


化學反應 量子理論

—兼分子反應動力學基礎



趙成大 編著
東北師範大學
出版社

HUAXUE FANYING
LIANGZI LILUN
—JIAN FENZI
FANYING
DONGLIXUE JICHU

化学反应量子理论

——兼分子反应动力学基础

赵成大 编著

东北师范大学出版社

内 容 简 介

本书是由东北师范大学化学系赵成大教授在多年教学实践和科研成果的基础上编著而成的。书中内容包括：分子碰撞力学、反应势能面、反应坐标与反应途径、反应速率理论、反应速率理论的基本应用、化学反应中轨道相互作用等六章，书末附有四个附录：A. 单位、常数与换算因子、B. 张量分析、C. 碰撞理论中的演化算符、D. 反应动力学中的Green函数。

本书是关于现代化学中十分活跃的领域——化学反应量子理论与微观反应动力学基本原理与方法融为一体的一部专著。

本书可作为化学、物理及生物专业研究生教材，亦可供高等院校高年级学生、教师以及广大科技工作者参考。

化学反应量子理论

——兼分子反应动力学基础

HUAXUE FANYING LIANGZI LILUN

——JIAN FENZI FANYING

DONG LIXUE JICHU

赵 成 大 编 著

责任编辑：关广庆 封面设计：王 帆 责任校对：辛 木

东北师范大学出版社出版
(长春市斯大林大街 110 号)

吉林省新华书店发行
长春市东新印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32

1989 年 9 月第 1 版

印张：16.25

1990 年 4 月第 1 次印刷

字数：41.2 千

印数：1-1 000 册

ISBN 7-5602-0339-6/O·38 定价：精装 7.50 元 平装 4.00 元

序 言

随着对物质静态结构与性质研究的深入，着意于从分子、原子与电子层次去揭示化学变化过程规律性的对物质动态性状的研究已在逐步地发展起来，这就是所谓的化学反应量子理论（更确切些应是化学反应量子化学）和分子反应动力学。这两者虽有差别但其间的联系则更为重要。前者本是量子化学方法在化学反应体系的应用，对于揭示化学反应的机制，阐明化学物质的反应活性等的内在规律已获得许多重要成果（如著名的轨道对称性守恒原理等）。而后者则着眼于原子分子间碰撞的微观过程规律性的量子动力学的讨论与分析，在揭示宏观化学动力学量与规则的微观的绝对的本质与含意上以及阐明态-态化学反应过程的性质等方面都已取得显著的成功。以与经典物理化学中的宏观化学动力学相区别故常称之为微观反应动力学。近年来的发展表明，两者间的相互联系以及从不同的角度与方法相辅相成地更为完整而深入地刻画化学反应过程、化学体系的动态性状等已成为化学物理学领域里重要的趋向。

反映化学反应量子化学的成果与现状的专著有如福井谦一的《化学反应与电子轨道》（1976年日文版，1986年中文版）和L. Salem的《化学反应中的电子》（1982年英文版，1987年中文版）等书可供参考。而关于分子动力学方面已有的书如R. D. Levine, "Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes," Clarendon Press, Oxford (1969), R. D. Levine, R. B. Bernstein《分子反应动力学》（1974年英文版，1986年中文版）和唐敖庆的《微观反应动力学讲义》（1987年）等。但是着意将两者

融为一体著述在国内外尚未多见。

六年前,我开始为研究生准备60学时的专题课(暂名化学反应量子理论),着手收阅整理了身旁可找到的有关资料编写一册讲义,在简要介绍化学反应量子化学与分子动力学两者共同的理论基础与方法的同时着意阐述此两者间的联系以及如何在解决具体的化学反应过程中联合运用的实例与看法,以图给予学生们全面洞察化学体系动态性状的知识与能力。自1984年始每年都讲此专题,每次都要做些修改与增删,这就是这本书的来源。我的立意均含于书中章节安排系统和具体内容之中,自信这一尝试尚是可取的。但在具体实现时,本书尚难做到自然而和谐,倘能为缩近两者间的空隙有所补益实为我的目的之一。鉴于从学习知识到运用所学去工作、去着手解决具体问题之间是有一段距离的。据我的体验,选讲一些基本的专著与剖析一些原始论文是缩短学生们度过这段距离的有效办法,因而在本书的一些部分(如反应速率理论及其应用等)中就作为本文或例子引用了许多专著中的片段或研究论文的结果。愿这些“掺杂”也能有益于构筑由学到用之间的桥梁。

