Die Variation von  $\varphi_i^*$  mit der ersten obengenannten Nebenbedingung führt auf  $N_e$  Bestimmungsgleichungen für  $\varphi_i(\mathbf{r})$

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \varepsilon_{xc}[\varrho] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (i = 1, \dots, N_e), \quad (2.145)$$

wobei  $\varepsilon_{xc}$  das *Austausch- und Korrelationspotential* der Elektronen ist:

$$\varepsilon_{xc}[\varrho] = \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho}. \quad (2.146)$$

Wenn  $\varepsilon_{xc}$  bekannt ist, kann mit den Wellenfunktionen nullter Näherung  $\varphi_i^{(0)}$  die Dichte (2.144) berechnet und in der Klammer in den Gleichungen (2.145) eingesetzt werden. Dann erhält man als Lösung der Bestimmungsgleichungen neue Wellenfunktionen erster Näherung  $\varphi_i^{(1)}$ . Mit diesen neuen Wellenfunktionen verfährt man in einem neuen Zyklus weiter. Also sind diese Gleichungen iterativ zu lösen, bis die Wellenfunktionen erreicht werden, die von der vorigen Wellenfunktionen nur innerhalb einer gegebenen Fehlertoleranz abweichen. Die Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho_0$  im Grundzustand wird nun mit den End-Wellenfunktionen mittels der Gleichung (2.144) berechnet. Anschließend wird die Grundzustandsenergie  $E_0^{el}$  nach der Gleichung (2.141) bestimmt.

Das in der Formel noch unbekannte Energiefunktional  $E_{xc}[\varrho]$  läßt sich in Austauschenergie und Korrelationsenergie aufspalten:

$$E_{xc}[\varrho] = E_x[\varrho] + E_c[\varrho]. \quad (2.147)$$

In dieser Arbeit wird das weitverbreitete Funktional von Becke 1988 (B-Funktional) als Austauschenergiefunktional  $E_x[\varrho]$  genommen ([BECKE 1988]). Für das Korrelationsenergiefunktional  $E_c[\varrho]$  wird das Funktional von Perdew 1986 (P86-Funktional) verwendet ([PERDEW 1986]). Zusammen ergibt sich das BP86-Funktional.

Zur vereinfachten Bestimmung der Eielektronwellenfunktionen  $\varphi_i$  werden Basisfunktionen  $\chi_r$  verwendet:

$$\varphi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r. \quad (2.148)$$

Bei der Rechnung werden dann nur die Koeffizienten  $c_{r_i}$  bestimmt. In dieser Arbeit werden die *Gauss-Funktionen* mit der Bezeichnung 6-31G(d) als Basisfunktionen verwendet. Weitere Erklärungen zu den Basisfunktionen kann man zum Beispiel im Buch [LEVINE 2000] finden.

In dieser Arbeit wird die Methode BP86/6-31G(d) verwendet, weil die Abweichung der Dissoziationsenergie  $D_0$  zwischen den experimentellen und berechneten Werten für die Moleküle SiO und SiO<sub>2</sub> im Vergleich zu den anderen Methoden gering ist ([JOHN 2003]).

### 2.6.3 Bestimmung der Frequenzen

Um die Frequenzen der Molekülkonfiguration im lokalen Minimum, im Übergangszustand oder auf dem Reaktionsweg bestimmen zu können, werden zuerst die Matrixelemente der Hesse-Matrix (2.72) berechnet. Dann werden die Eigenwerte der Hesse-Matrix  $\lambda_k$  (Gl. (2.73)) und zum Schluß die Frequenzen mittels der Gleichung (2.75) bestimmt.

Bei vielen quantenmechanischen Methoden sind die berechneten Schwingungsfrequenzen meistens etwas größer als die gemessenen Schwingungsfrequenzen. Deshalb wird der sogenannte *Skalenfaktor* eingeführt, dessen Wert je nach der Methode unterschiedlich ist ([SCOTT UND RADOM 1996]). Für die Methode BP86/6-31G(d) ist der Skalenfaktor gleich 0.9914. Allerdings ist die berechnete unskalierte Frequenz nach dieser Methode für das Molekül SiO ( $\nu = 1186 \text{ cm}^{-1}$ ) kleiner als die gemessene Frequenz ( $\nu = 1241 \text{ cm}^{-1}$ ) ([CHASE 1998]). Für das Molekül SiO<sub>2</sub> sind die berechneten Frequenzen ( $\nu_1 = \nu_2 = 247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 947 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 1392 \text{ cm}^{-1}$ ) auch kleiner als die gemessenen Frequenzen ( $\nu_1 = \nu_2 = 370 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 980 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 1430 \text{ cm}^{-1}$ ) ([CHASE 1998]). Die Anwendung des üblichen Korrekturfaktors (0.9914) würde zu einem noch größeren Fehler führen. Deshalb wird ein spezieller Skalenfaktor für Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle verwendet. In dieser Arbeit ist dieser spezieller Faktor gleich 1, d.h. die Frequenzen bleiben unskaliert.

### 2.6.4 Auffinden von lokalen Minima

Das Programm GAUSSIAN kann ausgehend von einer (frei wählbaren) Startkonfiguration des Moleküls das energetisch tiefste Minimum in der lokalen Umgebung finden. Um möglichst viele Isomere zu finden, werden bei den Berechnungen verschiedene mögliche Startkonfigurationen genommen, von denen dann verschiedene lokale Minima erreicht werden. Wenn die Startkonfiguration tatsächlich in der Nähe eines lokalen Minimums liegt, dann benötigt die Optimierungsrechnung nur kurze Zeit.

Im Programm GAUSSIAN98 sind verschiedene Optimierungsmethoden verfügbar, zum Beispiel Newton-Raphson Methode, GDIIS-Methode, RFO-Methode, Methode des steilsten Abstiegs und Methode des Eigenvektor-Folgens. Die GAUSSIAN98-Standardmethode ist die RFO-Methode (Rational Function Optimization Method), die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher beschrieben wird (siehe dazu [BANERJEE *et al.* 1985]).

### 2.6.5 Auffinden von Übergangszuständen

Das Auffinden von Übergangszuständen auf der Potentialhyperfläche ist im Vergleich zum Auffinden von lokalen Minima im allgemeinen schwieriger. Das Programm GAUSSIAN98 kann ausgehend von einer Startkonfiguration versuchen, den nächstgelegenen Übergangszustand erster Ordnung zu bestimmen. Die hier verwendete Optimierungsmethode ist die Methode des Eigenvektor-Folgens ([ TSAI UND JORDAN 1993]). Bei dieser Methode wird ein Eigenvektor der Hesse-Matrix als Richtung zum möglichen gesuchten Übergangszustand berechnet. Zu einem Punkt auf der Potentialhyperfläche wird der nächste Punkt mit dem berechneten Eigenvektor bestimmt, und so weiter, bis der Übergangszustand gefunden wird. Wenn die Optimierungsberechnung abgeschlossen ist, dann überprüft man, ob der Punkt tatsächlich der Übergangszustand ist, indem man die Frequenzen an diesem Punkt berechnet. Wenn nur eine von allen Frequenzen imaginär ist, dann ist der Punkt tatsächlich ein Übergangszustand erster Ordnung.

Am besten verfährt man mit der Optimierung des Übergangszustandes so, daß die Startkonfiguration wie folgt gewählt wird. Sie soll ungefähr zwischen zwei lokalen Minima liegen. Wenn der Übergangszustand gefunden werden kann, dann wird mit der Methode des steilsten Abstiegs überprüft, ob zwei entgegengesetzte Reaktionswege tatsächlich zu den gewünschten lokalen Minima führen.

Im Falle der Assoziationsreaktionen, bei denen es kein Übergangszustand gibt, wird der Abstand zwischen zwei Molekülfragmente bei solcher Berechnung immer größer, ohne den definierten Übergangszustand zu finden. Dann muß solche Berechnung unterbrochen werden.

### 2.6.6 Bestimmung von Reaktionswegen

Der klassische Reaktionsweg kann auch mit dem Programm GAUSSIAN98 bestimmt werden. Bei der Bestimmung des Reaktionsweges wird die Methode des steilsten Abstiegs mittels der Gleichung (2.86) verwendet.

Wichtig ist bei der Bestimmung des Reaktionsweges die Wahl der Startkonfiguration des Moleküls. Wenn ein Übergangszustand zwischen zwei lokalen Minima gefunden werden kann, dann wird die Übergangskonfiguration einfach als Startkonfiguration gewählt. Laut Definition im Abschnitt 2.2.6 ist der Weg steilsten Abstiegs vom Übergangszustand in beiden entgegengesetzten Richtungen gleich dem klassischen Reaktionsweg.

Bei Nicht-Vorhandensein des Übergangszustandes, z.B. Assoziationsreaktion  $A+B \rightarrow C$ , wird zuerst die Molekülkonfiguration mit genügend großem festen Abstand zwischen den Reaktanden A und B (je nach der Konfiguration etwa  $\gtrsim 5.00 \text{ \AA}$ ) optimiert, bei der es noch schwache Wechselwirkung zwischen den Reaktanden A und B gibt. Diese optimierte Konfiguration wird dann als Startkonfiguration gewählt, mit der Annahme, daß sie in der Nähe vom tatsächlichen Reaktionsweg liegt. Dann wird der Reaktionsweg in einer Richtung zum lokalen Minimum C bestimmt ([ RAI UND TRUHLAR 1983]).

# Kapitel 3

## Anwendungen

### 3.1 Kriterien zur Auswahl der Reaktionen

Da es in der Natur sehr viele chemische Reaktionen gibt, wird in diesem Abschnitt diskutiert, wie die chemischen Reaktionen für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  ausgewählt werden.

Die Reaktionen mit positiven und negativen Ionen sowie Rekombinationsreaktionen (Reaktionsgleichungen (2.14) - (2.20) im Abschnitt 2.1.4) kommen in den Sternatmosphären häufig vor. Sie haben im allgemeinen große Geschwindigkeitskonstanten. Viele dieser Reaktionen wurden schon erforscht. Dagegen gibt es wenige experimentelle Daten zu den neutralen Reaktionen, weil es schwierig ist, neutrale Moleküle nachzuweisen. Da neutrale Assoziationsreaktionen (Reaktionsgl. (2.22)) sehr langsam sind, konzentriert sich diese Arbeit auf bimolekulare neutrale Austauschreaktionen (Reaktionsgl. (2.21)).

In den sauerstoffreichen M-Sternen, wo das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff kleiner als 1 ist ( $[C]/[O] < 1$ ), ist Kohlenstoff durch die Bildung des stabilen CO-Moleküls fast vollständig chemisch geblockt ([GAIL UND SEDLMAYR 1986]). Deshalb gibt es in den M-Sternen hauptsächlich anorganische Reaktionen ohne Kohlenstoff. Ferner sind die Edelgase (He, Ne, ...) wegen ihrer abgeschlossenen Schalen chemisch inaktiv. Anhand der Häufigkeitsverteilung der Elemente ([VOIGT 1991]) ist Element *Silizium* (Si) in vielen Sternatmosphären das 7. häufigste Element, das mit Sauerstoff (O) zur Bildung des Staubs eine wichtige Rolle spielt ([GAIL UND SEDLMAYR 1986]). Außer Kohlenstoff und Edelgase sind die Elemente Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) häufiger als Silizium. Da die Dissoziationsenergie von SiN etwa um die Hälfte niedriger als die von SiO ist ([GAIL UND SEDLMAYR 1986]), wird Stickstoff in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Es bleiben dann 3 Elemente übrig: Si, O, H. Deshalb werden in dieser Arbeit Reaktionen im *SiOH-System* behandelt. In diesem System gibt es immer noch viele mögliche chemische Reaktionen. Um eine begrenzte Anzahl von Reaktionen im Rahmen dieser Arbeit untersuchen zu können, werden zur Auswahl der chemischen Reaktionen folgende Kriterien aufgelistet:

1. Es werden bimolekulare neutrale Austauschreaktionen der Form  $A + B \rightarrow C + D$  im SiOH-System betrachtet.
2. Die Reaktanden und Produkte sind im Grundzustand.
3. Die Gesamtspins der Reaktanden und der Produkte müssen gleich sein. Die Änderung des Gesamtspins entlang des Reaktionsweges wird nicht berücksichtigt.
4. Man betrachte die Gleichgewichtshäufigkeiten der Moleküle im Temperaturbereich von 500 K bis 2500 K, ausgehend von einer totalen Teilchenzahldichte von  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  und einer Häufigkeitsverteilung der Elemente nach [ALLEN 1973]. Es werden nur jene Reaktanden und Produkte betrachtet, deren Teilchenzahldichten in diesem Temperaturbereich einen maximalen Wert von mehr als  $n_{krit} = 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$  haben. Dieser kritische Wert wurde gewählt, da sonst zu viele Reaktionen berücksichtigt werden und dafür reicht die Rechenzeit in dieser Arbeit nicht aus.
5. Es werden nur Reaktionen mit einer bestimmten Reaktionsrichtung betrachtet, für die die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion größer als die der Rückreaktion ist, d.h. die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie in einem bestimmten Temperaturbereich ist kleiner als Null ( $\Delta_r G^\circ(T) < 0$ ).
6. Zur weiteren Beschränkung der Reaktionen werden nur die *Wachstumreaktionen* von SiO untersucht, wobei die Gesamtzahl der Si-Atome und O-Atome in einem Molekül nach der Reaktion vergrößert wird. Zum Beispiel ist die Reaktion  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  eine Wachstumreaktion von SiO.
7. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Rechenzeit ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante mittels der CV-Theorie für größere Moleküle kaum durchführbar. Deshalb ist die maximale Gesamtzahl der beteiligten Atome in einer chemischen Reaktion in dieser Arbeit gleich 5. Mit dem 1. Kriterium kann jedes Molekül (Reaktand/Produkt) bis zu 4 Atome haben.

## 3.2 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle

Mittels des Programms GAUSSIAN98 ([FRISCH *et al.* 1998]) wurden verschiedene  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle ( $x + y + z \leq 4$ ) inklusive verschiedener Isomere untersucht. Hierbei wurde die BP86/6-31G(d)-Methode angewandt (siehe Abschnitt 2.6). Die optimierten Strukturen, Energien und Frequenzen dieser Moleküle wurden bestimmt. Angeregte Niveaus der Moleküle wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, weil die Anregungsenergie der  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle im Vergleich zu  $kT$  meistens sehr groß ist.

In Tabelle 3.1 sind einige wichtige Eigenschaften der Atome von Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff aufgelistet. In den Tabellen 3.2 und 3.3 sind alle energetisch tiefste  $\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle und  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle mit ihren berechneten Dissoziationsenergien  $D_0$  angegeben, die mittels der BP86/6-31G(d)-Methode bestimmt wurden. Die Geometrie der Moleküle (Bindungsabstände in Å und Winkel) wurden optimiert und sind in den Tabellen

Atom	Grundzustand	Kernladungszahl	Masse / u	Grundzustandsenergie / hartee
H	$^2S_{1/2}$	1	1.00794	-0.498103
O	$^3P_2$	8	15.9994	-75.050214
Si	$^3P_2$	14	28.0855	-289.375400

Tabelle 3.1: Kernladungszahlen, Massen und berechnete Grundzustandsenergien der Atome H, O und Si mittels der BP86/6-31G(d)-Methode

y	z	Molekül	Zustand	$D_0$ /eV	Symm.	Molekülstruktur	$\nu$ /cm $^{-1}$
0	2	H <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	4.566	$D_{\infty h}$	HH=0.7508	4339
1	1	OH	$^2\Pi_i$	4.422	$C_{\infty v}$	OH=0.9925	3532
2	0	O <sub>2</sub>	$^3\Sigma_g^-$	6.159	$D_{\infty h}$	OO=1.2314	1561
1	2	H <sub>2</sub> O	$^1A_1$	9.312	$C_{2v}$	OH=0.9777, HOH=103°	1680, 3613, 3740
2	1	HO <sub>2</sub>	$^2A''$	8.064	$C_s$	OO=1.3447, OH=0.9969 OOH=105°	1118, 1402, 3343
3	0	O <sub>3</sub>	Singlett	7.826	$C_{2v}$	OO=1.2870, OOO=118°	694, 1085, 1187
2	2	HOOH	Singlett	11.410	$C_2$	OO=1.4752, OH=0.9839 OOH=99°, HOOH=119°	341, 905, 1278 1415, 3581, 3583
3	1	HOOO (cis)	Dublett	11.305	$C_s$	O1O2=1.5809, O1O3=1.2592 O2H=0.9914, O2O1O3=114° O1O2H=98°, OOOH=0°	299, 407, 677 1206, 1368, 3517
4	0	O <sub>4</sub> (cyc)	Singlett	12.340	$D_{2h}$	O1O2=2.1776 O1O3=O2O4=1.2300 OOO=90°, OOOO=0°	202, 250, 289 550, 1446, 1555

Tabelle 3.2: Berechnete Energien, Strukturen und unskalierte Frequenzen der energetisch tiefsten O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle ( $2 \leq y + z \leq 4$ ) mittels der BP86/6-31G(d)-Methode

angegeben. Außerdem sind die geometrische Symmetrie und die Spinzustände der Moleküle aufgelistet. Isomere werden nicht berücksichtigt, weil die Teilchenzahldichten der energetisch höheren Isomeren im allgemeinen geringer als die der zugehörigen energetisch tiefsten Moleküle sind. In den Abbildungen 3.1 und 3.2 sind geometrische Strukturen der O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>- und Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle dargestellt.

Hierbei wurden die Startgeometrie der Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle aus verschiedenen Papern entnommen, z.B. für einige O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-, SiO<sub>y</sub>-, SiH<sub>z</sub>- und Si<sub>x</sub>-Moleküle [CHASE 1998], für viele Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle [ALLENDORF UND MELIUS 1995], [ZACHARIAH UND TSANG 1995], für SiOH und HSiO [JIMENO *et al.* 1999], [KOPUT 2002], für SiOH<sub>z</sub>-, SiO<sub>2</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle [LUCAS UND CURTISS 1993], [DARLING UND SCHLEGEL 1993], [HEAVEN *et al.* 2000], für das Molekül SiH [KALEMOS UND MAVRIDIS 2002], für SiH<sub>z</sub>- und Si<sub>2</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle [PAK *et al.* 2000], [FELLER UND DIXON 1999], [HO UND COLTRIN 1986], für Si<sub>2</sub>H und Si<sub>3</sub>H [BALAMURUGAN UND PRASAD 2001], für SiO [CHATTOPADHYAYA *et al.* 2003], und für viele Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Moleküle u.a. [CHU *et al.* 2001], [NAYAK *et al.* 1998], [WANG *et al.* 1997], [ZHANG *et al.* 2001], [DAYOU UND SPIELFIEDEL 2003].

