

TST dinamikai leírása 2.

Az elválasztó felület megválasztása

Hol legyen a felület?



Sok alkalmazásban a következő algoritmust követik:



a $6N-1$ dimenziós hipersík helyett egy $3N-1$ dimenziós koordináta térbeli hipersíkot definiálunk, úgy hogy az merőleges legyen a legalacsonyabb potenciális energiájú, kiindulási anyagokat termékekkel összekötő reakcióútra



specifikusan MEP-ről van szó

MEP felderítése:

- 1) Nyeregpont lokalizálása \Rightarrow normálkoordináta analízisben $3N-1$ pozitív és 1 negatív erőállandó \rightarrow Hesse mátrix sajátértékei
- 2) Nyeregpontból két irányban is követni kell a legmeredekebb lejtésű utat! (method of steepest descent)
- 3) MEP jellemzése egy koordinátával
(ha tetszik reakciókoordináta)
 $s = 0$ nyeregpont
 $s < 0$ kiindulási anyagok
 $s > 0$ termék völgy.
- 4) MEP mentén, egy adott s értéknél, mindig transzformálhatjuk úgy koordináta rendszerünket $\{q_1(s) \dots q_{3N-1}(s)\}$, hogy 1 koordináta (z) érintőleges legyen az adott pontban a MEP-re. Az összes többi $3N-1$ koordináta merőleges lesz MEP-re! \Rightarrow lokális természetes ütközési koordináták
- 5) Minden koordinátaához, hozzárendeljük a megfelelő konjugált mennyiséget, az impulzust.

Kanonikus variációs TST

Tehát a MEP minden egyes „ s ” értékénél definiáltunk egy olyan koordináta rendszert, melynek egy koordinátája érintőleges a MEP-re.

k_c^{GT} tehát függ s értékétől! (mivel az elválasztófelület helyét most már s határozza meg)

$k_c^{GT}(T, s) \dots$ ahol $V_{MEP}(s)$ az energiafelület értéke s -nél.

⇓

klasszikus konvencionális TST-ben $s = 0$, az eloszló felületet a nyeregpontra helyezzük $k_c^\ddagger(T) = k_c^{GT}(T, s = 0)$

⇓

jobb közelítés, ha minimalizáljuk $k_c^{GT}(T, s)$ -t a felület pozíciójának változtatásával

⇓

kanonikus variációs TST vagy CVT

⇓

az optimalizált felületi pozícióval, s_*^{CVT} -vel

$$k_c^{CVT}(T) = k_c^{GT}(T, s_*^{CVT}) = \min_s k_c^{GT}(T, s)$$

Az elosztó felület elhelyezése kvázi termodinamikai formalizmusban

Egyensúlyra vezető reakcióra statisztikus TD szerint:

$$K = \sigma \cdot \frac{Q_B(T)}{Q_A(T)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{\tilde{k}T}\right) \quad \Delta E: \text{zérópontok különbsége}$$

Reaktánsok egyensúlya \Rightarrow elvezet a TS spéciesz-szel való egyensúlyához és a TS spéciesz hőmérsékleti egyensúlyához (\Rightarrow ez az amit a hagyományos levezetésekben feltételezünk).

Így bimolekulás reakcióra:

$$K^{GT} = \sigma \cdot \frac{Q_c^{GT}(T, s)}{\phi_c^R(T)} \cdot \exp\left(-\frac{V_{MEP}(s)}{\tilde{k}T}\right)$$

Ez egy kvázi egyensúlyi áll., mivel Q_c^{GT} is csak kvázi partíciós függvény.

TD szerint:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K^0$$

$\Delta_r G^0$: K_a TD-i egyensúlyi állandó itt van benn!

K° : reakcióhányados

↓

$$K_a = K^\circ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad 0 = \sum_i \nu_i A_i \text{ reakcióra!}$$

↓ TST terminológiájával

$$K_a = K^\circ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_T^{GT}}{RT}\right)$$

Előzőek szerint:

$$k_c^{GT}(T, s) = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot K^{GT} = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot K^\circ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_T^{GT}(s)}{RT}\right)$$

CVT kitérium alkalmazásával:

$$0 = \left. \frac{\partial k_c^{GT}(T, s)}{\partial s} \right|_{s=s_{CVT}^*} = \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot K^\circ \cdot \left. \frac{\partial}{\partial s} \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_T^{GT}(s)}{RT}\right) \right] \right|_{s=s_{CVT}^*}$$

Következmények:

- csak ΔG_T^{GT} függ s-től!
- $k_c^{GT}(T, s)$ minimuma $\Delta G_T^{GT}(s)$ maximumánál lesz!
- CVT-ben energia és entrópia is figyelembe van véve az eloszló felület megválasztásánál, míg a hagyományos TST-nél csak az energetikát vesszük figyelembe!!!

Klasszikus TST elmélet korrekciója

Problémák: zéróponti vibráció és az alagúteffektus kezelésével!

