

分子化学反应动力学

金家骏 主编

上海交通大学出版社

分子化学反应动力学

金家骏 主编

上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书是以力学的动态观点比较全面地讨论了化学运动全过程的微观基础理论和具体知识。全书共分八章。在第一章简单介绍了微观动力学和实验技术的基础上,从第二章到第五章分别详细讨论了势能面、分子碰撞动态学和计算机模拟经典轨线法等方面的理论;然后再结合第五章的反应性散射和态-态反应,分别论述了反应速率统计理论、单分子反应和分子碰撞传能等三章内容。

本书注重在原子、分子水平上的微观化学动力学理论和实验的结合,着重反映近年来在这一领域的最新成就和进展,并注意了国内在分子束技术上的发展。

本书可作为高等学校化学、化工和物理有关专业研究生和高年级本科生的教材,也可供有关教学和科研工作者的参考。

分子化学反应动态学

金家骏 主编

上海交通大学出版社出版
(淮海中路1934弄19号)

新华书店上海发行所发行
常熟文化印刷厂排印

开本 787×1092 1/16 印张 18.5 字数 449,000

1988年12月第1版 1989年1月第1次印刷

印数 1—2200

ISBN 7-313-00304-8/O·6 科技书目: 181—229

定价: 3.65 元

序

分子化学反应动态学是从原子、分子层次出发研究化学反应微观动态和机理的科学。它正作为化学物理的一个崭新的分支蓬勃兴起,并推动着其他分子科学的发展。

近 20 多年来,由于交叉分子束、激光诱导荧光和化学激光等许多快速和高精度实验技术在化学上的应用,已积累了大量分子动态学的数据和资料,从实验上和理论上不断地揭示着反应分子间在单次碰撞前后相互作用的全部微观动态过程和分子机理,极大地丰富了我们的知识范围,并强烈地冲击着人们对化学运动的原有认识,为分子化学反应动态学开拓了广阔的前景。

包括过去所谓基元反应在内的任何宏观化学反应过程,都是许许多多处于各种不同微观量子态的反应物分子,相互作用转变为具有各种不同能态分布的生成物分子的统计平均结果。有选择地把反应物分子激发到特定的能态上,使之发生反应生成不同能态的生成物分子,是分子化学反应动态学研究的主要课题之一。研究分子化学动态学不仅是为了更深入地认识和理解化学学科,揭示化学运动的微观实质,而且是由于化学化工、激光、燃烧爆轰、核燃料、等离子体、大气和海洋化学、环境科学和表面科学等领域中的许多问题;也都需要分子化学反应动态学给予适当的回答。

1983 年我和罗渝然两人曾为华东工学院的研究生写过一本《分子化学反应动态学》铅印讲义;先后曾为南京华东工学院、杭州浙江工学院、上海华东师范大学、广州华南师范大学、深圳大学和郑州工学院等院校的研究生开过十多次课。1984 年还为许多兄弟院校的老师举办过一次“分子化学反应动态学”讨论班。这本讲义也曾为高等教育部举办的无锡和贵阳两次化学动力学讨论班选作参考书。结合这多次的教学实践和近几年来本学科的新进展,我们对全书作了较大的修订。删去了原讲义中一些次要的章节,基本上改写了“微观动力学和实验技术”、“反应性散射”和“单分子反应”三章。增加了许多新内容,例如在实验方面增加了中科院化学所的激光裂解分子束、大连化学物理研究所交叉分子束和选态制备与定态检测等新内容;在量子力学方面增加了量子散射理论、分子传能量子力学处理和位能面从头计算等内容;在统计力学方面增加了双分子反应微观动力学和宏观动力学、变分过渡态理论、半经典过渡态理论和统一统计理论以及新增了计算机模拟经典轨线法等内容。

本书在这次修订过程中,曾得到中国科学技术大学张懋森教授、杭州大学金松寿教授和南开大学赵学庄教授热情支持和鼓励,还得到了美国加利福尼亚大学 Berkely 分校李远哲教授的有力支持,以及辛厚文、马兴孝教授和 1984 年那次讨论班的许多同志的帮助。作者深表感谢。罗渝然同志因在国外,没有参加这次修订工作。俞闻枫同志参加了部分编写工作,并参加了许多计算和整理工作。

