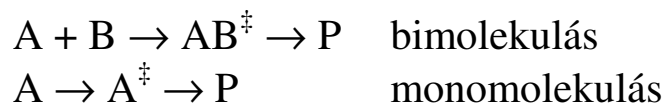


A TST elmélet dinamikai leírása

Általános kezelés

- klasszikus részecskék, közöttük kölcsönhatás egy V potenciálnak megfelelően.
- N -atom mozgása egy Born-Oppenheimer potenciál felületen.

- általános reakció egyenletek:



A, B: reaktánsok (nem kizárólag monoatomosak!)

Koordináta rendszer

$3N$ db izoinerciális, tömeg-súlyozott koordináta bevezetése

Mj: ez nem ugyanaz mint korábban! \Rightarrow ott $R_{AB} - R_{BC}$ transzformálása történik \Rightarrow míg ez tkp.-hoz viszonyított Descartes koordináták transzformációja

$$q_j = \left(\frac{m_i}{\mu} \right)^{1/2} \cdot R_{i\gamma} \quad \leftarrow R_{ij} \text{ tkp.-hoz viszonyított koordináták}$$

$i = 1 \dots N; \gamma = x, y, z; j = 1 \dots 3N$

$$\mu = 1 \text{ amu} \quad \text{v.} \quad \mu = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)$$

\Downarrow

$$T = \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2$$

\rightarrow nincsenek kereszttagok, minden tag ugyanazzal a tömeggel súlyozódik (izoinerciális ...)

→ N -atomos rendszer $V(R_{ij})$ felületen mozgása ekvivalens egy részecskének (μ tömeggel) a $3N$ dimenziós $V(\{q_i\})$ felületen való mozgásával!

→ 3 dimenziós N -test problémát felcseréljük egy $3N$ dimenziós 1-test problémára!

Klasszikus mechanikai kezelés

egy N atomos sokaságot fogunk kezelni



a sokaság elemeit a $6N$ dimenziós fázistér (\vec{p}, \vec{q}) pontjai reprezentálják, ahol $\vec{p} = \mu \cdot \frac{d\vec{q}}{dt}$



kinetikus energia: $T = T(\mathbf{p})$

potenciális energia: $V = V(\mathbf{q})$



Hamilton függvény $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q})$

Felületen átfolyó fluxus

- klasszikus fázistér pontok sűrűsége: $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

- időbeli változása: $\frac{\partial \rho}{\partial t}$



kontinuitási egyenlet igaz rá (fázistér pontok számának megmaradása)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \rho \mathbf{v}$$

∇ : $6N$ dimenziós divergencia operátor

\mathbf{v} : $6N$ dimenziós sebesség a fázistérben (egy pontra)

- fázistérben → különböző térrészek a kiindulási anyagokra és a termékekre.

Legyen \underline{R} a kiindulási anyagok térrésze! + integrálás \underline{R} -re:

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\underline{R}} d^{6N} \tau \rho = \int_{\underline{R}} d^{6N} \tau \nabla \rho \mathbf{v},$$

ahol

$$d^{6N} \tau = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \text{ a fázistér } 6N \text{ dimenziós térfogat eleme}$$

Vegyük észre: $\int_{\underline{R}} d^{6N} \tau \rho = N^R$: rendszerek száma a sokaságunkban.

$$-\frac{\partial N^R}{\partial t} = \int_{\underline{R}} d^{6N} \tau \nabla \rho \mathbf{v}$$

↓

a reaktáns régiót elhagyó rendszerek száma egységnyi időre vonatkoztatva!

Gauss-tétel használata \underline{S} definiálása után:

(\underline{S} $6N-1$ dimenziós zárt felület, mely határolja \underline{R} -t)

$$-\frac{dN^R}{dt} = \int_{\underline{S}} da \rho \mathbf{v} \mathbf{n} \quad da: \text{ felület differenciális eleme}$$

\mathbf{n} : egység hosszúságú \underline{S} -re normális vektor, ami kétfelé mutat \underline{R} -ből!

