

Molekuláris dinamika: háromtest potenciálfelületek szemléltetése

Háromtest potenciálfelületek

- láttuk milyen fontosak az energiaviszonyok, ezért kell a potenciális energiát ismernünk!

⇒ a teljes pot. energiát a rendszer konfigurációjának fv.-ben (ezt már láttátok...)

⇒ Probléma: 3 atom → 3 koordináta (3 szab. fok!)

⇒ közelítés (egyszerűsítés): kollineáris elrendeződés (1 szab. fok rögzítve van)

⇒ potenciál kontúrtérképként ábrázoljuk

Jellemzői:

- termékek és kiindulási anyagok völgye

- minimum energia út (MEP). Reakciókoordináta (minimum energiát követelő út) ⇒ megmagyarázza, hogy az energiagáttal rendelkező reakciónál az energiagát << disszociációs energia (< 10 % $H_2 + H$ -ra) ⇒ nem szekvenciális, hanem összehangolt mozgás vezet a kiindulási völgyből a termékekébe.

Fontos: a reakció egy pot. felületen játszódik →
→ ez a Born – Oppenheimer közelítés következménye!

- nyeregponthoz fogalma

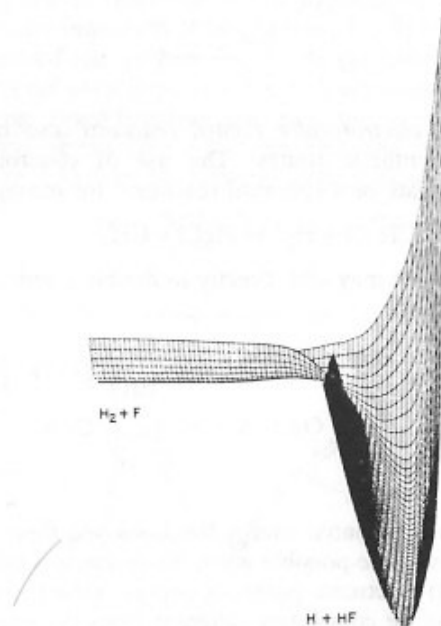


Fig. 4.3. (a) Perspective plot of *ab initio* computed potential energy surface for the collinear FH_2 system, appropriate to describe the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$, viewed from the exit valley. [Adapted from C. F. Bender, P. K. Pearson, S. V. O'Neil, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, *56*, 4626 (1972) and H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.*, *89*, 5336 (1985).]

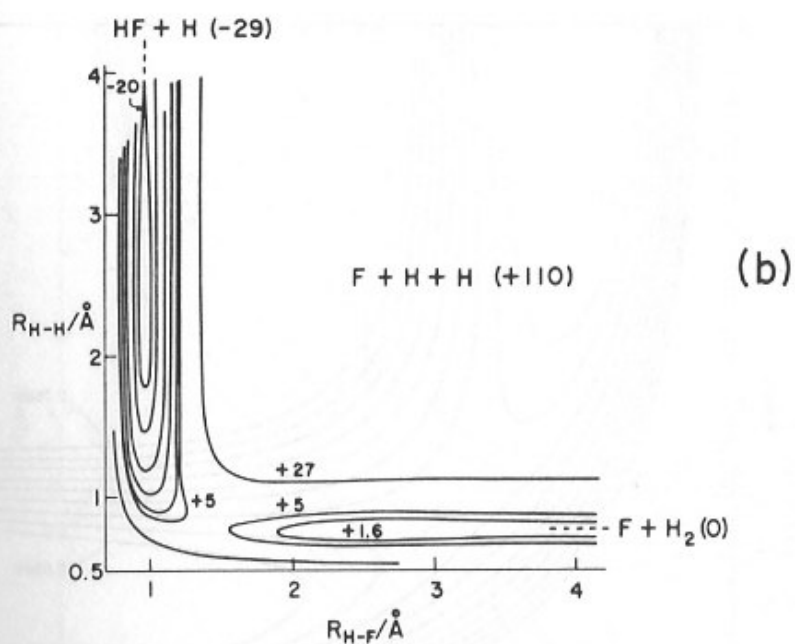


Fig. 4.3. (b) Contour map corresponding to (a). Energy contours in kcal mol^{-1} .

