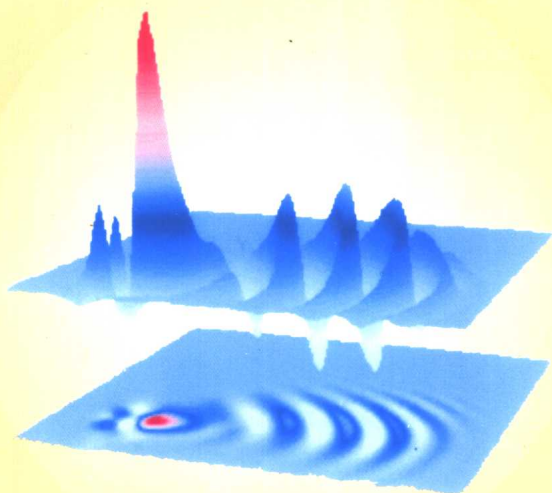


〔北京大学物理化学丛书〕

化学反应理论导论

HUAXUE FANYING LILUN DAOLUN

赵新生 编著



北京大学出版社

北京大学物理化学丛书

化 学 反 应 理 论 导 论

赵新生 编著

北 京 大 学 出 版 社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

化学反应理论导论/赵新生编著. —北京:北京大学出版社, 2003.3
ISBN 7-301-06071-8

I. 化... II. 赵... III. 化学反应 - 高等学校 - 教材
IV. 0643.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 106750 号

书 名: 化学反应理论导论

著作责任者: 赵新生

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-06071-8/O·0559

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021

电 子 信 箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字服务社 82715400

印 刷 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850 毫米×1168 毫米 32 开本 10.125 印张 280 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 0001~3000 册

定 价: 20.00 元

内 容 简 介

本书是一本为化学系高年级学生和物理化学专业研究生编写的导论性的教材,也可以作为相关领域科研工作者的参考书.它以物理化学课程中化学动力学内容为基础,全面介绍了直到 20 世纪末化学反应理论各方面的进展.作为《化学动力学基础》(北大版,韩德刚等编著)的姐妹篇,本书将有助于引导有一定基础的读者尽快地步入这一学科的前沿.此外,读者可以从书中所介绍的作者本人的科研成果中感受到作者在从事科学研究中获得的心得和体会.

全书近 30 万字,共 12 章,分为三部分:第一部分由第 1 章到第 6 章组成,主要介绍化学反应的经典和唯象理论;第二部分包括第 7 章到第 11 章,主要介绍化学反应的量子理论;第 12 章为第三部分,主要介绍量子-经典动力学方法.

作者简介

赵新生, 北京大学教授. 1981 本科毕业于北京大学; 1988 获美国加州大学伯克利分校博士学位; 1989~1990 在美国麻省理工学院做博士后研究; 1990 起执教于北京大学; 1998~1999 在美国威斯康星大学麦迪逊分校和普渡大学做访问教授. 先后任北京大学化学与分子工程学院院长, 北京大学物理化学研究所所长, 北京大学化学生物学系主任. 主要从事分子反应动力学、生物芯片、单个生物分子检测等研究. 其中两项成果尤具特色: (i) 提出大气臭氧层破坏机理, 修正了传统的诺贝尔奖获得者 Molina 等人的离子催化机理; (ii) 发明新型 DNA 芯片检测技术, 实现基因单点碱基突变序列的识别.

赵新生曾获得多项奖励或荣誉, 是首届国家杰出青年基金获得者和首届香港求是科技基金会杰出青年学者奖获得者. 近年得到的主要奖励有: 1998 中国青年科学家提名奖, 1999 教育部“长江”特聘教授, 2000 中国高校自然科学二等奖, 2001 中国百篇优秀博士论文导师, 2002 宝钢优秀教师奖.

前 言

本书的基础是作者多年为北京大学物理化学专业的研究生和化学专业的高年级本科生开设的化学动力学课程的讲义. 凡是韩德刚、高盘良所著《化学动力学基础》(北京大学出版社)中已经介绍的内容, 本书基本不包括. 因此, 对于化学反应理论的介绍, 可以将两书视为姊妹编.

朱武生、郭锐、王胜龙、蒋鸿、李巍等在不同阶段为本书的形成做了许多工作, 借此机会表示感谢. 本书中介绍的作者及同事们的研究成果是在国家自然科学基金委员会(资助号 29425004, 29673001, 29892161)、教育部博士点基金、国家攀登项目和重点基础研究发展规划项目(TG 1999075305)的支持下完成的, 在此表示衷心的感谢. 王德民教授仔细审阅了全部书稿, 提出不少宝贵的建议, 作者深表感谢. 最后, 作者真诚感谢北京大学出版社的赵学范编审, 没有她的努力和专业处理, 本书就不会有今天的面貌.