限于我们的水平,书中还会存在有叙述不清不当和错误之处,请专家学者赐正。

金 家 骏

1987 年 9 月

目 录

第一章 微观动力学和实验技术	1
§ 1.1 微观动力学方法	1
一、化学反应的不同层次	1
二、微观动力学方法	2
§ 1.2 反应截面和撞击参量	3
§ 1.3 微观可逆性原理	6
§ 1.4 从微观动力学到宏观动力学	8
§ 1.5 化学发光和光解光谱	9
一、化学发光	10
二、化学激光	11
三、光解光谱	12
§ 1.6 交叉分子束	14
一、分子束的作用	14
二、分子束的性能	14
三、交叉分子束的装置	16
四、大连化学物理研究所的交叉分子束	18
§ 1.7 选态反应物分子的制备	19
一、反应物分子流速的提高和选择	19
二、反应物分子高振动转动能态的激发	23
三、利用不均匀电磁场选择振动和转动量子态	24
§ 1.8 定态生成物分子的检测	28
一、激光诱导荧光技术	28
二、生成物分子的平动能和角度分布	29
§ 1.9 中国科学院化学研究所的激光裂解分子束	30
一、中科院化学所分子束激光裂解产物谱仪的技术指标	30
二、四极质谱仪	31
三、MOS-B 型多道定标器	32
四、 CH_3I 分子束激光裂解产物的分布	33
§ 1.10 质心坐标系(CM)和实验室坐标系(LAB)	34
参考文献	35
第二章 势能面	37
§ 2.1 势能面计算的三类方法	37
§ 2.2 双原子体系的势能曲线	38
一、势能曲线和力能性质	38

二、势能曲线的理论计算	40
三、势能经验公式	40
§ 2.3 多原子体系势能面的表示法和性质	42
一、势能面的几何图形表示法	43
二、势能面的分类	45
三、势能面的性质	47
§ 2.4 多原子体系势能面的从头算法	54
§ 2.5 LEPS 法	58
一、LEP 法	58
二、LEPS 法	59
三、推广的 LEPS 法	59
§ 2.6 BEBO 法原理和结果	60
§ 2.7 势能超曲面的解析式	64
§ 2.8 H_2 势能面的特点和评比	66
§ 2.9 化学反应的守恒规则	68
一、分子轨道对称守恒原理	68
二、双原子体系的 Wigner-Witmer 规则	69
三、多原子体系的 Wigner-Witmer 规则	70
参考文献	72
第三章 分子碰撞动力学	74
§ 3.1 双粒子的经典弹性碰撞	74
一、中心力场中的运动	74
二、轨线偏转函数	76
三、有效势能	77
§ 3.2 弹性散射截面	81
一、微分截面	81
二、总截面	82
三、简单模型的散射截面	82
§ 3.3 反应性碰撞的简单模型	84
一、反应几率	85
二、反应截面与阈能	86
§ 3.4 反应截面与热速率常数	87
一、微分速率常数 $k(e)$	87
二、热速率常数 $k(T)$	88
三、反应截面与活化能的关系	91
§ 3.5 量子散射理论	93
§ 3.6 虹效应和辉效应	97
一、虹效应	97
二、辉效应	99

§ 3.7 经典力学的局限性和评价	99
参考文献	101
第四章 计算机模拟经典轨线法	102
§ 4.1 经典力学基础	102
一、保守体系	102
二、广义坐标	103
三、Langrange 函数和 Langrange 方程	103
四、Hamilton 函数和 Hamilton 方程	104
§ 4.2 经典散射和统计平均	105
一、双质点碰撞	105
二、单原子分子和双原子分子的碰撞	107
三、两个双原子分子的碰撞	108
四、单原子分子和三原子分子的碰撞	109
五、Monte-Carlo 统计平均	110
§ 4.3 起始状态的选择	110
一、起始相对平动速度	111
二、起始撞击参量	113
三、起始内能态	113
四、起始空间取向	115
五、起始振动位相	115
§ 4.4 运动方程的积分	117
一、运动方程的单步积分	117
二、运动方程的多步积分	119
§ 4.5 运动终态的分析	120
一、生成物分子的辨别	120
二、相对平动能	120
三、散射角	120
四、内能态	120
§ 4.6 H-H ₂ 体系的经典轨线法计算	121
一、运动方程	121
二、起始力学变量的选取	123
三、终态性质的分析	125
四、反应几率和反应截面的计算	125
五、反应速率的计算	126
六、计算机程序简介	128
§ 4.7 经典轨线法计算的结果	128
一、轨线和过渡态	128
二、反应几率和反应截面	130
三、细致速率常数和热速率常数	133

