

# PC5 Reaktionsdynamik

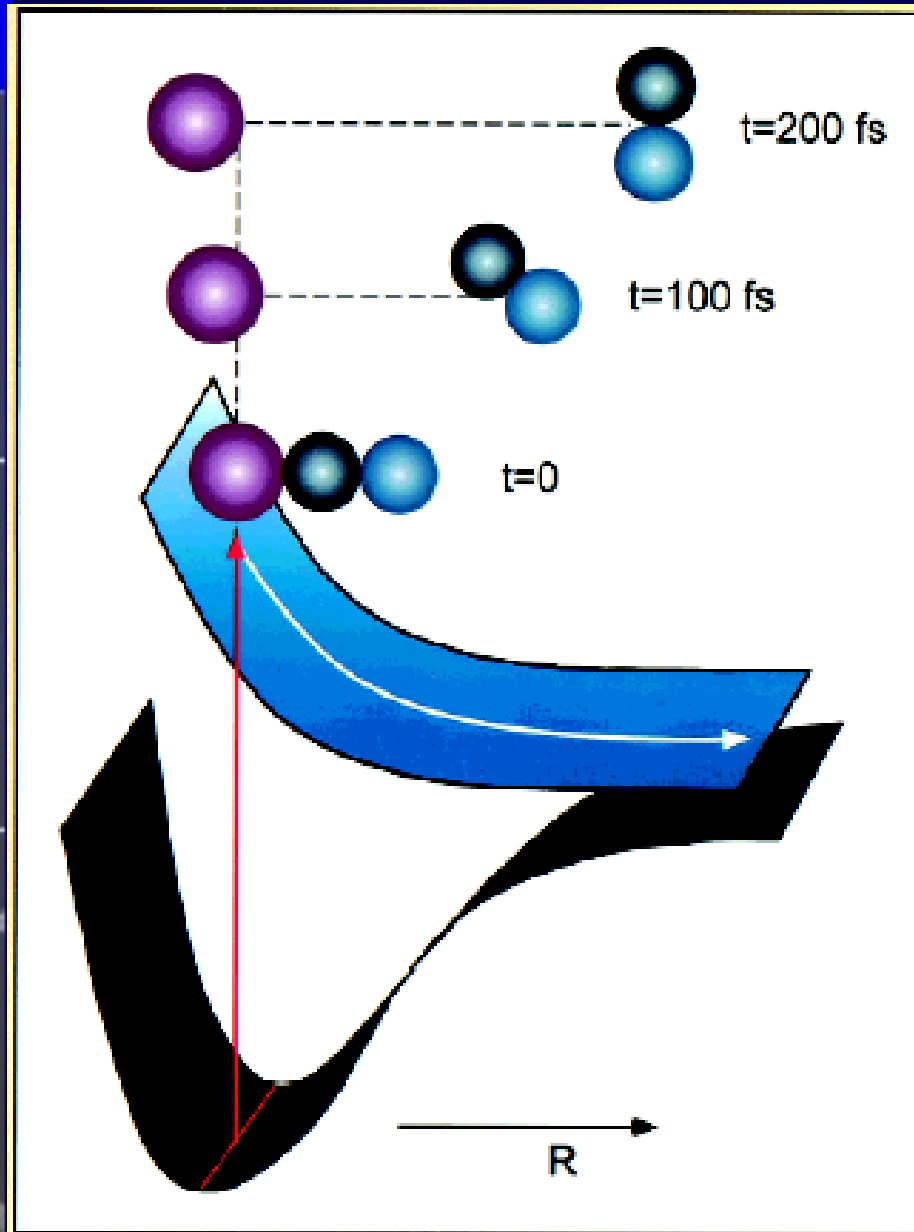
Kapitel VI

Semiklassisch: Trajektorien

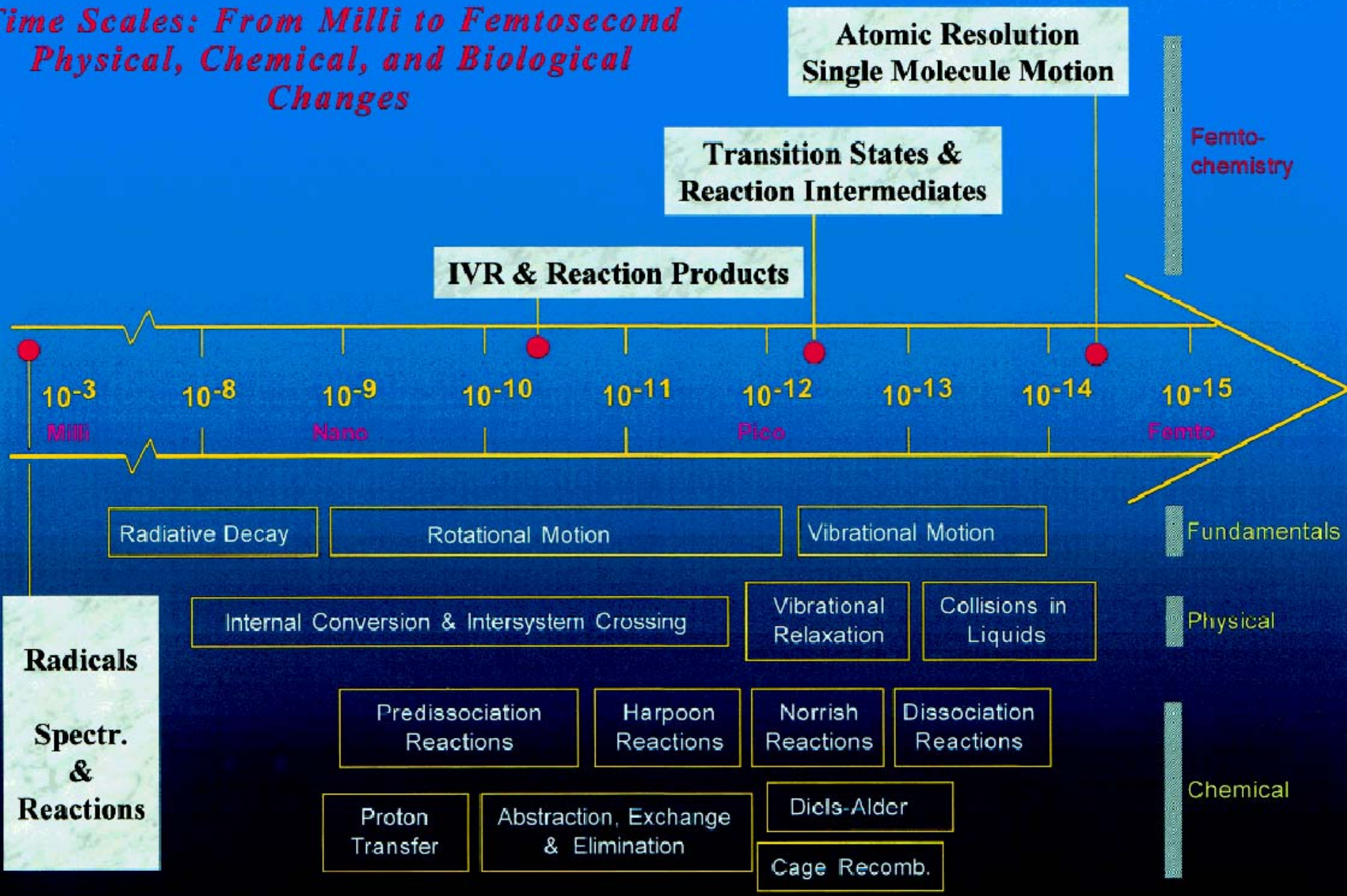
**Atomic-Scale Dynamics**

**of the Chemical Bond**

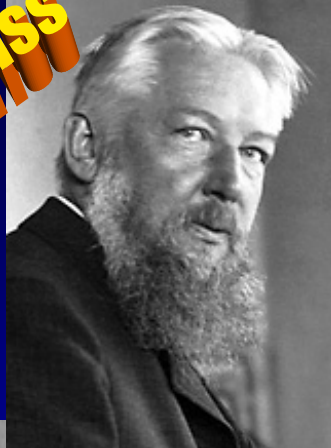
# Camera: *time-dependent pictures*



# Time Scales: From Milli to Femtosecond Physical, Chemical, and Biological Changes



# ein kleiner historischer Abriss



## **Wilhelm Ostwald**

\* 2. September, 1853, in Riga, Latvia  
+ 4. April, Leipzig, Germany 1932

Nobelpreis 1909

in recognition of his work on catalysis and for his investigations into the fundamental principles governing chemical equilibria and rates of reactions



## **Svante August Arrhenius**

\* 19. February, 1859, Sweden  
+ 2. October, 1927, Stockholm

Nobelpreis 1903

in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation



## **Jacobus H. van 't Hoff**

\* 30. August, 1852 in Rotterdam, The Netherlands  
+ 1. March, 1911, at Steglitz near Berlin

Nobelpreis 1901

"in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the laws of chemical dynamics and osmotic pressure in solutions"



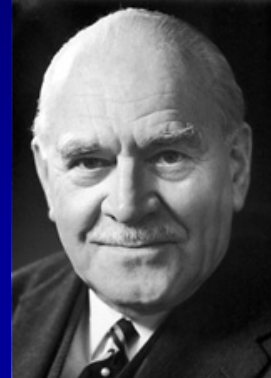
**Manfred Eigen**

\* 9. May 1927,  
Bochum



**Ronald George  
Wreyford Norrish**

\* 9. November 1897,  
Cambridge  
+ 7. June 1978



**George Porter**

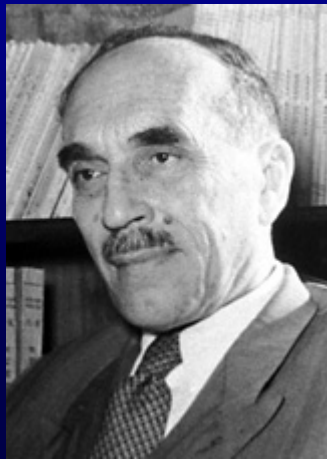
\* 6. December 1920,  
West Riding of Yorkshire  
+ 31. August 2002

Nobelpreis 1967

"for their studies of extremely fast  
chemical reactions, effected by  
disturbing the equilibrium by means  
of very short pulses of energy"

