

- Reaktív ütközés:

$$-\left(\frac{dI}{dx}\right)_R = v\sigma_R n_A n_B = k(v)n_A n_B$$

↓

$$\begin{array}{l} n_A \cdot v = I(x) \\ n_A = n_A(x) \end{array}$$

intenzitás csökkenés az ütközési cellában a reakció miatt!

Néhány praktikus pont:

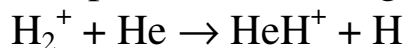
$$\sigma_R \leq \sigma \text{ (általában)}$$

az intenzitás csökkenés mérés nem elég \Rightarrow termék fluxust kell mérni (reaktív ütközések arányára vagyunk kíváncsiak) \Rightarrow

Ionok képződés semleges molekulákból - elektromos tér alkalmazása:



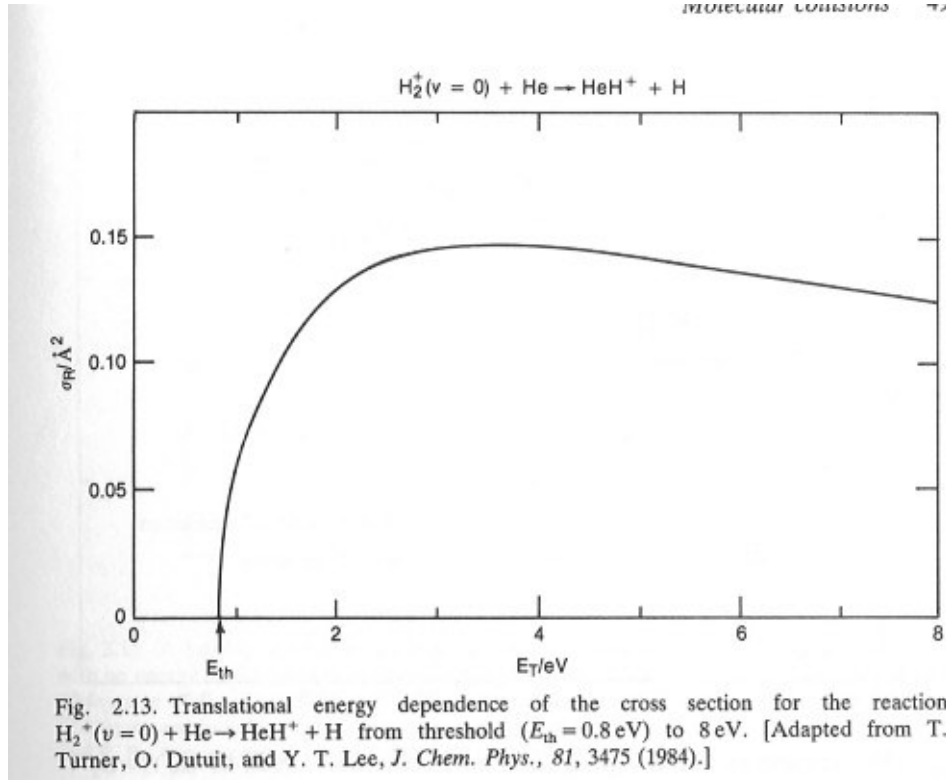
Más típusú ion + semleges molekula



Nem elég termékek összegyűjtése \rightarrow azonosítani is kell őket!!! \rightarrow tömegspektroszkópia

- Energiagát (energia küszöb)

- σ_R – kinetikus energia fv.



Küszöbenergia $\sim \Delta E_0 = D_0(H_2^+) - D_0(HeH^+)$, majd gyors növekedés

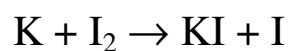
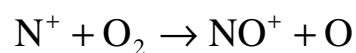
- aktiválási gáttal rendelkező reakciók esetén is



- endoergikus reakciók \rightarrow van energia küszöb (mindenképp)

- exoergikus reakciók \rightarrow lehet aktiválási gátja!

