

Über das Proton des Chemikers

VON HERBERT ZIMMERMANN*

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau

Zusammenfassung

Es wird der Tunneleffekt im Doppelminimumpotential von Wasserstoffbrückenbindungen anhand quantenmechanischer Modellrechnungen diskutiert. Nach den Untersuchungen sind die Tunnelraten in symmetrischen und schwach unsymmetrischen Doppelminimumpotentialen sehr hoch. Sie hängen empfindlich von den Potentialparametern ab und sind am größten im Fall des symmetrischen Doppelminimumpotentials. Für die Wasserstoffbrückenbindungen im $\text{H}_3\text{O}_4^\oplus$ -Ion, das in wäßrigen Säurelösungen vorliegt, werden Tunnelhäufigkeiten von der Größenordnung 10^{12} sec^{-1} abgeschätzt.

Jeder physikalischen Messung ist eine charakteristische Meßzeit τ zuzuordnen, die durch die Meßmethode vorgegeben ist. Am Beispiel des Ammoniaks wird diskutiert, daß bei der Messung des Absorptionsspektrums und der Dielektrizitätskonstante Moleküle verschiedener Geometrie beobachtet werden. Das Paradoxon läßt sich auf den Unterschied in den charakteristischen Meßzeiten beider Methoden zurückführen und auf die Protonenbewegung im Molekül bei der Ammoniakinversion. Die Veränderung des Termschemas bei Variation der charakteristischen Meßzeit wird diskutiert.

Das Proton ist in zweifacher Weise am Aufbau der Materie beteiligt. Es ist Bestandteil aller Atomkerne, ein Aspekt, der den Physiker interessiert. Darüber hinaus kommt es als Kern des Wasserstoffatoms in zahlreichen Molekülen der anorganischen und organischen Chemie vor.

Das Proton ist der einzige Atomkern, der chemischen Reaktionen unterliegt. Im Gegensatz zu den üblichen chemischen Umsetzungen, an denen Atome mit einer Größe von 10^{-8} cm beteiligt sind, wird bei prototropen Reaktionen der nackte Atomkern von der Größe 10^{-13} cm übertragen. Wegen der Kleinheit des Protons kann man sich vorstellen, daß Protonenübertragungen einem anderen Mechanismus unterliegen als die Reaktionen, mit denen es der Chemiker üblicherweise zu tun hat.

In kondensierten Phasen erfolgen Protonenübertragungen im allgemeinen in Wasserstoffbrückenbindungen. Wir wollen den Mechanismus dieser Reaktion, der für die Chemie der Säuren und Basen von größter Bedeutung ist, unter theoretischen Gesichtspunkten studieren.

Bei der Dissoziation einer Säure in wäßrigem Medium wird ein Proton auf ein Wassermolekül unter Bildung eines $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ions übertragen. Dieses Ion lagert über ungewöhnlich starke Wasserstoffbrückenbindungen drei Wassermoleküle an. Es entsteht der $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Komplex, der den Zustand des «Überschußprotons» in wäßrigem Medium darstellt (Abb. 1).

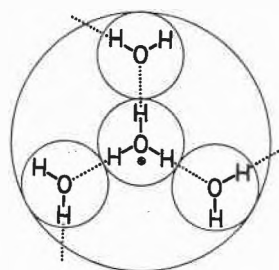
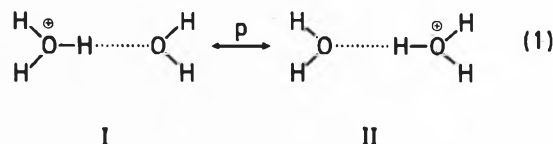


Abb. 1. $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Ion

Das $\text{H}_3\text{O}_4^\oplus$ -Ion hat außergewöhnliche Eigenschaften. In seinen Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen schnelle Protonenübertragungen zwischen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ion und den H_2O -Molekülen.



