

ANGEWANDTE CHEMIE

91. Jahrgang 1979
Heft 5
Seite 363–452

Eine Basis für die Orbitalsymmetrieregeln

Von Horia Metiu, John Ross und George M. Whitesides^[*]

Der Einfluß der Molekülsymmetrie auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit einem Verfahren untersucht, das chemische Reaktionen als elektronische Übergänge zwischen Edukt- und Produktzuständen betrachtet, wobei diese Zustände durch quasiadiabatische Potentialflächen beschrieben werden. Für diese Übergänge werden unter Verwendung des molekularen Hamilton-Operators Auswahlregeln hergeleitet. Der *vollständige* Hamilton-Operator weist keine brauchbare Symmetrie auf; die Vernachlässigung von Nicht-Born-Oppenheimer-Termen, von Spin-Bahn-Kopplungstermen und anderen Drehimpulskopplungstermen ergibt einen approximierten Hamilton-Operator und führt zu Auswahlregeln, welche die Basis der Woodward-Hoffmann-Regeln bilden. Dieser Ansatz bietet eine Alternative zu den adiabatischen Potentialflächen, den Reaktionskoordinaten und der Theorie des Übergangszustandes, die bei der Diskussion der Woodward-Hoffmann-Regeln üblicherweise zugrunde gelegt werden. Darüber hinaus lassen sich mit diesem Ansatz Verletzungen der Symmetrieregeln besonders gut diskutieren und konzertierte von nichtkonzertierte Reaktionen unterscheiden.

1. Einleitung

Die Voraussage der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist ein schwieriges Unterfangen. Formale Theorien für die Geschwindigkeitskonstanten^[1] lassen sich seit kurzem erfolgreich (aber noch mit großem Rechenaufwand) auf die einfachsten dreiatomigen Austauschreaktionen anwenden^[2], sie können aber noch nicht auf komplexere Probleme übertragen werden. Die Schwierigkeit bei der Analyse der Bewegung eines vielatomigen Systems kann aber durch Symmetriebetrachtungen wesentlich verringert werden. In der Quantenmechanik molekularer Systeme ist die Symmetrieklassifikation der elektronischen Zustände von Atomen und Molekülen fundamental für die optischen Auswahlregeln und die Konstruktion von Korrelationsdiagrammen. Diese Regeln können durch Symmetriebetrachtungen abgeleitet und angewendet werden, ohne

dafür das detaillierte Verhalten der Elektronen und Atomkerne berechnet werden zu müssen. Auf ähnliche Weise haben „Symmetrieregeln“, wie sie von *Wigner* und *Witmer*^[3], von *Shuler*^[4] sowie von *Woodward* und *Hoffmann*^[5] vorgeschlagen und von vielen anderen Autoren^[6] diskutiert wurden, Probleme der chemischen Kinetik ohne aufwendige Rechnungen weitgehend geklärt. Die Woodward-Hoffmann-Regeln (WH-Regeln) für die Voraussage relativer Geschwindigkeitskonstanten konzertierte Reaktionen beruhen auf Symmetriebetrachtungen der elektronischen Wellenfunktionen von Edukt und Produkt. Diese Funktionen tauchen selten *explizit* bei der Anwendung der WH-Regeln auf: Die bei der Hückel-LCAO-MO-Approximation^[7] berechneten Elektronenfunktionen spiegeln die Molekülsymmetrie auf leicht voraussagbare Weise wider, so daß die Kenntnis der Molekülsymmetrie der interessierenden Verbindungen und des Symmetrieverhaltens ihrer Hückel-Funktionen – für diese oder ähnliche Verbindungen bereits bestimmt – normalerweise für die Anwendung der WH-Regeln ausreicht.

Diese Hückel-Funktionen, auf denen die WH-Regeln beruhen, werden mit einem approximierten Hamilton-Operator berechnet: Der Einfluß der Kernbewegung auf die Elektronenfunktionen wird vernachlässigt (Born-Oppenheimer-Approximation).

[*] Prof. Dr. J. Ross, Prof. Dr. G. M. Whitesides

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Massachusetts 02139 (USA)

Prof. Dr. H. Metiu
Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara
Santa Barbara, California 93106 (USA)

mation); Drehimpulsbeiträge (molekulare Drehbewegungen, Spin-Bahn-Kopplungen, Kernspin und Elektronenspin) werden ignoriert; die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird semiempirisch berücksichtigt. Der enorme Erfolg der WH-Regeln zeigt, daß diese vernachlässigten Terme normalerweise für qualitative Argumente auf der Basis der Orbitalsymmetrie unwichtig sind. Dessen ungeachtet hat aber der vollständige molekulare Hamilton-Operator nicht die Symmetrie, die für eine rigorose Basis der WH-Regeln notwendig wäre, so daß eine vollständige Behandlung bei Berücksichtigung von Nicht-Born-Oppenheimer-Termen und Drehimpulstermen im Prinzip zu Voraussagen führen kann, die sich von denen der WH-Regeln unterscheiden.

Der Zweck dieses Aufsatzes ist es, einige Aspekte der Symmetrieregeln für die chemische Kinetik zu diskutieren, insbesondere Aspekte der WH-Regeln. Wir präsentieren ein theoretisches Gerüst, mit dem wir

- Symmetrieregeln ableiten und die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit abstecken;
- operationelle Definitionen für das Konzept der konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionen einführen;
- die derzeitigen Symmetrieregeln ausweiten.

Die Nützlichkeit unseres Vorgehens wird an einigen Anwendungen getestet. Des weiteren zeigen wir, daß Symmetrieregeln für chemische Reaktionen als *Auswahlregeln* analog denen der optischen Spektroskopie erhalten werden können.

Unser Interesse gilt allgemein dem Einfluß der Symmetrie auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Annahmen, die den Symmetrieregeln zugrunde liegen, nicht aber der detaillierten Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten spezieller Reaktionen. Arbeiten zur Photodissoziation polyatomarer Moleküle^[8] und zur Dynamik einfacher Umlagerungsreaktionen^[2b] zeigen aber, daß die im folgenden diskutierten Methoden auch zur quantitativen Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten brauchbar sind.

Unsere Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit klärt den Zusammenhang zwischen den verhältnismäßig hohen Symmetrien, wie sie bei der Anwendung der Symmetrieregeln zugrunde gelegt werden, und der um vieles niedrigeren Symmetrie des vollständigen Hamilton-Operators. Zwei weitere Besonderheiten folgen aus diesem Vorgehen. Zum ersten ist es möglich, einen verhältnismäßig kompakten Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante als Funktion des vollständigen Hamilton-Operators (einschließlich der Nicht-Born-Oppenheimer-Terme) und der geeigneten Zustandsfunktionen von Edukt und Produkt abzuleiten. Dieser Ausdruck kann in einen Teil separiert werden, der das bei den WH-Regeln angenommene Symmetrieverhalten (d. h. das des Kernskeletts) aufweist, und in andere Teile, die dieses Symmetrieverhalten nicht zeigen. Die experimentelle Beobachtung, daß viele Reaktionen den WH-Regeln folgen, ermöglicht es festzustellen, welche Terme in diesem Ausdruck für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante normalerweise *nicht* wichtig sind. Wenn sich also manche Eigenarten der Geschwindigkeitskonstante hinreichend gut mit Termen behandeln lassen, deren Symmetrie charakteristisch für nur einen Teil des vollständigen molekularen Hamilton-Operators ist, kann die relative Bedeutung der restlichen Terme bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante abgeschätzt werden. Zum zweiten ist es möglich, durch explizite Bestimmung jener Terme des Hamilton-Operators, die nicht die Symmetrie des Kernskeletts aufweisen, Bedingungen und Umstände festzulegen, bei denen die WH-

Regeln möglicherweise versagen. Unsere Diskussion umfaßt vier Stufen:

Als erstes beschreiben wir den Unterschied zwischen „adiabatischen“ und „quasiadiabatischen“ Potentialflächen^[*] und zeigen die Vorteile der quasiadiabatischen Potentialflächen für die Diskussion des Einflusses der Symmetrie auf Geschwindigkeitskonstanten. In aller Kürze: *Adiabatische* Potentialflächen sind jene Potentialflächen, die der Organiker bei kinetischen Diskussionen üblicherweise gebraucht (Abb. 1); eine kontinuierliche Fläche verbindet Edukt und Produkt, und der Weg geringster Energie zwischen beiden wird „Reaktionskoordinate“ genannt. Der „Übergangszustand“ wird als diskrete Spezies an der Stelle maximaler Energie dieser Reaktionskoordinate angesehen. Eine adiabatische Potentialfläche wird mit *einem* elektronischen Hamilton-Operator berechnet: Edukt, Produkt und alle dazwischenliegenden Punkte werden durch Eigenfunktionen zu diesem einen Hamilton-Operator repräsentiert, die für die jeweiligen Kernanordnungen berechnet werden. Eine Reaktion ist das Ergebnis einer Bewegung von Atomkernen; da die adiabatische Fläche kontinuierlich ist, gehören Edukt und Produkt zum gleichen Elektronenzustand. Im vorliegenden Aufsatz wird für das Edukt eine *quasiadiabatische* Potentialfläche und für das Produkt eine andere quasiadiabatische Potentialfläche benötigt; jede dieser beiden Flächen wird mit einem Verfahren berechnet, das alle die Wechselwirkungen ausschließt, welche die Triebkraft der Reaktion bewirken. Die Zustandsfunktionen dieser – aufgrund dieses Kunstgriffes scheinbar nicht-reaktiven – Spezies sind *keine* Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator des vollständigen Systems. Eine Reaktion wird als elektronischer Übergang von der quasiadiabatischen Potentialfläche des Eduktes zu der des Produktes behandelt, also als Übergang vom Edukt- zum Produktzustand. Die Kernanordnung an oder nahe der Kreuzung dieser beiden Flächen kann als Übergangszustand der Reaktion angesehen werden. Obwohl das quasiadiabatische Reaktionsmodell in der physikalisch-organischen Chemie nicht üblich ist, schlug Evans^[9] bereits 1938 quasiadiabatische Energieflächen zur Diskussion der Elektronentheorie chemischer Reaktionen vor.

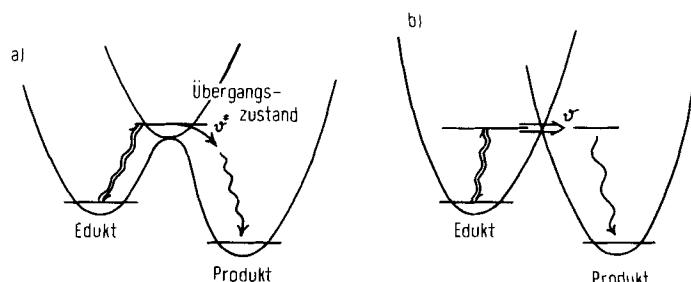


Abb. 1. Im adiabatischen Modell (a) wird eine Reaktion durch eine kontinuierliche, stetige Änderung der Kernkoordinaten von denen des Eduktes bis zu denen des Produktes im gleichen Elektronenzustand repräsentiert. Alle wirklich vorhandenen Wechselwirkungen werden im Prinzip in diesem Modell berücksichtigt. Die Kernanordnung mit der höchsten Energie wird „Übergangszustand“ oder „aktivierter Komplex“ genannt, der nach der Theorie des aktivierte Komplexes mit dem Grundzustand des Eduktes im thermodynamischen Gleichgewicht stehen soll. Der Zerfall des aktivierte Komplexes zum Produkt resultiert aus einer Schwingung entlang einer Koordinate mit negativer Kraftkonstante. Im quasiadiabatischen Modell (b) wird eine Reaktion als Übergang zwischen den Elektronenzuständen zweier unterschiedlicher Spezies, dem Edukt und dem Produkt, betrachtet.

[*] In diesem Zusammenhang sollten „adiabatisch“ und „quasiadiabatisch“ als willkürliche Bezeichnungen angesehen werden, die nicht mit dem Begriff „adiabatisch“ der klassischen Thermodynamik zusammenhängen.

Als zweites führen wir eine Gleichung ein für die Behandlung der Geschwindigkeitskonstante einer konzertierten Reaktion als Funktion der quasiadiabatischen Zustandsfunktionen von Edukt und Produkt und des Hamilton-Operators des Reaktionssystems. Mit dieser Gleichung kann die Geschwindigkeitskonstante als Funktion eindeutig definierter, wenn auch nicht unbedingt einfach zu berechnender Größen ausgedrückt werden, nämlich: Überlappungsintegrale elektronischer Zustandsfunktionen, Überlappungsintegrale der Kernschwingungsfunktionen, Kernanordnung an der Kreuzung der beiden quasiadiabatischen Potentialflächen, Nicht-Born-Oppenheimer-Terme und Spin-Bahn-Terme. Die Terme, die vernachlässigbar klein sein müssen, damit die Reaktion den Orbitalsymmetrieregeln vom WH-Typ folgt, sind leicht aufzufinden.

Als drittes untersuchen wir Beiträge zu den Geschwindigkeitskonstanten WH-verbotener Reaktionen. Es zeigt sich, daß auch die vibronischen Beiträge und die Beiträge der Spin-Bahn-Kopplung zur Geschwindigkeitskonstante Symmetrieregeln folgen, die sich aber wesentlich von den WH-Regeln unterscheiden und weder allgemein noch leicht anwendbar sind. Diese Überlegungen werden am Beispiel des Ringschlusses von Butadien zu Cyclobuten verdeutlicht.

Als vierter diskutieren wir das Konzept der konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionen und schlagen sinnvolle operationelle Definitionen dafür vor.

Unsere Analyse zeigt, daß vielen organischen Reaktionen, die sich durch die einfachsten elektronischen Symmetrieregeln (WH) lediglich als erlaubt oder verboten klassifizieren lassen, unterschiedliche Grade der Reaktivität zugeteilt werden können, und daß WH-verbotene Reaktionen manchmal durchaus mit beachtlicher Geschwindigkeit ablaufen. Mehrere beispielhafte Reaktionen werden nach unterschiedlichen „Verbotsgraden“ klassifiziert. Das Auffinden der vom WH-Modell nicht berücksichtigten Terme in der vollständigen Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante macht es möglich, Reaktionstypen vorzuschlagen, bei denen Verletzungen der Orbitalsymmetrieregeln erwartet werden können.

2. Adiabatische und quasiadiabatische Potentialflächen

Die meisten auf der Theorie des Übergangszustandes beruhenden reaktionskinetischen Modelle gehen von einer einzigen Potentialfläche aus, die Edukt und Produkt verbindet. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (1) ergibt die Energien und elektronischen Zustandsfunktionen für die Punkte dieser Fläche, wobei das Kernskelett als jeweils ruhend angenommen wird (Born-Oppenheimer-Approximation):

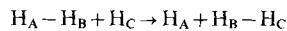
$$H_e(r, R_0)\Phi_i(r, R_0) = E_i(R_0)\Phi_i(r, R_0) \quad (1)$$

H_e ist der elektronische Hamilton-Operator im Felde des ruhenden Kernskeletts mit den fixierten Kernkoordinaten R_0 ; r sind die Elektronenkoordinaten; $\Phi_i(r, R_0)$ ist die Eigenfunktion des i -ten elektronischen Zustandes (etwa des Grundzustandes bei thermischen Reaktionen) für die gewählte Kernanordnung R_0 , und $E_i(R_0)$ ist die dazu korrespondierende Energie^[*]. Durch Variation der Kernkoordinaten R_0 derart, daß die für die Reaktion typischen Bindungsbildungen und

[*] Diese Energie enthält natürlich auch die Coulomb-Energie des ruhenden Kernskeletts.

Bindungsbrüche widergespiegelt werden, finden wir die Reaktionskoordinate heraus. Viele Approximationen wurden eingeführt, um dieses Vorgehen in der Hückel-Näherung praktikabel zu machen; in erster Linie sind hier der Gebrauch einer begrenzten Zahl von Atomorbitalen als Basissatz und die Vernachlässigung der Zweielektronenterme und bestimmter Integrale zu nennen.

