

R. D. 列文 R. B. 伯恩斯坦 著

分子反应动力学

科学出版社

分子反应动力学

R. D 列 文 著
R. B. 伯恩斯坦

俞生 译

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书从分子水平研究基元化学反应的机理,探讨导致化学反应的
单次碰撞过程,集中讨论起反应分子之间的二元碰撞的基元过程,并
略述研究所用现代实验方法和应用的几个方面(包括化学激光,激光化
学,大气化学和污染,燃烧过程)。

分子反应动力学从微观角度探索化学速率过程的关键,现已成为
一门成熟的学科。本书即是全面介绍此学科的入门书,供从事化学动
力学、激光化学、化学激光等方面研究的科研人员及高等院校化学方面
教师及高年级学生参阅。

R. D. Levine, R. B. Bernstein
MOLECULAR REACTION DYNAMICS
Oxford University Press, 1974

分子反应动力学

R. D. 列 文 著
R. B. 伯恩斯坦
陶愉生 译

责任编辑 王丽云

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

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

*

1986年5月第 一 版 开本:787×1092 1/32
1986年5月第一次印刷 印张:10 1/4
印数:0001—4,000 字数:229,000

统一书号:13031·3134

本社书号:4231·13—4

定 价: 2.65 元

GF 5-1/2

中 译 本 序

从本世纪六十年代开始，物理化学学科领域中的气相化学反应动力学分支已经从主要是测定 Arrhenius 活化能和指数前因子的宏观速率常数的研究进展到从分子碰撞力学的角度来了解化学反应，即微观反应动力学的新阶段。现在微观反应动力学已经发展成为当代物理化学分支学科中的一门前沿学科。七十年代以来，由于近代光谱、分子束及激光等技术的应用以及大型快速电子计算机的相继出现，使得这一领域的研究，无论在实验方面还是理论方面都进入了一个崭新的时代。例如，在实验方面已经可以实现研究从具有某种特定“量子态”（平动，转动，振动，电子，取向）的某个反应物生成某种特定“量子态”产物的速率过程，即所谓态-态反应动力学。它不受“宏观温度”的支配和约束，是一个纯粹的力学跃迁问题。所以，微观反应动力学又可称为化学动态学或分子反应动态学。在理论方面，由于量子力学计算方法的发展，特别是自洽场从头计算方法应用于某些简单体系的势能曲面计算的成功，现在已经可能从若干简单反应体系（如 $H + H_2$, $X + H_2$ 等原子和分子的体系）在精确计算的势能曲面上利用解经典的或量子力学的运动方程了解化学动态学，如反应几率、截面、“过渡态”动态细节等。所以也许可以估计，要想从体系的 Hamilton 函数出发获取热速率常数的从头计算结果将是为期不太远的事了。

微观反应动力学的发展也是科学和技术发展所要求的结果。它的实际应用价值是不容忽视的。如果说，发展了一百多

年的宏观化学动力学已经在以控制燃烧反应(包括像推进剂这样的高速燃烧过程)和发展许多工业催化过程为代表的应用中取得了重大成就,那末近代新兴的许多边缘学科,如化学激光、激光化学、激光分离同位素、环境和大气化学、等离子体化学和分子催化等的发展及其应用,均有赖于微观化学动力学来为它们提供理论基础、实验技术和实验数据。

R. D. Levine 和 R. B. Bernstein 所著《分子反应动力学(Molecular Reaction Dynamics)》这本书正是反映现代气相微观反应动力学研究成就的专著,它介绍了微观反应动力学所用的“语言”、概念、实验技术和基本理论原理,为欲学习这一领域基本知识的读者提供了必备的材料,特别是关于化学反应“为什么”会和“怎样”发生的。所以本书既可以作为一本入门书,又可以作为这一领域内新的专门工作者的必备参考书。我国在这一领域内的研究工作起步较晚(大约在1978年以后),所以本书中译本的出版将为广大科技同行以及从事这方面教学的师生提供有益的参考。

