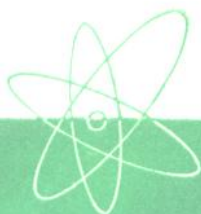


现代物理学丛书



原子
分子
反应
静力学

原子分子反应静力学

朱正和 著

科学出版社

53.82
1

版
社

460662

现代物理学丛书

原子分子反应静力学

朱正和 著

科学出版社

1996

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书讨论原子分子的电子状态及其变化的方向性,不含时间变数,不涉及过程机理;主要包括,分子电子状态构造的群论原理,微观过程的可逆性原理,微观过程的传递性原理和最优能量过程原则。

本书可供高等院校的物理、化学和材料等学科的本科生、研究生、教师及科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

原子分子反应静力学/朱正和著. —北京: 科学出版社, 1996.4

ISBN 7-03-005090-8

I.原… II.朱… III.分子-反应-静力学 IV.0561

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 18532 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1996 年 4 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1996 年 4 月第一次印刷 印张: 4 1/4

印数: 1—1 500

字数: 87 000

定价: 9.00 元

《现代物理学丛书》编委会

主 编	周光召				
副主编	汪德昭	谢希德			
编 委	于 敏	王之江	王天眷	冯 端	
	卢鹤绂	吴式枢	汤定元	何祚麻	
	李整武	张志三	苟清泉	郝柏林	
	郭贻诚	葛庭燧			

序

在宏观方面,化学动力学和化学热力学是两门相辅相成的重要学科。前者把时间作为变量,讨论反应速率和反应机理;而后者不考虑时间,从两个稳定态的外部条件用相应的热力学函数的变化值作为判据,来指明它们变化的方向。

在微观方面,分子反应动力学是一门重要学科,它从碰撞理论出发,讨论态态间的反应截面和反应机理。有无可能,只从两个态的内部结构,而对反应历程不作详细讨论,就能得到它们起变化的某些重要信息?答案应该是肯定的,这从 Woodward-Hoffman 的分子轨道对称守恒原理就得到这个结论。对于电环化、环加成和 σ 键迁移反应,只需知道它们始态、终态分子轨道的对称性,就能判断它们将由光反应或热反应途径来完成。这类工作,还需深入研究,深入探讨。

朱正和教授 80 年代初在英国作访问学者时就和 Murrell 教授合作,从事分子势能面的研究工作。自那时起,十多年来他一直在分子结构与相互作用势方面进行研究,总共发表科学论文 70 余篇。他最近完成一本著作,书名为《原子分子反应静力学》,内容就是讨论反应始、终态内部结构间的相互匹配关系问题。作者根据四条原理:(一)分子电子状态构造的群论原理,(二)微观过程的可逆性原理,(三)微观过程的传递性原理,和(四)最优能量过程原理,分列五章,讨论始态、终态的匹配关系问题。

作者提出“分子反应静力学”的新概念,书中深入地讨论

• i •

分子反应始态、终态结构对称性的匹配问题，是很有意义的，它对这个领域的发展将会起到推动作用。这是本基础理论的著作，但应用面很广，对从事化学、物理与材料科学教学与科研工作者都很有用，阅读后定为有所得益。