- TST megköveteli $z(s)$ és p_z egyidejű ismeretét



határozatlansági elvvel nem hozható összhangba!

- szokásos kezelés: szemiklasszikus
- reakciókoordináta – klasszikus, minden más kvantált.



$$k^{GT/G}(T, s) = \kappa^{GT/G}(T, s) \cdot k^{GT}(T, s)$$

$k^{GT/G}(T, s)$: alapállapotú reaktánsokra vonatkozó kifejezés

$\kappa^{GT/G}(T, s)$: korrekció a reakciókoordináta kvantáltsága miatt

$k^{GT}(T, s)$: itt nincs C! \Rightarrow szemiklasszikus sebességi áll.

Szemiklasszikus sebességi konstans:

$$k^{GT}(T, s) = \sigma \cdot \frac{\tilde{k}T}{h} \cdot \frac{Q^{GT}(T, s)}{\phi^R(T)} \cdot \exp^{-\beta V_{MEP}(s)}$$

bimolekulás reakció

$\frac{Q^{GT}(T, s)}{\phi^R(T)}$: ezt a két tagot cseréltük ki a megfelelő kvantum

partíciós fv.-re!

2 fő közelítés:

- a) nincs csatolás a klasszikus módus és a kvantum módusok között
- b) nincs csatolás a partíciós fv. elektronikus, rezgési és rotációs része között!

$$Q^{GT} = Q_{el}^{GT} \cdot Q_{vib}^{GT} \cdot Q_{rot}^{GT}$$

$$Q_{el}^{GT} : \rightarrow 1 \text{ v. } 2 \text{ tag} \rightarrow Q_d = \sum_{\alpha} d_{\alpha} \cdot \exp(-\beta E_{el})$$

Q_{vib}^{GT} : \rightarrow független normálmód közelítés

$$Q_{vib} = \prod_j^{n_{vib}} Q_{vib,j}, \text{ ahol } Q_{vib,j} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \hbar \omega_j \beta\right)}{1 - \exp(-\hbar \omega_j \beta)}$$

Q_{rot}^{GT} : általában a klasszikust veszik, hiba $< 1 \%$

$$Q_{rot} = \left[\left(\frac{2\tilde{k}T}{\hbar^2} \right)^3 \cdot \pi \cdot I_A \cdot I_B \cdot I_c \right]^{1/2}$$



3 főtehetetlenségi nyomaték

Kvantum – effektusok a reakciókoordinátára

$$\Downarrow$$
$$\kappa^{CVT/G} : \text{transzmissziós tényező}$$

Milyen effektussal kell számolnunk? → Alagúthatás:

Klasszikus átviteli koefficiens:

$$P_c = \Theta [E - V_B] \text{ (lépcső fv.)} = 0 \text{ ha } E < V_B$$
$$= 1 \text{ ha } E > V_B$$

⇓

korrekciós tényező:

$$\kappa^G(T) = \frac{\int_0^\infty P^G(E) e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty P_c(E) e^{-\beta E} dE} \quad \leftarrow \text{átviteli tényezők termális átlagai!}$$

Figyelem k és κ számolásának azonos módszert kell követnie.

A legegyszerűbb kezelést mutatom meg, amikor a reakcióösvény görbülete kicsi → ezt oldjuk meg, mint egy egy-dimenziós részecske – potenciálgát problémát.

A potenciál gát:

$$V_a^G(s) = V_{MEP}(s) + \varepsilon_{\text{int}}^G(s)$$

ahol

$$\varepsilon_{\text{int}}^G(s) = \sum_{j=1}^{n_{\text{vib}}} \varepsilon_{\text{int},j}^0(s) \quad \text{a zéróponyi vibrációk összege!}$$

A klasszikus átviteli tényező (CVT közelítésben)

$$P_c^{CVT/G} = \Theta \left[E - V_a^G(s = s_*^{CVT}) \right]$$

v_a^G : gát magassága a CVT kritérium által meghatározott helyen.

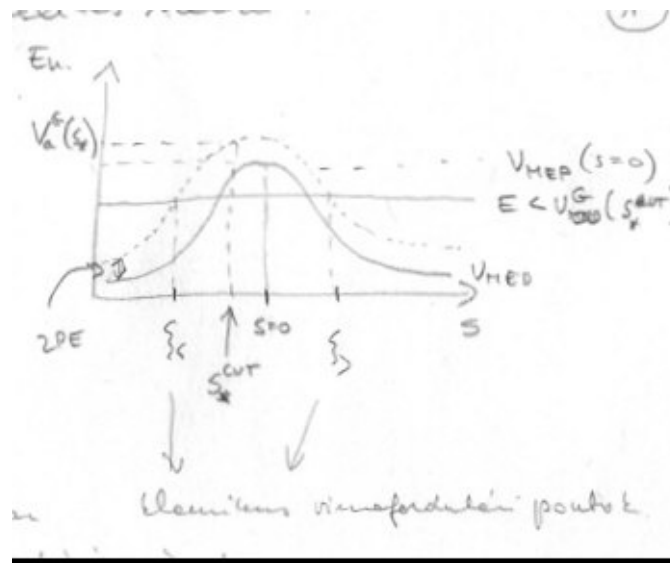
WKB szemiklasszikus közelítés szerint:

