

# Makroszkopikus kinetika mikroszkopikus dinamikája 3.

## Közelítések $k(T)$ számításához

Legfontosabb: vissza nem térő konfiguráció koncepciója!



a pot. felületen létezik egy kritikus konfiguráció.

Közelítés!

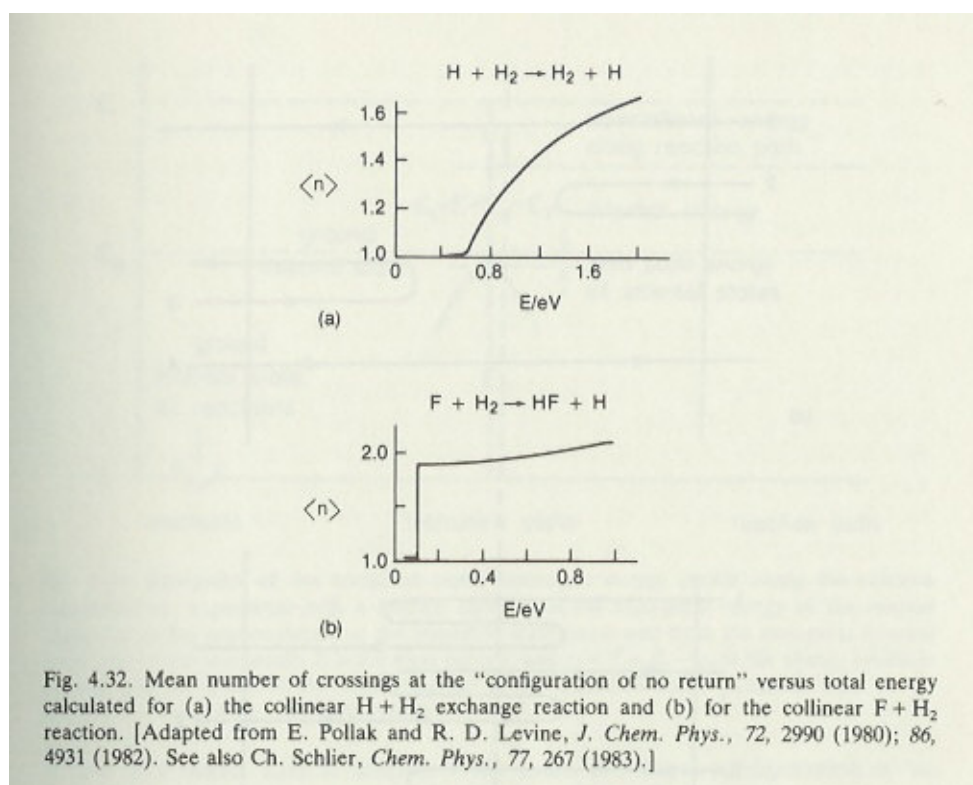


ha ezt eléri a rendszer  $\Rightarrow$  végbemegy a reakció!

Előnye: elég a kritikus konfigurációt nézni és számolni!

Energia gáttal rendelkező reakciók :

$\rightarrow$  nyeregpont – jó első közelítés (kis energiák)



$\rightarrow$  kritikus konfiguráció: átmeneti állapot!  
(ez közelítő, majd pontosítjuk!)