In Tabelle 3.4 sind die mittels BP86/6-31G(d) berechneten Größen und die experimentellen Größen ([CHASE 1998]) verglichen. Die relative Abweichung für die Dissoziationsenergie  $D_0$  von OH bzw. SiH beträgt 0.5% bzw. 4.3%. Für den Bindungsabstand  $r_e$  von OH bzw. SiH beträgt sie 2.3% bzw. 0.4% und für die Frequenz  $\nu$  5.4% bzw. 4.2%.

x	y	z	Molekül	Zustand	$D_0/\text{eV}$	Symm.	Molekülstruktur	$\nu/\text{cm}^{-1}$
1	0	1	SiH	$^2\Pi$	3.108	$C_{\infty v}$	SiH=1.5143	1957
1	1	0	SiO	$^1\Sigma^+$	8.232	$C_{\infty v}$	SiO=1.5414	1186
2	0	0	Si <sub>2</sub>	$^3\Sigma_g^-$	3.357	$D_{\infty h}$	SiSi=2.3089	468
1	0	2	SiH <sub>2</sub>	$^1A_1$	6.345	$C_{2v}$	SiH=1.5457, HSiH=90°	999, 1982, 1990
1	1	1	SiOH	$^2A'$	9.445	$C_s$	SiO=1.6881, OH=0.9812 SiOH=116°	779, 837, 3604
1	2	0	OSiO	$^1A'$	12.668	$D_{\infty h}$	SiO=1.5377, OSiO=180°	247(2), 947, 1392
2	0	1	Si(H)Si	$^2A_1$	6.433	$C_{2v}$	SiSi=2.1580, SiH=1.7043 SiSiH=51°	538, 1046, 1538
2	1	0	Si <sub>2</sub> O (cyc)	Singlett	10.647	$C_{2v}$	SiSi=2.3643, SiO=1.7446 SiSiO=47°	431, 587, 793
3	0	0	Si <sub>3</sub> (cyc)	Triplett	7.424	$D_{3h}$	SiSi=2.3078, SiSiSi=60°	309, 310, 487
1	0	3	SiH <sub>3</sub>	$^2A_1$	9.420	$C_{3v}$	SiH=1.5004, HSiH=111° HSiHH=124°	720, 899, 899 2146, 2193, 2194
1	1	2	H <sub>2</sub> SiO	$^1A'$	12.713	$C_{2v}$	SiO=1.5480, SiH=1.5036 HSiO=124°, HSiOH=180°	655, 679, 998 1169, 2149, 2170
1	2	1	HOSiO (cis)	Dublett	15.266	$C_s$	SiO1=1.6715, SiO2=1.5598 O1H=0.9840, OSiO=126° SiOH=113°, OSiOH=0°	268, 360, 759 849, 1121, 3594
1	3	0	OSiO <sub>2</sub>	Singlett	15.535	$C_{2v}$	SiO1=SiO2=1.6506 SiO3=1.5306, O1SiO2=61° O3SiO1=149°, OOSiO=180°	267, 277, 533 815, 869, 1336
2	0	2	Si(H <sub>2</sub> )Si	$^1A_1$	9.641	$C_{2v}$	SiSi=2.2387, SiH=1.7005 SiSiH=49°, HSiSiH=103°	506, 941, 1054 1120, 1516, 1592
2	1	1	HSi <sub>2</sub> O (cyc)	Dublett	12.981	$C_1$	SiSi=2.3853, SiO=1.8367 Si1H=1.5342, Si2SiO=44° Si2Si1H=116°, HSiSiO=74°	302, 419, 469 695, 870, 1988
2	2	0	SiOSiO (cyc)	Singlett	18.370	$D_{2h}$	SiO=1.7317, OSiO=88° SiOSi=92°, SiOSiO=0°	163, 504, 522 744, 764, 797
3	0	1	HSi <sub>3</sub> (cyc)	Dublett	10.175	$C_s$	Si1Si2=2.3793, Si1Si3=2.3539 Si3H=1.5079, Si3Si1Si2=55° Si1Si3H=132°, Si2Si1Si3H=180°	327, 337, 346 390, 558, 2118
3	1	0	Si <sub>3</sub> O (cyc, eben)	Singlett	14.129	$C_{2v}$	SiSi=2.3168, SiO=1.7458 SiSiSi=60°, SiSiO=109° SiSiSiO=0°	227, 267, 436 453, 504, 794
4	0	0	Si <sub>4</sub> (cyc, eben)	Singlett	11.861	$D_{2h}$	SiSi=2.3428, SiSiSi <sub>1</sub> =117° SiSiSi <sub>2</sub> =63°, SiSiSiSi=0°	86, 235, 342 423, 455, 484

Tabelle 3.3: Berechnete Energien, Strukturen und unskalierte Frequenzen der energetisch tiefsten Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Moleküle ( $x \geq 1; 2 \leq x + y + z \leq 4$ ) mittels der BP86/6-31G(d)-Methode

In dieser Arbeit wurden die Moleküldaten mittels der BP86-Methode und thermodynamischen Daten (s.u.) für schon bekannte Moleküle (z.B. in den JANAF-Tabellen [CHASE 1998]) ebenfalls berechnet. Bei der Berechnung der Reaktionswegen mittels der BP86-Methode (Absch. 3.4.2) stimmen die Moleküldaten dann mit den hier berechneten Moleküldaten überein.

Mit den Daten aus den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 wurden die Zustandssummen  $Q(T)$  der Moleküle (Gl. (2.90)) und dann deren thermodynamischen Größen wie die Enthalpie  $H^\circ(T) - H^\circ(0\text{ K})$  (Gl. (2.103)), die Entropie  $S^\circ(T)$  (Gl. (2.104)), die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H^\circ(T)$  (Gl. (2.105)) und die Gibbs'sche freie Bildungsenthalpie  $\Delta_f G^\circ(T)$  (Gl. (2.106)) berechnet. Mittels des Programms PARTI ([JOHN UND BARTH 2001]) wurden diese Berechnungen durchgeführt.



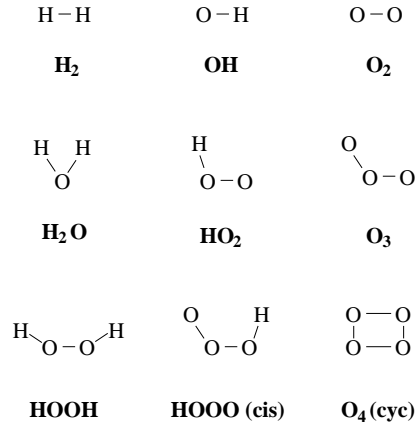


Abbildung 3.1: Geometrische Strukturen der  $\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle ( $2 \leq y + z \leq 4$ )

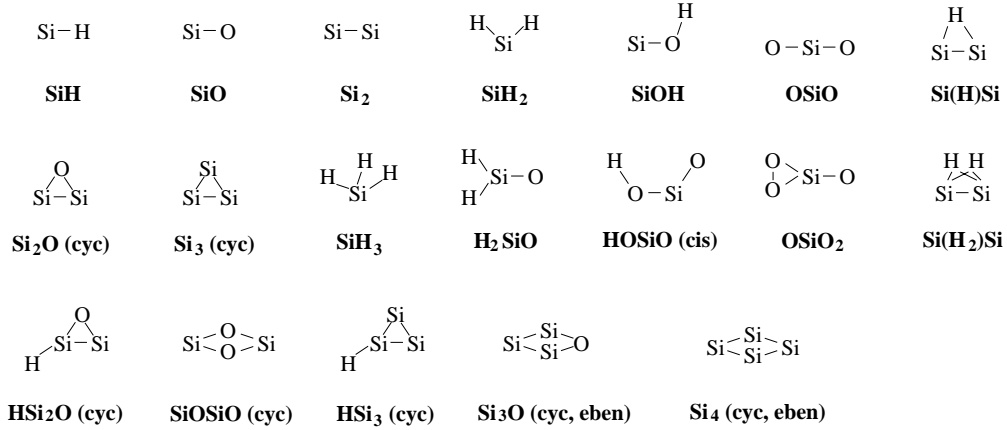


Abbildung 3.2: Geometrische Strukturen der  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle ( $x \geq 1; 2 \leq x + y + z \leq 4$ )

Neben den Atomen und den soeben aufgelisteten neutralen Molekülen wurden auch Ionen  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Si}^+$  und einige  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Molekülionen ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) für die Berechnung der Gleichgewichtschemie berücksichtigt. Die thermodynamischen Größen der Ionen und Molekülionen wurden aus den JANAF-Tabellen ([CHASE 1998]) entnommen. Für die Berechnung der Gleichgewichtschemie wurden 39 Spezies berücksichtigt, davon 3 neutrale Atome, 9  $\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle, 19  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle (alle in den Tabellen aufgelistet) und 3 atomare Ionen sowie 5  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Molekülionen. Die Größe  $K_{M_i}(T)$  aller Spezies (außer 3 Atome) wurden aus den Gibbs'schen freien Bildungsenthalpien der Spezies berechnet (Gl. (2.119)). Anschließend wurde das inhomogene nicht-lineare Gleichungssystem (Gl. (2.120)) mittels des Newton-Raphson-Verfahrens gelöst ([LÜTTKE 2002]). Dabei wurde für die totale Teilchenzahldichte  $n_{tot}$ , die in den Sternatmosphären etwa gleich der totalen Teilchenzahldichte des Wasserstoffs  $n_{<H>}$  ist, ein Wert von  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  genommen. Außerdem wurde die Häufigkeitsverteilung der Elemente nach [ALLEN 1973] verwendet.



Atome	O <sub>y</sub> H <sub>z</sub> -Moleküle	Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> H <sub>z</sub> -Moleküle
H	H <sub>2</sub>	SiO
O	H <sub>2</sub> O	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Si	OH	SiO <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub>	SiH

Tabelle 3.5: Liste der Atome, der häufigsten O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>- und Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Molekülen im chemischen SiOH-Gleichgewichtssystem

### 3.3 Chemische Reaktionen im SiOH-System

Aus der gegebenen Menge von 8 Molekülen und 3 Atomen als Reaktanden und Produkte im SiOH-System (Tab. 3.5), die im Grundzustand sind (Kriterium Nr. 2), können insgesamt 23 mögliche bimolekulare neutrale Austauschreaktionen der Form A+B→C+D (Kriterium Nr. 1) kombiniert werden. Diese möglichen Reaktionen sind in Tabelle 3.6 aufgelistet, wobei die Reaktionen nach der Anzahl der beteiligten Si-, O- und H-Atomen gruppiert werden (Nr. 4-6, 9-11, 12-14 und 15-17).

Die Reaktionsrichtung wurde durch  $\Delta_r G^\circ(T) < 0$  (Kriterium Nr. 5) bestimmt, wobei der gültige Temperaturbereich in der entsprechenden Spalte angegeben ist. Die Angabe "ja" bedeutet, daß  $\Delta_r G^\circ(T) < 0$  in einem sehr großen Temperaturbereich, hier von 0 K bis 6000 K, gilt.

In der letzten Spalte wird angegeben, ob die Änderung des Gesamtspins entlang des Reaktionsweges erforderlich ist, wenn alle Reaktanden und Produkte im energetisch tiefsten Zustand liegen. Wenn es keine Änderung des Gesamtspins erforderlich ist ("nein"), dann wird der gemeinsame mögliche Spinzustand entlang des Reaktionsweges dazu angegeben. S steht für Singlett, D für Dublett, T für Triplett und Q für Quartett. Wenn der Gesamtspin geändert werden muß ("ja"), dann werden die Spinzustände der Reaktanden und der Produkte angegeben. T→S bedeutet, daß die Reaktanden im Triplettzustand und die Produkte im Singlettzustand liegen.

Die ersten 6 chemischen Reaktionen (Nr. 1 bis Nr. 6) sind Reaktionen im OH-System, die in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden. Die anderen 17 chemischen Reaktionen (Nr. 7 bis Nr. 23) sind Reaktionen im SiOH-System, auf die dann die beiden Kriterien Nr. 3 und Nr. 6 angewandt werden. Die ausgewählten Reaktionen sind die Wachstumsreaktionen von SiO und die Reaktionen ohne Änderung des Gesamtspins entlang des Reaktionsweges. Diese insgesamt 8 ausgewählten chemischen Reaktionen sind in der Tabelle 3.6 fett hervorgehoben. Bei der Reaktion Nr. 17 (SiO+OH→SiO<sub>2</sub>+H) gilt  $\Delta_r G^\circ(T) < 0$  nur in sehr tiefen Temperaturen. Weil die Energie der Reaktanden  $E_r = 12.654$  eV nur ein wenig höher als die Energie der Produkte  $E_p = 12.668$  eV ist (schwach exotherme Reaktion), wird diese Reaktion in dieser Arbeit ebenfalls detailliert untersucht. Weil die Reaktionsenergie sehr klein ist ( $\Delta E = E_p - E_r = 0.014$  eV), erwartet man, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion im Vergleich zu anderen Reaktionen mit großer Reaktionsenergie weniger unterschiedlich sind.

Nr.	Reaktanden	→	Produkte	$\Delta_r G^\ominus(T) < 0$	Spinwechsel
1	OH + H	→	H <sub>2</sub> + O	bis 1900 K	nein: T
2	OH + O	→	O <sub>2</sub> + H	ja	nein: D,Q
3	OH + H <sub>2</sub>	→	H <sub>2</sub> O + H	ja	nein: D
4	OH + OH	→	H <sub>2</sub> O + O	bis 3900 K	nein: T
5	OH + OH	→	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	ja	nein: T
6	H <sub>2</sub> O + O	→	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	ja	nein: T
<b>7</b>	<b>Si + O<sub>2</sub></b>	→	<b>SiO + O</b>	<b>ja</b>	<b>nein: T</b>
8	SiH + H	→	Si + H <sub>2</sub>	ja	nein: T
9	SiH + O	→	Si + OH	ja	nein: D,Q
<b>10</b>	<b>SiH + O</b>	→	<b>SiO + H</b>	<b>ja</b>	<b>nein: D</b>
<b>11</b>	<b>Si + OH</b>	→	<b>SiO + H</b>	<b>ja</b>	<b>nein: D</b>
12	SiH + OH	→	Si + H <sub>2</sub> O	ja	nein: T
<b>13</b>	<b>SiH + OH</b>	→	<b>SiO + H<sub>2</sub></b>	<b>ja</b>	<b>nein: S</b>
14	Si + H <sub>2</sub> O	→	SiO + H <sub>2</sub>	ja	ja: T→S
<b>15</b>	<b>SiH + O<sub>2</sub></b>	→	<b>SiO + OH</b>	<b>ja</b>	<b>nein: D</b>
<b>16</b>	<b>SiH + O<sub>2</sub></b>	→	<b>SiO<sub>2</sub> + H</b>	<b>ja</b>	<b>nein: D</b>
<b>17</b>	<b>SiO + OH</b>	→	<b>SiO<sub>2</sub> + H</b>	<b>unter 100 K</b>	<b>nein: D</b>
18	SiO <sub>2</sub> + O	→	SiO + O <sub>2</sub>	ja	nein: T
19	SiO <sub>2</sub> + Si	→	SiO + SiO	ja	ja: T→S
20	SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	→	SiO + H <sub>2</sub> O	ja	nein: S
<b>21</b>	<b>SiO<sub>2</sub> + SiH</b>	→	<b>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H</b>	<b>ja</b>	<b>nein: D</b>
22	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O	→	SiO <sub>2</sub> + SiO	ja	ja: T→S
23	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	→	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>	ja	ja: T→S

Tabelle 3.6: Liste aller möglichen bimolekularen neutralen Austauschreaktionen der Form  $A+B \rightarrow C+D$  aus der gegebenen Menge von Molekülen in Tabelle 3.5. Die fett hervorgehobenen chemischen Reaktionen werden in dieser Arbeit untersucht.

## 3.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

In diesem Abschnitt werden die Geschwindigkeitskonstanten der ausgewählten 8 chemischen Reaktionen zunächst mittels der einfachen Stoßtheorie abgeschätzt. Danach werden die Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich zwischen 500 K und 2500 K mittels der CV-Theorie berechnet. Anschließend werden diese berechneten Werte mit den Literaturwerten (experimentell/berechnet) verglichen.

### 3.4.1 Abgeschätzte Werte mittels der einfachen Stoßtheorie

Um die Geschwindigkeitskonstante grob abschätzen zu können, werden einfache klassische Stoßmodelle zwischen zwei harten strukturlosen Kugeln als Reaktanden (Atome/ Moleküle)

verwendet. Beim einfachen Stoßmodell, in dem es kein Potential zwischen den Kugeln gibt, wird die Summe der beiden Kugelradien für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante benötigt. Da das Molekül im allgemeinen nicht kugelförmig ist, ist die Bestimmung der Molekülradien schwierig. Deshalb werden die Geschwindigkeitskonstanten nicht mittels der einfachen Stoßtheorie ohne anziehendes  $r^{-6}$ -Potential abgeschätzt (Gl. (2.124)). Stattdessen werden die Werte mittels jener Stoßtheorie abgeschätzt, die ein  $r^{-6}$ -Potential berücksichtigt (Gl. (2.127)).

Für die grobe Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante (Gl.(2.127)) werden der Potentialkoeffizient  $C_6$  und die reduzierte Masse  $\mu$  der beiden Reaktanden benötigt. Die Größe  $C_6$  kann mit den Gleichungen (2.56) bis (2.59) bestimmt werden. Hierfür werden die folgenden physikalischen Größen benötigt:

1. Das permanente Dipolmoment  $\mu$  der beiden Reaktanden.
2. Die isotrope Polarisierbarkeit  $\alpha$  der beiden Reaktanden.
3. Das erste Ionisationspotential  $I$  der beiden Reaktanden.

	$m/u$	$\mu/D$	$\alpha/(4\pi\epsilon)\text{\AA}^3$	$I/eV$
H	1.00794	0	0.667 <sup>1)</sup>	13.598 <sup>1)</sup>
O	15.9994	0	0.802 <sup>1)</sup>	13.618 <sup>1)</sup>
Si	28.0855	0	5.38 <sup>1)</sup>	8.152 <sup>1)</sup>
O <sub>2</sub>	31.9988	0	1.581 <sup>1)</sup>	12.070 <sup>1)</sup>
OH	17.0073	1.668 <sup>1)</sup>	0.585 <sup>5)</sup>	13.017 <sup>1)</sup>
SiH	29.0934	5.9 <sup>2)</sup>	3.464 <sup>5)</sup>	7.91 <sup>3)</sup>
SiO	44.0849	3.098 <sup>1)</sup>	3.540 <sup>5)</sup>	11.49 <sup>1)</sup>
SiO <sub>2</sub>	60.0843	0	3.608 <sup>5)</sup>	12.13 <sup>4)</sup>

Tabelle 3.7: Masse  $m$ , permanente Dipolmomente  $\mu$ , isotrope Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und erste Ionisationspotentiale  $I$  der Atome und einiger  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle.

<sup>1)</sup> [CRC 1999], <sup>2)</sup> [RADZIG UND SMIRNOW 1985], <sup>3)</sup> [KALEMOS UND MAVRIDIS 2002],

<sup>4)</sup> [NAYAK *et al.* 1998], <sup>5)</sup> BP86/6-31G(d)-Methode.

Diese drei Eingangsgrößen wurden aus der Literatur oder aus eigenen BP86/6-31G(d)-Rechnungen entnommen. Da die Polarisierbarkeit ein Tensor und im allgemeinen nicht isotrop ist, wurde bei den BP86/6-31G(d)-Rechnungen angenommen, daß die isotrope Polarisierbarkeit  $\alpha$  gleich dem Mittelwert der Diagonalelemente ist, wobei die im allgemeinen nichtverschwindenden Nichtdiagonalelemente einfach vernachlässigt werden können ([SCHOLZ UND KÖHLER 1981]):

$$\alpha = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}. \quad (3.1)$$

Reaktanden	→	Produkte	$C_6^{el}$	$C_6^{ind}$	$C_6^{disp}$	$C_6$
Si + O <sub>2</sub> ( $\mu = 14.9574$ u)	→	SiO + O	0	0	-9.946	-9.946
SiH + O ( $\mu = 10.3226$ u)	→	SiO + H	0	-2.792	-3.341	-6.133
Si + OH ( $\mu = 10.5928$ u)	→	SiO + H	0	-1.497	-3.792	-5.289
SiH + OH ( $\mu = 10.7330$ u)	→	SiO + H <sub>2</sub>	$-46764.7/T[\text{K}]$	-3.000	-2.396	$-5.396$ $-46764.7/T[\text{K}]$
SiH + O <sub>2</sub> ( $\mu = 15.2385$ u)	→	SiO + OH SiO <sub>2</sub> + H	0	-5.503	-6.289	-11.792
SiO + OH ( $\mu = 12.2727$ u)	→	SiO <sub>2</sub> + H	$-12893.7/T[\text{K}]$	-1.546	-3.037	$-4.583$ $-12893.7/T[\text{K}]$
SiO <sub>2</sub> + SiH ( $\mu = 19.6019$ u)	→	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	0	-12.559	-14.381	-26.940

Tabelle 3.8: Koeffizient der elektrostatischen Energie  $C_6^{el}$ , der induzierten Energie  $C_6^{ind}$ , der Dispersionsenergie  $C_6^{disp}$  und die Summe aller Energiekoeffizienten  $C_6$  sowie die reduzierte Masse  $\mu$  für ausgewählte chemische Reaktionen. Alle  $C_6$ -Größen sind in  $10^{-78}$  Jm<sup>6</sup> angegeben.