**Sir Cyril Norman  
Hinshelwood**

\* 19. June 1897, London  
+ 9. October 1967



**Nikolay Nikolaevich  
Semenov**

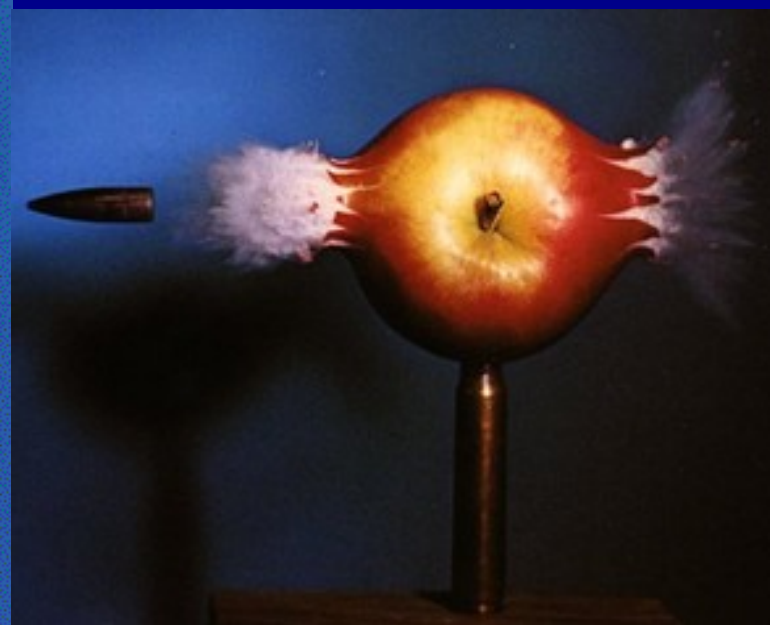
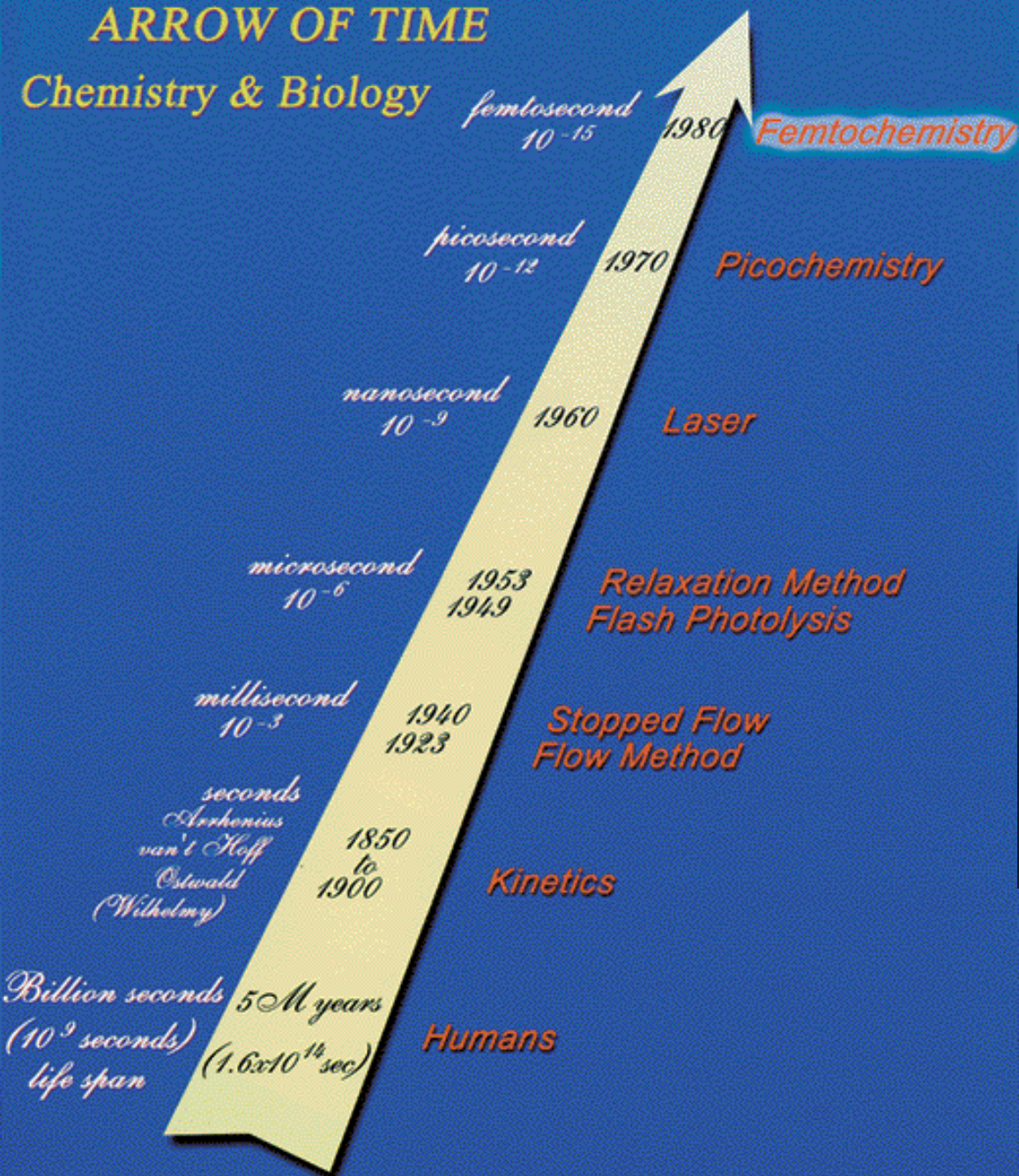
\* 3. April 1896, Saratov  
+ 25. September 1986

Nobelpreis 1956

"for their researches into the  
mechanism of chemical reactions"

# ARROW OF TIME

## Chemistry & Biology



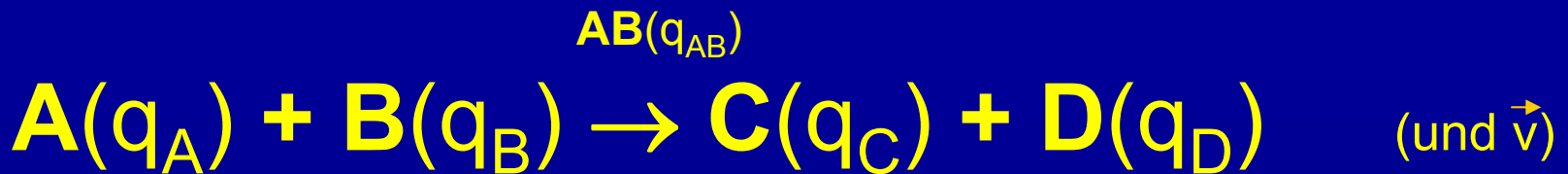
Der Zeitpfeil in Chemie und Biologie.  
Ein Jahrhundert des Fortschritts.

# *Was sind die charakteristischen Größen?*

- *Distanz*
- *Zeit* *(für Vibration und Rotation)*
- *Geschwindigkeit* *(der Edukte und Produkte)*
- *Energie* *(Verteilung auf Quantenzustände)*

# Zeit- vs. Energieauflösung

- Kinetik von Radikalen  $A + B \rightarrow C + D$
- Aber: Teilchen haben eine innere Struktur - Quantenzustand (Vibration, Rotation, Spin-Bahn, etc.)



Fouriertransformation  $\text{Zeit } t \leftrightarrow \text{Frequenz } f$   $X(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{-j2\pi ft} dt$   $x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(f)e^{j2\pi ft} df$   $E = hf$



$\Delta t$  timing...

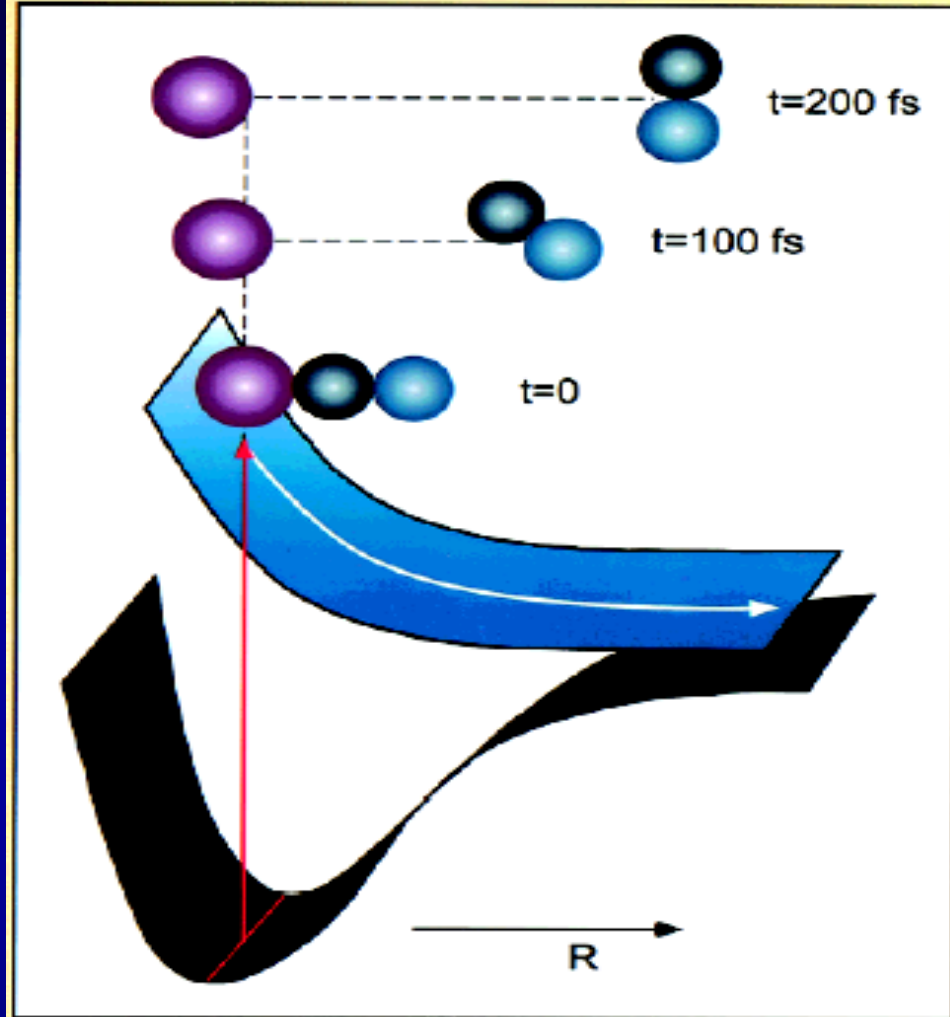
... and energy  $\Delta E$

Heisenberg:

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{h}{4\pi}$$

$$E = h\nu \quad \nu = c/\lambda$$

$$\Delta t \Delta \nu \geq 1$$



Time  
scale

$10^{-15}$

$10^{-14}$

$10^{-13}$

$10^{-12}$

$10^{-11}$

s

fs

ps

Wave  
train

3  $\mu\text{m}$

3 mm

Band  
width

100 nm

1 nm

# Molecular Camera

## Atomic-Scale Resolution

Velocity ~ 1 kilometer per second  $\equiv 10^{+5}$  cm/s

Distance ~ 1 Ångström  $\equiv 10^{-8}$  cm

Time ~ 100 femtoseconds  $\equiv 10^{-13}$  s

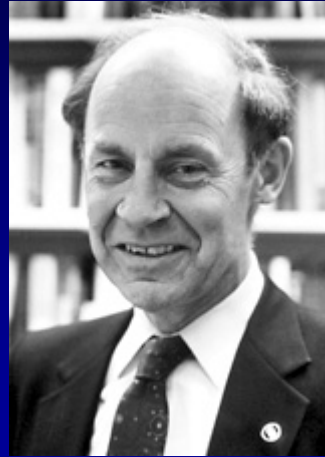
Resolution ~  $10^{-14}$  seconds

$\Delta t < t_{\text{vibration}}, t_{\text{rotation}}$

**Femtochemistry**

## **Nobelpreis 1986**

for their contributions concerning the dynamics of chemical elementary processes



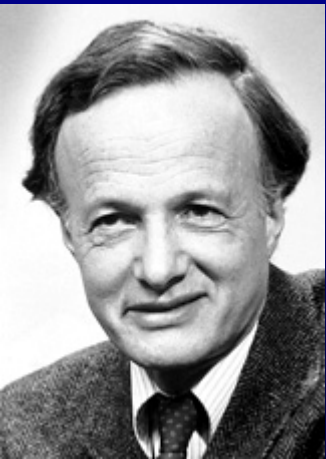
***Dudley R. Herschbach***

•18. June, 1932, San Jose, USA



***Yuan T. Lee***

\* 19. November 1936, Hsinchu, Taiwan



***John C. Polanyi***

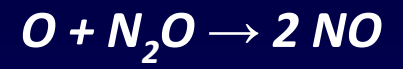
\* 23. January 1929, Berlin

# Reaktionsdynamik

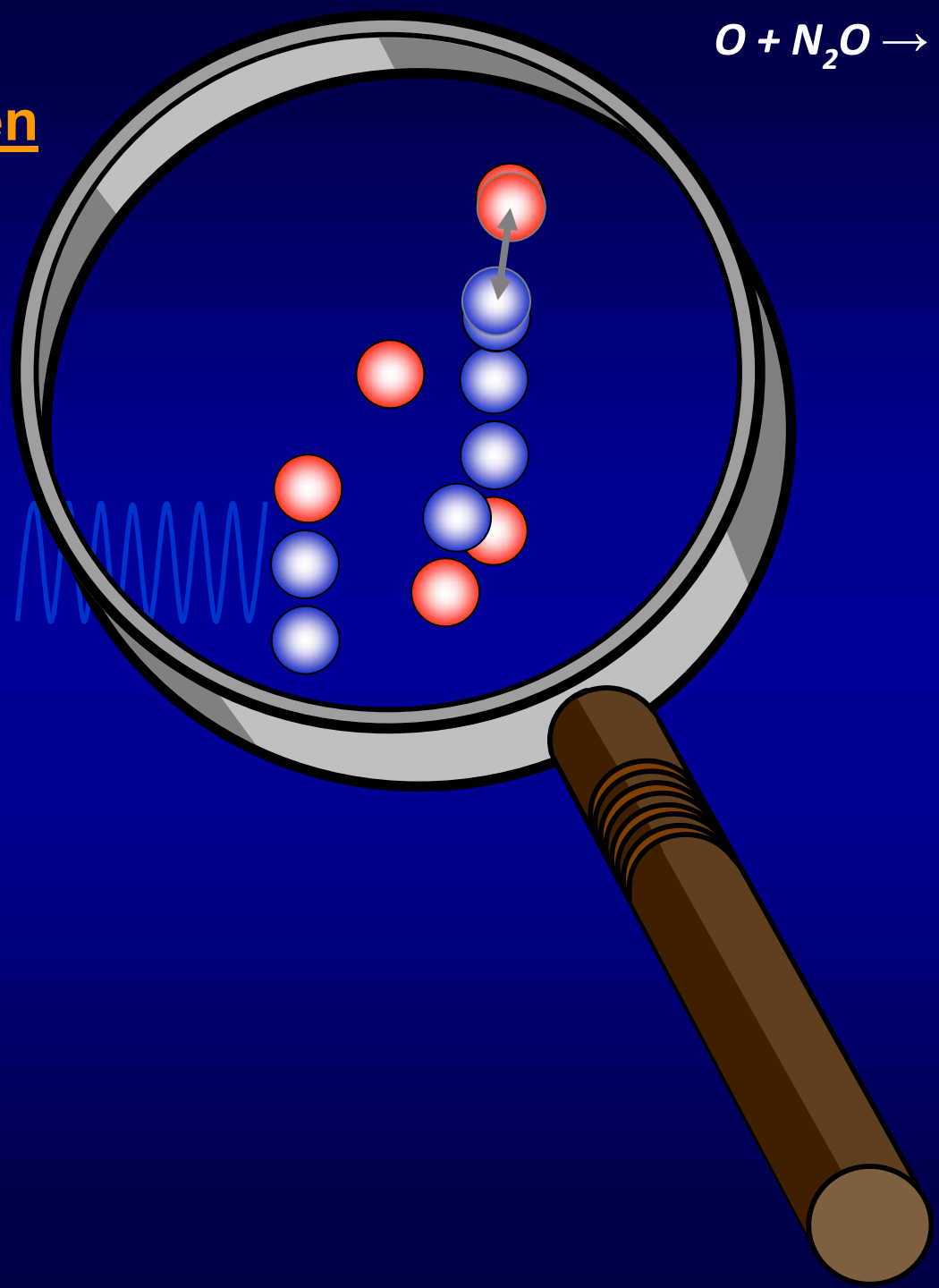
*Annäherung durch das Experiment*



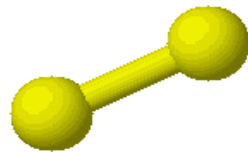




# Reaktionsmechanismen



# Unimolekularer Zerfall



# Ahmed Zewail



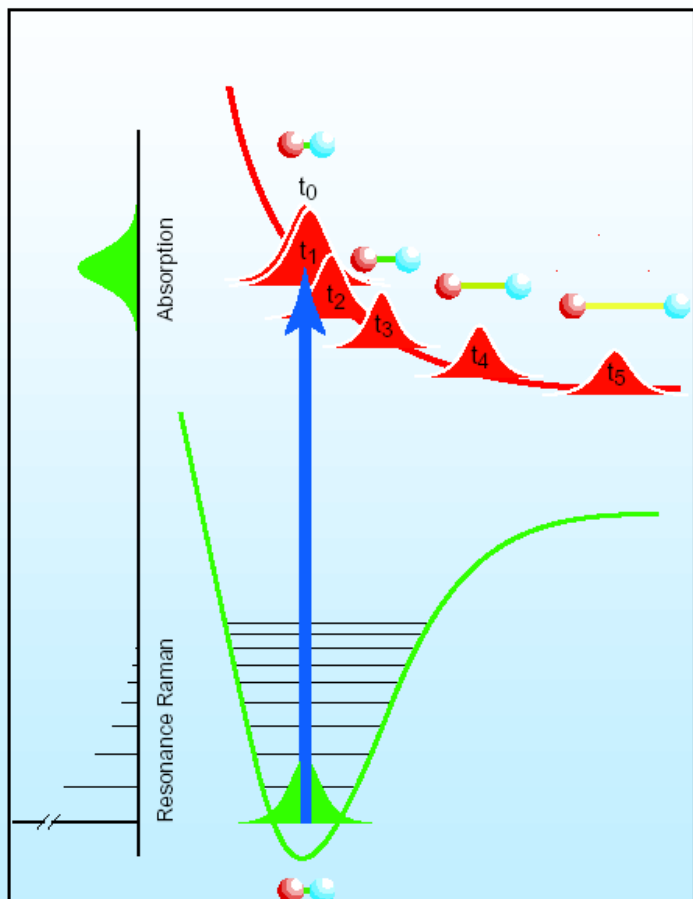
## The Nobel Prize in Chemistry 1999

"for his studies of the transition states of chemical reactions using femtosecond spectroscopy"



\* 26. February 1946 nearby Damanhur,  
Egypt





Photodissociation of an isolated diatomic molecule is the simplest of chemical reactions.

$t=0$  is easily defined

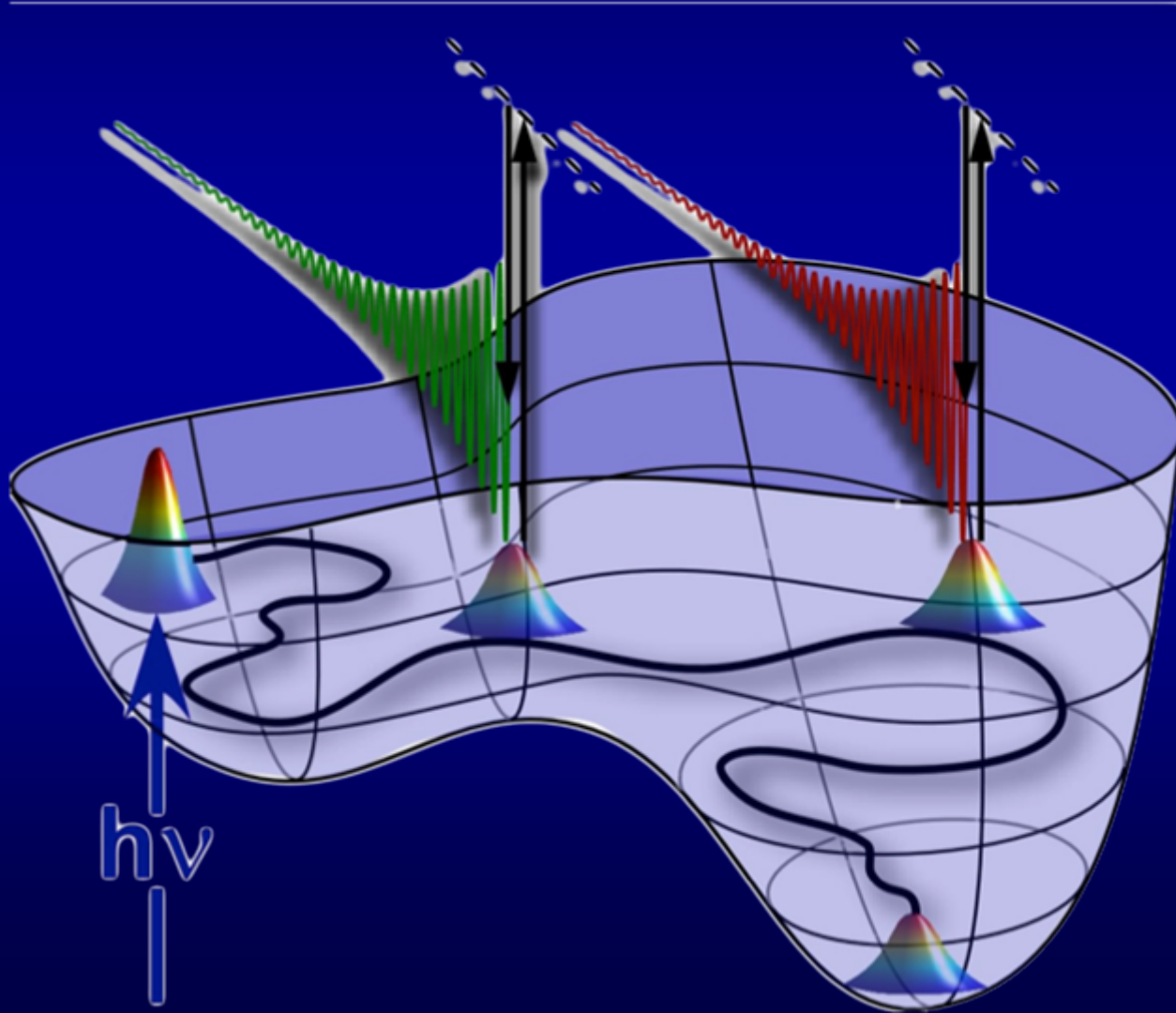
The initial wave-function is well defined

