

Dynamik der Radikalreaktion



*auf der Basis von ab initio-Potentialen und
semiklassischen Trajektorienrechnungen*

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte

DISSERTATION

(D386)

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Markus Mang

Kaiserslautern 2002

Betreuer: Prof. Dr. W. Meyer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31.05.2002

Meinen Eltern
Gisela und Erich[†] Mang

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Historischer Rückblick	3
2.1	Alkali-Halogen-Reaktionen	3
2.2	Trajektorien-Rechnungen	7
3	Dynamik	11
3.1	Quantenmechanischer Ansatz	11
3.2	Semiklassische Näherung	14
3.2.1	„Best Trajectory“-Ansatz	16
3.2.2	Trajectory Surface Hopping (TSH)	17
3.2.3	Das Landau-Zener-Modell	18
3.2.4	Stückelberg Ozillationen	21
3.2.5	Tully’s Fewest Switches (TFS)	22
3.2.6	Implementierung des TFS-Algorithmus für Na_2+Cl	26
3.3	Quasiklassische Trajektorienrechnungen	30
3.3.1	Gültigkeitsbereich der klassischen Näherung	30
3.3.2	Die Bewegungsgleichungen	31
3.3.3	Anfangsbedingungen	33
3.3.4	Produktanalyse	35
3.3.5	Auswertung	36
3.4	Statistische Dynamik	38
3.4.1	Die Phasenraumtheorie	38
4	Elektronische Zustände	41
4.1	Korrelationsdiagramm	42
4.2	Die adiabatischen Zustände für TFS-Rechnungen (ATFS)	43
4.2.1	Charakterisierung	43
4.2.2	Details der quantenchemischen Rechnungen	46
4.2.3	Die ATFS-Diabatisierung	48
4.3	Die diabatischen Zustände für TSH-Rechnungen (DTSH)	52
4.3.1	Charakterisierung	52
4.3.2	Details der quantenchemischen Rechnungen	53

4.3.3	Die DTSH-Diabatierung	55
4.4	Fit der Potentialflächen	57
5	Charakteristika der Potentialflächen	61
5.1	Der Eingangsbereich $Na_2 + Cl$	61
5.2	Der Ausgangsbereich $Na^+Cl^- + Na^{(*)}$	69
5.3	Der Reaktionsbereich: $Na_2 + Cl \rightarrow NaCl + Na^*$	72
5.3.1	Darstellung in Abstandskordinaten	72
5.3.2	Darstellung in massengewichteten Koordinaten	73
6	Analyse des reaktiven Streuprozesses $Na_2(v, J) + Cl \rightarrow NaCl + Na^*$	77
6.1	Zur Charakterisierung reaktiver Stoßprozesse	77
6.2	Details der Trajektorienrechnungen	80
6.2.1	ATFS-Trajektorien	80
6.2.2	DTSH-Trajektorien	81
6.3	Lebensdauer und differentieller Reaktionsquerschnitt	82
6.4	Die Reaktivitätsfunktion $P(b)$	89
6.5	Der integrale Reaktionsquerschnitt	92
6.6	Vergleich ATFS-, DTSH- und PST-Ergebnisse	97
6.7	Einfangquerschnitt und Löschprozess	100
6.8	Produktenergieverteilung	105
6.9	Differenzen zwischen Theorie und Experiment	109
6.9.1	Spin-Bahn-Kopplung	109
6.9.2	Das TFS-Verfahren - Frustrierte Sprünge	113
7	Analyse des Streuprozesses $NaCl^\dagger(v, J) + Na(3^2S) \rightarrow NaCl + Na^*$	117
8	Zusammenfassung	123
A	Basissätze	125
B	Fit der Flächen und Koppellelemente	127
B.1	Eingangskanal	128
B.1.1	Die kovalenten Potentialflächen	128
B.1.2	Die ionischen Potentialflächen	130
B.1.3	Die Koppellelementflächen	133
B.2	Ausgangskanal	139
B.2.1	Die Potentialflächen	139
B.2.2	Die Koppellelementflächen	144
C	Integrale Streuquerschnitte	149

1 Einleitung

Elektronisch chemolumineszente Reaktionen, d.h. Reaktionen, bei denen elektronisch angeregte Reaktionsprodukte Licht emittieren, zogen schon früh das Interesse der Wissenschaftler auf sich. Seit den klassischen Diffusionsflammen-Experimenten von M. Polanyi Ende der 20er Jahre wuchs das Interesse an diesen Reaktionen und deren typischen Vertretern, den Alkali-Halogen-Reaktionen, stetig und gipfelte Mitte der 70er Jahre, als man das Potential dieser Reaktionsklasse für den Einsatz als chemischen Laser erkannte. Die Emission der im Stoßprozess entstehenden angeregten Alkali-Atome wurde dabei häufig als Monitor für die Reaktion verwendet. Ferner diente diese Reaktionsklasse als Referenzmodell zur Untersuchung der Dynamik chemischer Elementarprozesse und es ist sicherlich kein Zufall, dass gerade zwei der „Protagonisten“ auf dem Feld der Alkali-Halogen-Reaktionen, nämlich J. Polanyi und D. Herschbach 1986 den Nobelpreis für Chemie für ihre Beiträge zur Moleküldynamik chemischer Elementarprozesse erhielten. Dadurch erfuhr das Interesse an dieser Reaktionsklasse einen neuen Aufschwung. Unter anderem gelang es der Arbeitsgruppe von K. Bergmann im letzten Jahrzehnt erstmals, mit Hilfe des STIRAP-Verfahrens gezielt bestimmte Schwingungsniveaus im Targetmolekül anzuregen und somit einen weiteren Schritt bei der Untersuchung elementarer Stoßprozesse zu gehen, nämlich der Untersuchung des Einflusses von innerer Energie des Targetmoleküls auf das Reaktionsverhalten.

Der Beginn der Alkali-Halogen-Untersuchungen fiel auf theoretischer Seite mit der Etablierung der Quantenmechanik zusammen, die für Prozesse auf molekularer Ebene eine Abkehr von den Gesetzen der klassischen Mechanik brachte. Das Versagen der klassischen Mechanik auch für die „schweren Teilchen“, die Atomkerne, tritt vor allem dort zum Vorschein, wo die Born-Oppenheimer-Näherung ihre Gültigkeit verliert, d.h. für nichtadiabatische Prozesse im Bereich sog. vermiedener Kreuzungen. Das dieses Phänomen beschreibende Zweizustandsmodell von Landau, Zener und Stückelberg, Anfang der 30er Jahre eingeführt, erwies sich als adäquate Grundlage für das Verständnis nichtadiabatischer Prozesse, wobei Alkali-Halogen-Reaktionen typische Vertreter dieses Modells sind. Nichtsdestotrotz verlor die klassische Mechanik nicht ihre Bedeutung zur Beschreibung molekularer Stoßprozesse, aufgrund ihrer Anschaulichkeit und einfachen Handhabbarkeit. So ist es nicht verwunderlich, dass sich bis heute sog. semiklassische Rechnungen, basierend auf den Pionierarbeiten von Tully, zur Beschreibung nichtadiabatischer Pro-

zesse durchgesetzt haben, insbesondere für Reaktionen wie $Na_2 + Cl$, wo eine streng quantenmechanische Streutheorie bis heute noch nicht möglich ist. Die Kernbewegung wird im semiklassischen Fall mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben, Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Potentialflächen im Bereich nichtadiabatischer Gebiete hingegen quantenmechanisch.

Dialkali-Halogen-Reaktionen gehören zur seltenen Klasse von dreiatomigen Elementarprozessen, bei denen es zur elektronischen Stoßanregung des Produktatoms kommt, d.h. die Chemolumineszenz atomaren Ursprungs ist. Trotz der oben beschriebenen historischen Bedeutung zur Klärung von Zusammenhängen zwischen experimentellen Messergebnissen und Charakteristika von Potentialflächen, sind bis heute keine genauen quantenchemischen Berechnungen dieser Systeme durchgeführt worden. Der Grund liegt in der Komplexität solcher Prozesse, die infolge der atomaren Entartungen im Ein- und Ausgangskanal nur durch eine Vielzahl von gekoppelten Potentialflächen beschrieben werden können. Erster Anspruch der vorliegenden Arbeit war, diesen Sachverhalt durch Berechnung möglichst exakter Potentiale, basierend auf der qualitativ hochwertigen MRCI-Methode, zu ändern. Aufbauend auf den berechneten und anschließend analytisch dargestellten Potential- und Koppelement-Hyperflächen sollten mit Hilfe von aktuellen semiklassischen Trajektorienrechnungen („Tully’s Fewest Switches“) detaillierte Einblicke in das Reaktions- und Chemolumineszenzverhalten dieses wichtigen und zugleich komplizierten Elementarprozesses mit einer Vielzahl vermiedener Kreuzungen gewonnen werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf dem Einfluss der inneren Energie des Eduktmoleküls sowie der relativen Stoßenergie auf die Reaktionsraten, in Anlehnung an die experimentellen Arbeiten des Arbeitskreises Bergmann in der Experimentalphysik, mit dem wir eine intensive Kooperation pflegen.

Ich möchte an dieser Stelle all denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Meinem Doktorvater Prof. Dr. Meyer danke ich für die wissenschaftliche Unterstützung und insbesondere für den mir gelassenen Freiraum, der es mir ermöglichte, sowohl auf Wissenschafts-, als auch auf Universitätsebene über den Tellerrand hinauszuschauen. All meinen Kollegen, ohne Ausnahme, danke ich für das gute Arbeitsklima und die jederzeit vorhandene Hilfsbereitschaft. Mein Dank gilt dabei im Speziellen Dr. D. Spelsberg, der fachliche Fragen aller Art, auch sein Plotprogramm betreffend, stets ohne Zögern beantwortet hat. Mein besonderer Dank gilt Dr. P. Dern, der mir in zahlreichen Diskussionen, die ich sehr genossen habe, die Faszination der Quantenmechanik nähergebracht hat. Prof. Dr. K. Bergmann und Dr. P. Dittmann danke ich für die gute interdisziplinäre Kooperation und die gewonnenen Einblicke in die moderne Experimentalphysik, auch wenn die „Überlappzeit“ mit letztgenanntem leider nur gering war.

Den Dank, den ich meiner Schwester und insbesondere meinen Eltern schulde, lässt sich in Worten nur schwer ausdrücken!

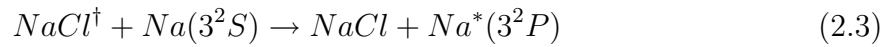
2 Historischer Rückblick

Die beiden folgenden Kapitel geben einen kurzen Abriss zweier Kernthemen dieser Arbeit wieder. Zum einen wird die chemisch reaktive Seite in Form eines historischen Rückblicks auf die Alkali-Halogen-Reaktionen beschrieben, die die übergeordnete Reaktionsklasse der Reaktion $Na_2 + Cl$ bilden, zum anderen wird die theoretische Seite in Form eines Rückblicks auf die Entwicklung (semiklassischer) Trajektorienrechnungen dargestellt. Semiklassische Trajektorien stellen insbesondere für komplexe Streuprozesse, die einer strengen quantenmechanischen Beschreibung der Kerndynamik nicht zugänglich sind, die Methode der Wahl dar. Letzteres Kapitel entspricht infolgedessen einer kurzen Zusammenfassung der in Kapitel 3 ausführlich beschriebenen Methodik zur Beschreibung der Kerndynamik chemischer Reaktionen. Kenner der Materie können Kapitel 3 ohne Verlust des Gesamtzusammenhangs überspringen.

2.1 Alkali-Halogen-Reaktionen

Um 1930 bestätigte **M. Polanyi** die Ergebnisse von Haber und Zisch [1], die in ihren Experimenten mit Natriumdampf und Halogenen in „kalten“ Bunsenflammen erstmals die auftretende Chemolumineszenz spektroskopisch charakterisiert hatten und als Mechanismus den Energietransfer von stark schwingungsangeregtem Natriumchlorid ($NaCl^\dagger$) in elektronische Anregungsenergie des Natriumatoms (Na^*) vorschlugen. Polanyi konnte in seinen Experimenten bei extrem niedrigem Druck zeigen, dass die Stärke der Chemolumineszenz bei der Reaktion von Na mit Cl_2 entscheidend von der Anwesenheit von Na_2 -Molekülen abhing, was sowohl durch Temperaturerhöhung als auch durch Erhöhung des Natriumdruckes gezeigt werden konnte. Anhand seiner Daten postulierten er und Beutler [2],[3] bereits 1928 folgenden Reaktionsmechanismus





Damit dieser *indirekte* Mechanismus der *Na*-Anregung in Form der Reaktionsschritte **2.2** und **2.3** stattfinden kann, muss das Reaktionsprodukt $NaCl^\dagger$ mindestens 60% der Reaktionsenthalpie des Schrittes **2.2** in Form von Vibrationsenergie aufnehmen, um das Natrium anregen zu können. Damit konnte erstmals ein Schwingungsungleichgewicht für Produkte exoergetischer Reaktionen nachgewiesen werden, da die Chemolumineszenzausbeute der Experimente in der Größenordnung von eins lag [4]. Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und der mittleren thermischen Geschwindigkeit bestimmte er Reaktionsquerschnitte σ_r der Größenordnung von 40-50 Å² für die Reaktionen von *Cl* und *Br* mit Na_2 [5]. Aber selbst nachdem der indirekte Mechanismus durch Quenchemperimente [3] mit Stickstoff bestätigt wurde (Stoßdeaktivierung des $NaCl^\dagger$), wurde stets kontrovers diskutiert, ob nicht auch der *direkte* Mechanismus, d.h die direkte Reaktion ohne Zwischenprodukt gemäß



zur Chemolumineszenz beiträgt. Vor allem von theoretischer Seite wurde diese Annahme gestützt.

Anhand von Symmetriebetrachtungen der Potentialflächen des Systems $Cl + Na_2$ konnte **Magee** [6] 1940 unter Berücksichtigung der Dreifachentartung des Chlors im Eingangskanal zeigen, dass bei den Flammenexperimenten beide Mechanismen mit ungefähr gleicher Bedeutung zur Chemolumineszenz beitragen sollten. Für den direkten Mechanismus spricht dabei die Tatsache, dass es - sowohl im linearen als auch im C_{2v} -Grenzfall - aufgrund der Chlorentartung adiabatische Wege gibt, die direkt zu $NaCl$ im Grundzustand und angeregtem Na^* führen, für die es also keine andere Möglichkeit gibt, als direkt zur Chemolumineszenz beizutragen. Er konnte zeigen, dass die relevanten elektronischen Flächen tatsächlich populiert werden können (keine Hemmung durch Barrieren). Andererseits konnte er auch zeigen, dass der indirekte Mechanismus wirklich möglich ist, da die beiden energetisch niedrigsten polaren, d.h. ionischen Potentialflächen in C_{2v} -Geometrie kreuzen, was der Umwandlung von Vibrationsenergie des $NaCl$ in elektronische Energie des *Na* bzw. umgekehrt entspricht (s. Kap. **5.2**).

Bestätigt wurde diese Aussage durch statistische Untersuchungen von **Pechukas** et al. [7] im Jahr 1966, die mit Hilfe der statistischen Phasenraumtheorie (s. Kapitel **3.4.1**) ebenso wie Magee Ratenkoeffizienten berechneten, die in qualitativer Übereinstimmung mit den von Polanyi gemessenen waren.

Zur anschaulichen Erklärung des Reaktionsmechanismus dient das von Polanyi [8] und Magee [6] eingeführte Harpunen-Modell, das seinen Namen der Vorstellung verdankt, dass bei relativ großem Abstand ein Elektronensprung vom Alkaliatom bzw. -dimer

zum Halogenatom bzw. -dimer stattfindet und die anschließend einsetzende Coulomb-Anziehung die Reaktion initiiert. Das anfänglich grobe Modell wurde von **Herschbach** [9],[10] und Gislason [11] in den 70er Jahren durch zusätzliche Berücksichtigung weiterer Parameter, wie z.B. nichtadiabatischer Kopplungsstärken, verfeinert.

Dass sowohl der direkte als auch der indirekte Mechanismus sehr effektiv sind, zeigten letztendlich die Molekularstrahl-Experimente von Herschbach und **Struve**, bei denen Molekularstrahlen sehr niedriger Dichte gekreuzt und somit Einzelstoßbedingungen realisiert wurden. Sie konnten einerseits zeigen, dass der Wirkungsquerschnitt der Austauschreaktion $Na + KBr^\dagger \rightarrow NaBr + K^*$ in der Größenordnung von $\sim 10\text{\AA}^2$ liegt, d.h. mindestens um eine Größenordnung höher als der des nichtreaktiven Prozesses $K + NaBr^\dagger \rightarrow NaBr + K^*$, was die Bedeutung des Elektronentransfers für die elektronische Anregung belegt [9]. Andererseits wiesen sie die Effizienz des direkten Mechanismus der Reaktion von Na_2 mit Cl nach, wobei die Emission der Na-D-Linie mit dem bloßen Auge zu erkennen war. Man bestimmte einen Reaktionsquerschnitt von $\sim 10-100\text{\AA}^2$ [12]. Eine Erhöhung der Chlorstrahltemperatur ergab keinen Hinweis auf das Vorhandensein einer Aktivierungsenergie. Mit Hilfe semiempirischer Pseudopotentiale für verschiedene "Dialkalihalogenid"-Systeme $(AB)^+X^-$ kam Struve [13] für das System $Na_2 + Cl$ zu dem Schluß, dass die Reaktion bevorzugt zu elektronisch angeregtem $Na^*(3^2P)$ führen sollte. Mit Hilfe der Kreuzungsradien zwischen kovalentem Grundzustand $Na_2 + Cl$ und den beiden berechneten angeregten, ionischen Zustände $Na_2^+ + Cl^-$ bestimmte er einen orientierungsgemittelten chemolumineszenten Reaktionsquerschnitt $\sigma^* = \pi \bar{R}_x^2$ von $\sim 40\text{\AA}^2$.

In ihrer abschließenden Veröffentlichung zur Chemolumineszenz bei Alkalidimer-Halogenatom bzw. Halogenmolekül-Reaktionen $X + A_2$ bzw. $X_2 + A_2$ kamen Herschbach, Struve et al. [14] zu folgenden Schlüssen:

- Die Ausbeute an angeregten Atomen ist vergleichbar mit bzw. übertrifft die an Grundzustandsatomen ; die Reaktionsquerschnitte betragen $\sigma_r \approx 50\text{\AA}^2$ für $Cl + K_2$ ($E_{cm} = 6,4\text{kcal/mol} = 0,28\text{eV}$) und $\sigma_r \approx 90\text{\AA}^2$ für $Br + K_2$ ($E_{cm} = 8,5\text{kcal/mol} = 0,37\text{eV}$) bei einem geschätzten Fehler von 50% ; der Querschnitt für die Bildung von $K^*(4^2P)$ ist von vergleichbarer Größe.
- Die Reaktionsexoergizität spiegelt sich hauptsächlich in der Schwingungsanregung des Produktmoleküls KX bzw. der elektronischen Anregung von K wider, der Energietransfer in Rotation oder Translation ist gering.
- Für $A=K$ und $X=Cl, Br$ zeigt die Winkelverteilung eine deutliche Bevorzugung der Rückwärtsstreuung im Bezug auf das einfallende Halogen.
- Für $A=K$ und $X=Cl, Br$ ist die Chemolumineszenz aus allen energetisch erreichbaren - Stoßenergie inklusive - Zuständen zu beobachten, wobei zwischen reakti-

onsenerlaubter und kollisionserlaubter Chemolumineszenz (elektronische Anregungsenergie kleiner bzw. größer Exoergizität) unterschieden wird. Die Intensitätsverteilung ist nicht invertiert und entspricht qualitativ der statistischen Erwartung für die Population der K^* -Zustände.

Das Ende der 70er Jahre langsam nachlassende Interesse an Alkali-Halogen-Reaktionen erfuhr Ende der 80er eine Belebung durch die Arbeiten des 1986 zusammen mit Lee und Herschbach mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichneten **J.C. Polanyi**. Seine detaillierten Molekularstrahl-Experimente zur Reaktion $F + Na_2 \rightarrow NaF + Na^*$ und deren statistische Deutung wurden im Jahr 1989 [15],[16] veröffentlicht. Er stellte fest, dass die relativen Populationen der verschiedenen Na^* -Zustände in Übereinstimmung mit den statistischen Vorhersagen der Phasenraum- bzw. Informationstheorie [17] waren, wenn man von einer nahezu thermischen Verteilung der Energie der Reaktanten bei einer Temperatur von 500K ausging, was einer mittleren Energie von 3kcal/mol entspricht. Interessanterweise wurden diese Ergebnisse nicht in Verbindung mit einem langlebigen Komplex gebracht, da die Ergebnisse der Herschbachgruppe ja eine deutliche Bevorzugung der Rückwärtsstreuung ergeben hatten (siehe oben), was nur über kurzlebige Komplexe erklärt werden kann. Wie man zeigen konnte, resultiert die Übereinstimmung allein aus der thermischen Mittelung der Eduktenergien. Untersuchungen bei zwei festen Stoßenergien von 4,7 und $12,8\text{kcal/mol}$ ($0,20$ und $0,56\text{eV}$) ergaben nämlich folgende Ergebnisse:

- Die Verteilung der Reaktionsprodukte hinsichtlich der elektronisch angeregten Zustände des Natriums ist *nicht* statistisch. Insbesondere ist die Bildungsrate des ersten angeregten 3^2P -Zustandes um eine Größenordnung höher als statistisch erwartet, während die höher angeregten Zustände sich nahezu statistisch verhalten.
- Die Bildungsrate des 3^2P -Zustandes erhöht sich bei Erhöhung der Stoßenergie von 4,7 auf $12,8\text{kcal/mol}$ ungefähr um das 30fache: $\sigma^*(4,7) \sim 4$, $\sigma^*(12,8) \sim 125\text{\AA}^2$.¹

Aus letzterem Punkt kann man schließen, dass die Anregungsfunktion eine steigende Funktion der Stoßenergie ist, oder anders ausgedrückt, dass eine Reaktionsbarriere vorliegt, die aber aufgrund der bereitwillig stattfindenden Reaktion bei $4,7\text{kcal/mol}$ auf $\leq 4,5\text{kcal/mol}$ geschätzt wird. Als mögliche Erklärung des anomal großen Reaktionsquerschnitts des 3^2P -Zustandes wurde der schon von Magee beschriebene direkte adiabatische Reaktionsweg angeführt.

Ein neuer, bis dahin nicht explizit untersuchter Aspekt der Alkali-Halogen-Reaktionen, nämlich die Untersuchung des reaktiven Verhaltens in Abhängigkeit von der inneren Energie des Targetmoleküls, wurde durch die experimentellen Arbeiten von **Bergmann**

¹Genauigkeit: Eine Größenordnung!

beleuchtet. In seiner Arbeitsgruppe gelang es, diese Abhängigkeit - mit Hilfe spontaner Emission (Franck-Condon-Pumpen) [18] bzw. des für die Schwingungsanregung sehr selektiven STIRAP²-Verfahrens - für inelastische [19] und für reaktive Prozesse zu untersuchen, letztere anhand der Systeme $Cl+Na_2$ [20] bzw. $H+Na_2$ [21]. Chemolumineszenz-Untersuchungen am Cl -System ergaben einen nahezu linearen Anstieg der Rate $k_r^*(v)$ für $v=0$ bis 27 um etwa 23%. Eine Abhängigkeit von der Rotationsanregung der Na_2 -Moleküle konnte nicht festgestellt werden. Im Stoßenergiebereich $0.3eV \leq E_{cm} \leq 0.5eV$ fällt $k_r^*(v)/k_r^*(v=0)$ mit zunehmender Stoßenergie E_{cm} auf etwa 50% ab. Ferner konnte ein Ausrichtungseffekt der Targetmoleküle festgestellt werden: die Reaktion schwingungsangeregter Na_2 -Moleküle war bei C_{2v} -Annäherung des Cl gegenüber der linearen Annäherung bevorzugt (Dittmann [22]). Es finden sich jedoch leider keine Aussagen über differentielle Querschnitte oder die Populationsverteilung höher angeregter Na^* -Zustände bzw. des Na -Grundzustands, die einen detaillierten Vergleich mit den unseren Trajektorienrechnungen ermöglichen würden.

Grundsätzlich gilt, dass aufgrund der leicht nachzuweisenden Chemolumineszenz verhältnismäßig viele Daten über die Reaktivität in die angeregten Zustände vorliegen, während in der Literatur jedoch aus Gründen der Nachweisschwierigkeit so gut wie keine Aussagen über den Reaktionsquerschnitt in den Grundzustand zu finden sind. Aussagen über das Reaktionsverhalten in den Na -Grundzustand beschränken sich auf qualitative Kommentare, wie den oben genannten von Struve, der von einer vergleichbaren Größenordnung mit dem chemolumineszenten Querschnitt spricht.

2.2 Trajektorien-Rechnungen

Unter klassischen Trajektorien sollen im Folgenden sämtliche Varianten verstanden werden, bei denen die Dynamik der Kernbewegung durch Lösung klassischer Bewegungsgleichungen behandelt wird, auch wenn z.B. der Einfluss der Elektronen, wie in den sog. semiklassischen Methoden, quantenmechanisch erfasst wird. Der historische Erfolg klassischer Trajektorienrechnungen hat mehrere Gründe, wobei neben der einfachen Handhabbarkeit und der hohen Anschaulichkeit insbesondere die gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen an erster Stelle zu nennen ist.

Vollständige quantenmechanische Berechnungen selbst einfacher molekularer Stoßprozesse sind trotz steigender Rechnerleistung extrem aufwendig, wobei auch methodische Probleme, z.B. hinsichtlich der Vielzahl beteiligter Drehimpulsquantenzahlen, nicht vollends gelöst sind. Häufig beziehen sich quantenmechanische Rechnungen auf einfache Testmodelle, um Näherungsverfahren im Rahmen der quantenmechanischen Lösung zu erarbeiten. Im Vergleich dazu sind klassische Rechnungen mit verhältnismäßig gerin-

²Stimulated Raman Scattering involving Adiabatic Passage

gem Aufwand durchzuführen. Neben diesem wesentlich geringeren Aufwand ergibt sich die letztendliche Rechtfertigung klassischer Rechnungen aber schlichtweg aus der guten Übereinstimmung der von ihnen vorhergesagten Ergebnisse mit dem Experiment bzw. exakten quantenmechanischen Testrechnungen. Dabei muss man sich natürlich über die Grenzen solcher Rechnungen im Klaren sein. Sobald ein System durch quantenmechanische Effekte, wie z.B. Erhalt von Quantisierungen, Interferenz- oder Tunneleffekte, geprägt ist, kann eine klassische Beschreibung natürlich nicht mehr zum Erfolg führen. Je höher aber die Masse der am Stoßprozess beteiligten Teilchen bzw. je größer die Energie pro Freiheitsgrad ist, d.h. je kleiner die deBroglie-Wellenlänge im Vergleich zu signifikanten Änderungen im Wechselwirkungspotential ist, desto verlässlicher werden klassische Methoden (s. Kap. 3.3.1). Zudem werden über Edukt- und/oder Produktzustände gemittelte Größen wie z.B. integrale Querschnitte besser beschrieben als Detaildaten, wie z.B. die Streuung in ein bestimmtes Raumwinkelement für einen vorgegebenen $(vJ) \rightarrow (v'J')$ -Übergang. So beschreiben über experimentelle Anfangsbedingungen gemittelte klassische Rechnungen selbst „Leichtatom“-Stoßprozesse wie $H + H_2$, inklusive Isotopensubstitution, sehr gut, wie diverse Publikationen gezeigt haben [23]-[24]. Neben wichtigen prinzipiell messbaren Eigenschaften wie integralem und differentiellem Streuquerschnitt oder Produktenergieverteilungen liefern Trajektorien - die Gültigkeit der klassischen Näherung vorausgesetzt - auch detaillierte Aussagen über experimentell schwer zugängliche zustandsspezifische Größen, wie z.B. die mittlere kinetische Energie der Produktmoleküle im Schwingungszustand v . Aber auch experimentell nicht zugängliche Größen, wie z.B. die als Opazität bezeichnete Reaktionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Stoßparameter, lassen sich aus Trajektorienrechnungen verhältnismäßig einfach bestimmen. Zu guter Letzt erlaubt jede Trajektorie an sich, d.h. die Bahn der Kerne, einen Einblick in den chemischen Reaktionsmechanismus, auch wenn eine chemische Reaktion natürlich erst durch einen Schwarm von Trajektorien mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen charakterisiert ist. Tatsächlich zeigen häufig viele Trajektorien das gleiche Reaktionsmuster und erlauben infolgedessen mechanistische Rückschlüsse.

Der Aufstieg der Trajektorien-Rechnungen verlief parallel zur Leistungssteigerung der Computer Ende der 60er, Anfang der 70er, als die zur Beschreibung eines Stoßprozesses notwendige Zahl von Trajektorien „erschwinglich“ wurde, wobei Atom-Molekül-Stöße häufig, unter Abseparation der Schwerpunktsbewegung, in sog. Jacobi-Koordinaten mit Hilfe der klassischen Hamilton-Gleichungen durchgeführt wurden (s. Kap. 3.3.2, [25]). Anfänglich beschränkten sich die Trajektorienrechnungen auf Systeme wie $H + H_2$, die durch eine einzige Potentialfläche ausreichend beschrieben werden. Die Erfolge in Form von Übereinstimmungen mit Messdaten waren ermutigend, sodass das Konzept klassischer Rechnungen auch auf Systeme übertragen wurde, bei denen die Born-Oppenheimer-Näherung lokal nicht erfüllt ist, nichtadiabatische Übergänge also eine wichtige Rolle spielen. Solche vermiedene Kreuzungen treten stets bei „open-shell“-Systemen sowie vielen Ion-Molekül-Reaktionen (Charge-Transfer) auf. Der Durchbruch kam mit dem von Nikitin 1967 [26] erstmals vorgeschlagenen und von **Tully** und **Preston** umgesetzt-

ten Ansatz des „*Trajectory Surface Hopping*“ (TSH), bei dem eine Trajektorie in einem Gebiet starker nichtadiabatischer Kopplung durch einen „vertikalen“ Sprung mit anschließender Impulskorrektur auf eine andere Fläche wechseln kann (s. Kap. 3.2.2,[27]). Sie konnten damit 1971 erstmals die „einfachste“ Ion-Molekül-Reaktion von H^+ mit H_2 (inklusive Isotopenvarianten) adäquat beschreiben, wobei die Übergangswahrscheinlichkeiten am Ort des Sprunges gemäß der bekannten Landau-Zener-Formel (s. Kap. 3.2.3) bestimmt wurden. H_3^+ -Rechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit als Benchmarkrechnungen zur Überprüfung des diabatischen Trajektorienprogrammes durchgeführt. Sämtliche Ergebnisse von Schlier et al. [28] konnten im Rahmen der statistischen Abweichungen nachvollzogen werden.

Im Laufe der Jahre wurde die TSH-Methode weiter verfeinert, wobei vor allem die Frage nach der Lokalisierung des sog. Kreuzungssaums im Vordergrund stand (**Stine, Muckerman** (1976) [29]; Kuntz, Kendrick, Whitton (1979) [30]). Anfang der 80er Jahre wurde die TSH-Methode von **Blais** und **Truhlar** [31] mit den „semiklassischen“ Gleichungen verknüpft (s. Kap. 3.2), d.h. die Entwicklungskoeffizienten der elektronischen Wellenfunktion nach den adiabatischen Eigenfunktionen, die die Populationen der einzelnen Flächen widerspiegeln, wurden entlang der Trajektorie mitintegriert und die Sprungentscheidung anhand dieser Koeffizienten getroffen. Eine Definition des Kreuzungssaums wurde somit überflüssig (s. auch Parlant, Gislason (1989) [32]). Eine gute Zusammenfassung der eben beschriebenen Methoden bietet der Review-Artikel von Chapman aus dem Jahre 1992 [33].

Den vorläufigen Schlußpunkt in Punkto semiklassische TSH-Methoden setzte wiederum **Tully** mit seinem „*Fewest Switches*“-Verfahren aus dem Jahre 1990 (TFS) [34]. In Analogie zur Stine,Muckerman-Methode erfolgt die Integration der Entwicklungskoeffizienten der elektronischen Wellenfunktion entlang der Trajektorie, die (kleine) Populationsänderung der besetzten Fläche pro Integrationsschritt wird nach einem bestimmten Algorithmus als (kleine) Übergangswahrscheinlichkeit interpretiert und zwar so, dass die Anzahl der Sprünge zum „Abgleich“ der Populationen auf ein Minimum beschränkt wird. Die theoretische Begründung sowie eine ausführliche Beschreibung des Algorithmus findet sich in Kapitel 3.2.5. Das TFS-Verfahren hat sich mittlerweile in diversen Vergleichstests durchgesetzt [35],[36] und gilt heutzutage als bestes semiklassisches Verfahren zur Beschreibung nichtadiabatischer Stoßprozesse. Die Trajektorienrechnungen des hier betrachteten Systems Na_2+Cl wurden deshalb mit diesem Verfahren durchgeführt.

3 Dynamik

Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen Ansätze zur Behandlung der Kerndynamik nichtadiabatischer Prozesse, ausgehend von der Quantenmechanik in Kapitel 3.1, über die semiklassischen Methoden in 3.2, die klassischen bzw. quasiklassischen Verfahren in 3.3, bis hin zu statistischen Methoden wie der Phasenraumtheorie im letzten Kapitel 3.4. Wie bereits zu Anfang des Kapitels 2 erwähnt, gibt der Kurzüberblick in 2.2 die Quintessenz dessen wieder, was in diesem Kapitel ausführlich und exakt behandelt wird. Leser, die mit Begriffen wie „Landau-Zener-Formel“, „Trajectory Surface Hopping“, „Tully’s Fewest Switches“ oder „Phasenraumtheorie“ vertraut sind, können dieses Kapitel insofern überspringen.

3.1 Quantenmechanischer Ansatz

Die stationären Zustände eines Systems aus N Kernen und n Elektronen mit summarischen Ortsvektoren \mathbf{R} bzw. \mathbf{r} ergeben sich in der Quantenmechanik als Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung $(\hat{H} - E)\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0$. Der Hamilton-Operator lässt sich gemäß $\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{H}_{el}$ in den Operator der kinetischen Energie der Kerne sowie den elektronischen Hamilton-Operator zerlegen. Unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Kopplung lauten diese Operatoren in atomaren Einheiten¹

$$\hat{T}_R = - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_{R_I}^2, \quad (3.1)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (3.2)$$

mit $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $r_{iI} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ und $R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$. Entwickelt man die Gesamtwellenfunktion nach einem vollständigen Satz elektronischer Basisfunktionen $\Phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ gemäß

¹Sofern nicht anders erwähnt, werden in dieser Arbeit atomare Einheiten verwendet.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \Phi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (3.3)$$

setzt diesen Ansatz in die Schrödinger-Gleichung ein, multipliziert mit Φ_l^* von links und integriert über die Elektronenkoordinaten, so erhält man einen (unendlichen) Satz von gekoppelten Gleichungen für die Kernwellenfunktionen χ_k

$$[\hat{T}_R - E] \chi_k = - \sum_l [H_{kl} + C_{kl}] \chi_l \quad (3.4)$$

mit

$$H_{kl} = \langle \Phi_k | \hat{H}_{el} | \Phi_l \rangle; \quad (3.5)$$

$$C_{kl} = \sum_I \left\{ -\frac{1}{2M_I} \langle \Phi_k | \nabla_{R_I}^2 | \Phi_l \rangle - \frac{1}{M_I} \langle \Phi_k | \nabla_{R_I} | \Phi_l \rangle \nabla_{R_I} \right\}. \quad (3.6)$$

Wählt man als elektronische Basisfunktionen die orthonormierten Eigenfunktionen $\{\Phi_k^{ad}\}$ des elektronischen Hamilton-Operators - $H_{kl}^{ad} = \langle \Phi_k^{ad} | \hat{H}_{el} | \Phi_l^{ad} \rangle = E_k^{ad}(\mathbf{R}) \delta_{kl}$ - und zeigt sich, dass die Energiedifferenzen $\Delta E_{kl} = E_k^{ad} - E_l^{ad}$ für ein k größer sind als sämtliche Kopplungsterme C_{kl} (kleine kinetische Energie der Kerne), so kann man letztere vernachlässigen und erhält eine ungekoppelte (Kern-)Schrödinger-Gleichung der Form

$$[\hat{T}_R + E_k^{ad}(\mathbf{R}) - E] \chi_k^{ad} = 0. \quad (3.7)$$

Man beachte, dass die elektronische Energie E_k^{ad} formal die Rolle der potentiellen Energie für die Kerne übernimmt. Da sich diese Gleichung im Limit unendlich langsamer (adiabatischer) Kernbewegung als exakt erweist, bezeichnet man sie als adiabatische Näherung, häufig synonym auch als *Born-Oppenheimer-Näherung*.² Die Elektronen besitzen in diesem Fall ausreichend Zeit, sich der Bewegung der Kerne instantan unter Erhaltung des elektronischen Zustandes anzupassen, die Dynamik wird von einer Potentialfläche bestimmt.

Ein bekanntes Kriterium für den Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung ist der sogenannte *Massey-Parameter* δ . Man kann ihn als Verhältnis zwischen den charakteristischen Zeiten der Kern- und Elektronenbewegung, τ_K und τ_E , auffassen. Als charakteristische Zeit der Elektronenbewegung dient das Inverse der Übergangsfrequenz zwischen den elektronischen Zuständen k und l : $\tau_E^{-1} = \Delta E_{kl}$. Die charakteristische Zeit der Kernbewegung kann als Durchgangszeit durch ein Gebiet $\mathbf{G}(\mathbf{R})$ angesehen werden, in dem die elektronischen Wellenfunktionen Φ_k und Φ_l sich wesentlich ändern: $\tau_K = l(\mathbf{R})/u(\mathbf{R})$.

²Gleichung 3.7 entspricht streng genommen der Born-Oppenheimer-Näherung. Die eigentliche adiabatische Näherung lautet: $[\hat{T}_R + E_k^{ad}(\mathbf{R}) + \sum_I \frac{1}{2M_I} \langle \Phi_k | \nabla_{R_I}^2 | \Phi_k \rangle - E] \chi_k^{ad} = 0$

$l(\mathbf{R})$ entspreche der Ausdehnung des Konfigurationsgebietes und $u(\mathbf{R})$ der mittleren Kerngeschwindigkeit. Man erhält für δ :

$$\delta_{kl} \equiv \frac{\tau_K(\mathbf{R})}{\tau_E(\mathbf{R})} = \frac{\Delta E_{kl} l(\mathbf{R})}{u(\mathbf{R})} \simeq \frac{\Delta E_{kl}}{\langle \Phi_k | \nabla_R | \Phi_l \rangle \cdot \dot{\mathbf{R}}} \quad (3.8)$$

Man erkennt das oben erwähnte Verhältnis aus Energiedifferenz und Kopplungsstärke bzw. kinetischer Energie der Kerne wieder. Letzteren Ausdruck erhält man bei störungstheoretischer Lösung des im nächsten Kapitel beschriebenen semiklassischen Gleichungssystems 3.11. Ist $\delta_{kl} \gg 1$ für alle \mathbf{R} , so ist die adiabatische Näherung gut erfüllt, die Dynamik des Systems wird von einer einzigen elektronischen Potentialfläche bestimmt. In Gebieten, in denen δ_{kl} jedoch nicht mehr groß ist, verlieren die elektronischen Eigenwerte E_i^{ad} ihre Bedeutung als alleiniges Potential der Kernbewegung, es kommt in einer Art Resonanzeffekt - $\tau_K \approx \tau_E$ - zum Austausch zwischen elektronischer Energie und Bewegungsenergie der Kerne. Man spricht von *nichtadiabatischer* Kopplung bzw. nichtadiabatischen Elektronenübergängen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn

- $\Delta E_{kl} \ll 1$, d.h. die adiabatischen elektronischen Energien E_k^{ad} und E_l^{ad} sich nahekommen (vermiedene Kreuzung).
- $\langle \Phi_k | \nabla_{R_I} | \Phi_l \rangle \gg 1$, d.h. die elektronischen adiabatischen Wellenfunktionen sich schnell mit \mathbf{R} ändern (in der Regel dann erfüllt, wenn erste Bedingung gilt).
- $\dot{\mathbf{R}} \gg 1$, d.h. die Kerne sich mit hoher Geschwindigkeit im Kreuzungsgebiet bewegen.

Für diese Fälle versagt die Born-Oppenheimer-Näherung, die quantenmechanische Behandlung erfordert die Lösung des gekoppelten Gleichungssystems 3.4. Die Wahl der elektronischen Wellenfunktionen ist nicht auf die adiabatischen, d.h. Eigenfunktionen des elektronischen Hamilton-Operators beschränkt. Wählt man die elektronischen Wellenfunktionen so, dass sie auch in Kreuzungsgebieten ihren Charakter bestmöglich beibehalten, sie also eine möglichst geringe Abhängigkeit von \mathbf{R} , d.h. $\langle \phi_k | \nabla_R | \phi_l \rangle \approx 0$, aufweisen, so bezeichnet man diese Funktionen als *diabatisch*. Es ergibt sich ein analoges Gleichungssystem, jedoch mit dem Unterschied, dass die Kopplung zwischen verschiedenen Zuständen nun nicht mehr durch die nichtadiabatischen Kopplungsterme C_{kl} , sondern die nun von Null verschiedenen Nichtdiagonalelemente der Hamilton-Matrix H_{kl} hervorgerufen werden. Beide Basissätze sind durch unitäre Transformation ineinander überführbar: $\Phi_i^{ad} = \sum_k \Phi_k^d U_{ki}$. Im Falle sehr langsamer Kerngeschwindigkeiten beschreibt das adiabatische Bild die Situation einfacher, im Falle hoher Kerngeschwindigkeiten das diabatische. Das ändert natürlich nichts daran, dass beide Darstellungsweisen für Ψ für vollständige Basissätze das gleiche Ergebnis liefern.

Da sich das Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung zumeist auf lokal begrenzte Gebiete mit einer limitierten Anzahl - meist zwei - gekoppelter elektronischer Zustände beschränkt, reduziert sich das unendliche Gleichungssystem 3.4 auf wenige Gleichungen.

Nichtsdestotrotz ist eine geschlossene quantenmechanische Lösung eines Systems mit vielen Schwingungs-, Rotations- und Translationsfreiheitsgraden selbst für einfache ungekoppelte Systeme wie z.B. $H + H_2$ äußerst schwierig. Der rechnerische Aufwand liegt, falls das Problem überhaupt noch handhabbar ist, um ein Vielfaches über dem für die nachfolgend beschriebenen Näherungslösungen, die deshalb für komplexe Systeme, wie das dieser Arbeit zugrundeliegende, unumgänglich sind.

3.2 Semiklassische Näherung

Die Grundidee der semiklassischen Näherung ist dieselbe, die der Born-Oppenheimer-Separation zugrunde liegt, nämlich das Gesamtsystem in zwei Subsysteme zu zerlegen, ein „schnelles“ und ein „langsameres“ aufgrund unterschiedlicher charakteristischer Zeiten ($\tau_s \ll \tau_l$). Die beiden Subsysteme sowie die Kopplung zwischen ihnen können dann auf verschiedenen Näherungsstufen behandelt werden. Beim schnellen Subsystem handelt es sich im allgemeinen um die Elektronen, beim langsamen um die Kerne. Die Elektronenbewegung wird durch die Quantenmechanik beschrieben und liefert die Potentiale für die Kernbewegung sowie die nichtadiabatischen Kopplungen. Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung ist grundsätzlich möglich, die Güte ist letztendlich nur von der Art des verwendeten Näherungsverfahrens und des damit verbundenen Aufwandes abhängig. Das langsame Subsystem wird dann klassisch bzw. quasiklassisch³ behandelt, eine Näherung, die unter bestimmten Umständen (s. Kap. 3.3.1) gut erfüllt ist und die Rechnungen erheblich vereinfacht. Ein Problem dabei stellt natürlich die Behandlung der Kopplung zwischen schnellem und langsamem Subsystem dar, worauf im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

Die als semiklassische Näherung bekannt gewordene Theorie beginnt mit der Annahme, dass die Kerne einer definierten Trajektorie $\mathbf{R}(t)$ folgen, über deren Bestimmung noch zu reden sein wird [33],[37]. Mit $\mathbf{R}(t)$ wird auch der elektronische Hamilton-Operator $\hat{H}_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ zeitabhängig. Entwickelt man die zeitabhängige elektronische Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ gemäß

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) = \sum_k c_k(t) \phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.9)$$

nach einem vollständigen Basissatz stationärer Funktionen $\{\phi_k\}$, setzt diesen Ansatz in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} = \hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \quad (3.10)$$

³Simulierte Quantelung der Rotations- und Schwingungsbewegung beim Start der Trajektorie.

ein, multipliziert von links mit ϕ_l und integriert über \mathbf{r} , so erhält man einen Satz gekoppelter linearer Differentialgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten $c_k(t)$:

$$i\dot{c}_k = \sum_l c_l \left(H_{kl} - i \langle \phi_k | \frac{\partial}{\partial t} | \phi_l \rangle \right) = \sum_l c_l \left(H_{kl} - i \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl} \right) = \sum_l c_l (H_{kl} + C_{kl}) \quad (3.11)$$

mit

$$\mathbf{d}_{kl} = \langle \phi_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_l \rangle \quad \text{und} \quad C_{kl} = -i \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl}. \quad (3.12)$$

Die Matrizen der nichtadiabatischen Koppelemente C_{kj} - Orthonormalität der Basis vorausgesetzt - sind antihermitisch (antisymmetrisch bei reellen Basisfunktionen), d.h.

$$C_{kl}^* = -C_{lk} \quad \Rightarrow \quad C_{kk} = 0. \quad (3.13)$$

Gleichung 3.11 entspricht dem Standardergebnis des semiklassischen Ansatzes, der im Englischen auch als *Classical-Path Approach* bezeichnet wird. Das Quadrat der Entwicklungskoeffizienten $c_k c_k^* = a_{kk}$ entspricht der Population des k -ten elektronischen Zustandes, das Produkt $c_k c_l^* = a_{kl}$ bzw. dessen zeitliche Änderung ist ein Maß für die Kopplung und damit für den Populationstransfer zwischen den Zuständen k und l . Wie man erkennt, gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten, die zu Übergängen führen können: Einerseits können dafür die Nichtdiagonalelemente der Hamiltonmatrix verantwortlich sein, andererseits die nichtadiabatischen Kopplungen. Erstere verschwinden bei Wahl einer adiabatischen Darstellung, letztere sind über $\dot{\mathbf{R}}$ geschwindigkeitsabhängig und bei diabatischer Basis vernachlässigbar.

Einen besseren Einblick in die Bedeutung der Koeffizienten $c_k(t)$ erhält man durch Wahl einer adiabatischen Basis $\{\tilde{\phi}_k\}$ mit expliziter Berücksichtigung der elektronischen Phasenfaktoren zur Lösung E_k der ungekoppelten Born-Oppenheimer-Fläche k . Dies entspricht einem Ansatz der Form

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k \tilde{c}_k(t) \tilde{\phi}_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp \left[-i \int^t E_k(\mathbf{R}(t')) dt' \right] \quad (3.14)$$

In Analogie zu Gleichung 3.11 erhält man folgende Bewegungsgleichungen für die adiabatischen Entwicklungskoeffizienten \tilde{c}_k

$$\dot{\tilde{c}}_k = - \sum_j \tilde{c}_j \langle \tilde{\phi}_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \tilde{\phi}_j \rangle \cdot \dot{\mathbf{R}} \exp \left[-i \int^t [E_l(\mathbf{R}(t')) - E_k(\mathbf{R}(t'))] dt' \right]. \quad (3.15)$$

Ist der Energieunterschied $E_l - E_k$ groß und nahezu zeitunabhängig, so oszilliert der Exponentialfaktor in 3.15 sehr schnell und mittelt sich weg. Wenn der Unterschied jedoch klein wird, dann wird $\dot{\tilde{c}}_k$ von null verschieden, es kommt zu einem Populationstransfer von $\tilde{\phi}_l$ nach $\tilde{\phi}_k$ bzw. umgekehrt. Die Größe des Transfers hängt zum einen davon ab, wie lange die Zustände energetisch nahe beisammen bleiben, d.h. wie lange die sog. „stationary phase condition“ ($E_l - E_k \approx 0$) erfüllt ist, zum anderen natürlich von der Größe der nichtadiabatischen Kopplung.

3.2.1 „Best Trajectory“-Ansatz

Wie jedoch ist die Trajektorie $\mathbf{R}(t)$ zu bestimmen? Da nichtadiabatische Übergänge häufig lokalisiert sind, bietet es sich an, die Trajektorie zu unterteilen, zum einen in Gebiete mit fehlenden oder schwachen Kopplungen, zum anderen in solche mit starken Kopplungen. In ersteren wird die Trajektorie sicherlich aus den Kräften des Born-Oppenheimer-Potentials bestimmt. Im Gebiet starker Kopplung hingegen wird die Dynamik von mehreren elektronischen Zuständen bestimmt. Insofern liegt es nahe, die Trajektorie entlang eines gemittelten oder *effektiven* Potentials $\bar{V}(\mathbf{R})$ zu propagieren, das gemäß der Besetzung der beteiligten Zustände in ψ als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators ermittelt werden kann:

$$\bar{V}(\mathbf{R}) = \langle \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (3.16)$$

Elektronische Wellenfunktion und Trajektorie werden dann selbstkonsistent bestimmt. Diese sog. „best trajectory“-Ansätze findet man in der Literatur unter den Stichworten „classical electron model“ (Miller [38]-[39]), „self-consistent eikonale approximation“ (Micha [40]) oder „Ehrenfest“ bzw. „time dependent Hartree method“ [41]-[42]. Auch wenn diese Methoden in manchen Fällen gute Ergebnisse liefern, wie z.B. bei schwachen Kopplungen und hohen Stoßenergien, wo Unterschiede zwischen den Potentialflächen weniger entscheidend sind, so versagen sie doch für eine große Anzahl von Fällen: Das Hauptproblem liegt darin, dass sich eine Trajektorie nach Durchlaufen eines Kreuzungsgebietes bei diesem Ansatz gemäß eines Potentials entwickelt, das eine Mischung aus verschiedenen elektronischen Zuständen ist. Dies widerspricht aber der physikalischen Intuition der Born-Oppenheimer-Näherung bzw. dem quantenmechanischen Ergebnis: Quantenmechanisch ergibt sich eine Aufspaltung des Wellenpakets bzw. der „Trajektorie“ (als Bahn des Schwerpunktes eines kompaktes Wellenpakets), wobei beide Teile außerhalb des Kreuzungsgebiets jeweils den Kräften einer bestimmten BO-Potentialflächen folgen, nicht jedoch einer einzigen „Hybridfläche“. Insbesondere bei Systemen wie $Cl + Na_2$, die einerseits durch attraktive Potentialflächen, auf denen die chemische Reaktion verläuft, andererseits durch repulsive, nichtreaktive Flächen gekennzeichnet sind, müssen „beste Trajektorien“ versagen.

3.2.2 Trajectory Surface Hopping (TSH)

Als populärste Methode zum Studium elektronisch nichtadiabatischer Prozesse hat sich die sog. *trajectory surface hopping*-Methode (TSH) durchgesetzt, die auf den Pionierarbeiten von Tully und Preston [27],[43] beruht. Es ist eine stochastische Methode, die eine große Anzahl, einen sog. Schwarm von klassischen Trajektorien über die gekoppelten Energieflächen propagiert. In Gebieten mit starken nichtadiabatischen Kopplungen kann die Trajektorie von einer adiabatischen Fläche „vertikal“ auf eine andere springen, und zwar so, dass ein Schwarm von Trajektorien sich im Endeffekt so auf die verschiedenen Flächen aufteilt, wie es den Populationen der einzelnen Zustände gemäß ihren Entwicklungskoeffizienten in 3.9 entspricht. Nach Durchlaufen der Kreuzung befindet man sich somit, der physikalischen Intuition entsprechend, jeweils auf einer der adiabatischen Flächen. Den Preis, den man dafür zu zahlen hat, ist die große Anzahl von Trajektorien - unter Umständen viele Tausend -, die man berechnen muss, um einen molekularen Stoßprozess adäquat beschreiben zu können. Im Zeitalter der zunehmenden Rechnerleistung stellt das allerdings ein eher untergeordnetes Problem dar.

Beim „Sprung“ ändert sich die potentielle Energie der Kerne, sodass eine Anpassung der Impulse erforderlich wird. Das geschieht so, dass neben der Gesamtenergie auch der Drehimpuls erhalten bleibt. Ist die Anzahl der Sprünge entlang einer Trajektorie nicht zu groß, so kann man jeden Zweig der Trajektorie einzeln verfolgen, gewichtet mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit. Man nennt diese Vorgehensweise die „Ameisen (*ants*)“-Methode. Sind zuviele Sprünge involviert, so ist die „Ameisenbär (*anteater*)“-Methode zu bevorzugen, eine unverzweigte Trajektorie für eine Startbedingung. Je nach dem Ausgang einer Zufallsentscheidung, deren Mittelwert die der Kopplung entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeit widerspiegelt, wird nur einer der beiden Zweige - Sprung oder Nicht-Sprung - je Kreuzung weiterverfolgt. Da die Ameisen-Methode die effektivere von beiden ist, kann man auch Mischlösungen anwenden, d.h. jede Aufspaltung wird nur solange verfolgt, solange beide Zweige ein bestimmtes statistisches Gewicht nicht unterschreiten.

Die Hauptunterschiede zwischen den verschiedenen TSH-Methoden, die sich im Laufe der Zeit entwickelt haben, lassen sich anhand zweier Fragen charakterisieren:

- 1.) Wann und wie wird der Kreuzungssaum definiert ?
- 2.) Wann und wie wird die Sprungwahrscheinlichkeit bestimmt?

Sei m die Dimensionalität des Raumes, $3N-6$ bei N Atomen, in dem die Trajektorien sich bewegen, so versteht man unter dem Saum die $(m-1)$ -dimensionale Fläche, auf der aufgrund spezieller Kriterien die Kreuzungen liegen. Als Kriterien eignen sich beispielsweise das Maximum der nichtadiabatischen Kopplung $|\langle \phi_i^{ad} | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_f^{ad} \rangle|^2$ [27] oder die Fläche, auf der die diabatischen Flächen kreuzen: $\Delta(R) = H_{22} - H_{11} = 0$ [29],[44]. Durchschneidet eine Trajektorie diesen Saum, so wird eine Sprungentscheidung getroffen.

Zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit hat sich die sog. *Landau-Zener*-Formel als sehr nützlich erwiesen. Aufgrund der großen Bedeutung der dahinterstehenden Landau-

Zener-Theorie und der Tatsache, dass der Fall zweier wechselwirkender Zustände sehr viel zum Verständnis der nichtadiabatischen Dynamik beiträgt, folgt eine ausführlichere Diskussion dieses idealisierten Zweizustandsmodells.

3.2.3 Das Landau-Zener-Modell

Das der Theorie zugrundeliegende eindimensionale Landau-Zener-Modell geht davon aus, dass sich zwei Zustände, diabatisch gesehen, an einem bestimmten Punkt im Raum, der durch $R_x=R(t=0)$ charakterisiert sein soll, kreuzen bzw., adiabatisch betrachtet, eine *vermiedene* Kreuzung eingehen. Die Eigenwerte der adiabatischen Matrix \mathbf{H}^{ad} seien $E_1(R)$ und $E_2(R)$, die Hamilton-Matrix in diabatischer Basis sei durch

$$\mathbf{H}^d(R) = \begin{pmatrix} H_{11}(R) & H_{12}(R) \\ H_{21}(R) & H_{22}(R) \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad H_{ij} = \langle \phi_i^d | \hat{H}_{el} | \phi_j^d \rangle \quad (3.17)$$

gegeben. Die adiabatischen und diabatischen Hamilton-Matrizen gehen durch unitäre Transformation auseinander hervor:

$$\begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

mit

$$\tan 2\alpha(R) = \frac{2H_{12}}{H_{22} - H_{11}}. \quad (3.19)$$

Für die adiabatischen Eigenwerte erhält man

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \right]. \quad (3.20)$$

Die semiklassischen Grundgleichungen lauten in der adiabatischen Basis unter Verwendung der in 3.11,3.13 definierten dynamischen Kopplungsmatrixelemente $C_{12,21}$ sowie des Ansatzes 3.14 für die zeitabhängige Wellenfunktion

$$\begin{aligned} i \frac{dc_1^a}{dt} &= C_{12} \exp \left\{ i \int^t \Delta E^a dt' \right\} c_2^a \\ i \frac{dc_2^a}{dt} &= C_{21} \exp \left\{ -i \int^t \Delta E^a dt' \right\} c_1^a \end{aligned} \quad (3.21)$$

mit $\Delta E^a = E_1 - E_2$. Sei C_{12} , wie oben beschrieben, maximal bei $t=0$, so erhält man unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen (Start auf Fläche 1)

$$c_1^a(-\infty) = 1, c_2^a(-\infty) = 0 \quad (3.22)$$

als Übergangswahrscheinlichkeit P_{12}^a für einen nichtadiabatischen Übergang von Zustand 1 nach 2

$$P_{12}^a = |c_2^a(t = \infty)|^2 \quad (3.23)$$

Die Grenzwerte $t \rightarrow \pm\infty$ sind dabei so zu verstehen, dass damit gewährleistet sein soll, dass das System zu Beginn und Ende des Prozesses weit genug vom Kopplungsgebiet entfernt ist. Im diabatischen Bild, welches eine einfachere Beschreibung der Problematik erlaubt, ergibt sich in Analogie zu 3.21 folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} i \frac{dc_1^d}{dt} &= H_{12} \exp \left\{ i \int^{t'} \Delta H^d dt' \right\} c_2^d \\ i \frac{dc_2^d}{dt} &= H_{21} \exp \left\{ -i \int^{t'} \Delta H^d dt' \right\} c_1^d \end{aligned} \quad (3.24)$$

mit

$$\Delta H^d = H_{11} - H_{22} = \Delta E^a \cos \alpha \quad \text{und} \quad H_{12} = \frac{\Delta E^a}{2} \sin \alpha. \quad (3.25)$$

Der Drehwinkel $\alpha(t)$, der die Transformationsmatrix zwischen diabatischer und adiabatischer Basis festlegt, ist durch das nichtadiabatische Koppelement C_{12} gemäß

$$\alpha(t) = 2 \int_{-\infty}^t \frac{C_{12}}{i} dt' \quad (3.26)$$

festgelegt. Mit den Gleichungen 3.25, 3.26 besteht daher ein direkter Zusammenhang zwischen dem dynamischen Koppelement C_{12} der adiabatischen Basis und dem statischen Koppelement H_{12} der diabatischen Basis, ein Zusammenhang, der im Kapitel 3.2.6 von Bedeutung sein wird. Abbildung 3.1 zeigt eine typische Anordnung von Potentialkurven, für die sich das LZ-Modell bewährt hat. Neben den eben erwähnten Koppelmatrixelementen erkennt man, dass die adiabatischen und diabatischen Potentialkurven außerhalb des Kreuzungsbereichs identisch sind. Während erstere aber eine vermiedene Kreuzung eingehen, schneiden sich die diabatischen im Punkt R_x . Im Landau-Zener-Modell (LZ) wird nun eine Lösung für die Übergangswahrscheinlichkeit adiabatischer bzw. diabatischer Übergänge in geschlossener Form bestimmt, d.h. es wird das Gleichungssystem 3.24 unter bestimmten Nebenbedingungen gelöst. Folgende Annahmen liegen dem LZ-Modell zugrunde:

$$\begin{aligned} \Delta H^d &= at; \\ H_{12} &= \text{const.} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Infolgedessen ist das LZ-Modell auch als Modell der „linearen Kreuzung und konstanten Kopplung“ bekannt geworden. Unter Berücksichtigung dieser Nebenbedingungen erhält

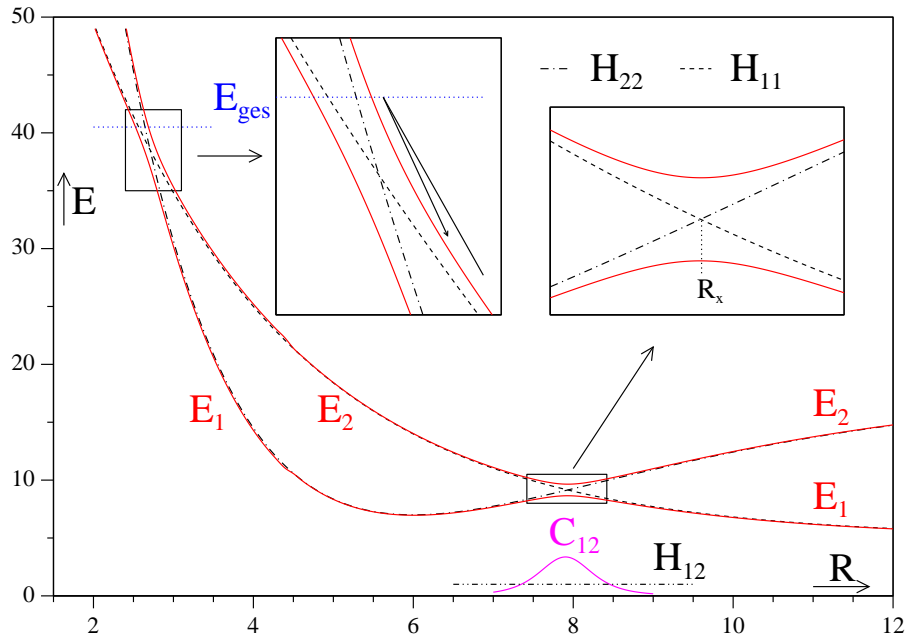


Abbildung 3.1: Diabatische und adiabatische Kreuzungen:
 rechts: „LZ“-Kreuzung: lineare Kreuzung, konstante Kopplung;
 links: „Stückelberg“-Kreuzung mit Umkehr der Trajektorie an Energiegrenze.

man folgenden Ausdruck für die adiabatische Übergangswahrscheinlichkeit P_{12}^a , die als *Landau-Zener-Formel* Einzug in die Literatur gehalten hat:

$$P_{12}^a = \exp \left[-\frac{2\pi H_{12}^2}{v |F_1 - F_2|} \right] \quad (3.28)$$

mit $v = dR/dt$ und $F_i = dH_{ii}/dR; i = 1, 2$. Man erkennt, dass die Wahrscheinlichkeit P_{12}^a für große Geschwindigkeiten ($v \rightarrow \infty$) bzw. kleine statische Kopplungen ($H_{12} \rightarrow 0$) gegen 1 geht. In anderen Worten bedeutet das, dass die dynamische Kopplung zwischen den adiabatischen Zuständen so groß wird, dass das System gezwungen wird, den diabatischen Flächen zu folgen, die somit die Bewegung der Kerne bestimmen. Die diabatische Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich natürlich auf triviale Weise aus der adiabatischen, gemäß

$$P_{12}^d = 1 - P_{12}^a. \quad (3.29)$$

Das eindimensionale LZ-Modell lässt sich auf die Bewegung längs einer Trajektorie erweitern. Für eine Bewegung in einem multidimensionalen Raum ergibt sich die adiabatische

Übergangswahrscheinlichkeit zu [29]

$$P_{12}^a = \exp \left[-\frac{2\pi H_{12}^2}{\dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} |H_{11} - H_{22}|} \right] = \exp \left[-\frac{2\pi H_{12}^2}{\frac{d|H_{11} - H_{22}|}{dt}} \right]. \quad (3.30)$$

Da die Bedingung $H_{11}=H_{22}$ als mögliche Definition des Kreuzungssaums angesehen werden kann, erkennt man, dass nur die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Kreuzungssaum zur Übergangswahrscheinlichkeit beiträgt.

Die LZ-Formeln 3.28 bzw. 3.30 haben sich besonders für lokalisierte (vermiedene) Kreuzungen als extrem nützlich erwiesen. Ihre Hauptbeschränkung liegt bei niedrigen Kerngeschwindigkeiten, wenn Kopplungsbereiche in der Nähe von „Umkehrpunkten“ der Kernbewegung liegen, d.h. die verfügbare Gesamtenergie in der Nähe von - im Extremfall zwischen - den potentiellen Energien der adiabatischen Kreuzungsflächen liegt. Dort werden Quanteneffekte wichtig, die eine exakte Behandlung der elektronischen Phasenkohärenz notwendig macht.

