

MIT Açık Ders Malzemeleri  
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II  
2008 Bahar

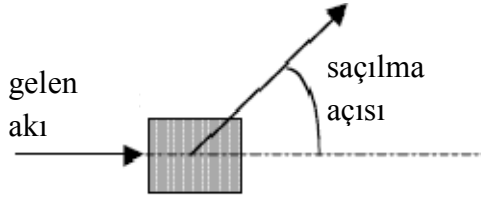
Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

## Ders #30

## Gazların Kinetik Teorisi: Çarpışma Dinamiği ve Saçılma

Kinetik teorenin amacı, bir çift molekül arasındaki çarpışma prosesini anlamaktır. Bu derste, klasik çarpışma prosesinin basit bir tanımını veriyoruz.

Bu konuyu tam olarak geliştirememize rağmen, saçılma deneylerinin moleküler etkileşimler konusunda değersiz bir bilgi kaynağı olduğunu ve saçılma deney sonuçlarının gazların taşınım katsayılarını öngörmeye kullanılabileceğini bilmek önemlidir.



Tipik saçılma deneyi, tanecik akısının durgun hedef gaza gönderilmesi ve taneciklerin sapmasının hedef bölgesinden belli bir uzaklıkta değişik saçılma açılarında gözlemlenmesinden oluşur.

Moleküler düzeyde bu prosesi, belli bir çarpışma çiftini dikkate alarak tanımlıyoruz. Çarpışan çift için aşağıdakileri kabul ediyoruz: Kütle merkezi koordinatlarında çiftin enerjisi:

$$E = \frac{\mu}{2} [\dot{x}(t)^2 + \dot{y}(t)^2] + V[r(t)] \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ile verilir ve  $r(t)$  çarpışan tanecikler arasındaki uzaklıktır.

Çarpışmayı karakterize etmek için sadece iki bileşen ( $x$  ve  $y$ ) gereklidir zira iki tanecik çarpışmasının kütle merkezi koordinat sisteminde bir düzlemde sınırlandırıldığını göstermek mümkündür.

Enerji, indirgenmiş kütleli,  $\mu$ , hayali taneciğin  $x$  ve  $y$  kinetik enerjisi toplamıdır. Sadece iki merkez arasındaki uzaklığa bağlı olan bir potansiyel enerji,  $V[r(t)]$  vardır. Çarpışma, iki çarpışan partnerin iç modlarına hiçbir enerjinin transfer edilmediği anlamına gelen ‘esnek’ olarak varsayılır. Bu durumda, toplam  $E$  izlenen yol boyunca her noktada sabittir.

Polar koordinatlarda,  $x(t)=r(t)\cos[\vartheta(t)]$ ,  $y(t)=r(t)\sin[\vartheta(t)]$  dir ve enerji

$$E = \frac{\mu}{2} [\dot{r}(t)^2 + r(t)^2 \dot{\vartheta}(t)^2] + V[r(t)].$$

dir

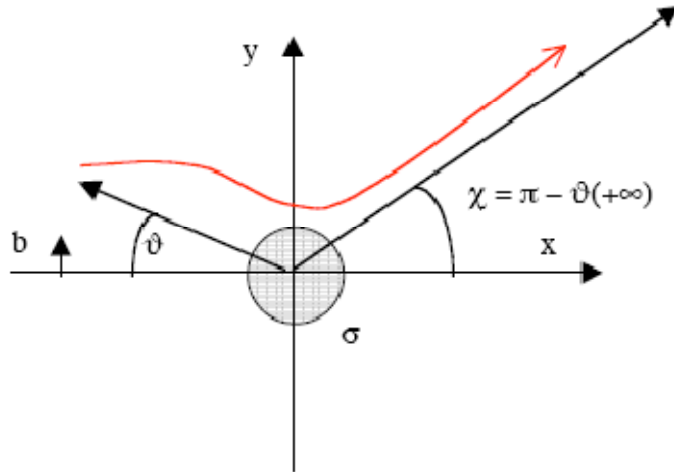
Ayrıca, kuvvet merkezi olduğundan çarpışma süresince açısal momentumun korunumu vardır. Açısal momentum  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  olarak tanımlanır.

