

Einige Konzepte der Reaktionsdynamik (Nobel-Vortrag)**

Von John C. Polanyi*

Mein Arbeitsgebiet teile ich mit den beiden anderen Nobelpreisträgern von 1986, D. R. Herschbach und Y. T. Lee, sowie mit einer Vielzahl von Fachkollegen und Mitarbeitern, die maßgeblich zu seiner Entwicklung bis zum heutigen Stand beigetragen haben. Diesen Stand gibt der Titel meines Vortrags wieder; wir verfügen jetzt über einige Konzepte für die Bewegungen von Atomen und Molekülen bei einfachen Reaktionen und über einige Beispiele für die Anwendung dieser Konzepte. Unser Wortschatz ist allerdings reichhaltiger als unsere Literatur. Die großen Epen der Reaktionsdynamik müssen noch geschrieben werden. Ich werde mich auf einige einfache Erzählungen beschränken.

1. Experimentelles und theoretisches Vorgehen

Zunächst werde ich die experimentellen und theoretischen Verfahren schildern, die wir angewendet haben, und auf ihre Entstehungsgeschichte eingehen.

Als wichtigstes experimentelles Verfahren erwies sich die IR-Chemilumineszenz; die wertvollste theoretische Methode war und ist die numerische Integration der klassischen Bewegungsgleichungen. Zwar gehören beide Methoden zum modernen Rüstzeug der Reaktionsdynamik, doch liegen ihre Ursprünge viel weiter zurück.

IR-Chemilumineszenz ist das Ergebnis der Bildung schwingungsangeregter Produktmoleküle bei chemischen Reaktionen. Indirekte Hinweise auf die Existenz derartiger Spezies erhielten M. Polanyi und Mitarbeiter bereits 1928 beim Studium der Reaktionen von Alkalimetallatomen mit Halogenen^[1]. Nach einem Vorschlag von Bates und Nicoll^[2] sowie von Herzberg^[3] suchten und fanden McKinley, Garvin und Boudart^[4] eine sichtbare Emission schwingungsangeregter Hydroxyl-Radikale, die sich durch Reaktion von atomarem Wasserstoff mit Ozon gebildet hatten. Schon bald danach wurde die Schwingungsanregung der Produkte der Reaktion von atomarem Sauerstoff mit NO₂ und ClO₂ nachgewiesen, und zwar durch Absorptionsspektroskopie^[5].

Diese Arbeit erschien in dem Jahr, in dem wir – zusammen mit J. K. Cashion – begannen, die IR-Chemilumineszenz schwingungsangeregter Halogenwasserstoffe (und anderer wasserstoffhaltiger Verbindungen) zu untersuchen, die durch einfache Austausch- und Additionsreaktionen entstanden waren. Zuerst befaßten wir uns mit der Reaktion von atomarem Wasserstoff mit molekularen Halogenen^[6,7]. Hierbei wurde eine IR-Emission zwischen 1.5 und 4.5 μm beobachtet, die durch die bei geringem Druck (ca.

10⁻¹ Torr) und bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion



(X = Cl, Br) verursacht wird.

Damals wurde gerade intensiv die Möglichkeit eines sichtbaren Analogons zum Maser diskutiert, das aufgrund einer Populationsinversion elektronischer Zustände arbeiten sollte^[8]. (Einen funktionierenden Laser sollte erst die Zukunft bringen.) Für uns war es naheliegend, über die Eigenschaften eines vibronischen Lasers nachzudenken. In unserem Artikel „Proposal for an Infrared Maser Dependent on Vibrational Excitation“^[9] zeigten wir eine Reihe von Vorzügen eines solchen Gerätes auf, von denen ich hier zwei anführen möchte:

- 1) Für den Fall, daß die Schwingungstemperatur T_V die Rotationstemperatur T_R genügend übersteigt (beide Temperaturen positiv; im Gegensatz zu den damals im Zusammenhang mit Populationsinversionen diskutierten negativen Temperaturen), zeigt eine große Zahl von P-Zweig-Übergängen eine – wie wir es nannten – „partielle Populationsinversion“ (Abb. 1). Demnach sollte ein thermischer Puls (gepulster Lichtbogen oder Stoßwelle) aufgrund „partieller Populationsinversion“ eine Laserstrahlung auslösen können, denn durch „partielle Kühlung“ wäre $T_V > T_R$ gewährleistet.

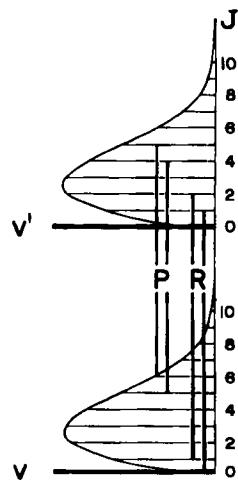


Abb. 1. „Teilweise Populationsinversion“: Durch $T_V > T_R (> 0)$ ist gewährleistet, daß für die eingezeichneten (und andere) Übergänge die Population im oberen Zustand N_u größer ist als die im optisch mit diesem verbundenen unteren Zustand N_l . Die Bedingung für „Lasen“ ($N_u/g_u > (N_l/g_l)$, wobei g die Entartung darstellt, ist nur für den P-Zweig erfüllt (aus J. C. Polanyi, Appl. Opt. Suppl. 2 (1965) 109 [10]; siehe auch J. Chem. Phys. 34 (1961) 347 [9b]).

- 2) Durch eine chemische Reaktion könnte man „partielle“ oder „vollständige Populationsinversion“ erhalten. Wir waren fasziniert von der Tatsache, daß die obere Atmo-

[*] Prof. Dr. J. C. Polanyi
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1987. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

sphäre, bedingt durch die lange Wegstrecke und die hohe Zahl an Übergängen mit „partieller Populationsinversion“, ein natürlicher IR-Laser sein könnte^[9, 10].

Patel und Mitarbeiter^[11] demonstrierten als erste den vibronischen Lasereffekt. Bald danach benutzten *Pimentel* und Mitarbeiter^[12] chemische Reaktionen als Arbeitsmaterial in einem solchen Laser. Wie das Vorherrschen von P-Zweig-Emission zeigte, rührte in beiden Fällen der Hauptbeitrag zum „Lasen“ von der „partiellen Populationsinversion“ her.

In unserer ersten Veröffentlichung zur IR-Chemilumineszenz äußerten wir die Ansicht, diese Methode „promises to provide for the first time information concerning the distribution of vibrational and possibly rotational energy among the products of a three-centre reaction“^[6]. Der Weg dahin war allerdings nicht leicht.

Reaktion (1) – soviel stand 1962 fest – hatte sich zwar als sehr gute Quelle für IR-Chemilumineszenz herausgestellt, doch betrug die Konversion der Reaktionswärme in Schwingung maximal mäßige 50%^[13]. Der Befund stieß auf Skepsis. Man wies korrekterweise darauf hin, daß dies für den umgekehrten, endothermen Prozeß bedeute, man müsse nur genügend Schwingungsenergie in den Reaktanten haben, um die Reaktionswahrscheinlichkeit deutlich zu verringern^[14]. Die etwas verlegene Antwort darauf war damals, „though odd, it could still be the case“^[15].

Heute nehmen wir dies tatsächlich an, denn das schwere Cl-Atom muß sich im Verlauf des endothermen Prozesses $\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}$ dem HCl-Molekül gerade in der kurzen Zeitspanne maximaler Bindungsdehnung nähern. Eine zu hohe Schwingungsanregung kann zur Mittelung der ($\text{Cl} + \text{HCl}$)-Wechselwirkung über viele Schwingungsperioden führen. Dies hätte eine „Adiabatizität“ in bezug auf den Energiefluß in die zu brechende Bindung zur Folge. Damals war die Bedeutung des relativen „Timings“ der molekularen Bewegung (obwohl für inelastische Stöße anderer Art erkannt) für chemische Reaktionen noch nicht nachgewiesen.

Erst 1967 wurden mit der Entwicklung der Methoden der zeitaufgelöst gemessenen Relaxation („Measured Relaxation“, MR)^[16] und der eingefrorenen Relaxation („Arrested Relaxation“, AR)^[16] die neun Jahre früher definierten Ziele erreicht. Das größte Problem, durch IR-Chemilumineszenz und andere Methoden vollständige quantitative Daten zur Bestimmung der – wie wir sie nannten – „zustandsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten“ $k(V'; R')$ (V' bzw. R' ist das Schwingungs- bzw. Rotationsniveau der Produkte) zu erhalten, war der unsichere Anteil an Schwingungs- bzw. Rotationsrelaxation des Reaktionsproduktes vor der Messung.

Mit der MR-Methode^[16–19] wurde die Schwingungsrelaxation entlang der Strömungsrichtung gemessen, wodurch dieser Effekt korrigiert wird (siehe Abb. 2a). Mit der AR-Methode^[16, 18–21] wurde die Relaxation, statt gemessen zu werden, durch schnelle Entfernung angeregter Produkte weitestgehend „eingefroren“. Dies geschah durch vollständige Desaktivierung an einer normalerweise auf 20–77 K gekühlten Oberfläche (Abb. 2b). Mit dieser Methode ließen sich die zustandsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(V', R', T')$ erhalten, wobei T' die Translationsenergieverteilung des Produktes bedeutet. Diese wurde durch Subtraktion der anfänglichen Schwingungs- und

Rotationsenergien von der insgesamt zur Verfügung stehenden Energie erhalten.

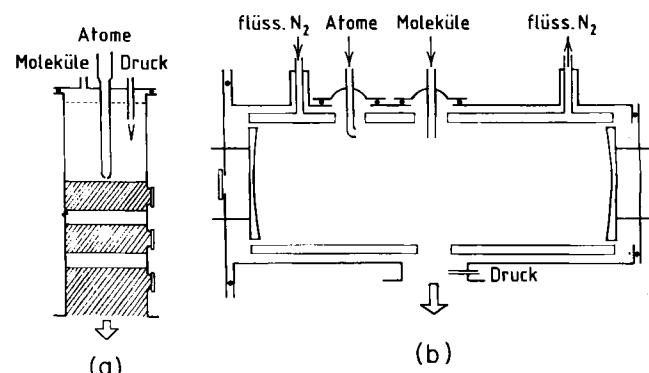


Abb. 2. a) Reaktionszelle für das Verfahren der zeitaufgelöst gemessenen Relaxation (MR). Schraffierte Bereiche zeigen interne Reflexionsbeschichtungen an; rechts sind drei Saphirfenster an aufeinanderfolgenden Beobachtungspunkten eingezeichnet. b) Schematische Zeichnung der Reaktionszelle für das Verfahren der eingefrorenen Relaxation (AR). Die an beiden Enden der Zelle befindlichen Spiegel sammeln IR-Strahlung und bündeln sie auf das linke Saphirfenster (nach K. G. Anlauf et al., *Discuss. Faraday Soc.* 44 (1967) 183 [16]).

Zeitgleich mit der Entwicklung dieser IR-Chemilumineszenz-Techniken wurde, vor allem von *Herschbach* und Mitarbeitern, die Methode der gekreuzten Molekularstrahlen als quantitative Methode etabliert. In diesem Fall verlaufen die Reaktionen unter Einzelstoß-Bedingungen, so daß Relaxationsprobleme umgangen werden. Die primären Meßgrößen waren Produktwinkel- und Translationsenergie-Verteilungen. Um 1967 gab es somit gewisse Gemeinsamkeiten zwischen den verschiedenen Methoden. Allerdings konnten gleiche Systeme erst seit der Einführung eines universellen Detektors durch *Lee* und *Herschbach* – nachdem die „Alkali-Ära“ der Molekularstrahlchemie zu Ende gegangen war – sowohl durch IR-Chemilumineszenz als auch durch Molekularstrahl-Streuung untersucht werden.

Als die ersten quantitativen Daten verfügbar waren, gab es bereits wirkungsvolle theoretische Methoden, um das Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen A, B und C in einer Reaktion



mit den Bewegungen der Teilchen zu verknüpfen. Durch Anwendung der London-Gleichung^[22] versuchten *Eyring* und *Polanyi*^[23] in Zusammenarbeit mit *Wigner*, die klassischen Bewegungsgleichungen für das reaktive System A + BC zu lösen. *Hirschfelder* und *Wigner*^[24] setzten diese Arbeit fort, doch wurde die volle Leistungsfähigkeit der Methode erst bei den ersten Computerrechnungen zur Reaktionsdynamik durch *Wall*, *Hiller* und *Mazur*^[25] ersichtlich.

Gleichzeitig mit *Blais* und *Bunker*^[26] benutzten wir^[27] die Methode von *Wall*, *Hiller* und *Mazur* und versuchten, die bestimmenden Größen der (A + BC)-Reaktionsdynamik darzulegen. Beide Arbeitsgruppen waren dabei von der über 20 Jahre alten Idee von *M. G. Evans* und *M. Polanyi*^[28] inspiriert worden, daß die Schwingungsanregung in einer gerade entstandenen Bindung vom Freiwerden

von Reaktionsenergie bei der Annäherung der Reaktanten herrühre. Der Vorschlag enthielt, wie eine genaue Rechnung zeigte, einen wahren Kern; insgesamt sind allerdings, wie man hätte vermuten können, weit mehr Szenarios denkbar.

2. Energieverteilung innerhalb der Reaktionsprodukte

2.1. Experimentelles

Bei der MR-Methode (siehe Abschnitt 1) wurden mehrere Beobachtungsfenster zur Aufnahme der IR-Chemilumineszenz entlang der Strömungsrichtung angeordnet. Plazierte man diese Fenster in Abständen, die einer mäßigen Relaxation entsprachen, so lieferte die einfache graphische Extrapolation zu $t=0$ entsprechende Werte der relativen Geschwindigkeitskonstanten $k(v')$ (v' ist die der Schwingungsenergie V' des Produktes entsprechende Schwingungsquantenzahl)^[16, 17]. In der detaillierten numerischen Analyse berücksichtigte man die Effekte von Reaktion, Diffusion, Strömung, Strahlung und Stoßdesaktivierung^[17]. Dies ermöglichte eine sinnvollere Extrapolation nach $t=0$.

In Strömungssystemen haben vor allem *Setser* und Mitarbeiter^[29] sowie *Kaufman* und Mitarbeiter^[30] zahlreiche Reaktionen untersucht, die IR-Chemilumineszenz liefern, und die Schwingungsenergieverteilungen bestimmt. Bei Ion-Molekül-Reaktionen ließen sich mit dieser Methode auch Produktenergieverteilungen gewinnen^[31].

Bei der AR-Methode wurden zwei nicht kollidierte Reaktantenstrahlen im Zentrum eines Gefäßes bei einem Druck von etwa 10^{-4} – 10^{-5} Torr gekreuzt. Die Reaktion lief (siehe hierzu^[18]) im Kreuzungspunkt der Strahlen ab. Die Produkte stießen nach einigen Sekundärstößen auf eine desaktivierende Oberfläche, die die Reaktionszone umgab. Je nach Reaktant wirkte diese Oberfläche als Kryo-Pumpe, als Getter-Pumpe (die nicht kondensierbares Material in überschüssigem Kondensat einfängt) oder einfach als Adsorber, der mit dem Reaktionsprodukt genügend lange, d.h. bis zur Desaktivierung in den Schwingungsgrundzustand ($v=0$), wechselwirkt.

Die IR-Chemilumineszenz des kleinen Anteils der Moleküle, die sehr früh emittierten, wurde auf goldbeschichteten, für jedes Experiment neu präparierten Spiegeln gesammelt. Auf diese Weise wurde der effektive Raumwinkel, aus dem IR-Strahlung empfangen wurde, um nahezu den Faktor 50 vergrößert^[32], oder anders ausgedrückt: ca. 10^{-9} Torr des schwingungsangeregten Produkts konnten in einem v', J' -Schwingungs-Rotations-Zustand nachgewiesen werden. Verwendet wurden die seit Ende der fünfziger Jahre verfügbaren, mit flüssigem Stickstoff gekühlten PbS-Halbleiterdetektoren. Das Emissionsspektrum (Abb. 3) wurde zunächst mit (NaCl-, später LiF)-Prismenspektrometern, dann mit Gitterspektrometern und ab etwa 1970 (siehe z. B.^[33]) mit verschiedenen Fourier-Transform-Spektrometern aufgenommen.

Einige Laboratorien, darunter das von *N. Jonathan*^[34], *D. W. Setser*^[35] und *J. D. McDonald*^[36], übernahmen die AR-Methode. Sie ist durch molekulare Strömung der Reak-

tanten und somit geringe Dichten in der Reaktionszone charakterisiert. So können Reaktionsprodukte beobachtet werden, deren Rotations- und Schwingungsverteilung stark von der Boltzmann-Verteilung abweicht.

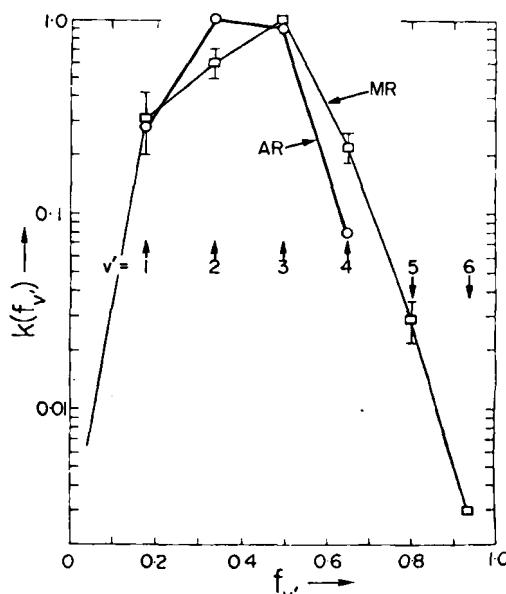


Abb. 3. Halblogarithmische Darstellung der Wahrscheinlichkeit, daß ein Bruchteil f_v der Energie in den Produkten der Reaktion $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ in Schwingung der neu entstandenen Bindung übergeht. Die Daten wurden, wie angegeben, unabhängig durch MR und AR erhalten. Die Schwingungsquantenzustände $v'=1$ – 6 entsprechen den Werten von f_v , die durch Pfeile in der Bildmitte gekennzeichnet sind (aus K. G. Anlauf et al., *Discuss. Faraday Soc.* 44 (1967) 183 [16]).

Daß in den meisten untersuchten Systemen die Kombination von molekularer Strömung und schneller Entfernung der Reaktionsprodukte sehr effektiv die Relaxation bis auf einen vernachlässigbaren Anteil verhindert, wurde dadurch deutlich, daß die unter diesen Bedingungen beobachtete quasistationäre Verteilung befriedigend mit der anfänglichen Schwingungsverteilung übereinstimmte, die mit der MR-Methode erhalten wurde (Abb. 4). Außerdem war die beobachtete Rotationsverteilung zum größten Teil unrelaxiert (Abb. 5). Dies ist ebenfalls ein Indiz dafür, daß die Stoßdesaktivierung von Schwingungsfreiheitsgraden – im allgemeinen ein wenig wirksamer Prozeß – vernachlässigbar war. Bei einigen wenigen, sehr schnellen Reaktionen (besonders $F + HBr \rightarrow HF + Br$)^[29] unterschieden sich die durch MR und durch AR erhaltenen $k(v')$ -Werte. Bei den üblichen geringen Durchsätzen in der AR-Apparatur scheinen Reaktion und Desaktivierung schon in den Gas-einlassen stattzufinden, so daß die Ergebnisse nicht mehr direkt zu gebrauchen sind^[37]. Man fand dabei auch, daß die AR-Rotationsverteilungen schon relaxiert waren^[38].

Die beobachteten Rotationsverteilungen waren meist bimodal mit einer nichtthermischen Verteilung bei hoher Rotationsquantenzahl (hohes J') und einer thermischen Verteilung mit einem Maximum bei kleinem J' . Das Maximum bei kleinem J' liefert bei abnehmendem Druck in der Reaktionszone einen kleineren Beitrag als das Maximum bei hohem J' (Abb. 5). Dementsprechend wurde bei der Detailanalyse des Relaxationsmechanismus^[39] das Signal bei kleinem J' auf Stoßrelaxation zurückgeführt.