Überschußproton bzw. positive Ladung sind über den ganzen Komplex delokalisiert^{1, 2, 3, 4}. Man hat abgeschätzt, daß die Häufigkeit des Protonenplatzwechsels 10^{12} bis 10^{13} sec^{-1} beträgt. Die Lebensdauer Δt eines individuellen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ions wird damit formal auf 10^{-12} bis 10^{-13} sec verkürzt. Diese sehr kurze Lebensdauer hat man früher in Beziehung gesetzt zur Verbreiterung der Schwingungsbanden ΔE der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen, die in den IR-Spektren wäßriger Säurelösungen experimentell beobachtet wird und die man zunächst nach der Unschärfelation $\Delta E \cdot \Delta t \approx h$ auch hätte erwarten können^{4, 5}.

Im Rahmen dieser Untersuchung sollen zwei Fragen diskutiert werden:

1. Welchem Mechanismus unterliegt die Protonenübertragung in Wasserstoffbrückenbindungen, bzw. wie läßt sich die rasche Protonenoszillation in den Wasserstoffbrücken theoretisch verstehen?
2. Welche experimentellen Beobachtungen lassen sich an Systemen theoretisch erwarten, in denen Protonen sehr schnell oszillieren, unter formaler Verkürzung der Lebensdauer entsprechender molekularer Spezies?

Zur Diskussion der ersten Frage betrachten wir allgemein eine Wasserstoffbrückenbindung $\text{AH} \cdots \text{B}$, die zwischen einem Protonendonator AH und einem Elektronendonator |B geknüpft ist. Wie die Erfahrung zeigt, haben die Protonendonatoren saure Eigenschaften. Demgegenüber sind die Elektronendonatoren Basen, da an das freie Elektronenpaar von |B ein Proton angelagert werden kann. In einer Wasserstoffbrückenbindung ist

* Vortrag, gehalten am 5. Juni 1969 vor der Basler Chemischen Gesellschaft

¹ E. WICKE, M. EIGEN und TH. ACKERMANN, *Z. physik. Chem. (N.F.)* 1 (1954) 340.

² M. EIGEN und L. DEMAEYER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 59 (1955) 986.

³ G. ERTL und H. GERISCHER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65 (1961) 629; 66 (1962) 560.

⁴ M. EIGEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 489; *Angew. Chem. (intern. Edit.)* 3 (1964) 1.

⁵ TH. ACKERMANN, *Z. physik. Chem. (N.F.)* 27 (1961) 253.

Zimmertemperatur praktisch ausschließlich besetzt sind, verlaufen im allgemeinen unterhalb der Spitze des Potentialwalls. Die entsprechenden Eigenfunktionen erstrecken sich über den Bereich beider Potentialmulden. Sie hängen empfindlich von den Potentialparametern d , V_{\max} und insbesondere von ΔV ab (Abb. 2).

Für symmetrische oder annähernd symmetrische Doppelminimumpotentiale ($\Delta V \simeq 0$) sind die Eigenfunktionen in beiden Potentialmulden von Null verschieden, d. h. das Teilchen hält sich mit endlicher Wahrscheinlichkeit sowohl in (a) als auch in (b) auf und ist über beide Potentialmulden delokalisiert. Ein Proton, das einen Term unterhalb der Spitze der Potentialbarriere besetzt, oszilliert in diesem Zustand zwischen (a) und (b) hin und her. Die Protonenübertragung erfolgt dabei durch Tunneleffekt.

Bei unsymmetrischen Doppelminimumpotentialen ($\Delta V \gg 0$) wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons in einem Zustand mit wachsendem ΔV sehr schnell zugunsten einer der Potentialmulden (a) oder (b) verschoben. Das Proton hält sich dann vorwiegend nur in einer Mulde auf und tunnelt selten durch die Potentialbarriere in das andere Minimum. Die Verweilzeit des Teilchens in den Mulden muß damit empfindlich von ΔV abhängen.