$$\vec{r} = (x, y, 0) = (r \cos \vartheta, r \sin \vartheta, 0) \text{ ve } \vec{p} = (r \dot{\vartheta} \cos \vartheta - r \sin \vartheta \dot{\vartheta}, r \sin \vartheta \dot{\vartheta} + r \cos \vartheta \dot{\vartheta}, 0)$$

ve  $L = L_z = x p_y - y p_x$  olduğundan çarpışma sırasında korunmuş, yani zamandan bağımsız, açısal momentum sonucunu elde ederiz

$$L = \mu r(t)^2 \dot{\vartheta}(t).$$

Gelen taneciğin hedefe  $t = -\infty$ 'da  $x = -\infty$ 'dan yaklaştığı bir çarpışma prosesi düşünüyoruz; bu nedenle  $r(-\infty) \simeq +\infty$  ve  $\vartheta(0) = \pi/2$ 'dir. X yönünde tanecik başlangıç hızını  $g$  olacak şekilde koordinat sistemini seçiyoruz; böylece  $\dot{x}(-\infty) = g$  ve  $\dot{y}(-\infty) = 0$ 'dır ve tanecik konumu etki parametresi "b" dedir  $y(-\infty) = b$ . Çarpışma ilerledikçe, tanecik, saçılma merkezi tarafından çekilir veya itilir ve sonunda öyle saçılır ki  $t = +\infty$ 'da tanecik  $\chi = \pi - \vartheta(+\infty)$  açısında saçılmıştır. Bu saçılma açısı etki parametresi, gelen bağıl hız  $g$  ve şüphesiz saçılma potansiyeli  $V[r]$ 'nin bir fonksiyonudur. Durum aşağıda şematik olarak gösterilmiştir:



Başlangıç enerjisi ve açısal momentum:

$$E = \frac{\mu}{2} g^2 \quad \text{ve} \quad L = \mu b g$$

dir ve bu iki büyüklük çarpışma boyunca korunur.

Önceki sayfadaki enerji eşitliğinden  $\vartheta(t)$ 'yi elimine etmek için açısal momentum ifadesini kullanarak:

$$\frac{\mu}{2} g^2 = E = \frac{\mu}{2} \left[ \dot{r}(t)^2 + \left( \frac{bg}{r(t)} \right)^2 \right] + V[r(t)]$$

buluyoruz ve  $r(t)$  için çözerek,

$$\dot{r}(t)^2 = g^2 \left[ 1 - \left( \frac{b}{r(t)} \right)^2 \right] - \frac{2}{\mu} V[r(t)].$$

Karekök alırsak

$$\dot{r}(t) = \pm \sqrt{g^2 \left[ 1 - \left( \frac{b}{r(t)} \right)^2 \right] - \frac{2}{\mu} V[r(t)]}.$$

elde ediyoruz.

Burada +/- işaretleri önemlidir.

Çarpışma prosesinde zamanla izlenen yolun ayrıntıları ile değil saçılma ile ilgileniyoruz. Bu nedenle, zamanı, çarpışma prosesini tanımlayan açı lehine elimine etmek için

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{\dot{r}(t)}{\dot{\vartheta}(t)}$$

bağıntısını kullanıyoruz.

$$\dot{\theta}(t) = \frac{\mu b g}{r(t)^2}, \text{ olduğundan, } \frac{dr}{d\theta} = \frac{\dot{r}(t)r(t)^2}{\mu b g} \text{ olur.}$$

ve  $\dot{r}(t)$  için değerinin konulması saçılma prosesini tanımlayan merkezi bir eşitlik eldesini sağlar

$$\frac{dr}{d\theta} = \pm \frac{r(t)^2}{b g} \sqrt{g^2 \left[ 1 - \left( \frac{b}{r} \right)^2 \right] - \frac{2}{\mu} V[r]}$$