四、轨线法与过渡态理论比较	135
§ 4.8 能量要求和质量效应	136
一、能量要求	136
二、角动量的作用	138
三、质量效应	139
§ 4.9 鱼叉机理和黄金规则	141
一、鱼叉机理	141
二、黄金规则	142
§ 4.10 经典方法的局限性和量子效应	143
一、经典轨线法的局限性和量子效应	143
二、经典轨线法与量子散射的对比	144
参考文献	145
第五章 反应性散射和态-态反应	147
§ 5.1 直接反应和非直接反应	147
§ 5.2 平动能对反应截面的影响	149
§ 5.3 反应性散射的平动能分布	150
§ 5.4 反应性散射的角度分布	152
§ 5.5 碱金属双原子的反应性散射	155
一、碱金属双原子和碱金属单原子的反应性散射	156
二、碱金属原子对和卤素的反应性散射	158
§ 5.6 非金属元素间的反应性散射	158
一、 $D+H_2$ 和 $F+D_2$ 反应	158
二、直接原子转移反应	160
§ 5.7 非直接反应的反应性散射	161
§ 5.8 碰撞对空间取向对反应性能的影响	165
§ 5.9 四中心和六中心反应	167
一、四中心反应	167
二、盐和卤素分子的反应	168
三、六中心反应	169
§ 5.10 一维共线体系反应性散射的一般理论	170
一、Schrödinger 方程	170
二、简化反应坐标模型	173
§ 5.11 三维体系反应性散射的一般理论	176
一、三维体系反应性散射的基本方程	176
二、反应截面	178
§ 5.12 相空间理论和信息论处理	179
一、相空间理论	179
二、信息论处理	179
§ 5.13 双分子反应的微观动力学和宏观动力学	181

一、基本假定和模型	181
二、络合物生成的热平均截面	182
三、振动弛豫的热平均截面	183
四、反应生成物的平动能分布	185
参考文献	186
第六章 反应速率的统计理论	188
§ 6.1 过渡态理论的假设	188
一、分隔面与轨线	188
二、基本假设	189
三、力学假设	190
四、补充假设	191
§ 6.2 过渡态理论的 $k(T)$ 表达式	191
一、Eyring 公式的推导	191
二、配分函数的计算	193
三、理想条件和局限性	193
§ 6.3 过渡态理论与 Arrhenius 参量	193
一、热力学公式	193
二、指前因子与活化能	194
三、双分子反应的速率常数	195
§ 6.4 活化络合物的结构与性质	196
一、活化键	197
二、几何构型	198
三、寿命	200
四、疏松过渡态与紧密过渡态	201
§ 6.5 过渡态理论对三原子交换反应的应用	201
一、过渡态的振动与转动	202
二、对称性与电子统计权重的考虑	203
三、速率常数的表达式	204
§ 6.6 多原子自由基取代反应指前因子的计算	205
一、空间因子的解释	207
二、过渡态模型法	209
三、活化熵估算法	209
§ 6.7 微正则过渡态理论	211
一、微分速率常数	212
二、微分反应速率与反应截面的关系	213
§ 6.8 变分过渡态理论	213
一、变分速率常数	214
二、各种过渡态理论的评比	216
§ 6.9 统一统计理论	216

一、分隔面与力学假设	217
二、统一统计理论的基本方程	218
三、某些计算结果	219
参考文献	221
第七章 单分子反应	222
§7.1 单分子反应的分类及其位能曲线	222
§7.2 Lindemann 理论和 RRK 理论	224
§7.3 RRKM 理论	226
一、任意寿命假定	226
二、微观反应速率常数	227
三、临界构型的选择	229
§7.4 RRKM 理论的应用	231
一、推导单分子反应的速率常数	231
二、化学活化	233
三、甲基异氰的异构化反应	236
四、另丁基自由基的分解反应	238
§7.5 单分子反应动态学	240
§7.6 单分子反应的主方程和速率方程	243
一、主方程	243
二、速率方程	245
§7.7 非谐因子和转动因子	246
一、非谐修正因子	246
二、内转动修正因子	247
三、外转动修正因子	247
§7.8 单分子反应的细致速率常数和热速率常数	248
一、细致速率常数	248
二、热速率常数	251
三、计算结果	251
§7.9 单分子反应折合动力学衰退方程	253
一、简单的强碰撞折合衰退方程	253
二、RRKM 修正的强碰撞折合衰退方程	254
三、弱碰撞折合衰退方程	254
四、衰退段速率常数的简化表达式	255
参考文献	255
第八章 分子能量传递	257
§8.1 能量弛豫与碰撞传能	257
一、能量弛豫	257
二、弛豫速率方程	258
三、碰撞传能的数量级	259