在此,愿借本书出版之机会表述若干心意。首先,要由衷地鸣谢唐敖庆先生,是唐老师授予我量子化学基础知识并使我对理论化学产生了浓厚兴趣,他的治学精神是我从事教学工作的楷模,其次,要感谢福井谦一先生,他曾亲切地多次与我讨论过化学反应理论问题,使我增添了涉足化学反应量子理论领域研究的信心与兴致。同时,国内外许多学者在这一领域的工作都使我受益非浅,其中,邓从豪教授、刘若庄教授的卓越工作给我深刻的印象。在此一并致以深切谢意。

最后,恳请看过本书的师友与同行多加指正幸。

赵成大

1988年10月 于长春

目 录

第一章 分子碰撞力学	1
§1-1 二体弹性碰撞	2
1. 碰撞截面	2
2. 经典碰撞理论	4
3. 量子碰撞理论	18
§1-2 非弹性与反应性碰撞	38
1. 非弹性碰撞截面	39
2. 散射矩阵	40
§1-3 分子碰撞中的能量转移	51
1. 传能过程的宏观性质	51
2. 平动与振动间传能过程	56
3. 振动与振动间传能过程	60
§1-4 碰撞截面与反应速率	64
1. 宏观动力学与微观动力学	64
2. 反应活化能	68
3. 反应的微观可逆性与细致均衡原理	70
参考文献	73
引用文献	74
第二章 反应势能面	76
§2-1 Born-Oppenheimer定理	76
1. 电子运动与核运动的分离	76
2. 绝热近似	80
§2-2 双原子分子势能函数	82
1. Morse势能函数	83
2. 扩充的Rydberg(ER)势能函数	84
3. Dunham 与 RKR 方法	85

4. Eckart 势函数	91
§2-3 势能面的地形学性质	99
1. 势能面上临界点的几何性质	100
2. 过渡态结构的对称性定理	104
3. 势能面的相交与不相交规则	109
4. Wigner-Witmer 规则	115
§2-4 势能面的理论计算	117
1. 三电子体系的 London 方程	118
2. LEPS 势能面	121
3. Porter-Karplus 势能面	126
4. 分子中双原子法	132
5. 经验势能函数	139
6. 分子轨道从头算法	143
参考文献	145
引用文献	145
第三章 反应坐标与反应途径	148
§3-1 化学反应的经典轨迹	148
§3-2 反应坐标与反应 Hamilton 量	155
1. 自然碰撞坐标	156
2. 反应 Hamilton 量	158
§3-3 内禀反应坐标法	159
1. Fukui 方程	160
2. IRC 的性质	164
3. IRC 的计算	175
4. 反应路解析学	177
§3-4 能量梯度法及其在反应动力学中的应用	179
1. 能量梯度法原理	179
2. 能量梯度法的若干应用	184
参考文献	187
引用文献	188
第四章 化学反应速率理论	190

§4-1 若干基本假定	191
1. 准经典近似与坐标变量分离	191
2. 跃迁几率与能量分布函数	196
§4-2 反应速率方程	200
1. 反应速率的碰撞理论公式	200
2. 反应速率的“统计”公式	210
3. 速率方程的经典近似	216
§4-3 反应速率的绝热碰撞理论	227
1. 绝热速率理论的精确公式	227
2. 绝热速率理论的近似公式	237
§4-4 透射系数和隧道效应	243
1. 透射系数值的计算	243
2. 隧道修正的计算	252
§4-5 速率方程的一般结果	265
1. 基本关系	265
2. 有效活化能和频率因子	267
3. 有效活化能、速率常数和反应热	273
4. 动力学同位素效应	280
参考文献	291
引用文献	291
第五章 速率理论的基本应用	293
§5-1 气相化学反应	294
1. 单分子反应	294
2. 双分子反应	304
§5-2 凝聚相反应	313
1. 概述	313
2. 溶液中的氧化-还原反应	314
3. 溶液中的质子迁移反应	326
4. 电极反应	333
5. 生化化学反应	339
参考文献	344
引用文献	345