3.2.4 Stückelberg Oszillationen

Eine korrekte Integration der eben erwähnten Phasenfaktoren wird insbesondere wichtig, wenn der Weg der Kerne innerhalb kurzer Zeit durch mehrere aufeinanderfolgende Kopplungsgebiete führt. Durchläuft man zwei unterschiedliche Kreuzungsgebiete schnell nacheinander oder aus energetischen Gründen ein Kreuzungsgebiet zweimal, wie bei der linken Kreuzung in Abbildung 3.1, so kommt es zu Interferenzeffekten bei der Übergangswahrscheinlichkeit, die nach ihrem „Entdecker“ als *Stückelberg-Oszillationen* [45] bezeichnet werden. Die Ursache dafür liegt darin, dass die komplex oszillierenden Entwicklungskoeffizienten in 3.15 beim Durchlaufen der zweiten Kreuzung noch durch die erste Kreuzung „geprägt“ sind, physikalisch ausgedrückt, die unterschiedlichen Oszillationen der beiden Kreuzungen interferieren. Das Aufspaltungsverhalten bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit wird dann selbst eine oszillierende Funktion der Zeitdifferenzen zwischen den Eintritts der Trajektorien (Wellenpakete) in die verschiedenen Gebiete und damit der Geschwindigkeit der Trajektorie. Diese Interferenzeffekte hat Stückelberg anhand des in der LZ-Theorie verwendeten diabatischen Zweizustandsmodells untersucht.

Unter Annahme einer quadratischen Zeitabhängigkeit des diabatischen Energieunterschieds und Konstanz der Kopplung, d.h.

$$\Delta H^d = at^2 + b \quad \text{sowie} \quad H_{12} = \text{const}, \quad (3.31)$$

ergibt sich die adiabatische Übergangswahrscheinlichkeit, im Limit $mv^2/2H^* \gg 1$ mit $H^* = ({}^2F_1^2 F_2^2 / 2m |F_2 - F_1|^2)^{1/3}$, für den in Abbildung 3.1 beschriebenen Fall der ener-

getischen Umkehr im Kreuzungsgebiet zu

$$P_{12}^a = \frac{8\pi H_{12}^2}{|F_2 - F_1|v} \sin^2 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{mv^2}{2H^*} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (3.32)$$

Man erkennt deutlich die oszillatorische Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von der Stoßenergie $\frac{1}{2}mv^2$.

3.2.5 Tully's Fewest Switches (TFS)

Da elektronische Übergänge quantenmechanischer Natur sind, sollten sie, falls möglich, als solche behandelt werden. Dieser Aufgabe hat sich Tully 1990 [34] gestellt, wobei er jedoch unbedingt eine praktikable Methode entwickeln wollte, d.h. eine, die weiterhin die Bewegung der Kerne klassisch beschreibt, da nur so die volle Multidimensionalität der Kernbewegung beschrieben werden kann. Es mag auf den ersten Blick seltsam erscheinen, eine Methode entwickeln zu wollen, die einerseits Quanteneffekte elektronischer Übergänge, wie z.B. Stückelberg-Oszillationen, berücksichtigt, andererseits jedoch Quanteneffekte wie z.B. den Tunneleffekt oder quantenmechanische Diskretisierungen (Rotation, Schwingung), vernachlässigt. Letztere hängen jedoch eindeutig vom Verhältnis der atomaren Wellenlänge im Vergleich zur charakteristischen Reichweite des Potentials und damit von der Atommasse ab. Infolgedessen sind sie vor allem bei niederenergetischen Stößen mit H-Beteiligung von Bedeutung. Elektronische Übergänge hingegen hängen, wie beschrieben (s. 3.8), hauptsächlich vom Energieabstand zweier benachbarter Flächen ab und sind somit atommassenunabhängig.

Inklusive der gerade beschriebenen besitzt das TFS-Verfahren folgende wichtige Eigenschaften:

- es beschreibt die Kernbewegungen klassisch, auch in Gebieten starker Kopplungen;
- es ist stochastisch, d.h. ein Ensemble von Trajektorien beschreibt das System adäquat;
- es behandelt die elektronische Kohärenz korrekt;
- es gilt für jede Form der elektronischen Darstellung, d.h. auch für diabatische Ansätze;
- es ist für jede Form elektronischer Kopplung anwendbar, d.h. nicht nur für lokalisierte vermiedene Kreuzungen.

Letztere wichtige Eigenschaft lässt sich nur erfüllen, wenn Übergänge überall dort im Raum stattfinden können, wo elektronische Kopplungen wirksam sind. Dadurch unterscheidet sich die TFS-Methode eindeutig von den „konventionellen“ TSH-Methoden, die

Sprünge bzw. Übergänge nur an bestimmten Punkten im Raum zulassen, die durch den, wie auch immer definierten, Kreuzungssaum festgelegt werden.

Die Grundidee der TFS-Methode besteht darin, dass Sprünge in den Gebieten stattfinden, an denen sich die durch die Entwicklungskoeffizienten gegebene Population $|c_k|^2$ zeitlich ändert. Tully koppelt die Sprungwahrscheinlichkeit also an die zeitliche Änderung der Population, d.h. an $d|c_k|^2/dt$. Dabei muss gewährleistet sein, dass die Sprünge so gewählt werden, dass die über viele Trajektorien gemittelte Populationsverteilung der Lösung der zeitabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung entspricht.

Das TFS-Verfahren lässt sich am besten mit Hilfe von elektronischen Dichtematrixelementen a_{kj} formulieren. Mit

$$a_{kj} = c_k c_j^* \quad (3.33)$$

ergibt sich die Standardbewegungsgleichung der semiklassischen Näherung 3.11 zu

$$i\dot{a}_{kj} = \sum_l \left\{ \left[H_{kl} - i\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl} \right] a_{lj} - a_{kl} \left[H_{lj} - i\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{lj} \right] \right\} \quad (3.34)$$

bzw. mit $C_{kl} = -i\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl}$

$$i\dot{a}_{kj} = \sum_l \{ [H_{kl} + C_{kl}] a_{lj} - a_{kl} [H_{lj} + C_{lj}] \} \quad (3.35)$$

Die Definitionen für H_{kl} , \mathbf{d}_{kl} und C_{kl} entsprechen denjenigen in Kapitel 3.2. Die Diagonalelemente a_{kk} geben die Population der elektronischen Zustände wieder, die Nichtdiagonalelemente beschreiben die Kohärenz zwischen ihnen. Für die zeitliche Änderung der Populationen ergibt sich mit Gleichung 3.35

$$\dot{a}_{kk} = \sum_{l \neq k} b_{kl} \quad (3.36)$$

wobei

$$b_{kl} = 2\text{Im}(a_{kl}^* H_{kl}) - 2\text{Re}(a_{kl}^* C_{kl}). \quad (3.37)$$

Nach Herleitung der Bewegungsgleichung für die Populationen der elektronischen Zustände, muss die Trajektorie $\mathbf{R}(t)$ festgelegt werden. In Analogie zur Diskussion der Standard-TSH-Methode im Kapitel 3.2 läuft man immer auf einer einzigen Potentialfläche, lediglich unterbrochen von der plötzlichen Möglichkeit eines Sprunges auf eine andere (*sudden switch*). Eine einzelne Trajektorie kann insofern den Stoßprozess nicht richtig beschreiben, nur ein Schwarm von Trajektorien kann das. Da prinzipiell überall Sprünge erlaubt sind, wo Kopplungen wirksam sind, springen manche Trajektorien früh, manche spät, im Mittel ergibt sich aber der gesuchte Fluss von Population von Zustand a nach b. Ein positiver Nebeneffekt von nicht lokalisierten Sprüngen besteht darin,

dass unphysikalische Quanteneffekte, die z.B. durch Sprünge an „willkürlich“ lokalisierten Säumen entstehen können, in Übereinstimmung mit dem physikalischen Experiment abgeschwächt bzw. herausgemittelt werden.

Damit bleibt nur noch festzulegen, wann und wie die Sprungentscheidungen getroffen werden sollen. Klar ist, dass sie zu allen Zeiten die richtige statistische Verteilung der Populationen der elektronischen Zustände wiedergeben müssen. Tully schlug vor, diese Verteilung mit einer minimalen Anzahl von Sprüngen zu erreichen, woraus sich der Name der Methode, *fewest switches*, ableitet. Der Grund, der dahinter steht, ist folgender: Wie im Kapitel 3.2.1 ausgeführt, führt die Propagation einer Trajektorie über ein effektives Potential zu unphysikalischen Ergebnissen. Springt man beim Durchlaufen eines starken Kopplungsgebietes zu oft von Fläche a nach b und zurück, so kann man zwar die richtige statistische Verteilung erlangen, das häufige Wechseln der Flächen führt dann aber dazu, dass der Nettoeffekt derselbe ist, wie wenn die Trajektorie von einem effektiven Potential bestimmt wird.

Am Einfachsten lässt sich der TFS-Algorithmus anhand eines Zweizustandssystem verstehen, eine große Zahl N von Trajektorien vorausgesetzt. Seien $N_1^- = a_{11}^- N$, $N_2^- = a_{22}^- N$ die Populationen der Zustände 1 und 2 zum Zeitpunkt t^- , $N_1 = a_{11} N$, $N_2 = a_{22} N$ diejenigen zu einem kleinwenig späteren Zeitpunkt $t = t^- + \Delta t$. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit möge $a_{11} < a_{11}^-$ und damit $a_{22} > a_{22}^-$ sein, d.h. innerhalb des kleinen Zeitschrittes Δt kommt es für N Trajektorien zu einem Populationstransfer von $(a_{11}^- - a_{11})N$ von 1 nach 2. Dieser Transfer lässt sich mit einer minimalen Anzahl von Sprüngen erreichen, wenn nämlich $(a_{11}^- - a_{11})N$ -Sprünge von 1 nach 2 stattfinden, jedoch keine Sprünge von 2 nach 1 ($P_{21}=0$). Da anfänglich $a_{11}^- N$ Trajektorien im Zustand 1 waren, ergibt sich als Übergangswahrscheinlichkeit für eine einzelne Trajektorie der Klasse 1 im Intervall Δt ⁴

$$P_{12}\Delta t = \frac{a_{11}^- - a_{11}}{a_{11}^-} \approx \frac{\dot{a}_{22}}{\Delta} t a_{11} = \frac{b_{21}\Delta t}{a_{11}}, \quad (3.38)$$

da im Zweizustandsfall die zeitliche Änderung von \dot{a}_{22} allein durch b_{21} gegeben ist. Nach Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten durch Integration der Gleichung 3.35 im Intervall Δt kann durch Ziehung einer Zufallszahl ξ die Sprungentscheidung getroffen werden. Befindet sich das System vor der Sprungentscheidung auf der Trajektorie zu

- Potential 1, so findet ein Sprung nach 2 statt, falls $\xi < \Delta t b_{21}/a_{11} = P_{12}$
- Potential 2, so findet ein Sprung nach 1 statt, falls $\xi < \Delta t b_{12}/a_{22} = P_{21}$.

Die Sprungentscheidung an sich beeinflusst dabei die Propagation der Entwicklungskoeffizienten-Matrix \mathbf{a} nicht. Man erkennt ferner, dass die richtige Skalierung mit dem Zeitschritt Δt gegeben ist. Verkleinert man das Zeitintervall, so nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit proportional dazu ab, die Zahl der Schritte für ein gegebenes Gesamt-

⁴allgemein ($a_{kk} <, =$ oder $> a_{kk}^-$) gilt: $P_{kl} = \max(0, b_{lk})/a_{kk}$

tintervall nimmt aber proportional zu, sodass die Netto-Übergangswahrscheinlichkeit erhalten bleibt. Die Erweiterung des Algorithmus auf den Mehrzustandsfall ist ohne Probleme möglich (siehe Coker [37]).

Zusammengefasst ergibt sich der folgende TFS-Algorithmus:

Schritt 1: Festlegung der Startbedingungen, d.h. der Anfangspositionen und -impulse aller Atome sowie der Populationen $\{a_{kk}\}$, im allg. $a_{kk}=1$, $a_{ll}=0$ für alle $l \neq k$.

Schritt 2: Integration der klassischen Bewegungsgleichung (s. Kap. 3.3) für einen Zeitschritt Δt

Schritt 3: Integration des Differentialgleichungssystems 3.11 bzw. 3.37 für die Entwicklungskoeffizienten c_k bzw. die Dichtematrixelemente a_{kj} für den Zeitschritt Δt .

Schritt 4: Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten g_{kj} von Zustand k zu allen anderen Zuständen j , gemäß

$$g_{kj} = \frac{\Delta t b_{jk}}{a_{kk}} . \quad (3.39)$$

Sei der vor dem Sprung besetzte Zustand der Zustand 1 ($k = 1$), so wird die Sprungentscheidung im Intervall Δt nach Ziehung einer Zufallszahl ξ folgendermaßen getroffen:

$$\begin{aligned} \xi < 0 & \Rightarrow \text{kein Sprung} \\ \xi < g_{12} & \Rightarrow \text{Sprung nach 2} \\ g_{12} < \xi < g_{12} + g_{13} & \Rightarrow \text{Sprung nach 3} \\ \dots & \Rightarrow \dots \end{aligned} \quad (3.40)$$

Schritt 5: Kein Sprung (Großteil aller Fälle): zurück zu Schritt 2.

Sprung: Ist $H_{kk} \neq H_{jj}$, wie z.B. grundsätzlich bei adiabatischer Basis, so muss eine Impulskorrektur zum Erhalt von Energie und Drehimpuls durchgeführt werden; danach zurück zu Schritt 2.

Die Schritte 2-5 werden solange wiederholt, bis die Abbruchbedingung der Trajektorie erfüllt ist. Im Falle dreier Atome wäre dies z.B., wenn zwei Abstände größer als ein bestimmter Grenzwert werden.

3.2.6 Implementierung des TFS-Algorithmus für Na_2+Cl

Da die Integration der Hamilton-Gleichungen in Jacobi-Koordinaten (siehe Kapitel 3.3) nach Abseparation der Schwerpunktsbewegung erfolgt, ist im Folgenden unter dem Vektor \mathbf{R} der sechsdimensionale Vektor $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_{Na_2}, \mathbf{R}_{Cl-Na_2})$ zu verstehen.

Die Integration der zentralen Gleichung des TFS-Verfahrens 3.11

$$i\dot{c}_k = \sum_j (H_{kj} + C_{kj}) c_j \quad (3.41)$$

mit $C_{kj} = -i \langle \phi_k | \frac{\partial}{\partial t} | \phi_j \rangle = -i \dot{\mathbf{R}} \cdot \langle \phi_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_j \rangle$ bzw. der ihr äquivalenten Gleichung 3.35

$$i\dot{a}_{kj} = \sum_l \{a_{lj} [H_{kl} + C_{kl}] - a_{kl} [H_{lj} + C_{lj}]\}, \quad (3.42)$$

die die Zeitabhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten der elektronischen Wellenfunktion gemäß zeitabhängiger elektronischer Schrödinger-Gleichung beschreibt, bedarf der besonderen Aufmerksamkeit. Ursache dafür sind weniger die „breiten“ Kreuzungen mit starken Kopplungen, sondern die extrem schwach bzw. scharf vermiedenen Kreuzungen mit geringer bis verschwindender Kopplung, also diejenigen Kreuzungen, in denen sich die diabatischen Potentialflächen ohne nennenswerte Kopplung schneiden. Im adiabatischen Bild bedeutet das, dass sich das nichtadiabatische Koppelement mit verschwindender Kopplung einer Delta-Funktion annähert, das System wird zum adiabatischen Übergang gezwungen. Dies ist ein im System Na_2+Cl häufig auftretender Fall, der sich aus der (Permutations-)Symmetrie bzgl. Vertauschung der beiden Na -Atome ergibt: viele Kopplungen verschwinden bei linearer ($C_{\infty v}$) bzw. T-förmiger Kerengeometrie (C_{2v}). Ein sich einer Delta-Funktion annäherndes nichtadiabatisches Koppelement C_{kj} bereitet naturgemäß einer numerischen Bestimmung mit endlicher Schrittweite große Schwierigkeiten bzw. entzieht sich dieser bei verschwindender (diabatischer) Kopplung (exakte Delta-Funktion im adiabatischen Fall). In anderen Worten, die adiabatische Integration von 3.41 ist in diesem Fall nicht möglich, sämtliche Integrationsschritte erfolgen somit sinnvollerweise diabatisch mit anschließender Rücktransformation der diabatischen Entwicklungskoeffizienten auf die gesuchten adiabatischen, da die Trajektorienintegration für das System Na_2+Cl im TFS-Fall adiabatisch erfolgt (in Kap. 4 als ATFS bezeichnet).

Bezeichnet man die Entwicklungskoeffizienten der diabatischen Zustände zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ mit \mathbf{c}_+^d , diejenigen zum Zeitpunkt t_0 mit \mathbf{c}_0^d , so kann man die Lösung von 3.41 schreiben als⁵

$$\mathbf{c}_+^d = \exp\left(-i \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \mathbf{H}^d dt\right) \mathbf{c}_0^d, \quad (3.43)$$

⁵ $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n)$

da das nichtadiabatische Koppellement C_{kj} im diabatischen Bild verschwindet. Unter der Voraussetzung, dass man zum Zeitpunkt t_0 den komplexen Vektor \mathbf{c}_0 mit \mathbf{c}_0^d identifiziert, ergibt sich für den adiabatischen Entwicklungskoeffizienten \mathbf{c}_+ zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$

$$\mathbf{c}_+ = \tilde{\mathbf{U}}_+ \mathbf{c}_+^d = \tilde{\mathbf{U}}_+ \exp\left(-i \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \mathbf{H}^d dt\right) \mathbf{c}_0 = \mathbf{U} \mathbf{c}_0. \quad (3.44)$$

$\tilde{\mathbf{U}}_+$ ist diejenige Matrix, die die im Zeitintervall Δt diabatisch integrierten Koeffizienten \mathbf{c}_+^d in die entsprechenden adiabatischen transformiert. Es ist dieselbe Matrix, die die Matrix \mathbf{T}_0 der Eigenvektoren der diabatischen Hamiltonmatrix \mathbf{H}^d zum Zeitpunkt t_0 und die entsprechende Matrix \mathbf{T}_+ zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ gemäß

$$\mathbf{T}_+ = \tilde{\mathbf{U}}_+ \mathbf{T}_0 \quad (3.45)$$

miteinander verknüpft. Die Diagonalisierung am Punkt „+“ lässt sich dann folgendermaßen formulieren:

$$\mathbf{T}_+ \mathbf{H}_+^d \mathbf{T}_+^\dagger = \mathbf{H}_+^a \Leftrightarrow \tilde{\mathbf{U}}_+ (\mathbf{T}_0 \mathbf{H}_+^d \mathbf{T}_0^\dagger) \tilde{\mathbf{U}}_+^\dagger = \mathbf{H}_+^a \Leftrightarrow \tilde{\mathbf{U}}_+ \tilde{\mathbf{H}}_+^a \tilde{\mathbf{U}}_+^\dagger = \mathbf{H}_+^a \quad (3.46)$$

Mit anderen Worten, $\tilde{\mathbf{U}}_+$ ist diejenige Matrix, die die „Fast“-Diagonalmatrix $\tilde{\mathbf{H}}_+^a = \mathbf{T}_0 \mathbf{H}_+^d \mathbf{T}_0^\dagger$ diagonalisiert. Auf diesem Weg wird sie auch berechnet, d.h. die im Rahmen der adiabatischen Trajektorienrechnung sowieso benötigte Diagonalisierung wird in zwei Schritten durchgeführt: Zuerst die Fastdiagonalisierung von \mathbf{H}_+^d durch \mathbf{T}_0 , dann die Restdiagonalisierung von $\tilde{\mathbf{H}}_+^a$, bei der neben den Eigenwerten auch die „Resteigenvektormatrix“ $\tilde{\mathbf{U}}_+$ bestimmt wird, die naturgemäß nur wenig von der Einheitsmatrix abweicht.

Das oben geschilderte Problem macht sich aber nicht nur bei der Integration der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung bemerkbar, sondern insbesondere bei der Bestimmung der adiabatischen Elemente b_{kl} , die gemäß 3.36 die zeitliche Änderung der Population und damit auch über 3.39 die Übergangswahrscheinlichkeit für den Integrationsschritt Δt festlegen. Wie aus Gleichung 3.37 ersichtlich, enthalten die b_{kl} unter anderem das nichtadiabatische Koppelmatrixelement $\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_{kl}$, dessen Bestimmung, wie bereits erläutert, nicht grundsätzlich möglich ist. Einen eleganten Ausweg liefert der nachfolgend skizzierte Algorithmus, dessen Quintessenz auf der Einsicht beruht, dass es nicht notwendig ist, die nichtadiabatische Kopplung C_{kl} explizit zu kennen, sondern gemäß 3.37 deren über den Zeitraum Δt integrierte Wirkung, d.h. $b_{kl} \Delta t$ zu kennen. Die Wirkung besteht darin, dass die Entwicklungskoeffizienten der adiabatischen Zustände zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$, mit denen zum Zeitpunkt t_0 , als \mathbf{c}_0 bezeichnet, über den Zeitpropagator $U(t_0, t_0 + \Delta t)$ bzw. die ihn repräsentierende komplexe Matrix \mathbf{U} gemäß

$$\mathbf{c}_+ = \mathbf{U} \mathbf{c}_0 \Leftrightarrow \mathbf{c}_0 = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{c}_+ \quad (3.47)$$

miteinander verknüpft sind (siehe Gleichung 3.44). Mit Hilfe der Beziehung 3.33 zwischen den Koeffizienten c_{kl} und den entsprechenden Dichtematrixelementen a_{kl} gilt in Vektor-

bzw. Matrixschreibweise

$$\mathbf{a}_0 = \mathbf{c}_0 \mathbf{c}_0^\dagger \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{a}_+ = \mathbf{c}_+ \mathbf{c}_+^\dagger, \quad (3.48)$$

wobei \mathbf{a} selbstadjungiert ist, d.h. $\mathbf{a} = \mathbf{a}^\dagger$.

Gleichung 3.36 kann physikalisch dahingehend interpretiert werden, dass die Populationsänderung im Zustand k pro Integrationsschritt Δt , nämlich $\mathbf{a}_+ - \mathbf{a}_0$, der Summe der zu- bzw. abfließenden Teilchenströme sämtlicher anderer Zustände l , repräsentiert durch die reellen⁶ Elemente $b_{kl} (l \neq k)$, entspricht. Da sich die Flüsse von k in Richtung l und von l in Richtung k lediglich im Vorzeichen unterscheiden, d.h. $b_{kl} = -b_{lk}$ ist, und folglich $b_{kk} = 0$ ist, ergibt sich \mathbf{b} als schiefsymmetrische Matrix.

Um die Populationsänderung im Integrationsschritt Δt in Zuflüsse vom bzw. Abflüsse in den Zustand l interpretieren zu können, ist es notwendig, den Ausdruck für die Diagonalelemente von $(\mathbf{a}_+ - \mathbf{a}_0)$ in eine Summe über alle Zustände l zu zerlegen, sodass gilt:

$$(\mathbf{a}_+ - \mathbf{a}_0)_{kk} \approx \Delta t \sum_l b_{kl} \quad (3.49)$$

Dieser Zusammenhang lässt sich mit 3.47, 3.48 folgendermaßen ableiten:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}_+ - \mathbf{a}_0)_{kk} &= (\mathbf{U} \mathbf{a}_0 \mathbf{U}^\dagger - \mathbf{U}^\dagger \mathbf{a}_+ \mathbf{U})_{kk} \\ &= \frac{1}{2} [(\mathbf{U} \mathbf{a}_0) \mathbf{U}^\dagger + \mathbf{U} (\mathbf{a}_0 \mathbf{U}^\dagger)]_{kk} - \frac{1}{2} [(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{a}_+) \mathbf{U} + \mathbf{U}^\dagger (\mathbf{a}_+ \mathbf{U})]_{kk} \\ &= \frac{1}{2} [(\mathbf{U} \mathbf{a}_0) \mathbf{U}^\dagger + \mathbf{U} (\mathbf{U} \mathbf{a}_0)^\dagger]_{kk} - \frac{1}{2} [(\mathbf{U} \mathbf{a}_0)^\dagger \mathbf{U} + \mathbf{U}^\dagger (\mathbf{U} \mathbf{a}_0)]_{kk} \\ &= \frac{1}{2} \sum_l \{[(\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{kl} \mathbf{U}_{kl}^* + \mathbf{U}_{kl} (\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{kl}^*] - [(\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{lk}^* \mathbf{U}_{lk} + \mathbf{U}_{lk}^* (\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{lk}]\} \\ &= \sum_l \text{Re} [(\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{kl} \mathbf{U}_{kl}^* - \mathbf{U}_{lk}^* (\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{lk}]. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Durch Vergleich der Gleichungen 3.49 und 3.50 erhält man den für die Sprungentscheidung benötigten Ausdruck

$$b_{kl} \Delta t = \text{Re} [(\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{kl} \mathbf{U}_{kl}^* - \mathbf{U}_{lk}^* (\mathbf{U} \mathbf{a}_0)_{lk}]. \quad (3.51)$$

Für den Fall einer diabatischen 2×2 -Kreuzung ohne Kopplung, die im Zeitschritt von t nach $t + \Delta t$ durchlaufen wird, wobei der adiabatische Zustand 1 vor, der Zustand 2 nach der Kreuzung die vollständige Population tragen soll, erhält man, wie gefordert

$$\mathbf{b} \Delta t = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

⁶die Populationsänderungen der Zustände k sind reell und infolgedessen auch die entsprechenden Zu- bzw. Abflüsse

Kommt es aufgrund des über Gleichung 3.51 berechneten Elementes und des in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Verfahrens im Integrationsintervall Δt zu einer positiven Sprungentscheidung, d.h. soll ein Flächenwechsel vom aktuellen Zustand k auf den neuen Zustand i vorgenommen werden, so sind bei der Implementierung des „Surface Hopping“-Verfahrens zwei wichtige Fragen zu klären:

(1) Auf welche Art sollen die Kernimpulse beim Potentialsprung korrigiert werden, um die Gesamtenergie zu erhalten?

(2) Auf welche Art und Weise geht man mit klassisch verbotenen Sprüngen bzw. Sprungversuchen um, die in der Literatur als „frustrierte Sprünge (frustrated hops)“ bezeichnet werden?

Da die Änderung der adiabatischen Populationen nach 3.42 dem Skalarprodukt $\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj}$ proportional ist, erweist sich die Korrektur von $\dot{\mathbf{R}}$ in Richtung des nichtadiabatischen Koppelementes $\mathbf{d}_{kj} = \langle \phi_k | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_j \rangle$ als sinnvoll. Diese Wahl des sog. Hoppingvektors hat sich in den letzten Jahren gegenüber der Korrektur entlang des Gradienten $\nabla_{\mathbf{R}}(E_j - E_k)$ durchgesetzt und kann auch theoretisch belegt werden [46],[47]. Die Beantwortung der zweiten Frage jedoch ist wesentlich schwieriger, was daran zu erkennen ist, dass diese Problematik zur Zeit ein aktuelles Forschungsthema darstellt, wie die Veröffentlichungen von Truhlar et al. [35],[36] zeigen. Dabei steht vor allem die Frage im Vordergrund, ob ein frustrierter Sprung einfach zu ignorieren ist, d.h. die Trajektorie auf der ursprünglichen Fläche einfach fortgesetzt wird oder eventuell besser eine Impulsumkehr in Richtung des Hoppingvektors stattfinden sollte, in Analogie dazu, dass ein adiabatisch verboteener Sprung einem diabatischen Durchgang durch das Kreuzungsgebiet entspricht, wobei aufgrund des Erreichens der Energiegrenze eine „Umkehr“ auf der diabatischen Fläche erfolgt, dem Abprallen an einer Potentialbarriere entsprechend. Als Quintessenz der Truhlar’schen Untersuchungen ergibt sich, dass das vollständige Ignorieren der frustrieren Sprünge die beste Übereinstimmung mit exakten quantenchemischen Rechnungen für verschiedene Testpotentiale ergibt, wenn über mehrere Observable, wie z.B. Reaktionswahrscheinlichkeit oder Verteilung der Rotations- und Schwingungsquantenzahlen der Produktmoleküle, gemittelt wird. Diese Vorgehensweise wurde auch in dieser Arbeit gewählt, mögliche Konsequenzen sowie die Ergebnisse von Vergleichsrechnungen mit dem „Umkehr“-Verfahren werden ausführlich in Kapitel 6.9.2 diskutiert.

3.3 Quasiklassische Trajektorienrechnungen

3.3.1 Gültigkeitsbereich der klassischen Näherung

Obwohl auch das langsame Subsystem Bewegungen mikroskopischer Teilchen beinhaltet, kann unter bestimmten Bedingungen die klassische Mechanik als Näherungslösung in Betracht gezogen werden. Dies ist dann der Fall, wenn zur Beschreibung der Bewegungen \hbar als beliebig klein angesehen werden kann, d.h. Quantisierungen unbedeutend werden („ $\hbar \rightarrow 0$ -Grenzfall“).⁷ Als Grundlage dieses Zusammenhangs dient das *Ehrenfest'sche* Theorem, das die zeitliche Änderung des Erwartungswertes einer Observablen beschreibt:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H]_- \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (3.53)$$

Die Kernaussage von Ehrenfest ist, dass quantenmechanische Erwartungswerte klassischen Bewegungsgleichungen genügen. Für eine eindimensionale Bewegung eines Teilchens in x -Richtung im Potential $V(x)$ erhält man durch Einsetzen der entsprechenden Kommutatoren:

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{m}\langle p_x \rangle, \quad \frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = -\left\langle \frac{d}{dx}V(x) \right\rangle = \langle F(x) \rangle \quad \text{bzw.} \quad m\frac{d^2}{dt^2}\langle x \rangle = \langle F(x) \rangle \quad (3.54)$$

Die letzte der Gleichungen 3.54 steht in Analogie zur zweiten Newtonschen Bewegungsgleichung, mit dem Unterschied, dass anstelle der „klassischen Kraft“ $F(\langle x \rangle)$ der Mittelwert der Kraft $\langle F(x) \rangle$ steht. Die Gleichheit dieser beiden Ausdrücke gilt streng nur, falls die Kraft Null ist (freies Teilchen) oder linear von x abhängt (harmonischer Oszillator). Ansonsten ist die Äquivalenz nur dann gerechtfertigt, wenn die Ortsunschärfe klein gegenüber einer charakteristischen Veränderung d des Potentials ist, d.h. die Wellenfunktion auf einen relativ engen räumlichen Bereich lokalisiert ist, so dass die Kraft als konstant angenommen werden kann ($\Delta x \ll d$). Damit die Lokalisation genügend lange erhalten bleibt (kein Zerfließen), muss ferner die Impulsunschärfe klein gegenüber dem mittleren Impuls $\langle p_x \rangle$ sein ($\Delta p_x \ll \langle p_x \rangle$). Man erhält also als Bedingung für die Gültigkeit der klassischen Mechanik $\Delta x \Delta p_x \ll d \langle p_x \rangle$, oder unter Berücksichtigung der Tatsache, dass $\Delta x \Delta p_x$ nach Heisenberg in der Größenordnung von \hbar liegt:

$$d \langle p_x \rangle \gg \hbar \quad \text{bzw.} \quad \bar{\lambda} \ll d \quad (3.55)$$

wobei $\bar{\lambda} = \lambda/2\pi = \hbar/\langle p_x \rangle$ der reduzierten de-Broglie-Wellenlänge entspricht. Diese Aussage behält ihre Gültigkeit auch für mehrdimensionale Systeme, falls sie für alle Freiheitsgrade erfüllt ist.

Klassische Trajektorienrechnungen werden somit umso aussagekräftiger,

⁷In Kapitel 3.3.1 werden SI-Einheiten verwendet.

- je größer die Kernmassen und je höher die Energie in jedem Freiheitsgrad - innerhalb der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung - bzw. die Temperatur ist (Verkleinerung der verallgemeinerten de-Broglie-Wellenlängen).
- je stärker gemittelt die interessierende Größe ist. Das ist direkt auf das Ehrenfest'sche Theorem zurückzuführen. Für die Quantenmechanik typische Interferenzen führen umso eher zur „Auslöschung“, je breiter die Mittelung angelegt ist.

Sie sind *nicht* geeignet, falls

- Resonanz- oder Interferenz-Phänomene beschrieben werden sollen.
- Tunneleffekte und/oder Nullpunktsenergien eine wichtige Rolle spielen. Das gilt z.B. bei niederenergetischen Stößen von „kalten“ Molekülen, bei denen die Gesamtenergie der Edukte kleiner oder vergleichbar der minimalen Reaktionsbarriere ist.

3.3.2 Die Bewegungsgleichungen

Unter der Voraussetzung, dass die klassische Näherung hinreichend gut erfüllt ist, kann die Bewegung der Kerne („langsames“ System) mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden. Die Kerne werden dabei als Punktmassen angesehen, die sich unter dem Einfluss des durch die Elektronen („schnelles System“) erzeugten (adiabatischen) Potentials $V(\mathbf{q} \equiv \mathbf{R})$ im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung bewegen.

Der Zustand eines Systems aus N Teilchen (Kernen) ist durch Angabe von $3N$ verallgemeinerten Koordinaten q_i sowie $3N$ Impulsen p_i zu jedem Zeitpunkt als Punkt im Phasenraum eindeutig bestimmt. Die klassischen Bewegungsgleichungen beschreiben die zeitliche Entwicklung des Zustands im Phasenraum, d.h. die Bahn bzw. Trajektorie des Systems. Zur klassischen Behandlung von Stoßprozessen für ein System mit mehr als zwei Teilchen hat sich der HAMILTON'sche Formalismus als am besten geeignet erwiesen. Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, auch *kanonische Gleichungen* genannt, ergeben sich mit der Hamilton-Funktion $H \equiv H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q})$, wobei T der kinetischen Energie der Kerne entspricht, zu

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \frac{\partial p_i}{\partial t} = \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (3.56)$$

Für ein dreiatomiges System, auf das sich die weiteren Ausführungen beschränken, ergeben sich 18 gekoppelte partielle Differentialgleichungen erster Ordnung, deren Integration die gesuchte Trajektorie ergibt. Die Bahnbewegung ist durch Angabe der Koordinaten und Impulse zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 eindeutig bestimmt, d.h. die Anfangsbedingungen legen die Trajektorie eindeutig fest.

Hängt die Lagrange-Funktion L , $L=T-V$, nicht von einer Koordinate, z.B. p_k , ab (zyklische Koordinate), so ergibt sich, dass diese Größe eine *Erhaltungsgröße* bzw. Konstante der Bewegung ist ($\dot{p}_k = 0 \leftrightarrow p_k = const$). Für konservative, d.h. nicht explizit

zeitabhängige Systeme ist die Hamilton-Funktion selbst eine Erhaltungsgröße. Sie entspricht der Gesamtenergie E des Systems. Neben der Gesamtenergie E sind im isotropen Raum ferner der Gesamtdrehimpuls \mathbf{L} und der Gesamtimpuls \mathbf{P} Erhaltungsgrößen.

Durch Berücksichtigung dieser Erhaltungsgrößen kann die Zahl der Freiheitsgrade und damit die Zahl der unabhängigen Variablen vermindert werden. So kann die Impulserhaltung zur Abseparation der Schwerpunktsbewegung genutzt werden. Dazu werden neue Koordinaten eingeführt, die sog. *Jacobi*-Koordinaten, die wie folgt aus den raumfesten kartesischen Koordinaten der Kerne im Laborsystem $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_C$ hervorgehen

$$\begin{aligned}\mathbf{q} &\equiv \mathbf{R}_{BC} \equiv \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_C \\ \mathbf{Q} &\equiv \mathbf{R}_{A,BC} \equiv \mathbf{R}_A - (m_B \mathbf{R}_B + m_C \mathbf{R}_C)/(m_B + m_C) \\ \mathbf{S} &\equiv (m_A \mathbf{R}_A + m_B \mathbf{R}_B + m_C \mathbf{R}_C)/M\end{aligned}\quad (3.57)$$

mit $M = m_A + m_B + m_C$. Die Jacobi-Koordinaten setzen sich neben den Schwerpunktskoordinaten \mathbf{S} aus den kanalangepassten Relativkoordinaten \mathbf{q} und \mathbf{Q} zusammen, die u.a. eine einfache Beschreibung der Anfangsbedingungen im Reaktantenkanal $A + BC$ ermöglichen. Sie beschreiben die Lage von C relativ zu B sowie von A relativ zum Schwerpunkt von BC und werden als innere (\mathbf{q}) bzw. Relativkoordinaten (\mathbf{Q}) bezeichnet. Bezeichnet man die zu $\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \mathbf{S}$ konjugierten Impulse mit $\mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{P}_S$, die interatomaren Abstände mit $R_1 \equiv R_{AB}$, $R_2 \equiv R_{AC}$ und $R_3 \equiv R_{BC}$ sowie die reduzierten Massen der Teilchenpaare $B-C$ bzw. $A-BC$ mit μ_{BC} und $\mu_{A,BC}$, wobei

$$\begin{aligned}\mu_{BC} &= m_B m_C / (m_B + m_C) \\ \mu_{A,BC} &= m_A (m_B + m_C) / M,\end{aligned}\quad (3.58)$$

so ergibt sich die Hamilton-Funktion H' zu

$$\begin{aligned}H'(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{P}_S) &= T(\mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{P}_S) + V[R_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}), R_2(\mathbf{q}, \mathbf{Q}), R_3(\mathbf{q}, \mathbf{Q})] \\ T(\mathbf{p}, \mathbf{P}, \mathbf{P}_S) &= \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2\mu_{BC}} p_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} P_i^2 + \frac{1}{2M} P_{S_i}^2 \right)\end{aligned}\quad (3.59)$$

Wie aus der Unabhängigkeit des Potentials bzw. der Hamilton-Funktion von \mathbf{S} hervorgeht, ist \mathbf{S} eine zyklische Koordinate und die Schwerpunktsbewegung kann infolgedessen absepariert werden. Dies entspricht dem Übergang vom Labor- ins Schwerpunktsystem. Die innere oder Relativbewegung wird dann durch die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + V(R_1, R_2, R_3)\quad (3.60)$$

beschrieben, die sich daraus ergebenden kanonischen Bewegungsgleichungen lauten

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial T}{\partial p_i}; & \dot{Q}_i &= \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{\partial T}{\partial P_i}; \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial V}{\partial q_i} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial q_i}; \\ \dot{P}_i &= -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial V}{\partial Q_i} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_i}; & i &= 1, 2, 3.\end{aligned}\quad (3.61)$$

Die Anzahl der Hamilton-Gleichungen reduziert sich auf 12. Eine weitere Reduktion auf 8 unter Berücksichtigung der Energie- und Drehimpulserhaltung erweist sich als nicht sinnvoll, da sich die Komplexität der Gleichungen unverhältnismäßig erhöht (Scheinkräfte). Die Erhaltung der Energie und des Drehimpulses kann stattdessen als Kriterium für die Genauigkeit der numerischen Integration verwendet werden.

3.3.3 Anfangsbedingungen

Die Lösung des Satzes von Differentialgleichungen 3.61 erfordert die Festlegung der 12 dynamischen Variablen $\{\mathbf{q}^0, \mathbf{Q}^0, \mathbf{p}^0, \mathbf{P}^0\}$ zu einem Zeitpunkt t_0 , an dem die Reaktanten so weit voneinander entfernt sind, dass deren Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Der innere Zustand des Targetmoleküls wird in der Quantenmechanik durch die Schwingungsquantenzahl v und die Rotationsquantenzahl J bestimmt, wohingegen in der klassischen Mechanik keine Quantisierung auftritt. Trotzdem kann man auch klassisch von diskreten Rotationsschwingungszuständen starten, auch wenn man die Quantisierung während der Rechnung fallen lassen muss. Vorteile dieser Vorgehensweise liegen u.a. darin, dass thermische Energieverteilungen - insbesondere bezüglich der Schwingung - „näher“ am Experiment liegen. Ferner wird dadurch eine bessere Vergleichbarkeit mit (zukünftigen) quantenmechanischen Rechnungen ermöglicht. Man bezeichnet diese ansonsten rein klassische Methode in der Literatur als *quasiklassische* Trajektorienrechnung, wobei häufig eine vergleichbare (Re-)Quantisierung auch für die innere Energie des Produktmoleküls nach Beendigung der Trajektorie durchgeführt wird.

Insgesamt sind 9 Parameter notwendig, um den Anfangszustand eindeutig spezifizieren zu können (die 3 restlichen sind durch die spezielle Wahl des Koordinatensystems bedingt, siehe unten). Die 9 Parameter lassen sich formal wie folgt in zwei Gruppen aufteilen:

- *Kinetisch relevante Parameter* (für einen Satz von Trajektorien fest vorgegeben)
 - 1) E_{cm} relative Stoßenergie im Schwerpunktsystem
 - 2) v Schwingungsquantenzahl BC
 - 3) J Rotationsquantenzahl BC

- *Geometrische Parameter* (für jede Trajektorie gemäß Monte-Carlo-Methode bestimmt)

- 4) b Stoßparameter
- 5) r_0 Anfangsabstand B-C bei t_0 ($\hat{=}$ Schwingungsphase η^0)
- 6) θ_0 Azimuthwinkel von BC bei t_0 (s. Abb. 3.2)
- 7) ϕ_0 Polarwinkel von BC bei t_0 (s. Abb. 3.2)
- 8) ψ Winkel zw. Drehimpuls und Normalenreferenzvektor BC bei t_0
 $\hat{=}$ Anfangsorientierung des BC-Drehimpulses bei t_0
- 9) ρ Anfangsabstand A-BC bei t_0

Die Bezeichnung kinetisch relevant lässt sich darauf zurückführen, dass die Dynamik eines Systems häufig anhand der Abhängigkeit physikalisch relevanter Größen - wie z.B. des totalen oder differentiellen Streuquerschnitts - von diesen Parametern charakterisiert wird. Sie werden für eine grosse Zahl von Trajektorien fest vorgegeben, d.h. man bestimmt Größen der Form $\bar{P} = \bar{P}(E_{cm}, v, J)$.

Die Monte-Carlo-Parameter werden in zufälliger Weise mittels geeigneter Verteilungsfunktionen so bestimmt, dass sie für eine große Zahl von Trajektorien die statistische Verteilung des (experimentellen) Systems bezüglich dieser Parameter widerspiegeln (Monte-Carlo-Methode). Der Parameter ρ ist ohne Einfluss und wurde nur unter formalen Gesichtspunkten dieser Gruppe zugeordnet. Der Zusammenhang zwischen beliebigen Pseudozufallszahlen ξ zwischen 0 und 1 und den Startwerten der übrigen 5 Parameter wird durch folgende Verteilungsfunktionen wiedergegeben:

$$b = \xi_1 \sqrt{b_{max}}; \quad \theta_0 = \arccos(1 - 2\xi_2); \quad (\phi_0, \psi_0, \eta^0) = 2\pi(\xi_3, \xi_4, \xi_5). \quad (3.62)$$

Der Stoßparameter b_{max} ist der Stoßparameter, ab dem sichergestellt ist, dass oberhalb keine Reaktion mehr stattfindet ($b_{max} = b_{max}(E_{cm}, v, J)$). Statt der direkten Wahl der Schwingungsphase η^0 wird vor dem Start der eigentlichen Trajektorienrechnung ein Einschwingvorgang für BC durchgeführt, der η^0 entspricht: Es gilt: $\eta^0/2\pi = t_{vib}^0/t_{vib}$; t_{vib} entspricht der Schwingungsdauer des Targetmoleküls.

Anhand der obigen 9 Parameter können die Anfangsbedingungen in einem geeignet gewählten Koordinatensystem festgelegt werden. Letzteres wird ohne Einschränkung der Allgemeinheit so gelegt, dass die z-Achse in Richtung der anfänglichen Relativgeschwindigkeit \mathbf{v}_{rel} und sowohl Atom A als auch der Schwerpunkt von BC in der yz-Ebene liegen (siehe Abbildung 3.2). Man erhält folgende Anfangsbedingungen [25]:

$$\begin{aligned} q_1^0 &= r_0 \sin \theta \cos \phi & p_1^0 &= J_r (\sin \phi \cos \psi - \cos \theta \cos \phi \sin \psi) / r_{\pm} \\ q_2^0 &= r_0 \sin \theta \sin \phi & p_2^0 &= -J_r (\cos \phi \cos \psi + \cos \theta \sin \phi \sin \psi) / r_{\pm} \\ q_3^0 &= r_0 \cos \theta & p_3^0 &= J_r (\sin \theta \sin \psi) / r_{\pm} \end{aligned} \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned} Q_1^0 &= 0 & P_1^0 &= 0 \\ Q_2^0 &= b & P_2^0 &= 0 \\ Q_3^0 &= -\sqrt{\rho^2 - b^2} = -z_0 & P_3^0 &= \mu_{A,BC} v_{rel} = \sqrt{2\mu_{A,BC} E_{cm}} \end{aligned} \quad (3.64)$$

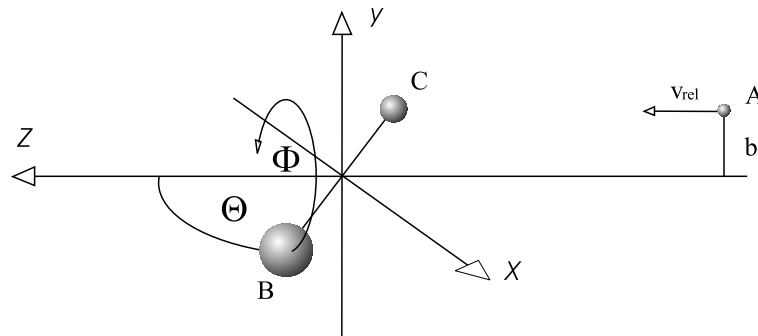


Abbildung 3.2: Zur Wahl der Anfangsbedingungen [48]

Die Größe J_r entspricht dem Betrag des gesamten BC-Drehimpulses \mathbf{J}_r , d.h. $j_r = [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$, r_{\pm} steht für den äußeren bzw. inneren Wendepunkt des schwingenden und rotierenden BC-Moleküls mit den Quantenzahlen v und J .

3.3.4 Produktanalyse

Nach Beendigung der Trajektorie (zwei Abstände überschreiten einen festen asymptotischen Wert) ist es vorteilhaft, die Koordinaten so zu transformieren, dass eine Hamiltonfunktion gemäß

$$H(\mathbf{q}', \mathbf{Q}', \mathbf{p}', \mathbf{P}') \propto T_{rel}(\mathbf{P}') + H_{int}(\mathbf{q}', \mathbf{p}') \quad (3.65)$$

entsteht, die separabel ist bezüglich der inneren Bewegung des zweiatomigen Produktmoleküls (\mathbf{q}', \mathbf{p}') und der Relativbewegung der Produkte (\mathbf{Q}', \mathbf{P}'). Die Transformationsformeln können der Literatur entnommen werden [49]. Für nicht-reaktive Prozesse ist natürlich keine Transformation notwendig, da kein Kanalwechsel stattfindet. Das gleiche gilt bei der Dissoziation in drei Atome, bei der naturgemäß eine Analyse der Molekülbewegung unmöglich ist. Dieser Fall spielt aber in dieser Arbeit eine völlig untergeordnete Rolle, da das Dissoziationslimit im allgemeinen außerhalb des energetisch untersuchten Bereiches liegt.

Aus den (transformierten) Koordinaten $\{\mathbf{q}', \mathbf{Q}', \mathbf{p}', \mathbf{P}'\}$ lassen sich alle relevanten Größen der klassischen Mechanik berechnen. Im Folgenden soll der Zusammenhang zu den wichtigsten, die Reaktion charakterisierenden Größen hergestellt werden.

Gesamtenergie:
$$H' = \frac{1}{2\mu_{X,YZ}} \sum_{i=1}^3 P_i'^2 + \frac{1}{2\mu_{YZ}} \sum_{i=1}^3 p_i'^2 + V(\mathbf{q}', \mathbf{Q}'); \quad (3.66)$$

X,Y,Z entsprechen der geeigneten Permutation₃ von A,B,C für den Produktkanal.

Innere Energie:
$$E'_{int} = \frac{1}{2\mu_{YZ}} \sum_{i=1}^3 p_i'^2 + V_M(r_M); \quad (3.67)$$

$r_M = \sqrt{\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}}$ ist der Abstand, V_M das Potential des Produktmoleküls YZ.

Moleküldrehimpuls: $\mathbf{J}'_M = \mathbf{q}' \times \mathbf{p}'$ (3.68)

Relativer Bahndrehimpuls: $\mathbf{J}'_{rel} = \mathbf{Q}' \times \mathbf{P}'$ (3.69)

Relativgeschwindigkeit: $\mathbf{v}'_{rel} = \frac{1}{\mu_{X,YZ}} \mathbf{P}'$ (3.70)

Streuwinkel: $\vartheta = \arccos \left(\frac{\mathbf{v}_{rel} \cdot \mathbf{v}'_{rel}}{|\mathbf{v}_{rel}| |\mathbf{v}'_{rel}|} \right)$ (3.71)

Der Streuwinkel ist der Winkel zwischen der Flugrichtung des ursprünglichen Atoms A und der Richtung, in die das A enthaltende Teilsystem gestreut wird.

Rotationsquantenzahl: $J' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4 \mathbf{J}'_M \cdot \mathbf{J}'_M}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ (3.72)

Vibrationsquantenzahl: v' aus J' , E'_{int} und Dunham-Fit für Produktmolekül-Energieniveaus (3.73)

Die Quantenzahlen v' und J' ergeben sich zunächst, da sie aus klassischen Rechnungen stammen, als reelle Zahlen, werden aber, wie bereits erwähnt, üblicherweise requantisiert. Dabei ist auf die Art des Quantisierungsverfahrens zu achten, d.h. ob es sich um eine Rundung zur nächsten ganzen Zahl oder eine Aufteilung zu den beiden nächsten ganzzahligen Nachbarn gemäß eines bestimmten Verteilungsschemas handelt.

3.3.5 Auswertung

Um den Zusammenhang zwischen Theorie und Experiment herstellen zu können, ist es nötig, eine statistisch signifikante Anzahl von Trajektorien - Größenordnung $\geq 10^3$ - für fixierte Werte von E_{cm} , v , J zu berechnen, zu speichern und anschließend so zu verarbeiten, dass man physikalisch relevante Größen erhält. Zu den wichtigsten zählen dabei u.a. die (über die Anfangsbedingungen gemittelte) *Reaktionswahrscheinlichkeit* \bar{P}_r sowie der *totale reaktive Streuquerschnitt* σ_r . Erstere ergibt sich einfach durch den Quotienten aus der Anzahl der reaktiven Trajektorien N_r zur Gesamtzahl N der berechneten, letztere aus P_r durch zusätzliche Multiplikation mit πb_{max}^2 :

$$\bar{P}_r(E_{cm}, v, J) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_{cm}, v, J)}{N(E_{cm}, v, J)} \approx \frac{N_r(E_{cm}, v, J)}{N(E_{cm}, v, J)} \quad (N \text{ endlich}) \quad (3.74)$$

$$\sigma_r(E_{cm}, v, J) = \pi b_{max}^2 \bar{P}_r(E_{cm}, v, J) \quad (3.75)$$

Der Standardfehler (Varianz) für endliche N ist gegeben durch

$$\Delta P_r = \frac{N_r}{N} \sqrt{\frac{(N - N_r)}{N_r N}} \quad \text{bzw.} \quad \Delta \sigma_r = \pi b_{max}^2 \Delta P_r \quad (3.76)$$

Möchte man noch genauere Informationen über den Energiefluss zwischen den rovi-
broni-
schen Zuständen der Edukt- und Produktkanäle, so erhält man diese aus dem *zustands-
spezifischen reaktiven Streuquerschnitt* $\sigma_{v_j \rightarrow v'j'}^r$, der aus dem totalen durch Ersatz von
 N_r durch die Zahl der im Zustand mit den Quantenzahlen v', j' geendeten Trajektorien
 $N_r(v', j')$, hervorgeht.

Interessiert man sich für die Abhängigkeit einer physikalisch relevanten Größe von ur-
sprünglich nicht fixierten Variablen, wie z.B. der Produktvariablen ϑ (Streuwinkel), so
bedient man sich sehr häufig der *Histogramm*-Darstellung. Dabei werden die einzelnen
Trajektorien auf eine vorgegebene Anzahl von „Kästen“ aufgeteilt und aufsummiert. Um
Aussagen über die Dynamik des Systems machen zu können, ist die Wahl der Kasten-
größe von entscheidender Bedeutung. Hat man keine Kenntnis über die Verteilung der
Produktvariablen, so ist es sinnvoll, dass jeder Kasten das gleiche Phasenraumvolumen
einnimmt. Man spricht von einer einheitlichen Phasenraumverteilung (UPS, uniform
phase space method). Jede Abweichung der untersuchten physikalischen Größe von der
Gleichverteilung zeigt dann eine dynamische Bevorzugung einer bestimmten Region des
Phasenraums hinsichtlich dieser Größe an.

So ergeben sich der *differentielle reaktive Streuquerschnitt* im Kasten i , $\left\langle \frac{d^2\sigma_r}{d\Omega} \right\rangle_i$, der zu-
gehörige Fehler $\Delta \left\langle \frac{d^2\sigma_r}{d\Omega} \right\rangle_i$ sowie die Kastengrenze θ_i bei einer Gesamtkastenzahl k_θ zu

$$\left\langle \frac{d^2\sigma_r}{d\Omega} \right\rangle_i = \frac{k_\theta b_{max}^2 N_i^r}{4 N}; \quad \Delta \left\langle \frac{d^2\sigma_r}{d\Omega} \right\rangle_i = \frac{k_\theta b_{max}^2}{4} \Delta P_{ri}; \quad \theta_i = \cos^{-1} \left(\frac{k_\theta - 2i}{k_\theta} \right). \quad (3.77)$$

ΔP_{ri} entspricht ΔP_r aus Gleichung 3.70, wobei N_r durch die Zahl der reaktiven Tra-
jektorien im Kasten i , N_i^r , zu ersetzen ist. Das UPS-Verfahren lässt sich natürlich auch
zur Untersuchung der Abhängigkeit von nicht fixierten Eduktvariablen, wie z.B. dem
Stoßparameter b , bei denen man ja im Rahmen der Monte-Carlo-Methode von einer
Gleichverteilung ausgeht, anwenden. Als Beispiel sei die Abhängigkeit der Reaktions-
wahrscheinlichkeit vom Stoßparameter, die sog. *Opazität* $P(b)$, die zur Gruppe der Re-
aktivitätsfunktionen - Abhängigkeit von P von beliebiger Variabler - angeführt. Man
erhält für die Kastengrenze b_i , die Reaktionswahrscheinlichkeit P_i und den Fehler ΔP_i
im Kasten i :

$$b_i = \sqrt{\frac{i}{k_b}} b_{max} \quad ; \quad P_i = \frac{N_i^r}{N} \quad ; \quad \Delta P_i = \sqrt{\frac{P_i - P_i^2}{N_i}}. \quad (3.78)$$

Zur Beschreibung des zum UPS komplementären Verfahrens des „importance samp-
lings“, bei dem aufgrund von Vorkenntnis des dynamischen Verhaltens des Systems die
Kastenzahl in den „ereignisreichen“ Regionen vergrößert wird, sei auf die Literatur ver-
wiesen [50].

3.4 Statistische Dynamik

Die Einführung statistischer Theorien geschah vor dem Hintergrund, dass dynamische Größen, wie z.B. die Wellenfunktion des Gesamtsystems oder auch eine einzelne Stoßtrajektorie, sehr viel Detaillinformationen enthalten, die zur dynamischen Interpretation einer Reaktion wenig beitragen. Erst durch die Mittelung über eine Vielzahl von Trajektorien entsteht ein Gesamtbild der Reaktion, das, und darin besteht die Hoffnung, durch ein paar wenige Parameter, wie z.B. Stoßenergie, innere Energie oder Gesamtdrehimpuls, bestimmt ist. Statistische Methoden beziehen ihre Popularität unter anderem aus der Tatsache, dass man sich ohne genaue Kenntnis der Potentialkurven anhand einiger weniger Kerngrößen ein qualitatives Bild einer Reaktion machen kann. Doch selbst dann, wenn sie in ihren Aussagen quantitativ oder sogar qualitativ versagen, liefern sie zumindest eine sog. *A-priori-Verteilung*, die das Verhalten bei Vernachlässigbarkeit sämtlicher dynamischer Details wiedergibt. Der Grad der Abweichung von dieser Verteilung erlaubt wiederum Rückschlüsse auf den wirklichen Reaktionsverlauf.

Die Grundannahme aller statistischen Theorien besteht darin, dass der Stoßprozess über einen sog. Übergangskomplex verläuft, dessen energetisch erreichbaren Zustände innerhalb seiner Lebensdauer mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Dies ist dann der Fall, wenn die Lebensdauer des Komplexes im Vergleich zu den charakteristischen Zeiten der Kernbewegungen groß und der Energieaustausch zwischen den einzelnen Freiheitsgraden nicht eingeschränkt ist. Die Angabe eines Limits der Lebenszeit ist äußerst schwierig und hängt auch sehr davon ab, wie groß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Freiheitsgraden ist. Kann ein solcher Komplex als plausibel angenommen werden, so bleibt lediglich festzulegen, wie sein Zerfall mit den einzelnen Produktzuständen korreliert ist.

3.4.1 Die Phasenraumtheorie

Die Zerfallswahrscheinlichkeit lässt sich auf zweierlei Art festlegen: Zum einen kann sie als proportional zum Strom in bzw. durch ein gegebenes Phasenvolumenelement, wie z.B. eine kritische Fläche, die den Komplex von den Produkten und Reaktanten abgrenzt, angenommen werden oder sie wird durch das Phasenvolumen selbst bestimmt. Erstere Methode ging unter dem Begriff der „Theorie des Übergangszustandes“ (Transition-State Theory) in die Literatur ein (Eyring [51], Wigner [52], Nikitin [53]), letztere unter dem Begriff Phasenraumtheorie (Phase-Space Theory; Pechukas, Light, Rankin [7], [54]). Die Phasenraumtheorie läuft im Endeffekt auf ein einfaches Abzählen der Anzahl aller offenen Kanäle unter Energie- und Drehimpulserhaltung hinaus, wie im Folgendem

gezeigt werden soll.⁸

Der Index i beschreibe das System im Eduktkanal γ_i und f das System im Produktkanal γ_f , wobei unter dem Produktkanal sowohl der inelastische als auch ein reaktiver Kanal verstanden werden kann. Für den totalen Wirkungsquerschnitt - gemittelt über \mathbf{j}_{z_i} des Reaktanten und summiert über \mathbf{j}_{z_f} des Produktes BC bzw. AC - für einen Übergang $\gamma_i v_i j_i \rightarrow \gamma_f v_f j_f$ ergibt sich gemäß Streutheorie [55]:

$$\sigma(\gamma_i, v_i, j_i; \gamma_f, v_f, j_f) = \frac{\pi}{k_{v_j}^2} \frac{1}{2j_i + 1} \sum_J (2J + 1) \sum_{l_i l_f} \left| S_{\gamma_i, v_i, j_i l_i; \gamma_f, v_f, j_f l_f}^{EJ} \right|^2 \quad (3.79)$$

$$(3.80)$$

wobei l_i, l_f den Bahndrehimpulsquantenzahlen der Relativbewegung im Edukt- bzw. Produktkanal entsprechen. Die Grundannahme der statistischen Näherung besteht darin, dass sämtliche Streumatrixelementquadrate $\left| S_{\gamma_i, v_i, j_i l_i; \gamma_f, v_f, j_f l_f}^{EJ} \right|^2$ - bei gegebener Gesamtenergie E und Gesamtdrehimpulsquantenzahl J - denselben Wert annehmen, nämlich den Kehrwert aller offenen Kanäle $N(E, J)$, d.h.

$$\left| S_{\gamma_i, v_i, j_i l_i; \gamma_f, v_f, j_f l_f}^{EJ} \right|^2 = \frac{1}{N(E, J)} \quad (3.81)$$

In anderen Worten, jeder quantenmechanische Zustand - und damit jeder Übergang - besitzt dieselbe Besetzungswahrscheinlichkeit. Drückt man die Wellenzahl der Relativbewegung im Eingangskanal mit Hilfe der Relativenergie im Schwerpunktsystem, $k_{v_j}^2 = \mu_i E_i / \hbar^2$, aus⁹, so erhält man

$$\sigma(\gamma_i, v_i, j_i; \gamma_f, v_f, j_f) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_i E_i} \frac{1}{2j_i + 1} \sum_J (2J + 1) \frac{\sum_{l_i} 1 \sum_{l_f} 1}{N(E, J)} \quad (3.82)$$

$$= \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_i E_i} \frac{1}{2j_i + 1} \sum_J (2J + 1) \frac{N_{\gamma_i}(E, T; v_i j_i) N_{\gamma_f}(E, T; v_f j_f)}{N(E, J)} \quad (3.83)$$

$N_{\gamma}(E, T; v j)$ bezeichnet dabei die Zahl aller offenen Kanäle, die zum Zustand $\gamma v j$ im Edukt- bzw. Produktkanal führen. Gleichung 3.82 lässt sich umformen zu

$$\sigma(\gamma_i, v_i, j_i; \gamma_f, v_f, j_f) = \sum_J \sigma_{\gamma_i}(E, J; v_i, j_i) P_{\gamma_f}(E, J; v_f j_f) \quad (3.84)$$

wobei

$$\sigma_{\gamma_i}(E, J; v_i, j_i) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_i E_i} \frac{2J + 1}{2j_i + 1} N_{\gamma_i}(E, T; v_i j_i) \quad (3.85)$$

⁸unter Verwendung von SI-Einheiten

⁹ μ_i ist die reduzierte Masse des Gesamtsystems im Eduktkanal.

als partieller Wirkungsquerschnitt für die Bildung des Komplexes $ABC^*(E, J)$ über den Kanal $\gamma_i v_i j_i$ interpretiert werden kann und

$$P_{\gamma_f}(E, J; v_f j_f) = \frac{N_{\gamma_f}(E, T; v_f j_f)}{N(E, J)} \quad (3.86)$$

die Wahrscheinlichkeit seines Zerfalls in den Kanal $\gamma_f v_f j_f$ wiedergibt. Die Summation über $v_f j_f$ in 3.82 bzw. 3.84 führt schließlich zum integralen Wirkungsquerschnitt für einen gegebenen Satz E_i, v_i, j_i , der nach 3.88 die Gesamtenergie E festlegt.

Zu guter Letzt bleiben noch die Grenzen festzulegen, über die die Summationen \sum_{l_i}, \sum_{l_f} und \sum_J in 3.82 auszuführen sind. Im Rahmen der Phasenraumtheorie sind die Summationen durch zwei Kriterien festgelegt, nämlich Energie- und Drehimpulserhaltung. Die Energieerhaltung führt dazu, dass für die Relativenergie im Produktkanal E_f gilt:

$$E = E_i + E_{mol}(v_i, j_i) = E_f + E_{mol}(v_f, j_f) + Q_{fi} \quad (3.87)$$

Q_{fi} entspricht der Exo- bzw. Endoergizität für die Null-Null-Reaktion. In dieser Arbeit wird die innere Energie in Abhängigkeit von v und j über einen Dunham-Fit der Form

$$E_{mol}(v, j) = \sum_{k, l} k, l \left(v + \frac{1}{2} \right)^k j(j+1)^l Y_{kl} \quad (3.88)$$

bestimmt. Die Summationen über l_i bzw. l_f ergeben sich aus der Bedingung, dass die Relativenergie E_i bzw. E_f die jeweilige Rotationsbarriere, die sich aus Zentrifugalpotential und angenommener attraktiver C_6 -Wechselwirkung zusammensetzt, übertreffen muss. Dies führt im Endeffekt zu folgender Bedingung für l_i bzw. l_f :

$$l_{i,f}(l_{i,f} + 1)\hbar^2 \leq 6\mu_{i,f} C_{6i,f}^{\frac{1}{3}} \left(\frac{E_{i,f}}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.89)$$

Die Drehimpulserhaltung führt schließlich dazu, dass nur solche J erlaubt sind, für die die Dreiecksungleichung

$$|l_i - j_i| \leq J \leq l_i + j_i \quad (3.90)$$

erfüllt ist bzw. nur solche l_f, j_f , die die Ungleichung

$$|l_f - j_f| \leq J \leq l_f + j_f \quad (3.91)$$

erfüllen. Damit sind alle Randbedingungen zum Auszählen der Zahl der offenen Kanäle $N_{\gamma_i}, N_{\gamma_f}$ und N gegeben.

