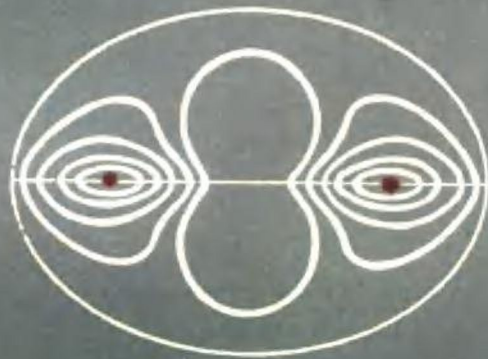


FOUNDATIONS OF  
MOLECULAR  
REACTION  
DYNAMICS

分子  
反应  
动力学基础



周 鲁 滕礼坚 巫光汉  
成都科技大学出版社

# 分子反应动力学基础

周 鲁 滕礼坚 巫光汉 编著

成都科技大学出版社

## 内 容 简 介

本书系统地讲述了分子反应动力学的基本概念、原理和方法。全书内容是建立在量子力学理论之上的，是实际应用中各种近似方法的基本原理。

本书第一章介绍了分子反应动力学的实验方法及有关的基本概念；第二章讨论了反应位能面的概念及计算方法；第三章介绍了确定反应途径的一般原则；第四章和第五章讲述了处理弹性散射和激发散射的量子理论方法；第六章和第七章讨论了反应散射的微分方程和积分方程方法；第八章介绍了量子速率理论的基础内容。

本书可作物理化学专业及原子分子物理专业研究生和高年级本科生的教材或教学参考书，也可供有关专业的研究生、教师和科研工作者参考。

## 分子反应动力学基础

周鲁 滕礼坚 巫光汉 编著

---

成都科技大学出版社出版、发行

四川省新华书店经销

四川省简阳县美术印制厂 印刷

开本 787×1092 1/32 印张 10.9375

1990年12月第1版 1990年12月第1次印刷

---

印数：1—1200 字数：235千字

ISBN7-5616-0531-5/O·46

定价：2.35元

## 前 言

纵观整个化学学科，正呈现出从宏观到微观、从静态到动态、从定性到定量的变革趋势。分子反应动力学的发展就体现了这种趋势的一些特征，因而它已成为当代化学学科的重要前沿之一。据统计，目前公开发表的理论化学方面的学术论文中，有关分子反应动力学的内容占有相当大的比重，并呈上升的趋势。

在我国，对于分子反应动力学这样一个科学领域的探索，总的说来还刚刚起步，目前尚无一本内容比较适合的中文著作。鉴于这种情况，我们编写了这本小书。在本书中，我们对分子反应动力学的基本概念和理论研究方法作初步的介绍。考虑到实际条件的限制，我们略去了分子反应动力学实验研究的全部内容和技术性细节。应该强调指出，本书所作的这种处理并非意味实验工作是不重要的。而事实上，至少就目前来看，分子反应动力学的实验研究工作在这门学科的发展中占有举足轻重的地位。

我们愿意将此书奉献给年青一代的科学工作者，作为他们科学生涯中一块小小的铺路石。

由于作者学识水平的局限，本书的错误缺点在所难免，欢迎读者批评指正。如果读者能从本书得到启发，找出学科发展的课题，并且通过自己的研究得到正确的答案，则作者的目的就完全达到了。

本书承四川大学陈树滋副教授审阅，作者在此表示衷心的感谢。

作者于成都科技大学

1990.3

# 目 录

<b>第一章</b>	<b>基本概念</b> .....	1
1-1	绪言 .....	1
1-2	散射实验 .....	2
1-3	散射截面 .....	6
1-4	实验室坐标系和质心坐标系 .....	9
<b>第二章</b>	<b>位能面的计算</b> .....	13
2-1	位能面的概念 .....	13
2-2	变分原理 .....	20
2-3	组态波函数的构成 .....	25
2-4	自洽场方法 .....	33
2-5	多中心积分 .....	43
<b>第三章</b>	<b>反应途径解析</b> .....	58
3-1	反应坐标 .....	58
3-2	能量梯度方法 .....	65
3-3	轨道积分导数 .....	76
3-4	对称性规则 .....	84
<b>第四章</b>	<b>弹性散射</b> .....	92
4-1	运动分离 .....	92
4-2	自由粒子的运动 .....	94
4-3	中心力场的散射 .....	104
4-4	非中心力场的散射 .....	111
4-5	散射截面的计算 .....	119