四、能量弛豫方程	259
§ 8.2 平动和转动传能	260
一、 $T-T$ 传能	260
二、 $R-T$ 传能与 $R-R$ 传能	261
§ 8.3 振动传能	262
一、 $V-T$ 传能	263
二、 $V-V$ 传能	264
三、 $V-R$ 传能	265
四、传能与 CO_2 激光器	265
§ 8.4 分子间相互作用势能在传能中的作用	266
一、非弹性碰撞的相互作用势能	266
二、各向异性势能的作用	268
§ 8.5 非弹性碰撞理论	268
一、经典轨线法	268
二、三维转动传能	270
§ 8.6 电子传能	272
一、电子传能现象	272
二、无辐射跃迁	273
三、电子传能与 He-Ne 激光器	273
§ 8.7 传能与双原子分子的离解	274
§ 8.8 分子能量传递的量子力学处理	277
一、分子传能的基本方程	277
二、畸变波近似法(DWA)	278
三、含时微扰理论	281
参考文献	282

第一章 微观动力学和实验技术

引言

由于近 20 年来大量实验数据的积累和理论研究,分子化学反应动力学已成为一个能更深入揭示化学反应实质掌握化学学科的重要领域。本章将简略地叙述微观动力学和实验技术的基本知识,作为全书的基础。

§1.1 微观动力学方法

一、化学反应的不同层次

利用分子束和激光等新技术将反应物分子有选择地激发到特定的某一能态(选态)上,在“单次碰撞”中一步直接反应,使其转变成具有一定能态(定态)分布的生成物分子,这种反应过程叫做“态-态反应”。也即从一个选态的反应物分子转变成某一定态的生成物分子,构成一个“态-态反应”。由于同一种反应物分子在一定条件下可以有各种不同的选态,同样,同一种生成物分子在同样条件下也可以有各种不同的定态。因此,具有各种不同选态的同一种反应物分子在相同的反应条件下反应,生成各种不同定态的同一种生成物分子,就构成许许多多不同的态-态反应。这许许多多不同的态-态反应综合在一起就是通常所讲的基元反应。所以,基元反应是这许许多多态-态反应的统计平均结果。基元反应的速率常数就是这许许多多微观反应过程的细致速率常数的统计平均值。

显然,同一个基元反应中的不同态-态反应具有不同的热力学和动力学性能。例如在 289 K 下,不同选态的溴原子和氯化氢分子的反应,即使生成相同定态的生成物 $\text{HBr}(V=0) + \text{Cl}$,随着氯化氢分子的振动量子数(V)等于 0 (基态)增到 $V=3$,其反应速率 k 增大了 7000 亿倍,如图 1.1 所示^[1]。图中, V 为振动量子数,速率常数 k 的单位为 $\text{mol cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ 。

$\text{Br}(^2P_{3/2}) + \text{HCl}(V=3)$	$k = 7 \times 10^9$	} $\text{HBr}(V=0) + \text{Cl}$
$\text{Br}(^2P_{3/2}) + \text{HCl}(V=2)$	$k = 1 \times 10^9$	
$\text{Br}(^2P_{3/2}) + \text{HCl}(V=1)$	$k = 2 \times 10^4$	
$\text{Br}(^2P_{3/2}) + \text{HCl}(V=0)$	$k = 1 \times 10^{-2}$	

图 1.1 反应物的不同选态对动力学性能的影响

再如,相同选态的氟原子和氢、氘或它们的互化物间的态-态反应,当生成不同定态生成物(振动量子数为 V')的细致反应速率常数 $k(V'; T)$ 和总反应速率常数 $k(T)$ 的比,以及生成物的不同能态分布列如表 1.1^[2],其中 $\langle f_{v'} \rangle$, $\langle f_R \rangle$ 和 $\langle f_T \rangle$ 分别表示生成物的平均振动能、转动能和平动能占总能量的分数。可见影响也极明显。