Çarpışmayı uzaklığın azaldığı ve açı arttığında geliş kısmına bölüyoruz. Bu,  $\theta_m$  açısında en yakın yaklaşma uzaklığı  $r_m$ 'ye ulaşıncaya kadar devam eder. İzlenen yolun gidiş kısmında hem açı hem de uzaklık artar. Böylece:

$$\begin{aligned} \text{geliş: } \dot{r}(t) < 0, \dot{\theta}(t) > 0, \\ \text{gidiş: } \dot{r}(t) > 0, \dot{\theta}(t) > 0 \end{aligned}$$

Bu nedenle izlenen yolun geliş kısmında  $\left( \frac{dr}{d\theta} \right)$  için negatif işaret, izlenen yolun gidiş kısmında ise  $\left( \frac{dr}{d\theta} \right)$  için pozitif işaret alıyoruz; iki bölgeyi en yakın yaklaşma uzaklığı  $r_m$  ayırır.

En yakın yaklaşma uzaklığında  $\dot{r}(t) = 0$  bu nedenle

$$g^2 \left[ 1 - \left( \frac{b}{r_m} \right)^2 \right] = \frac{2}{\mu} V[r_m].$$

Şimdi

$$d\theta = \pm \frac{b dr}{r^2 \sqrt{\left[ 1 - (b/r)^2 \right] - (2/\mu g^2) V[r]}}$$

şeklinde yazdığımız saçılma eşitliğini integre edecek durumdayız.

İzlenen yolun geliş kısmında :

$$\int_0^{\theta_m} d\theta = -b \int_{\infty}^{r_m} \frac{dr}{r^2 \sqrt{\left[ 1 - (b/r)^2 \right] - (2/\mu g^2) V[r]}}$$

İzlenen yolun gidiş kısmında:

$$\int_{\vartheta_m}^{\pi-\vartheta} d\vartheta = +b \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{[1-(b/r)^2] - (2/\mu g^2)V[r]}}$$

Saçılma açısı,  $\chi$ , için son sonucumuz

$$\chi(g, b) = \pi + 2b \int_{\infty}^{r_m} \frac{dr}{r^2 \sqrt{[1-(b/r)^2] - (2/\mu g^2)V[r]}}$$

olup, en yakın yaklaşma uzaklığı

$$g^2 \left[ 1 - \left( \frac{b}{r_m} \right)^2 \right] = \frac{2}{\mu} V[r_m].$$

eşitliğinden bulunur.

Sert küreler. Sert küreler için  $\sigma$  çarpışma çapı olmak üzere,  $r < \sigma$  için  $V(r) = \infty$  ve  $r \geq \sigma$  için  $V(r) = 0$ 'dır.  $0 < b < \sigma$  için en yakın yaklaşma uzaklığı  $r_m = \sigma$ 'dır ve

$$\chi(b) = \pi + 2b \int_{\infty}^{\sigma} \frac{dr}{r^2 \sqrt{[1-(b/r)^2]}} \quad 0 < b < \sigma.$$

olur. Bu integralin değerlendirilmesi kolaydır.  $x = b/r$  değişkenler değişiminden sonra:

$$\chi(b) = \pi + 2 \int_0^{b/\sigma} \frac{dx}{\sqrt{[1-x^2]}} = \pi - 2 \sin^{-1}(x) \Big|_0^{b/\sigma} = \pi - 2 \sin^{-1} \left( \frac{b}{\sigma} \right) = 2 \cos^{-1} \left( \frac{b}{\sigma} \right) \quad 0 < b < \sigma$$

Kafa kafaya çarpışma için,  $b = 0$  ve  $\chi(0) = \pi$ 'dir.

Eğer  $b > \sigma$  ise hiç çarpışma yoktur ve en yakın yaklaşma uzaklığı  $r_m = b$ 'dir, ortaya çıkan saçılma açısı:

$$\chi(b) = \pi + 2b \int_{\infty}^b \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - (b/r)^2}} \quad b > \sigma.$$