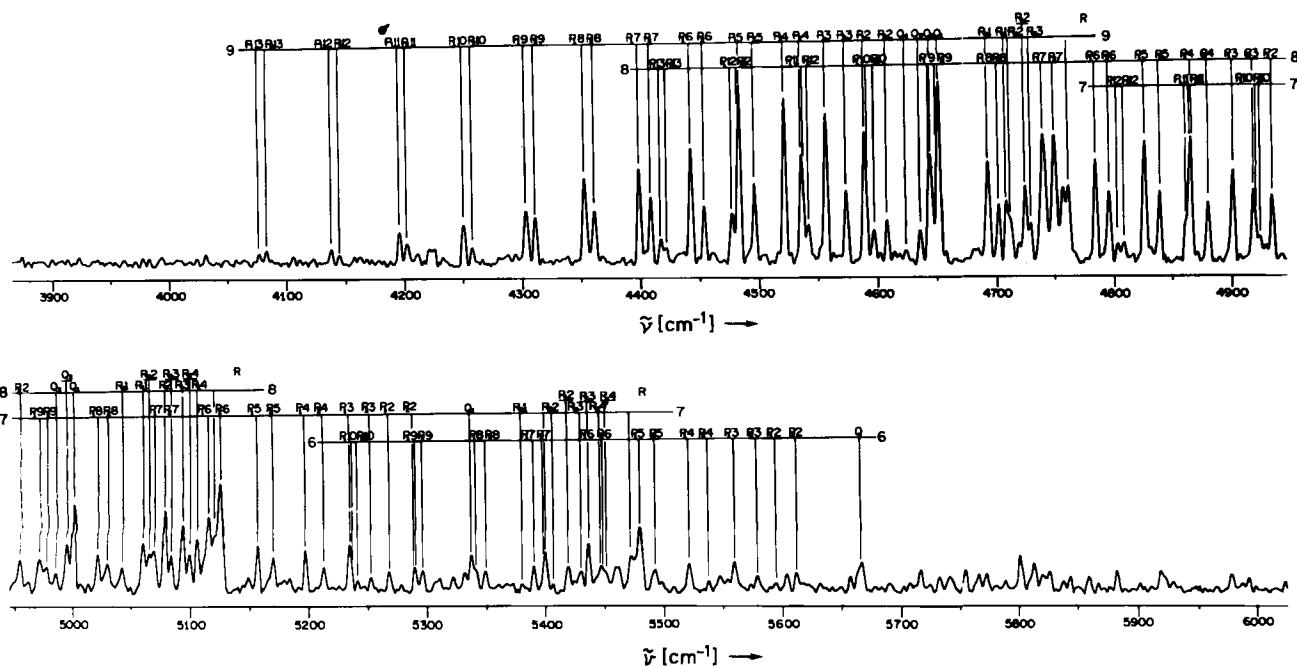


Abb. 4. Spektrum des ersten Obertones ($\Delta v' = -1$) von OH, welches durch die Reaktion $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$ gebildet wurde ($-\Delta H_0^0 = 77 \text{ kcal mol}^{-1}$). Unter den Bedingungen der eingefrorenen Relaxation führt ein kontinuierlicher Reaktantenstrom zu einer quasistationären Verteilung von OH(v') bis zum höchsten erreichbaren Schwingungsniveau $v' = 9$ ($E(v' = 9) = 75 \text{ kcal mol}^{-1} \approx 3.25 \text{ eV}$). Dieses Spektrum wurde mit einem Fourier-Transform-Spektrometer in AR-Geometrie aufgenommen; die Emission von $v' = 6-9$ ist gekennzeichnet. R = Absorptionskante (nach P. E. Charters et al., *Appl. Opt.* 10 (1971) 1747 [33]; siehe auch J. C. Polanyi, J. J. Sloan, *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* 1 (1975) 51).

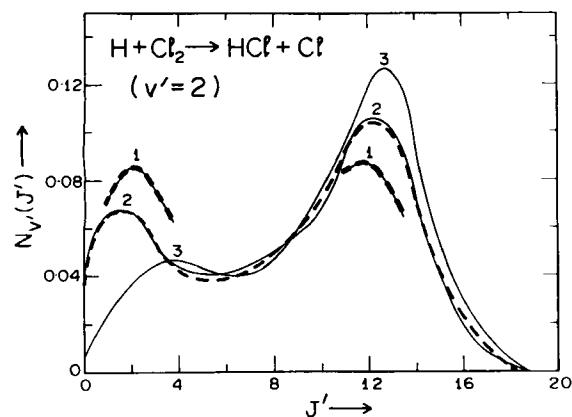


Abb. 5. Die durchgezogenen Linien zeigen, wie der Beitrag des Maximums bei kleinem J' zur beobachteten Rotationsverteilung (für die Reaktion $H + Cl_2 \rightarrow HCl(v' = 2, J') + Cl$) abnimmt, wenn in einer AR-Reaktionszelle der Druck in der Kreuzungszone der Strahlen gesenkt wird (in der Reihenfolge 3 → 2 → 1). Die gestrichelten Linien zeigen die (von 3 ausgehend) errechneten relaxierten Verteilungen (in Anlehnung an Abb. 1 in J. C. Polanyi, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1563 [39]).

Tabelle 1 zeigt einige Geschwindigkeitskonstanten $k(v')$ für die Reaktion



Sie wurden mit verschiedenen Methoden von mehreren Arbeitsgruppen erhalten. Aufgenommen sind auch Ergebnisse mit der Methode von Pimentel und Mitarbeitern, welche statt spontaner IR-Emission die gestimulierte IR-Emission nutzt^[34b]. Diese Methode ist ein Nebenprodukt des ersten chemischen Lasers, der aus Pimentels Laboratorium stammt^[12]. Die Anwendung des Lasers^[40] lieferte quantitative Daten über die Population des Schwingungsgrundzustandes $v' = 0$, die man vorher nicht bestimmen konnte. Auch Y. T. Lees Ergebnisse von Untersuchungen mit gekreuzten Molekularstrahlen sind in Tabelle 1 eingetragen^[42a]. Bei diesen anspruchsvollen Experimenten wurde die Schwingungsverteilung aus der Struktur der Translationsenergieverteilung der Reaktionsprodukte erhalten (in

Tabelle 1. Relative zustandsspezifische Geschwindigkeitskonstanten, $k(v')$, für die Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF(v') + H$. Vergleich von Daten aus verschiedenen Untersuchungen (teilweise mit Änderung der Stoßenergie der Reaktanten).

	Stoßenergie	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$
Parker u. Pimentel (1969) [40a]	539 K	0.18	1.00	—
Polanyi u. Tardy (1969) [84]	300 K	0.29	1.00	0.47
Jonathan et al. (1971) [34b]	300 K	0.28 ± 0.02	1.00	0.58 ± 0.12
Polanyi u. Woodall (1972) [20]	300 K	0.31	1.00	0.47
Coombe u. Pimentel (1973) [40b]	236 K 298 K 364 K 172 K 432 K	— — — 0.222 ± 0.01 0.345 ± 0.03	1.00 1.00 1.00 1.00	0.505 ± 0.01 0.478 ± 0.005 0.463 ± 0.006 — —
Chang u. Setser (1973) [35a]	300 K	0.29	1.00	0.56
Berry (1973) [40d]	297 K	0.294 ± 0.01	1.00	0.63 ± 0.04
Perry u. Polanyi (1976) [47]	279 K 718 K 1315 K	0.28 0.38 0.44	1.00 1.00 1.00	0.55 0.55 0.55
Newmark, Lee et al. (1985) [42a]	$1.84 \text{ kcal mol}^{-1}$	0.21	1.00	0.67

diesen Fällen war die Energieverteilung in den Reaktanten etwas anders als bei den übrigen tabellierten Experimenten). Die Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ ist von grundsätzlicher Bedeutung, da nur elf Elektronen beteiligt sind. Sie sollte daher ab-initio-Rechnungen zugänglich sein (siehe unten). Die Übereinstimmung zwischen den von verschiedenen Gruppen erhaltenen $k(v')$ -Werten ist zufriedenstellend.

Als diese und andere, weiter unten beschriebene Experimente ausgeführt wurden, gab es noch keine quantitativen Werte für $k(v')$. Frühere Beobachtungen hochschwingungsangeregter Reaktionsprodukte in mehreren Systemen ließen – als qualitatives Resultat – die Frage nach der Form der Abhängigkeit der $k(v')$ -Werte von v' offen. $k(v')$ hätte überall zwischen $v'=0$ und $v'=v'_{\max}$ (höchster erreichbarer Vibrationszustand) ein Maximum haben können. Tatsächlich lag das durch IR-Chemilumineszenz beobachtete Maximum bei einem nicht ganzzahligen Wert von v' , so daß der mittlere Anteil der (insgesamt) verfügbaren Schwingungsenergie in der neu gebildeten Bindung zwischen den folgenden Werten lag: $\langle f_v \rangle = 0.39$ für $\text{H} + \text{Cl}_2$, $\langle f_v \rangle = 0.55$ für $\text{H} + \text{Br}_2$, $\langle f_v \rangle = 0.53$ für $\text{H} + \text{F}_2$, $\langle f_v \rangle = 0.66$ für $\text{F} + \text{H}_2$, $\langle f_v \rangle = 0.71$ für $\text{Cl} + \text{HI}$ und $\langle f_v \rangle = 0.9$ für $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$.

Ein früher Befund war, daß sich die Schwingungsenergieverteilung im Produkt bei Isotopensubstitution drastisch änderte, daß sie aber nahezu invariant war, wenn sie in reduzierter Form $k(f_v)$ dargestellt wurde^[41]. Dies würde man eher bei Anwendung der klassischen Mechanik als bei Gültigkeit der quantenmechanischen Erhaltungssätze erwarten. Dieser Befund ermutigte uns, zum einen die klassische Mechanik auf die obengenannten Reaktionen anzuwenden (obwohl sie durch weit auseinanderliegende Schwingungs- und Rotationszustände charakterisiert sind) und zum anderen die Resultate in einer graphischen Form aufzutragen, die rücksichtslos die Quantennatur von $k(v', J')$ überging.

Die Abbildungen 6–9 zeigen (als Ergänzung zur Tabelle der tatsächlichen $k(v', J')$ -Werte) vier Beispiele für solche Auftragungen zur Veranschaulichung der experimentell bestimmten Energieverteilung in den Produkten. Durch Interpolation zwischen erlaubten Kombinationen von V' , R' und T' erhalten wir nun Konturen mit gleichen $k(V', R', T')$. Durch diese „Dreiecksdarstellungen“ werden Konturen im V', R', T' -Raum wiedergegeben. Sie repräsentieren einen „Hügel“ der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten in diesem Raum. Die Teile des „Hügels“, die zwischen den Schwingungsenergiezuständen liegen, sind nur eingefügt, um Breite und Form der Energieverteilung in den Produkten über den entsprechenden V' , R' - und T' -Achsen besser sichtbar zu machen. Da die klassische Mechanik sehr häufig zur Interpretation von Energieverteilungen herangezogen wird, sind diese klassischen „Fin-gerabdrücke“ unterschiedlicher chemischer Reaktionen hilfreich bei der Erkennung eines abweichenden Verhaltens.

Es ist leicht ersichtlich, daß bei den ersten beiden Reaktionen, $\text{H} + \text{Cl}_2$ und $\text{H} + \text{F}_2$ (Abb. 6 bzw. 7), die Schwingungs- und Rotationsanregung schwach und daher die Translationsanregung sehr effizient ist, obwohl die Reaktionen deutlich verschiedene Energien freisetzen. Die dritte Reaktion, $\text{F} + \text{H}_2$ (Abb. 8), zeigt sehr wirksame

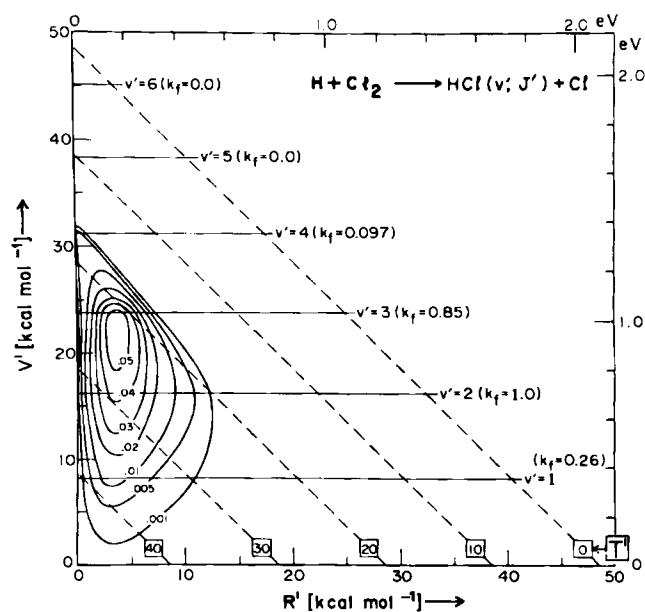


Abb. 6. Dreiecksdarstellung der Reaktion $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$. Die Verteilungen von Schwingungs-, Rotations- und Translationsenergie sind als Konturen gleicher Zustandsspezifischer Geschwindigkeitskonstanten $k(V', R', T')$ dargestellt. Auf der Ordinate ist die Verteilung der Schwingungsenergie, auf der Abszisse die Verteilung der Rotationsenergie aufgetragen. Da die insgesamt verfügbare Energie annähernd konstant ist ($E'_{\text{tot}} = 48.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), steigt die Translationsenergie T' (gestrichelte diagonale Linien) auf einen Wert von 34 kcal mol^{-1} bei $V' = 0$ und $R' = 0$. Für die Geschwindigkeitskonstante gilt $k_f \equiv k(v') = \sum_j k(v', J')$, wobei der Index f die Vorwärtsgeschwindigkeit (exotherme Reaktion) bezeichnet. Die Konstanten wurden auf $k(v') = 1$ normiert, wobei v' das am stärksten populierte Schwingungsniveau ist (nach K. G. Anlauf et al., *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1561 [19]).

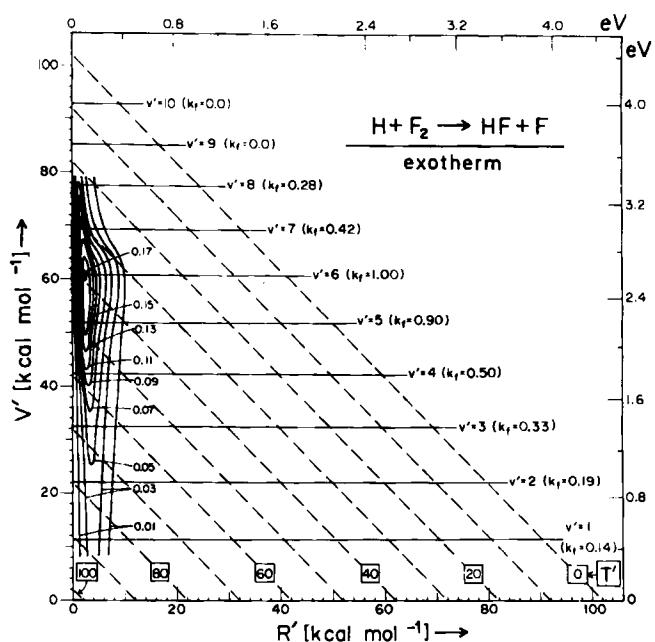


Abb. 7. Dreiecksdarstellung der Reaktion $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ (siehe Legende zu Abb. 6). Bei dieser Reaktion ist $E'_{\text{tot}} = 102 \text{ kcal mol}^{-1}$ (nach J. C. Polanyi, J. Sloan, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4988 [21]).

Schwingungs- und dafür wenig Rotationsanregung. Bei der vierten Reaktion, $\text{Cl} + \text{HI}$ (Abb. 9), findet man eine Kombination effizienter Schwingungsanregung und außergewöhnlich effizienter Rotationsanregung ($\langle f_R \rangle = 0.13$ für $\text{Cl} + \text{HI}$ im Gegensatz zu $\langle f_R \rangle = 0.03$ für $\text{H} + \text{F}_2$). Wie sich

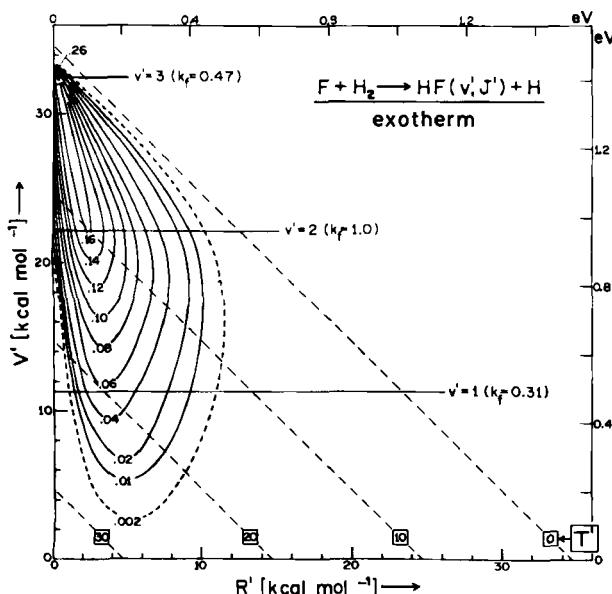


Abb. 8. Dreiecksdarstellung der Reaktion $F + H_2 \rightarrow HF(v', J') + H$ (siehe Legende zu Abb. 6). Bei dieser Reaktion ist $E'_{in} = 34.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (nach J. C. Polanyi, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1574 [20]).

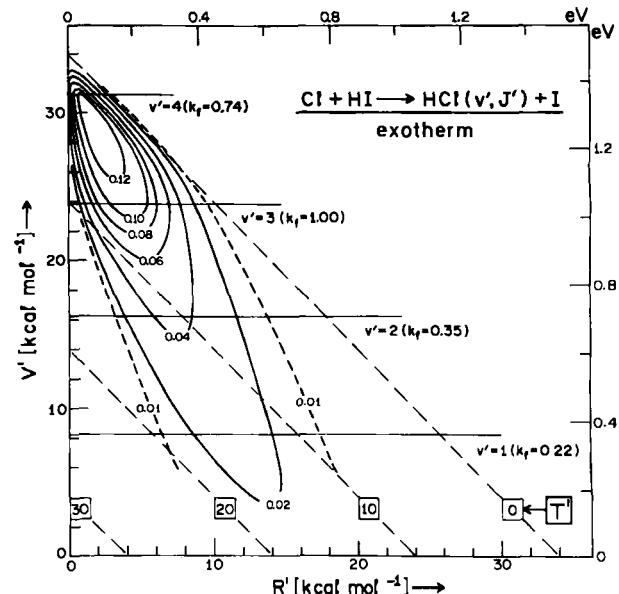


Abb. 9. Dreiecksdarstellung der Reaktion $Cl + HI \rightarrow HCl(v', J') + I$ (siehe Legende zu Abb. 6). Bei dieser Reaktion ist $E'_{in} = 34 \text{ kcal mol}^{-1}$ (nach D. H. Maylotte et al., *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1547 [18]).

im folgenden Abschnitt zeigen wird, versuchten wir, diesen Wechsel der Dynamik mit dem Freiwerden von Abstossungsenergie in Systemen zu verknüpfen, die sich sowohl in der Massenkombination als auch in der bevorzugten Anordnung im Übergangszustand unterscheiden.