我祝贺这本书的出版。

唐敖庆

1995年8月

前 言

本书主要是 15 年来分子势能函数、排列通道量子力学理论和核激励原子光谱等研究工作所促成和积累的结果。1981—1983 年,作者访问英国 Sussex 大学分子科学院,与 J. N. Murrell 教授合作从事分子势能函数与原子分子碰撞的研究。例如,要表述三原子分子 $\text{SSO}(\text{C}_i, 'A')$ 的势能函数,必须要知道各种可能的离解极限 $\text{S}_2 + \text{O}$, $\text{SO} + \text{S}$ 和 $2\text{S} + \text{O}$ 中原子和原子团的合理的电子状态,否则不可能得到正确的分析势能函数。然而,一般情况下,分子所属对称群的对称性低于离解所得到的原子和原子团所属群的对称性,所以,不可能通过分子所属群表示的分解、直积和约化而得到离解极限中原子和原子团所属群表示。对相反的过程,即从对称性较高的原子和原子团所属群表示,经过分解、直积和约化一般可得到所形成分子所属群的可能群表示,即分子的可能电子状态。但是,如果反应物中至少有一个原子团的对称性低于所形成分子的对称性,例如在过程 $\text{NH}_2(\text{C}_{2v}, \text{X}^2\text{B}_1) + \text{H}(^2\text{S}_g) \rightarrow \text{NH}_3(\text{C}_{3v}, \text{X}^1\text{A}_1)$ 中, C_{2v} 的对称性低于 C_{3v} 的, C_{2v} 也不是 C_{3v} 的子群。这时,若不引用新原理,则不可能由原子和原子团的电子状态得到可能的分子电子状态。以上所述,实际上只研究在原子分子水平上态态反应方向的可能性,不涉及过程的反应截面、反应速度和时间变数。与原子分子反应动力学相对应,作者称之为原子分子反应静力学(Atomic and molecular reaction statics, AMRS)。

经典力学有静力学、运动学和动力学三个部分。在研究宏观化学变化中,有化学热力学和化学动力学。化学热力学研究平衡态及其移动的方向性,不含时间变数,不涉及过程机理,在这个意义上可称为化学静力学。化学动力学则含时间变数,涉及过程的速度与机理。化学动力学独立于化学热力学。在研究微观变化,即原子分子的电子状态的变化时,有分子反应动力学,或称为原子分子反应动力学(atomic and molecular reaction dynamics, AMRD)。原子分子反应静力学(AMRS)研究原子分子的电子状态及其变化的方向性,不含时间变数,不涉及过程机理。原子分子反应静力学和原子分子反应动力学相互独立。

原子分子反应静力学有四个基本要点,即分子电子状态构造的群论原理,微观过程的可逆性原理,微观过程的传递性原理和最优能量过程原则。本书第一章引言,概述提出和发展原子分子反应静力学的过程。第二章原子分子的对称性原理和第三章群表示的约化、分解和直积,是本书的群论基础。第四章分子的电子状态的构造原理,实际上是原子分子反应静力学的第一个基本要点。第五章总述原子分子反应静力学原理,其中讨论了时间反转的对称性,时间反转算符是反线性的(antilinear)和反酉的(antiunitary),其基本规律是微观过程的可逆性原理,还讨论了形式过程的加法群,其基本结果之一是得到微观过程的传递性原理。

作者希望原子分子反应静力学能得到不断完善和发展。鉴于水平所限,书中一定有不少缺点错误,请读者指正。

作者

1995年5月于成都科技大学

目 录

前言	v
第一章 引言	1
§ 1-1 化学热力学和化学动力学	1
§ 1-2 原子分子碰撞和原子分子反应动力学	2
§ 1-3 原子分子反应静力学	3
第二章 原子和分子的对称性原理	6
§ 2-1 群和群表示	6
§ 2-2 非线性型多原子分子的对称性	9
§ 2-3 双原子分子和线型多原子分子的对称性	11
§ 2-4 $O(3)$ 和 $SO(3)$ 群	15
§ 2-5 $SU(2)$ 群	20
§ 2-6 $SU(2j+1)$ 和 $SO(3)$ 群的联系, 原子的对称性	23
§ 2-7 双群和其特征标	27
第三章 群表示的约化、分解和直积	30
§ 3-1 群表示的约化	30
§ 3-2 非线性型多原子分子点群表示的分解	31
§ 3-3 双原子分子和线型多原子分子点群表示的分解	36
§ 3-4 原子的群表示的分解	39
§ 3-5 群表示的直积	45
第四章 分子的电子状态的构造原理	55