- exoergikus reakciók \rightarrow aktiválási gát nélkül



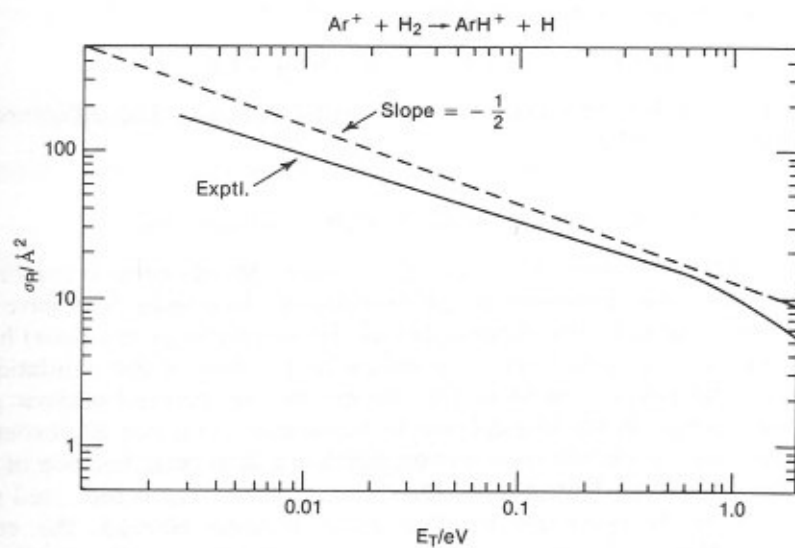


Fig. 2.15. A log-log plot of the translational energy dependence of an ion-molecule reaction with no energy barrier (and no threshold energy). The solid curve is the experimental result for the system $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$. The dashed curve has the slope $-\frac{1}{2}$ demanded by Eq. (2.43); it corresponds to the simple capture model of Eq. (2.59). [Adapted from K. M. Ervin and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, 83, 166 (1985).]

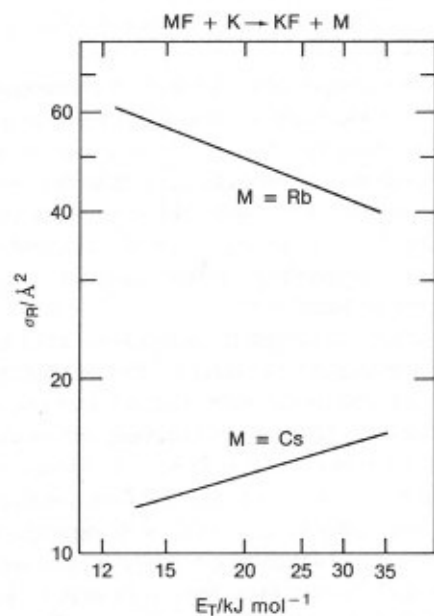


Fig. 2.16. Translational energy dependence of the cross sections for the endoergic reaction of $\text{CsF} + \text{K}$ and the exoergic reaction of $\text{RbF} + \text{K}$. [Adapted from S. Stolte, A. E. Proctor, and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 65, 4990 (1976).]

Függvényvizsgálat $\Rightarrow \sigma_R - E_T$ függése

Reakciók energiagát nélkül

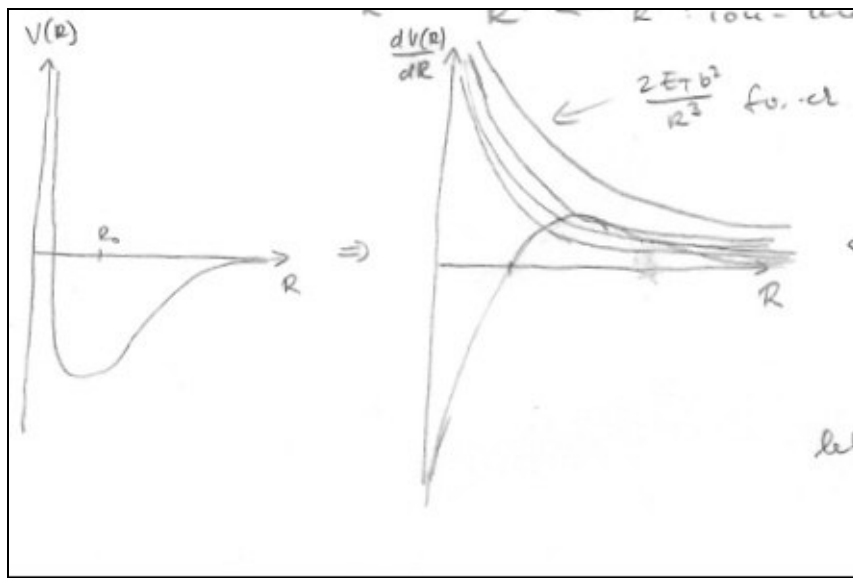
\Rightarrow reakció: kémiai erők régiójába kell jutni!

tételezzünk fel egyszerű Lennard-Jones potenciált (nincs E-küszöb!!!)

