

Eine exakte klassische Behandlung der Schwingungs-Translations-Energieübertragung bei symmetrischen Zentralstößen*

G. H. KOHLMAIER, E. O. SIRÉ UND V. HENSEL

Institut und Zentrum für Theoretische Chemie der Universität
6000 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Straße 11, Deutschland

Eingegangen am 2. Juli 1971

An Exact Classical Treatment of the Vibration-Translation Energy Transfer in Symmetrical Central Collision

We discuss an exact classical treatment of an inelastic collision between an assumed structureless atom and a harmonic model molecule in any excited vibrational state (described as a system of uncoupled normal vibrations). The collision process is treated onedimensionally – along one of the symmetry axis of the molecule (“symmetrical central collision”); the interaction of the colliding atom with one of the atoms of the molecule which has its equilibrium position on the symmetry axis is assumed to be a linear repulsive pair potential. The derived exact expressions for the energy transfer processes for all possible initial vibrational states allow a discussion of the possible elementary processes (e.g. deactivation processes, multiple collisions); the results are tabulated according to kinematic and energetic factors.

Es wird eine exakte klassische Behandlung eines unelastischen Stoßvorganges zwischen einem strukturlos gedachten Atom und einem beliebig angeregten vielatomigen Modellmolekül, das als System ungekoppelter Normalschwingungen beschrieben wird, diskutiert. Dabei wird der Stoßvorgang eindimensional – entlang einer Symmetrieachse des Moleküls – behandelt („symmetrischer Zentralstoß“); die Wechselwirkung des einfallenden Atoms mit einem Molekülbaustein, der seine Gleichgewichtslage auf der Symmetrieachse hat, wird als lineares repulsives Paarpotential angesetzt. Die bei beliebigen Anfangs-Schwingungszuständen aus den Rechnungen hergeleiteten exakten Ausdrücke für die Energieübertragung gestatten eine Diskussion der möglichen Elementarprozesse (Desaktivierungs-, Mehrfachstöße usw.); die Ergebnisse werden tabellarisch nach kinematischen und energetischen Gesichtspunkten zusammengestellt.

1. Einleitung

In dieser Arbeit wollen wir uns für Molekülstöße zwischen strukturlosen Atomen und vielatomigen Molekülen interessieren, bei denen beim Stoßvorgang eine Energieübertragung zwischen den Freiheitsgraden der relativen Translation und jenen der Schwingungsanregung erfolgt. Da das vielatomige Molekül in harmonischer Näherung beschrieben werden soll, kann man im Rahmen der Theorie kleiner Schwingungen (bei schwach angeregten Systemen) von der Kopplung zwischen Rotationsfreiheitsgraden und inneren Schwingungen absehen. Außerdem wollen wir solche Zentralstöße betrachten, bei denen der Vektor der Relativgeschwindigkeit zu allen Zeitpunkten die Schwerpunkte der sich begegnenden Systeme enthält. Diese Stöße können bei unserer klassischen

* Dem Andenken an Prof. Dr. K. H. Hansen gewidmet.

Betrachtung nur entlang einer der möglichen Symmetrieachsen des symmetrischen Moleküls erfolgen; solche eindimensionalen Stöße definieren wir als symmetrische Zentralstöße (S.Z.-Stöße). Auch bei einem rotierenden Molekül kann man einen S.Z.-Stoß definieren, wenn die Rotationsperiode des Moleküls gegenüber der effektiven Stoßzeit genügend groß ist. Wenn das Molekül vor dem S.Z.-Stoß nicht schwingungsangeregt ist, so wird der Stoßvorgang nur solche Normalschwingungen anregen, die die volle Symmetrie der Stoßkonfiguration besitzen [1]. Auch wenn das Molekül allgemein schwingungsangeregt ist, können wir bei genügend schwacher Wechselwirkung die Kopplung mit den bezüglich der Stoßkonfiguration asymmetrischen Normalschwingungen vernachlässigen; bei Paarwechselwirkung zwischen dem stoßenden Atom und einem Molekülbaustein (dem sog. „Endatom“), das seine Gleichgewichtslage auf der Symmetrieachse hat, ist die Annahme dieser Entkopplung bei kleinen Schwingungsamplituden gerechtfertigt. Für diese Arbeit soll eine derartige Paarwechselwirkung angenommen werden; dabei wird die Menge der S.Z.-Stöße bzw. der symmetrischen Moleküle eingeschränkt.

Vom gruppentheoretischen Standpunkt aus werden nur solche Normalschwingungen des Moleküls in der Stoßdynamik berücksichtigt, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Stoßkomplexes Atom-Molekül klassifizieren lassen. Wie sprechen von bezüglich eines S.Z.-Stoßes aktiven bzw. inaktiven Normalschwingungen [1]. *Per definitionem* ist die Symmetriegruppe im allgemeinen eine Untergruppe der Punktgruppe des symmetrischen Moleküls, da nach unserer Voraussetzung die Stoßachse mit einer der Symmetrieachsen des Moleküls zusammenfallen soll. Man kann sagen, daß der Stoßvorgang im allgemeinen eine niedrigere Symmetrie induziert.