4-6	散射过程的量子效应 .....	124
<b>第五章</b>	<b>激发散射 .....</b>	<b>142</b>
5-1	运动分离 .....	142
5-2	角动量的耦合 .....	146
5-3	旋转变换 .....	161
5-4	转动激发 .....	178
5-5	振转激发 .....	194
<b>第六章</b>	<b>反应散射的微分方程方法 .....</b>	<b>211</b>
6-1	运动分离 .....	211
6-2	共线反应系统 .....	219
6-3	三维反应系统 .....	231
<b>第七章</b>	<b>反应散射的积分方程方法 .....</b>	<b>264</b>
7-1	形式理论 .....	264
7-2	算子方程 .....	279
7-3	反应散射 .....	290
<b>第八章</b>	<b>速率理论基础 .....</b>	<b>307</b>
8-1	跃迁几率和速率 .....	307
8-2	微观速率常数 .....	317
8-3	广义Ehrenfest定理 .....	328
8-4	宏观速率常数 .....	336

# 第一章 基本概念

## 1-1 绪言

众所周知，化学动力学是物理化学的重要组成部分。化学动力学的任务是研究化学反应的机理和速度，以及浓度、温度和催化剂等宏观因素对反应机理和速度的影响。化学动力学问世100多年来，虽然已经取得了很大的成就，但与化学热力学相比较，化学动力学理论无论是在严谨性和普遍性方面，都远没有达到完善的地步。

这种困难的产生是有其深刻的理论根源的。如果说化学热力学理论的基础，即热力学三个定律是从大量宏观现象归纳总结出来的经验规律，它不涉及物质的微观结构，却可以处理化学反应的方向和限度这类在理论和实践上都具有重大意义的问题。而对于化学动力学来说，目前还没有类似于热力学定律这样普遍化的，关于速率过程的一般性宏观唯象理论，所以化学动力学的理论基础就必须建立在物质的微观理论之上。

分子反应动力学是在分子水平上研究化学反应过程的一门科学。分子反应动力学的出现，使人们第一次有可能从实验和理论上去研究和揭示化学反应的基本规律，深化对于化学反应本质的了解。近20年来，随着分子束技术的发展和完善，大型高速电子计算机的普及和推广，使得分子反应动力



学取得了迅速的进步。迄今为止，分子反应动力学的研究工作所取得的成就，已使得人们对于化学反应过程的认识发生了从宏观到微观，从定性到定量，从静态到动态的根本性变革。

分子反应动力学是一门新兴学科。它的实验方法和检测手段涉及到许多当代新技术和新设备，而它的理论研究工作与物理和化学的若干近代理论方法有着非常密切的联系。

分子反应动力学是一门边缘学科。它所研究的基元物理化学过程是物理和化学工作者共同关心的课题，分子反应动力学从这些学科中汲取方法和手段，反过来又促进了它们的发展和交汇。

分子反应动力学也是一门应用前景非常广泛的学科。许多当代科学的重要课题，例如大气和环境的污染与防治，新型能源的开发与研制，分子光合作用机理研究与应用，分子催化与分子设计等为分子反应动力学提供了广阔的用武之地，而分子反应动力学又为这些研究课题提供了必须的理论工具。

由于以上特点，分子反应动力学已成为当代科学中一个引人注目和十分活跃的研究领域。华裔科学家李远哲教授等人由于在分子反应动力学方面开创性的工作以及所作出的杰出贡献而荣获1986年诺贝尔化学奖。

## 1-2 散射实验

从量子力学的观点来看，为了确定分子的状态，必须指定分子的平动、转动、振动和电子运动的量子状态。从具有确

定量子态的反应物分子反应而生成具有确定量子态产物分子的过程称为“态-态反应”。态-态反应的速率和机理的研究是分子反应动力学的中心内容。

从实验上研究态-态反应包括反应物的初态选择，分子碰撞过程和产物的终态分析。即首先制备具有确定的平动、转动、振动和电子量子态的反应物分子，然后实现具有确定选态的反应物分子间的单次碰撞，最后检测碰撞后生成的产物分子的角度分布和能量分布，获得态-态反应的全部信息。图1-1给出了一个典型的交叉分子束实验的示意图。