作者希望本书能用较短的篇幅, 较全面地介绍当前有关化学反应理论的主要内容. 但化学反应理论正处于快速发展的时期, 限于学识, 挂一漏万, 恐难圆夙愿, 且书中谬误之处在所难免, 恳请读者指正.

赵新生

2002.6 于北京大学

目 录

第 一 部 分

第 1 章 引言	(3)
1.1 化学动力学简史和唯象理论	(3)
1.2 势能面	(9)
1.3 碰撞截面与反应速率	(17)
1.4 细致平衡原理	(21)
参考文献	(22)
第 2 章 经典碰撞	(23)
2.1 经典力学	(23)
2.2 中心力场中的两体碰撞	(25)
2.3 具有 $-\frac{a}{r^s}$ ($s \geq 3$) 形式的势场中的反应速率估算	(32)
2.4 经典轨迹和分子动力学计算	(35)
参考文献	(39)
第 3 章 速率常数的系综平均	(40)
3.1 平均反应速率常数	(40)
3.2 过渡态理论	(41)
3.3 用时间相关函数表示反应速率常数	(47)
3.4 过渡态理论的改进	(53)
参考文献	(57)
第 4 章 基元过程	(58)
4.1 分子内传能	(58)
4.2 分子间碰撞传能	(67)
4.3 单分子反应的 RRKM 理论	(75)

4.4 双分子反应的几个模型	(80)
参考文献	(90)
第 5 章 液相反应	(91)
5.1 溶剂效应	(91)
5.2 动力学控制的反应	(94)
5.3 扩散对化学反应速率的影响	(97)
5.4 Marcus 的电子转移理论	(103)
5.5 Fokker-Planck-Kramers 方程	(107)
5.6 Kramers 的反应速率理论	(112)
参考文献	(116)
第 6 章 复杂反应	(117)
6.1 复杂体系	(117)
6.2 非线性化学与耗散结构	(121)
6.3 大气平流层臭氧洞的生成	(127)
6.4 表面反应的一些特性	(131)
参考文献	(140)

第 二 部 分

第 7 章 量子跃迁	(143)
7.1 量子力学	(143)
7.2 微扰理论	(148)
7.3 半经典近似	(152)
参考文献	(157)
第 8 章 量子弹性散射	(158)
8.1 平面波的散射	(158)
8.2 分波法	(163)
8.3 WKB 近似	(170)
8.4 共振现象	(173)

参考文献.....	(178)
第 9 章 散射的一般理论	(179)
9.1 散射态与散射算符	(179)
9.2 一般求解方法	(187)
9.3 对称与守恒	(200)
参考文献.....	(209)
第 10 章 多道散射	(210)
10.1 多道散射的新特点.....	(210)
10.2 多道散射的求解.....	(219)
10.3 自旋与全同粒子.....	(227)
10.4 系综的量子速率理论.....	(239)
参考文献.....	(248)
第 11 章 含时反应理论	(249)
11.1 时间演化.....	(249)
11.2 有电磁场的 Schrödinger 方程	(264)
11.3 粒子的单光子吸收与发射.....	(269)
11.4 控制化学反应.....	(278)
参考文献.....	(283)

第 三 部 分

第 12 章 量子-经典分子动力学	(287)
12.1 量子-经典体系	(287)
12.2 量子-经典动力学近似	(290)
12.3 QCMD 方程演化方法	(294)
12.4 系综的密度矩阵表示与 Wigner 分布函数	(300)
参考文献.....	(304)
练习题	(306)

第一部分

第 1 章 引 言

1.1 化学动力学简史和唯象理论

化学是一门关于物质存在和转化的科学. 化学动力学是化学的一个基础分支学科, 它研究化学过程中的现象, 探索化学运动的规律, 寻求对化学反应进行控制的方法, 这些都是化学的基本问题.

化学反应的研究涉及两方面的内容: 一方面是宏观的反应速率和机理的动力学(kinetics); 另一方面是微观的化学、物理基本过程的动态学(dynamics), 后者又称分子反应动力学(molecular reaction dynamics). 当然, 这两方面的界限并不是泾渭分明的. 从体系的复杂程度看, 化学反应有四个层次: (i) 一个体系内所进行的真实过程包含着化学变化和传能、传质等各种非平衡态过程, 这是复杂反应(complex reaction). (ii) 如果忽略其他过程, 只是着眼于化学变化, 从一组反应物到一组产物要经过许多步骤, 这些化学反应在一起构成总包反应(overall reaction). (iii) 总包反应可以分解成一系列不同时刻发生的分子间相互作用的事件, 这些事件称为基元反应(elementary reaction). (iv) 基元反应是由不同微观状态的分子的运动、变化, 即态-态反应(state-to-state reaction)组成的.