Die notwendigen Daten sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt. Aus diesen wurden mit Hilfe der Gleichungen (2.56) bis (2.59) die Größen  $C_6^{el}$ ,  $C_6^{ind}$ ,  $C_6^{disp}$  und anschließend  $C_6$  für 8 ausgewählte chemische Reaktionen berechnet (Tabelle 3.8). Die Summe aller Energiekoeffizienten  $C_6$  ist temperaturabhängig, wenn der Koeffizient der elektrostatischen Energie  $C_6^{el}$  nicht verschwindet, d.h. wenn die permanenten Dipolmomente der beiden Reaktanden nicht verschwinden (Gl. (2.57)). Anschließend wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  für jede Reaktion mittels der Gleichung (2.127) berechnet.

In der folgenden Abbildung 3.4 sind auf diese Art und Weise abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  im untersuchten Temperaturbereich dargestellt. Im Vergleich zu den experimentellen Werten (s. nächst. Absch.) stellen diese abgeschätzten Kurven eine obere Grenze dar. Für die beiden Reaktionen  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  und  $\text{SiH} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2$  sind die abgeschätzten Werte größer, weil die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den permanenten Dipolmomenten vorhanden ist ( $C_6^{el} > 0$ ). Die übrigen Reaktionen haben keine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, deshalb sind die zugehörige Werte kleiner. Außerdem sind alle abgeschätzten Kurven auf einem kleinen Wertebereich beschränkt ( $\log_{10} k(T) = -8.9$  bis  $-9.3$ ).

### 3.4.2 Mittels der CVT berechnete Geschwindigkeitskonstanten

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse der in Abschnitt 2.5.2 und 2.5.3 beschriebenen CV-Theorie für die 8 ausgewählten Reaktionen diskutiert und mit den Ergebnissen der einfachen Stoßtheorie (Abschnitt 3.4.1) und Daten aus der Literatur verglichen.

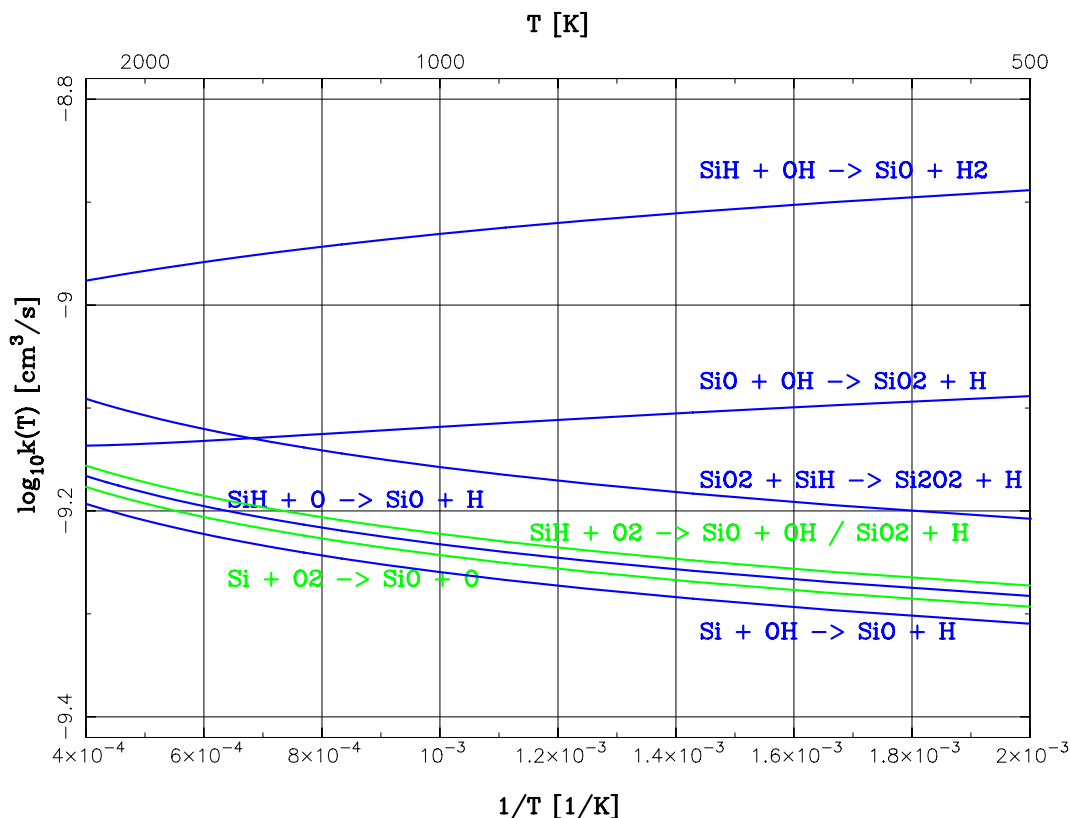


Abbildung 3.4: Abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  mittels der einfachen Stoßtheorie mit dem anziehenden  $r^{-6}$ -Potential für die 8 ausgewählten chemischen Reaktionen

### Si+O<sub>2</sub>→SiO+O

Da die Reaktanden Si(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>), O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) und die Produkte SiO(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>), O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) im elektronischen Grundzustand sind, befindet sich die folgende Reaktion



im Triplettzustand. In dieser Reaktion wird das Zwischenmolekül SiO<sub>2</sub> gebildet, dessen Grundzustand jedoch ein Singlettzustand ist. Wenn diese Reaktion im Singlettzustand abläuft, dann werden die angeregten Sauerstoffatome O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) gebildet. Die Energiedifferenz zwischen O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) und O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) nach der BP86/6-31G(d)-Methode beträgt 0.711 eV, damit ist die gesamte Energie der Produkte SiO+O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) noch tiefer als die der Reaktanden. Deshalb wurde die Reaktion (3.2) im Triplett- und auch im Singlettzustand untersucht.

Abbildung 3.5 skizziert den Potentialverlauf der Reaktion (3.2). Die Strukturen, Frequenzen und Energie der Isomere und vorhandenen definierten Übergangszustände TS sind in Tabelle 3.9 aufgelistet, die mittels der BP86/6-31G(d)-Methode bestimmt wurden. Ebenfalls wurden die Strukturen, Frequenzen und Energie der Zwischenzustände auf den Reaktionspfaden RP 3, RP 5, RP 6 und RP 7 bestimmt, auf den es keine definierte

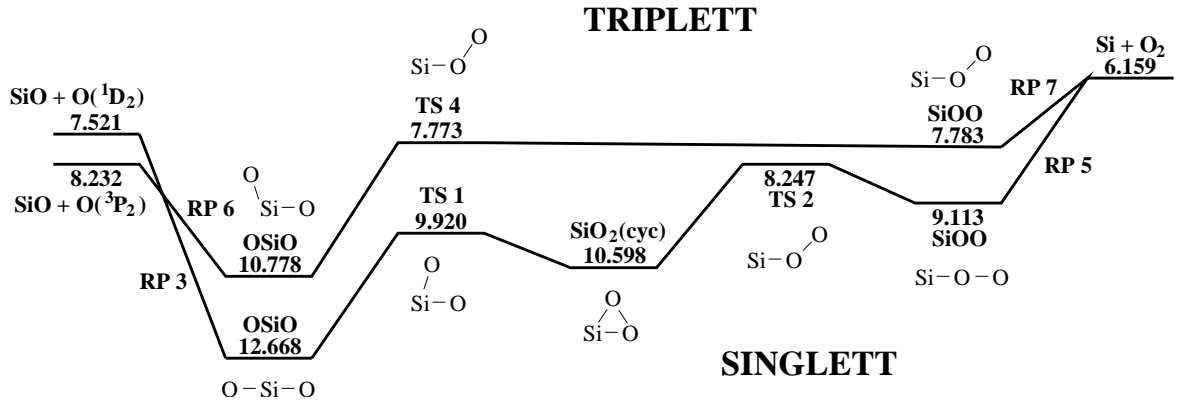
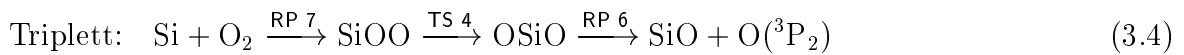
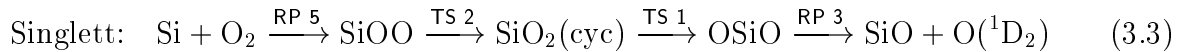


Abbildung 3.5: Skizzierter Potentialverlauf der Reaktion  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$ . Energien sind in eV angegeben.

Molekül	Zustand	$D_0/\text{eV}$	Symm.	Molekülstruktur	Frequenzen/ $\text{cm}^{-1}$
OSiO	$^1A'$	12.668	$D_{\infty h}$	SiO=1.5377, OSiO=180°	247(2), 947, 1392
SiO <sub>2</sub> (cyc)	$^1A'$	10.598	$C_{2v}$	SiO=1.6970, OSiO=56°	651, 681, 969
SiOO	$^1A'$	9.113	$C_{\infty v}$	SiO=1.6000, OO=1.3116, SiOO=180°	299(2), 719, 1284
TS 1	$^1A'$	9.920	$C_{2v}$	SiO=1.6609, OSiO=77°	515i, 680, 901
TS 2	$^1A'$	8.247	$C_s$	SiO1=1.6333, SiO2=2.6754, OSiO=26°	896i, 745, 898
RP 3	$^1A'$		$C_{\infty v}$	101 Punkte: SiO=2.988...4.500	
RP 5	$^1A'$		$C_s$	235 Punkte: SiO=1.874...5.250	
OSiO	$^3A'$	10.778	$C_{2v}$	SiO=1.6119, OSiO=113°	254, 868, 905
SiOO	$^3A'$	7.783	$C_s$	SiO=1.7315, OO=1.3532, SiOO=127°	310, 665, 891
TS 4	$^3A'$	7.773	$C_s$	SiO1=1.6714, SiO2=2.5512, OSiO=36°	674i, 200, 829
RP 6	$^3A'$		$C_s$	46 Punkte: SiO=3.711...4.500	
RP 7	$^3A'$		$C_s$	170 Punkte: SiO=2.066...4.500	

Tabelle 3.9: Berechnete Energien, Strukturen und unskalierte Frequenzen der Isomere und Übergangszustände der Reaktion  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$

Übergangszustände gibt. Es gibt zwei mögliche Reaktionswege (Abb. 3.5):



Da es auf den Reaktionspfaden RP 3, RP 5, RP 6 und RP 7 keinen definierten Übergangszustand gibt, wurden in diesem Fall die Größen  $k^{CVT}(T)$  mittels der CV-Theorie (Gl.(2.139)) berechnet. Für die definierten Übergangszustände TS 1, TS 2 und TS 4 wurden die Größen  $k^{TST}(T)$  mittels der TS-Theorie (Gl.(2.136)) berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante der ersten Reaktion (Singlett) ist gleich dem Minimum aller Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Übergänge:

$$k_1^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP 5}}^{CVT}(T), k_{\text{TS 2}}^{TST}(T), k_{\text{TS 1}}^{TST}(T), k_{\text{RP 3}}^{CVT}(T)\}. \quad (3.5)$$



Ebenso wurde die Geschwindigkeitskonstante der zweiten Reaktion (Triplet) wie folgt berechnet:

$$k_2^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP } 7}^{CVT}(T), k_{\text{TS } 4}^{TST}(T), k_{\text{RP } 6}^{CVT}(T)\}. \quad (3.6)$$

Die gesamte Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  der Reaktion  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$  ist gleich dem Maximum der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1^{CVT}(T)$  und  $k_2^{CVT}(T)$ . Es stellt sich dann heraus, daß sie im Temperaturbereich von 100 K bis 3000 K gleich  $k_{\text{RP } 5}^{CVT}(T)$  ist:

$$k(T) = \max \{k_1^{CVT}(T), k_2^{CVT}(T)\} = k_{\text{RP } 5}^{CVT}(T). \quad (3.7)$$

Das heißt, die Reaktion läuft im Singulettzustand schneller ab und ist durch die Bildung von SiO bestimmt.

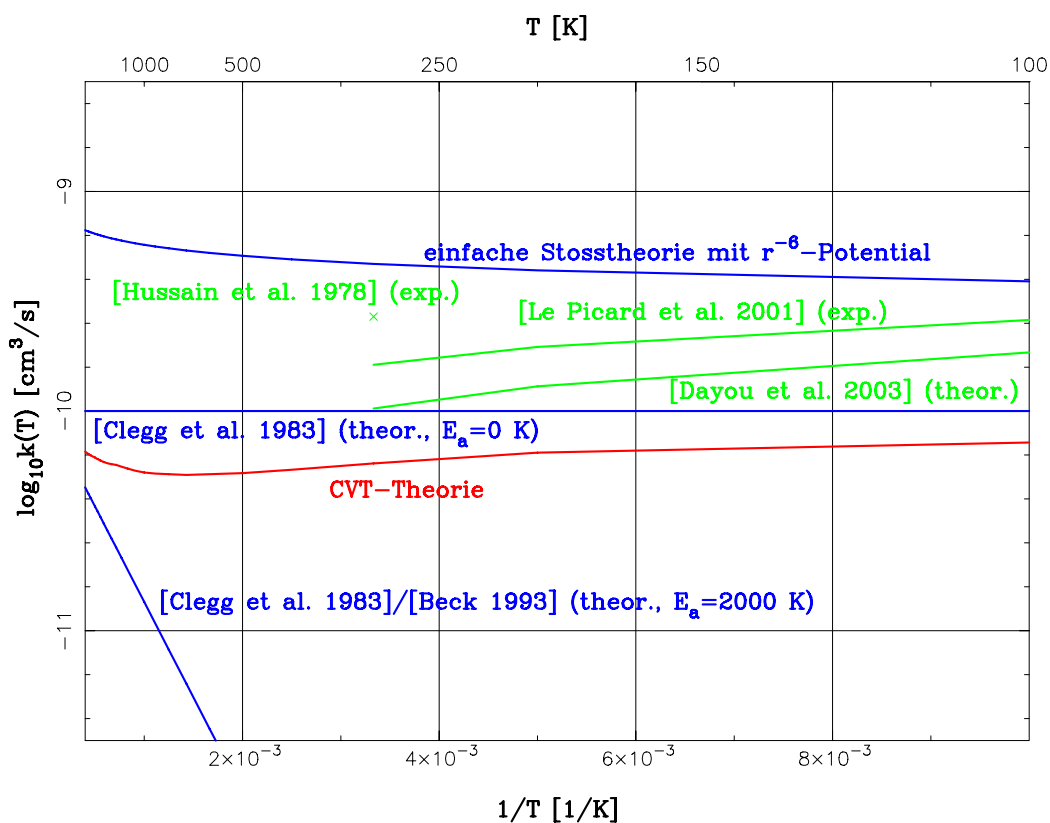


Abbildung 3.6: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  (CV-Theorie und einfache Stoßtheorie) sowie einige experimentell und theoretisch bestimmte Werte für die Reaktion  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$

In Abbildung 3.6 sind die berechneten Werte und einige Literaturwerte der Reaktion  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$  für die Temperatur von 100 K bis 2500 K dargestellt. Die Koeffizienten in der Arrhenius-Gleichung (2.11) wurden an die CVT-Werte zwischen 500 K und 2500 K angepaßt und sind:

$$A = 2.51 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad \beta = 0.40, \quad E_a/k_B = -264 \text{ K}. \quad (3.8)$$

Weil  $\beta \neq 0$  ist, ist die Arrhenius-Kurve keine Gerade. Die maximale Abweichung der Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  zwischen der CVT-Kurve und der Arrhenius-Kurve beträgt 1.1% bei  $T = 1400$  K.

Die logarithmische Abweichung zwischen den berechneten CVT- und experimentellen Werten von [LE PICARD *et al.* 2001] beträgt 0.56 bei 100 K, 0.48 bei 200 K und 0.45 bei 300 K. Beim Vergleich mit dem experimentellen Wert von [HUSSAIN UND NORRIS 1978] bei 300 K beträgt die logarithmische Abweichung 0.67. Bis jetzt wurden die experimentellen Werte bei Temperatur von mehr als 300 K nicht gefunden.

Zwischen den CVT- und theoretischen Werten von [DAYOU UND SPIELFIEDEL 2003] ist die logarithmische Abweichung etwas geringer: 0.41 bei 100 K, 0.30 bei 200 K und 0.25 bei 300 K. Die abgeschätzten Literaturwerte von [CLEGG *et al.* 1983], [BECK 1993] haben eine sehr geringere Geschwindigkeitskonstante. Die Abweichung ist sehr groß, weil dort die positive Aktivierungsenergie von 2000 K für die Reaktion mit dem Radikal angenommen wurde. Weil die Aktivierungsenergie grob abgeschätzt wurde, wurde auch eine weitere Berechnung in [CLEGG *et al.* 1983] durchgeführt, bei der die Aktivierungsenergie gleich Null ist. Die logarithmische Abweichung zwischen den CVT- und abgeschätzten Werten von [CLEGG *et al.* 1983] mit der Aktivierungsenergie von 0 K ist geringer. In diesem Fall beträgt sie minimal 0.14 bei 100 K und maximal 0.29 bei 700 K.

Die Abbildung 3.6 zeigt, daß die berechneten CVT-Werte niedriger als die anderen experimentell oder theoretisch berechneten Werte sind (außer die von [CLEGG *et al.* 1983] mit  $E_a = 2000$  K). Der Grund ist die mittels der BP86/6-31G(d)-Methode zu groß berechnete Dissoziationsenergie von  $O_2$  ( $D_0 = 6.16$  eV). Die experimentell bestimmte Dissoziationsenergie von  $O_2$  ist aber um 1.04 eV niedriger ( $D_0 = 5.12$  eV [CHASE 1998]). Die Energie der Reaktanden  $Si+O_2$  sollte also höher sein als in Abbildung 3.6, dann sollte die mittels der CV-Theorie berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  größer sein.

### **SiH+O→SiO+H und Si+OH→SiO+H**

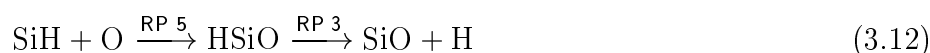
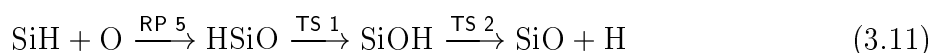
Die beiden Reaktionen



wurden im Dublettzustand untersucht.

In Abbildung 3.7 ist der Potentialverlauf der beiden Reaktionen (3.9) und (3.10) dargestellt. In Tabelle 3.10 sind die Eigenschaften der Isomere und definierten Übergangszuständen, die in beiden Reaktionen auftreten, aufgelistet. Die Eigenschaften der Zwischenzustände auf den Reaktionspfaden RP 3, RP 4 und RP 5 wurden ebenfalls bestimmt.

Bei der ersten Reaktion  $SiH+O \rightarrow SiO+H$  gibt es zwei mögliche Reaktionswege, die zu den gleichen Produkten führen. Es sind (Abb. 3.7):



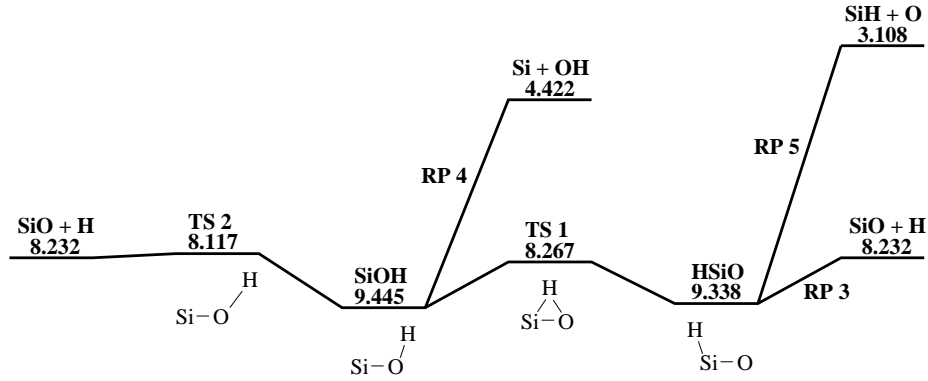


Abbildung 3.7: Skizzierter Potentialverlauf der beiden Reaktionen  $\text{SiH}+\text{O}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$  und  $\text{Si}+\text{OH}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$ . Energien sind in eV angegeben.