4 Elektronische Zustände

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Konzepte zur Beschreibung der Moleküldynamik des Stoßprozesses $Na_2 + Cl$ verfolgt: Zum einen ein konventionelles „Trajectory Surface Hopping“-Konzept (TSH; s. Kap. 3.2.2), wobei in diesem Fall die Trajektorien auf diabatischen elektronischen Potentialflächen propagiert wurden, unter Zuhilfenahme der multidimensionalen Landau-Zener-Formel 3.30 für die Sprungentscheidungen; zum anderen das „Tully’s Fewest Switches“-Konzept (TFS; s. Kap. 3.2.5), diesmal basierend auf adiabatischen elektronischen Zuständen. Ersteres Verfahren wird im Laufe dieser Arbeit zukünftig als **DTSH**-Verfahren (D für *diabatisch*) bezeichnet, letzteres als **ATFS** (A für *adiabatisch*). Da für beide Verfahren eine unterschiedliche Anzahl von Zuständen sowie unterschiedliche globale Ansätze zur deren Darstellung verwendet wurden, werden die elektronischen Zustände, trotz ihrer prinzipiellen Verwandtschaft, jeweils getrennt voneinander charakterisiert. Die folgenden Abschnitte sind so gegliedert, dass nach einer allgemeinen Übersicht inklusive Korrelationsdiagramm im Kapitel 4.1, zuerst die ATFS-Zustände, auf denen die Ergebnisse in Kapitel 7 hauptsächlich beruhen, ausführlich charakterisiert werden (Kap. 4.2). Da die historisch älteren DTSH-Zustände nicht für alle Zustände dieselbe Genauigkeit aufweisen, das DTSH-Verfahren an sich einige spezielle Implementierungen enthält, und vor allem, die Ergebnisse der DTSH-Rechnungen deshalb nur einen ergänzenden Charakter haben, kann der Großteil des Kapitels 4.3 übersprungen werden, ohne das Verständnis für die nachfolgenden Kapitel zu verlieren. Lediglich Tabelle 4.4 und der erste Absatz in Kapitel 4.3.1 sind für das weitere Verständnis erforderlich. Der Hauptgrund für den komplizierteren DTSH-Ansatz liegt vor allem darin, dass die Rechnerleistung zu Beginn der Arbeit noch deutlich unter der jetzigen lag und insofern Kompromisse bei der Berechnung der Zustände unvermeidlich waren. Dieser Abschnitt über die elektronischen Zustände schließt mit einer allgemeinen Beschreibung der Grundprinzipien der analytischen Darstellungen der Potential- und Koppelementflächen in Kapitel 4.4.

4.1 Korrelationsdiagramm

Zunächst soll ein schematischer Überblick über die an der Reaktion beteiligten Zustände in Form eines „Korrelationsdiagrammes“ gegeben werden. Die in Abbildung 4.1 dargestellten Kurven besitzen diabatischen Charakter, wobei die Korrelation der Zustände in unterschiedlichen räumlichen Konfigurationen durch Verwendung gleicher Farben visualisiert wird. Das System Na_2Cl lässt sich global in zwei Gebiete unterteilen: Zum einen in den Eingangsbereich „ $Na_2 + Cl$ “ (4.1b), der durch die (vermiedenen) Kreuzungen zwischen den kovalenten Zuständen mit der Asymptote $Na_2 + Cl$ und den ionischen Zuständen mit der Asymptote $Na_2^+ + Cl^-$ geprägt ist. Die Asymptoten in Abhängigkeit vom Na_2 -Abstand sind in 4.1a dargestellt. Sie entsprechen den Na_2 - bzw. Na_2^+ -Potentialkurven, die um die Differenz aus Elektronenaffinität des Cl und Ionisierungsenergie des Na_2 relativ zueinander verschoben sind. Zum anderen in den Ausgangsbereich „ $NaCl + Na$ “, der durch die (vermiedenen) Kreuzungen des asymptotischen Zustandes $NaCl^- + Na^+$ mit den asymptotischen Zuständen $Na^+Cl^- + Na(3^2S, 3^2P, 4^2S, \dots)$ gekennzeichnet ist (Abb. 4.1c). Die zugehörigen Asymptoten in Abhängigkeit vom $NaCl$ -

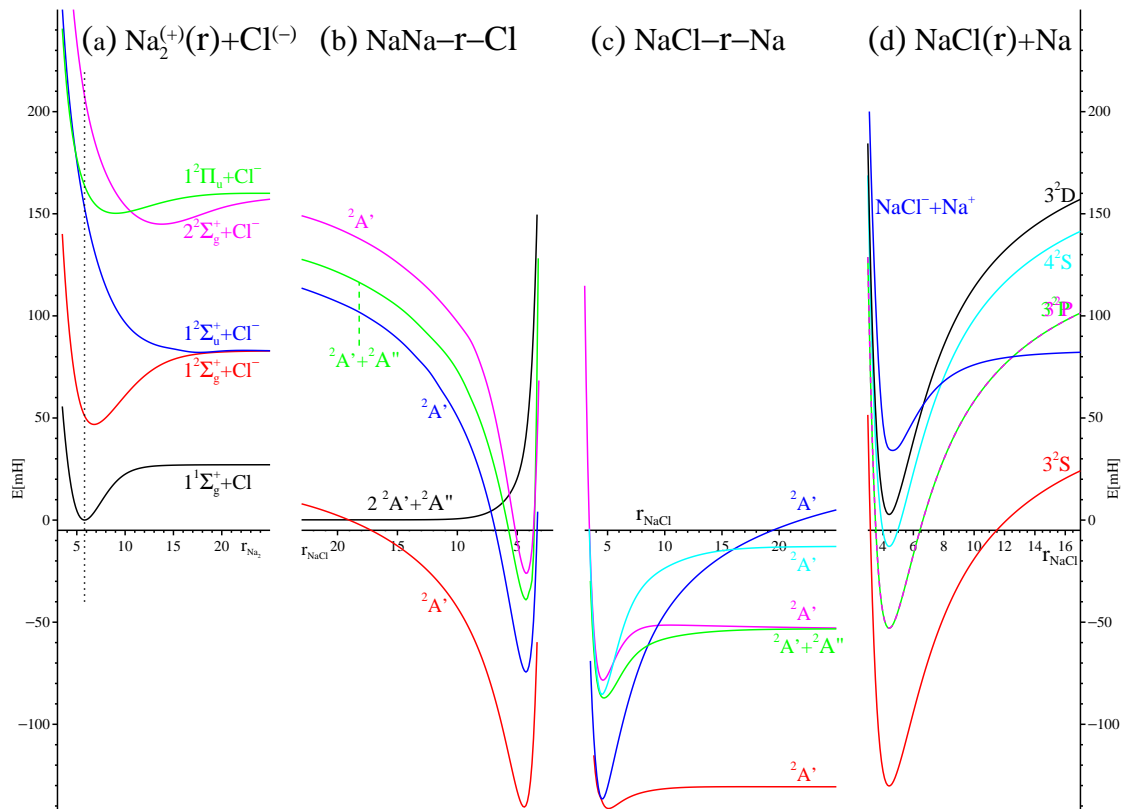


Abbildung 4.1: „Korrelationsdiagramm“ der Reaktion $Cl + Na_2 \rightarrow NaCl + Na^{(*)}$ anhand ausgewählter Potentialkurven in kollinearere Geometrie

Abstand, d.h. die an 4.1a angepassten $NaCl$ - bzw. $NaCl^-$ -Potentialkurven, finden sich in Abb. 4.1d wieder, wobei sich die Gruppe der $NaCl$ -Kurven nur um die Anregungsenergie des Na unterscheidet.

4.2 Die adiabatischen Zustände für TFS-Rechnungen (ATFS)

4.2.1 Charakterisierung

Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, wurden die TFS-Rechnungen zwar adiabatisch durchgeführt, was jedoch nichts daran ändert, dass eine analytische Darstellung wegen der Vielzahl an Kreuzungen nur in diabatischer Form möglich ist. Die eigentlichen quantenchemischen Rechnungen selbst erfolgen natürlich adiabatisch, die diabatischen erhält man daraus durch unitäre Transformation (s. 4.2.3). Insofern zeigt Tabelle 4.1 die in dieser Arbeit berechneten adiabatischen und diabatischen Zustände des ATFS-Ansatzes. Die Reihung erfolgte nach dem Energiekriterium im Eingangskanal $Na_2 + Cl$, wobei die Zustände zusätzlich nach ihrem Symmetrieverhalten bezüglich der C_s -Symmetrie¹ in zwei Gruppen aufgeteilt wurden. Ferner beinhaltet die Tabelle das Symmetrieverhalten im Eingangskanal bezüglich den höheren Symmetrien C_{2v} und $C_{\infty v}$. Ein weiterer Vorteil der diabatischen Zustände liegt darin, dass sie eine eindeutige Charakterisierung der elektronischen Struktur der Zustände über den ganzen Konfigurationsraum erlauben. Sie können dabei in zwei Klassen eingeteilt werden, die üblicherweise als kovalent und ionisch bezeichnet werden. Unter letzteren sollen diejenigen elektronischen Zustände verstanden werden, die aus einem Elektronenübergang vom Natrium(dimer) zum Chlor hervorgehen, d.h. bei denen dem Cl -Atom formal eine abgeschlossene Valenzschale zuzuordnen ist (Cl^-). „Kovalent“ sind dann alle Zustände mit 19 Elektronen am Cl . Unter den als ionisch bezeichneten Zuständen gibt es allerdings einen, der sich von den anderen insofern unterscheidet, als er nicht zu einem neutralen Zerfall $NaCl + Na^{(*)}$ führt, sondern zu einem Zerfall in Ionen, $NaCl^- + Na^+$. Die zugehörige ionische Potentialkurve verläuft wie $-1/R$ und durchschneidet offensichtlich die Zustände mit einem Rydberg- Na^* -Atom, $NaCl + Na^*(3^2P, 4^2S, \dots)$ sukzessive (siehe auch Abb. 5.4, Kap. 5.2). Dieser Zustand, der für die in dieser Arbeit untersuchten Stoßenergien diabatisch keinen Ausgang besitzt, ist für die Reaktion von Bedeutung, weil er in C_{2v} -nahen Konfigurationen einer starken Wechselwirkung mit dem Zustand A'_{3s} , dem energetischen Grundzustand im Ausgangskanal, unterliegt. Die Kopplung der beiden Zustände ist insbesondere im Hinblick auf das chemolumineszente Verhalten des Systems wichtig, da sie die Möglichkeit eines Wechsels von dem adiabatisch chemolumineszenten Zustand A'_{Na^+}

¹Als Spiegelebene wurde die yz -Ebene des molekülfesten Koordinatensystems gewählt

4 Elektronische Zustände

N	Bez ⁱ⁾ dia	Bez adia	C_s	C_{2v}	$C_{\infty v}$	Kanal ⁱⁱⁱ⁾ Na_2+Cl	Kanal ⁱⁱⁱ⁾ $\text{NaCl}+\text{Na}$	Bez ⁱⁱ⁾ adia	Bez dia
1	A'_{1k}	A'_{1e}	$1A'$	1^2B_2	$1^2\Sigma^+$	$\text{Na}_2(1\sigma_g^2)+\text{Cl}(p_z)$	-	-	
2	A'_{2k}	A'_{2e}	$2A'$	1^2A_1	$1^2\Pi$	$\text{Na}_2(1\sigma_g^2)+\text{Cl}(p_y)$	-	-	
3	A'_{1i}	A'_{3e}	$3A'$	2^2A_1	$2^2\Sigma^+$	$\text{Na}_2^+(1\sigma_g)+\text{Cl}^-$	$\text{Na}(3s)$	A'_{1x}	A'_{3s}
4	A'_{2i}	A'_{4e}	$4A'$	2^2B_2	$3^2\Sigma^+$	$\text{Na}_2^+((1\sigma_u)+\text{Cl}^-)$	$\text{NaCl}^-+\text{Na}^+$	A'_{5x}	A'_{Na^+}
5	A'_{3i}	A'_{5e}	$5A'$	3^2A_1	$3^2\Pi$	$\text{Na}_2^+(1\pi_{y(u)})+\text{Cl}^-$	$\text{Na}(3p_y)$	A'_{2x}	A'_{3y}
6	A'_{4i}	A'_{6e}	$6A'$	4^2A_1	$5^2\Sigma^+$	$\text{Na}_2^+(2\sigma_g)+\text{Cl}^-$	$\text{Na}(3p_z)$	A'_{3x}	A'_{3z}
7	-	-	-	-	-	-	$\text{Na}(4s)$	A'_{4x}	A'_{4s}
8	A''_{1k}	A''_{1e}	$1A''$	1^2B_1	$2^2\Pi$	$\text{Na}_2(1\sigma_g^2)+\text{Cl}(p_x)$	-		
9	A''_{1i}	A''_{2e}	$2A''$	2^2B_1	$4^2\Pi$	$\text{Na}_2^+(1\pi_{x(u)})+\text{Cl}^-$	$\text{Na}(3p_x)$	A''_{1x}	A''_{3x}

ⁱ⁾,ⁱⁱ⁾ stehen für die Symmetrien A', A'' ; Farben in Analogie zu Abb. 4.1

ⁱ⁾ i,k für ionisch bzw. kovalent im Eingangskanal in der Asymptote

ⁱⁱ⁾ e bzw. x bezeichnen die adiabatischen Zustände im Ein- bzw. Ausgangskanal

ⁱⁱⁱ⁾ Charakterisierung in der jeweiligen Asymptote

Tabelle 4.1: Charakterisierung der adiabatischen bzw. diesen zugrundeliegenden diabatischen ATFS-Zustände

- adiabatische Asymptote $\text{Na}^+\text{Cl}^-+\text{Na}(3^2P)$ - auf den nicht chemolumineszenten Zustand A'_{3s} ermöglicht, d.h. das „Löschen“ der Anregungsenergie des Na -Atoms.² Die Wechselwirkung äußert sich so, dass sich die beiden diabatischen Zustände in $D_{\infty h}$ kreuzen, da dort „ $\text{Na}-\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ “ und „ $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Na}$ “ energetisch entartet sind. Gleiches gilt diabatisch für die C_{2v} -Geometrie. Ein globaler Fit, der alle diese Kreuzungen korrekt beschreibt, ist aufgrund der Vielzahl beteiligter Zustände, insbesondere aufgrund ihres stark unterschiedlichen elektronischen Charakters im Eingangs- und Ausgangskanal so gut wie unmöglich. Für die ATFS-Flächen wurde deshalb auf einen globalen Fit verzichtet, und zwei getrennte Fits der Hyperflächen im Ein- und Ausgangsbereich einschließlich eines hinreichend großen Übergangsbereichs nach unterschiedlichen Diabatisierungskriterien vorgenommen (siehe Kapitel 4.2.3). Da die beiden verschiedenen Diabatisierungsroutinen im Ein- und Ausgangskanal konsequenterweise nicht zu denselben diabatischen Flächen und Koppelementen führen, macht ein Verbinden dieser Größen mit Hilfe von sog. „switching functions“ wenig Sinn. Gleiches gilt für die nichtadiabatischen Koppelemente, die sich daraus ergeben. Die kleinen Unstetigkeiten, die sich daraus auch für die adiabatischen Flächen³ ergeben, sind aber nicht gravierend, da sie in einem Gebiet auftreten, in dem die BO-Näherung gut erfüllt ist. Die Grenzfläche bzw.

²Auch der umgekehrte Vorgang ist möglich, ist aber, da im Eingangskanal weit mehr Fluss in A'_{2i} als A'_{1i} geht, von untergeordneter Bedeutung.

³Da jeder diabatische Flächen- und Koppelement-Fit mit kleinen Abweichungen versehen ist, gilt dies auch für die daraus resultierenden adiabatischen Flächen.

der Grenzbereich wurde so gewählt, dass neben diesem Kriterium auch die Differenz der adiabatischen Eigenwerte im Schnitt möglichst gering war. Es wurde letztendlich folgendes Kriterium verwendet, das auf dem Verhältnis des kleineren $NaCl$ -Abstandes $\min(r_1, r_2)$ zum Na_2 -Abstand r_{Na_2} basiert:

$$x = \frac{r_{Na}}{\min(r_1, r_2)} \begin{cases} > \tilde{x} = 1.20 + 0.45|\cos\alpha| & : \text{ Ein} \rightarrow \text{ Aus} \\ < \tilde{x} = 1.15 + 0.45|\cos\alpha| & : \text{ Aus} \rightarrow \text{ Ein} \end{cases} \quad (4.1)$$

Der Winkel α ist der in Abbildung 5.2 beschriebene Winkel der Streukoordinaten. Die Zeichen $>$, $<$ sind dabei so zu verstehen, dass ein Überschreiten (Unterschreiten) des Schwellenwertes \tilde{x} einem Wechsel vom Ein- in den Ausgangskanal (bzw. umgekehrt) entspricht. Die unterschiedlichen Grenzwerte wurden gewählt, um häufiges sofortiges Zurückwechseln zu vermeiden. An der Stelle des Wechsels wurde sowohl eine kleine Impulskorrektur zum Ausgleich der kleinen adiabatischen Unstetigkeit vorgenommen als auch eine Anpassung der Besetzungszahlen, da sich, wie oben ausgeführt, die Zahl der behandelten Zustände in beiden Bereichen um einen unterscheiden.

Da zusätzlich für fast jedes Flächenpaar eine Fläche der Koppелеlemente gefittet werden muss, ergibt sich ein enormer Aufwand, der für die Bereitstellung der adiabatischen Flächen und der nichtadiabatischen Koppелеlemente betrieben werden muss. Da die DTSH-Rechnungen gezeigt haben, dass die Zustände D'_{5i} und D''_{2i} (s. Kapitel 4.3, 6.6) im untersuchten Energiebereich sehr wenig zum Reaktionsquerschnitt beitragen, wurden sie im ATFS-Verfahren nicht berücksichtigt.

Es sei darauf hingewiesen, dass nicht alle Zustände einen Partner im anderen Konfigurationsbereich besitzen. So besteht der Ausgangsbereich nur aus ionischen Zuständen, d.h. kovalente Zustände spielen hier keine Rolle. Andererseits hat der Ausgangszustand A'_{4s} im Eingangsbereich keinen Partner. Er wurde zur Beschreibung der $Na(4^2S)$ -Asymptote wegen ihrer Bedeutung für den Prozess mitberücksichtigt. Adiabatisch entsprechen somit nur die Zustände A'_{1e} - A'_{4e} bzw. A''_{1e} des Eingangsbereichs den Zuständen A'_{1x} - A'_{4x} bzw. A''_{1x} des Ausgangsbereichs in einem „Überlappungsgebiet“, in dem der Charakter der tiefsten Zustände ionisch ist. Aus der Sicht des Eingangsbereiches sind die Kreuzungen bereits durchlaufen, wohingegen im Ausgangsbereich die Trennung des Atoms vom Produktmolekül noch nicht stattgefunden hat.

Ferner wurden zur Vereinfachung die Koppелеlemente zwischen Zuständen, die im gesamten Eingangs- oder Ausgangsbereich energetisch genügend weit voneinander separiert waren, auf null gedreht, d.h. innerhalb dieser Zustände wurde „adiabatisiert“, davon betroffene Zustände haben sozusagen „semi-diabatischen“ Charakter. Die Matrizen in Tabelle 4.2 zeigen die Form der verwendeten diabatischen Matrizen im Ein- und Ausgangskanal der A' -Symmetrie. Ein „ \times “ in der Nebendiagonale bedeutet, dass dieses Koppелеlement ungleich null ist und berücksichtigt wurde, eine Null bedeutet, dass diese Kopplung null ist, d.h. die Zustände im 2×2 -Unterraum adiabatisch sind. Insbesondere die „unphysikalische“ Kopplung des im Überlappungsgebiet tiefsten Zustandes A'_{1i} bzw. A'_{3s} zu den anderen Zuständen wurde wegen des großen energetischen Abstandes auf diese Weise entfernt. Lediglich im Kreuzungsbereich weit außen wurde die

Kopplung zum Zustand A'_{1k} berücksichtigt, die extrem schwache Kopplung zu A'_{2k} wurde vernachlässigt. Die bereits angesprochene Kopplung A'_{3s}, A'_{Na+} wurde natürlich auch explizit berücksichtigt.

Eingangskanal A'	Ausgangskanal A'
$\begin{pmatrix} A'_{1i} & \times & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \times & A'_{1k} & \times & \times & \times & \times \\ 0 & \times & A'_{2k} & \times & \times & \times \\ 0 & \times & \times & A'_{2i} & \times & 0 \\ 0 & \times & \times & \times & A'_{3i} & \times \\ 0 & \times & \times & 0 & \times & A'_{4i} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A'_{3s} & \times & 0 & 0 & 0 \\ \times & A'_{Na+} & \times & \times & \times \\ 0 & \times & A'_{3y} & \times & \times \\ 0 & \times & \times & A'_{3z} & \times \\ 0 & \times & \times & \times & A'_{4s} \end{pmatrix}$

×: Kopepelement gefittet, 0: Kopepelement gleich null

Tabelle 4.2: Die diabatischen ATFS-Zustände in A' und ihre Kopepelemente

Summa summarum ergeben sich im Eingangsbereich 6 Zustände mit 10 Kopepelementen in A' und 2 Zustände mit 1 Kopepelement in A'' , sowie im Ausgangsbereich 5 Zustände mit 7 Kopepelementen in A' und 1 Zustand in A'' , d.h. 32 gefittete Potential- bzw. Kopepelementhyperflächen.

4.2.2 Details der quantenchemischen Rechnungen

Die quantenmechanische Berechnung des Systems Na_2Cl ist aus mehreren Gründen relativ aufwendig. Zum einen müssen viele Zustände mit zum Teil stark unterschiedlicher elektronischer Struktur adäquat behandelt werden, zum anderen liegt der Teufel natürlich im Detail, d.h. insbesondere die Kreuzungen müssen hinsichtlich Lage, Energetik und Kopplungsstärke ausreichend genau beschrieben werden. Dazu müssen neben den wichtigen Moleküleigenschaften wie Ionisierungsenergie des Na_2 und Elektronenaffinität des Cl , die nach dem Harpunenmodell die grobe Lage der Kreuzung beschreiben, vor allem die Austausch- und Dispersionswechselwirkungskräfte richtig beschrieben werden, die sozusagen für die „Feinstruktur“ verantwortlich sind. All dies lässt sich in genügender Genauigkeit nur durch aufwendige Korrelationsmethoden, in diesem Fall MR-CI, mit genügend großer Basis erreichen. Da zudem noch ein großer Konfigurationsraum abzudecken ist, Größenordnung 1000 Punkte ($10 \times 10 \times 10$), sind natürlich Kompromisse, z.B. beim N-Elektronen-Referenzraum des MCSCF, unvermeidlich. Die detaillierte Beschreibung der Rechenmethode erfolgte bereits in der dieser Arbeit zugrundeliegenden Diplomarbeit [56], weshalb an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick gegeben wird. Der Hauptunterschied besteht in der Anzahl der berechneten Zustände, wobei sämtliche ATFS-Zustände auf CI-Niveau berechnet wurden. Die Kernpunkte der Rechnung waren:

- Pseudopotential für Na -Atomrümpfe inklusive Rumpf-Polarisierungs-Potential
- l -abhängiges Cl -Zusatzpotential zur korrekten Beschreibung der Cl -Elektronenaffinität
- SCF für Na_2Cl^-
- MCSCF mit eingefrorenen Cl^- -Orbitalen; explizite Konfigurationen zur Erfassung des Relaxationseffektes zwischen Na_2^- - und Na_2^+ -Orbitalen
- „Internally contracted“ MR-SDCI mit ausgewählten (N-2)-Elektronen-Konfigurationen

Der MCSCF-Unterraum wurde, unter Berücksichtigung aller denkbaren Permutationen der Orbitale eines Satzes in den angegebenen Konfigurationen, gemäß folgendem Schema aufgespannt:

- Rumpf: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2(Cl)$ (Na-Rümpfe durch Pseudopotential ersetzt)
- Valenzorbitale : $Cl^{Val} : 3p_{x,y,z}$, $Na_2^{Val} : 1\sigma_g, 1\sigma_u, 1\pi_{u(x,y)}, 2\sigma_g, 2\pi_{g(x,y)}$
- ionische Konfigurationen: $3p^6(Cl) \times \alpha^1$; $\alpha = Na_2^{Val}$
- kovalente Konfigurationen: $3p^5(Cl) \times \sigma_g^2(Na_2)$
- Relaxationskonfigurationen: $3p^5(Cl) \times \alpha^1, \tilde{\alpha}^1(Na)$; $\alpha, \tilde{\alpha} = Na_2^{Val}$
- Korrelationskonfigurationen: $3p^5(Cl) \times \alpha^2(Na)$; $\alpha = Na_2^{Val}$

Problematisch bei sämtlichen Rechnungen war dabei das in der Quantenchemie wohlbekannte Phänomen des „Intruders“, d.h. das Eindringen eines Zustandes in den Unterraum der Referenzzustände für die CI-Rechnung, in Verbindung mit dem Verdrängen eines anderen Zustandes („Extruder“). Das kann insbesondere dann zu Unstetigkeiten führen, wenn sich die elektronischen Strukturen des Intruders und Extruders stark unterscheiden. Im Falle des Systems Na_2Cl bedeutet das, dass mit wachsenden $NaCl$ -Abständen im Eingangsbereich „ Na_2+Cl “ fortlaufend ionische Zustände infolge abnehmender Coulombanziehung gegen angeregte kovalente Zustände ausgetauscht werden. Dies führt dazu, dass sich das Verhältnis ionischer und kovalenter Zustände, die im MCSCF-Schritt gleichzeitig optimiert werden, ändert. Diese unterschiedliche Gewichtung wiederum hat zur Folge, dass sich auch die Orbitale, die ja im MCSCF endgültig festgelegt werden, ändern und eine unvermeidbare Unstetigkeit aufweisen, deren Einfluss auf die Energieeigenwerte auch das nachfolgende CI nicht gänzlich beseitigen kann. Aufgrund der Vielzahl der hier berechneten Zustände ist der Effekt jedoch sehr gering,

und wurde, von einer Ausnahme abgesehen, nicht weiter berücksichtigt, da der nachfolgende Fit diese Unstetigkeiten „ausbügelt“. Die Ausnahme stellt der Bereich der ersten Kreuzung zwischen den Zuständen A'_{1i} und A'_{1k} bzw. A'_{2k} dar, der sehr weit außen liegt. Der MCSCF-Ansatz, der im Eingangskanal weiter innen die gleichzeitige Optimierung von vier ionischen und zwei kovalenten Zuständen vorsieht, würde im Bereich der ersten Kreuzung in sein Gegenteil verkehrt, nämlich fünf kovalente und ein ionischer, was zu sehr unterschiedlichen Orbitalen führen würde. Infolgedessen wurden in diesem Bereich nur die drei energetisch tiefsten Zustände, nämlich die eben erwähnten berechnet, sodass die Ausgewogenheit zwischen ionischen und kovalenten Zuständen einigermaßen erhalten bleibt. Nichtsdestotrotz mussten die kovalenten Zustände des äußeren Bereichs durch einen kleinen Energieshift asymptotisch korrigiert werden, um einen stetigen Anschluss an den inneren Bereich zu gewährleisten.

4.2.3 Die ATFS-Diabatierung

Wie bereits erwähnt, wurden sämtliche Fits in einer diabatischen Darstellung durchgeführt, auch wenn die abschließenden Trajektorienrechnungen auf adiabatischen Hyperflächen (ATFS) erfolgten. Der Hauptvorteil diabatischer Potentialflächen und Koppelemente im Gegensatz zu adiabatischen liegt in ihrem glatten Verlauf, insbesondere in den Kreuzungsgebieten. Dies vereinfacht eine analytische Darstellung der Flächen erheblich bzw. ermöglicht sie erst. Die dafür notwendige Transformation der berechneten adiabatischen Zustände unter Zuhilfenahme speziell gewählter elektronischer Eigenschaften soll nun beschrieben werden. Wie allgemein bekannt, lassen sich die adiabatischen Zustände mittels einer unitären Transformation in diabatische überführen gemäß

$$|\Psi_i^d\rangle = \sum_k |\Psi_k^{ad}\rangle U_{ki}. \quad (4.2)$$

Aus der gewünschten Bedingung, dass eine diabatische Wellenfunktion eine möglichst minimierte Geometrieabhängigkeit zeigen soll, d.h. $\langle \Psi_j^d | \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_i^d \rangle \approx 0$, bestimmt sich die Transformationsmatrix \mathbf{U} zu [57]

$$\nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{U} + \mathbf{P}^{ad} \mathbf{U} = \mathbf{0} \quad (4.3)$$

mit

$$\mathbf{P}_{ij}^{ad} = \langle \Psi_i^{ad} | \nabla_{\mathbf{R}} | \Psi_j^{ad} \rangle. \quad (4.4)$$

\mathbf{U} kann formal durch Integration von Gleichung 4.3 bestimmt werden, was jedoch extrem zeitaufwendig - $\mathbf{P}^{ad}(\mathbf{R})$ wird für alle \mathbf{R}' größer \mathbf{R} benötigt - und zudem sehr fehlerträchtig ist, da sich viele kleine Fehler in $\mathbf{P}^{ad}(\mathbf{R})$ bei der Integration zu einem großen Fehler aufsummieren können. Wie von Werner und Meyer [58] gezeigt, ist es oft möglich, $\mathbf{U}(\mathbf{R})$ zu bestimmen, indem man die diabatischen Zustände mit einer physikalischen Eigenschaft verknüpft, die es erlaubt, diese Zustände über die Extrema der Eigenschaft

bzgl. \mathbf{U} eindeutig zu definieren. Im vorliegenden Fall z.B. sollte die Diagonalisierung der adiabatischen Matrix $\xi^{ad}(\mathbf{R})$, die diese Größe repräsentiert, Zustände ergeben, die eine maximale (ionisch) bzw. minimale (kovalent) Ladungstrennung aufweisen. Durch Diagonalisierung von $\xi^{ad}(\mathbf{R})$ ergibt sich $\mathbf{U}(\mathbf{R})$ gemäß

$$\xi^d = \mathbf{U}^\dagger \xi^{ad} \mathbf{U} \quad (4.5)$$

und daraus schließlich

$$\mathbf{H}^d = \mathbf{U} \mathbf{H}^{ad} \mathbf{U}^\dagger. \quad (4.6)$$

Damit reduziert sich die Bestimmung der diabatischen Zustände sozusagen auf die Berechnung der Matrix ξ^{ad} einer geeigneten physikalischen Eigenschaft. Jedoch stellen die „Intruder states“ ein prinzipielles Problem dar. Nicht nur, dass sie Unstetigkeiten in den berechneten adiabatischen Zuständen bei gemeinsamen Orbitalsatz hervorrufen (s. Kap. 5.1), sondern auch der Diabatisierungsalgorithmus an sich wird durch den veränderten Charakter des neuen Zustands betroffen, der sich in ξ^{ad} widerspiegelt. Um dieses Problem zu vermeiden, bietet sich ein Algorithmus an, der die wichtigen Zustände sukzessive diabatisiert, so dass der Intruder letztendlich einfach „übrigbleibt“ und nicht direkt zum Diabatisierungsprozess beiträgt.

Im Falle der ATFS-Zustände wurde diese Vorgehensweise angewendet, wobei nicht nur zwischen kovalenten und ionischen Zuständen, sondern auch innerhalb dieser Klassen eine Diabatisierung erfolgte. Die diabatischen Zustände wurden also nicht durch Diagonalisierung einer einzigen Eigenschaftsmatrix, sondern durch sukzessive Diagonalisierungen unterschiedlicher Matrizen gewonnen, die wiederum mit Hilfe von Dichtematrizen 1. Ordnung an einem asymptotischen Referenzpunkt sowie dem eigentlichen Punkt im Konfigurationsraum, wie nachfolgend beschrieben, erzeugt wurden.

Der Grundgedanke dabei ist folgender: Die elektronischen Strukturen der Zustände werden durch Dichtematrizen 1. Ordnung, d.h. Einelektronenfunktionen, unabhängig von einer bestimmten Kerngeometrie sehr gut charakterisiert. Aufgrunddessen eignen sich Dichtematrizen hervorragend, um eindeutig definierte asymptotische Elektronenstrukturen der Stoßpartner Na_2 und Cl auch im „Stoßkomplex“ wiederzufinden. Um die Vergleichbarkeit bei unterschiedlichen geometrischen Konfigurationen zu gewährleisten ist es notwendig, dass sich die Dichtematrizen auf atomare Basisfunktionen beziehen, die sozusagen mit den Atomen mitwandern. Im Falle des Systems Na_2Cl sind die elektronischen Strukturen im Wesentlichen durch das ungepaarte Elektron geprägt. So unterscheiden sich die im Eingangskanal als ionisch bezeichneten Zustände durch die Struktur des vom Na_2^+ besetzten Valenzorbitals, wie z.B. $\sigma_g, \sigma_u, \pi_u, \dots$ (jeweils $+Cl^-$), die kovalenten durch das p -Loch des Chlors (p_x, p_y, p_z) (jeweils $+Na_2(^1\Sigma_g^+)$). Das Wiederfinden elektronischer Strukturen entspricht der Projektion der Dichtematrix für Geometrie x auf den vom asymptotischen Projektor aufgespannten Unterraum, in diesem Fall den asymptotischen Unterräumen des Na_2^+ und Cl . Da Dichtematrizen auch die Eigenschaften von Projektoren besitzen (Idempotenz), kann folgender Referenzprojektor \hat{P}^A in der

Asymptote definiert werden:

$$\hat{P}^A = \sum_{\rho\sigma} \eta_\sigma^\dagger \eta_\rho p_{\rho\sigma}^A \quad (4.7)$$

Die $\{\eta^\dagger, \eta\}$ sind dabei Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren (Schreibweise der zweiten Quantisierung), die sich auf symmetrisch orthogonalisierte Atomorbitale⁴ beziehen. Die Koeffizienten $p_{\rho\sigma}^A$ ihrerseits sind entweder direkt Dichtematrizen oder können als Linearkombination von Dichtematrizen $d_{\rho\sigma}^K$ ausgewählter Referenzzustände $\{\tilde{\Psi}_K\}$ in der Asymptote definiert werden:

$$p_{\rho\sigma}^A = \sum_K d_{\rho\sigma}^K c_K^A \quad (4.8)$$

Der Vorteil von Linearkombinationen liegt darin, dass auf mehrere MO-Unterräume gleichzeitig projiziert werden kann, wodurch zwei Zustände gleichzeitig diabatisiert und von den anderen absepariert werden können. Ferner können durch geeignete Differenzbildung nicht interessierende Elektronendichten eliminiert werden. Im Eingangskanal in A' -Symmetrie wurden z.B. folgende 6 Referenzzustände ausgewählt:

$Na_2^+(1\sigma_g, 1\sigma_u, 1\pi_u, 2\sigma_g)(+Cl^-)$ sowie $Cl(p_y, p_z)(+Na_2(1\Sigma_g^+))$.

Der etwas unanschauliche erscheinende Projektor in 4.7 für die zu Abtrennung der kovalenten von den ionischen Zuständen verwendete Linearkombination im Eingangsbereich der Symmetrie A' (s. Tabelle 4.3) lautet in MO-Form einfach⁵:

$$\hat{P}_{MO}^A(p_\sigma - p_\pi) = (3p_\sigma^\alpha)^\dagger 3p_\sigma^\alpha + (3p_\sigma^\beta)^\dagger 3p_\sigma^\beta - [(3p_\pi^\alpha)^\dagger 3p_\pi^\alpha + (3p_\pi^\beta)^\dagger 3p_\pi^\beta] \quad (4.9)$$

Dabei ist anzumerken, dass die asymptotischen Cl -Projektoren im Eingangsbereich immer so gewählt wurden, dass ein p-Orbital in der Stoßebene auf das Zentrum des Na_2 zeigt (p_σ), während das andere sich senkrecht dazu steht (p_π). Bildet man nun das Matrixelement $P_{IJ}^A = \langle \Psi_I | \hat{P}^A | \Psi_J \rangle$ aus dem asymptotischen Projektor \hat{P}^A und den Wellenfunktionen Ψ_I, Ψ_J der zu diabatisierenden Konfiguration, so erhält man

$$P_{IJ}^A = \langle \Psi_I | \hat{P}^A | \Psi_J \rangle = \sum_K c_K^A \left(\sum_{\rho\sigma} d_{\rho\sigma}^K d_{\sigma\rho}^{IJ} \right) = \sum_K c_K^A \text{tr}(\mathbf{d}^{\mathbf{K}} \mathbf{d}^{\mathbf{IJ}}) \quad (4.10)$$

mit dem Dichtematrixelement

$$d_{\sigma\rho}^{IJ} = \langle \Psi_I | \eta_\sigma^\dagger \eta_\rho | \Psi_J \rangle. \quad (4.11)$$

⁴Die symmetrische Orthogonalisierung ist notwendig, um die Idempotenz-Eigenschaft des Projektors sicherzustellen.

⁵Als AO-Basis wurde die gesamte Na_2Cl -Basis verwendet, damit die Dichtematrizen für den späteren Gang der Diabatisierung die richtige Dimension aufweisen. Da die Na_2 -Dichte aber in diesem Fall nicht interessiert, wurde bei der asymptotischen Rechnung einfach die Kernladung des Na -Atome gleich null gesetzt (entsprechend die Kernladung des Cl -Atoms für die erstgenannten ionischen Referenzzustände). Letzterer Schritt ist bei Verwendung von Differenzen wie in 4.9 aber nicht unbedingt notwendig, da die nicht interessierenden Na_2 - bzw. Cl -Dichten herausfallen.

Die Matrix \mathbf{P}^A gibt somit bildlich gesprochen den Überlapp zwischen Projektordichte und den Dichten der zu diabatisierenden Zustände bzw. den Übergangsdichten wieder. Durch Extremwertbildung, d.h. Diagonalisierung von \mathbf{P}^A erhält man die diabatischen Zuständen mit maximaler bzw. minimaler Übereinstimmung mit den Referenzzuständen des Projektors. Durch die Bildung einer Linearkombination wie im obigen Fall können zwei Zustände gleichzeitig definiert und „absepariert“ werden. Im einfachsten Fall, nämlich wenn am zu untersuchenden Punkt die asymptotischen Zustände unverändert erhalten sind, erhält man für obiges Beispiel in A' die Eigenwerte 1,-1 und 4 mal 0, die Zustände lassen sich folglich in 3 Klassen einteilen. Die Eigenvektoren zu den beiden Extremalwerten bestimmen dann gemäß 4.6 zwei der diabatischen Zustände. Diese Prozedur wird mit so vielen Referenzprojektoren wiederholt, wie zur eindeutigen Separation sämtlicher diabatischen Zustände notwendig ist, wobei die nachfolgenden Projektionen natürlich nur im verbliebenen Unterraum stattfinden. Dies geschieht durch Nullsetzen der Nebendiagonalelemente der „neuen“ \mathbf{P}^A -Matrix zu unterschiedlichen Klassen bzw. Unterklassen, die durch mehrmalige Projektion entstehen. Die einzelnen Eigenvektoren zu sukzessiven Projektionen werden schließlich zu einer Gesamttransformationsmatrix zusammengesetzt. Die sukzessive Vorgehensweise erlaubt, wie eingangs bereits erwähnt, die „wichtigen“ Zustände zuerst abzuseparieren, wodurch Effekte abgedeckt werden, die durch Intruderzustände entstehen, da diese zum Schluß übrigbleiben. Zum Abschluß werden die im Ein- und Ausgangskanal verwendeten asymptotischen Projektoren in der Reihenfolge ihrer Anwendung in Tabelle 4.3 kurz charakterisiert.

Projektor	Eingangsbereich	Ausgangsbereich
1	$Cl(p_\sigma) - Cl(p_\pi)$	$Na_A(3s) - Na_B(3s)$
2	$Na_2^+(1\sigma_g) - Na_2^+(1\sigma_u)$	$Na_A(3p_y) - Na_B(3p_y)$
3	$Na_2^+(1\pi_u) - Na_2^+(2\sigma_g)$	$Na_A(3p_z) - Na_A(4s)$

Tabelle 4.3: Reihenfolge und Charakterisierung der asymptotischen Projektoren \hat{P}^A in A' -Symmetrie

4.3 Die diabatischen Zustände für TSH-Rechnungen (DTSH)

4.3.1 Charakterisierung

Die historisch älteren, diabatischen DTSH-Zustände werden in Tabelle 4.4 beschrieben. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß sich der diabatische Charakter der DTSH-Hyperflächen auf die im Kapitel 4.2.1 beschriebene Unterscheidung zwischen kovalenten und ionischen Zuständen bezieht. Innerhalb dieser beiden Klassen sind die Flächen als adiabatisch zu charakterisieren, wobei nichtadiabatische Kopplungen bzw. Kreuzungen innerhalb dieser Klassen aufgrund der Komplexität des Systems sowie aufgrund der als gering einzuschätzenden Bedeutung bzgl. des Chemolumineszenzverhaltens nicht berücksichtigt wurden. So ist es z.B. im Ausgangskanal relativ unerheblich, ob die Trennung des $Na^*(3^2P)$ vom $NaCl$ auf der Fläche D'_{2i} oder D'_{3i} erfolgt, d.h. Wechsel zwischen diesen beiden Flächen sind in der Regel ohne Auswirkungen auf das physikalische Endergebnis. Insofern ist auch die in Tabelle 4.4 formal vorgenommene Zuordnung von Zuständen im Ein- und Ausgangskanal mit Vorsicht zu genießen.

Die Konsequenz dieser „semi-diabatischen“ Vorgehensweise ist zweigeteilt. Sie ermöglicht

Nr	Bez ^a	Typ	C_s	C_{2v}	$C_{\infty v}$	Kanal Na_2+Cl	Kanal Na^+Cl^-+Na
1	D'_{1k}	kov.	$1A'$	1^2B_2	$1^2\Sigma^+$	$Na_2(1\sigma_g^2) + Cl(p_z)$	
2	D'_{2k}	kov.	$2A'$	1^2A_1	$1^2\Pi$	$Na_2(1\sigma_g^2) + Cl(p_y)$	
3	D'_{1i}	ion.	$3A'$	2^2A_1	$2^2\Sigma^+$	$Na_2^+(1\sigma_g) + Cl^-$	$Na(3s)$
4	D'_{2i}	ion.	$4A'$	2^2B_2	$3^2\Sigma^+$	$Na_2^+(1\sigma_u) + Cl^-$	$Na(3p_z)$
5	D'_{3i}	ion.	$5A'$	3^2A_1	$3^2\Pi$	$Na_2^+(1\pi_{y(u)}) + Cl^-$	$Na(3p_y)$
6	D'_{4i}	ion.	$6A'$	4^2A_1	$5^2\Sigma^+$	$Na_2^+(2\sigma_g) + Cl^-$	$NaCl^- + Na^+$
7	D'_{5i}	ion.	$7A'$	3^2B_2	$5^2\Pi$	$Na_2^+(2\pi_{y(g)}) + Cl^-$	$Na(4s)$
8	D''_{1k}	kov.	$1A''$	1^2B_1	$2^2\Pi$	$Na_2(1\sigma_g^2) + Cl(p_x)$	
9	D''_{1i}	ion.	$2A''$	2^2B_1	$4^2\Pi$	$Na_2^+(1\pi_{x(u)}) + Cl^-$	$Na(3p_x)$
10	D''_{2i}	ion.	$3A''$	1^2A_2	$6^2\Pi$	$Na_2^+(2\pi_{x(g)}) + Cl^-$	$Na(4p_x)$

^a Bezeichnung: ', '' stehen für die Symmetrien A', A'' ; i,k für ionisch bzw. kovalent

Tabelle 4.4: Charakterisierung der diabatischen DTSH-Zustände

zwar, den Konfigurationsraum mit einem globalen Fit abzudecken, verzichtet jedoch damit auf sämtliche nichtadiabatischen Kopplungen im Ausgangskanal, der ja ausschließlich durch elektronische Zustände mit ionischem Charakter geprägt ist. Die für die Reaktion wichtige Kreuzung - s. Kap. 4.2.1 - zwischen den beiden tiefsten ionischen Zuständen

D'_{1i} und D'_{4i} in C_{2v} - bzw. $D_{\infty h}$ -Geometrie wurde deshalb als einzige innerhalb der ionischen Zustandsgruppe direkt in das Trajektorienprogramm implementiert. Während der Trajektorienrechnung wurde auf das „Durchschreiten“ der $D_{\infty h}/C_{2v}$ -Symmetrie geachtet. Kam es dazu, so wurde die Trajektorie bis zu einem bestimmten Punkt zurückintegriert, und die diabatischen Flächen durch kontinuierliche Drehung diabatisch durch die Kreuzung in $D_{\infty h}/C_{2v}$ geführt. Die Hälfte des Abstandes der diabatischen Hyperflächen in $D_{\infty h}/C_{2v}$ entspricht dann dem für die LZ-Formel benötigten diabatischen Koppelement H_{12} .

Zu guter Letzt wurden auch noch die Kreuzungen zwischen D'_{4i} und den Na^* -Zuständen D'_{2i}, D'_{3i} und D'_{5i} berücksichtigt. Da diese nicht am Durchschreiten einer bestimmten Symmetrie festgemacht werden konnten, wurden diese Kreuzungen im Gebiet des Ausgangskanals zusätzlich diabatisiert, d.h. es wurden zusätzliche diabatische Flächen $\tilde{D}'_{2i}-\tilde{D}'_{5i}$ gefittet und in das Programm eingebaut. Wurde das Durchschreiten einer dieser Kreuzungen festgestellt, so wurde wiederum ein Stück zurückintegriert, von den im Ausgangskanal diabatischen Flächen $D'_{2i}-D'_{5i}$ auf die entsprechenden diabatischen Flächen \tilde{D}' gewechselt, die Kreuzungen diabatisch durchlaufen und schließlich auf die D' -Flächen zurückgewechselt. Die Flächen $\tilde{D}'_{2i}-\tilde{D}'_{5i}$ wurden der Übersichtlichkeit wegen in Tabelle 4.4 nicht zusätzlich aufgeführt.

Diese etwas kompliziert anmutende Vorgehensweise hat historische Gründe und beruhte auf der Hoffnung, dass der Ausgangskanal die Reaktion weniger stark prägt als der Eingangskanal. Erst die Abweichung der ursprünglich ersten DTSH-Trajektorienenergebnisse im Vergleich zum Experiment führten dazu, dem Ausgangskanal größere Aufmerksamkeit zu schenken. Die logische Konsequenz, einhergehend mit dem Wechsel vom traditionellen TSH-Verfahren zum neueren TFS-Verfahren, führte dann schließlich zur Zweiteilung der analytischen Darstellung in Ein- und Ausgangsbereich, wie sie bei den ATFS-Flächen verwirklicht wurde.

4.3.2 Details der quantenchemischen Rechnungen

Die quantenchemische Berechnung der den DTSH-Zuständen zugrundeliegenden diabatischen Energieeigenwerte erfolgte analog zu derjenigen der ATFS-Zustände, es sei somit auf das entsprechende Kapitel 4.2.2 verwiesen. Aufgrund der Tatsachen, dass zum einen die DTSH-Rechnungen lange vor den ATFS-Rechnungen stattfanden, zum anderen in beiden Symmetrien zu Untersuchungszwecken je ein ionischer Zustand mehr berücksichtigt wurde, konnten aus Kostengründen nicht alle Zustände auf CI-Niveau werden. Lediglich die kovalenten Zustände sowie die ionischen Zustände $D'_{1i}, D'_{2i}, D'_{3i}$ und D''_{1i} wurden auf CI-Niveau berechnet.

Die ionischen Zustände D'_{4i}, D'_{5i} und D''_{2i} konnten nicht mehr auf dem teuren CI-Niveau berechnet werden, zumindest nicht global. Die Berechnung dieser Zustände mußte auf dem MCSCF-Niveau durchgeführt werden. Die Hauptprobleme, welche sich bei Reduk-

tion auf einen MCSCF-Lösung ergaben, waren der entstandene Verzicht auf Relaxation der Cl^- -Orbitale durch das CI sowie natürlich der Verlust der CI-Korrelation selbst. Als Konsequenz daraus ergibt sich eine Verschiebung der relativen Lage der ionischen und kovalenten Zustände inklusive der Lage der Kreuzungen, die ja von mitentscheidender Bedeutung für die korrekte Beschreibung der Reaktion sind. Ohne Berücksichtigung der Cl^- -Relaxation fanden die Kreuzungen bei Testrechnungen in A'' gegenüber entsprechenden CI-Referenzrechnungen bei zu großen $NaCl$ -Abständen statt. Eine Mitberücksichtigung der Cl^- -Relaxation im MCSCF führte nicht zum Ziel, der Effekt drehte sich um, die Kreuzungen erfolgten bei zu kurzen Abständen. Eine unterschiedliche Gewichtung der ionischen und kovalenten Zustände im MCSCF brachte auch nicht den gewünschten Erfolg. Das Dilemma konnte durch Anpassung des l-abhängigen Zusatzpotentials im Rahmen des effektiven Rumpfpolarisierungspotentials zufriedenstellend gelöst werden. Der l-abhängige Term

$$V_1 = \gamma e^{-\beta r^2} \sum_m |1, m\rangle \langle 1, m| \quad (4.12)$$

wirkt lediglich auf die Valenz-p-orbitale des Cl und ermöglicht, durch geeignete Wahl von β und γ , die relative Lage der ionischen und kovalenten Zustände und damit die Lage der Kreuzungen vernünftig zu beschreiben. Die Quintessenz dieses Verfahrens liegt also darin, Cl und Cl^- mit denselben Orbitalen zu beschreiben, deren energetische Eigenschaften jedoch so gewählt sind, daß sie eine im Rahmen dieser Näherung korrekte Beschreibung der Kreuzungssituation widerspiegeln. Ferner wurde darauf geachtet, dass sich durch Einführung dieses Zusatzpotentials die Eigenschaften des Chloratoms, wie z.B der r^2 -Erwartungswert $\langle r^2 \rangle$ und die Polarisierbarkeit α , die für die Wechselwirkung mit den Natriumatomen wichtig sind, nur wenig gegenüber den CI-Rechnungen änderten. Zur Anpassung der Parameter wurden an ausgewählten Geometrien in der A'' -Symmetrie die Zustände D''_{1k}, D''_{1i} und D''_{2i} auf CI-Niveau als Referenz berechnet und β sowie γ in MCSCF-Rechnungen solange variiert, bis bestmögliche Übereinstimmung erzielt wurde. Die letztendlich verwendeten Werte für β und γ können Tabelle 4.5 entnommen werden. Der abschließend notwendige Gesamtschift der MCSCF-Energien erfolgte so, daß die

Atom	γ	β
Cl	-1.9	0.15

Tabelle 4.5: Parameter des l-abhängigen Zusatzpotentials; Gleichung 4.12

mittlere Abweichung des auf MCSCF-Niveau berechneten Zustandes D'_{3i} mit dem schon berechneten „CI-Zustand“ D'_{3i} minimal wurde. Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung der Zustände D'_{4i}, D'_{5i} und D''_{2i} im Eingangskanal verwendet.

Im Ausgangskanal $NaCl + Na$ ergab sich noch ein weiteres Problem, das auf die verwendete Basis zurückzuführen ist. Diese war ursprünglich nicht dafür ausgelegt, angeregte Flächen zu beschreiben, die einem höher als 3p-angeregten Na -Atom entsprechen.

Aufgrund der sich abzeichnenden Bedeutung des Zustandes D'_{4i} wurde zur besseren Beschreibung der Kreuzungen dieses Zustandes mit höheren Zuständen, insbesondere mit Zustand D'_{5i} , die verwendete Basis um jeweils eine s-, p- und d-Funktion am Na gegenüber [56] erweitert (siehe Anhang A.1→Ausgang). Dabei wurden lediglich ionische Konfigurationen im MCSCF berücksichtigt. Die energetische Anpassung erfolgte an der Asymptote. Auf eine Berücksichtigung der Zustände mit angeregten $Na(3^2D)$ - (und höher angeregten) Atomen wurde verzichtet, da die experimentelle Gesamtenergie nur knapp über deren asymptotischen Ausgangsenergie liegt und infolgedessen das Phasenraumvolumen der daraus resultierenden Kreuzungen mit D'_{4i} verhältnismäßig klein ist im Vergleich zu demjenigen der $Na(3^2P)$ -Zustände, die das Chemolumineszenz-Verhalten der Reaktion prägen.

4.3.3 Die DTSH-Diabatisierung

Wie im entsprechenden ATFS-Kapitel 4.2.3 gezeigt wurde, reduziert sich das Diabatisierungsverfahren auf die Suche nach einer geeigneten „Eigenschafts-Matrix“ $\xi^{ad}(\mathbf{R})$, deren Diagonalisierung zu Zuständen mit maximaler (ionisch) bzw. minimaler (kovalent) Ladungstrennung führt. Im Folgenden sind die zur Bestimmung dieser Matrix $\xi^{ad}(\mathbf{R})$ verwendeten Verfahren im Rahmen der DTSH-Diabatisierung beschrieben.

- Die Diabatisierung der sieben ($5A', 2A''$) tiefsten adiabatischen Zustände, die auf CI-Niveau berechnet wurden, führte zu den ionischen Zuständen D'_{1i} - D'_{3i} sowie den kovalenten D'_{1k}, D'_{2k} in A' bzw. D''_{1i} und D''_{1k} in A'' . Die zur Diabatisierung in A' verwendete Matrix μ_{yz}^2 geht wie folgt aus den Dipol(übergangs)momenten in y - und z -Richtung hervor:

$$(\mu_{yz}^2)_{ij} = \sum_k [(\mu_y)_{ik}(\mu_y^+)_{kj} + (\mu_z)_{ik}(\mu_z^+)_{kj}] \quad (4.13)$$

mit

$$(\mu_y)_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{\mu}_y | \Psi_j \rangle \quad \text{bzw.} \quad (\mu_z)_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{\mu}_z | \Psi_j \rangle .$$

Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [56].

- Die diabatischen Zustände D'_{4i}, D'_{5i} und D''_{2i} wurden mit Hilfe der MCSCF-Eigenvektoren erhalten:

Die MCSCF-Konfigurationen können eindeutig als ionisch oder kovalent charakterisiert werden. Erstellt man eine charakteristische Diagonalmatrix \mathbf{B} , wobei man jeder ionischen Konfiguration den Diagonalwert -1, jeder kovalenten den Wert +1 zuordnet, so erhält man durch Transformation mit der Matrix der (MCSCF)-Eigenvektoren \mathbf{C} gemäß

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{B} \mathbf{C} \quad (4.14)$$

eine Matrix \mathbf{D} , die den Anforderungen für ξ^{ad} genügt. Durch Diagonalisierung von \mathbf{D} erhält man eine Matrix mit maximalem ionischen bzw. kovalenten „Charakter“.

- Die beiden obigen Verfahren erlauben nur die Diabatisierung zwischen ionischen und kovalenten Zuständen. Die Diabatisierung innerhalb der ionischen Zustände $NaCl^- + Na^+$ und $Na^+Cl^- + Na^*$ im Ausgangskanal ($D'_{2i} - D'_{5i}$) erfordert jedoch ein anderes Verfahren, das sich die unterschiedliche (Brutto-)Ladungsdichte an verschiedenen Atomzentren zunutze macht.⁶

Bekanntlich ist die Dichtematrix erster Ordnung einer N-Elektronenwellenfunktion $\Psi(1, 2, \dots, N)$ folgendermaßen definiert:

$$\gamma(1, 1') = N \int d2 \dots dN \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2, \dots, N) \quad (4.15)$$

Das Diagonalelement der Dichtematrix erster Ordnung entspricht der Elektronenladungsdichte ρ

$$\gamma(1, 1) = \rho(1) \quad (4.16)$$

Die Dichtematrix γ ist eine Funktion der beiden Elektronenkoordinaten 1 und 1' und kann infolgedessen im Raum der Orbitale $\{\varphi_i\}$, die $\Psi(1, 2, \dots, N)$ enthält, entwickelt werden gemäß

$$\gamma(1, 1') = \sum_{ij} D_{ij} \varphi_i(1) \varphi_j^*(1') \quad (4.17)$$

$$\text{bzw.} \quad \rho(1) = \sum_{ij} D_{ij} \varphi_i(1) \varphi_j^*(1) \quad (4.18)$$

Die (diskrete) Matrix D_{ij} entspricht der Darstellung der Dichtematrix im Raum der Molekülorbitale $\{\varphi_i\}$. Die Integration über die Elektronenkoordinate 1 führt zu

$$N = \int d1 \rho(1) = \sum_{ij} D_{ij} S_{ji} = Sp(\mathbf{D} \mathbf{S}), \quad (4.19)$$

wobei N der Gesamtzahl der Elektronen und \mathbf{S} der Überlappungsmatrix im Raum der MO's - mit den Matrixelementen $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ - entspricht. Gleichung 4.19 kann auch im Raum der (atomaren) Basisfunktionen $\{\eta_\mu\}$ wiedergegeben werden. Mit

$$\varphi = \sum_{\mu} \eta_{\mu} c_{\mu i} \quad (4.20)$$

folgt:

$$N = \sum_{ij} D_{ij} S_{ji} = \sum_{\mu\nu} \left(\sum_{ij} c_{\mu i} D_{ij} c_{\nu j}^* \right) S'_{\nu\mu} = \sum_{\mu\nu} D'_{\mu\nu} S'_{\nu\mu} = Sp(\mathbf{D}' \mathbf{S}') \quad (4.21)$$

⁶Dieses Verfahren wurde zeitlich vor dem ATFS-Diabatisierungsverfahren entwickelt, das die geforderte Trennung zwischen den beiden Zuständen auch ermöglicht.

Verwendet man statt der gesamten Überlappungsmatrix \mathbf{S}' die atomare „Brutto“-Überlappungsmatrix $\tilde{\mathbf{S}}^A$ am Kern A, die wie folgt definiert ist

$$\tilde{S}_{\mu\nu}^A = \begin{cases} S'_{\mu\nu} & , \text{ falls } \mu \text{ und } \nu \text{ lokalisiert am Kern A} \\ \frac{1}{2}S'_{\mu\nu} & , \text{ falls nur } \mu \text{ oder nur } \nu \text{ an A lokalisiert} \\ 0 & , \text{ falls } \mu \text{ und } \nu \text{ nicht an A lokalisiert} \end{cases} \quad (4.22)$$

und sei $\tilde{\mathbf{D}}_{KL}$ die Dichtematrix bzw. Überlappungsdichtematrix zwischen den Zuständen K und L in der AO-Basis, so erhält man die Ladungs- bzw. Überlappungsladungs-Matrix am Kern A (\mathbf{N}^A) mit den Matrixelementen

$$N_{KL}^A = Sp\left(\tilde{\mathbf{D}}_{KL} \tilde{\mathbf{S}}^A\right) \quad (4.23)$$

Die Differenzenbildung der beiden Matrizen $\mathbf{N}^{Na(1)}$ und $\mathbf{N}^{Na(2)}$ ergibt die zur Diagonalisierung zwischen den Zuständen $Na^+Cl^- + Na^*$ und $NaCl^- + Na^+$ erforderliche Matrix $\boldsymbol{\xi}^{ad}$:

$$\boldsymbol{\xi}^{ad} = \mathbf{N}^{Na(1)} - \mathbf{N}^{Na(2)}. \quad (4.24)$$

4.4 Fit der Potentialflächen

Aufgrund der Vielzahl der Potentialflächen und Koppelemente, die bei der hier betrachtete Reaktion involviert sind, können die analytischen Darstellungen nicht alle im Detail beschrieben werden. Es sollen an dieser Stelle jeweils nur die gemeinsamen Grundzüge der verschiedenen Fits herausgestellt werden. Alle analytischen Darstellungen bauen auf einer um „Formfaktoren“ f_l erweiterten Polynomentwicklung der folgenden Form auf:

$$V(r_1, r_2, r_{Na_2}) = \sum_{l=0}^{m_l} f_l(r_1, r_2, r_{Na_2}) \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} c_{ijkl} R_1^i R_2^j R_{Na_2}^k; \quad m_i + m_j + m_k \leq m_{tot} \quad (4.25)$$

Die Summation wird in ihrer Gesamtheit durch m_{tot} , der maximalen Summe der Exponenten, eingeschränkt, um zu große Oszillationen der einzelnen Terme für große r zu verhindern. Diese Einschränkung der Exponenten alleine jedoch genügt nicht, das Problem der Oszillationen, insbesondere im Bereich der Asymptoten, in den Griff zu bekommen. In den letzten Jahren hat sich dabei in der Literatur die nichtlineare Transformation der Abstandskordinaten r auf sogenannte Morsekoordinaten R durchgesetzt:

$$R(r, \beta) = \frac{1}{\beta} \left(1 - e^{-\beta(r-r_0)}\right). \quad (4.26)$$

Durch diese Transformation wird der Wertebereich für $r \rightarrow \infty$ auf den endlichen Bereich $R \rightarrow 1/\beta$ eingeschränkt, sodass Exponenten bis fünf ohne Probleme in der Polynomentwicklung verwendet werden können. Der nichtlineare Parameter β modelliert dabei die

Anharmonizität der Morsepotentialkurve. Neben der Einschränkung des Wertebereiches besitzen die Morsekoordinaten den Vorteil, dass sie bereits in niedriger Ordnung die chemischen Bindungskräfte in erster Näherung vernünftig wiedergeben. Das Quadrat der Morsekoordinate entspricht nämlich dem Morsepotential $V_{Morse}(r) = R^2$, das sich als Standardmodell für chemisch attraktive Wechselwirkungspotentiale durchgesetzt hat, wobei r_0 das Minimum des Morsepotentials festlegt.

***NaCl*-Abstände**

Sowohl im Eingangs-, vor allem aber im Ausgangskanal liegen häufig Konfigurationen der Form $Na-Cl \cdots Na^{(*)}$ vor, das Potential V hängt folglich sehr unterschiedlich von den beiden *NaCl*-Abständen ab. Dies sollte in einem effizienten Fit berücksichtigt werden, in dem der „kurze“ und der „lange“ Abstand eine sehr unterschiedliche Rolle spielen. Trotzdem muss natürlich die Unabhängigkeit der Potentiale von einer Vertauschung $r_1 \leftrightarrow r_2$ gewährleistet sein, wobei $r_{1,2}$ den um r_0 verminderten *NaCl*-Abständen entsprechen möge: $r_{1,2} = r_{Na_{1,2}Cl} - r_0$. Insbesondere ist in der Nähe der C_{2v} -Symmetrie, wo $r_1 \approx r_2$ ist, Stetigkeit gefordert. Deshalb werden neue Abstände r_{\pm} (groß,klein) als stetige und symmetrische Funktionen von $r_{1,2}$ gemäß folgender Gleichung eingeführt:

$$r_{\pm} = \frac{1}{2}(r_1 + r_2) \pm \sqrt{(r_1 - r_2)^2 + \Delta_{\pm}^2} \quad (4.27)$$

mit

$$\Delta_{\pm} = \Delta_0 + \Delta_1(r_1 \pm r_2) + \Delta_2 R_{Na}. \quad (4.28)$$

Die Gleichung 4.27 kann als vermiedene Kreuzung zwischen den Koordinaten r_1 und r_2 bei einem Winkel von 90° interpretiert werden, wobei das Koppelement Δ regelt, wie stark vermieden die Kreuzung ist, oder in anderen Worten, wie schnell das Umschalten zwischen r_1 und r_2 bzw. r_+ und r_- in (der Nähe) der C_{2v} -Symmetrie erfolgt. Dies ist insofern von großer Bedeutung, da gerade in der Umgebung der C_{2v} -Symmetrie sich die elektronische Struktur und damit das elektronische Potential sehr stark ändern. Der als Koppelement bezeichnete nichtlineare Fitparameter Δ selbst wurde wiederum abhängig von der (schon) transformierten Morsekoordinate R_{Na} und der Summe bzw. der Differenz der beiden *NaCl*-Abstände gemacht, um den Einfluss der jeweiligen Konfiguration zu berücksichtigen. Bei positivem Δ_2 führt ein größerer Na_2 -Abstand damit zu einem stärkeren Ausweichen von r_{\pm} . Die transformierten Koordinaten r_{\pm} werden schließlich anstelle von $r - r_0$ in 4.26 für die Morsetransformation verwendet.

Ionische Potentialflächen

Die ionischen Potentialflächen, die (asymptotisch) durch die zweiatomigen Potentiale Na^+Cl^- und Na_2^+ bestimmt werden, lassen sich sehr gut durch eine einfache Polynom-

entwicklung in \mathbf{R} beschreiben, die Summation in 4.25 über l kann entfallen ($m_l = 0$; $f_0 = 1$). Zufriedenstellende Fits ergeben sich für Polynomentwicklungen mit maximalen Potenzen von $m_i = m_j = m_k = 4-5$ sowie $m_{tot} = 6-8$. Zur Beschreibung der ionischen Flächen im asymptotischen Bereich des Eingangskanals, wo aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zweier Monopole die Potentiale mit $1/r_{Na_2-Cl}$ laufen, ist die geringe Variation der Morsekoordinate jedoch eher hinderlich. Da bei den Fits jedoch nur bis zu einer bestimmten Energiegrenze auf ihre Konsistenz geachtet werden musste, macht sich dieser Defekt nur beim ionischen Grundzustand A'_{1i} bzw. D'_{1i} bemerkbar. Durch Addition eines Zusatzterms im Polynomfit, der diesen asymptotischen Bereich korrekt beschreibt, ließ sich dieser „Makel“ jedoch beheben.