Der Rücken des „Hügels der zustandsspezifischen Geschwindigkeitskonstante“ ist bei den ersten drei Reaktionen fast vertikal angeordnet; bei der vierten Reaktion ($Cl + HI$) ist er nach größerem R' und kleinerem V' verschoben (die mittleren Werte von $\langle f_{v'} \rangle$, $\langle f_{R'} \rangle$ und $\langle f_{T'} \rangle$ sowie der Steigungen $\Delta R'/\Delta V'$ für diese Reaktionen sind in [21], dort Tabelle IV, zusammengestellt). Ohne auf die dynamischen Folgen dieses unterschiedlichen Verhaltens näher einzugehen (siehe Abschnitt 2.2), ist zu bemerken, daß in

den ersten drei Fällen jeweils niedrigere Schwingungszustände deutliche Ansteige der Translationsenergie zeigen, während man im vierten Fall ein überlapptes „Translationsenergiespektrum“ findet. Dieser Befund sollte interessante Folgen für die Chemie gekreuzter Molekularstrahlen haben, bei denen T' die primäre Meßgröße ist. Abbildung 10 zeigt typische Verteilungen von $f_{T'}$ -Werten. Die Rotationszustände sind in einem Kontinuum zusammengefaßt, da sie in Molekularstrahl-Flugzeitmessungen (TOF) nicht aufgelöst werden können. Die hier nicht wiedergegebene Reaktion $H + F_2$ ergibt acht gut aufgelöste Translationsmaxima (siehe Abb. 5 in [21]). Für die Reaktion $F + H_2$ und die analoge Reaktion mit D_2 wurden kürzlich in Y. T. Lees Laboratorium nicht nur diese Maxima durch TOF aufge-

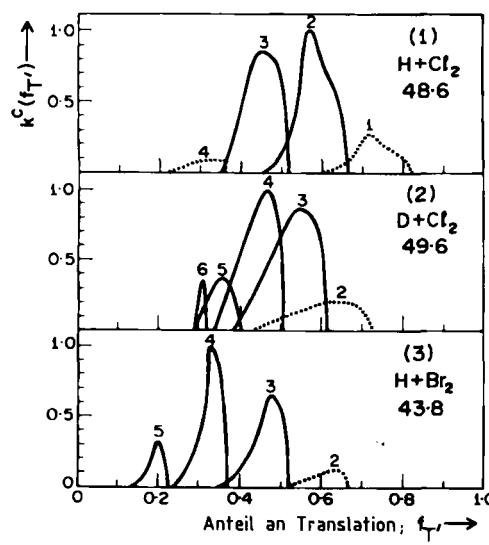
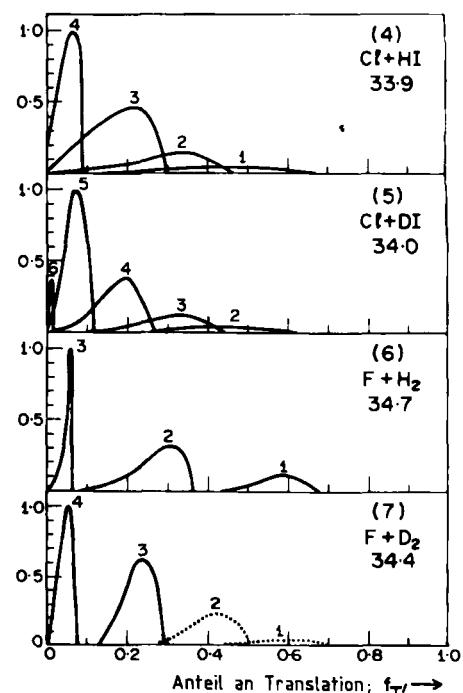


Abb. 10. Verteilung der Translationsenergie ($f_{T'}$) in den Produkten einiger Austauschreaktionen $A + BC \rightarrow AB + C$. Die Translationsenergie wurde durch Subtraktion der durch IR-Chemilumineszenz gemessenen Schwingungsanregung von der Gesamtenergie der Produkte (jeweils markiert) erhalten. Die Schwingungszustände, die zu den Translationsmaxima beitragen, sind über jedem Maximum angegeben (siehe Text) (nach K. G. Anlauf et al., *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 4091 [48a]).



löst^[42], sondern auch die jeweiligen Winkelverteilungen vollständig charakterisiert.

Dreiecksdarstellungen wie in den Abbildungen 6–9 sind eine der Möglichkeiten, die umfangreichen Daten, die in $k(v', J', T')$ enthalten sind, zu komprimieren. Wie Bernstein und Levine in ihren Pionierarbeiten zeigten^[43], führt die Informationstheorie zu einer alternativen, weitverbreiteten Methode der Komprimierung. Man erhält Parameter, die die Abweichungen der beobachteten Schwingungs- und Rotationsverteilungen von einem rein statistischen Ergebnis beschreiben. Diese Abweichungen werden als vibronische bzw. rotatorische „Surprisals“ bezeichnet. In den Fällen, in denen die „Surprisals“ eine lineare Funktion von f_v bzw. f_R sind, können nicht nur die Datensätze auf zwei Konstanten reduziert werden, sondern es können auch Extrapolationen vorgenommen werden. Hiervon haben wir Gebrauch gemacht, um den (kleinen) Anteil der Produkte im nicht-emittierenden Zustand $v' = 0$ abzuschätzen.

In Abbildung 11a und 11b sind die Dreiecksdarstellungen für HF bzw. DF, die durch die thermische Reaktion $F + HD \rightarrow HF(v', J')$ oder $DF(v', J')$ (+ D bzw. + H) gebildet wurden, einander gegenübergestellt^[47]. Diese Daten werden hier vorgestellt, weil sie eine Quelle der Rotationsanregung der Produkte verdeutlichen. Die wirksamen Kräfte sind zwar sehr ähnlich, aber bezüglich der Rotationsanregung bei HF deutlich effektiver (der mittlere Anteil der verfügbaren Gesamtenergie, der in der Rotation auftritt, ist $\langle f_R \rangle = 0.125$), im Gegensatz zu $\langle f_R \rangle = 0.066$ bei DF. Die Diskussion hierüber sei auf Abschnitt 2.2 verschoben.

Es ist interessant, daß in der durch IR-Chemilumineszenz untersuchten Reaktionsfamilie $F + HD \rightarrow HF + D$, $F + HD \rightarrow DF + H$, $F + H_2$ und $F + D_2$ die erste Reaktion eine – verglichen mit dem klassisch berechneten Wert – außergewöhnlich geringe Schwingungsanregung zeigt. Dies (zusammen mit der Abhängigkeit von $k(v' = 3)$ von der Energie der Reaktanten) wurde als Quanteneffekt in der Nähe der Schwellenenergie für die Bildung von $HF(v' = 3)$ gedeutet. Molekularstrahlexperimente in Y. T. Lees Laboratorium haben die Bedeutung von Quanteneffekten für die Dynamik dieser Reaktion nachgewiesen^[42].

Abbildung 12 zeigt den außerordentlich großen Einfluß, den das Atom C auf die Dynamik einer Reaktion des Typs $A + BC \rightarrow AB + C$ ausüben kann. Auf dem Papier ähnelt dieser Prozeß der Reaktion $H + ClY \rightarrow HCl + Y$, deren Dreiecksdarstellung in Abbildung 6 gezeigt ist. Allerdings wurde das Halogenatom Y ausgetauscht (hier I statt Cl) – mit dem Ergebnis, daß $k(V', R', T')$ die in Abbildung 12 dargestellte Form annimmt. Bimodale Produktenergieverteilungen wurden auch in einigen anderen Untersuchungen gefunden^[48–51] und als Hinweise auf zwei Arten der Reaktionsdynamik gewertet, die beide zum gleichen Produkt (HCl im dargestellten Fall) führen. Dieses Phänomen wurde „mikroskopische Verzweigung“ genannt, um es von der chemisch verschiedene Produkte liefernden „makroskopischen“ Verzweigung zu unterscheiden (siehe z. B. Abb. 11). Diese beiden Arten von Verzweigungen scheinen miteinander verknüpft zu sein, wie wir in Abschnitt 2.2 sehen werden.

Es ist interessant, einmal die Stärken und Schwächen der IR-Spektroskopie als „Werkzeug“ zum Studium der Reaktionsdynamik näher zu betrachten. Die wichtigsten

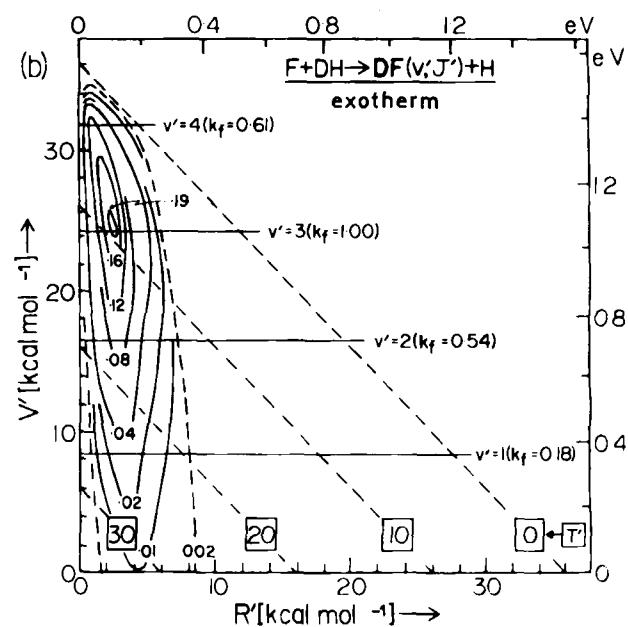
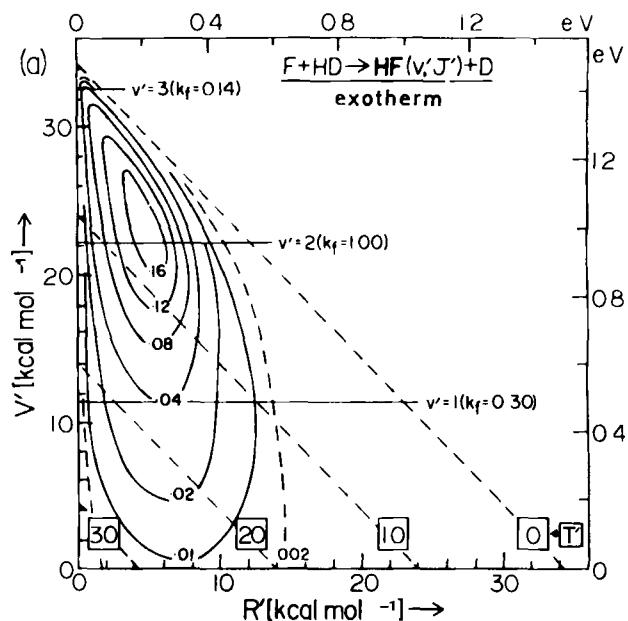


Abb. 11. Dreiecksdarstellung für beide Zweige der $F + HD$ -Austauschreaktion. Bei der Berechnung der Translationsenergie T' der Produkte wurde für die insgesamt verfügbare Energie in den Produkten die Werte $E'_{\text{tot}} = 34.3$ kcal mol $^{-1}$ für das Produkt HF bzw. $E'_{\text{tot}} = 36.1$ kcal mol $^{-1}$ für das Produkt DF zugrundegelegt (nach D. S. Perry, J. C. Polanyi, *Chem. Phys.* 12 (1976) 419 [47]).

Beschränkungen waren durch die niedrigen Übergangswahrscheinlichkeiten im Infraroten, ferner die Unempfindlichkeit der IR-Detektoren und das Fehlen einer genügend präzisen Zeitskala gegeben, auf welcher die Schwingungs- und besonders die Rotations-Relaxation gemessen werden. Substantielle Verbesserungen der Empfindlichkeit ließen sich durch Anwendung der wichtigen neuen Methoden der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)^[44] sowie der resonanzverstärkten Multiphoton-Ionisation (REMPI)^[45] erreichen. Da beide Methoden aber elektronische Übergänge benutzen, können sie nicht die ganze Vielfalt der Schwingungsenergiezustände der Produkte erfassen und einen so

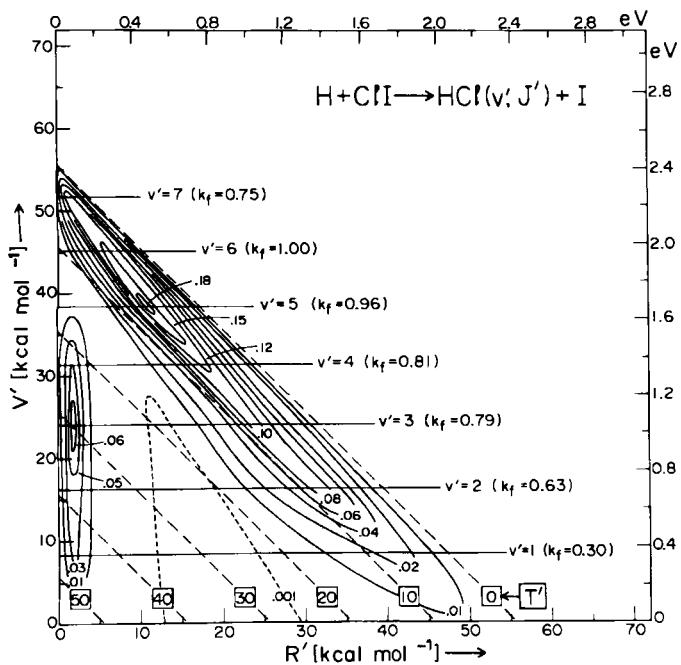


Abb. 12. Dreiecksdarstellung der Reaktion $H + ClII \rightarrow HCl(v', J') + I$ bei 300 K. Sie zeigt das Phänomen der Bimodalität (18% von HCl befinden sich in der Mode kleiner J' , 82% von HCl in der Mode hoher J') (nach M. A. Nazar, J. C. Polanyi, W. J. Skrlac, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 473 [48c]; siehe auch J. C. Polanyi, W. J. Skrlac, *Chem. Phys.* 23 (1977) 167 [48d]).

vollständigen Datensatz, wie in den Abbildungen 7–9 gezeigt, liefern.

Abstimmbare IR-Laser, kombiniert mit adäquater Zeitauflösung, könnten die Schwingungsspektroskopie von Reaktionsprodukten neu beleben. Eine vielversprechende Entwicklung auf der Basis der IR-Chemilumineszenz ist die Einführung der zeitaufgelösten Fourier-Transform-Spektroskopie nach pulsphotolytischer Einleitung einer Austauschreaktion^[46].

2.2. Theorie

Der Ausgangspunkt der theoretischen Untersuchungen wurde bereits in Abschnitt 1 skizziert. Anfang der sechziger Jahre verwendeten zwei Arbeitsgruppen^[26, 27] die computergestützte klassische Trajektorienmethode (oft auch Monte-Carlo-Methode genannt), um zum ersten Mal der damals über 20 Jahre alten Idee^[28] nachzugehen, daß die bei der Annäherung der Reaktanten freiwerdende Energie für die Schwingungsanregung der neugeformten Bindung verantwortlich sei.

Abbildung 13 zeigt drei Potentialflächen vom modifizierten London-Eyring-Polanyi-Sato(LEPS)-Typ^[27, 52, 53]; sie wurden aus einer größeren, in^[53] untersuchten Anzahl ausgewählt. Die bei der Annäherung der Reaktanten freiwerdende Energie („attractive energy release“; als \mathcal{A}_1 oder \mathcal{A}_T definiert^[53, 54]; siehe auch Legende zu Abb. 13) nimmt von unten nach oben in Abbildung 13 zu. In verwandten Reaktionsfamilien beobachtet man hierbei eine begleitende Verringerung der Höhe der Energiebarriere sowie eine Verschiebung dieser Barriere zu früheren Punkten auf der Reaktionskoordinate. Es stellte sich auch heraus^[55, 56], daß man für diese Korrelationen einen empirischen Ausdruck angeben kann.

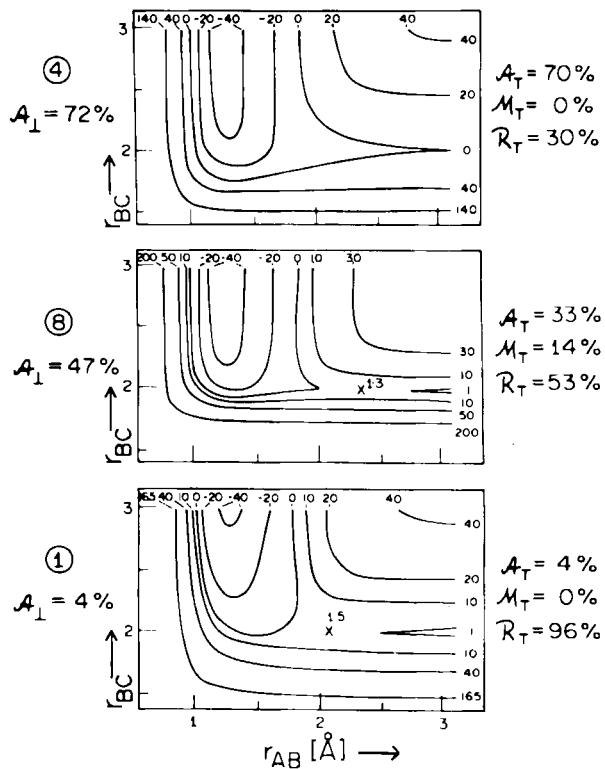


Abb. 13. Drei Energieflächen, die die Veränderung der potentiellen Energie veranschaulichen, wenn die Reaktanten A + BC (unten rechts) auf dem Weg zu den Produkten AB + C (oben links) colineare Übergangszustände A--B-C durchlaufen. Die Energien der Konturen sind in kcal mol⁻¹ aufgetragen; die drei Reaktionen haben die gleiche Exothermizität. Die Potentialflächen (bezeichnet mit 1, 8 und 4) sind vertical in der Reihenfolge ansteigender „Anziehung“ angeordnet. Links neben den Potentialflächen ist der Prozentsatz \mathcal{A}_1 der freigewordenen Anziehungsenergie aufgetragen, der einem senkrechten Pfad über die Oberfläche entspricht ($\mathcal{A}_1 = 4, 47$ bzw. 72 Prozent für die Oberflächen 1, 8 bzw. 4). Rechts neben den Oberflächen stehen die Prozentsätze \mathcal{A}_T , \mathcal{M}_T und \mathcal{R}_T , die die Abgabe anziehender, gemischter und abstoßender Energie entlang einer einzelnen, colinearen Trajektorie bezeichnen; diese Zuordnung hängt allerdings von der Massenkombination L + HH (L = I amu, H = 80 amu) ab. Die Barriehöhe, genannt x, verschiebt sich entlang r_{AB} zu „früheren“ Punkten, wenn die Flächen stärker anziehend werden (aus P. J. Kuntz et al., *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1168 [53]).

Aus Abbildung 14 ist ersichtlich, daß für eine Gruppe von acht Potentialflächen und für spezielle Massenkombinationen von Reaktanten (L + HH, siehe Legende zu Abb. 14) nur geringe Anteile der entlang der Annäherungskoordinate freiwerdenden Energie (% \mathcal{A}_1) quantitativ in Schwingungsanregung des Produkts umgewandelt werden. Bei hohen Anteilen von \mathcal{A}_1 verschiebt sich die Reaktion in ein neues Gebiet, in dem die Schwingungsanregung des Produkts abnimmt, wenn die Energiefreisetzung in Richtung der Koordinate der Annäherung zunimmt. Untersuchungen der Trajektorien deuten darauf hin, daß hier ein Übergang von vorwiegend *direkten* Reaktionen (Produkte trennen sich kontinuierlich voneinander^[57]) zu *indirekten* Reaktionen vorliegt, bei denen durch intensive, stark austauschende Sekundär-Annäherungen Schwingungsenergie in der neu entstandenen Bindung in Rotation und Translation umgewandelt wird^[58, 59]. Wir beobachten dabei den Beginn statistischen Verhaltens, in dessen Grenzfall die Schwingungsanregung des Produkts nur mehr den bescheidenen Anteil ausmacht, der dem Äquipartitionsprinzip entspricht.