Még két fogalom:

- vonzó potenciál felület: kis gát a bejáratnál völgyben → energia korán felszabadul → gerjesztett vibrációs állapot
- taszító potenciál felület: gát a kijáratnál völgyben

korreláció: exoergikus reakciók → korai gát → $\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{HX} + \text{H}$ sorban, ahol X halogén → endoergikus irány → gát tolódik a reaktánsok felé (Hammond-elv; szerves kémia!)

Szintvonalas ábrák

- bizonyos orientációnak felelnek meg!
- gát magassága változik az orientációval.

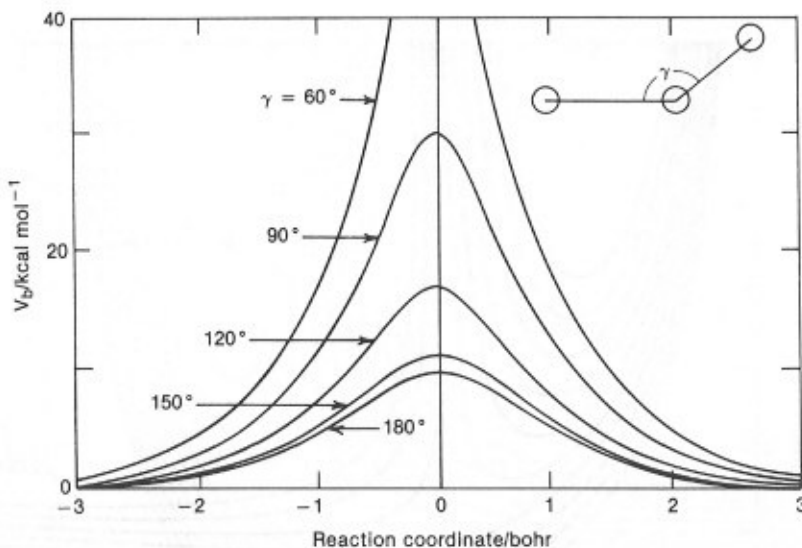


Fig. 4.5. Potential energy barriers for the reaction of $\text{H} + \text{H}_2$ at several fixed bond angles as a function of the reaction coordinate (along the minimum-energy path) for the LSTH surface. The global minimum of the barrier is for the collinear approach (180°), with a value of $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Polár reprezentáció