Kovalente Potentialflächen

Die kovalenten Potentialflächen „beinhalten“ $NaCl$ -Wechselwirkungen, die dem langreichweitig sehr flachen, rein repulsiven ersten angeregten $NaCl$ -Zustand entsprechen. Wie den Abbildungen 5.1, 5.3 zu entnehmen ist, dominiert diese Wechselwirkung auch die kovalente Annäherung von Cl an Na_2 . Insofern wurde die Entwicklung in 4.25 um die Funktionen

$$f_l = \exp(-\alpha_l R_l); \quad l = 1, 2 \quad (4.29)$$

erweitert, die das repulsive Verhalten der $Na-Cl$ -Wechselwirkung widerspiegeln. Die nichtlinearen Exponentialparameter α_l ihrerseits wurden gemäß

$$\alpha_l = \alpha_{0l} + \sum_i \alpha_{il} R_i; \quad l = 1, 2 \quad (4.30)$$

von der jeweiligen Konfiguration abhängig gemacht.

Die Koppellemente

Zur Beschreibung der Koppellemente wurde als Basiskoordinate eine erweiterte Morsekoordinate verwendet, da die Morsekoordinate im Bezug auf den Fit von Koppellementen zwei Nachteile hat: Zum einen ist durch den einzigen nichtlinearen Parameter β das Verhältnis des Anstieges im repulsiven und im attraktiven Ast zueinander festgelegt. Zum anderen sinkt die Morsekoordinate für kleine, d.h. negative $r - r_0$ zu schnell ab und eignet sich infolgedessen nur bedingt für die endlichen Werte der Koppellemente. Diese beiden „Schwächen“ können durch folgenden Ansatz unter Einführung eines weiteren nichtlinearen Parameters vermieden werden:

$$\tilde{R} = \frac{(1+a)e^{-b(r-r_0)}}{(1+ae^{-b(r-r_0)})} \quad (4.31)$$

Für große r läuft diese Funktion exponentiell gegen null, für $r = r_0$ ergibt sich unabhängig von a und b eins als Funktionswert und für $r \rightarrow -\infty$ strebt $\tilde{R} \rightarrow (1+a)/a$. Der Polynomfit 4.25 erfolgt dann nicht in R , sondern in \tilde{R} . Anstelle des größeren $NaCl$ -Abstandes r_+ bzw. „ \tilde{R}_+ “, teilweise auch zusätzlich, wurden im Polynomfit trigonometrische Funktionen f_l des Winkels $\gamma = \angle(NaClNa)$ eingeführt, die zur Sicherstellung der Knotenflächen der Koppelemente dienen. Viele der Koppelemente gehen aus Symmetriegründen in den höheren Symmetrien C_{2v} und $C_{\infty v}$ durch null, was durch geeignet gewählte Funktionen $f_l = \cos(\gamma), \sin(\gamma), \sin(2\gamma), \dots$ erzwungen werden kann. Ferner wurde darauf geachtet, dass Elemente, die in einer bestimmten Asymptote gegen null gehen, auch dazu gezwungen wurden. Dies kann man erreichen, indem zumindest einer der beiden Abstände, die in dieser Asymptote groß sind, mit einem Exponenten größer Null in jeden Term des Polynomfits eingeht. Aufgrund der Eigenschaften von \tilde{R} für $r \rightarrow \infty$, nämlich $\tilde{R} \rightarrow 0$, geht dann der ganze Fit gegen null.

5 Charakteristika der Potentialflächen

Aufgrund der dreifachen Orbitalentartung des Cl -Atoms im Eingangskanal, sowie der dreifachen Orbitalentartung des $Na^*(3^2P)$ -Atoms im Ausgangskanal ist die hier untersuchte Elementarreaktion, wie bereits im Kapitel 4 zu erkennen war, durch eine Vielzahl von Potentialhyperflächen sowie (vermiedenen) Kreuzungen mit ihren Koppelementen charakterisiert. Die wichtigsten dieser Charakteristika werden im Folgenden besprochen, getrennt nach Eingangs- ($Na_2 + Cl$; Kap. 5.1), Ausgangs- ($NaCl + Na^*$; Kap. 5.2) und Reaktionsbereich (Kap. 5.3).

5.1 Der Eingangsbereich $Na_2 + Cl$

Zur Charakterisierung des Eingangsbereichs werden die DTSH-Flächen verwendet, da diese sich aus zwei Gründen am besten dazu eignen:

1. Die diabatische Darstellung ermöglicht auf natürliche Weise die Charakterisierung der Zustände infolge ihrer weitgehend „konfigurationsunabhängigen“ elektronischen Struktur.
2. Die DTSH-Flächen entsprechen sowohl asymptotisch als auch fernab der Kreuzungen den adiabatischen Born-Oppenheimer-Flächen und geben daher Charakteristika wie die Potentialminima direkt, d.h. ohne Einbeziehung von Kopplungen zu anderen Flächen, wieder.

Abbildung 5.1 zeigt die DTSH-Zustände für die höheren Symmetrien C_{2v} (T-Form) und $C_{\infty v}$ (linear) im Eingangsbereich. Aufgrund der Entartung des kovalenten Grundzustandes im Eingangskanal infolge des Cl -Atoms, kann die Annäherung der Stoßpartner auf drei verschiedenen Flächen erfolgen, von denen zwei, nämlich die beiden A' -Zustände - mit einfach besetztem p-Orbital in der Stoßebene - bei großen $NaCl$ -Abständen eine vermiedene Kreuzung mit dem ersten angeregten Zustand der elektronischen Struktur $Na_2^+ + Cl^-$ eingehen. Der Kreuzungsradius R_x lässt sich grob mit Hilfe des Harpu-

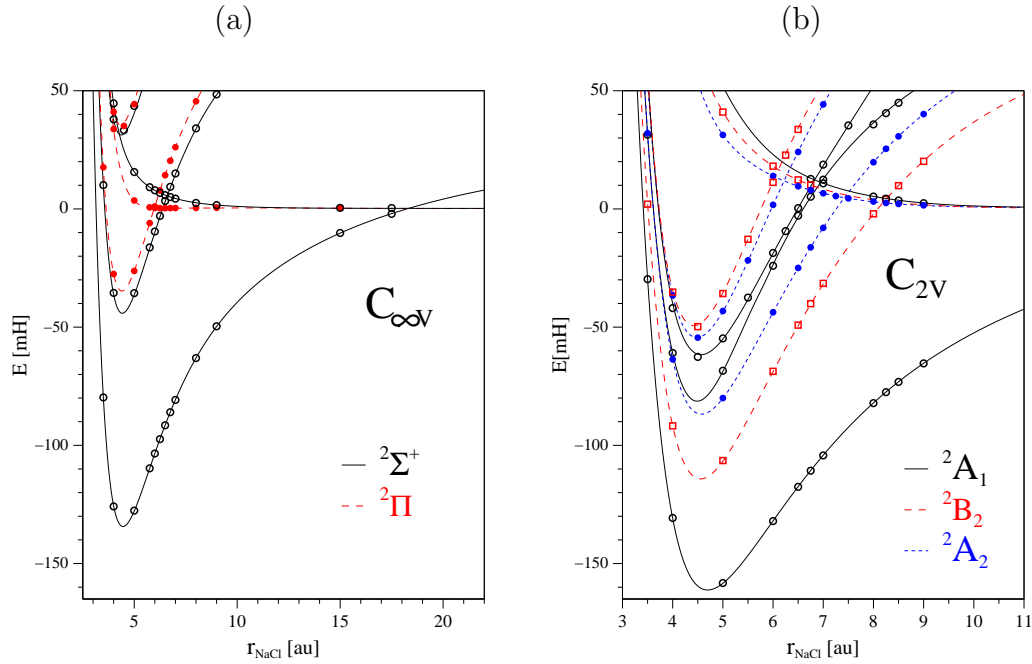


Abbildung 5.1: Eingangskanal: DTSH-Potentialkurven $V(r_{NaCl})$ für festes $r_{Na_2} = 6.0 au$; (a) kollinear ($C_{\infty v}$), (b) C_{2v} (T-Form). Kurven: Fit, Punkte berechnet.

nenmodells aus dem Wechselspiel von asymptotischer Energiedifferenz ΔE , Coulomb-Anziehung im ersten angeregten Zustand sowie langreichweitigen Dispersionswechselwirkungen des kovalenten Grundzustandes gemäß

$$\frac{1}{R_x} + \Delta E = -\frac{C_6}{R_x^6} \approx 0 \quad (5.1)$$

bestimmen. Die asymptotische Energiedifferenz ΔE des Grund- und ersten angeregten Zustandes, die sich aus der Differenz der Ionisierungsenergie von Na_2 und der Elektronenaffinität von Cl ergibt, d.h. $\Delta E(r_{Na_2}) = IE(r_{Na_2})^1 - EA(Cl)$, ist eine Funktion des Na_2 -Abstandes. Daraus resultieren Kreuzungsradien R_x zwischen ungefähr 16 und $27 au$ für den Bereich $[4.4, 8.8] au$ der Na_2 -Abstände, die bei Schwingungen bis $v=28$ vorkommen. Aufgrund der geringen Wechselwirkung der kovalenten mit der ionischen Elektronenstruktur, d.h. der im Verhältnis zur Stoßenergie kleinen adiabatischen Aufspaltung, wird diese Kreuzung bevorzugt diabatisch durchlaufen und ist für die Reaktion nur von minderer Bedeutung. Dies gilt selbst für die Bildung des Grundzustand-Produktes $Na(3^2S)$, wie sich später zeigen wird.

¹ $IE(r) = E_{Na_2}(r, {}^1\Sigma_g^+) - E_{Na_2^+}(r, {}^2\Sigma_g^+)$; Potentialkurven: s. Abb. 4.1a.

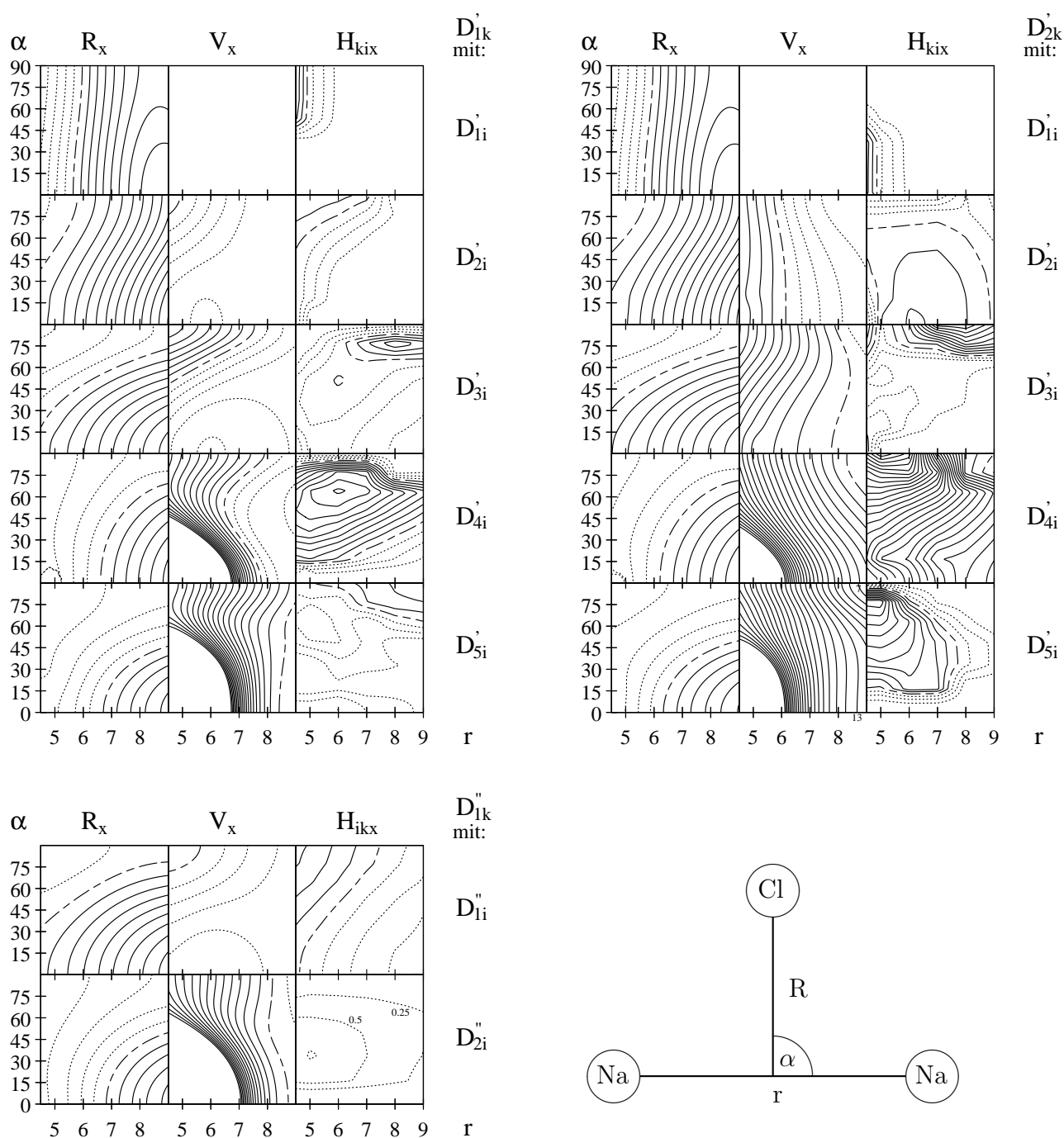


Abbildung 5.2: Eingangskanal: DTSH-Kreuzungsdaten für die drei kovalenten Startflächen D'_{1k} , D'_{2k} und D''_{1k} in Höhenliniendarstellung: Kreuzungsradius $R_x(r_x, \alpha_x)$; Kreuzungsenergie $V_x = V(r_x, \alpha_x) - V^{Na_2}(r_x)$ und diabatisches Koppellement $H_{kix}(r_x, \alpha_x)$. Nulllinie: gestrichelt; Werte größer Nulllinie: durchgezogen, kleiner: gepunktet. Die Nulllinie entspricht folgenden Werten: $R_x = 7.5(20.0)au$, $V_x = 5.0(0.0)mH$, $H_{kix} = 0.5(0.2)au$; Abstände der Linien: $R_x = 0.5(1.0)au$, $V_x = 1.0(0.5)mH$, $H_{kix} = 0.25(0.05)au$; die Werte in Klammern beziehen sich auf die Kreuzungen mit D'_{1i} . Keine Nulllinie: Ausgewählte Wert sind explizit angegeben.

Entscheidend für die Reaktion, insbesondere im Hinblick auf das experimentell gemessene Chemolumineszenzverhalten, sind die Kreuzungen weiter innen. Im Rahmen des Harpunenmodells ist ihre Lage weiter innen auf das wesentlich größere ΔE zurückzuführen, da die Ionisierungsenergie für die höher angeregten ionischen Zustände des Subsystems Na_2^+ - ($^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_u$, $2^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_g$) - sehr viel größer ist. Abbildung 5.2 zeigt die Abhängigkeit des Kreuzungsradius R_x als Funktion des Na_2 -Abstandes und des Winkels zwischen \mathbf{R} und \mathbf{r} für alle diabatischen Kreuzungen. Man erkennt, dass für alle Kreuzungen der Kreuzungsradius R_x deutlich mit dem Na_2 -Abstand r zunimmt. Die Ursache dafür liegt darin, dass alle angeregten ionischen Zustände zwischen 4.4 und 8.8 au , dem Schwingungsbereich für $v=0-28$, repulsiv sind, d.h. dass das Potential mit r abnimmt (siehe Abbildung 4.1a). Am stärksten repulsiv ist dabei der $^2\Sigma_u^+$ -Zustand des Na_2^+ , der mit dem zweiten ionischen Zustand D'_{2i} korrespondiert. Dieser zeigt auch deutlich die stärkste Abhängigkeit des Kreuzungsradius R_x von r . Er variiert zwischen 7 und 13 au für r von 4.4 bis 8.8 au . Je weiter die Kreuzungen mit höheren Zuständen nach innen wandern, desto deutlicher kommt auch die Winkelabhängigkeit der elektrostatischen Wechselwirkungen „höherer“ Ordnung der ionischen Zustände zum Vorschein, insbesondere der Pol-Quadrupol-Wechselwirkung, die elektrostatisch den dominierenden Winkelbeitrag liefert: $E_{P-Q} = -P_2(\cos \alpha)Q(r)R^{-3}$, wobei Q das Quadrupolmoment ist und P_2 das Legendre-Polynom 2.Ordnung. Dieser Term ist repulsiv in C_{2v} bei einem Winkel von 90° ($P_2=-1/2$) und attraktiv im linearen Fall bei 0° ($P_2=1$). Infolgedessen wächst die elektrostatische ionische Energie $E_{ion}(R) = \Delta E - R^{-1} - P_2(\cos \alpha)QR^{-3}$ mit zunehmenden Winkel, gleichbedeutend mit einem „Nachinnenwandern“ der Kreuzung. Die mit r zunehmende Stärke der Winkelabhängigkeit erklärt sich aus der Tatsache, dass das Quadrupolmoment ziemlich genau mit dem Kernanteil² $r^2/2$ wächst, weil der Anteil des Valenzelektrons ungefähr null ist.

Von enormer Bedeutung für die Reaktivität ist natürlich nicht nur die Lage der Kreuzung, sondern auch ihre energetische Zugänglichkeit und die Wahrscheinlichkeit, dass der Stoßprozess reaktiv verläuft, sprich die Energie am Kreuzungspunkt V_x und die Stärke der Kopplung H_{ki_x} .³ Auch diese wichtigen Kriterien finden sich in Höhenliniendarstellung in Abb. 5.2 wieder. Folgende Punkte sind im Hinblick auf die spätere Diskussion von Interesse:

- Die Kreuzungen D'_{1k}, D'_{2i} und D''_{1k}, D''_{1i} verlaufen im linearen Grenzfall ($\alpha=0^\circ$) nahezu ohne Barriere.
- Die Kreuzungen der Zustände D'_{5i} und D''_{2i} mit den entsprechenden kovalenten Zuständen weisen - außer für sehr große Na_2 -Abstände r - verhältnismäßig hohe

² $Q_{Kern} = \sum_i q_{Rumpf_i} r_{SP_i}^2 = 2(\frac{r}{2})^2 = \frac{1}{2}r^2$

³Der Grund für die „eckig“ wirkenden Höhenlinien liegt darin, dass die Elemente nicht gefittet wurden, sondern durch lineare Interpolation am gerechneten Grid entstanden.

Barrieren auf. Ihre Bedeutung für die Reaktion sollte daher von untergeordneter Bedeutung sein.

- Insbesondere die Kreuzung D'_{1k}, D'_{4i} zeigt für große r verhältnismäßig niedrige Kreuzungsenergien und große Koppelemente, woraus eine vermutlich erhebliche Bedeutung für die Reaktion gefolgert werden kann, insbesondere für starke Schwingungsanregung.
- Die Barrieren nehmen für alle Kreuzungen mit r ab, besonders stark für Kreuzungen mit den beiden höchsten ionischen Zuständen.
- Die Kreuzungen weit außen (D'_{1i} mit D'_{1k}, D'_{2k}) zeigen für kleine r -Abstände kleine, von null verschiedene Koppelemente, sodass zumindest für starke Schwingungsanregungen im Na_2 direkte Übergänge zum tiefsten ionischen Zustand möglich sein sollten.

Um einen Eindruck zu vermitteln, wie sich die Koppelemente auf die adiabatischen Potentialkurven auswirken, ist in Abbildung 5.3 der Kreuzungsbereich der inneren Kreuzungen der ATFS-Flächen für verschiedene Geometrien und Na_2 -Abstände in A' -Symmetrie vergrößert dargestellt. Man erkennt, dass der Fit auf Basis der diabatischen Diagonal- und Koppelemente nach Diagonalisierung die ursprünglich berechneten Punkte sehr gut wiedergibt. Ferner bestätigen sich die eben genannten Charakteristika sehr gut, wie z.B. das Wandern des Kreuzungsradiuses R_x bzw. r_{NaCl_x} nach außen für größere r , das Anwachsen der Barriere mit dem Winkel α , die sehr starke Kopplung im Bereich der Kreuzungen weit innen, die Abnahme der Barriere mit r .

Aufgrund der großen Bedeutung, die das Kreuzungsgebiet für den Ablauf der Reaktion besitzt, werden die adiabatischen Kreuzungsdaten nochmals in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Neben dem Barrieren- bzw. Kreuzungsradius $r_{NaCl_x}(\alpha_x, r_{NaNax})$, findet man die Barrieren $V_x(r_{NaCl_x}, \alpha_x, r_{NaNax})$ und die diabatischen Koppelemente H_{ikx} , die der jeweiligen Kreuzung zuzuordnen sind⁴. Die Koppelemente in Klammern beziehen sich auf das Koppelement des jeweils anderen kovalenten Zustandes mit demselben ionischen, für den Fall, dass diese beiden Kreuzungen sich gegenseitig beeinflussen. Die Schlussfolgerungen, die aus diesen Daten gezogen werden können, werden ausführlich in den Kapiteln zu den Ergebnissen der Trajektorienrechnung diskutiert, insbesondere in den Kapiteln 6.4 und 6.5.

⁴Diese sind nicht notwendigerweise ein Maß für die Stärke der Kopplung, insbesondere wenn die Kreuzung bezüglich der Nachbarkreuzung(en) nicht als lokalisiert angesehen werden kann

5 Charakteristika der Potentialflächen

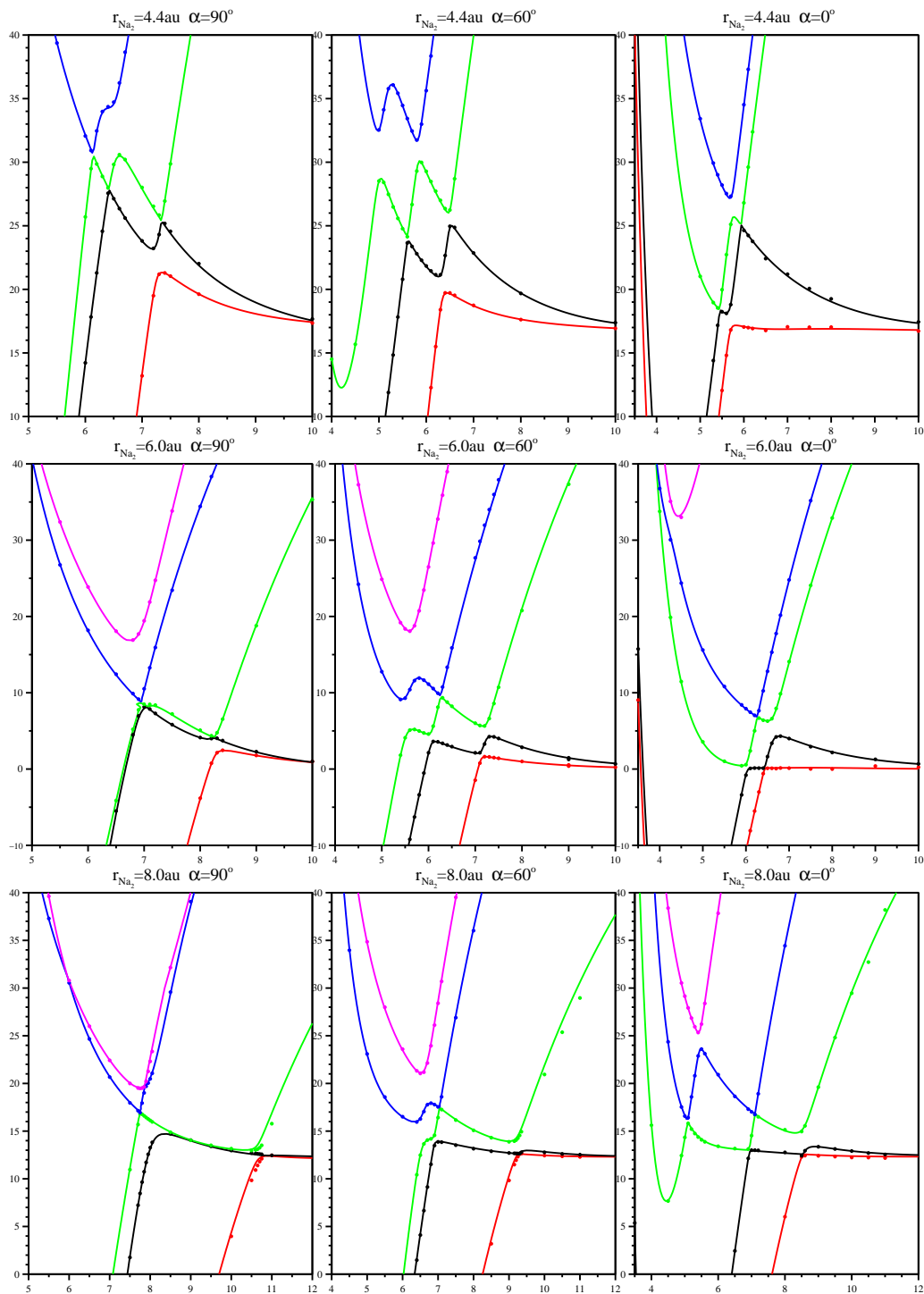


Abbildung 5.3: Schnitte durch die ATFS-Flächen im Bereich der inneren Kreuzungen in A' . Punkte gerechnet, Kurven gefittet (diabatischer Fit + Diagonalisierung). Abszisse: r_{NaCl_x} in a_0 , Ordinate: Energie in mH

$r_{Na_2}=4.4$										
	α_x	$r_{NaCl_x}(\alpha_x)$			$V_x(r_x, \alpha_x)$			$H_{ik_x}(r_x, \alpha_x)$		
A'_{1k}	0.0	5.75	5.45		0.40	1.58		0.00 (0.94)	1.10 (0.00)	
	30.0	5.96	5.46		1.02	2.51		-0.47 (0.79)	1.25 (-0.18)	
	60.0	6.44	5.62	5.04	2.96	7.10	18.21	-1.00 (0.32)	1.15 (-1.81)	0.61 (4.30)
	90.0	7.35	6.42	6.14	4.56	11.11	13.83	-1.30 (0.00)	0.00 (-3.13)	0.00 (4.89)
A'_{2k}	0.0	5.94	5.77		8.28	8.94		1.01 (0.00)	0.00 (0.92)	
	30.0	6.11	5.72		8.03	10.54		0.85 (-0.42)	-0.02 (1.07)	
	60.0	6.53	5.86	5.27	8.26	13.33	19.35	0.37 (-0.94)	-1.26 (1.02)	4.01 (0.48)
	90.0	7.34	6.61	6.40	8.63	13.73	17.49	0.00 (-1.31)	-2.53 (0.00)	4.42 (0.00)
A''_{1k}	0.0	5.80			0.29			1.01		
	30.0	6.11			0.97			1.14		
	60.0	6.53			2.85			1.48		
	90.0	7.34			4.12			1.70		
$r_{Na_2}=6.0$										
A'_{1k}	0.0	6.45	6.14		-0.05	-0.06		0.00 (1.58)	0.54 (0.00)	
	30.0	6.64	6.14		0.43	0.60		-0.39 (1.39)	0.65 (0.29)	
	60.0	7.22	6.14	5.67	1.42	3.42	5.01	-0.86 (0.76)	0.90 (-0.48)	0.45 (4.35)
	90.0	8.43	7.03	6.95	2.26	7.91	8.60	-1.15 (0.00)	0.00 (-1.74)	0.00 (4.91)
A'_{2k}	0.0	6.77	6.26		4.12	6.63		1.52 (0.00)	0.00 (0.51)	
	30.0	6.90	6.25	4.80	4.14	6.93	18.03	1.37 (-0.35)	0.31 (0.61)	2.92 (0.41)
	60.0	7.33	6.26	5.79	4.08	9.29	11.74	0.79 (-0.80)	-0.31 (0.83)	4.16 (0.38)
	90.0	8.24	7.12		3.95	8.14		0.00 (-1.31)	-1.49 (0.00)	
A''_{1k}	0.0	6.22			-0.10			0.59		
	30.0	6.25			0.51			0.69		
	60.0	6.59			2.25			1.05		
	90.0	7.59			3.37			1.34		
$r_{Na_2}=8.0$										
A'_{1k}	0.0	8.54	7.03	5.08	0.17	0.53	3.59	0.00 (1.32)	0.23 (0.00)	0.00 (1.08)
	30.0	8.70	7.02	5.66	0.24	0.79	1.87	-0.30 (1.16)	0.29 (0.14)	0.15 (1.55)
	60.0	9.28	7.01	6.77	0.21	1.51	1.77	-0.56 (0.78)	0.49 (-0.21)	0.18 (2.67)
	90.0	10.89	8.36		0.02	2.31		-0.69 (0.00)	0.00 (-0.27)	
A'_{2k}	0.0	8.89	7.10	5.48	0.97	4.39	11.23	1.21 (0.00)	0.00 (0.22)	0.97 (0.00)
	30.0	9.00	7.09	5.92	0.91	4.46	8.80	1.08 (-0.26)	0.14 (0.28)	1.41 (0.13)
	60.0	9.52	7.04	6.79	0.57	5.02	5.54	0.76 (-0.49)	-0.19 (0.48)	2.65 (0.18)
	90.0	11.06	7.75		0.04	4.61		0.00 (-0.62)	-1.37 (0.00)	
A''_{1k}	0.0	7.02			0.54			0.21		
	30.0	7.06			0.74			0.26		
	60.0	7.32			1.28			0.50		
	90.0	8.39			1.53			0.69		

Tabelle 5.1: Lage, potentielle Energie und Kopplungsstärke der ATFS-Barrieren für ausgewählte Geometrien (r in a_0 , V und H in mH). Die Daten beziehen sich jeweils auf die 1.-3.te innere vermiedene Kreuzung. Leerstellen wurden nicht berechnet (A''_{1k}) oder waren wegen Überlappung der innenliegenden Kreuzungen 2 und 3 nicht erhältlich. Die Kopplungen des jeweils anderen kovalenten Zustandes mit derselben ionischen Fläche sind in Klammern angegeben.

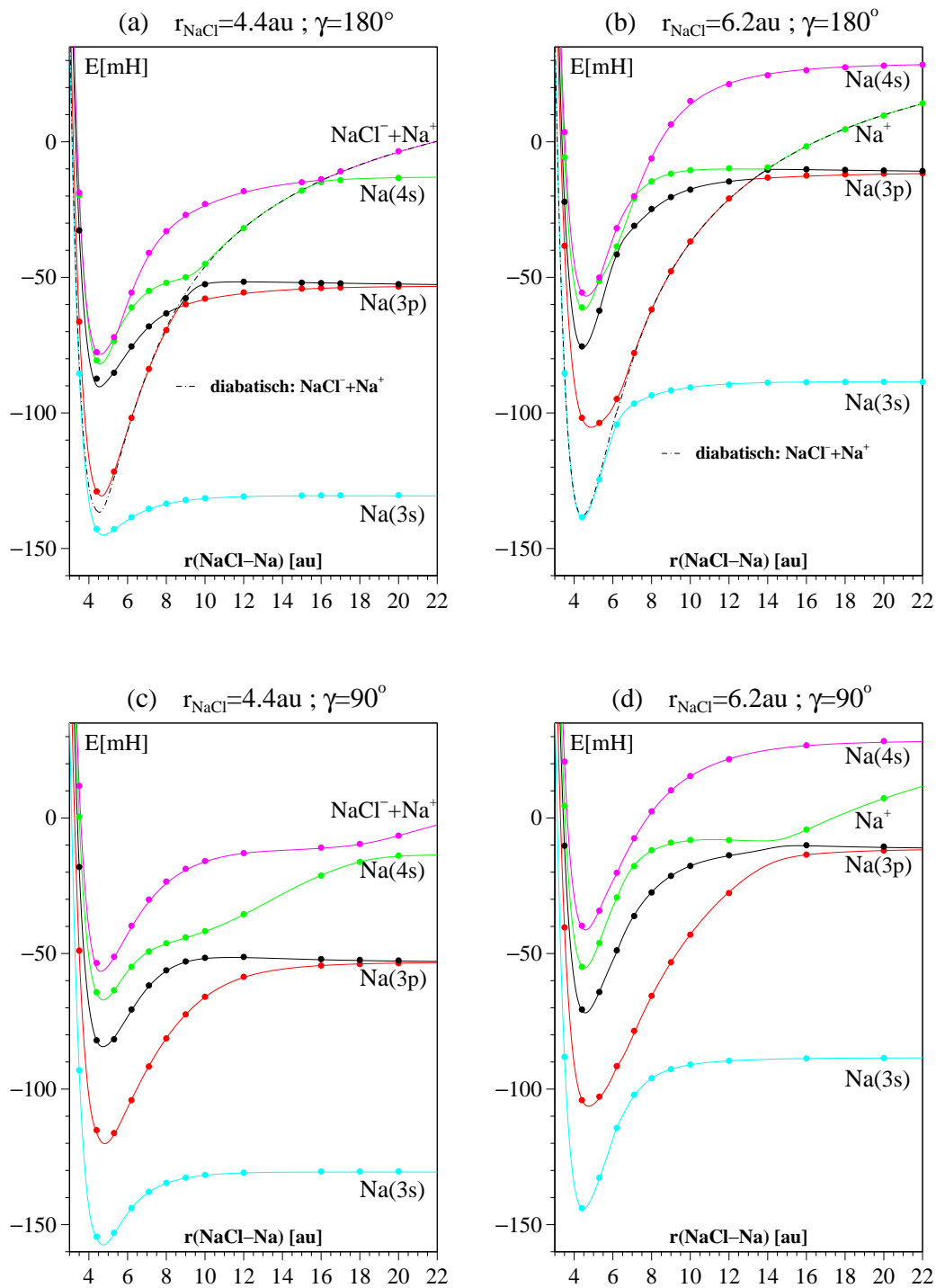


Abbildung 5.4: ATFS-Potentialkurven im Ausgangskanal;
 (a),(b) kollinear (NaClNa); (c),(d) $\gamma = \angle(\text{NaClNa}) = 90^\circ$;
 Punkte gerechnet, Kurven gefittet.

5.2 Der Ausgangsbereich $Na^+Cl^- + Na^{(*)}$

Der Ausgangskanal ist dadurch geprägt, dass sämtliche Zustände einen ionischen Charakter besitzen, d.h. anionisches Cl^- und kationisches Na^+ . Die Komplexität im Ausgangskanal entsteht dadurch, dass neben den zahlreichen Zuständen $NaCl + Na^*$ auch ein Zustand der Form $NaCl^- + Na^+$ existiert. Letzterer Zustand besitzt zwar im hier untersuchten energetischen Bereich keinen Ausgang, er kreuzt jedoch diabatisch die erstgenannten bzw. endet adiabatisch als $NaCl + Na^*(3^2P)$. Im Bezug auf den Eingangskanal korreliert er diabatisch mit dem zweiten angeregten ionischen Zustand D'_{2i} bzw. A'_{2i} , also demjenigen Zustand, der die erste Kreuzung im wichtigen inneren Kreuzungsbereich eingeht. In Abbildung 5.4(b) ist dieser - in Tabelle 4.1 als A'_{5x} bzw. A'_{Na^+} bezeichnete - Zustand zusätzlich zu den adiabatischen Zuständen in seiner diabatischen Form miteingezeichnet. Man erkennt deutlich die Kreuzungen, die er hervorruft. Natürlich liegen über dem $4s$ -Zustand auch noch die $3d, 4p, \dots$ Zustände, die ebenfalls mit A'_{Na^+} wechselwirken. Sie liegen jedoch so nahe an der energetisch zugänglichen Grenze, dass ihr Phasenraumvolumen im Vergleich zu $3p$ als klein angesehen werden kann. Von Bedeutung ist insbesondere die (vermeidene) Kreuzung der beiden tiefsten Zustände A'_{1x} und A'_{5x} rund um die C_{2v} - bzw. $D_{\infty h}$ -Symmetrien, wo die beiden zugehörigen diabatischen Zustände entartet sind. Die diabatischen Zustände entsprechen in diesem Fall $Na-Cl^- - Na^+$ bzw. $Na^+ - Cl^- - Na$. Die große Bedeutung liegt darin, dass ein diabatisches Durchlaufen (adiabatischer Wechsel) der C_{2v} -Symmetrie einem Wechsel $NaCl + Na(3^2S) \rightarrow NaCl^- + Na^+$ mit adiabatischer Asymptote $Na(3^2P)$ entspricht, was als *stoßinduzierter* Anregungsprozess interpretiert werden kann (Wechsel cyan \rightarrow rot in Abbildung 5.4). Der umgekehrte Prozess hingegen lässt sich als *strahlungsloser* Lösch- bzw. „Quench“-Prozess charakterisieren, denn ein elektronisch angeregter Zustand geht ohne Aussendung von Licht in den elektronischen Grundzustand über (rot \rightarrow cyan). Dieser Prozess beeinflusst deshalb die beobachtete Chemolumineszenz signifikant.

Diese Form der Kreuzung, bei der die Ladung im diabatischen Bild an dem einen oder anderen Na -Atom in der $C_{2v}, D_{\infty h}$ -Umgebung lokalisiert ist, ist natürlich nicht auf das $3s$ -Orbital beschränkt. Der prinzipiell gleiche Prozess findet für alle höheren Na -Orbitale statt, wobei die nächste Kreuzung eigentlich durch die Entartung von $Na^+ - Na(3p_y) \leftrightarrow Na(3p_y) - Na^+$ geprägt ist. Der diabatische Zustand $Na(3p_y)Cl^- + Na^+$ steigt aber sehr schnell mit Entfernung von der C_{2v} -Symmetrie an und kreuzt mit dem Zustand, der in $Na(4s)$ endet. Auf eine getrennte diabatische Beschreibung dieser Zustände mußte aber aufgrund der hohen Komplexität des Systems verzichtet werden, zumal ersterer keinen energetisch erreichbaren Ausgang hat und somit zwangsläufig früher oder später seinen elektronischen Charakter wechseln muß.

Sieht man sich in Abbildung 5.4 den Effekt an, welchen der Übergang des Winkels $\gamma = \angle(NaClNa)$ von 180° auf 90° mit sich bringt, so stellt man fest, dass eine deutli-

che Aufspaltung der „ A'_{Na^+} -Kreuzungsgebiete“ erfolgt. Dies ist auf die mit der Aufweitung einsetzende Na_2^+ -Bindungsbildung zurückzuführen, die tatsächlich schon bei großen Abständen wirksam wird.⁵ Für die untere Kreuzung macht sich mit zunehmenden γ der energetische Unterschied zwischen den Na_2^+ -Valenzorbitalen σ_g^+ und σ_u^+ bemerkbar, da sich das System zumindest bei nicht zu großen $NaCl$ -Abständen in C_{2v} -Nähe wie ein „Dialkalihalogenid“ verhält. Die Dialkalihalogenid-ähnliche Struktur der ionischen Zustände einschließlich des Grundzustandes in triangularer Anordnung spiegelt sich auch deutlich in der Polardiagramm-Darstellung der Abbildung 5.5(a) wider. Man erkennt am Beispiel des Zustandes D'_{2i} das tiefe Potentialminimum in C_{2v} -Symmetrie, was für alle ionischen Zustände typisch ist. Dies geht einher mit der intuitiv nachvollziehbaren und schon von Struve [59] beobachteten Tatsache, dass die Bindungskräfte und damit auch die Bindungsabstände des $(NaNa)^+Cl^-$ denen der Subspezies Na_2^+ und Na^+Cl^- entsprechen. Im Gegensatz zum leicht kontrahierten Na_2^+ -Abstand ist der $NaCl$ -Abstand in $Na_2^+Cl^-$, wie in Abbildung 5.4⁶ zu erkennen, gegenüber dem $NaCl$ -Grundzustand aufgeweitet. Im Rahmen der für Alkalihalogenide typischen Additivität der effektiven Ionenradien lässt sich das anhand des - durch das Valenzelektron - vergrößerten Ionenradius des Na_2^+ gegenüber dem einfachen Na^+ -Kern verstehen. In kollinearer Anordnung hingegen erfolgt jedoch eine Ladungswanderung des Valenzelektrons zum Cl -abgewandten Na^+ -Rumpf, d.h. das System kann durch $NaNa^+Cl^-$ charakterisiert werden. Dies hat zur Folge, dass die nach dem Elektronensprung einsetzende Coulombanziehung im kollinearen Fall steiler ist, obwohl das Potentialminimum im C_{2v} -Fall deutlich tiefer ist.

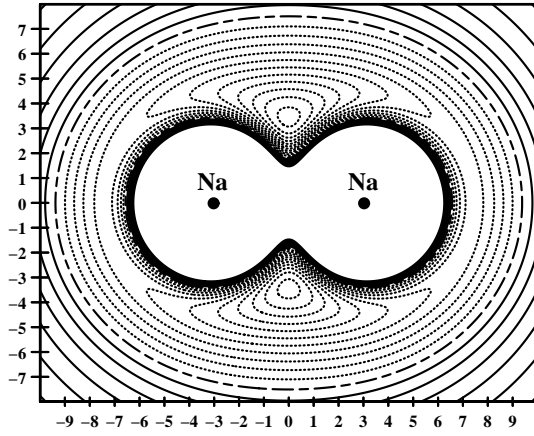
Schaut man sich die Polardiagramme der Zustände D'_{1i} , D'_{2i} und D''_{1i} in Abbildung 5.5(b)-(d) für den festen $NaCl$ -Gleichgewichtsabstand an, so fällt vor allem das im Vergleich zu den beiden anderen Zuständen tiefe Potentialminimum des Zustandes D'_{2i} auf, wobei alle Zustände auf ihre jeweilige adiabatische Ausgangsasymptote bezogen sind. Der Grund für dieses tiefe Minimum liegt darin, dass für kleine Na_2 -Abstände der erste angeregte Zustand bezüglich der beiden Na -Atome die Struktur von $Na_2^+(^2\Sigma_u^+)$ widerspiegelt. Der große Energieunterschied zwischen $Na^+ + Na^*(3^2P)$ und $Na_2^+(^2\Sigma_u^+)$ führt somit zu dem sehr tiefen Potentialminimum bei linearer $NaClNa$ -Geometrie. Letzteres lässt sich damit erklären, dass in dieser Anordnung der größtmögliche Abstand der beiden Na -Rümpfe vorliegt⁷, die $^2\Sigma_u^+$ -Teilenenergie infolgedessen am geringsten ist (siehe die um die Cl -Elektronenaffinität geshifteten Na_2^+ -Potentialkurven in Abbildung 4.1a). Das Potentialminimum des Grundzustandes hingegen ist auf den Energiegewinn bei der Bildung des $Na_2^+(^2\Sigma_g^+)$ zurückzuführen, dessen Minimum bei ca. $6au$ liegt, so daß die stark gewinkelte Gleichgewichtsstruktur zu erklären ist. Die Gleichgewichtsdaten des Grundzustandes finden sich in Tabelle 5.2 wieder. Beim Vergleich mit Literaturwerten

⁵Es sei an den sehr großen Na_2^+ -Gleichgewichtsabstand von $6.8au$ des $^2\Sigma_g^+$ -Grundzustandes bzw. 13.8 für den angeregten $^2\Pi_u$ -Zustand erinnert (Abb. 4.1a).

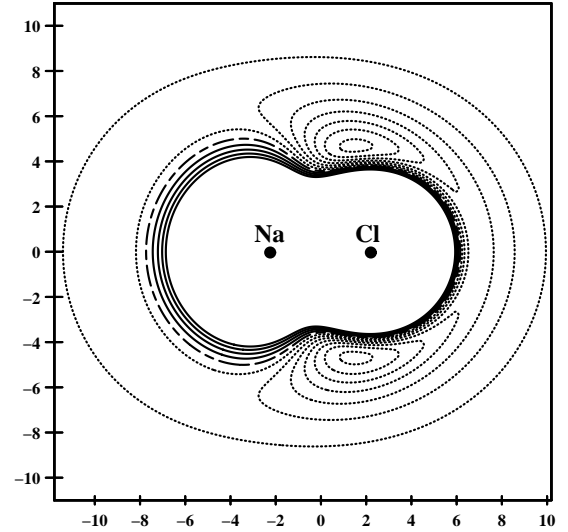
⁶Die Minima liegen „rechts“ der berechneten Punkte des $NaCl$ -Gleichgewichtsabstandes von $4.4au$.

⁷Unter der Nebenbedingung, dass die beiden $NaCl$ -Abstände versuchen, ungefähr den $NaCl$ -Gleichgewichtsabstand einzunehmen.

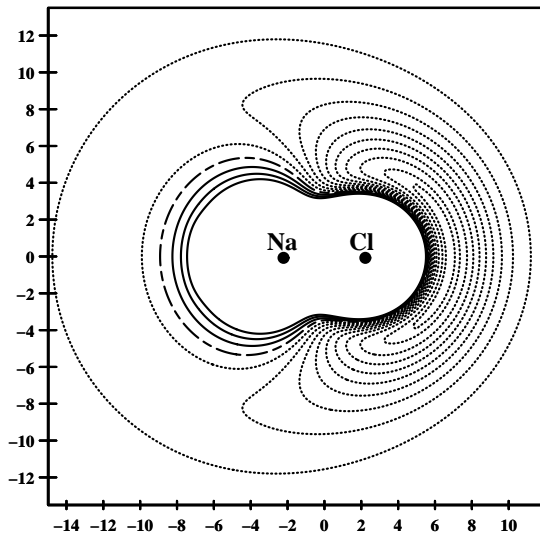
(a) D'_{2i} : Abstand der Linien: 10mH
Minimum bei -110mH



(b) D'_{1i} : Abstand der Linien: 4mH
Minimum bei -28mH



(c) D'_{2i} : Abstand der Linien: 8mH
Ausnahme: Min. bei -76mH



(d) D'_{1i} : Abstand der Linien: 4mH
Minimum bei -36mH

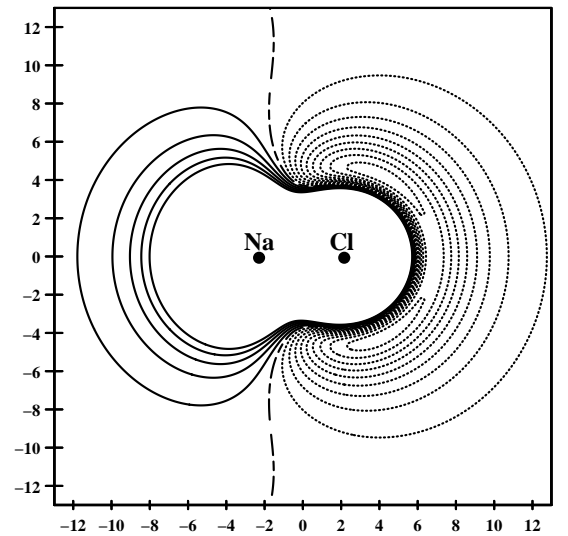


Abbildung 5.5: Polardiagramme: (a) Na_2-Cl mit $r_{Na_2} = 6.0au$;
(b)-(d) $Na-NaCl$ mit $r_{NaCl} = 4.4au$.
Asymptoten: (a) $Na_2 + Cl$; (b) $NaCl + Na(3^2S)$;
(c),(d) $NaCl + Na(3^2P)$.

Methode	r_{Na_2}	r_{NaCl}	γ
MRCI (DTSH) ^a	5.99	4.70	79.2
MRCI (ATFS) ^a	6.00	4.70	79.3
CPF [60]	6.02	4.85	76.7
CCSD(T) [61]	5.99	4.77	77.8

^a Diese Arbeit

Tabelle 5.2: Gleichgewichtsdaten des Na_2Cl -Grundzustandes

gilt es zu bedenken, dass die hier durchgeführten Rechnungen nicht auf die Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie ausgelegt waren. Nichtsdestotrotz ist die Übereinstimmung mit den sehr aufwendigen Coupled-Cluster-Rechnungen sehr gut. Gegenüber dem Gleichgewichtsabstand im $NaCl$ -Molekül ($r_e=4.44\text{au}$) erfahren die $NaCl$ -Bindungen eine Bindungsaufweitung, der Na_2 -Abstand liegt mit nahezu 6au zwischen den entsprechenden Werten des Na_2^+ (6.79au) bzw. Na_2 (5.81au), jedoch näher an letzterem. Der Grundzustand des Systems Na_2Cl weist damit einen verhältnismäßig hohen kovalenten Na_2 -Bindungsanteil auf. Der Zustand D''_{1i} zeigt ebenfalls eine leicht gewinkelte Minimumstruktur, was mit dem größeren Gleichgewichtsabstand des zugrundeliegenden Na_2^+ (${}^2\Pi_u$) Zustands in Einklang steht.

5.3 Der Reaktionsbereich: $Na_2 + Cl \rightarrow NaCl + Na^*$

5.3.1 Darstellung in Abstandskordinaten

Nachdem Eingangs- und Ausgangskanal ausführlich getrennt voneinander beschrieben wurden, soll zum Abschluss ein Überblick über einige der Hyperflächen der Gesamtreaktion vermittelt werden. Anhand Abbildung 5.6 erkennt man deutlich den verhältnismäßig flachen Potentialtopf im Eingangskanal im Vergleich zum Ausgangskanal, wobei obige Abbildung die erste (diabatische) Kreuzung in A'' -Symmetrie wiedergibt, wo der Ausgangskanal zu angeregtem $Na(3^2P)$ führt, also selbst um 77.3mH bzw. 2.10eV flacher ist als der ionische Grundzustand. Diese Verhältnisse spiegeln die plötzliche Änderung der Kräfte wider, die das System beim Elektronensprung vom Na_2 zum Cl erfährt, der formal an der eingezeichneten Schnittlinie der diabatischen Flächen, dem Kreuzungssaum, stattfindet. Dieser Zusammenhang hat letztendlich zur Formulierung des Harpunenmodells geführt [11]. Abbildung 5.7 zeigt die Höhenliniendiagramme der entsprechenden adiabatischen Grundzustandsfläche A''_{1e} in der A'' -Symmetrie. Man erkennt im kollinearen Fall deutlich das Fehlen einer Barriere, was gleichfalls für die Grundzustandsfläche in A' gilt. Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Herschbach und Struve, die bei ihren Messungen an den Systemen $Cl + Na_2$ und $Cl + K_2$ „keine Aktivierungsenergie

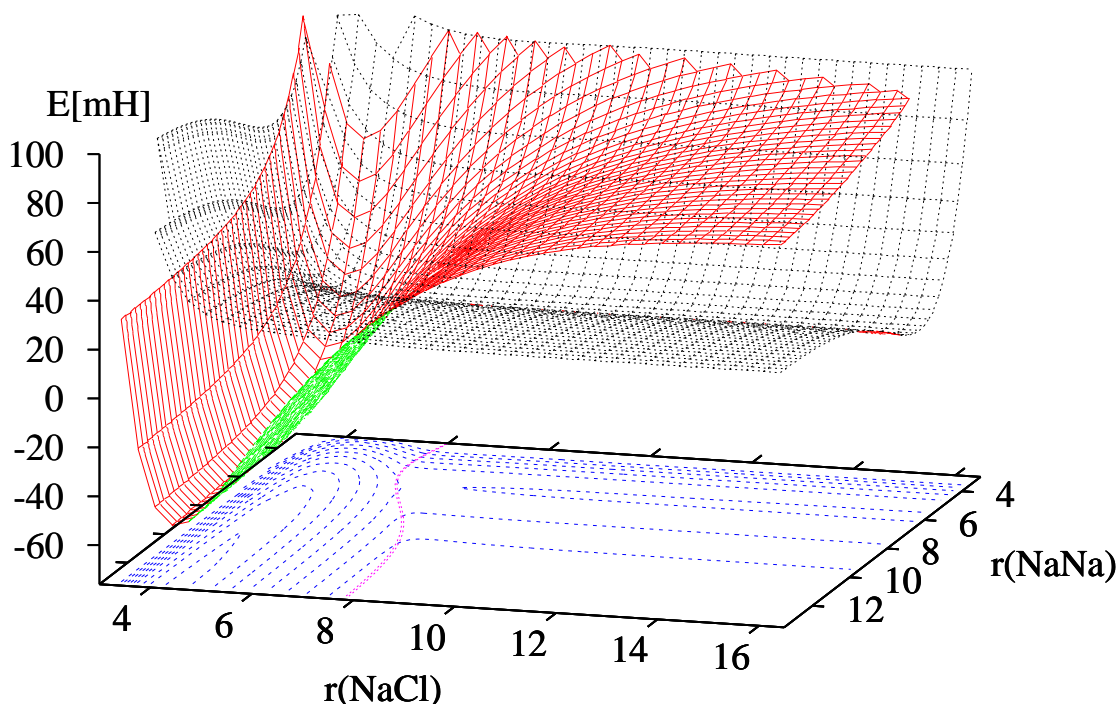


Abbildung 5.6: 3D-Modell der DTSH-Flächen D''_{1k} und D''_{1i} im kollinearen Fall mit diabatischen Höhenlinien und Kreuzungssaum.

feststellen konnten“ [12],[14]. J. Polanyi et al. hingegen schlossen aus der Beobachtung am System $F + Na_2$, nämlich der Zunahme des Querschnitts des 3^2P -Zustandes mit Steigerung der Stoßenergie von 4.7 auf 12.8 kcal/mol (0.2 bzw. 0.56 eV), dass eine Barriere der Höhe $\lesssim 4.5 \text{ kcal}$ (7.2 mH) vorliegt [15],[16]. Eine Schlussfolgerung, die nicht zwingend ist, wie die Ergebnisse der Trajektorienrechnung zeigen werden, da auch eine - zumindest im kollinearen Fall barrierefreie Reaktion - mit der Stoßenergie steigende Querschnitte zur Folge haben kann⁸.

5.3.2 Darstellung in massengewichteten Koordinaten

Neben exakten Trajektorienrechnungen hilft auch die Darstellung der Potentialflächen in sog. „massengewichteten Koordinaten“, um einen Einblick in die Reaktion zu gewinnen, insbesondere was den Unterschied zwischen kinematischen und dynamischen Effekten ausmacht. Erstere könnte man in diesem Zusammenhang auch als Masseneffekte, letztere als Potentialeffekte bezeichnen.

⁸Barrierefreie Reaktionen zeigen im allgemeinen eine Abnahme von σ mit E_{cm} .

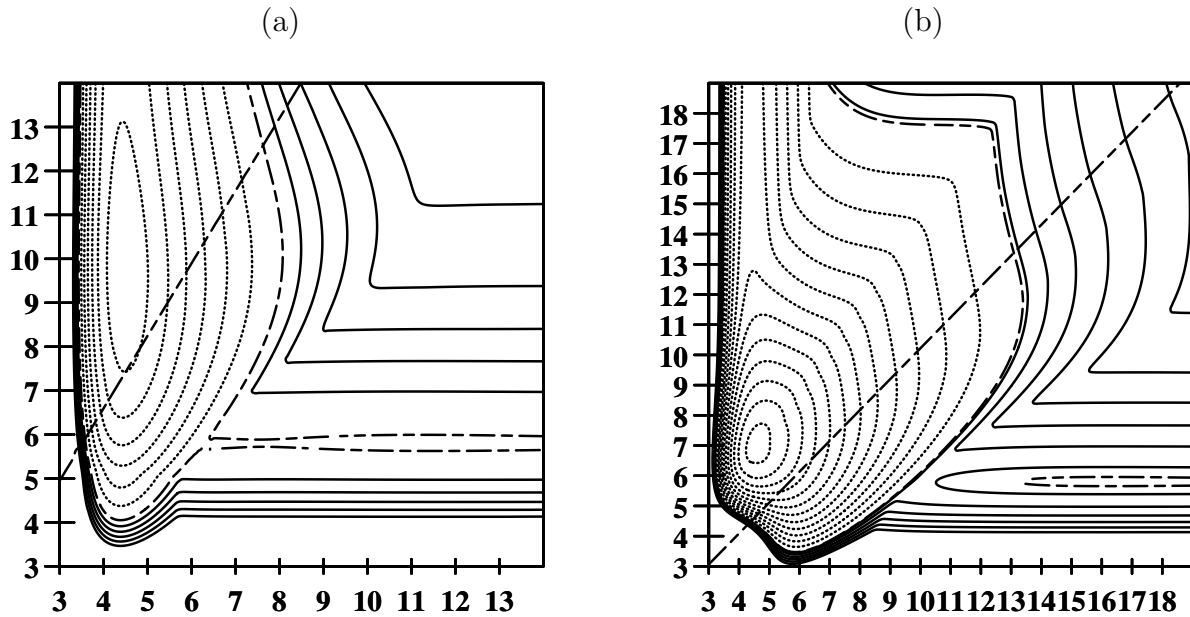


Abbildung 5.7: Höhenliniendiagramm der ATSH-Fläche A''_{1e}
 (a) im kollinearen Fall, (b) $\angle(CINaNa) = 45^\circ$.
 Gestrichelte Linie ist Nulllinie; Abstand Höhenlinien: 5mH; zusätzliche Linie bei (b) bei 1mH. Die zweite gestrichelte Linie gibt den im Trajektorienprogramm verwendeten Saum für den Wechsel Eingang \leftrightarrow Ausgang wieder.

Da man zur Lösung der klassischen wie auch der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen von Mehrteilchensystemen der Einfachheit halber die Schwerpunktsbewegung absepariert und damit von Labor- auf Schwerpunktskoordinaten wechselt, erhält man im allgemeinen Ausdrücke für die kinetische Energie, die Kreuzterme in den Koordinaten der Relativgeschwindigkeit enthält. Diese Kreuzterme erschweren die Interpretation der Dynamik des Prozesses. Im kollinearen, dreiatomigen Fall erhält man für $A+BC \rightarrow AB+C$ mit $r_1=r_{AB}$ und $r_2=r_{BC}$

$$T(\dot{r}_1, \dot{r}_2) = \frac{1}{2}\alpha_1^2\dot{r}_1^2 + \frac{m_A m_C}{M}\dot{r}_1\dot{r}_2 + \frac{1}{2}\alpha_2^2\dot{r}_2^2 \quad (5.2)$$

mit $V=V(r_1, r_2)$, $\alpha_1^2 = m_A(m_B+m_C)/M$, $\alpha_2^2 = m_C(m_A+m_B)/M$ und $M = m_A+m_B+m_C$. Es ist allerdings möglich, einen Satz⁹ von neuen, sog. „gescherten“ Relativkoordinaten ($Q_i, i = 1, N$) zu wählen, so dass die Trajektorie durch die Bewegung eines einzelnen hypothetischen Teilchens im N -dimensionalen Raum unter dem Einfluss des transformierten Potentials $V(Q_1, \dots, Q_N)$ repräsentiert wird [62]. Die kinetische Energie dieses

⁹Genauer gesagt unendlich viele Sätze, da jede unitäre Transformation dieses Satzes einen neuen mit den gleichen Eigenschaften erzeugt.

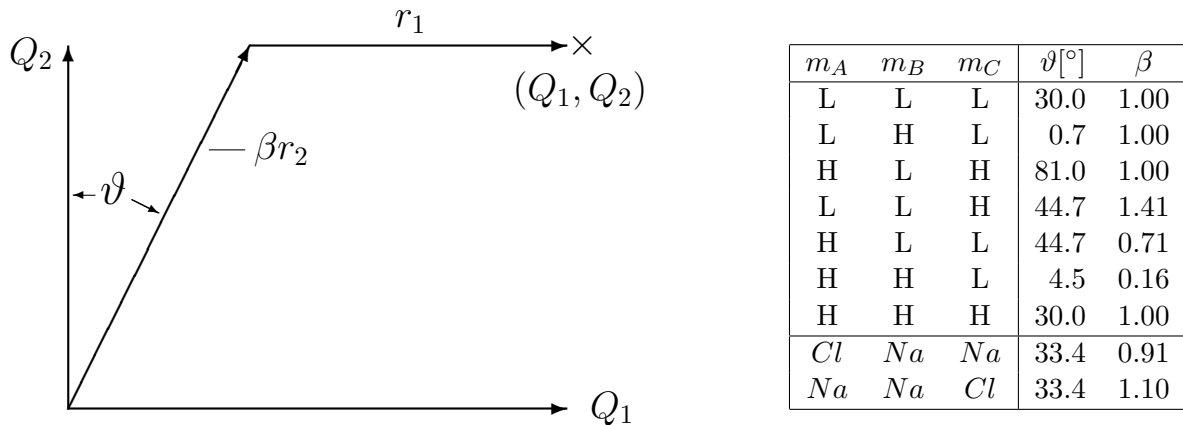


Abbildung 5.8: Massengewichtete Koordinaten: links: Definition, rechts: Diagonalisierungsparameter ϑ, β für verschiedene Massenverhältnisse

Teilchens der Masse m nimmt dann folgende Diagonalform an:

$$T(\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_N) = \frac{m}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2. \quad (5.3)$$

Im kollinearen Fall $A+BC \rightarrow AB+C$, ergibt sich eine zur Diagonalisierung von T führende lineare Transformation gemäß [63]

$$\begin{aligned} Q_1 &= r_1 + \beta r_2 \sin \vartheta \\ Q_2 &= \beta r_2 \cos \vartheta \end{aligned} \quad (5.4)$$

Einsetzen der inversen Transformation in 5.2 führt zu

$$\sin \vartheta = \left\{ \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \right\}^{1/2} \quad (5.5)$$

$$\beta = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left\{ \frac{m_C(m_A + m_B)}{m_A(m_B + m_C)} \right\}^{1/2} \quad (5.6)$$

mit der effektiven Masse $m = m_A(m_B + m_C) = \alpha_1$, wobei die Masse jedoch für die Dynamik keine wirkliche Rolle spielt, da eine Multiplikation aller Massen mit c ($m'_i = c m_i$) lediglich einer Zeittransformation gemäß $t' = \sqrt{c} t$ entspricht. Die kinetische Energie in den alten Koordinaten entspricht dann derjenigen in den neuen Koordinaten als Konsequenz der Tatsache, dass die Potentialkräfte von der Masse unabhängig sind[64], d.h. die Stöße $Ne+H_2$ und $Ar+D_2$ zeigen bei gleicher kinetischer Energie keine Masseneffekte.

Die Transformation von (r_1, r_2) auf (Q_1, Q_2) kann Abbildung 5.8 entnommen werden, die Axen r_1, r_2 sind gegenüber den Q -Achsen „geschert und skaliert“. Der Winkel ϑ ist ein Maß für den Effekt der Massen- bzw. Inertialkopplung: Ist ϑ klein, dann sind r_1

und βr_2 nahezu senkrecht zueinander, die Bewegung in einer Koordinaten zeigt wenig Einfluss auf die Bewegung in der anderen. Großes ϑ hingegen bedeutet starke Kopplung. Der Skalierungsparameter β ist ein Maß für die relativen Zeitskalen der Bewegung entlang der gescherten Koordinaten: Die Kräfte entlang der relativ gestreckten Koordinate werden verringert im Vergleich zur gestauchten Koordinate. Für $\beta > 1$ ist z.B. die Ausgangskoordinate r_2 gestreckt, d.h. die Bewegung im Eingangskanal verläuft bei gleichen Kräften schneller.

Die Tabelle in Abbildung 5.8 zeigt den Einfluss der Massen auf ϑ und β anhand einiger repräsentativer Beispiele, bei einem Massenverhältnis von $H/L=80$. Wie man erkennt, liegt im Falle der Reaktion von Na_2+Cl der Skalierungsparameter β nahe bei eins, d.h. die Kräfte bleiben in ihrem Verhältnis in Ein- und Ausgangskanal nahezu erhalten. Ein Scherungswinkel von knapp über 30° bedeutet jedoch eine verhältnismäßig starke Inertialkopplung der beiden Bewegungskordinaten r_1 und r_2 , wie Abbildung 5.9 entnommen werden kann, die der Abbildung 5.7a entspricht. Das den Stoß repräsentierende Teilchen der Masse m wird im Falle geringerer Vibration aufgrund des „Bobbahn-Effektes“ einen Großteil seiner überschüssigen Reaktionsenergie in Schwingungsenergie umwandeln.