Man muß beachten, daß bezüglich der Symmetrieachse zwei Stoßrichtungen möglich sind, die zwar in Hinsicht auf die Symmetrie äquivalent sind, aber sich in ihren Wechselwirkungen unterscheiden können. Bei stark anisotroper zwischenmolekularer Wechselwirkung, die z. B. bei polaren Molekülen vorliegt, ist es denkbar, daß die Stoßpartner bei der Begegnung eine bevorzugte Orientierung einnehmen. Dieser Sachverhalt ist für Schwingungsanregung bisher experimentell noch nicht untersucht worden. Eine partielle Präorientierung polarer Moleküle läßt sich heute durch Zustandsselektion mit Hilfe von Kombinationen elektrostatischer Multipolfelder vornehmen [2, 3]. Man hat z. B. bei der Reaktion $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$ die Streuung von K-Atomen an orientierten CH_3I -Molekülen untersucht [4]. Ähnliche Experimente an vororientierten Molekülen, die zu reiner Schwingungsanregung führen, sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

Eine eindimensionale Trajektorienbeschreibung kann auch quantentheoretisch begründet werden, wenn einmal die De Broglie-Wellenlänge gegenüber der charakteristischen Wechselwirkungs-Reichweite genügend klein ist, und außerdem im Schwerpunktsystem eine Rückwärtsstreuung vorliegt (Streuwinkel $\vartheta \approx \pi$) [5]. Schöttler und Toennies [6] haben bei Experimenten zur Schwingungsanregung von H_2 -Molekülen mit schnellen Li^+ -Ionen Rückwärtsstreuung, bei der Rotationsübergänge ausgeschlossen werden, untersucht. Diese Experimente sind in guter qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie von Secrest and Johnson [7], die kollineare Stöße von Atomen an zweiatomigen

Tabelle 1. Klassifikation der Stoßprozesse (1-dim. S.Z.-Stöße, repulsives lineares Potential) nach energetischen und kinematischen Gesichtspunkten

Desaktivierungsfunktion $D(\tau_c)$	$D(\tau_c)$	$-\frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1+\beta\gamma)}$	$D(\tau_c)$	$\frac{1}{2} \left[1 - \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1+\beta\gamma)} \right]$	$D(\tau_c)$	1	$D(\tau_c)$
Energetik	Desaktivierung	elastischer Stoß	Aktivierungsprozesse	kein Stoß			Desaktivierung
Absorptionskoeffizient	$a < 0$	$a = 0$	$a = 1$	$a = 1$	$1 > a > 0$	$a = 0$	$a < 0$
Relativer kinematischer Faktor	$q > 2$	$q = 2$	$q = 1$	$q = 1$	$1 > q > 0$	$q = 0$	$q < 0$
Kinematik	$v_r(0) < 0$ → $v_r(\tau_c) > 0$	$v_r(0) < 0$ → $-v_r(0) = v_r(\tau_c)$	$v_r(0) < 0$ → $v_r(\tau_c) = 0$	$v_r(0) < 0$ → $v_r(\tau_c) = 0$	$v_r(0) < 0$ → $v_r(\tau_c) < 0$	$v_r(0) > 0$ → $v_r(0) = v_r(\tau_c = 0)$	$v_r(0) > 0$ → $v_r(\tau_c) > 0$
Mechanismen (Bezeichnungen)	Energieabgabe im Rückprallmechanismus	Rückwärtsstreuung totale Reflexion	Vollständige Energieaufnahme	Mehrfach-Stöße	keine Begegnung	Aufholungsmechanismus (bei hoch angeregten Molekülen)	
		Einfach-Stöße					

Molekülen mit speziellen Modellpotentialen quantentheoretisch exakt behandelt haben. Eine klassische Behandlung der Schwingungsbewegung des Moleküls, dargestellt als System von entkoppelten Normalschwingungen der Frequenz Ω_j , ist dann gerechtfertigt, wenn die relative kinetische Energie gegenüber der der Schwingungsquanten $\hbar\Omega_j$ genügend groß ist.

2. Die exakte Dynamik bei einem linearen abstoßenden Wechselwirkungspotential

a) Der Energieabsorptionskoeffizient

Für die Diskussion der Energieübertragung ist es bequem, wenn man eine mit der relativen Translationsenergie

$$E_0 = \frac{\mu}{2} v_r^2(0) \quad (1)$$

reduzierte Energieübertragungsgröße, den sog. Energieübertragungskoeffizienten a , einführt:

$$a = \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{\mu \{v_r^2(0) - v_r^2(\tau_c)\}}{2E_0}. \quad (2)$$