Molekül	Zustand	$D_0/\text{eV}$	Symm.	Molekülstruktur	Frequenzen/ $\text{cm}^{-1}$
SiOH	$^2A'$	9.445	$C_s$	SiO=1.6881, OH=0.9812, SiOH=116°	779, 837, 3604
HSiO	$^2A'$	9.338	$C_s$	SiO=1.5601, SiH=1.5532, HSiO=117°	598, 1105, 1846
TS 1	$^2A'$	8.267	$C_s$	SiO=1.6508, OH=1.3762, SiOH=65°	1552i, 912, 1726
TS 2	$^2A'$	8.117	$C_s$	SiO=1.5624, OH=1.6815, SiOH=129°	868i, 394, 1096
RP 3	$^2A'$		$C_s$	44 Punkte: SiH=1.948...4.200	
RP 4	$^2A'$		$C_s$	202 Punkte: SiO=2.183...5.360	
RP 5	$^2A'$		$C_s$	219 Punkte: SiO=1.929...5.500	

Tabelle 3.10: Berechnete Energien, Strukturen und unskalierte Frequenzen der Isomere und Übergangszustände der Reaktionen  $\text{SiH}+\text{O}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$  und  $\text{Si}+\text{OH}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$

Die Größen  $k^{CVT}(T)$  wurden für die Übergänge RP 3 und RP 5, und  $k^{TST}(T)$  für die definierte Übergangszustände TS 1 und TS 2 berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion auf dem ersten Reaktionsweg und der Reaktion auf dem zweiten Reaktionsweg wurden wie folgt berechnet:

$$k_1^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP 5}}^{CVT}(T), k_{\text{TS 1}}^{TST}(T), k_{\text{TS 2}}^{TST}(T)\}, \quad (3.13)$$

$$k_2^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP 5}}^{CVT}(T), k_{\text{RP 3}}^{CVT}(T)\}. \quad (3.14)$$

Die gesamte Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  der Reaktion  $\text{SiH}+\text{O}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$  wurde anschließend berechnet und ist für die Temperatur von 100 K bis 6000 K genau gleich  $k_{\text{RP 5}}^{CVT}(T)$ :

$$k(T) = \max \{k_1^{CVT}(T), k_2^{CVT}(T)\} = k_{\text{RP 5}}^{CVT}(T). \quad (3.15)$$

Diese Reaktion ist durch die Bildung von HSiO bestimmt.

In Abbildung 3.8 sind die berechneten Werte der ersten Reaktion  $\text{SiH}+\text{O}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$  zwischen 500 K und 2500 K dargestellt. Bei  $T_K = 1600$  K gibt es einen leichten Knick, deshalb wurden die Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung für zwei verschiedene Temperaturbereiche angepaßt:

$$A = 1.11 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad \beta = 0.28, \quad E_a/k_B = -1061 \text{ K} \quad (500 \text{ K} \leq T \leq 1600 \text{ K}), \quad (3.16)$$

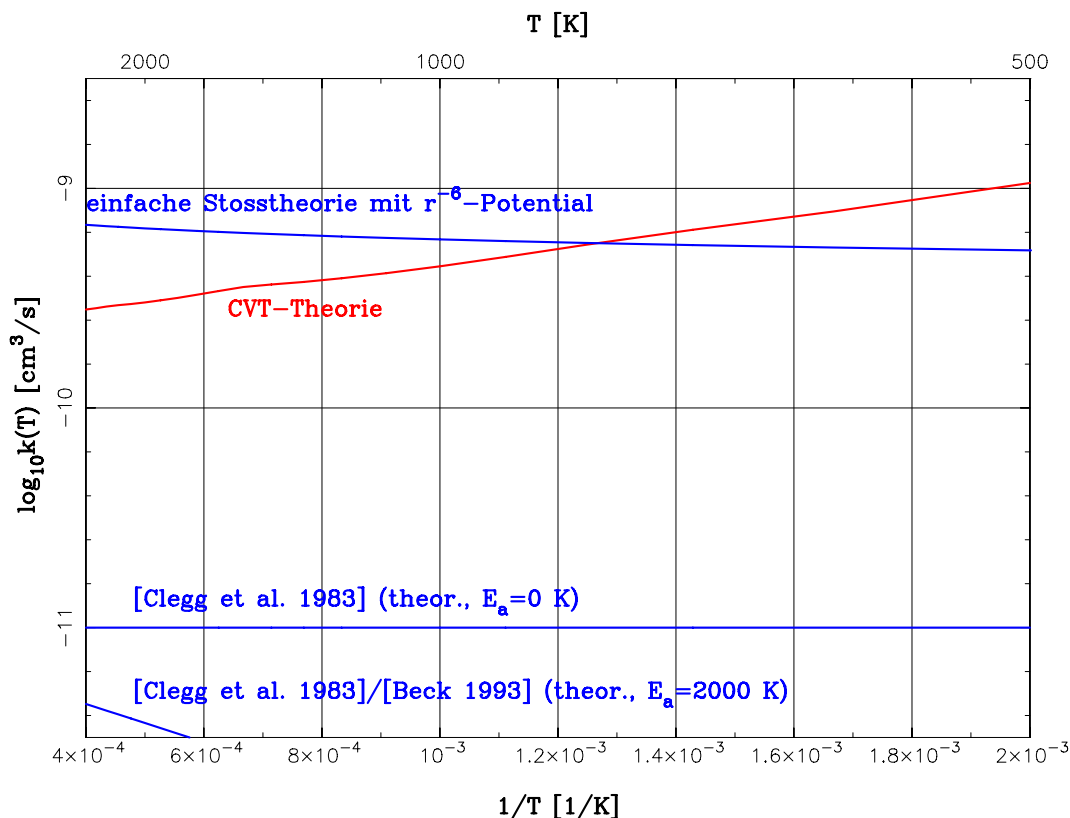


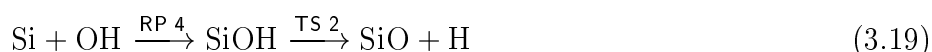
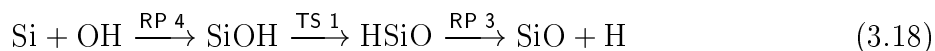
Abbildung 3.8: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  (CV-Theorie und einfache Stoßtheorie) sowie theoretisch bestimmte Werte von [CLEGG *et al.* 1983], [BECK 1993] für die Reaktion  $\text{SiH} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$

$$A = 5.53 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad \beta = 0.44, \quad E_a/k_B = -1715 \text{ K} \quad (1600 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}). \quad (3.17)$$

Die maximale Abweichung von  $k(T)$  zwischen der CVT-Kurve und der Arrhenius-Kurve im ersten Temperaturbereich (Gl. (3.16)) beträgt 1.6% bei 700 K und im zweiten Temperaturbereich (Gl. (3.17)) 0.4% bei 2200 K.

Abgesehen von den sehr geringeren Werten, die [CLEGG *et al.* 1983], [BECK 1993] mit der angenommenen Aktivierungsenergie von 0 K bzw. 2000 K angeben, wurden keine weiteren experimentellen oder theoretischen Untersuchungen dieser Reaktion in der Literatur gefunden. Somit sind in diesem Fall keine Aussagen, über die Qualität der Ergebnisse der CV-Theorie möglich.

Bei der zweiten Reaktion  $\text{Si} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$  gibt es ebenfalls zwei mögliche Reaktionswege (Abb. 3.7):



Anhand dieser beiden Reaktionswege konnten  $k_1^{CVT}(T)$  und  $k_2^{CVT}(T)$  bestimmt werden:

$$k_1^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP } 4}^{CVT}(T), k_{\text{TS } 1}^{\text{TST}}(T), k_{\text{RP } 3}^{CVT}(T)\}, \quad (3.20)$$

$$k_2^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP } 4}^{CVT}(T), k_{\text{TS } 2}^{\text{TST}}(T)\}. \quad (3.21)$$

Die gesamte Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  der Reaktion  $\text{Si}+\text{OH}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$  ist im ganzen Temperaturbereich von 100 K bis 6000 K gleich  $k_{\text{RP } 4}^{CVT}(T)$ :

$$k(T) = \max \{k_1^{CVT}(T), k_2^{CVT}(T)\} = k_{\text{RP } 4}^{CVT}(T). \quad (3.22)$$

Diese Reaktion ist durch die Bildung von SiOH bestimmt.

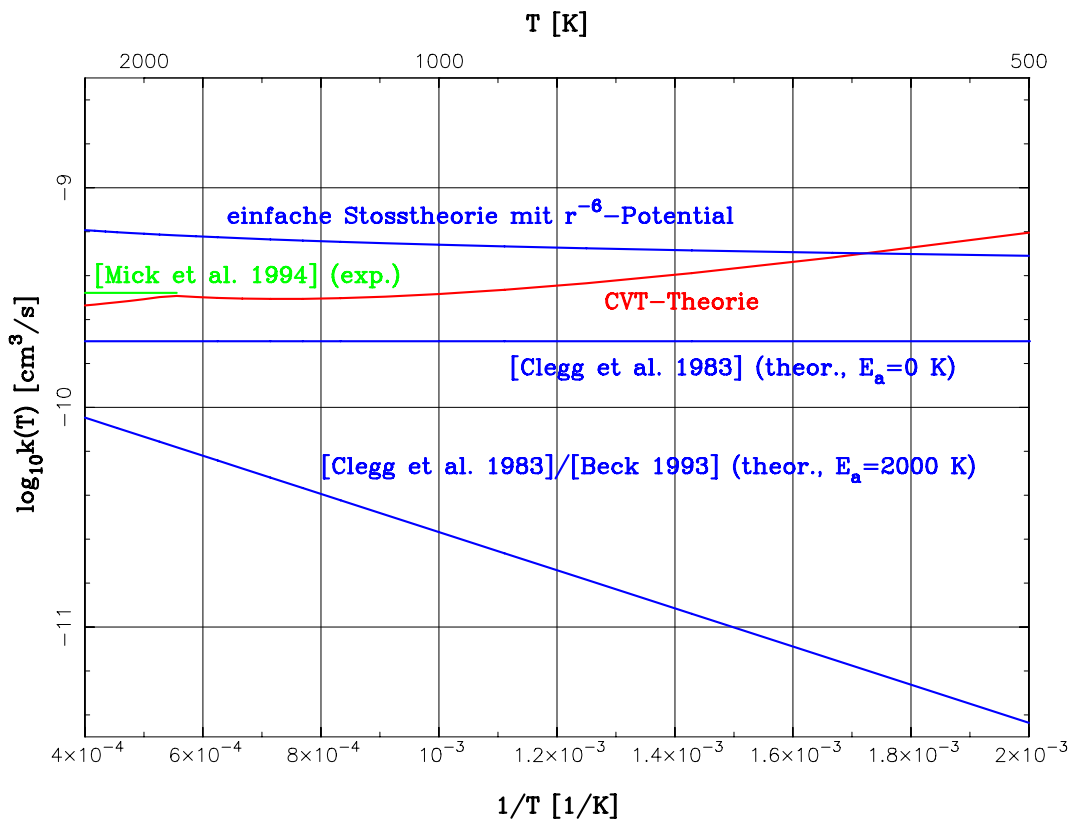


Abbildung 3.9: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  (CV-Theorie und einfache Stoßtheorie) sowie einige experimentell und theoretisch bestimmte Werte für die Reaktion  $\text{Si}+\text{OH}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$

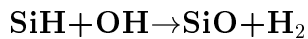
In Abbildung 3.9 sind die berechneten Werte und einige Literaturwerte für die Reaktion  $\text{Si}+\text{OH}\rightarrow\text{SiO}+\text{H}$  zwischen 500 K und 2500 K dargestellt. Bei etwa  $T_K = 1800$  K gibt es ebenfalls einen leichten Knick. Die gefitteten Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung für zwei verschiedene Temperaturbereiche sind:

$$A = 2.83 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad \beta = 0.95, \quad E_a/k_B = -1304 \text{ K} \quad (500 \text{ K} \leq T \leq 1800 \text{ K}), \quad (3.23)$$

$$A = 2.12 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \beta = 0.02, E_a/k_B = -702 \text{ K} \quad (1800 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}). \quad (3.24)$$

Im ersten Temperaturbereich (Gl. (3.23)) beträgt die maximale Abweichung von  $k(T)$  zwischen der CVT-Kurve und der Arrhenius-Kurve nur 0.1% bei 1800 K und im zweiten Temperaturbereich (Gl. (3.24)) 0.5% bei 1900 K.

Die berechneten CVT- und experimentellen Werte von [MICK UND ROTH 1994] stimmen bei Temperaturen von über 1800 K gut überein. Die logarithmische Abweichung beträgt maximal 0.07 bei 3500 K, 0.06 bei 2500 K und minimal 0.01 bei 1800 K. Die abgeschätzten Werte von [CLEGG *et al.* 1983] mit der Aktivierungsenergie von 0 K bzw. 2000 K haben geringere  $k(T)$ -Werte.



Die Reaktion



wurde im Singlettzustand untersucht. Der Potentialverlauf dieser Reaktion ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

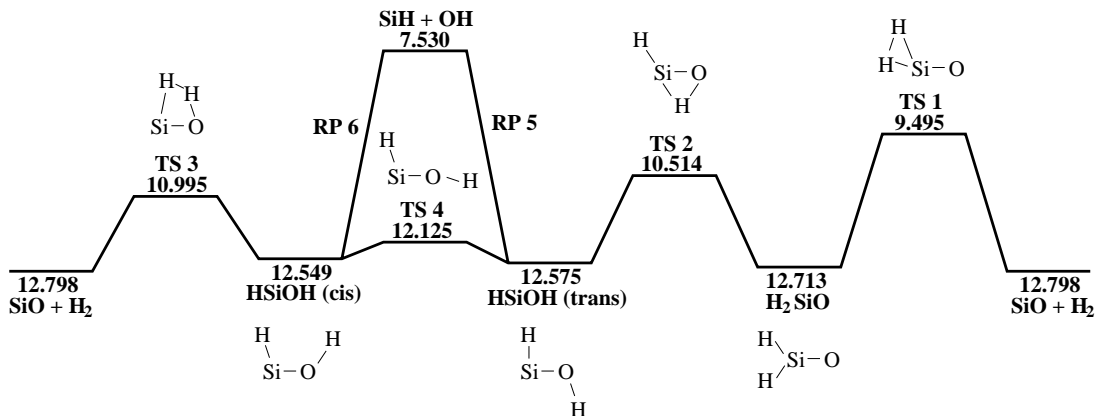
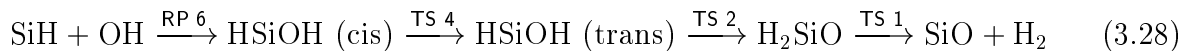
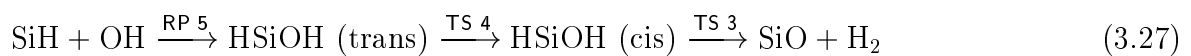
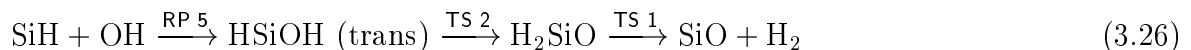


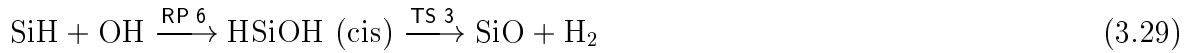
Abbildung 3.10: Skizzierter Potentialverlauf der Reaktion  $\text{SiH} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2$ . Energien sind in eV angegeben.

Die mittels der BP86/6-31G(d)-Methode berechneten Eigenschaften der Isomere und definierten Übergangszustände sind in Tabelle 3.11 aufgelistet. Nur auf den beiden Reaktionspfaden RP 5 und RP 6 gibt es keinen definierten Übergangszustand. Die Eigenschaften der Zwischenzustände auf diesen beiden Reaktionspfaden wurden ebenfalls bestimmt. Es gibt insgesamt 4 mögliche Reaktionswege (Abb. 3.10):



Molekül	Zustand	$D_0/eV$	Symm.	Molekülstruktur	Frequenzen/ $cm^{-1}$
H <sub>2</sub> SiO	<sup>1</sup> A'	12.713	$C_{2v}$	SiO=1.5480, SiH=1.5036 HSiO=124°, HSiOH=180°	655, 679, 998 1169, 2149, 2170
HSiOH (trans)	<sup>1</sup> A'	12.575	$C_s$	SiO=1.6952, SiH=1.5484, OH=0.9805 HSiO=94°, SiOH=111°, HSiOH=180°	709, 787, 814 975, 1961, 3641
HSiOH (cis)	<sup>1</sup> A'	12.549	$C_s$	SiO=1.6888, SiH=1.5700, OH=0.9790 HSiO=98°, SiOH=116°, HSiOH=0°	659, 714, 818 958, 1855, 3650
TS 1	<sup>1</sup> A'	9.495	$C_s$	SiO=1.5640, SiH1=1.5023, SiH2=1.7886 H1SiO=156°, H2SiO=107°, HSiOH=0°	1701i, 467, 613 1088, 1310, 2174
TS 2	<sup>1</sup> A'	10.514	$C_s$	SiO=1.6170, SiH1=1.5494, SiH2=1.5503 H1SiO=58°, H2SiO=120°, HSiOH=180°	1347i, 273, 759 1003, 1890, 2056
TS 3	<sup>1</sup> A'	10.995	$C_s$	SiO=1.6236, SiH=1.8440, OH=1.3589 HSiO=81°, SiOH=69°, HSiOH=0°	1805i, 835, 998 1135, 1608, 1873
TS 4	<sup>1</sup> A'	12.125	$C_1$	SiO=1.6631, SiH=1.5733, OH=0.9671 HSiO=99°, SiOH=144°, HSiOH=96°	790i, 267, 841 867, 1841, 3824
RP 5	<sup>1</sup> A'		$C_s$	177 Punkte: SiO=2.207...5.000	
RP 6	<sup>1</sup> A'		$C_s$	176 Punkte: SiO=2.222...5.000	

Tabelle 3.11: Berechnete Energien, Strukturen und unskalierte Frequenzen der Isomere und Übergangszustände der Reaktion SiH+OH→SiO+H<sub>2</sub>



Die Größen  $k_1^{CVT}(T)$  bis  $k_4^{CVT}(T)$  für die entsprechenden Reaktionswege werden wie folgt bestimmt:

$$k_1^{CVT}(T) = \min \{k_{RP\ 5}^{CVT}(T), k_{TS\ 2}^{TST}(T), k_{TS\ 1}^{TST}(T)\}, \quad (3.30)$$

$$k_2^{CVT}(T) = \min \{k_{RP\ 5}^{CVT}(T), k_{TS\ 4}^{TST}(T), k_{TS\ 3}^{TST}(T)\}, \quad (3.31)$$

$$k_3^{CVT}(T) = \min \{k_{RP\ 6}^{CVT}(T), k_{TS\ 4}^{TST}(T), k_{TS\ 2}^{TST}(T), k_{TS\ 1}^{TST}(T)\}, \quad (3.32)$$

$$k_4^{CVT}(T) = \min \{k_{RP\ 6}^{CVT}(T), k_{TS\ 3}^{TST}(T)\}. \quad (3.33)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  der Reaktion SiH+OH→SiO+H<sub>2</sub> ist zwischen 100 K und 6000 K gleich  $k_{RP\ 6}^{CVT}(T)$ :

$$k(T) = \max \{k_1^{CVT}(T), k_2^{CVT}(T), k_3^{CVT}(T), k_4^{CVT}(T)\} = k_{RP\ 6}^{CVT}(T). \quad (3.34)$$

Das heißt, die Reaktion läuft über den Reaktionspfad RP6 günstiger ab und ist durch die Bildung von HSiOH (cis) bestimmt.

Das Ergebnis für  $k(T)$  für die Reaktion SiH+OH→SiO+H<sub>2</sub> zwischen 500 K und 2500 K ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die angepaßten Arrhenius-Koeffizienten der CVT-Werte für zwei verschiedene Temperaturbereiche (Knick bei etwa 1000 K) sind:

$$A = 1.60 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \beta = 1.45, E_a/k_B = -1629 \text{ K} \quad (500 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}), \quad (3.35)$$

$$A = 1.32 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \beta = 0.15, E_a/k_B = -1081 \text{ K} \quad (1000 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}). \quad (3.36)$$

Die maximale Abweichung von  $k(T)$  zwischen der CVT-Kurve und der Arrhenius-Kurve beträgt im ersten bzw. im zweiten Temperaturbereich (Gl. (3.35)) bzw. (Gl. (3.36)) 1.9% bei 900 K bzw. 0.8% bei 1100 K. Bis jetzt wurden experimentelle oder theoretische Werte in der Literatur für einen Vergleich mit den CVT-Werten nicht gefunden.