再以氢燃烧反应中的一个链传递反应——氧原子和氢分子间的基元反应为例。如果在各种不同选态反应物分子中选取其中两个选态,即 $\text{O}(^3P_1) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$ 和 $\text{O}(^1D_2) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$,在各种不同定态生成物分子中也选取其中两种定态,即 $\text{OH}(^2\Sigma^+) + \text{H}(^2S_{1/2})$ 和 $\text{OH}(^2\pi) +$

表 1.1 一些态-态反应的动力学性能和生成物定态的关系

反 应	$k(v' T)/k(T)$				反应生成物的能态分布		
	$V'=0$	$V'=1$	$V'=2$	$V'=3$	$\langle f_{v'} \rangle$	$\langle f_{R'} \rangle$	$\langle f_{T'} \rangle$
$F+H_2 \rightarrow HF+H$	0.05	0.17	0.53	0.25	0.63	0.08	0.29
$F+D_2 \rightarrow DF+D$	0.03	0.10	0.24	0.37	0.62	0.08	0.30
$F+HD \rightarrow HF+D$	0.08	0.19	0.64	0.09	0.56	0.13	0.31
$F+HD \rightarrow DF+H$	0.03	0.08	0.22	0.42	0.62	0.07	0.31

$H(^2S_{1/2})$, 构成四个不同的态-态反应, 其能量关系绘如图 1.2^[3]。这四个态-态反应的标准焓变 $\Delta H^\circ(0K)$ 分别为 -185 kJ mol^{-1} , -5 kJ mol^{-1} , 200 kJ mol^{-1} 和 380 kJ mol^{-1} 。从选态 $O(^3P_1) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ 到定态 $OH(^2\pi) + H(^2S_{1/2})$ 的活化能较高 (37.2 kJ mol^{-1}) 反应很慢, 而从选态 $O(^1D_2) + H_2(^1\Sigma_g^+)$ 到同一定态 $OH(^2\pi) + H(^2S_{1/2})$ 的反应速率比前者快得多^[3]。这清楚表明, 不同能态有大不相同的反应性能。

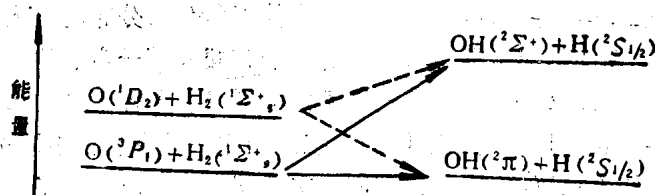


图 1.2 一些 $O+H_2$ 态-态反应的能量相关图

过去, 当人们研究某种化学现象时, 常常归结于说明构成这一化学现象的许多基元反应。而现在, 分子化学反应动力学揭开了这些基元反应的内部奥妙。所谓基元反应, 实际上是许许多多态-态反应的统计平均结果。它仍然是一个宏观过程, 而态-态反应才是一个微观过程。如果把包含有两个或两个以上基元反应的化学运动叫做总包反应的话。那么对化学反应的认识, 已深入到三个不同层次, 即总包反应、基元反应和态-态反应。总包反应和基元反应是“宏观化学动力学”研究的对象。而态-态反应是“微观化学动力学”即“分子化学反应动力学”研究的主要课题。

二、微观动力学方法

前已指出, 即使是简单基元反应的速率常数 $k(T)$, 也是许许多多态-态反应细致速率常数 $k(n'|n_i, T)$ 的统计平均值。这里 n 和 n' 分别表示反应物和生成物分子内量子态的量子数。因此, 任何精确的反应速率理论都应从分子化学反应动力学, 即微观动力学的态-态反应出发, 经过正确的加权求和(或)积分, 从而得到宏观动力学的热速率常数 $k(T)$, 这点当知道它们的统计分布函数 f_n 后是不困难的。即

$$k(T) = \sum_{n'} \sum_n k(n'|n_i, T) f_n \quad (1.1)$$

在反应物分子相互碰撞起反应的相对速度为 v 时, 细致速率常数和总反应截面 $S_r(n'|n_i, T)$ 间的关系为

$$k(n'|n; T) = v \cdot S_r(n'|n; T), \quad (1.2)$$

因此, 反应截面在微观动力学中起着在宏观动力学中的反应速率常数同样重要的作用。如果已经求得反应截面, 那么细致速率常数、热速率常数以及其他如活化能和指前因子等动力学参量都可以从之求得。在分子化学反应动态学中, 反应截面可以由实验测定, 也可以从理论上计算得到。