Dabei ist

$$\mu = \frac{m_0 M_S}{m_0 + M_S} \quad (3)$$

die reduzierte Masse des stoßenden Systems mit m_0 , der Atommasse und M_S , der Molekülmasse; ΔE ist die absolut auf das Molekül übertragene Energie, die sich als Differenz der kinetischen Energie der Stoßpartner vor und nach dem Stoß ergibt. Mit $v_r = \dot{X}_r$ bezeichnen wir die Relativgeschwindigkeit des stoßenden Atoms bezüglich der Schwerpunktsbewegung des Moleküls. Die entsprechende Differentialgleichung für die relative Translationsbewegung ist gegeben durch

$$\ddot{X}_r(\tau) = \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma} \right) \bar{F}[r(\tau)] \quad (4)$$

mit

$$\beta = \frac{m_0}{m_1} \quad (m_1 = \text{Endatommasse}), \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{M_S}{m_1}, \quad (6)$$

und

$$\bar{F}[r(\tau)] = - \frac{1}{k_1} \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (7)$$

der mit einer charakteristischen Federkonstante k_1 reduzierten Stoßkraft. r ist der Relativabstand des stoßenden Atoms vom Endatom. Für die Berechnung der übertragenen Energie ist die Kenntnis der reduzierten Stoßzeit

$$\tau_c = t_c \omega \left(\omega = \sqrt{\frac{k_1}{m_1}} \right)$$

notwendig. Diese kann ermittelt werden, wenn man die Gleichung für den Relativabstand $r(\tau)$ zwischen dem stoßenden Atom und dem Endatom des Moleküls kennt. In einer anderen Arbeit [1] wurde die entsprechende Integro-Differentialgleichung hergeleitet:

$$\frac{d^2 r}{d\tau^2} = \left(1 + \frac{1}{\beta}\right) \bar{F}[r(\tau)] - \frac{d^2 u_1}{d\tau^2} + \int_{\tau_0}^{\tau} \dot{A}_{11}(\tau - \tau') \bar{F}[r(\tau')] d\tau'. \quad (8)$$

Dabei ist u_1 , die freie Verschiebungsordinate des Endatoms bezüglich des Schwerpunktes, gegeben durch:

$$u_1(\tau) = \sum_{\alpha'=1}^{3N} \{A_{1\alpha'}(\tau - \tau_0) X_{\alpha'}(\tau_0) + B_{1\alpha'}(\tau - \tau_0) \dot{X}_{\alpha'}(\tau_0)\} \quad (9)$$

(N ist die Anzahl der Molekülbausteine) mit den Matrixelementen

$$A_{1\alpha}(\tau) \equiv \sum_{j=2}^n \sqrt{\frac{m_\alpha}{m_1}} T_{j1} T_{j\alpha} \cos(\lambda_j \tau), \quad (10a)$$

$$B_{1\alpha}(\tau) \equiv \sum_{j=2}^n \sqrt{\frac{m_\alpha}{m_1}} T_{j1} T_{j\alpha} \frac{\sin(\lambda_j \tau)}{\lambda_j}. \quad (10b)$$

Dabei sind X_α die einheitlichen kartesischen Koordinaten der Atome; n ist die Anzahl der vollsymmetrischen Normalschwingungen des Stoßkomplexes, der Index $j=1$ bezieht sich auf die Molekülschwerpunktsbewegung. Mit $\{T_{j\alpha}\}$ bezeichnen wir den Satz der orthogonalen Transformationselemente für die Diagonalisierung der Hamilton-Funktion des Moleküls; die λ_j sind die mit ω reduzierten Normalschwingungsfrequenzen, die m_α stehen für die Massen der Molekülbausteine ($m_{306-2} = m_{3\alpha-1} = m_{3\alpha}$).

Da die erwähnte Integro-Differentialgleichung (8) im allgemeinen nicht geschlossen lösbar ist, weil bei realistisch angenommenen Wechselwirkungspotentialen diese Gleichung nichtlinear wird, haben wir für die Diskussion ein einfaches, in r lineares Modellpotential angenommen:

$$V[r] = -\bar{F}_0 k_1 r \mathbf{H}[-r] \quad (11)$$

(\bar{F}_0 ist die mit k_1 reduzierte konstante Abstoßungskraft, \mathbf{H} die Heaviside-Funktion). Mit den Anfangsbedingungen $r(0) = 0$ und $\dot{r}(0) = \bar{v}_r(0) - \dot{u}_1(0)$ ($\bar{v}_r(0)$ ist die reduzierte Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß) ergibt die Integration der Integro-Differentialgleichung die Gleichung für die Relativtrajektorie:

$$r(\tau) = [u_1(0) - u_1(\tau)] + \bar{v}_r(0) \tau + \frac{1}{2\beta} \bar{F}_0 \tau \left\{ \left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\right) \tau + \frac{\beta f(\tau)}{2} \right\} \quad (12)$$

(für $\tau_c \geq \tau \geq 0$).

In dieser Gleichung ist $f(\tau)$ eine für die Energieübertragung relevante Funktion, die sog. „Schwingungsfunktion“, sie enthält nur die bezüglich der Stoßkonfigura-

tion aktiven Normalschwingungen und ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$f(\tau) = 2\tau \sum_{j \neq 1}^n T_{j1}^2 \left\{ \frac{\sin(\lambda_j \tau/2)}{\lambda_j \tau/2} \right\}^2. \quad (13)$$

Die reduzierte Stoßzeit τ_c ist über die Forderung $r(\tau_c) \equiv 0$ definiert; τ_c ist dann die kleinste positive Wurzel der folgenden Gleichung:

$$q \equiv \frac{\bar{v}_r(0) - \bar{v}_r(\tau_c)}{\bar{v}_r(0)} = - \frac{\bar{F}_0 \left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\right) \tau_c}{\beta \bar{v}_r(0)} = \frac{2[1 - D(\tau_c)]}{\left[1 + \frac{\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma) \tau_c}\right]}. \quad (14)$$

Dabei sind folgende nützliche Größen eingeführt worden: der relative kinematische Koeffizient q als das Verhältnis der Änderung der Relativgeschwindigkeit zur Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß und die Desaktivierungsfunktion $D(\tau_c)$

$$D(\tau_c) \equiv \frac{u_1(\tau_c) - u_1(0)}{\bar{v}_r(0) \tau_c}, \quad (15)$$

das Verhältnis der über die Stoßzeit gebildeten mittleren – auf die Molekülschwerpunktsbewegung bezogenen – freien Relativgeschwindigkeit des „Endatoms“ zur Anfangs-Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner.