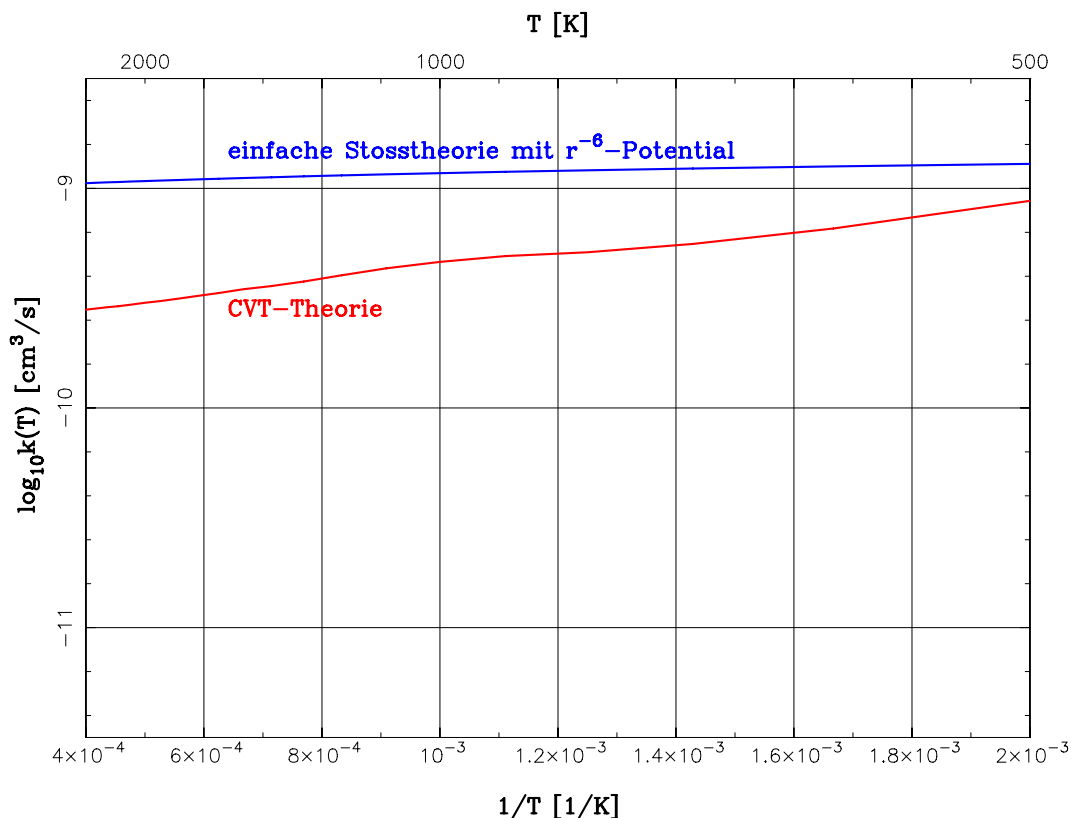
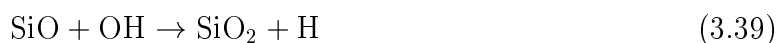


Abbildung 3.11: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  (CV-Theorie und einfache Stoßtheorie) für die Reaktion  $\text{SiH} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2$

### $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H} / \text{SiO} + \text{OH}$ und $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$

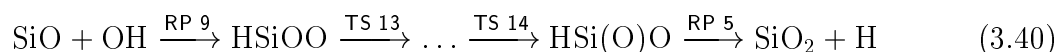
Die folgenden 3 Reaktionen



wurden im Dublettzustand untersucht. Abbildung 3.12 zeigt den komplizierten Potentialverlauf der Reaktionen (3.37), (3.38) und (3.39).

Bei den ersten beiden Reaktionen müssen viele Isomere und Übergangszustände überquert werden. Die Eigenschaften der Isomere und definierten Übergangszustände sowie Zwischenzustände auf den Reaktionspfaden RP 4, RP 5 und RP 9, die mittels der BP86/6-31G(d)-Methode berechnet wurden, sind in Tabelle 3.12 aufgelistet.

Für die erste und zweite Reaktion ( $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  und  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{OH}$ ) gibt es jeweils zwei mögliche Reaktionswege, die hier aufgrund ihrer Länge nur abgekürzt dargestellt werden (Abb. 3.12):





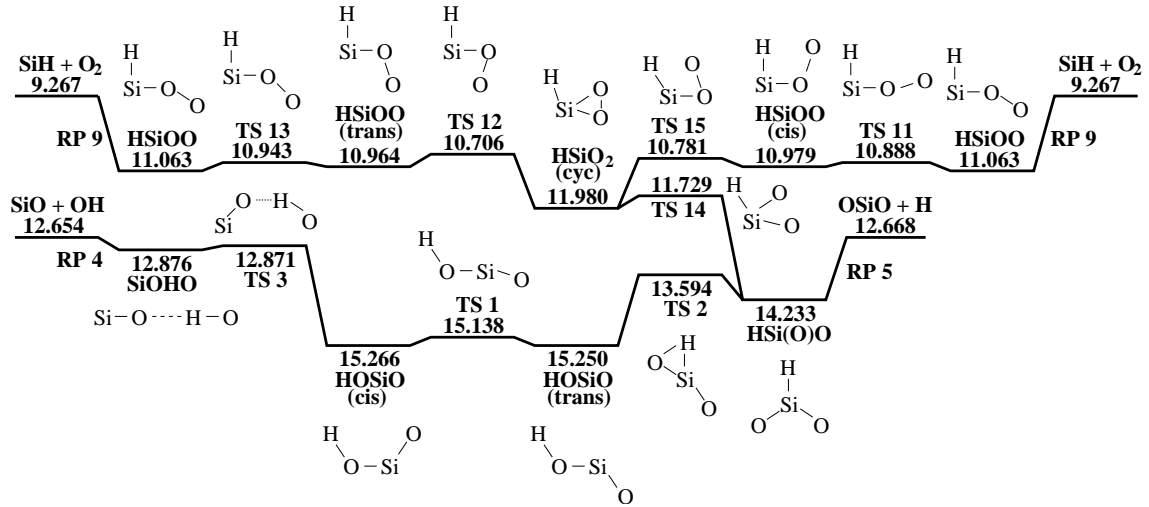
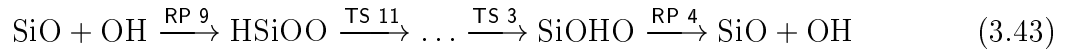
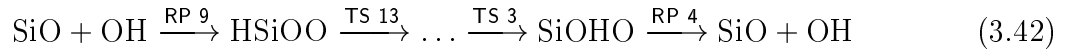
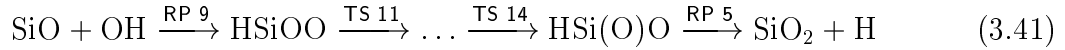


Abbildung 3.12: Skizzierter Potentialverlauf der Reaktionen  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}/\text{SiO} + \text{OH}$  und  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$ . Energien sind in eV angegeben.



Die Größen  $k_1^{CVT}(T)$  bis  $k_4^{CVT}(T)$  wurden für jeden einzelnen Reaktionsweg bestimmt:

$$k_1^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP 9}}^{CVT}(T), k_{\text{TS 13}}^{TST}(T), \dots, k_{\text{TS 14}}^{TST}(T), k_{\text{RP 5}}^{CVT}(T)\}, \quad (3.44)$$

$$k_2^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP 9}}^{CVT}(T), k_{\text{TS 11}}^{TST}(T), \dots, k_{\text{TS 14}}^{TST}(T), k_{\text{RP 5}}^{CVT}(T)\}, \quad (3.45)$$

$$k_3^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP 9}}^{CVT}(T), k_{\text{TS 13}}^{TST}(T), \dots, k_{\text{TS 3}}^{TST}(T), k_{\text{RP 4}}^{CVT}(T)\}, \quad (3.46)$$

$$k_4^{CVT}(T) = \min \{k_{\text{RP 9}}^{CVT}(T), k_{\text{TS 11}}^{TST}(T), \dots, k_{\text{TS 3}}^{TST}(T), k_{\text{RP 4}}^{CVT}(T)\}. \quad (3.47)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  der ersten Reaktion  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  und der zweiten Reaktion  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{OH}$  wurden berechnet. Es wurde festgestellt, daß die beiden Werte für den Temperaturbereich von 100 K bis 3900 K gleich  $k_{\text{RP 9}}^{CVT}(T)$  sind, d.h. die beiden Reaktionen sind durch die Bildung des ersten Zwischenmoleküls HSiOO bestimmt:

$$k(T) = \max \{k_1^{CVT}(T), k_2^{CVT}(T)\} = \max \{k_3^{CVT}(T), k_4^{CVT}(T)\} = k_{\text{RP 9}}^{CVT}(T). \quad (3.48)$$

Diese Reaktionen  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  und  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{OH}$  haben erst nach der Bildung von HSi(O)O unterschiedliche Reaktionswege (siehe Abb. 3.12). Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Produkte  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}$  gebildet werden können, kann mittels der CV-Theorie nicht berechnet werden. Da die Energie der Produkte  $\text{SiO}_2 + \text{H}$  etwas geringer als die Energie von  $\text{SiO} + \text{OH}$  ist, werden diese Reaktionen für die Berechnung des chemischen Ratennetzwerks (Absch. 3.5) als einzige Reaktion  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  betrachtet, wobei dies als maximale Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion zu betrachten ist.

Molekül	Zustand	$D_0/\text{eV}$	Symm.	Molekülstruktur	Frequenzen/ $\text{cm}^{-1}$
HOSiO (cis)	Dublett	15.266	$C_s$	SiO1=1.6715, SiO2=1.5598, O1H=0.9840 OSiO=126°, SiOH=113°, OSiOH=0°	268, 360, 759 849, 1121, 3594
HOSiO (trans)	Dublett	15.250	$C_s$	SiO1=1.6768, SiO2=1.5557, O1H=0.9809 OSiO=124°, SiOH=114°, OSiOH=180°	286, 325, 779 815, 1136, 3642
HSi(O)O	Dublett	14.223	$C_{2v}$	SiO=1.5913, SiH=1.2925, OSiO=117° HSiO=122°, HSiOO=180°	297, 539, 716 967, 972, 2224
SiOHO	Dublett	12.876	$C_{\infty v}$	SiO1=4.4635, SiO2=1.5427, O1H=0.9989	39, 45, 165, 432 449, 1187, 3432
HSiO <sub>2</sub> (cyc)	Dublett	11.980	$C_s$	SiO=1.6914, SiH=1.5280, OSiO=57° HSiO=117°, HSiOO=106°	428, 626, 710 728, 965, 1981
HSiOO	Dublett	11.063	$C_s$	SiO=1.7133, OO=1.3135, SiH=1.5390 SiOO=139°, HSiO=90°, HSiOO=180°	273, 354, 618 761, 1175, 1993
HSiOO (cis)	Dublett	10.979	$C_s$	SiO=1.7251, OO=1.3674, SiH=1.5483 SiOO=113°, HSiO=96°, HSiOO=0°	227, 359, 705 783, 951, 1958
HSiOO (trans)	Dublett	10.964	$C_s$	SiO=1.7653, OO=1.3670, SiH=1.5507 SiOO=109°, HSiO=88°, HSiOO=180°	75, 275, 667 839, 1030, 1963
TS 1	Dublett	15.138	$C_1$	SiO1=1.6762, SiO2=1.5574, O1H=0.9807 OSiO=128°, SiOH=117°, OSiOH=92°	352i, 293, 661 790, 1132, 3643
TS 2	Dublett	13.594	$C_s$	SiH=1.6170, SiO1=1.6168, SiO2=1.5408 O1SiH=55°, O2SiH=153°, OSiHO=180°	1146i, 245, 274 852, 1240, 1757
TS 3	Dublett	12.871	$C_s$	SiO1=1.5439, O1H=1.8916, HO2=1.0000 SiOH=138°, OHO=162°, SiOHO=0°	33i, 193, 412 481, 1180, 3405
TS 11	Dublett	10.888	$C_s$	SiO=1.6834, OO=1.3043, SiH=1.5537 SiOO=171°, HSiO=94°, HSiOO=0°	169i, 117, 579 728, 1236, 1904
TS 12	Dublett	10.706	$C_s$	SiO=1.7002, OO=1.4485, SiH=1.5681 SiOO=87°, HSiO=92°, HSiOO=180°	307i, 646, 769 829, 920, 1803
TS 13	Dublett	10.943	$C_1$	SiO=1.7597, OO=1.3515, SiH=1.5447 SiOO=118°, HSiO=88°, HSiOO=186°	702i, 408, 552 762, 1005, 1985
TS 14	Dublett	11.729	$C_1$	SiO1=1.6444, SiO2=1.6733, SiH=1.5243 OSiO=67°, HSiO1=128°, HSiO1O2=104°	995i, 453, 638 801, 968, 2006
TS 15	Dublett	10.781	$C_1$	SiO=1.6927, OO=1.4543, SiH=1.5563 SiOO=89°, HSiO=100°, HSiOO=-27°	474i, 420, 597 763, 883, 1870
RP 4	Dublett		$C_{\infty v}$	137 Punkte: SiO1=5.010... 7.000	
RP 5	Dublett		$C_{2v}$	44 Punkte: SiH=1.758... 4.000	
RP 9	Dublett		$C_1$	189 Punkte: SiO=3.186... 5.600	

Tabelle 3.12: Berechnete Energien, Strukturen und unskalierte Frequenzen der Isomere und Übergangszustände der beiden Reaktionen  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}/\text{SiO} + \text{OH}$  und  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$

In Abbildung 3.13 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  und Literaturwerte der Reaktionen (3.37) und (3.38) zwischen 500 K und 2500 K dargestellt. Bei diesen beiden Reaktionen gibt es einen sehr ausgeprägten Knick bei  $T_K = 1700$  K. Die an die CVT-Werten angepaßten Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung für zwei verschiedene Temperaturbereiche sind:

$$A = 1.24 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \beta = 1.71, E_a/k_B = -877 \text{ K} \quad (500 \text{ K} \leq T \leq 1700 \text{ K}), \quad (3.49)$$

$$A = 1.00 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \beta = 0.14, E_a/k_B = -1929 \text{ K} \quad (1700 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}). \quad (3.50)$$

Die maximale Abweichung von  $k(T)$  zwischen der CVT-Kurve und der Arrhenius-Kurve beträgt im ersten bzw. zweiten Temperaturbereich (Gl. (3.49)) bzw. (Gl. (3.50)) 2.0% bei 1700 K bzw. 0.2% bei 2200 K.

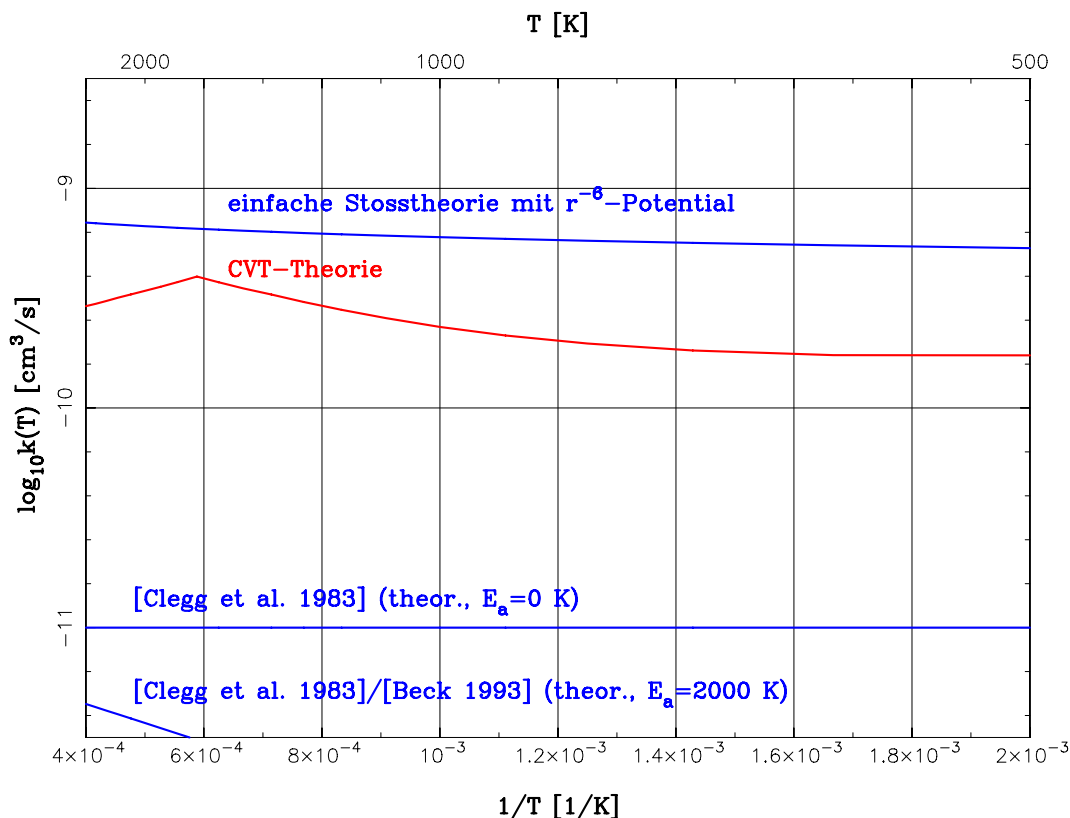
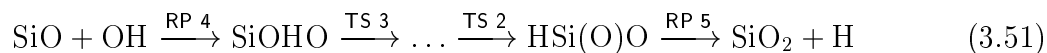


Abbildung 3.13: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  (CV-Theorie und einfache Stoßtheorie) sowie theoretisch bestimmte Werte von [CLEGG *et al.* 1983], [BECK 1993] für die Reaktionen  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  /  $\text{SiO} + \text{OH}$

Zwischen dem berechneten Wert ( $k^{CVT} = 1.33 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ ) und experimentellen Wert von [NEMOTO *et al.* 1989] ( $k_{exp} = 1.70 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ ) bei 300 K beträgt die logarithmische Abweichung 0.11. Die abgeschätzten Werte von [CLEGG *et al.* 1983], [BECK 1993] haben zu geringe  $k(T)$ -Werte.

Bei der Reaktion  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  wurde ein Reaktionsweg gefunden (Abb. 3.12):



Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  für die Reaktion  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  wurde berechnet. Zwischen 100 K und 2600 K ist sie gleich  $k_{\text{RP } 5}^{CVT}(T)$ , wie es bei der Berechnung festgestellt wurde:

$$k(T) = \min \{ k_{\text{RP } 4}^{CVT}(T), k_{\text{TS } 3}^{TST}(T), k_{\text{TS } 1}^{TST}(T), k_{\text{TS } 2}^{TST}(T), k_{\text{RP } 5}^{CVT}(T) \} = k_{\text{RP } 5}^{CVT}(T). \quad (3.52)$$

Das heißt, die Reaktion ist durch den Zerfall von  $\text{HSi(O)O}$  in  $\text{H} + \text{SiO}_2$  bestimmt.