Beispielsweise kann für die Austauschreaktion



die Energieänderung während des Wasserstoff-Transfers unter der Annahme einer linearen Anordnung der drei Kerne dadurch bestimmt werden, daß für einen festgehaltenen Abstand $H_A - H_C$ die Gesamtenergie als Funktion des variablen Abstandes $H_A - H_B$ bestimmt und minimiert wird. Abbildung 2a zeigt die Ergebnisse einer solchen Rechnung. Es ist in der Regel natürlich wenig sinnvoll, Energien zu betrachten, die nur von einem Abstand abhängen, es sei denn für rein schematische Illustrationen; und eben weil wir nur ein schematisches Bild benötigen, verwenden wir dieses Beispiel. Potentialflächen, die derart durch Lösen von Gleichung (1) für das jeweils interessierende System erhalten werden, nennt man *adiabatisch*. Da Energien und Zustandsfunktionen für Edukt, Produkt und alle dazwischenliegenden Punkte mit einem einzigen Hamilton-Operator berechnet werden, ist die resultierende Potentialfläche kontinuierlich, und alle diese Spezies sind normalerweise im gleichen elektronischen Zustand, d. h. sie werden durch die gleiche elektronische Zustandsfunktion repräsentiert.

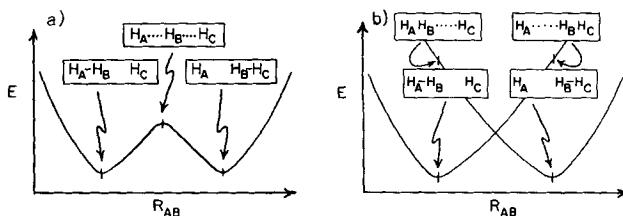


Abb. 2. Adiabatische (a) und quasiadiabatische (b) Potentialflächen (schematisch) für die Reaktion $H_A - H_B + H_C \rightarrow H_A + H_B - H_C$. Die Kurven folgen aus der Energieberechnung für verschiedene Abstände $H_A - H_B$ (R_{AB}) bei festgehaltenem Abstand $H_A - H_C$ (R_{AC}). Bei der linken der beiden quasiadiabatischen Kurven werden bei der Energieberechnung bindende Wechselwirkungen zwischen H_B und H_C , bei der rechten Kurve bindende Wechselwirkungen zwischen H_A und H_B ausgeschlossen.

Es gibt auch alternative theoretische Modelle zur Behandlung von Geschwindigkeitskonstanten, doch werden diese in der physikalisch-organischen Chemie allgemein wenig verwendet. Bei dem im folgenden benutzten Modell werden zwei Potentialflächen berechnet, eine für das Edukt und eine für das Produkt. Die chemische Reaktion wird dann als Übergang zwischen diesen beiden Potentialflächen betrachtet. Diese *quasiadiabatischen* Potentialflächen (und die entsprechenden elektronischen Zustände) werden dadurch erhalten, daß bei der Berechnung der Energien und Zustandsfunktionen bestimmte Wechselwirkungen bewußt vernachlässigt werden, obwohl – oder gerade weil! – sie in Wirklichkeit von zentraler Bedeutung für den Reaktionsablauf sind. Dieses Verfahren ist also nicht darauf aus, elektronische Eigenfunktionen für das reagierende System zu finden und unterscheidet sich demnach wesentlich vom Verfahren für die Berechnung adiabatischer Potentialflächen^[10]. Beispielsweise wird für die obengenannte Austauschreaktion die quasiadiabatische Potentialfläche des Eduktes

$H_A - H_B + H_C$ unter *vollständigem Ausschluß* jeglicher bindender Wechselwirkungen von $H_A - H_B$ mit H_C berechnet; analog wird bei der Bestimmung der quasiadiabatischen Potentialfläche des Produktes $H_A + H_B - H_C$ jegliche bindende Wechselwirkung von H_A mit $H_B - H_C$ ausgeschlossen. Das Ergebnis sind zwei sich schneidende Potentialkurven (Abb. 2b). Die elektronischen quasiadiabatischen Zustandsfunktionen sind keine Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator des vollständigen Systems, denn dessen Hamilton-Operator umfaßt *alle* Wechselwirkungen; die quasiadiabatischen Zustandsfunktionen aber schließen explizit alle *bindenden* Wechselwirkungen im Bereich neu zuknüpfender Bindungen aus.

Sowohl das adiabatische als auch das quasiadiabatische Modell haben Vorteile bei der Behandlung chemischer Reaktionen. Das adiabatische Modell erscheint physikalisch sinnvoller und konzeptionell einfacher. Bei der Konstruktion einer adiabatischen Potentialfläche geht man von einer bestimmten Kernanordnung aus und berechnet dafür die Gesamtenergie des Systems. Diese Berechnung wird für jede als wichtig angesehene Kernanordnung wiederholt. Die resultierende adiabatische Potentialfläche gibt (im Prinzip) die richtige Energie des Systems als Funktion der Kernkoordinaten wieder. Jede kontinuierliche Änderung der Kernanordnung vom Edukt bis hin zum Produkt definiert einen Reaktionspfad auf der Potentialfläche. Der Reaktionspfad mit der geringsten Energie wird häufig „Reaktionskoordinate“ genannt. Der Punkt maximaler Energie entlang dieser Reaktionskoordinate ist der Übergangszustand. In der Theorie des aktivierte Komplexes, die auf dem adiabatischen Modell beruht, wird die Geschwindigkeitskonstante durch die Krümmung der Oberfläche am Sattelpunkt (also durch Kraftkonstanten) bestimmt. Adiabatische Potentialflächen haben den Vorteil, observabel (also im Prinzip meßbar) in dem Sinne zu sein, daß sie (natürlich nur gemäß der Leistungsfähigkeit des gewählten Rechenverfahrens) die richtige Energie für jede beliebige Kernanordnung ergeben. Als Basis für Diskussionen des Einflusses der Symmetrie allerdings haben sie Nachteile.

Der Grund dafür wird noch klar werden. Im Moment halten wir lediglich fest, daß – nachdem die Potentialfläche einmal berechnet wurde – die elektronische Zustandsfunktion bei der Problemlösung nicht mehr interessiert. Bei der numerischen Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten wird die Kernbewegung (klassisch oder quantenmechanisch) berechnet, wobei die potentielle Energie durch die adiabatische Potentialfläche gegeben ist. Als einfache eindimensionale Veranschaulichung wird in Abbildung 3 die adiabatische Potentialkurve entlang der Reaktionskoordinate gezeigt. Die Gesamtenergie (potentielle + kinetische Energie) des Systems ist konstant und wird deshalb durch eine horizontale Gerade repräsentiert. Die Differenz zwischen der horizontalen Geraden (Gesamt-

energie) und der Potentialfläche (potentielle Energie) ist gleich der kinetischen Energie der Kerne, die sich während der Reaktion ändert. Die potentielle Energie ermöglicht es uns, für jede beliebige Kernanordnung die Kräfte zu berechnen, die auf die sich bewegenden (reagierenden) Kerne wirken. Nirgendwo erscheint bei diesem Vorgehen die Symmetrie der elektronischen Zustandsfunktionen von Edukt oder Produkt.

Im quasiadiabatischen Modell ist die Situation anders. Die Reaktion wird als Übergang von der Potentialfläche (also vom elektronischen Zustand) des Eduktes zur Potentialfläche (also zum elektronischen Zustand) des Produktes betrachtet. Wir weisen ausdrücklich darauf hin, daß das adiabatische und das quasiadiabatische Modell bei der Behandlung chemischer Reaktionen äquivalent sind, und daß die Wahl des Modells vom Problem abhängt. Für die Diskussion der elektronischen Symmetrie ist ein Modell günstiger, das die elektronischen Freiheitsgrade offenbart. Der Leser wird noch entdecken, daß die Sprache der Symmetrieregeln die Sprache des quasiadiabatischen Modells ist.

Quasiadiabatische Potentialflächen ergeben nicht notwendigerweise die richtigen Energien, weil bei deren Berechnung die bindenden Wechselwirkungen, welche die Umwandlung des Eduktes ins Produkt bewirken, bewußt vernachlässigt werden. Für die Kernanordnung des Eduktes und des Produktes stimmt die Energie der jeweiligen quasiadiabatischen und adiabatischen Potentialflächen nahezu überein; für dazwischenliegende Punkte ergeben beide Modelle jedoch sehr unterschiedliche Energien. Obwohl der Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen als Modell einer chemischen Reaktion qualitativ komplexer erscheint als eine kontinuierliche Bewegung entlang einer Reaktionskoordinate, bietet das quasiadiabatische Modell große Vorteile bei der Diskussion des Einflusses der Symmetrie auf die Geschwindigkeitskonstante. Die Reaktion wird als elektronischer Übergang von einem Zustand des Eduktes in einen Zustand des Produktes behandelt, so daß es möglich ist, die Geschwindigkeitskonstante mit einem Ausdruck der Form (2) zu bestimmen^[6g].

$$k_{\text{Edukt} \rightarrow \text{Produkt}} \sim \langle \psi^{\text{Produkt}} | \text{Operator} | \psi^{\text{Edukt}} \rangle^2 \quad (2)$$

Nach der Bestimmung der Symmetrie des geeigneten Operators und der Symmetrien der Zustandsfunktionen ψ^{Produkt} und ψ^{Edukt} ist dann leicht festzustellen, ob die Geschwindigkeitskonstante *aus Symmetriegründen* klein sein muß (sie kann natürlich auch aus nicht symmetriebedingten Gründen klein sein). Dieses Vorgehen hat sein überzeugendes Vorbild in der Entwicklung der spektroskopischen Auswahlregeln, bei denen vergleichbare Ausdrücke gebraucht werden [Gl. (3)].

$$\text{Intensität} = k_{\text{Grundzustand} \rightarrow \text{anger. Zustand}}$$

$$\sim \langle \psi^{\text{anger. Zustand}} | \text{O}_{\text{Dipol}} | \psi^{\text{Grundzustand}} \rangle^2 \quad (3)$$

Die Möglichkeit, Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Symmetrie zu klassifizieren, hat deutlichen Bezug zu den WH-Regeln. Dieses Vorgehen eignet sich auch gut für die Behandlung „unüblicher“ Beiträge zur Reaktionskinetik, z. B. von dynamischen Effekten aufgrund von Nicht-Born-Oppenheimer-Termen oder von Effekten aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen; derartige „unübliche“ Beiträge verursachen möglicherweise Verletzungen der WH-Regeln, wie sie ähnlich auch Verletzungen der spektroskopischen Auswahlregeln bewirken. Solche Beiträge werden gegenwärtig in der Theorie des Übergangszustandes nicht berücksichtigt.

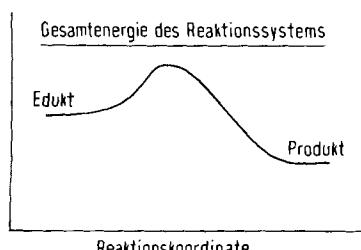


Abb. 3. Typische Reaktionskoordinate; die konstante Gesamtenergie des Reaktionssystems wird durch die horizontale Gerade repräsentiert.

Um die Konstruktion adiabatischer und quasiadiabatischer Potentialflächen zu illustrieren, betrachten wir den Ringschluß von Butadien zu Cyclobuten. Für die qualitative Diskussion berücksichtigen wir nur die direkt an der Umlagerung beteiligten Orbitale (also bei Butadien vier π -Orbitale, bei Cyclobuten zwei σ -Orbitale und zwei π -Orbitale). Bei Hückel-LCAO-MO-Berechnungen für die adiabatische Potentialfläche muß die folgende Determinante für die Kernanordnung des Eduktes, des Produktes und plausibler dazwischenliegender Geometrien gelöst werden:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} & 0 & \beta_{14} \\ \alpha_2 - E & \beta_{23} & 0 & \\ \alpha_3 - E & & \beta_{34} & \\ \alpha_4 - E & & & \end{vmatrix} = 0 \quad \text{adiabatisch}$$

Numerische Änderungen in der Größe der Resonanzintegrale $\beta_{ij} = \langle i|H|j \rangle$ und der Coulomb-Integrale $\alpha_i = \langle i|H|i \rangle$ entlang der Reaktionskoordinate ergeben Änderungen der Molekülorbitalenergien, aus denen dann die adiabatische Potentialfläche (Abb. 4a) folgt.

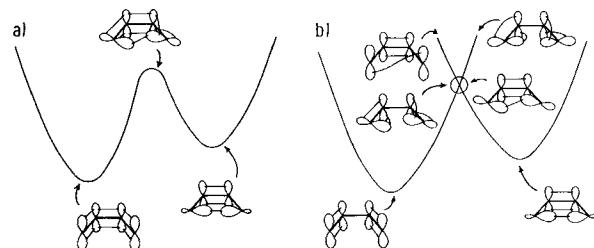


Abb. 4. Adiabatische (a) und quasiadiabatische (b) Potentialflächen für den konrotatorischen Ringschluß von Butadien zu Cyclobuten. Die Verbindungslien zwischen den Orbitalen repräsentieren die bei der Energieberechnung berücksichtigten Wechselwirkungen. Die Größe dieser Wechselwirkungen kann natürlich entlang der Reaktionskoordinate zu- oder (bis auf Null) abnehmen, wie etwa die Größe des Integrals β_{12} bei der adiabatischen Berechnung verdeutlicht.

Zur Berechnung der quasiadiabatischen Zustände von Butadien und Cyclobuten werden zwei unterschiedliche Determinanten benutzt. Bei Butadien setzen wir unabhängig von dessen Geometrie β_{23} und β_{14} in der Determinante gleich Null, um die bindenden Wechselwirkungen C^2-C^3 und C^1-C^4 , die charakteristisch für Cyclobuten sind, zu unterdrücken (Abb. 4b). Analog wird in der quasiadiabatischen Determinante von Cyclobuten β_{12} und β_{34} gleich Null gesetzt, um die für Butadien charakteristischen bindenden Wechselwirkungen C^1-C^2 und C^3-C^4 auszuschalten.

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} & 0 & 0 \\ \alpha_2 - E & 0 & 0 & \\ \alpha_3 - E & & \beta_{34} & \\ \alpha_4 - E & & & \end{vmatrix} = 0 \quad \text{quasiadiabatisch}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & 0 & 0 & \beta_{14} \\ \alpha_2 - E & \beta_{23} & 0 & \\ \alpha_3 - E & & 0 & \\ \alpha_4 - E & & & \end{vmatrix} = 0 \quad \text{quasiadiabatisch}$$

Derartig konstruierte quasiadiabatische Zustandsfunktionen spiegeln die richtige elektronische Symmetrie von Butadien und Cyclobuten wider. Nach der Festlegung der beiden Determinanten für diese beiden quasiadiabatischen Zustände kön-

nen wir die Potentialflächen von Butadien und Cyclobuten für die Umlagerung durch Variation geeigneter Parameter berechnen, wobei das Aussehen dieser Potentialflächen von Art und Variation der Parameter abhängt. So führen Rechnungen, bei denen lediglich der Abstand C^1-C^4 variiert wird, zu angeregten Zuständen von Butadien und Cyclobuten, die sich strukturell wesentlich unterscheiden; werden als weitere Freiheitsgrade die Torsionswinkel der Bindungen C^1-C^2 und C^3-C^4 zugelassen, dann sind die berechneten Strukturen geometrisch näher miteinander verwandt. Den Einfluß derartiger Strukturunterschiede auf die Geschwindigkeitskonstante werden wir später diskutieren^[*].

3. Die Übergangswahrscheinlichkeit chemischer Reaktionen

3.1. Allgemeine Theorie

Eine chemische Reaktion kann als elektronischer Übergang aus einem quasiadiabatischen elektronischen Eduktzustand in einen quasiadiabatischen elektronischen Produktzustand behandelt werden. Das Edukt befindet sich in einem bestimmten quasiadiabatischen elektronischen Zustand und in einem bestimmten Kernbewegungszustand (Rotation, Schwingung und Bewegung der Reaktionspartner relativ zueinander), entsprechend der Gesamtenergie des Eduktes. Diese Energie kann das Ergebnis der Einstellung des thermischen Gleichgewichts oder einer Photonenanregung ohne Einstellung des thermischen Gleichgewichts sein. *Der Eduktzustand, der ja unter Ausschluß der für die Reaktion charakteristischen bindenden Wechselwirkungen berechnet wird, ist kein stationärer (zeitunabhängiger) Eigenzustand zum vollständigen Hamilton-Operator.* Ein stationärer Zustand wäre mit den vorhandenen quasiadiabatischen Zustandsfunktionen durch Mischen von Edukt- und Produktzuständen zu beschreiben. Da das Edukt nicht in einem stationären Zustand vorliegt, existiert eine zeitabhängige Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in einen Produktzustand. Die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang zwischen Edukt- und Produktzuständen ist durch ein Integral der Form $\langle \psi^{\text{Produkt}} | \text{Operator} | \psi^{\text{Edukt}} \rangle$ zugänglich [Gl. (2)]; das praktische Problem besteht darin, den für die Reaktion geeigneten Operator zu bestimmen und Methoden zu entwickeln, mit denen sich der Wert des Integrals (2) ohne detaillierte Rechnungen abschätzen läßt.