Aus den stationären Protonenzuständen kann man zwar die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens in den Mulden berechnen, nicht aber die Verweilzeiten selbst, die prinzipiell aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung nicht gewonnen werden können. Um die Verweilzeit des Protons in einer Mulde und damit die uns interessierende Tunnelhäufigkeit zu bestimmen, muß man von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ausgehen. Ihre Anwendung setzt jedoch die Kenntnis des Systems zu einem gegebenen Zeitpunkt voraus. Dazu konstruieren wir «Initialzustände» mit Hilfe folgenden Gedankenexperiments. Wir bringen auf der Spitze des Potentialwalls eine «Tunnelsperre» an, die das Tunneln des Protons zwischen (a) und (b) verhindert, im übrigen aber das Potential nicht verändert. Das Doppelminimumpotential zerfällt damit in zwei getrennte Teilpotentiale für die Mulden (a) und (b), deren Energieeigenwerte und Eigenfunktionen berechnet werden können. Die Eigenfunktionen sind jeweils nur im Bereich einer der Mulden von Null verschieden und verschwinden im Bereich der anderen Mulde. Das Proton kann sich damit in diesen Initialzuständen entweder in (a) oder in (b) aufhalten.

Wir betrachten ein Proton, das einen Initialzustand der Mulde (a) besetzen möge. Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in (b) ist dann Null. Zu einem gegebenen Zeitpunkt $t = 0$ entfernen wir in unserem Gedankenexperiment die Tunnelsperre auf der Spitze des Potentialwalls. Damit werden die getrennten Teilpotentiale wieder zum Doppelminimumpotential vereinigt, und der Initialzustand muß in einen Protonenzustand des Gesamtpotentials übergehen, in dem das Teilchen über (a)

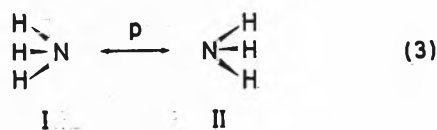
und (b) delokalisiert ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mulde (b), die vorher im Initialzustand dort Null war, wächst an, da das Teilchen nach Entfernen der Tunnelsperre von (a) nach (b) tunnelt. Die Geschwindigkeit, mit der das Proton durch den Potentialwall tritt, mit der also seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in (b) für $t > 0$ anwächst, läßt sich mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung berechnen und damit die mittlere Verweilzeit des Teilchens in den Potentialmulden (a) und (b).

Wir haben Rechnungen an zahlreichen Modellpotentialen unter systematischer Variation von d , V_{\max} und ΔV durchgeführt¹⁰. Wie zu erwarten war, nehmen die Verweilzeiten mit steigendem d und V_{\max} zu, die Tunnelhäufigkeiten dementsprechend ab. Die kleinsten Verweilzeiten und damit größten Tunnelraten ergeben sich für symmetrische Doppelminimumpotentiale, $\Delta V = 0$. In diesem Fall berechnet sich z. B. mit $d = 0,6 \text{ \AA}$, $V_{\max} = 7000 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta V = 0$ die Verweilzeit des Protons in einer der Mulden zu $\tau \approx 10^{-12} \text{ sec}$. Mit steigendem ΔV nimmt die Verweilzeit schnell zu. Bei gleichen Potentialparametern d und V_{\max} aber mit $\Delta V = 100 \text{ cm}^{-1}$ beträgt die Verweilzeit nur noch $\tau \approx 10^{-11} \text{ sec}$. Potentialparameter der diskutierten Größenordnung dürften für die Wasserstoffbrückenbindung des $\text{H}_3\text{O}_4^\oplus$ -Komplexes relevant sein. Für das symmetrische Doppelminimumpotential, das man im Idealfall im $\text{H}_3\text{O}_4^\oplus$ -Ion erwarten sollte, folgt nach den Berechnungen eine Häufigkeit für den Protonenplatzwechsel von 10^{12} sec^{-1} . Es ergibt sich damit die gleiche Größenordnung, die aus den Experimenten früher abgeschätzt wurde.