在实验上, 由于 60 年代以来, 许多新的快速和高精度实验技术的应用和发展, 已测定和积累了大量分子化学反应动态学的数据和资料。利用化学激光和化学发光来检知基元反应初生的激发态生成物分子和测定它的各激发态分子的集居数。交叉分子束更 研究分子化学反应动态学的最有力的手段, 利用它和化学发光技术相结合可以测定和获得反应物分子间在单次碰撞前后相互作用过程的全部微观和动态的知识, 首先是通过测定生成物分子散射的角度分布求得细致反应截面和总反应截面。

从理论上研究微观反应动力学的反应速率理论可以分为两类, 一类是从分子碰撞的观点出发求算反应截面和反应速率; 一类是通过统计理论来求得动力学知识。

通过反应物分子的碰撞而产生化学反应的过程可以看作是反应体系从一种核构型转变为另一种核构型的过程。因此, 在核运动绝热的条件下, 化学反应可以模拟为代表反应体系的代表点在指定势能面上的运动。这种运动的途径或轨迹叫做反应轨线。求解代表点在势能面上运动的力学问题, 可以应用量子力学, 也可以用准经典力学, 或者甚至可以用简单的经典力学。用 Newton 力学求解代表点在势能面的反应轨线, 叫做经典轨线 (classical trajectory) 法。计算证明, 当反应体系的核质量比起氢原子核重得多时, 利用经典轨线法计算结果, 其近似性相当好。这个方法本书将设专章详细讨论。

用两种不同的方法处理势能面上的轨线, 就形成两种不同的理论: 用经典轨线法根据 Monte Carlo 方法对成千上百条轨线取平均, 从而求算反应截面和反应速率, 是属于碰撞理论型的方法。如果计算跨过势能面上的分隔面的轨线通量, 从而求得反应速率, 就属于统计理论型的方法。这一方法我们也将单设一章来讨论。

§ 1.2 反应截面和撞击参量

为了更好地阐明反应截面这一重要概念的物理意义, 我们从分子碰撞动态学实验开始。设想一理想的分子碰撞实验, 即将一束具有相同速度 v 的分子束气体 A 分子, 射入一具有均匀数密度 $[B]$ 的靶子气体 B 分子中。其分子束强度 I_A , 即在单位时间内, 分子束气体 A 射过一垂直于分子束方向的单位面积上的分子数等于

$$I_A = v[A], \quad (1.3)$$

式中, I_A 为 A 分子的分子束强度, $[A]$ 为分子束中 A 分子为数密度。

由于与靶子气体 B 分子的碰撞, 使一部分 A 分子偏离分子束而产生散射, 从而使分子束强度降低。如果分子束气体的数密度 $[A]$ 和靶子气体的数密度 $[B]$ 都小到可以不考虑三分子或更多的分子碰撞, 而只需考虑一个 A 分子和一个 B 分子间的双分子碰撞时。参照光子束的 Beer-Lambert 定律, 通过吸收介质而降低的分子束强度 dI_A 为

$$dI_A = -S(v) I_A(l) [B] dl, \quad (1.4)$$

式中, dI_A 表示分子束气体通过靶子气体厚度 dl 时, 所降低的分子束强度, $I_A(l)$ 表示在靶子

气体厚度为 l 处的分子束强度。式中比例常数 $S(v)$ 叫做总碰撞截面或总散射截面, 它表征着 B 分子接受 A 分子碰撞的有效截面, 它通常与分子束气体的流动速度 v 有关, 但与靶子气体的厚度 l 无关。总碰撞截面可作为被碰撞分子大小尺寸的度量。总碰撞截面越大, 当其他条件一定时, 由于碰撞而被散射偏离分子束的 A 分子越多, 则其分子束强度降低得越显著。

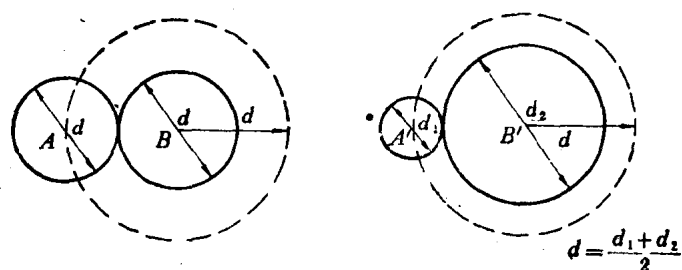


图 1.3 刚球分子的碰撞

如果把分子模型理想化成一个刚球的话, 那么由图 1.3 可知, 当 A 分子向 B 分子接近时, 它们之间开始是没有相互作用的。一直到它们之间的距离减小到等于 A 和 B 两个刚球的半径之和, 即 $d = \frac{d_A + d_B}{2}$ 时, 才有相互作用。也就是说, 只有当一个分子的质心进入以另一个分子质心为球心, 以 d 为半径的圆球之内时, 才会发生分子碰撞。