Es ist für das Verständnis der Berechnung dieser Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Edukt und Produkt nützlich, mit einem analogen, aber bekannter Problem zu beginnen, nämlich der elektronischen Anregung eines Moleküls durch ein Photon^[12]. Diese Anregung ist ein Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen (d. h. zwischen zwei adiabatischen Potentialflächen). Die treibende Kraft für den Übergang ist die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes des Lichtes mit dem Dipolmoment des Moleküls; folglich ist der Dipol-

[*] Im quasiadiabatischen Modell können die meisten Reaktionen als elektronische Übergänge behandelt werden; dies ist bei Untersuchungen des Einflusses der Symmetrie auf Geschwindigkeitskonstanten von Vorteil. Es gibt aber Reaktionen (etwa $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$), die einen Übergang zwischen zwei *adiabatischen* Flächen einschließen (etwa mit Multiplizitätswechsel) [11]. In diesen außergewöhnlichen Fällen ist die Situation umgekehrt: Im adiabatischen Modell kann die Reaktion als elektronischer Übergang behandelt werden, während sie sich im quasiadiabatischen Modell auf einer kontinuierlichen Potentialfläche mit einem Energemaximum zwischen Edukt und Produkt abspielt.

moment-Operator der geeignete Operator. Zwei bekannte Approximationen liegen im allgemeinen der Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit zugrunde: Erstens, daß die Bewegung der Elektronen um so viel schneller als die der Kerne ist, daß nur die Kernanordnung, nicht aber die Kernbewegung die elektronischen Zustandsfunktionen beeinflußt (Born-Oppenheimer-Approximation); zweitens, daß der elektronische Übergang so rasch abläuft, daß die Kernanordnung während des Überganges praktisch unverändert bleibt (Franck-Condon-Prinzip). Die optischen Auswahlregeln folgen aus den Symmetrieeigenschaften des Anfangszustandes, des Endzustandes und des Dipolmoment-Operators. Es sei betont, daß die Auswahlregeln die ihnen zugrunde liegenden Approximationen bei der Bestimmung der Zustandsfunktionen (Born-Oppenheimer, Franck-Condon, Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung usw.) und bei der Betrachtung des Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül (Dipolmomentmodell) widerspiegeln. Mit anderen Approximationen und Annahmen können andere Auswahlregeln resultieren. Allgemein gilt: Je weniger drastisch die Approximationen und Annahmen, desto weniger strikt sind die Auswahlregeln!

Bestimmte Approximationen bedingen bestimmte Auswahlregeln. Wird das System auf der Grundlage dieser Approximationen aber nicht hinreichend gut beschrieben, dann erscheinen im experimentell bestimmten Spektrum Linien oder Banden, die von diesen Auswahlregeln nicht vorhergesagt werden. Solche Linien oder Banden werden manchmal als „verboten“ bezeichnet. Das Adjektiv „verboten“ impliziert, daß eine verbesserte Analyse auf der Grundlage weniger drastischer Approximationen notwendig ist, um Experiment und Theorie in Einklang zu bringen; d. h. es sollten zusätzliche Wechselwirkungen im Anfangs- und Endzustand und kompliziertere (im allgemeinen kleinere) Wechselwirkungen zwischen Licht und Molekül berücksichtigt werden. So gibt es in der optischen Spektroskopie eine ganze Hierarchie von Auswahlregeln, je nach dem Grad der zugrundeliegenden Approximationen.

Bei chemischen Reaktionen ist die Situation ähnlich. Symmetrieregeln wie die WH-Regeln können als Auswahlregeln für einen elektronischen Übergang vom quasiadiabatischen elektronischen Eduktzustand zum quasiadiabatischen elektronischen Produktzustand abgeleitet werden. Die WH-Regeln und die optischen Auswahlregeln unterscheiden sich in der Form des für den Übergang zuständigen Operators: In der Spektroskopie ist dies im einfachsten Fall der Dipolmoment-Operator, bei den chemischen Reaktionen – wieder im einfachsten Falle – ein Operator, dessen Eigenschaften weiter unten beschrieben werden. Da uns hier nur die Entwicklung von Symmetrieregeln für chemische Reaktionen interessiert, reicht es aus, diesen Operator gerade so weit zu beschreiben, daß seine Symmetrieeigenschaften und die seiner Einzelerme offenbar werden. Es werden viele qualitative Argumente benutzt, und mathematische Herleitungen tauchen nur insoweit auf, wie sie zum Verstehen der wichtigen Integrale in großen Zügen notwendig sind (ausführliche Diskussionen der Grundlage dieser Argumente siehe ^[16, 13]).

Bei der Diskussion des Einflusses der Symmetrie auf Geschwindigkeitskonstanten gehen wir davon aus, daß die geeigneten quasiadiabatischen Potentialflächen und Zustandsfunktionen für Edukt und Produkt bekannt sind. Wir gehen auch davon aus, daß die Reaktion konzertiert ist, und meinen damit, daß nur zwei quasiadiabatische Potentialflächen für den Übergang vom Edukt zum Produkt wichtig sind (Abb. 1 b). Obwohl

diese Definition in den meisten Fällen der sonst üblichen (nach einer konzertierten Reaktion in einem Schritt ohne Zwischenstufe abläuft) sehr nahe kommt, wird noch eine detaillierte Betrachtung dieser beiden Definitionen folgen. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion – also die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang vom Edukt zum Produkt – folgt aus der Wahrscheinlichkeit der Übergänge aus vibronischen Edukt- in vibronische Produktzustände. Diese Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional dem Quadrat der Übergangsmatrix T . Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus dem Mittelwert der $|T|^2$ -Werte aller thermisch populierten vibronischen Eduktzustände. Die Übergangsmatrix T kann als Summe dreier Einzelerme geschrieben werden (Gl. 4)^[12]:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \quad (4)$$

Von T_1 hängen die elektronischen Orbitalsymmetrieregeln ab; T_2 beeinflußt die Geschwindigkeitskonstante durch Nicht-Born-Oppenheimer-Terme und T_3 durch die Spin-Bahn-Kopplung.

T_1 ist durch Gl. (5) gegeben:

$$T_1 = \langle\langle \Phi_N^P(R) | \langle \psi_e^P(r, R) | O | \psi_e^E(r, R) \rangle | \Phi_N^E(R) \rangle \rangle \quad (5)$$

Die hochgestellten Indices E und P stehen für Edukt bzw. Produkt, O bedeutet Operator. Dieser Ausdruck für T_1 unterscheidet sich von den sonst in der Elektronentheorie der Moleküle üblichen dadurch, daß er von den elektronischen Zustandsfunktionen $\psi_e(r, R)$ und von den Zustandsfunktionen $\Phi_N(R)$ der Kernbewegung abhängt. Die Integration über die Elektronenkoordinaten r wird durch einfache Klammern,

$$\langle \psi_e^P(r, R) | O(r, R) | \psi_e^E(r, R) \rangle \equiv \int \psi_e^P(r, R) | O(r, R) | \psi_e^E(r, R) dr \quad (6)$$

die über die Kernkoordinaten R durch doppelte Klammern angedeutet^[14]:

$$\langle\langle \Phi_N^P(R) | O'(R) | \Phi_N^E(R) \rangle \rangle \equiv \int \Phi_N^P(R) | O'(R) | \Phi_N^E(R) dR \quad (7)$$

Die detaillierte Definition des Operators O erfordert eine komplizierte Argumentation, die für das Verständnis des Einflusses der Molekülsymmetrie auf die Reaktionsgeschwindigkeit gar nicht notwendig ist. Im folgenden werden wir einfach die Ergebnisse der Herleitung und Vereinfachung der Terme T_1 , T_2 und T_3 ohne Beweis übernehmen (Herleitungen und Vereinfachungen siehe ^[16, 13, 28]). In diesem Sinne lautet der Elektronenterm von Gl. (5):

$$\langle \psi_e^P(r, R) | O(r, R) | \psi_e^E(r, R) \rangle = \langle \psi_e^P(r, R) | H_e(r, R) | \psi_e^E(r, R) \rangle \quad (8)$$

und andere (vernachlässigte) Terme^[*].

[*] Diese nicht spezifizierten Terme folgen aus der Tatsache, daß wir das Modell auf zwei elektronische Zustände beschränkt haben – einen für das Edukt und einen für das Produkt –, und mögliche, aber unwahrscheinliche Anteile elektronisch angeregter Zustände außer acht lassen, und aus der Tatsache, daß die quasiadiabatischen elektronischen Zustände des Eduktes nicht notwendigerweise orthogonal mit denen des Produktes sind [13]. Terme aufgrund mangelnder Orthogonalität haben die gleiche Symmetrie wie der ausgeschriebene Term in Gleichung (8) und können deshalb weggelassen werden. $H_e(r, R)$ ist der elektronische Hamilton-Operator des Gesamtsystems.

Der Term T_2 der Übergangsmatrix T lautet:

$$T_2 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \left\{ \left\langle \left\langle \Phi_N^P(R) \left\langle \left\langle \psi_e^P(r, R) \left| \frac{\partial}{\partial R_i} \right| \psi_e^E(r, R) \right\rangle \frac{\partial}{\partial R_i} \right| \Phi_N^E(R) \right\rangle \right\rangle \right. \\ \left. + \left\langle \left\langle \Phi_N^P(R) \left\langle \left\langle \psi_e^P(r, R) \left| \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} \right| \psi_e^E(r, R) \right\rangle \right\rangle \Phi_N^E(R) \right\rangle \right\rangle \right\} \quad (9)$$

M_i ist die Masse des i -ten Kernes, wobei die Summation sich über alle Kerne erstreckt. Der Operator $\partial^2/\partial R_i^2$ in Gleichung (9) und der elektronische Hamilton-Operator $H_e(r, R)$ in Gleichung (8) sind beide totalsymmetrisch, so daß die beiden Ausdrücke $(\partial^2/\partial R_i^2)\psi(r, R)$ und $H_e(r, R)\psi(r, R)$ die gleiche Symmetrie haben wie $\psi(r, R)$. Der zweite Teil von Gleichung (9) hat somit die gleichen Symmetrieeigenschaften wie T_1 . Aufgrund dieser Symmetriäquivalenz und der Tatsache, daß dieser zweite Teil von Gleichung (9) allgemein um vieles kleiner ist als der erste Teil, vernachlässigen wir ihn. Der verbleibende erste Teil von Gleichung (9) repräsentiert die Beiträge zur Übergangswahrscheinlichkeit (und damit zur Geschwindigkeitskonstante), die aus der Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung folgen. Derartige Nicht-Born-Oppenheimer-Terme tauchen analog auch in der Spektroskopie auf^[12].

Es ist leicht möglich, die Herkunft des Terms mit dem Operator $\partial/\partial R_i$ im Nicht-Born-Oppenheimer-Term T_2 aufzuspüren. In der Quantenchemie werden die elektronischen Zustandsfunktionen und Energien mit einem elektronischen Hamilton-Operator unter der allgemein üblichen Annahme ruhender Kerne berechnet. In den meisten Fällen sind die so berechneten elektronischen Zustände (Born-Oppenheimer-Zustände) exzellente Approximationen. Innerhalb dieser Approximation wird das System einem einzigen elektronischen Zustand zugeordnet; Übergänge zwischen elektronischen Zuständen sind nicht möglich. Die Berücksichtigung der Kernbewegung, also der Kerngeschwindigkeit, über die Approximation ruhender Kerne hinaus wird durch einen zu $\partial/\partial R_i$ proportionalen Operator repräsentiert, der in T_2 auftaucht und Übergänge zwischen Born-Oppenheimer-Zuständen induziert.

Der Term T_3 der Übergangsmatrix T beschreibt die Beiträge der Spin-Bahn-Wechselwirkungen zur Geschwindigkeitskonstante und lautet

$$T_3 = \langle\langle \Phi_N^P(R) | \langle\langle \psi_e^P(r, R) | H_{SO} | \psi_e^E(r, R) \rangle\rangle | \Phi_N^E(R) \rangle\rangle \quad (10)$$

H_{SO} ist der Operator für die Spin-Bahn-Kopplung. Diesem Term könnten im Prinzip auch Beiträge anderer Drehimpulskopplungen zugeordnet werden, zum Beispiel die für CIDNP wichtigen Wechselwirkungen zwischen Elektronenspin, Kernspin und Molekülbewegung. Spin-Bahn-Wechselwirkungen können immer dann wichtig werden, wenn Elektronenspinmoment und Bahndrehmoment koppeln, wie etwa in Radikalen mit schweren Atomen.

Wir werden sehen, daß die elektronischen Symmetrieregeln vom WH-Typ auf T_1 zurückgehen und daß für „WH-verbotene“ Reaktionen T_1 klein ist. T_2 und T_3 können aber im Vergleich zu T_1 so groß sein, daß sie eine symmetrieverbotene Reaktion rasch ablaufen lassen. Der Erfolg der WH-Regeln beruht teilweise darauf, daß die Beiträge der Terme T_2 und T_3 zur Geschwindigkeitskonstante normalerweise vernachlässigbar klein sind. Aber selbst wenn T_2 und T_3 klein sind, ist nicht garantiert, daß das Verhältnis der T_1 -Werte (und damit das der T -Werte) zweier konkurrierender Reaktionen

ausschließlich aus Symmetriebetrachtungen abgeleitet werden kann.

3.2. Elektronische Symmetrieregeln vom Woodward-Hoffmann-Typ

In diesem Abschnitt leiten wir die Bedingungen her, die zu den Symmetrieregeln führen, und diskutieren Bedingungen, unter denen die Regeln versagen können.

Die Form von Symmetrieregeln hängt vom Grad der Approximationen ab, auf denen sie beruhen. Die WH-Regeln ergeben sich aus der am stärksten vereinfachten Betrachtungsweise: Virtuelle Übergänge zwischen elektronisch angeregten Edukt- und Produktzuständen, Nicht-Born-Oppenheimer-Terme und die Spin-Bahn-Kopplung werden vernachlässigt; das Franck-Condon-Prinzip wird vorausgesetzt, und die elektronischen Funktionen werden mit dem Hückel-LCAO-MO-Verfahren bestimmt. Mehrere andere mögliche Approximationen werden in Abschnitt 4 diskutiert.

3.2.1. Bedeutung der Überlappung der Kernzustandsfunktionen

Die Gleichungen (5) und (8) können zu Gleichung (11) umformuliert werden:

$$T_1 = \int \Phi_N^P(R) \Phi_N^E(R) dR \langle\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle\rangle \quad (11)$$

Der Term $\langle\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle\rangle$ hängt von den elektronischen Zustandsfunktionen und dem elektronischen Hamilton-Operator ab und wird als Elektronenterm von T_1 bezeichnet. Das Produkt $\Phi_N^P(R) \Phi_N^E(R)$ hängt nur von den Zustandsfunktionen der Kerne ab und wird der Kernterm von T_1 genannt. Eine ähnliche Klassifikation kann für T_2 und T_3 [Gl. (9) bzw. (10)] durchgeführt werden. Die WH-Regeln und andere elektronische Symmetrieregeln ergeben sich aus dem Elektronenterm der Übergangsmatrix. Die Existenz derartiger Regeln setzt aber bestimmte Eigenschaften des Kernterms voraus, die hier diskutiert werden.