Allgemein darf man erwarten, daß der Tunneleffekt des Protons, insbesondere in symmetrischen Doppelminimumpotentialen, sehr häufig stattfindet und deshalb bei der Diskussion der Mechanismen von Protonenübertragungsreaktionen berücksichtigt werden muß.

Es wurde bereits erwähnt, daß man früher die Verbreiterung der IR-Banden wäßriger Säuren auf die schnellen Protonenoszillationen in den Wasserstoffbrücken des $\text{H}_3\text{O}_4^\oplus$ -Komplexes und die damit verbundene formale Verkürzung der Lebensdauer eines individuellen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ions zurückgeführt hatte. Wir wollen untersuchen, ob dieser Schluß aufrechterhalten werden kann, und kommen damit zur Diskussion der zweiten eingangs gestellten Frage.

Um die Verhältnisse möglichst zu vereinfachen, betrachten wir als System gasförmiges Ammoniak. NH_3 ist pyramidal gebaut und unterliegt bekanntlich der Ammoniak-Inversion. Das Molekül kann durch zwei protomere Grenzstrukturen gleicher Energie beschrieben werden, die sich durch die Stellung der Wasserstoffatome unterscheiden.



Für ein herausgegriffenes Proton existieren damit zwei Potentialmulden links und rechts vom Stickstoffatom, und bei der Inversion bewegt sich das Teilchen in einem symmetrischen Doppelminimumpotential. Findet sich das Proton z. B. in der linken Mulde, so existiert formal die Grenzstruktur I; entsprechendes gilt für die rechte Mulde⁶.

Für das Gesamtsystem wollen wir zwei Grenzfälle diskutieren, die sich in der Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit des Tunneleffekts bei der Inversion unterscheiden.

Schließt man im Grenzfall 1 den Tunneleffekt aus, so besteht das Gesamtpotential aus zwei spiegelbildlichen Teilpotentialen (a) und (b), deren Energieeigenwerte paarweise entartet sind und denen man Eigenfunktionen zuordnen kann, die sich jeweils nur über den Bereich einer Mulde erstrecken⁶. Die beiden Teilsysteme sind voneinander vollständig abgeschaltet und entsprechen den Initialzuständen, von denen bereits weiter oben die Rede war. Einem Proton, das sich z. B. in der Mulde (a) aufhält, ist dann exakt die Grenzstruktur I zuzuordnen (Abb. 3).

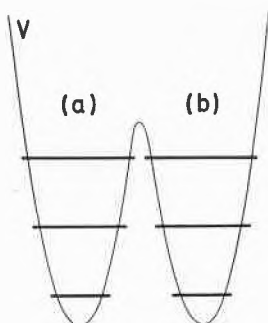


Abb. 3. Termschema der Protonenzustände eines Systems, bei dem kein Tunneleffekt im Doppelminimumpotential stattfindet (schematisch). Kurzzeitmessung

Ist demgegenüber im Grenzfall 2 Tunneleffekt möglich, so sind die beiden Teilsysteme (a) und (b) nicht mehr getrennt und unabhängig voneinander wie im Fall 1, sondern treten in Wechselwirkung (Abb. 4). Die paarweise Entartung der Terme aus Abb. 3 wird aufgehoben. Statt dessen treten im Grenzfall 2 paarweise aufgespaltene Terme auf (Abb. 4), deren Termdifferenz ΔE ein Maß für die Wechselwirkung und damit für den Tunneleffekt ist. ΔE ist der Tunnelfrequenz proportional und kann zur Berechnung der Verweilzeit des Protons in den Mulden verwendet werden. Die Protonenzustände erstrecken sich bei Fall 2 im Gegensatz zu Fall 1 über den Bereich beider Potentialmulden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons ist in (a) und (b) aus Symmetriegründen gleich groß. Ein Teilchen, das einen Term unterhalb der Spitze des Potentialwalls besitzt, oszilliert über Tunneleffekt zwischen beiden Mulden hin und her.