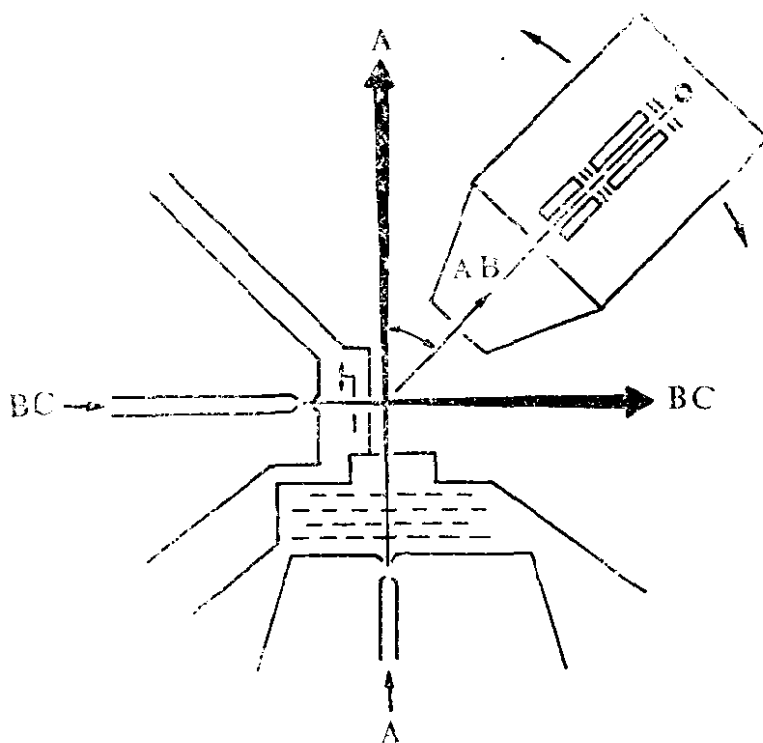


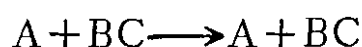
图 1-1 交叉分子束实验示意图

在束源中产生出的气态原子或分子，采用直接加热、低压放电和激光辐射等方法，可以激发原子或分子，使其发生转动、振动和电子态的跃迁，形成具有一定平动速度分布和

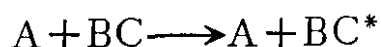
内部状态分布的气体，并从束源喷出。经过选择装置对其平动、转动、振动和电子态进行选择，并对其运动方向进行准直而形成一束速度相同、内态确定且单向运动的低密度粒子束。由两个束源产生的两种粒子束，以相互垂直的方式射向散射室，在散射中心相交并且有部分粒子发生碰撞。发生碰撞的粒子以散射中心为原点呈球形散开，而未发生碰撞的粒子沿入射方向继续向前运动。检测器可在以散射中心为原点的球面上任意移动，因而可以收集到从散射中心按任意角度射出的粒子，并对粒子的密度、化学组成、平动速度和内部状态进行分析。为了避免粒子间的多次碰撞，整个分子束实验装置被放置于一个高真空系统之中。

在散射中心发生了碰撞的粒子，可能出现几种不同的结果，以原子A和双原子分子BC碰撞为例，可能的结果为

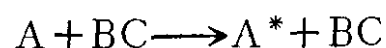
①弹性散射 原子A和分子BC在碰撞之后，它们各自的内部状态和化学组成不变，相对运动速度的大小不变，相对运动速度的方向发生了变化，表示为

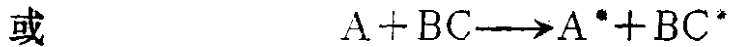


②激散发射 原子A和分子BC在碰撞之后，它们的相对运动速度大小和方向都发生了变化，内部状态也发生了变化，例如碰撞导致了转动、振动和电子态的激发及跃迁，但化学组成没有变化。激散发射又称为非弹性散射，表示为

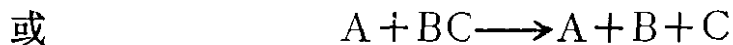
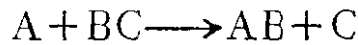