Die Funktionen $\Phi_N^P(R)$ und $\Phi_N^E(R)$ beschreiben die Anordnung und die Bewegung der Kerne^[13]. Das Integral (11) für T_1 ist nur dann ungleich Null, wenn die beiden Kernfunktionen überlappen, d. h. wenn Kernanordnung und -bewegung in Edukt und Produkt ähnlich sind. Für die beiden quasidiabatischen Potentialflächen in Abbildung 5 folgt daraus: Die Überlappung der Kernfunktionen ist bei niedrigen Energien gleich Null, wird erstmals ungleich Null im Bereich der Energie E^* der Kreuzung der beiden Potentialflächen und nimmt dann mit steigender Energie im allgemeinen stetig zu. Wir bezeichnen nun mit $\Delta(E)$ die Gesamtheit aller Kernanordnungen R , für die bei der gegebenen Gesamtenergie E das Produkt $\Phi_N^P(R) \Phi_N^E(R)$ ungleich Null ist. Abbildung 5 verdeutlicht diese Definition: $\Delta(E_2)$ umfaßt alle Kernanordnungen zwischen C_2 und B_2 . Das Integral (11) für T_1 wird nur über den Bereich $\Delta(E)$ genommen; andere Kernanordnungen tragen nichts zu T_1 bei, da $\Phi_N^P(R) \Phi_N^E(R)$ für Kernanordnungen außerhalb des Bereiches $\Delta(E)$ definitionsgemäß ja Null ist.

$$T_1 = \int_{\Delta(E)} \Phi_N^P(R) \Phi_N^E(R) dR \langle\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle\rangle \quad (12)$$

Aus dieser Betrachtung folgt sofort, daß die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion Null ist, wenn $\Delta(E)=0$, und daß

die Energie E^* des Kreuzungspunktes mit der Aktivierungsenergie in der Theorie des Übergangszustandes vergleichbar ist, da $\Delta(E) \neq 0$ für $E \geq E^*$. Liegt die Gesamtenergie unter E^* , dann ist die Überlappung der Kernfunktionen und damit deren Beitrag in T_1 zur Geschwindigkeitskonstante gleich Null. Liegt die Gesamtenergie über E^* , dann ist die Überlappung der Kernfunktionen ungleich Null, und die Geschwindigkeitskonstante ist nicht auf Null beschränkt, zumindest nicht wegen der Kernfunktionen. (Wir verzichten auf die Diskussion möglicher Tunneleffekte, da diese nichts Wesentliches änderten.) Bei thermischer oder optischer Anregung des Eduktes in den Zustand $\psi_e^E \Phi_N^E$ mit der Energie E_2 (Abb. 5) oszillieren die Kerne zwischen A_2 und B_2 auf der quasiadiabatischen Potentialfläche des Eduktes. Da dieser Zustand kein stationärer Zustand zum gesamten Hamilton-Operator ist, kann ein Übergang in den Zustand $\psi_e^P \Phi_N^P$ des Produktes stattfinden (vgl. Abb. 1b). In diesem Zustand oszillieren die Kerne zwischen C_2 und D_2 auf der quasiadiabatischen Potentialfläche des Produktes. Die Wahrscheinlichkeit dieses Überganges ist proportional zu $|T_1|^2$. Die energetische Desaktivierung des Produktes mit der Energie E_2 zu einer stabilen Spezies mit einer geringeren Energie als E^* beschließt die Umwandlung vom Edukt zum Produkt.

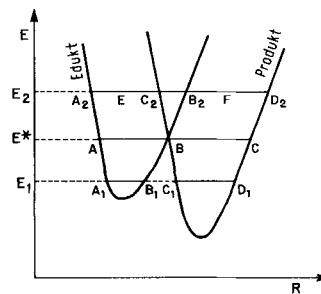
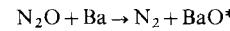


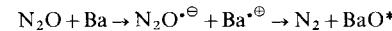
Abb. 5. Überlappung der Kernfunktionen von Edukt und Produkt bei verschiedenen Gesamtenergien des Reaktionssystems. Die fetten Linien repräsentieren die quasiadiabatischen Potentialflächen von Edukt und Produkt; die dünnen horizontalen Linien geben die Kernanordnungen an, bei denen für eine gegebene Gesamtenergie des Reaktionssystems die Kernfunktionen (von Edukt und/oder Produkt) ungleich Null sind. Für diese qualitative Diskussion vernachlässigen wir die kleinen Bereiche mit klassisch nicht verständlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne (also mit Werten ungleich Null der Kernfunktionen) außerhalb der beiden dick eingzeichneten Potentialöpfe. Bei der Gesamtenergie E_1 ist die Kernfunktion Φ_N^E des Eduktes nur zwischen A_1 und B_1 ungleich Null, die Kernfunktion Φ_N^P des Produktes nur zwischen C_1 und D_1 ungleich Null, so daß das Produkt $\Phi_N^P \Phi_N^E$ für alle Kernanordnungen Null ist. Bei der Gesamtenergie E_2 ist Φ_N^E zwischen A_2 und B_2 ungleich Null und Φ_N^P zwischen C_2 und D_2 ungleich Null, so daß das Produkt $\Phi_N^P \Phi_N^E$ nur für Kernanordnungen zwischen C_2 und D_2 ungleich Null ist.

Diese Analyse des Terms T_1 kann leicht auf T_2 und T_3 übertragen werden und zeigt, daß eine Reaktion unabhängig von den Elektronentermen nur für $\Delta(E) > 0$ und bei Kernanordnungen innerhalb des Bereiches $\Delta(E)$ stattfindet. Da $\Delta(E)$ die Kernanordnungen enthält, die Edukt und Produkt gemeinsam sind, ziehen wir folgenden Schluß: Unabhängig davon, wie günstig die elektronischen Bedingungen auch sein mögen, findet eine Reaktion nur über solche Kernanordnungen statt, die Edukt und Produkt zugänglich sind. Wird die Zahl dieser gemeinsamen Kernanordnungen – und damit der Bereich $\Delta(E)$ – durch gezielte Anregung vergrößert, dann wird die Reaktion schneller; wird die Zahl dieser gemeinsamen Kernanordnungen – und damit der Bereich $\Delta(E)$ – kleiner, etwa durch sterische Substituenteneffekte, dann wird die Reaktion langsamer.

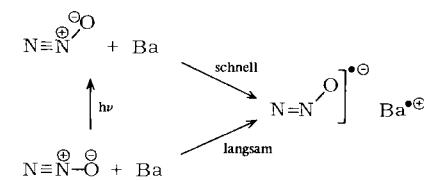
Diese Folgerungen können an einem überzeugenden Beispiel demonstriert werden, der Reaktion^[15a]



BaO wird in einem elektronisch angeregten Zustand gebildet, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Molekularstrahlexperiment durch Messung der Lichtemission von BaO^* bestimmt werden kann. Beim postulierten Mechanismus



finden Ladungsübertragung und Umlagerung des Moleküls in einem einzigen Zusammenstoß statt. Da N_2O linear, $\text{N}_2\text{O}^{\ominus}$ aber gewinkelt ist, sollte aufgrund obiger Überlegungen bei Anregung der Winkeldeformationsschwingung v_2 von N_2O die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen. Experimentell wird dies bestätigt.



Auf ähnlichen Überlegungen basiert die von Marcus^[15b] entwickelte Theorie der Elektronenübertragungsreaktionen.

3.2.2. Bedeutung der elektronischen Symmetrie; Franck-Condon-Prinzip

Nachdem qualitativ die Bedeutung des Kernterms der Übergangsmatrix geklärt wurde, wollen wir uns jetzt dem Elektronenterm

$$F_1(R) = \langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle = \int \psi_e^P(r, R) H_e(r, R) \psi_e^E(r, R) dr$$

des Terms T_1 zuwenden. Über Gleichung (11) beeinflussen die $F_1(R)$ -Werte aller innerhalb des Bereiches $\Delta(E)$ liegender Kernanordnungen R die Geschwindigkeitskonstante. Wenn wir annehmen, daß der dominierende Beitrag zu T_1 auf Kernanordnungen eines kleinen Bereiches um R_0 herum beruht, können wir davon ausgehen, daß der Elektronenterm $F_1(R)$ bei Beschränkung auf den kleinen Bereich um R_0 herum bereits hinreichend gut bestimmt werden kann (diese Annahme ist äquivalent mit dem Franck-Condon-Prinzip). Nehmen wir weiter an, die Kernanordnung R_0 habe irgend eine brauchbare Symmetrie. Da der elektronische Hamilton-Operator totalsymmetrisch ist, zeigen die elektronischen Zustandsfunktionen von Edukt und Produkt das gleiche Symmetrieverhalten wie das Kernskelett (d. h. sie gehören zu den irreduziblen Darstellungen der Symmetriepunktgruppe des Kernskeletts). Hat die elektronische Zustandsfunktion des Eduktes eine andere Symmetrie als die des Produktes (d. h. gehören die beiden Funktionen zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen), dann nennen wir die Reaktion symmetrieverboten. Alle anderen Reaktionen sind symmetriearlaubt. Um Verwirrung zu vermeiden, weisen wir darauf hin, daß die Bedeutung dieser Feststellung von den elektronischen Funktionen ψ_e^P und ψ_e^E abhängt, mit denen das System beschrieben wird; Hückel-Funktionen sollten Ergebnisse liefern, die sich von denen der SCF-Funktionen unterscheiden.

nen geringfügig unterscheiden. Darauf werden wir später noch zurückkommen.

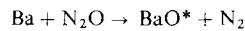
Untersuchen wir anhand von Gleichung (11), unter welchen Bedingungen symmetrieverbotene Reaktionen langsam sind. Für irgendeine symmetrische Kernanordnung R_0 , bei der Edukt und Produkt unterschiedliche elektronische Symmetrie aufweisen, ist das elektronische Integral (13) gleich Null:

$$F_1(R_0) = \langle \psi_e^P(r, R_0) | H_e(r, R_0) | \psi_e^E(r, R_0) \rangle = 0 \quad (13)$$

Der Ausdruck $F_1(R)$ trägt aber nicht nur durch seinen Wert $F_1(R_0)$ bei R_0 zu T_1 und damit zur Geschwindigkeitskonstante bei, sondern durch alle Werte $F_1(R_i)$ für alle Kernanordnungen R_i innerhalb des Bereiches $\Delta(E)$. Ist $\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle$ bei R_0 gleich Null, dann ist es aus Gründen der Kontinuität in der unmittelbaren Umgebung von R_0 zumindest sehr klein. Ist nun $\Delta(E)$ gerade auf diese unmittelbare Umgebung von R_0 beschränkt (d. h. wenn das Franck-Condon-Prinzip gilt), dann können wir aufgrund unterschiedlicher Symmetrien der beiden Funktionen ψ_e^E und ψ_e^P voraussagen, daß T_1 sehr klein ist. Bei großem $\Delta(E)$ dürfen wir diese Schlussfolgerung nicht ziehen, da Kernanordnungen, die zwar innerhalb des Bereiches $\Delta(E)$, aber weit entfernt von R_0 liegen, wesentliche Beiträge zu T_1 liefern können.

Wir können diese Diskussion in folgender Symmetrieregel zusammenfassen: Eine symmetrieverbotene Reaktion hat eine sehr kleine Geschwindigkeitskonstante, wenn die Terme T_2 und T_3 vernachlässigbar sind und wenn der Bereich $\Delta(E)$ klein ist (letzteres hängt mit dem Franck-Condon-Prinzip der Spektroskopie eng zusammen). Voraussetzung dafür, von einer symmetrieverbotenen Reaktion zu sprechen, ist natürlich, daß $\Delta(E)$ eine symmetrische Kernanordnung enthält. Für Reaktionen, die über unsymmetrische Kernanordnungen ablaufen, gibt es keine symmetrieverbotenen Einschränkungen. Die Approximationen bei der Herleitung der Symmetrieregeln berücksichtigen nicht die Kopplung zum Gesamtdrehimpuls^[16g]. Die Symmetrieregeln erhält man unter der Annahme, daß die Einzelkomponenten des Gesamtdrehimpulses (Elektronenspin, Bahndrehmoment, Kernspin usw.) jeweils für sich erhalten bleiben.

Diese allgemeinen Symmetrieregeln enthalten als Spezialfall die WH-Regeln. Der vielfach demonstrierte Erfolg dieser Regeln zeigt, daß die Bedingungen für ihre Gültigkeit in den meisten Fällen gegeben sind. Es gibt aber Fälle, in denen dies nicht so ist. Ein Beispiel wurde bereits erwähnt: Die Anregung der Winkeldeformationsschwingung von N_2O erhöht sowohl $\Delta(E)$ als auch $\Phi_N^P \Phi_N^E$ und erhöht dadurch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



obwohl der Elektronenterm der Übergangsmatrix T unverändert bleibt.

Die Symmetrien der elektronischen Zustandsfunktionen sagen also innerhalb der oben festgelegten Bedingungen aus, daß eine symmetrieverbotene Reaktion sehr langsam ist. Ist die Reaktion aber symmetrieverboten, d. h. haben ψ_e^P und ψ_e^E die gleiche Symmetrie, dann ist nicht notwendigerweise $\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle$ und damit die Geschwindigkeitskonstante groß! Aufgrund geringer Überlappung kann das Integral $\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle$ klein sein.

3.3. Verletzungen der elektronischen Symmetrieregeln

Wir haben gesehen, daß die elektronischen Symmetrieregeln gültig sind bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung (T_3 klein) und bei Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Approximation (T_2 klein) und des Franck-Condon-Prinzips [vgl. Gleichungen (11) und (12) sowie deren Diskussion]. Ist eine dieser Bedingungen nicht erfüllt, dann sind die elektronischen Symmetrieregeln verletzt, und symmetrieverbotene Reaktionen können mit großer Geschwindigkeit ablaufen. Wir untersuchen hier diese Verletzungen, um ihre Ursachen aufzuspüren und um Wege zu finden, auf denen die Geschwindigkeitskonstanten symmetrieverbotener Reaktionen erhöht werden können.

3.3.1. Verletzungen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Kern- und Elektronenbewegung (vibronische Verletzungen)

Wir untersuchen eine symmetrieverbotene Reaktion, deren Spin-Bahn-Kopplung für die Geschwindigkeitskonstante unwichtig sei ($T_3 \approx 0$); der Wert $\Delta(E)$ sei klein, das heißt T_1 sei praktisch gleich Null. Bei diesen Bedingungen ist die Geschwindigkeitskonstante durch $T \approx T_2$ bestimmt; für ein kleines T_2 ist die verbotene Reaktion tatsächlich langsam. Ist T_2 aber groß, dann ist die verbotene Reaktion schnell, d. h. die Voraussetzungen der elektronischen Symmetrieregeln sind verletzt.

Der Term T_2 [Gl. (9)] ist dem Term T_1 strukturell sehr ähnlich, und es ist deshalb wieder sinnvoll, von einem Kernterm $\langle \Phi_N^P | (\partial/\partial R_i) \Phi_N^E \rangle$ und einem Elektronenterm $\langle \psi_e^P | (\partial/\partial R_i) \psi_e^E \rangle$ zu sprechen. Wie bei T_1 sind einige qualitative Voraussagen über das Verhalten dieser beiden Einzelerme möglich. Der Beitrag des Kernterms kann dadurch vergrößert werden, daß durch gezielte Anregung der Kernbewegung die Zahl der Kernanordnungen erhöht wird, die sowohl Edukt als auch Produkt zugänglich sind. Die Größe des Elektronenterms wurde für quasiadiabatische Zustände noch nicht berechnet. Es wird aber für adiabatische Zustände allgemein als klein angesehen, und dies gilt wahrscheinlich auch für quasiadiabatische Zustände. Seine geringe Größe hindert aber den Elektronenterm nicht daran, in großen Molekülen eine wichtige Rolle zu spielen, in denen die Zahl der Kernzustände enorm groß ist und der Beitrag der kleinen Elektronenterme über alle involvierten Kernzustände aufsummiert wird, so daß der Gesamteffekt signifikant sein kann. Tatsächlich ist bekannt, daß dieser Anteil die raschen strahlunglosen Übergänge in großen Molekülen verursacht^[16i]. In Festkörpern, die wir als große Moleküle mit periodischer Symmetrie bezeichnen können, bewirken diese Elektronenterme so wichtige Effekte wie Supraleitfähigkeit^[17], Excitonwanderung^[18], elektrischen Widerstand^[19] usw.