- Definiáljunk egy másik \underline{S} -t, ami (egy nem zárt) $6N-1$ dimenziós hipersík!
 - Feltételezzük, hogy tudunk olyan \underline{S} -t találni, amelyre az összes \underline{R} -t elhagyó rendszer keresztezi \underline{S} -t! \Rightarrow Ekkor viszont ezt az \underline{S} -t használhatjuk a fenti képletben! (Másképp: ez az \underline{S} elválasztja a reaktáns teret és a termékteret.)
 - Definíció: $F^+ = \int_{\underline{S}^+} da \rho \mathbf{v} \mathbf{n}$ reaktánsok felől a termékek felé tartó fluxus, ahol \underline{S}^+ \underline{S} -nek olyan része melyre: $(\mathbf{v} \mathbf{n}) > 0$
- ↓
- lokális egyirányú fluxus (\underline{S}^+ -ra vonatkozik)

↓
lokális előre menő és lokális visszamenő fluxus különbsége
↓
lokális nettó fluxus
↓
egyensúlyban (oda és vissza reakcióra!): $-\frac{dN^R}{dt} = 0$,
de F^+ így is megadja az egyensúlyi egyirányú fluxust!

Lokális reakciókoordináta

- Legyen q_{3N} az a koord., amely merőleges \underline{S} -re!

Neve: lokális reakciókoordináta $\rightarrow \underline{z}$.

$z = z^*$ tehát definiálja \underline{S} helyzetét!

$$\mathbf{vn} = \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{\mu} = \frac{p_{3N}}{\mu} \text{ ezért } \Rightarrow \frac{dz}{dt} > 0$$

v. $p_z > 0$ lesz a $\mathbf{vn} > 0$ feltételből.

↓

most már ez definiálja S^+ -t és
az integrálási határ $\int_0^\infty dp_z$

és

$$d\mathbf{a} = dq_1 \dots dq_{3N-1} dp_1 \dots dp_{3N-1} dp_z = d^{6N-2} \tau dp_z$$

így

$$F^+ = \int_{z=z^*} d^{6N-2} \tau \int_0^\infty dp_z \cdot \rho \frac{p_z}{\mu}$$

Fontos feltételezés: reaktánsok termális egyensúlya

Így az állapotsűrűséget a Boltzmann-eloszlás adja. \rightarrow lokális egyensúlyi feltételezés! $\leftrightarrow F^+(T)$: lokális egyensúlyi egyirányú fluxus!

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{\tilde{k}T}\right)$$

Ezért:

$$F^+(T) = \rho_0 \int_{z=z^*} d^{6N-2} \tau \int_0^\infty dp_z \exp\left(-\frac{H}{\tilde{k}T}\right) \cdot \frac{p_z}{\mu}$$

Korábbról:

$$N^R = \int_R d^{6N} \tau \rho = \rho_0 \int_R d^{6N} \tau \exp\left(-\frac{H}{\tilde{k}T}\right)$$

Integrálás elvégzéséhez:

$$H = \frac{p_z^2}{2\mu} + H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z^*)$$

$\frac{p_z^2}{2\mu}$: z irányú mozgás kinetikus energiája

$H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z^*)$: maradék Hamilton fv.

GT: general theory!!!(generalized TST at fixed z)
(generalized tranzition state)

$$F^+(T) = \rho_0 \int_0^\infty dp_z \frac{p_z}{\mu} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2\mu\tilde{k}T}\right) \cdot \int_{-\infty}^\infty d^{6N-2} \tau \exp\left(-\frac{H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z^*)}{\tilde{k}T}\right)$$

⇓ integrálás

$$F^+(T) = \rho_0 \cdot \tilde{k}T \cdot \int_{-\infty}^\infty d^{6N-2} \tau \exp\left(-\frac{H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z^*)}{\tilde{k}T}\right) = F^{GT}(T; z^*)$$

$$F^+(T) = F^{GT}(T; z^*)$$

⇓

még mindig lokális egy irányú fluxus.
(de lokális egyensúlyi feltételezéshez tartozik!)

$k(T)$ kifejezése unimolekulás reakcióra

$$k(T) = \frac{F(T)}{V \cdot [A]}$$

$A \rightarrow A^\ddagger \rightarrow P$ unimolekulás reakcióra (reakcióseb. per tf. per reaktáns konc.) $\left[\text{ui. } k(T) \cdot [A] = \frac{F(T)}{V} \right]$

- 2 feltételezés:

→ vissza reakció sebessége elhanyagolható (azaz termékkoncentráció kicsi!!!) . $F(T)$ neve: globális nettó reaktív fluxus.



Később feltételezzük (alapvető kémiai kinetikában), hogy akkor is alkalmazhatjuk, ha a vissza reakció sebessége nem elhanyagolható!

→ gáz fázisban dolgozunk!

