

### III. Reaktionsdynamik

#### 1. Dichtematrizen

bisher: Betrachtung von Zuständen  
eines isolierten Einzelsystems

jetzt: System in Wechselwirkung mit  
seiner Umgebung

→ Gesamtsystem = System + Umgebung

$Q_s$ : Systemkoordinaten

$\{\psi_n(Q_s)\}$ : vollständige orthonormale Basis  
von Systemzuständen

$Q_u$ : Umgebungskoordinaten

$\{\varphi_m(Q_u)\}$ : vollständige orthonormale Basis  
von Umgebungszuständen

Zustand des Gesamtsystems:

$$\Psi(Q_s, Q_u) = \sum_{n,m} A_{nm} \psi_n(Q_s) \cdot \varphi_m(Q_u)$$

Messung einer Observablen des Systems

$A_S \Rightarrow \hat{A}_S$  wirkt nur aus Systemzustände

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}_S \rangle &= \int dQ_S \int dQ_U \Psi(Q_S, Q_U)^* \hat{A}_S \Psi(Q_S, Q_U) \\ &= \int dQ_S \int dQ_U \sum_{n', m'} A_{n', m'}^* \psi_{n'}^*(Q_S) \psi_{m'}(Q_U) \\ &\quad \hat{A}_S \sum_{n, m} A_{n, m} \psi_n(Q_S) \psi_m(Q_U) \\ &= \sum_{n', m'} \sum_{n, m} A_{n', m'}^* A_{n, m} \underbrace{\int dQ_U \psi_{m'}^*(Q_U) \psi_m(Q_U)}_{= \delta_{m', m}} \\ &\quad \cdot \int dQ_S \psi_{n'}^*(Q_S) \hat{A}_S \psi_n(Q_S) \\ &= \sum_{n', n} \underbrace{\left( \sum_m A_{n', m}^* A_{n, m} \right)}_{= p_{n n'}} \int dQ_S \psi_{n'}^*(Q_S) \hat{A}_S \psi_n(Q_S) \\ &= \sum_{n', n} p_{n n'} \langle \psi_{n'} | \hat{A}_S | \psi_n \rangle\end{aligned}$$

Die Wirkung der Umgebung auf Systemobservable wird durch die Dichtematrix vollständig beschrieben.

Eigenschaften der Dichtematrix:

-  $\underline{\rho}$  ist hermitesch

$$\rho_{nn'} = \sum_m A_{n'm}^* A_{nm} = \left( \sum_m A_{nm}^* A_{n'm} \right)^* = \rho_{n'n}^*$$

-  $\underline{\rho}$  ist normiert und positiv semidefinit

$$\sum_n \rho_{nn} = \sum_{n,m} A_{nm}^* A_{nm} = 1$$

$$\rho_{nn} = \sum_m |A_{nm}|^2 \geq 0$$

Spur ("trace") einer Matrix  $\underline{A}$ :

$$\text{tr}(\underline{A}) = \sum_i A_{ii}$$

Die Spur ist invariant unter unitärer Transformation, d.h. dem Wechsel zwischen orthonormalen Basen:  $\underline{U}^+ \underline{U} = 1 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \text{tr}(\underline{U}^+ \underline{A} \underline{U}) &= \sum_{i,j,k} U_{ij}^+ A_{jk} U_{ki} \\ &= \sum_{j,k} A_{jk} \underbrace{\sum_i U_{ki} U_{ij}^+}_{= (\underline{U} \underline{U}^+)_{kj} = \delta_{kj}} \\ &= \sum_j A_{jj} \\ &= \text{tr}(\underline{A}) \end{aligned}$$

Spur eines Operators  $\hat{A}$  :

$$\text{tr}(\hat{A}) = \sum_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_i A_{ii}$$

wobei  $\psi_i$  eine beliebige vollständige orthonormale Basis ist.

Die Spur ist unabhängig von der Basiswahl, da die Spur invariant unter Basiswechsel ( $\rightarrow$  unitärer Transformation) ist.