楼南泉识

1983年12月于大连

译 者 的 话

本书的原文出版于 1974 年。在此以前作者之一，R. B. Bernstein 的主要实验工具是分子束。本书内容的很大一部分就是建立在单次碰撞化学 (single collision chemistry) 的分子束实验技术之上的。此后他看出了激光技术应用在微观反应动力学实验方法中的势不可挡的苗头。1978 年 3 月在美国加利福尼亚州帕萨迪纳的加利福尼亚州理工学院召开的“激光化学进展会议”上他作了题为“利用分子束研究微观反应动力学”的学术报告，并别开生面地以一首打油诗结尾：

Laser-Beam Doggerel

*“Laser enlightments” the phrase of the day,
But crossed beam scattering’s here to stay!
The beamist plus his laser clearly cannot fail,
Though reactions run the gamut
From Ahmed to Zeweil!*

(激光-分子束打油诗)

“激光启蒙”成了当今的名言，
但这里是“交碰分子束散射”的地盘！
分子束专家得助于激光器，
哪怕那化学反应从 A 到 Z，浩如烟海，
定能将微观细节一一揭穿！)

1980 年出版了英国剑桥大学的 Ian W. M. Smith 著“Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions”。这是一本系统性较好、阐述较清楚、理论和实验都全面介绍的优秀教材。J. P. Simons 在评论他主编的另一本书“Physical

Chemistry of Fast Reactions, Vol. 2, Reaction Dynamics”时称赞他是一位天才的教师。

1982年英国牛津大学出版社及时出版了 R. B. Bernstein 著的“Chemical Dynamics via Beam and Laser Techniques”，对分子反应动力学的最前沿作了最精辟的叙述。

以上所述无非是想说明这一分支学科近年来发展得十分迅速。发展迅速的主要原因是激光技术的引入。至于激光技术今后在微观反应动力学中的重要性会不会超过分子束技术，我们将拭目以待*。对这一分支学科我国显然是在化学激光和激光分离同位素这两项重大潜在应用前景的基础上才开始给以重视的。

我国读者对这一学科比较生疏，所以译名的选用颇费斟酌。特别是译文中所用的两个名词——“分子反应动力学”（或“微观反应动力学”）及“交碰分子束”——可能给人以标新立异之感，因而有必要在此给以解释。我之所以不采用“化学动态学”这个流行的译名，是因为 molecular reaction dynamics, reaction dynamics 和 chemical dynamics 这几个术语都离不开 dynamics 一词，而后者在物理学中的正式译名是“动力学”（不幸的是在物理学词汇中将 kinetics 和 dynamics 不加区别地都译为动力学了！这就给化学工作者造成了很大的困难。在日本有人**把 chemical kinetics 译为反应速度论，而把 chemical dynamics 译为化学动力学），而且这一学科的精萃就在于把基

* 即使是在过去由分子束技术独占的单次碰撞实验方法中，激光技术也渗透进去了（例如 W. H. Breckenridge 和 H. Umemoto 的 pump-and-probe 或 James J. Valentini 用的 CARS 方法等）。不过分子束的单次碰撞依靠空间分辨（spatial resolution），而激光则依靠时间分辨（temporal resolution），两者互相补充。

** 井上锋朋，“通往态-态化学的途径”，日本物理学会志，36(2)，91—93 (1981)。

元化学反应当作一个(经典的或量子的或经典和量子相结合的)动力学过程来处理,因此“动力学”一词是不容舍弃的。为了区别于 chemical kinetics 一词的传统译名“化学动力学”,就冠以“分子”或“微观”一词。翻译的信条是信、达、雅。“动态学”雅则雅矣,但却不信。至于对 crossed molecular beam 一词,迄今为止都毫无例外地译为“交叉分子束”。我认为两束在宏观上几乎是垂直相交的分子束,在相交区有些分子并不发生碰撞,而是从另一射束的空隙中穿了过去,但我们感兴趣的恰恰是在相交区发生碰撞(弹性的,非弹性的和反应的)的那些分子对!因此“碰”字一定要强调,这就是我把 crossed molecular beam 译为“交碰分子束”的原因。