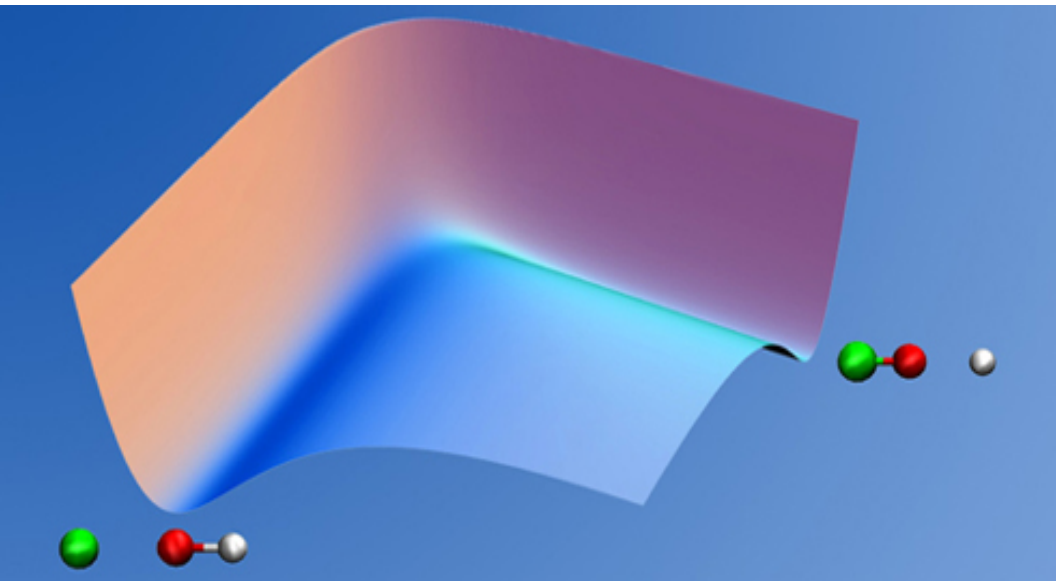
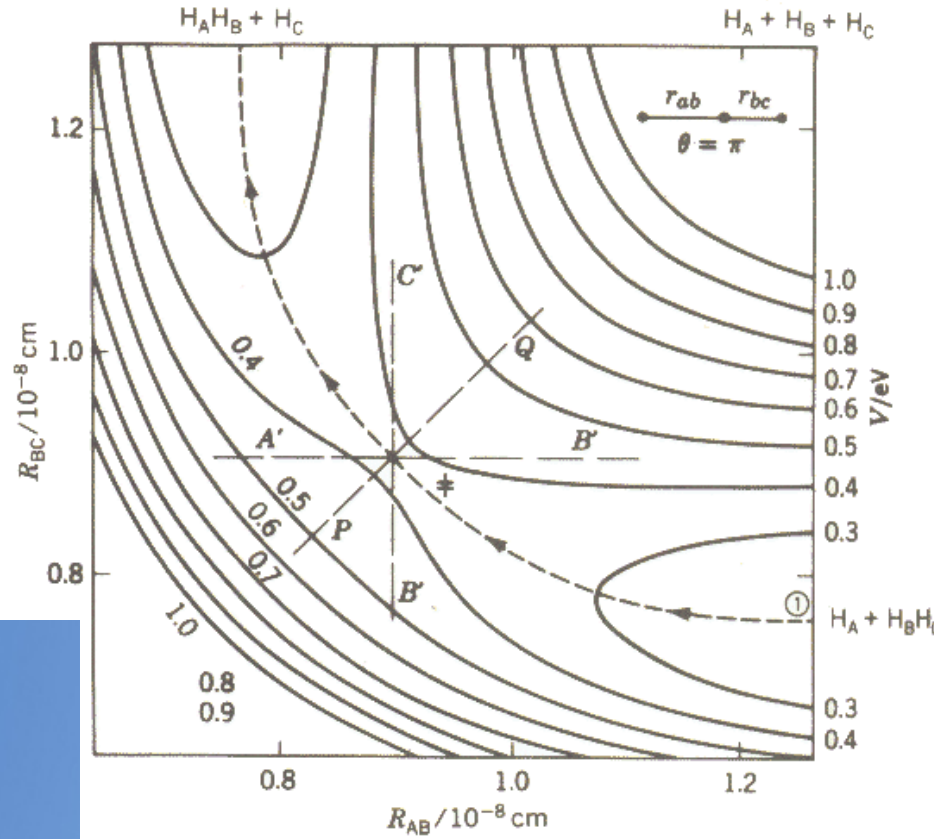
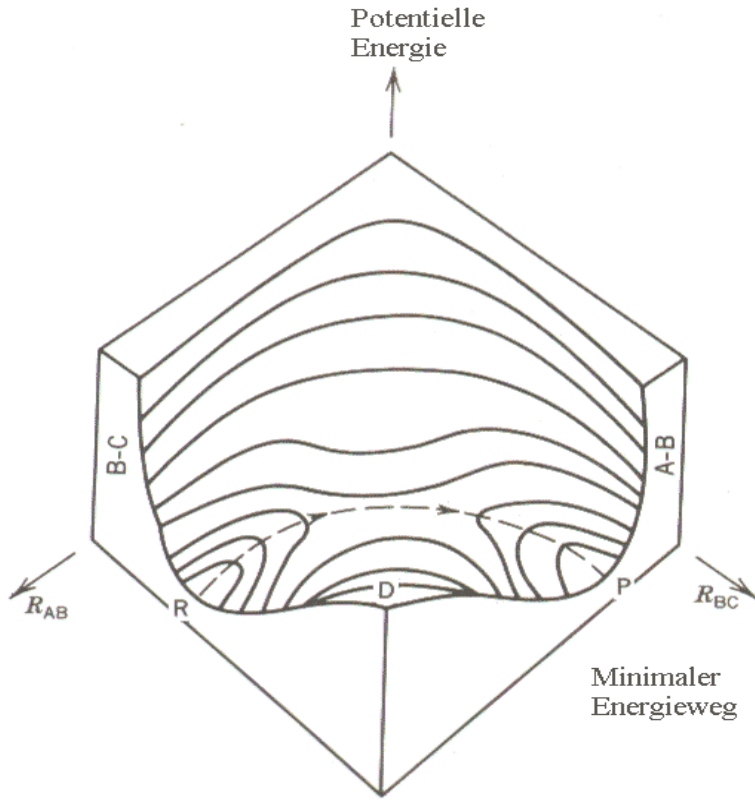
The wave-function remains localized throughout the reaction



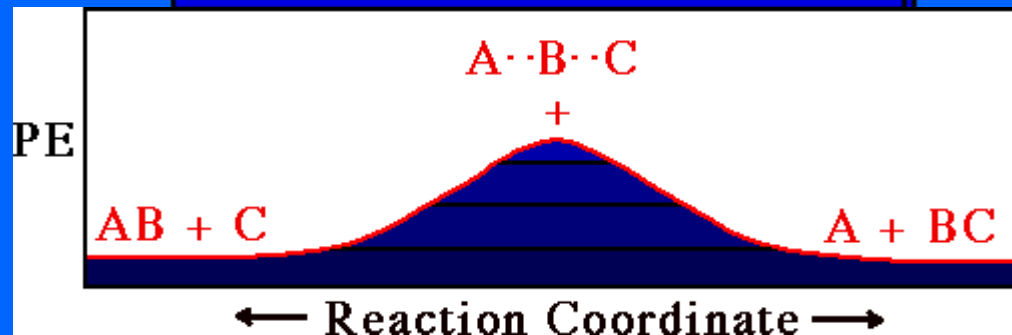
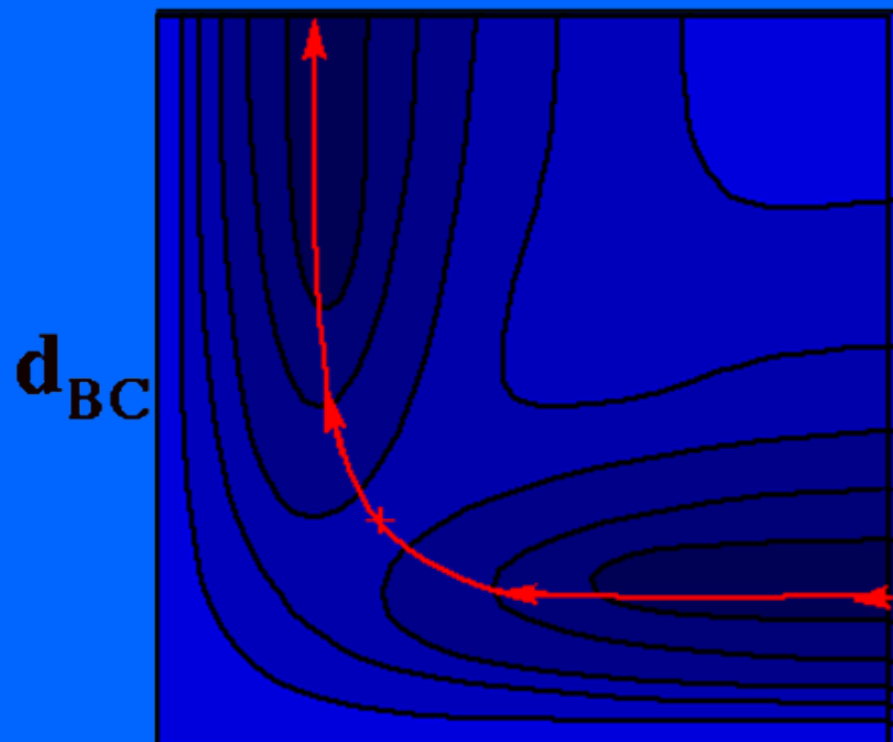
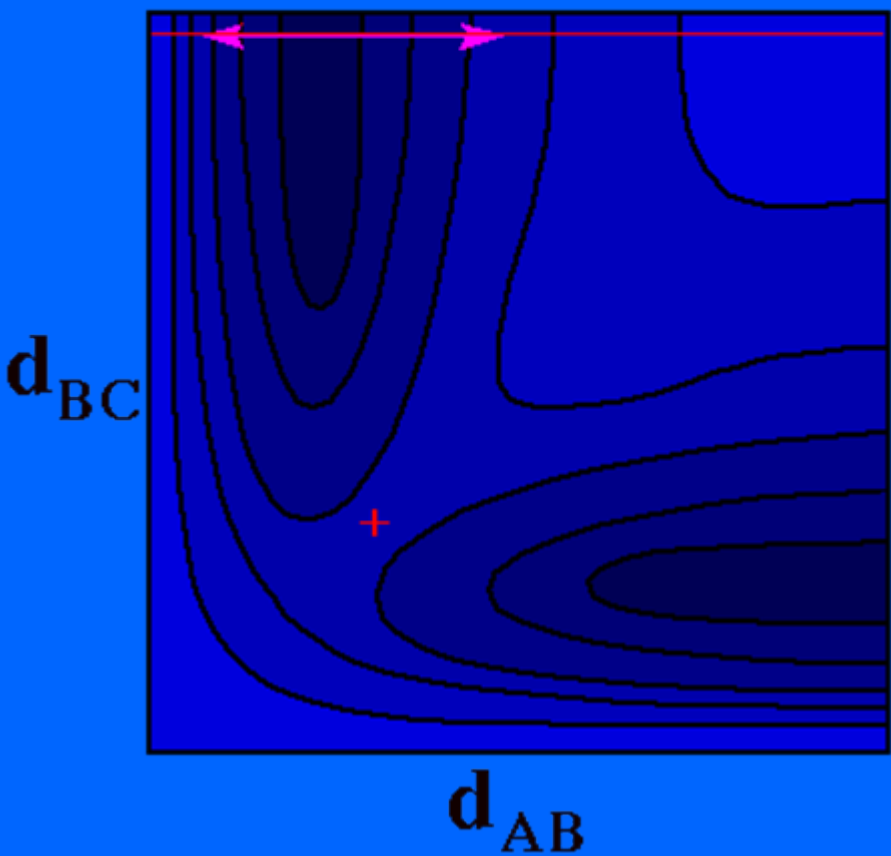
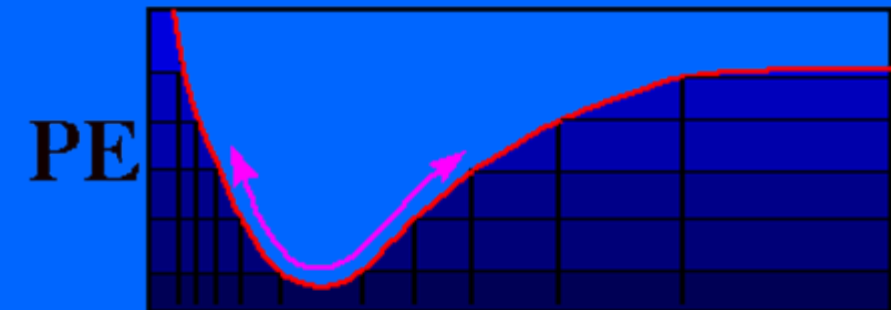
# Hyperpotentialflächen

Die Dynamik einer chemischen Reaktion ist vollständig bestimmt durch die Zustände der Edukte und die Hyperfläche der potentielle Energie, auf der die Reaktion abläuft.