## Trajektória típusok

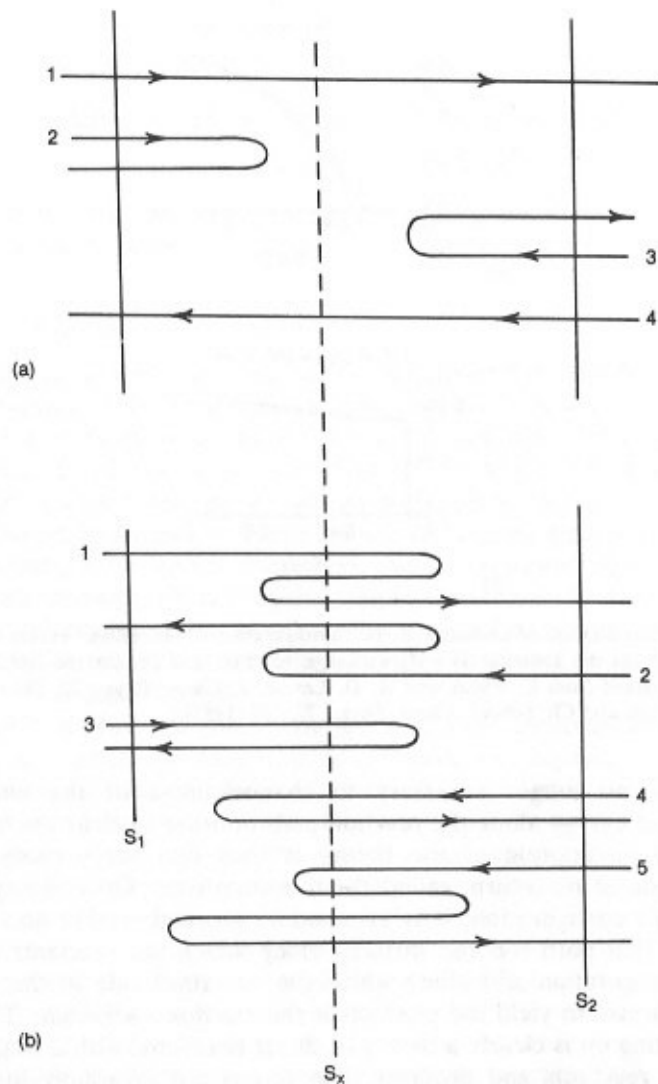


Fig. 4.33. (a) Schematic drawing of different types of trajectories for the case of a transition state that is a real configuration of no return (see text). Trajectories 1 and 4 are "reactive" and 2 and 3 "nonreactive." (b) Same as in (a) but for the case in which trajectories can recross the transition state. Trajectory 1 is reactive (with three crossings) and trajectory 2 its inverse. Trajectories 3, 4, and 5 are nonreactive (with two, two, and four crossings, respectively). Here  $S_1$  and  $S_2$  denote initial and final states, and  $S_x$  the transition state.

Az élet egyszerűbb a vissza nem térő konfiguráció fogalmával!!!



átmeneti állapoton átmenő trajektóriákat kell megszámolni!

## A sebesség meghatározása

### A trajektóriák száma

- $E$  és  $E+dE$  közötti energiájú reaktánsok trajektóriáit számoljuk
- Tételezzük fel, hogy van egy ún. reakciókoordináta, amely mentén lezajlik a reakció.
- Jellemezzük két mennyiséggel –  $q$  (reakciókoordináta) és  $p$  (rendszer impulzusa a reakciókoordináta mentén).  
( $\rightarrow$  az elemi levezetés  $\Rightarrow$  később pontosítom)

$$dpdq \geq h$$

Határozatlansági reláció:  $p$  és  $q$  együttes mérésének bizonytalansága.

$$\frac{dpdq}{h} \geq 1 \Rightarrow \text{Legyen } \frac{dpdq}{h} \text{ egyenlő a trajektóriák számával...}$$

- $q$  mentén,  $q$  és  $q+dq$  között a rendszerünk rendelkezik valamiféle  $p$  impulzussal. Mivel folytonos impulzus eloszlásról van szó csak azt tudjuk megmondani, hogy  $p$  és  $p+dp$  között hány rendszer „van”.
- Fontos számítási szabály (határozatlansági reláció miatt):

$$\text{Trajektóriák száma } p \text{ és } p+dp \text{ között} \Rightarrow \frac{dpdq}{h}$$

- o Trajektóriák száma:

$$N^\ddagger(p, q) dpdq$$

$N^\ddagger(p, q)$ : valószínűségi sűrűség fv.

