ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 12 **Το μοντέλο RRK**

Το βασικό χαρακτηριστικό του μοντέλου RRK είναι ότι παρόλο που ένα μόριο μπορεί να έχει αρκετή ενέργεια για να αντιδράσει, η ενέργεια αυτή κατανέμεται σε όλους τους τρόπους κίνησης του μορίου, και αντίδραση θα συμβεί μόνο όταν αρκετή από εκείνη την ενέργεια έχει μεταφερθεί σε μια συγκεκριμένη θέση (όπως σε έναν συγκεκριμένο δεσμό) στο μόριο.

Βήμα 1 *Καταστρώνουμε το μοντέλο*

Υποθέτουμε ότι ένα μόριο αποτελείται από s πανομοιότυπους αρμονικούς ταλαντωτές, καθένας εκ των οποίων έχει συχνότητα ν. Στην πράξη, βέβαια, οι δονητικοί τρόποι ενός μορίου έχουν διαφορετικές συχνότητες, αλλά η υπόθεση ότι είναι όλες ίδιες είναι μια εύλογη πρώτη προσέγγιση. Έπειτα, υποθέτουμε ότι οι δονήσεις έχουν διεγερθεί σε ολική ενέργεια $E = nh\nu$: δηλαδή, υπάρχουν n συνολικά κβάντα.

Βήμα 2 *Υπολογίζουμε τον αριθμό των τρόπων με τους οποίους η ενέργεια μπορεί να κατανεμηθεί στους ταλαντωτές*

Αναπαριστούμε τα n κβάντα ως εξής:

□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□...□□□

Τα κβάντα αυτά πρέπει να τοποθετηθούν σε s δοχεία (τους s ταλαντωτές), κάτι που μπορούμε να αναπαραστήσουμε εισάγοντας $s - 1$ τοιχώματα, που συμβολίζονται με |. Μια τέτοια κατανομή είναι η

□□|□□□□□|□□□||□□□□|□□□□□□□□□□|□□□□□|||□□□□□□|□□□□□...□|□□

Ο ολικός αριθμός διατάξεων των κβάντων και των τοιχωμάτων (των οποίων ο συνολικός αριθμός είναι $n + s - 1$) είναι $(n + s - 1)!$, όπου ως συνήθως $x! = x(x - 1)\cdots 1$. Ωστόσο, οι $n!$ διατάξεις των n κβάντων είναι μη διακρίσιμες, όπως και οι $(s - 1)!$ διατάξεις των $s - 1$ τοιχωμάτων. Επομένως, για να βρούμε τον αριθμό N των τρόπων με τους οποίους μπορεί να κατανεμηθεί η ενέργεια, διαιρούμε το $(n + s - 1)!$ με $n!$ και με $(s - 1)!$, οπότε προκύπτει

$$N = \frac{(n+s-1)!}{n!(s-1)!}$$

Βήμα 3 *Θεωρούμε την επίδραση της διέγερσης ενός κρίσιμου ταλαντωτή που υφίσταται διάσπαση*

Η κατανομή της ενέργειας στο μόριο σημαίνει ότι η διασπορά σε όλους τους τρόπους είναι πολύ μεγάλη για να είναι κάποιος δεσμός επαρκώς διεγερμένος ώστε να υποστεί διάσπαση. Υποθέτουμε ότι ένας δεσμός θα σπάσει μόνο αν έχει διεγερθεί σε ενέργεια τουλάχιστον $E^\star = n^\star h\nu$. Επομένως, απομονώνουμε έναν κρίσιμο ταλαντωτή ως εκείνον που υφίσταται διάσπαση αν έχει *τουλάχιστον* $n^\star$ από τα κβάντα, αφήνοντας έτσι το πολύ $n - n^\star$ κβάντα να τοποθετηθούν στους υπόλοιπους $s - 1$ ταλαντωτές (και συνεπώς με $s - 2$ τοιχώματα αντί των $s - 1$ τοιχωμάτων που χρησιμοποιήσαμε παραπάνω). Παραδείγματος χάριν, ας θεωρήσουμε 28 κβάντα κατανεμημένα σε 6 ταλαντωτές, όπου για διάσπαση απαιτείται η διέγερση τουλάχιστον 6 κβάντων. Τότε, όλες οι ακόλουθες διατάξεις κβάντων και τοιχωμάτων θα οδηγήσουν σε διάσπαση:

□□□□□□|□□□□□|□□□□□□□□□|□□□□|□□□□□
□□□□□□□|□□□□|□□□□□□□□□|□□□□|□□□□□
□□□□□□□□|□□□|□□□□□□□□□|□□□□|□□□□□
⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮

(Στο αριστερό άκρο είναι ο κρίσιμος ταλαντωτής). Ωστόσο, οι διατάξεις αυτές είναι ισοδύναμες με την