第六章 化学反应中的轨道作用	347
§6-1 分子间作用与化学反应	347
1. 分子间作用的微扰处理	348
2. 基态相互作用	353
3. 激发态相互作用	359
4. 应用例	364
§6-2 能量分割法与化学反应	373
1. 超分子系计算中的能量分割法	373
2. 能量分割法在化学反应中的应用	381
§6-3 电荷转移作用与化学反应	389
1. 电荷转移理论	389
2. 分子内电荷转移作用	394
3. 电荷转移作用与分子构型和化学反应机制	398
§6-4 前线轨道作用与化学反应	402
1. 控制反应途径的几条原理	403
2. 半占轨道与单重-三重态选择性	418
3. 三体相互作用与轨道催化	424
4. 相互作用前线分子轨道法	431
§6-5 振动相互作用与化学反应	436
1. 二级Jhan-Teller效应理论	436
2. 振动-电子相互作用与分子构型	443
3. 化学反应机理中的轨道对称性规则	445
参考文献	450
引用文献	450
附 录	452
A. 单位、常数与换算因子	452
B. 张量分析	454
C. 碰撞理论中的演化算符	467
D. 反应动力学中的Green函数	487
参考文献	504
事项索引	505

第一章 分子碰撞力学

在一定条件下，反应系内含有的大量分子各自处于固有的平动、转动、振动与电子能状态的各种分布之中。经分子（原子或离子等）间频繁地碰撞，不仅其平动运动的方向与大小在改变而且常伴随有能量的转移。由此诱发出高能激发态进而还可导致分子内化学键的断裂或改组，从而发生化学品种的质变即实现了化学反应过程。因此，任何化学反应的发生都将首先缘及分子间的碰撞过程。通常在气相中，由二分子间碰撞诱发的反应过程是重要的。仅在液相，因溶剂分子的介入常使反应分子相间较近，此时有溶剂分子参与的多重（三分子以上）的碰撞过程才是值得考虑的。所以，任何化学反应基元过程的动力学特性总是和分子间碰撞行为密切相关的。特别是近20年来分子束实验等更先进的实测手段的发展，得以确定单个分子间的碰撞行为的情况下，从理论上与实验上精细地研究分子碰撞问题已成为化学物理学中十分活跃的领域了。对于分子（微观）反应动力学更是首要而不可缺少的内容。本章将以二分子碰撞问题为主，概述重要的概念与方法并为以后各章提供必要的基础。

§ 1-1 二体弹性碰撞

1. 碰撞截面

考虑如下粒子束散射实验装置 (图1-1), 若令入射粒子流通

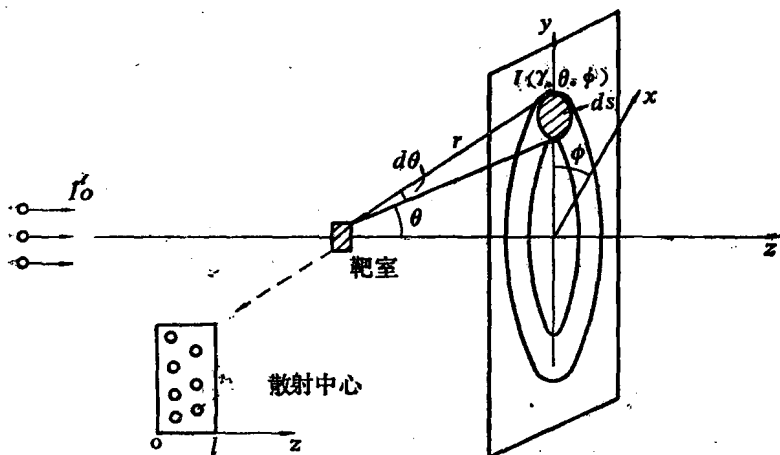


图 1-1 粒子束散射实验示意图

量为 I_0 (单位时间通过单位横截面射入靶室的粒子数), 经靶室粒子间碰撞而散射方向为 (θ, ϕ) 的散射粒子流通量为 $I(r, \theta, \phi)$, 则到达检测屏 (θ, ϕ) 方位小面积元 ds 上的散射粒子数 $N(\theta, \phi)$ 等于 $I(r, \theta, \phi)ds$, 因 $ds = r^2 d\Omega$ ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ 为立体角元) 有 $N(\theta, \phi) = I(r, \theta, \phi)r^2 d\Omega$. 又因散射粒子数 $N(\theta, \phi)$ 还应正比于入射粒子流通量 I_0 与 $d\Omega$, 故有下关系存在:

$$N(\theta, \phi) = I_0 \sigma(\theta, \phi) d\Omega = I(r, \theta, \phi) r^2 d\Omega$$