- Mivel $[A] = \frac{N_A}{V}$, de $N_A = N^R(T)$ (sokaság elemszáma)

(ugyanis $F(T)$ -ben benne van az, hogy ez a vizsgálat a fázistérre vonatkozik):

$$k(T) = \frac{F(T)}{N^R(T)}$$

Általában $F(T) < F^{\text{GT}}(T, z^*)$ ugyanis $\underline{R} \rightarrow \underline{P}$ átmenet hozzájárul F^{GT} -hez, de ha van visszaátmenet (olyan ami az \underline{R} régióból indult!), akkor ez nem járul hozzá $F(T)$ -hez.

⇒ $F^{\text{GT}}(T, z^*)$ $F(T)$ egy felső korlátját adja!

⇒ jó lesz F^{GT} , ha nincs (vagy csak kevés) a visszaátmenet!

⇒ „jó helyre kell tenni” a $6N-1$ dimenziós hipersíkot!

- Feltételezés: létezik olyan $\underline{S}(z)$, hogy nincs visszaátmenet!
Ekkor $F(T) = F^{GT}(T, z^*)$

$$k_c^{GT}(T) = \frac{\rho_0 \tilde{k}T \int d^{6N-2} \tau \exp\left(-\frac{H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z^*)}{\tilde{k}T}\right)}{N^R(T)}$$

a)

- klasszikus partíciós fv. N megkülönböztethetetlen részecskéből álló rendszerre:

$$Z_c(T) = \frac{1}{h^{3N}} \cdot \int d^{6N} \tau \exp\left(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\tilde{k}T}\right)$$

Mj.: egyedülálló kvantum-állapot cellák súlyozott összege, ahol a kvantum állapot cella térfogata h^{3N}

- egységnyi térfogatra vonatkozó klasszikus partíciós fv.

$$\phi_c(T) = \frac{Z_c(T)}{V}$$

ebből

$$N_R(T) = \rho_0 \int_R d^{6N} \tau \exp\left(-\frac{H}{\tilde{k}T}\right) = \rho_0 h^{3N} \cdot Z_c^A(T)$$

$$N_R(T) = \rho_0 h^{3N} \cdot V \cdot \phi_c^A(T)$$

b)

→ $\tilde{\Phi}_c^{GT}$: kvázi-partíciós fv., azokra a rendszerekre melyek az „elválasztó felületen” vannak (azok a speciészek, melyekre $z = z^*$)

$$\tilde{\phi}_c^{GT}(T, z^*) = \frac{1}{V h^{(3N-1)}} \cdot \int d^{6N-2} \tau \exp\left(-\frac{H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z^*)}{\tilde{k}T}\right)$$

H^{GT} -t a reaktánsok zéró energiájához viszonyítjuk.

- Legyen

$$\phi_c^{GT}(T, z^*) = \exp\left(\frac{V_{RP}(z = z^*)}{\tilde{k}T}\right) \cdot \tilde{\phi}_c^{GT}(T, z^*),$$

Azaz a zéró energia szint az elválasztó felület legalacsonyabb energiájú pontjának energiája! (reakcióösvénynek az ált. átmeneti áll. felülettel való metszéspontjának energiája).

$$\int d^{6N-Z} \tau \exp\left(-\frac{H^{GT}(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u; z = z^*)}{\tilde{k}T}\right) = h^{(3N-1)} \cdot V \cdot \phi_c^{GT}(T, z^*) \cdot \exp\left(-\frac{V_{RP}(z = z^*)}{\tilde{k}T}\right)$$

c)

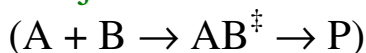
Helyettesítsük a)-ba b)-t és c)-t!!!

$$k_c^{GT}(T, z^*) = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot \frac{\phi_c^{GT}(T, z^*)}{\phi_c^A(T)} \cdot \exp\left(-\frac{V_{RP}(z = z^*)}{\tilde{k}T}\right)$$

ahol $\phi_c^X = \phi_{transz} \cdot Q_c^X$ és $\phi_{tr.} = \left(\frac{2\pi m_x \tilde{k}T}{h^2}\right)^{3/2}$ → ezzel egyszerűsíteni lehet!

$$k_c^{GT}(T, z^*) = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot \frac{Q_c^{GT}(T, z^*)}{Q_c^A(T)} \cdot \exp\left(-\frac{V_{RP}(z = z^*)}{\tilde{k}T}\right) \text{ (unimolekulás reakciókra!)}$$