Aus spektroskopischen Untersuchungen ist das Termschema des Ammoniaks genau bekannt. Aus den optischen Messungen folgt, daß Grenzfall 2 realisiert ist, die

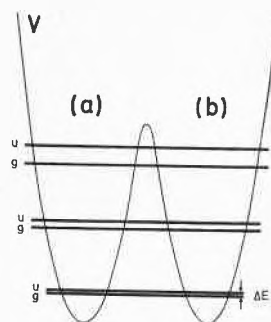


Abb. 4. Termschema der Protonenzustände eines Systems, bei dem Tunneleffekt im Doppelminimumpotential stattfindet (schematisch). Langzeitmessung

Inversion also über Tunneleffekt erfolgt. Die Term aufspaltung der energetisch niedrigsten Zustände beträgt $\Delta E = 0,67 \text{ cm}^{-1}$. Daraus berechnet sich eine Tunnelfrequenz von 10^{11} sec^{-1} , und die mittlere Verweilzeit des Protons in einer der Mulden ist von der Größenordnung $\tau \approx 10^{-11} \text{ sec}$.

Optisch beobachtet man aufgespaltene Zustände, denen man Eigenfunktionen zuordnen muß, die sich über den Bereich beider Potentialmulden erstrecken. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens, die aus diesen Eigenfunktionen folgt, in beiden Mulden gleich groß ist, beobachtet man bei der spektroskopischen Messung ein Molekül, das nicht durch eine Pyramide (wie man zunächst erwartet hätte), sondern in einfachster Näherung durch eine Doppelpyramide symbolisiert wird (Abb. 5).

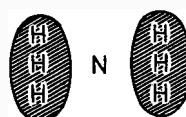


Abb. 5. Ammoniakmoleküle bei spektroskopischer Untersuchung (schematisch). Langzeitmessung. Schraffierte Fläche = Protonenwolke

Die Doppelpyramide sollte kein Dipolmoment besitzen*. Experimentell ist jedoch bekannt, daß Ammoniak ein Dipolmoment von 1,47 D hat. Das Dipolmoment wird aus der Dielektrizitätskonstante (DK) bestimmt. Offenbar besitzt das Molekül während der DK-Messung die Gestalt einer Pyramide (Abb. 6), für die ein permanentes Dipolmoment zu erwarten ist.



Abb. 6. Ammoniakmolekül bei DK-Messung (schematisch). Kurzzeitmessung. Schraffierte Fläche = Protonenwolke

* Trotz des verschwindenden Dipolmoments kann das System Licht absorbieren bzw. emittieren. Die Eigenfunktionen für ein Proton sind gerade (g) und ungerade (u) Funktionen. Für die Übergänge gelten die üblichen Auswahlregeln. Mikrowellen, IR: $g \leftrightarrow u$; Ra: $g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$.

Der im vorstehenden beschriebene scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn man berücksichtigt, daß bei einer Messung ein Elementarprozeß mit einer charakteristischen Meßzeit abläuft, die durch die Natur der Messung vorgegeben ist. Ist die charakteristische Meßzeit für die optische Messung wesentlich größer als die Verweilzeit des Protons in einer der Mulden, $\tau_{op} \gg 10^{-11}$ sec, so tunnelt das Proton während des Elementarprozesses der Messung vielfach zwischen beiden Mulden hin und her. Man beobachtet dann aufgespaltene Protonenzustände (Fall 2, Abb. 4), die für den Tunneleffekt charakteristisch sind, und Protonen, die sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in den Potentialmulden zu beiden Seiten des Stickstoffatoms aufhalten (Abb. 5).

Ist demgegenüber die charakteristische Meßzeit für die DK-Messung $\tau_{DK} \ll 10^{-11}$ sec, so läuft der Elementarprozeß der Messung vollständig ab, während sich das Proton in einer der Mulden befindet. In dieser sehr kurzen Zeit tunnelt das Proton nicht zwischen den Mulden, und man beobachtet im Prinzip ein System, das durch das Termschema der Initialzustände beschrieben wird (Fall 1, Abb. 3), denen man die protomeren Grenzstrukturen mit Dipolmoment zuordnen muß (Abb. 6).