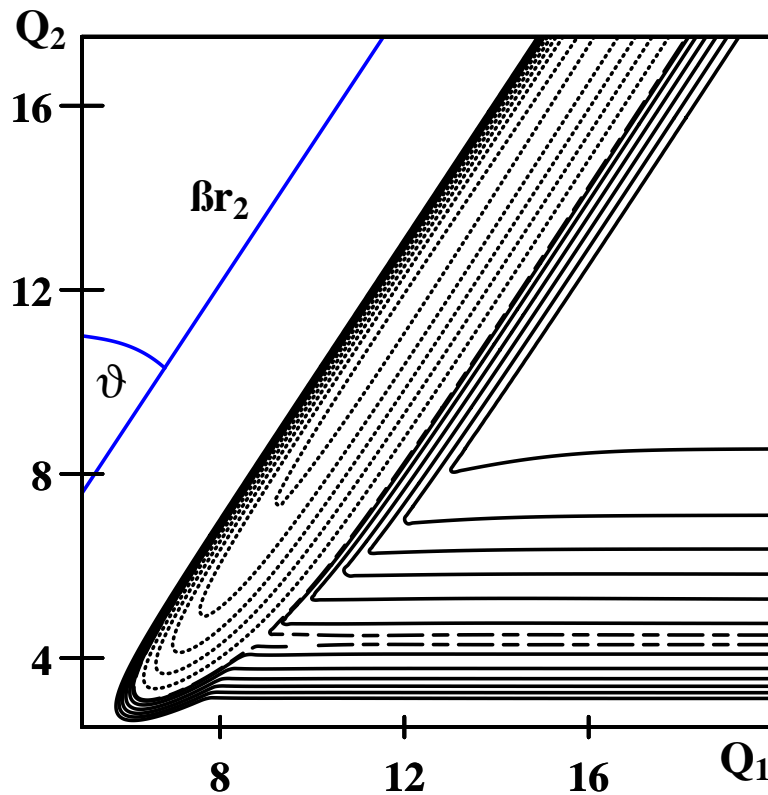
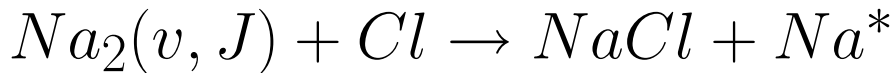


Abbildung 5.9: Höhenliniendiagramm der ATSH-Fläche A''_{1e} in massengewichteten Koordinaten im kollinearen Fall

6 Analyse des reaktiven Streuprozesses



Bevor mit der eigentlichen Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Trajektorienrechnungen im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen begonnen wird, werden in einem kleinen Überblick die wichtigsten Größen zur Charakterisierung eines molekularen Streuprozesses kurz erläutert und definiert. Dabei werden die Größen in der Reihenfolge wiedergegeben, wie sie auch in den nachfolgenden Kapiteln anzutreffen sind.¹

6.1 Zur Charakterisierung reaktiver Stoßprozesse

Eine der grundsätzlichen Fragen bei der Untersuchung eines reaktiven Prozesses betrifft die Dauer des Stoßes, d.h. findet der Stoß direkt statt oder kommt es zuerst zu einer Komplexbildung mit anschließendem Zerfall. Auskunft darüber gibt die sog. **Lebensdauer** τ eines Komplexes, die am eindeutigsten in der Kinetik definiert ist, wonach ein Zerfall eines unimolekularen Komplexes nach einer Kinetik erster Ordnung erfolgt:

$$N(t) = N_0 e^{-kt}; \quad \tau = \frac{1}{k}. \quad (6.1)$$

$N(t)$ entspricht der Zahl der Komplexe zum Zeitpunkt t und τ in diesem Fall der mittleren Lebensdauer. Die mittlere Lebensdauer spiegelt sich im (reaktiven) **differentiellen Streuquerschnitt** wider, da nur direkte Stöße, je nach Prozess, zu einer Bevorzugung der Vorwärts- bzw. Rückwärtsstreuung der Stoßpartner führen. Der reaktive differentielle Querschnitt im Schwerpunktsystem gegen den Streuwinkel aufgetragen ergibt eine Unsymmetrie zugunsten kleiner bzw. großer Streuwinkel. Definiert werden kann er gemäß [65]:

$$\frac{d\sigma_r}{d\Omega} = \frac{\text{Pro Zeiteinheit in Raumwinkel } d\Omega \text{ reaktiv gestreute Teilchen}}{\text{einfallende Intensität}} \quad (6.2)$$

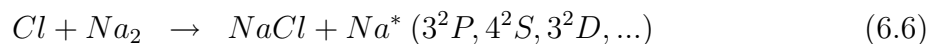
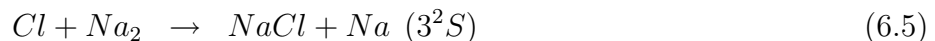
¹Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Kreuzungen im Eingangsbereich mit „ K'_i “ abgekürzt, wobei der Index den i -ten ionischen Zustand (von außen nach innen) bezeichnet, zusätzlich wird noch die Symmetrie mitangegeben. Beispiel: K'_2 steht für die Kreuzung(en) von A'_{2i} mit A'_{1k} und A'_{2k} in A' -Symmetrie.

mit $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$, wobei ϑ dem Streuwinkel entspricht. Der differentielle Streuquerschnitt steht in direktem Zusammenhang mit den Wechselwirkungskräften der Stoßpartner. Während die Kleinwinkelstreuung i.a. von langreichweitigen Potentialkräften dominiert wird, spiegelt sich das abstoßende Potential, insbesondere bei direkten Stößen, in der Großwinkelstreuung (Rückwärtsstreuung) wider. Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit werden Lebensdauer und differentieller Streuquerschnitt gemeinsam in Kapitel 6.3 diskutiert. Ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit ist die sog. **Reaktivitätsfunktion** $P(b)$, die auch als Opazität bezeichnet wird. Sie beschreibt den Bruchteil der Stöße, die zur Reaktion führen, als Funktion des Stoßparameters b . Diese experimentell nicht zugängliche Größe ist wie der differentielle Streuquerschnitt ein gutes Maß für die Effektivität der zwischenmolekularen Kräfte in Abhängigkeit von ihrer Reichweite. Finden Stöße auch bei großen Stoßparametern statt, so sind die Kräfte langreichweitig (Kap. 6.4). Dies ist insofern von Bedeutung, als der (reaktive) **integrale Streuquerschnitt**, der sich durch Integration des (reaktiven) differentiellen Querschnitts über sämtliche Raumwinkel ergibt (6.3), quadratisch mit dem maximal effektiven Stoßparameter gemäß Gleichung (6.4) zunimmt²:

$$\sigma = \sigma_r = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma_r}{d\Omega} \sin \vartheta d\vartheta \quad (6.3)$$

$$= 2\pi \int_0^\infty P(b) b d(b) \quad (6.4)$$

Der integrale reaktive Streuquerschnitt, häufig auch als integraler Reaktionsquerschnitt bezeichnet, ist das Maß für die Gesamtreaktivität eines reaktiven Stoßprozesses. Er gibt die effektive Fläche wieder, an der die Stoßpartner reaktiv „gestreut“ werden und wird somit in Å^2 bzw. a_0^2 angegeben. Da die bei der Reaktion entstehende Chemolumineszenz im Experiment häufig als Detektor verwendet wird, soll an dieser Stelle der sog. **chemolumineszente Reaktionsquerschnitt** definiert werden. Darunter soll derjenige reaktive Streuquerschnitt verstanden werden, bei dem es zur Bildung chemisch angeregter Na^* -Atome kommt, die ihre überschüssige Energie in Form von Licht abgeben. Der reaktive Stoßprozess wird damit in zwei Teilprozesse zerlegt:



Sämtliche chemolumineszente Größen werden im Folgenden durch einen „*“ gekennzeichnet, der chemolumineszente Reaktionsquerschnitt also mit σ^* , wobei natürlich gilt: $\sigma^* \leq \sigma$. Die Messung des Chemolumineszenz-Signals alleine erlaubt die Messung absoluter Querschnitte natürlich nicht, dazu müssen die Molekularstrahlbedingungen vor der Streuung exakt bestimmt werden. Ist dies zu aufwendig, so erlaubt die Messung der Chemolumineszenz lediglich relative Aussagen bei Änderung bestimmter Reaktionsparameter. Das in Kap. 2.1 beschriebene Experiment von Bergmann zur Untersuchung

²Da sich die Begriffe „integraler und differentieller Querschnitt“ fortan grundsätzlich auf den reaktiven Prozess beziehen, wird der Index r von nun an weggelassen

des Einflusses der inneren Energie des Targetmoleküls auf den Stoßprozess liefert insofern nur Aussagen über **relative chemolumineszente Reaktionsquerschnitte** in Abhängigkeit vom Schwingungszustand v des Na_2 bei gegebener relativer Stoßenergie E_{cm} und gegebener Rotationsanregung J im Schwerpunktsystem:

$$\sigma_{rel}^*(E_{cm}) = \frac{\sigma^*(v, J, E_{cm})}{\sigma^*(v=0, J, E_{cm})} \quad (6.7)$$

Sämtliche Reaktionsquerschnitte werden in Kapitel 6.5 diskutiert, gefolgt von einem Vergleich der Ergebnisse der beiden verwendeten Trajektorienverfahren untereinander und denjenigen der statistischen Phasenraumtheorie in Kapitel 6.6.

Nachfolgend wird der Einfangprozess im Rahmen des Harpunenmodells näher beleuchtet. Wie bereits mehrfach erwähnt, wird die Reaktion durch einen Elektronensprung vom Na_2 auf das Cl -Atom initiiert, was sich im diabatischen Bild in einer Kreuzung zwischen einer kovalenten „ Na_2+Cl “- und einer ionischen „ $Na_2^+ + Cl^-$ “-Fläche äußert. Der in Kapitel 6.7 eingeführte Begriff des **Einfangquerschnitts** ist in diesem Sinn als integraler „Elektronensprung-Querschnitt“ zu verstehen, bezogen auf das jeweilige ionisch-kovalente Kreuzungspaar, jedoch ohne Rücksicht darauf, ob der Stoß tatsächlich reaktiv verläuft oder ein „Rücksprung“ stattfindet.

Last but not least wird in Kapitel 6.8 die **Produktenergieverteilung** besprochen, d.h., wie sich die Gesamtenergie im $NaCl$ -Ausgangskanal auf relative Translation, innere Freiheitsgrade des Produktmoleküls - in Form von Rotation und Vibration - oder elektronische Anregung verteilt. Produktenergieverteilungen sind in vielerlei Hinsicht von großer Bedeutung zur Untersuchung chemischer Elementarprozesse. Sie erlauben u.a. die Untersuchung der Zustandsverteilung im Produktkanal im Hinblick auf etwaige Populationsinversionen, die für lasertechnische Aspekte genutzt werden können. Im Rahmen der mikroskopischen Reversibilität können Rückschlüsse auf die Umkehrreaktion getroffen werden: Ist z.B. die Energieverteilung, wie häufig in stark exothermen Reaktionen, sehr spezifisch bzgl. einer Energieform, so kann im Gegenzug diese Energieform selektiv für die endotherme Rückreaktion eingesetzt werden.

Die Analyse des Stoßprozesses $Na_2 + Cl$ schließt in Kapitel 6.9 mit einer Diskussion über mögliche Fehlerquellen der hier verwendeten Trajektorienmethode sowie über den möglichen Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung in diesem System. Alle im Folgenden beschriebenen Trajektorien-Ergebnisse - außer den explizit anders gekennzeichneten - beziehen sich auf die als **ATFS**-Methode bezeichneten Rechnungen, d.h. es wurde das „Tully Fewest Switches“-Verfahren (3.2.5) auf adiabatischen Potentialflächen zur Berechnung der Trajektorien verwendet. Bevor jedoch mit der eigentlichen Analyse begonnen wird, werden im folgenden Kapitel kurz die trajektorienspezifischen Parameter der ATFS- bzw. DTSH-Rechnungen beschrieben.

6.2 Details der Trajektorienrechnungen

Wie bereits des öfteren erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Formen der semiklassischen Trajektorienrechnung zur Untersuchung des Systems Na_2+Cl herangezogen. Zum einen war dies die als DTSH-Methode bezeichnete Berechnung quasiklassischer Trajektorien auf „semi“-diabatischen Flächen³, wobei die Sprungentscheidung gemäß Landau-Zener getroffen wurde (klassisches Surface-Hopping nach Tully [43]), zum anderen die aufwendigere ATFS-Methode, semiklassische Trajektorienrechnungen auf adiabatischen Flächen unter Verwendung des „Tully’s Fewest Switches“(TFS)-Algorithmus [34]. Der Großteil der hier dargestellten Ergebnisse wurde mit letzterer Methode bestimmt. Lediglich in 6.6 werden die DTSH-Ergebnisse zum direkten Vergleich herangezogen. Die Parameter der Trajektorienrechnungen werden im Folgenden kurz beschrieben.

6.2.1 ATFS-Trajektorien

Die ATFS-Rechnungen beziehen sich schwerpunktmäßig auf die mittlere experimentelle Stoßenergie von $0.3eV$ (bei einer Halbwertsbreite von $0.05eV$) und eine Rotationsquantenzahl des Targetmoleküls von $j=9$, dem Maximum der j -Verteilung des Experiments von Bergmann [20]. Für jedes v wurden insgesamt 60000 Trajektorien berechnet, eine verhältnismäßig große Zahl, wenn man bedenkt, dass der Fehler in σ mit $1/\sqrt{N}$ geht. Darüber hinaus wurden zur Bestimmung der Stoßenergieabhängigkeit Rechnungen mit $0.2, 0.4$ und $0.5eV$ durchgeführt, jedoch nur mit 15000 Trajektorien pro v .

Die Integration der Trajektorien erfolgte mit Hilfe eines Runge-Kutta-Algorithmus 4. Ordnung, der neben ausreichender Genauigkeit die einfache Wiederaufnahme der Integration nach einem Sprung auf eine andere Potentialfläche erlaubt. Die Integration der Bewegungsgleichung der Entwicklungskoeffizienten der zeitabhängigen elektronischen Wellenfunktion wurde bereits in Kapitel 3.2.6 ausführlich beschrieben. Neben der Schwingungs- und der Rotationsquantenzahl wurde die Startfläche (Cl ist dreifach entartet), der maximale Stoßparameter b_{max} sowie die relative Stoßenergie fest vorgegeben. Sämtliche andere Parameter wurden gemäß Monte-Carlo-Verteilung bestimmt.

Die nach einem Sprung notwendige Anpassung der Impulse wurde in Richtung des Hopping-Vektors \mathbf{h} (6.18) durchgeführt, wobei sämtliche frustrierte Sprünge ignoriert wurden; siehe dazu Kapitel 6.9.2. Die Integration der Trajektorie erfolgte solange, bis zwei von drei Abständen den Grenzwert von $25au$ überschritten hatten.

³Außerhalb der Kreuzungsgebiete entsprechen die diabatischen Flächen den adiabatischen.

6.2.2 DTSH-Trajektorien

Die Ausführungen bezüglich der Anfangsparameter des vorherigen Kapitels sind auch hier gültig. Pro v und Startfläche wurden für die Stoßenergie von $0.3eV$ jeweils 10000 Trajektorien berechnet, also 30000 pro v . Die in dieser Arbeit dargestellten DTSH-Ergebnisse beziehen sich alle auf die experimentelle Stoßenergie von $0.3eV$ und eine Rotationsquantenzahl des Targetmoleküls von $j=9$. Die Integration der Trajektorie wurde unter Verwendung des Prädiktor-Korrektor-Algorithmuses nach Hamming [66] durchgeführt. Was die verwendeten Flächen angeht, so wurden die Details bezüglich der Implementierung in das Trajektorienprogramm bereits in Kapitel 4.3 näher beschrieben. Die Integration auf der Startfläche wurde solange durchgeführt, bis eine Kreuzung mit einer anderen Fläche erreicht wurde. Der Kreuzungspunkt ist bei diabatischen Flächen einfach durch den Schnittpunkt der Potentialkurven entlang der Trajektorie bestimmt. Die diabatische Übergangswahrscheinlichkeit am Kreuzungspunkt wurde nach Landau-Zener gemäß Gleichung 3.30 bestimmt:

$$P_{12}^d = 1 - P_{12}^a = 1 - \exp \left[-\frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar \dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} |H_{11} - H_{22}|} \right] = 1 - \exp \left[-\frac{2\pi H_{12}^2}{d|H_{11} - H_{22}|} \right] \quad (6.8)$$

Das diabatische Koppелеlement H_{12} am Kreuzungspunkt wurde durch lineare Interpolation zwischen den an den Stützstellen gerechneten Punkten bestimmt. Auf einen Fit der gedämpften Koppелеlemente wurde verzichtet. Die Kreuzungen wurden alle getrennt voneinander behandelt, d.h. es wurde eine Kreuzung nach der anderen „abgearbeitet“. An der Kreuzung wurde die Trajektorie, der „Ameisen-Methode“ aus Kapitel 3.2.2 entsprechend, gemäß ihres statistischen Gewichtes in zwei Anteile aufgeteilt, solange jeder so entstehende Zweig ein Minimalgewicht von 5% nicht unterschritt. Wurden die 5% unterschritten, so wurde durch Zug einer Zufallszahl und Vergleich mit der Sprungwahrscheinlichkeit nur einer der beiden Zweige weiter verfolgt, um einen zu hohen Verzweigungsgrad zu vermeiden. Neben der schon in 4.3 besprochenen Sonderbehandlung der (vermiedenen) Kreuzungen im Ausgangskanal, wurde noch eine Besonderheit berücksichtigt, nämlich der Fall, dass die kinetische Energie nicht ausreicht, den diabatischen Kreuzungspunkt zu erreichen. Diabatisch führt das zu einem „Abbiegen“ der Trajektorie. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Trajektorie einfach adiabatisch weiterläuft, obwohl, wie später ausführlicher dargelegt, die Meinungen zu diesem Punkt durchaus auseinandergehen. Hier wurde jedenfalls, falls solch ein Fall während der Trajektorie festgestellt wurde, ein diabatischer Sprung - entspricht dem Bleiben auf der adiabatischen Fläche - auf die nicht erreichte diabatische Kreuzungsfläche durchgeführt.

6.3 Lebensdauer und differentieller Reaktionsquerschnitt

Eine der wichtigsten Fragen im Hinblick auf die weitere Diskussion ist die Frage nach der Lebensdauer des Stoßkomplexes. Dazu ist in Abbildung 6.1 der prozentuale Anteil sämtlicher chemolumineszenter Trajektorien in Abhängigkeit von der Dauer des gesamten Stoßprozesses⁴ in Histogrammdarstellung dargestellt. Man erkennt deutlich, dass

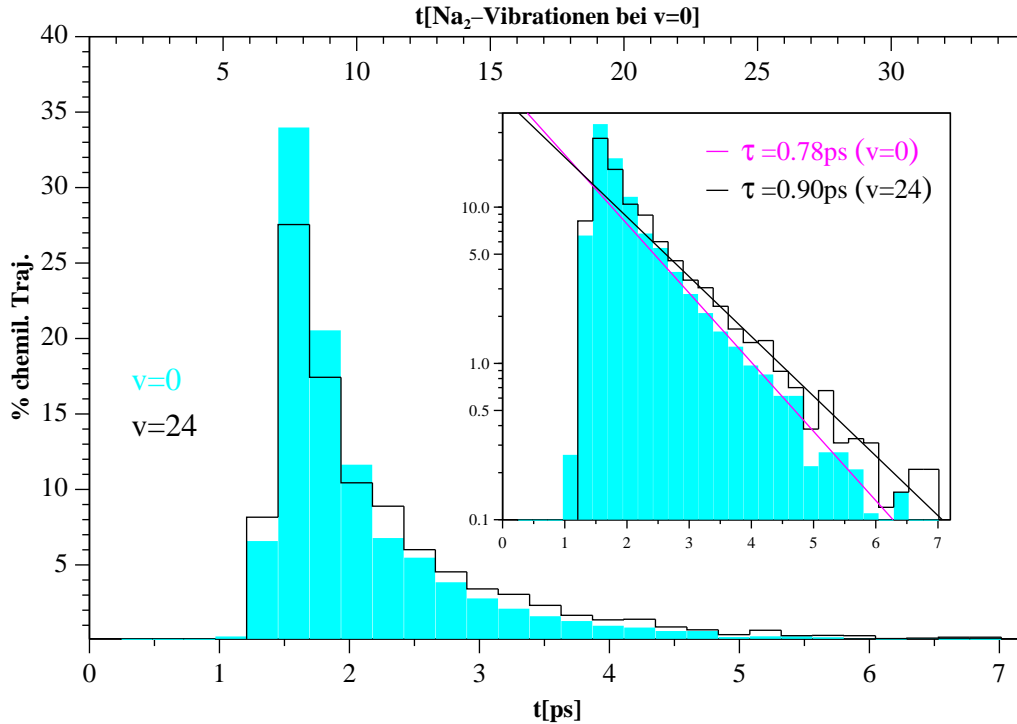
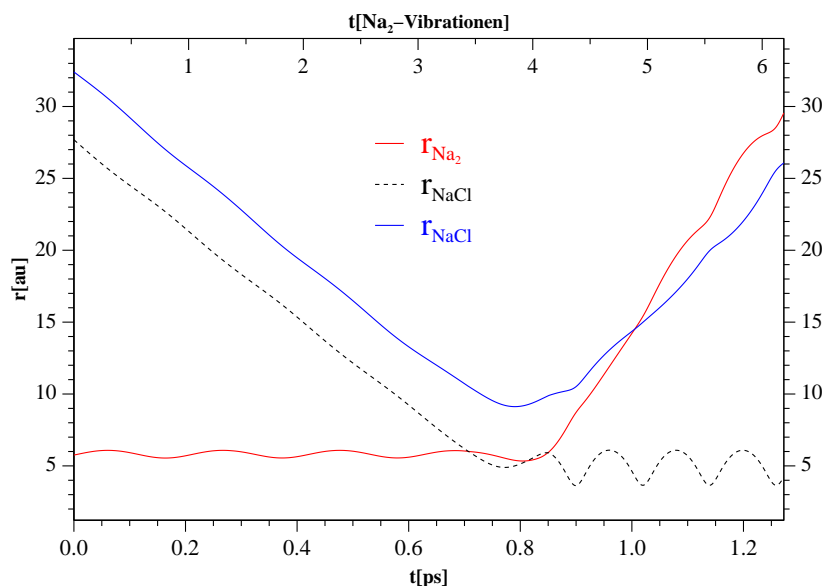


Abbildung 6.1: Prozentuale Verteilung der chemolumineszenten Stoßdauer bei $E_{cm}=0.3eV$ und $v=0$; kleine Abbildung: logarithmische Auftragung mit exponentiellem Fit zur Abschätzung der mittleren Lebensdauer τ

der Großteil aller reaktiven Trajektorien - ca. 50-60% - sehr schnell, d.h. in einem direkten Prozess reagiert. Diese Trajektorien sind durch einen einmaligen Stoß geprägt, nach Übertragung des Elektrons vom Na_2 auf das Cl -Atom trennen sich die Stoßpartner sehr schnell voneinander (s. Abbildung 6.2). Der Anteil der direkten Stöße nimmt mit zunehmendem v leicht zugunsten längerlebiger Stöße ab, wie man in Abbildung 6.1 erkennen kann. Die mittlere Lebensdauer nimmt bei $v = 24$ um etwa 15% gegenüber $v = 0$ zu, liegt aber mit knapp 0.8 bzw. 0.9ps immer noch unter der Grenze von 1ps, ab der Komplexbildung im Allgemeinen überhaupt erst in Betracht gezogen wird[67].

⁴Start: $R_{A-BC} = 30au$; Ende: 2 Abstände größer $25au$

Abbildung 6.2: Direkter Stoß bei $v=0$

Die leicht längerlebigen Stöße sind im allgemeinen dadurch geprägt, dass es zwar auch verhältnismäßig schnell zum Elektronenübergang und damit zur Reaktion kommt, dabei aber das intermediäre System $NaCl^- + Na^+$ gebildet wird, dass aufgrund der Pol-Pol-Wechselwirkung verhältnismäßig langreichweitig ist. Dieses muss sich dann, bildlich gesprochen, erst einen geeigneten Ausgangskanal suchen, was häufig auch dazu führt, dass es in einer „Sekundärkollision“ zur Löschung der elektronischen Anregung kommt. Das System geht in den elektronischen Grundzustand über, im allgemeinen begleitet von sehr starker Schwingungs- bzw. Rotationsanregung, als Folge der extrem hohen Reaktionsexoergizität (s. Abbildung 6.3). Je länger diese „Suche“ dauert, desto langlebiger wird die Trajektorie naturgemäß. Insbesondere wenn viel Energie im System steckt, d.h. bei hohen Schwingungsanregungen des Targets, steigt auch die Rückkehrate auf die kovalenten Eingangskanäle. Während bei $v=0$ lediglich 2-3% aller schon im Ausgangskanal gelandeten Trajektorien der Rücksprung gelingt, steigt dieser Wert bei $v=24$ auf immerhin beachtliche 15% an. Nichtsdestotrotz endet der Großteil der einmal im Ausgangskanal gelandeten Trajektorien auch reaktiv, wie die in Abbildung 6.4 gezeigte sehr langlebige Trajektorie.

Die Dominanz direkter Stöße spiegelt sich im allgemeinen im differentiellen Streuquerschnitt wider, der die Winkelverteilung bezüglich des Streuwinkels ϑ wiedergibt. Abbildung 6.5 zeigt den chemolumineszenten differentiellen Streuquerschnitt $d^2\sigma^*/d\Omega$ für verschiedene Schwingungsquantenzahlen des Na_2 bei konstanter relativer Stoßenergie von $0.3eV$ als Funktion des Streuwinkels ϑ im Schwerpunktsystem. In allen vier Fällen

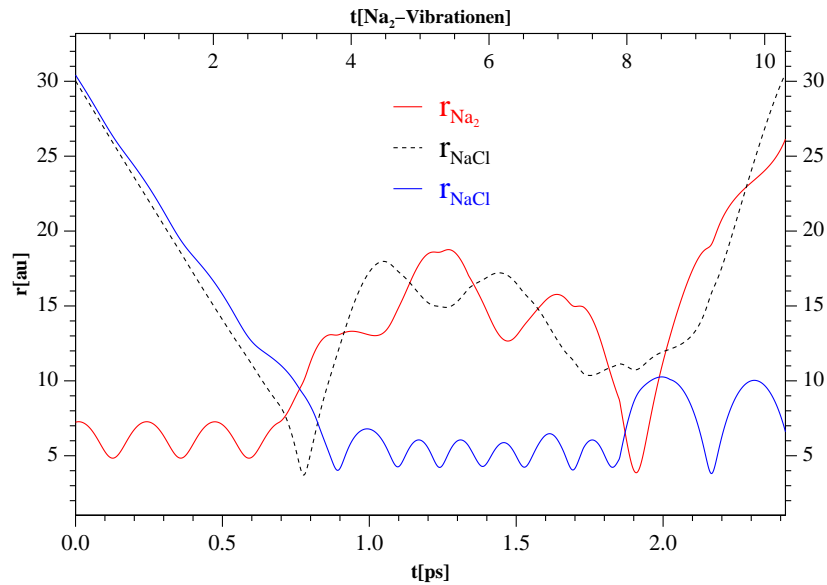


Abbildung 6.3: Direkter Stoß bei $v=10$ mit intermediärer $\text{NaCl}^- + \text{Na}^+$ -Bildung

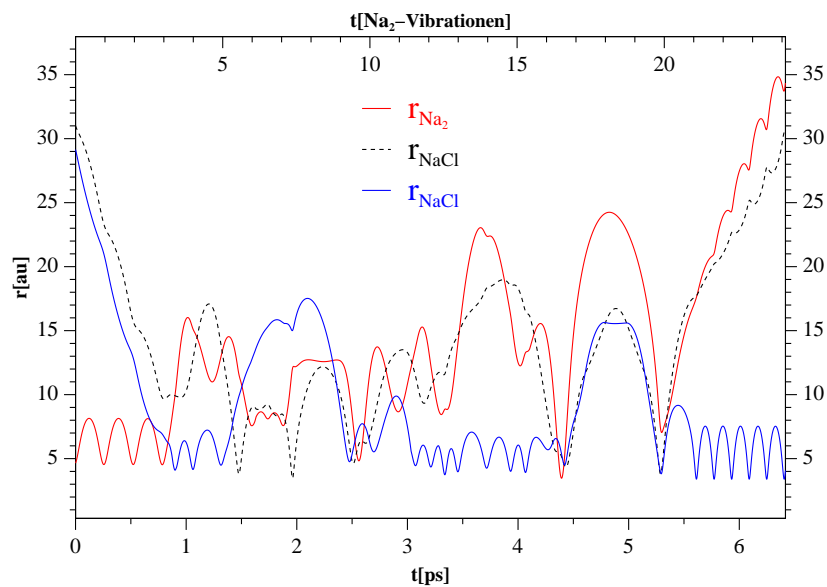


Abbildung 6.4: Langlebiger Stoßkomplex bei $v=20$

ist eine deutliche Abweichung von der Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie festzustellen, die einer statistischen Verteilung der gestreuten Teilchen entspräche. Das Produktmolekül

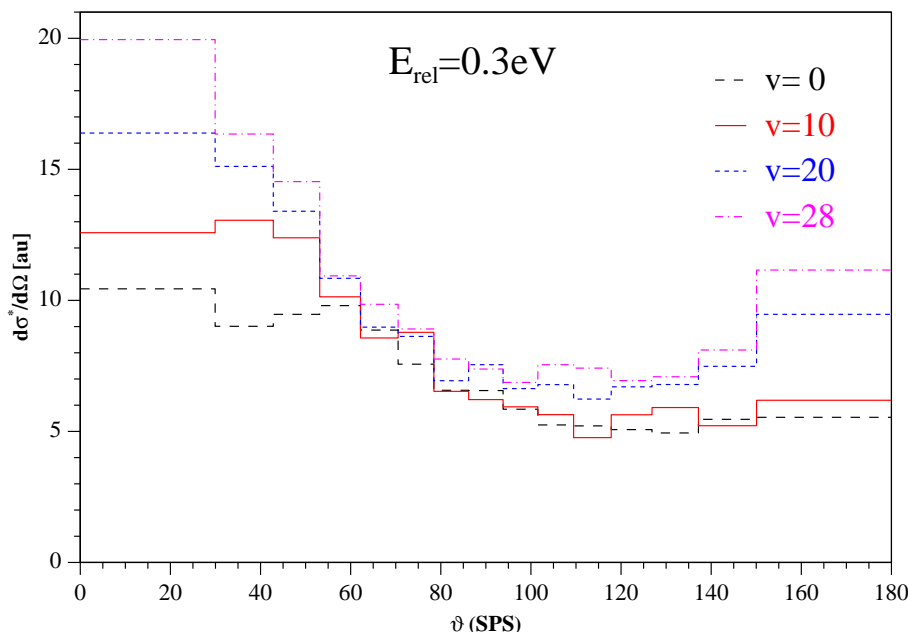


Abbildung 6.5: Chemolumineszenter differentieller Streuquerschnitt für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.3eV$

$NaCl$ wird im Schwerpunktsystem bevorzugt in Richtung des einfallenden Cl -Atoms gestreut, was sich an der Erhöhung des Anteils der Streuung bei kleinen Streuwinkeln zeigt. Deutlich zu erkennen ist die Verstärkung der Vorwärtsstreuung bei Erhöhung des Vibrationszustandes des Targetmoleküls, d.h. der „Abstreifmechanismus“, das Mitreißen eines Na^+ -Kations bzw. eines Na -Atoms, wird durch die Schwingungsanregung gefördert. Der dynamische Grund für die Bevorzugung kleiner Streuwinkel liegt darin, dass mit zunehmendem v die Reaktion auch zunehmend durch große Stoßparameter geprägt wird, was ausführlich in Kapitel 6.4 dargelegt wird. Solche Stöße erfolgen üblicherweise aufgrund des geringeren Einflusses des Potentials bei kleinen Streuwinkeln. Verstärkt wird dieser Effekt - nach Beobachtungen von J.C. Polanyi [4] - durch eine starke Korrelation zwischen abnehmender Barrierenhöhe und „frühem“ Ort der Barriere, wie in verwandten Reaktionsfamilien festzustellen ist. Wie man an Abbildung 5.3 gut erkennen kann, gilt der gleiche Zusammenhang auch für die Reaktion Na_2+Cl selbst. Da, wie aus den Trajektorienrechnungen eindeutig entnommen werden kann, der reaktionseinleitende Elektronensprung mit größerem v zunehmend bei größeren r_{Na_2} , und damit einhergehend r_{NaCl} , stattfindet, ergibt sich eine frühere Freisetzung der Exothermizität in Richtung der $NaCl$ -Bindung: man spricht von einem größeren Anteil attraktiver Energiefreisetzung, mit der Folge eines höheren Anteils an Vorwärtsstreuung. Findet hingegen die Energiefreisetzung vorwiegend repulsiv statt, d.h. tritt die Na_2 -Bindungstrennung erst dann ein,

wenn sich das $NaCl$ -Molekül schon gebildet hat, dann führt die späte Na_2 -Trennung dazu, dass das $NaCl$ verstärkt in Richtung der Na_2 -Bindungsachse (siehe unten) und damit auch vermehrt nach hinten gestreut wird (s. auch [64], [68]). Der repulsive Charakter der Na_2^+ -Bindungstrennung nach erfolgtem Elektronensprung hängt damit zusammen, dass sämtliche angeregte Na_2^+ -Potentialkurven, die die „inneren“ Kreuzungen prägen, bei den Na_2 -Abständen, bei denen der Elektronensprung stattfindet, repulsiv sind, und zwar umso stärker, je kleiner der Na_2 -Kreuzungsabstand ist (s. Abb. 4.1a). Je kleiner also der gemittelte Na_2 -Abstand beim Elektronenübergang, d.h. je kleiner v , desto später und desto stärker die repulsive Energiefreisetzung, desto stärker also der relative Anteil an Rückwärtsstreuung.

Die gleichzeitig festzustellende Zunahme des absoluten Anteils der Rückwärtsstreuung mit wachsendem v kann nicht auf den nur geringfügig größeren Anteil an langlebigen Komplexen bei höherem v zurückgeführt werden. Die Ursache liegt vielmehr darin, dass aufgrund der steigenden mittleren Größe des Targets bei hohem v auch der Anteil derjenigen Trajektorien bei eher kleineren Stoßparametern steigt, der während des Stoßes in das repulsive Gebiet des Na_2^+ -Moleküls bzw. des Na^+ -Atoms eindringt und infolgedessen eine Impulskehr erfährt.

Den Einfluss der Na_2 - bzw. Na_2^+ -Bindung auf die Streuwinkelverteilung lässt sich sehr schön an Abbildung 6.6 erkennen, die den differentiellen Streuquerschnitt für ausgerichtete Targetmoleküle - Na_2 -Ausrichtungen 0° und 90° zur Relativgeschwindigkeit v_{Cl} ⁵ - für $v=0$ und $v=24$ wiedergibt. Erfolgt nämlich die Streuung des $NaCl$ in Richtung der Na_2^+ -Kernverbindungsachse, so ergäbe sich ein differentieller Streuquerschnitt, der seine Maxima entlang des Winkels der Vorausrichtung hat. Diesen Fall beobachtet man z.B. beim System $Na_2 + H$, wo aufgrund des Massenverhältnisses $L + HH$ die Dissoziation entlang der Verbindungsachse die Streuung in eben diese Richtung nach sich zieht. Als Konsequenz daraus ergibt sich nahezu eine Konstanz des differentiellen Querschnitts, er wird nahezu unabhängig vom Streuwinkel (s. Dern [48]). Auch wenn im Falle des Cl als Stoßpartner der Effekt nicht so deutlich zum Tragen kommt, so erkennt man dennoch, dass die gerade beschriebene Verlagerung der Kreuzungen mit zunehmenden v nach „außen“ d.h. die attraktivere Energiefreisetzung, einen vergleichbaren Effekt zur Folge hat. Bei $v=24$ sind die Ausrichtungen des Targetmoleküls im differentiellen Streuquerschnitt nur noch schwach wiederzuerkennen, die Na_2 -Bindung zeigt nur einen geringen Einfluss, die beiden Querschnitte ähneln einander. Ganz anders hingegen ist es im Fall geringer Schwingungsanregung. Die Voreinstellungen beeinflussen den Streuwinkel sehr stark. Dies erklärt die geringere Winkelabhängigkeit des differentiellen Reaktionsquerschnitt bei $v=0$, der in Abbildung 6.5 deutlich zu erkennen ist.

Ferner lässt sich an Abbildung 6.6 gut erkennen, dass die senkrecht zur Anflugsrichtung ausgerichteten Na_2 -Moleküle ($\vartheta=90^\circ$) stets eine höhere Gesamtreaktivität zeigen, ein

⁵Die Rotationsperiode von Na_2 ist sehr lang gegenüber der Vorlaufzeit, sodass die Anfangsorientierung auch noch beim Stoß gilt.

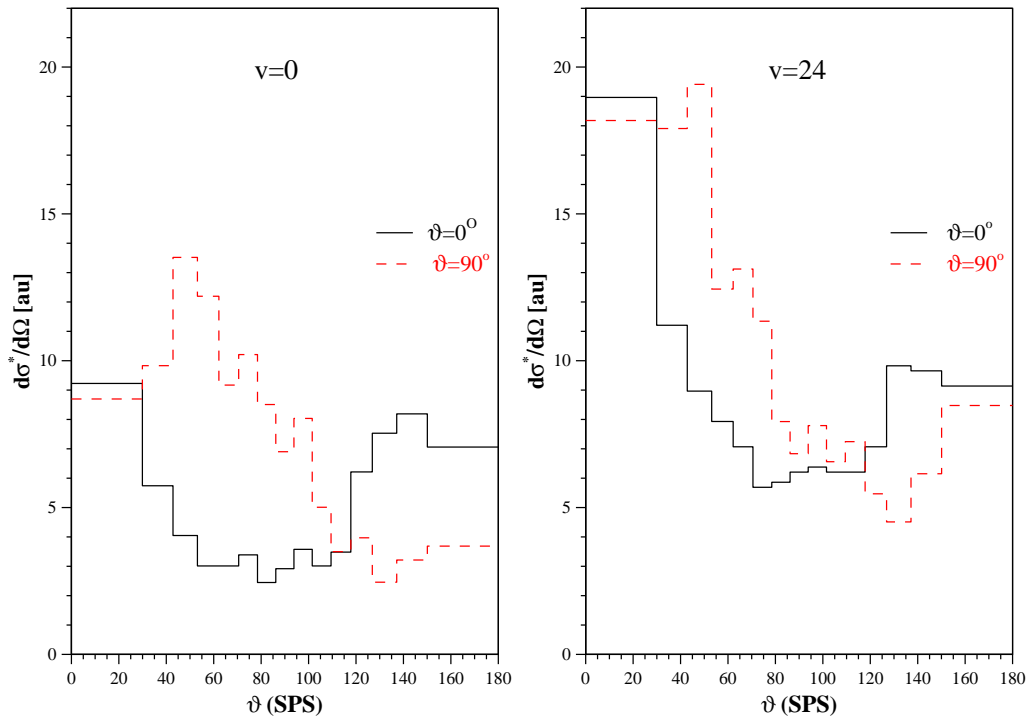


Abbildung 6.6: Chemolumineszenter differentieller Streuquerschnitt für vorausgerichtete Targetmoleküle bei $E_{cm}=0.3eV$

Effekt der auch experimentell am System Na_2+Cl nachgewiesen werden konnte [20].

Betrachtet man die Abbildungen 6.7, die die Stoßenenergieabhängigkeit von $d^2\sigma^*/d\Omega$ bei $v = 0$ und $v = 24$ zeigen, so erkennt man, dass eine Erhöhung der Stoßenenergie, insbesondere bei $v = 0$, ebenfalls zu einer Zunahme der Vorwärtsstreuung führt. Es scheint keinen wesentlichen Unterschied zu machen, ob die Energie aus Erhöhung der inneren Energie oder der Stoßenenergie stammt. Die Ursache dafür liegt darin, dass beide Energien, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen, dazu führen, dass größere Stoßparameter zunehmend zur Reaktion beitragen. Im Falle der inneren Energie führt, vereinfacht ausgedrückt, die über v gemittelte „Vergrößerung“ des Targets dazu, im Falle der Stoßenenergie können höhere Zentrifugalbarrieren überwunden werden. Lediglich die Zunahme des Anteils der Rückwärtsstreuung fällt bei Erhöhung der kinetischen Energie wesentlich geringer aus bzw. entfällt bei $v = 24$. Bei großen Schwingungsquantenzahlen wie z.B. $v = 24$ stellt sich so etwas wie ein Sättigungseffekt bzgl. des zunehmenden Vorwärtsstreuungseffektes ein, zusätzliche Stoßenenergie bewirkt nur noch kleine relative Änderungen im chemolumineszenten differentiellen Streuquerschnitt. Senkt man die Stoßenenergie bei kleinem v sehr stark ab, so dreht sich der Prozess bzgl. der Streurichtung um, man beobachtet bevorzugt Rückwärtsstreuung. Ursache dafür ist zum einem, dass

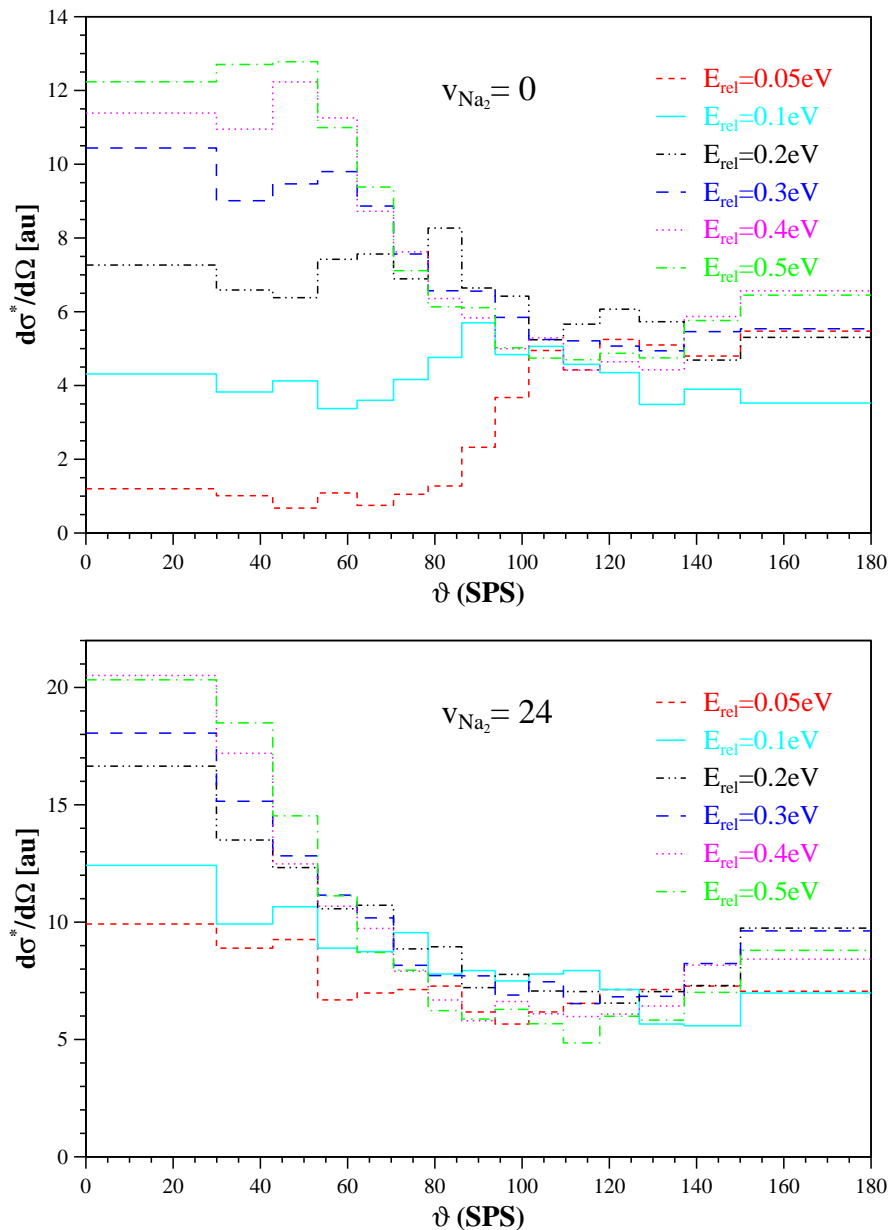


Abbildung 6.7: Chemolumineszenter differentieller Streuquerschnitt für verschiedene Stoßenergien bei $v=0$ und $v=24$

bei geringer Stoßenergie die Reaktion zunehmend von zentralen Stößen dominiert wird, zum anderen der oben beschriebene Einfluss der verhältnismäßig frühen bzw. späten Energiefreisetzung. Wie man nämlich erkennt, ist der differentielle Querschnitt der niedrigsten Stoßenergie bei $v=24$ nicht rückwärtsorientiert. Die Rückwärtsstreuung bei $v=0$

bei niedrigen Stoßenergien ist auch darauf zurückzuführen, dass die Reaktion verstärkt durch die erste innere Kreuzung K'_2 dominiert wird, wobei die Na_2^+ -Repulsion auf der daran beteiligten ionischen Potentialkurve, wie bereits erwähnt, besonders ausgeprägt ist.

Rückwärts dominierte differentielle Streuquerschnitte wurden von Herschbach und Struve [14] an den Systemen $Cl+K_2$ und $Br+K_2$ gemessen. Allerdings wurden diese Molekularstrahlexperimente (ohne Schwingungsanregung) bei Stoßenergien von 0.28 bzw. 0.37 eV durchgeführt, also bei Energien, bei denen hier Vorwärtsstreuung berechnet wurde.⁶ Während der Unterschied beim ersten Stoßsystem sicherlich auch auf die unterschiedlichen Massenverhältnisse zurückgeführt werden kann, ist das konträre Verhalten des differentiellen Querschnitts der im Massenverhältnis sehr ähnlichen Stoßsysteme Na_2+Cl sowie $Br+K_2$ doch etwas verwunderlich und kann ad hoc nicht einfach erklärt werden. Eine nähere Untersuchung der dynamischen Verhältnisse der Reaktion von Br mit K_2 ist dazu unumgänglich, liegt jedoch ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit.

6.4 Die Reaktivitätsfunktion $P(b)$

Abbildung 6.8 zeigt die Reaktivitätsfunktion $P(b)$ in der Symmetrie A' für die Schwingungszustände $v = 0, 12, 24$ bei konstanter Relativenergie von 0.3 eV. Dabei wurde neben der Gesamtreaktivitätsfunktion $P(b)$ auch die chemolumineszente Reaktionswahrscheinlichkeit $P^*(b)$ miteingezeichnet. Die Reaktivitätsfunktion $P^*(b)$ ist natürlich für alle Stoßparameter b stets kleiner oder gleich $P(b)$, da die chemolumineszenten Kanäle eine Untermenge der reaktiven Kanäle darstellen. Für die Symmetrie A'' entfällt diese Unterscheidung, da, wie schon Magee[6] erkannte, kein Reaktionsweg⁷ zum Grundzustand führt. Wie man deutlich erkennt, liegt die Reaktionswahrscheinlichkeit in A' für zentrale Stöße mit 70-80% sehr hoch, d.h. drei Viertel aller Stöße mit einem Stoßparameter kleiner $5a_0$ sind reaktiv. In erster Näherung, d.h. unter Vernachlässigung der expliziten Kopplungsstärken, lässt sich dieser Sachverhalt verhältnismäßig einfach mit der Vielzahl vermiedener Kreuzungen erklären, die in der Regel bei kleinen Stoßparametern aufgrund der geringen Zentrifugalbarriere auch energetisch gut zu erreichen sind. Die große Differenz zu $P^*(b)$ ist im übrigen, wie im Kapitel 6.7 gezeigt wird, nicht durch Übergänge an der ersten äußeren Kreuzung zu erklären, sondern dadurch, dass ein großer Teil der eingefangenen Trajektorien im Ausgangskanal gequert wird, d.h. strahlungslose Übergänge stattfinden. Ferner erkennt man, dass die Zunahme des integralen Streuquerschnitts mit v durch die erhöhte Reaktivität bei mittleren und großen Stoßparametern zustande kommt. Die Zunahme des maximalen, noch reaktiven Stoßparameters b_{max} mit

⁶die Ergebnisse beziehen sich auf den gesamten differentiellen Querschnitt und nicht nur auf den hier dargestellte chemolumineszenten . Der durch die Trajektorienrechnungen bestimmte gesamte Querschnitt unterscheidet sich jedoch qualitativ nicht von dem chemolumineszenten .

⁷unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Kopplung

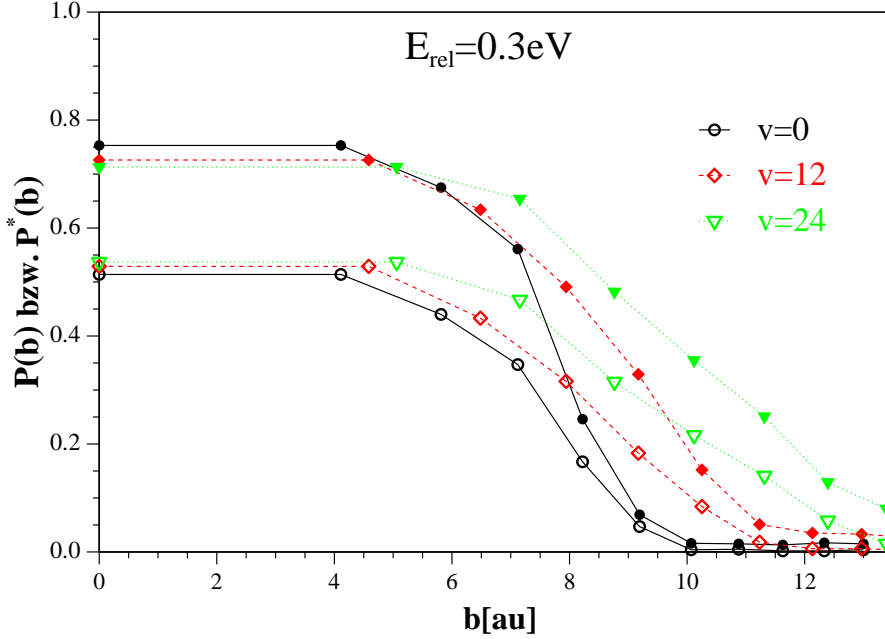


Abbildung 6.8: Reaktivitätsfunktionen $P(b)$ bzw $P^*(b)$ in A' für verschiedene $v(Na_2)$.
Offene Symbole: chemolumineszent; geschlossene Symbole: reaktiv.

v , lässt sich anhand einfacher energetischer Betrachtungen verstehen. Sei R der Abstand zwischen dem Cl -Atom und dem Schwerpunkt von Na_2 , so lässt sich die Gesamtenergie E im langreichweitigen Bereich des Eingangskanals bei gegebenem v und J schreiben als

$$E = \frac{1}{2}\mu\dot{R}^2 + V(R) + E_{cm} \frac{b^2}{R^2} + E_{int}(v, J) \quad (6.9)$$

$E_{cm} = E - E_{int}$ entspricht der relativen Translationsenergie im Schwerpunktsystem, $\frac{1}{2}\mu\dot{R}^2$ der kinetischen Radialenergie und $V(R) + E_{tr}b^2/R^2$ dem effektiven radialen Potential V_{eff} . Man erhält

$$E_{cm} = \frac{1}{2}\mu\dot{R}^2 + V_{eff}(R). \quad (6.10)$$

Damit eine Kreuzung am Punkt R_x erreicht werden kann, muss die relative Translationsenergie E_{cm} das effektive Potential V_{eff} übersteigen, d.h. unter Annahme vernachlässigbaren Energietransfers zwischen innerer und relativer Translationsenergie muss gelten:

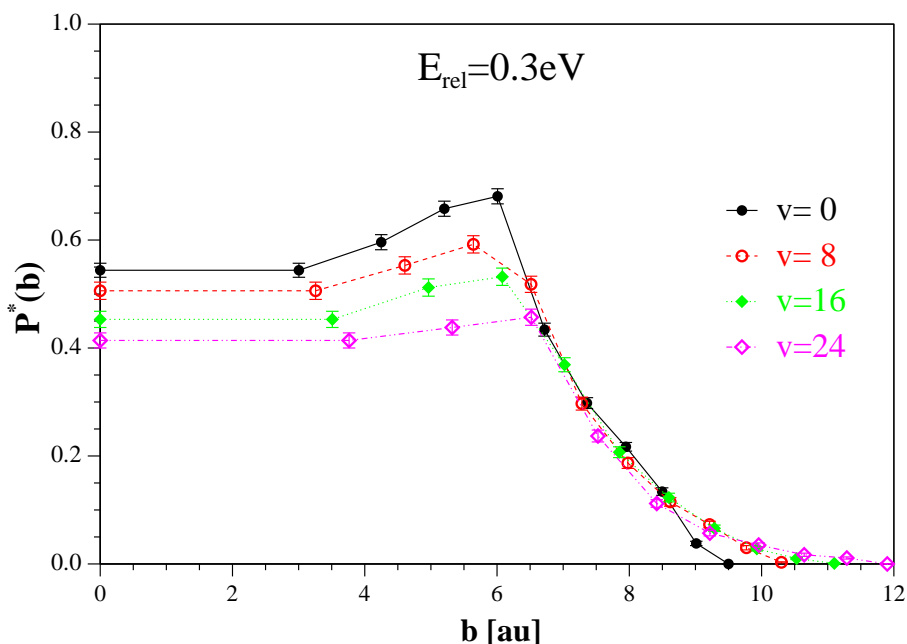
$$E_{cm} \geq V_{eff_x} = V(R_x) + E_{cm} \frac{b_{max}^2}{R_x^2} \Leftrightarrow b_{max}^2 \leq \left(1 - \frac{V_x}{E_{cm}}\right) R_x^2, \quad (6.11)$$

wobei $V_x = V_{v,J}(R_x)$ als mittleres radiales Potential bei festem v und J angesehen werden kann. b_{max} steigt folglich proportional mit R_x , steigt mit zunehmenden E_{tr} und abnehmender Barriere V_x .

Für $V_x \rightarrow 0$ geht $b_{max} \rightarrow R_x$. Der Kreuzungsabstand R_x seinerseits ist aber funktional abhängig vom Rotations- und vor allem Schwingungszustand des Targetmoleküls, d.h. $R_x = R_x(v, J)$ und steigt mit zunehmender Schwingungsanregung v . Der Grund dafür liegt darin, dass wegen der Anharmonizität typischer Molekülpotentiale wie das für Na_2 mit v auch der mittlere Abstand $\bar{r} = \bar{r}_{Na_2}$ steigt. Im Falle des Na_2 nimmt mit steigendem r die Ionisierungsenergie ab, was im Rahmen des Harpunenmodells zu abnehmendem ΔE und folglich wachsendem R_x führt. Die Zunahme von R_x mit r bzw. v kann auch den Höhenliniendiagrammen in Abb. 5.2 entnommen werden. In anderen Worten, durch die zusätzliche Schwingungsenergie wird der maximale Stoßparameterbereich erweitert. Verstärkt wird dieser Effekt durch die Tatsache, dass die Barrierenhöhen im allgemeinen mit r fallen. Bei diesen energetischen Überlegungen wurde natürlich ein wichtiger Parameter vernachlässigt bzw. als konstant erachtet, nämlich die Kopplungsstärke. Insbesondere für die die Reaktion prägende Kreuzung $K'_2(A'_{2i}$ mit A'_{1k}, A'_{2k}) ist diese Annahme auch in erster Näherung gut erfüllt, sodass sich obige Aussagen als zutreffend erweisen.

Der effektive Stoßparameterbereich für die Kreuzung K'_1 wurde übrigens bei den Rechnungen nicht voll ausgeschöpft, sondern der maximale Stoßparameter so gewählt, dass der daraus resultierende chemolumineszente Anteil vernachlässigt werden konnte. Wie man in Abbildung 6.8 erkennen kann, tragen auch noch sehr große Stoßparameter zur Reaktion bei, allerdings zu einem prozentual kleinen Anteil. Ursache dafür sind die extrem großen Kreuzungsradien R_x und die schwachen Kopplungen für diese Kreuzung (siehe Kapitel 5).

Eine etwas andere Situation ergibt sich in der Symmetrie A'' . Obwohl alle eben für A' getroffenen energetischen Aussagen auch in A'' gültig sind, ergibt sich für die Reaktivitätsfunktion $P(b)$ bzw. $P^*(b)$ in 6.9 doch ein stark verändertes Aussehen. Die Zunahme von $P(b)$ mit v im Bereich großer Stoßparameter fällt im Vergleich zu A' sehr gering aus. Als Ursache lassen sich zwei Punkte anführen. Erstens fällt die Zunahme von R_x mit r deutlich geringer aus - s. Tabelle 5.1 -, zweitens wird diese Zunahme sehr durch stark mit r fallenden Kopplungsstärken gemindert, d.h. die Wahrscheinlichkeit für diabatische, d.h. nichtreaktive Übergänge nimmt mit r zu. Diese in der Summe der beiden Effekte kleine Zunahme bei großen b wird hingegen überlagert durch eine starke Abnahme der Reaktivität im Bereich kleiner Stoßparameter. Eine mögliche Erklärung liefert wiederum Tabelle 5.1. Die Abnahme der Barriere mit zunehmenden Na_2 -Abstand r führt im Bereich kleiner Stoßparameter dazu, dass die Kreuzung $K''_1(A''_{1k}, A''_{1i})$ mit zunehmender Relativenergie, d.h. gemäß Landau-Zener abnehmender diabatischer Übergangswahrscheinlichkeit und somit abnehmender Reaktionswahrscheinlichkeit durchlaufen wird. Diese Abnahme von V_x mit r bzw. v findet in A'' insbesondere im Bereich der C_{2v} -Symmetrie statt, wo die Kopplungsstärke - und das Phasenraumvolumen - am größten sind. Da bei den untersuchten Stoßenergien, im Gegensatz zur ersten Symmetrie, keine Kreuzungen weiter innen von Bedeutung sind, spiegelt sich die Abnahme der Barriere in der Abnahme der Reaktivität bei kleinen Stoßparametern wider.

Abbildung 6.9: Reaktivitätsfunktion $P(b)$ in A'' für verschiedene $v(Na_2)$

6.5 Der integrale Reaktionsquerschnitt

Eine der wichtigsten physikalischen Größen zur Charakterisierung einer chemischen Elementarreaktion stellt der integrale Reaktionsquerschnitt dar, da er die Größe mit der höchsten Aussagekraft bezüglich der Gesamtreaktivität einer Reaktion ist. Abbildung 6.10 zeigt den absoluten integralen Reaktionsquerschnitt σ sowie den absoluten chemolumineszenten Reaktionsquerschnitt σ^* in Abhängigkeit von der Schwingungsanregung des Targetmoleküls Na_2 für verschiedene relative Stoßenergien E_{cm} , wie sie sich aus den ATFS-Trajektorienrechnungen ergeben. Diese Werte können ferner Tabelle 6.2 im nächsten Abschnitt entnommen werden. Die etwas ungeschickt erscheinende Wahl des Ordinatenbereichs geschah mit der Absicht, die im Verhältnis zum Gesamtquerschnitt kleinen Effekte der Schwingungsanregung bzw. Stoßenergieerhöhung optisch zu verdeutlichen. Die Zunahme von σ bzw. σ^* wurde bereits im vorherigen Abschnitt anhand der Reaktivitätsfunktion näher erläutert. Was die Stoßenergieabhängigkeit betrifft, so wird die Erwartung nicht erfüllt, dass, wie für Reaktionen mit Barriere üblich, eine Erhöhung der relativen kinetischen Energie der Stoßpartner, unabhängig von v , zur Erhöhung der Reaktivität führt. Lediglich für kleine Schwingungsquantenzahlen v trifft das zu, für große hingegen dreht sich der Effekt gerade um. Es sieht sogar so aus, dass es, dem isosbestischen Punkt in der Spektroskopie entsprechend, einen ausgezeichneten Schwingungszustand des Na_2 gibt, bei dem eine Erhöhung der Stoßenergie nahezu

ohne Wirkung auf den Reaktionsquerschnitt bleibt. Im Falle der Gesamtreaktion liegt dieser Punkt in etwa bei $v=10$, im chemolumineszenten Fall ungefähr bei $v = 16$. Die beiden Effekte, die sich an diesem Punkt sozusagen neutralisieren, sind folgende: Zum einen kann Translationsenergie zur Überbrückung von hohen Barrieren genutzt werden, zum anderen aber begünstigt bei verhältnismäßig niedrigen Barrieren die Überschussenergie am Kreuzungspunkt nach Landau-Zener den diabatischen, d.h. nichtreaktiven Durchgang durch den Kreuzungsbereich. Überwiegt bei kleinen Schwingungsquantenzahlen offensichtlich der erste Effekt, so ist es bei großen v der letztere. Erklären lässt sich diese Beobachtung unter Zuhilfenahme der Topologie der Kreuzungen, insbesondere durch die r -Abhängigkeit der Barrierenhöhe der wichtigsten Kreuzung für die Reaktion. Diese zeigt eine Abnahme der Barrierenhöhe mit wachsendem Na_2 -Abstand r und infolgedessen auch mit v . Dieser Aspekt wurde bzw. wird in den Kapiteln 6.4 und 6.7 näher beleuchtet. Wie aus der Theorie der molekularen Reaktionsdynamik bekannt, ergibt sich im Grenzfall einer „Null-Barriere“ für ein attraktives Potential der Form $-C_n/R^n$ eine Abnahme des integralen Querschnitts gemäß $\sigma \propto E^{-2/n}$ [69]. Der Stoßprozess $Na_2 + Cl$ kann infolgedessen bezüglich des Barrierenverhaltens als „vibrationskontrolliert“ angesehen werden, da man ihn sukzessive durch Erhöhung der Schwingungsanregung allmählich von einer „Reaktion mit Barriere“ zu einer „Reaktion ohne Barriere“ überführen kann.

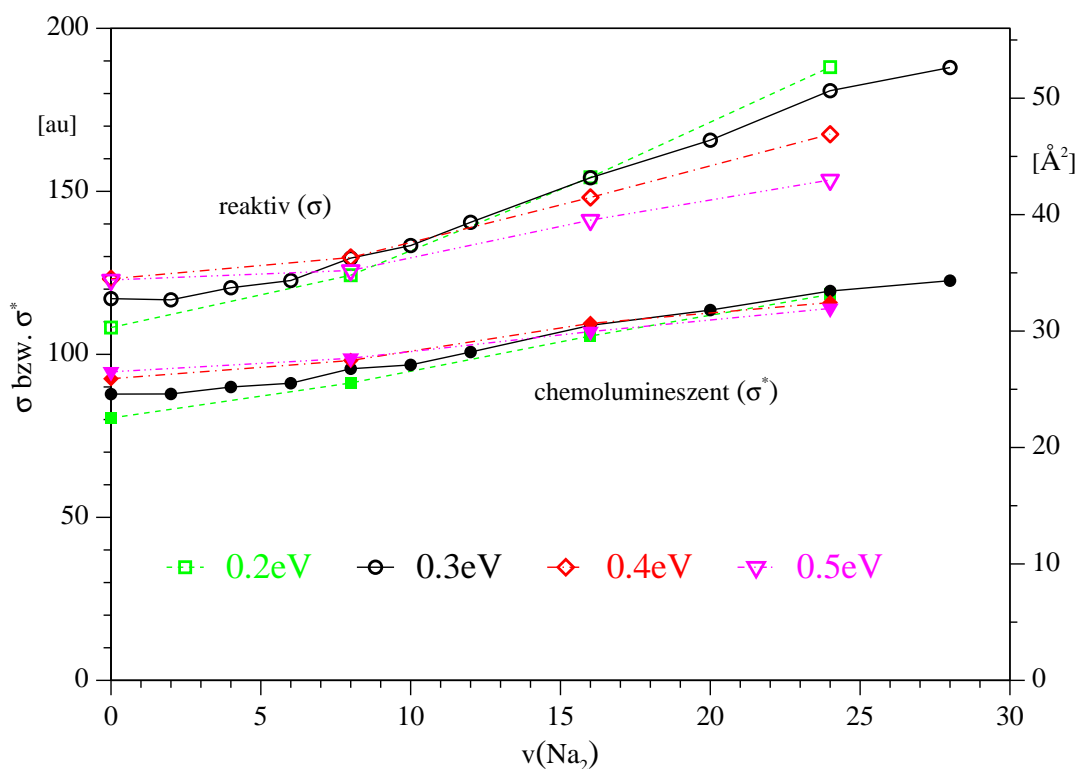


Abbildung 6.10: Der absolute chemolumineszente und reaktive Streuquerschnitt

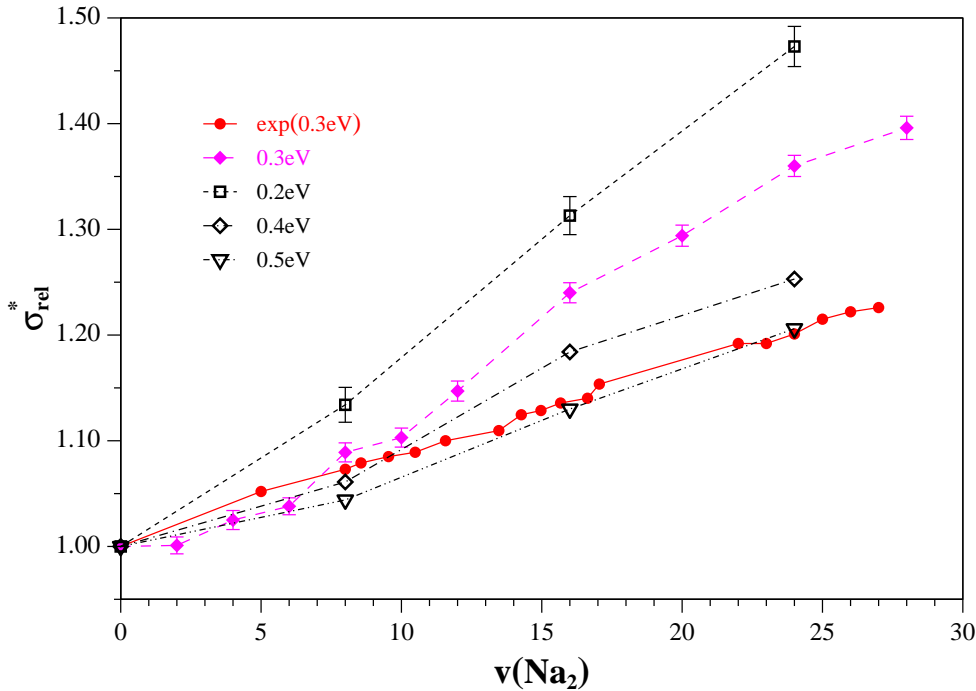


Abbildung 6.11: Der relative chemolumineszente Reaktionsquerschnitt $\sigma_{rel}^* = \frac{\sigma^*(v)}{\sigma^*(0)}$. Fehlerbalken bei 0.4 und 0.5eV wie bei 0.2eV.