In Abbildung 3.14 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  und einige theoretisch berechnete Literaturwerte für die Reaktion  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  zwischen 500 K

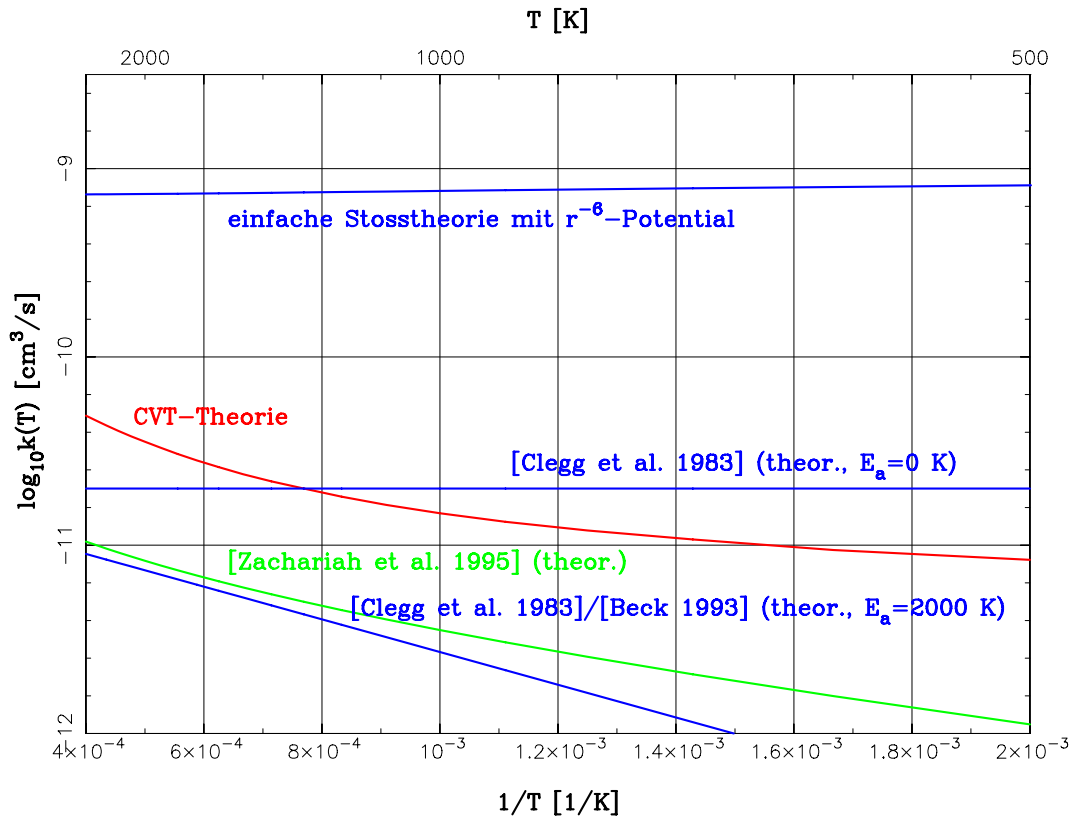


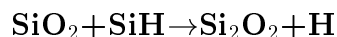
Abbildung 3.14: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  (CV-Theorie und einfache Stoßtheorie) sowie einige Literaturwerte für die Reaktion  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$

und 2500 K dargestellt. Die an die CVT-Daten angepaßten Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung zwischen 500 K und 2500 K sind:

$$A = 1.01 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad \beta = 1.71, \quad E_a/k_B = -628 \text{ K}. \quad (3.53)$$

Die maximale Abweichung von  $k(T)$  zwischen der CVT-Kurve und der Arrhenius-Kurve beträgt 1.8% bei 700 K.

Bei dieser Reaktion wurden keine experimentellen Werte gefunden. Die logarithmische Abweichung zwischen den berechneten CVT-Werten und den theoretischen Werten von [ZACHARIAH UND TSANG 1995] beträgt maximal 0.87 bei 500 K und minimal 0.60 bei 1400 K. Zwischen den CVT- und den abgeschätzten Werten von [CLEGG *et al.* 1983], [BECK 1993] mit der Aktivierungsenergie von 2000 K beträgt die logarithmische Abweichung maximal 1.33 bei 500 K und minimal 0.65 bei 1500 K. Wenn die Aktivierungsenergie von 0 K angenommen wurde, dann beträgt die logarithmische Abweichung nur maximal 0.39 bei 2500 K.



Die Reaktion



wurde im Dublettzustand untersucht. Abbildung 3.15 skizziert den Potentialverlauf dieser Reaktion. Die entsprechenden Eigenschaften der Isomere und des definierten Übergangszustandes sind in Tabelle 3.13 aufgelistet, die mittels der BP86/6-31G(d)-Methode bestimmt wurden. Die Eigenschaften der Zwischenzustände auf den beiden Reaktionspfaden RP 1 und RP 6 wurden ebenfalls berechnet.

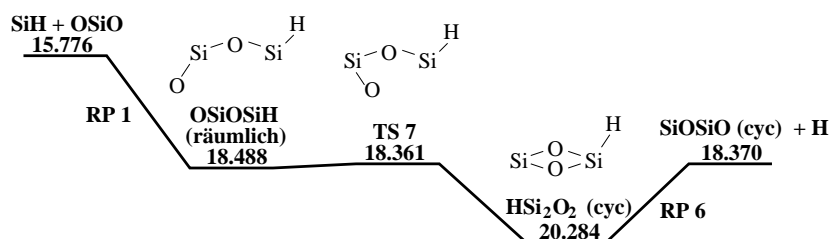
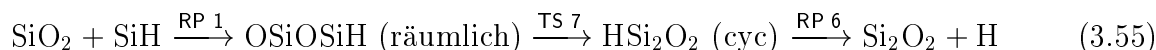


Abbildung 3.15: Skizzierter Potentialverlauf der Reaktion  $\text{SiO}_2 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{H}$ . Energien sind in eV angegeben.

Molekül	Zustand	$D_0/\text{eV}$	Symm.	Molekülstruktur	Frequenzen/ $\text{cm}^{-1}$
$\text{HSi}_2\text{O}_2$ (cyc)	Dublett	20.284	$C_s$	Si1O=1.7179, Si2O=1.7326, Si1H=1.5182 SiOSi=91°, OSi2O=88°, HSiO=112° Si1O1Si2O2=0°, HSi1O1Si2=246°	242, 529, 544 635, 705, 738 782, 807, 2048
OSiOSiH (räuml)	Dublett	18.488	$C_1$	SiSi=3.3243, Si1O1=1.6816, Si1O2=1.5591 Si2H=1.5571, Si2Si1O1=9° O2Si1O1=124° O1Si2H=99° OSiOSi=244°, SiOSiH=-1°	66, 84, 160 286, 501, 753 916, 1113, 1912
TS 7	Dublett	18.361	$C_1$	Si1O1=3.1969, Si2O1=1.5693, Si1O2=1.7011 Si1H=1.5506, SiO1Si=66°, OSi1O=59° HSi1O1=79°, Si1O1Si2O2=11° HSi1OSi2=-100°	151i, 150, 232 298, 616, 675 812, 1069, 1937
RP 1	Dublett		$C_1$	233 Punkte: SiSi=3.324... 5.500	
RP 6	Dublett		$C_s$	40 Punkte: SiH=1.969... 4.000	

Tabelle 3.13: Berechnete Energien, Strukturen und unskalierte Frequenzen der Isomere und des Übergangszustandes der Reaktion  $\text{SiO}_2 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{H}$

Auch bei dieser Reaktion wurde nur ein Reaktionsweg gefunden (Abb. 3.15):



Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  für die Reaktion  $\text{SiO}_2 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{H}$  wurde bestimmt und ist von 100 K bis 6000 K gleich  $k_{\text{RP 1}}^{\text{CVT}}(T)$ :

$$k(T) = \min \{ k_{\text{RP 1}}^{\text{CVT}}(T), k_{\text{TS 7}}^{\text{TST}}(T), k_{\text{RP 6}}^{\text{CVT}}(T) \} = k_{\text{RP 1}}^{\text{CVT}}(T). \quad (3.56)$$

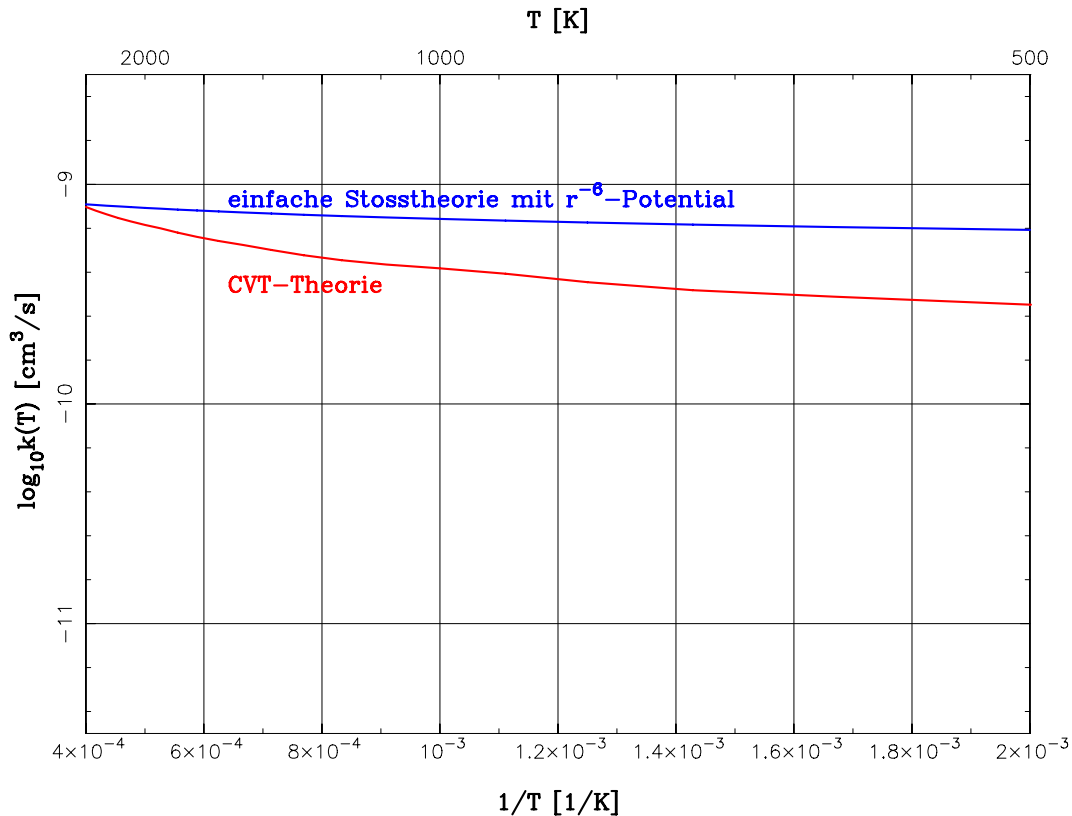


Abbildung 3.16: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  (CV-Theorie und einfache Stoßtheorie) für die Reaktion  $\text{SiO}_2 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{H}$

Das bedeutet, daß die Reaktion durch die Bildung des räumlichen Moleküls  $\text{OSiOSiH}$  bestimmt ist.

Die mittels der CV-Theorie berechnete  $k(T)$ -Kurve dieser Reaktion zwischen 500 K und 2500 K ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Bei etwa  $T_K = 900 \text{ K}$  gibt es einen sehr leichten Knick. Damit wurden die Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung für zwei verschiedene Temperaturbereiche angepaßt:

$$A = 6.23 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \beta = 1.22, E_a/k_B = -448 \text{ K} \quad (500 \text{ K} \leq T \leq 900 \text{ K}), \quad (3.57)$$

$$A = 6.03 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \beta = 1.10, E_a/k_B = -598 \text{ K} \quad (900 \text{ K} \leq T \leq 2500 \text{ K}). \quad (3.58)$$

Die maximale Abweichung von  $k(T)$  zwischen der CVT-Kurve und der Arrhenius-Kurve beträgt im ersten bzw. zweiten Temperaturbereich (Gl. (3.57)) bzw. (Gl. (3.58)) 0.8% bei 600 K bzw. 0.8% bei 1200 K. Es wurden keine entsprechenden theoretischen oder experimentellen Werte in der Literatur gefunden.

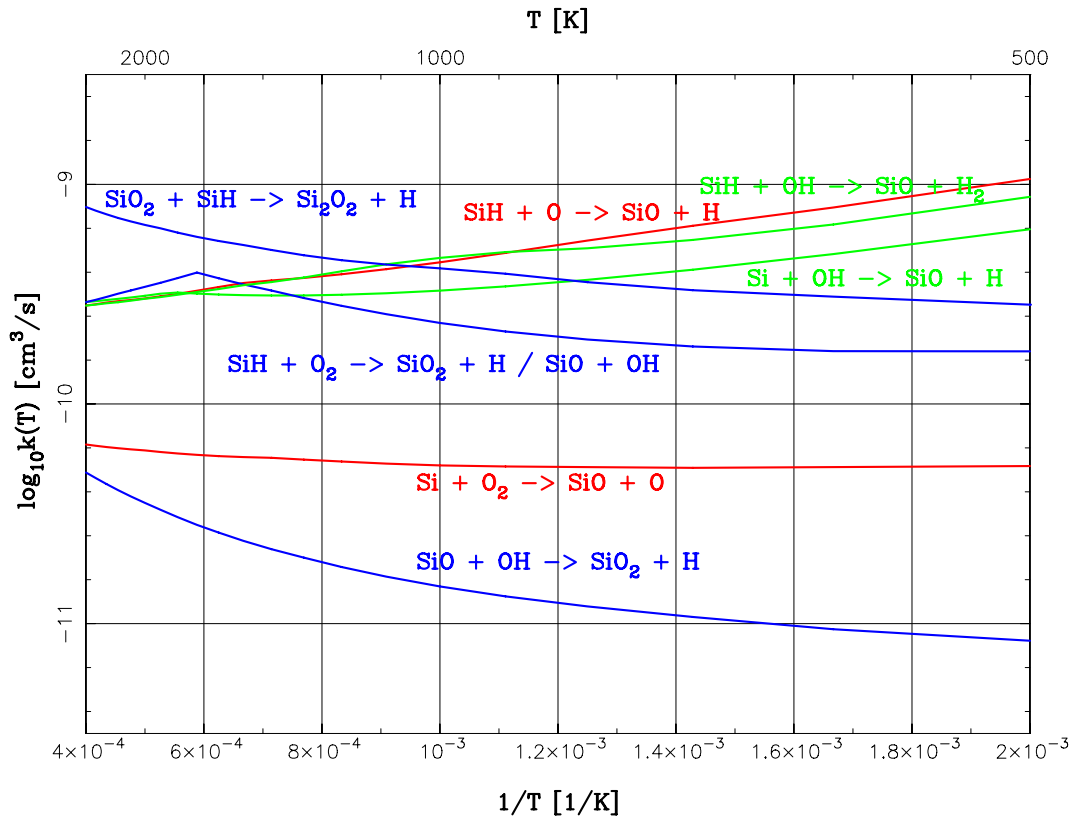


Abbildung 3.17: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  für die 8 ausgewählten chemischen Reaktionen

### 3.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In Abbildung 3.17 sind alle mittels der CV-Theorie berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  für die 8 ausgewählten chemischen Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 500 K und 2500 K dargestellt. In Tabelle 3.14 sind die Arrhenius-Koeffizienten der ausgewählten Reaktionen aufgelistet, die an die berechneten CVT-Werte im bestimmten Temperaturbereich angepaßt wurden. Ebenso wurden die Arrhenius-Koeffizienten im ganzen Temperaturbereich von 500 K bis 2500 K angepaßt und sind in Tabelle 3.14 angegeben. Die maximale Abweichung ist dann größer (bis zu 19.5%).

In Abbildung 3.17 kann man erkennen, daß die Reaktion  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  geringere  $k(T)$ -Werte hat, weil das Molekül SiO energetisch sehr stabil ist. Dagegen haben die Reaktionen mit dem Reaktand SiH größere Werte, d.h. die SiH-Moleküle werden schnell abgebaut. Ebenso werden Si-Atome insbesondere durch die Reaktion  $\text{Si} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$  schnell abgebaut. Die sehr stabilen SiO-Moleküle können durch verschiedene Reaktionen gebildet werden. Zur Bildung von  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Si}_2\text{O}_2$  ist die Reaktion  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  bzw.  $\text{SiO}_2 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{H}$  insbesondere bei großen Temperaturen nur dann effizient, wenn genug viele SiH-Moleküle vorhanden sind.

Reaktanden	→	Produkte	$A[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	$\beta$	$E_a/k_B[\text{K}]$	$T$ -Bereich [K]	Abw.
Si + O <sub>2</sub>	→	SiO + O	$2.51 \cdot 10^{-11}$	0.40	-264	500 – 2500	1.1%
SiH + O	→	SiO + H	$1.11 \cdot 10^{-10}$	0.28	-1061	500 – 1600	1.6%
			$5.53 \cdot 10^{-11}$	0.44	-1715	1600 – 2500	0.4%
			$1.64 \cdot 10^{-10}$	0.09	-907	500 – 2500	3.0%
Si + OH	→	SiO + H	$2.83 \cdot 10^{-11}$	0.95	-1304	500 – 1800	0.1%
			$2.12 \cdot 10^{-10}$	0.02	-702	1800 – 2500	0.5%
			$7.23 \cdot 10^{-11}$	0.51	-926	500 – 2500	6.4%
SiH + OH	→	SiO + H <sub>2</sub>	$1.60 \cdot 10^{-11}$	1.45	-1629	500 – 1000	1.9%
			$1.32 \cdot 10^{-10}$	0.15	-1081	1000 – 2500	0.8%
			$3.29 \cdot 10^{-10}$	-0.18	-514	500 – 2500	5.6%
SiH + O <sub>2</sub>	→	SiO <sub>2</sub> + H	$1.24 \cdot 10^{-11}$	1.71	-877	500 – 1700	2.0%
		SiO + OH	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.14	-1929	1700 – 2500	0.2%
			$6.23 \cdot 10^{-10}$	-0.15	689	500 – 2500	19.5%
SiO + OH	→	SiO <sub>2</sub> + H	$1.01 \cdot 10^{-12}$	1.71	-628	500 – 2500	1.8%
SiO <sub>2</sub> + SiH	→	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	$6.23 \cdot 10^{-11}$	1.22	-448	500 – 900	0.8%
			$6.03 \cdot 10^{-11}$	1.10	-598	900 – 2500	0.8%
			$1.10 \cdot 10^{-10}$	0.87	-253	500 – 2500	2.7%

Tabelle 3.14: Angepaßte Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung im bestimmten Temperaturbereich für die 8 ausgewählten chemischen Reaktionen. Maximale Abweichungen zwischen den berechneten CVT- und Arrhenius-Werten sind in der letzten Spalte angegeben.

Die Werte der Reaktionen  $\text{SiH} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$ ,  $\text{Si} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$  und  $\text{SiH} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2$  haben eine negative Temperaturabhängigkeit. Das heißt, die Geschwindigkeitskonstante wird kleiner, wenn die Temperatur steigt. Im Paper von [RAI UND TRUHLAR 1983] wurde erwähnt, daß solche negative Temperaturabhängigkeit bei den Reaktionen zwischen zwei Radikale beobachtet wurden. Zum Beispiel hat die Reaktion  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  eine negative Temperaturabhängigkeit, sowohl in der CV-Theorie und auch im Experiment ([RAI UND TRUHLAR 1983]). Da Si, SiH, O, und OH Radikale sind, handeln es sich bei den 3 eben genannten Reaktionen um Reaktionen zwischen zwei Radikale. Bei der genaueren Untersuchung der CVT-Formel (Gl. (2.139)) wurde festgestellt, daß die Temperaturabhängigkeit durch den Faktor des Vibrationsanteils mit starker positiver  $T$ -Abhängigkeit, des Rotationsanteils mit schwacher positiver  $T$ -Abhängigkeit und des Potentialanteils mit starker negativer  $T$ -Abhängigkeit bestimmt wird ([RAI UND TRUHLAR 1983]). Bei Reaktionen zwischen zwei Radikale ist der Potentialanteil dominant. Das erklärt die negative Temperaturabhängigkeit der  $k(T)$ -Werte.