1850 年, Wilhelmy 对水溶液中的酸催化蔗糖转化反应进行了研究, 发现蔗糖转化的速率 r 与蔗糖浓度 c 之间有如下的关系:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r c \quad (1.1.1)$$

式中 k_r 为一个与浓度无关的量, 称作反应速率常数. 这是第一个关于化学反应速率的定量描述. 这一成果当时并没有能够传播于世, 直

到1888年才被重新发现. 1864~1879年间, Guldberg 和 Waage 通过系统研究, 确立了化学反应速率的质量作用定律. 他们发现, 对于反应



反应速率方程多具有如下浓度乘积的形式

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_r [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (1.1.3)$$

(1.1.3)式称作化学反应的速率方程, 式中 k_r 为反应速率常数, α 、 β 、 γ 为相应反应物种的反应级数. 从此, 获得一个化学反应过程的速率方程, 以及从理论上和实验上得到速率常数, 成为化学动力学最基本的任务.

1889年, Arrhenius 提出了“活化分子”与“活化热”的概念和著名的 Arrhenius 公式, 唯象地找到了反应速率常数与温度的普遍性的关系, 以及这种关系所蕴涵的物理意义. Arrhenius 发现, 在一定的温度区间内, 大多数反应的速率常数随温度 T 的变化满足如下的关系

$$k_r(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.1.4)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 常数; A 称作指前因子; E_a 具有能量的量纲, 称为活化能. 对于基元反应, A 和 E_a 都有一定的物理意义: A 表示分子间碰撞的频繁程度, E_a 则表明分子反应所需要克服的能量阈值, 指数因子代表了具有一定能量因而可以发生化学反应的活化分子的比例. 活化能的微观解释是由 Tolman 首先给出的:

$$E_a = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle \quad (1.1.5)$$

式中 $\langle E^* \rangle$ 为经过态-态反应速率常数权重的反应物分子的平均能量, $\langle E \rangle$ 为经过算术平均的反应物分子的平均能量. 更一般地, 活化能可以被定义为

$$E_a = \frac{k_B T^2}{k_r} \frac{dk_r}{dT} \quad (1.1.6)$$

20 世纪 30 年代, Eyring、Polanyi、Wigner 等分别提出了本质上等价的反应速率的统计理论, 其中以 1935 年 Eyring 通过活化络合物与反应物平衡的观点推导出的过渡态理论最为著名, 即

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (1.1.7)$$

式中 h 为 Planck 常数, $Q^\ddagger$ 和 Q_R 分别为过渡态和反应物分子的单位体积的配分函数, E_0 为过渡态基态与反应物基态之间的能量差. 过渡态理论是迄今为止影响最深远的化学反应速率常数理论. 目前的一些成功的理论, 如单分子反应的 RRKM (Rice-Ramsperger-Karsel-Marcus) 理论和 Marcus 的电子转移理论, 大多与它有着渊源关系. 不过, Wigner 的观点在现代化学反应理论的进一步发展中正在起着重要的作用. 现代的化学反应理论的主要进展是采用量子散射的观点描述化学反应过程, 以及用量子统计理论或量子力学-经典力学结合的方法处理凝聚态的复杂体系.

1940 年, Kramers 将处理布朗运动的随机运动思想方法推广到化学反应体系. 这一思想曾沉默了几十年, 近年来则越来越引起人们的重视并得到发展. 化学反应理论发展的另一条线索是 1960 年由 Yamamoto 首先提出的建立在非平衡态统计热力学的线性响应理论之上的化学反应速率常数作为时间相关函数的表达方式.

现在再回到实验方面. 质量作用定律确定之后, 反应级数的测定成为一段时间内化学动力学实验研究的主要课题. 在这当中, Bodenstein 关于卤素与氢气的气相反应动力学研究成为经典的范例. 1913 年 Bodenstein 为了解释 HCl 光化学合成中意想不到的量子产率, 提出了链反应的概念. 从此, 化学动力学进入了基元反应机理研究的阶段. 人们认识到: 一个化学反应过程可能是由一系列能够在分子水平上通过单次碰撞而实现的“基元反应”组成的. 对于基元反应, 可以直

接应用质量作用定律. 若一个基元反应为



则反应速率方程为

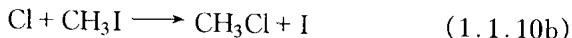
$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_r \prod_i [A_i]^{a_i} \quad (1.1.9)$$