In T_1 hängt die Größe des Elektronenterms von der Symmetrie der elektronischen Zustandsfunktionen ab. Die Größe des Elektronenterms in T_2 wird – von Spezialfällen abgesehen – nicht durch die elektronische Symmetrie bestimmt. Um diese Behauptung zu rechtfertigen, gehen wir von der Tatsache aus, daß für kleine Geometrieveränderungen in der Umgebung einer symmetrischen Kernanordnung R_0 die Symmetriekoordinaten Q_i durch Linearkombination der Kernkoordinaten R_i und umgekehrt dargestellt werden können^[20]:

$$Q_j = \sum_i A_{ji} R_i$$

A_{ji} sind numerische Koeffizienten; damit gilt:

$$\sum_j \left\langle \psi_e^P \left| \frac{\partial}{\partial R_i} \right| \psi_e^E \right\rangle = \sum_j \left\langle \psi_e^P \left| \frac{\partial}{\partial Q_j} \right| \psi_e^E \right\rangle \frac{\partial Q_j}{\partial R_i} = \sum_j A_{ji} \left\langle \psi_e^P \left| \frac{\partial \psi_e^E}{\partial Q_j} \right| \right\rangle$$

Bei einer symmetrischen Kernanordnung R_0 haben die Terme $\psi_e^P(r, R_0)$, $\psi_e^E(r, R_0)$ und Q_j eine definierte Symmetrie^[20, 21], so daß einige, aber nicht alle Integrale $\langle \psi_e^P | \partial \psi_e^E / \partial Q_j \rangle$ symmetribedingt gleich Null sind und damit die Summation

$$\sum_j A_{ji} \left\langle \psi_e^P \left| \frac{\partial \psi_e^E}{\partial Q_j} \right| \right\rangle$$

symmetribedingt nicht Null ergibt. Deshalb können wir die Größe von T_2 nicht durch Symmetriebetrachtungen abschätzen. Nur im Spezialfall, in welchem eine Symmetriekoordinate mit einer Reaktionskoordinate zusammenfällt, kann T_2 durch Symmetriebetrachtungen bestimmt werden. Beispielsweise kann für eine Reaktion des Typs $A + B - A \rightarrow A - B + A$ die Reaktionskoordinate $A \rightarrow \leftarrow B \rightarrow A$ sein; auf diesem Weg wird das Molekül tatsächlich in der gewünschten Weise gespalten. Wir

nehmen an, daß die Schwingungen $A \leftarrow B \rightarrow A$ und $A \rightarrow \leftarrow B \rightarrow A$

nicht zur Reaktion führen, da sie keine Kernanordnungen aufweisen, die auch dem Produkt zugänglich sind. Damit trägt nur das Integral $\langle \psi_e^P | \partial \psi_e^E / \partial Q_1 \rangle$ zu T_2 in Gleichung (9) bei, wobei Q_1 für die Symmetriekoordinate $A \rightarrow \leftarrow B \rightarrow A$ steht. Selbst wenn ψ_e^P und ψ_e^E unterschiedliche Symmetrien haben, die Reaktion also symmetrieverboten ist, braucht das Integral $\langle \psi_e^P | \partial \psi_e^E / \partial Q_1 \rangle$ nicht Null zu sein. Tatsächlich haben Q_1 und damit $\partial / \partial Q_1$ die Symmetrie \sum_u^+ . Wir nehmen an, die elektronischen Zustände hätten etwa die Symmetrien \sum_g^+ und \sum_u^+ . Das Integral $\langle \sum_g^+ | \partial / \partial Q_1 | \sum_u^+ \rangle$, das in T_2 erscheint, ist aus Symmetriegründen nicht Null, denn Q_1 hat die Symmetrie \sum_u^+ , und die Ableitung $\partial / \partial Q_1 | \sum_u^+ \rangle$ ist totalsymmetrisch. In diesem illustrativen Beispiel bewirkt die elektronische Symmetrie über den Ausdruck $\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle$ ein sehr kleines T_1 , während nichts dafür spricht, daß der Term T_2 mit dem Elektronenterm $\langle \psi_e^P | \partial \psi_e^E / \partial Q_1 \rangle$ klein zu sein hat. Ist in diesem Beispiel die Reaktion aber symmetrieverboten, d.h. haben die elektronischen Zustände die gleiche Symmetrie, etwa \sum_g^+ , dann ist der Elektronenterm $\langle \sum_g^+ | \sum_g^+ | \sum_g^+ \rangle$ in T_2 gleich Null. In diesem Fall muß T_2 aus Symmetriegründen vernachlässigbar klein sein, nicht aber T_1 . Dieses Argument ist qualitativ: Es ist nicht möglich, mit diesen Überlegungen das Größenverhältnis von T_2 zu T_1 zu bestimmen. Trotzdem stellen diese Argumente eine Beziehung zwischen der Molekülsymmetrie und T_2 her, dessen korrespondierende „Regeln“ sich von denen des Terms T_1 (die im wesentlichen vom WH-Typ sind) unterscheiden; diese Argumente sind im Prinzip bei einfachen Reaktionen sehr nützlich, um festzustellen, welche Schwingungsanregungen dazu beitragen könnten, die Geschwindigkeitskonstanten solcher Reaktionen zu erhöhen, die nach den elektronischen Symmetrieregeln verboten sind.

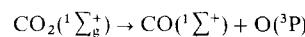
3.3.2. Verletzungen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung

Wir analysieren eine symmetrieverbotene Reaktion, für die T_1 und T_2 gleich Null sind, so daß die Geschwindigkeitskonstante nur von T_3 abhängt. Bei großem T_3 ist die symmetriever-

botene Reaktion schnell, und wir sprechen von einer Verletzung der Symmetrieregeln durch Spin-Bahn-Kopplung. Normalerweise wird davon ausgegangen, daß die Spin-Bahn-Kopplung klein und bei der Behandlung chemischer Reaktionen im Hamilton-Operator vernachlässigbar ist. Diese Annahme ist nicht notwendigerweise richtig. Liegt etwa das Edukt im Singulett- und das Produkt im Triplettzustand vor, dann sind die Elektronenterme in T_1 und T_2 , also $\langle \psi_e^P | H_e | \psi_e^E \rangle$ bzw. $\langle \psi_e^P | \partial \psi_e^E / \partial R_i \rangle$, gleich Null, da die Spinfunktionen der beiden Zustände zueinander orthogonal sind. Der einzige überlebende Term von T ist T_3 , so daß gilt:

$$T = T_3 = \int_{\Delta(E)} \Phi_N^P(R) \Phi_N^E(R) dR \langle \psi_e^P | H_{SO} | \psi_e^E \rangle$$

Die Geschwindigkeitskonstante für den Übergang von einem Singulett- in einen Triplettzustand und umgekehrt wird ausschließlich durch T_3 (Spin-Bahn-Kopplung) bestimmt. Da der Operator H_{SO} der Spin-Bahn-Kopplung nicht totalsymmetrisch ist^[22], braucht T_3 für eine aufgrund der elektronischen Symmetrieregeln verbotenen Reaktion nicht klein zu sein, obwohl ψ_e^P und ψ_e^E unterschiedliche Symmetrie aufweisen. Als Beispiel diene die Reaktion^[11]



deren Potentialflächen Abbildung 6 schematisch zeigt. Das Edukt liegt im Singulett-, das Produkt im Triplettzustand vor, das heißt T ($= T_3$) ist durch Gleichung (13) gegeben. Die Spin-Bahn-Kopplung wird aus spektroskopischen Daten zu etwa 50 cm^{-1} abgeschätzt. Die Kernfunktionen können für ein einfaches Modell berechnet werden. Die so erhaltene Geschwindigkeitskonstante stimmt gut mit der experimentellen^[11] überein und zeigt damit an, daß tatsächlich die Spin-Bahn-Kopplung für diese Reaktion entscheidend ist.

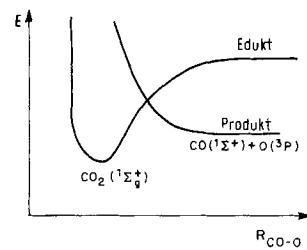


Abb. 6. Potentialflächen für die Reaktion $CO_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow CO(^1\Sigma^+) + O(^3P)$ (schematisch).

Die Spin-Bahn-Kopplung nimmt bei Anwesenheit schwerer Atome zu, so daß schwere Atome im Edukt die Wahrscheinlichkeit einer symmetrieverbotenen Reaktion erhöhen sollten.

3.3.3. Bedeutung der Kernbewegung. Verletzung der elektronischen Symmetrieregeln aufgrund dynamischer Effekte

Wir haben bereits auf die Bedeutung der Kernfunktionen hingewiesen. Sind $\Delta(E)$ [vgl. Gl. (12)] und die Überlappung der Kernfunktionen sehr groß, dann werden Voraussagen über die Größe von T_1 , die lediglich auf der elektronischen Symmetrie basieren, zweifelhaft. Die Schwierigkeiten bei der Berechnung der Kernfunktionen machen es nicht praktikabel, allgemeine Rechenmodelle vorzuschlagen, die zu Voraussagen über Verletzungen der Symmetrieregeln aufgrund dynamischer Effekte geeignet sind. Qualitativ kann man aber feststellen, daß

solche Verletzungen dann stattfinden, wenn es für das Edukt möglich ist, wie das Produkt „auszusehen“ oder umgekehrt; mit anderen Worten: Wenn leicht zugängliche Schwingungszustände des Eduktes Kernanordnungen enthalten, die denjenigen stark ähneln, die zu Schwingungszuständen des Produktes gehören. Dadurch wird die Überlappung der Kernfunktionen und damit T_1 [Gl. (11)] erhöht. Diese qualitative Betrachtung schlägt als möglichen Weg zur Geschwindigkeitserhöhung symmetrieverbotener Reaktionen vor, die Schwingungsenergie des Eduktes zu vergrößern, am einfachsten (aber am wenigsten effizient) durch Erhitzen, aber auch durch selektive Laseranregung bestimmter Schwingungen. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel ist die Reaktion $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$. Diese Reaktion ist über die trapezförmige Kernanordnung der Abbildung 7 mit C_{2v} -Symmetrie symmetrieverboten^[23]. Klassische Trajektorienrechnungen^[24] zeigen, daß die Reaktion – in Übereinstimmung mit den WH-Regeln – nicht über diese trapezförmige Kernanordnung abläuft, solange das Iod im Schwingungsgrundzustand vorliegt. Wird das Iod aber schwingungsangeregt, dann verläuft die Hälfte der reaktiven Trajektorien über die trapezförmige Kernanordnung, im Gegensatz zu den WH-Regeln!

4. Hierarchie der Symmetrieregeln; die Umlagerung Butadien – Cyclobuten

4.1. MO-Beschreibung elektronischer Zustände

Im vorigen Abschnitt haben wir elektronische Symmetrieregeln abgeleitet, ohne ein Verfahren zur Bestimmung elektronischer Zustandsfunktionen anzugeben. Wir werden nun die Berechnung des Elektronenterms in T_1 schematisch an einem speziellen Beispiel (Butadien \rightarrow Cyclobuten) illustrieren und die elektronischen Symmetrieregeln auf der Basis des Symmetrieverhaltens der Hückel-Molekülorbitale formulieren (im Gegensatz zum Symmetrieverhalten der gesamten elektronischen Zustandsfunktion, das bisher in der Diskussion benutzt wurde). Wir vernachlässigen in diesem Zusammenhang irgendwelche Beiträge von T_2 oder T_3 zur Geschwindigkeitskonstante. Die Zuverlässigkeit der Voraussagen hängt von den verwendeten elektronischen Funktionen ab: Beispielsweise könnte der Gebrauch von Hückel-Funktionen zu anderen Voraussagen führen als der von SCF-Funktionen^[6f]. In diesen Fällen ist es lohnend, die Ursache der Unterschiede zu verstehen, um die richtige Voraussage zu finden.

Wir beginnen unsere Analyse mit der Bestimmung der relativen Größe des Elektronenterms in T_1 [Gl. (13)] für vier Beispiele – thermischer und photochemischer disrotatorischer und konrotatorischer Ringschluß von Butadien – und vergleichen unser Vorgehen mit dem des WH-Verfahrens. Die WH-Regeln sagen voraus, daß die konrotatorische Reaktion ther-

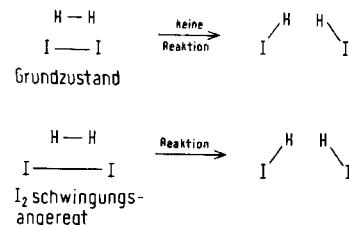


Abb. 7. Mögliche Verletzung der Symmetrieregeln: Eine verbotene Reaktion wird durch Schwingungsanregung möglich.

isch erlaubt und photochemisch verboten, die disrotatorische Reaktion thermisch verboten und photochemisch erlaubt ist.

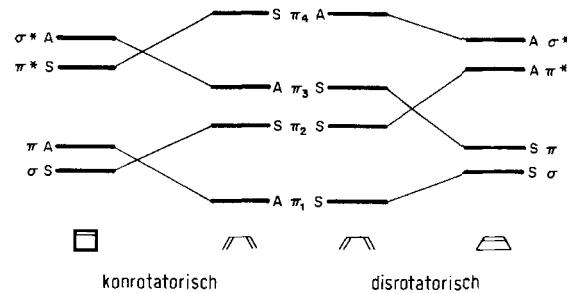


Abb. 8. Korrelationsdiagramm für die Hückel-Orbitale beim konrotatorischen und disrotatorischen Ringschluß von Butadien zu Cyclobutene.

4.1.1. Thermische Reaktionen

Die Symmetrieklassifikation der Hückel-Orbitale von Butadien und Cyclobutene in Abbildung 8 bedarf keiner Erläuterung. Eine typische Elektronenkonfiguration für den Grundzustand von Butadien wird durch Gleichung (14) gegeben; $\pi_1(1)$ bedeutet, daß das (willkürlich) mit eins numerierte Elektron das Orbital π_1 populierte, usw. Der Ausdruck (14) negiert die Tatsache, daß es nicht zulässig ist, Elektronen durchzunumerieren; eine gleichermaßen mögliche Verteilung der Elektronen auf die Orbitale wird durch die aus (14) durch Permutationen erhaltenen Ausdrücke (15a), (15b) usw. repräsentiert. Die korrekte antisymmetrische Funktion für den Grundzustand von Butadien ist deshalb durch die Slater-Determinante (16) gegeben, die alle möglichen Permutationen der Art (14), (15a), (15b) usw. enthält.

$$\psi_E^E = \pi_1(1)\pi_1(2)\pi_2(3)\pi_2(4)\Phi_N^E(R) \quad (14)$$

$$\psi_E^{E'} = \pi_1(3)\pi_1(4)\pi_2(1)\pi_2(2)\Phi_N^E(R) \quad (15a)$$

$$\psi_E^{E''} = \pi_1(3)\pi_1(1)\pi_2(4)\pi_2(2)\Phi_N^E(R) \quad (15b)$$

$$\begin{aligned} \psi^E = & \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \pi_1(1) \pi_1(2) \pi_1(3) \pi_1(4) \\ \pi_1(1) \pi_1(2) \pi_1(3) \pi_1(4) \\ \pi_2(1) \pi_2(2) \pi_2(3) \pi_2(4) \\ \pi_2(1) \pi_2(2) \pi_2(3) \pi_2(4) \end{vmatrix} \Phi_N^E(R) \\ = & \det \{\pi_1(1)\pi_1(2)\pi_2(3)\pi_2(4)\} \Phi_N^E(R) \end{aligned} \quad (16)$$

Eine analoge Slater-Determinante kann für Cyclobutene formuliert werden. Mit dem Einelektronenoperator [Gl. (17)] können wir Gleichung (12) explizit für das uns interessierende Problem zu Gleichung (18) umschreiben:

$$H_e(r, R) = \sum_{i=1,4} H_i(r, R) \quad (17)$$

$$T_1 = \int_{\Delta(E)} \Phi_N^E(R) \Phi_N^E(R) dR \langle \det \{\sigma(1)\sigma(2)\pi(3)\pi(4)\} \sum_{i=1,4} H_i(r, R) \rangle \det \{\pi_1(1)\pi_1(2)\pi_2(3)\pi_2(4)\} \quad (18)$$

Dieser Ausdruck für T_1 enthält nach seiner Ausmultiplikation eine unbedeckt große Zahl von Termen. Glücklicherweise ist es nicht notwendig, alle diese Terme explizit auszuwerten. Da wir momentan nur am Einfluß der Molekülsymmetrie auf T_1 interessiert sind, reicht es aus, nur die größten Terme zu berücksichtigen. Um diese größten Terme zu finden, betrachten wir zwei typische Terme (19) und (20), wie sie bei der Ausmultiplikation des Ausdruckes (18) für den thermischen konrotatorischen Ringschluß neben vielen anderen auftreten;

diese beiden repräsentativen Terme werden auch in vereinfachter Form dargestellt, in der nur das Symmetrieverhalten^[*] des jeweiligen Molekülorbitals angezeigt ist.

$$\begin{aligned} & \langle \sigma(1)|H_1|\pi_1(1)\rangle \langle \sigma(2)|\pi_1(2)\rangle \langle \pi(3)|\pi_2(3)\rangle \langle \pi(4)|\pi_2(4)\rangle \\ & \equiv \langle S|H|A\rangle \langle S|A\rangle \langle A|S\rangle \langle A|S\rangle \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \langle \sigma(1)|\pi_2(1)\rangle \langle \sigma(2)|H_2|\pi_2(2)\rangle \langle \pi(3)|\pi_1(3)\rangle \langle \pi(4)|\pi_1(4)\rangle \\ & \equiv \langle S|S\rangle \langle S|H|S\rangle \langle A|A\rangle \langle A|A\rangle \end{aligned} \quad (20)$$

Da $\langle S|H|A\rangle = \langle A|H|S\rangle = \langle A|S\rangle = \langle S|A\rangle = 0$, sind aufgrund von Symmetriebetrachtungen alle vier Integrale in Gleichung (19) Null (bei der gewählten fixierten Kernanordnung, die der Symmetrieklassifizierung der Molekülorbitale zugrunde liegt); keines der vier Integrale in Gleichung (20) ist aus Symmetriegründen Null.