Der Wertebereich des Energieabsorptionskoeffizienten a ist nach dieser Definition durch $-\infty < a \leq 1$ gegeben; dabei betrifft $a > 0$ die Aktivierungsprozesse. Mit einigen Umformungen führt das Einsetzen von $\bar{v}_r(\tau_c)$ nach (14) in (2) zu der folgenden Darstellung des Absorptionskoeffizienten:

$$a = \frac{4}{\left[1 + \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)}\right]^2} \cdot [1 - D(\tau_c)] \left[D(\tau_c) + \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)} \right] \quad (16)$$

Da die Stoßzeit τ_c sich allgemein nicht explizit nach den physikalisch zugänglichen Größen $\beta, \gamma, \bar{v}_r(0)$ und \bar{F}_0 auflösen läßt, ist der Absorptionskoeffizient a nur implizit über (16) und (14) gegeben.

Bevor wir die allgemeinen Eigenschaften und Grenzfälle des Absorptionskoeffizienten (16) diskutieren, wollen wir zunächst einige wichtige *Eigenschaften der Schwingungsfunktion* (13) zusammenstellen:

$$1. f(\tau) \geq 0, \quad (17)$$

$$2. f(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} 2\tau(1 - 1/\gamma), \quad (18)$$

$$3. f(\tau) \leq 2\tau(1 - 1/\gamma), \quad (19)$$

$$4. \lim_{\tau \rightarrow \infty} f(\tau) \rightarrow 0 \quad (n \text{ endlich}), \quad (20)$$

$$5. f(\tau) \text{ beschränkt für alle } n \text{ und } \tau [1]. \quad (21)$$

b) *Adiabatische und diabatische Stöße*

Diabatische Stöße

Wenn die Wechselwirkungsdauer eines Stoßvorganges viel kleiner als die mittlere Schwingungsdauer der Normalschwingungen des Moleküls ist, bezeichnet man diesen Stoß als diabatisch (bzw. man spricht dann von einem impulsiven oder harten Stoß, wenn die Repulsivkraft sehr groß ist). Die Kreisfrequenz $\omega_1 = \sqrt{k_1/m_1}$, Parameter unserer Theorie, ist ein Maß für die mittlere Frequenz der Normalschwingungen, so daß die Bedingung für einen diabatischen Stoß durch die Ungleichung

$$\tau_c \equiv t_c \omega_1 \ll 1 \quad (22)$$

ausgedrückt werden kann. Für den Grenzfall $\tau_c \rightarrow 0$ nimmt die Stoßzeitgleichung (14) mit (18) die folgende Form an:

$$\tau_c \cong - \frac{2\beta \bar{v}_r(0)}{\bar{F}_0} \cdot \frac{[1 - D(0)]}{[1 + \beta]} \ll 1. \quad (23)$$

Dabei ist

$$D(0) = \lim_{\tau_c \rightarrow 0} D(\tau_c) = \frac{\dot{u}_1(0)}{\bar{v}_r(0)}. \quad (24)$$

Die Desaktivierungsfunktion ist für diabatische Stöße einfach durch das Verhältnis der Relativgeschwindigkeit des Endatoms, bezogen auf den Schwerpunkt des Moleküls, zur Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner vor dem Stoß gegeben. Die reduzierte Stoßzeit wird praktisch unabhängig von $\dot{u}_1(0)$, wenn $|D(0)| \ll 1$ gilt.

Adiabatische Stöße

Adiabatisch ist ein Stoß dann, wenn die Stoßzeit im Vergleich mit der mittleren Normalschwingungsdauer groß ist; d. h., wenn man

$$\tau_c \gg 1$$

annehmen kann. Da die Schwingungsfunktion (13) nach (21) beschränkt ist, außerdem (damit keine Mehrfachstöße auftreten) das Massenverhältnis β eine bestimmte Größe nicht überschreiten darf, ist ein adiabatischer Stoß äquivalent mit der Ungleichung

$$\frac{\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma) \tau_c} \ll 1 \quad (25)$$

definiert. Für die Stoßzeit ergibt sich somit aus (14) folgender impliziter Zusammenhang

$$\tau_c = \frac{-2\beta v_r(0)}{\bar{F}_0(1 + \beta/\gamma)} [1 - D(\tau_c)]. \quad (26)$$

Bei nicht zu hoher Anregung des Moleküls, also bei

$$|D(\tau_c)| \ll 1, \quad (27)$$

ergibt sich ein von den Anfangsbedingungen unabhängiger Zusammenhang.

c) *Die Klassifikation der Stoßprozesse nach energetischen und kinematischen Gesichtspunkten*

Schon mit diesem einfachen Modell der repulsiven linearen Abstoßung lassen sich eine Reihe von interessanten Grenzfällen, z. B. die elastischen und unelastischen (Aktivierungs- und Desaktivierungs-) Stöße, diskutieren; dabei wird eine Unterteilung nach kinematischen Gesichtspunkten vorgenommen.