总包化学反应的速率方程应该能够由基元反应的速率方程推导出来. 一般而言, 由于基元反应代表着在分子水平上可以一次性发生的事件, 所以对于反应分子密度不大的体系, 如气相分子或溶液中的溶质分子之间的反应, 其反应式中反应物(或产物)的分子数目不能超过 3, 因为 4 个或更多的分子同时碰在一起的几率几乎为零. 当然, 对于凝聚态中有溶剂分子参与的反应而言, 许多溶剂分子同时参与相互作用, 以上的说法是不恰当的. 如果不考虑溶剂分子就是反应物(或产物)之一的情形, 根据反应物的分子数, 可以将基元反应分为

- 单分子反应, 如



- 双分子反应, 如



- 三分子反应, 如



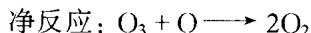
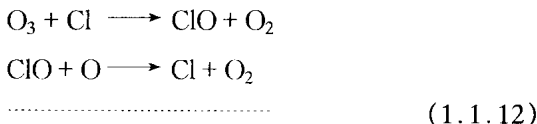
而且, 现在知道, 三分子反应大多也并不是基元反应, 而是由其他的基元反应构成的.

化学反应的机理常常是很复杂的. 例如, 大气平流层的臭氧层正在受到破坏的威胁, 它涉及到化学动力学、大气动力学等各种大气过程. 如果仅仅究其化学反应的机制, 人们认为其总包反应式可以简单地写成:



而详细的反应历程却非常复杂. 对于这样一个过程, 至今仍然没有弄

清楚.其中有一组反应目前被认为是与人类的活动密切相关的,即



而其中的各种反应物又是通过一系列其他反应转化来的.据说,为了解释平流层中臭氧的变化,有上百个基元反应必须被加以考虑.用基元反应解释化学反应的现象与过程,构成了反应机理.上面这一组反应机理表明臭氧的破坏经过了催化反应的过程.

对于反应机理进行推测的一个重要依据是实验测得的速率方程与从设计的机理推导出的速率方程一致.一个经典教科书的例子是



实验测得的速率方程为

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_r[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'_r[\text{HBr}]} \quad (1.1.14)$$

目前公认的反应机理为:



对 $[\text{Br}]$ 和 $[\text{H}]$ 作稳态假设,就可以由上述机理推导出

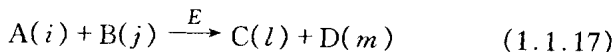
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_b(k_a/k_d)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_c/k'_b)[\text{HBr}]} \quad (1.1.16)$$

这一形式和实验结果一致.在机理推导中常常需要对反应的中间不

稳定物种采用稳态假设;另外一个重要的方法是找到反应的速控步,对于速控步以前的可逆反应采用平衡假设.稳态假设与平衡假设是反应机理推导的ABC,读者应该能够在实践中娴熟地应用.对于一个反应机理的确定并不是到此就完成了,还要对每一个基元反应的正确与否做进一步的研究.基元反应阶段的成果以 Семёнов 和 Hinshelwood 的工作为代表.

1949年 Norrish 和 Porter 发明了闪光光解技术,将化学动力学带入了超快反应过程和自由基中间体研究的新纪元.1955年 Taylor 和 Datz 发表了第一篇将分子束技术应用用于化学动力学研究的论文,标志着化学反应动力学的实验研究向微观分子水平推进的开始.此后,由于以激光和分子束为代表的现代技术的引入,分子反应动力学出现了空前的繁荣与发展.最近,单个分子的光学检测技术的发展有可能使之成为一个很有前景的新的研究手段.现代化学反应研究的成果,实验方面,以 Herschbach、李远哲、Polanyi 和 Zewail 等人的贡献最具代表性;理论方面,也有许多代表人物,如 Kuppermann、Miller、Kosloff 和 Marcus 等.

基元反应以化学物种作为基本单位来考虑.事实是,每一种分子可以有各种各样的微观状态,不同微观状态的反应性能是不一样的.可以写出态分辨的化学反应方程式



其中 i, j, l, m 表示分子内自由度的量子态, E 表示反应物之间的相对平动能.质量作用定律可以应用于态-态反应.现代许多化学动力学研究的进展都是集中在分子反应动力学的层次上.从研究态-态反应、过渡态、超快过程、控制化学反应,到单个分子的检测与操作,化学动力学作为现代化学的前沿,无论是理论还是实验的成就,无论是深度还是广度的发展,都是激动人心的.在当前的研究中非常重要的一部分内容就是光(特别是激光)与物质的相互作用所导致的化学过