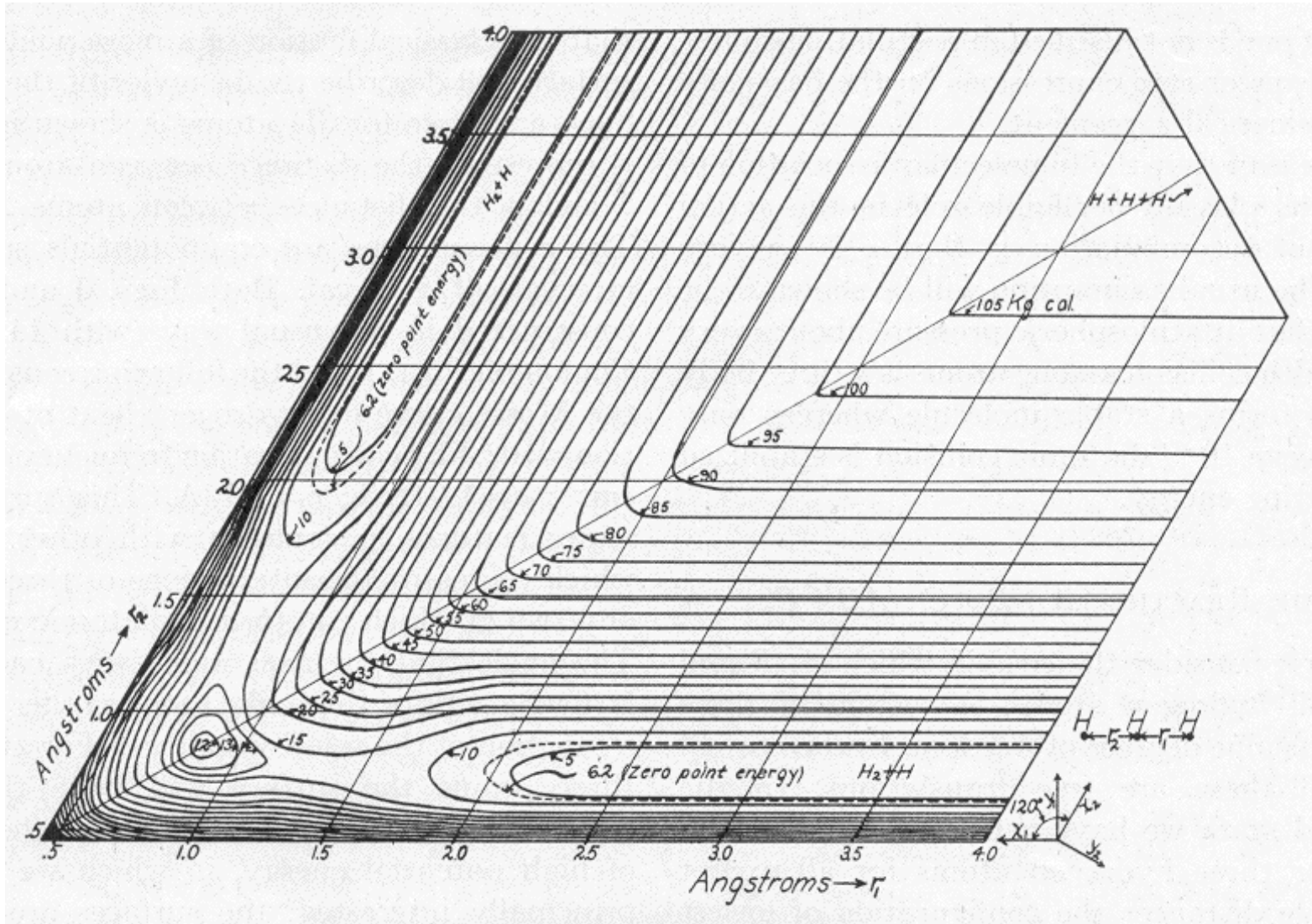
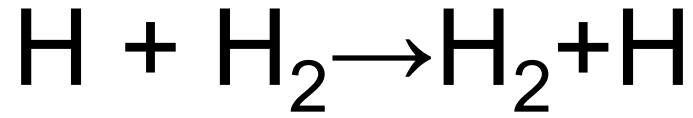




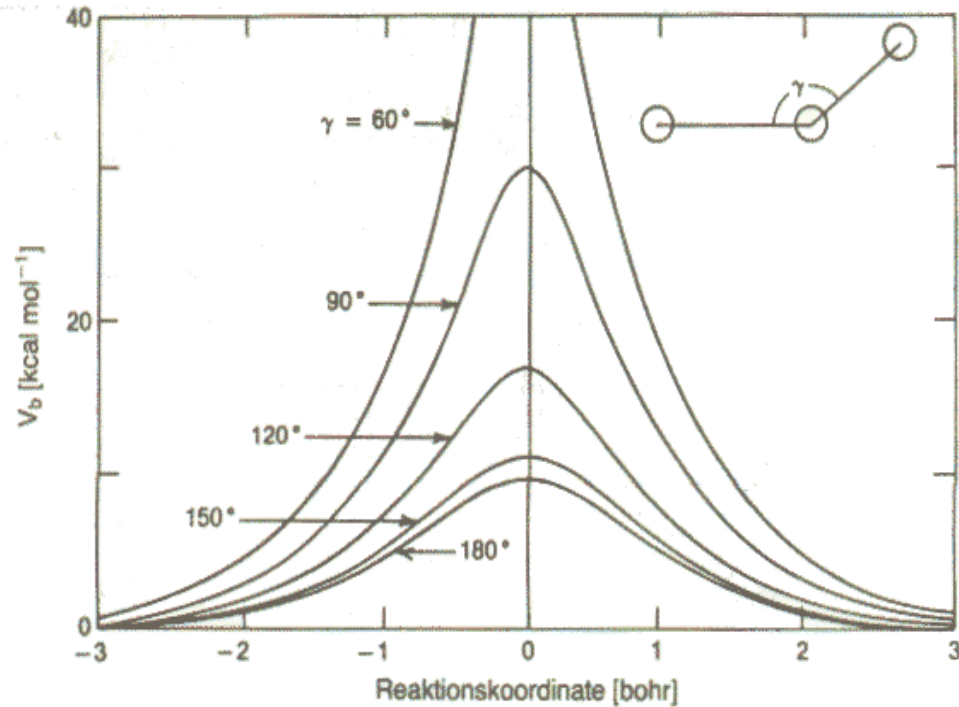
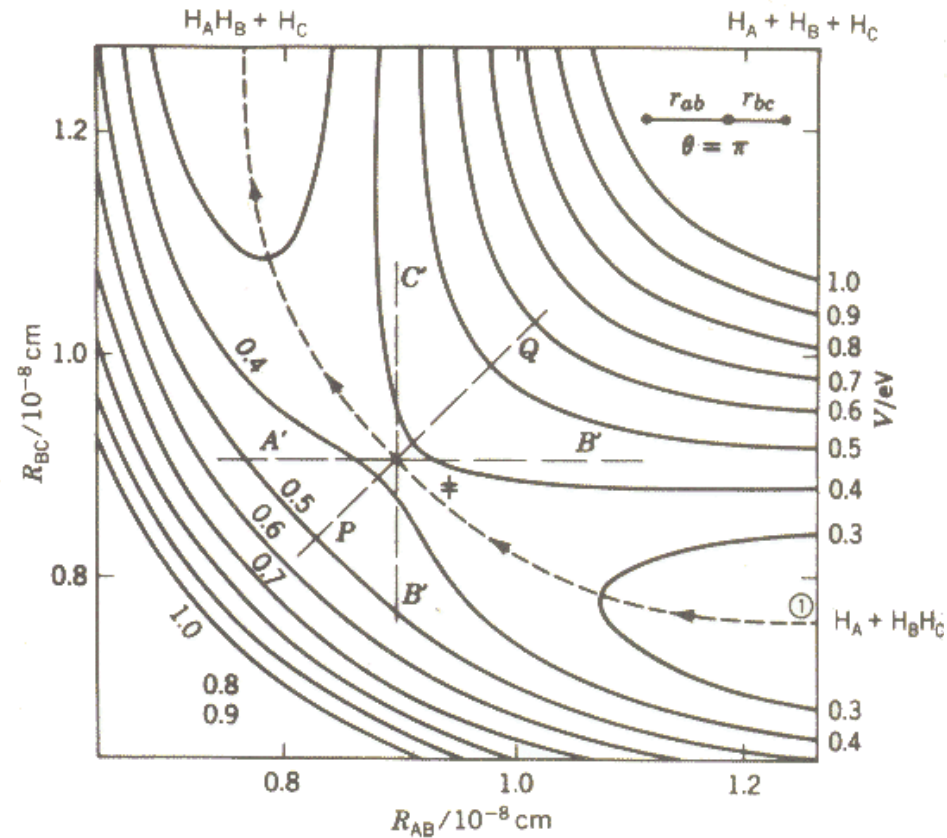
Oben: Potentielle Energie für die Wasserstoffatomaustauschreaktion  $H_A + H_B H_C \rightarrow H_A H_B + H_C$  (lineare Reaktionsgeometrie)