Rechenregeln:

$$\text{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{A})$$

$$\text{tr}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{C}\hat{A}) = \text{tr}(\hat{C}\hat{A}\hat{B})$$

Berechnung von Erwartungswerten mittels Spurbildung:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_S \rangle &= \text{tr}(\hat{A}_S \hat{\rho}) \\ &= \sum_{n'} \langle \psi_{n'} | \hat{A}_S \hat{\rho} | \psi_{n'} \rangle \\ &= \sum_{n, n'} \langle \psi_{n'} | \hat{A}_S | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{\rho} | \psi_{n'} \rangle \\ &= \sum_{n, n'} \langle \psi_{n'} | \hat{A}_S | \psi_n \rangle \rho_{nn'} \end{aligned}$$

mit dem Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \sum_{n, n'} |\psi_n\rangle \rho_{nn'} \langle \psi_{n'}|$$

als basisfreier Darstellung der Dichtematrix.

reiner Zustand:

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \hat{A}_S \rangle &= \text{tr}(\hat{A}_S |\psi\rangle \langle \psi|) \\ &= \sum_i \langle \psi_i | \hat{A}_S | \psi \rangle \langle \psi | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i \langle \psi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A}_S | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}_S | \psi \rangle \end{aligned}$$

$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$  ist ein Projektionsoperator.

Es gilt:  $\hat{P}_\psi |\psi\rangle = |\psi\rangle$

$$\hat{P}_\psi^2 = \hat{P}_\psi$$

$$\Rightarrow \text{tr}(\hat{P}_\psi) = \text{tr}(\hat{P}_\psi^2) = 1$$

Diagonalisation der Dichtematrix:

$$\underline{\rho} = \underline{U} \underline{w} \underline{U}^{\dagger}, \quad \underline{U}^{\dagger} = \underline{U}, \quad \underline{w} \text{ diagonal}$$

$$\Rightarrow \sum_{n, n'} |\psi_n\rangle \rho_{nn'} \langle \psi_{n'}| =$$

$$\sum_{n, n'} |\psi_n\rangle \sum_m U_{nm} w_m U_{mn'}^{\dagger} \langle \psi_{n'}| =$$

$$\sum_m \sum_{n, n'} U_{nm} |\psi_n\rangle \cdot w_m \cdot \langle \psi_{n'}| U_{n'm}^* =$$

$$\sum_m \left( \sum_n U_{nm} |\psi_n\rangle \right) \cdot w_m \cdot \left( \sum_{n'} U_{n'm} \langle \psi_{n'}| \right) =$$

$$\sum_m |\tilde{\psi}_m\rangle w_m \langle \tilde{\psi}_m|$$

mit  $|\tilde{\psi}_m\rangle = \sum_n U_{nm} \psi_n$ .

Da  $\text{tr}(\hat{\rho}) = \sum_n w_n = 1$  und  $w_n \geq 0$  haben die  $w_n$  die Bedeutung von Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände  $|\tilde{\psi}_n\rangle$  und es gilt

$$1 \geq w_n \geq 0$$

$$\text{tr}(\hat{\rho}^2) = \sum_m w_m^2 \leq \sum_m w_m = 1$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn nur ein  $w_m$  von Null verschieden ist.

Unterscheidung:

- reine Zustände

→ Systemzustand wird durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben

$$\rightarrow \text{tr}(\hat{\rho}^2) = 1, \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$$

- gemischte Zustände

→ Systemzustand kann nicht durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben werden

$$\rightarrow \text{tr}(\hat{\rho}^2) < 1, \quad \hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$$