Die  $k(T)$ -Kurve der Reaktionen  $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H} / \text{SiO} + \text{OH}$  hat einen sehr ausgeprägten Knick bei  $T_K = 1700$  K. Weniger ausgeprägte Knicks in der  $k(T)$ -Kurve sind auch bei einigen übrigen Reaktionen zu finden. Ebenso hat die Reaktion  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  einen ausgeprägten Knick bei 860 K ([RAI UND TRUHLAR 1983]). Der Grund dafür ist, daß die Funktion  $k^{GT}(T, s)$  entlang des Reaktionsweges im bestimmten Temperaturbereich sogar zwei lokale Minima hat. Das globale Minimum bestimmt dann die gesamte Reakti-



Reaktanden	→	Produkte	$A[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	$\beta$	$E_a/k_B[\text{K}]$	$T$ -Bereich [K]	Abw.
SiO + O	→	Si + O <sub>2</sub>	$2.63 \cdot 10^{-11}$	0.33	23873	500 – 2500	0.8%
SiO + H	→	SiH + O	$7.36 \cdot 10^{-9}$	0.04	58632	500 – 1600	1.7%
			$2.52 \cdot 10^{-9}$	0.36	57768	1600 – 2500	0.4%
			$9.93 \cdot 10^{-9}$	-0.10	58750	500 – 2500	2.7%
SiO + H	→	Si + OH	$1.33 \cdot 10^{-9}$	0.41	43399	500 – 1800	0.1%
			$3.51 \cdot 10^{-9}$	-0.14	43361	1800 – 2500	0.5%
			$3.01 \cdot 10^{-9}$	0.02	43728	500 – 2500	5.5%
SiO + H <sub>2</sub>	→	SiH + OH	$2.47 \cdot 10^{-9}$	1.22	59760	500 – 1000	1.8%
			$1.18 \cdot 10^{-8}$	0.15	60052	1000 – 2500	0.9%
			$3.82 \cdot 10^{-8}$	-0.27	60765	500 – 2500	4.9%
SiO <sub>2</sub> + H	→	SiH + O <sub>2</sub>	$3.33 \cdot 10^{-8}$	0.35	39052	500 – 1700	1.7%
			$1.45 \cdot 10^{-7}$	-0.98	37655	1700 – 2500	0.2%
			$1.45 \cdot 10^{-6}$	-1.44	40562	500 – 2500	19.1%
SiO + OH	→	SiH + O <sub>2</sub>	$2.00 \cdot 10^{-11}$	1.91	38285	500 – 1700	1.7%
			$1.66 \cdot 10^{-10}$	0.34	37279	1700 – 2500	0.2%
			$9.51 \cdot 10^{-10}$	0.08	39828	500 – 2500	19.4%
SiO <sub>2</sub> + H	→	SiO + OH	$1.54 \cdot 10^{-9}$	0.19	105	500 – 2500	1.9%
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	→	SiO <sub>2</sub> + SiH	$3.84 \cdot 10^{-8}$	0.00	30185	500 – 900	0.9%
			$1.43 \cdot 10^{-8}$	0.31	29601	900 – 2500	0.8%
			$3.86 \cdot 10^{-8}$	-0.06	30162	500 – 2500	3.6%

Tabelle 3.15: Angepaßte Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung im bestimmten Temperaturbereich für die Rückreaktionen der 8 ausgewählten chemischen Reaktionen. Maximale Abweichungen zwischen den berechneten CVT- und Arrhenius-Werten sind in der letzten Spalte angegeben.

ongeschwindigkeit. Bei der Knick-Temperatur  $T_K$  gilt

$$k^{CVT}(T_K) = k^{GT}(T_K, s_1) = k^{GT}(T_K, s_2) \quad \text{mit} \quad s_1 \neq s_2, \quad (3.59)$$

wobei  $s_1$  und  $s_2$  unterschiedliche Reaktionskoordinate entlang des Reaktionsweges sind. Das heißt, wenn der Knick-Temperatur  $T_K$  erreicht wird, dann wird die Position des Zwischenzustandes in die Position des anderen Zwischenzustandes sprunghaft gewechselt. Dieses Phänomen, das nur bei der CV-Theorie vorkommt, wird ebenfalls im Paper von [RAI UND TRUHLAR 1983] erwähnt.

Nun wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_r(T)$  der zugehörigen Rückreaktionen mittels der Gleichung (2.118) berechnet. Die schon vorher berechneten Größen  $\Delta_r G^\ominus(T)$  und die mittels CV-Theorie berechneten Werten  $k_f(T)$  wurden dabei verwendet. Die Ergebnisse für  $k_r(T)$  sind in Abbildung 3.18 von 500 K bis 2500 K dargestellt. In Tabelle 3.15 sind die zugehörigen angepaßten Arrhenius-Koeffizienten der Rückreaktionen im angegebenen Temperaturbereich aufgelistet.

Man sieht in dieser Tabelle, daß fast alle Reaktionen sehr große positive Aktivierungsenergien  $E_a$  haben. Diese Reaktionen sind endotherm, d.h. die Reaktanden liegen energetisch günstiger als die Produkte. Eine endotherme Reaktion kann nur dann ablaufen,

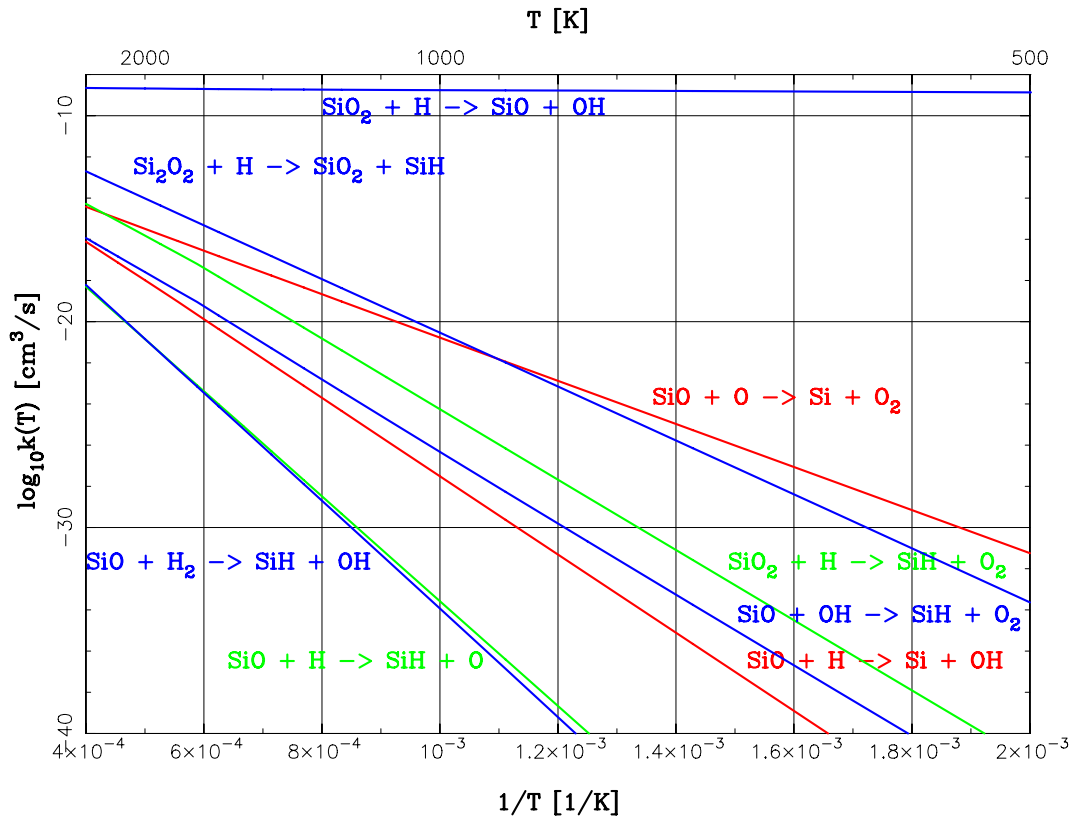


Abbildung 3.18: Berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k_r(T)$  für die Rückreaktionen der 8 ausgewählten chemischen Reaktionen

wenn viel Energie zugeführt wird. Insgesamt haben diese Reaktionen eine sehr niedrige Geschwindigkeitskonstante (siehe Abb. 3.18).

Eine Ausnahme bildet aber die Rückreaktion  $\text{SiO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiO} + \text{OH}$ . Diese Reaktion hat eine große Geschwindigkeitskonstante von über  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Anhand von Tabelle 3.6 kann man erklären, warum diese Geschwindigkeitskonstante groß ist. Nur unter  $T = 100 \text{ K}$  hat die Hinreaktion  $\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$  negative Werte von  $\Delta_r G^\ominus(T)$ . Ab  $100 \text{ K}$  hat die Rückreaktion dann negative Werte von  $\Delta_r G^\ominus(T)$ , deshalb sind die  $k$ -Werte der Rückreaktion ab  $100 \text{ K}$  größer als die der Hinreaktion. Außerdem sind die  $k$ -Werte dieser Rückreaktion sogar größer als alle anderen  $k$ -Werte der 8 ausgewählten Hinreaktionen. Diese Reaktion  $\text{SiO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$  ist also effizienter, aber leider in der für die Staubbildung falschen Richtung, weil nämlich die Moleküle  $\text{SiO}_2$  bei dieser Reaktion abgebaut werden.

Der Einfluß der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen auf die Molekülbildung soll exemplarisch im nächsten Abschnitt untersucht werden.

### 3.5 Astrophysikalische Anwendung

Eine astrophysikalische Anwendung dieser Untersuchungen ist die Berechnung eines chemischen Ratennetzwerks im Windmodell eines M-Sterns, wo durch starke Strahlungsfelder und Geschwindigkeitsfelder starke Nichtgleichgewichtseffekte in der Chemie auftreten können ([BECK 1993]). In diesem einfachen Windmodell wurde eine konstante Windgeschwindigkeit  $v = 1$  km/s angenommen. Die vom Sternabstand  $r/R_*$  abhängige Temperatur  $T$  und totale Teilchenzahldichte  $n_{tot}$ , die ungefähr gleich der totalen Wasserstoffdichte  $n_{<H>}$  ist, können mit den folgenden Formeln beschrieben werden ([BECK 1993]):

$$T(r) = T_0 \left( \frac{r}{R_*} \right)^\alpha, \quad (3.60)$$

$$n_{<H>}(r) = n_0 \left( \frac{r}{R_*} \right)^{-2}. \quad (3.61)$$

Die in den Formeln auftretenden Parameter

$$T_0 = 2500 \text{ K} \quad (3.62)$$

$$\alpha = -0.6 \quad (3.63)$$

$$n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (3.64)$$

$$R_* = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm} \quad (3.65)$$

und die Häufigkeitsverteilung der Elemente nach [ALLEN 1973] wurden verwendet. Bei der exemplarischen Berechnung des chemischen SiOH-Ratennetzwerks zur Untersuchungen der SiOH-Reaktionen sollen 11 Differentialgleichungen für die Atome Si, O, H und Moleküle  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , OH,  $\text{H}_2\text{O}$ , SiO, SiH,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_2\text{O}_2$  gelöst werden. In sphärischer Symmetrie lauten die zugehörigen Kontinuitätsgleichungen ([SEDLMAYR UND DOMINIK 1995]):

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + 2n_i \frac{v}{r} = Q_i \quad (i = 1 \dots 11). \quad (3.66)$$

Die Größe  $Q_i$  ist der Quellterm der chemischen Reaktionen und es gilt für bimolekulare Reaktionen:

$$Q_i = \sum_j k_j n_k n_l - \sum_j k_j n_i n_k, \quad (3.67)$$

wobei die erste Summe die Bildungsrate des Moleküls  $M_i$  und die zweite Summe dessen Verlustrate sind. Die Größe  $k_j$  ist die Geschwindigkeitskonstante der  $j$ -ten Reaktion,  $n_k$  die Teilchenzahldichte des an der  $j$ -ten Reaktion beteiligten  $k$ -ten Reaktanden.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen wurden die Geschwindigkeitskonstanten mittels der CV-Theorie verwendet (Tab. 3.14). Für andere neutrale Austauschreaktionen  $\text{A}+\text{B} \rightarrow \text{C}+\text{D}$  und  $\text{A}+\text{B} \rightarrow \text{C}$  im SiOH- und OH-System wurden die  $k(T)$ -Werte von [CLEGG *et al.* 1983] benutzt. Die Werte von [UMIST 1999] wurden für die Reaktionen  $\text{A}+\text{B} \rightarrow \text{C}+\text{D}+\text{E}$  im OH-System verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen wurden mittels der Gleichung (2.118) berechnet, wobei die Bildungsenthalpien

$\Delta_f G^\ominus(T)$  von den JANAF-Tabellen ([CHASE 1998]) benutzt wurden. Nur für das Molekül  $\text{Si}_2\text{O}_2$ , das in den JANAF-Tabellen nicht vorkommt, wurde die Bildungsenthalpie mit Hilfe des Programms PARTI berechnet ([JOHN UND BARTH 2001]).

Die Differentialgleichungen (3.66) wurden mit Hilfe eines von B. Patzer modifizierten Programms von [BECK 1993] gelöst. Als Anfangswerte  $n_{M_l}(R_*)$  zur Lösung des DGL-Systems wurden die Teilchenzahldichten im chemischen Gleichgewicht angesetzt. Die relativen Häufigkeiten  $n_{M_l}/n_{\langle H \rangle}$  der Moleküle wurden für das obige Modell berechnet und sind in Abbildung 3.19 in Abhängigkeit vom Sternabstand  $r/R_*$  dargestellt.

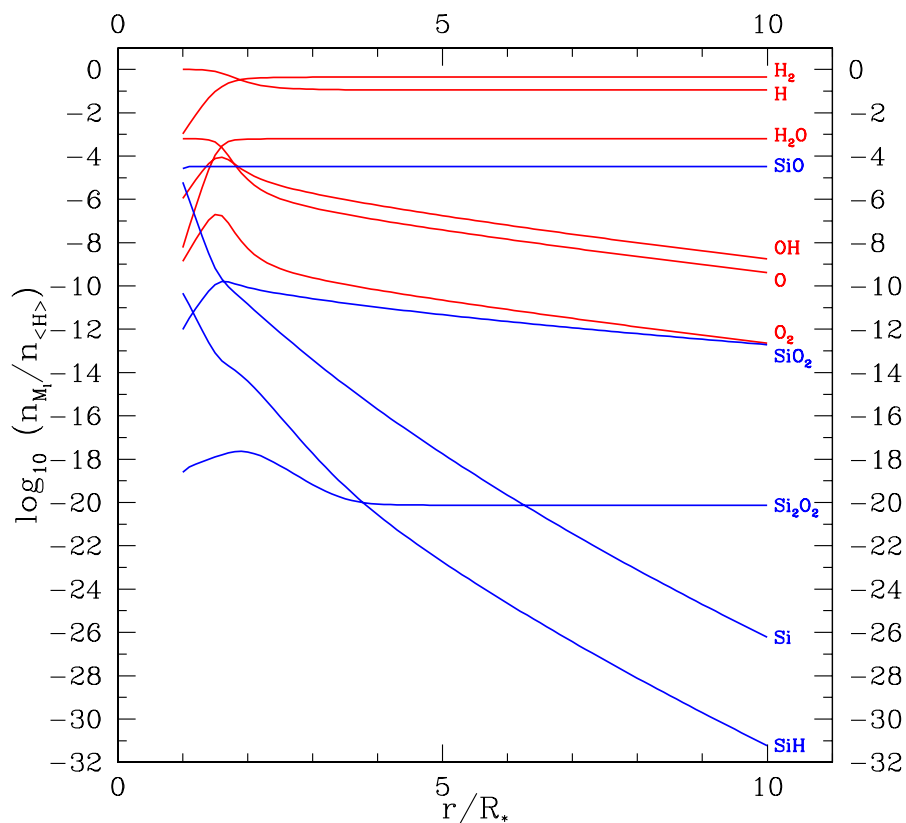


Abbildung 3.19: Relative Häufigkeiten der ausgewählten  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Moleküle auf dem logarithmischen Skala als Ergebnis der Berechnung des chemischen Ratennetzwerks im Windmodell eines M-Sterns

Man kann in dieser Abbildung erkennen, daß die relativen Häufigkeiten von Si und SiH geringer werden, wenn der Sternabstand größer wird. Diese Wirkung wurde schon im letzten Abschnitt erklärt: Die SiH-Moleküle und Si-Atome werden durch die Reaktionen mit den

großen Geschwindigkeitskonstanten abgebaut (z.B.  $\text{SiH} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$ ,  $\text{Si} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$ ), damit die stabilen Moleküle wie SiO gebildet werden können. Fast jedes Si-Atom ist im SiO-Molekül.

Die Moleküle  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Si}_2\text{O}_2$  können vor allem von den Reaktanden SiH und  $\text{O}_2$  ( $\text{SiH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$ ) bzw. von SiH und  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiH} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{H}$ ) gebildet werden. Die relativen Häufigkeiten der beiden Moleküle  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_2\text{O}_2$  haben ein Maximum im geringen Sternabstand, weil dort noch relativ viele SiH-Moleküle vorkommen und damit zur Bildung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_2\text{O}_2$  beitragen können. Die Kurve von  $\text{SiO}_2$  fällt dann langsam ab, weil die  $\text{SiO}_2$ -Moleküle durch die Rückreaktion  $\text{SiO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiO} + \text{OH}$  mit den  $k(T)$ -Wert von über  $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$  langsam abgebaut werden. Die Kurve von  $\text{Si}_2\text{O}_2$  hat nach etwa  $4R_*$  einen konstanten Wert  $\log_{10}(n/n_{<H>})$  von ungefähr -20. Die  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Moleküle können bei großem Sternabstand nicht mehr gebildet werden, weil es dort zu wenige SiH-Moleküle gibt. In dieser Arbeit konnte der Einfluß der weiteren Reaktionen  $\text{Si}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{SiO}$  und  $\text{Si}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$  auf die  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Kurve nicht untersucht werden, weil die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten nicht berechnet wurden.

Im Gegensatz zu Si und SiH werden die Moleküle SiO,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_2\text{O}_2$  nicht (stark) abgebaut. Deshalb können sie für die Bildung von weiteren größeren  $\text{Si}_x\text{O}_y$ -Molekülen und Clustern (Staubbildung) wichtig sein.

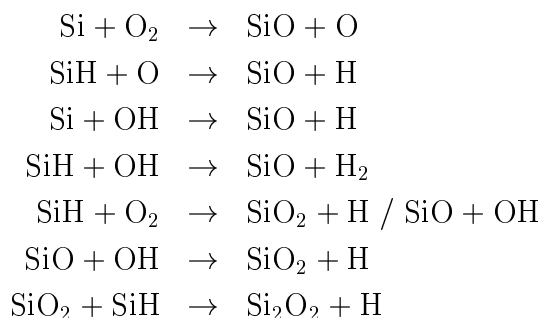


# Kapitel 4

## Zusammenfassung und Ausblick

In den kühlen Hüllen der Riesensterne ist die Staubbildung einer der wichtigen chemischen Prozesse in der Astrophysik. Sie kann durch die chemischen Reaktionen in diesen Hüllen stattfinden. Wegen der chemischen Blockierung des Kohlenstoffs durch die Bildung des stabilen CO-Moleküls in den sauerstoffreichen Sternhüllen können dort nur die anorganischen Reaktionen ablaufen. Da das SiO-Molekül für die Staubbildung eine wichtige Rolle spielt ([GAIL UND SEDLMAYR 1986]), wurden die chemischen Reaktionen in dieser Arbeit nur im beschränkten SiOH-System untersucht. Wie schnell eine bimolekulare Reaktion abläuft, das hängt von den Teilchenzahldichten der Reaktanden und von der Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  ab. Diese Größe  $k(T)$  hängt wiederum von der Umgebungstemperatur und insbesondere vom Potentialverlauf der Reaktion ab.

In dieser Arbeit wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  der folgenden Schlüsselreaktionen im SiOH-System



mittels der einfachen Stoßtheorie abgeschätzt (Abb. 3.4) und dann mit Hilfe der canonical variational transition state theory (CVT) im Temperaturbereich von 500 K bis 2500 K berechnet (Abb. 3.17). Die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Rückreaktionen wurden mit den Gibbs'schen freien Bildungsenthalpien  $\Delta_f G^\ominus(T)$  der Moleküle berechnet (Abb. 3.18). Die Koeffizienten  $A$ ,  $\beta$  und  $E_a/k_B$  der Arrhenius-Gleichung (2.11) wurden an die berechneten Geschwindigkeitskonstanten angepaßt und sind in den Tabellen 3.14 und 3.15 aufgelistet.