Trotz der großen Bedeutung, die Alkali-Halogen-Reaktionen im Rahmen moleküldynamischer Untersuchungen in den letzten 80 Jahren erlangt haben (s. Kap. 2.1), ist die Zahl präziser experimenteller Daten im Hinblick auf integrale Reaktionsquerschnitte von Alkalidimer-Halogenatom-Reaktionen äußerst gering. Die in Kap. 2.1 erwähnten Molekularstrahlexperimente von Struve [14] ergaben Querschnitte im Bereich von $50\text{-}100\text{\AA}^2$ ($175\text{-}350a_0^2$) für den totalen Reaktionsquerschnitt von Cl bzw. Br mit K_2 , wobei der chemolumineszente Querschnitt von vergleichbarer Größe sein soll. Für die D-Emission von $Na_2 + Cl$ geben sie einen Bereich zwischen 10 und 100\AA^2 ($35\text{-}350a_0^2$) an. Die Ergebnisse der ATFS-Rechnungen liegen somit mit $90a_0^2 = 25\text{\AA}^2$ am unteren Ende dieses Bereiches. Aus den legendären Flammenexperimenten von M. Polanyi [8],[5] ergaben sich Querschnitte in der Größenordnung von $40\text{-}50\text{\AA}^2$ ($140\text{-}180a_0^2$) für die D-Emission von $Na_2 + Cl$ bzw. $Br + Na_2$, wobei in den Flammenexperimenten natürlich alles andere als Einzelstoßbedingungen herrschten (s. Kap 7). Leider wurden auch in den aktuellsten Molekularstrahlexperimenten der Arbeitsgruppe Bergmann keine absoluten Reaktionsquerschnitte gemessen, sondern nur der relative chemolumineszente Querschnitt $\sigma_{rel}^* = \sigma^*(v)/\sigma^*(v=0)$ in Abhängigkeit vom Schwingungszustand v des Targetmoleküls Na_2 v [20],[22]. Der chemolumineszente Querschnitt unterscheidet sich, wie bereits erläutert, vom reaktiven Streuquerschnitt durch den Anteil derjenigen Stöße,

die im Ausgangskanal im Grundzustand enden, d.h., bei denen es zur Bildung von $Na(3^2S)$ kommt, das nicht zur Chemolumineszenz beiträgt. Abbildung 6.11 zeigt die Abhängigkeit dieses relativen Querschnitts vom Schwingungszustand v bei unterschiedlichen relativen Stoßenergien sowie die entsprechenden experimentellen Werte bei $0.3eV$. Der Vergleich mit dem Experiment bei einer Stoßenergie von $0.3eV$ liefert für Schwingungsquantenzahlen bis $v = 10$ eine im Mittel gute Übereinstimmung. Mit wachsender Schwingungsanregung des Na_2 weicht die theoretische Kurve jedoch zunehmend von der experimentellen ab, die einen nahezu linearen Verlauf aufweist. Beim größten gemessenen Wert von $v = 27$ ergibt sich eine experimentelle Schwingungsverstärkung von 1.23 im Vergleich zu 1.39 für die ATFS-Rechnungen. Mögliche Gründe und Ursachen dieser Diskrepanz werden in einem separaten Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert. Erwähnt werden soll an dieser Stelle nur, dass der relative chemolumineszente Querschnitt eine sehr empfindliche Größe darstellt, da die Änderung des Querschnittes mit v gering im Vergleich zur absoluten Größe der Reaktionsquerschnitte ist, wie man sehr gut an Abbildung 6.10 erkennen kann. Die erwähnte Abweichung bei $v=27$ lässt sich auf einen Fehler von jeweils lediglich 5% bei $v=0$ und $v=27$ zurückführen. Der prinzipielle Verlauf des relativen Querschnitts $\sigma_{rel}^*(v)$ wird im Wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Zum einen ist dies das Verhalten des Einfangquerschnitts mit v , zum anderen die Wirksamkeit des Lösprozesses im Ausgangskanal, d.h. des strahlungslosen diabatischen Überganges in den Grundzustand $NaCl + Na(3^2S)$. Auch diese beiden Punkte werden in einem separaten Kapitel (6.7) näher untersucht.

Die Abhängigkeit des chemolumineszenten Querschnitts σ^* vom Rotationszustand J des Targetmoleküls Na_2 ist in Tabelle 6.1 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen zeigt sich bei kleinen Rotationsanregungen kein Effekt, der ausserhalb der Fehlergrenzen läge. Erst bei sehr hohen Anregungen ($J=100$) lässt sich ein merklicher Anstieg des Querschnitts feststellen. Ein Rotationsanregung von $J=100$ (bei $v = 0$) entspricht energetisch ungefähr einer Schwingungsanregung von $v = 10$ (bei $J=0$), wobei interessanterweise die Schwingungsanregung einen ziemlich genau doppelt so hohen Anstieg des chemolumineszenten Querschnitts zur Folge hat. Ein möglicher Grund hierfür könnte darin liegen, dass durch die Vibrationsanregung die maximale Auslenkung der Na_2 -Schwingungsbewegung mit $7.3a_0$ wesentlich höher ist als im rotationsangeregten Fall mit $6.3a_0$. Mit den Erkenntnissen des vorherigen Kapitels lässt sich daraus die höhere Reaktivität ableiten.

Die Abnahme von $\sigma_{rel}^*(v)$ mit zunehmender Stoßenergie, die man ferner aus Abbildung 6.11 entnehmen kann, steht in voller Übereinstimmung mit dem Experiment, in dem die Stoßenergie durch Zugabe des Trägergases Heliums im Bereich zwischen 0.3 und $0.5eV$ variiert werden konnte. Die ausgezeichnete quantitative Übereinstimmung lässt sich Abbildung 6.12 entnehmen, in der der auf $0.3eV$ normierte relative Querschnitt

$$\sigma_{Erel}^* = \frac{\sigma_{rel}^*(E_{cm}, v)}{\sigma_{rel}^*(E_{cm} = 0.3eV, v)} \quad (6.12)$$

J	$\sigma^* \pm \Delta\sigma^*$
0	87.2 ± 1.5
9	87.8 ± 0.7
20	85.8 ± 1.5
50	88.2 ± 1.5
100	92.0 ± 1.5

Tabelle 6.1: Rotationsabhängigkeit des chemolumineszenten Reaktionsquerschnitts bei $E_{cm}=0.3eV$ und $v(Na_2)=0$.

gegenüber der Stoßenergie für verschiedene Schwingungszustände ($v=9$ bzw. 16)⁸ aufgetragen ist.

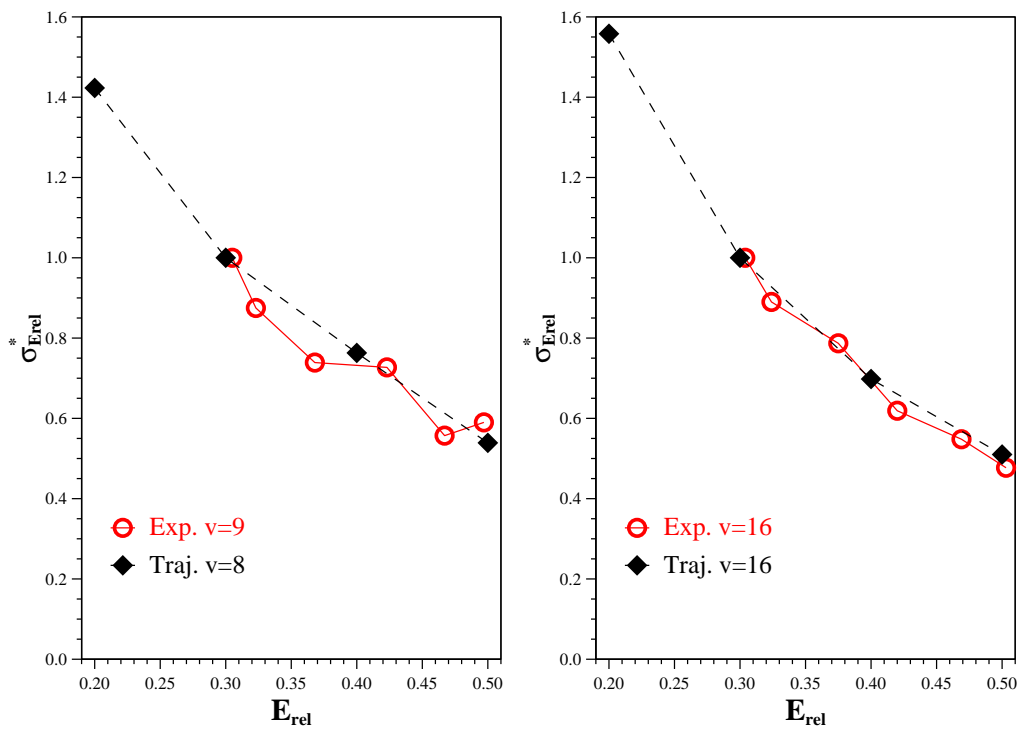


Abbildung 6.12: Stoßenergieabhängigkeit des relativen chemolumineszenten Reaktionsquerschnitts σ_{Erel}^* .

⁸Gemessen wurde bei $v=9,14,16$. Da aber für unterschiedliche Energien nur bei $v=8$ und 16 Trajektorien berechnet wurden, konnte nur der Vergleich bei $v=16$ sowie der von $v_{exp}=9$ mit $v_{calc}=8$ durchgeführt werden.

6.6 Vergleich ATFS-, DTSH- und PST-Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der beiden verschiedenen Trajektorien Methoden ATFS⁹ und DTSH¹⁰ miteinander anhand der integralen Reaktionsquerschnitte verglichen. Zusätzlich werden die Ergebnisse der statistischen Phasenraumtheorie (PST) zum Vergleich herangezogen. Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse der drei Methoden bei einer Stoßenergie von $0.3eV$, wobei jeweils der chemolumineszente Reaktionsquerschnitt σ^* sowie der nichtchemolumineszente Reaktionsquerschnitt σ_{3s} ¹¹ angegeben wird. Ersterer umfasst alle angeregten Na -Zustände, für unsere Trajektorienrechnungen sind das 3^2P und 4^2S , für PST zusätzlich 3^2D und 4^2P .

Vib	ATFS		DTSH		(+3s) ^a PST (-3s) ^{a,b}		
	σ^*	σ_{3s}	σ^*	σ_{3s}	σ^*	σ_{3s}	σ^*
0	87.8 ± 0.8	30.0 ± 0.4	64.2 ± 0.5	16.9 ± 0.3	76.4	155.7	76.0
4	90.0 ± 0.8	30.4 ± 0.5	67.4 ± 0.7	23.3 ± 0.5	78.5	152.5	75.0
8	95.5 ± 0.9	33.6 ± 0.5	73.2 ± 0.9	27.6 ± 0.6	80.9	148.7	73.9
12	100.7 ± 1.0	39.8 ± 0.6	76.5 ± 0.9	32.1 ± 0.6	83.1	145.0	72.8
16	108.9 ± 1.0	45.2 ± 0.6	82.5 ± 1.0	38.3 ± 0.7	85.2	141.4	71.7
20	113.6 ± 1.0	52.1 ± 0.7	87.2 ± 1.1	43.3 ± 0.8	87.0	138.0	70.7
24	119.4 ± 1.1	61.4 ± 0.8	92.6 ± 1.1	48.9 ± 0.9	88.6	134.6	69.5
28	122.6 ± 1.2	65.4 ± 0.9	94.1 ± 1.2	51.9 ± 0.9	*	*	*

^a +,-: mit bzw. ohne Berücksichtigung der zu $NaCl + Na(3^2S)$ gehörigen rovibronischen Zustände

^b: Diese Werte wurden durch Multiplikation mit $1/3$ auf den entsprechenden Wertebereich (+3s) transformiert

*: Gesamtenergie über Dissoziationsgrenze

Tabelle 6.2: Integrale chemo- und nicht-chemolumineszente Reaktionsquerschnitte für ATFS, DTSH und PST bei $E_{cm}=0.3eV$

Für die Phasenraumtheorie wurden zwei Rechnungen durchgeführt, einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der zu $NaCl + Na(3^2S)$ gehörigen rovibronischen Zustände. Der Grund dafür ergibt sich aus den Ergebnissen der Trajektorien-Rechnungen. Diese zeigen eindeutig, dass der angeregte Querschnitt gegenüber dem Grundzustandsquerschnitt dominiert. Der nicht-chemolumineszente Querschnitt σ_{3s} schwankt für beide Trajektorien-Verfahren zwischen lediglich ca. 30% bei kleiner Schwingungsanregung des Na_2 und 50% bei starker Schwingungsanregung des entsprechenden chemolumineszenten Wertes. Diese Ergebnisse stehen in klarem Widerspruch zu denjenigen der Phasenraumtheorie, bei der alle Kanäle ($3s \rightarrow 4p$) zugelassen wurden (PST+3s). Man

⁹Tully's Fewest Switches auf adiabatischen Flächen.

¹⁰Trajectory Surface Hopping auf diabatischen Flächen mit Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeit.

¹¹3s steht für den Zustand $NaCl + Na(3^2S)$.

Vib	Exp. ^a	ATFS	DTSH	PST(+3s) ^b	PST(-3s) ^b
0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
4	1.038	1.042	1.050	1.028	0.987
8	1.071	1.086	1.140	1.059	0.972
12	1.105	1.144	1.192	1.088	0.958
16	1.138	1.241	1.285	1.115	0.943
20	1.171	1.315	1.358	1.139	0.930
24	1.204	1.364	1.442	1.160	0.914
28	1.237	1.429	1.466	*	*

^a : aus linearer Regression der gemessenen Werte

^b : s. Anmerkung ^a Tabelle 6.2

*: Gesamtenergie über Dissoziationsgrenze

Tabelle 6.3: Relative chemolumineszente Reaktionsquerschnitte $\sigma_{rel}^* = \frac{\sigma^*(v)}{\sigma^*(0)}$ für ATFS, DTSH und PST bei $E_{cm}=0.3eV$

erhält stattdessen einen um den Faktor 1.5-2 größeren nicht-chemolumineszenten Reaktionsquerschnitt. Insofern wurde die Phasenraumtheorie auch unter der Bedingung berechnet, dass der Kanal $NaCl + Na(3^2S)$ komplett geschlossen ist (PST-3s), was den Ergebnissen der Trajektorienrechnung eher entspricht. Die sich ergebenden Werte wurden auf den entsprechenden Wertebereich der „3s-geöffneten“ Rechnung transformiert, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Bei Vernachlässigung des 3s-Kanals zeigt die PST-Methode aber die falsche Schwingungsabhängigkeit, der Querschnitt $\sigma^*(-3s)$ sinkt mit zunehmender v -Anregung.

Zwar ergibt sich bei Zugrundelegung der Querschnitte $\sigma^*(+3s)$ eine gute Übereinstimmung mit den relativen, experimentell gemessenen Querschnitten (s. Tabelle 6.3), dies muss aber aufgrund des eben genannten Sachverhaltes sowie den Erkenntnissen des Kapitels 6.3, nämlich der Kurzlebigkeit des Stoßkomplexes als zufällig angesehen werden. Aufgrund dieser Kurzlebigkeit kann die Anwendung einer statistischen Theorie, wenn überhaupt, nur durch die Vielzahl an Kreuzungen gerechtfertigt werden. Gerade aber die besonderen Verhältnisse im Eingangskanal (siehe Kapitel 6.7), nämlich die Tatsache, dass die Reaktion hauptsächlich über die angeregten ionischen Zustände verläuft, erfordern, dass der Energietransfer von elektronischer Energie in Vibrations- bzw. Rotationsenergie im Ausgangskanal extrem wirksam ist. In anderen Worten, der Löschprozess im Ausgangskanal müsste für die entsprechende Gleichverteilung sorgen. Dieser Prozess wird aber lediglich von einer einzigen (vermiedenen) Kreuzung der beiden tiefsten elektronischen Zustände in C_{2v} -Symmetrie „getragen“. Wie die Ergebnisse zeigen, ist er zwar von Bedeutung, jedoch sind die Komplexe zu kurzlebig, als dass eine vollständige Energieumverteilung über diese eine Kreuzung stattfinden kann.

Vib v	ATFS		DTSH		PST(+3s) ^a		PST(-3s) ^a	
	3 ² P	4 ² S	3 ² P	4 ² S	3 ² P	4 ² S	3 ² P	4 ² S
0	86.4	2.1	61.8	2.4	71.9	1.4	71.6	1.4
4	88.8	3.3	64.0	3.3	72.4	2.4	69.3	2.2
8	91.8	4.0	68.9	4.3	72.6	3.6	66.6	3.2
12	96.0	5.1	71.5	5.0	72.6	4.9	63.8	4.2
16	103.6	6.8	76.6	5.9	72.4	6.2	61.2	5.1
20	109.0	6.6	80.1	7.1	72.0	7.5	58.7	6.0
24	110.8	9.3	84.1	8.5	71.6	8.7	56.4	6.7
28	116.3	10.0	85.2	8.5	*	*	*	*

^a : s. Anmerkung ^a Tabelle 6.2

*: Gesamtenergie über Dissoziationsgrenze

Tabelle 6.4: Integrale chemolumineszente Reaktionsquerschnitte der Ausgangskanäle $NaCl + Na(3^2P)$ bzw. $Na(4^2S)$ für ATFS, DTSH und PST bei $E_{cm}=0.3eV$

Ende der 80er Jahre untersuchten J.C. Polanyi et al. die Reaktion $F + Na_2 \rightarrow NaF + Na^*$ im Hinblick auf statistisches Verhalten. Bei zwei unterschiedlichen Stoßenergien - 0.2eV und 0.56eV - kamen sie zu dem Ergebnis, dass „die Produktverteilung der elektronisch angeregten Zustände *nicht* statistisch ist. Insbesondere der erste angeregte Zustand (3^2P) ist um eine Größenordnung stärker besetzt als aus statistischen Überlegungen hervorgeht. Höher angeregte Zustände zeigen näherungsweise statistisches Verhalten“. Als möglichen Grund geben sie den direkten adiabatischen Zugang zu dem Zustand $Na(3^2P)$ an, während die höheren Zustände nur über nichtadiabatische Wege erreichbar sind. Bringt man dieses Ergebnis mit den obigen Ausführungen zusammen, so liegt der Schluss nahe, dass die erhöhte (3^2P)-Besetzung eine Folge der verhältnismäßig geringen Besetzung des Grundzustandes zu sein scheint. Allerdings kann die Aussage, dass der (3^2P)-Zustand um mindestens eine Größenordnung stärker besetzt ist als die entsprechend höher angeregten Zustände, nicht bestätigt werden, wie ein Vergleich der Trajektorienenergieergebnisse der Reaktionsquerschnitte des (3^2P)- und (4^2S)-Zustandes ¹² mit den PST-Ergebnissen in Tabelle 6.4 zeigt. Der Vergleich bestätigt eher die Ergebnisse von Tully und Krenos[70] bzw. Krenos,Struve,Mc Fadden und Herschbach [14], die eine gute Übereinstimmung von Statistik und Chemolumineszenz-Experimenten am Beispiel der Reaktion $X + K_2 \rightarrow KX + K^*$ ($X = Cl, Br, I$) fanden.

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Trajektorien-Verfahren in Tabelle 6.4, so erkennt man eine tendenzielle Übereinstimmung, was die Effekte der Schwingungsanregung betrifft. Beide Verfahren ergeben einen deutlichen Anstieg sowohl des chemo-, als auch des nicht-chemolumineszenten und somit des gesamten Querschnitts. Die ATFS-Werte

¹²Höhere Anregungen als 4^2S wurden in der Trajektorienrechnung nicht mitberücksichtigt. Insofern sind Aussagen bezüglich des statistischen Verhaltens mit Vorsicht zu genießen.

des relativen Querschnitts σ_{rel}^* - Tabelle 6.3 - liegen durchgehend näher am experimentellen Wert, insbesondere bei kleinen Schwingungsanregungen ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung im Vergleich zu DTSH. Der Hauptunterschied jedoch liegt in der absoluten Größe der berechneten Querschnitte, der im Falle der ATFS-Methode im Mittel um ca. 35% höher liegt für σ^* , und ca. 25% bei σ_{3s} . Inwieweit die Unterschiede der beiden Trajektorien-Verfahren auf die unterschiedliche Methodik (klassisches TSH \leftrightarrow TFS) oder den unterschiedlichen elektronischen Charakter der Potentialflächen (diabatisch \leftrightarrow adiabatisch) zurückzuführen ist, lässt sich nur schwer sagen. Es ist anzunehmen, dass zumindest ein Teil des Unterschiedes auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass Trajektorien-Rechnungen auf adiabatischen Flächen tendenziell eine Bevorzugung hinsichtlich reaktivem Verhalten zeigen, da die Potentialbarriere im adiabatischen Fall bei Reaktionen an der Energieschwelle eher überschritten werden kann (s. Kapitel 6.9.2). Allerdings wurde auch im diabatischen Fall, wie in Kapitel 6.2.2 ausgeführt, eine Korrektur für diesen Fall unternommen.

6.7 Einfangquerschnitt und Lösprozess

Um die Reaktion in ihren Grundzügen besser verstehen zu können, müssen detailliertere Informationen als der integrale Reaktionsquerschnitt herangezogen werden. Ein Schritt zur Verfeinerung stellen die Einfangquerschnitte bezogen auf die verschiedenen ionischen Flächen im Eingangskanal dar. Dazu wurde ein Algorithmus verwendet, der eine Zuordnung der adiabatisch berechneten Trajektorien im diabatischen Sinne ermöglicht, der die adiabatischen Flächen sozusagen intern diabatisch charakterisiert. Denn nur im diabatischen Bild kann eine Aufspaltung auf unterschiedliche Flächen sinnvoll diskutiert werden. Die Zuordnung geschah mit Hilfe des maximalen Koeffizienten des adiabatischen Eigenvektors des jeweils besetzten Zustandes. Änderte dieser sein Maximum bezüglich der zugrundegelegten diabatisch gefitteten Flächen, und blieb das Maximum des Eigenvektors über einen gewissen Zeitraum erhalten, so wurde ein diabatischer Flächenwechsel angenommen. Die Zuordnung zu den ionischen Zuständen geschah nach dem Kriterium, dass derjenige ionische Zustand den „Zuschlag“ erhielt, der zuletzt, d.h. vor dem ersten Wechsel in den Ausgangskanalbereich¹³, durch eine (vermeidene) Kreuzung mit einem kovalenten Zustand besetzt wurde.

Schwingungsabhängigkeit

Die nach soeben beschriebenen Algorithmus erhaltenen Einfangquerschnitte für die fünf ionischen Flächen, die im Eingangskanal die kovalenten Grundzustandsflächen kreuzen,

¹³ „Ausgangskanal“ gemäß den Definitionen in Kapitel 3.2.6

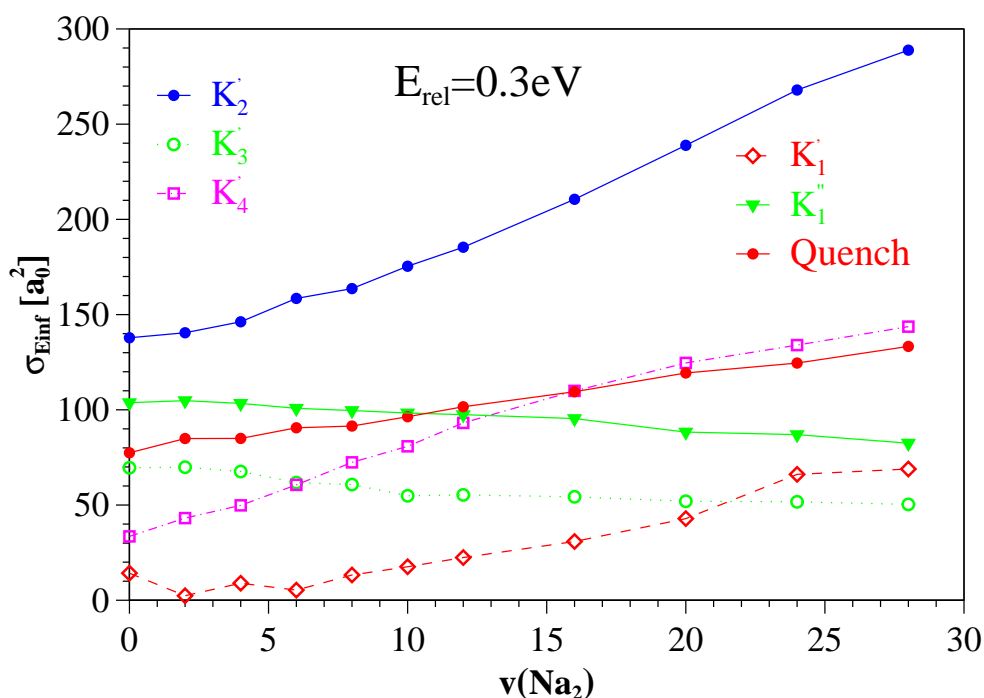


Abbildung 6.13: Einfangquerschnitte für die verschiedenen ionischen Flächen im Eingangskanal für $E_{cm} = 0.3eV$; Farben gemäß Abb. 4.1.

sind bei der Stoßenergie von $0.3eV$ in Abbildung 6.13 dargestellt¹⁴. Zusätzlich zeigt Abbildung 6.13 den im Ausgangskanal gequenchten Anteil, d.h. denjenigen Anteil, der zwar von Flächen eingefangen wurde, die im Ausgangskanal mit angeregten „ $NaCl+Na^*$ “- und somit chemolumineszenten Flächen korrespondieren, der aber aufgrund einer nicht-adiabatischen Kopplung mit der Grundzustandsfläche $Na(3^2S)$ auf selbiger endet. Dies sind größtenteils Trajektorien, die von der zweiten Kreuzung (K_2') eingefangen wurden, da der zweite ionische Zustand im Ausgangskanal in der C_{2v} -Symmetrie eine vermiedene Kreuzung mit dem ersten, d.h. dem Grundzustand eingeht. Schaut man sich die einzelnen Kurven genauer an, so kann man folgende Feststellungen bzgl. der Einfangquerschnitte und damit auch der Schwingungsabhängigkeit der Reaktion treffen (die Rückkehrate aus dem Ausgangskanal ist für kleine v kleiner 5%, für große v kleiner 15%):

1. Der Zuwachs des chemolumineszenten Reaktionsquerschnittes mit v beruht im wesentlichen auf den stark steigenden Einfangquerschnitten der Kreuzungen K_2' und K_4' .

¹⁴Der hier aufgetragene Einfangquerschnitt ist so gewichtet, dass das Besetzungsverhältnis von 2:1 von A' und A'' korrekt wiedergegeben wird, d.h. angegebene A' -Querschnitte sind um Faktor 2 größer als der mittlere Querschnitt in A' (inklusive dem Quench-Prozess). Der gesamte Einfangquerschnitt ergibt sich als ein Drittel der Summe sämtlicher aufgetragener Querschnitte.

2. Der Quench-Prozess ist sehr effektiv: Im Mittel über v werden 50% des großen bei K'_2 eingefangenen Anteils im Ausgangskanal durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand gelöscht. Dieser Quenchprozess spielt daher eine wichtige Rolle für den chemolumineszenten Anteil der Reaktion. Er steigt jedoch nicht linear proportional zum Einfangquerschnitt K'_2 : Während er bei $v=0$ noch 55% beträgt, verringert er sich bei $v=28$ auf nur noch 44% des K'_2 -Querschnitts.
3. Die Kreuzungen K'_3 und K''_1 zeigen einen inversen Verlauf, nämlich eine Abnahme des Einfangquerschnittes mit v !
4. Der nicht-chemolumineszente Ausgangskanal $NaCl + Na(3^2S)$ wird hauptsächlich durch den Quench-Prozess „gespeist“. Der Einfangquerschnitt der äußersten Kreuzung K'_1 , die direkt zu diesem Ausgangszustand führt, beträgt bei $v=0$ lediglich 20%, bei $v=28$ aber immerhin 38% des nicht-chemolumineszenten Reaktionsquerschnittes¹⁵.

Die Gründe für Punkt 1) sind, wie bereits in Kapitel 6.4 erwähnt, in den Details der jeweiligen Potentialflächen zu suchen. An erster Stelle ist das starke Absinken der Barrieren mit wachsendem Na_2 -Abstand r , insbesondere auch für C_{2v} -Annäherung, zu nennen. So verringert sich die Barrierenhöhe für die Kreuzung A'_{2k}, A'_{2i} im C_{2v} -Fall z.B. von $9mH$ bei $r=4.4au$ auf knapp $1mH$ bei $r=8.0au$ (s. Tabelle 5.1). Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass sich die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit zunehmender Anharmonizität des Targetmoleküls zunehmend zu größeren Abständen verlagert. Diese Aussage wird durch die Trajektorienrechnungen eindeutig bestätigt: Für die Kreuzung K'_2 finden bei $v=24$ weniger als 10% der reaktiven Übergänge bei Na_2 -Abständen $r \leq r_e$ statt.

Interessant im Hinblick auf die für $v \geq 10$ einsetzende Abweichung zwischen σ_{rel}^* von Theorie und Experiment ist, dass zum einen der Einfangquerschnitt K'_2 genau bei $v=10$ einen verstärkten Anstieg zeigt, wohingegen der Löschprozess linear mit v weiterläuft. In anderen Worten, auch der wichtige Anteil des chemolumineszenten Reaktionsquerschnitts, der über K'_2 gespeist wird, zeigt diesen verstärkten Anstieg ab $v=10$. Diesen kleinen Effekt anhand der Potentialdaten erklären zu wollen, würde aber zu weit führen. Der Anstieg des nicht-chemolumineszenten Einfangquerschnitts bei größeren v beeinflusst den chemolumineszenten Reaktionsquerschnitt jedoch kaum, da der inverse Löschprozess, d.h. die strahlungsfreie Anregung, nicht sehr effektiv ist (s. Kap. 7). Bei $v=24$ nehmen lediglich 7% der über K'_1 eingefangenen Trajektorien diesen Weg.

Stoßenergieabhängigkeit

Abbildung 6.14 gibt die Stoßenergieabhängigkeit der Einfangquerschnitte der ionischen Flächen bei $v=0$ und $v=24$ wieder. Auch an diesen beiden Darstellungen ist die

¹⁵Unter Vernachlässigung der geringen Rückkehrate schon „reagierter“ Trajektorien.

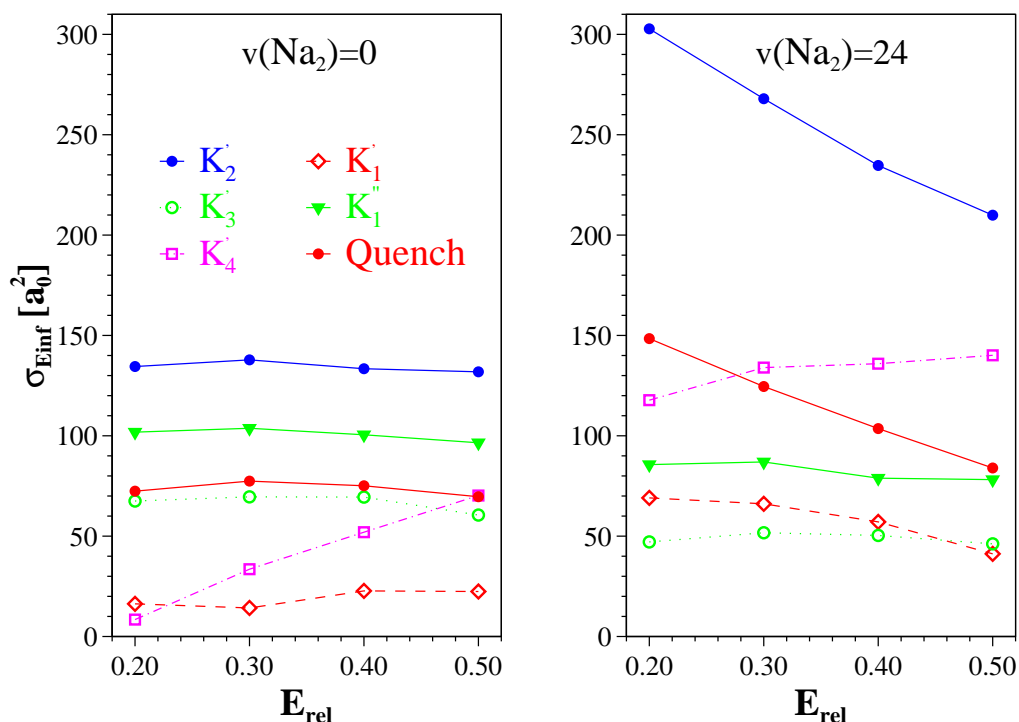


Abbildung 6.14: Einfangquerschnitte der ionischen Flächen im Eingangskanal für $v = 0$ und $v = 24$; Farben gemäß Abb. 4.1.

Bedeutung der Kreuzung K'_2 für die Reaktion, insbesondere für ihre oben diskutierte Schwingungsabhängigkeit, sehr gut zu erkennen. Es können folgende Feststellungen getroffen werden:

1. Sehr auffällig ist die Unabhängigkeit nahezu aller Einfangquerschnitte und des Quenchprozesses von der Stoßenergie bei $v = 0$. Die einzige Ausnahme bildet der Querschnitt der Kreuzung K'_4 . Dieser steigt von 0.2eV bis 0.5eV von knapp unter 10 auf $70a_0^2$ und ist somit fast ausschließlich für den Anstieg des chemolumineszenten Reaktionsquerschnitts σ^* mit der Stoßenergie verantwortlich.
2. Der Anstieg des K'_4 -Einfangquerschnitts mit E_{cm} bleibt auch bei großer Schwingungsanregung ($v = 24$) erhalten, fällt aber sowohl absolut als auch relativ geringer aus als bei $v = 0$.
3. Bestimmt wird die Stoßenergieabhängigkeit bei $v = 24$ vom Verhalten des Einfangquerschnittes der Kreuzung K'_2 , der eine deutliche Abnahme mit wachsendem E_{cm} zeigt. Dieser Effekt relativiert sich zwar aufgrund der Tatsache, dass der gequenchete Anteil von knapp 50% bei $E_{cm} = 0.2\text{eV}$ auf 40% bei 0.5eV fällt. Dies ändert aber

nichts daran, dass wie bereits im Kapitel 6.5 erwähnt, die Erhöhung der Stoßenergie bei großer Schwingungsanregung des Na_2 zu einer geringen Abnahme von σ^* führt.¹⁶

Die große Zunahme des Einfangquerschnittes der Kreuzung K'_4 bei $v=0$ ist eindeutig eine Folge der Barriere, die um den Gleichgewichtsabstand $r_e(Na_2)$ herum relativ hoch ist. Bedenkt man, dass zusätzlich noch die Zentrifugalbarriere zu überwinden ist, so können im Fall $v=0$ und niedrigem E_{cm} nur zentrale Stöße zur Reaktion führen. Zusätzliche Stoßenergie erweitert eindeutig den Stoßparameterbereich für die energetische Erreichbarkeit dieser Kreuzung und führt infolge der starken Kopplung zu stark erhöhter Reaktivität.¹⁷ Da aber eine Erhöhung der Schwingungsanregung zu einem mittleren Absinken der Barriere führt (s. oben), ist der Stoßenergieeffekt bei $v=24$ natürlich auf höherem „Einfangsniveau“ geringer. Auch die starke Abnahme des Einfangquerschnitts von K'_2 mit E_{cm} bei großer Targetvibration ist die Folge des Absinkens der Barriere mit Zunahme des Na_2 -Abstandes, die für große r sogar nahezu verschwindet. Höhere Stoßenergie führt dann - die Kopplungsstärke ändert sich ja nicht - nach Landau-Zener zunehmend zu diabatischem Durchlaufen dieser Kreuzung und damit zur Abnahme des Einfangquerschnitts. Die Unabhängigkeit der Querschnitte von E_{cm} bei $v=0$ lässt sich durch die gegenseitige Neutralisation der beiden eben beschriebenen Effekte - Erreichbarkeit höherer Barrieren, Abnahme des Einfangquerschnitts infolge höherer Kerngeschwindigkeiten - erklären. Die Konkurrenz dieser beiden Effekte bestimmt nicht nur einzelne Einfangquerschnitte, sondern das Stoßenergieverhalten der ganzen Reaktion. Es sei an die Diskussion im Zusammenhang mit Abbildung 6.10 erinnert.

¹⁶Unterstützt von der in Kap. 6.5 erwähnten Tatsache, dass die Rückkehrate in den Eingangskanal bei höheren v deutlich größer ist.

¹⁷Bezüglich der Aussagen zu Barrierenhöhen und Kopplungsstärken sei nochmals auf Abbildung 5.3 verwiesen.

6.8 Produktenergieverteilung

Abbildung 6.15 zeigt zum einen die chemolumineszente Produktenergieverteilung in Abhängigkeit von der Vibrationsanregung des Targetmoleküls, zum anderen die entsprechende Verteilung in Abhängigkeit von der relativen Stoßenergie. Die im Ausgangskanal zur Verfügung stehende Energie setzt sich aus aus relativer Stoßenergie, innerer Energie des Targets und Exoergizität des Kanals $NaCl+Na^*(3^2P)$, d.h. Exoergizität des Grundzustands vermindert um die Na -Anregungsenergie, zusammen. Es können folgende Feststellungen bezüglich der Verteilung dieser „Nichtanregungsenergie“ getroffen werden.

- Der größte Teil der Gesamtenergie, ca. 45-55% je nach E_{cm} und v , geht in die elektronische Anregung ($77.3mH=2.1eV$) des $Na(3^2P)$.
- Der Großteil der Nichtanregungsenergie fließt in innere Energie des Produktmoleküls. Der Anteil der Translationsenergie an der Gesamtenergie beträgt nahezu

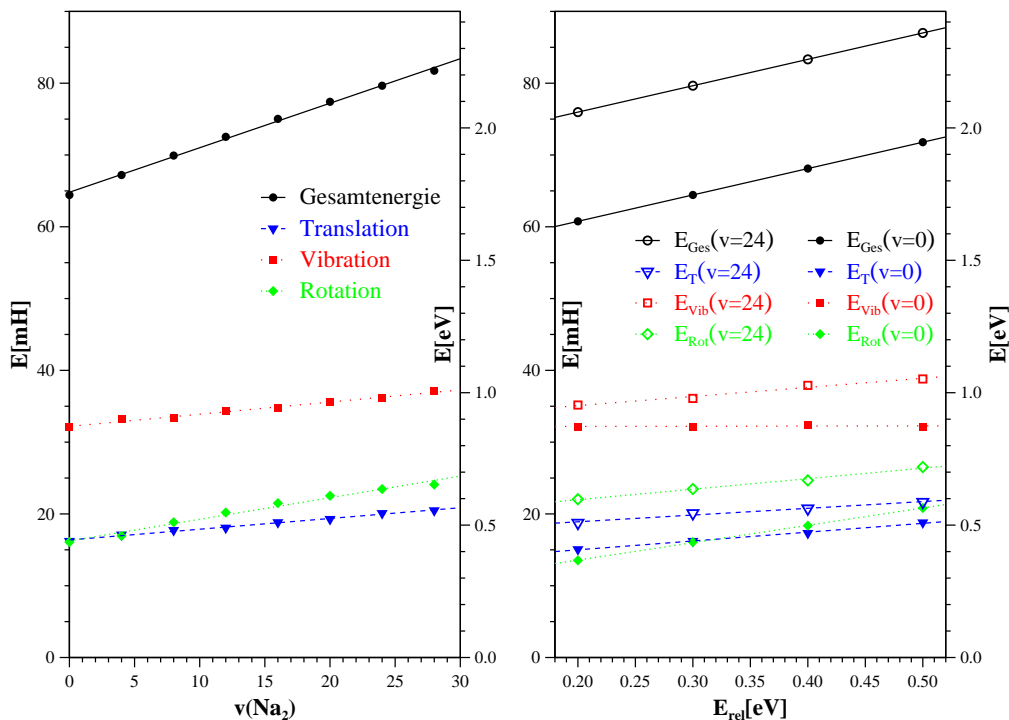


Abbildung 6.15: Die chemolumineszente Produktenergieverteilung für den Kanal $NaCl+Na^*(3^2P)$ in Abhängigkeit von
 a) der Vibrationsanregung des Na_2 bei $E_{cm} = 0.3eV$,
 b) der relativen Stoßenergie E_{cm} bei $v=0$ und $v=24$.

Anregung	T	V	R
v bei $0.3eV$	25	25	50
E_{rel} bei $v=0$	32	1	67
E_{rel} bei $v=24$	25	45	30

alle Angaben in [%]

Tabelle 6.5: Verteilung zusätzlicher Schwingungsenergie des Targets bzw. Stoßenergie auf Translation, Vibration und Rotation im Ausgangskanal

konstant 25%, unabhängig von $v(Na_2)$ bzw. E_{cm} .

- Die innere Energie verteilt sich bei kleinem v und kleinem E_{cm} im Verhältnis 2:1 auf Vibration und Rotation (50%↔25%) bzw. 1.5:1 für große v und/oder hohe Stoßenergien (45%↔30%).

Der hohe Anteil an innerer Energie des Produktmoleküls ist typischerweise ein Charakteristikum stark exothermer Reaktionen mit früher Energiefreisetzung, s. z.B. Kuntz [64], J. Polanyi (Nobel-Vortrag 1987) [68]. Allerdings lässt sich die hier untersuchte Reaktion nur schwer in solche Charakteristika einordnen, was mit der Vielzahl an Kreuzungen und deren unterschiedlichem Verhalten bezüglich Kopplungsstärke und Reaktionsbarrieren zusammenhängt. Selbst einzelne Kreuzungen ändern ihren Charakter schon sehr stark bei unterschiedlicher geometrischer Annäherung der Stoßpartner. Schaut man sich die nahezu barrierefreie Reaktion zwischen den Zuständen A'_{1k} und A'_{2i} oder A''_{1k} und A''_{1i} im kollinearen Fall an (Abbildung 5.7a), so kann man nicht wirklich von früher Energiefreisetzung sprechen. Die Ursache, warum trotzdem viel Energie in innere Energie umgesetzt wird, kann zumindest anhand des massengewichteten Höhenliniendiagramms (Abbildung 5.9) verstanden werden, unter dem Vorbehalt des mit massengewichteten Koordinaten verbundenen Näherungscharakters.¹⁸ Der Scherungswinkel $\vartheta'=90^\circ-\vartheta$ ist mit ca. 57° relativ spitz, sodass alleine aus dem Massenverhältnis folgt, dass ein Großteil der Energie aus der starken Beschleunigung infolge des steilen ionischen Potentials in Schwingungsenergie umgewandelt wird.

Aufgrund der großen Reaktionsexoergizität im Vergleich zur zusätzlichen Energie durch Schwingung bzw. Stoßenergie ändern sich die absoluten Anteile von Translation, Vibration und Rotation nur wenig, auch wenn die Zunahme des Rotationsanteils durch Schwingungsanregung z.B. deutlich sichtbar ist. Deutlicher wird dieser Zusammenhang aber, wenn man sich in Tabelle 6.5 anschaut, in welche Energieform zusätzliche Targetvibration bzw. relative Stoßenergie umgesetzt wird. Zusätzliche Energie durch Schwingungsanregung des Targets sowie Stoßenergie bei $v = 0$ wird zu mindestens 50% in Rotationsenergie umgesetzt! Dieser sehr hohe Rotationsanteil hat in beiden Fällen dieselbe Ursache, nämlich gemäß Kapitel 6.4 die Ausdehnung des Stoßparameterbereichs.

¹⁸Zur Bedeutung von massengewichteten Koordinaten siehe Abschnitt 5.3.2.

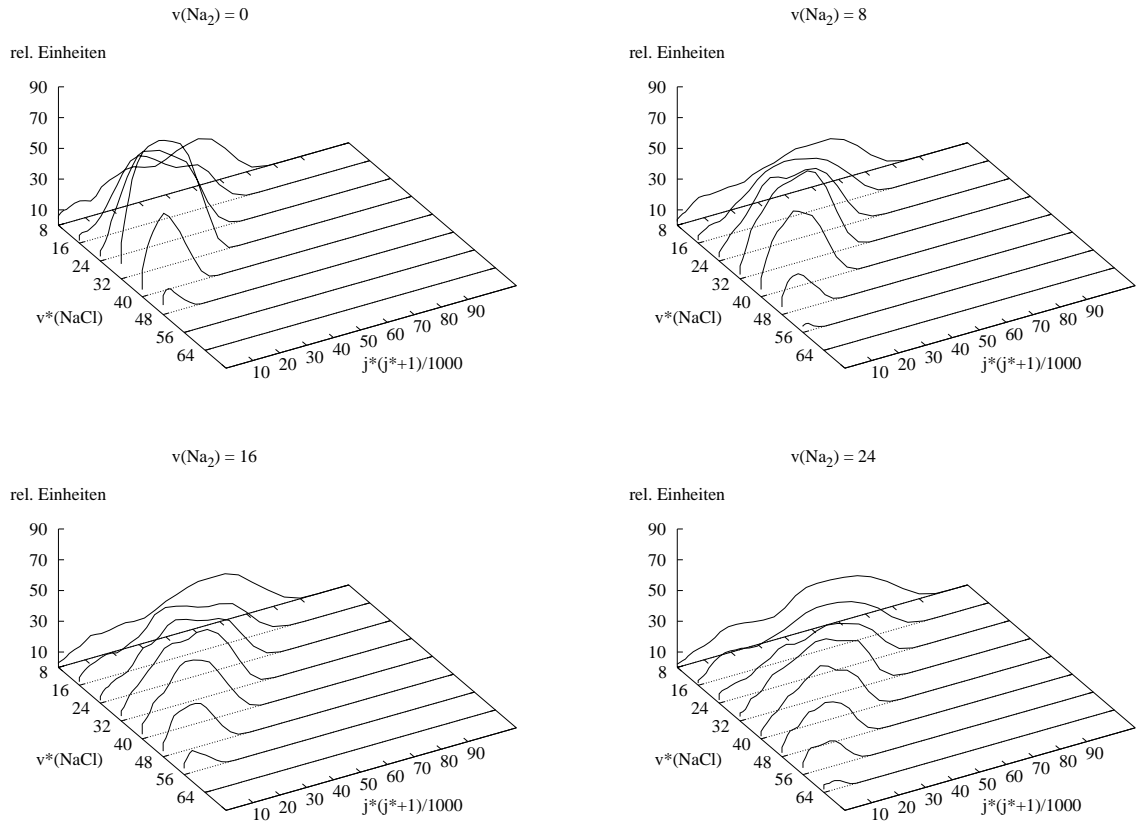


Abbildung 6.16: Die (geglättete) chemolumineszenz (v^*, J^*)-Verteilung für die zustandsspezifischen Übergänge ($v, 9 \rightarrow v^*, J^*$) mit $v=0, 8, 16, 24$ bei $E_{cm}=0.3eV$.

Die sich daraus ergebenden größeren Gesamtdrehimpulse ziehen zwangsläufig, wie am Ende dieses Kapitels dargelegt wird, höhere Rotationsanregungen im Produktmolekül nach sich, zumal bei einer als gleich angenommenen Relativgeschwindigkeit und gleichem „Stoßparameter“ im Ein- und Ausgangskanal der Bahndrehimpuls im Ausgangskanal infolge der (reduzierten) Massenverhältnisse ($\mu_{Cl-Na_2} \leftrightarrow \mu_{Na-NaCl}$) um ca. 20% niedriger ist. Bei $v = 24$ stellt sich, wie bei anderen Größen auch (z.B. differentieller Reaktionsquerschnitt), eine Sättigung dieses Effektes ein, da der Stoßparameterbereich bei $v = 24$ durch zusätzliche Stoßenergie nur wenig beeinflusst wird.

Wie sich die innere Energie im Detail auf die verschiedenen Zustände (v^*, J^*)¹⁹ in Abhängigkeit von der Schwingungsanregung des Targets verteilt, zeigt Abbildung 6.16. Die

¹⁹Der Stern soll andeuten, dass hier die chemolumineszenten Kanäle $NaCl + Na(3^2P)$ untersucht werden.

besetzten v^* - und J^* -Zustände wurden dabei in Gruppen zusammengefasst, die jeweils 8 bzw. 10 Quantenzahlen umfassen, d.h. die Kurve bei $v^*=16$ beinhaltet alle Trajektorien mit v^* -Quantenzahlen von 9 bis 16. Der Grid bzgl. der Rotationsquantenzahl des Produktmoleküls $NaCl$ ist damit trotz Auftragung gegen $J^*(J^*+1)$ äquidistant in J^* . Man kann gut erkennen, dass es mit zunehmender Schwingungsanregung $v(Na_2)$ zu einer Verbreiterung der Verteilung über größere Bereiche hinweg kommt. Dies gilt sowohl für die Vibration als auch die Rotation und ist im Rahmen der Statistik natürlich mit dem größeren zugänglichen Phasenraumvolumen zu erklären. Nichtsdestotrotz zeigen insbesondere die J^* -Verteilungen bei festem v^* eine deutliche Abweichung von der statistischen Gleichverteilung, da die Koordinatenachsen entsprechend ihres statistischen Gewichts skaliert sind. Die Ursache hierfür ist neben dynamischen auch in kinematischen Gegebenheiten zu suchen, wie z.B. in der Energie- und Drehimpulserhaltung. Für letztere kann unter Berücksichtigung des Scherungswinkels ϑ' der massengewichteten Koordinaten nach Levine und Bernstein [69] zwischen den Drehimpulsen \mathbf{J}, \mathbf{L} vor bzw. $\mathbf{J}^*, \mathbf{L}^*$ nach dem Stoß folgende Beziehungen formuliert werden:

$$\mathbf{J}^* = \mathbf{L} \sin^2 \vartheta' + \mathbf{J} \cos^2 \vartheta' + \mathbf{d} \cos^2 \vartheta' \quad (6.13)$$

$$\mathbf{L}^* = \mathbf{L} \cos^2 \vartheta' + \mathbf{J} \sin^2 \vartheta' - \mathbf{d} \cos^2 \vartheta', \quad (6.14)$$

wobei der Vektor \mathbf{d} durch die Dynamik des Systems bestimmt ist. Da \mathbf{L} sehr groß werden kann, kann \mathbf{J} im allgemeinen, d.h. außer für zentrale Stöße, gegenüber \mathbf{L} vernachlässigt werden, womit $\mathbf{J} \approx \mathbf{L}$ ist. Berücksichtigt man ferner, dass ϑ' , wie bereits erwähnt für $Na_2 + Cl$ ca. 57° beträgt und somit $\sin^2 \vartheta' = 0.7$ ist, so erkennt man, dass - unter Vernachlässigung des dynamischen Faktors - eine direkte Kopplung zwischen Eingangsbahndrehimpuls und Drehimpuls des Produktmoleküls besteht. In anderen Worten, die J -Verteilung spiegelt mehr oder weniger deutlich den Bahndrehimpuls des erfolgreichen Stoßes im Eingangskanal wider. Insbesondere die Stöße, die bei großen Stoßparametern stattfinden, führen aufgrund der Dominanz des ersten Termes in Gleichung 6.13 zwangsläufig zu großen Rotationsanregungen. Diese Aussagen gelten allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Energieerhaltung solche großen Rotationsanregungen im Molekül zulässt. Der Einfluss der Energieerhaltung lässt sich deutlich an der nahezu linearen Korrelation von $J_{max}^*(J_{max}^*+1)$ mit v^* ablesen, wobei J_{max}^* dem J^* an der Abbruchkante der J^* -Verteilung entspricht. Je höher die Vibrationsenergie, desto geringer der zu $J^*(J^*+1)$ proportionale Anteil der Rotationsenergie, d.h. desto kleiner J_{max}^* . Das Maximum der J^* -Verteilung pro „ v^* “ ergibt sich folglich als Kompromiss zwischen der hohen Rotationsanregung infolge der großen Exothermizität der Reaktion sowie der Korrelation großer Stoßparameter mit dem Produktmoleküldrehimpuls einerseits und der Energieerhaltung andererseits.

6.9 Differenzen zwischen Theorie und Experiment

Abschließend soll das in dieser Arbeit in erster Linie verwendete Trajektorienverfahren ATFS kritisch hinterfragt werden, sowohl was das Verfahren an sich, als auch was die zugrundegelegten adiabatischen Flächen betrifft. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Untersuchung des Einflusses der Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie dem Fall klassisch verbotener Sprünge, sog. „frustrierter Sprünge“. Dies geschieht vor dem Hintergrund, mögliche Gründe für die Diskrepanz aufzuzeigen, die sich bei der aktuellsten experimentellen Messgröße im Bereich der Alkali-Halogen-Reaktionen, dem relativen chemolumineszenten Reaktionsquerschnitt σ_{rel}^* , zwischen Theorie und Experiment ergeben hat (s. Kap. 6.5).

6.9.1 Spin-Bahn-Kopplung

Sämtliche Flächen wurden unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung berechnet, die die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Spins und des Bahndrehimpulses der Elektronen wiedergibt. Um diesen eigentlich relativistischen Effekt auch bei nichtrelativistischem Ansatz der Schrödinger-Gleichung zu erfassen, muss der Hamiltonoperator explizit um einen Term erweitert werden, der sich im (atomaren) N-Elektronenfall - aufgrund der direkten Proportionalität von magnetischem Spin- bzw. Bahnmoment zum Spin bzw. Bahndrehimpuls - in sehr guter Näherung zu

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{i=1}^N g(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (6.15)$$

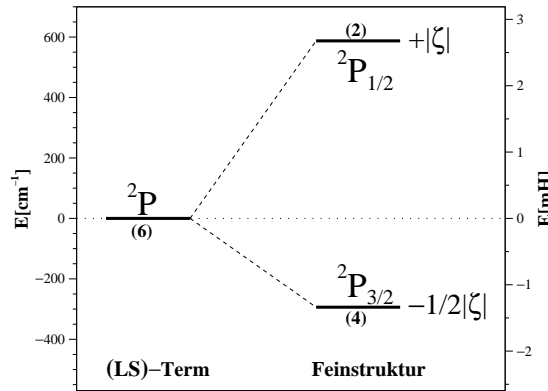
ergibt²⁰, mit

$$g(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_{eff}}{dr}. \quad (6.16)$$

V_{eff} entspricht dabei dem effektiven Eielektronenpotential in der Zentralfeldnäherung [71]. Da $\hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$ zwar noch mit $\hat{\mathbf{J}}$, aber nicht mehr mit $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ vertauscht, bleiben alleine J und M_J gute Quantenzahlen. Ist die Spin-Bahn-Kopplung klein gegenüber der Elektronenwechselwirkung²¹, sodass die LS- oder Russell-Saunders-Kopplung gilt, so ergibt sich die Energieaufspaltung durch \hat{H}_{SB} in erster Ordnung Störungsrechnung aus den Diagonalelementen der durch die Quantenzahlen L, M_L, S, M_S bzw. L, S, J, M_J gekenn-

²⁰Kleine Buchstaben stehen wie üblich für Ein-, große für Mehrelektroneneigenschaften.

²¹vermindert um den in der Zentralfeldnäherung enthaltenen Abschirmungseffekt.


 Abbildung 6.17: Feinstrukturaufspaltung des LS-Grundterms $Cl(^2P)$

zeichneten ungestörten Eigenfunktionen zu²²

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{SB} &= \langle nLSJM_J | \hat{H}_{SB} | nLSJM_J \rangle \\
 &= \zeta(nLS) \langle nLSJM_J | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | nLSJM_J \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \zeta(nLS) \langle nLSJM_J | \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 | nLSJM_J \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \zeta(nLS) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (6.17)
 \end{aligned}$$

Dabei wurde im ersten Schritt davon Gebrauch gemacht, dass die Operatoren $\hat{H}_{SB} = \sum_{i=1}^N g(r_i) \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i$ und $\hat{H}'_{SB} = \zeta(nLS) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ die gleichen Matrixelemente ergeben (siehe [71], Kap. 16.2.4). $\zeta(nLS)$ ist ein von L und S , aber nicht von J , abhängiger Zahlenfaktor, die sog. Spin-Bahn-Kopplungskonstante, die sowohl positiv als auch negativ sein kann. Gibt es nur eine nicht abgeschlossene Schale, so ist $\zeta > 0$ für weniger als zur Hälfte, $\zeta < 0$ für mehr als zur Hälfte gefüllte Schalen.

Für das hier interessierende Cl -Atom spaltet der LS -Grundterm 2P infolgedessen in die Feinstrukturterme $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ auf. Die Energieshifts betragen $\Delta E_{\frac{3}{2}} = \frac{1}{2}\zeta$ bzw. $\Delta E_{\frac{1}{2}} = -\zeta$ relativ zum ungestörten LS-Niveau. Mit einer SB-Konstanten von $\zeta_{Cl}(^2P) = -587 \text{ cm}^{-1} = -2.68 \text{ mH} = -0.073 \text{ eV}$ folgt, dass der 2-fach entartete $Cl(^2P_{1/2})$ -Zustand $881 \text{ cm}^{-1} = 4.01 \text{ mH}$ über dem 4-fach entarteten $Cl(^2P_{3/2})$ -Grundzustand liegt (s. Abbildung 6.17). Neben der im Eingangskanal dominierenden Spin-Bahn-Kopplung des 2P -Zustands des Cl -Atoms gibt es natürlich einen analogen Spin-Bahn-Effekt durch das $Na^*(3^2P)$ -Atom im Ausgangskanal. Dieser fällt jedoch aufgrund der um mehr als eine Größenordnung kleineren Konstanten $\zeta_{Na}((3^2P)) = 11.5 \text{ cm}^{-1} = 0.05 \text{ mH}$ wesentlich geringer aus und ist sicher vernachlässigbar angesichts der hohen Überschussenergie im Ausgangskanal.

²²n steht stellvertretend für alle anderen Quantenzahlen.

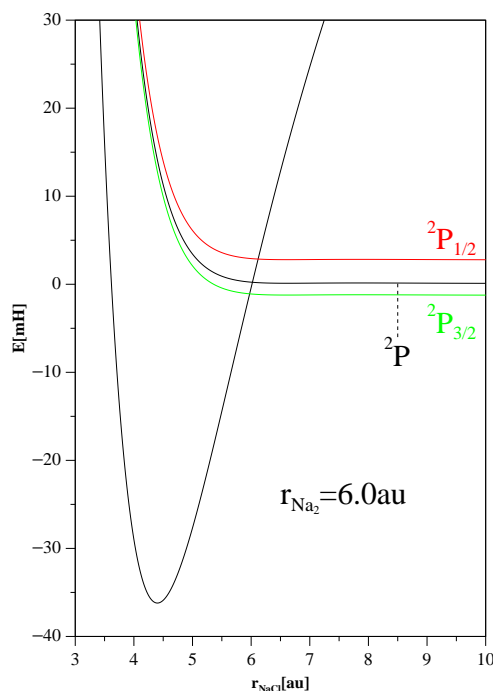


Abbildung 6.18: Effekt der SB-Wechselwirkung in 1.Ordnung Störungstheorie (Energie-shift) in A'' im kollinearen Fall

Asymptotisch führt die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Eingangskanal zu einer Aufspaltung der ohne SB-Kopplung entarteten, kovalenten $Na_2 + Cl(3^2P)$ -Zustände. In erster Ordnung Störungstheorie, d.h. unter Vernachlässigung des einsetzen- den Kopplungseffektes bei Annäherung der Stoßpartner, bleiben die asymptotische ener- getische Absenkung des $^2P_{3/2}$ -Zustandes um $\frac{1}{2}\zeta$ bzw. die Anhebung des $^2P_{1/2}$ -Zustandes um $-\zeta$ (ζ negativ!) während des Annäherungsprozesses erhalten. Auf diesem Nähe- rungslevel wurden Trajektorienrechnungen durchgeführt, um zu erkennen, ob schon die energetische Verschiebung der kovalenten Zustände relativ zum SB-freien System und die damit verbundene Verschiebung der Kreuzungen zu einer deutlichen Änderung der Querschnitte führt. Die diabatischen Koppелеlemente wurden bei der Verschiebung der Flächen unverändert gelassen. Abbildung 6.18 zeigt den Effekt auf die Potentialflächen bzw. -kurven, der sich in dieser Näherung für die Symmetrie A'' ergibt.

Da sich die SB- Cl -Eigenzustände als Linearkombinationen der ungestörten $|M_L M_S\rangle$ - Zustandsfunktionen gemäß

- $^2P_{1/2}$: $\frac{1}{\sqrt{3}} (|0 \frac{1}{2}\rangle - \sqrt{2} |1 -\frac{1}{2}\rangle)$, $\frac{1}{\sqrt{3}} (|0 -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{2} |-1 \frac{1}{2}\rangle)$
- $^2P_{3/2}$: $|1 \frac{1}{2}\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} |0 \frac{1}{2}\rangle + |1 -\frac{1}{2}\rangle)$, $\frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} |0 -\frac{1}{2}\rangle + |-1 \frac{1}{2}\rangle)$, $|-1 -\frac{1}{2}\rangle$

v	$\Delta\sigma^*(^2P_{1/2})$	$\Delta\sigma^*(^2P_{3/2})$	$\Delta\bar{\sigma}^*\left(^2P_{\frac{3}{2}} : ^2P_{\frac{1}{2}} = 2 : 1\right)^a$
0	-2.5%	+5.4%	+0.1%
20	-2.3%	+6.8%	+0.7%

a: gemittelt im Verhältnis 2:1 der Entartungsgrade von $^2P_{3/2}$ zu $^2P_{1/2}$

Tabelle 6.6: Mittlere prozentuale Abweichung der chemolumineszenten Reaktionsquerschnitte bei um $\Delta E_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ geshifteten Startflächen gegenüber den ungeschifteten Querschnitten

ergeben und die M_L -Eigenzustände ihrerseits gemäß $|\pm 1 M_S\rangle = |A'(y)M_S\rangle \pm i |A''(x)M_S\rangle$ Linearkombinationen der gerechneten A' - und A'' -Zustände sind, wurden die Testrechnungen für die drei kovalenten Startflächen sowohl in „angehobener“ als auch „abgesenkter“ Form durch geführt. Die Ergebnisse der Testrechnungen sind in Form der prozentualen Abweichung zu den Ergebnissen der SB-freien Flächen in Tabelle 6.6 für Na_2 -Schwingungsquantenzahlen von $v = 0$ und $v = 20$ wiedergegeben. Die Zunahmen von ca. 6% bei angehobener kovalenter Fläche sowie die Abnahme von 2-3% bei abgesenkter Fläche erklären sich aus der Tatsache, dass im ersteren Fall die Kreuzungen zu größeren Kreuzungsradien R_x , im letzteren Fall zu kleineren R_x verschoben werden, womit bei nahezu konstanter Kopplung der Querschnitt leicht steigt bzw. fällt. Die Ursache für den vergleichsweise geringen Effekt trotz verhältnismäßig starker SB-Aufspaltung ist in der Tatsache zu sehen, dass die gesamte Reaktion hauptsächlich durch die inneren Kreuzungen bestimmt wird. Dort ist der Gradient der ionischen Potentialflächen sehr groß, der energetische Shift der kovalenten Eingangflächen führt zu einer vergleichsweisen geringen Verschiebung des Kreuzungsradius und damit zu einer geringen Änderung der nichtadiabatischen Kopplungsverhältnisse: Im Falle der kollinearen Annäherung in Abbildung 6.18 ändert sich der Kreuzungsradius r_{NaCl_x} z.B. nur von 6.02 auf 5.97 bzw. 6.12 a_0 . Entscheidend aber ist, dass der über die Population der Spin-Bahn gekoppelten Zustände gemittelte chemolumineszente Reaktionsquerschnitt unter Berücksichtigung der SB-Kopplung bis auf weniger als 1% mit demjenigen ohne SB-Kopplung übereinstimmt. Der energetische Shift alleine führt also zu keiner starken Abweichung. Inwieweit die zusätzlichen Kopplungen durch SB-Wechselwirkung, die unter anderem den Übergang zwischen Zuständen von A' - und A'' -Symmetrie ermöglichen, den Prozess beeinflussen, lässt sich aufgrund der Vielzahl von Kreuzungen nur schwer vorhersagen. Da die SB-Kopplungen aber eigentlich nur zwischen den kovalenten Zuständen wirksam sind, müsste es zu einem deutlichen Besetzungsungleichgewicht der ursprünglich äquivalent besetzten asymptotischen Zustände im Laufe des Annäherungsprozesses kommen, damit aufgrund der in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten unterschiedlichen Reaktivität der SB-freien Zustände in A' und A'' ein für den relativen Querschnitt messbarer Effekt zustande kommt. Ferner müsste sich das Ungleichgewicht im Falle höherer Schwingungsanregung selbst nochmal deutlich von dem bei geringer

Schwingungsanregung unterscheiden, was die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Effekt weiter vermindert. Letztendlich kann aber nur die sehr aufwendige Implementierung des vollständigen Spin-Bahn-Wechselwirkungseffektes darüber Auskunft geben.