为了便于表征两个碰撞分子相互接近的紧密程度, 这里引入一个叫做撞击参量的新概念。撞击参量 b 表示在不存在分子间力的条件下, 两个质点所能接近的最短距离。如图 1.4 所示。

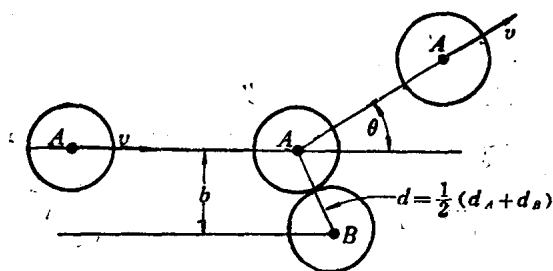


图 1.4 撞击参量 b 和散射角 θ

当撞击参量 b 值小到接近于零时, 碰撞将实际上成为迎头碰撞, A 分子几乎沿原途经反弹回来。对于刚球分子模型, 当 b 值大于两个刚球的半径之和 $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ 时, 它们将不会相接触, 即不会产生碰撞。随着撞击参量 b 值从等于 d 而逐渐减小时, 开始两球是相擦而过, b 值再进一步减小, A 分子的散射角 θ 则逐渐增大。

因碰撞截面的定义是一垂直于运动速度向量 v 的平面上的有效面积。当 A 和 B 两个分子发生碰撞时, 它们的相对位置只能在这个平面内运动。根据图 1.4, 撞击参量介于 b 到 $b + db$ 之间的碰撞截面为

$$dS(v) = 2\pi b db, \quad (1.5)$$

当只给定碰撞分子的起始分子束速度时, 式(1.5)可在能产生碰撞的全部可能的 b 值范围内积分, 即

$$S(v) = \int 2\pi b db, \quad (1.6)$$

例如,对于刚球分子模型,只有当 $b \leq d$ 时,才会产生碰撞。此时,有

$$S(v) = \int_0^d 2\pi b db = \pi d^2, \quad (1.7)$$

因此,碰撞截面就是从一个靶子气体分子所看到一个分子束分子的面积。

并不是每一对相互碰撞的A分子和B分子都可以起反应的。相互碰撞的许多A和B分子对中,有些是可以起化学反应的,有些则不能起反应而只改变碰撞对的运动速度或能态。前者叫做反应性碰撞或反应性散射,后者叫做非反应性碰撞或非反应性散射。由于反应性碰撞所引起的分子束强度的降低 $dI_{A,r}$, 参照总碰撞截面的定义式,即式(1.4),有

$$dI_{A,r} = -S_r(v)I_A(l)[B]dl, \quad (1.8)$$

其中,比例常数 $S_r(v)$ 为总反应截面。

由 $v = dl/dt$ 和式(1.3), 则反应速率为

$$-(d[A]/dt)_r = vS_r(v)[A][B], \quad (1.9)$$

对于双分子反应



根据质量作用定律,其反应速率为

$$-(d[A]/dt)_r = k(v)[A][B], \quad (1.11)$$

对比式(1.11)和式(1.9), 可知 $vS_r(v)$ 即表示A分子和B分子在相对速度为 v 时的反应速率常数 $k(v)$, 即

$$k(v) = vS_r(v), \quad (1.12)$$

式(1.8)和式(1.9)均可作为总反应截面 $S_r(v)$ 的定义式。它是两个分子碰撞能起化学反应的分子有效大小的度量。除了离子间的反应由于长程力的作用,其反应截面比较大以外,一般化学反应的总反应截面都与分子的大小相近,即介于 $0.1 \sim 1.0 \text{ nm}^2$ 之间。同理,核反应的总反应截面则与原子核的大小相近,约为化学反应的反应截面的 $1/10^8$ 。