Am anderen Ende der Skala in Abbildung 14, wo das Freiwerden von Abstoßungsenergie dominiert, ist die dar-

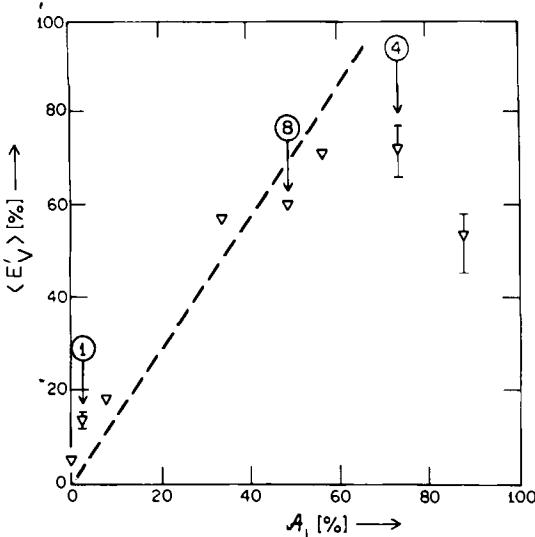


Abb. 14. Mittlere Schwingungsanregung in den Produkten der $L + HH$ -Reaktion auf acht Potentialflächen, aufgetragen gegen die Anziehungsenergie A_1 , die auf dem senkrechten Pfad abgegeben wird. Die colinearen Schnitte durch die Potentialflächen 1, 8 und 4 findet man in Abb. 13. Der „Abfall“ von $\langle E_V \rangle$ bei hohen A_1 ist auf das Vorherrschen sekundärer Stöße zurückzuführen (siehe Text) (aus P. J. Kuntz et al., *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1168 [53]).

gestellte geringe Schwingungsanregung durchaus nicht der Regelfall; die beobachtete Schwingungsanregung hängt von der jeweils gewählten Massenkombination ab. Die hier gezeigte $L + HH$ -Massenkombination ist bezüglich der anfänglichen Erwartung, die freiwerdende Abstoßungsenergie \mathcal{A}_1 (d.h. die entlang der Koordinate der Trennung der Reaktanten freiwerdende Energie) werde sehr ineffizient in Schwingung kanalisiert, in der Tat anomal. Für den Fall $L + HH$ nähert sich das angreifende Atom A sehr schnell dem Molekül BC bis auf den normalen Abstand für eine Bindungsbildung, bevor die Abstoßungsenergie freigesetzt wird. (Eine Dynamik, in der r_{AB} bis auf den Gleichgewichtsabstand r_{AB}^0 abnimmt und r_{BC} erst danach zunimmt, entspricht einem senkrechten Weg auf der Potentialfläche.) Da die Abstoßung auf eine bereits existierende AB-Bindung wirkt, ist die Schwingungsanregung tatsächlich ineffizient (linker Teil von Abb. 14). Dieses Verhalten ist genügend untypisch, um es als „Leichtatom-Anomalie“ zu beschreiben^[53].

Im allgemeineren Fall, daß ein schwereres Atom ein relativ leichtes Molekül angreift, ist die neue Bindung noch gedehnt ($r_{AB} > r_{AB}^0$), wenn der Großteil der Abstoßungsenergie frei wird; wir können dies durch A-B-C symbolisieren. In diesem Fall bewirkt die Abstoßung zwischen den sich trennenden Atomen B und C einen Rückstoß auf B und nicht auf das ganze Molekül AB, d.h. es kommt zu einer effizienten internen Anregung der neuen Bindung zwischen A und B.

Da die Lösung der colinearen Bewegungsgleichungen anhand der Bewegung einer gleitenden Masse auf einer passend skalierten und gewinkelten Potentialfläche dargestellt werden kann, ist es instruktiv, einen solchen charakteristischen Pfad auf der Potentialfläche genauer zu betrachten. Die Tatsache, daß r_{AB} abnimmt und r_{BC} gleichzeitig zunimmt (wir nennen die abgegebene Energie „gemischt“, \mathcal{M}), bedeutet, daß die gleitende Masse nicht einen rechtwinkligen Pfad nimmt, sondern die Ecke der Po-

tentialfläche schneidet. Statt also vom Gipfel in das Ausgangstal zu gleiten, nähert sie sich diesem von der Seite. Als Konsequenz oszilliert sie von einer Seite zur anderen, entsprechend einer Schwingungsanregung der neuen Bindung.

Der Anteil der Energieabgabe während des Schneidens der Ecke der Potentialfläche beeinflußt eindeutig die Effizienz, mit welcher Abstoßungsenergie in Schwingung kanalisiert wird. Wir haben routinemäßig die Abgabe „gemischter“ Energie \mathcal{M} aus einer colinearen Muster-Trajektorie unter Anwendung der passenden Massenkombination und Potentialfläche bestimmt^[10, 53, 60]. Abbildung 13 zeigt, daß der Prozentsatz \mathcal{M} für $L + HH$ nicht signifikant ist. Bei anderen Massenkombinationen dagegen ist er so groß, daß die Punkte in Darstellungen der Art von Abbildung 14 bei höheren Werten von $\langle E_V \rangle$ beginnen und der lineare Bereich vor dem Absfallen von $\langle E_V \rangle$, der durch den Übergang zu indirekter Dynamik bedingt ist, sehr klein wird (siehe den Fall eines schweren angreifenden Atoms in^[53], dort Abb. 7).

Betrachtet man die experimentellen Befunde in Abschnitt 2.1, so ist klar, daß der mäßige mittlere Anteil der Konversion von Reaktionsenergie in Produktschwingung $\langle f'_V \rangle$ entweder durch die zu Sekundärbegegnungen führende, stark anziehende Wechselwirkung oder durch eine vorherrschende Quelle für die Rotation der Produkte erklärt werden kann. Die experimentellen Daten in den Dreiecksdarstellungen der Abbildungen 8 und 11 zeigen sehr deutlich, daß dieser Effekt in der wichtigen Reaktion $F + H_2$ signifikant ist. Die Produktabstoßung sollte wegen der Impulserhaltung^[67] zu abnehmenden Werten $\langle f'_R \rangle$ in der Reihe $FH \cdot D > FH \cdot H > FD \cdot D > FD \cdot H$ führen (der Punkt zeigt die Stelle der Abstoßung). Dies wird theoretisch durch Studien an dreidimensionalen Trajektorien und auch experimentell bestätigt (siehe Abb. 15). Die Dreiecks-

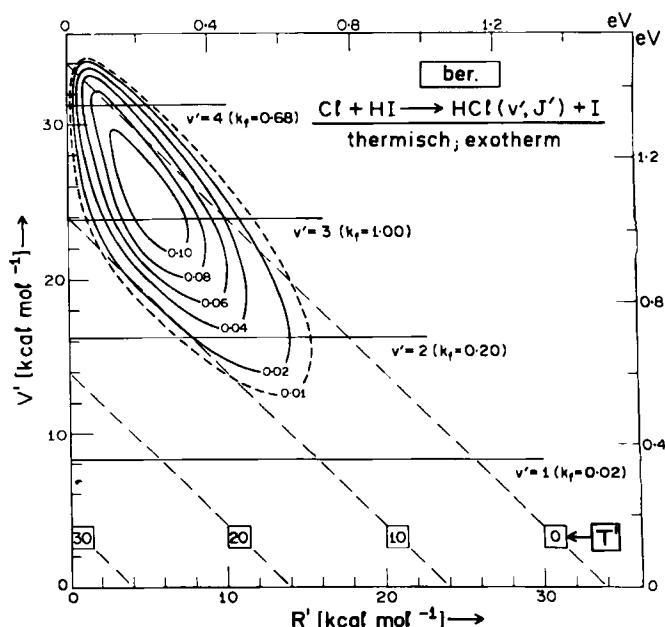


Abb. 15. Berechnete Dreiecksdarstellung für die Reaktion $Cl + HI \rightarrow HCl + I$ bei thermischen Stoßenergien (300 K). Die Methode klassischer dreidimensionaler Trajektorien wurde auf eine stark abstoßende Potentialfläche angewendet (vorgeschlagen von K. G. Anlauf et al., *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 5189 [41]; nach C. A. Parr et al., *ibid.* 58 (1973) 5 [61]).

darstellungen der Abbildung 11 entsprechen den Extremen dieses Bereichs der Massenkombinationen von Isotopen; der Wert $\langle f'_R \rangle$ für den FH-D-Pfad übersteigt deutlich den des FD-H-Pfads.

Verhalten auf einer abstoßenden Potentialfläche

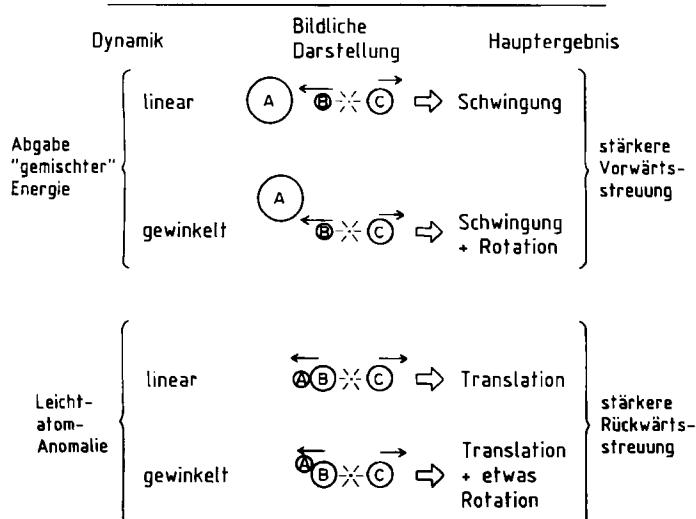


Abb. 16. Bildliche Darstellung kontrastierender Typen der Reaktionsdynamik auf einer abstoßenden Potentialfläche. Die Abgabe „gemischter“ Energie wird allgemein beobachtet. Bei sehr leichten angreifenden Atomen tritt die „Leichtatom-Anomalie“ auf (nach J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 161 [58]).

Qualitative Darstellungen wie in Abbildung 16 legen einfache Modelle des Reaktionsgeschehens nahe. Einige solcher Modelle, die alle die Rolle der entlang der „Separationskoordinate“ auf der Potentialfläche wirkenden Kräfte betonen, zeigt Abbildung 17. Die Konsequenzen

dieser Modelle werden in^[59] diskutiert. Trotz ihrer Unzulänglichkeiten haben einfache Modelle den wichtigen Vorteil, daß ihre „beweglichen Teile“ überprüft werden können. Modell (c), das „einfache harmonische Modell“, hat z. B. unser Verständnis des Mechanismus der Abgabe „gemischter“ Energie verbessert, bei dem eine zwischen den Teilchen B und C wirkende abstoßende Kraft einen unter Spannung stehenden, A und B verknüpfenden Oszillator treibt^[60]. Das Modell zeigt, daß für einen weiten Bereich von Bedingungen die Abgabe „gemischter“ Energie eine bedeutende Rolle bei der Kanalisierung der Produktabstreuung in die Schwingung spielen kann.

Das DIPR-Modell (d) („Direct Interaction with Product Repulsion“)^[68] vermeidet eine Betrachtung der Kräfte in der neuen Bindung dadurch, daß es die Produktschwingung V' aus der Beziehung $E'_{\text{tot}} - (R' + T')$ errechnet. Aus der Richtung des Rückstoßes des Atoms C relativ zur Richtung des Angriffs von A können leicht dreidimensionale Winkelverteilungen erzeugt werden. Das Modell ermöglicht auf einfache Weise die Verknüpfung zwischen der Winkelverteilung der Reaktionsprodukte und ihrer inneren Anregung, sowie die Verbindung dieser beiden Größen mit der Stoßenergie.

Die Ergebnisse des DIPR-Modells sind in Abbildung 18 (durchgezogene Linien) zusammengestellt. Von links nach rechts werden die Wechselwirkungen weniger abstoßend (stärker anziehend). Dies wird durch systematische Verringerung des abstoßenden Impulses (Zeitintegral der Kraft $F(t)$ zwischen B und C) erreicht, der allein die Dynamik bestimmt. Das Integral $\int F(t) dt$ kann mit vielen Methoden für jede Potentialfläche ermittelt werden^[67]. Daher läßt sich das Modell auf Fälle anwenden, bei denen dreidimensionale Trajektorien berechnet wurden. Die Übereinstimmung – siehe die Punkte für die Fälle mit stärkerer Abstreuung in Abbildung 18 – ist ausgezeichnet, solange die Annahme direkter Wechselwirkung gültig ist.

Wie man aus Abbildung 18 ersehen kann, kommt es bei der Abgabe stark abstoßender Energie zu einer Rückwärtsstreuung des Produktmoleküls (θ_{mol}) liegt hauptsächlich bei 180°), verbunden mit einer mäßigen internen Anregung E'_{int} . Mit abnehmender Abstreuung verschiebt sich θ_{mol} in Vorwärtsrichtung, und E'_{int} steigt. Der gleiche Effekt wird durch zunehmende Stoßenergie der Reaktanten erreicht, denn auch diese verringert den abstoßenden Impuls $\int F(t) dt$.

Herschbach und Mitarbeiter haben das DIPR-Modell in der DIPR-DIP-Erweiterung durch die Annahme, der abstoßende Impuls sei verteilt wie bei der Photodissociation^[69, 70], mit weiterem physikalischen Gehalt versehen. Das Modell erklärt die bei einer Reihe von Reaktionen beobachteten Produktverteilungen^[69]. Kürzlich wurde in Zares Laboratorium gezeigt, daß mit der DIPR-Näherung die Rotationsebene neu gebildeter Reaktionsprodukte verstanden werden kann^[70].

Das FOTO-Modell („Forced Oscillation in a Tightening Oscillator“) in Abbildung 17e ermöglicht eine umfassendere Wiedergabe der Kräfte auf einer colinearen Potentialfläche; die B-C-Abstreuung wirkt auf einen AB-Oszillator, dessen Kraftkonstante zunimmt und dessen Gleichgewichtsabstand r_{AB}^0 abnimmt. Das Modell, das auf zehn Reaktionen, für die experimentelle oder theoretische Daten vorliegen, angewendet wurde, ist soweit entwickelt, daß

Produktkräfte-Modelle

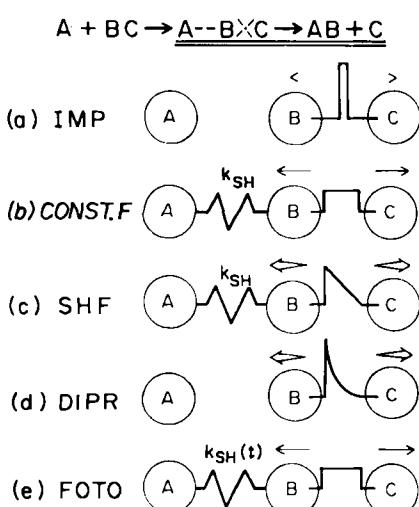


Abb. 17. Fünf Typen einfacher „Produktkräfte-Modelle“, die die Energieverteilungen der Produkte anhand der Art der Relaxation des aktivierte Zustands ABC zu den Produkten AB+C interpretieren. Zwischen den sich trennenden Atomen B und C nimmt man eine abstoßende Kraft an. Bezuglich der entstehenden Bindung A-B werden verschiedene Annahmen gemacht: a) „Impulsives Modell“ (IMP), b) „Modell konstanter Kraft“ (CONST. F.), c) „einfaches harmonisches Modell“ (SHF), d) „DIPR-Modell“ (Direkte Wechselwirkung mit Produktabstreuung) (DIPR), e) „FOTO-Modell“ (Erzwungene Oszillation in einem sich verengenden Oszillator) (FOTO) (nach J. C. Polanyi, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 389 [80]).

Zunehmende Stoßenergie der Reaktanten und/oder

abnehmende Abstoßungsenergie des Produkts

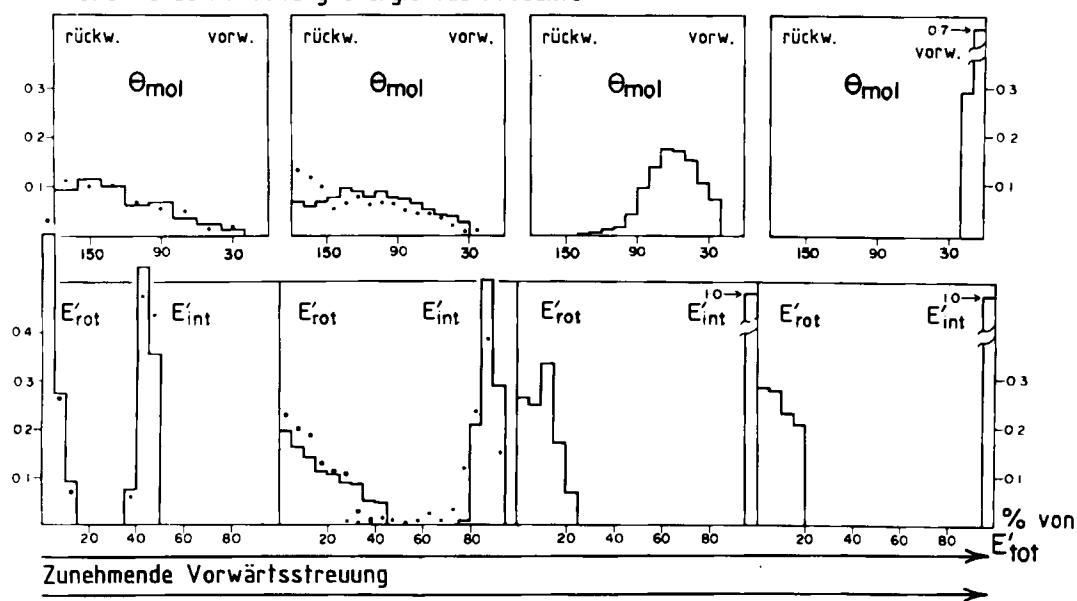


Abb. 18. Wirkung des Freiwerdens von Abstoßungsenergie auf Winkel- (obere Reihe) und Energieverteilung des Produkts (untere Reihe; E'_{tot} ist die Rotationsanregung des Produkts, E'_{int} entspricht Schwingung plus Rotation). Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse dreidimensionaler DIPR-Modellrechnungen (für die Massen K + Br₂, Energieabgabe $E'_{\text{tot}} = 53 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dabei wurde die absolute Produktabstoßung in vier Stufen (in der Abbildung von links nach rechts) gesenkt; so wurde eine Abnahme des Anteils an \mathcal{A} simuliert, was eine Zunahme des Anteils an \mathcal{B} bedingt. Im DIPR-Modell ist dies mathematisch mit einer Erhöhung der Stoßenergie der Reaktanten äquivalent – daher die zweifache Benennung des Pfeiles im oberen Bildteil. Die Konsequenzen dieser Veränderungen sind qualitativ durch die unteren Pfeile zusammengefaßt. Die Punkte zeigen die Verteilungen, die aus dreidimensionalen Trajektorien auf Potentialhyperflächen mit vergleichbarer Verteilung der abgegebenen Energie erhalten wurden (nach P. J. Kuntz et al., *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4623 [68]).

Phasen der Abgabe „attraktiver“, „gemischter“ und „abstoßender“ Energie beschrieben werden können.

In dem Ausmaß, in dem die Rotation des neu entstandenen Reaktionsprodukts AB von der Abstoßung in AB-C herrührt, sollte die Rotationsbewegung coplanar mit der abstoßenden Kraft sein, und das Atom B in AB sollte einen Rückstoß weg von C erfahren. Dies bedeutet, daß der Winkel zwischen den Vektoren des Produkt-Rotations-Drehimpulses (\vec{j}') und des Produkt-Bahndrehimpulses (\vec{l}') 180° beträgt (Abb. 19). Die Analyse der Produktverteilungen aus Berechnungen dreidimensionaler Trajektorien^[62–66, 71] bestätigt dies. Experimentelle Untersuchungen der Korrelation zwischen solchen Vektoreigenschaften werden viele weitere Steinchen zu dem Mosaik liefern, aus welchem sich unser Bild der Reaktionsdynamik zusammensetzt.