6.9.2 Das TFS-Verfahren - Frustrierte Sprünge

Wie bereits erwähnt, ist die korrekte Behandlung sogenannter frustrierter Sprünge („frustrated hops“) im TFS-Algorithmus mit Schwierigkeiten verbunden. Wird während der Integration ein Sprung erforderlich, ist aber eine Korrektur der Kernimpulse entlang dem sog. „Hopping-Vektor“ \mathbf{h} unter Energie- und Drehimpulserhaltung nicht möglich, so spricht man von frustrierten Sprüngen. Der Hopping-Vektor ist in Richtung der nicht-adiabatischen Kopplung \mathbf{d} definiert:

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{d}}{|\mathbf{d}|} \quad (6.18)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Vektor \mathbf{h} im Raum der für die Trajektorienrechnungen verwendeten Jacobi-Koordinaten nach Abseparation der Schwerpunktsbewegung sechsdimensional ist. Die klassisch verbotenen frustrierten Sprünge können in drei Gruppen eingeteilt werden, nämlich in energie-, impuls- und drehimpulsverbotene Sprünge, je nachdem, welcher Erhaltungssatz verletzt würde. Energieverboten bedeutet, dass die Energie des Zielzustandes über der Gesamtenergie liegt. Ein Drehimpulsverbot liegt dann vor, wenn trotz ausreichender Gesamtenergie der Drehimpuls nicht erhalten werden kann. Unter Impulsverbot versteht man schließlich den Fall, dass zwar Energie- und Drehimpulserhaltung erfüllt werden könnten, aber nicht genügend Energie in Richtung des Hopping-Vektors vorhanden ist.

Die Problematik, die sich daraus ergibt, ist zweigeteilt: Zum einen stellt sich die praktische Frage, wie man bei einem frustrierten Sprung auf der Trajektorie weiterverfährt, d.h., ob man den Sprung einfach ignoriert oder aber eventuell die Impulskomponenten entlang \mathbf{h} invertiert, zum anderen ergeben sich von theoretischer Seite Konsequenzen bzgl. der Gültigkeit des TFS-Verfahrens. Beide Punkte werden im Folgenden diskutiert.

Theoretische Problematik

Von theoretischer Seite ergibt sich durch frustrierte Sprünge natürlich nur dann ein Problem, wenn diese mit einer nicht zu vernachlässigenden Häufigkeit auftreten. Das TFS-Verfahren beruht nämlich darauf, dass die Verteilung der Trajektorien - eine große Zahl N von Trajektorien vorausgesetzt - auf die am Prozess beteiligten Potentialflächen so erfolgt, wie es den gemittelten tatsächlichen Populationen entspricht. Dies setzt aber

v	A'			A''			Gesamt		
	E	I	I o. E	E	I	I o. E	E	I	I o. E
0	19.1	61.0	64.6	1.4	22.4	23.6	13.2	48.1	50.9
20	14.7	67.2	69.0	0.2	18.6	18.6	9.9	51.0	52.2

alle Angaben in Prozent; Gesamt= $(2A'+A'')/3$

Tabelle 6.7: Prozentsatz chemolumineszenter Trajektorien bei $E_{cm}=0.3eV$ mit mindestens einem I-, E- bzw. I- oder E-verbotenen Sprung

voraus, dass ein Sprung stattfinden kann, wenn er sich aufgrund des Fewest-Switches-Algorithmus ergibt. Je öfter diese Sprünge nicht ausgeführt werden können, desto mehr weicht die „Ist“-Verteilung von der „Soll“-Verteilung ab.

Tabelle 6.7 zeigt den Prozentsatz chemolumineszenter Trajektorien, die mindestens einen verbotenen Sprung beinhalten, aufgeschlüsselt nach Symmetrie A' und A'' sowie nach Ursache, d.h. (dreh-)impuls- (I) oder energieverboten (E). Man erkennt deutlich, dass die Mehrheit der reaktiven Trajektorien mindestens einen verbotenen Sprung aufweisen, wobei der Prozentsatz im Falle der ersten Symmetrie mit 60-70% sehr hoch ist. Ein ähnlich hoher Anteil (25-80%) frustrierter Sprünge wurde auch von Truhlar für Sprünge aus dem Grundzustand an Modellsystemen berichtet [36]. Der wesentlich geringere Prozentsatz in Symmetrie A'' erklärt sich schlicht durch die geringere Kreuzungszahl zwischen ionischen und kovalenten Zuständen im inneren Bereich (1:3), der leicht höhere für stärkere Schwingungsanregung in A' insbesondere dadurch, dass die innerste Kreuzung bei großen Na_2 -Abständen stark vermieden ist. Die hohen Prozentsätze zeigen zwei Dinge deutlich:

- Der energetische Schwellenbereich, bei dem die potentielle Energie der Kreuzungsregionen nahezu der Gesamtenergie entspricht, spielt für die komplexe $Na_2 + Cl$ -Reaktion mit vielen vermiedenen Kreuzungen eine wichtige Rolle. Das Unterlassen verbotener Sprünge, d.h. das Verbleiben auf der adiabatisch tieferen Fläche, ist im Eingangskanal als reaktionseinleitender Schritt zu interpretieren: die elektronische Funktion ändert dabei ihren Charakter von kovalent zu ionisch (Elektronensprung).
- Die Gültigkeit des TFS-Verfahren in Form der Selbstkonsistenz an sich wird in Frage gestellt.

Abgedeckt wird der letzte Punkt im Falle des Stoßes von Na_2 mit Cl durch die Tatsache, dass die Zahl der verbotenen Sprünge an sich immer noch klein ist im Vergleich zur tatsächlichen Zahl an Sprüngen, sodass der Populationstransfer im allgemeinen nicht zu stark beeinflusst wird. Trotz dieses prinzipiellen Problems haben die Untersuchungen von Truhlar an verschiedenen Testsystemen in den letzten Jahren eindeutig gezeigt, dass das TFS-Verfahren zur Zeit das beste semiklassische Verfahren zur Beschreibung nichtadiabatischer Prozesse darstellt [35],[36],[72].

v	$(+, +)$				$(-, +)$			
	$\sigma^*(A')$	$\sigma^*(A'')$	σ^*	σ_{rel}^*	$\sigma^*(A')$	$\sigma^*(A'')$	σ^*	σ_{rel}^*
0	81.3	102.5	88.4	1.00	77.0	85.6	79.9	1.00
10	100.5	93.4	98.2	1.11	97.5	81.0	92.2	1.15
20	132.9	82.7	116.2	1.32	122.7	80.1	107.8	1.32

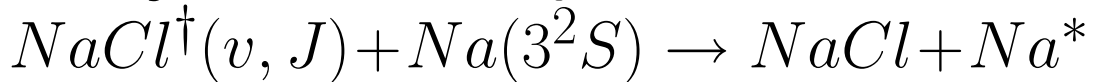
Tabelle 6.8: Chemolumineszente Reaktionsquerschnitte für die TFS-Verfahren $(+, +)$ bzw. $(-, +)$ in a_0^2 (s.Text).

Praktische Problematik

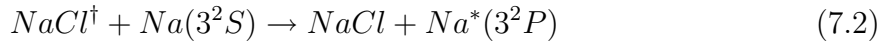
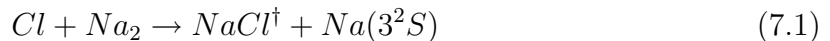
An der richtigen Vorgehensweise bei einem frustrierten Sprung wird nachwievord geforscht. Die Problematik liegt darin, dass ein frustrierter Sprung einer „künstlich“ geschaffenen Situation entspricht, die sich bei Verwendung von quasi- oder semiklassischen Trajektorienmethoden ergibt[73]. Eine korrekte Lösung im Rahmen der Quantenmechanik würde dazu führen, dass sich ein Wellenpaket in mehrere Teile aufspaltet, wenn seine gemittelte Energie (Energierwartungswert) zwischen den adiabatischen Potentialenergien zweier Zustände liegt, die eine vermiedene Kreuzung eingehen. Ein Teil läuft auf der unteren Fläche weiter, ein Teil wird auf der unteren Fläche reflektiert. Ferner ist natürlich auch eine Transmission bzw. Reflektion auf der oberen Fläche möglich, wenn sich das Wellenpaket nur eine begrenzte Zeit im klassisch verbotenen Gebiet aufhält, sodass die Unschärferelation erfüllt bleibt. Somit konzentriert sich die aktuelle Forschung darauf, welche klassische Vorgehensweise der quantenmechanischen Lösung am nächsten kommt. Unterschieden wird dabei einerseits zwischen impuls- und energieverbotenen Sprüngen (I,E), andererseits zwischen denjenigen, bei denen der verbotene Sprung ignoriert wird (+) bzw. die Kernimpulskomponenten entlang \mathbf{h} invertiert werden (-). $(-, +)$ bezeichnet dann das Verfahren, das bei I-verbotenen Sprüngen die Inversion der Kernimpulse zur Folge hat, während diese bei E-verbotenen Sprüngen unverändert bleiben. Truhlar et al., die längere Zeit das $(-, +)$ -Verfahren verwendet haben [31], [35], haben in jüngster Zeit gezeigt, dass das $(+, +)$ -Verfahren, das alle verbotenen Sprünge ignoriert, die beste globale Übereinstimmung mit quantenmechanischen Rechnungen bietet [36]. Da diesbezüglich das letzte Wort noch nicht gesprochen scheint und eigene grundsätzliche Untersuchungen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden, wurden zusätzlich Rechnungen mit dem $(-, +)$ -Verfahren durchgeführt, um den direkten Vergleich mit dem in dieser Arbeit verwendeten $(+, +)$ -Verfahren für das Stoßsystem Na_2Cl zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.8 dargestellt. Man erkennt, dass in allen Fällen, egal ob nach Symmetrien getrennt oder für die Gesamtreaktion, die Querschnitte des $(-, +)$ -Verfahrens unter denjenigen des $(+, +)$ -Verfahrens liegen. Dies lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, worin sich die Inversion der Kernimpulse vom Beibehalten der Impulse unterscheidet. Letzterer Fall bedeutet, wie oben angedeutet, dass sich die Trajektorie auf der tieferen adiabatischen Fläche weiterbewegt, im Bereich des Eingangskanals also mit

einem Elektronensprung einhergeht, der die Reaktion einleitet. Die Trajektorie verhält sich also reaktiv. Dahingegen entspricht eine Inversion dem Fall, dass die Trajektorie gegen einen Potentialwall läuft, was bei diabatischer Integration ja auch passieren würde. Die Trajektorie „kehrt um“, und bleibt diabatisch auf der Anfangsfläche. Es findet kein Elektronensprung statt, die Trajektorie durchläuft die Kreuzung nichtreaktiv. Es ist anzunehmen, dass die Wahrheit in der Mitte liegt. Entscheidend im Hinblick auf den Vergleich mit dem Experiment bleibt aber festzuhalten, dass sich bei Verwendung des $(-, +)$ -Verfahrens die Reaktionsquerschnitte zwar um ca. 8-9% vermindern, der relative Querschnitt σ_{rel}^* hingegen aber nahezu unverändert bleibt.

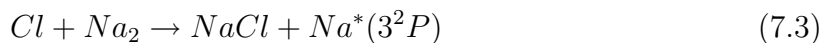
7 Analyse des Streuprozesses



Im abschließenden Kapitel soll die Frage geklärt werden, wie effektiv der Energietransfer bzw. die Umwandlung von Vibrations- in elektronische Anregungsenergie für obigen Prozess ist. Wie ausführlich in Kapitel 2.1 dargelegt wurde, stellte sich seit den Diffusionsflammenexperimenten von M. Polanyi [8] die Frage nach dem Grund der hohen Na-D-Emission für Reaktionen zwischen Natrium und Chlor. Es stellte sich schnell heraus, dass die Reaktion von *Cl*-Atomen mit *Na*₂-Molekülen dafür verantwortlich war. Seitdem kam es zu kontroversen Diskussionen, was den Mechanismus dieser Anregung betrifft, wobei die Wirksamkeit des indirekten Mechanismus



im Vergleich zum direkten Mechanismus



im Mittelpunkt stand.

M. Polanyi befürwortete eindeutig den indirekten Mechanismus aufgrund der experimentellen Feststellung, dass ein Zusatz des Inertgases Stickstoff bei geringen Drücken zu einer starken Löschung der Lumineszenz führt. Die Beobachtung, dass die mittleren Stoßzeiten bei den Flammenexperimenten im Bereich der Lebensdauer schwingungsangeregter *NaCl*[†]-Moleküle, aber deutlich größer als die Strahlungslebensdauer von *Na*^{*} waren, ließen nur den obigen Schluß zu. Auch die gemessene hohe Reaktionswahrscheinlichkeit des Prozesses *KCl*[†] + *Na* → *K*^{*} + *NaCl* unter Einzelstoßbedingungen spricht dafür [74].

Die frühen theoretischen Untersuchungen von Magee [6] (1940) sowie die Phasenraumergebnisse von Pechukas [7] zeigten jedoch auf, dass auch der direkte Mechanismus einen

vergleichbaren Beitrag liefern sollte. Diese Aussagen wurden durch die Molekularstrahl-experimente von Struve, der die Effizienz des direkten Prozesses unter Einzelstoßbedin-gungen nachweisen konnte, und die Flammenexperimente von Kitigawa [12] bestätigt. Kitigawa konnte zeigen, dass seine Ergebnisse vom Ort der Apparatur abhängig wa-ren. Im unteren, dem „ Na “-Teil der Messröhre konnten die Ergebnisse von M. Polanyi bestätigt werden, im oberen Teil war der Löschprozess sehr viel weniger wirksam in Übereinstimmung mit den für angeregte Na^* -Atome typischen Lebenszeiten von 10^{-8} s. Aus ihren Ergebnissen schlossen sie: „Der Wirkungsquerschnitt von 7.3 scheint zumin-dest vergleichbar zu demjenigen, der nichtangeregtes $AX+A$ ergibt (7.1), und 7.3 kann sogar der dominante Reaktionsweg sein“ [13]. Dass dem so ist, haben die Ergebnisse im vorherigen Kapitel 6 eindrucksvoll bewiesen.

Womit noch die Frage zu klären wäre, wie effektiv denn nun die Umwandlung von Schwingungsenergie in elektronische Anregungsenergie, d.h. der Prozess in 7.2 wirklich ist. Abbildung 7.1 gibt einen Überblick über die Energien der Zustände im (Eingangsbzw.) Ausgangskanal unter Einbeziehung von Rotations-Schwingsniveaus, sodass die für den Transfer notwendigen Energien abgeschätzt werden können. Unter Vernachlässigung der Stoßenergie muss das $NaCl^\dagger$ im elektronischen Grundzustand bei $J=0$ mindestens eine Schwingungsanregung v von knapp über 60, bei $J=230$ von mindestens 45 besitzen, um die notwendige Anregungsenergie $3^2S \rightarrow 3^2P$ aufbringen zu können.

Da mit den gekoppelten Flächen im Ausgangskanal alle Voraussetzungen für Trajektori-enrechnungen zum Anregungsprozess gegeben sind, wurde auch diese Energietransferre-aktion näher untersucht. Tabelle 7.1 zeigt die berechneten Werte des chemolumineszen-ten Reaktionsquerschnittes $\sigma_{3^2P+4^2S}^*$, unter Einbeziehung der Besetzung des $Na^*(4^2S)$ -Zustandes der Reaktion 7.3. Wie bereits erwähnt, wurden höher angeregte Zustände in der Trajektorienrechnung nicht erfasst.

Zusammengefasst ergeben sich folgende Ergebnisse bezüglich der Abhängigkeit von re-lativer Stoßenergie sowie Vibrations- und Rotationsanregung des Targetmoleküls:

1. Die Anregungsquerschnitte sind für alle v, J, E_{cm} -Kombinationen klein im Ver-gleich zu denjenigen der $Na_2 + Cl$ -Reaktion. Die Anregungswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit vom Stoßparameter $P(b)$ liegen selbst bei zentralen Stößen, die die höchste Reaktivität zeigen, grundsätzlich deutlich unter 10%.
2. Die Erhöhung der inneren Energie in Form von Vibration oder Rotation führt stets zu einer Erhöhung des Reaktionsquerschnittes σ^* .
3. Die Erhöhung der relativen Stoßenergie führt nur dann zu einer Erhöhung von σ^* , wenn durch die zusätzliche Energie der angeregte Kanal erst geöffnet wird. Bei ausreichender innerer Energie wirkt sich zusätzliche kinetische Relativenergie leicht querschnittmindernd aus.

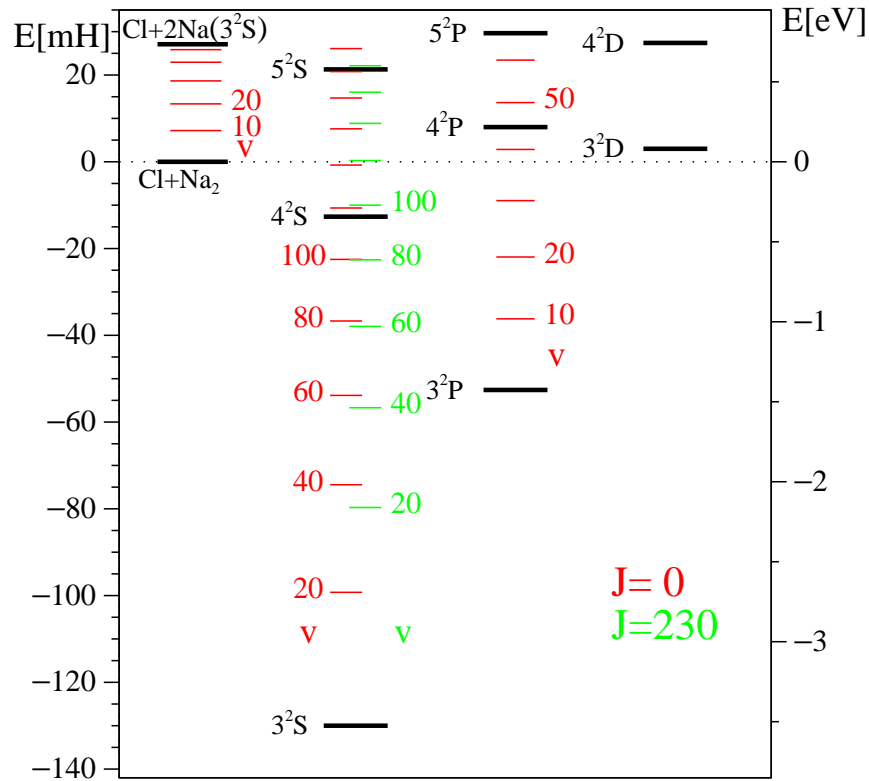


Abbildung 7.1: Energieniveaus der Systeme $NaCl(v, J) + Na(X)$ sowie $Na_2(v) + Cl$.

4. Übersteigt die Gesamtenergie die Dissoziationsgrenze, so kommt es zu einer deutlichen Abnahme des Anregungsquerschnittes
5. Der Bildungsquerschnitt für Na_2+Cl ist in Tabelle 7.1 nicht eingetragen, weil er in allen Fällen vernachlässigbar klein war, d.h. stets kleiner als $0.5a_0^2$.

Ein Hauptgrund für die vergleichsweise kleinen Anregungsquerschnitte ist sicherlich in der relativen Zustandsdichte zu suchen. Dieses Argument gilt jedoch nur eingeschränkt, wenn es dynamische Gründe für eine deutliche Abweichung von der statistischen Verteilung gibt, wie in Kapitel 6.6 dargelegt. Die deutliche relative Erhöhung mit zunehmender Vibrations- bzw. Rotationsanregung hat tatsächlich nicht ausschließlich statistische Gründe, sondern geht einher mit charakteristischen Veränderungen der aus den Potential- und Koppелеlementflächen resultierenden Kräfte und Kopplungsstärken. Abbildung 7.2 zeigt das diabatische Koppелеlement H_{12} zwischen den beiden tiefsten diabatischen Zuständen A'_{1x} und A'_{2x} im Ausgangskanal in Abhängigkeit vom Winkel $\alpha = \angle(NaClNa) - 180^\circ$ entspricht $D_{\infty h}$ bzw. C_{2v} - sowie dem $NaCl$ -Abstand r_{NaCl} .

Man erkennt die Abnahme der Kopplung mit dem Winkel, was auf die abnehmen-

7 Analyse des Streuprozesses $NaCl^\dagger(v, J) + Na(3^2S) \rightarrow NaCl + Na^*$

$E_{cm}=0.5eV$						
	$J=0$			$J=230$		
v	$\sigma_{3^2P+4^2S}^*$	$\sigma_{4^2S}^*$	σ_{Diss}	$\sigma_{3^2P+4^2S}^*$	$\sigma_{4^2S}^*$	σ_{Diss}
60	1.0 ± 0.3	0.0	0	8.2 ± 1.1	0.0	0
90	12.1 ± 1.4	0.0	0	17.1 ± 2.0	0.3	0
120	18.2 ± 1.8	0.0	0	20.1 ± 2.2	1.3	0
150	15.8 ± 2.2	0.8	0	11.1 ± 1.7	0.8	266
$E_{cm}=1.0eV$						
	$J=0$			$J=230$		
v	$\sigma_{3^2P+4^2S}^*$	$\sigma_{4^2S}^*$	σ_{Diss}	$\sigma_{3^2P+4^2S}^*$	$\sigma_{4^2S}^*$	σ_{Diss}
30	0.0 ± 0.0	0.0	0	1.9 ± 0.4	0.0	0
60	4.1 ± 0.7	0.0	0	9.8 ± 1.6	0.0	0
90	11.3 ± 1.3	0.0	0	15.4 ± 1.9	1.0	0
120	16.6 ± 1.6	0.8	0	13.3 ± 1.8	1.0	120
$E_{cm}=2.0eV$						
	$J=0$			$J=230$		
v	$\sigma_{3^2P+4^2S}^*$	$\sigma_{4^2S}^*$	σ_{Diss}	$\sigma_{3^2P+4^2S}^*$	$\sigma_{4^2S}^*$	σ_{Diss}
30	1.4 ± 0.3	0.0	0	4.2 ± 0.7	0.1	0
60	8.8 ± 1.0	0.0	0	8.5 ± 1.1	0.7	15
90	11.1 ± 1.3	1.1	6	11.3 ± 1.3	1.7	119

alle Angaben in au, d.h. a_0^2

Tabelle 7.1: Chemolumineszente Reaktionsquerschnitte $\sigma^*(3^2P, 4^2S, \text{Dissoz.})$ für verschiedene v, J, E_{cm} -Kombinationen

de Na_2^+ -Wechselwirkung zurückzuführen ist, insbesondere aber die deutliche Abnahme mit dem Abstand r_{NaCl} infolge der abnehmenden Überlappungsmöglichkeit der beiden Elektronenverteilungen. Als Konsequenz daraus ergibt sich eine deutliche Abnahme der Kopplungsstärke mit r_{NaCl} und damit auch mit $v(NaCl)$. Die vermiedene Kreuzung in C_{2v} - bzw. $D_{\infty h}$ -Symmetrie wird dann immer schärfer, so dass ein diabatischer Durchgang durch den Kreuzungssaum wahrscheinlicher wird, in anderen Worten, die Wahrscheinlichkeit für den Wechsel auf die erste angeregte Zustandsfläche wächst.¹ Der Wechsel alleine ist natürlich nicht hinreichend für eine erfolgreiche Anregung, es muss auch noch genügend Translationsenergie vorhanden sein, um die Coulombbarriere im Ausgangskanal auf der ersten angeregten Fläche zu überwinden. Es sei an den diabatischen Charakter $NaCl^- + Na^+$ dieser Fläche erinnert. In anderen Worten, es muss genügend Energie vorhanden sein, um die nächsthöhere diabatische Kreuzung mit der

¹Es sei daran erinnert, dass sich die diabatischen Zustände als $Na^+ - Cl^- \cdots Na$ bzw. $Na - Cl^- \cdots Na^+$ charakterisieren lassen und ein diabatischer Durchgang durch die Kreuzung in C_{2v} damit den Anregungsprozess widerspiegelt.

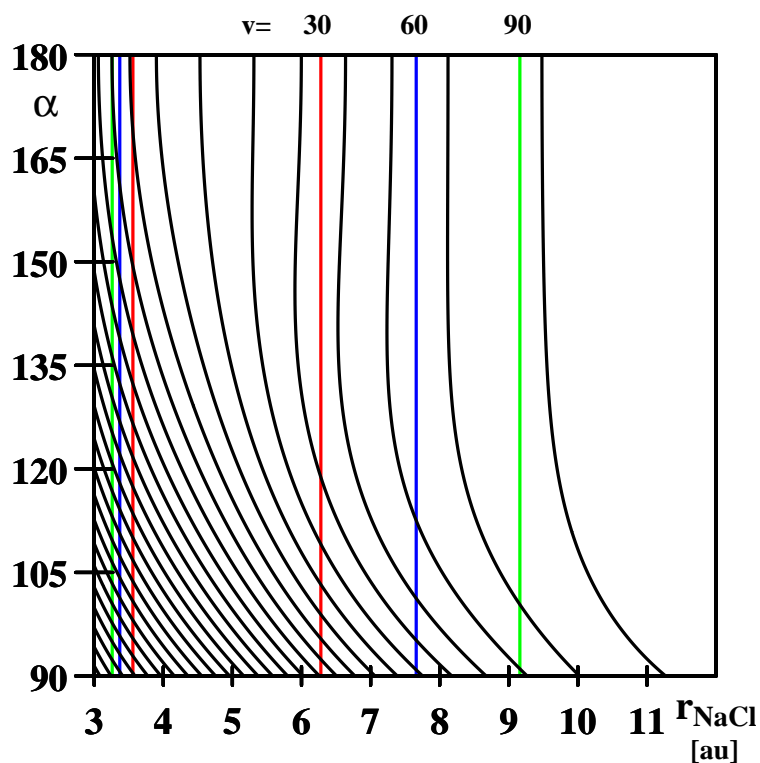


Abbildung 7.2: Höhenlinien des diabatischen Koppelements $H_{12}(\alpha, r_{NaCl})$ der beiden tiefsten Flächen in C_{2v} -Symmetrie; die senkrechten roten, blauen und grünen Linien geben die Wendepunkte für $v=30, 60$ und 90 bei $J=0$ wieder. Abstand der Linien: 1mH , beginnend mit der Höhenlinie 1mH rechts außen.

Fläche $NaCl + Na(3^2P)$ und damit den ersten angeregten Ausgangszustand noch zu erreichen. Das gleiche Argument, nämlich ein im Mittel größerer mittlerer r_{NaCl} -Abstand, gilt natürlich auch bei höherer Rotationsanregung, vor allem unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die aus dem Primärprozess 7.1 gebildeten $NaCl^\dagger$ -Moleküle extrem stark rotationsangeregt sind.

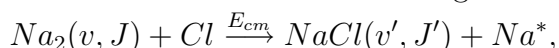
Die Dissoziation auf der Grundzustandsfläche als Konkurrenz zur Umwandlung von Energie in elektronische Anregungsenergie, einhergehend mit einer deutlichen Abnahme des untersuchten Querschnitts, ist ein in der Anregungsspektroskopie häufig beobachtetes Phänomen. Bildlich gesprochen muss die Energie nicht mehr kanalisiert werden, die Atome können sich „ohne Randbedingungen“, die sich aus der Bildung eines Moleküls ergeben, voneinander trennen. Auch statistische Argumente bestätigen diesen Befund, denn im Rahmen der Phasenraumtheorie hat das Öffnen des Kontinuumkanals zur Folge, dass das statistische Gewicht der übrigen Kanäle beträchtlich erniedrigt wird, der zugehörige Querschnitt infolgedessen sinkt.

Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für die Effektivität des indirekten Prozess [7.1,7.2](#) im Vergleich zum direkten Prozess [7.3](#)?

Für den Stoßprozess $Na_2 + Cl$ mit $v = 0$ ergibt sich eine mittlere Energieverteilung im Ausgangskanal $NaCl^\dagger + Na$ von $E'_{kin}:E'_{vib}:E'_{rot}=1:2:1$ (s.Kap. [6.8](#)). Für die in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchte Stoßenergie von $0.3eV$ entspricht dies einer mittleren Translationsenergie von ca. $1eV$ und inneren Anregungen von $v'(NaCl^\dagger) \simeq 60$ und $J'(NaCl^\dagger) \simeq 230$. Nimmt man diese mittlere Verteilung zum Maßstab, so erhält man aus Tabelle [7.1](#) einen Querschnitt für die Umwandlung von innerer Energie in elektronische von ungefähr $10a_0^2=2.8\text{\AA}^2$, ein verhältnismäßig kleiner Querschnitt, der die Schwierigkeit bzw. Ineffizienz der Energieübertragung widerspiegelt. Bedenkt man ferner, dass, wie der vorhergehende Abschnitt gezeigt hat, der direkte Prozess [7.3](#) alleine schon gegenüber dem Prozess [7.1](#) im Verhältnis 3:1 deutlich bevorzugt ist, so zeigen die Trajektorienenergebnisse erstmals eindeutig, dass der direkte Prozess um mindestens eine Größenordnung effektiver ist als der indirekte. Der sich im Laufe des letzten Jahrzehnte abzeichnende Trend, dem direkten Prozess zunehmende Bedeutung beizumessen, wird insofern bestätigt bzw. es wurde zum erstenmal eindeutig gezeigt, dass der direkte Prozess nicht nur gleichwertig, sondern absolut dominierend ist.

8 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die theoretische Untersuchung der Reaktion



die historisch eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Reaktionsmechanismen elementarer Reaktionen (Harpunen-Modell) [M.Polanyi, Magee (~1930-1950)] sowie der Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Charakteristika von Potentialflächen und experimentellen Messgrößen [J.C.Polanyi, Herschbach (Nobelpreis für Chemie 1986)] gespielt hat. Das besondere Interesse an Dialkali-Halogen-Reaktionen ergab sich aus ihrer Zugehörigkeit zur seltenen Klasse von dreiatomigen Reaktionen, bei denen es durch einen einfachen Stoß zur elektronischen Anregung des gebildeten Atoms kommt, d.h. die Chemolumineszenz atomarer Natur ist. Neuere Experimente von Bergmann ermöglichten erstmals die Untersuchung der Abhängigkeit des Chemolumineszenzverhaltens von der inneren Anregung des Targetmoleküls und waren der unmittelbare Anlass für diese Arbeit. Trotz der historischen Bedeutung der Dialkali-Halogen-Reaktionen gab es bis heute keine exakten theoretischen Untersuchungen dieser Systeme, was schlichtweg damit zusammenhing, dass ihre elektronische Struktur, aufgrund der mehrfachen Entartung der Atome im Ein- und Ausgangskanal, nur durch eine große Zahl stark wechselwirkender Potentialflächen zu beschreiben ist. Diese Arbeit stellt die erste konsequente Behandlung solcher Systeme auf der Basis von sehr genauen ab initio-MRCI-Rechnungen dar. Ausgehend von den berechneten adiabatischen Energieeigenwerten wurde mit Hilfe eines nicht-trivialen Diabatisierungsalgorithmus' die diabatische Hamiltonmatrix aufgebaut und alles in allem 32 diabatische Potential- und Koppelementflächen analytisch dargestellt. Dabei wurden Ein- und Ausgangskanal aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur getrennt voneinander beschrieben. Aufbauend auf einem Trajektorienprogramm für adiabatische Systeme wurde ein Trajektorienprogramm für nicht-adiabatische Systeme entwickelt, in welches neben dem klassischen Surface-Hopping-Algorithmus mit Landau-Zener-Sprungentscheidungen auch der von Tully Anfang der 90er Jahre entwickelte „Fewest Switches“-Algorithmus implementiert wurde. Dieses semiklassische Verfahren erlaubt es, quantenmechanische Effekte, wie z.B. Interferenzen bei kurz aufeinanderfolgenden nichtadiabatischen Gebieten, adäquat zu erfassen. Die Ergebnisse dieser verlässlichen Trajektorienrechnungen geben erstmals ein detailliertes Bild des Ablaufes eines chemischen Elementarprozesses, der durch eine Vielzahl elektronischer Potentialflächen und nichtadiabatischer Kopplungsgebiete geprägt ist.

Die wichtigsten Ergebnisse in Bezug auf das Reaktivitätsverhalten lauten:

Schwingungsenergieabhängigkeit: Die chemolumineszenten Querschnitte σ^* steigen bei $0.3eV$ Stoßenergie monoton von $88a_0^2$ bei $v=0$ auf $122a_0^2$ für $v=28$ an, der gesamte Reaktionsquerschnitt σ inklusive des strahlungslosen Grundzustands von 117 auf $188a_0^2$ (Struve [14] experimentell: $35-350a_0^2$ für den Chemolumineszenz-Querschnitt). Die relativen chemolumineszenten Reaktionsquerschnitte $\sigma_{rel}^* = \sigma^*(v)/\sigma^*(v=0)$ stimmen für v bis $10-12$ im Mittel gut mit dem Bergmann-Experiment [22] überein, zeigen aber eine mit wachsendem v zunehmende Abweichung ($\sigma_{rel}^*_{Exp}=1.23$, $\sigma_{rel}^*_{TFS}=1.39$ bei $v=28$).

Stoßenergieabhängigkeit: Eine Stoßenergieerhöhung von 0.2 auf $0.5eV$ führt bei $v=0$ zu einer Zunahme, bei $v=24$ zu einer Abnahme von σ bzw. σ^* ; es gibt jeweils Schwingungsquantenzahlen, die keinerlei Stoßenergieabhängigkeit zeigen („isosbestische v -Punkte“). Stoß- und Schwingungsenergie zeigen bei $v=0$ und $E_{cm}=0.3eV$ annähernd dieselbe relative Wirksamkeit. Die relative Stoßenergieabhängigkeit, bezogen auf σ_{rel}^* bei $0.3eV$, zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment bei $v=8$ und $v=16$.

Die Produktenergieverteilung ist von der hohen Exothermizität der Reaktion und dem Massenverhältnis geprägt. Die Energie (ohne die 3^2P -Anregungsenergie) wird zu ca. 75% in innere Energie des Produktmoleküls überführt. Zusätzliche Energie in Form von Vibrationsanregung des Targets bzw. Stoßenergieerhöhung bei kleinen $v(Na_2)$ wird infolge des wachsenden reaktiven Stoßparameterbereichs zu über 50% in Rotation umgesetzt, sodass sich der Rotationsanteil an der inneren Energie von ca. $1:2$ auf $2:3$ erhöht.

Der differentielle Reaktionsquerschnitt zeigt bei einer Stoßenergie von $0.3eV$ deutliche Bevorzugung der Streuung in Vorwärtsrichtung in Bezug auf das stoßende Cl -Atom, die durch Vibrationsanregung des Na_2 sowie zusätzliche Stoßenergie verstärkt werden kann (\rightarrow direkte Stöße). Herabsetzung der Stoßenergie auf $0.05eV$ führt zu Dominanz der Rückwärtsstreuung, die auch für Stöße von Cl und Br mit K_2 , allerdings bei höheren Stoßenergien (0.28 bzw. $0.37eV$), beobachtet wurde.

Die statistische Phasenraumtheorie ergibt zwar bezüglich der Schwingungsabhängigkeit von σ_{rel}^* gute Ergebnisse, jedoch nur unter der falschen Voraussetzung, dass der strahlungslose Kanal $Na(3^2S)$ gemäß seines statistischen Gewichts zur Reaktion beiträgt, was aber, wie die Trajektorienrechnungen eindeutig zeigen, gerade nicht der Fall ist.

Die Abhängigkeit des Chemolumineszenz-Verhaltens von der Schwingungsenergie des Targetmoleküls wird einerseits durch den Einfangquerschnitt der asymptotischen ionischen Zustände $Cl^- + Na_2^+(2^2\Sigma_u^+)$ bzw. $Na_2^+(2^2\Sigma_g^+)$ geprägt, andererseits durch den Quenchprozess zwischen den beiden energetisch tiefsten Zuständen im Ausgangskanal.

Bezüglich der Reaktion $NaCl^\dagger(v, J) + Na \xrightarrow{E_{cm}} NaCl + Na^*$ konnte gezeigt werden, dass der Prozess zwar möglich ist, aber für eine sich aus der Reaktion $Na_2 + Cl$ bei $0.3eV$ Stoßenergie ergebende Verteilung mit ca. $10a_0^2$ doch verhältnismäßig ineffektiv ist. Daraus folgt, dass der direkte Stoßprozess $Na_2 + Cl \rightarrow NaCl + Na^*$ um mindestens eine Größenordnung effektiver ist als der ursprünglich von M. Polanyi favorisierte indirekte Stoßprozess $Na_2 + Cl \rightarrow NaCl^\dagger + Na; NaCl^\dagger + Na \rightarrow NaCl + Na^*$.

A Basissätze

Typ	Na-Pseudopotential-Basis (Eingang)					
s	2.5422	0.87373	0.29571	0.12	0.05	0.02
p	1.73656	0.6114417	0.2101127	0.08	0.032	0.012
d	0.10	0.025				
Typ	Na-Pseudopotential-Basis (Ausgang)					
s	2.5422	0.87373	0.29571	0.12	0.05	0.02
s	0.01					
p	1.73656	0.6114417	0.2101127	0.08	0.032	0.014
s	0.007					
d	0.10	0.025				
Typ	Cl-Basis (Ein- und Ausgang)					
s	40847.564 (0.000999)	6178.5973 (0.007581)	1424.6428 (0.037586)	409.2096 (0.136359)		
	135.4764	50.1319	20.2099	6.2827	2.4595	0.8000
	0.3200	0.1300	0.0600			
p	240.7668 (0.013104)	56.5624 (0.088954)	17.8457 (0.296795)			
	6.3498	2.430	0.7000	0.2500	0.1000	0.0400
d	0.78	0.26				
f	0.57					

Tabelle A.1: Exponenten der Na_2Cl -Basis im Ein- und Ausgangsbereich; Kontraktionskoeffizienten in Klammern.

B Fit der Flächen und Koppellemente

Die adiabatisch berechneten Punkte wurden, wie bereits erwähnt, im Eingangsbereich und Ausgangsbereich unterschiedlich diabatisiert und auch mit zum Teil unterschiedlichen Ansätzen analytisch dargestellt. Der Saum, der die beiden Bereiche voneinander trennt, wurde bereits in Kapitel 4.2.1, Gleichung 4.1 diskutiert. Die Darstellung der Fitfunktionen und Fitkoeffizienten erfolgt infolgedessen auch getrennt nach diesen beiden Bereichen, wobei zuerst jeweils die Potentialhyperflächen und anschließend die Koppellementflächen beschrieben werden. Kopplungen zwischen Zuständen, für die keine Koppellementflächen explizit aufgeführt sind, wurden teiladiabatisiert, d.h. das Koppellement ist für alle Konfigurationen null.

Die Darstellung der Fitfunktionen und Fitparameter erfolgt nach folgenden Regeln:

- Um die Darstellung zu vereinfachen, werden die drei Kernabstände wie folgt abgekürzt:

$$r_{Na_2} = g, \quad r_{NaCl_1} = r, \quad r_{NaCl_2} = s.$$

- Für alle nachfolgenden Tabellen gilt: Zehnerpotenzen sind in Klammern angegeben!
- Nichtlineare Fitparameter, die im allgemeinen Ansatz stehen, aber nicht in der Tabelle angegeben sind, sind gleich null zu setzen.

B.1 Eingangskanal

B.1.1 Die kovalenten Potentialflächen

$$\begin{aligned}
 \bar{g} &= g - g_0 \\
 (g_0, r_0, s_0) &= (6.0, 4.5, 4.5) \\
 \tilde{g} &= (1 - e^{-x_1 \bar{g}}) / x_1 \\
 s_+ &= (r + s) / 2 \\
 \Delta &= x_4 \\
 s_d &= 0.5 \sqrt{(r - s)^2 + \Delta^2} \\
 \hat{r} &= s_+ - s_d - r_0; \quad \hat{s} = s_+ + s_d - s_0 \\
 \tilde{r} &= (1 - e^{-x_2 \hat{r}}) / x_2; \quad \tilde{s} = (1 - e^{-x_3 \hat{s}}) / x_3 \\
 e_0 &= 1; \quad e_2 = e^{-x_5 \hat{r}} \\
 e_1 &= \begin{cases} e^{-\max(x_6 - \tilde{g} x_7, 0.1) \hat{s}} & \text{für Fläche } A'_{1k}, A''_{1k} \\ e^{-(x_6 - \tilde{g} x_7) \hat{s}} & \text{für Fläche } A'_{2k} \end{cases} \\
 V &= \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} \sum_{l=0}^2 e_l \tilde{r}^i \tilde{s}^j \tilde{g}^k; \quad m_i + m_j + m_k \leq M
 \end{aligned}$$

Tabelle B.1: Fitkoeffizienten Fläche A'_{1k}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.299412	x_2	0.664842	x_3	0.12
x_5	0.449457	x_6	0.362028	x_7	0.141612
x_4	4.05624				
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0000	7.941654(-1)	0010	2.080905(+0)	0020	4.912207(+0)
0040	-1.682412(-1)	0001	1.393764(+2)	0002	-1.190772(+2)
0012	6.140646(+0)	0101	1.177414(+1)	0102	4.995886(+1)
1002	1.916269(+1)	0021	-2.451443(+1)	0022	4.586642(+0)
0112	-4.427038(+0)	0201	-6.937025(+0)	0202	-5.242861(+0)
1012	-1.153507(+1)	1101	-9.132783(+0)	1102	-1.350631(+1)
2002	2.851769(+0)	0121	1.910558(+1)	0122	-1.770576(+0)
0212	7.370196(-1)	1021	1.379619(+1)	1022	3.159080(-1)
1112	4.972697(+0)	1201	8.447180(+0)	1202	1.565130(+0)
2012	-3.389175(-1)	2101	1.412484(+0)	2102	5.194490(-1)
0222	1.783282(-1)	1121	-1.313515(+1)	1122	-2.285323(-1)
1212	-6.807743(-1)	2021	-3.518916(-1)	2022	9.315095(-2)
2112	-2.742225(-1)	2201	-2.666090(+0)	2202	5.083762(-2)
1222	3.267424(-2)	2121	1.193984(+0)	2122	-5.137223(-2)
0030	-3.719452(-1)	0011	8.908594(+0)	0012	-7.204234(+1)
0111	-4.801893(+1)	0101	-4.801893(+1)	0111	-3.096874(+0)
1011	-1.605965(+1)	1011	8.608556(+0)	1011	3.226608(+1)
2011	3.260145(+0)	2011	3.260145(+0)	2011	-2.661210(+0)
0221	-8.771161(+0)	0221	-2.661210(+0)	0221	-8.771161(+0)
1221	-2.556382(+0)	1221	2.550328(+0)	1221	2.550328(+0)
2221	2.353281(+0)	2221	2.353281(+0)	2221	2.353281(+0)

Tabelle B.2: Fitkoeffizienten Fläche A'_{2k}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.286	x_2	0.482	x_3	0.24
x_5	0.744	x_6	0.625	x_7	0.178
x_4	2.07				
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0000	7.161712(-1)	0010	2.048163(+0)	0020	4.954571(+0)
0040	-1.688575(-1)	0001	-3.406480(+2)	0002	4.800462(+2)
0012	6.589658(+1)	0101	-1.185926(+2)	0102	-2.289755(+2)
1002	-1.449319(+2)	0021	-1.033839(+1)	0022	4.794229(+0)
0112	-1.905487(+1)	0201	-2.047032(+0)	0202	2.883486(+1)
1012	-1.903300(+1)	1101	1.474134(+0)	1102	6.774085(+1)
2002	-2.419293(+0)	0121	2.238958(+1)	0122	-9.483156(-1)
0212	7.821246(-1)	1021	4.697982(+1)	1022	-1.218414(+0)
1112	6.401409(-1)	1201	2.988610(+1)	1202	-8.364243(+0)
2012	-4.476496(-1)	2101	-3.462205(+0)	2102	1.572341(+0)
0222	5.024641(-2)	1121	-5.040709(+1)	1122	2.031742(-2)
1212	1.040927(+0)	2021	1.942496(+0)	2022	1.919824(-1)
2112	-1.377163(-1)	2201	-9.459282(+0)	2202	1.470937(-2)
1222	-1.105950(-2)	2121	7.056495(+0)	2122	-2.277144(-1)
2212	-6.408246(-3)	2221	-3.740794(+0)	2222	5.161672(-2)
0030	-3.821256(-1)	0011	-9.286721(+1)	1001	6.111217(+2)
0111	4.856240(+1)	1011	-5.384907(+1)	2001	-1.830780(+2)
0211	2.420161(+1)	1111	5.121988(+1)	0211	2.420161(+1)
2011	-3.541080(+1)	2011	-3.541080(+1)	1211	-4.866870(+1)
0221	-9.824346(+0)	1211	-4.866870(+1)	2111	1.301520(+1)
1211	-4.866870(+1)	2111	1.301520(+1)	1221	1.570954(+1)
2111	1.301520(+1)	1221	1.570954(+1)	2211	1.135258(+1)
1221	1.570954(+1)	2211	1.135258(+1)		
2211	1.135258(+1)				

Tabelle B.3: Fitkoeffizienten Fläche A''_{1k}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.307804	x_2	0.400987	x_3	0.15
x_5	0.730496	x_6	0.445714	x_7	0.310133
x_4	1.04552				
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0000	1.059840(+0)	0010	2.164812(+0)	0020	5.045612(+0)
0040	-1.927158(-1)	0001	-9.085598(+0)	0002	4.786277(+1)
0012	-3.144191(+0)	0101	1.242676(+0)	0102	-1.384942(+1)
1002	2.975987(+0)	0021	-2.025636(+0)	0022	-3.426910(-1)
0112	3.190015(+0)	0201	-3.916608(-1)	0202	1.140943(+0)
1012	-4.092770(+0)	1101	-5.281644(+0)	1102	-4.429322(+0)
2002	1.264819(+1)	0121	-2.450214(-1)	0122	1.402301(-1)
0212	-4.456774(-1)	1021	9.881502(-1)	1022	-8.590012(-1)
1112	2.247994(+0)	1201	3.806327(-1)	1202	5.754896(-2)
2012	-1.390616(+0)	2101	2.660797(+0)	2102	-1.373278(+0)
0222	2.684182(-2)	1121	1.686515(-1)	1122	3.823415(-1)
1212	-1.924923(-1)	2021	1.381507(-1)	2022	2.065136(-1)
2112	9.969487(-1)	2201	-2.667871(-1)	2202	1.003773(-1)
1222	-2.648276(-2)	2121	4.513190(-2)	2122	-8.375417(-2)
2212	-1.380044(-1)	2221	2.316569(-2)	2222	1.579974(-2)
0030	-3.498451(-1)	0011	2.975517(+0)	1001	1.440344(+1)
0111	2.975517(+0)	1011	1.773128(-1)	2001	-4.515322(+0)
0211	1.773128(-1)	1011	1.773128(-1)	0211	2.478561(-1)
2011	-9.956864(-1)	1111	-1.888338(+0)	1111	-1.888338(+0)
0221	1.323777(-2)	2011	-9.956864(-1)	2011	-9.956864(-1)
1211	4.979559(-1)	0221	1.323777(-2)	1211	4.979559(-1)
2111	3.416921(-1)	1211	4.979559(-1)	2111	3.416921(-1)
1221	-1.376602(-1)	2111	3.416921(-1)	1221	-1.376602(-1)
2211	-1.046933(-1)	1221	-1.376602(-1)	2211	-1.046933(-1)
		2211	-1.046933(-1)		

B.1.2 Die ionischen Potentialflächen

Der Fit der Flächen A'_{1i} - A'_{4i} sowie A''_{1i} erfolgt nach folgendem Ansatz:

$$\begin{aligned} \bar{g} &= g - g_0; & \bar{r} &= r - r_0; & \bar{s} &= s - s_0; \\ \tilde{g} &= (1 - e^{-x_1 \bar{g}}) / x_1 \\ s_+ &= (\bar{r} + \bar{s}) / 2; & s_- &= |\bar{r} - \bar{s}| / 2 \\ \Delta &= x_4 + x_5 s_+ + x_6 \tilde{g} + x_7 s_- \\ s_d &= 0.5 \sqrt{(\bar{r} - \bar{s})^2 + \Delta^2} \\ \hat{r} &= s_+ - s_d; & \hat{s} &= s_+ + s_d \\ \tilde{r} &= (1 - e^{-x_2 \hat{r}}) / x_2; & \tilde{s} &= (1 - e^{-x_3 \hat{s}}) / x_3 \\ V &= \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} \tilde{r}^i \tilde{s}^j \tilde{g}^k; & m_i + m_j + m_k &\leq M \end{aligned}$$

Für Fläche A'_{1i} wird V um einen Zusatzterm für die langreichweitige 1/R-Wechselwirkung ergänzt:

$$\begin{aligned} V &= V - \frac{1}{V_{lr}}; & V_{lr} &\text{ ergibt sich gemäß:} \\ \Delta_1 &= (x_9 + x_{10} \tilde{g} + x_{11} (r + s) / 2) e^{-x_{12} (r-s)^2} \\ R &= \frac{1}{2} (r + s) - \frac{1}{2} \sqrt{(r - s)^2 + 4 \Delta_1} \\ V_{lr} &= \frac{1}{R} (1 - e^{-x_8 R}) \end{aligned}$$

Tabelle B.4: Fitkoeffizienten Fläche A'_{4i}

Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.240	x_2	0.495	x_3	0.0943	x_4	3.0
Lineare Fitkoeffizienten							
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-1.411550(+2)	001	3.163559(+0)	010	6.305229(+1)	100	5.704941(+1)
002	8.807250(+0)	011	-1.661682(+1)	020	-5.026280(+0)	101	3.242289(-1)
110	-2.909587(+1)	200	-2.370172(+0)	003	1.245391(+0)	012	-3.409115(+0)
021	3.678106(+0)	030	-1.378274(+0)	102	1.010465(+0)	111	1.960508(+0)
120	8.677245(+0)	201	3.449551(+0)	210	4.393952(+0)	300	-3.432190(+0)
013	-6.864996(-1)	022	5.474621(-1)	031	-1.182490(-1)	040	2.622668(-1)
103	3.319007(-1)	112	-1.140126(-2)	121	-1.465069(+0)	130	-1.061727(+0)
202	1.014410(+0)	211	-2.269085(+0)	220	7.202148(-1)	301	3.243199(-1)
310	-1.324000(-1)	023	9.066103(-2)	032	-1.640514(-2)	041	-5.465666(-2)
113	-5.631143(-2)	122	-9.488147(-2)	131	2.797474(-1)	140	6.314074(-3)
203	9.023481(-2)	212	-2.771484(-1)	221	3.563210(-1)	230	-1.509507(-1)
302	7.661566(-2)	311	-8.523647(-2)	320	5.648580(-2)		

Tabelle B.5: Fitkoeffizienten Fläche A'_{1i}

Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.196512	x_2	0.291745	x_3	0.1222	x_4	1.4316
x_5	-0.18013	x_6	0.114021	x_7	-5.01177(-2)	x_8	0.204111
x_9	0.328345	x_{10}	-0.592868	x_{11}	0.229874	x_{12}	2.98092(-3)
Lineare Fitkoeffizienten							
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-4.148524(+1)	001	-9.928411(+0)	010	3.650073(+1)	100	1.336773(+1)
002	5.929285(+0)	011	6.650418(-1)	020	-1.105273(+1)	101	4.869894(+0)
110	-1.957151(+1)	200	1.653838(+1)	003	-2.491964(-1)	012	-1.254300(+0)
021	-2.247745(-1)	030	1.770037(+0)	102	1.216295(+0)	111	-4.192159(+0)
120	8.826798(+0)	201	-9.420458(-1)	210	2.443958(+0)	300	-7.188883(+0)
004	-4.348009(-2)	013	-2.393703(-1)	022	5.752296(-1)	031	-1.052904(-1)
040	-1.335714(-1)	103	2.076099(-1)	112	-7.081320(-1)	121	1.479029(+0)
130	-1.968567(+0)	202	7.043628(-2)	211	3.133283(-1)	220	-1.872696(-1)
301	1.644793(-1)	310	-7.921156(-1)	400	1.261892(+0)	014	-2.185640(-2)
023	4.281943(-2)	032	-9.325963(-2)	041	3.048987(-2)	104	1.495093(-2)
113	-2.048370(-2)	122	1.137605(-1)	131	-1.450635(-1)	140	1.696581(-1)
203	1.109853(-2)	212	2.885121(-2)	221	-2.390018(-1)	230	2.232262(-1)
302	-4.442577(-2)	311	1.532600(-1)	320	-2.951016(-1)	401	-1.309750(-1)
410	2.651436(-1)	024	9.298234(-5)	033	1.413835(-3)	042	2.152064(-3)
114	2.656837(-3)	123	-9.951547(-3)	132	5.663427(-3)	141	-9.574399(-3)
204	2.298302(-3)	213	2.074973(-3)	222	-1.379804(-2)	231	5.638716(-2)
240	-4.382707(-2)	303	4.736992(-3)	312	-2.642037(-3)	321	-6.289082(-2)
330	8.516075(-2)	402	9.929293(-3)	411	4.432038(-2)	420	-7.364229(-2)

Tabelle B.6: Fitkoeffizienten Fläche A'_{2i}

Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.143	x_2	0.436	x_3	0.0954	x_4	3.08
x_5	-1.17	x_6	0.364	x_7	-3.56(-4)		
Lineare Fitkoeffizienten							
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-1.761597(+2)	001	-3.542814(+1)	010	7.137061(+1)	100	8.793022(+1)
002	-2.824893(+0)	011	1.948642(+1)	020	-1.599395(+1)	101	1.433754(+1)
110	-6.734682(+1)	200	-1.232410(+1)	003	-1.852056(+0)	012	5.831641(+0)
021	-7.679854(+0)	030	1.928304(+0)	102	9.720933(-1)	111	-1.226740(+1)
120	2.073900(+1)	201	1.437567(+0)	210	1.584917(+1)	300	-1.795350(+0)
004	-1.920727(-1)	013	1.153103(+0)	022	-1.663677(+0)	031	1.228089(+0)
040	-9.985236(-2)	103	2.195428(-1)	112	-2.014456(+0)	121	4.680633(+0)
130	-3.223607(+0)	202	1.941176(+0)	211	-3.528062(+0)	220	-2.763256(+0)
301	-6.609991(-1)	310	2.969694(+0)	400	-5.270016(-1)	014	1.055525(-1)
023	-2.223822(-1)	032	1.737337(-1)	041	-7.217441(-2)	104	3.719340(-2)
113	-2.664614(-1)	122	7.403566(-1)	131	-7.840584(-1)	140	2.171406(-1)
203	1.930266(-1)	212	-1.034656(+0)	221	6.632633(-1)	230	6.535689(-1)
302	1.182843(-1)	311	1.047850(+0)	320	-1.937286(+0)	401	-2.569830(-1)
410	7.473749(-1)	500	-6.570065(-2)	024	-6.404819(-3)	033	6.698443(-3)
042	-2.247466(-3)	114	-2.036455(-2)	123	7.230578(-2)	132	-8.272910(-2)
141	4.299716(-2)	204	-3.056905(-3)	213	-8.308928(-2)	222	1.276866(-1)
231	3.147731(-3)	240	-8.151696(-2)	303	2.344432(-2)	312	-4.932659(-2)
321	-2.084281(-1)	330	2.422918(-1)	402	-4.382615(-3)	411	1.008123(-1)
420	-1.371638(-1)	501	-1.998710(-2)	510	7.014996(-2)		

Tabelle B.7: Fitkoeffizienten Fläche A'_{3i}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.0568	x_2	0.342	x_3	0.120
x_5	-0.848	x_6	0.625	x_7	0.243
x_4	2.09				
Lineare Fitkoeffizienten					
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
001	-2.287146(+1)	010	3.277229(+1)	100	1.679444(+1)
011	1.581954(+1)	020	-2.309261(+0)	101	-2.172444(+0)
200	-9.984492(+0)	003	1.390753(+0)	012	-3.678123(+0)
030	-1.071756(+0)	102	4.714949(-1)	111	8.129268(+0)
201	-4.055640(+0)	210	1.618625(+1)	300	-8.000530(-1)
013	-2.145182(+0)	022	2.180276(+0)	031	2.684561(+0)
103	1.508748(+0)	112	-3.912903(+0)	121	-4.189401(-1)
202	4.070496(+0)	211	-6.931768(+0)	220	-1.541239(-1)
310	-4.246683(+0)	400	3.058044(-1)	014	-1.803354(-1)
032	-7.055661(-1)	041	-2.294538(-1)	104	2.366701(-1)
122	2.454441(+0)	131	-1.030066(+0)	140	-3.081238(-1)
212	-3.227701(+0)	221	3.777277(+0)	230	-8.179226(-1)
311	-2.686490(+0)	320	1.341023(+0)	401	6.460222(-1)
024	2.316055(-2)	033	-8.319958(-2)	042	7.225751(-2)
123	2.226578(-1)	132	-3.328214(-1)	141	1.546144(-1)
213	-1.833927(-1)	222	5.358354(-1)	231	-4.817302(-1)
303	1.405290(-2)	312	-2.645889(-1)	321	4.760160(-1)
402	8.091813(-2)	411	-2.734366(-1)	420	1.125623(-1)
				000	-8.980000(+1)

Tabelle B.8: Fitkoeffizienten Fläche A''_{1i}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.199124	x_2	0.369825	x_3	0.179474
x_4	3.11295				
Lineare Fitkoeffizienten					
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-1.089287(+2)	001	1.063546(+1)	010	3.884012(+1)
002	1.426678(+1)	011	-1.724152(+1)	020	-3.466996(+0)
110	-2.688366(+1)	200	-1.794541(+1)	003	2.755735(+0)
021	5.181774(+0)	030	-6.674863(-1)	102	3.098763(+0)
120	7.126508(+0)	201	2.631981(-1)	210	2.207014(+1)
004	2.583458(-1)	013	-2.669453(+0)	022	5.382357(+0)
040	8.777174(-2)	103	1.034923(+0)	112	-2.641231(+0)
130	-1.107154(+0)	202	5.101894(-1)	211	5.704207(-1)
301	5.964876(-1)	310	8.978031(-1)	400	4.369335(-1)
023	7.874683(-1)	032	-1.023080(+0)	041	5.039568(-2)
113	-6.172269(-1)	122	7.235966(-1)	131	5.101350(-1)
203	9.395168(-2)	212	-2.154746(-1)	221	-4.134789(-1)
302	2.295623(-1)	311	-2.968982(-1)	320	-4.740503(-1)
410	2.225547(-2)	024	2.269811(-2)	033	-7.696830(-2)
114	-2.885002(-2)	123	9.023575(-2)	132	-5.893352(-2)
204	1.109168(-2)	213	-2.862742(-2)	222	1.260998(-2)
240	-9.490077(-2)	303	-2.786920(-3)	312	-5.535129(-2)
330	5.286185(-2)	402	3.860803(-2)	411	-3.948725(-2)
				420	1.149848(-2)

B.1.3 Die Koppellementflächen

Die in den Fits auftretende erweiterte Morse-Funktion $\tilde{M} = \tilde{M}(a, b, x)$ ist gemäß Gleichung 4.31 definiert als

$$\tilde{M}(a, b, x) = \frac{(1+a)e^{-bx}}{(1+ae^{-bx})}. \quad (\text{B.1})$$

Die Fits der Koppellementflächen erfolgen, sofern nicht anders angegeben, nach folgendem Ansatz:

$$\bar{g} = g - x_7; \quad \bar{r} = r - x_8; \quad \bar{s} = s - x_8$$

$$\tilde{g} = \tilde{M}(x_1, x_2, \bar{g})$$

$$s_+ = (\bar{r} + \bar{s})/2$$

$$\Delta = x_9 + x_{10}s_+ - x_{11}\tilde{g}$$

$$s_d = 0.5\sqrt{(\bar{r} - \bar{s})^2 + \Delta^2}$$

$$\hat{r} = s_+ - s_d; \quad \hat{s} = s_+ + s_d$$

$$\tilde{r} = \tilde{M}(x_3, x_4, \hat{r}); \quad \tilde{s} = \tilde{M}(x_5, x_6, \hat{s})$$

$$V = \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} \sum_{l=0}^{m_l} \tilde{r}^i \tilde{s}^j \tilde{g}^k f_l$$

mit $m_i + m_j + m_k \leq M$ und $i + j > 0$.

f_l ist eine vom Fit abhängige trigonometrische Funktion.

