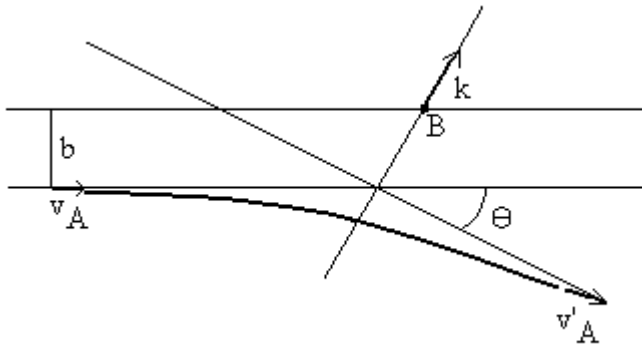


Динамика молекулярных процессов.

Элементарным процессом будем считать соударение двух молекул. В общем случае уравнение имеет вид: $A_{i,v_A} + B_{j,v_B} \rightarrow C_{lv_C} + D_{mv_D} + \Delta E_{i,j,l,m}$, где $\Delta E_{i,j,l,m}$ - изменение внутренней энергии при соударении в результате перехода определенной ее доли в энергию поступательного движения, v_A, \dots, v_D - скорости молекул. A, B, C, D - молекулы, i, j, l, m - наборы квантовых чисел.



Скорость молекулы A при таком ударе изменится.

Рассмотрим соударение, приводящее к химической реакции (A_j - продукт).. Поток образующихся частиц попадает на детектор и измеряется (схема опытов с молекулярными пучками). Характеристикой этого процесса является дифференциальное сечение рассеяния: отношение числа молекул A и B в конечных состояниях l и m, рассеянных в некотором направлении в единичный телесный угол, к единичному потоку молекул A и B в начальном состоянии i и j. Направление рассеяния задается двумя углами по отношению к вектору скорости. Дифференциальное сечение рассеяния как функция углов характеризует столкновение в системе центра сталкивающихся масс. $q_{i,j,l,m} = \frac{b}{\sin \Omega} \left| \frac{d\Omega}{db} \right|$. b – прицельный параметр, т.е. расстояние на котором молекулы находятся в состоянии соударения. Ω - угол рассеяния.

Число молекул, рассеянных в единицу времени в единице телесного угла в направлении, задаваемом углами, будет произведением дифференциального сечения на относительный поток молекул A и B в исходном состоянии:

$$n = q_{i,j,l,m}(u, \varphi, \vartheta) u [A(u_i)] [B(u_j)], \text{ здесь } u [A(u_i)] [B(u_j)] - \text{поток.}$$

$q_{i,j,l,m}$ - дифференциальное сечение рассеяния,

φ, ϑ - углы, определяющие рассеяние относительно вектора скорости,

u - относительная скорость исходных молекул.

Полное сечение рассеяния получим интегрированием этого выражения по всем телесным углам: $\sigma_{i,j,l,m}(u) = \int_0^\pi q_{i,j,l,m}(u, \varphi, \vartheta) d\Omega$, где $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, а число молекул A, рас-

сеянных в единицу времени во всех направлениях, получим умножением полного сечения рассеяния на поток частиц А и В: $\frac{d[A_i]}{dt} = \sigma_{i,j,l,m}(u) u [A_i] [B_j]$

Относительная скорость движения молекул не является постоянной и следует ввести функцию распределения молекул по скоростям - $f_A(u_A)$ и аналогично для В. Тогда полная скорость появления молекул А(1) равна:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = [A_i] [B_j] \int_0^\infty \sigma_{i,j,l,m}(u) u f_A(u_A) f_B(u_B) d^3 u_A d^3 u_B, f_A \text{ и } f_B - \text{нормированные на единицу}$$

функции распределения молекул А и В по скоростям. $\frac{dN}{N} = f du$

Допустим, что функции распределения не зависят от концентраций (вообще говоря, это не строго), тогда и интеграл в предыдущей формуле не зависит от концентраций и будет константой.

$$\frac{d[A_i]}{dt} = [A_i] [B_j] k_{i,j,l,m}, \text{ где}$$

$$k_{i,j,l,m} = \int_0^\infty \sigma_{i,j,l,m}(u) u f_A(u_A) f_B(u_B) d^3 u_A d^3 u_B \text{ и } k_{i,j,l,m} \text{ приобретает смысл микроскопической}$$

константы скорости.

Поскольку в начальном состоянии будет какое-то распределение молекул по состояниям с различными наборами квантовых чисел, характеризуемое функцией распределения $X(i)$, то полная скорость реакции из всех начальных состояний во все конечные определим как:

$$\frac{d[C]}{dt} = [A] [B] \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \int_0^\infty \sigma_{i,j,l,m}(u) u f_A(u_A) f_B(u_B) d^3 u_A d^3 u_B.$$

Положим, что распределения молекул по квантовым состояниям, так же как и распределения по скоростям не зависят от концентрации молекул. Тогда

$$\frac{d[C]}{dt} = [A] [B] k, \text{ где } k = \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \int_0^\infty \sigma_{i,j,l,m}(u) u f_A(u_A) f_B(u_B) d^3 u_A d^3 u_B$$

Полученная формула для макроскопической константы скорости позволяет рассчитать ее значение, если мы знаем функции распределения и имеем модель для расчета сечения соударения. Тот же результат более строго можно получить из кинетического уравнения Больцмана.

