

Szóráselmélet: kísérletek – egy régi példa

Direkt reaktív ütközések

$\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3 \rightarrow$ visszaszórás!

$\text{K} + \text{I}_2 \rightarrow \text{KI} + \text{I} \rightarrow$ előre szórás!

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{I}$ csere , anomális viselkedés

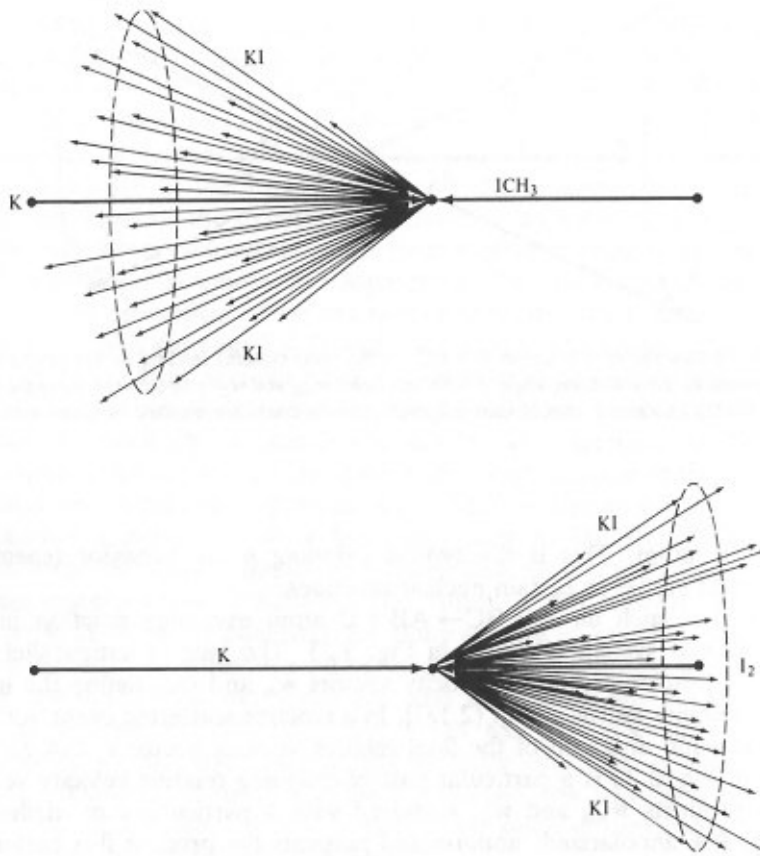
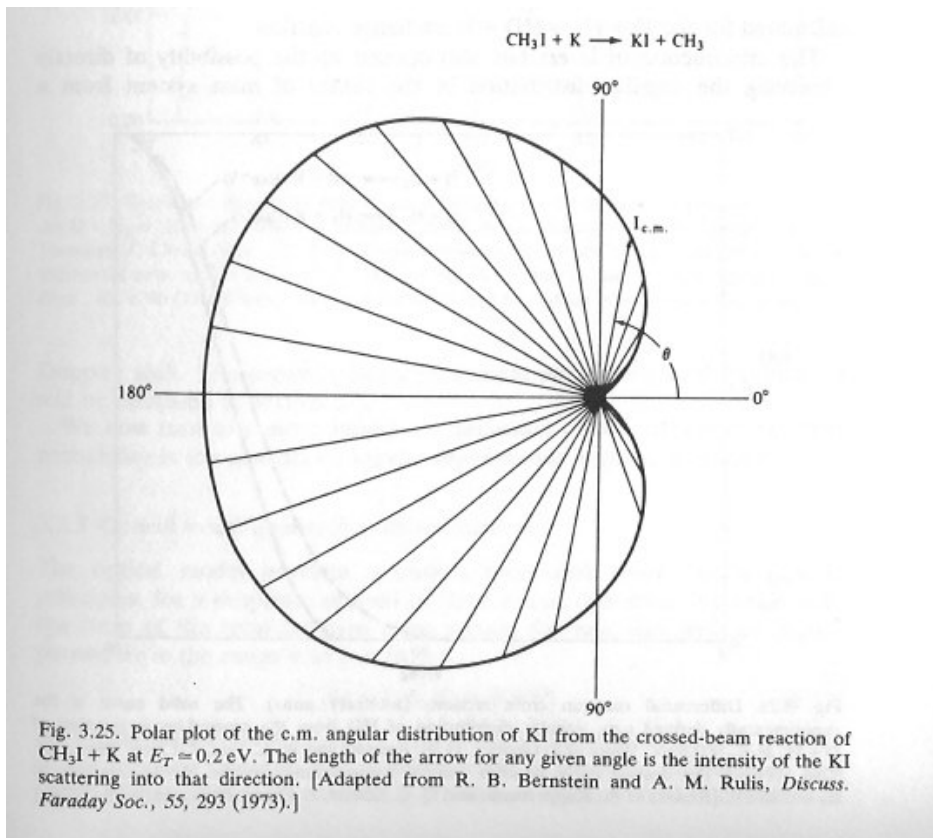
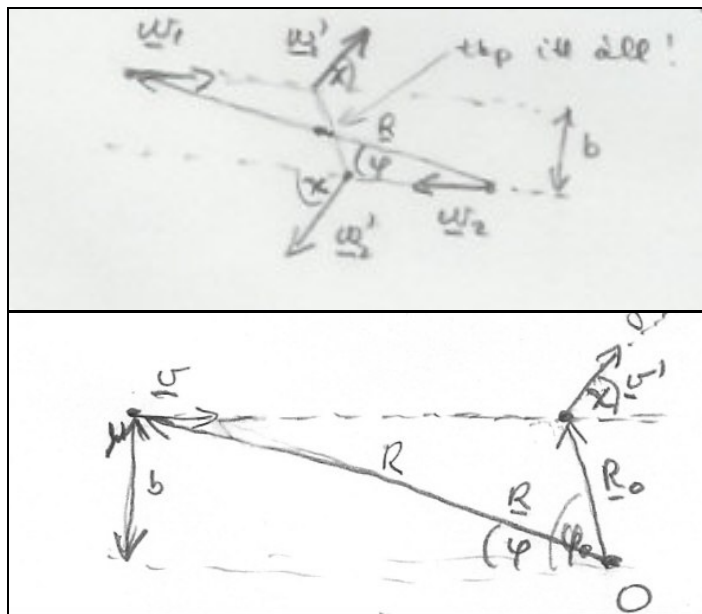


