

Inhalt

1.	Einführung	11
1.1.	Phänomenologische Beschreibung chemischer Reaktionen . .	11
1.2.	Chemische Elementarreaktionen	15
1.3.	Grenzen der phänomenologischen Beschreibung	16
1.4.	Chemisch-physikalische Elementarprozesse	17
2.	Grundlagen. Adiabatische Näherung	22
2.1.	Separation der Massenmittelpunktsbewegung	24
2.2.	Separation von Elektronen- und Kernbewegung. Adiabatische Näherung	27
2.2.1.	Heuristische Betrachtungen	27
2.2.2.	BORN-OPPENHEIMER-Separation	28
2.2.3.	Gültigkeit der adiabatischen Näherung. Verallgemeinerungen	31
2.3.	Streukanäle	33
2.4.	Klassifizierung von Elementarprozessen. Mikromechanismus	34
3.	Molekulare Wechselwirkungspotentiale	37
3.1.	Potentialkurven und Potentialhyperflächen	37
3.1.1.	Wechselwirkungsenergie molekularer Systeme in Abhängigkeit von der Kernanordnung	38
3.1.1.1.	Qualitative Diskussion	38
3.1.1.2.	Topographische Eigenschaften von Potentialhyperflächen .	42
3.1.2.	Kreuzung und vermiedene Kreuzung von Potentialhyperflächen	45
3.2.	Bestimmung von Wechselwirkungspotentialen	54
3.2.1.	Einige Probleme der Berechnung von Potentialhyperflächen .	55
3.2.2.	Exkurs: Quantenchemische Berechnungsmethoden	56
3.2.3.	Zum gegenwärtigen Stand von Potentialflächenberechnungen für chemische Wechselwirkungen	58
3.2.3.1.	Ab-initio-Berechnungen	58
3.2.3.2.	Halbempirische Berechnungen	65
3.2.4.	VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen	70
3.2.5.	Experimentelle Informationen über Wechselwirkungspotentiale	71

3.3.	Analytische Darstellung von Wechselwirkungspotentialen. Empirische Potentialfunktionen	72
3.3.1.	Potentialfunktionen zweiatomiger Systeme	72
3.3.2.	Potentialfunktionen mehratomiger Systeme	73
4.	Näherungsmethoden für die Berechnung atomarer und molekularer Stoßprozesse	75
4.1.	Grundkonzepte der Theorie	76
4.2.	Quantenmechanische Beschreibung der Kernbewegung	78
4.2.1.	Zeitabhängige Streutheorie	79
4.2.1.1.	Wellenpaket: Eindimensionales Modell	79
4.2.1.2.	Allgemeinere Formulierung	82
4.2.2.	Stationäre Streutheorie	85
4.2.2.1.	Eindimensionales Modell: Streuung an einer Potentialbarriere	85
4.2.2.2.	Dreidimensionale elastische Streuung. Verallgemeinerung des Formalismus	89
4.2.2.3.	Inelastische und reaktive Streuung	91
4.3.	Klassische Näherung für die Kernbewegung	96
4.3.1.	Argumente für die Anwendbarkeit der klassischen Näherung	96
4.3.2.	Klassische Bewegungsgleichungen	98
4.3.3.	Berechnung von Wirkungsquerschnitten	100
4.4.	Quasiklassische und Hybridmethoden	101
4.4.1.	Methode der klassischen S -Matrix	104
4.4.2.	Semiklassische Näherung	109
5.	Dynamik elektronisch adiabatischer Prozesse	116
5.1.	Klassische Trajektorien	117
5.1.1.	Atomstöße. Elastische Streuung	117
5.1.1.1.	Lösung der Bewegungsgleichungen	119
5.1.1.2.	Diskussion der Ablenkfunktion	121
5.1.1.3.	Berechnung des Wirkungsquerschnitts	123
5.1.2.	Atom-Molekül-Stöße. Inelastische und reaktive Streuung	125
5.1.2.1.	Lösung der Bewegungsgleichungen	128
5.1.2.2.	Auswertung von Trajektorienrechnungen	130
5.1.2.3.	Berechnung des Wirkungsquerschnitts	134
5.1.3.	Resultate von Trajektorienrechnungen :	135
5.2.	Quantendynamik atomarer und molekularer Stöße	142
5.2.1.	Elastische Streuung	142
5.2.2.	Quantenmechanische Berechnungen inelastischer und reaktiver Molekülstöße	143
5.3.	Einige Resultate quasiklassischer und semiklassischer Berechnungen	153
6.	Nichtadiabatische Übergänge bei Atom- und Molekülstößen	155
6.1.	Nichtadiabatische Kopplung und Auswahlregeln	156
6.1.1.	Einfache semiklassische Beschreibung	156
6.1.2.	Auswahlregeln für dynamische Kopplung	157

6.1.3.	Auswahlregeln für statische Kopplung	161
6.2.	Zweizustandsnäherung	161
6.2.1.	Semiklassische Formulierung in adiabatischer und diabatischer Darstellung	162
6.2.2.	Einfache eindimensionale Modelle	164
6.3.	LANDAU-ZENER-Modell	168
6.3.1.	Nichtadiabatische Übergänge zwischen Elektronentermen unterschiedlicher Symmetrie	168
6.3.2.	Nichtadiabatische Übergänge zwischen Elektronentermen gleicher Symmetrie	172
6.4.	Semiklassische Methoden zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten nichtadiabatischer Übergänge bei Molekülstößen	176
7.	Statistische Modelle in der Theorie elementarer Prozesse	185
7.1.	Grundannahmen der statistischen Theorie	185
7.2.	Bildung und Zerfall von Komplexen bei Stößen	190
7.2.1.	Allgemeine Formulierung	190
7.2.2.	Methode des Übergangszustandes	193
7.2.3.	Modell adiabatischer Reaktionskanäle	201
7.3.	Energetische Verteilung der Zerfallsprodukte eines Komplexes	203
7.4.	Winkelverteilung der Zerfallsprodukte eines Komplexes	209
7.5.	Informationstheoretische Analyse mikroskopischer kinetischer Parameter von Elementarprozessen	212
8.	Anhang	218
8.1.	Transformation von HAMILTON-Funktion und HAMILTON-Operator auf Massenmittelpunkts- und Relativkoordinaten	218
8.2.	Koordinatensysteme	220
8.2.1.	Lineare Kernanordnungen	220
8.2.2.	Verallgemeinerungen auf mehrere Freiheitsgrade	223
8.3.	Konstanten und Einheiten	223
9.	Literatur	225
10.	Sachverzeichnis	232