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^2 dv.$$

Тогда константа скорости реакции определяется как:

$$k = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_R(v) e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^3 dv$$

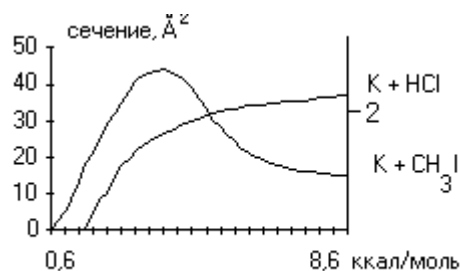
$$\sigma_R(v) = \sum_{i,j,l,m} X_i^A X_j^B \sigma_{i,j,l,m}(u)$$

Заменяв $\mu v^2/2$ на ε , $k = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{kT} \sigma_R(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\frac{\varepsilon}{kT}$.

Для расчета константы скорости теперь надо задать сечение соударения.

$\sigma = 2\pi \int_0^\infty P(u, r) r dr$, P - вероятность реакции.

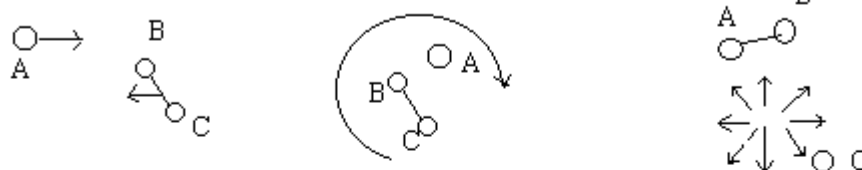
Самый простой случай - жесткие сферы. $k = d^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$.



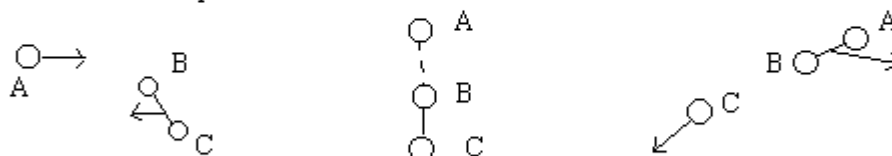
На этом рисунке приведена зависимость полного сечения от поступательной энергии для двух реакций: $K + CH_3I$ (кривая с максимумом) и $K + HCl$. Для реакции $K + HCl$ значения сечения увеличено в 15 раз для соблюдения сопоставимости кривых. Очевидно, что классическое описание сечения одним значением весьма приближенно. Для взаимодействия $K + CH_3I$ обнаружено также, что конфигурация соударения $K \dots CH_3 \dots I$ мало активна. А для реакции $K + CF_3I$ активен удар K со стороны группы CF_3 .

Сечение соударения зависит также и от механизма элементарного акта. Для бимолекулярных реакций различают реакции, проходящие через долгоживущий комплекс, и прямые

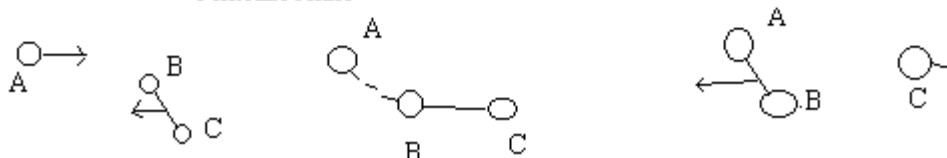
До столкновения момент столкновения после столкновения
Реакция, протекающая через комплекс



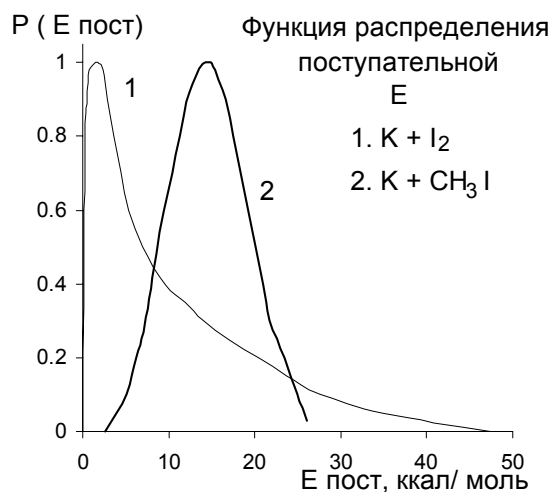
Прямые реакции
Срывные



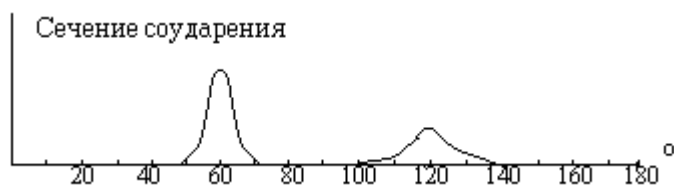
Рикошетные



реакции.



В прямых реакциях могут наблюдаться и боковые рассеяния продуктов. Так для реакции $K + CCl_4$ продукт реакции: KCl регистрируется под углом 90° . А для взаимодействия Ne и H_2 сечение соударения зависит от угла встречи пучков следующим образом: см.рис.



Т.е. эффективно взаимодействие под углом 60° относительно связи $H-H$.