Je reicher die Information in den zustandsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(V', R', T')$, desto klarer die Aussage. Die auffallende Bimodalität der Produktenergieverteilung bei der Reaktion H + ClI → HCl(v', J') + I (siehe Abb. 12) kann einer „mikroskopischen“ Verzweigung zugeschrieben werden. Zwei Formen der molekularen Dynamik führen hier zur Bildung des gleichen Produkts (HCl in diesem Fall). Diese Formen wurden im dreidimensionalen Raum für sinnvolle Potentialflächen untersucht^[72]. Sie sind schematisch in Abbildung 20 dargestellt. Im Falle von H + ClI vermutet man, daß der mit einer H-Wanderung verbundene *mikroskopische* Pfad dominiert (rechte Seite von Abb. 20), und zwar aus dem gleichen Grunde, aus dem in der *makroskopischen* Verzweigung eher HI als HCl entsteht: Für die Annäherung von der Iod-Seite des ClI-Moleküls ist die Energiebarriere kleiner als für die Annäherung von der Chlorseite (ClIH ist stabiler als HClI; siehe dazu^[72, 73]). Bei Stößen des H-Atoms mit der Iod-Seite von

Abb. 19. Berechnete Verteilung $\theta_{J'L'}$ des Winkels zwischen dem Rotationsdrehimpuls \vec{j}' des Produkts und dem Bahndrehimpuls \vec{l}' nach der Abgabe von Abstoßungsenergie zwischen den Produkten der Reaktion F + HD → HF + D (durchgezogene Linie) und F + HD → DF + H (gestrichelte Linie). Am linken Bildrand ($\theta_{J'L'} = 0$) liegen die Vektoren \vec{j}' und \vec{l}' parallel zueinander, während ganz rechts ($\theta_{J'L'} = 180^\circ$) das bevorzugte Ergebnis – \vec{j}' und \vec{l}' antiparallel zueinander – dargestellt ist.

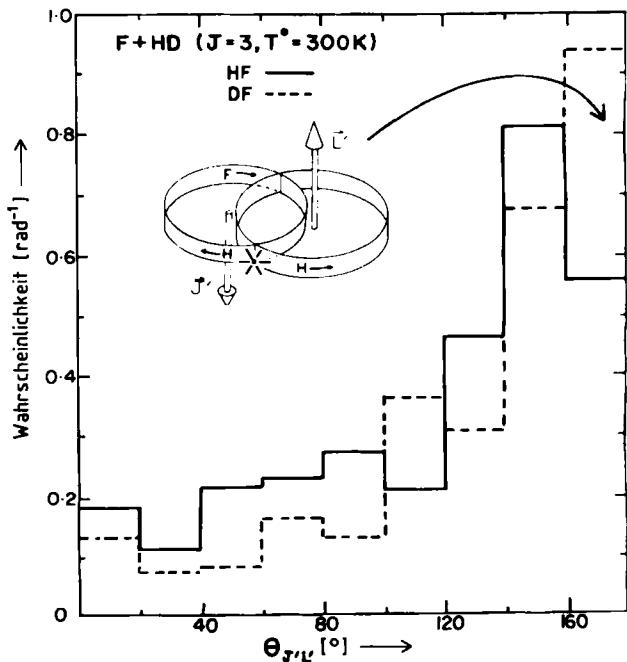


Abb. 19. Berechnete Verteilung $\theta_{J'L'}$ des Winkels zwischen dem Rotationsdrehimpuls \vec{j}' des Produkts und dem Bahndrehimpuls \vec{l}' nach der Abgabe von Abstoßungsenergie zwischen den Produkten der Reaktion F + HD → HF + D (durchgezogene Linie) und F + HD → DF + H (gestrichelte Linie). Am linken Bildrand ($\theta_{J'L'} = 0$) liegen die Vektoren \vec{j}' und \vec{l}' parallel zueinander, während ganz rechts ($\theta_{J'L'} = 180^\circ$) das bevorzugte Ergebnis – \vec{j}' und \vec{l}' antiparallel zueinander – dargestellt ist.

Mikroskopische Verzweigung

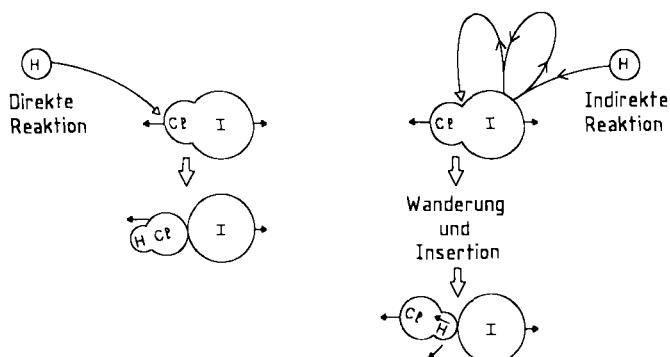


Abb. 20. Bildliche Darstellung der direkten und indirekten Dynamik bei der mikroskopischen Verzweigung, die zur Bimodalität der Energieverteilung des Produktes (wie z. B. in Abb. 12) führt (die Abbildung basiert auf einer klassischen Trajektorienrechnung; J. C. Polanyi et al., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67 (1979) 66 [51]).

ClI , die kein HI ergeben, kann das H -Atom zu Cl wandern und hochangeregtes HCl bilden. HCl mit geringer innerer Anregung entsteht durch Reaktion des H -Atoms mit Cl an der Chlor-Seite von ClI . Wegen der höheren Energiebarriere dieses Reaktionsweges ist die Ausbeute (bei normalen Reaktantenergien) geringer. Natürlich sind die relativen Ausbeuten an HCl und HI bei der *makroskopischen* Verzweigung mit der Ausbeute an HCl mit geringem bzw. hohem E'_{int} bei der *mikroskopischen* Verzweigung verknüpft.

Die mikroskopische Verzweigung ist vermutlich mehr als lediglich eine interessante Kuriosität, denn sie kann in jedem Fall, in welchem makroskopische Verzweigung möglich ist – und das betrifft eine große Klasse von Reaktionen –, die Dynamik beeinflussen. Wie man erwarten würde, hängen sowohl die mikroskopische als auch die makroskopische Verzweigung empfindlich von der Energie der Reaktanten ab^[49, 50, 74].

3. Die Kanalisierung der Reaktantenergien in die Produkte

3.1. Experimentelles

Bei den Experimenten, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen, wurden die Translations-, Schwingungs- und Rotationsenergien der Reaktanten mit einfachen Mitteln verändert und die Auswirkungen auf die Produktenergieverteilungen untersucht. Zur Erhöhung der Stoßenergien haben wir den atomaren Reaktionspartner (Cl für $\text{Cl} + \text{HI}$ ^[67, 75], F für $\text{F} + \text{HCl}$ ^[50] und $\text{F} + \text{D}_2$ ^[50] sowie H für $\text{H} + \text{Cl}_2$ ^[50]) nicht bei Raumtemperatur (wie in den Arbeiten des vorigen Abschnitts), sondern durch Pyrolyse erzeugt. Den Effekt bei $\text{H} + \text{Cl}_2$ zeigt die Dreiecksdarstellung in Abbildung 21. Ein Vergleich mit der entsprechenden Darstellung bei 300 K (Abb. 6) läßt deutliche Veränderungen erkennen. Die zusätzliche *Translationsenergie* ΔT des Reaktanten, die die Reaktionsbarriere übersteigt, wurde im wesentlichen in zusätzliche Produkttranslation umgewandelt.

Ein zweiter Speicher für die zusätzliche Energie der Reaktanten besteht in der Produktrotation. (Es war interessant zu beobachten, daß diese verstärkte Produktrotation

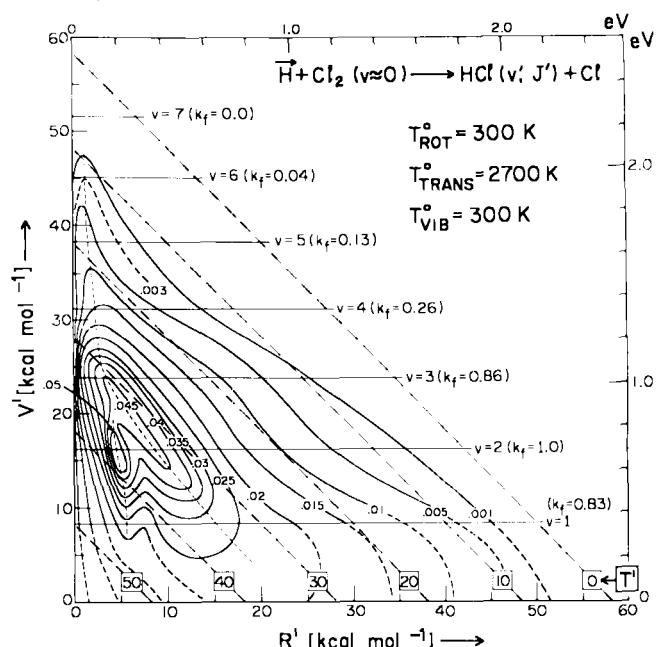


Abb. 21. Der Effekt erhöhter Stoßenergie der Reaktanten auf die Energieverteilung des Produkts, d.h. auf experimentell bestimmte $k(V', R', T')$ -Werte für die Reaktion $\text{H} + \text{Cl}_2(v=0) \rightarrow \text{HCl}(v', J') + \text{Cl}$. Die mittlere Stoßenergie beträgt hier (T') $\approx 10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Man vergleiche mit den Werten für $k(V', R', T')$ bei Raumtemperatur (Abb. 6) (aus A. M. G. Ding et al., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 252 [50]).

sowohl bei $\text{Cl} + \text{HI}$ ^[75] als auch bei $\text{H} + \text{Cl}_2$ ^[50] mit dem Erscheinen eines zweiten Maximums in der Produktrotationsverteilung $k(J')_V$ verbunden war, als ob die erhöhte Stoßenergie zu einer „*induzierten mikroskopischen Verzweigung*“ geführt hätte.) Das allgemeine Ergebnis bezüglich der Auswirkungen zusätzlicher Translationsenergie der Reaktanten ließ sich wie folgt zusammenfassen:

$$\Delta T \longrightarrow \Delta T' + \Delta R' \quad (4)$$

Diese Beziehung beschreibt das durchschnittliche Verhalten; die Breite der Produktenergieverteilung stieg deutlich über V' , R' und T' .

Bei der Untersuchung der Produktenergieverteilung für den Fall, daß das reagierende Molekül aufgeheizt worden war (mehr innere Energie, Abb. 22), fanden wir Hinweise für eine ähnliche Adiabatizität, was die Konversion der Schwingungsenergie des Reaktanten in Produktanregung betrifft.

$$\Delta V \longrightarrow \Delta V' \quad (5)$$

Hierbei bedeutet Δ die Energie, die die Barriere übersteigt. Die Breite der Produktenergieverteilung nahm zu, die über V' erschien sogar bimodal.

Ein etwas zwingenderer Nachweis dieser Tendenz zur vibronischen Adiabatizität wurde mit den Methoden der IR-Chemilumineszenzabnahme („Chemiluminescence Depletion“, Abschnitt 4.1) und der IR-Emission erhalten. Der schwingungsgeregte Reaktant $\text{OH}(v)$ wurde in einer ausgewählten „Vor-Reaktion“ präpariert. Ein weiterer Reaktant – Cl in diesem Fall – wurde pulsweise zugesetzt; mit der Pulsfrequenz wurde die Abnahme der Chemilumineszenz von $\text{OH}(v)$ sowie das Ansteigen der Chemi-

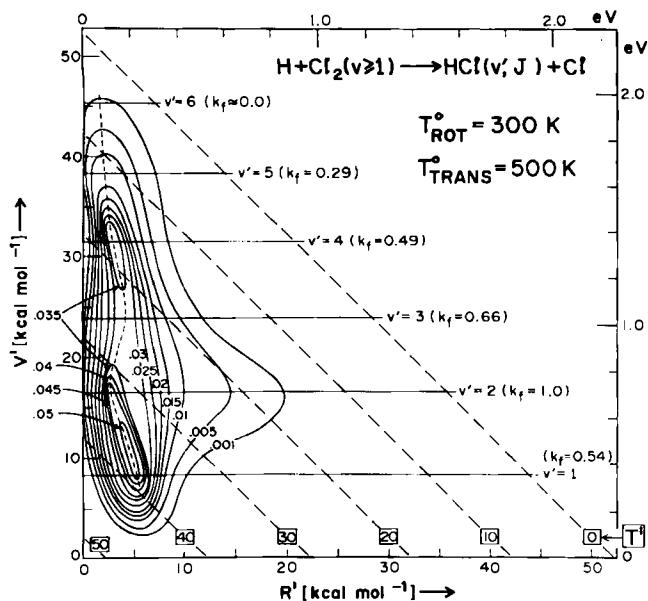


Abb. 22. Der Effekt erhöhter innerer Energie der Reaktanten auf die Energieverteilung des Produkts, d.h. auf experimentell bestimmte $k(V', R', T')$ -Werte für die Reaktion $H + Cl_2(v \geq 1) \rightarrow HCl(v', J') + Cl$. Das Ergebnis stellt eine Näherung dar, da es durch Subtraktion der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Reaktionen $H + Cl_2(v=0) \rightarrow HCl + Cl$ und $H + Cl_2(v \geq 0) \rightarrow HCl + Cl$ erhalten wurde. Die mittlere Schwingungsenergie beträgt $\langle V \rangle \approx 3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Man vergleiche mit Abb. 6 (aus A. M. G. Ding et al., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 252 [50]).

lumineszenz des Reaktionsprodukts $HCl(v')$ aufgenommen (Abb. 23). Die für beide Emissionen maßgebliche Reaktion war



Durch zwei verschiedene Vor-Reaktionen (siehe Legende zu Abb. 23) konnte die mittlere Schwingungsenergie $\langle V \rangle$ des Reaktanten auf 72.1 oder 20.5 kcal mol^{-1} eingestellt werden. Bei diesen hohen Werten wurden über 90% der Schwingungsenergie der Reaktanten in Produktschwingung kanalisiert. Auch hier gilt

$$\Delta V \longrightarrow \Delta V'$$

Die Erkenntnisse über das Verbleiben der Rotationsenergie der Reaktanten, die man aus Untersuchungen der Reaktion $F + H_2(J)$ mit systematisch variiertem J ($0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$) erhielt^[77], sind dagegen fragmentarisch. Man beobachtete einen kleinen, aber signifikanten Abfall des in Produktschwingung übergehenden Anteils der Gesamtenergie beim Übergang von $J=0 \rightarrow 1$, gefolgt von einem Anstieg dieses Anteils beim Übergang $J=1 \rightarrow 2$. Dieser Befund ist mit einer früheren, weniger detaillierten Untersuchung von Coombe und Pimentel^[78] in Einklang. Allerdings mangelt es zur Zeit noch an einem wirklich detaillierten Verständnis dieser Effekte der Reaktantenrotation (siehe Abschnitt 4.2).

3.2. Theorie

Das Wesen und der Ursprung der näherungsweisen Adiabatizitätsrelationen (4) und (5) wurde mehrfach diskutiert

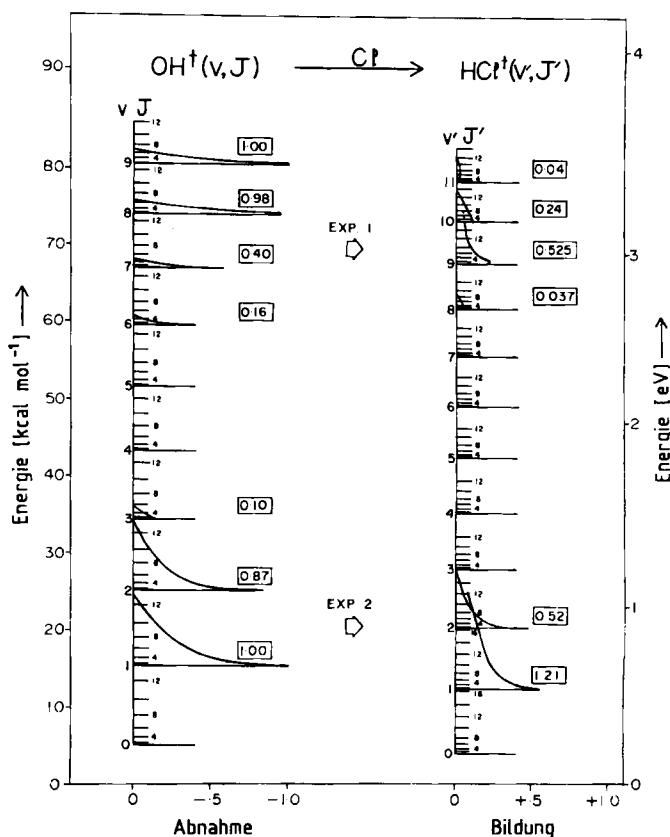


Abb. 23. Experimenteller Hinweis auf die Umwandlung hoher Schwingungsanregung des Reaktanten in den entsprechenden Freiheitsgrad des Produkts bei der Reaktion $Cl + OH(v, J) \rightarrow HCl(v', J') + O$. Die Kurven links zeigen die Abnahme der Population aller Schwingungs-Rotations-Niveaus von OH, die durch die Zugabe von Cl-Atomen verursacht wird. Die Kurven rechts repräsentieren den gleichzeitigen quantitativen Nachweis von gebildetem HCl in allen Schwingungs-Rotations-Niveaus. Im Experiment 1 (in der Abbildung oben) wurde OH durch die Vor-Reaktion $H + O$, in den Schwingungszuständen $v=6-9$ präpariert. Im Experiment 2 (in der Abbildung unten) wurde OH durch die Reaktion $H + NO_2$ in den Schwingungszuständen $v=1-3$ erhalten. Die Zahlen in den Kästen links geben den Bruchteil der Entleerung eines jeden OH-Schwingungsniveaus (summiert über J) an, die Zahlen rechts geben die entsprechende Information für das Produkt HCl an (nach B. A. Blackwell et al., *Chem. Phys.* 24 (1977) 25 [76]).

tiert^[49, 50, 54, 61, 67, 79-82]. Der Erfolg der klassischen 3D-Trajektorienmethode bei der Beschreibung der Veränderungen der experimentell erhaltenen zustandsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten (siehe Abb. 21 und 22) kann aus Abbildung 24 ersehen werden^[81]. Abbildung 24b enthält eine berechnete Dreiecksdarstellung für die 300K-Reaktion $H + F_2 \rightarrow HF(v', J') + F$ (vgl. das experimentelle Gegenstück in Abb. 7), und die Abbildungen 24c bzw. 24a enthalten die Voraussagen für erhöhte Translationsenergie (Abb. 3 in^[82] zeigt den experimentellen Befund) bzw. für erhöhte Schwingungsenergie der Reaktanten. Aus Abbildung 24 wird klar, daß $\Delta T \rightarrow \Delta T' + \Delta R'$ und $\Delta V \rightarrow \Delta V'$. Außerdem sind die Verbreiterung der Produktennergieverteilungen über T' und R' im ersten Fall und über V' im letzteren Fall sowie die Bimodalität über V' ersichtlich, die sich aus der Vergrößerung von V ergibt (vgl. die in^[50] beschriebenen, vergleichbaren Trajektorienrechnungen mit für $H + Cl_2$ gewählten Parametern).