$k(T)$ kifejezése bimolekulás reakcióra



$$a) k(T) = \frac{F(T)}{V[A][B]} \quad \left(k(T) \cdot [A][B] = \frac{F(T)}{V}\right)$$

és

$$[A][B] = \frac{N_A N_B}{V^2} \quad k(T) = \frac{F(T) \cdot V}{N_A N_B} \quad (1)$$

b) a kiindulási anyagok régiójában A és B független egymástól, így: $H = H_A + H_B$

ne felejtjük el:

$$H_A = H_A(q_{1A} \dots q_{3N_A, A} p_{1A} \dots p_{3N_A, A}) \text{ ugyanígy } H_B\text{-re.}$$

(1) nevezője így:

$$N_A N_B = \rho_0 \cdot \int_R \exp\left(-\frac{H_A}{\tilde{k}T}\right) q_{1A} \dots q_{3N_A, A} p_{1A} \dots p_{3N_A, A} \times \int_R \exp\left(-\frac{H_B}{\tilde{k}T}\right) q_{1B} \dots q_{3N_B, B} p_{1B} \dots p_{3N_B, B}$$

\Rightarrow ez természetesen kapcsolatban áll az egységnyi tf.-ra vonatkoztatott klasszikus partíciós fv.-nyel, ϕ_c^A, ϕ_c^B -vel.

[Emlékeztető: $N^R = \int_R d^{6N} \tau \cdot \rho$

N^R : sokaság elemszáma

ρ : klasszikus fázistér pontok sűrűsége $\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{\tilde{k}T}\right) \Rightarrow$ csak egyensúlyra igaz!]

$$N_A N_B = \rho_0 \cdot h^{3N_A} \cdot V \cdot \phi_c^A(T) \cdot h^{3N_B} \cdot V \cdot \phi_c^B(T)$$

Tegyük meg a TST fundamentális feltevését, miszerint

$$F(T) = F^{GT}(T, z^*)$$

És ekkor:

$$k_c^{GT}(T, z^*) = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot \frac{\phi_c^{GT}(T, z^*)}{\phi_c^A(T) \cdot \phi_c^B(T)} \cdot \exp\left(-\frac{V_{RP}(z = z^*)}{\tilde{k}T}\right)$$

(felhasználjuk: $N_A + N_B = N$ egyenlőséget)

Fejezzük be k_c^{GT} -t!

Szeparáljuk a translációt! ($M = m_A + m_B$; M : TS tömege)

$$\frac{\phi_{trans}^{GT}(T)}{\phi_{trans}^A(T) \cdot \phi_{trans}^B(T)} = \frac{1}{\phi^{rel}(T)} = \left[\frac{h^2}{2\pi\mu_{rel} \cdot \tilde{k}T} \right]^{3/2} = \left(\frac{h^2}{2\pi\tilde{k}T} \cdot \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{3/2}$$

ha $\phi_c^R(T) = \phi^{rel}(T) \cdot Q_c^A(T) \cdot Q_c^B(T)$ akkor

↑ ↑

belső állapotokra vonatkozó partíciós függvények

$$k_c^{GT}(T, z^*) = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot \frac{Q_c^{GT}(T, z^*)}{\phi_c^R(T)} \cdot \exp\left(-\frac{V_{RP}(z=z^*)}{\tilde{k}T}\right) \text{ bimolekulás reakcióra}$$

Megjegyzés: reakció ösvény multiplicitás miatt szorozni kell egy szimmetria faktoral: σ -val, ami egyenlő az ekvivalens reakcióutak számával.

Pl. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ $\sigma = 2$, mivel bármelyik H leszedhető a H_2 -ről!

Vigyázat: ha k_c^{GT} -ben benne van σ , akkor Q_c -ben (rotációs részében) nem szabad benne lennie a szimmetria faktornak!

Megjegyzések $k(T)$ -ről:

- fenomenológikus – mikroszkópikus kapcsolat
- lokális egyensúlyi feltételezés
- mikor lehet ezt megtenni? Ha a reakció lassú azokhoz a belső relaxációs folyamatokhoz képest, melyek feltöltik a reaktív spécieszek populációját.
- általános esetben $k(T)$ nem konstans!!!

- Hogyan is értelmezhető a lokális egyensúly?

A kiindulási anyagok egyensúlyban (termikus egyensúlyban) vannak. \Rightarrow ennek következménye \Rightarrow a kiindulási anyagok egyensúlyban vannak az átmeneti állapotban lévő részecskékkel is.