Allgemein gilt für ein System mit n Elektronen: Bei der Ausmultiplikation des zu (18) analogen Ausdruckes entsteht eine große Zahl [zu (19) und (20) analoger] Terme, die jeweils das Produkt aus n Integralen der Form $\langle \varphi^P(i)|\varphi^E(i)\rangle$ und (einmal pro Term) der Form $\langle \varphi^P(i)|H_i|\varphi^E(i)\rangle$ sind, wobei in jedem Term jedem der n Elektronen ein derartiges Integral zugeordnet ist. φ^E ist ein in der vorgegebenen Eduktkonfiguration einfach oder doppelt besetztes Eduktorbital, φ^P ist ein in der vorgegebenen Produktkonfiguration einfach oder doppelt besetztes Produktorbital, wobei bei der Zuordnung dieser Edukt- und Produktorbitale zum Elektron i in den verschiedenen Termen alle möglichen Permutationen der Orbitale vorkommen; jeder einzelne Term spiegelt aber die vorgegebene Edukt- und Produktkonfiguration wider: Ein in der Eduktkonfiguration zweifach besetztes Eduktorbital kommt in den n Integralen eines jeden Terms insgesamt zweimal, ein einfach besetztes insgesamt einmal und ein unbesetztes keinmal vor; das Entsprechende gilt auch für die Produktorbitale. Die gesuchten größten, also dominierenden Terme nach der Ausmultiplikation sind jene Permutationen, bei denen möglichst viele der n Integrale $\langle \varphi^E(i)|\varphi^P(i)\rangle$ bzw. $\langle \varphi^E(i)|H_i|\varphi^P(i)\rangle$ dadurch gekennzeichnet sind, daß das Orbital φ^E und das Orbital φ^P im Integral die gleiche Symmetrie aufweisen; daraus folgt sofort, daß man einen der möglichen dominierenden Terme dadurch erhält, daß in seinen Integralen $\langle \varphi^P(i)|\varphi^E(i)\rangle$ bzw. $\langle \varphi^P(i)|H_i|\varphi^E(i)\rangle$ so weit wie möglich Eduktorbitale φ^E und Produktorbitale φ^P benutzt werden, die im WH-Orbitalkorrelationsdiagramm für die beiden zur Diskussion stehenden Edukt- und Produktkonfigurationen miteinander korrelieren! Im folgenden werden nur noch diese dominanten, durch Inspektion eines WH-Orbitalkorrelationsdiagramms sofort zugänglichen Terme diskutiert. Die Zahl der Integrale, die in einem möglichen dominanten Term aus Symmetriegründen gleich Null sind, ist natürlich gleich der Zahl der Elektronen, die entlang eines Orbitalkorrelationsdiagramms das Orbital (formal etwa an einem Orbitalkreuzungspunkt) wechseln müssen, damit eine vorgegebene Eduktkonfiguration entlang des Korrelationsdiagramms in eine vorgegebene Produktkonfiguration transformiert wird.

Für den disrotatorischen thermischen Ringschluß folgt aus der Inspektion des Korrelationsdiagramms (Abb. 8) sofort der folgende mögliche repräsentative dominante Term:

$$\begin{aligned} & \langle \pi_1(1)|H_1|\sigma(1)\rangle \langle \pi_1(2)|\sigma(2)\rangle \langle \pi_2(3)|\pi(3)\rangle \langle \pi_2(4)|\pi(4)\rangle \\ & \equiv \langle S|H|S\rangle \langle S|S\rangle \langle A|S\rangle \langle A|S\rangle \end{aligned} \quad (21)$$

[*] Durch S für symmetrisch und A für antisymmetrisch.

Da bei diesem Ringschluß (also beim Übergang von der Eduktkonfiguration $\pi_1^2 \pi_2^2$ zur Produktkonfiguration $\sigma^2 \pi^2$) entlang des Korrelationsdiagramms zwei Elektronen aus dem Orbital π_2 in das Orbital π wechseln, müssen zwei Integrale im Term (21) symmetriebedingt gleich Null sein, was die Inspektion dieses Terms bestätigt.

Die repräsentativen dominanten Terme (20) und (21), die – als die größtmöglichen der vielen Terme – die Größenordnung des Elektronenterms in T_1 beim thermischen konrotatorischen oder disrotatorischen Ringschluß bestimmen, unterscheiden sich qualitativ: Zwei der vier Integrale in (21) sind symmetriebedingt Null, keines hingegen in (20). Da die Größe von T_1 mit der Geschwindigkeitskonstante zusammenhängt, stehen die relativen Größen dieser beiden Ausdrücke für den relativen Einfluß der Molekülsymmetrie auf die Geschwindigkeitskonstante. Da die Gleichungen (20) und (21) die Größe des Elektronenterms in T_1 vorgeben, bestimmen sie die Geschwindigkeitskonstante durch Integrale, die über die Kernkoordinaten genommen werden [vgl. Gl. (11)]; für den thermischen disrotatorischen Ringschluß lautet dieses Integral beispielsweise

$$T_1(E) = \int_{\Delta(E)} \Phi_N^P \Phi_N^E \langle S|H|S\rangle \langle S|S\rangle \langle A|S\rangle \langle A|S\rangle dR$$

Die Integrale $\langle A|S\rangle$ sind für eine symmetrische Kernanordnung innerhalb $\Delta(E)$ Null. Da $\Delta(E)$ als klein angenommen wird, sind die Werte von $\langle A|S\rangle$ für alle anderen Kernanordnungen innerhalb $\Delta(E)$ sehr klein. Wir bezeichnen nun den Beitrag eines jeden dieser sehr kleinen Integrale zu T_1 mit ε und klassifizieren T_1 entsprechend der Anzahl dieser Integrale von der Größenordnung ε im Term $T_1(E)$. So ist T_1 für die thermische disrotatorische Reaktion von der Größenordnung ε^2 , da zwei sehr kleine Integrale in T_1 auftreten. Beim thermischen konrotatorischen Ringschluß, dessen Elektronenterm durch Gleichung (18) gegeben ist, hat T_1 die Größenordnung $\varepsilon^0 = 1$. (In Abschnitt 4.1.2 zeigen wir, daß T_1 beim disrotatorischen photochemischen Ringschluß von der Größenordnung ε^1 ist.) Da $|T_1|^2$ direkt mit der Geschwindigkeitskonstante zusammenhängt, ist es möglich, den diversen Ringschlußreaktionen von Butadien verschiedene „Verbotsgrade“ zuzuordnen, die durch den Exponenten von ε in T_1 gegeben sind. ε ist aus Symmetriegründen im Vergleich zu Integralen wie $\langle S|S\rangle$ oder $\langle A|A\rangle$ sehr klein; je größer der Exponent von ε , um so kleiner wird $|T_1|^2$. Qualitativ gilt – wie bereits festgestellt – daß die Zahl der Integrale von der Größenordnung ε in T_1 so groß ist wie die Zahl der Elektronen, die beim Übergang einer gegebenen Eduktkonfiguration in eine gegebene Produktkonfiguration im korrespondierenden WH-Orbitalkorrelationsdiagramm das Orbital wechseln müssen.

Dieses Verfahren unterscheidet sich insofern vom üblichen WH-Verfahren, als es mehrere „Verbotsgrade“ zuläßt und die Reaktion nicht nur auf die Klassifikationen „symmetrieraubt“ und „symmetrieverboten“ beschränkt. Man sollte sich aber der qualitativen Natur dieses Argumentes bewußt sein. Obwohl jedes der „symmetrieverbotenen“ Integrale $\langle S|A\rangle$ oder $\langle S|H|A\rangle$ nur einen sehr kleinen ε -Betrag beisteuert, ist es möglich, daß unterschiedliche Reaktionswege ε -Werte unterschiedlicher Größe ergeben. Sind diese Unterschiede groß, dann ist unsere Klassifikation unter Verwendung der Potenzen von ε nicht mehr sinnvoll, selbst wenn die ε -Werte absolut gesehen sehr klein sind. Auch können Integrale wie $\langle S|S\rangle$

oder $\langle A|A \rangle$ aus nicht symmetriebedingten Gründen klein sein. Unsere Klassifikation geht davon aus, daß $\langle A|S \rangle$ sehr viel kleiner als $\langle S|S \rangle$ oder $\langle A|A \rangle$ ist. Ehe diese Klassifikation akzeptiert werden kann, müssen die ihr zugrunde liegenden Bedingungen getestet werden.

4.1.2. Photochemische Reaktionen

Da der photochemische disrotatorische und konrotatorische Ringschluß im Mittelpunkt zahlreicher Diskussionen und Berechnungen steht (25), die manchmal zu zeigen scheinen, daß sich die WH-Regeln nicht zur Beschreibung dieser Reaktionen eignen, wollen wir sie aus der Sicht unserer Argumente untersuchen. Den bisherigen Diskussionen lagen adiabatische Potentialflächen zugrunde; es erscheint uns sinnvoll, für dieses spezielle Beispiel den Zusammenhang zwischen adiabatischem und quasiadiabatischem Reaktionsmodell aufzuzeigen. Wir werden hier quasiadiabatische Wellenfunktionen verwenden, die auch eine hinreichend gute Beschreibung der beiden elektronischen Zustände für die Bereiche der Reaktionskoordinate ermöglichen, in denen das Edukt schon dem Produkt ähnelt. Deshalb modifizieren wir das in Abschnitt 2 beschriebene Verfahren und wählen für die disrotatorische photochemische Reaktion die folgenden Funktionen:

$$S_1 = a_1 \det\{\pi_1 \pi_1 \pi_2 \pi_2\} + b_1 \det\{\sigma \sigma \pi^* \pi^*\} \quad (22)$$

$$A_1 = a_2 \det\{\pi_1 \pi_1 \pi_2 \pi_3\} + b_2 \det\{\sigma \sigma \pi \pi^*\} \quad (23)$$

$$S_2 = a_3 \det\{\pi_1 \pi_1 \pi_3 \pi_3\} + b_3 \det\{\sigma \sigma \pi \pi\} \quad (24)$$

S_1 repräsentiert beispielsweise für $a_1 = 1$ und $b_1 = 0$ den Grundzustand von Butadien. Für die Determinanten werden die Molekülorbitale aus Abbildung 8 benutzt. Die zweite Determinante in Gleichung (22) dient dazu, das System auch in einem Bereich hinreichend gut zu beschreiben, in dem es bereits dem Cyclobuten ähnelt und die von Butadien abgeleiteten Molekülorbitale keine brauchbare Beschreibung mehr ermöglichen: In diesen intermediären Bereichen sind a_1 und b_1 beide ungleich Null. Die Variation der Koeffizienten a_1 und b_1 ermöglicht es, das System an jedem Punkt zwischen Butadien im Grundzustand und zweifach angeregtem Cyclobuten hinreichend gut zu beschreiben. Die Gleichungen (23) und (24) sind analoge Repräsentationen für Zustände, die für $a = 1$ und $b = 0$ (also links auf der Reaktionskoordinate in Abb. 9a) mit einfach oder zweifach angeregtem Butadien korrespondieren.

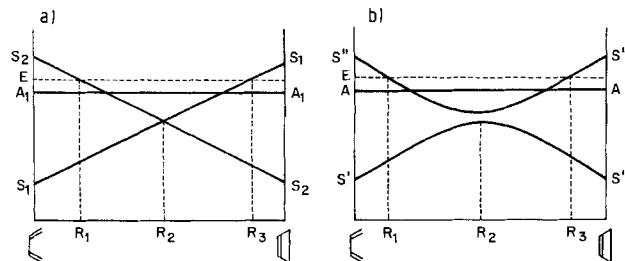


Abb. 9. Quasiadiabatische (a) und adiabatische (b) Potentialflächen des photochemischen disrotatorischen Ringschlusses von Butadien zu Cyclobuten (schematisch).

Die Abbildungen 9a und 9b zeigen schematisch die quasiadiabatischen bzw. adiabatischen Potentialflächen; die adiabatischen Flächen spiegeln die Ergebnisse von *van der Lugt* und *Oosterhoff*^[25] wider.

Im quasiadiabatischen Modell läßt sich die Reaktion wie folgt beschreiben: Butadien wird in den Zustand A_1 mit der Energie E angeregt (vgl. Abb. 9a); da die Potentialfläche A_1 ziemlich flach ist (siehe ^[25]), haben die Schwingungen des Moleküls entlang der Reaktionskoordinate eine große Amplitude. Für Kernanordnungen rechts von R_1 (vgl. Abb. 9a) wird der elektronische Übergang $A_1 \rightarrow S_2$ zum schwingungsangeregten Zustand des Produktes möglich. Bei Kernanordnungen links von R_3 konkurriert mit diesem Übergang der Übergang $A_1 \rightarrow S_1$ zum schwingungsangeregten Edukt. Bei vernachlässigbar kleinen vibronischen und Spin-Bahn-Kopplungstermen sind die Geschwindigkeitskonstanten dieser Übergänge durch T_1 bestimmt. Für den Übergang $A_1 \rightarrow S_2$ ist T_1 gegeben durch

$$T_1 = \int_{\Delta(E)} \Phi_N^P \Phi_N^E \langle A_1 | H_e | S_2 \rangle dR$$

Wir analysieren nun den Elektronenterm $\langle A_1 | H_e | S_2 \rangle$ bezüglich des Symmetrieverhaltens der Molekülorbitale. A_1 [Gl. (23)] besteht aus zwei Determinanten; die Betrachtung der Orbitale in Abbildung 8 zeigt, daß beide Determinanten die gleiche Symmetrie haben. Das gleiche gilt für die Determinanten in S_2 . Damit haben alle Einzelterme des Ausdruckes $\langle A_1 | H_e | S_2 \rangle$ die gleichen Symmetrieeigenschaften:

$$\alpha \equiv \langle \det\{\pi_1 \pi_1 \pi_2 \pi_3\} | H_e | \det\{\sigma \sigma \pi \pi\} \rangle$$

Mit dem Verfahren aus Abschnitt 4.1.1 finden wir, daß die größten Terme in α durch

$$\langle \pi_1 | H_e | \sigma \rangle \langle \pi_1 | \sigma \rangle \langle \pi_2 | \pi \rangle \langle \pi_3 | \pi \rangle = \langle S | S | S \rangle \langle S | S \rangle \langle A | S \rangle \langle S | S \rangle \sim \varepsilon^1$$

repräsentiert werden. Der „Verbotsgrad“ für den photochemischen disrotatorischen Ringschluß beträgt also eins. Für den thermischen disrotatorischen Ringschluß haben wir dafür den Wert zwei erhalten. Damit sollte der disrotatorische Ringschluß photochemisch günstiger sein als thermisch.