比例系数 $\sigma(\theta, \phi)$ 具有面积的单位, 称为微分碰撞截面, 即

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{I(r, \theta, \phi)r^2}{I_0} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (1-1)$$

则总 (积分) 碰撞截面 σ 可如下给出:

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad (1-2)$$

于是入射粒子总数 N_0 为:

$$N_0 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta d\theta d\phi = I_0 \sigma \quad (1-3)$$

由于通过靶室部分粒子被散射而偏离入射粒子束方向 z , 所以沿 z 轴粒子流通量 $I(z)$ 的减少率由下微分方程确定:

$$-\frac{dI(z)}{dz} = \gamma I(z) \quad (1-4)$$

γ 称为衰减系数。 z 由 0 到 l 积分上式, 得出

$$I(l) = I_0 \exp(-\gamma l)$$

当靶层较薄 $\gamma l \ll 1.0$, (γ 常是一小数), 上式可展开之, 近似地有

$$I(l) = I_0 \left[1 - \gamma l + \frac{(\gamma l)^2}{2} - \dots \right] \approx I_0 (1 - \gamma l)$$

成立。又若散射粒子数密度为 ρ_0 时, 则应有

$$I(l) = I_0 - I_0 \rho_0 \sigma l = I_0 (1 - \rho_0 \sigma l)$$

比较上二式右侧, 可知 $\gamma = \rho_0 \sigma$, 于是得到

$$I(l) = I_0 \exp(-\rho_0 \sigma l)$$

或

$$I(z) = I_0 \exp(-\rho_0 \sigma z) \quad (1-5)$$

这种散射衰减规律已为多种实验结果所证实。图 1-2 给出 CsCl 分子束被低压 CH_2F_2 和 Ar 气所散射的实验结果, $I(z)/I_0$ 的对数值与靶气压或 ρ_0 呈线性关系(1)。

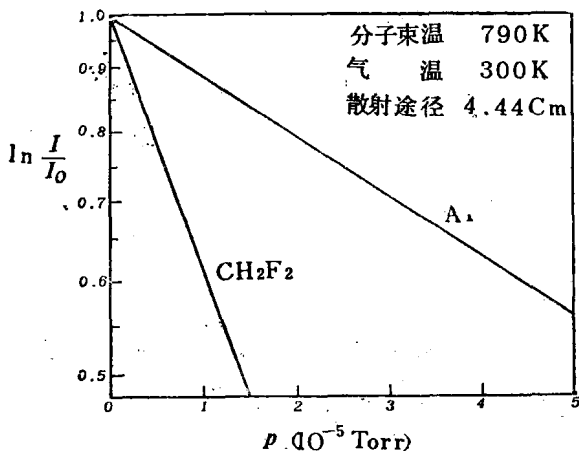


图 1-2 热 CsCl 分子束被 Ar 与 CH_2F_2 散射衰变曲线

因靶气体压力 P 与 ρ_0 成比例, 所以改写 (1-5) 式得出:

$$\sigma = -\frac{1}{\rho_0 z} \ln \frac{I(z)}{I_0} \sim -\frac{d \ln I(z)}{dP}$$

即总碰撞截面 σ 与图 1-2 中直线的斜率成比例。由图可知热分子 CsCl 束与极性分子 CH_2F_2 的碰撞截面远大于与氩气分子的碰撞截面。

2. 经典碰撞理论

为了弄清粒子碰撞轨迹与粒子间作用势的关系以及从理论上计算碰撞截面等, 必须考察单个粒子对间的碰撞动力学。设有质量为 m_1 、 m_2 各以速度 v_1 、 v_2 运动的二粒子体系, 在质心坐标 (C) 系中可将质心运动与相对运动分开处理。于是粒子对间的

碰撞问题，便等价于在有效势场中的质量为 μ ($= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ，折合质量) 的单粒子运动。