Elastischer Grenzfall

Notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für elastische Stöße ist das Verschwinden des Absorptionskoeffizienten ($a = 0$); aus der Beziehung (16) folgen zunächst zwei verschiedene Möglichkeiten:

$$D(\tau_c) = 1, \quad (28a)$$

$$D(\tau_c) = \frac{-\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma)\tau_c}. \quad (28b)$$

Die Bedingung (28a) liefert ein triviales Ergebnis; man sieht mit (14), daß $q = 0$ ist, also daß *kein* Stoß stattfindet. Für den Fall, daß die Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_r(0)$ negativ ist (Schwerpunkts-Begegnung), erfolgt notwendigerweise ein Stoß zu einem späteren Zeitpunkt. Die Bedingung für einen elastischen Stoß ist also durch die nichttriviale Beziehung (28b) gegeben: mit (14) sieht man, daß bei diesem Fall $q = 2$ ist, d. h. es folgt $\bar{v}_r(\tau_c) = -\bar{v}_r(0)$. Ein elastischer Stoß kann nur bei Schwerpunktsbegegnung stattfinden, denn – wie man formal aus (14) sieht – wegen $q > 0$ muß $\bar{v}_r(0)$ negativ sein (elastische Rückwärtsstreuung).

Aktivierungsprozesse

Die Bedingung für Energieaufnahme ($a > 0$) ergibt mit (16) die folgende Ungleichung

$$(1 - D(\tau_c)) \left(D(\tau_c) + \frac{\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma)\tau_c} \right) > 0, \quad (29)$$

d. h., es ergibt sich formal

$$-\frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)} < D(\tau_c) < 1. \quad (30)$$

(30) soll als Aktivierungsbedingung bezeichnet werden. Kinematisch bedeutet Energieaufnahme

$$\left| \frac{\bar{v}_r(\tau_c)}{\bar{v}_r(0)} \right| < 1. \quad (31)$$

Da $D(\tau_c) < 1$, muß $0 < q < 2$ gelten, d. h. Aktivierung ist nach (14) nur bei einer Schwerpunktsbegegnung ($\bar{v}_R(0) < 0$) möglich.

α *Totale Energieabsorption.* Vollständige Energieaufnahme (kein echter Atomeinfang, weil ja das Potential repulsiv ist) ist durch $a = 1$ bzw. $\bar{v}_R(\tau_c) = 0$

charakterisiert. Mit $\bar{v}_R(\tau_c) = 0$ folgt aus (14) $q = 1$ und somit die Bedingung

$$D(\tau_c) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)} \right\}. \quad (32)$$

Wenn keine innere Anregung vorliegt, setzt man $D(\tau_c) = 0$ und erhält aus (32)

$$1 = \frac{\beta}{2} \cdot \frac{f(\tau_c)}{\tau_c(1 + \beta/\gamma)}. \quad (33)$$

Für diabatische Stöße folgt mit (19) die Bedingung

$$\beta = \frac{\gamma}{\gamma - 2}, \quad \gamma > 2; \quad (34)$$

und für schwere Moleküle ($\gamma \rightarrow \infty$) $\beta = 1$.

β) *Einfach-Stöße*. Einfachstöße sind durch Vorzeichenumkehr der Relativgeschwindigkeit definiert:

$$\text{sign} \{ \bar{v}_R(\tau_c) \} = - \text{sign} \{ \bar{v}_R(0) \}, \quad (35)$$

oder mit (31)

$$0 < - \frac{\bar{v}_r(\tau_c)}{\bar{v}_r(0)} < 1,$$

bzw. mit (14) $1 < q < 2$. Berücksichtigen wir die Beziehung (14), so kann man folgern, daß

$$\frac{-\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)} < D(\tau_c) < \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma)\tau_c} \right] \quad (36)$$

gelten muß. Speziell folgt für nichtaktivierte Moleküle ($D(\tau_c) = 0$) die Bedingung für Einfach-Stöße:

$$\frac{\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma)\tau_c} < 1. \quad (37)$$

Für starke Stöße ($\tau_c \rightarrow 0$) folgt

$$\beta < \frac{\gamma}{\gamma - 2}, \quad \gamma > 2. \quad (38)$$

γ) *Mehrfach-Stöße*. Mehrfachstöße finden dann statt, wenn sich das Vorzeichen der Relativgeschwindigkeit nach dem ersten Stoß nicht ändert, so daß im allgemeinen noch weitere Stoßprozesse folgen können:

$$\text{sign} \{ \bar{v}_R(\tau_c) \} = \text{sign} \{ \bar{v}_R(0) \}. \quad (39)$$

Analog zu der vorhergehenden Diskussion zeigt man, daß

$$0 < q < 1$$

gilt; somit ergibt sich mit (14) die allgemeine Bedingung für Mehrfachstöße

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)} \right) < D(\tau_c) < 1. \quad (40)$$

Speziell für nichtaktivierte Moleküle ($D = 0$) hat man die Ungleichung

$$1 < \frac{\beta}{2\tau_c} \cdot \frac{f(\tau_c)}{(1 + \beta/\gamma)}. \quad (41)$$

Für harte Stöße ergibt sich die Ungleichung

$$\beta > \frac{\gamma}{\gamma - 2} (\gamma > 2); \quad (42)$$

und für schwere Moleküle ($\gamma \rightarrow \infty$) ist $\beta > 1$.