译者学识(专业的和文字方面的)有限,译文虽经好几位在分子束实验和微观反应动力学方面有实践经验的专家(他们的姓名都列在每章之末)校阅,但最后仍由译者定稿,因此错误之处在所难免。望读者一旦发现错误,即能函告。

译文初稿完成后,译者曾于1978年8—9月在中国科学院兰州化学物理研究所听过美籍学者潘毓刚教授对本书前四章的讲授,这对译者修改初译稿甚有帮助;国家海洋局海洋环境保护研究所万邦和同志不厌其烦地和译者讨论了本书的日文译本(《分子衝突と化学反応》,井上锋朋译,东京大学出版社,1976)的若干处译文;中国科学院大连化学物理研究所何国钟同志和胡士珩同志、中国科学技术大学罗渝然同志及北京环境化学研究所沈济同志都对译稿的个别地方提出过宝贵意见,特此一并致以深切谢意。

陶愉生

1984年2月于大连

序

微观反应动力学涉及基元化学反应中分子层次的反应历程。特别是近十年来，这个领域已经迅速成熟起来。现在它本身已经够得上一门学科了。

和许多正在迅速发展的领域一样，论述这门学科的各个分支的进展的专题性综述越来越多。然而我们感到需要的却是一本关于整个领域的初等概论。一本入门性的概述可以让新手掌握这门学科的实质。并不缺少把人们从“底楼”提高的专题文献，而我们要提供的是“底楼的全貌”。

本书是为学过大学里正规的物理化学课程的人写的，试图对他们介绍微观反应动力学的语言、概念和现象。我们想要为这个新领域写一本入门书，目的是使关心化学反应的“原因”和“途径”的读者提高兴趣。

我们希望本书将促使读者更深入地钻研这个领域。它既不是一本专著，也不是一本包罗万象的综述，但是在每章的末尾我们为有兴趣的读者推荐了一些补充读物。这些参考资料一点也不完备，只打算用它们作为查找文献的线索。因此我们列出的多半是书和综述。还为文中引用的许多插图的出处提供了原始文献。

在本书中我们打算集中讨论双分子碰撞的基元过程，把它当作从微观角度弄清化学速率过程的关键概念。我们不想沿袭说教性的、“系统性的”教学方式，而是注重确实的现象，并给它们以概念上的解释。我们完全不详细讨论分子内部的问题，特别是分子结构和光谱，这方面已经有好几本初等教科书讲得很好了。我们也没有充分讨论统计力学。

本书由六章组成，又进一步分成约三十节。它们长短不一，平均说来打算作为一次一小时讲课的主题。每一节常常比讲授内容更细致，尤其是包含更“专门”的材料的那些分节，已用星号(★)将其标出，可以跳过它们而不致影响总的连续性。附录是涉及一个专题的独立单元，如果想省略也是可以的。当然，我们希望的是有兴趣的读者在第二次阅读时会被吸引到这些程度较深的课题上来。

材料的范围、取舍和顺序是根据作者过去几年在耶鲁撒冷的希伯来大学、麦迪逊的威斯康辛大学和哥伦布的俄亥俄州立大学的化学系讲授的几门课程确定的。听课的人通常是只学过大学物理化学的学生。大部分教材也曾编入大学的高等物理化学课程。听课人的评论给我们很多好处，写得清楚的那几段表明我们应该感谢他们。

那几年由于威斯康辛大学理论化学研究所的支持，我们才能合写出这本书。我们感谢所长 J. O. Hirschfelder 教授，他为我们的工作环境加强了学术气氛。我们也感激他在那几年对我们经常指点、关心和鼓励。

为搜集本书的基本材料而从事研究工作的那几年，我们从美国空军科研处(AFSC)、美国空军、美国国家科学基金委员会、美国原子能委员会、美国国家航空和宇宙航行局等单位都得到过支持。