Zeitliche Entwicklung ohne  
System - Umgebungs - Kopplung

$$\frac{d}{dt} w_n = 0 \quad , \quad i\hbar \frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \hat{H} \psi_n \quad \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_n |\psi_n\rangle w_n \langle \psi_n| \\ &= \sum_n \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial t} \right\rangle w_n \langle \psi_n| + |\psi_n\rangle w_n \left\langle \frac{\partial \psi_n}{\partial t} \right| \\ &= \sum_n \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi_n\rangle w_n \langle \psi_n| + |\psi_n\rangle w_n \langle \psi_n| \hat{H} \cdot \left(-\frac{1}{i\hbar}\right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned}$$

(Liouville - von Neumann - Gleichung)

$$\psi_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \psi_n(0) \quad \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \sum_n |\psi_n(t)\rangle \cdot w_n \cdot \langle \psi_n(t)| \\ &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi_n(0)\rangle \cdot w_n \cdot \langle \psi_n(0)| e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{\rho}(0) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \end{aligned}$$



## Thermische Ensemble

Eine in der Energiedarstellung diagonale Dichtematrix ist stationär:

$$\hat{\rho}(0) = \sum_n |\psi_n\rangle w_n \langle \psi_n|, \quad \hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \hat{\rho}(t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{\rho}(0) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \\ &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle w_n \langle \psi_n| e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ &= \sum_n |\psi_n\rangle w_n \langle \psi_n| = \hat{\rho}(0) \end{aligned}$$

Boltzmann-Verteilung  $w_n \sim e^{-\frac{E_n}{kT}}$   
beschreibt thermische Ensemble

$$\Rightarrow w_n = \frac{1}{Q(T)} e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

Zustandssumme  $Q(T) = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$   
ergibt die Normierung

thermische Dichtematrix:

$$\hat{\rho}_T = \frac{1}{Q(T)} \sum_n |\psi_n\rangle e^{-\frac{E_n}{kT}} \langle \psi_n| = \frac{1}{Q(T)} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}$$

Verknüpfung mit der statistischen  
Thermodynamik

$$A = -kT \ln(Q(T))$$

↑

freie (Helmholzsche) Energie

## 2. Reaktionsgeschwindigkeiten

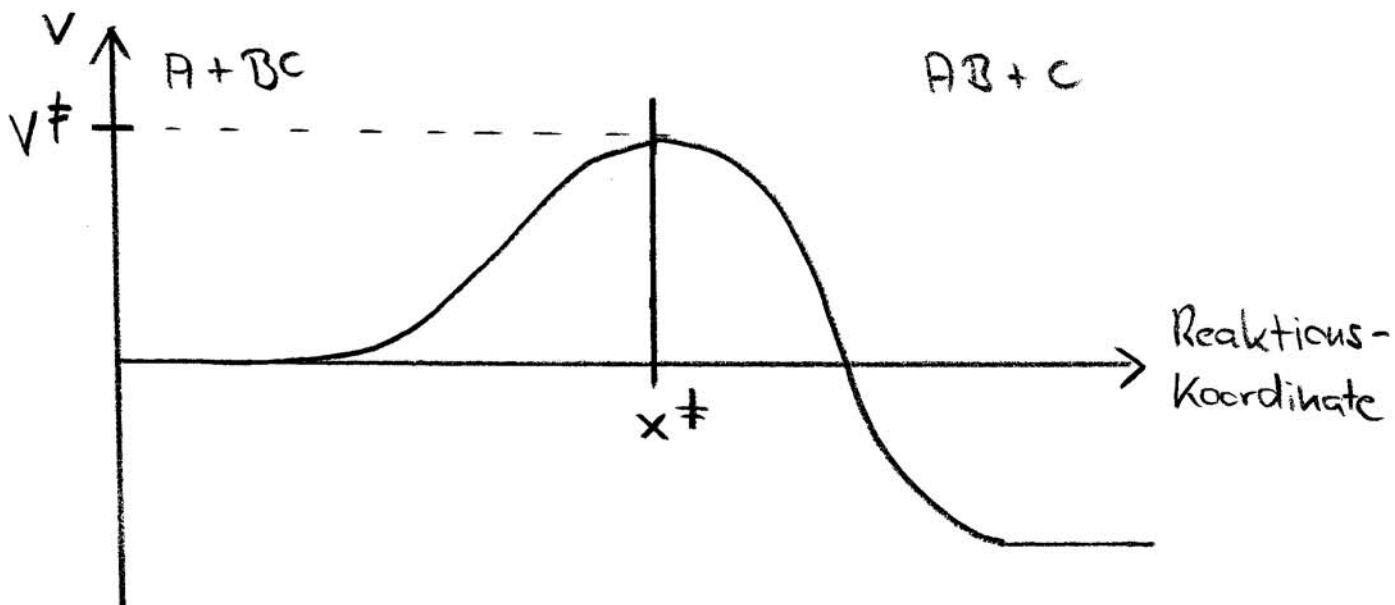
bimolekulare Reaktion:  $A + BC \rightarrow AB + C$