# Erste Energiefläche von Eyring

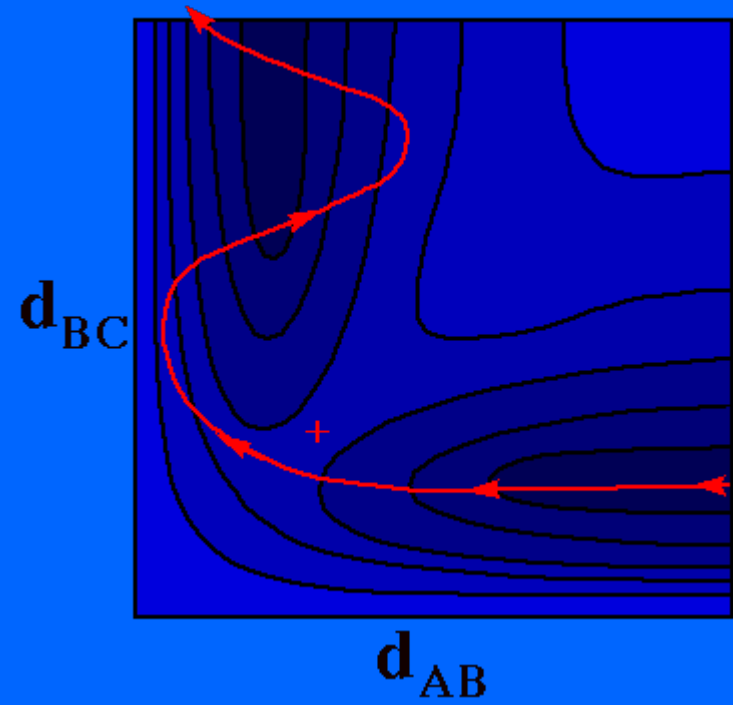
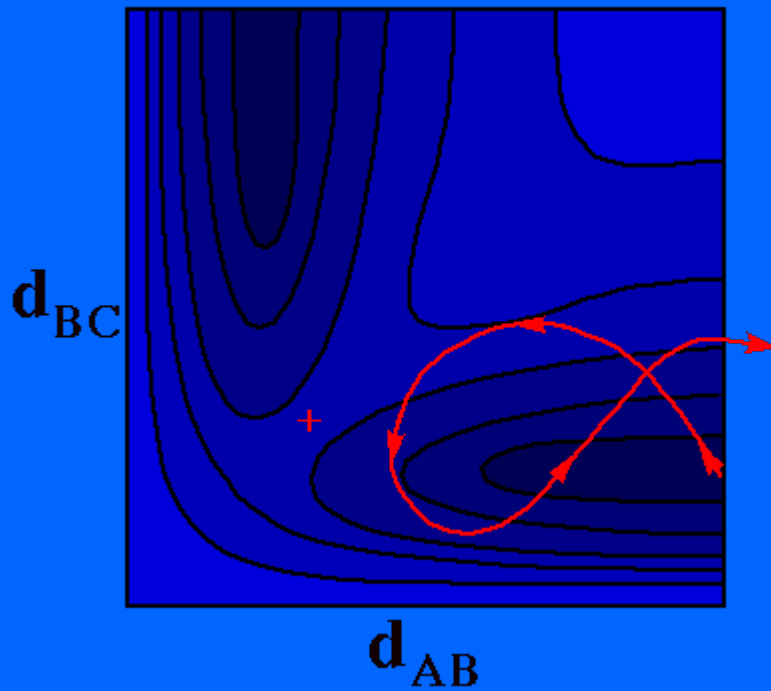






Rechts: Potentialbarrieren für die Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2$  bei verschiedenen Bindungswinkeln als Funktion der Reaktionskoordinate auf der Hyperpotentialfläche (Abb. links). Das globale Minimum für die Barriere ist bei  $\gamma = 180^\circ$  und hat den Wert  $9,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

# Trajektorien



Potential Energy

Activated  
Complex

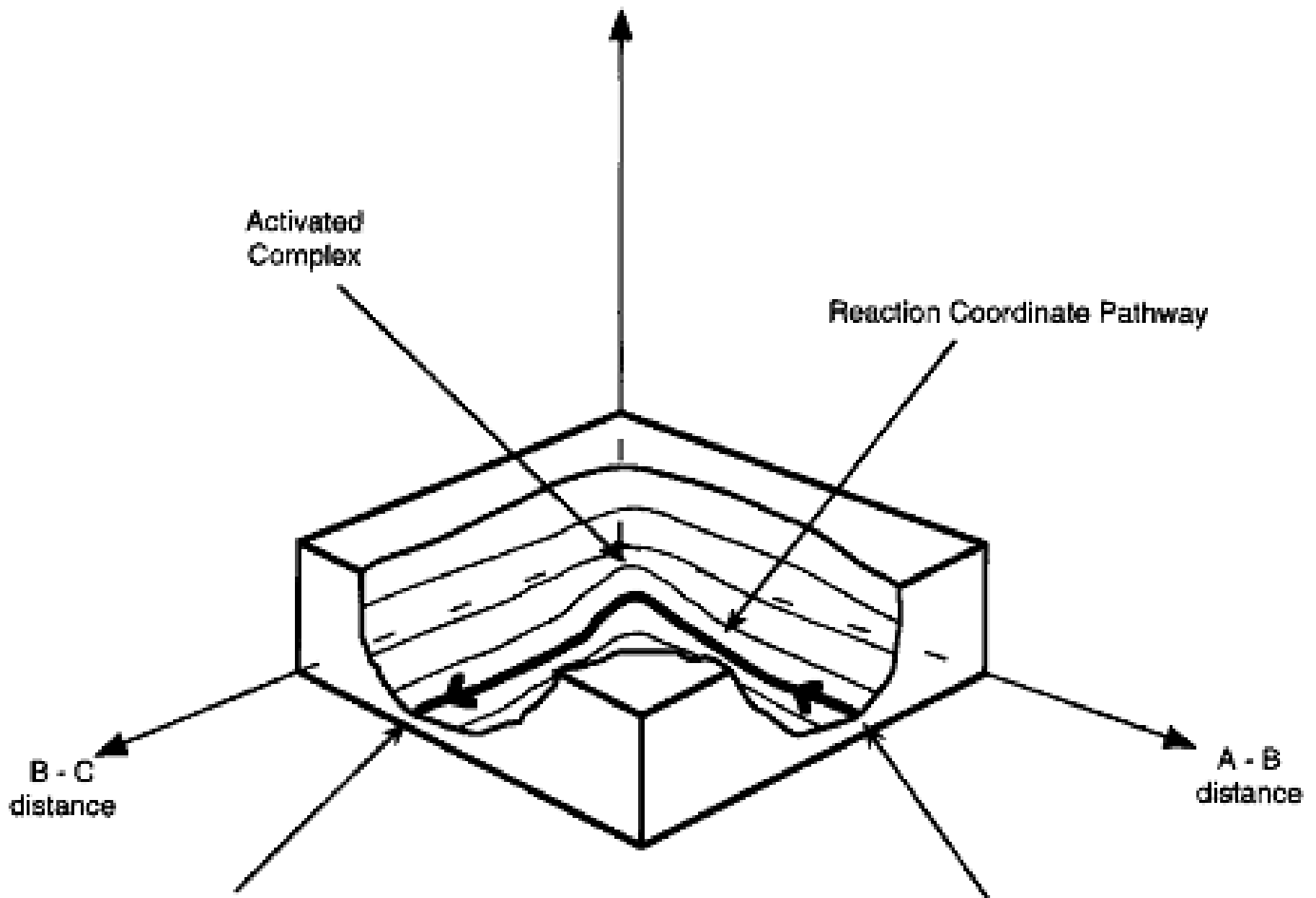
Reaction Coordinate Pathway

B - C  
distance

A - B  
distance

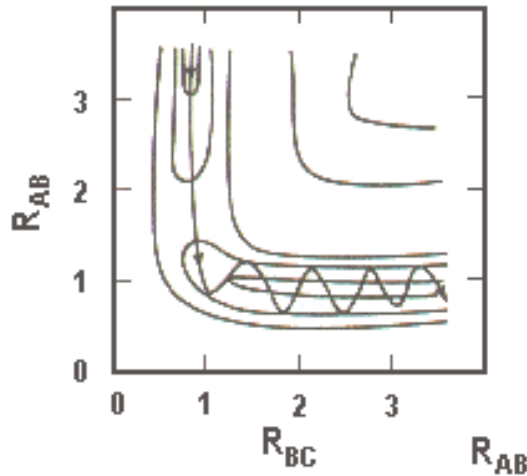
Products  
A - B + C

Reactants  
A + B - C

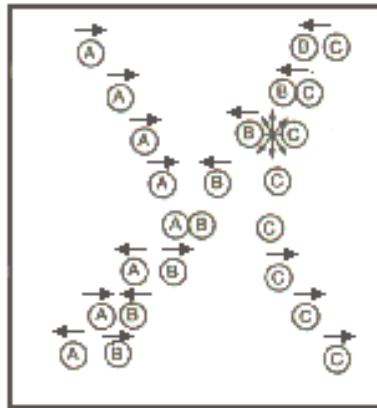
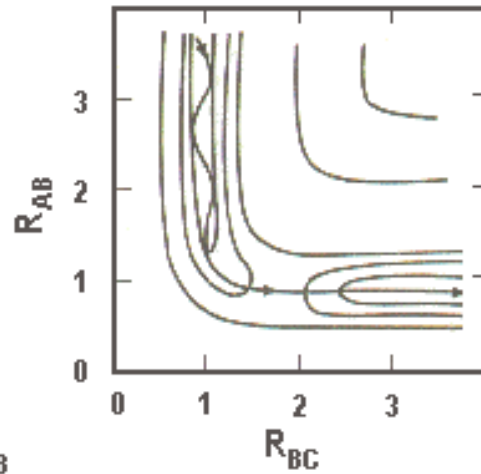


# Polanyi-Regeln

Frühe Barriere



Späte Barriere



(a)

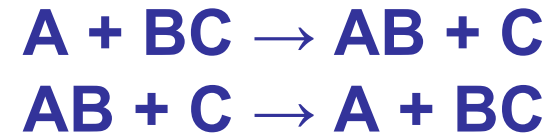


(b)

In (a) wird die Exoergizität frei, während das Atom A und das Molekül BC sich noch nähern, was zur Schwingungsanregung des Produktes AB führt. In (b) wird die Energie erst frei, wenn A schon nahe bei BC und fast zur Ruhe gekommen ist, so dass das Produkt AB einen Rückstoß erleidet, und der größte Teil der Energie als Translationsenergie der Produkte frei wird.