Für die Berechnung von  $k(T)$  mittels der CV-Theorie wurden die Reaktionswege dieser Reaktionen mittels der BP86/6-31G(d)-Methode bestimmt. Die Geometrien, Energien und

Frequenzen der Moleküle in den lokalen Minima, in den Übergangszuständen und auf den Reaktionswegen ohne Übergangszustand wurden ebenfalls bestimmt. Diese Berechnungen waren sehr zeitaufwendig. Dies gilt insbesondere für das System Si-O<sub>2</sub>-H aufgrund seines komplizierten Potentialverlaufs (Abb. 3.12). Mit den Moleküldaten wurden die Zustandssummen für die CVT-Formel (Gl. (2.139)) und die thermodynamischen Größen berechnet.

Als astrophysikalische Anwendung wurde ein chemisches Ratenetzwerk mit diesen berechneten Geschwindigkeitskonstanten für das Beispiel eines typischen Windmodells eines M-Sterns berechnet (Abb. 3.19). Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Si-Atome und SiH-Moleküle durch viele der untersuchten Reaktionen abgebaut werden, während das für die SiO-, SiO<sub>2</sub> und Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküle nicht der Fall ist. Diese 3 Moleküle können daher für die Bildung von Staub in den Hüllen der Riesensterne wichtig sein.

Aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen eröffnen sich folgende Fortsetzungsmöglichkeiten:

- Die Bestimmung der Energie mittels der BP86/6-31G(d)-Methode ist für die SiO- und SiO<sub>2</sub>-Moleküle zwar genau ([JOHN 2003]), sie führt aber zu einer großen Abweichung der Dissoziationsenergie des molekularen Sauerstoffs O<sub>2</sub> von etwa 20% (BP86/6-31G(d):  $D_0 = 6.16$  eV; JANAF:  $D_0 = 5.12$  eV). Daher wäre es gut, eine *andere geeignete quantenmechanische Methode* für die Energiebestimmung zu finden, die sowohl für SiO-, SiO<sub>2</sub>- und auch für O<sub>2</sub>-Moleküle anwendbar ist. Damit könnten die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit dem Reaktand O<sub>2</sub> verbessert werden (z.B. Si+O<sub>2</sub> → SiO+O).
- Mittels der *mikrokanonischen variationellen Theorie des Übergangszustandes* können die Ergebnisse für  $k(T)$  noch verbessert werden, weil der Knick in der  $k(T)$ -Kurve in dieser Theorie dann nicht mehr auftritt. Die kanonische Größe  $k(T, s)$  wird entlang des Reaktionsweges  $s$  nicht minimiert, sondern die mikrokanonische Größe  $k(E, s)$ , die dann mit der temperaturabhängigen Boltzmann-Verteilung über alle Energien integriert wird ([RAI UND TRUHLAR 1983], [TRUHLAR UND GARRETT 1980], [STEINFELD *et al.* 1989]). Mittels dieser Theorie verschwindet der Knick in der  $k(T)$ -Kurve z.B. für OH+H → O<sub>2</sub>+H ([RAI UND TRUHLAR 1983]), der durch das Auftreten der 2 Minima von  $k(T, s)$  entlang des Reaktionsweges verursacht wird (siehe Abschn. 3.4.3).
- Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1(T)$  und  $k_2(T)$  für die beiden Reaktionen SiH+O<sub>2</sub> → SiO<sub>2</sub>+H und SiH+O<sub>2</sub> → SiO+OH können mittels der CV-Theorie nicht berechnet werden. Die CV-Theorie liefert nur die gesamte Geschwindigkeitskonstante  $k(T) = k_1(T) + k_2(T)$ , weil diese Reaktionen mittels dieser Theorie nur durch die Bildung des ersten Isomers HSiOO bestimmt sind. Ein *Monte-Carlo-Ansatz* ([STEINFELD *et al.* 1989]) kann dieses Problem lösen. Dafür sind sehr viele quasiklassische Bahnrechnungen auf der Potentialhyperfläche (quasiclassical trajectory calculation) mit den zufällig verteilten Anfangsbedingungen der Reaktanden (Relativgeschwindigkeit, Stoßparameter, Orientierung der Moleküle, Vibrations- und Rotationszustände) notwendig. Die Verteilung der Produkte mit den bestimmten Vibrations-



und Rotationszuständen kann dann ermittelt werden. Damit können die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden oben genannten berechnet werden. Ebenfalls werden diese Methode auch für andere Reaktionen angewandt, wenn es mittels der CV-Theorie nicht möglich ist, die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit gleichen Reaktanden und unterschiedlichen Produkte zu berechnen.

- Es gibt Reaktionen, bei denen die Reaktanden und Produkte nicht im Grundzustand liegen können, z.B.  $\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2$ , weil der Grundzustand der Reaktanden ein Triplettzustand und der Grundzustand der Produkte ein Singlettzustand ist. Der Wechsel des Gesamtspins entlang des Reaktionsweges ist aufgrund des Spinerhaltungssatzes nicht erlaubt. Mit der Berücksichtigung von *Isomeren* gibt es dann verschiedene Reaktionen. Die Geschwindigkeitskonstanten der exothermen Reaktion im Singlettzustand  $\text{Si}(^1\text{D}_2) + \text{H}_2\text{O}(^1\text{A}_1) \rightarrow \text{SiO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  und der endothermen Reaktion im Triplettzustand  $\text{Si}(^3\text{P}_2) + \text{H}_2\text{O}(^1\text{A}_1) \rightarrow \text{SiO}(\text{a}^3\Sigma^+) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  können dann berechnet werden. Für die anderen chemischen Reaktionen wie zum Beispiel  $\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  werden Isomere ebenfalls benötigt, weil der Grundzustand von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_2\text{O}_2$  ein Singlettzustand und der Grundzustand von  $\text{O}_2$  jedoch ein Triplettzustand ist.
- Die *Untersuchungen weiterer chemischer Reaktionen*, die für die Staubbildung wichtig sein können, sind von größerem Interesse. Andere anorganische Reaktionen, insbesondere mit Eisen (Fe), Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Titan (Ti), und die Reaktionen zur Bildung von größeren  $\text{Si}_x\text{O}_y$ -Moleküle/Cluster und Silikaten, z.B.  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  sind einige Beispiele dafür.



# Literaturverzeichnis

- [ALLEN 1973] Allen, C., 1973. *Astrophysical Quantities*, dritte Auflage. Athlone Press, London.
- [ALLENDORF UND MELIUS 1995] Allendorf, M. D. und Melius, C. F., 1995. Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si–O–H System. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15285-15293.
- [BALAMURUGAN UND PRASAD 2001] Balamurugan, D. und Prasad, R., 2001. Effect of Hydrogen on ground-state structures of small silicon clusters. *Phys. Rev. B*, **64**, 205406.
- [BANERJEE *et al.* 1985] Banerjee, A., Adams, N. und Simons, J., 1985. Search for Stationary Points on Surfaces *J. Phys. Chem.*, **89**, 52-57.
- [BECK 1993] Beck, H., 1993. *Ionization, Chemistry, and Dust Formation in the Outflows of Classical Novae and Red Giants*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin
- [BECKE 1988] Becke, A. D., 1988. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098.
- [BILLING UND MIKKELSEN 1996] Billing, G. D. und Mikkelsen, K. V., 1996. *Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics*. Wiley-Interscience Publication, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [CHASE 1998] Chase, M. W., 1998. NIST-JANAF Thermochemical Tables, vierte Auflage. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 9.
- [CHATTOPADHYAYA *et al.* 2003] Chattopadhyaya, S., Chattopadhyay, A. und Das, K. K., 2003. Configuration Interaction Study of Low-Lying Electronic States of Silicon Monoxide. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 148-158.
- [CLEGG *et al.* 1983] Clegg, R. E. S., van Ijzendoorn L. J. und Allamandola L. J., 1983. Circumstellar silicon chemistry and the SiO maser. *Mon. Not. R. astr. Soc.* **203**, 125-146.
- [CRC 1999] Chemical Rubber Company (CRC), 1999. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999/2000*, 30. Auflage. CRC Pr., Boca Raton, Fr.

- [CHU *et al.* 2001] Chu, T. S., Zhang, R. Q. und Cheung, H. F., 2001. Geometric and Electronic Structures of Silicon Oxide Clusters. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1705-1709.
- [DARLING UND SCHLEGEL 1993] Darling, C. L. und Schlegel, H. B., 1993. Heats of Formation of  $\text{SiH}_n\text{O}$  and  $\text{SiH}_n\text{O}_2$  Calculated by ab Initio Molecular Orbital Methods at the G-2 Level of Theory. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8207-8211.
- [DAYOU UND SPIELFIEDEL 2003] Dayou, F. und Spielfiedel, A., 2003. Ab initio calculation of the ground ( $^1A'$ ) potential energy surface and theoretical rate constant for the  $\text{Si}+\text{O}_2\rightarrow\text{SiO}+\text{O}$  reaction. *J. Chem. Phys.*, **119**(8), 4237-4250.
- [DIU *et al.* 1994] Diu, B., Guthmann, C., Lederer, D., Roulet, B., 1994. *Grundlagen der Statistischen Physik*. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [FELLER UND DIXON 1999] Feller, D. und Dixon, D. A., 1999. Theoretical Study of Heats of Formation of Small Silicon-Containing Compounds. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6413-6419.
- [FRISCH *et al.* 1998] Frisch, M. J. *et al.*, 1998. *Gaussian98, Revision A.6*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- [FUKUI 1981] Fukui, K., 1981. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach *Acc. Chem. Res.*, **14**(12), 363-368.
- [GAIL UND SEDLMAYR 1986] Gail, H.-P. und Sedlmayr, E., 1986. The primary condensation process for dust around late M-type stars. *A&A*, **166**, 225-236.
- [HEAVEN *et al.* 2000] Heaven, M. W., Metha, G. F., Buntine, M. A., 2000. Reaction Pathways of Singlet Silylene and Singlet Germylene with Water, Methanol, Ethanol, Dimethyl Ether, and Trifluormethanol: An ab Initio Molecular Orbital Study. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1185-1196.
- [HIRSCHFELDER *et al.* 1954] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., 1954. *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley & Sons, New York.
- [HO UND COLTRIN 1986] Ho, P. und Coltrin, M. E., 1986. A Theoretical Study of the Heats of Formation of  $\text{Si}_2\text{H}_n$  ( $n = 0 - 6$ ) Compounds and Trisilane. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3399-3406.
- [HUSSAIN UND NORRIS 1978] Hussain, D. und Norris, P. E., 1978. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 93.
- [JIMENO *et al.* 1999] Jimeno, P., Gray, M. D. und Balint-Kurti, G. G., 1999. Ab initio potential energy surface for the ground ( $^2A'$ ) state of  $\text{H}+\text{SiO}$  and rotationally inelastic collision cross sections for circumstellar  $\text{H}+\text{SiO}$  collisions. *J. Chem. Phys.*, **111**(11), 4966-4975.

- [JOHN 1995] John, M., 1995. *Bildung von Eisen-Clustern in kühlen Sternwinden*. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Berlin.
- [JOHN 2003] John, M., 2003. *Physical properties of clusters relevant for the dust formation process in oxygen-rich astrophysical environments*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin.
- [JOHN UND BARTH 2001] John, M. und Barth, I., 2001. *Dokumentation zu PARTI*, Technische Universität Berlin, Berlin.
- [JONES 1994] Jones, R. O., 1994. Density Functional Calculations for Clusters. Haberland, H., Editor, *Clusters of Atoms and Molecules*, Seiten 67-85. Springer-Verlag, Berlin.
- [KALEMOS UND MAVRIDIS 2002] Kalemos, A. und Mavridis, A., 2002. An accurate description of the ground and excited states of SiH. *J. Chem. Phys.*, **116**(15), 6529-6540.
- [KOPUT 2002] Koput, J., 2002. Equilibrium Structure and Vibrational–Rotational Energy Levels of the X<sup>2</sup>A' SiOH/HSiO Radical System. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12067-12071.
- [LAIDER 1970] Laidler, K. J., 1970. *Reaktionskinetik I: Homogene Gasreaktionen*. Bibliographisches Institut AG, Mannheim.
- [LE PICARD *et al.* 2001] Le Picard, S. D., Canosa, A., Pineau des Forêts, G., Rebrion-Rowe, C. und Rowe, B. R., 2001. The Si(<sup>3</sup>P<sub>J</sub>) + O<sub>2</sub> reaction: A fast source of SiO at very low temperature; CRESU measurements and interstellar consequences. *A&A*, **372**, 1064-1070.
- [LEVINE 2000] Levine, I. N., 2000. *Quantum Chemistry*, 5. Auflage. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- [LUCAS UND CURTISS 1993] Lucas, D. J., und Curtiss, L. A., 1993. Theoretical study of the silicon–oxygen hydrides SiOH<sub>n</sub> ( $n = 0 - 4$ ) and SiOH<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 0 - 5$ ): Dissociation energies, ionization energies, enthalpies of formation, and proton affinities. *J. Chem. Phys.*, **99**(9), 6697-6703.
- [LÜTTKE 2002] Lüttke, M., 2003. *Dust in the Atmospheres of Brown Dwarfs*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin.
- [MAITLAND *et al.* 1987] Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B. und Wakeham, W. A., 1987. *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*. Oxford University Press, Oxford.
- [MICK UND ROTH 1994] Mick, H. J. und Roth, P., 1994. High-Temperature Kinetics of Si+N<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5310-5313.

- [MOORE *et al.* 1986] Moore, W. J. und Hummel, D. O., 1986. *Physikalische Chemie*, vierte Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [NAYAK *et al.* 1998] Nayak, S. K., Rao, B. K., Khanna, S. N. und Jena, P., 1998. Atomic and electronic structure of neutral and charged  $\text{Si}_n\text{O}_m$  clusters. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1245-1250.
- [NEMOTO *et al.* 1989] Nemoto, M., Suzuki, A., Nakamura, H., Shibuya, K. und Obi, K., 1989. *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 467.
- [PAK *et al.* 2000] Pak, C., Jonathan, Rienstra-Kiracofe, J. C. und Schaefer, H. F., 2000. Electron Affinities of Silicon Hydrides:  $\text{SiH}_n$  ( $n = 0 - 4$ ) and  $\text{Si}_2\text{H}_n$  ( $n = 0 - 6$ ). *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11232-11242.
- [PARR UND YANG 1989] Parr, R. G. und Yang, W., 1989. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Univ. Press, Oxford.
- [PERDEW 1986] Perdew, J. P., 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, **33**, 8822-8824.
- [RAI UND TRUHLAR 1983] Rai, S. N. und Truhlar, D. G., 1983. Variational transition state theory calculations for an atom-radical reaction with no saddle point:  $\text{O} + \text{OH}$ . *J. Chem. Phys.*, **79**(12), 6046-6059.
- [RADZIG UND SMIRNOW 1985] Radzig, A. A. und Smirnow, B. M., 1985. *Reference data on atoms, molecules and ions*. Springer-Verlag, Berlin.
- [REIF 1976] Reif, F., 1976. *Grundlagen der Physikalischen Statistik und der Physik der Wärme*. Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [SCHLEGEL 2003] Schlegel, H.B., 2003. Exploring Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions: An Overview of Some Practical Methods. *J. Comput. Chem.*, **24**, 1514-1527.
- [SCHOLZ UND KÖHLER 1981] Scholz, M., Köhler, H.-J., 1981. *Quantenchemie, Band 3: Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie*. Hüttig Verlag, Heidelberg.
- [SCHRÖTER *et al.* 2001] Schröter, W., Lautenschläger, K.-H., Teschner, J. und Bibrack, H., 2001. *Taschenbuch der Chemie*, 18. Auflage. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main.
- [SCOTT UND RADOM 1996] Scott, A. P. und Radom, L., 1996. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartee-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502-16513.

- [SEDLMAYR 1994] Sedlmayr, E., 1994. ¿From molecules to grains. In Jørgensen, U. G., Editor, *IAU Colloquium 146: Molecules in the Stellar Environment*, Seiten 163-185. Springer-Verlag, Berlin.
- [SEDLMAYR UND DOMINIK 1995] Sedlmayr, E. und Dominik, C., 1995. Dust driven winds. *Space Science Rev.*, **73**(3-4), 211-272.
- [SMITH 1980] Smith, I. W. M., 1980. *Kinetics and dynamics of elementary gas reactions*. Butterworths, London.
- [STEINFELD *et al.* 1989] Steinfeld, J. I., Francisco, J. S. und Hase, W. L., 1989. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [TSAI UND JORDAN 1993] Tsai, C. J. und Jordan, K. D., 1993. Use of an Eigenmode Method To Locate the Stationary Points on the Potential Energy Surfaces of Selected Argon and Water Clusters. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11227-11237.
- [TRUHLAR UND GARRETT 1980] Truhlar, D. G. und Garrett, B. C., 1980. Variational Transition-State Theory. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 440-448.
- [UMIST 1999] The UMIST Database for Astrochemistry 1999-2001. [www.rate99.co.uk](http://www.rate99.co.uk)
- [VILLA UND TRUHLAR 1997] Villa, J. und Truhlar, D. G., 1997. Variational transition state theory without the minimum-energy path. *Theor. Chem. Acc.*, **97**, 317-323.
- [VOIGT 1991] Voigt, H.H., 1991. *Abriss der Astronomie*, fünfte Auflage. Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, Mannheim.
- [WANG *et al.* 1997] Wang, L.-S., Nicholas, J. B., Dupuis, M., Wu, H. und Colson, S. D., 1997. Si<sub>3</sub>O<sub>y</sub> ( $y = 1 - 6$ ) Clusters: Models for Oxidation of Silicon Surfaces and Defect Sites in Bulk Oxide Materials. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(23), 4450-4453.
- [ZACHARIAH UND TSANG 1995] Zachariah, M. R. und Tsang, W., 1995. Theoretical Calculation of Thermochemistry, Energetics, and Kinetics of High-Temperature Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> Reactions. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5308-5318.
- [ZHANG *et al.* 2001] Zhang, R. Q., Chu, T. S., Cheung, H. F., Wang, N. und Lee, S. T., 2001. High reactivity of silicon suboxide clusters. *Phys. Rev. B*, **64**, 113304.
- [ZÜLICHE 1985] Zülicke, L., 1985. *Quantenchemie, Band 2: Atombau, chemische Bindung und molekulare Wechselwirkungen*. Hüttig Verlag, Heidelberg.





# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. E. Sedlmayr, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit an seinem Institut, dem Zentrum für Astronomie und Astrophysik an der Technischen Universität Berlin, anzufertigen.

Auch Dr. Marcus John, Dr. Beate Patzer und Dr. Christian Chang bin ich zu großem Dank verpflichtet. Sie waren immer bereit, meine vielen Fragen geduldig zu beantworten und mir unzählige Tips und Anregungen wie auch nötige Kritik zu geben. Bei fachlichen Gesprächen und Diskussionen waren sie mir ebenfalls eine große Hilfe.

Natürlich möchte ich auch an alle Institutsmitglieder meinen Dank richten, für ihren guten Umgang mit meiner Gehörlosigkeit. Insbesondere danke ich denen, die für mich in den Arbeitsgruppenseminaren mitgeschrieben haben. Mein besonderer herzlicher Dank gilt an dieser Stelle nochmals Dr. Beate Patzer, die es mir ermöglicht hat, meine Arbeitsvorträge mit ihrem Laptop und einem Sprachausgabeprogramm halten zu können. Weil die Deutsche Gebärdensprache meine Muttersprache ist, beherrsche ich die deutsche Schriftsprache nicht so perfekt wie andere "Normalhörende", deshalb danke ich Dr. Marcus John, Dr. Beate Patzer, Dr. Christian Chang und Šime Pervan sehr für ihre Mühen, denn sie haben den Text dieser Arbeit bzw. Teile daraus gelesen und mit sprachlichen Anmerkungen versehen.

Nicht vergessen möchte ich natürlich auch meine gehörlosen Eltern, meine Schwester, meinen Schwager, meine künftigen Schwiegereltern und meine gehörlosen Freunde. Für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihre motivierenden Worte, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit fertigzustellen, bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Ohne die liebevolle Zuwendung meiner Verlobten Tanja Schreiber wäre es sicherlich wesentlich schwieriger gewesen, diese Arbeit zu vollenden. Vor allen Dingen für ihre psychologische Unterstützung und ihren Beistand in schwierigen Zeiten möchte ich den besten Dank an sie richten.



*Die selbständige und eigenhändige Anfertigung  
versichere ich an Eides statt.*

*Berlin, den 03.02.2004*

---

*Unterschrift*