Fig. 3.24. The “cones” containing most of the products’ intensity (in the c.m. system). For the $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$ reaction (top), the KI product appears primarily in the backward (rebound) direction; not so for the KI from $\text{K} + \text{I}_2$ (bottom), which shows typical stripping behavior. The cones shown contain most, but not all, of the angular distribution of the KI flux.



Ütközés általános kép:



- χ (Θ a szövegben később ...) ugyanaz mint ha a μ mozogna $V(R)$ térben.
- hengersizimetriát mutat a szórt termék fluxusa a φ függvényében.

- preferenciális szórás: a képződött „komplex” nem forog, reakció gyorsabb annál! (együtt maradás ideje kevesebb mint $1 \text{ ps} \sim 1$ rotációs periódus) \Rightarrow ha szögeloszlás nem szimmetrikus
 \Rightarrow direkt reakciók esete

Differenciális reaktív hatáskeresztmetszet

Hasonlóan mint differenciális (rugalmas) szórási hkm.

$$d\dot{N}_R(\Theta, \varphi) = F_i I_R(\Theta, \varphi) d\omega$$

$$\frac{d\dot{N}_R(\Theta, \varphi)}{d\omega} = (F_A \cdot N_B) I_R(\Theta) \quad \text{ahol}$$

$$I_R(\Theta) = \sigma_R \cdot P_R(\Theta, \varphi) \quad \sigma_R: \text{integrális reakció hkm.}$$

$$P_R(\Theta, \varphi): \text{val. sűrűség függvény}$$

Tudjuk, hogy:

$$d\sigma = 2\pi b db,$$

ha reakció is van:

$$d\sigma_R = 2\pi b P(b) db$$

$$\Rightarrow d\sigma_{NR} = 2\pi b (1 - P(b)) db$$

- bevezetjük: $d\sigma_{NR}^\circ = 2\pi b db$ (ha $P(b) = 0$), $d\sigma_R$: csökkenti σ_{NR}° -t!