⇒ kevésbé részletes illusztráció

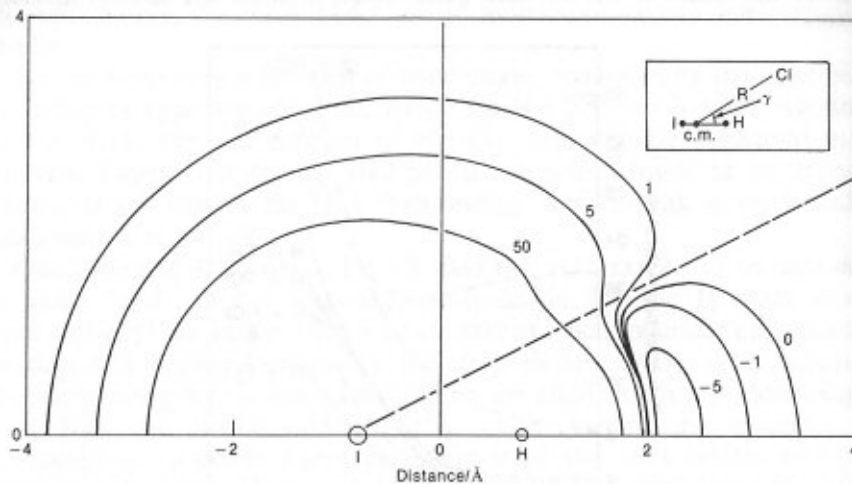


Fig. 4.17. A polar representation of a potential contour map for the ClHI system, based on a semiempirical LEPS computation. The potential energy contours (energy in kcal mol⁻¹) show the dependence of the potential on the approach angle γ of the Cl and on R , the distance to the HI center of mass (see insert) at a fixed H-I separation. The dashed line shows the cone of approach within which the chlorine can abstract the H atom. [Adapted from C. A. Parr, J. C. Polanyi, and W. H. Wong, *J. Chem. Phys.*, 58, 5 (1973).]



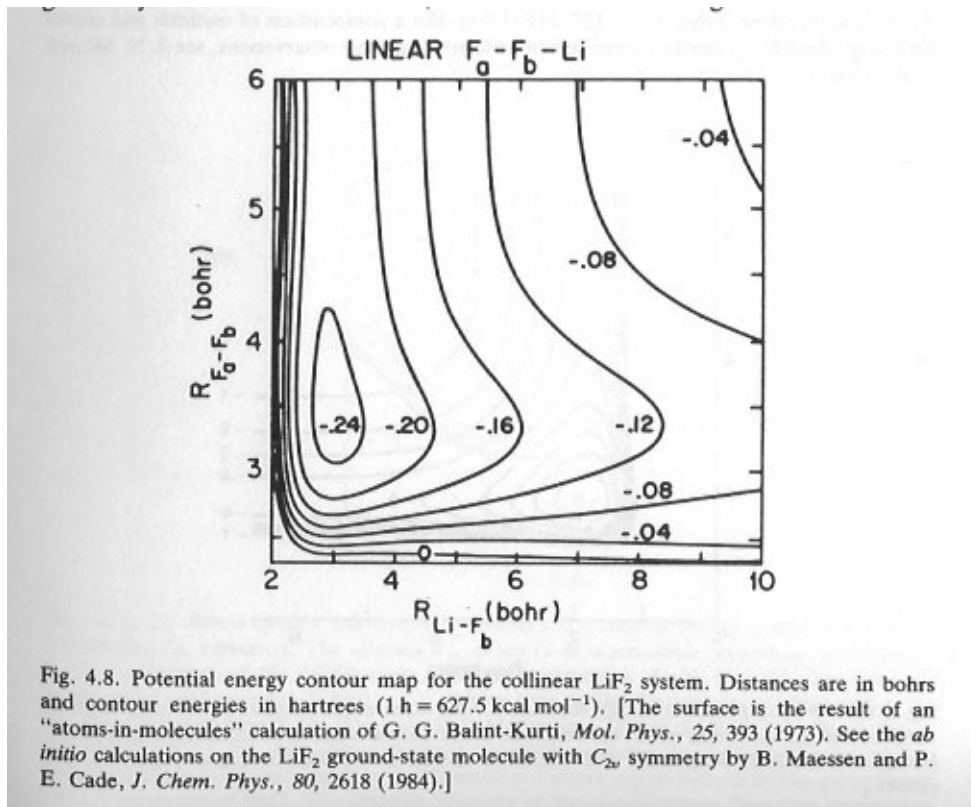
ekvipotenciális kontúrok R és γ függvényben.



nagy térigényű csoport fogalmát szemléletessé tehetjük.

→ kvalitatív magyarázat: általános kémiából ismert AO reprezentációval, a hfv. csomósíkjainak számával és a hfv. fázisával ⇒ így juthatunk el az ún. Walsh diagrammokhoz .

Másfajta potenciál felület: potenciál minimum nyeregpont helyett!



⇒ stabil poliatomos molekula létrejöttét jelzi.

⇒ kis vibr. energia → völgyben maradhat

⇒ nagy energia → disszociáció

(Unimolekulás disszociáció egy fél ütközésnek felel meg egy ilyen pot. energia felületen.)

Molekula aktiválása: pl. multifoton v. felharmonikus gerjesztéssel!