Bei der Behandlung dieser Reaktion gibt es keine Widersprüche zwischen dem adiabatischen und dem quasiadiabatischen Modell^[25]; das adiabatische Modell läßt aber die Bedeutung der Symmetrie nicht erkennen. Dem quasiadiabatischen Prozeß $A_1 \rightarrow S_2$ (Abb. 9a) entspricht im adiabatischen Bild (Abb. 9b) der Übergang $A \rightarrow S''$ (bei Kernkonfigurationen rechts von R_1), dem sich im Bereich der Kernkonfiguration R_2 der Übergang $S'' \rightarrow S'$ anschließt. Diese Übergänge werden durch Nicht-Born-Oppenheimer-Terme zwischen den *adiabatischen* Zuständen verursacht. Diese adiabatische Beschreibung scheint sich von den Korrelationsdiagrammen zu unterscheiden, was Verwirrung gestiftet hat. Das adiabatische Bild ist aber dem

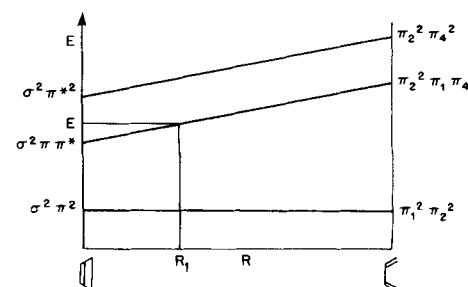


Abb. 10. Quasiadiabatische Potentialflächen der photochemischen konrotatorischen Ringöffnung von Cyclobuten zu Butadien.

quasiadiabatischen äquivalent, das seinerseits mit den Korrelationsdiagrammen äquivalent ist.

Abbildung 10 zeigt die quasiadiabatischen Zustände der konrotatorischen Ringöffnung. Da sich Edukt- und Produktzustände nicht kreuzen, gibt es keine Möglichkeit für einen elektronischen Übergang zum schwingungsangeregten Produkt.

Wir haben in dieser Analyse kinetische Faktoren vernachlässigt, die bei photochemischen Reaktionen wichtig sein können, wie etwa Emission oder strahlungslose Desaktivierung des angeregten Eduktes.

Die Diskussion in diesem Abschnitt sollte die elektronischen Symmetrieregeln auf einfachstem Niveau (Benutzung von Hückel-Funktionen) illustrieren. Diese Regeln gelten, wenn $\Delta(E)$ sehr klein ist und die Nicht-Born-Oppenheimer-Terme und Spin-Bahn-Kopplungsterme vernachlässigbar sind. Unter diesen Bedingungen können wir dieselben Schlüsse wie aus den WH-Regeln ziehen. Die hier abgeleiteten Regeln ergeben aber mehr Detailinformation über die Reaktion, zeigen die Existenz von „Verbotsgraden“ und weisen auf die große Bedeutung der Überlappung von Molekülorbitalen im Elektronenterm von T_1 und damit für die Geschwindigkeitskonstante hin.

4.2. Hierarchie der Symmetrieregeln

Wir haben schon mehrmals darauf hingewiesen, daß die Voraussagen der elektronischen Symmetrieregeln von den ihnen zugrunde liegenden quasiadiabatischen elektronischen Zustandsfunktionen abhängen. Dies soll am Beispiel der Ringschlußreaktion von Butadien verdeutlicht werden. Wir beschreiben die Zustandsfunktionen von Edukt und Produkt lediglich durch das Symmetrieverhalten der involvierten Molekülorbitale. Beim disrotatorischen thermischen Ringschluß wird die Zustandsfunktion von Butadien durch (SSAA), die von Cyclobuten durch (SSSS) repräsentiert (siehe Abschnitt 4.1.1). Da wir die Symmetrie *jedes Molekülorbitals* kennen, können wir – wie bereits gezeigt – dieser Reaktion einen „Verbotsgrad“ von zwei zuordnen. Nehmen wir nun an, wir wollten mit den Symmetrieregeln die Geschwindigkeitskonstante voraussagen, hätten aber nur Kenntnis von den Gesamtsymmetrien des *Edukt-* und des *Produktzustandes* (etwa aus spektroskopischen Daten) und wüßten nichts über die Symmetrien der Molekülorbitale. Beim disrotatorischen thermischen Ringschluß sind Eduktzustand (SSAA=S) und Produktzustand (SSSS=S) beide symmetrisch (S). Lediglich aufgrund dieser Information folgt, daß die Reaktion symmetrieerlaubt sein sollte; oder um genauer zu sein, aufgrund der elektronischen Gesamtsymmetrie der Zustände können wir nicht voraussagen, daß die Reaktion langsam ist. Offensichtlich sind die beiden Voraussagen unterschiedlich, wobei die aus den Symmetrien der Molekülorbitale resultierende Aussage zuverlässiger ist. Aber derart unterschiedliche Informationen über das Symmetrieverhalten bedingen nicht unbedingt unterschiedliche Schlußfolgerungen. Bei Reaktionen, die durch Übergänge (SSSA)→(SSSS) oder (SAAA)→(SSSS) beschrieben werden, unterscheiden sich bereits die Symmetrien von Edukt- und Produktzuständen, so daß wir solche Reaktionen als symmetrieverboten einstufen, selbst wenn wir die Symmetrien der Molekülorbitale nicht kennen. Bei Kenntnis der Symmetrien der Molekülorbitale können wir aber darüber hinaus noch aussagen, daß der ersten Reaktion (SSSA)→(SSSS) ein „Verbots-

grad“ von eins zukommt, der zweiten Reaktion (SAAA)→(SSSS) einer von drei.

Diese Beispiele verdeutlichen, wie die zusätzliche Kenntnis des Symmetrieverhaltens der Molekülorbitale uns zusätzliche Informationen für die Voraussage der Reaktionsgeschwindigkeit liefert. So ist eine Hierarchie der Symmetrieregeln möglich, je nachdem, wie detailliert das Symmetrieverhalten der Elektronenfunktionen bekannt ist. Auf diesen Punkt hat Silver^[6h] in einem anderen Zusammenhang aufmerksam gemacht.

4.3. Bedeutung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen

Bei der bisherigen Diskussion haben wir Hückel-Funktionen zur Symmetrieklassifikation benutzt. Hückel-Funktionen haben aber den Nachteil, daß sie weitgehend die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigen. In diesem Abschnitt diskutieren wir, welchen Einfluß die Berücksichtigung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung innerhalb der Hartree-Fock-Theorie auf die Voraussagen der Symmetrieregeln hat.

Es ist leicht, diese Wechselwirkung im elektronischen Hamilton-Operator, der ja im Elektronenterm von T_1 auftaucht, zu berücksichtigen. Schreiben wir $H_e = H_e^E + H_e^{(12)}$ (wobei der Zweielektronenoperator $H_e^{(12)}$ für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen steht), dann werden die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen im Term T_1 durch Integrale der Form $\langle \psi_e^P | H_e^{(12)} | \psi_e^E \rangle$ repräsentiert. Bei der thermischen disrotatorischen Reaktion etwa, mit $\psi_e^E = \det\{SSAA\}$ und $\psi_e^P = \det\{SSSS\}$, ist ein repräsentativer dominanter Term nach der Ausmultiplikation des Zweielektronenterms $\langle \det\{SSSS\} | H_e^{(12)} | \det\{SSAA\} \rangle$ in T_1 gegeben durch $\langle SS | H_e^{(12)} | AA \rangle \langle S | S \rangle \langle S | S \rangle$. Der entsprechende, bereits diskutierte Einelektronenterm lautet $\langle A | S \rangle \langle A | S \rangle \langle S | H_e^{(1)} | S \rangle \langle S | S \rangle$. Dem Zweielektronenterm kommt ein „Verbotsgrad“ von Null zu, da SS und AA die gleiche Gesamtsymmetrie haben. Der „Verbotsgrad“ des Einelektronenterms ist zwei. In diesem Falle fordert die Symmetrie bei Berücksichtigung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung kein kleines T_1 , obwohl der Einelektronenterm in T_1 sehr klein ist. Wenn der Zweielektronenterm wichtig ist (das heißt, wenn die Hückel-Approximation schlecht ist), dann beobachteten wir Verletzungen der WH-Regeln. Der Erfolg der WH-Regeln zeigt aber, daß der Gesamtbeitrag aller Zweielektronenterme im allgemeinen klein ist; man sollte sie aber trotzdem als mögliche Ursachen für das Zusammenbrechen der Regeln im Auge behalten. Außerdem gilt für Reaktionen (SSSA)→(SSSS), denen ein „Verbotsgrad“ von eins zukommt, daß sich die Zweielektronenterme wie die Einelektronenterme verhalten, denn $\langle SA | H_e^{(12)} | SS \rangle$ und $\langle S | H_e^{(1)} | A \rangle$ haben beide die Größenordnung ϵ . Deshalb kann die Berücksichtigung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung die Voraussagen der auf den Einelektronentermen beruhenden Symmetrieregeln nur bei Reaktionen mit einem Verbotsgrad von zwei verändern.

4.4. Bedeutung der Orbitalüberlappung

Das Prinzip der maximalen Bindung, nach dem die Reaktionskoordinate nach Möglichkeit mit dem Reaktionsweg der größtmöglichen Orbitalüberlappung zusammenfällt, hängt eng mit den von uns abgeleiteten Symmetrieregeln zusammen, denn in unserem Verfahren wird ja die Symmetrie der Molekülorbitale dazu benutzt, um festzustellen, ob die Überlappung

zwischen den Molekülorbitalen der quasiadiabatischen Edukt- und Produktzustände klein ist. Eine geringe Überlappung bedingt ein kleines T_1 und hat den gleichen Effekt wie die symmetrieverbedingten Auswahlregeln. Da die Überlappung zwischen zwei Molekülorbitalen auch aus nicht symmetrieverbedingten, rein räumlichen Gründen Null sein kann, ist es sinnvoll, wenn immer möglich die Größe der Überlappung zu untersuchen. Als Beispiel wollen wir wieder den disrotatorischen photochemischen und thermischen Ringschluß vergleichen.

Aus Abbildung 8 folgt, daß ein dominanter Term des Elektronenterms in T_1 für den disrotatorischen photochemischen Ringschluß

$$\langle \pi_1 | H_e | \sigma \rangle \langle \pi_1 | \sigma \rangle \langle \pi_2 | \pi \rangle \langle \pi_3 | \pi \rangle \equiv \langle S|S|S \rangle \langle S|S \rangle \langle A|S \rangle \langle S|S \rangle$$

lautet, für die disrotatorische thermische Reaktion

$$\langle \pi_1 | H_e | \sigma \rangle \langle \pi_1 | \sigma \rangle \langle \pi_2 | \pi \rangle \langle \pi_2 | \pi \rangle \equiv \langle S|S|S \rangle \langle S|S \rangle \langle A|S \rangle \langle A|S \rangle$$

Der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Ausdrücken ist der Ersatz von $\langle \pi_3 | \pi \rangle = \langle S|S \rangle$ durch $\langle \pi_2 | \pi \rangle = \langle A|S \rangle$. Da $\langle A|S \rangle$ aus Symmetriegründen sehr klein sein muß, nicht aber $\langle S|S \rangle$, sagen die Symmetrieregeln voraus, daß die thermische Reaktion die langsamere der beiden ist. Diese Voraussage trifft aber nicht mehr zu, wenn die Überlappung $\langle S|S \rangle = \langle \pi_3 | \pi \rangle$ ebenso klein ist wie $\langle \pi_2 | \pi \rangle$. In diesem einfachen Beispiel ist die Überlappung aber groß, so daß die lediglich aufgrund der Symmetrie erhaltenen Ergebnisse richtig sind. Beim Vergleich der photochemischen und der thermischen Reaktion entlang der gleichen Reaktionskoordinate (z. B. beide disrotatorisch) müssen die Überlappungsintegrale $\langle HOMO_{Edukt} | HOMO_{Produkt} \rangle$ und $\langle LUMO_{Edukt} | HOMO_{Produkt} \rangle$ miteinander verglichen werden: Ist letzteres größer, dann ist die photochemische Reaktion schneller.

Das Prinzip der maximalen Überlappung hat weiterreichende Gültigkeit als das der elektronischen Symmetrieregeln. Die Symmetrieregeln können als Spezialfall des Prinzips der maximalen Überlappung betrachtet werden, da die Symmetrie der Molekülorbitale lediglich benutzt wird, um sehr kleine Überlappungsintegrale aufzuspüren. Das Prinzip der maximalen Überlappung und die elektronischen Symmetrieregeln haben allerdings die gleichen Nachteile: Beide vernachlässigen die Spin-Bahn-Kopplung, und beide beruhen auf der Born-Openheimer-Approximation und dem Franck-Condon-Prinzip. Beide sind also auf die Elektronenbewegung beschränkt; die Vernachlässigung der Kernbewegung begrenzt ihre Aussagekraft.

5. Konzertierte und nichtkonzertierte Reaktionen

Die Definition „konzertierte“ und „nichtkonzertierte“ Reaktionen ist ein integraler Teil jeglicher Beschäftigung mit Symmetrieregeln, da diese Regeln üblicherweise nur auf konzertierte Reaktionen angewendet werden^[26]. Nach herkömmlicher Ansicht treten bei einer konzertierten Reaktion keine Zwischenstufen auf; alle Bindungsbrüche und Bindungsbildungen während der Reaktion laufen simultan ab. Eine nichtkonzertierte Reaktion verläuft dagegen über eine Zwischenstufe. Unsere bisherigen Diskussionen bilden einen Rahmen für operationelle Definitionen der konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionen.

Nach unserer Definition ist eine konzertierte Reaktion durch einen einzigen elektronischen Übergang vom quasiadiabatischen Edukt- zum quasiadiabatischen Produktzustand gekennzeichnet. Eine nichtkonzertierte Reaktion erfordert dagegen mindestens zwei voneinander unabhängige elektronische Übergänge. Im gängigsten Fall der nichtkonzertierten Reaktion braucht man drei quasiadiabatische elektronische Zustände zur Beschreibung der Reaktion (Abb. 11b). Ein Zustand repräsentiert das Edukt, einer das Produkt und der dritte (I in Abb. 11b) die Zwischenstufe. Die beiden elektronischen Übergänge der nichtkonzertierten Reaktion sind der Übergang vom Eduktzustand zu dem der Zwischenstufe und der Übergang vom Zustand der Zwischenstufe zu dem des Produktes. In diesem Abschnitt beschränken wir die Diskussion nichtkonzertierte Reaktionen auf solche, die durch drei Elektronenzustände charakterisiert sind. Es gibt Situationen, bei denen mehr als drei Elektronenzustände berücksichtigt werden müssen; deren Diskussion ist aber eine offensichtliche Verallgemeinerung des einfachsten Falles.

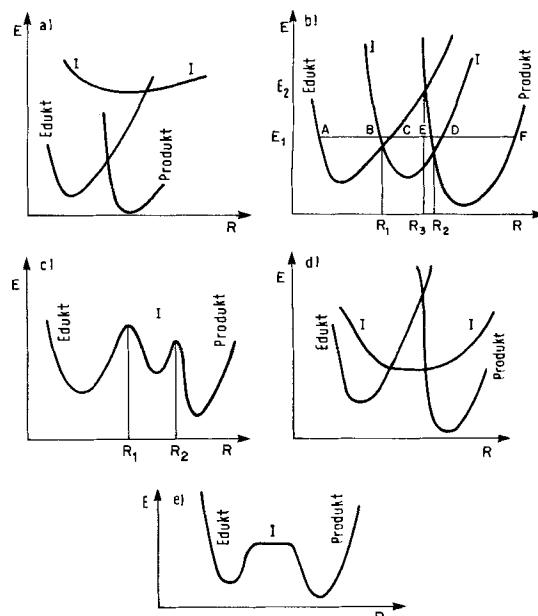


Abb. 11. a) Der dritte Elektronenzustand (Zwischenstufe) (I) liegt energetisch zu hoch, als daß er populiert werden könnte; die Reaktion verläuft deshalb konzertiert; b) der dritte Elektronenzustand (I) liegt energetisch so tief, daß Übergänge Edukt \rightarrow I und I \rightarrow Produkt möglich sind; bei der Energie E_1 verläuft die Reaktion nicht konzertiert, bei Energien im Bereich von E_2 konkurrieren konzertierte und nichtkonzertierte Reaktionsablauf miteinander (vgl. Text); c) adiabatische Repräsentation der Abb. 11b; d) flache quasiadiabatische Potentiafläche der Zwischenstufe, wie sie im Falle eines intermedialen Diradikals erwartet werden kann; e) adiabatische Repräsentation zu Abb. 11d mit flacher Barriere.