§ 4-1 引言	55
§ 4-2 分离原子法——双原子分子	56
§ 4-3 联合原子法——双原子分子	63
§ 4-4 分离原子团法——线型多原子分子	64
§ 4-5 分离原子团法——非线性型多原子分子 (1)	69
§ 4-6 分离原子团法——非线性型多原子分子 (2)	73
第五章 原子分子反应静力学原理	79
§ 5-1 引言	79
§ 5-2 时间反转的对称性	82
§ 5-3 原子分子反应静力学	87
参考文献	94
Atomic and Molecular Reaction Statics (abstract)	97
主题索引	120
分子式索引	124

第一章 引 言

§ 1-1 化学热力学和化学动力学

热力学是一种唯象理论,它忽略原子分子的结构,仅考虑宏观可测量,几个定律都建立在宏观的经验基础上. 1875 年, J. W. Gibbs 发表了 his 著名论文 “On the equilibrium of heterogeneous substances”, 将热力学扩充到多相系统和化学反应. Gibbs 的理论以简明性和普适性而著称. 在 R. Giles 的著作中,热力学和化学热力学已是具有理想结构的物理理论.

热力学和化学热力学仅对包含众多原子分子且具有统计行为的系统才是正确的,限于研究平衡态和平衡态移动的方向性,不含时间变数,不涉及过程机理和单个原子分子的性质. 在这个意义上,化学热力学可称为化学静力学(chemical statics). 然而,在生物学、气象学和天文物理学等中,多数是超越平衡态的不可逆过程. I. Prigogine 将热力学应用于非平衡系统.

物体力学运动分为运动学和动力学,而在讨论化学变化时,没有这样区分,统称为化学动力学. 化学动力学是独立于化学热力学的学科,它研究从一个平衡态到另一个平衡态的变化速率与机理. 这显然包含了时间变数,不同于化学热力学. 化学动力学十分复杂,当前仍侧重于经验性. 在 S. Arrhenius 的反应速率与温度的关系式中,活化态和活化能的概念一直是极为重要的. H. Eyring 发展的反应速率的过渡

1107431

• 1 •

态理论,将熵、焓和 Gibbs 自由焓等热力学参数用于活化态,使化学动力学得到了提高。

化学热力学与化学动力学两者,相同之处在于都研究宏观系统,用宏观参数来表示;不同之处,前者研究平衡态和平衡态移动的方向性,不含时间变数,而后者研究过程变化速率与机理,包含时间变数。

§ 1-2 原子分子碰撞和原子分子反应动力学

原子分子碰撞对研究原子分子反应动力学有重要意义,因为原子分子碰撞可提供弹性、非弹性和反应碰撞三类通道的信息。反应碰撞概率只是总碰撞概率中的一部分,往往是很小的部分,可用反应概率函数 $P(E_T, b)$ 来表示。碰撞总截面与 $P(E_T, b)$ 相乘得到反应截面

$$d\sigma_r(E_T) = P(E_T, b)d\sigma(E_T) = 2\pi P(E_T, b)b db \quad (1-2-1)$$

或

$$\sigma_r(E_T) = 2\pi \int_0^\infty P(E_T, b)b db \quad (1-2-2)$$

E_T 是相对动能,决定于入射粒子和靶粒子间的约化质量和相对运动速度。使反应能够发生的最大碰撞参数 $b_{\max}$ 也与相对动能有关。原子分子的反应碰撞的截面 σ_r 与反应速率常数有关联。

原子分子反应动力学在原子分子水平上研究物理与化学的速率过程,以研究态态反应为核心。这个态不是宏观系统的状态,而是单个原子分子的电子状态。例如,反应



的速率常数 $k_{VV'}$ 与反应物和产物的电子状态振动状态都有关

$$\frac{d[\text{HF}(V')]}{dt} = \sum k_{VV'}[\text{F}][\text{HCl}(V)] \quad (1-2-3)$$

1960 年 J. C. Polanyi 发现 HCl 振动能级上粒子数反转, 1965 年 G. C. Pimental 运用这一科学论断发明了 HCl 化学激光器。现在, $\text{F}_2 + \text{H}_2$ 系统是研制大功率激光器的重要途径之一。原子分子反应动力学不仅能从微观水平上解释宏观化学反应动力学, 而且显示了自身的重要前景。特别近 20 多年来, 由于高强度超声分子束和可调谐染料激光技术的发展, 原子分子反应动力学得到快速发展。K. J. Laidler, R. D. Levine, R. B. Bernstein, D. R. Herschbach 和李远哲等在这方面作出了重要贡献。