- A  $dpdq=h$  nagyságú területen max. csak 1 trajektória tartózkodhat (egyébként sérülne a határozatlansági reláció)
- Így ezzel a feltételezéssel vizsgálva:

$$N^\ddagger(p, q)h = 1 \quad (\text{a választott } p \text{ és } q \text{ környékén})$$

- Következménye:

$$N^\ddagger(p, q) = \frac{1}{h}$$

(fenti „legyen” állítás másképp: valószínűség sűrűség legyen:  $\frac{1}{h}$ )

- $N^\ddagger(p, q)dp = \frac{dp}{h}$  a trajektóriák száma  $p$  és  $p+dp$  közötti impulzussal (egységnyi  $q$ -ra vonatkoztatva).

$$(\text{Egydimenziós számsűrűség: } \frac{N^\ddagger(p, q)dpdq}{dq} = \frac{dp^\ddagger}{h})$$

## A vissza nem forduló konfiguráción áthaladás sebessége

- Az energia particionálása:

$$E = E_0 + \varepsilon_I + \varepsilon_T$$

$E_0$ : átmeneti állapot zéróponi energiája

$\varepsilon_I$ : átmeneti állapot belső energiája

$\varepsilon_T$ : átmeneti állapot transzlációs energiája

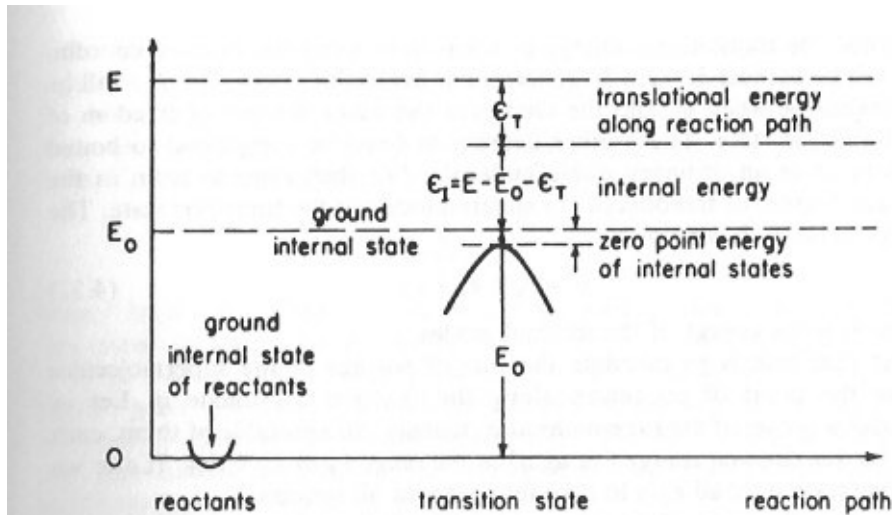


Fig. 4.34. Energetics of the transition state: Schematic energy profile along the reaction coordinate for a potential with a barrier. Here  $E_0$  is the zero-point energy of the *internal* vibrations of the supermolecule at the transition state (measured from the zero-point internal state level of the reactants),  $E$  is the total energy, and  $\epsilon_I = E - E_0 - \epsilon_T$  is the energy available for the internal states of the supermolecule at the transition state. [Adapted from R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, 2658 (1965).]

Nekem  $\epsilon_T$  kell!

- $\epsilon_T$ -hez tartozik  $v$  és  $p$  ( $q$  mentén):

$$v^\ddagger = \dot{q}^\ddagger \quad p^\ddagger = m^\ddagger v^\ddagger = (2m^\ddagger \epsilon_T)^{1/2}$$

$$\epsilon_T = \frac{p^{\ddagger 2}}{2m^\ddagger} \Rightarrow d\epsilon_T = \frac{p^\ddagger dp^\ddagger}{m^\ddagger}$$

- átmenet sebessége ( $\epsilon_T$  és  $\epsilon_T + d\epsilon_T$  intervallumban)

$dr^\ddagger = v^\ddagger dN^\ddagger$  ( $dN^\ddagger$  részecskeszám per egységnyi hossz  $q$  mentén, vagyis egydimenziós részecskeszám sűrűség).

$$dN^\ddagger = \frac{dp^\ddagger}{h} \text{ ld. számolási szabály!}$$

$$dr^\ddagger = \frac{v^\ddagger dp^\ddagger}{h} = \frac{p^\ddagger dp^\ddagger}{hm^\ddagger} = \frac{d\epsilon_T}{h}$$

Mj.: egy bizonyos  $\epsilon_I$  -hez tartozik ui.  $(E - E_0) - \epsilon_I = \epsilon_T$  (egy belső állapotra ( $\epsilon_I$ -vel)) . Nem függ  $\epsilon_T$ -től!!!