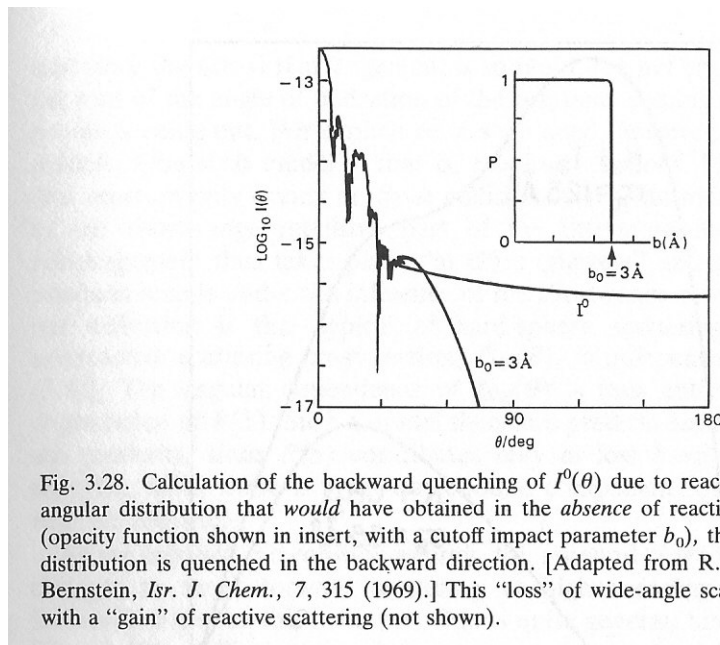
- De: $\frac{d\sigma}{db}$ nem mérhető;

- Ami mérhető: $I_{NR}(\Theta) \Rightarrow P(b)$ alacsony b -nél valószínű, ezért $d\sigma_{NR}$ csökken a visszaszórás irányába ($\Theta \sim 180^\circ$)

- $\Theta \sim 180^\circ$ -nál csökken $d\sigma_{NR} \Rightarrow$ ennek mérhető mennyiségek terminológiájában az felel meg $\Rightarrow I_{NR}^\circ$ levág, elnyelődik I_R által!

$$- I_{NR}(\Theta) = [1 - P(b)] I_{NR}^\circ(\Theta)$$

Visszaszórási model: K + CH₃I reakció



Kis ütközési paramétereknél → visszaszórás → termékek keletkezése
→ kiindulási anyagok visszaszórása lecsökken

Előreszórás: K + I₂ reakció

Nagy impakt paraméterek is hatásosak!

⇒ $P(b) \sim 1$ nagy b -kre is! (7 Å!)

⇒ K ellopja a I-t

lecsupaszító mechanizmus; stripping mechanism

⇒ mivel $\sigma_R = 2\pi \int bP(b)db$ → nagy paraméter nagyobb súllyal járul σ_R -hez

→ kis Θ értékeknél található nagyobb fluxust eredményez!

Itt is van visszaszórás, de a kis szögű szórás sokkal valószínűbb!

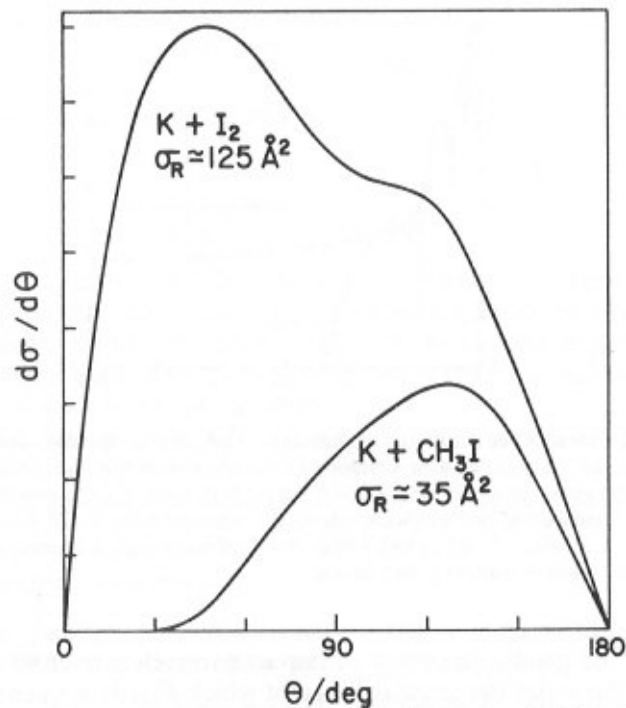


Fig. 3.29. The complete angular distribution of KI for the $K + I_2$ and $CH_3I + K$ reactions for $E_T = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Plotted is the polar differential reaction cross section $2\pi \sin \theta I_R(\theta)$ versus θ . When integrated over θ , this gives directly the reaction cross section σ_R . [Adapted from the experimental results of K. T. Gillen, A. M. Rulis, and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 54, 2831 (1971); A. M. Rulis and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 57, 5497 (1972).]

Klasszikus kifejezés:

$$I(\Theta) = \frac{b}{\sin \Theta \cdot \left(\frac{d\Theta}{db} \right)}$$

Miért említtem meg ezt a fajta reakciót?

Direkt reakciók esetén még jól használható az előzőekben kialakított terminológia (kapcsolat χ és b között), ugyanis a reaktánsok nem töltenek el „hosszú” ($< 1 \text{ ps}$) időt együtt!