化学反应动力学和原子分子反应动力学两者的相同之处是研究含时间变数的速率过程; 不同之处, 前者讨论宏观系统, 后者研究微观系统。

§ 1-3 原子分子反应静力学

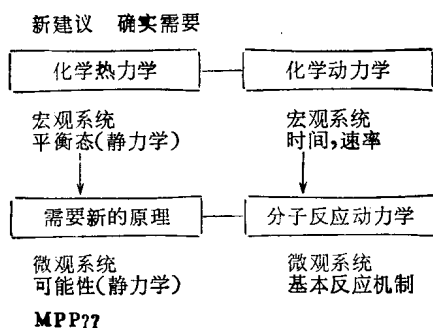
(一) 微观过程原理

以上讲过, 对宏观系统有不含时间变数的研究平衡态和平衡态移动方向性的化学热力学(亦可称为化学静力学)和含时间变数的研究平衡态移动的速率与机理的化学动力学, 同时, 对微观系统有含时间变数的研究态态反应速率与机理的原子分子反应动力学, 那么, 应该有不合时间变数的研究态态反应方向性的某种原理。实际上, 从 1981 年开始, 作者访问英国 Sussex 大学分子科学院从事分子势能函数研究时, 就形成并运用这个微观过程原理处理分子的离解极限。1985 年在成都科技大学校园内, 召开了由苟清泉和高柳和夫发起的第一次中日原子分子物理学术讨论会, 作者应邀在讨论会上

作了题为“The general principle for determining the microscopic processes involving diatomic molecule-ions”的报告。这个所谓微观过程原理包含四个基本要点，即 Wigner-Witmer 规则，微观过程的可逆性原则，微观过程的传递性原则和最优能量过程规则。近 15 年来，这个原理一直成为我们课题组和博士、硕士研究生研究分析势能函数中不可缺少的一部分。

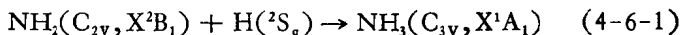
(二) 微观反应静力学

在近 15 年来，常常把微观过程原理和原子分子反应静力学视为同义词。鉴于 § 1-1 和 § 1-2 的理由，微观反应静力学的名称似为更准确些。所以，由日本学术振兴会 (JSPS) 支持，作者应大野公男 (K. Ohno)、高柳和夫 (K. Takayanagi) 和小出昭一郎 (S. Koide) 等邀请，于 1987 年 9—10 月访问日本五所大学和两个研究所，在学术报告中明确提出了微观静力学的概念。在研究者报告书的第 14 页，提出了宏观化学静力学和宏观化学动力学，微观反应静力学和微观反应动力学，这四门学科的划分，并列在下面：



(三) Wigner-Witmer 规则

Wigner-Witmer 规则基于群论和量子力学, 可以从单个分离的原子或原子团的电子状态来确定所生成分子的可能电子状态。当分离较远的原子或原子团靠近时, 其对称性降低, 原子或原子团所属群的不可约表示分解为所形成分子所属群表示, 由分子群表示的直积和约化, 即得到分子的可能电子状态。这时, 原子或原子团的对称性均高于所形成分子的对称性, 即分子群为原子或原子团群的子群, 才可能应用分离原子或原子团法。但是, 有时遇到至少有一个原子团的对称性低于所形成分子的对称性, 例如,



NH_2 的 C_{2v} 对称性低于 NH_3 的 C_{3v} 对称性, C_{2v} 和 C_{3v} 互不为子群, 这时不能由分离原子团法确定 NH_3 的可能电子状态。此外, 尽管由分离原子或原子团法可确定化合过程所形成分子的可能电子状态, 而其逆过程(即分解过程)则不能由群论方法来确定分解产物原子或原子团的电子状态。这时, 必须要有微观过程的可逆性原理。