Desaktivierungsstöße

Energieabgabe ist bei einem Stoß durch $a < 0$ definiert. Formal ergibt sich die Desaktivierungsbedingung aus (16) und (14):

$$D(\tau_c) < - \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)} \quad (q > 2), \quad (43)$$

$$D(\tau_c) > 1 \quad (q < 0). \quad (44)$$

Während im Fall (43) eine Desaktivierung bei einer Schwerpunktsbegegnung ($\bar{v}_R(0) < 0$) stattfindet (Rückprallmechanismus), hat man beim Fall (44) eine Desaktivierung bei einer Entfernung der Schwerpunkte (Aufholmechanismus). Natürlich ist dieser zweite Fall nur bei genügend hoch angeregten Molekülen denkbar. In der folgenden Übersichtstabelle haben wir die möglichen Stoßprozesse nach energetischen und kinematischen Gesichtspunkten klassifiziert.

d) Der Grenzfall der harten Abstoßung

Wenn die Stoßzeit t_c sehr viel kleiner als die mittlere charakteristische Schwingungsdauer der Normalschwingungen ist, so gibt es während des Stoßvorgangs keine nennenswerte Energieabwanderung auf das Restsystem. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich in der Grenze adiabatischer Stöße unter Berücksichtigung von (19) zu

$$a_{\text{diab.}} = \frac{4(1 + \beta/\gamma)^2}{(1 + \beta)^2} (1 - D(0)) \left(D(0) + \frac{\beta(1 - 1/\gamma)}{(1 + \beta/\gamma)} \right) \quad (45)$$

Für kollineare Stöße an zweiatomigen Molekülen ergibt sich als Spezialfall eine Beziehung, die schon von Benson [8] angegeben wurde. Für nichtaktivierte Moleküle großer Masse ($\gamma \rightarrow \infty$, $D(0) = 0$) ergibt sich aus (45) die klassische Beziehung (46), die schon in der Theorie der Akkomodation bei Festkörpern bekannt ist [9, 10]:

$$a_{\text{diab.}} (\gamma \rightarrow \infty, D(0) = 0) = \frac{4\beta}{(1 + \beta)^2} \quad (46)$$

e) *Desaktivierung beim Vorliegen hochangeregter Moleküle (strong collisions)*

Da der Ausdruck $\beta f(\tau_c)/2\tau_c(1 + \beta/\gamma)$ höchstens in die Größenordnung von eins kommt (bei nicht zu großen β), ist die Bedingung für einen starken Desaktivierungsstoß nach (16) durch

$$|D(\tau_c)| \gg 1 \cdot (|q| \gg 1) \quad (47)$$

gegeben, d. h. die mittlere (über die Stoßzeit τ_c gemittelte) reduzierte freie Verschiebungsgeschwindigkeit des „Endatoms“ ist viel größer als die reduzierte Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner. Aus (16), (14) und (47) folgt dann

$$a = -q^2 = -\frac{4D^2(\tau_c)}{\left(1 + \frac{\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma)\tau_c}\right)^2} \ll 0. \quad (48)$$

Der Absorptionskoeffizient für “strong collisions” ist also durch das Quadrat des relativen kinematischen Koeffizienten q (14) bzw. im wesentlichen durch das Quadrat der Desaktivierungsfunktion D gegeben. Die Stoßzeit wird näherungsweise nach (14) bestimmt:

$$\tau_c^2 \cong \frac{2\beta}{(1 + \beta/\gamma)} \cdot \frac{u_1(\tau_c) - u_1(0)}{\bar{F}_0}. \quad (49)$$

Die Stoßzeit, und somit auch der Absorptionskoeffizient a , ist also *unabhängig* von der Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_r(0)$ der Stoßpartner vor dem Stoß. Die Stoßzeit τ_c läßt sich aus (49) numerisch bestimmen.

f) *Die Energieübertragung S.Z.-Stöße beim Vorliegen einer mikrokanonischen Schwingungsenergieverteilung des vielatomigen Moleküls*