或





③反应散射 原子A和分子BC在碰撞之后，不但它们的相对运动速度和内部状态都发生了变化，而且化学组成也发生了变化，例如原子间的重新组合或分子解离。反应散射又称为重排散射，表示为



在散射实验中，把体系中原子间不同的组合方式称为“道”。以原子A和分子BC系统为例，一共存在四种不同的道，即A+BC，B+AC，C+AB，A+B+C。而在每个道中，在体系总能量守恒的前提下，能量在各种运动形式上的分配还有多种不同的方式可供选择，而每一种分配方式称为一个“态”。以道A+BC为例，原子A的电子能量，分子BC的振动、转动和电子能量，以及A相对于BC运动的平动能之和称为系统总能量。在总能量不变的条件下，上述的各种运动形式的能量还可以在一定范围内取若干的不同值，因而一个道还包括了许多不同的态。

散射过程可以看成是一个具有确定的道和态的系统在发生相互作用之后，跃迁到了另一个确定的道和态。按照道和态的观点分类，可以说弹性散射是一种单道单态过程，激发散射是一种单道多态过程，反应散射过程是一种多道多态过程。与量子力学中其它跃迁现象类似，碰撞导致的跃迁过程能否实现，为一系列守恒定律所限制。这些守恒定律包括电荷守恒，宇称守恒，对称性守恒，总质量守恒，总能量守恒

和总角动量守恒。对于确定的初道和初态，为守恒定律所允许的终道和终态称为对于给定的初道和初态是开放的，反之则称为是闭合的。

### 1-3 散射截面

散射实验所获得的最重要的物理量是散射截面，其意义为：在若干次具有相同的初始条件下进行的碰撞过程中，某种类型的碰撞发生的次数与总碰撞次数之比，或者说是某类散射结果在总散射实验中发生的几率。

下面以原子A和分子BC的散射实验为例，导出散射截面的表达式。我们选择一坐标系OXYZ，让原点O与散射中心重合，而原子束A以相对速度

$$\vec{v} = \vec{v}_A - \vec{v}_{BC} \quad (1-1)$$

从Z轴的负方向向散射中心运动。分子BC静止地位于散射中心，并且假定在散射过程中，在位于散射中心的体积元内，分子BC的粒子密度保持不变。原子A与分子BC在散射中心相遇，部分原子与分子发生了碰撞，这些碰撞包括弹性碰撞，激发碰撞和反应碰撞，另一部分未与分子碰撞的原子沿Z轴继续前进，由各种类型的碰撞所形成的处于不同的道和态的粒

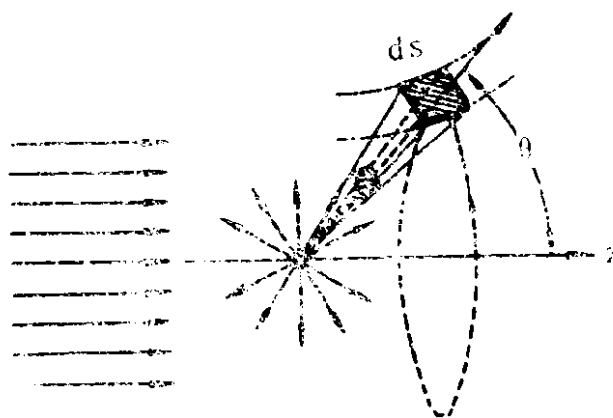


图 1-2 粒子散射示意图

子，以散射中心为原点呈球形散开。图1-2是一个典型的粒子散射示意图。

粒子流强度定义为：单位时间内通过单位面积的粒子数。对于入射原子束A，流强度为

$$I_A = n_A v \quad (1-2)$$

其中 $n_A$ 是入射束的密度， $v$ 是相对运动速度，所以入射束粒子流强度等于单位时间内，通过与入射束运动方向垂直的面积元 $d\sigma$ 的粒子数。单位时间内，散射到球面积元 $dS$ 上具有确定的终道和终态的粒子数 $dn$ 应与 $dS$ 成正比，而与 $dS$ 到散射中心的距离 $r$ 的平方成反比。因为球面积元 $dS$ 与其所对球心张成的立体角 $d\Omega$ 有关系