$$V(R) = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^4} \rightarrow R^4: \text{ion - molekula reakcióra}$$

$$V_{\text{eff}} = V(R) + \frac{E_T b^2}{R^2} \rightarrow \text{centrifugális taszítási tag}$$

$$\frac{dV_{\text{eff}}}{dR} = \frac{dV(R)}{dR} - \frac{2E_T b^2}{R^3}$$



$$\frac{dV(R)}{dR} = \frac{2E_T b^2}{R^3} \text{ egyenlőségnek lehet 2, 1, 0 megoldása } \rightarrow$$

aszimptotikus viselkedés miatt: ha $R \rightarrow \infty$, $V_{\text{eff}} = \frac{E_T b^2}{R^2} > 0$

\rightarrow 0 metszés pont: $V_{\text{eff}}(R) > 0$, monoton \Rightarrow taszítás! Nincs reakció

\rightarrow 1 metszés pont 2. rendű inflexió (érinti a két görbe egymást)

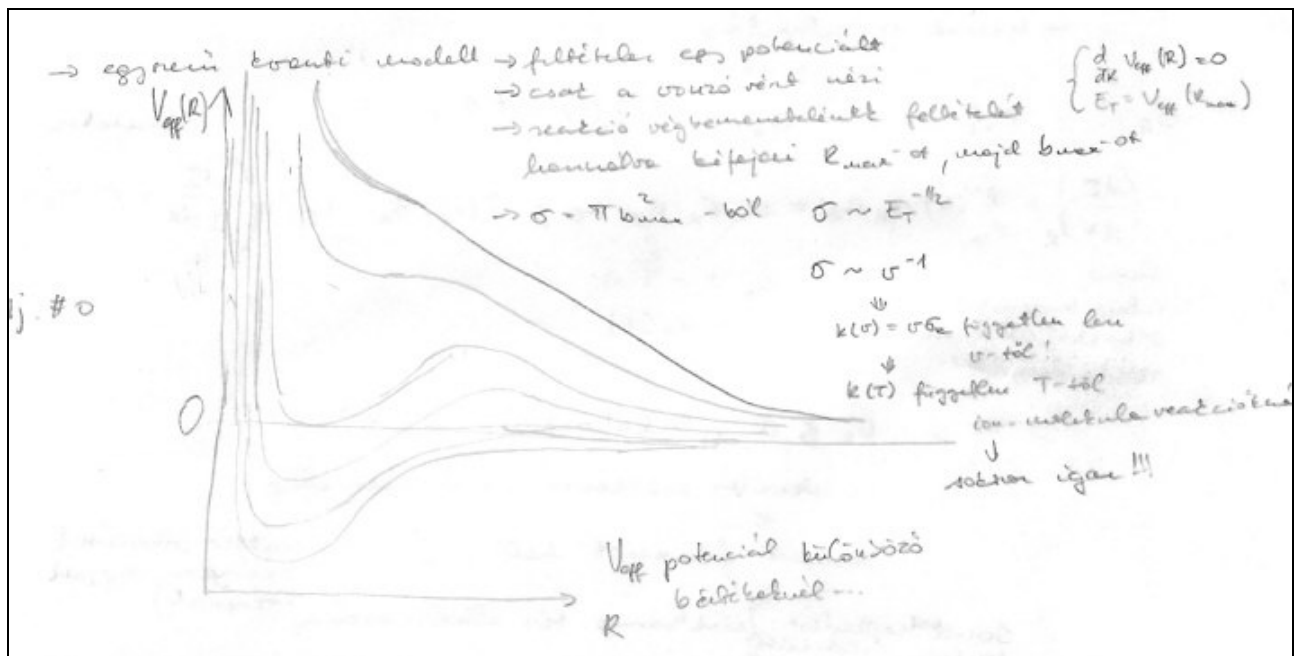
\rightarrow 2 metszéspont 1 minimum és 1 maximum \rightarrow egy energiagát \rightarrow ezen kell átjutni a reaktánsoknak, (kellő T_{kin} !) hogy a reakció végbemenjen!

Egyszerű kvantitatív modell:

- legyen energiagát (csak mint a centrifugális mozgás következménye)
- reakció akkor megy végbe $p = 1$ valószínűséggel, ha a gáton átjut a rendszerünk, azaz elég kinetikus energiával rendelkezik ehhez! Mindkét típusra igaz (gáttal, gát nélkül...)
- egy adott potenciál feltételezése
- csak a vonzó részt figyelembe vétele
- reakció végbemenetelének feltételét használva kifejezi R_{\max} -ot, majd b_{\max} -ot.

$$\frac{d}{dR} V_{\text{eff}}(R) = 0$$

$$E_T = V_{\text{eff}}(R_{\max})$$



→kvalitatívan:

→ adott b -nél E_T növelésével eljutunk 1 megoldásig.
Azon az E_T -n elértük b_{\max} -ot.