Der allgemeine Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten (16) soll über die innere Anfangsverteilung des Moleküls, für ein sog. mikrokanonisches Ensemble, gemittelt werden. Eine wesentliche Annahme bei der Durchführung der Mittlung ist, daß die Stoßzeit, die über (14) definiert ist, praktisch von den Anfangsbedingungen des Moleküls unabhängig ist. Diese Vorstellung ist nur dann sinnvoll, wenn das Molekül schwach angeregt ist; eine Ausnahme ist der Grenzfall diabatischer Stöße (Gl. (45)), bei dem die Mittlung exakt durchführbar ist. Im Bereich adiabatischer Stöße ($\tau_c \gg 1$), der über die Forderung (25) definiert wird, ist eine Mittlung bei nicht zu hoch angeregten Molekülen gerechtfertigt. Eine mikrokanonische Verteilung ist hier über die Gleichungen

$$\langle \dot{Q}_j(0) \rangle = \langle Q_j(0) \rangle = 0, \quad (50a)$$

$$\langle Q_j(0) Q_{j'}(0) \rangle = \delta_{jj'} \langle Q_j^2(0) \rangle, \quad (50b)$$

$$\langle \dot{Q}_j(0) \dot{Q}_{j'}(0) \rangle = \delta_{jj'} \langle \dot{Q}_j^2(0) \rangle \quad (50c)$$

und die Beziehung (Gleichverteilungsprinzip):

$$\langle \dot{Q}_j^2(0) \rangle = \lambda_j^2 \langle Q_j^2(0) \rangle = \frac{\langle E \rangle}{(3N - 6) k_1} = \text{const} \quad (50d)$$

für alle Normalschwingungen Q_j ($Q_j = \omega \lambda_j$) des Moleküls definiert. Dabei ist $\langle E \rangle$ als Parameter der mikrokanonischen Verteilung die mittlere innere Energie des Systems. Zur Auswertung von $\langle a \rangle_{\text{M.K.}}$ im Rahmen dieser Voraussetzungen sollen nach (16) nur die Erwartungswerte $\langle D(\tau_c) \rangle$ und $\langle D^2(\tau_c) \rangle$ berechnet werden. Da die Anfangsbedingungen linear in die Desaktivierungsfunktion eingehen, ist $\langle D(\tau_c) \rangle = 0$. Zur Auswertung des Streuungsquadrates der Desaktivierungsfunktion sind die Beziehungen (50a–d) zu berücksichtigen, die innere Koordinate $u_1(\tau)$ läßt sich durch die Normalkoordinaten darstellen:

$$u_1(\tau) = \sum_{j=2}^n T_{j1} \left\{ Q_j(0) \cos(\lambda_j \tau) + \dot{Q}_j(0) \frac{\sin(\lambda_j \tau)}{\lambda_j} \right\}. \quad (51)$$

Gehen wir mit (51) in (14) ein, so erhalten wir mit Hilfe der Definition der Schwingungsfunktion (13) die Beziehung

$$\langle D^2(\tau_c) \rangle = \frac{f(\tau_c)}{2\tau_c} \cdot \frac{\langle Q_j^2(0) \rangle}{\bar{v}_r^2(0)}, \quad (52)$$

oder mit (50d) und (1)

$$\langle D^2(\tau_c) \rangle = \frac{\beta f(\tau_c)}{2(1 + \beta/\gamma)\tau_c} \cdot \frac{\langle E \rangle}{2(3N - 6)E_0}. \quad (53)$$

Setzt man (53) in $\langle a \rangle_{\text{M.K.}}$ ein, so erhält man den Ausdruck

$$\langle a \rangle_{\text{M.K.}} = \frac{4}{\left(1 + \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c(1 + \beta/\gamma)}\right)^2} \cdot \frac{\beta f(\tau_c)}{2\tau_c \left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\right)} \left\{ 1 - \frac{\langle E \rangle}{2(3N - 6)E_0} \right\}. \quad (54)$$

Wenn man dem Molekül die innere Temperatur T_M zuordnet ($\langle E \rangle = (3N - 6) \cdot k_B T_M$) und $E_0 \cong k_B T_0/2$ setzt (T_0 entspricht der Temperatur der relativen kinetischen Energie, der „Badtemperatur“), so wird

$$\langle a \rangle_{\text{M.K.}} \sim \frac{T_0 - T_M}{T_0}. \quad (55)$$

Die Beziehung (54) gilt in der Grenze harter Stöße exakt, nämlich:

$$\langle a \rangle_{\text{M.K., diab.}} = \frac{4\beta \left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\right) \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)}{(1 + \beta)^2} \cdot \left(1 - \frac{\langle E \rangle}{2(3N - 6)E_0}\right). \quad (56)$$

Besitzt das Molekül eine Schwingungsüberschußenergie E^* , die man auf das thermische Gleichgewicht bezieht, so ist die innere Energie durch

$$\langle E \rangle = (3N - 6) k_B T_0 + E^* \quad (57)$$

gegeben (T_0 entspricht dabei der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur). Eine „Aktivierung“ des Moleküls, die evtl. zu einem unimolekularen Zerfall führen kann, kann außer über eine Energieübertragung bei unelastischen Stößen auch, z. B., über optische Anregung und chemische Aktivierung stattfinden [11]. Nimmt man an, daß nach einem solchen Anregungsprozeß sich eine statistische Verteilung der inneren Molekülenergie zwischen bestimmten aktiven

Freiheitsgraden relativ schnell einstellt, wobei die anharmonischen Kräfte zwischen Normalschwingungen für die innermolekularen Relaxationen im wesentlichen verantwortlich sind, wie es auch in der statistischen Theorie unimolekularer Reaktionen von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus (RRKM-Theorie [12]) angenommen wird, so könnte man versuchen, die anschließend durch Stoß mit Gasatomen stattfindenden Desaktivierungsprozesse mit Hilfe der Beziehungen (54) bzw. (56) zu beschreiben. Sind nicht alle Normalschwingungen aktiv, d. h. aktiv im innermolekularen Relaxationsprozess, so kann man in diesen Beziehungen ($3N - 6$) durch die Anzahl N_{eff} der aktiven Normalschwingungen ersetzen, so daß eine effektivere Desaktivierung berechnet wird.