世界各地科学同行的开创性研究作为本书提供了要旨，学生们的追问精神使这本书似乎还值得撰写。我们一并致谢。

然而最应该感谢的还是我们的两个家庭，因为这些年来他们既给我们以鼓励，又对我们写书所带来的不便很能容忍。

R. D. 列文 R. B. 伯恩斯坦

1973年6月

目 录

第一章 分子碰撞动力学	1
1.1 分子动力学是研究什么的?	1
1.2 举例: 红外化学发光	2
1.3 为什么要研究分子动力学?	5
1.4 能量配分的简单模型	9
1.5 需要知道些什么	14
附录 1A 有些什么新技术?	18
第二章 分子碰撞	21
2.1 分子碰撞和自由程现象	21
附录 2A 输运系数	27
2.2 碰撞截面和分子间势能	28
2.3 分子的弹性碰撞动力学	35
2.4 反应截面	45
2.5 反应几率	52
推荐读物.....	61
第三章 用散射方法探测碰撞动力学	63
3.1 用弹性散射探测相互作用势能	63
附录 3A 质心坐标系散射和实验室坐标系散射之 间的关系	78
3.2 从实验和理论得到的分子间势能	82
3.3 直接反应碰撞的角分布	89
推荐读物.....	99
第四章 研究多原子的微观化学动力学	101

4.1	三体的势能函数和化学反应	101
4.2	用经典轨迹法处理微观反应动力学	116
附录 4A	质量加权的坐标系	125
4.3	研究总反应速率的理论方法	128
4.4	从微观动力学到宏观动力学	138
4.5	能量和化学变化	146
	推荐读物	156
第五章	分子间的传能	159
5.1	传能的宏观描述	159
5.2	时间分辨光谱: 二氧化碳激光器	164
5.3	能量传递的简单模型	171
5.4	转动能的传递	181
5.5	分子间势能在能量传递中的作用	188
5.6	非弹性碰撞理论	194
5.7	双分子光谱	204
5.8	电子能的传递	211
	推荐读物	225
第六章	微观反应动力学	228
6.1	分子反应动力学的实验方法	228
6.2	碰撞法	241
6.3	一个有明显特点的基元反应的事例研究	255
附录 6A	反应碰撞中角动量起的作用	265
6.4	碰撞复合物: 它们的生成和衰变	267
附录 6B	复合物生成和衰变的统计理论	281
6.5	展望	285
	推荐读物	292
总附录	295
1.	常用的物理常数表	295

2. 常用的换算因数表	295
3. (近似的) 能量换算因数表	296
作者索引	297
主题索引	303

第一章 分子碰撞动力学

1.1 分子动力学是研究什么的？

分子动力学研究基元的物理和化学速率过程的分子层次的历程。它既涉及分子的内部运动，又涉及分子间的碰撞。这两种运动一起构成了一切宏观速率现象所依据的“微观”基础。弄清一个体系的分子层次的动力学行为是解释整个体系的“宏观”动力学的关键。

自从气体分子运动论得到公认以来，就已经认识到分子间的碰撞是气体和液体的一切可观测速率现象“背后”的微观过程。但是，直到最近由于实验技术和基本理论两方面的进展，才使我们可能从微观的分子层次直接探测速率过程。我们正进入这样一个时代——既可以从实验上观测又可以从理论上弄清物理变化和化学反应能力的内部详情。我们正开始从分子角度取得有利的地位。由此我们可能就地观察化学变化过程本身，即反应体系的微观化学动力学。

分子动力学就其内容来说现在已经成为一个领域了，而化学微观动力学则是它的一个主要分支学科，它不仅是宏观化学动力学的基础，也是基元化学反应（elementary chemical act）中涉及的基本现象的新知识的丰富源泉。

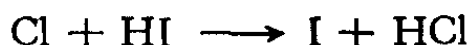
分子动力学的实验方法和理论方法的技术细节* 诚然十

* 为我们提供新认识的是些什么新技术呢？本章的附录介绍了其中的少部分，书的后面部分例示了它们对于弄清化学反应微观层次所起的作用。

分复杂，但是新的概念却十分简单。懂得这些概念——阅读这种语言的能力——对于领会由分子动力学显示出来的新“微观层次”的现象已经足够了。本书就是这门新语言的初级读本。

