Makroszkopikus kinetika mikroszkopikus dinamikája 1.

Célok:

1) a termális sebességi állandó ($k(T)$) levezetése a részletes hatáskeresztmetszetekből
2) időtükrözés szimmetriájának felhasználásával bármely potenciálra érvényes összefüggések (dinamikai összefüggések) levezetése
3) annak illusztrálása, hogy az erősebben átlagolt mennyiségek könnyebben megkaphatók, mint a részletesebb mennyiségek ($k(T)$ vs. σ_R).

Állapot – állapot sebességi állandók

Mai kísérleti technikák célja:

specifikus kiindulási állapot
↓
↓ reakció (változás)
↓
termék eloszlás vizsgálata

Végső cél: specifikus kiindulási kvantum állapotból, specifikus termék állapotba juttatás egy „élesen” definiált üzközési sebességnél → ez a teljesen lecsupaszított elemi dinamika.

a) Elemi dinamikai kísérlet → termékek összegyűjtése → a szórási szög szerinti integrálás → $\sigma_R(i \to f)$: állapot-állapot reaktív hatáskeresztmetszet

b) i → f specifikus átmenet, de átlagolni kell a relatív sebesség eloszlásra (a sebesség Maxwell-féle termális eloszlását tételezzük fel adott T-n a transzlációs mozgásra)

$$\Rightarrow\ f(v)d\mathbf{v}=\left(\frac{\mu}{2\pi\tilde{k}T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2\tilde{k}T}\right)d\mathbf{v} \qquad d\mathbf{v}=dv_x dv_y dv_z \qquad d\mathbf{v}=?$$

c) korábbról ismerjük az állapot-állapot sebességi állandót:

$$k(T)=<v\sigma_R>$$

$\Downarrow$ ugyanígy

$k(i\to f,T)=<v\sigma_R(i\to f)>$ $\qquad$ $k(i\to f,T)$: állapot – állapot sebességi állandó

$\Downarrow$

$$k(i\to f,T)=\int f(v)v\sigma_R(i\to f)d\mathbf{v}$$

$$d\mathbf{v}=v^2d\hat{v}\cdot dv$$

$d\hat{v}$: **v** irányába eső térszög, ami 4π-re integrálódik

$v^2d\hat{v}$: felület

$v^2d\hat{v}\cdot dv$: térfogat a sebességtéren

$$k(i\to f,T)=\left(\frac{\mu}{2\pi\tilde{k}T}\right)^{3/2}\iint v^2d\hat{v}dv\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2\tilde{k}T}\right)v\sigma_R$$

$$k(i\to f,T)=\left(\frac{\mu}{2\pi\tilde{k}T}\right)^{3/2}\cdot 4\pi\int v^3\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2\tilde{k}T}\right)\sigma_R(i\to f)dv$$

$\uparrow$

a térszög kiintegrálása után

Kell: $E_T=\frac{\mu v^2}{2}$ relatív kinetikus energia (mikor a részecskék távol vannak!!!)

$$dE_T=\mu v dv \qquad dv=\frac{1}{\mu v}\cdot dE_T$$

$$k(i\to f,T)=\left(\frac{\mu}{2\pi\tilde{k}T}\right)^{3/2}\cdot 4\pi\int\frac{2E_T}{\mu^2}\cdot\exp\left(-\frac{E_T}{\tilde{k}T}\right)\sigma_R(i\to f)dE_T$$

$\uparrow$

$v^2=\frac{2E_T}{\mu}$ $\quad$ és $vdv=\frac{dE_T}{\mu}$

$\downarrow$

$$v^3dv=\frac{2E_T}{\mu^2}dE_T$$

Két hasznos alak

a) $E_T = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ segítségével, ahol k a hullámszám

$$k(i \to f, T) = \left(\frac{h^2}{2\pi\mu\tilde{k}T}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty dE_T \hbar^{-1} \left(\frac{k_{if}^2}{\pi}\right) \cdot \sigma(i \to f) \exp\left(-\frac{E_T}{\tilde{k}T}\right)$$

ezt később használjuk. (k_{if} jelölés csak azért, hogy tudjuk, hogy hullámszám! Vigyázat: háromféle k-nk van!)

b) $k(i \to f, T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \cdot \int_0^\infty \left(\frac{E_T}{\tilde{k}T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_T}{\tilde{k}T}\right) \cdot \sigma_R(i \to f) \cdot d\left(\frac{E_T}{\tilde{k}T}\right)$

a dimenziómentes $\frac{E_T}{kT}$ lesz a változónk…

$\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \langle v \rangle$! (gázok kinetikus elméletből pl.)

- k dimenziója: $[k] = [\langle v \rangle] \cdot [\sigma_R] = \frac{\text{tf.}}{\text{idő}}$
- $k = \langle v\sigma \rangle = \langle v \rangle \cdot \int \ldots \neq \langle v \rangle \cdot \langle \sigma_R \rangle$

Példa: energiagáttal rendelkező reakciók

- legyen $\sigma_R = \pi d^2 \left(\frac{1 - E_0}{E_T}\right)$ ha $E_T \geq E_0$, egyébként 0.
- ezt az összefüggést kvalitatív módon vezettük be korábban amikor σ_R - E_T függését vizsgáltuk energiagáttal rendelkező reakciókra!

> Emlékeztető:
>
> $\sigma_R = \int_0^{b_{\max}} 2\pi b\, db$
>
> $b_{\max}$ az az ütközési paraméter ami még reakcióra vezet.
>
> $E_T \geq E_0 + \frac{E_T b^2}{d^2}$
>
> $E_0 = V(d)$, ahol d az a távolság, ahol $V(d)$ a legmagasabb.
>
> $\frac{E_T b^2}{d^2}$: centrifugális taszítás

- tételezzük fel, hogy σ_R független i-től, f-től!

$$k(T) = \pi d^2 \left(\frac{8\tilde{k}T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{\tilde{k}T} \right)$$ (integrálás $\int_{E_0}^{\infty} \ldots$ és részenként)

standard ütközési elmélet eredménye!!!

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_0}{\tilde{k}T} \right)$$ Arrhenius

$A = \pi d^2 <v> \sim T^{1/2}$

- de ez nem jó! (tapasztalat gyakran nem igazolja!)
- nincs pl. sztérikus tényező!
- σ_R függ i-től, f-től!
- σ_R nem csak E_T-től függ (rotációtól is)