$$dS = r^2 d\Omega \quad (1-3)$$

所以 $dn$ 与 $d\Omega$ 成正比，同时 $dn$ 还应与入射粒子束流强度 $I_A$ 成正比，这样就有

$$dn = q(\theta, \varphi) I_A d\Omega \quad (1-4)$$

这里用 $q(\theta, \varphi)$ 来表示这个比例关系中的比例系数，它是被散射粒子出射角度的函数。当入射束粒子流强度固定时，单位时间内散射到 $(\theta, \varphi)$ 方向的粒子数 $dn$ 由 $q(\theta, \varphi)$ 决定， $q(\theta, \varphi)$ 的量纲由(1-4)中各量的量纲决定。因为

$$[dn] = [\text{粒子数}] \cdot [\text{时间}]^{-1}$$

$$[I_A] = [\text{粒子数}] \cdot [\text{面积}]^{-1} \cdot [\text{时间}]^{-1}$$

$$[d\Omega] = [\text{立体角}]$$

所以 $q(\theta, \varphi)$ 的量纲为 $[\text{面积}] \cdot [\text{立体角}]^{-1}$ ，记为

$$q(\theta, \varphi) = d\sigma/d\Omega \quad (1-5)$$

将 $q(\theta, \varphi)$ 对所有散射方向积分, 有

$$\sigma = \int q(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (1-6)$$

明显地,  $\sigma$ 具有面积的量纲。我们称 $\sigma$ 为散射截面, 而把 $q(\theta, \varphi)$ 称为散射微分截面。

根据散射微分截面可以作出一种密度—速度—角度分布图

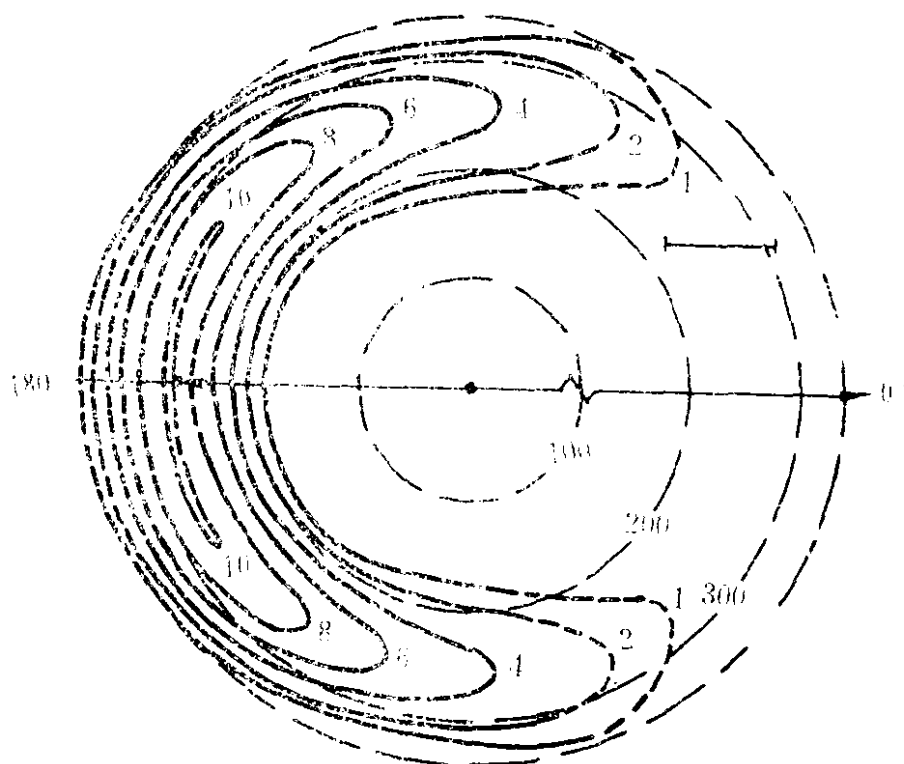


图 1-3 密度—速度—角度分布图

以反应散射 $A + BC \rightarrow AB + C$ 为例, 图中的角度表示出射的产物分子AB, 相对于入射的反应物原子A入射方向的散射角 $\theta$ , 虚线同心圆表示产物分子AB的平动速度, 它的标度是从内到外逐渐增大, 图中的等值线表示产物分子AB的密度。散射过程的能量守恒关系为

$$E_T = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{int} = \varepsilon'_{tr} + \varepsilon'_{int} + \Delta E \quad (1-7)$$