单从测定入射分子束强度的改变,还不能区分反应性碰撞和非反应性碰撞,因而也不可能确定总反应截面。为求总反应截面和研究分子化学反应动态学,还需引入微分反应截面 $\sigma_r(v, \theta)$ 概念。参照总反应截面的定义,即式(1.8),微分反应截面可由下式定义

$$dI_{A,r(\theta)} = -\sigma_r(v, \theta)I_A(l)[B]dl, \quad (1.13)$$

式中, θ 为图 1.4 中由反应性碰撞所产生的生成物分子的散射角。散射角 θ 和交叉分子束在交叉点上散射的立体角 ω 的关系,由图 1.5, 有

$$r^2 d\omega = 2\pi r \sin\theta \cdot r d\theta, \quad (1.14)$$

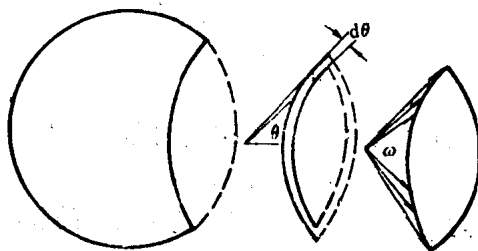


图 1.5 散射角 θ 和立体角 ω 的关系

得

$$d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta, \quad (1.15)$$

因此,微分反应截面 $\sigma_r(v, \theta)$ 和总反应截面 $S_r(v)$ 的关系为

$$\sigma_r(v, \theta) = \frac{dS_r(v)}{d\omega} = \frac{dS_r(v)}{2\pi \sin\theta d\theta} \quad (1.16)$$

或总反应截面可为

$$S_r(v) = \int_0^{4\pi} \sigma_r(v, \theta) d\omega = \int_0^\pi \sigma_r(v, \theta) 2\pi \sin\theta d\theta \quad (1.17)$$

如果考虑到反应物 $A+B$ 和生成物 $C+D$ 的内量子态,并以 n 和 n' 分别表示 $A+B$ 和 $C+D$ 的内量子态的量子数,则微分反应截面 $\sigma_r(n'|n; v, \theta)$ 表示从特定量子态(选态 n)的反应物 $A+B$ 反应生成特定量子态(定态 n')的生成物 $C+D$ 的微分反应截面。

§ 1.3 微观可逆性原理

微观可逆性原理指出,正过程为基元反应,其逆过程也必为基元反应,正逆反应具有相同的活化络合物。这是根据可逆过程的时间反演不变性或对称性 (time-reversal symmetry),也就是“粒子的力学(经典的和量子的)运动方程是对时间对称的”这一规律得到的。例如对一可逆反应,当反应逆转时,它的 Schrödinger 方程或它的 Newton 方程是恒定不变的。因此,在单位时间内,完全确定量子态的反应物分子和完全确定量子态的生成物分子间相互转变的反应几率,与在此时间内所选的运动方向无关。若以 $P(n', \theta \leftarrow n, v)$ 和 $P(n, \theta \leftarrow n', v')$ 分别表示在相同时间内由反应物分子转变为生成物分子和由生成物分子转变为反应物分子的反应几率,则有

$$P(n', \theta \leftarrow n, v) = P(n, \theta \leftarrow n', v'). \quad (1.18)$$

根据式(1.18),则由式(1.11)或式(1.12)所确定的任何一对完全确定量子态的反应物和生成物的微分速率常数的比,一定等于与反应物和生成物相对动量相联系的相空间体积的比,即

$$\frac{v \sigma_r(n'|n; v, \theta)}{v' \sigma_r(n|n'; v', \theta)} = \frac{p'^2 dp'}{p^2 dp}, \quad (1.19)$$

式中 p 和 p' 分别表示碰撞前碰撞对 ($A+B$) 和反应后散射对 ($C+D$) 的动量。根据碰撞前后能量守恒,有

$$p'^2/2\mu' = p^2/2\mu - \Delta\epsilon_{\text{int}}, \quad (1.20)$$

其中, μ 和 μ' 分别表示碰撞前碰撞对 ($A+B$) 和反应后散射对 ($C+D$) 的折合质量,即

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \\ \mu' &= \frac{m_C m_D}{m_C + m_D} \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

而 $\Delta\epsilon_{\text{int}}$ 表示反应生成物 ($C+D$) 和反应物 ($A+B$) 的内态能的差,即

$$\Delta\epsilon_{\text{int}} = \epsilon_{n'} - \epsilon_n - \Delta\epsilon_0, \quad (1.22)$$

式中, $\Delta\epsilon_0$ 为反应生成物 ($C+D$) 和反应物 ($A+B$) 的零点能的差, $\epsilon_{n'}$ 和 ϵ_n 分别表示生成物和反应物的总能。