

Zusammenfassung

Diese theoretische Arbeit behandelt Tunnelprozesse in Wasserstofftransferreaktionen von drei und mehratomigen Molekülen, dabei werden hauptsächlich Moleküle mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen betrachtet. Insbesondere wird die Zustandsspezifität der Tunnelaufspaltung von Schwingungsniveaus untersucht. Eine theoretische Beschreibung erfordert die Lösung der vieldimensionalen Schrödinger-Gleichung.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung und der Vergleich von semiklassischen Methoden mit quantenmechanisch exakten Ergebnissen. In der semiklassischen Mechanik wird die Propagation eines Wellenpaketes durch ein Ensemble klassischer Trajektorien beschrieben. Zwei verschiedene Methoden wurden untersucht: Die erste Methode ermöglicht die Berücksichtigung von Tunneleffekten in Simulationen, die auf klassischen Trajektorien basieren. Sie beruht auf Trajektorien, die im verbotenen Bereich (d.h., "unter der Barrier") verlaufen; die zugehörigen Bewegungsgleichungen wurden von Takatsuka *et al.* [Phys. Rep. **322**, 347 (1999)] eingeführt. Die neue Methode unterscheidet sich daher von vorhergehenden Ansätzen, in denen Tunnelprozesse vornehmlich durch vorgegebene Pfade - z.B. Geraden - definiert sind. Die Wirksamkeit der neuen Methode wurde für generische Potentialenergieflächen mit symmetrischer Modenkopplung und für ein Modell des HC_2^- Anions gezeigt. Die zweite semiklassische Methode ist eine Kombination der semiklassischen Propagation mittels des Herman-Kluk Propagators mit harmonischer Inversion von Kreuz-Korrelationsfunktionen durch die Filter-Diagonalisierungs-Methode [V. A. Mandelshtam, M. Ovchinnikov, J. Chem. Phys. **108**, 9206 (1998)]. Diese Methode wurde bisher als ein hybrider quantenmechanisch-semiklassischer Ansatz betrachtet. Die Untersuchungen in dieser Arbeit legen nahe, dass es sich im wesentlichen um eine reine semiklassische Methode handelt. Anwendungen der Methode auf ein und zwei-dimensionale Systeme wurden gegeben.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Beschreibung von Tunnelprozessen in Wasserstofftransferreaktionen polyatomarer Moleküle. Eine effiziente Darstellung des vieldimensionalen Hamiltonians wurde abgeleitet, die auf sogenannten Reaktions-Ebenen-Koordinaten basiert, die ursprünglich von Takada und Nakamura [J. Chem. Phys. **102**, 3977 (1995)] verwendet wurden. Die Koordinaten beschreiben eine kollektive Verschiebung der Atome. Die Verbindung dieses Ansatzes mit der *multi-configuration time dependent Hartree* (MCTDH) Methode führt zu einem effizienten Verfahren zur Lösung der vieldimensionalen Schrödinger-Gleichung.

Als ein Beispiel wurde das neue Verfahren angewandt auf die Tautomerisation von Tropolon. Dabei wurde insbesondere eine Mode bei 360 cm^{-1} , die Reaktionsmode, identifiziert, die eine signifikante Modenspezifität zeigt. Außerdem wurde das IR-Spektrum durch ein 12D Modell simuliert. Die Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung experimenteller Resultate diskutiert, wobei neue Zuordnungen wichtiger Details des Spektrums nahegelegt werden.