Kinetik: 
$$\frac{d[AB]}{dt} = k(T) \cdot [A] \cdot [BC]$$

↑  
thermische  
Geschwindigkeitskonstante

Dies impliziert folgende grundlegende Annahme:  
die Reaktionsgeschwindigkeit ist klein  
verglichen mit der Thermalisierungsgeschwindig-  
keit der Reaktanten  $\Rightarrow$   
die Reaktanten bleiben während der  
gesamten Reaktion im thermischen Gleichgewicht

Potentialschema (in 1D)



Heavyside-Funktion zur Unterscheidung von Reaktanten und Produkten

$$h = \begin{cases} 1 & \text{auf der Produktseite (z.B. } x \rightarrow x^\ddagger) \\ 0 & \text{auf der Reaktantenseite (z.B. } x \leftarrow x^\ddagger) \end{cases}$$

Dichtematrix für Reaktanten im thermischen Gleichgewicht:

$$\hat{\rho} = (1-h) e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \cdot \frac{1}{Q_{\text{Reak}}}$$

$\uparrow$  Projektor auf den Reaktantenbereich       $\nwarrow$  Zustandssumme der Reaktanten

(Ordnung von  $(1-h)$  und  $e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}$  beeinflusst Ergebnis irrelevant, wenn die Ausgangsvoraussetzungen erfüllt sind)

zeitliche Entwicklung:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} (1-h) e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \cdot \frac{1}{Q_{\text{Reak}}}$$

Produktmenge zum Zeitpunkt  $t$  :

$$\begin{aligned}\langle h \rangle(t) &= \text{tr} ( h \cdot \hat{\rho}(t) ) \\ &= \frac{1}{Q_R} \text{tr} ( h e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} (1-h) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} )\end{aligned}$$

Zuwachsrate der Produktmenge :

$$\frac{d}{dt} \langle h \rangle(t) = \frac{1}{Q_R} \text{tr} ( h \cdot \frac{d}{dt} ( e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} (1-h) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} ) )$$

$$\frac{d}{dt} ( e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} (1-h) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} ) =$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \cdot \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \right) (1-h) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} +$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} (1-h) \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H} \right) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} =$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H} h - \frac{i}{\hbar} h \hat{H} \right) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} =$$

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, h] e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$$

## Der Flußoperator

$$\hat{F} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, h]$$

mißt den Fluß durch die Trennfläche.

Beispiel: 1D-Flußoperator,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(x)$$

$$\hat{F} = \frac{i}{\hbar} \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V, h \right] = \frac{i}{\hbar} \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, h \right]$$

$$= \frac{i}{2\hbar m} \cdot \left( \hat{p} [\hat{p}, h] + [\hat{p}, h] \hat{p} \right)$$

$$\frac{i}{\hbar} [\hat{p}, h] = \frac{dh}{dx} = \frac{d}{dx} \Theta(x-x^\ddagger) = \delta(x-x^\ddagger)$$