Der Ursprung dieser Adiabatizität wird bei einer Betrachtung der Trajektorien mit und ohne zusätzliche Reaktantenenergie deutlich (Abb. 25). Erhöhte Translation bewirkt eine Verschiebung des charakteristischen Pfades auf

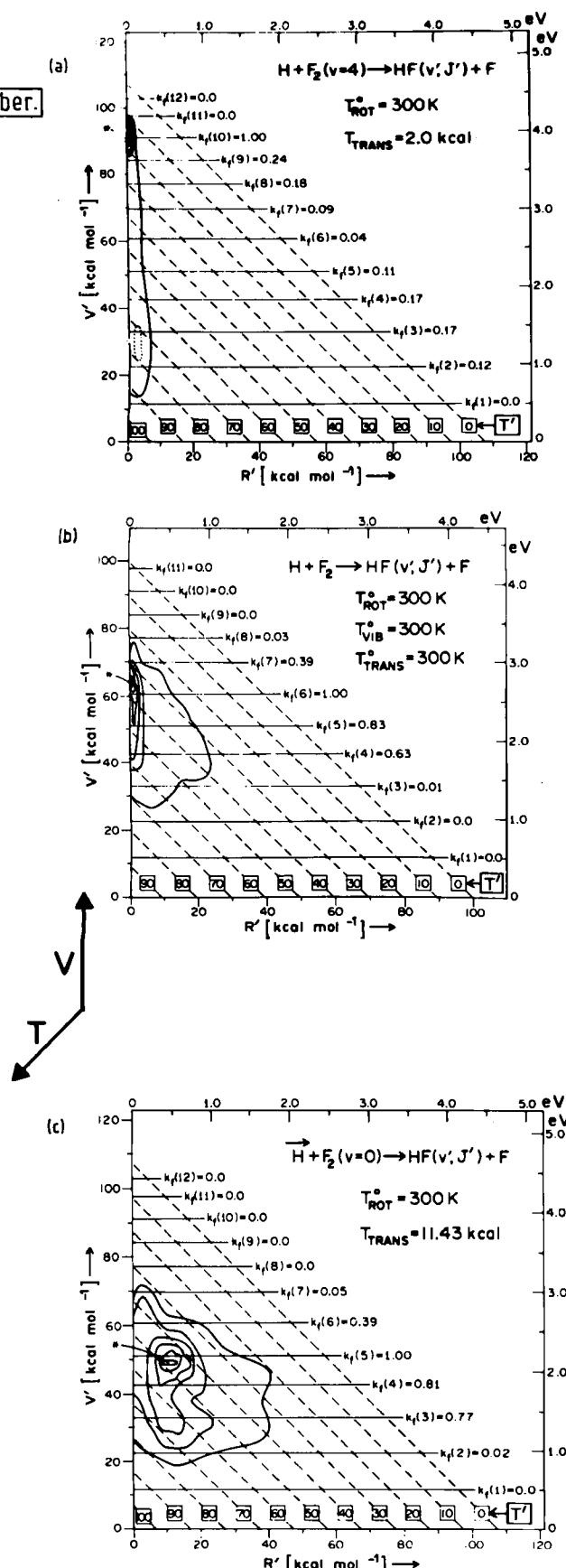


Abb. 24. Berechnete Dreiecksdarstellungen für die Reaktion $H + F_2 \rightarrow HF + F$. In (b) wurden die Reaktanten nach der Monte-Carlo-Methode aus einer 300K-Boltzmann-Verteilung ausgewählt. In (a) wurde die Schwingungsanregung des Reaktanten F_2 auf $v=4$ erhöht (Stoßenergie des Reaktanten = 2.0 kcal mol^{-1}), und in (c) wurde die relative Translationsenergie T des Reaktanten auf $11.43\text{ kcal mol}^{-1}$ erhöht (die Schwingungsgenergie des Reaktanten entsprach $v=0$) (nach J. C. Polanyi et al., *Chem. Phys.* 9 (1975) 403 [81]).

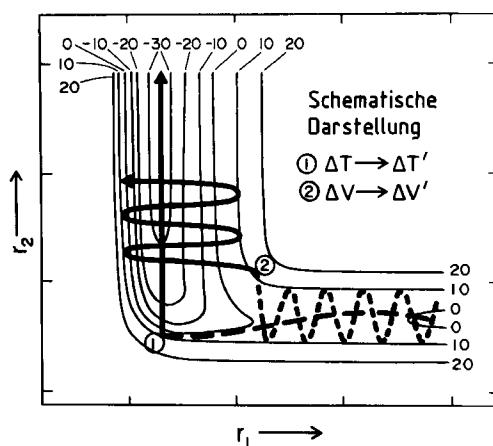


Abb. 25. Schematische Darstellung (auf einer typischen colinearen, exothermen Potentialfläche) der Mechanismen, durch welche zum einen „zusätzliche“ Translation des Reaktanten ($\Delta T > E_C$, wobei E_C die Barrierenhöhe ist) in „zusätzliche“ Translation des Produkts und zum anderen „zusätzliche“ Reaktantenschwingung ($\Delta V > E_C$) in „zusätzliche“ Produktschwingung $\Delta V'$ umgewandelt wird. (Dies sind keine wirklichen Trajektorien, da sie weder die Abgabe exothermer Energie noch die Auswirkung einer Veränderung der Reaktantenenergie auf diese Energieabgabe zeigen. Die Absicht besteht darin, künstlich den isolierten Effekt von ΔT und ΔV zu demonstrieren.) (Nach A. M. G. Ding et al., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 252 [50].)

der colinearen Potentialfläche (diese Verschiebung dient als diagnostisches Mittel zur Beurteilung des dreidimensionalen Verhaltens) hin zu stärker komprimierten Konfigurationen: Durch einen in Richtung von r_{AB} erhöhten Impuls gezwungen, prallt die gleitende Masse in die Ecke der Potentialfläche (Region ① in Abb. 25). Falls der intermediaire Komplex A·B·C colinear ist, reißt er auseinander und führt zu Translation von AB+C; falls er dagegen gewinkelt ist, wird AB verstärkt in Rotation versetzt. Bei erhöhter Schwingungsanregung sind die normalen Pfade zum Produkt in die Region ② von Abbildung 25 verschoben; dabei zieht sich ein starker gedehntes Intermediat A--B--C in der Achse r_{AB} zusammen und ergibt AB($v > 0$) + C. Die entgegengesetzte Schwingungsphase zu der in Abbildung 25 dargestellten treibt das Intermediat in die Region ① und ergibt das kleine V' -Signal in der Produktverteilung. Da die entlang r_{HC} abgegebene Energie als abstoßend und die entlang r_{AB} abgegebene als anziehend charakterisiert wurden, haben wir diesen Wechsel der Dynamik „induzierte Abgabe abstoßender Energie“ bzw. „induzierte Abgabe anziehender Energie“ genannt. Bei einer stark exothermen Reaktion wie $H + F_2$ (Abb. 24) beeinflussen diese Verschiebungen nicht nur die Kanalisierung der zusätzlichen Reaktantenenergien, sondern auch die Kanalisierung der Exothermizität in Produktanregung, so daß sowohl $(\Delta T' + \Delta R')/\Delta T$ als auch $\Delta V'/\Delta V$ größer 1 sind^[81].

4. Das Überwinden der Energiebarriere

4.1. Experimentelles

Die eingehendsten Informationen zur relativen Effizienz der verschiedenen Arten der Reaktantenbewegung beim Überwinden der Energiebarriere wurden aus einer Anwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auf die zustandspezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Vorwärtsreaktion $k_f(V', R', T')$ ^[83] gewonnen. Entspre-

chende Geschwindigkeitskonstanten für die Rückwärtsreaktion $k_r(V', R', T')$, die auf diese Weise erhalten wurden, sind in der Dreiecksdarstellung der Abbildung 26 gezeigt. Hier entsprechen V' , R' und T' den Schwingungs-, Rotations- bzw. Translationsenergien der *Reaktanten* der endothermen Reaktion $\text{HF}(v', J') + \text{H} \rightarrow \text{F} + \text{H}_2$ ^[82]. Die zur Verfügung stehende Gesamtenergie ist durch die Natur des Experiments festgelegt, sie ist gleich der durch die exotherme Vorwärtsreaktion freiwerdenden Energie (im hier gezeigten Fall 34.7 kcal mol⁻¹). Diese Methode wurde numerisch durch Anwendung auf einen Fall getestet, bei welchem $k_r(V', R', T')$ direkt aus dreidimensionalen Trajektorien oder durch das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität bestimmt werden konnte. Die Übereinstimmung lag bei etwa 10%^[85].

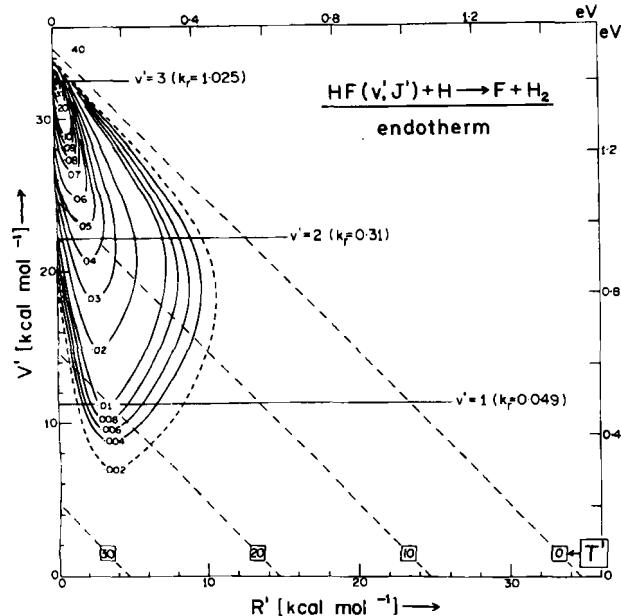


Abb. 26. Die Konturen zeigen Werte der Schwingungs-, Rotations- und Translationenenergien des *Reaktanten* bei der endothermen Reaktion $\text{HF}(v', J') + \text{H} \rightarrow \text{F} + \text{H}_2$. Die Werte entsprechen jeweils gleichen k_r ($= k_{\text{endo}}$). Die Daten wurden durch Anwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auf die Werte k_r ($= k_{\text{exo}}$) in Abb. 8 erhalten (nach J. C. Polanyi, D. C. Tardy, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 5717 [84]).

Betrachtet man Abbildung 26, dann bemerkt man den drastischen Effekt einer Umverteilung von 30 kcal mol⁻¹ von T' nach V' : Die Reaktionsgeschwindigkeit in endothermer Richtung ist etwa um den Faktor 1000 gestiegen^[58, 84]. Dreiecksdarstellungen dieses Typs für endotherme Reaktionen findet man z. B. in^[67, 83, 84]. In einigen Fällen wurde in anderen Laboratorien direkt die relative Effizienz von Schwingung und Translation beim Übersteigen einer Energiebarriere gemessen^[86-88]; in einem dieser Fälle^[88] entsprach die Höhe der Energiebarriere einer „stark“^[67] endothermen Reaktion ($\text{HF}(v') + \text{K} \rightarrow \text{H} + \text{KF}$; 17 kcal mol⁻¹ endotherm). Hierbei ergab eine Umverteilung von 11 kcal mol⁻¹ von der Translation des Reaktanten zur Schwingung einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor > 100.

Mit der Methode der IR-Chemilumineszenzabnahme, die schon in Abschnitt 3.1 geschildert wurde, ließ sich auch die Effizienz messen, mit welcher endotherme Reak-

tionen durch hohe Schwingungsanregung beschleunigt werden. Im Gegensatz zur oben erwähnten Methode der mikroskopischen Reversibilität konnte durch die Methode der IR-Chemilumineszenzabnahme die Schwingungsenergie unabhängig von der Stoßenergie variiert und deutlich größer als die endotherme Barriere gemacht werden. Die Energien einer Familie endothermer Reaktionen, die in dieser Weise untersucht wurden, zeigt Abbildung 27;

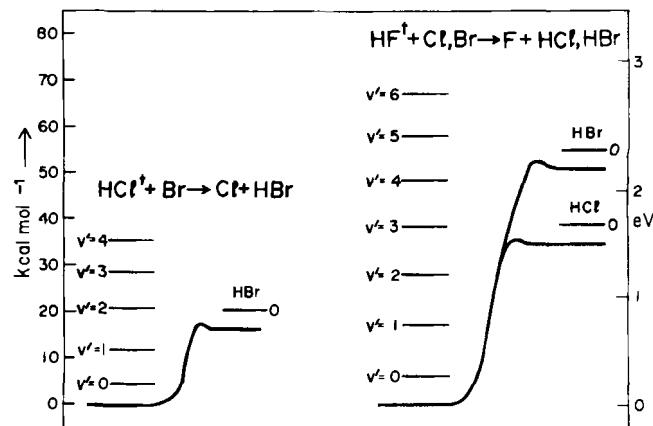


Abb. 27. Die Endothermitäten dreier Reaktionen $\text{HX} + \text{Y} \rightarrow \text{X} + \text{HY}$. Links sind Energien in kcal mol⁻¹, rechts in eV aufgetragen. Die Lage der Schwingungszustände des jeweiligen HX ist in der Bildmitte zu finden. Die Energieprofile sind schematisch (aus D. J. Douglas et al., *Chem. Phys.* 13 (1976) 15).

$\text{HX}^\dagger + \text{Y} \rightarrow \text{Y} + \text{HX}$, wobei $\text{X} = \text{Cl}$ oder F , $\text{Y} = \text{Br}$ oder Cl ; das Zeichen \dagger bedeutet in diesem Fall Schwingungsanregung^[89]. Analog wurden die endothermen Reaktionen $\text{HX}^\dagger + \text{Na} \rightarrow \text{H} + \text{NaX}$, $\text{X} = \text{Cl}$, F ^[90] untersucht. Bei diesen Experimenten wurde der schwingungsangeregte Reaktant HX^\dagger durch verschiedene Vor-Reaktionen oder durch verschiedene, teilweise relaxierte Schwingungsverteilungen einer einzelnen Vor-Reaktion präpariert. Der atomare Reaktant Y bzw. Na wurde gepulst, und die IR-Chemilumineszenz von HX^\dagger (cw) oder deren Abklingen wurden zeitgleich registriert (zur Messung der IR-Chemilumineszenzabnahme diente ein mit der Pulsfrequenz des Y - oder Na -Strahls gekoppelter Verstärker).

Abbildung 28 zeigt einen kleinen Teil der entsprechenden spektral aufgelösten Emissionen aus einem Experiment zur Reaktion $\text{HCl}(v', J') + \text{Br}^{[89]}$. Das Abklingverhältnis ($\Delta N(v', J') / N(v', J')$), das unabhängig von $N(v', J')$ sein sollte, ergab ein Maß der endothermen Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{endo}}(v', J')$. In Abbildung 29 sind Werte von $k_{\text{endo}}(v')$ (summiert über J') gegen die als Bruchteil der Höhe der endothermen Barriere Q^+ ausgedrückte Energie der Reaktanten aufgetragen^[89]. k_{endo} ist für jede Reaktion durch eine Schwelle beim erwarteten Q^+ gekennzeichnet ($Q^+ = 16.5$, 34 bzw. 49 kcal mol⁻¹ für die hier besprochenen Reaktionen). Die Translationsenergie der Reaktanten entsprach 300 K; demnach traten ca. 95% der Gesamtenergie als Schwingungsenergie auf. Eichmessungen zeigten, daß der reaktive Querschnitt für hohe v mehr als 1 Å² betrug, d. h. die Stoßeffizienz lag bei ca. 0.1. Bei einem analogen Übergewicht der Schwingung in den Reaktanten $\text{HX}^\dagger + \text{Na}$ näherte sich die Stoßeffizienz dem Wert 1^[90]. Wir schließen daraus, daß diese Reaktionen durch Schwin-

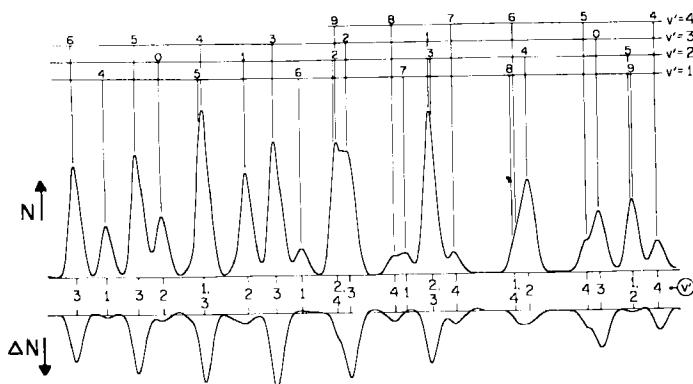


Abb. 28. Ausschnitt (20%) des Spektrums, das bei der endothermen Reaktion $\text{HCl}(v'=1-4) + \text{Br} \rightarrow \text{Cl} + \text{HBr}$ mit der IR-Chemilumineszenzabnahme-Methode (vgl. Text) aufgenommen wurde. Oben (Index N) findet man die Emission des in einer Vor-Reaktion gebildeten HCl ($v' = 1-4$). Darunter (ΔN ; dieses Signal ist um den Faktor 2.5 vergrößert dargestellt) ist die durch Pulse von Br-Atomen verursachte Abnahme der IR-Chemilumineszenz aufgetragen. Es gilt: $\Delta N(v')/N(v') > 0$ für $v' \geq 2$. (Ein Hinauslaufen von ΔN über die Basislinie kann durch Produktemission (HBr ($v = 1, 2$)) und nicht durch Veränderung der Konzentration der Reaktanten gedeutet werden.) (Aus D. J. Douglas et al., *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6679 [89].)

gungsanregung sehr effizient über ihre endothermen Barrieren „getragen“ werden.

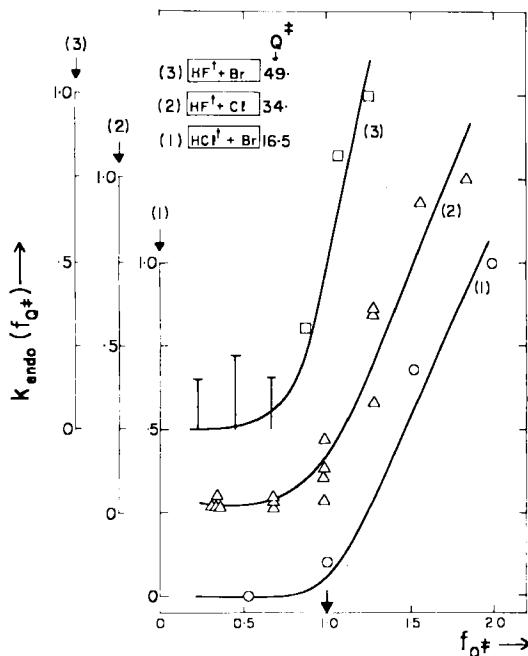


Abb. 29. Geschwindigkeitskonstanten k_{endo} für die endothermen Reaktionen (1)-(3). f_{Q^+} ist die Schwingungsenergie des Reaktanten, ausgedrückt als Bruchteil der Endothermität Q^+ dieser Reaktionen (nach D. J. Douglas et al., *Chem. Phys.* 13 (1976) 15).

Mit der Methode der IR-Chemilumineszenzabnahme wurde auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Rotationsanregung der Reaktanten untersucht. Die in Abbildung 30 gezeigten Resultate der endothermen Prozesse $\text{HX}(J_v) + \text{Na} \rightarrow \text{H} + \text{NaX}$ sind typisch für derartige Befunde. Vergleichbare Ergebnisse wurden (durch eine etwas rohere Methode) für die exotherme Reaktion $\text{F} + \text{HCl}(J_v) \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}^{[50]}$ erhalten. Man findet mit steigendem J ein anfängliches Sinken und ein darauf fol-

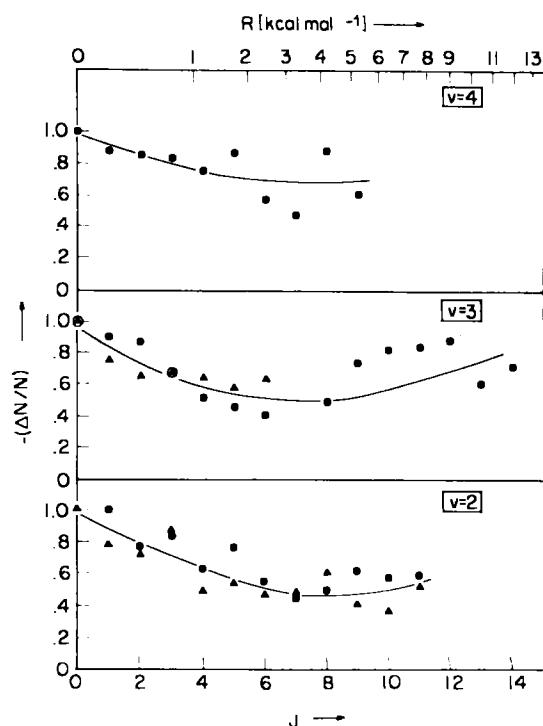


Abb. 30. Die Entleerung einzelner J -Zustände (als Bruchteil; $v = 2-4$) aus einer Untersuchung der endothermen Reaktion $\text{HF}^+ + \text{Na} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}$ mit der Methode der IR-Chemilumineszenzabnahme (aus B. A. Blackwell et al., *Chem. Phys.* 30 (1978) 299 [91]).

gendes Steigen der Reaktionswahrscheinlichkeit. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen festgestellt^[92, 93]. Nichtsdestoweniger lässt unsere Kenntnis von $k(J)$ noch viel zu wünschen übrig.