$$P^G(E) = \frac{1}{[1 + \exp(2\Theta)]}, \text{ ahol}$$

$$\Theta(E) = \frac{1}{\hbar} \cdot \int_{\xi_<}^{\xi_>} \sqrt{2\mu(V(\xi) - E)} \cdot d\xi \quad (\text{hfv. lecsengését irányítja})$$



egyébként ez az impulzus imaginárius része!



Minimum energy path semiclassical adiabatic grand state tunneling = MEPSAG

$$P^{MEPSAG}(E) = \left\{ 1 + \exp \left\{ \frac{2}{\hbar} \int_{s_<}^{s_>} [2\mu(V_a^G - E)]^{1/2} ds \right\} \right\}^{-1}, \text{ ahol } E < V_a^G(s_*^{CVT})$$

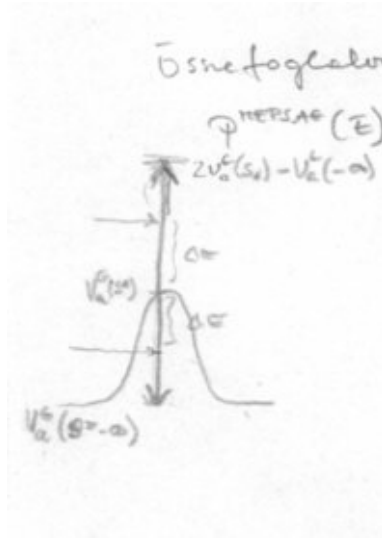
Fontos feltételezés: alagút effektus ösvénye ugyanaz mint a reakcióé!

Másik kvantum effektus: ha $E > V_a^G(s_*^{CVT})$ visszaverődés is létrejöhet

↓

parabolikus gátra $\rightarrow \delta E$ -vel a gát feletti energiára a visszaverődés valószínűsége egyenlő az alagúteffektus valószínűségével δE -vel a gát alatt!

Összefoglalva:



$$P^{MEPSAG}(E) = \left\{ 1 + \exp \left\{ \frac{2}{\hbar} \int_{s^<}^{s^>} [2\mu(V_a^G - E)]^{1/2} ds \right\} \right\}^{-1}, \text{ ha } E < V_a^G(s_*^{CVT})$$

$$= 1 - P^{MEPSAG}(2V_a^G(s_*^{CVT}) - E),$$

$$\text{ha } V_a^G(s_*^{CVT}) \leq E \leq 2V_a^G(s_*^{CVT}) - V_a^G(s = -\infty)$$

$$(V_a^G(s_*^{CVT}) + (V_a^G(s_*^{CVT}) - V_a^G(s = -\infty)))$$

Megjegyzés:

$$P^{MEPSAG}(2V_a^G(s_*^{CVT}) - E): \text{ visszaverés}$$

$$1 - P^{MEPSAG}(2V_a^G(s_*^{CVT}) - E): \text{ átérésztés}$$

$$= 1,$$

$$\text{ha } 2V_a^G(s_*^{CVT}) - V_a^G(s = -\infty) < E$$

$$\kappa^{CVT/MEPSAG} = \frac{\int_0^{\infty} P^{MEPSAG}(E) e^{-\beta E} dE}{\int_{V_a^G(s_*^{CVT})}^{\infty} e^{-\beta E} dE} \quad \text{és}$$

$$k^{CVT/MEPSAG}(T) = \kappa^{CVT/MEPSAG}(T) \cdot k^{CVT}(T)$$

Mikor jó? Ha nincs csatolás a reakciókoord. és más szab.-i fokok között!

⇓

leggyakoribb csatolás \Rightarrow a potenciál felület dőlésszöge miatt

⇓

dőlésszög következménye: alagúteffektus a MEP konkáv oldalán zajlik túlnyomórészt!

⇓

levágja a MEP-et az alagúthatás!

Pl. $H + H_2$ kollineáris reakcióra Marcus és Coltrin kimutatta, hogy a reakció út mentén a konkáv oldalon lévő alapállapotú rezgések klasszikus visszafordulási pontjai által definiált út nagyjából egybeesik az optimális alagút effektus összegével

\rightarrow MEPSAG pl. ilyen típusú észrevételek alapján korrigálható különböző hajlásszögű potenciális energia felületekhez tartozó reakciókra!

Pl.

SCSAG (Small curvature semiclassical adiabatic ground state approximation)

LCG3 (large curvature ground state approximation #3)