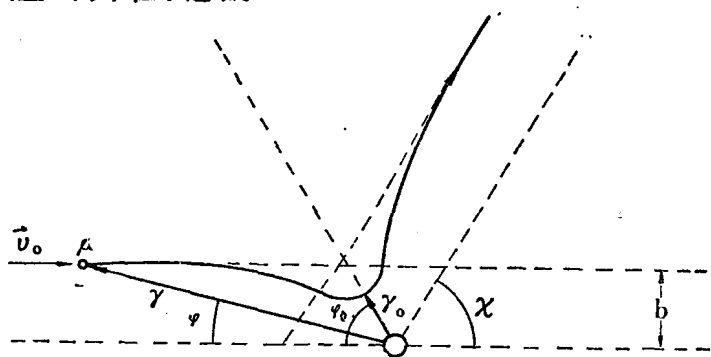


图1-3 等价单粒子运动轨迹

动能 T 包含径向部分与角度部分的贡献为

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2I} \quad (1-6)$$

式中径向速度 $\dot{r} \equiv \frac{d r}{d t}$ ，角动量 $L = \mu r^2 \dot{\varphi}$ ， $\dot{\varphi} \equiv \frac{d \varphi}{d t}$ ；转动惯量 $I = \mu r^2$ 。由图 1-3，又知 L 与碰撞参数 b 间有下关系

$$L = \mu v_0 b \quad (1-7)$$

由此可得

$$\dot{\varphi} = \frac{b v_0}{r^2} \quad (1-8)$$

若球对称势能为 $V(r)$ ，则此单粒子系总能 E 为

$$E = \frac{1}{2} \mu \left(\dot{r}^2 + \frac{b^2 v_0^2}{r^2} \right) + v(r) \quad (1-9)$$

若令 $E_0 = \frac{1}{2} \mu v_0^2$ 为单粒子初始动能

于是，总能 E 具下形式：

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{b^2 E_0}{r^2} + V(r) \quad (1-10)$$

式中右侧第一项为相对动能，第二、三项合称有效势能，其中后一项 $V(r)$ 乃真势能，前一项为离心势能，它随着粒子对的相互靠近而增大至经典转折点 r_0 处变为最大，此时动能项变为零。为了确定经典转折点 r_0 ，可以 $E = E_0$ （能量守恒）代入 (1-10) 式后得到

$$\dot{r} = \pm v_0 \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E_0} \right]^{1/2} \quad (1-11)$$

式中负号对应于入射轨迹而正号对应于出射轨迹。于是经典转折点 r_0 （即入射粒子与靶粒子间最短距离）的值可由条件 $\dot{r} = 0$ 于上式定出

$$r_0 = \frac{b}{\{1 - [V(r_0)/E_0]\}^{1/2}} \quad (1-12)$$

对给定碰撞参数 b ， r_0 值由相互作用势能 $V(r)$ 的性质决定。

下面我们来寻求单粒子运动轨迹方程，为此由 (1-8) 式与 (1-11) 式可得

$$\frac{d\varphi}{dr} = \dot{\varphi}/\dot{r} = -\frac{b}{r^2} \left[1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{V(r)}{E_0} \right]^{-1/2} \quad (1-13)$$

因为是对入射粒子故取负号，由 (1-13) 式可求出 φ_0 如下

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \int_{\infty}^{r_0} \left(\frac{d\varphi}{dr} \right) dr \\ &= -b \int_{\infty}^{r_0} \frac{dr}{r^2 [1 - (b/r)^2 - V(r)/E_0]^{1/2}} \end{aligned} \quad (1-14)$$

由图 1-3 可见粒子运动轨迹关于 r_0 是对称的，碰撞后粒子散射（偏转）角 χ 可如下求出：

$$\chi = \pi - 2\varphi_0$$

$$= \pi + 2b \int_{\infty}^{r_0} \frac{dr}{r^2 [1 - (b/r)^2 - V(r)/E_0]^{1/2}} \quad (1-15)$$

由上式可知偏转角 χ 与初始条件：碰撞参数 b 和初始速度 v_0 有关，故由上述方程确定的 $\chi(b, v_0)$ 称为经典偏转函数。图1-4绘出不同 b 值的碰撞轨迹与 χ 的变化关系