□□□□□□ |□□□□□|□□□□□□□□□|□□□□|□□□□□
□□□□□□ □|□□□□|□□□□□□□□□|□□□□|□□□□□
□□□□□□ □□|□□□|□□□□□□□□□|□□□□|□□□□□
⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮

και το πρόβλημα ανάγεται στις μεταθέσεις $28 - 6 = 22$ (γενικά, $n - n^\star$) κβάντων και 5 (γενικά, $s - 1$) τοιχωμάτων, και επομένως συνολικά 27 (γενικά, $n - n^\star + s - 1$ αντικειμένων). Συνεπώς, ο υπολογισμός είναι ακριβώς όπως ο παραπάνω για το N, εκτός από το ότι πρέπει να βρούμε τον αριθμό των μη διακρίσιμων μεταθέσεων των $n - n^\star$ κβάντων σε s δοχεία (και συνεπώς $s - 1$ τοιχώματα). Ο αριθμός $N^\star$ προκύπτει επομένως από την έκφραση για το N αντικαθιστώντας το n με $n - n^\star$ και είναι

$$N^\star = \frac{(n-n^\star+s-1)!}{(n-n^\star)!(s-1)!}$$

Βήμα 4 *Γράφουμε μια έκφραση για την πιθανότητα διάσπασης ενός ταλαντωτή*

Από την προηγούμενη συζήτηση έπεται ότι η πιθανότητα ένας συγκεκριμένος ταλαντωτής να έχει υποστεί επαρκή διέγερση ώστε να διασπαστεί είναι ο λόγος N^*/N, που ισούται με

$$P = \frac{N^*}{N} = \frac{n!\,(n-n^*+s-1)!}{(n-n^*)!\,(n+s-1)!}$$

Η εξίσωση αυτή εξακολουθεί να είναι δύσχρηστη, ακόμα και αν γραφτεί στη μορφή

$$P = \frac{n(n-1)(n-2)\cdots 1}{(n-n^*)(n-n^*-1)\cdots 1} \times \frac{(n-n^*+s-1)(n-n^*+s-2)\cdots 1}{(n+s-1)(n+s-2)\cdots 1}$$

Ας θεωρήσουμε πρώτα τον λόγο των όρων με γαλάζιο χρώμα

$$\frac{(n-n^*+s-1)(n-n^*+s-2)\cdots 1}{(n-n^*)(n-n^*-1)\cdots 1}$$

Ο παρονομαστής απαλείφει όλους τους όρους του αριθμητή από το $n - n^*$ έως το 1, έτσι το τμήμα αυτού του όρου που απομένει είναι απλά το

$$(n-n^*+s-1)(n-n^*+s-2)\cdots(n-n^*+1)$$

Ας θεωρήσουμε τώρα τους όρους με μαύρο χρώμα στην έκφραση του P

$$\frac{n(n-1)(n-2)\cdots 1}{(n+s-1)(n+s-2)\cdots 1}$$

Σε αυτή την περίπτωση, ο αριθμητής απαλείφει όλους τους όρους στον παρονομαστή από το n έως το 1, οπότε απομένει

$$\frac{1}{(n+s-1)(n+s-2)\cdots(n+1)}$$

Η έκφραση για το P απλοποιείται επομένως στην

$$P = \frac{(n-n^*+s-1)(n-n^*+s-2)\cdots(n-n^*+1)}{(n+s-1)(n+s-2)\cdots(n+1)}$$

Ωστόσο, επειδή το $s - 1$ είναι μικρό (υπό την έννοια ότι $s - 1 \ll n - n^*$), προσεγγίζουμε αυτή την έκφραση με την

$$P = \frac{\overbrace{(n-n^*)(n-n^*)\cdots(n-n^*)}^{(s-1\text{ παράγοντες})}}{\underbrace{(n)(n)\cdots(n)}_{(s-1\text{ παράγοντες})}} = \left(\frac{n-n^*}{n}\right)^{s-1}$$

Επειδή η ενέργεια του διεγερμένου μορίου είναι $E = nh\nu$ και η κρίσιμη ενέργεια είναι $E^* = n^*h\nu$, η έκφραση αυτή μπορεί να γραφτεί ως

$$P = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1}$$

Βήμα 5 *Γράφουμε μια έκφραση για τη σταθερά ταχύτητας*

Η μονομοριακή σταθερά ταχύτητας $k_b(E)$ για τη διάσπαση του A* σε προϊόντα μπορεί τώρα να γραφτεί ως

$$k_b(E) = \overbrace{\left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1}}^{P} k_b \quad \text{για} \quad E \geq E^*$$

Μονομοριακή σταθερά ταχύτητας

όπου το k_b είναι η σταθερά ταχύτητας που χρησιμοποιήσαμε στην αρχική θεωρία Lindemann-Hinselhood για τη διάσπαση του ενεργοποιημένου ενδιαμέσου (Ενότητα 17ΣΤ). Αυτή είναι η εξ. 18Α.11 του βιβλίου.