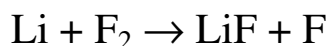


Molekuláris dinamika: kvalitatív vizsgálatok

Egy kvalitatív példa: szigony mechanizmus

(kitérő – potenciál felületek előtt kitalált mechanizmus)

Azt illusztrálom, hogy potenciál felületek ismerete nélkül is a kémiai intuíció segítségével kiötölhetők olyan egyszerű modellek, melyek segítségével kvalitatív képet kaphatunk a végbemenő elemi események molekuláris mechanizmusáról.



$\sigma \sim 200 \text{ \AA}^2$: nagyon nagy érték!

Magyarázata: Polányi

- Li vegyérték elektron – transzfer (5 – 10 Å távolságból is!)
- ion – pár \Rightarrow Coulomb-vonzás \Rightarrow Li^+F_2^- komplex
- $\text{Li}^+\text{F}_2^- \rightarrow \text{LiF} + \text{F}$

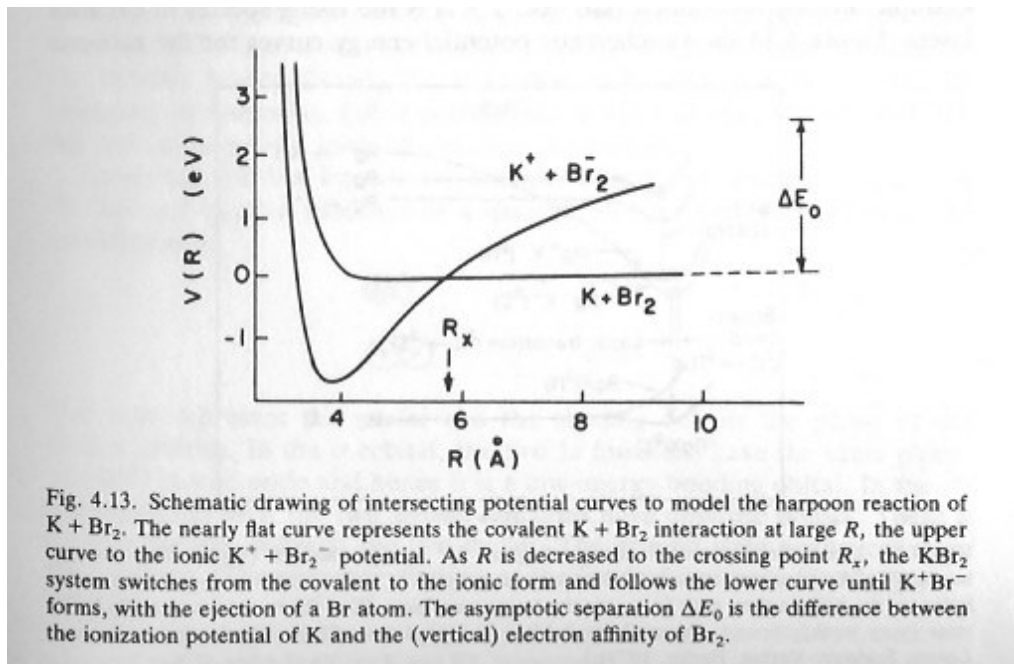
A szigony a Li vegyértékelektronja.

Energetika:

$\text{IP}(\text{Li}) > \text{EA}(\text{F}_2) \Rightarrow$ nagy távolságokban endoergikus \Rightarrow nem megy végbe.

Közeledéskor azonban \rightarrow Coulomb vonzás exoergikussá teheti a reakciót.

\Rightarrow Sematikus potenciál felület: potenciál-keresztezés \Rightarrow nem-adiabatikus reakció, Born - Oppenheimer közelítés nem teljesül!



Reakció végbemenetelének energetikai feltétele: $-\frac{e^2}{R_x} < -\Delta E_0 - \frac{c}{R_x^6}$

$$\left(\Delta E_0 - \frac{e^2}{R_x} < -\frac{c}{R^6} \right)$$

R_x -nél a keresztezési pontnál egyenlőség! ($\Delta E_0 = IP - EA$)

$$\downarrow$$

$$R_x / \text{\AA} \approx \frac{e^2}{\Delta E_0} = \frac{14.4}{\Delta E_0 (eV)}$$

Másképp: ha a reaktánsok közelednek az ionos rendszer teljes energiája alacsonyabbá válhat mint a semleges részecskéket tartalmazó rendszeré!

Ha $R < R_x \Rightarrow$ reakció azonnal bekövetkezik $\Rightarrow P(b) = 1 \Rightarrow \sigma_R \approx \pi R_x^2$

\downarrow

R_x nő, ha IP csökken (ΔE_0 is csökken) - Li, Na... Cs sorrendben...

\downarrow

ezen az elven működik a nemesgáz – halogenid excimer lézer \Rightarrow egyszerű modellek szerepére világít rá ez a példa.