Tabelle B.9: Fitkoeffizienten Koppellementfläche A'_{1k}, A'_{2i}

Funktionen f_l :					
f_0	$\cos \alpha$				
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.496049	x_2	0.485192	x_3	8.76459(-2)
x_5	0.33182	x_6	0.925223	x_7	10.0
x_9	0.340759	x_{10}	5.79395(-2)	x_{11}	3.54189
x_4	0.218348	x_8	6.5		
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	-1.632110(+2)	1000	6.528111(-1)	0110	-1.380122(+1)
1010	-1.123503(+0)	1100	2.361370(+2)	2000	-4.383201(+0)
0210	2.222109(+1)	0300	-5.461900(+2)	1020	1.278752(+0)
1200	4.084768(+2)	2010	-3.799728(-2)	2100	-7.854075(+1)
0130	7.292109(+1)	0220	1.127120(+2)	0310	-1.781337(+2)
1120	-1.387086(+2)	1210	-2.496228(+2)	1300	1.200311(+2)
2110	1.395231(+2)	2200	6.371408(+1)	3010	-1.091147(+0)
				0200	-3.803443(+2)
				0120	-6.899014(+1)
				1110	-2.818204(+1)
				3000	2.872132(+0)
				1030	-3.514329(-1)
				2020	6.105697(-1)
				3100	-3.428649(+1)

Tabelle B.10: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{1k}, A'_{3i}

Funktionen f_l :					
f_0	sin α				
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.485485	x_2	0.508189	x_3	2.0(-2)
x_5	1.69691	x_6	0.387037	x_7	8.0
x_9	2.34989			x_8	6.5
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	2.835176(+0)	1000	-8.185503(-2)	0110	-6.276562(+0)
1010	5.950174(-1)	1100	7.515263(-1)	2000	1.602792(-1)
0210	3.759953(-1)	1020	-3.276062(-1)	1110	6.785324(+0)
2010	-9.900551(-1)	2100	1.005366(+0)	3000	-1.568593(-2)
0220	4.941790(-1)	1030	1.618975(-1)	1120	-5.895435(+0)
2020	6.370034(-1)	2110	-1.323116(+0)	2200	6.263627(-1)
3100	-1.563704(-1)	0230	-1.325109(-1)	1130	9.970681(-1)
2030	-1.743787(-1)	2120	9.457496(-1)	2210	-1.259264(+0)
3110	5.701007(-2)	3200	1.108923(-1)		

Tabelle B.11: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{1k}, A'_{4i}

Funktionen f_l :					
f_0	sin (2α)		f_1	sin (6α)	
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	1.89465	x_2	565031	x_3	4.57043(-2)
x_5	0.165146	x_6	0.531873	x_7	8.0
x_9	0.10			x_8	8.0
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	2.313110(+0)	0101	1.935459(+0)	1000	-5.236841(-2)
0110	-3.628718(+0)	0111	-3.601216(+0)	0200	-7.330794(+0)
1010	-3.682587(-2)	1011	1.741462(-1)	1100	1.868203(+0)
2000	-3.984283(-4)	2001	-4.114065(-3)	0120	6.782611(-1)
0210	1.309367(+1)	0211	-2.967755(-1)	1020	1.454650(-1)
1110	-2.222143(+0)	1111	-7.925002(-1)	1200	-4.062101(-1)
2010	9.615596(-3)	2011	4.262922(-3)	2100	3.385133(-2)
3000	-1.527766(-3)	3001	1.281987(-4)	0220	-4.786932(+0)
1120	6.753291(-1)	1121	2.203186(-1)	1210	6.712918(-2)
2020	-2.303656(-2)	2021	-2.648588(-4)	2110	4.625771(-3)
2200	1.173060(-2)	2201	-2.348746(-3)	3010	1.975156(-3)
3100	-2.035849(-3)	3101	-5.793304(-5)		

Tabelle B.12: Fitkoeffizienten Koppellementfläche A'_{2k}, A'_{2i}

Funktionen f_l :					
f_0	sin α				
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.499257	x_2	0.579946	x_3	8.29137(-2)
x_5	0.132	x_6	0.617544	x_7	8.0
x_9	0.878965	x_{10}	5.982(-2)	x_{11}	-3.45416
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	3.274865(+2)	1000	-7.291538(-1)	0110	2.840889(+2)
1010	2.153406(+0)	1100	-8.929886(+2)	2000	2.274295(+0)
0210	9.635953(+1)	0300	-1.635410(+3)	1020	-5.143539(+0)
1200	2.961026(+3)	2010	4.734363(+0)	2100	4.480816(+2)
0130	2.820382(+0)	0220	-4.679937(+2)	0310	-2.029064(+3)
1120	1.030871(+2)	1210	-6.863677(+2)	1300	1.702647(+3)
2110	-1.153708(+2)	2200	0.000000(+0)	3010	-2.018802(+0)
0230	-4.802244(+0)	0320	3.626613(+2)	1130	-9.677357(+0)
1310	3.471877(+2)	2030	-1.077191(+0)	2120	0.000000(+0)
2300	0.000000(+0)	3020	1.283379(+0)	3110	0.000000(+0)
				3200	-8.136108(+2)

Tabelle B.13: Fitkoeffizienten Koppellementfläche A'_{2k}, A'_{3i}

Funktionen f_l :					
f_0	cos α				
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.789	x_2	1.07532	x_3	9.00009(-2)
x_5	8.74224(-2)	x_6	0.5474	x_7	8.0
x_9	1.7			x_8	8.5
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	6.269967(+0)	1000	3.697181(-1)	0110	-2.158940(+0)
1010	-4.011964(-2)	1100	-6.758280(+0)	2000	-3.299542(-1)
0210	-6.856100(-2)	1020	8.157700(-2)	1110	1.957772(+0)
2010	2.807097(-1)	2100	1.136673(+0)	3000	6.088679(-2)
1120	-8.518817(-2)	1210	-3.835069(-1)	2020	-9.415546(-2)
2200	-4.326217(-3)	3010	-6.494067(-2)	3100	-9.463619(-2)
2120	-8.490522(-2)	2210	-4.364967(-2)	3020	2.231278(-2)
3200	1.497694(-3)			3110	4.266199(-2)

Tabelle B.14: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{2k}, A'_{4i}

Funktionen f_l :					
f_0	$\sin(2\alpha)$				
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.346582	x_2	0.40732	x_3	0.14747
x_5	0.188705	x_6	0.420098	x_7	10.0
x_9	1.47531			x_8	10.0
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	-1.923684(+0)	1000	2.074015(-1)	0110	5.906803(+0)
1010	-2.367459(-1)	1100	-7.580359(-2)	2000	-4.741791(-3)
0210	-1.692617(+0)	0300	5.916013(+0)	1020	1.122235(-1)
1200	-2.763448(+0)	2010	3.418913(-3)	2100	2.185607(-1)
0310	-5.048634(+0)	1120	5.968221(-1)	1210	1.308182(+0)
2020	-1.063648(-2)	2110	-4.271121(-1)	2200	4.053163(-1)
1220	-1.002975(+0)	1310	1.140475(+0)	2120	3.665982(-2)
2300	-2.200207(-2)	1320	-7.102290(-2)	2220	6.289672(-2)
				2310	-4.184373(-2)

Tabelle B.15: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{2i}, A'_{3i}

Funktionen f_l :					
f_0	$\sin(2\alpha)$		f_1	$\sin(4\alpha)$	
			f_2	$\sin(6\alpha)$	
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.125928	x_2	0.402056	x_3	0.54227)
x_5	0.6865	x_6	0.2394	x_7	8.0
x_9	3.14445			x_8	5.0
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
1000	-5.341522(+0)	1010	2.950117(+1)	1001	-2.359428(+0)
1020	-1.961635(+1)	1011	2.843541(+0)	1002	-1.685046(+0)
2001	1.589015(+0)	3000	1.945003(+1)	1030	3.526324(+0)
1012	8.366322(-1)	2020	1.861506(+1)	2011	4.894445(+0)
3010	-1.213299(+1)	3001	-4.725458(+0)	4000	-5.553992(+0)
1022	-8.114289(-1)	2030	-3.985630(+0)	2021	-3.268896(-2)
3020	-1.824675(+0)	3011	-1.856396(+0)	3002	-2.750292(+0)
4001	2.295034(+0)	1032	2.049247(-1)	2031	-4.236618(-1)
3030	1.106146(+0)	3021	9.782567(-1)	3012	4.289448(-1)
4001	-7.966067(-1)	4002	3.766888(-1)	4020	-1.232683(+0)

Tabelle B.16: Fitkoeffizienten Koppellementfläche A'_{3i}, A'_{4i}

Funktionen f_i :					
f_0	$\cos \alpha$	f_1	$\cos(3\alpha)$		
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	5.79(-2)	x_2	0.386	x_3	0.16
x_5	0.495	x_6	0.399	x_7	10.0
x_9	2.65			x_8	0.421
				x_8	10.0
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	-1.763018(+2)	0101	1.497583(+2)	1000	1.602549(+1)
0110	3.026861(+1)	0111	-5.956240(+1)	0200	-6.847889(+0)
1010	6.519527(+0)	1011	2.417989(-1)	1100	5.697101(+1)
2000	-2.285161(+0)	2001	6.181779(-2)	0120	6.188743(+0)
0210	1.453423(+1)	0211	8.929625(+0)	1020	-3.760617(+0)
1110	-9.311447(+0)	1111	9.454625(+0)	1200	-6.794407(+0)
2010	-2.094780(+0)	2011	-8.741228(-1)	2100	-3.772630(+0)
0220	-3.873952(+0)	0221	-8.265626(-1)	1120	2.344429(+0)
1210	-2.000023(+0)	1211	-6.841360(-1)	2020	-1.218745(-1)
2110	1.036377(+0)	2111	-3.381921(-2)	2200	9.357419(-1)
				2201	-1.251562(+0)

Tabelle B.17: Fitkoeffizienten Koppellementfläche A''_{1k}, A''_{1i}

Funktionen f_i :					
f_0	$\sin \alpha$				
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.292572	x_2	1.01166	x_3	4.48202(-2)
x_5	1.43608	x_6	0.40038	x_7	6.0
x_9	0.813994	x_{10}	-0.117634	x_{11}	3.16226
x_8				x_8	0.284883
				x_8	8.0
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0100	-2.359793(-2)	1000	-1.448177(-1)	0110	-5.373589(+0)
1010	-5.648363(-3)	1100	-2.290222(+0)	2000	4.066382(-2)
0210	4.168607(+0)	0300	-9.128939(-1)	1020	-4.054950(-2)
1200	-3.382560(+0)	2010	-1.824608(-1)	2100	1.512769(+0)
0130	-2.390216(+0)	0220	-3.421458(+0)	0310	-8.845976(-1)
1120	-9.491942(-1)	1210	-2.088362(+0)	1300	1.293418(+0)
2110	-2.433005(-1)	2200	1.395559(+0)	3010	4.592323(-2)
0230	8.412224(-1)	0320	1.551962(+0)	1130	7.065650(-1)
1310	4.200597(-1)	2030	-1.497909(-2)	2120	-1.275053(-1)
2300	-6.312741(-1)	3020	-1.158423(-2)	3110	-9.752288(-3)
0330	7.123309(-1)	1230	-5.419088(-1)	1320	-8.935485(-1)
2220	4.873217(-1)	2310	3.438498(-3)	3030	1.251293(-3)
3210	-9.692959(-2)	3300	1.003598(-1)	3120	2.087940(-2)

Die beiden folgenden Koppелеlementflächen wurden wie folgt gefittet:

$$\begin{aligned}
 \bar{g} &= g - g_0; & \bar{r} &= r - r_0; & \bar{s} &= s - s_0; \\
 (g_0, r_0, s_0) &= (6.0, 4.5, 4.5) \\
 \tilde{g} &= (1 - e^{-x_1 \bar{g}}) / x_1 \\
 s_+ &= (\bar{r} + \bar{s}) / 2 \\
 \Delta &= x_4 \\
 s_d &= 0.5 \sqrt{(\bar{r} - \bar{s})^2 + \Delta^2} \\
 \hat{r} &= s_+ - s_d; & \hat{s} &= s_+ + s_d \\
 \tilde{r} &= (1 - e^{-x_2 \hat{r}}) / x_2; & \tilde{s} &= (1 - e^{-x_3 \hat{s}}) / x_3 \\
 e_r &\text{ und } f_0 \text{ individuell definiert} \\
 V &= \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} f_0 e_r \tilde{r}^i \tilde{s}^j \tilde{g}^k; & m_i + m_j + m_k &\leq M
 \end{aligned}$$

Tabelle B.18: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{1i}, A'_{2k}

Faktoren e_r und f_0					
r_x	$x_5 - x_6(6.0 - g) - (1.35 + 0.25(g - 4.0) \sin \alpha - r_0)$	e_r	$e^{-x_7(\bar{r}-r_x)^2}$	f_0	$e^{-x_8 g^2}$
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.1772	x_2	0.228866	x_3	0.172724
x_5	19.5736	x_6	3.30177	x_7	0.195376
x_4	1.47761	x_8	4.67767(-2)		
Lineare Fitkoeffizienten					
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	3.954922(+1)	001	6.418601(-1)	010	-3.373001(+1)
002	9.196508(-2)	011	-1.129007(+0)	020	3.067571(+0)
110	0.000000(+0)	200	-3.050158(+0)	101	1.274742(+0)

Tabelle B.19: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{1k}, A'_{2k}

Faktoren e_r und f_0					
e_r	$e^{-x_5 \bar{r}}$	f_0	$\sin(2\alpha)$		
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.10	x_2	0.579434	x_3	0.50627
x_5	2.32752	x_4	2.18659		
Lineare Fitkoeffizienten					
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
001	2.706043(-1)	010	-5.947213(+0)	100	2.872391(+0)
011	-1.145826(+0)	020	2.536987(+0)	101	2.751199(-1)
200	4.013321(+0)	003	-3.077167(-1)	012	2.383981(+0)
102	-2.260470(+0)	111	-7.647860(-1)	120	9.340704(-1)
210	-3.009704(+0)	300	7.074666(-1)	013	4.219561(-1)
103	-4.723965(-1)	112	2.190125(+0)	121	3.589965(-1)
211	-1.414510(+0)	220	6.567289(-1)	301	5.479835(-1)
023	-1.315018(-1)	113	4.680095(-1)	122	-5.239763(-1)
212	2.549468(-1)	221	3.338973(-1)	302	7.848304(-2)
320	9.421161(-2)	123	-1.171070(-1)	213	6.327730(-2)
303	-2.892312(-3)	312	-4.192943(-2)	321	2.886922(-2)

B.2 Ausgangskanal

B.2.1 Die Potentialflächen

Der Fit der Flächen im Ausgangskanal erfolgt analog denjenigen des Eingangskanals:

$$\begin{aligned}
 \bar{g} &= g - g_0; & \bar{r} &= r - r_0; & \bar{s} &= s - s_0; \\
 \tilde{g} &= (1 - e^{-x_1 \bar{g}}) / x_1 \\
 s_+ &= (\bar{r} + \bar{s}) / 2 \\
 \Delta &= x_4 - x_5 s_+ + x_6 \tilde{g} \\
 s_d &= 0.5 \sqrt{(\bar{r} - \bar{s})^2 + \Delta^2} \\
 \hat{r} &= s_+ - s_d; & \hat{s} &= s_+ + s_d \\
 \tilde{r} &= (1 - e^{-x_2 \hat{r}}) / x_2; & \tilde{s} &= (1 - e^{-x_3 \hat{s}}) / x_3 \\
 V &= \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} \tilde{r}^i \tilde{s}^j \tilde{g}^k; & m_i + m_j + m_k &\leq M
 \end{aligned}$$

Der Fit für Fläche A'_{3s} wird asymptotisch für $r, s > 15au$ ergänzt um:

$$\tilde{V} = 0.5(V + V_a) - 0.5 \sqrt{(V - V_a)^2 + 4\Delta_1^2} \quad \text{mit } V_a = 27.01, \Delta_1 = 0.125$$

Für Fläche A'_{Na^+} wird V um den langreichweitigen Term V_{lr} erweitert, d.h. $\tilde{V} = V - V_{lr}$. V_{lr} ergibt sich gemäß:

$$\begin{aligned}
 s_m &= \max(r, s) \\
 \Delta_1 &= x_7 + x_8(g + s_m) / 2 \\
 R &= 0.5(s_m + g) - 0.5 \sqrt{(s_m - g)^2 + 4\Delta_1^2} \\
 V_{lr} &= \frac{1}{R} (1 - e^{-x_7 R})
 \end{aligned}$$

Tabelle B.20: Fitkoeffizienten Fläche A'_{Na+}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.20565	x_2	0.315572	x_3	8.32887(-2)
x_6	-0.280544	x_7	2.4477	x_8	-0.280544
x_4	1.22358				
Lineare Fitkoeffizienten					
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-1.321307(+2)	001	2.419199(-1)	010	8.574236(+1)
002	1.412280(+1)	011	-1.888573(+1)	020	-2.224261(+1)
110	6.141703(+1)	200	-2.597763(+1)	003	-4.268974(+0)
021	1.236319(+1)	030	3.186500(+0)	102	1.346685(+1)
120	-3.055183(+1)	201	1.590966(+1)	210	4.065539(+1)
004	3.809190(-1)	013	5.245360(+0)	022	1.837322(+0)
040	-1.829711(-1)	103	-3.956378(+0)	112	-9.235926(+0)
130	6.749974(+0)	202	1.726270(+0)	211	-1.447494(+1)
301	1.103618(+1)	310	1.086815(+1)	400	-3.905360(+0)
023	-1.767828(+0)	032	5.357572(-1)	041	2.963228(-1)
113	3.072878(+0)	122	1.187346(+0)	131	-2.163839(+0)
203	-1.292488(+0)	212	-5.991394(-3)	221	4.172398(+0)
302	-1.514828(+0)	311	-4.769787(+0)	320	-1.368133(+0)
410	7.400759(-1)	024	2.018492(-1)	033	1.189633(-1)
114	-3.371086(-1)	123	-3.628179(-1)	132	-7.370548(-3)
204	1.273953(-1)	213	7.737500(-1)	222	-7.305935(-1)
240	-3.474165(-2)	303	-9.328519(-2)	312	3.138331(-1)
330	-2.577588(-2)	402	-3.374973(-1)	411	-1.392603(-1)
034	-2.275644(-2)	043	1.069139(-2)	124	3.083521(-2)
142	-2.695651(-2)	214	-9.523616(-2)	223	5.171628(-2)
241	5.300431(-3)	304	4.977615(-2)	313	2.593002(-2)
331	4.652075(-3)	340	8.538306(-4)	403	-2.208858(-2)
421	2.436391(-2)	430	-2.047237(-3)	412	1.693326(-2)

Tabelle B.21: Fitkoeffizienten Fläche A'_{3s}

Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.29864	x_2	0.243061	x_3	0.291382	x_4	0.1
Lineare Fitkoeffizienten							
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-1.378434(+2)	001	-4.613338(+0)	010	-2.140684(+1)	100	7.035956(+0)
002	3.334858(+0)	011	-3.216188(+0)	020	3.707593(+1)	101	-8.091656(-2)
110	-2.400894(+1)	200	3.891371(+1)	003	-3.757385(-1)	012	1.160110(+0)
021	-2.463271(+0)	030	-1.684216(+1)	102	1.782790(+0)	111	1.549025(-2)
120	3.038258(+1)	201	-2.293770(+0)	210	-3.058764(+1)	300	-9.095793(-1)
013	3.966681(-1)	022	-1.963677(+0)	031	2.951095(+0)	040	2.716264(+0)
103	-1.281905(+0)	112	1.041273(+0)	121	-2.797092(+0)	130	-1.420256(+1)
202	3.034711(+0)	211	2.126601(+0)	220	2.652989(+1)	301	-3.950576(+0)
310	-1.869105(+1)	400	8.781837(+0)	023	-1.870260(-1)	032	7.049575(-1)
041	-7.915035(-1)	113	1.672487(+0)	122	-3.441849(+0)	131	3.803913(+0)
140	2.258938(+0)	203	-1.298054(+0)	212	-1.126412(+0)	221	-5.889243(-1)
230	-1.009782(+1)	302	2.192419(+0)	311	2.160152(+0)	320	1.057546(+1)
401	-2.332456(+0)	410	-5.549373(+0)	500	1.380393(+0)	033	9.159472(-3)
042	-4.092213(-2)	123	-4.466155(-1)	132	1.074726(+0)	141	-1.069497(+0)
213	1.293486(+0)	222	-1.415885(+0)	231	1.040462(+0)	240	1.503984(+0)
303	-3.660671(-1)	312	-9.109263(-1)	321	3.426324(-3)	330	-2.675668(+0)
402	7.333835(-1)	411	4.189316(-1)	420	2.006107(+0)	501	-3.229420(-1)
510	-8.057829(-1)	043	3.730735(-3)	133	-2.069194(-2)	142	2.919425(-2)
223	-3.065124(-1)	232	5.654216(-1)	241	-4.168208(-1)	313	1.181906(-1)
322	8.662583(-2)	331	-1.439041(-1)	340	3.042901(-1)	403	-5.315966(-2)
412	-1.770891(-1)	421	9.053037(-2)	430	-2.784110(-1)	502	6.033089(-2)
511	3.484724(-2)	520	1.069969(-1)				

Tabelle B.22: Fitkoeffizienten Fläche A''_{3x}

Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.110856	x_2	0.332308	x_3	0.276021	x_4	1.34899
x_6	-0.207154						
Lineare Fitkoeffizienten							
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-1.146723(+2)	001	-2.633050(+0)	010	4.189523(+1)	100	8.944913(+0)
002	7.986261(+0)	011	-1.335642(+1)	020	-7.830695(+0)	101	-3.555123(+0)
110	6.641074(+0)	200	9.963621(+0)	003	-1.571640(+0)	012	-4.013384(+0)
021	1.022525(+1)	030	2.195801(+0)	102	1.512760(+0)	111	-2.149703(+0)
120	-5.189995(+0)	201	7.919258(+0)	210	4.563804(+0)	300	-1.092061(+1)
004	2.628800(-2)	013	1.326524(+0)	022	1.229633(-1)	031	-3.752867(+0)
040	-4.173635(-1)	103	-4.989091(-2)	112	-1.419720(+0)	121	3.558146(+0)
130	1.168335(+0)	202	-1.939498(-1)	211	-6.453735(+0)	220	5.134062(+0)
301	1.798141(+0)	310	-1.464231(+0)	400	5.264966(-1)	014	6.989796(-3)
023	-5.059601(-1)	032	5.014655(-1)	041	5.070646(-1)	104	6.588709(-3)
113	1.664300(-2)	122	4.285226(-1)	131	-1.186413(+0)	140	-7.290548(-2)
203	-1.049862(-1)	212	3.208278(-1)	221	1.982610(+0)	230	-2.700343(+0)
302	1.359410(-1)	311	-1.616167(+0)	320	1.984835(+0)	401	2.680494(-1)
410	-1.786013(-1)	024	-3.600735(-3)	033	6.907908(-2)	042	-1.017140(-1)
114	-1.591892(-3)	123	-2.515936(-3)	132	-3.708802(-2)	141	1.162564(-1)
204	-2.810053(-4)	213	3.040827(-2)	222	-7.658298(-2)	231	-2.192587(-1)
240	3.700648(-1)	303	1.511318(-3)	312	-4.743069(-2)	321	3.312523(-1)
330	-4.134018(-1)	402	1.689739(-3)	411	-8.123508(-2)	420	1.155721(-1)

Tabelle B.23: Fitkoeffizienten Fläche A'_{3y}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.241986	x_2	0.337964	x_3	0.18883
x_6	-0.784222			x_4	3.6134
Lineare Fitkoeffizienten					
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	6.801593(+1)	001	-1.591757(+2)	010	-6.663941(+1)
002	4.636530(+1)	011	8.078707(+1)	020	4.229953(+1)
110	-1.753878(+2)	200	5.244798(+1)	003	1.184452(+0)
021	-2.302332(+1)	030	-1.687236(+1)	102	-6.915212(+0)
120	5.779650(+1)	201	-9.006943(+0)	210	-3.866824(+1)
004	-2.231527(+0)	013	2.453992(+0)	022	2.867214(+0)
040	2.398630(+0)	103	7.114556(+0)	112	-3.000239(+0)
130	-9.707115(+0)	202	-3.171671(+0)	211	1.516032(+1)
301	-3.037016(+0)	310	-9.679127(+0)	400	1.540829(+0)
023	-1.005928(+0)	032	-7.210473(-2)	041	-1.316733(+0)
113	-2.222608(+0)	122	2.158440(+0)	131	2.256739(+0)
203	1.124783(+0)	212	9.248550(-2)	221	-4.556911(+0)
302	-1.036930(+0)	311	1.709463(+0)	320	1.721129(+0)
410	-4.793667(-1)	024	-1.047910(-1)	033	4.244395(-2)
114	1.975264(-1)	123	1.177075(-2)	132	-1.418962(-1)
204	-5.561497(-2)	213	-3.223638(-1)	222	4.029713(-1)
240	3.389381(-3)	303	8.565416(-2)	312	2.891151(-1)
330	-7.580170(-3)	402	-2.233688(-2)	411	-4.408067(-2)
				420	8.688799(-2)

Tabelle B.24: Fitkoeffizienten Fläche A'_{3z}

Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	0.22673	x_2	0.336634	x_3	0.224878
x_5	3.5872(-2)	x_6	-0.324996	x_4	1.51974
Lineare Fitkoeffizienten					
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-4.570331(+1)	001	-4.400840(+1)	010	-5.335855(+1)
002	2.008401(+1)	011	3.718010(+1)	020	3.523469(+1)
110	-8.914651(+1)	200	4.813059(+1)	003	-3.460871(+0)
021	-1.303918(+1)	030	-3.029591(+0)	102	9.976728(+0)
120	2.741007(+1)	201	-3.857125(+0)	210	-2.471023(+1)
004	2.780385(-2)	013	3.294707(+0)	022	6.323533(+0)
040	-7.414342(-1)	103	-1.159792(+0)	112	-9.051962(+0)
130	-2.757775(+0)	202	1.989060(+0)	211	1.631841(+0)
301	-2.482094(-1)	310	-6.090469(+0)	400	1.442729(+0)
023	-1.619726(+0)	032	-2.528706(-1)	041	1.014449(+0)
113	-1.198111(-3)	122	3.323475(+0)	131	-5.435014(-1)
203	-5.979996(-1)	212	-4.812816(-1)	221	7.062667(-1)
302	7.578185(-1)	311	-1.444482(+0)	320	2.411279(+0)
410	-5.676975(-1)	024	-7.651359(-2)	033	3.429574(-1)
114	-4.212419(-2)	123	-1.215145(-3)	132	-3.138324(-1)
204	-1.117738(-3)	213	1.134221(-1)	222	8.951730(-2)
240	3.080891(-1)	303	-2.896446(-2)	312	-1.483610(-1)
330	-3.530991(-1)	402	8.848003(-2)	411	-1.900933(-1)
				420	1.735692(-1)

Tabelle B.25: Fitkoeffizienten Fläche A'_{4s}

Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.184478	x_2	0.282108	x_3	0.20904	x_4	0.1
Lineare Fitkoeffizienten							
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
000	-5.664046(+1)	001	-1.483131(+1)	010	8.283716(+0)	100	-1.132231(+1)
002	-9.772341(-1)	011	5.712565(+0)	020	1.643241(+1)	101	3.653425(+0)
110	2.082379(+1)	200	1.230109(+1)	003	-1.774084(+0)	012	2.651750(+0)
021	-9.413969(+0)	030	-7.973135(-2)	102	1.881656(+0)	111	5.143358(+0)
120	-2.844309(+1)	201	-9.881297(+0)	210	3.438989(+1)	300	-1.716423(+1)
004	1.088544(+0)	013	-2.566382(+0)	022	4.857940(+0)	031	1.241925(+0)
040	-2.964559(+0)	103	-3.634573(+0)	112	1.490864(+0)	121	-9.453498(+0)
130	2.223723(+1)	202	9.338084(+0)	211	5.331731(+0)	220	-3.210809(+1)
301	-1.343141(+1)	310	2.180955(+1)	400	1.082039(+0)	014	-1.578398(-1)
023	1.570601(+0)	032	-4.334413(+0)	041	2.117779(+0)	050	6.138581(-1)
104	8.314845(-1)	113	-8.240662(-1)	122	2.749052(+0)	131	2.279393(+0)
140	-8.004726(+0)	203	-2.024017(+0)	212	-5.412371(+0)	221	-3.485428(-2)
230	1.413911(+1)	302	6.067998(+0)	311	4.109002(+0)	320	-1.515402(+1)
401	-3.983974(+0)	410	5.388372(+0)	024	-2.585433(-1)	033	2.482288(-1)
042	6.087705(-1)	051	-5.778583(-1)	114	-5.170250(-1)	123	1.898910(+0)
132	-3.321207(+0)	141	1.352718(+0)	150	1.011681(+0)	204	9.473550(-2)
213	7.285607(-1)	222	1.193401(+0)	231	-4.852738(-1)	240	-2.790694(+0)
303	-9.938563(-2)	312	-3.673609(+0)	321	1.565986(+0)	330	3.609758(+0)
402	5.946247(-1)	411	1.448053(+0)	420	-2.841124(+0)	034	7.152991(-2)
043	-1.575518(-1)	052	8.423859(-2)	124	9.793249(-2)	133	-4.327928(-1)
142	7.051046(-1)	151	-3.937946(-1)	214	1.435527(-2)	223	-1.840853(-1)
232	7.188759(-2)	241	-4.895457(-2)	250	2.386709(-1)	304	-1.405913(-1)
313	4.903452(-1)	322	-2.874070(-2)	331	-1.474323(-1)	340	-3.157470(-1)

B.2.2 Die Koppелеlementflächen

Die Fits aller Koppелеlementflächen im Ausgangskanal, mit Ausnahme der Fläche A'_{Na^+}, A'_{4s} , die getrennt behandelt wird, erfolgt nach folgender Vorschrift:

$$\begin{aligned}
 \bar{g} &= g - x_7 \\
 \tilde{g} &= \tilde{M}(x_1, x_2, \bar{g}) \\
 s_+ &= (r + s)/2 \\
 \Delta &= x_{10} + x_{11}\tilde{g} + x_{12}s_+ \\
 s_d &= 0.5\sqrt{(r - s)^2 + \Delta^2} \\
 \hat{r} &= s_+ - s_d - x_8; \quad \hat{s} = s_+ + s_d - x_9 \\
 \tilde{r} &= \tilde{M}(x_3, x_4, \hat{r}); \quad \tilde{s} = \tilde{M}(x_5, x_6, \hat{s}) \\
 V &= \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} \sum_{l=0}^{m_l} \tilde{r}^i \tilde{s}^j \tilde{g}^k f_l \\
 &\text{mit } m_i + m_j + m_k \leq M \text{ und } i + j > 0.
 \end{aligned}$$

f_l ist eine vom Fit abhängige trigonometrische Funktion.

Der Fit für die Koppелеlementfläche A'_{Na^+}, A'_{4s} , die im inneren Bereich gedämpft wurde, ergibt sich gemäß:

$$\begin{aligned}
 r_0 &= s_0 = x_{13}; \quad g_0 = x_{14} \\
 s_+ &= (s + r)/2; \quad \Delta = x_7 \\
 s_d &= 0.5\sqrt{(r - s)^2 + \Delta^2} \\
 \hat{r} &= s_+ - s_d - r_0; \quad \hat{s} = s_+ + s_d - s_0 \\
 \bar{g} &= g - g_0 \\
 \tilde{g} &= \tilde{M}(x_1, x_2, \bar{g}) - 1; \quad \tilde{r} = \tilde{M}(x_3, x_4, \hat{r}) - 1 \\
 s_0 &= x_7 - s_0 - x_8\tilde{r} - x_9\tilde{g} + x_{10} \sin(2\alpha) \\
 \tilde{s} &= (1 - e^{-x_5(\hat{s}-s_0)})/x_5 \\
 a_s &= x_{13} - x_{14}\tilde{g} - x_{15}\tilde{r} + x_{16} \sin(2\alpha) \\
 a_t &= x_{17} + x_{18}\tilde{r} + x_{19}\tilde{g} + x_{20} \sin(2\alpha) \\
 g_s &= e^{-a_s(\hat{s}-s_0)^2} - a_t \\
 c_x &= x_{21} + x_{22}\tilde{r} + x_{23}\tilde{g} + x_{24} \sin(2\alpha) \\
 f_0 &= 0.5 * \left[g_s + \sqrt{g_s^2 + c_x^2} - \left(-a_t + \sqrt{a_t^2 + c_x^2} \right) \right] \\
 V &= \sum_{i=0}^{m_i} \sum_{j=0}^{m_j} \sum_{k=0}^{m_k} \tilde{r}^i \tilde{s}^j \tilde{g}^k f_0 \\
 &\text{mit } m_i + m_j + m_k \leq M \text{ und } i + j + l > 0.
 \end{aligned}$$

Tabelle B.26: Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{Na+}, A'_{3s}

Funktionen f_l :		f_0	1				
Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.109015	x_2	0.221469	x_3	8.40823	x_4	0.662168
x_5	0.285033	x_6	0.182967	x_7	15.0	x_8	5.0
x_9	10.0	x_{10}	0.01	x_{11}	-0.357546	x_{12}	8.50317(-2)
Lineare Fitkoeffizienten							
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0010	1.993077(-1)	0100	-4.399358(+0)	0020	5.470784(+0)	0110	-1.522101(+1)
0200	3.914416(+1)	1010	-4.543544(+0)	1100	1.054583(+1)	0030	-1.304599(+0)
0120	-8.354491(+0)	0210	6.275513(+1)	0300	-1.071478(+2)	1020	9.393220(+0)
1110	-6.245557(+1)	1200	-3.513540(+1)	2010	7.593917(+1)	2100	-4.418871(+1)
0040	-9.146583(-1)	0130	1.038635(+1)	0220	-1.383411(+1)	0310	-3.684007(+1)
0400	7.199146(+1)	1030	-1.274304(+0)	1120	1.095412(+1)	1210	-8.006619(+1)
1300	2.300690(+2)	2020	-1.758342(+1)	2110	1.188708(+2)	2200	-5.940236(+1)
3010	-1.456444(+2)	3100	8.068907(+1)	0140	-7.604550(-1)	0230	1.099621(-1)
0320	-5.033412(+0)	0410	2.702555(+1)	1040	1.955734(+0)	1130	-1.142560(+1)
1220	2.330186(+1)	1310	2.539756(+1)	1400	-1.663059(+2)	2030	4.259100(+0)
2120	-1.199047(+1)	2210	2.293009(+1)	2300	-1.128105(+2)	3020	-4.574330(+0)
3110	5.719380(+0)	3200	5.084914(+1)	4010	7.380127(+1)	4100	-4.232422(+1)
0240	-9.487538(-2)	0330	2.926642(-1)	0420	1.091650(-2)	1140	7.939455(-1)
1230	7.621703(-1)	1320	0.000000(+0)	1410	-2.197889(+1)	2040	-1.184660(+0)
2130	0.000000(+0)	2220	0.000000(+0)	2310	0.000000(+0)	2400	9.274052(+1)
3030	0.000000(+0)	3120	0.000000(+0)	3210	0.000000(+0)	3300	0.000000(+0)
4020	1.052307(+1)	4110	-4.733822(+1)	4200	-1.209788(+0)		

Tabelle B.27: Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{Na+}, A'_{3y}

Funktionen f_l :		f_0	1				
Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	9.2(-3)	x_2	0.161481	x_3	2.56912	x_4	0.951104
x_5	9.22003(-3)	x_6	0.167163	x_7	15.0	x_8	5.0
x_9	12.0	x_{10}	0.01				
Lineare Fitkoeffizienten							
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0010	-3.921821(+0)	0100	5.644278(+0)	0020	1.304687(+1)	0110	-8.657822(+0)
0200	-4.867238(+0)	1010	3.185379(+1)	1100	-3.963429(+1)	0030	7.977922(+0)
0120	-3.317483(+1)	0210	2.334893(+1)	0300	4.693970(+0)	1020	-1.963929(+1)
1110	2.090636(+1)	1200	4.935720(+0)	2010	-7.999662(+1)	2100	9.956967(+1)
0040	-5.420117(+0)	0130	1.626724(+1)	0220	-1.094436(+1)	0310	3.542548(+0)
0400	-4.742378(+0)	1030	-9.588817(+0)	1120	2.470283(+1)	1210	-1.353115(+1)
1300	-4.405275(+0)	2020	5.642562(+1)	2110	-5.786973(+1)	2200	-7.689370(+0)
3010	7.611925(+1)	3100	-1.006398(+2)	0140	-1.082240(-2)	0230	-1.999076(+0)
0320	4.080923(+0)	0410	-2.537175(+0)	1040	9.459856(+0)	1130	-2.232275(+1)
1220	1.689782(+1)	1310	-1.533118(+1)	1400	1.590405(+1)	2030	-8.100324(+0)
2120	5.587941(+0)	2210	2.477335(+1)	2300	-3.172996(+1)	3020	-4.334809(+1)
3110	1.921186(+1)	3200	4.492521(+1)	4010	-2.334188(+1)	4100	3.214461(+1)
0240	1.612548(-1)	0330	-5.098147(-1)	0420	4.840658(-1)	1140	-5.260790(-1)
1230	2.995472(+0)	1320	-3.851001(+0)	1410	5.995697(-1)	2040	-3.322940(+0)
2130	5.778968(+0)	2220	-5.498621(+0)	2310	1.099660(+1)	2400	-7.079264(+0)
3030	6.491832(+0)	3120	-3.268543(+0)	3210	-1.853895(+1)	3300	1.705355(+1)
4020	1.075563(+1)	4110	1.577088(+0)	4200	-2.049044(+1)		

Tabelle B.28: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{Na+}, A'_{3z}

Funktionen f_l :		f_0	$\sin(2\alpha)$		
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	2.74999(-2)	x_2	0.410657	x_3	1.82127
x_5	6.97002(-2)	x_6	0.508187	x_7	10.0
x_9	15.0	x_{10}	2.368(-2)	x_4	1.1246
				x_8	5.0
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0010	4.910364(+1)	0100	-6.245021(-1)	0020	-1.811065(+1)
0200	2.516837(-1)	1010	-4.833559(+1)	1100	-1.506026(+0)
0120	8.206118(+0)	0210	3.155906(-1)	0300	-3.941867(-2)
1110	-2.668658(+0)	1200	6.567529(-1)	2010	4.780801(+1)
0040	-1.725165(+0)	0130	2.230850(+0)	0220	-1.189330(+0)
0400	2.078417(-3)	1030	2.367009(+1)	1120	-1.354386(+1)
1300	-5.755302(-2)	2020	-7.782737(+1)	2110	9.779302(+0)
3010	-1.932549(+1)	3100	-6.941872(-1)	0140	1.057092(-1)
0320	6.037142(-2)	0410	-2.535905(-3)	1040	1.553440(+0)
1220	9.283905(-1)	1310	-6.406839(-2)	1400	-7.745238(-5)
2120	1.099763(+1)	2210	-1.606675(+0)	2300	9.596353(-2)
3110	-4.127545(+0)	3200	3.441944(-1)	0240	-1.918148(-3)
0420	-7.931895(-4)	1140	-3.887846(-2)	1230	6.275499(-2)
1410	2.686310(-3)	2040	-3.988384(-1)	2130	6.060578(-1)
2310	5.083408(-3)	2400	-7.103326(-4)	3030	3.044761(+0)
3210	6.043405(-1)	3300	-2.872785(-2)	0110	-7.166240(+0)
				0030	-1.071742(+1)
				1020	5.423151(+1)
				2100	2.122049(+0)
				0310	2.802566(-2)
				1210	1.267133(+0)
				2200	-1.045557(+0)
				0230	-1.032049(-1)
				1130	-2.682253(+0)
				2030	-1.368676(+1)
				3020	3.298982(+1)
				0330	1.306634(-3)
				1320	-2.978580(-2)
				2220	-8.774795(-2)
				3120	-4.027123(+0)

Tabelle B.29: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{3y}, A'_{3z}

Funktionen f_l :		f_0	$\sin(2\alpha)$	f_1	$\sin^3(2\alpha)$
Nichtlineare Fitkoeffizienten					
x_1	1.0(-2)	x_2	0.272093	x_3	3.5536
x_5	8.0(-2)	x_6	0.41871	x_7	10.0
x_9	10.0	x_{10}	0.147424	x_4	0.746518
				x_8	5.0
Lineare Fitkoeffizienten					
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0010	-2.018172(+1)	0011	-8.834372(+0)	0100	-1.393165(+0)
0020	1.026115(+1)	0021	2.666137(+1)	0110	-4.247616(+1)
0200	5.831164(+0)	0201	-8.537146(+0)	1010	8.015735(+0)
1100	9.506492(+0)	1101	-1.994477(+1)	0120	-1.824422(+1)
0210	3.727546(+1)	0211	-3.528583(+1)	0300	-3.818717(+0)
1020	6.976451(+0)	1021	-6.241054(+1)	1110	2.812785(+1)
1200	-7.851555(+0)	1201	1.492898(+1)	2010	4.840455(-1)
2100	-3.384365(+0)	2101	7.785819(+0)	0220	-1.633543(+0)
0310	-6.736215(-1)	0311	1.093110(+0)	1120	3.189178(+1)
1210	-4.834546(+1)	1211	4.358548(+1)	1300	5.144595(+0)
2020	-6.620971(+0)	2021	2.934117(+1)	2110	2.859901(+0)
2200	1.185696(+0)	2201	-4.552102(+0)	0320	3.946619(-2)
1220	1.221170(+0)	1221	-1.134001(+0)	1310	3.799197(-1)
2120	-1.506707(+1)	2121	7.759709(+0)	2210	1.571299(+1)
2300	-1.440460(+0)	2301	1.960033(+0)	0101	8.344549(+0)
				0111	3.675192(+1)
				1011	2.344935(+1)
				0121	8.134419(+0)
				0301	3.781963(+0)
				1111	-2.103668(+1)
				2011	-1.033901(+1)
				0221	1.671929(+0)
				1121	-1.476857(+1)
				1301	-5.810816(+0)
				2111	-5.622211(+0)
				0321	-5.981534(-2)
				1311	-6.440281(-1)
				2211	-1.363980(+1)

Tabelle B.30: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{3y}, A'_{4s}

Funktionen f_l :		f_0	$\sin(2\alpha)$	f_1	$\sin^3(2\alpha)$		
Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	5.47127(-2)	x_2	1.04001	x_3	5.21196	x_4	1.13127
x_5	1.5(-2)	x_6	0.381896	x_7	10.0	x_8	5.0
x_9	15.0	x_{10}	0.1				
Lineare Fitkoeffizienten							
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0010	1.294064(+1)	0011	-1.969583(+1)	0100	-6.891599(-1)	0101	1.448783(+0)
0020	-3.021808(+0)	0021	3.697162(+0)	0110	-2.482429(-1)	0111	2.801855(-1)
0200	1.088249(-1)	0201	-1.258248(-1)	1010	-2.740541(+1)	1011	4.098608(+1)
1100	4.650959(-1)	1101	-2.357560(+0)	0120	4.814767(-2)	0121	-1.447434(-2)
0210	9.817280(-4)	0211	-7.050296(-3)	0300	-4.700607(-3)	0301	4.004679(-3)
1020	6.351607(+0)	1021	-8.292208(+0)	1110	-7.702822(-1)	1111	5.535325(-1)
1200	-6.723866(-2)	1201	1.638830(-1)	2010	1.308686(+1)	2011	-1.942103(+1)
2100	2.349256(-1)	2101	8.952803(-1)	0220	2.267259(-4)	0221	-2.502980(-4)
0310	-8.414233(-5)	0311	-2.953380(-6)	1120	-4.738422(-2)	1121	1.888595(-2)
1210	-2.651564(-3)	1211	1.192304(-2)	1300	5.487741(-3)	1301	-4.046587(-3)
2020	-3.171103(+0)	2021	4.330418(+0)	2110	9.166164(-1)	2111	-8.313736(-1)
2200	-4.964432(-2)	2201	-3.427995(-2)				

Tabelle B.31: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{3z}, A'_{4s}

Funktionen f_l :		f_0	$\sin \alpha - (x_{13} + x_{14}\tilde{g} + x_{15}\tilde{r})$				
Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	0.29433	x_2	0.263347	x_3	1.12009	x_4	0.791438
x_5	5.57991(-2)	x_6	0.272552	x_7	10.0	x_8	5.0
x_9	12.0	x_{10}	0.603374	x_{13}	0.282474	x_{14}	2.82557(-2)
x_{15}	0.260232						
Lineare Fitkoeffizienten							
ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}	ijkl	c_{ijkl}
0010	-2.231205(+1)	0100	-4.282966(-1)	0020	9.435168(+1)	0110	1.822435(+1)
0200	2.059717(+0)	1010	4.519848(+1)	1100	2.531659(+0)	0030	-2.914318(+2)
0120	2.558238(+2)	0210	-4.521687(+1)	0300	-4.610158(-1)	1020	-7.413979(+1)
1110	-1.472335(+2)	1200	4.600744(+0)	2010	-1.948777(+1)	2100	-3.117433(+0)
0130	-2.093078(+1)	0220	-7.130407(+1)	0310	1.471652(+1)	1030	5.151792(+2)
1120	-2.407541(+2)	1210	9.059147(+1)	1300	-4.693828(+0)	2020	1.188318(+2)
2110	1.300494(+1)	2200	1.293994(+1)	0230	3.539556(+1)	0320	-7.200011(+0)
1130	-1.216959(+2)	1220	9.050518(+1)	1310	-1.325067(+1)	2030	-3.860137(+2)
2120	1.527707(+2)	2210	-5.450835(+1)	2300	-5.386950(-1)	0330	7.341672(-1)
1230	-2.113744(+1)	1320	1.327382(+0)	2130	1.138845(+2)	2220	-4.587388(+1)
2310	9.119305(+0)						

Tabelle B.32: Fitkoeffizienten Koppелеlementfläche A'_{Na+}, A'_{4s}

Funktionen f_l :		f_0	s. Text				
Nichtlineare Fitkoeffizienten							
x_1	7.13525(-2)	x_2	0.487814	x_3	2.43(-2)	x_4	0.401972
x_5	8.42258(-2)	x_6	0.10	x_7	35.9595	x_8	1.3437
x_9	7.42333(-2)	x_{10}	-1.19099	x_{11}	4.40	x_{12}	14.5
x_{13}	1.19369(-2)	x_{14}	-6.30433(-4)	x_{15}	1.7952(-3)	x_{16}	-1.0(-4)
x_{17}	3.86667(-3)	x_{18}	-4.3336(-3)	x_{19}	4.27399(-3)	x_{20}	3.33333(-3)
x_{21}	1.0(-3)	x_{22}	1.63333(-3)	x_{23}	-8.57673(-4)	x_{24}	1.37976(-2)
Lineare Fitkoeffizienten							
ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}	ijk	c_{ijk}
001	1.243607(+2)	010	-4.967543(+1)	100	-5.005518(+3)	002	1.243610(+2)
011	-1.274677(+2)	020	-8.756720(-1)	101	-1.208673(+4)	110	-3.552518(+2)
200	-1.261123(+4)	012	-7.781222(+1)	021	-3.256259(+0)	030	3.025088(-2)
102	-7.081424(+3)	111	-8.262093(+2)	120	-7.352095(+0)	201	-2.506597(+4)
210	-4.630589(+2)	300	-1.040426(+4)	022	-2.375946(+0)	031	8.833353(-3)
040	4.042973(-4)	112	-4.709554(+2)	121	-1.706878(+1)	130	-3.563003(-2)
202	-1.245516(+4)	211	-8.793078(+2)	220	-2.996292(+0)	301	-1.517443(+4)
310	-3.825257(+2)	032	-2.116357(-2)	041	3.184307(-4)	122	-9.705693(+0)
131	-9.983164(-2)	140	1.343580(-4)	212	-4.161592(+2)	221	-6.620873(+0)
230	1.146344(-2)	302	-4.769557(+3)	311	-4.743477(+2)	320	-3.488344(+0)
042	-7.823912(-5)	132	-6.373650(-2)	141	1.183096(-4)	222	-3.636524(+0)
231	1.127730(-2)	240	1.596137(-5)	312	-9.177853(+1)	321	-3.438958(+0)
330	-7.901341(-4)						

C Integrale Streuquerschnitte

Es gilt für alle nachfolgenden Tabellen:

- σ^* : integraler chemolumineszenter Streuquerschnitt
- σ_{3s} : integraler nicht-chemolumineszenter Streuquerschnitt
- σ : integraler reaktiver Streuquerschnitt
- alle Angaben in a_0^2

Alle Streuquerschnitte entstammen den ATFS-Rechnungen.

v	σ^*	σ_{3s}	σ
0	87.8 ± 0.8	30.0 ± 0.4	117.8 ± 0.8
2	87.8 ± 0.8	28.9 ± 0.4	116.7 ± 0.8
4	90.0 ± 0.8	30.4 ± 0.5	120.4 ± 0.9
6	91.1 ± 0.8	31.6 ± 0.5	122.7 ± 0.9
8	95.5 ± 0.9	33.6 ± 0.5	129.1 ± 1.0
10	96.8 ± 0.9	36.6 ± 0.6	133.4 ± 1.0
12	100.7 ± 1.0	39.8 ± 0.6	140.5 ± 1.1
16	108.9 ± 1.0	45.2 ± 0.6	154.1 ± 1.1
20	113.6 ± 1.0	52.1 ± 0.7	165.7 ± 1.2
24	119.4 ± 1.1	61.4 ± 0.8	180.8 ± 1.4
28	122.6 ± 1.2	65.4 ± 0.9	188.0 ± 1.5

Tabelle C.1: Chemolumineszenz, nicht-chemolumineszente und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.3eV$

v	σ^*	σ_{3s}	σ
0	80.5 ± 1.5	27.7 ± 1.0	108.2 ± 1.7
8	91.2 ± 1.6	33.1 ± 1.2	124.3 ± 1.9
16	105.6 ± 2.1	48.7 ± 1.5	154.3 ± 2.4
24	118.4 ± 2.4	69.7 ± 1.7	188.1 ± 2.8

Tabelle C.2: Chemolumineszente, nicht-chemolumineszente und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.2eV$

v	σ^*	σ_{3s}	σ
0	92.5 ± 1.6	30.7 ± 1.1	123.2 ± 1.8
8	98.1 ± 1.8	31.6 ± 1.2	129.7 ± 2.0
16	109.5 ± 2.1	38.6 ± 1.4	148.1 ± 2.3
24	115.9 ± 2.3	51.6 ± 1.5	167.5 ± 2.7

Tabelle C.3: Chemolumineszente, nicht-chemolumineszente und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.4eV$

v	σ^*	σ_{3s}	σ
0	94.6 ± 1.7	28.2 ± 1.0	122.8 ± 1.8
8	98.8 ± 1.8	26.9 ± 1.0	125.7 ± 1.9
16	107.0 ± 2.1	34.2 ± 1.2	141.2 ± 2.3
24	114.1 ± 2.3	39.4 ± 1.4	153.5 ± 2.6

Tabelle C.4: Chemolumineszente, nicht-chemolumineszente und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.5eV$

Abbildungsverzeichnis

3.1	Diabatische und adiabatische Kreuzungen (Landau-Zener; Stückelberg)	20
3.2	Zur Wahl der Anfangsbedingungen [48]	35
4.1	„Korrelationsdiagramm“ der Reaktion $Cl + Na_2 \rightarrow NaCl + Na^{(*)}$	42
5.1	Eingangskanal: DTSH-Potentialkurven $V(r_{NaCl})$ für festes $r_{Na_2} = 6.0au$; (a) kollinear ($C_{\infty v}$), (b) C_{2V} (T-Form).	62
5.2	Eingangskanal: DTSH-Kreuzungsdaten für die drei kovalenten Startflächen D'_{1k} , D'_{2k} und D''_{1k} in Höhenliniendarstellung	63
5.3	Schnitte durch die ATFS-Flächen im Bereich der inneren Kreuzungen in A'	66
5.4	ATFS-Potentialkurven im Ausgangskanal; (a),(b) kollinear ($NaClNa$); (c),(d) $\gamma = \angle(NaClNa) = 90^\circ$	68
5.5	Polardiagramme: (a) Na_2-Cl mit $r_{Na_2} = 6.0au$; (b)-(d) $Na-NaCl$ mit $r_{NaCl} = 4.4au$	71
5.6	3D-Modell der DTSH-Flächen D''_{1k} und D''_{1i} im kollinearen Fall mit diabatischen Höhenlinien und Kreuzungssaum.	73
5.7	Höhenliniendiagramm der ATSH-Fläche A''_{1e} (a) im kollinearen Fall, (b) $\angle(ClNaNa) = 45^\circ$	74
5.8	Massengewichtete Koordinaten: Definition und Diagonalisierungsparameter ϑ, β für verschiedene Massenverhältnisse	75
5.9	Höhenliniendiagramm der ATSH-Fläche A''_{1e} in massengewichteten Koordinaten im kollinearen Fall	76
6.1	Prozentuale Verteilung der chemolumineszenten Stoßdauer	82
6.2	Direkter Stoß bei $v=0$	83
6.3	Direkter Stoß bei $v=10$ mit intermediärer $NaCl^- + Na^+$ -Bildung	84
6.4	Langlebiger Stoßkomplex bei $v=20$	84
6.5	Chemolumineszenter differentieller Streuquerschnitt für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm} = 0.3eV$	85
6.6	Chemolumineszenter differentieller Streuquerschnitt für vorausgerichtete Targetmoleküle bei $E_{cm} = 0.3eV$	87
6.7	Chemolumineszenter differentieller Streuquerschnitt für verschiedene Stoßenergien bei $v=0$ und $v=24$	88

6.8	Reaktivitätsfunktionen $P(b)$ bzw $P^*(b)$ in A' für verschiedene $v(Na_2)$. . .	90
6.9	Reaktivitätsfunktion $P(b)$ in A'' für verschiedene $v(Na_2)$	92
6.10	Der absolute chemolumineszente und reaktive Streuquerschnitt	93
6.11	Der relative chemolumineszente Reaktionsquerschnitt $\sigma_{rel}^* = \frac{\sigma^*(v)}{\sigma^*(0)}$	94
6.12	Stoßenergieabhängigkeit des relativen Reaktionsquerschnitts σ_{Erel}^*	96
6.13	Einfangquerschnitte im Eingangskanal für $E_{cm} = 0.3eV$	101
6.14	Einfangquerschnitte im Eingangskanal für $v=0$ und $v=24$	103
6.15	Die chemolumineszente Produktenergieverteilung für den Kanal $NaCl + Na^*(3^2P)$	105
6.16	Die (geglättete) chemolumineszente (v^*, J^*) -Verteilung für zustandsspezi- fische Übergänge $(v, 9 \rightarrow v^*, J^*)$	107
6.17	Feinstrukturaufspaltung des LS-Grundterms $Cl(2P)$	110
6.18	Effekt der SB-Wechselwirkung in 1.Ordnung Störungstheorie (Energie- shift) in A'' im kollinearen Fall	111
7.1	Energieniveaus der Systeme $NaCl(v, J) + Na(X)$ sowie $Na_2(v) + Cl$. . .	119
7.2	Höhenlinien des diabatischen Koppelements $H_{12}(\alpha, r_{NaCl})$ der beiden tiefsten Flächen in C_{2v} -Symmetrie	121

Tabellenverzeichnis

4.1	Charakterisierung der adiabatischen bzw. diesen zugrundeliegenden diabatischen ATFS-Zustände	44
4.2	Die diabatischen ATFS-Zustände in A' und ihre Koppelemente	46
4.3	Reihenfolge und Charakterisierung der asymptotischen Projektoren \hat{P}^A in A' -Symmetrie	51
4.4	Charakterisierung der diabatischen DTSH-Zustände	52
4.5	Parameter des l-abhängigen Zusatzpotentials; Gleichung 4.12	54
5.1	Lage, potentielle Energie und Kopplungsstärke der ATFS-Barrieren	67
5.2	Gleichgewichtsdaten des Na_2Cl -Grundzustandes	72
6.1	Rotationsabhängigkeit des chemolumineszenten Reaktionsquerschnitts bei $E_{cm}=0.3eV$ und $v(Na_2)=0$	96
6.2	Integrale chemo- und nicht-chemolumineszente Reaktionsquerschnitte für ATFS, DTSH und PST bei $E_{cm}=0.3eV$	97
6.3	Relative chemolumineszente Reaktionsquerschnitte $\sigma_{rel}^* = \frac{\sigma^*(v)}{\sigma^*(0)}$ für ATFS, DTSH und PST bei $E_{cm}=0.3eV$	98
6.4	Integrale chemolumineszente Reaktionsquerschnitte der Ausgangskanäle $NaCl + Na(3^2P)$ bzw. $Na(4^2S)$ für ATFS, DTSH und PST bei $E_{cm}=0.3eV$	99
6.5	Verteilung zusätzlicher Schwingungsenergie des Targets bzw. Stoßenergie auf Translation, Vibration und Rotation im Ausgangskanal	106
6.6	Mittlere prozentuale Abweichung der chemolumineszenten Reaktionsquerschnitte bei um $\Delta E_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ geshifteten Startflächen gegenüber den ungeschifteten Querschnitten	112
6.7	Prozentsatz chemolumineszenter Trajektorien bei $E_{cm}=0.3eV$ mit mindestens einem I-, E- bzw. I- oder E-verbotenen Sprung	114
6.8	Chemolumineszente Reaktionsquerschnitte für die TFS-Verfahren (+, +) bzw. (-, +) in a_0^2 (s.Text).	115
7.1	Chemolumineszente Reaktionsquerschnitte $\sigma^*(3^2P, 4^2S, \text{Dissoz.})$ für verschiedene v, J, E_{cm} -Kombinationen	120
A.1	Exponenten der Na_2Cl -Basis im Ein- und Ausgangsbereich	125

B.1	Fitkoeffizienten Fläche A'_{1k}	128
B.2	Fitkoeffizienten Fläche A'_{2k}	129
B.3	Fitkoeffizienten Fläche A''_{1k}	129
B.4	Fitkoeffizienten Fläche A'_{4i}	130
B.5	Fitkoeffizienten Fläche A'_{1i}	131
B.6	Fitkoeffizienten Fläche A'_{2i}	131
B.7	Fitkoeffizienten Fläche A'_{3i}	132
B.8	Fitkoeffizienten Fläche A''_{1i}	132
B.9	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{1k}, A'_{2i}	133
B.10	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{1k}, A'_{3i}	134
B.11	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{1k}, A'_{4i}	134
B.12	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{2k}, A'_{2i}	135
B.13	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{2k}, A'_{3i}	135
B.14	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{2k}, A'_{4i}	136
B.15	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{2i}, A'_{3i}	136
B.16	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{3i}, A'_{4i}	137
B.17	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A''_{1k}, A''_{1i}	137
B.18	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{1i}, A'_{2k}	138
B.19	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{1k}, A'_{2k}	138
B.20	Fitkoeffizienten Fläche A'_{Na+}	140
B.21	Fitkoeffizienten Fläche A'_{3s}	141
B.22	Fitkoeffizienten Fläche A''_{3x}	141
B.23	Fitkoeffizienten Fläche A'_{3y}	142
B.24	Fitkoeffizienten Fläche A'_{3z}	142
B.25	Fitkoeffizienten Fläche A'_{4s}	143
B.26	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{Na+}, A'_{3s}	145
B.27	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{Na+}, A'_{3y}	145
B.28	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{Na+}, A'_{3z}	146
B.29	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{3y}, A'_{3z}	146
B.30	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{3y}, A'_{4s}	147
B.31	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{3z}, A'_{4s}	147
B.32	Fitkoeffizienten Koppelementfläche A'_{Na+}, A'_{4s}	148
C.1	Chemolumineszenz, nicht-chemolumineszenz und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.3eV$	149
C.2	Chemolumineszenz, nicht-chemolumineszenz und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.2eV$	150
C.3	Chemolumineszenz, nicht-chemolumineszenz und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.4eV$	150
C.4	Chemolumineszenz, nicht-chemolumineszenz und reaktive Streuquerschnitte für verschiedene $v(Na_2)$ bei $E_{cm}=0.5eV$	150

Literaturverzeichnis

- [1] F. Haber, W. Zisch, *Z. Phys.* **9**,302 (1922)
- [2] H. Beutler, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1**, 3 (1928)
- [3] G. Schay, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1**, 30 (1928)
G. Schay, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1**, 384 erratum (1928)
- [4] J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* **31**,1338 (1959)
- [5] M.G. Evans, M. Polyani, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 178,192,195 (1939)
- [6] J.L. Magee, *J. Chem. Phys.* **8**, 687 (1940)
- [7] P. Pechukas, J.C. Light, C. Rankin, *J. Chem. Phys.* **44**, 794 (1966)
- [8] M. Polyani, *Atomic Reactions*, Williams & Norgate, London 1932
- [9] D. R. Herschbach, *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 319-393 (1966)
- [10] R.W. Anderson, D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2666 (1975)
- [11] E.A. Gislason, in *Alkali Halide Vapors*, Hrsg. P. Davidovits,
D.L. McFadden; Academic Press, N.Y. 1979
- [12] W.S. Struve, T. Kitigawa, D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **54**, 2759 (1971)
- [13] W.S. Struve, J.R. Krenos, D.L. McFadden, D.R. Herschbach, *Discuss. Faraday Soc.*
53, 314 (1973)
- [14] W.S. Struve, J.R. Krenos, D.L. McFadden, D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **62**,
404 (1975)
- [15] P. Arrowsmith, S.H. Bly, P.E. Charters, P.Chevrier, J.C. Polanyi, *J. Phys. Chem.*
93, 4716 (1989)

- [16] W. Reiland, C.D. Stanners, D.F. Thomas, J.P. Visticot, J.C. Polanyi, *J. Phys. Chem.* **93**, 4723 (1989)
- [17] M.B. Faist, R.D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 5 (1977)
- [18] U. Hefter, K. Bergmann, Spectroscopic detection methods, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Hrsg. G. Scoles, Kapitel 9, Oxford University Press, Oxford (1988),
- [19] H. Keller, M.Külz, R. Setzkorn, G. He, K. Bergmann, *J. Chem. Phys.* **96**, 8819 (1992)
- [20] P. Dittmann, J. Martin, G. Coulston, G. Z. He, K. Bergmann, *J. Chem. Phys.* **97**, 9472 (1992)
- [21] F. Pesl, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern (1999)
- [22] P. Dittmann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern (1994)
- [23] R.D. Levine, R.B. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 467 (1984)
- [24] F.J. Aoiz, V.J. Herrero, V. Sáez Rábanos, *J. Chem. Phys.* **94**, 7991 (1991)
- [25] M. Karplus, R.N. Porter, R.D. Sharma, *J. Chem. Phys.* **43**, 3259 (1965)
- [26] A. Bjerre, E.E. Nikitin, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 179 (1967)
- [27] R.K. Preston, J.C. Tully, *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971)
- [28] C. Schlier, U. Nowotny, E. Teloy, *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971)
- [29] J.R. Stine, J.T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* **65**, 3975 (1976)
- [30] P.J. Kuntz, J. Kendrick, W.N. Whitton, *Chem. Phys.* **38**, 147 (1979)
- [31] N.C. Blais, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* , **79**, 1334 (1983)
- [32] G. Parlant, E.A. Gislason, *J. Chem. Phys.* **91**, 4416 (1989)
- [33] S. Chapman, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 423 (1992)
- [34] J.C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990)
- [35] M.S. Topaler, T.C. Allison, D.W. Schwenke, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* , **109**, 3321 (1998)
- [36] A.M. Jasper, M.D. Hack, D.G. Truhlar *J. Chem. Phys.* **115**, 1804 (2001)
- [37] D.F. Coker, Computer Simulation Methods for Nonadiabatic Dynamics in Condensed Systems, in *Computer Simulation in Chemical Physics*, Hrsg. M.P. Allen und D.J. Tildesley, 315ff, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993

-
- [38] C.W. McCurdy, W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* **69**, 5163 (1978)
- [39] H.D. Meyer, W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* **72**, 2272 (1980)
- [40] D.A. Micha, *J. Chem. Phys.* , **78**, 7139 (1983)
- [41] M.H. Mittleman, *Phys. Rev.* **78**, 7139 (1983)
- [42] A.T. Amos, K.W. Sulston, S.G. Davidson, *Adv. Chem. Phys.* **76**, 335 (1989)
- [43] J.C. Tully, Nonadiabatic processes in molecular collisions, in *Dynamics of Molecular Collisions*, Part B, Hrsg. W.H. Miller, 217ff, Plenum, N.Y., 1976
- [44] J.R. Stine, J.T. Muckerman, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 46 (1976)
- [45] E.C.G. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta* **5**, 369 (1989)
- [46] D.F. Coker, L. Xiao *J. Chem. Phys.* **102**, 496 (1995)
- [47] M.F. Herman *J. Chem. Phys.* **81**, 754 (1984)
- [48] P. Dern, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern (1998)
- [49] D.G. Truhlar, J.T. Muckerman, in *Atom-Molecule Collision Theory*, ed. by R.B. Bernstein, Plenum, New York 1979
- [50] F.B. Faist, J.T. Muckerman, F.E.Schubert, *J. Chem. Phys.* **69**, 4087 (1978)
- [51] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935)
- [52] H. Pelzer, E. Wigner *Z. Phys. Chem.* **B15**, 445 (1932)
- [53] V.N. Kondratiev, E.E. Nikitin *Gas-Phase Reactions. Kinetics and Mechanisms*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/N.Y. 1981
- [54] P. Pechukas, Statistical Approximations in Collision Theory, in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 2, Hrsg. W.H. Miller, Dynamics of Molecular Collisions, Part B, 269ff, Plenum Press, N.Y./London 1976
- [55] L.D. Landau, E.M. Lifschitz *Lehrbuch der theoretischen Physik III, Quantenmechanik* , 9. Aufl. Akademie-Verlag Berlin 1979
- [56] M. Mang, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern (1993)
- [57] J.B. Delos, W.R. Thorson, *J. Chem. Phys.* **70**, 1744 (1979)
- [58] H.-J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74**, 5802 (1981)
- [59] W.S. Struve *Mol. Phys.* **4**, 777 (1973)

- [60] P. Weis, C. Ochsenfeld, M. Ahlrichs, M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* , **97**, 2253 (1992)
- [61] C. Ochsenfeld, J. Gauss, M. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* , **101**, 5977 (1995)
- [62] J.O. Hirschfelder, *Int. J. Quantum Chem.* **III S**, 17 (1969)
- [63] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* ,McGraw-Hill Book Company, NY 1941
- [64] P.J. Kuntz, *J. Chem. Phys.* , **53**, 1168 (1953)
- [65] H. Goldstein *Klassische Mechanik*, AULA-Verlag, Wiesbaden 1991
- [66] R.W. Hamming *J. Assoc. Comp. Mach* **6**, 37 (1959)
- [67] P. Davidovits, D.L. Mc Fadden, *Alkali Halide Vapors*, Academic Press, NY 1979
- [68] J. C. Polanyi, *Angew. Chem.* **99**, 981 (1987)
- [69] R.D. Levine, R.B. Bernstein *Molekulare Reaktionsdynamik*, Verlag B.G. Teubner, Stuttgart 1991
- [70] J.R. Krenos, J.C. Tully *J. Chem. Phys.* **62**, 420 (1975)
- [71] A. Messiah, *Quantenmechanik* Bd. I,II; 3.Auflage, de Gruyter, Berlin 1990
- [72] Y.L. Volobuev, M.S. Topaler, M.D. Hack, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **112**, 9716 (2000)
- [73] J.-Y. Fang, S. Hammer-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9399 (1999)
- [74] M.C. Moulton, D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* , **44**, 3010 (1966)