Wir wollen versuchen, die charakteristischen Meßzeiten τ_{op} und τ_{DK} abzuschätzen. Der Elementarprozeß bei der optischen Messung ist die Absorption eines Photons. Jedem Photon kann man über den Welle-Teilchen-Dualismus einen Wellenzug zuordnen, der sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt. Seine Länge ist durch die Kohärenzlänge gegeben. Sie beträgt in der Regel einige 10 m. Zur Absorption eines Wellenzugs dieser Länge und Geschwindigkeit benötigt das Molekül $\tau_{op} \approx 10^{-8}$ sec. Diese Zeit ist die charakteristische Meßzeit, die durch den Meßvorgang vorgegeben ist. Sie ist in der Tat wesentlich länger als 10^{-11} sec, der Verweilzeit des Protons in einer der Mulden. Während das Photon absorbiert wird, tunnelt das Proton etwa 10^3 sec⁻¹. Das Photon «sieht» dann einen mittleren Zustand, bei dem das Proton über beide Mulden delokalisiert ist (Abb. 5).

Die Dielektrizitätskonstante wird im Prinzip aus der Kapazität eines Kondensators bestimmt, in der sich NH₃ als Dielektrikum befindet. Ohne elektrisches Feld sind die Moleküle zunächst regellos im Kondensator verteilt. Wird ein Feld angelegt, so orientieren sich die Dipole im Feld, die dielektrische Polarisierung wird aufgebaut. Zur Orientierung der Moleküle benötigt das System Zeit. Ein Maß dafür ist die dielektrische Relaxationszeit, die damit charakteristische Meßzeit für die DK-Messung ist. Für gasförmiges Ammoniak wurde die dielektrische Relaxationszeit bisher nicht gemessen. Für flüssiges Ammoniak beträgt sie $\tau_{DK} \approx 10^{-12}$ sec¹¹. Man kann annehmen, daß sie für die Gasphase die gleiche Größenordnung besitzt. Dann ist die dielektrische Relaxationszeit wesentlich kürzer als die Verweilzeit des

Protons in einer der Mulden. Bei der DK-Messung beobachtet man ein Molekül, bei dem sich das Proton im Mittel nur in einer Mulde aufhält. Während der sehr kurzen Meßzeit hat das Teilchen im allgemeinen keine Gelegenheit, durch den Potentialwall zu tunnelt. Für die DK-Messung besteht das Dielektrikum aus Dipolmolekülen (Abb. 6).

Bei einer Messung beobachtet man allgemein Zustände des Systems, die über die charakteristische Meßzeit gemittelt sind. Wenn sich das System während der Beobachtung verändert, führen «Langzeitmessung» und «Kurzzeitmessung» notwendigerweise zu verschiedenen Resultaten, wie es hier am Beispiel des Ammoniaks demonstriert wurde.

Kehren wir nochmals zu den Termschemata des Ammoniaks für die Grenzfälle 1 und 2 zurück. Während der Kurzzeitmessung (DK-Messung) befindet sich das Proton nur in einer der möglichen Potentialmulden (a) oder (b). Da es während der kurzen Meßzeit nicht tunnelt, erhält es keine Information über die Existenz der zweiten Mulde. Dem Teilchen sind die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen einer – isoliert gedachten – Potentialmulde zuzuordnen. Da das Proton jede der beiden Mulden (a) und (b) im Prinzip besetzen kann, besteht das Energieschema des Gesamtsystems aus paarweise entarteten Zuständen (Abb. 3).

Während der Langzeitmessung (Messung des Spektrums) tunnelt das Teilchen. Es bewegt sich über den Bereich beider Potentialmulden. Sein Termschema ist durch die paarweise aufgespaltenen Zustände charakterisiert, die als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Doppelminimumpotential erhalten werden (Abb. 4).