$E_T$ 是总能量,  $\varepsilon_{tr}$ 和 $\varepsilon_{int}$ 分别表示反应物的相对运动平动能和内部能量,  $\varepsilon'_{tr}$ 和 $\varepsilon'_{int}$ 分别表示产物的相对运动平动能和内部能量,  $\Delta E$ 表示分子AB与分子BC的解离能的差值。如果反应物的 $\varepsilon_{tr}$ 和 $\varepsilon_{int}$ 是已知的, 并且由散射实验测出了产物的相对运动速度, 则可以根据能量守恒关系计算出产物的内部能量, 这样我们就可以从密度—速度—角度图获得产物分子AB的密度分布, 角度分布, 速度分布和内态分布。

散射截面是分子反应动力学的一个基本概念, 它包括了分子碰撞过程的全部信息。从实验中测量散射截面和从理论上计算散射截面是分子反应动力学研究的中心内容, 而散射截面也是联系实验工作和理论工作的桥梁。

#### 1-4 实验室坐标系和质心坐标系

微分散射截面的实验测量, 通常是在实验室坐标系中进行的, 在这个坐标系中, 观察者被认为是静止的。微分散射截面的理论计算通常是在质心坐标系中完成的, 在这个坐标系中, 观察者随系统质心运动。为了进行实验和理论工作的比较, 必须建立两种坐标系之间的关系。

如前所述, 散射截面代表某类散射事件, 在总散射事件中发生的几率, 它是一个可测物理量, 不随坐标系的选择而改变, 因此有

$$\sigma = \int q_L(\theta_L, \varphi_L) d\Omega_L = \int q_C(\theta_C, \varphi_C) d\Omega_C \quad (1-8)$$

其中 $q_L$ 和 $q_C$ 分别表示实验室坐标系和在质心坐标系的微分



散射截面,  $d\Omega_L$ 和 $d\Omega_c$ 分别表示在实验室坐标系和质心坐标系的立体角元。由(1-8)可以得出

$$q_L(\theta_L, \varphi_L) d\Omega_L = q_c(\theta_c, \varphi_c) d\Omega_c \quad (1-9)$$

或 
$$q_L(\theta_L, \varphi_L) = q_c(\theta_c, \varphi_c) |\partial\Omega_c/\partial\Omega_L| \quad (1-10)$$

式中  $|\partial\Omega_c/\partial\Omega_L|$  是从质心坐标系到实验室坐标系的Jacobi变换因子, (1-10)给出了在两个坐标系中微分散射截面之间的关系。

根据微分散射截面的定义,它是碰撞前某种入射粒子运动方向,与碰撞后某种出射粒子运动方向之间的夹角的函数的函数。如果规定入射粒子是沿坐标系的 $z$ 轴正向运动,则微分散射截面就是出射粒子运动方向立体角的函数。因此要确定在实验室坐标系和质心坐标系中微分散射截面的关系,首先需要确定某种出射粒子在两个坐标系中运动方向立体角之间的关系。这种关系的确定需要应用Newton矢量图。见图1-4。

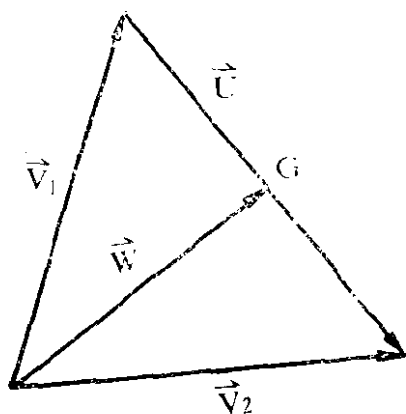


图 1-4 Newton矢量图

图中 $\vec{V}_1$ 和 $\vec{V}_2$ 分别表示两个碰撞粒子在实验室坐标系的运动速度,  $\vec{W}$ 和 $\vec{U}$ 分别表示两个碰撞粒子在质心坐标系的质心速度和相对速度,它们与 $\vec{V}_1$ 和 $\vec{V}_2$ 的关系为

$$\vec{W} = (m_1\vec{V}_1 + m_2\vec{V}_2) / (m_1 + m_2) \quad (1-11)$$

$$\vec{U} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2 \quad (1-12)$$