1.2 举例：红外化学发光

由分子动力学的新技术(见附录)可以得到的一种典型信息就是在释能的原子-分子交换反应中测定“能量配置”。这类反应体系中的一个例子就是氢原子的传递反应



在这个反应过程中较弱的 HI 键断裂而被较强的 HCl 键取代(见图 1.1)。于是反应释放了“化学能”：释放的能量约为 32

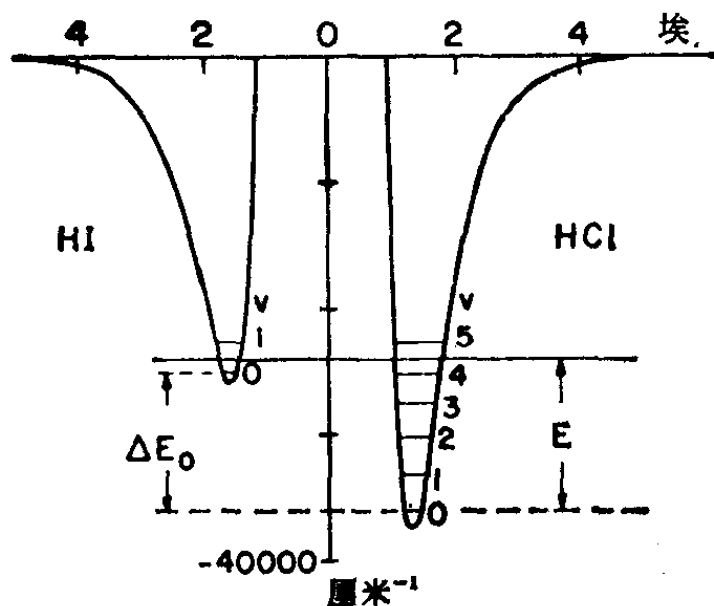


图 1.1 $\text{Cl} + \text{HI} \longrightarrow \text{I} + \text{HCl}$ 反应的总能量关系和变化示意图。从 HI 的基态开始以少量平动能就可以生成任意振动-转动态的 HCl，它的能量小于总资用能 E 。反应的 ΔE_0 是键解离能量之差： $\Delta E_0 = D_0(\text{HI}) - D_0(\text{HCl})$ 。

千卡·摩尔⁻¹。问题是 $\text{Cl} + \text{HI}$ 经反应碰撞以后能量如何分布？即使两个产物都处于电子基态，也还剩下三种能量配置

的“方式”：HCl 的振动，HCl 的转动和 $I + HCl$ 的反冲相对平动。能量在三种方式中究竟如何分布？

当我们“宏观地”考察这个气相反应时，产物和其它分子碰撞，能量被传走了(实际上分给了所有的分子)，于是总反应释放的能量最终以热的形式释放出来。用宏观的术语说，反应是放热的，即 $\Delta H^\circ < 0$ 。然而从微观的分子动力学角度看，则关系到个别反应碰撞本身的结果。因此所用的技术通常要在极低气压之下测量，多半使用快速流动装置。这样就使新生产物不致受到碰撞而弛豫。于是新生振动激发态的 HCl 分子可以通过辐射失掉它的过多能量(在此是红外辐射)。用分光计监测这个恒稳态的发射光就可定出各种激发态的相对粒子数从而又可定出生成它们的相对速率。