(四) 原子分子反应静力学

正如第五章所述, 原子分子反应静力学有四个基本要点, 即分子电子状态构造的群论原理, 微观过程的可逆性原理, 微观过程的传递性原理和最优能量过程原则。作者长时间来, 用原子分子反应静力学方法来构造分子的电子状态和相关规则, 特别近 15 年来, 将其用于分子势能函数研究中确定正确的离解极限, 排列通道量子力学理论计算中选择合理的排列通道以及确定无辐射时判断原子分子过程发生的可能性。

第二章 原子和分子的对称性原理

§ 2-1 群和群表示

(一) 引言

原子和分子的量子力学理论和群论不可分割。在薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 中, $\hat{H}$ 为线性厄米算符, ψ 和 E 分别为本征函数和本征值。实际上, 薛定谔方程的解 ψ 和对应的 E 往往是无限多的。厄米算符的全部本征函数构成一完备集合, 它定义一希耳伯特空间。一般情况下, 薛定谔方程很难精确求解。群论方法可使得本征值和本征函数的求解具有合理的物理意义, 并使方法简化。

原子和分子具有重要的对称性。原子和分子中包含等同粒子, 如电子。置换等同电子的对称性有对称群 (the symmetric group)。这导致等同费米子的总波函数必须为反对称的假设。此外, 还有反映几何对称和简并对称的原子群和分子群。原子和分子群的不可约表示或其分解约化组分具有基本意义, 它们表征了原子分子的电子状态, 相同本征值的本征函数构成相应群的不可约表示的基函数, 即不可约表示可用于标识本征函数与本征值。由不可约表示即刻可看出态的简并度。群表示的分解理论可直接用于当对称性降低时, 如何由对称性较高的群表示得到对称性较低的群表示, 研究电子状态和轨道相关, 推导跃迁的选择定则。Wigner 在“群论”前言中指出, 光谱中几乎所有的规则都可由对称性导出, 认识到这点是最显著的成果。

如果薛定谔方程是分子的电子运动方程, 则其本征值 E , 一方面代表电子运动的能量函数, 另一方面也就是描述分子中原子核振转运动的势能函数。分子势能函数是分子结构与性质的完全描述。群论对分子势能函数的解析表示有重要意义。此外, 多原子分子的一个完全势能表面, 即绝热势能表面, 反映了单原子、双原子和多原子系统在全势能表面上的可能运动。所以, 要正确关联这些单原子、双原子和多原子的电子状态, 才能得到合理的势能函数。本书的原子分子反应静力学原理的目的之一就是解决这个问题。

(二) 群和群表示

只有一种代数运算的不同抽象元素的集合 $G = (E, A, B, C, \dots)$, 若满足封闭性、结合律, 存在单位元素 E , 且 G 的每个元素都有逆元素, 则称为群。群元素的数目是群的阶, 用 g 表示。含有限元素的群, 称为有限群, 含无限元素的群, 称无限群。群元素不可数的无限群, 即连续群。群的子集, 若在相同代数运算下也满足群的公理, 则称为群的子群 H 。经相似变换联系起来的群元素集合, 称为群的类。

设群 $G(E, A, B, C, \dots)$ 是 g 阶有限群, E 为单位元素, 当 $AB = C \in G$ 时, 若有非奇异同阶方阵集合 $T(T(E), T(A), T(B), T(C), \dots)$ 使得 $T(A)T(B) = T(C) \in T$, 则集合 T 是群 G 的一个表示。矩阵的阶数称为表示 T 的维数 l 。若 T 与 G 同构或同态, 则称 T 是群 G 的忠实或非忠实表示。矩阵表示 T 的所有矩阵迹的集合, 定义为表示 T 的特征标。对于连续群, 若 $\Gamma(x)$ 是 Lie 群 G 的一个表示, 若由于参数连续变化, 当 $x \rightarrow x'$ 时有 $\Gamma(x) \rightarrow \Gamma(x')$, 则 $\Gamma(x)$ 是 G 的连续表示。