→ kisebb b -nél E_T növelése ... 1 megoldás → ez az E_T nagyobb lesz! Ennél a nagyobb E_T -nél elértük b_{\max} -ot ami kisebb mint az 1. esetben! E_T növelése b_{\max} csökkenését vonja maga után!

$$\rightarrow \sigma_R = \pi b_{\max}^2 \text{ -ből} \Rightarrow \sigma \sim E_T^{-1/2} \Rightarrow \sigma \sim v^{-1}$$

- $k(v) = v\sigma_R$ független lesz v -től!
- $k(T)$ független T -től
- ion – molekula reakcióknál sokszor igaz!!!

Energiagáttal rendelkező reakciók

→ energiagát + centrifugális gát legyőzése szükséges

$$E_T - E_0 - \frac{E_T b^2}{d^2} \geq 0 \text{ a reakció végbemenetelének}$$

feltétele egy adott d távolságban

($V(d)=E_0 \rightarrow$ potenciális gát maximumánál)

$$\rightarrow b_{\max}^2 = d^2 \left(1 - \frac{E_0}{E_T} \right) \text{ ha } E_T > E_0$$

→ Arrhenius-típusú hatáskeresztmetszet. Oka: $k(T)$
átlagolásnál Arrhenius-szerű T -függést eredményez!

$$\sigma_R = \pi b_{\max}^2 = \pi d^2 \left(1 - \frac{E_0}{E_T} \right)$$

→ ha $E_T < E_0$, $\sigma_R = 0$ (ui. nincs olyan b , melyre végbemegy!)

Opacitás függvény (átlátszósági fv.?)

σ_R : effektív méret \rightarrow amely reakcióhoz vezet!!!

Legyen $P(b)$: azon b ütközési paraméterű ütközések hányada, mely reakcióhoz vezet (hasonló az ütközési elmélet ad hoc paramétereivel...)

$$0 \leq P(b) \leq 1$$

Várakozás:

\rightarrow ahogy b csökken, nő $P(b)$

\rightarrow nagy $b \rightarrow$ centrifugális gát miatt csökken $P(b)$

- **Reakció hatáskeresztmetszet $P(b)$ -vel kifejezve:**

$$d\sigma_R = 2\pi b P(b) db = P(b) \cdot d\sigma \quad \text{körgyűrű}$$

$$\sigma_R = \int_0^{\infty} 2\pi b P(b) db$$

nem-reaktív ütközések:

$$d\sigma_{NR} = 2\pi b (1 - P(b)) db$$

- kvantummechanikában az imp. nyomaték kvantumszámra szokás összegezni (minden egyes diszkrét l értékre!)

$$\left(\sum_l 2\pi \cdot b \cdot P(l) \right) \sigma_R = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P(l)$$

(emlékezzünk: $b = \frac{l + \frac{1}{2}}{k}$)

Néhány egyszerű opacitás függvény:

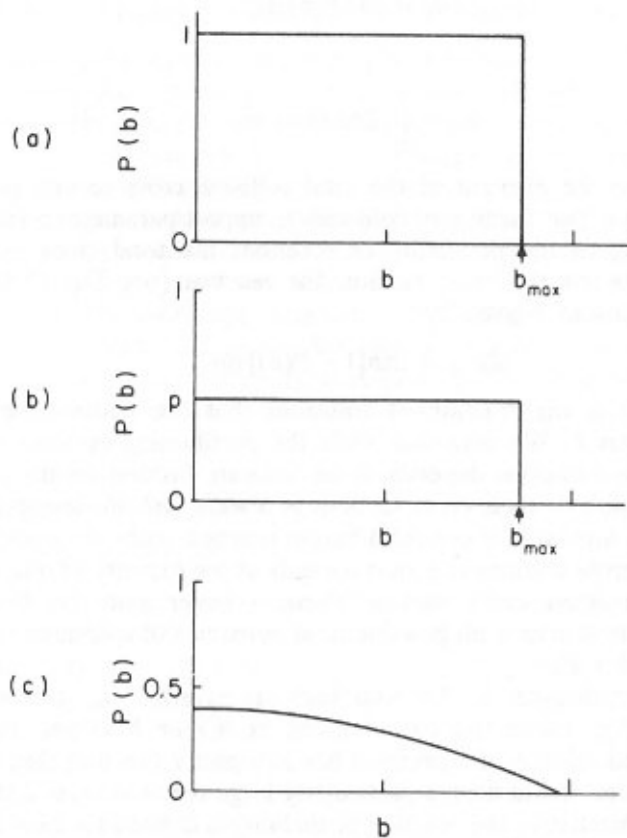


Fig. 2.17. Stylized opacity functions $P(b)$ for a given energy E . The maximum impact parameter leading to reaction is denoted b_{\max} : (a) simplest step function [Eq. (2.48)], (b) step function with steric factor p [Eq. (2.50)], and (c) realistic function for a reaction with a steric factor.

a) → legegyszerűbb lépcső fv. (mervev gömbi modell)

$$P(b) = 1 \quad b \leq b_{\max} \quad \sigma_R = 2\pi \int_0^{b_{\max}} b db = \pi b_{\max}^2$$

$$0 \quad b \geq b_{\max}$$

b) → sztérikus tényező szerepe! $\Rightarrow \text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$

kollineáris támadás a legkedvezőbb!



egy b értékben az összes orientáció összegződik, átlagolódik!



$$P(b) = p, \text{ ha } b \leq b_{\max} \quad \sigma_R = \pi p b_{\max}^2$$

$$0, \text{ ha } b \geq b_{\max}$$

CH₃I + Rb reakció példája

- c) → egy reális példa
→ reaktív aszimmetria meghatározása lehetséges! (p „mérése”...)
→ reaktánsok megfelelő orientálása (megfelelően tervezett elektromos térben v. lineárisan polarizált fény abszorpciójával)

Rb-t belőtték, mérték az ugyanabba az irányba érkező RbI hányadát! \Rightarrow ez $b = 0$ hatásparaméterű ütközést jelent!

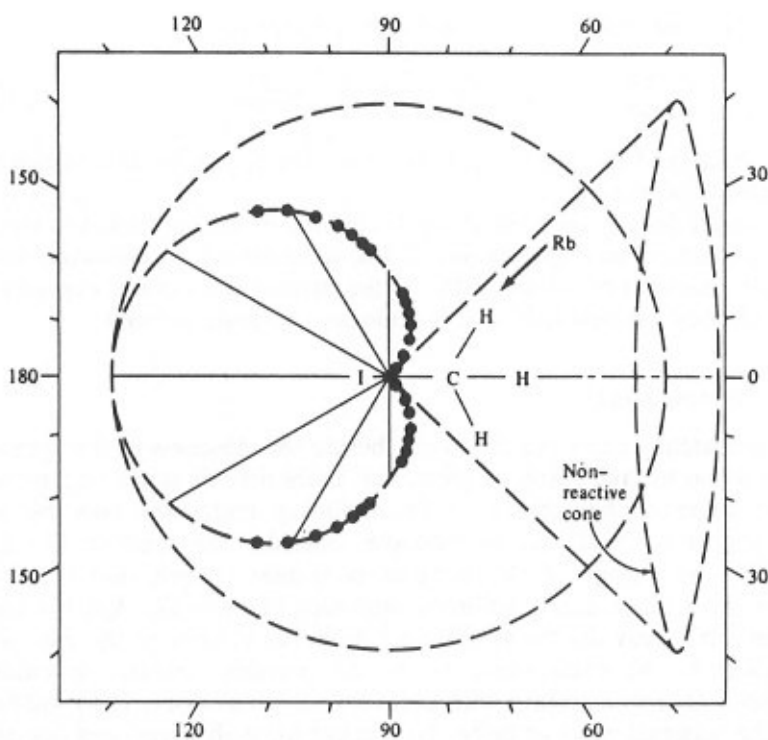


Fig. 2.18. Orientation dependence of the reaction of CH₃I with Rb. Shown here is a polar plot of the reaction probability (for backward scattering in the c.m. system, i.e. the “rebound” direction) as a function of the initial orientation angle between the C-I bond and the incoming Rb atom. The points represent experimental data, with a dashed extrapolation curve. [Adapted from D. H. Parker, K. K. Chakravorty, and R. B. Bernstein, *J. Phys. Chem.*, 85, 466 (1981).]

$b = 0$ -ra integrálással! (összes orientációra)

↓

$$p = 0.4$$

$P(b)$ mérhető-e? \Rightarrow mérésekből következtethetünk az alakjára!