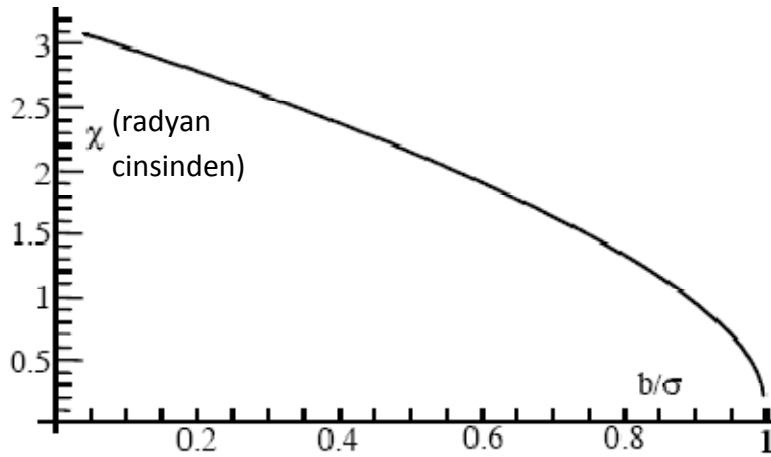
dir. Tekrar  $x = b/r$  değişkenler değişiminden sonra:

$$\chi(b) = \pi - 2 \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \pi - 2 \sin^{-1}(x) \Big|_0^1 = \pi - 2 \frac{\pi}{2} = 0 \quad b > \sigma.$$

Bu etki

parametrelerinde hiç sapma yoktur.

$\sigma$  çaplı sert küreden saçılma açısı



Coulomb etkileşimi  $V(r) = \frac{\alpha}{r}$  formunda Coulomb etkileşimi için sapma aksiyonu tam olarak bulunabilir. Bu durumda en yakın yaklaşma uzaklığı

$$g^2 \left[ 1 - \left( \frac{b}{r_m} \right)^2 \right] = \frac{2\alpha}{\mu r_m}.$$

dan bulunur.

En yakın yaklaşma uzaklığı

$$\frac{r_m}{b} = \frac{u}{2} + \sqrt{\left( \frac{u}{2} \right)^2 + 1} \quad u = \frac{2\alpha}{\mu g^2 b} \quad \text{olmak üzere}$$

Saçılma açısı için integrasyon yapılabilir. Cevap:

$$\chi = \pi - 2 \cot^{-1} \left( \frac{\alpha}{\mu g^2 b} \right) = \pi - 2 \cot^{-1} \left( \frac{u}{2} \right).$$

dır. Bu formülün hem itme ve hem de çekme Coulomb potansiyelleri için geçerli olduğuna dikkat edin.

Ters kare potansiyeli. Bu potansiyel de tam olarak çözülebilir.

Eğer  $V(r) = \frac{\alpha}{r^2}$  ise. En yakın yaklaşma uzaklığı için:

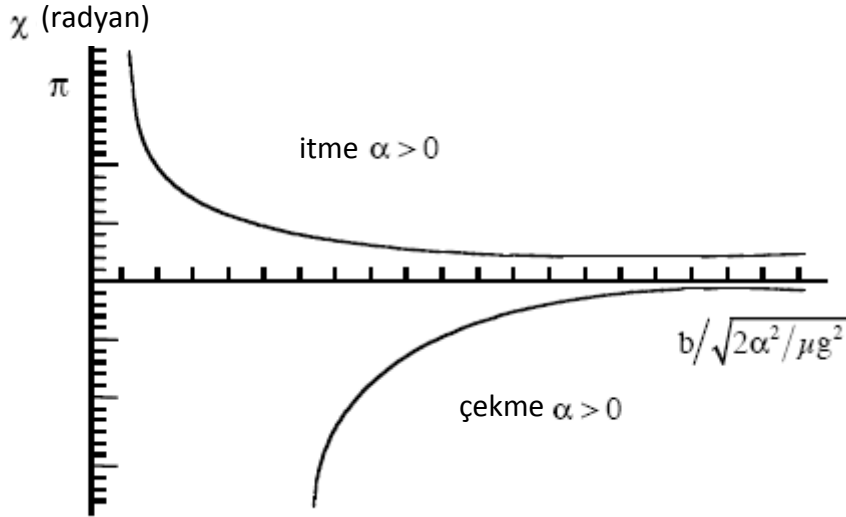
$$\left[ 1 - \left( \frac{b}{r_m} \right)^2 \right] = \frac{2}{\mu g^2} \frac{\alpha}{b^2} \left( \frac{b}{r_m} \right)^2 \text{ veya } \left( \frac{r_m}{b} \right) = \sqrt{1 + v} \quad , \quad v = \frac{2}{\mu g^2} \frac{\alpha}{b^2} \text{ olmak üzere}$$

buluruz. Saçılma açısı için sonuç:

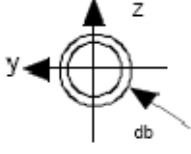
$$\chi = \pi - \pi(1+v)^{-\frac{1}{2}} = \pi - \pi \left( 1 + \frac{2\alpha}{\mu g^2 b^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

dir.

$V(r) = \alpha/r^2$ 'den saçılma





Saçılma etkin kesitleri

Saçılma, dersin başlangıcındaki şekilde gösterildiği gibi olur. x-ekseninden aşağıya bakarak gelen tanecik akısının, belli bir etkin kesite düzgün bir şekilde düştüğü hayal edilir. Soldaki şekilde gösterildiği gibi, diferansiyel etkin kesit; büyüklüğü  $2\pi b db$  olan, etkilenen alandır.

Bu nedenle diferansiyel saçılma etkin kesiti  $d\sigma$  için

$$d\sigma = 2\pi b db$$

olur.

Toplam etkin kesit  $\sigma_T$  gelen demetin çarptığı toplam alan üzerinden integrasyonla bulunur:

$$\sigma_T = \int_0^{b_{\text{maks}}} 2\pi b db = \pi b_{\text{maks}}^2$$

Saçılma, gelen demette hedefi  $b$  ve  $b+db$  arasında, daha önce tanımlanan belli bir saçılma açısı  $\chi$ 'e etkileyen tanecikleri alır. Ölçüm, küçük bir katı açı  $d\Omega = 2\pi \sin\chi d\chi$ 'da saçılan tanecikleri toplayan kollektör yerleştirerek yapılır. Çarpışma dinamiği, bu diferansiyel katı açıyı etki parametresi diferansiyel elementine bağladığından:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b \left| \frac{db}{d\chi} \right| \frac{1}{\sin\chi}$$

bağıntımız olur.

Veya alternatif olarak, saçılma fonksiyonu  $S(\chi)$  cinsinden

$$d\sigma = 2\pi S(\chi) \sin\chi d\chi \quad S(\chi) = b \left| \frac{db}{d\chi} \right| \frac{1}{\sin\chi} \text{ olmak üzere}$$

Saçılma etkin kesitinin ölçümü, çarpışan partnerler arasındaki etkileşim potansiyelini karakterize eden moleküler parametreler hakkında bilgi verir.

Taşınım özellikleri veya tepkime dinamiği hakkında bilgi edinmek için çarpışma dinamiğini araştıran fizikokimyacılar için bu tür ölçümler önemli bir araçtır.

Etkin kesit ve saçılma fonksiyonu için en basit örnek, çarpışan sert kürelerdir. Daha önce bu derste sert küreler için:

$$\chi(b) = 2 \cos^{-1} \left( \frac{b}{\sigma} \right) \text{ for } b < \sigma.$$

olduğunu saptamıştık.

$$\left| \frac{db}{d\chi} \right| = \frac{\sigma}{2} \sin \left( \frac{\chi}{2} \right), \text{ olur ve bu nedenle}$$

$$S(\chi) = b \frac{\frac{\sigma}{2} \sin \left( \frac{\chi}{2} \right)}{\sin \chi} = \frac{\frac{\sigma^2}{2} \cos \left( \frac{\chi}{2} \right) \sin \left( \frac{\chi}{2} \right)}{\sin \chi} = \left( \frac{\sigma}{2} \right)^2.$$

dir.

Sert küreler için saçılma fonksiyonu, küresel izotropiktir. Büyüklüğü, sert kürelerin çarpışma çapını,  $\sigma$  saptar. Sert küreler için diferansiyel saçılma etkin kesiti:

$$d\sigma = \left( \frac{\sigma}{2} \right)^2 2\pi \sin \chi d\chi.$$

dir.