1.2.1 产物的能态分布

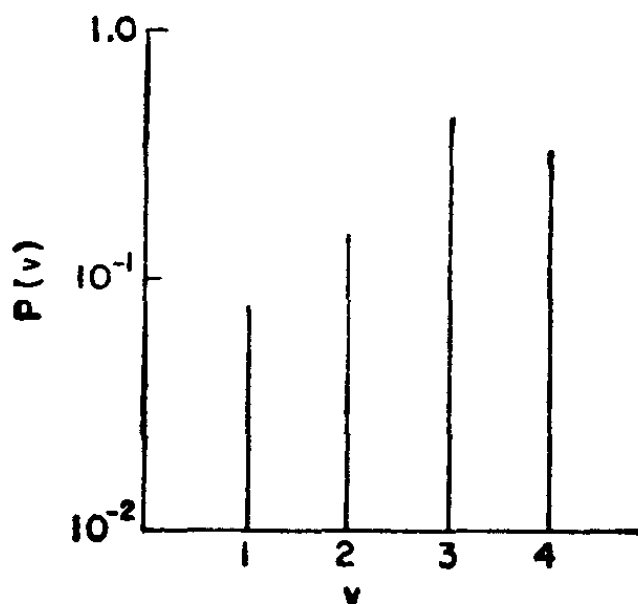


图 1.2 对图 1.1 中的 $Cl + HI$ 反应生成的 HCl 的各振动态 ν 的生成几率 $P(\nu)$ 所作的半对数图。注意“粒子数反转”，即较高 ν 态有多余的粒子。[引自 D. H. Maylotte, J. C. Polanyi, and K. B. Woodall, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1547 (1972) 的实验数据。] $P(\nu = 0)$ 没有画出来，但是根据化学激光的实验可以相信它比 $P(\nu = 1)$ 小。

图 1.2 示出一次典型实验的结果，它表明 HCl 的振动态之间的能量分布，而不管某个振动态之内的转动分布。从图上可以看出很大一部分反应总资用能变成 HCl 的振动激发能，因此只有一小部分反应总资用能变成 HCl + I 的反冲平动能。

这种振动能分布可以和在宏观条件下进行的反应比较，即和反应产物是 Boltzmann 分布的情形比较 (见图 1.3)。这时最可几状态是 $\nu = 0$ ，当振动量子数变大时相对粒子数急剧降低。当然这种总体粒子数分布的情况不是由一次基元碰撞

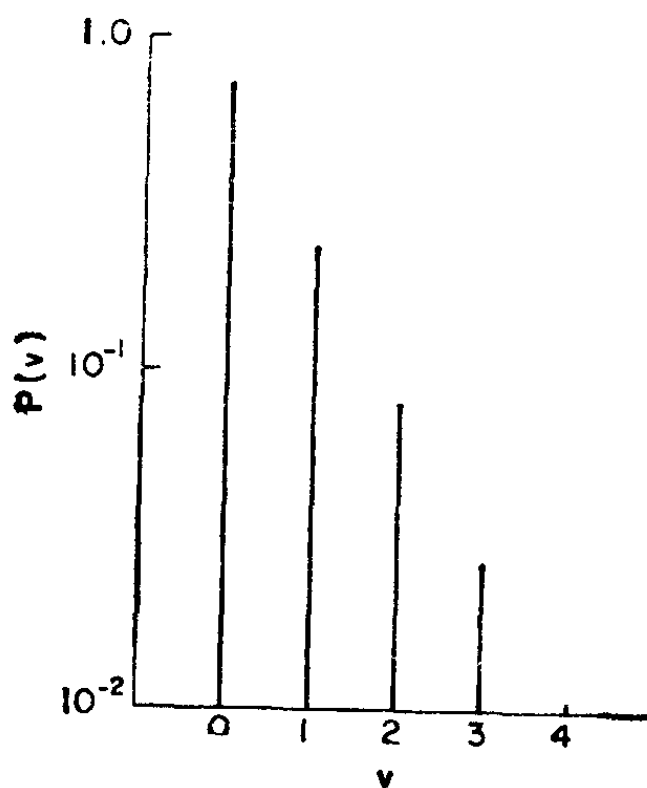


图 1.3 热致热 HCl 分子,即处于 Boltzmann 平衡分布的高温气体的 $P(\nu)$ 的半对数图。参看图 1.2。

过程产生的，而是富能 HCl 分子和各种其它分子经过一系列降能碰撞后才产生的。最后，由于碰撞，当消耗某个状态的速率等于增加该状态的粒子分布速率时，体系达到动态平衡。

对分子动力学的“纯理论”研究企图找出 (并且弄清)真正的基元活动。因此图 1.2 比图 1.3 更重要。然而这不仅牵涉到原始的反应碰撞过程，而且还涉及无

反应的非弹性传能步骤。通过这些步骤才把体系从图 1.2 的分布变成图 1.3 的分布。Cl + HI 体系当然也不例外。很多释能反应是把大部分能量以新生产物的内能的形式释放出来。