4.2. Theorie

Wir fanden es sinnvoll und instruktiv, den bevorzugten Typ der Reaktanten-Energieverteilung mit der Lage der Energiebarriere auf der colinearen Potentialfläche zu verknüpfen (wir nennen dies einen „diagnostischen Schnitt“ durch die vollständige Hyperfläche, die die Dynamik im dreidimensionalen Raum wiedergibt). In der ersten Näherung haben wir nach einer Korrelation zwischen der Dynamik des Überquerens der Barriere und der Lage des Barrierenkamms relativ zu dem Punkt gesucht, bei welchem sich Eintritts- und Ausgangsstal der Potentialfläche sozusagen auf der colinearen Potentialfläche treffen, nämlich der „gleich gedehnten Konfiguration“, p^* , bei der $r_{AB} - r_{AB}^0 = r_{BC} - r_{BC}^0$ ^[94]. Duff und Truhlar^[95] haben eine alternative Definition dieses Punktes, wo sich Eintritts- und Austrittsstal treffen, geprüft, und zwar den Punkt maximaler Krümmung C^* , welcher auf dem Pfad minimaler Energie über der colinearen Potentialfläche liegt (ein Konzept, das in einer Arbeit von Hofacker und Levine^[96] vorgezeichnet worden war). Da die beiden Bindungen ihre Länge bei maximaler Ausdehnung mit minimalem Energieaufwand ändern, ist es verständlich, daß $p^* \approx C^*$ ^[97].

Abbildung 31 zeigt die charakteristische Dynamik gleicher Massen, die über einer Potentialfläche mit „früher Barriere“ (links, Fläche I) oder mit „später Barriere“ (rechts, Fläche II) reagieren^[44]. Der Barrierenkamm lag

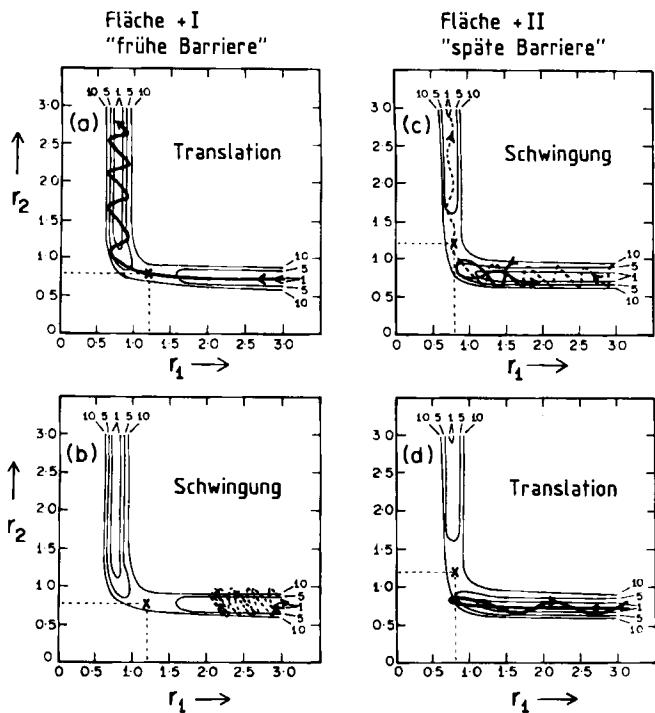


Abb. 31. (a) und (b) zeigen Trajektorien mit (a) starker Translations- ($T=9$, $V=0$) und (b) starker Schwingungsanregung der Reaktanten ($T=1.5$, $V=14.5$) auf einer Potentialfläche mit „früher Barriere“, d.h. vom Typ I. In (c) und (d) sind Trajektorien mit (c) starker Schwingungs- ($T=1.5$, $V=7.5$) und (d) starker Translationsanregung der Reaktanten ($T=16.0$, $V=0$) dargestellt. Alle Energien sind in kcal mol^{-1} ausgedrückt, die Schwingungsenergie bezieht sich auf $E(v=0)$. Die Massen sind gleich: $m_A = m_B = m_C$. Positive und negative Schwingungsphasen sind durch durchgezogene bzw. gestrichelte Linien gekennzeichnet. Auf beiden Potentialflächen, I und II, beträgt die Barrierenhöhe 7 kcal mol^{-1} ; auch die Energieindizes an den Konturen sind in kcal mol^{-1} angegeben (nach J. C. Polanyi, W. H. Wong, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1439 [94]).

etwa 0.03 \AA vor p^* auf Fläche I und 0.03 \AA nach p^* auf Fläche II (die Flächen werden in Abb. 31 als + I bzw. + II bezeichnet, da die Kürzel –I und –II für ähnlich weit von p^* entfernte Potentialmulden benutzt wurden^[58]). Die Wirkung der Verschiebungen des Barrierenkamms auf die bevorzugte Energieform der Reaktanten war drastisch. Wie in Abbildung 32 gezeigt, ergab auf Fläche I eine Translationsenergie der Reaktanten, die gerade etwas mehr als die 7 kcal mol^{-1} Barrierenhöhe betrug, einen berechenbaren Reaktionsquerschnitt; betrug die Schwingungsenergie der Reaktanten dagegen das Doppelte der Barrierenhöhe, war der Reaktionsquerschnitt so klein, daß er sich nicht berechnen ließ. Das Umgekehrte gilt für Fläche II in Abbildung 32; die Schwingungsenergie der Reaktanten (mit etwas Translation zum Zusammenbringen der Reaktanten) förderte die Reaktion sehr effektiv, während Translationsenergie allein ohne Auswirkung blieb.

Wie schon vermerkt, sind diese Korrelationen von mehr als empirischem Wert; wenn man sich gewisse einfache Eigenschaften der Potentialfläche vor Augen hält, kann man wichtige Merkmale der Dynamik erkennen. Bezuglich der Dynamik der Reaktion A + BC reduzieren sich die im letzten Abschnitt erwähnten Korrelationen auf die Erkenntnis, daß eine vorwiegend im Bereich der Annäherungskoordinate r_{AB} befindliche Barriere am besten durch eine Bewegung in der gleichen Koordinate, nämlich durch Reaktantentranslation, überquert wird, wogegen eine vorwiegend

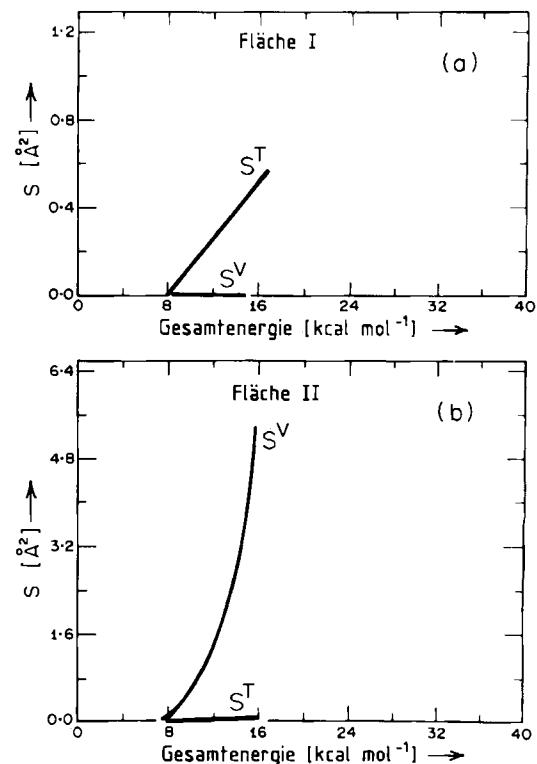


Abb. 32. a) Reaktive Stoßquerschnitte S^T (Reaktantenenergie in der Translation) und S^V (Reaktantenenergie in der Schwingung plus $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ aus der Translation) auf der Potentialfläche mit „früher Barriere“ (siehe Abb. 31 links). b) Reaktive Stoßquerschnitte S^T und S^V auf der Potentialfläche mit „später Barriere“ (siehe Abb. 31 rechts). Die Massen m_A , m_B , m_C sind gleich (nach J. C. Polanyi, W. H. Wong, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1439 [94]).

im Bereich der Separationskoordinate r_{BC} liegende Barriere optimal durch Bewegung in dieser Koordinate, d.h. durch Schwingung in der zu brechenden Bindung, überwunden wird. Die Trajektorien in Abbildung 31 (durch Lösung der Bewegungsgleichungen erhalten, aber als Bewegung einer gleitenden Masse über eine Potentialfläche darstellbar) illustrieren dies; die reaktiven Fälle sind (a) und (c) (frühe bzw. späte Barrieren), die nichtreaktiven sind (b) und (d) (wieder frühe bzw. späte Barrieren). Der dargestellte Effekt ist auffallend genug, um möglicherweise auch die Dynamik von Reaktionen, in die viele Atome verwickelt sind, zu beeinflussen (vgl. ^[99]), vorausgesetzt, daß diese auf direktem Wege ablaufen.

Die Bedeutung dieser Korrelationen wäre beträchtlich größer, wenn wir die Form der Potentialfläche mit der Natur der chemischen Reaktion verknüpfen könnten. Hammonds Postulat^[100], wonach bei endothermen Reaktionen der Übergangszustand dem Reaktionsprodukt ähnelt, wird zwar von Reaktionsdynamikern nicht anerkannt, hätte aber dennoch den Weg zur gewünschten Verknüpfung weisen können.

Tatsächlich führte eine systematische Untersuchung einer großen Zahl von Austauschreaktionen $A + BC \rightarrow AB + C$ unter Verwendung sowohl der London-Eyring-Polanyi-Sato(LEPS)- als auch der Bindungsenergie-Bindungsordnungs(BEBO)-Methode zu dem Schluß, daß bei stark exothermen Reaktionen der Barrierenkamm im Eingangstal der Potentialfläche („frühe Barriere“) liegt und bei stark endothermen Reaktionen im Ausgangstal („späte Barriere“)^[55]. Hieraus und aus der dynamischen Untersu-

chung früher und später Barrieren folgte, daß (wie früher bereits vermutet^[101]) der bevorzugte Freiheitsgrad bei der Überquerung der Barriere stark exothermer Reaktionen die Translation ist, während die Schwingung stark endotherme Reaktionen am wirksamsten beschleunigt. (In der BEBO-Näherung bedeutet „stark“ $\geq 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[67].)

Ein Verhalten wie in Abbildung 32a, berechnet für die gut untersuchte exotherme Reaktion $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$, wird in^[64] erläutert. Das in Abbildung 32b gezeigte Verhalten ist dagegen mit den Ergebnissen, die in Abschnitt 4.1 aufgeführt wurden, in Einklang. Nichtsdestoweniger bedarf es noch genauer Vergleiche der von uns S^T und S^V genannten Größen (Abb. 32) von vielen verschiedenartigen Reaktionen und von Serien verwandter Reaktionen.

Wenn die Lage der Barriere als eine Art quantitatives Maß für die relative Effizienz dienen soll, mit der Translation und Schwingung zum Überqueren der Barriere führen, muß die Lage der Barriere auf einer gewinkelten und skalierten Oberfläche für die jeweiligen Massen m_A , m_B und m_C betrachtet werden, so daß sich die colinearen Bewegungsgleichungen für eine gleitende Masse korrekt lösen lassen^[98]. Die Massenkombination $\text{H} + \text{HL}$ verhält sich überwiegend gemäß Fläche I und weniger gemäß Fläche II; bei $\text{L} + \text{HH}$ ist es umgekehrt. Das oben erwähnte qualitative Verhalten bleibt unverändert.

Eine weitere Verfeinerung, die erheblich zum Verständnis der steuernden Eigenschaften der Potentialfläche beitrug, bestand darin, im Falle einer späten Barriere den Teil der Barriere zu berücksichtigen, der sich bereits in der Annäherungscoordinate befindet. Mit diesem zusätzlichen Element unterschied man dann zwischen „IIS“- und „IIG“-Barrieren, wobei S bzw. G für einen plötzlichen („sudden“) bzw. graduellen („gradual“) Potentialanstieg stehen^[97]. Der graduelle Anstieg impliziert, daß sich ein signifikanter Teil der Typ-II-Barriere in der Annäherungscoordinate befindet, was eine minimale Translationsenergie der Reaktanten neben dem dominierenden Schwingungsbeitrag erfordert.

Eine weitere Konsequenz aus dieser Verfeinerung ist, daß sie die Betrachtungen in diesem Abschnitt über die bevorzugte Nutzung der Reaktantenenergie bei der Überwindung endothermer Barrieren mit den Betrachtungen in Abschnitt 2.2 über die Kanalisierung exothermer Energie in Freiheitsgrade der Produkte verknüpft. Der Anteil der (späten) Barriere bei der endothermen Reaktion, der sich bis in die Annäherungscoordinate der Rückreaktion erstreckt, entspricht dem Anteil an Energie, der in der Trennungscoordinate der Hinreaktion frei wird; wir betrachten denselben Hügel von zwei Seiten. Die Translationsenergie des Reaktanten, die zur endothermen Reaktion benötigt wird, ist in ähnlicher Weise mit der Translationsenergie verknüpft, die aus der Abgabe abstoßender Energie in der entsprechenden exothermen Reaktion erhalten wird. Die Potentialfläche ist ein Ganzes; daher ist zu hoffen, daß die verschiedenen Indikatoren reaktiven Verhaltens eine ersichtliche Beziehung zueinander haben.

Die „Indikatoren reaktiven Verhaltens“ (siehe die Abschnitte 2.2 und 3.2) machen häufig von colinearen „diagnostischen“ Potentialflächen Gebrauch. Da bei diesen weder Reaktanten- noch Produkt-Drehimpulse berücksichtigt werden, ist weder ein Einblick in die Quellen der Produktrotation (Abschnitt 2.2) noch in die Kanalisierung

der Rotationsenergie der Reaktanten in die Bewegung über die Barriere möglich.

Die experimentell beobachtete Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von J kann folgendermaßen plausibel erklärt werden^[91]: In der großen Mehrzahl der Reaktionen wird es eine bevorzugte Orientierung des angreifenden Atoms gegenüber dem angegriffenen Molekül bei der erforderlichen Annäherung geben. Mit steigendem J nimmt die Zeit ab, die das System in dieser Orientierung verbringt, und in gleichem Maße sinkt die zustandsspezifische Geschwindigkeitskonstante $k(J)$. Mit weiterem Anstieg von J erhält man wieder die bevorzugte Orientierung innerhalb kurzer Intervalle während der Annäherung des Atoms A an BC; somit kehrt sich der Trend zur Verringerung von $k(J)$ um. Bei hohen J -Werten kommt es zu einer gemittelten Wechselwirkung des angreifenden Atoms A mit BC, so daß man einen Grenzwert für $k(J)$ erwarten sollte. Allerdings ist bei hohen J -Werten die Rotationsenergie nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Barrierenenergie. Dies ist der erwähnte Effekt der Rotation bei dem zur Reaktion führenden Überwinden der Barriere. Bei einer „späten“ Barriere sollte man erwarten, daß dies zum größten Teil durch Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung geschieht, bei einer „frühen“ Barriere sollte dies durch die Kraftkomponente in Richtung r_{AB} , während BC auf A zu rotiert, geschehen (zur Geometrie dieses Stoßes vgl. [71b]).

Diese Szenarios sind spekulativ. Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß das Ergebnis eines potentiell reaktiven Stoßes neben der in der Rotation gespeicherten Energie wesentlich vom Verhältnis zweier Zeiten abhängen wird: der Zeit, die das angreifende Atom entlang der Annäherungscoordinate verbringt, und der Rotationsperiode des angegriffenen Moleküls.

5. Ein Ausblick in die Zukunft

Bis hierhin habe ich die Entwicklung einer „zustandspezifischen“ Chemie beschrieben, aus der einige einfache Lehren für die Reaktionsdynamik gezogen werden können. Was heute noch verschwommen erscheint, werden wir zukünftig durch rigorose Anwendung der Zustandsauswahl, durch Vermehrung der ausgewählten Eigenschaften und durch Erweiterung des Bereichs der untersuchbaren Reaktionen viel klarer sehen. All dies wird das Gebiet der zustandsselektiven Chemie reifen lassen.

Zum Schluß will ich zwei weitere Methoden erwähnen, die beide wichtige Beiträge zum Verständnis der „Choreographie“ chemischer Reaktionen liefern könnten. Mit der ersten Methode wird versucht, die molekularen Partner sozusagen auf der Bühne statt unmittelbar vor oder nach dem reaktiven Tanz zu beobachten. Wir nennen dies „Übergangszustands-Spektroskopie“ (TSS). Es handelt sich um ein junges, aber zukunftsträchtiges Gebiet. Mit der zweiten Methode wird beabsichtigt, um es etwas hochtragend auszudrücken, am Drehbuch, nach dem die Dynamik verläuft, mitzuarbeiten. Dazu werden die Reaktanten durch die an einer Kristalloberfläche wirkenden Kräfte ausgerichtet und unmittelbar vor der photolytischen Einleitung der Reaktion fixiert, so daß die anschließenden Be-

wegungsmöglichkeiten eingeschränkt werden. Dieses Gebiet der „Photochemie oberflächenorientierter Teilchen“ („Surface aligned photochemistry“, SAP) ist erst vor kurzem entstanden. Durch SAP läßt sich eine Reaktion an einer bestimmten Stelle auf der Potentialfläche starten. Die Methode ist daher mit TSS verwandt, denn die adsorbier-ten Reaktanten können in Konfigurationen zusammengehalten werden, die schon einem gewissen Anstieg zur Reaktionsbarriere entsprechen. Bei den bisher durchgeföhrt-SAP-Experimenten wurden die Reaktanten an der Oberfläche durch Physisorption gehalten.

Diese beiden Methoden (TSS und SAP) sollen nun noch etwas näher erläutert werden. Den Anstoß zur „Übergangszustands-Spektroskopie“ (TSS) lieferten theoretische Untersuchungen über die Effekte von Laserfeldern auf reaktive Stoße^[102]. Es wurden mehrere komplizierte Veränderungen der Dynamik vorhergesagt. Zum Beispiel untersuchte man damals unter der Bezeichnung „laserunterstützte Stoßprozesse“ den Einfluß auf sonst nicht reaktive Stoße. Allerdings meinte man, Laserenergien in der Größenordnung von GW bis TW (Plasmabereich) zu benötigen, so daß die Erfolgsaussichten mager waren.

Als einfache Alternative bot sich an, nach der Emission elektronisch angeregter Übergangszustandskonfigurationen (ABC^{+*}) zu suchen^[103]. (In der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit sind „Übergangszustände“ eine Reihe – verschieden definierter – intermediärer Konfigurationen; im spektroskopischen Kontext gebrauchen wir diesen Terminus, um den vollständigen Bereich intermediärer Konfigurationen zwischen den Reaktanten A + BC und den Produkten AB + C zu kennzeichnen.) Abbildung 33 zeigt ein

dung von links nach rechts); der Trennung kann eine Emission bei der Frequenz ν_{em} vorausgehen. Eine einfache Rechnung zeigte, daß die Emissionsintensität bei ν_{em} mit einer Bandbreite von ca. 1 cm⁻¹ etwa das 10⁻⁶fache der Chemilumineszenzintensität von Na* betragen sollte, und dies sollte messbar sein. Die Beobachtung von Flanken mit dieser Intensität und mit der entsprechenden Kinetik folgte kurz danach^[104]. Vorläufige Berichte über ähnliche Messungen in Absorption^[105–107] deuten auf noch weitergehende Erfolge^[108] bei gleichzeitig zunehmender spektroskopischer Detailinformation hin^[109].