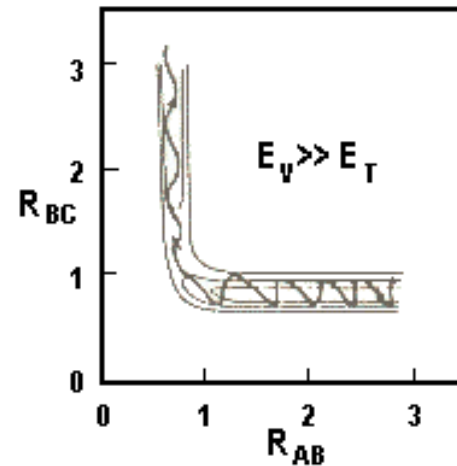
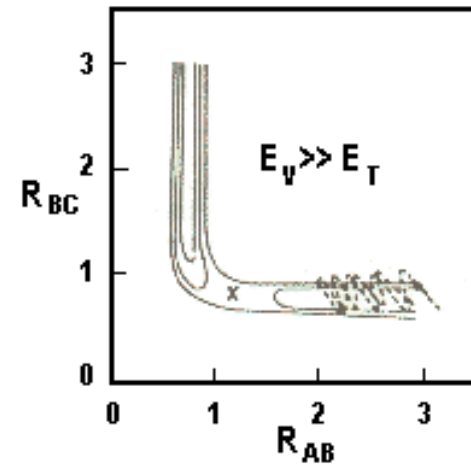
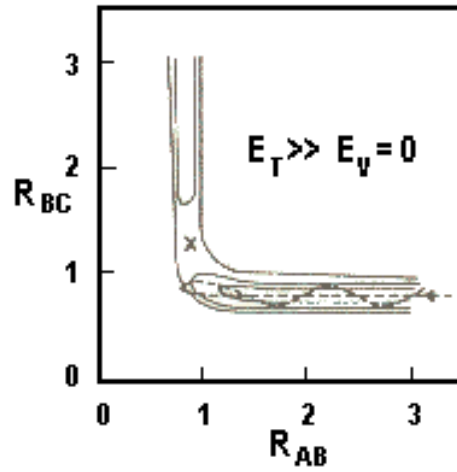
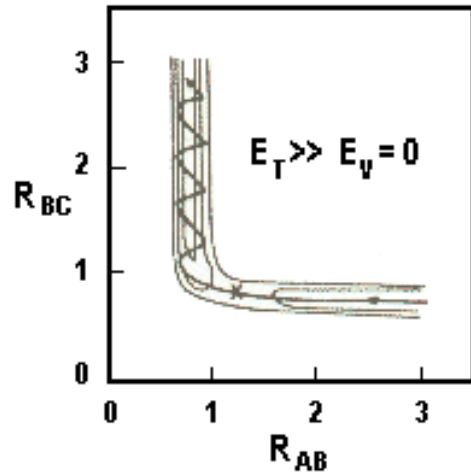
Schematische Darstellung von (a) einer frühzeitigen, ("attraktiven") Energiefreisetzung auf einer Energiefläche mit früherer Barriere und (b) einer späten ("repulsiven") Freisetzung bei späterer Barriere.

# Polanyi-Regeln



Frühe Barriere

Späte Barriere



Einfluss der Energiezufuhr durch die Reaktanden auf eine thermoneutrale Reaktion  $A+BC \rightarrow AB+C$ , die auf einer Potenzialfläche mit einer Barriere bei  $x$  abläuft. In allen 4 Fällen ist  $E > E_b$  (Barriereenergie), so dass die Reaktion energetisch erlaubt ist. Ist die Translationsenergie hoch (obere Bilder), so ist der Impuls entlang  $R_{AB}$  groß: Eine Reaktion findet statt, wenn die Barriere im Eingangstal ist (links), jedoch nicht, wenn sie im Ausgangstal ist (rechts). Umgekehrte Verhältnisse findet man, wenn das Molekül zwar hohe Schwingungsenergie besitzt, aber die Translationsenergie niedrig (hier: niedriger als die Barriere) ist. Die Schwingungsenergie, d.h. kinetische Energie der  $R_{BC}$ -Bewegung hilft bei einer späten Barriere.

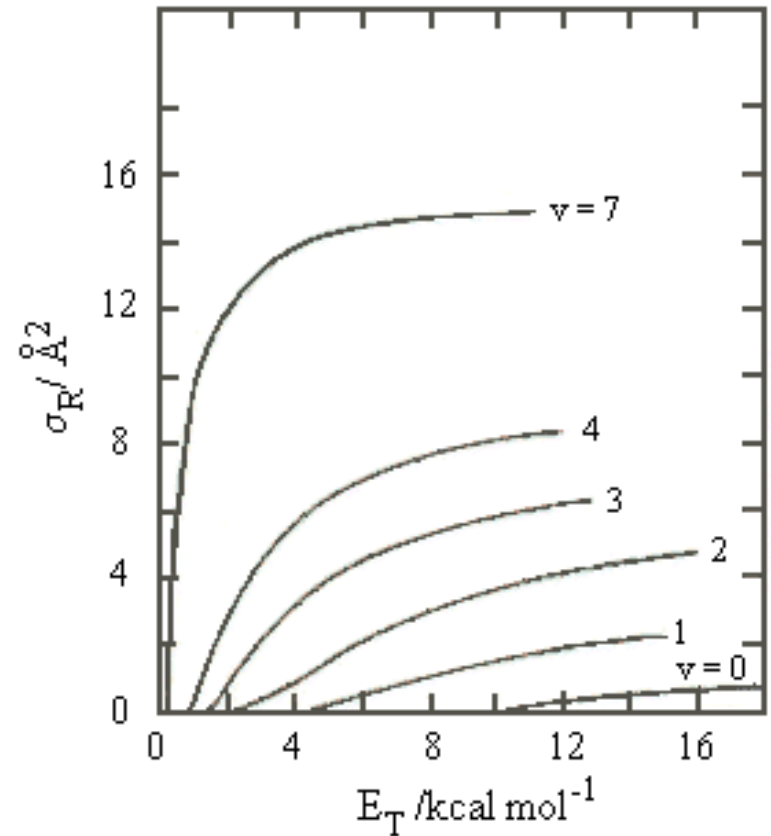
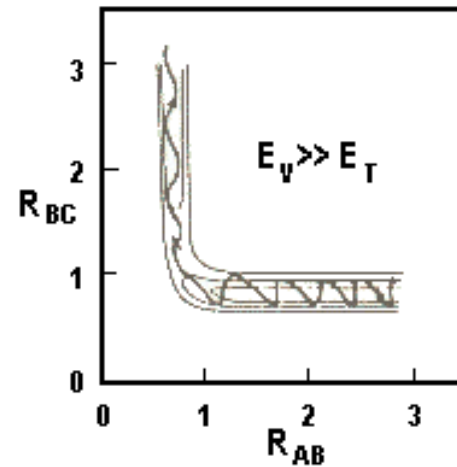
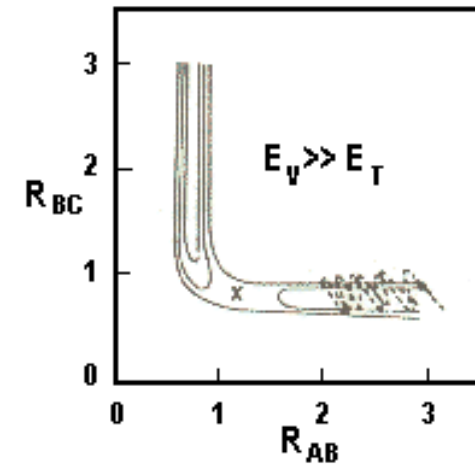
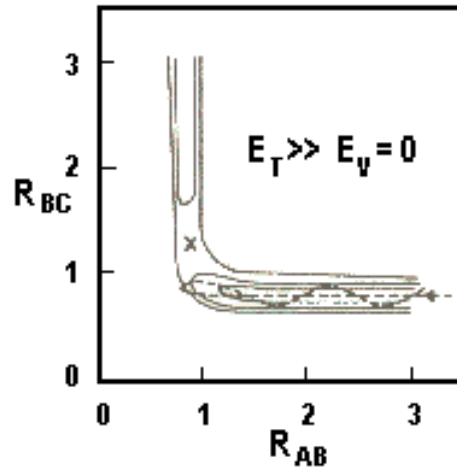
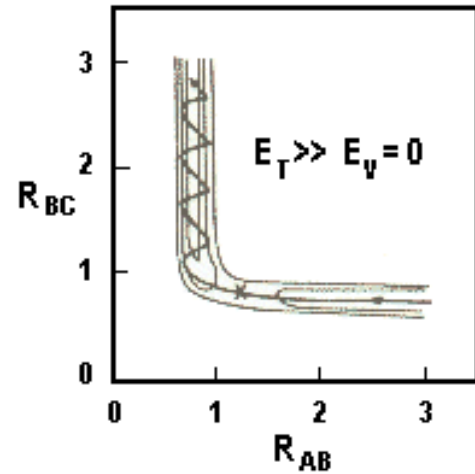
(Nach J.C. Polanyi, W.H. Wong: J. Chem. Phys., 51, 1439 (1969))



# Polanyi-Regeln

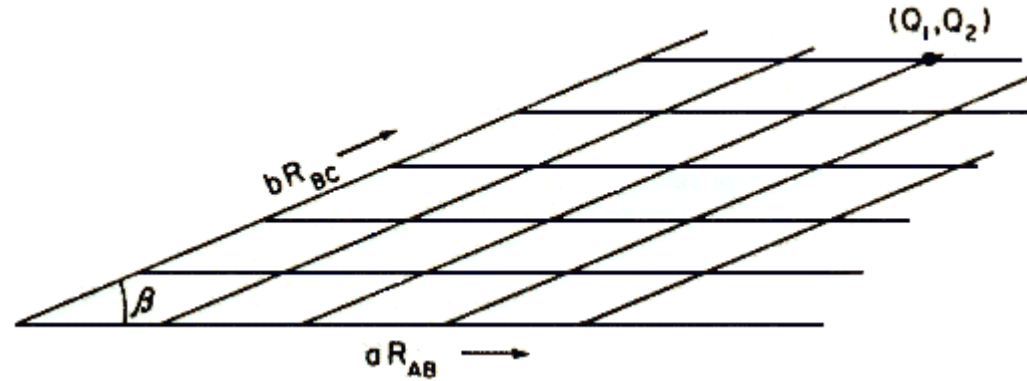
Frühe Barriere

Späte Barriere



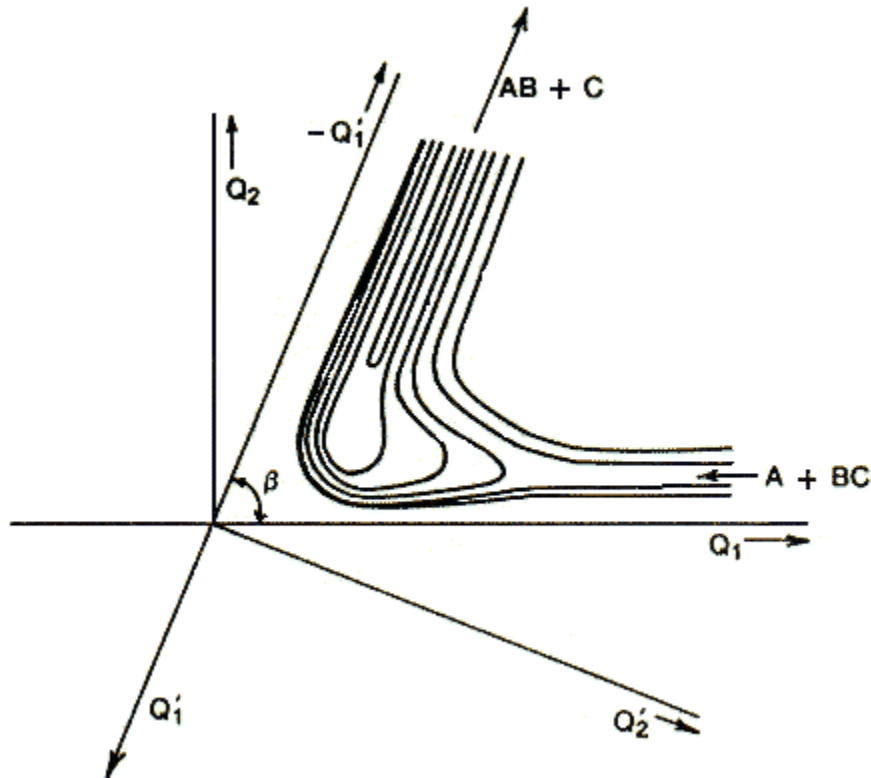
Reaktionsquerschnitt als Funktion der Translationsenergie für die Reaktion von  $\text{O}(^3\text{P})$  mit  $\text{H}_2$  in vorgegebenen Schwingungszuständen  $\nu$ .