(da  $\int_{-\infty}^x dx' \delta(x'-x^\ddagger) = \Theta(x-x^\ddagger)$ )

$$\Rightarrow \hat{F} = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{p}}{m} \delta(x-x^\ddagger) + \delta(x-x^\ddagger) \frac{\hat{p}}{m} \right)$$

klassisch mechanisch:

$$F = v \cdot \delta(x-x^\ddagger)$$

Geschwindigkeitskonstante nach Abklingen der Einschwingprozesse:

$$k(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle h \rangle$$

$$= \frac{1}{Q_R} \lim_{t \rightarrow \infty} \text{tr} \left( h e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{F} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \right)$$

$$= \frac{1}{Q_R} \text{tr} \left( \hat{P}_{\text{prod}} \hat{F} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \right)$$

$$\text{mit } \hat{P}_{\text{prod}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} h e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \right)$$

Interpretation:

thermisch gewichteter Fluß:  $\frac{1}{Q_R} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \hat{F}$

Projektor auf Produktzustände:  $\hat{P}_{\text{prod}}$

Flußkorrelationen in der klassischen Mechanik

→ einfache Interpretation

→ Theorie des Übergangszustandes

Übergang (im Eindimensionalen)

Quantenmechanik → klassische Mechanik

Ensemble:

$$\text{tr}(\hat{\rho}) \rightarrow \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 w(x_0, p_0)$$

Spur über Dichtematrix  
Integral über eine Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum

Der Normierungsfaktor  $\frac{1}{2\pi\hbar}$  beschreibt, wieviel „Platz“ ein quantenmechanischer Zustand im Phasenraum einnimmt.

thermische Mittelung:

$$\text{tr}(\dots e^{-\hat{H}/kT}) \rightarrow \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \dots e^{-\frac{E(x_0, p_0)}{kT}}$$

Zustandssumme:

$$\text{tr}(e^{-\hat{H}/kT}) \rightarrow \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 e^{-\frac{E(x_0, p_0)}{kT}}$$



Fluß:

$$\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, e(x-x^\dagger)] \rightarrow \frac{p}{m} \cdot \delta(x_0 - x^\dagger)$$

Projektor auf Produktzustände:

$$e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} h(x) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \rightarrow h(x(t))$$

wobei  $x(t)$  die Trajektorie ist, die die Anfangsbedingung  $x(0) = x_0$ ,  $p(0) = p_0$  erfüllt.

Folglich:

$$\begin{aligned} K(T) &= \frac{1}{Q_R} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 e^{-\frac{E(x_0, p_0)}{kT}} \\ &\quad \cdot \frac{p_0}{m} \delta(x_0 - x^\dagger) \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} h(x(t)) \\ &= \frac{1}{Q_R} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_0 \frac{p_0}{m} e^{-\frac{E(x^\dagger, p_0)}{kT}} \\ &\quad \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} h(x(t)) \end{aligned}$$

Die Energie der Trajektorie ist

$$E(x^\ddagger, p_c) = \frac{p_c^2}{2m} + V(x^\ddagger)$$

Die einzige Größe, die die zeitliche Entwicklung des System beinhaltet, ist der dynamische Faktor

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(x(t))$$

der bestimmt, ob das System auf der Produktseite

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(x(t)) = 1$$

oder der Reaktantenseite

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(x(t)) = 0$$

endet, wenn die Trajektorie am Phasenraumpunkt  $x_c = x^\ddagger, p_c$  startet.

Eine näherungsweise Behandlung des dynamischen Faktors führt zur Theorie des Übergangszustands.

# Theorie des Übergangszustandes

Näherungsannahme:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(x(t)) = \begin{cases} 1 & \text{für } p_0 > 0 \\ 0 & \text{für } p_0 < 0 \end{cases}$$

⇒ die Trajektorie endet auf der Seite der Trennfläche, in deren Richtung sie startet (keine Richtungsumkehr)

$$\Rightarrow k(T) = \frac{1}{Q_R} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^{\infty} dp_0 \frac{p_0}{m} e^{-\frac{E(x^\ddagger, p_0)}{kT}}$$