Unsere vereinfachenden Modellüberlegungen eines eindimensionalen S.Z.-Stoßes sollen nun zur Interpretation experimenteller Ergebnisse zur chemischen Aktivierung bzw. von Fluoreszenzausbeutemessungen hochangeregter mehratomiger Moleküle herangezogen werden; die Resultate der übertragenen Energien $|\Delta E|$ (in kcal/Mol) werden einem Übersichtsartikel von Kohlmaier [13] entnommen und sind zusammen mit den theoretischen Werten in der folgenden Tab. 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

System	He _{exp.}	Kr _{exp.}	He _{Theorie}	Kr _{Theorie}
a)	0.085	0.38	0.05	0.04 kcal/Mol
b)	2-3	3-4	0.43	0.52 kcal/Mol
c)	5	5	1.4	2.2 kcal/Mol

a) 3-Dimethylamino-6-aminophthalimid ($3N - 6 = 72$; $E^* \approx 10$ kcal/Mol).

b) Butylradikalsystem ($3N - 6 = 33$; $E^* \approx 43$ kcal/Mol).

c) Cyclopropan ($3N - 6 = 21$; $E^* \approx 100$ kcal/Mol).

Die erwähnten Moleküle werden für zunächst grobe Interpretationen als homogene Ketten mit gleichen Atombausteinen der Masse des Kohlenstoffs angenommen. Wir haben außerdem die Repulsivkraft F_0 über die Steigung des jeweiligen Lennard-Jones-Paarpotentials am elastischen Umkehrpunkt entnommen [1]. Abschätzungen für die hier betrachteten Systeme ergeben, daß für die Energieübertragungsberechnung der Grenzfall diabatischer Näherung (Gl. (56)) angenommen werden kann. Während die statistische Theorie [14] allgemein zu hohe Energieübertragungswerte liefert, außerdem keine quantitative Unterscheidung der Systeme mit den Stoßpartnern He und Kr liefern kann [13], ergeben die hier angegebenen Schätzwerte der stark vereinfachenden Modellbetrachtungen allgemein zu kleine Werte. Wenn man die Komplexität der realen Systeme bedenkt, außerdem berücksichtigt, daß die gemessenen Energieübertragungswerte statistische Mittelwerte über verschiedene Begegnungsmöglichkeiten (Geometrie, Mehrfach-Wechselwirkungen usw.) darstellen, so sind die Resultate der stark modifizierten vereinfachenden Modellbetrachtung verständlich. Eine Verbesserung der Theorie eindimensionaler Zentralstöße unter Berücksichtigung von mehreren Paarwechselwirkungen realistischer Wechsel-

wirkungspotentiale ist in Vorbereitung. Die wahrscheinlich in Zukunft möglichen unelastischen Molekülstrahlexperimente an gerichteten Molekülen lassen erwarten, daß sich direktere Vergleichsmöglichkeiten zwischen Theorie und Experiment ergeben.

Literatur

1. Siré, E. O.: Dissertation, Frankfurt/Main 1971.
2. Kramer, K. H., Bernstein, R. B.: J. chem. Physics **42**, 767 (1965).
3. Toennies, J. P.: Z. Physik **182**, 257 (1965).
4. Brocks, P. R., Jones, E. M.: J. chem. Physics **45**, 3449 (1966).
5. Wu, T. Y., Ohmura, T.: Quantum theory of scattering. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs 1962.
6. Schöttler, J., Toennies, J. P.: Z. Physik **214**, 472 (1968).
7. Secrest, D., Johnson, B. R.: J. chem. Physics **45**, 4556 (1966).
8. Benson, S. W.: The Foundations of Chemical Kinetics. New York: Mc Graw-Hill 1960.
9. Gilbey, D. M.: J. phys. chem. Solids **23**, 1453 (1962).
10. Goodman, F. O.: J. phys. chem. Solids **23**, 1269 (1962).
11. Troe, J.: Ber. Bunsenges. physik. Chemie **72**, 908 (1968).
12. Marcus, R. A.: Unimolecular Reaction Rate Theory. In: Chemische Elementarprozesse, Ed. H. Hartmann. Berlin: Springer-Verlag 1968.
13. Kohlmaier, G. H.: Zwischenmolekulare Energieübertragung. In: Chemische Elementarprozesse, Ed. H. Hartmann. Berlin: Springer-Verlag 1968.
14. Hoare, M.: Molecular Physics **4**, 465 (1961).

Dozent Dr. G. Kohlmaier
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie
der Universität
D-6000 Frankfurt (Main) 1, Robert-Mayer-Str. 11
Deutschland