# Massegewichtete Koordinaten



Um den Einfluss der Masse der Atome auf das dynamische Verhalten zu beschreiben, führt man ein massegewichtetes Koordinatensystem ein. Die Koordinaten sind dann nicht mehr rechtwinklig, sondern das Reaktanten-Eingangstal und das Produkt-Ausgangstal stehen dann in einem Winkel  $\beta < 90^\circ$  zueinander. Dieser Winkel  $\beta$  hängt nur von der Masse ab:

$$\cos^2 \beta = \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)}$$

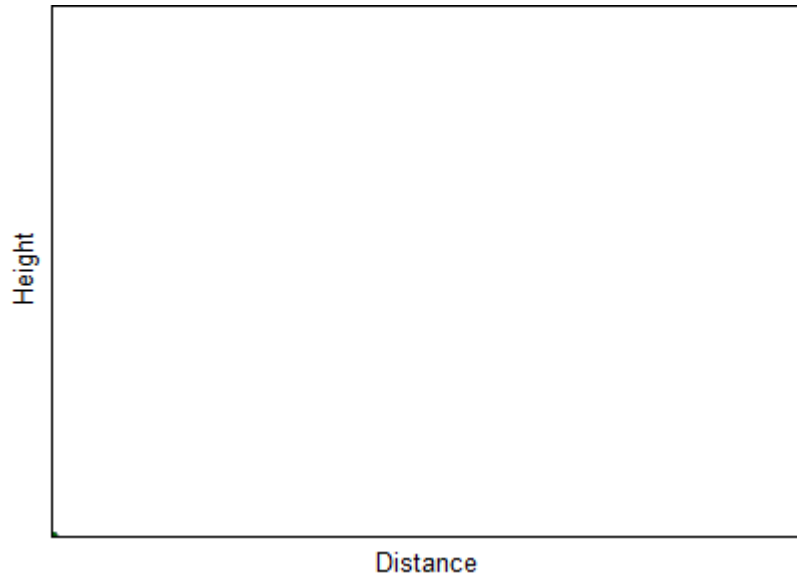


Die kinetische Energie ist dann die eines Massenpunktes mit der Masse eins in einem neuen kartesischen Koordinatensystem. Wenn der Winkel  $\beta$  nur hinreichend groß ist, dann können unabhängig von der Lage der Energiebarriere vibronisch angeregte Produktmoleküle entstehen. Kleine Winkel (d.h.  $\cos^2 \beta \approx 1$ ) erhält man immer dann, wenn  $m_B$  klein ist, also das übertragene Atom sehr leicht ist. Mit Hilfe dieser einfachen Massenbeziehung kann man leicht ableiten, wie groß maximal die Anteile der Vibration und Translation an der gesamten freiwerdenden Energie  $E$  sind:

$$E_{\text{trans}} = E \cdot \cos^2 \beta$$

$$E_{\text{vib}} = E \cdot \sin^2 \beta$$

# Klassische Trajektorien



Trajektorien dreier Objekte, die im Erdfeld unter unterschiedlichen Reibungen ablaufen.

Grundsätzlich besteht das Verfahren darin, ein Potenzial  $V$  vorzugeben, einen Satz von Anfangsbedingungen auszuwählen und dann die klassischen Bewegungsgleichungen für die drei (oder mehr) Teilchen zu lösen. Hier als Beispiel für ein eindimensionales Problem eines Teilchens der Masse  $m$  im Potential  $V$ :

$$F = m a$$
$$-dV/dx = m d^2x/dt^2$$

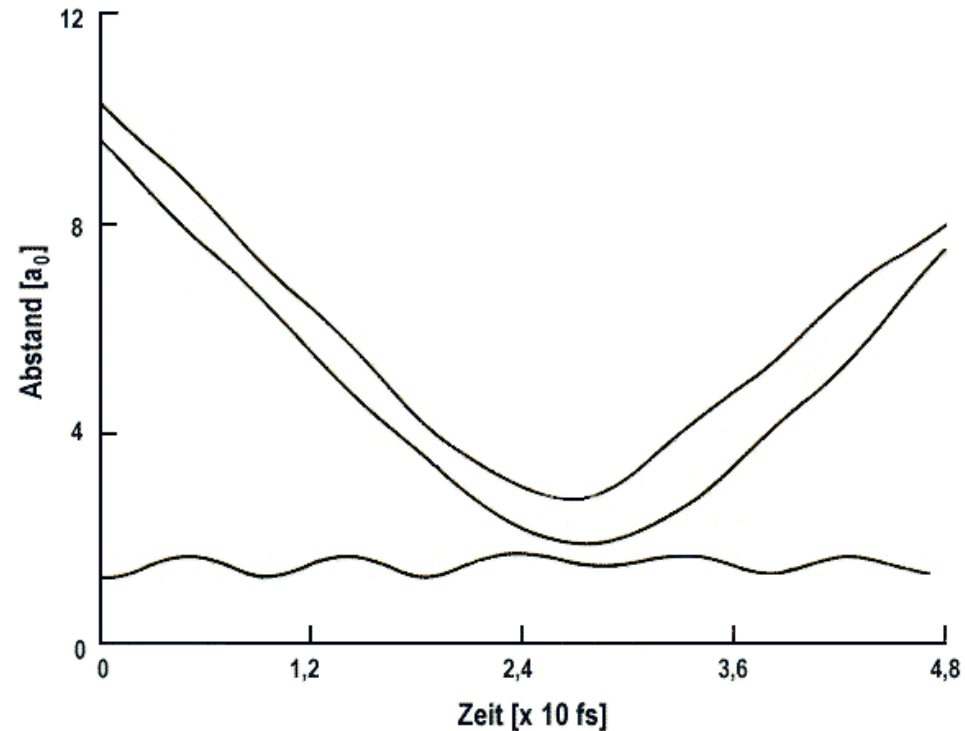
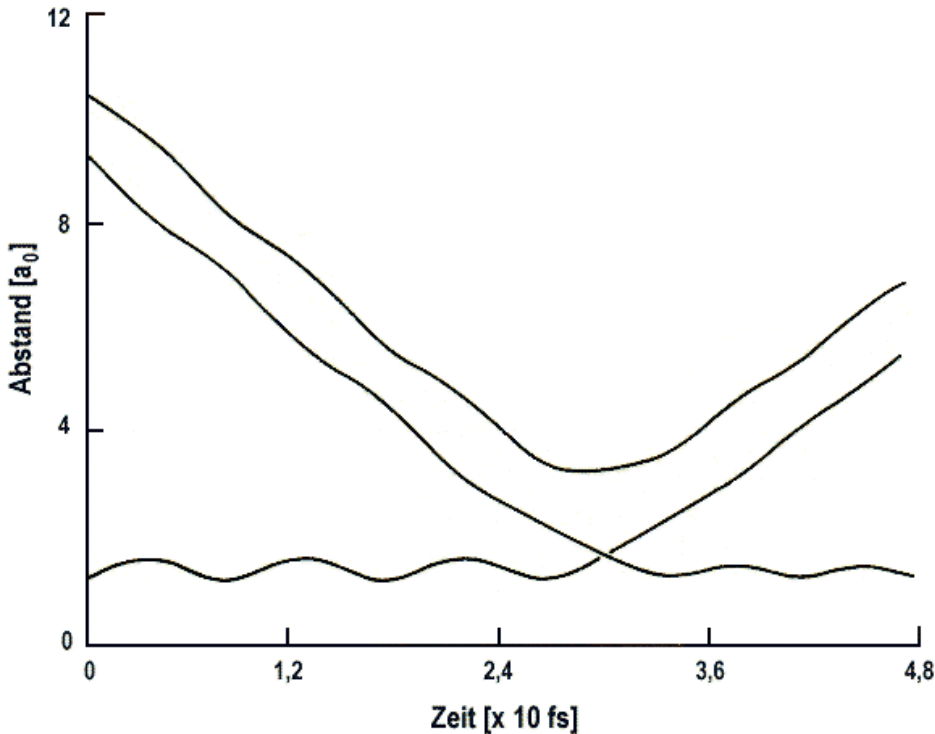
Für jede Anfangsbedingung wird die zeitliche Entwicklung der Koordinaten jedes Teilchens im Schwerpunktsystem berechnet. Das Ergebnis ist eine *Trajektorie* des Systems, die in verschiedener Weise grafisch dargestellt werden kann.

Viele nette Programme findet man hier:

<http://www.uni-kassel.de/fb10/institute/physik/forschungsgruppen/oberflaechenphysik/virtuelles-physiklabor/>

# Klassische Trajektorien

Für jede Anfangsbedingung wird die zeitliche Entwicklung der Koordinaten jedes Teilchens im Schwerpunktsystem (klassisch) berechnet. Das Ergebnis ist eine *Trajektorie* des Systems, die in verschiedener Weise grafisch dargestellt werden kann.



Klassische Trajektorie für Stöße von H mit  $D_2(v=0)$  bei  $E_t = 79 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die oberste Kurve führt nicht zur Reaktion, während die andere Kurve reaktiv ist und zu  $HD + D$  führt.

Klassische Trajektorie für Stöße von H mit  $D_2(v=0)$  bei  $E_t = 79 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , die nicht zur Reaktion führen.



Photodissoziation aus HI Grundzustand (Energie = 0 cm<sup>-1</sup>) mit  $\nu = 44000\text{cm}^{-1}$   
Gleichgewichtsabstand  $r_0 = 161\text{ pm}$

Potential für <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>-Zustand:  $V(r) = D_{3/2} + A_{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{(r-r_0)}{\Delta r}\right)$

<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>-Zustand:  $V(r) = D_{1/2} + A_{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{(r-r_0)}{\Delta r}\right)$

Mit  $\Delta r = 161\text{ pm}$ ,  $D_{3/2} = 24000\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{3/2} = 20000\text{ cm}^{-1}$ ,

$D_{1/2} = 32000\text{ cm}^{-1}$   $A_{1/2} = 12000\text{ cm}^{-1}$

Berechnen Sie die Trajektorien aus dem Gleichgewichtsabstand für beide angeregte Potentiale.

$$-\frac{dV}{dr} = \mu \frac{d^2r}{dt^2}$$



# Klassisch vs. quantenmechanisch

Da Moleküle *Quantensysteme* sind, besteht eine vollständige Festlegung von Anfangsbedingungen für einen Stoss bei einem System von  $n$  Freiheitsgraden aus  $n$  *Quantenzahlen*. Im Gegensatz dazu verlangt eine klassische Trajektorie für das System  $2n$  Anfangsbedingungen. Die Methode der klassischen Trajektorie *simuliert* dieses Quantenverhalten, indem *viele* klassische Trajektorien gestartet werden (dieselben wie im Quantenfall), während die anderen  $n$  variiert werden. Das Endergebnis bekommt man durch Mittelung über diese variierten Anfangsbedingungen.

Typisch sind  $10^3$  Trajektorien für grobe Daten, z.B. integrale Querschnitte, während doppelt differentielle Querschnitte eher  $10^6$  verlangen (z.B. zur Kenntnis der Vibration und Rotation des Produktmoleküls).