Keine zeitliche Dynamik → thermodynamische Betrachtung ausreichend

$$E(x^\ddagger, p_0) = \frac{p_0^2}{2m} + V(x^\ddagger) \Rightarrow$$

$$k(T) = \frac{e^{-\frac{V(x^\ddagger)}{kT}}}{2\pi\hbar \cdot Q_R} \cdot \underbrace{\int_0^{\infty} dp_0 \frac{p_0}{m} e^{-\frac{p_0^2}{2mkT}}}_{=I}$$

Berechnung von  $I$  :

$$\text{Substitution } z = \frac{p_0^2}{2mkT} \Rightarrow dz = \frac{p_0}{mkT} dp_0$$

$$I = kT \int_0^{\infty} dz e^{-z} = kT$$

1D - Geschwindigkeitskonstante :

$$k(T) = \frac{1}{Q_R(T)} \cdot \frac{kT}{2\pi\hbar} \cdot e^{-\frac{V(x^\ddagger)}{kT}}$$

Geschwindigkeitskonstante im Mehrdimensionalen:

Separiere Reaktionskoordinate (Normalmode mit imaginärer Frequenz)  $x_R$  am Sattelpunkt

$$\underline{x} = (x_R, x_2, x_3, \dots, x_f)$$

$$k(T) = \frac{1}{Q_R(T)} \left( \frac{1}{2\pi\hbar} \right)^f \cdot \int_0^{\infty} dp_R \frac{p_R}{m}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_2 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} dp_3 \int_{-\infty}^{\infty} dx_3 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_f \int_{-\infty}^{\infty} dx_f$$
$$e^{-E(x_R^\ddagger, p_R, x_2, p_2, x_3, p_3, \dots, x_f, p_f)/kT}$$

$$E(x_R^\ddagger, p_R, x_1, p_1, \dots, x_f, p_f) =$$

$$\frac{p_R^2}{2} + \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2} + V(x_R^\ddagger, x_1, \dots, x_f)$$

in massen gewichteten Koordinaten  $\Rightarrow$

$$k(T) = \frac{1}{Q_R(T)} \cdot \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty dp_R p_R e^{-\frac{p_R^2}{2kT}}$$

$$\cdot \underbrace{\left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{f-1} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_f \int_{-\infty}^{\infty} dx_f \cdot e^{-\frac{E_{\perp}}{kT}}}_{\text{Zustandssumme der } f-1 \text{ Freiheitsgrade}}$$

mit:  $E_{\perp} = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2} + V(x_R^\ddagger, x_1, \dots, x_f)$

$\rightarrow$  Zustandssumme der  $f-1$  Freiheitsgrade außer der Reaktionskoordinate am Übergangszustand  $x_R = x_R^\ddagger$

(im Eindimensionalen:  $e^{-V(x_R^\ddagger)/kT}$ ),

$$Q^\ddagger(T)$$

$$\Rightarrow k(T) = \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{Q^\ddagger(T)}{Q_R(T)}$$

Übergang zu freier Energie:

$$Q = e^{-A/kT}, \quad A: \text{freie (Helmholtz'sche) Energie}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow k(T) &= \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{e^{-A^\ddagger/kT}}{e^{-A_R/kT}} \\ &= \frac{kT}{2\pi\hbar} e^{-\frac{1}{kT} \underbrace{(A^\ddagger - A_R)}_{= \Delta A^\ddagger}} \\ &\quad \text{freie Aktivierungsenergie} \end{aligned}$$

in Mol-bezogenen Größen:

$$k(T) = \frac{RT}{2\pi\hbar} e^{-\Delta A^\ddagger/RT}$$

bezogen auf Standardbedingungen (konstanter Druck):

$$k(T) = \frac{RT}{2\pi\hbar} e^{-\Delta G^\ddagger/kT}$$

Näherungen der Theorie des Übergangszustands:

- klassische Mechanik ( $\rightarrow$  kein Tunneln)
- kein Wiederüberschreiten (Recrossing) der Trennfläche