-  $E$  partícionálható  $\varepsilon_T$  és  $\varepsilon_I$  között sokféleképp



minden egyes szupermolekula belső állapot ( $\varepsilon_I$ )  $\frac{d\varepsilon_T}{h}$ -val járul hozzá az átmenet sebességhez, így  $E$  és  $dE$  között a differenciális reakciósebesség:

(Feltétel:  $dr^\ddagger$  ugyanaz különböző  $\varepsilon_I$ -értékekre!)

$$dR^\ddagger = k(E)dE = \sum_{n^\ddagger} dr^\ddagger = \sum_{n^\ddagger} \frac{d\varepsilon_T}{h} = \sum_{n^\ddagger} \frac{dE}{h}$$

$n^\ddagger$ : azon belső állapotok száma, amelyekre

$$0 < \varepsilon_T \leq E - E_0,$$

adott  $\varepsilon_I$ -re pedig  $d\varepsilon_T = dE$ . Így:

$$k(E) = \sum_{n^\ddagger} \cdot \frac{1}{h} = \frac{N_{\ddagger}(E - E_0)}{h}$$

$(E - E_0)$ : nem szorzó tényező, hanem változó!

$N_{\ddagger}(E - E_0)$ : azon belső állapotok száma, amelyekre

$$\varepsilon_I \leq E - E_0$$

### A potenciális energia felület a nyeregponthoz közelében.

Csak számolni kellene! Belső állapotok sűrűségének közelítése könnyebb egy sűrűségfüggvénnyel:

$$\rho_{\ddagger}(\varepsilon_I) = \frac{dN_{\ddagger}}{d\varepsilon_I}$$

majd  $\Sigma \rightarrow \int$  közelítés:

$$N_{\ddagger}(E - E_0) = \int_{\varepsilon_I=0}^{E-E_0} \rho_{\ddagger}(\varepsilon_I) d\varepsilon_I$$

$N_{\ddagger}(E - E_0)$  újabb interpretációja!

## Átmeneti komplex elmélet

Legfontosabb feltételezés: kiindulási anyagok termális egyensúlyban vannak.

⇒ ebből következik egy időtől független állapotsűrűség-függvény:

$$\rho_{\ddagger}(E - E_0) = \frac{dN_{\ddagger}}{d(E - E_0)}$$

Ez használható az előző fejezet eredményével:

$$k(T) = \frac{\tilde{k}T}{h} Q^{-1} \int_0^{\infty} \frac{dN_{\ddagger}(E)}{dE} \cdot \exp\left(-\frac{E}{\tilde{k}T}\right) dE$$

Az egyenlet változójának cseréjével:

$$E \rightarrow \varepsilon_I = E - E_0$$

$$k(T) = \frac{\tilde{k}T}{hQ} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{\tilde{k}T}\right) \cdot \int_0^{\infty} d\varepsilon_I \cdot \rho_{\ddagger}(\varepsilon_I) \exp\left(-\frac{\varepsilon_I}{\tilde{k}T}\right)$$

$$\boxed{k(T) = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot \frac{Q_{\ddagger}}{Q_T Q_I} \exp\left(-\frac{E_0}{\tilde{k}T}\right)}$$

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon_I \cdot \rho_{\ddagger}(\varepsilon_I) \exp\left(-\frac{\varepsilon_I}{\tilde{k}T}\right) = Q_{\ddagger}$$

$Q_{\ddagger}$ : az átmeneti komplex belső állapotaira vonatkozó partíciós fv.

$$Q = Q_T Q_I$$

$Q_T$ : relatív transláció,  $Q_I$ : belső állapotok partíciós fv.-e a reagensekre nézve!