Folgende Punkte müssen hier qualitativ diskutiert werden:
1. Eine nichtkonzertierte Reaktion erfordert definitionsgemäß mindestens zwei elektronische Übergänge. Warum brechen die elektronischen Symmetrieregeln bei nichtkonzertierten Reaktionen zusammen, und welcher Art – wenn überhaupt vorhanden – sind die neuen Symmetrieregeln? 2. Wie kann man mit einfachen Rechnungen feststellen, ob eine Reaktion nichtkonzertierte ist? 3. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der hier gegebenen Definition einer nichtkonzertierte Reaktion und den sonst in der Literatur üblichen Definitionen?

Um die erste Frage zu beantworten, betrachten wir Abbildung 11b. Bei der Energie E_1 ist der direkte Übergang Edukt \rightarrow Produkt in einem einzigen Schritt nicht möglich, da die

Überlappung der Kernfunktionen extrem klein ist. Der Übergang Edukt \rightarrow I hingegen ist möglich, da die Überlappung der Kernfunktionen im Bereich der Kernanordnung R_1 als Folge des Kreuzens der Potentialflächen von Edukt und I vergleichsweise groß ist. Befindet sich das System nun im Zustand I, dann schwingen die Kerne mit der Amplitude BD. Im Verlauf einer Kernschwingung (10^{-13} s) halten sich die Kerne auch im Bereich ED auf, wo die Kernfunktionen des Zustandes I mit denen des Produktzustandes überlappen; ein Übergang von I zum Produkt wird möglich, wodurch die Reaktion beendet wird. Es läßt sich zeigen, daß der Elektronenterm der Übergangswahrscheinlichkeit zweier unabhängiger Übergänge, der ja dem Elektronenterm in T_1 bei den konzertierten Reaktionen entspricht, durch den Ausdruck (25) gegeben ist^[13, 28]:

$$\langle \psi_e^p | H_e | \psi_e^l \rangle_{R_2} \langle \psi_e^l | H_e | \psi_e^R \rangle_{R_1} \quad (25)$$

Die Indices R_1 und R_2 zeigen an, daß nur Kernanordnungen im Bereich von R_1 und R_2 berücksichtigt werden. Die Herleitung der elektronischen Symmetrieregeln beruht darauf, daß der Elektronenterm der Übergangsmatrix die Form $\langle \psi_e^p | H_e | \psi_e^R \rangle_{R_1}$ hat, in der die Elektronenzustände von *Edukt* und *Produkt* im gleichen Integral erscheinen. Derartige Integrale treten im analogen Ausdruck (25) der nichtkonzertierten Reaktionen nicht auf; dies ist der Grund, warum die einfachen elektronischen Symmetrieregeln der konzertierten Reaktionen bei nichtkonzertierten Reaktionen versagen. Andere Regeln sind aber möglich^[28]. Wir können die beiden Terme in (25) als die Elektronenterme der beiden unabhängigen konzertierten Reaktionen Edukt \rightarrow I und I \rightarrow Produkt betrachten, für die natürlich – jeweils für sich – die Symmetrieregeln gelten! Liegt beispielsweise R_1 sehr nahe bei einer symmetrischen Kernanordnung R_1^0 und gehören die beiden Zustandsfunktionen ψ_e^p und ψ_e^l zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen der Symmetriepunktgruppe der Kernanordnung R_1^0 , dann ist die Reaktion Edukt \rightarrow I symmetrieverboten. Ihre Geschwindigkeitskonstante, und folglich auch die der nichtkonzertierten Gesamtreaktion, ist klein. Das gleiche Argument gilt für den Schritt I \rightarrow Produkt bei der Kernanordnung R_2 (weitere Details siehe^[28]).

Zur zweiten Frage! Nachdem gezeigt wurde, wie die Beteiligung eines dritten Zustandes eine Reaktion nichtkonzertiert machen kann, wollen wir kurz zeigen, wie sich prüfen läßt, ob eine gegebene Reaktion konzertiert ist oder nicht. Als erstes schreibt man die Strukturen möglicher und wahrscheinlicher Zwischenstufen auf; dann werden für jede davon entsprechend der Hückel-Theorie die quasiadiabatischen Zustände konstruiert. Bei der Ringschlußreaktion von Butadien könnte man an ein Diradikal mit radikalischen Zentren an C¹ und C⁴ denken^[29]. Die Potentialfläche dieses quasiadiabatischen Diradikals könnte wie in Abbildung 11a gelegen sein; dann ist die Reaktion konzertiert. Diese Potentialfläche könnte aber auch wie in Abbildung 11b gelegen sein; dann ist die Reaktion bei einem Energieinhalt von etwa E_1 nichtkonzertiert. Wird aber die Energie durch thermische oder laserinduzierte Schwingungsanregung auf E_2 erhöht, dann beginnt die konzertierte Reaktion Edukt \rightarrow Produkt mit der nichtkonzertierten zu konkurrieren. Es gibt experimentelle Hinweise für die Koexistenz konzertierter und nichtkonzertierter Reaktionswege^[30].

Zur dritten Frage: Alle älteren Definitionen^[26a-d, 27] einer nichtkonzertierten Reaktion können aus der vorliegenden Definition abgeleitet werden. Die zur nichtkonzertierten Reaktion (Abb. 11b) korrespondierende adiabatische Potentialfläche wird in Abbildung 11c gezeigt. Die Anwesenheit der Zwischenstufe in Abbildung 11b erzeugt ein lokales Minimum auf der Potentialfläche in Abbildung 11c zwischen Edukt und Produkt. Eine der frühen Definitionen^[27b] einer nichtkonzertierten Reaktion fordert ein solches Minimum. Es gibt aber die Möglichkeit, daß die Potentialfläche der Zwischenstufe zwischen ihren Schnittpunkten mit den beiden anderen Potentialflächen (Edukt und Produkt) sehr flach ist. Rechnungen legen nahe, daß eine solche flache Potentialfläche beispielsweise für intermediäre Diradikale sehr wahrscheinlich ist^[27a, 29]. Abbildung 11d, die eine nichtkonzertierte Reaktion repräsentiert, zeigt eine derartige Situation. Die dazu korrespondierende adiabatische Potentialfläche (Abb. 11e) ist flach, ohne lokales Minimum.

Die Möglichkeit, daß einer nichtkonzertierten Reaktion solch eine flache (adiabatische) Barriere zukommt, wurde bereits in der Literatur diskutiert^[27a]. Unsere Beschreibung einer nichtkonzertierten Reaktion stimmt völlig mit der Beschreibung von *Doering* und *Sachdev*^[27c] überein. Nach diesen Autoren treten bei den intermediären Spezies schwingungsangeregte Zustände auf.

Der hier vorgelegte Formalismus für Geschwindigkeitskonstanten vereinigt zwanglos die Folgerungen aus den experimentellen Untersuchungen über die Kriterien einer nichtkonzertierten Reaktion. Der Formalismus beantwortet aber nicht explizit^[28] die Frage nach der minimalen Lebensdauer, die einer Spezies zukommen muß, damit sie als Zwischenstufe angesehen werden kann, sondern zeigt vielmehr, daß diese Frage sinnlos ist, da es kontinuierliche Übergänge zwischen konzertierten und nichtkonzertierten Prozessen gibt.

Diese Untersuchungen wurden teilweise durch die National Science Foundation und die Energy Research and Development Administration unterstützt.

Eingegangen am 18. Mai 1978 [A 27f]
Übersetzt von Dr. Wolf-Dieter Stohrer, Frankfurt/Main

- [1] Übersichten: T. F. George, J. Ross, Annu. Rev. Phys. Chem. 24, 263 (1973); J. C. Light, Adv. Chem. Phys. 19, 1 (1971); R. D. Levine in: M. T. P. International Review of Science, Theoretical Chemistry, Butterworths, Oxford 1971.
- [2] a) A. B. Elkowitz, R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. 62, 2504 (1975); A. Kuppermann, G. Schatz, ibid. 62, 2502 (1975); R. B. Walker, J. C. Light, A. Altenberger-Sicsek, ibid. 64, 1166 (1976); b) G. C. Schatz, J. Ross, ibid. 66, 1021, 1037, 2943 (1977).
- [3] E. Wigner, E. E. Witmer, J. Phys. 51, 859 (1928).
- [4] K. Shuler, J. Chem. Phys. 21, 624 (1953).
- [5] R. B. Woodward, R. Hoffmann: Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969); Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970; The Conservation of Orbital Symmetry. Academic Press, New York/Verlag Chemie, Weinheim 1970; R. E. Lehr, A. P. Marchand: Orbital Symmetry. Academic Press, New York 1972; Trong Anh Nguyen: Les Regles de Woodward-Hoffmann. Ediscience, Paris (?) 1970; Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1972; J. Michl, Top. Curr. Chem. 46, 1 (1974).
- [6] Aus der umfangreichen Literatur wurden einige Beispiele ausgewählt:
a) Störungstheorie: K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 498 (1966); K. Fukui, H. Fujimoto, ibid. 41, 1989 (1968); b) Aromatizität: G. Evans, Trans. Faraday Soc. 35, 824 (1939); M. J. S. Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, 75 (1966); Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 761 (1971); c) Möbius-Hückel-Näherung: H. E. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc. 88, 1564 (1966); S. Masamune, N. Darby, Acc. Chem. Res. 4, 272 (1971); d) Nodale Eigenschaften von Wellenfunktionen: C. Trindle, J. Am. Chem. Soc. 92, 3251 (1970); e) aktivierter Komplex

- und Reaktionskoordinate: *R. F. W. Bader*, Can. J. Chem. 40, 1164 (1962); *J. W. McIver, Jr., R. E. Stanton*, J. Am. Chem. Soc. 94, 8620 (1972); *J. W. McIver, Jr.*, Acc. Chem. Res. 7, 72 (1974); *R. Pearson*, ibid. 4, 152 (1971); *H. Metiu, J. Ross, R. Silbey, T. F. George*, J. Chem. Phys. 61, 3200 (1974); f) Kraftkonstanten: *L. Salem*, J. Am. Chem. Soc. 90, 543 (1968); *L. Salem, J. S. Wright*, ibid. 91, 5947 (1969); *L. Salem*, Chem. Phys. Lett. 3, 99 (1969); *L. S. Bartell*, J. Chem. Educ. 45, 754 (1968); g) Stoßtheorie: *T. F. George, J. Ross*, J. Chem. Phys. 55, 3851 (1971); h) andere Verfahren und Modelle: *W. A. Goddard III, T. H. Dunning, Jr., W. J. Hunt, P. J. Hay*, Acc. Chem. Res. 6, 368 (1973); *B. H. Mahan*, J. Chem. Phys. 55, 1015 (1971); *N. Epiotis*, J. Am. Chem. Soc. 94, 1924, 1935, 1941, 1946 (1972); 95, 1191 (1973); *D. N. Silver*, ibid. 96, 5959 (1974).
- [7] *H. E. Zimmerman*: Quantum Mechanics for Organic Chemist. Academic Press, New York 1975.
- [8] *Y. B. Band, K. F. Freed*, Chem. Phys. Lett. 28, 328 (1974); J. Chem. Phys. 63, 3382, 4479 (1975).
- [9] *M. G. Evans, M. Polanyi*, Trans. Faraday Soc. 34, 11 (1938); siehe auch *M. J. S. Dewar* in: Orbital Symmetry Papers. A. C. S., Washington 1974, S. 16.
- [10] Diskussionen quasadiabatischer Zustände aus der Sicht der Stoßtheorie: *T. F. O'Malley*, Adv. At. Mol. Phys. 7, 223 (1971); *S. Mukamel, J. Ross*, J. Chem. Phys. 66, 3759 (1977).
- [11] *H. Gebelein, J. Jortner*, Theor. Chim. Acta 25, 143 (1972).
- [12] *J. N. Levine*: Quantum Chemistry. Allyn and Bacon, Boston 1970; Molecular Spectroscopy. Wiley, New York 1975.
- [13] *H. Metiu*, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology 1974.
- [14] Da wir hier nur Symmetrieregeln vom WH-Typ analysieren, die auf den elektronischen Zuständen basieren, können wir uns auf wenige qualitative Eigenschaften der Kernfunktionen beschränken. In der niedrigst möglichen Approximation wird bei der Berechnung der Kernfunktionen des Eduktes lediglich das Potential des quasadiabatischen elektronischen Eduktzustandes herangezogen; bei Berechnungen höherer Ordnung muß auch der Produktzustand berücksichtigt werden.
- [15] a) *D. J. Wren, M. M. Menzinger*, J. Chem. Phys. 63, 4557 (1975); b) *R. A. Marcus*, Discuss. Faraday Soc. 29, 21 (1960); J. Chem. Phys. 44, 679 (1965); Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1964); *P. P. Schmidt*: Specialist Periodical Reports in Electrochemistry. Vol. 5. The Chemical Society, London 1975, S. 21ff.
- [16] *K. Freed*, Top. Appl. Phys., im Druck.
- [17] *J. R. Schrieffer*: Theory of Superconductivity. Benjamin, New York 1971.
- [18] *R. S. Knox*: Theory of Excitons. Supplement 5, Solid State Phys. (1963).
- [19] *J. M. Ziman*: Electrons and Phonons. Oxford University Press, Oxford 1972.
- [20] *E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross*: Molecular Vibrations. McGraw-Hill, New York 1955.
- [21] *D. S. Schonland*: Molecular Symmetry. Van Nostrand, Princeton 1965.
- [22] *R. M. Hochstrasser*: Molecular Aspects of Symmetry. Benjamin, New York 1966. Symmetrieregeln für T_3 sind bekannt.
- [23] a) *R. Hoffmann*, J. Chem. Phys. 49, 3739 (1968); b) mehrere andere Untersuchungen der Potentialfläche ergeben jedoch keine höhere Barriere für die Reaktion über eine trapezartige Kernanordnung. Aus Korrelationsdiagrammen (siehe [23a]) folgt, daß der Reaktionsweg über die trapezförmige Kernanordnung eine höhere Aktivierungsenergie hat; Berechnungen dieser Energie stimmen weder alle mit dieser Folgerung noch untereinander überein: *L. C. Cusachs, M. Krieger, C. W. McCurdy*, J. Chem. Phys. 49, 3740 (1968); *L. M. Raff, L. Stivers, R. N. Porter, D. L. Thompson, L. B. Sims*, ibid. 52, 3449 (1970); *F. L. Münn, A. B. Hanratty*, ibid. 53, 2543 (1970); Theor. Chim. Acta 19, 390 (1970).
- [24] *J. M. Henry, R. L. Jaffe, J. B. Anderson*, Chem. Phys. Lett. 20, 138 (1973) und unveröffentlichte Arbeiten; es gibt Unstimmigkeiten bezüglich der Rechenverfahren: *R. N. Porter, D. L. Thompson, L. M. Raff, J. M. White*, J. Chem. Phys. 62, 2429 (1975); *J. B. Anderson*, ibid. 62, 2446 (1975).
- [25] *R. C. Dougherty*, J. Am. Chem. Soc. 93, 7187 (1971); *W. T. A. M. van der Lugt, L. J. Oosterhoff*, Chem. Commun. 1968, 1235; J. Am. Chem. Soc. 91, 6042 (1969); vgl. auch *J. Michl* in [5].
- [26] a) *J. E. Baldwin, A. H. Andrist, R. K. Pischmidt, Jr.*, Acc. Chem. Res. 5, 402 (1972); b) *S. H. Bauer*, J. Am. Chem. Soc. 91, 3688 (1969); c) *J. A. Berson*, Acc. Chem. Res. 5, 406 (1972); d) *J. P. Low*, J. Chem. Educ. 51, 785 (1974); e) zur Anwendung der Orbitalsymmetrie auf nichtkonzertierte Reaktionen siehe [26a, c].
- [27] a) *R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell, R. Gleiter*, J. Am. Chem. Soc. 92, 7091 (1970); b) *A. H. Andrist*, J. Org. Chem. 37, 1772 (1972); c) *W. Doering, K. Sachdev*, J. Am. Chem. Soc. 96, 1168 (1974).
- [28] *H. Metiu, J. Ross, T. F. George*, Chem. Phys. 11, 259 (1975).
- [29] Detaillierte Diskussion der Orbitale und Zustandsfunktionen von Dira-dikalen siehe *L. Salem, C. Rowland*, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 92 (1972).
- [30] *J. E. Baldwin, A. H. Andrist*, Chem. Commun. 1970, 1561.