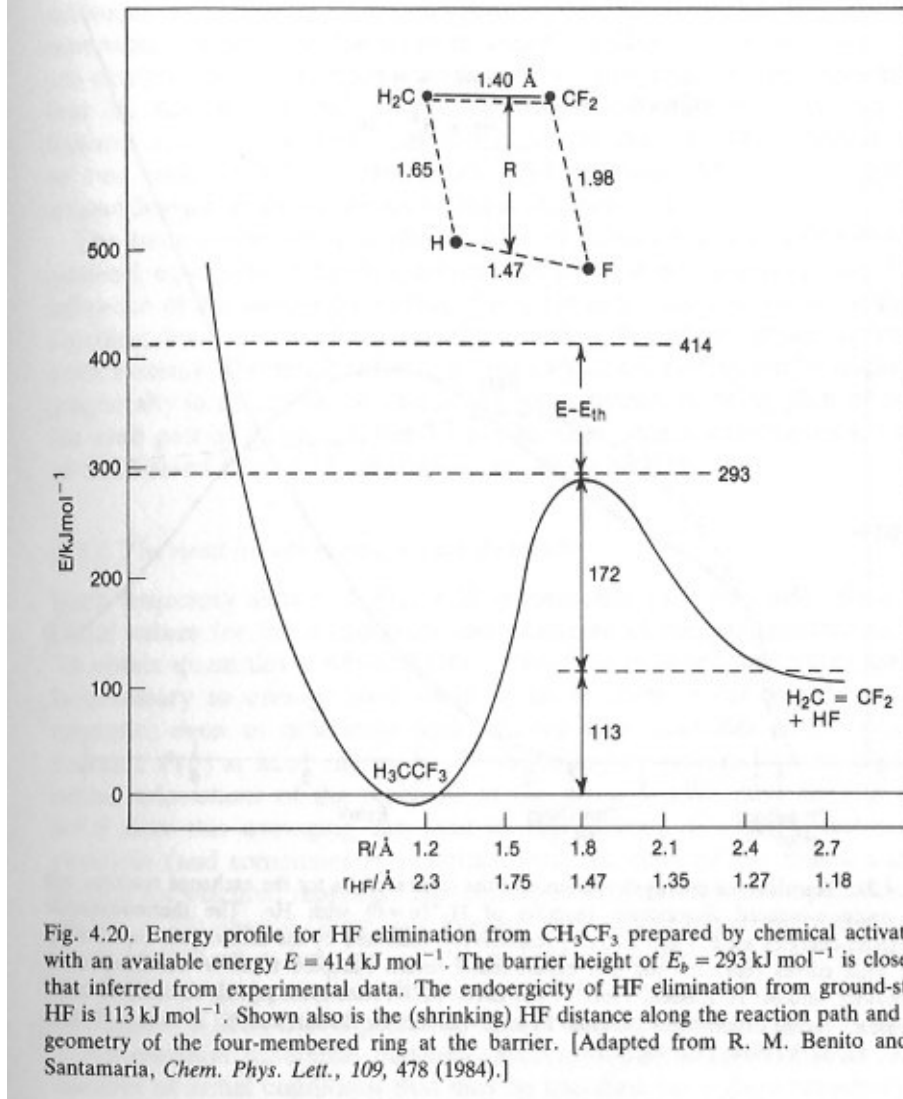
$\Delta v = 1$, de lehet ennél nagyobb is!!

(szigony mechanizmus mindjárt következik!)

Még egy utolsó példa: ragadós („sticky”) ütközés



potenciál gödör:



- ragadós ütközés – disszociáció időigényes < 1 ps
- Lindemann-Hinselwood unimolekulás reakciók elmélete (sok rezgési DOF, egybe kell koncentrálnia az energiának a gödör elhagyásához!)
- kémiai aktiválásban felszabaduló energia: $\approx 400 \text{ kJ/mol}$
- gödörből kimászáshoz $\approx 300 \text{ kJ/mol}$ szükséges!
- tipikus közti termék