Die relative Intensität der durch TSS gewonnenen Spektren bei verschiedenen ν_{em} oder ν_L (gegebenenfalls für ein sich änderndes Übergangsmoment korrigiert) wird Informationen darüber liefern, wieviel Zeit das absorbierende Teilchen ABC⁺ in aufeinanderfolgenden Konfigurationen auf dem Weg vom Reaktant zum Produkt verbringt^[110–112]. Dies ist genau die Information, die die Reaktionsdynamiker aus den Bewegungen von Reaktanten und Produkten abzuleiten versuchten. Die etwas direktere TSS-Methode hat den Nachteil, daß zwei Potentialflächen gleichzeitig erfaßt werden, nämlich die reaktive Potentialfläche und die optisch mit ihr verknüpfte Potentialfläche (vorzugsweise ein gebundener Zustand), zu der bzw. von der Absorption bzw. Emission erfolgt. Diese Komplikation braucht sich bei der TSS aber nicht verhängnisvoller auszuwirken, als es früher bei der Untersuchung stabiler Moleküle durch Elektronenemissions- und -absorptionsspektrometrie der Fall war. Allerdings folgt daraus, daß wir uns, sobald es die Experimentierkunst erlaubt, der TSS der einfachsten reaktiven Systeme zuwenden sollten; ein Beispiel ist das nur Wasserstoffatome enthaltende System H + H₂ → H₃⁺ → H₂ + H^[111, 112].

Was SAP angeht, können wir uns kurz fassen. In den bis jetzt durchgeföhrt-Experimenten^[113] wurde eine Sub-Monoschicht H₂S im Ultrahochvakuum auf einem LiF(001)-Einkristall adsorbiert und mit UV-Licht von 193 und 222 nm (Excimerlaser mit 5 mJ/Puls) bestrahlt. Bei geringer Belegung (ca. 0.01 Monoschichten) beobachtete man, daß H-Photofragmente die Oberfläche mit hoher Geschwindigkeit verließen. Aus ihrer Energie- und Winkelverteilung konnte geschlossen werden, daß sie durch UV-Photolyse von H₂S entstanden waren, das im Moment der Photofragmentierung noch an der Oberfläche fixiert war. Mit steigender Belegung (mehr als ca. 0.1 Monoschichten) enthielten die Photoprodukte schnellbewegliches H₂, das durch die Reaktion H + H₂S → H₂ + HS gebildet worden war. Die Ausbeute an H₂ wuchs bei steigender Bedeckung mit einer Geschwindigkeit und in einem Ausmaß, die nur durch Reaktion von photolytisch rückgestoßenem H mit adsorbiertem H₂S erklärt werden können; daher wird die Reaktion einem SAP-Prozeß zugerechnet. Das entstandene H₂ bewegt sich schnell und gerichtet.

Dies ist ein kleiner erster Schritt auf dem Weg, Reaktionen unter Bedingungen zu induzieren, unter denen der Bereich der Reaktanten-Annäherungswinkel und der Stoßparameter durch die Ausrichtung auf der Oberfläche eingeschränkt und (durch die Wahl des Kristalles, der speziellen Kristallfläche und der Schichtdicke) in einem gewissen Rahmen gesteuert werden kann. Eine Trajektorienrechnung^[113] verdeutlicht, wie sich die Verknüpfung zwischen Produkteigenschaften und räumlicher Anordnung wäh-

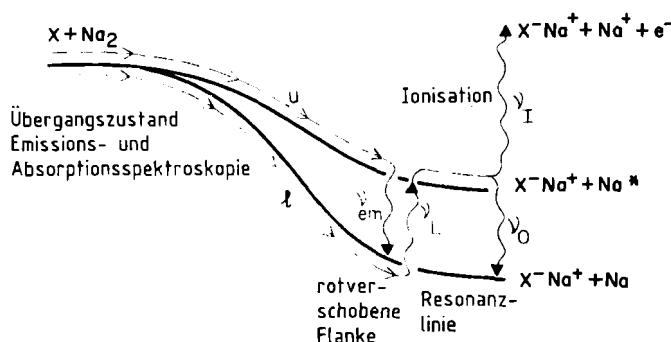


Abb. 33. Darstellung der Emissions- und Absorptionsspektroskopie des Übergangszustandes (TSS) – in Analogie zur Linien-Stoßverbreiterung – am Beispiel der Reaktion $X + \text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}X + \text{Na}^*$ ($X = \text{Halogen}$). Die Reaktion auf der oberen Energiefäche (u) liefert Emission bei der Trennung der Produkte (ν_{em} ergibt eine rotverschobene „Flanke“ auf der D-Linie bei ν_0). Die Reaktion auf der unteren Energiefäche (l) kann durch Laserabsorption bei der Trennung der Produkte nachgewiesen werden ($\nu_L < \nu_0$); die Absorption bei ν_I kann durch nachfolgende Emission von Na^* bei ν_0 oder durch Laserionisation von Na^* mit einem zweiten, auf ν_I abgestimmten Laser demonstriert werden (nach J. C. Polanyi, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67 (1979) 129 [103]).

Beispiel. Im Sinne einer Stoßverbreiterung wären die Flanken der atomaren Linienemission bei $\text{Na}^* + \text{Na}X$ durch die Annäherung von Na^* an $\text{Na}X$ verursacht (in der Abbildung von rechts nach links), gefolgt von Emission bei der Frequenz ν_{em} . Im Sinne der TSS sollte eine ähnliche Verbreiterung dadurch beobachtet werden können, daß jedes Na^* durch Trennung von $\text{Na}X$ gebildet wird (in der Abbil-

rend der Reaktion unter diesen disziplinierteren Bedingungen vereinfacht.

Sogar in der Welt der Moleküle ist der zivilisierende Einfluß gewisser maßvoller Einschränkungen ein Grund zur Freude!

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden, soweit es die Arbeit meines Laboratoriums betrifft, in einem Zeitraum von 30 Jahren an der University of Toronto ausgeführt. Es ist mir eine Freude, die Dankesschuld gegenüber meinen Kollegen an dieser Universität anzuerkennen – vor allem gegenüber dem verstorbenen Professor D. J. LeRoy, der diese Arbeit von Beginn an förderte – und gegenüber meinen Studenten und Post-Doktoranden. Ihre Fähigkeiten, ihre Großzügigkeit und ihre Freundschaft haben diese Untersuchungen möglich gemacht und erfüllend gestaltet.

Eingegangen am 27. Februar 1987 [A 637]
Übersetzt von Joachim Karthäuser, Göttingen

- [1] M. Beutler, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. Abt. B1* (1928) 3; S. von Bogdandy, M. Polanyi, *ibid. I* (1928) 21; M. Polanyi, G. Schay, *ibid. I* (1928) 130.
- [2] D. R. Bates, M. Nicolet, *J. Geophys. Res.* 55 (1950) 301.
- [3] G. Herzberg, *J. R. Astron. Soc. Can.* 45 (1951) 100.
- [4] J. D. McKinley, D. Garvin, M. Boudart, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 784; T. M. Cawthorn, J. D. McKinley, *ibid.* 25 (1956) 583.
- [5] F. J. Lipscomb, R. G. W. Norrish, B. A. Thrush, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 233 (1956) 455.
- [6] J. K. Cashion, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 455.
- [7] J. K. Cashion, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1097; *Proc. R. Soc. London Ser. A* 258 (1960) 529, 564, 570.
- [8] A. L. Schawlow, C. H. Townes, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1940; A. M. Prokhorov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 34 (1958) 1658; *Sov. Phys. – JETP (Engl. Transl.)* 7 (1958) 1140.
- [9] a) J. C. Polanyi, *Proc. R. Soc. Can. Ser. C* 54 (1960) 25; b) *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 347.
- [10] J. C. Polanyi, *Appl. Opt. Suppl.* 2 (1965) 109.
- [11] C. K. N. Patel, W. L. Faust, R. A. McFarlane, *Bull. Am. Phys. Soc.* 11 (1964) 500; C. K. N. Patel, R. J. Kerl, *Appl. Phys. Lett.* 5 (1964) 81; C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 588.
- [12] J. V. V. Kasper, G. C. Pimentel, *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 352; G. C. Pimentel, *Sci. Am.* 214 (1966) Nr. 4, S. 32.
- [13] P. E. Charters, J. C. Polanyi, *Discuss. Faraday Soc.* 33 (1962) 107.
- [14] H. O. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1962) 278.
- [15] J. C. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1962) 279.
- [16] K. G. Anlauf, P. J. Kuntz, D. H. Maylotte, P. D. Pacey, J. C. Polanyi, *Discuss. Faraday Soc.* 44 (1967) 183.
- [17] P. D. Pacey, J. C. Polanyi, *J. Appl. Opt.* 10 (1971) 1725.
- [18] D. H. Maylotte, J. C. Polanyi, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1547.
- [19] K. G. Anlauf, D. S. Horne, R. G. Macdonald, J. C. Polanyi, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1561.
- [20] J. D. Polanyi, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1574.
- [21] J. C. Polanyi, J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4988.
- [22] F. London in P. Debye (Hrsg.): *Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift)*, Hirzel, Leipzig 1928, S. 104; *Z. Elektrochem.* 35 (1924) 552.
- [23] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. Abt. B12* (1931) 279.
- [24] J. O. Hirschfelder, E. Wigner, *J. Chem. Phys.* 7 (1929) 616.
- [25] F. T. Wall, L. A. Hiller, J. Mazur, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 255; 35 (1961) 1284.
- [26] N. C. Blais, D. L. Bunker, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2713; 39 (1962) 315.
- [27] J. C. Polanyi in R. Stoops (Hrsg.): *Transfert d'Energie dans les Gaz*, Interscience, New York 1962, S. 177–182; J. C. Polanyi, S. D. Rosner, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 1028.
- [28] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 178.
- [29] Übersicht: B. S. Agrawala, D. W. Setser in A. Fontijn (Hrsg.): *Gas Phase Chemiluminescence and Chimi-ionization*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 157.
- [30] B. M. Berquist, J. W. Bozzelli, L. S. Dzelzkalns, L. G. Piper, F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2972; B. M. Berquist, L. S. Dzelzkalns, F. Kaufman, *ibid.* 76 (1982) 2984; L. S. Dzelzkalns, F. Kaufman, *ibid.* 77 (1982) 3508; 79 (1983) 3836.
- [31] J. C. Weisshaar, T. S. Zwier, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4873; Übersicht: C. E. Hamilton, S. R. Leone in A. Fontijn (Hrsg.): *Gas Phase Chemiluminescence and Chimi-ionization*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 139.
- [32] H. L. Welsh, C. Cumming, E. J. Stansbury, *J. Opt. Soc. Am.* 41 (1951) 712; H. L. Welsh, E. J. Stansbury, J. Romanko, T. Feldman, *ibid.* 45 (1955) 338.
- [33] P. E. Charters, R. G. Macdonald, J. C. Polanyi, *Appl. Opt.* 10 (1971) 1747.
- [34] a) N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith, D. H. Slater, *Mol. Phys.* 20 (1971) 93; b) N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith, S. Okuda, D. M. Slater, D. Timlin, *ibid.* 22 (1971) 561.
- [35] a) H. W. Chang, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 2298; b) D. J. Bogan, D. W. Setser, *ibid.* 64 (1976) 586.
- [36] J. C. Moehlmann, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 3061; J. W. Hudgens, J. D. McDonald, *ibid.* 67 (1977) 3401.
- [37] P. M. Aker, D. J. Donaldson, J. J. Sloan, *J. Phys. Chem.* 40 (1986) 3110.
- [38] D. Brandt, L. W. Dickson, L. N. Y. Kwan, J. C. Polanyi, *Chem. Phys.* 39 (1979) 189; L. W. Dickson, *Ph. D. Thesis*, University of Toronto 1982.
- [39] J. C. Polanyi, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1563.
- [40] a) J. H. Parker, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 91; b) R. D. Coombe, G. C. Pimentel, *ibid.* 59 (1973) 251; c) 59 (1973) 1535; d) M. J. Berry, *ibid.* 59 (1973) 6229.
- [41] K. G. Anlauf, J. C. Polanyi, W. H. Wong, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 5189.
- [42] a) D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3045; b) D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden, K. Shobatake, R. K. Sparks, T. P. Schaefer, Y. T. Lee, *ibid.* 82 (1985) 3067.
- [43] R. B. Bernstein, R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 434; *Adv. At. Mol. Phys.* 11 (1975); R. B. Bernstein, R. D. Levine in W. H. Miller (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3, Dynamics of Molecular Collisions, Part B*, Plenum Press, New York 1976, Kap. 7.
- [44] R. N. Zare, P. J. Dagdigian, *Science (Washington, DC)* 185 (1974) 739.
- [45] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag: *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press, New York 1984.
- [46] P. M. Aker, J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1412; P. M. Aker, J. J. Sloan, J. S. Wright, *Chem. Phys.* (1986).
- [47] D. S. Perry, J. C. Polanyi, *Chem. Phys.* 12 (1976) 419.
- [48] a) K. G. Anlauf, P. E. Charters, D. S. Horne, R. G. Macdonald, D. H. Maylotte, J. C. Polanyi, W. J. Skrlac, D. C. Tardy, K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 4091; b) H. Heydtmann, J. C. Polanyi, *J. Appl. Opt. Opt.* 10 (1971) 1738; c) M. A. Nazar, J. C. Polanyi, W. J. Skrlac, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 473; d) J. C. Polanyi, W. J. Skrlac, *Chem. Phys.* 23 (1977) 167; e) D. Brandt, J. C. Polanyi, *ibid.* 35 (1978) 23; 45 (1980) 65.
- [49] L. T. Cowley, D. S. Horne, J. C. Polanyi, *Chem. Phys. Lett.* 12 (1971) 144.
- [50] A. M. G. Ding, L. J. Kirsch, D. S. Perry, J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 252.
- [51] J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, W. J. Skrlac, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67 (1979) 66.
- [52] J. C. Polanyi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 3 (1963) 471.
- [53] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, C. E. Young, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1168.
- [54] D. S. Perry, J. C. Polanyi, C. Woodrow Wilson, Jr., *Chem. Phys.* 3 (1974) 317.
- [55] M. H. Mok, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1451.
- [56] T. H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2469.
- [57] J. C. Polanyi, *Discuss. Faraday Soc.* 44 (1967) 293.
- [58] Übersicht: J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 161.
- [59] Übersicht: J. C. Polanyi, J. L. Schreiber in H. Eyring, W. Jost, D. Henderson (Hrsg.): *Physical Chemistry – An Advanced Treatise, Vol. VI A, Kinetics of Gas Reactions*, Academic Press, New York 1974, Kap. 6, S. 383.
- [60] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4607.
- [61] C. A. Parr, J. C. Polanyi, W. H. Wong, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 5.
- [62] J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1155; 56 (1972) 2997; 57 (1972) 3388.
- [63] J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 319.
- [64] J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62 (1977) 267.
- [65] C. F. Bender, S. V. O'Neill, P. K. Pearson, H. F. Schaefer III, *Science (Washington, DC)* 176 (1972) 1412.
- [66] H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5336.
- [67] D. S. Perry, J. C. Polanyi, *Chem. Phys.* 12 (1976) 419.
- [68] P. J. Kuntz, M. H. Mok, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 4623.
- [69] D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 233.
- [70] M. G. Prisant, C. T. Rettner, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2699.
- [71] a) N. H. Hijazi, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2249; b) *Chem. Phys.* 11 (1975) 1.
- [72] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2266.

- [73] J. J. Valentini, M. J. Coggiola, Y. T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 853; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62 (1977) 232.
- [74] J. W. Hudgens, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3401.
- [75] L. T. Cowley, D. S. Horne, J. C. Polanyi, *Chem. Phys. Lett.* 12 (1971) 144.
- [76] B. A. Blackwell, J. C. Polanyi, J. J. Sloan, *Chem. Phys.* 24 (1977) 25.
- [77] D. J. Douglas, J. C. Polanyi, *Chem. Phys.* 16 (1976) 1.
- [78] R. D. Coombe, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1535.
- [79] D. L. Thompson, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3570.
- [80] J. C. Polanyi, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 389.
- [81] J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, J. J. Sloan, *Chem. Phys.* 9 (1975) 403.
- [82] J. C. Polanyi, J. J. Sloan, J. Wanner, *Chem. Phys.* 13 (1976) 1.
- [83] K. G. Anlauf, D. H. Maylotte, J. C. Polanyi, R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 5716.
- [84] J. C. Polanyi, D. C. Tardy, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 5717.
- [85] D. S. Perry, J. C. Polanyi, C. Woodrow Wilson, Jr., *Chem. Phys. Lett.* 24 (1974) 484.
- [86] T. J. Odiorne, P. R. Brooks, J. V. V. Kasper, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1980; J. G. Pruett, F. R. Grabiner, P. R. Brooks, *ibid.* 63 (1974) 3335; 63 (1974) 1173.
- [87] A. Gupta, D. S. Perry, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 6237, 6250.
- [88] F. Heismann, H. J. Loesch, *Chem. Phys.* 64 (1982) 43.
- [89] D. J. Douglas, J. C. Polanyi, J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6679.
- [90] F. E. Bartoszek, B. A. Blackwell, J. C. Polanyi, J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 3400.
- [91] B. A. Blackwell, J. C. Polanyi, J. J. Sloan, *Chem. Phys.* 30 (1978) 299.
- [92] H. H. Dispert, M. W. Geis, P. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 5317.
- [93] M. Hoffmeister, L. Potthast, H. J. Loesch, *Book of Abstracts, XII International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions*, Gatlinburg 1981.
- [94] J. C. Polanyi, W. H. Wong, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1439.
- [95] J. W. Duff, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 2477.
- [96] G. L. Hofacker, R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* 9 (1971) 617.
- [97] J. C. Polanyi, N. Sathyamurthy, *Chem. Phys.* 33 (1978) 287.
- [98] B. A. Hodgson, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 4745.
- [99] M. H. Mok, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 4588.
- [100] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [101] J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1338.
- [102] a) T. F. George, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 10, zit. Lit.; b) A. M. F. Lau, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 139; 14 (1976) 279; *Phys. Rev. Lett.* 43 (1978) 1009; *Phys. Rev. A* 22 (1980) 614; c) V. S. Dubov, L. I. Gudzenko, L. V. Gurvich, S. I. Yakovlenko, *Chem. Phys. Lett.* 45 (1977) 330; S. I. Yakovlenko, *Sov. J. Quantum Electron (Engl. Transl.)* 8 (1977) 151; d) A. E. Orel, W. H. Miller, *Chem. Phys. Lett.* 57 (1979) 362; *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4393; e) J. C. Light, A. Altenberger-Sicsek, *ibid.* 70 (1979) 4108.
- [103] J. C. Polanyi, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67 (1979) 129.
- [104] P. Arrowsmith, F. E. Bartoszek, S. H. P. Bly, T. Carrington, Jr., P. E. Charters, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5895; H.-J. Foth, J. C. Polanyi, H. H. Telle, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5027; P. Arrowsmith, S. H. P. Bly, P. E. Charters, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 283.
- [105] P. Hering, P. R. Brooks, R. F. Curl, Jr., R. S. Judson, R. S. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 657; P. R. Brooks, R. F. Curl, T. C. Maguire, *Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 401.
- [106] H. P. Grieneisen, H. Xue-Jing, K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.* 82 (1981) 421.
- [107] J. K. Ku, G. Inoue, D. W. Setser, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2989.
- [108] T. C. Maguire, P. R. Brooks, R. F. Curl, J. H. Spence, S. Ulrick, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 844; *Phys. Rev. A* 34 (1986) 4418.
- [109] P. D. Kleiber, A. M. Lyra, K. M. Sando, S. P. Heneghan, W. C. Stwalley, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2003; P. D. Kleiber, A. M. Lyra, K. M. Sando, V. Zafiropolos, W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 5493.
- [110] J. C. Polanyi, R. J. Wolf, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5951.
- [111] H. R. Mayne, R. A. Poirier, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4025; H. R. Mayne, J. C. Polanyi, N. Sathyamurthy, S. Raynor, *ibid.* 88 (1984) 4064.
- [112] V. Engel, Z. Bacic, R. Schinke, M. Shapiro, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 4844; V. Engel, R. Schinke, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 103.
- [113] E. B. D. Bourdon, J. P. Cowin, I. Harrison, J. C. Polanyi, J. Segner, C. D. Stanners, P. A. Young, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6100; E. B. D. Bourdon, P. Das, I. Harrison, J. C. Polanyi, J. Segner, C. D. Stanners, R. J. Williams, P. A. Young, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 82 (1986).