Damit kommen wir zu dem paradoxen Ergebnis, daß das Termschema des Systems von der Meßzeit τ abhängt. Bei Verkürzung der charakteristischen Meßzeit müßten demnach die paarweise aufgespaltenen Terme des Grenzfalles 2 stetig in die paarweise entarteten Terme von Grenzfalle 1 übergehen.

Die geschilderte Paradoxie läßt sich auflösen, wenn man die Breite der Terme berücksichtigt. Die diskutierten Terme sind nicht beliebig scharf, sondern besitzen eine natürliche Breite ΔE , die nach der Unschärferelation von der Meßzeit τ abhängt:

$$\Delta E \cdot \tau \approx h.$$

Für unendlich lange Meßzeit τ ist die Energieunschärfe $\Delta E = 0$, d. h. die Terme sind unendlich scharf, und das Termschema der Langzeitmessung besteht aus paarweise aufgespaltenen Termen (Abb. 4). Bei einer optischen Messung mit $\tau_{op} \approx 10^{-8}$ sec beträgt die Termbreite $\Delta E \approx 10^{-2}$ cm⁻¹. Die Termverbreiterung ist damit immer noch wesentlich kleiner als die Termaufspaltung von 0,67 cm⁻¹, die für die beiden untersten Zustände des Ammoniakmoleküls gefunden wurden. Experimentell ist damit die Termaufspaltung noch zu beobachten. Verkürzen wir die Meßzeit auf $\tau_{DK} \approx 10^{-12}$ sec, der charak-

¹¹ K. FISH, R. G. MILLER und C. P. SMYTH, *J. Chem. Physics* 29 (1958) 745.

teristischen Meßzeit der DK-Messung, so ist die Termverbreiterung von der Größenordnung $\Delta E \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Termverbreiterung ist damit wesentlich größer als die Term-aufspaltung von $0,67 \text{ cm}^{-1}$. Die beiden aufgespaltenen Terme verschmieren zu einem stark verbreiterten Zustand. Auf diese Weise verschwindet in der Tat die Term-aufspaltung bei Verkürzung der Meßzeit über die Termverbreiterung. Das Termschema Abb. 4 geht in das Termschema Abb. 3 über, wie es oben gefordert wurde.

Betrachten wir abschließend nochmals den $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Komplex und die Verbreiterung der IR-Banden wäßriger Säurelösungen. Früher hatte man angenommen, daß die Bandenverbreiterung auf eine Verkürzung der Lebensdauer individueller $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen im Komplex zurückzuführen ist, die durch die schnellen Protonenoszillationen in den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ion und H_2O -Molekülen verursacht wird. Dieser Schluß ist nach den vorstehenden Überlegungen nicht mehr aufrechtzuerhalten.

Eine Wasserstoffbrückenbindung im $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Komplex (1) ist durch die protomeren Grenzstrukturen I und

II charakterisiert. Bei einer IR-spektroskopischen Messung, die eine Langzeitmessung ist, beobachtet man nicht die protomeren Grenzstrukturen I und II mit den individuellen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen und H_2O -Molekülen. Vielmehr sieht man einen über die Meßzeit τ_{op} gemittelten Zustand, bei dem das Proton gerade wegen der schnellen Protonenoszillation über zwei Potentialmulden delokalisiert ist. In Analogie zum Ammoniakmolekül muß man auch hier aufgespaltene Terme erwarten, die wegen der Länge der charakteristischen Meßzeit nur sehr wenig verbreitert sein sollten. Die beobachtete starke Verbreiterung der IR-Banden kann deshalb nicht direkt auf die Protonenoszillation in den Wasserstoffbrückenbindungen des $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Komplexes zurückgeführt werden.

Über die Ursache der Bandenverbreiterung wäßriger Säuren kann man heute noch nichts Gesichertes aussagen. Da für einen isolierten $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Komplex annähernd scharfe IR-Banden zu erwarten sind, muß die Verbreiterung in Beziehung stehen zu einer Störung, die der Komplex durch die Nachbarmoleküle in kondensierter Phase erfährt. Die Aufklärung dieses Problems muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.