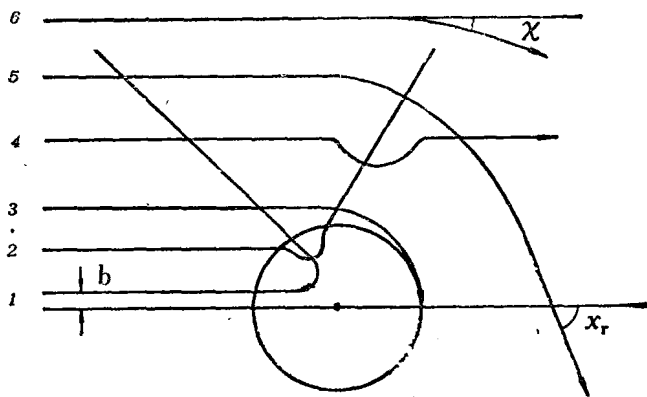


图 1-4 碰撞轨迹

- | | | |
|---------------------------|---------------------|----------------|
| 1. $b=0$; | 2. $b < b_r$; | 3. $b = b_r$; |
| 4. $b = b_r < b_r$ (辉散射); | 5. $b = b_r$ (虹散射); | 6. $b > b_r$. |

由上图可见，当 b 值很小时因分子外电子闭壳层间的排斥发生类似刚性球体的反弹作用，大的 χ 角向后方散射。随 b 值增加最短距离 r_0 亦增大，同时偏转角 χ 减小。当 $b = b_r$ 时 $\chi = 0$ ，于此点引力与斥力均衡 $V(r) = 0$ 。称 b_r 为辉散射碰撞参数。 b 值再增大时 χ 变成负值，于 $b = b_r$ 达到最小值，此时有 $d\chi/db = 0$ 成立，称 χ_r 为虹角。于此位置因受到最大的吸引作用而使曲线有大的倾斜。对于光来说，当入射与折射满足辉散射条件时射出光之间将发生干涉作用，在虹角将出现虹现象。与此对应地，分子间碰撞情形都可看到散射强度为极大的现象。利用散射的这种特性

可以由测定碰撞散射的角分布获得有关分子间相互作用势能的具体信息。

容易建立起碰撞参数 b ，偏转角 χ 与碰撞截面 $\sigma(\theta, \phi)$ 之间的联系。

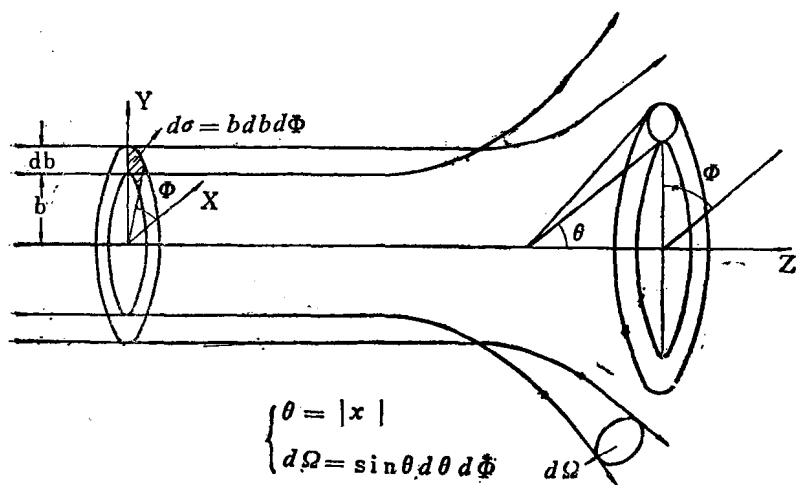


图 1-5 碰撞参数 b 与碰撞截面 σ 关系示意图

由上图易知

$$\begin{aligned} d\sigma &= b db d\phi \\ &= b \left| \frac{db}{d(\cos\chi)} \right| |d(\cos\chi)| d\phi \\ &= b \left| \frac{db}{d(\cos\chi)} \right| d\Omega \end{aligned}$$

由 (1-1) 式得出

$$\begin{aligned} \sigma(\theta, \phi) &= \frac{d\sigma}{d\Omega} \\ &= b \left| \frac{db}{d(\cos\chi)} \right| = \frac{b}{\sin\chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| \end{aligned} \quad (1-16)$$