

化学反应速率的微观理论

朱 如 曾

(中国科学院力学研究所, 北京)

摘 要

本文针对反应位能面上存在低洼的普遍情况(当低洼深度为零时, 便退化为 Eyring^[1,2] 所讨论的无低洼情况), 用求解含时薛定格方程的方法求得具有高的能量分辨率的反应的微观速率常数公式; 在反应物可用玻尔兹曼分布描写的假定下, 求得与 Eyring 公式^[1,2]形式类似的反应的宏观速率常数公式, 给出穿透系数的表示式. 在位能曲面无低洼并且穿透系数可视为与温度关系不大时, 本文公式简化为 Eyring 公式, 因而 Eyring 公式是本文的特例.

关于基元化学反应的速率, 有两类不同的处理方法:

第一类是 Eyring^[1,2] 提出的过渡态理论. 其中假定反应位能曲面上存在鞍点, 鞍点附近区域称为过渡态; 还假定过渡态分子与反应物处于化学平衡状态. 其结论是, 对化学反应



速率常数为:

$$k' = \kappa \frac{F^+}{F_A F_B} \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{V_0}{kT}\right), \quad (2)$$

式中 A, B, C 和 D 分别表示反应物和生成物的分子, k 和 h 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数, T 为反应物的温度, V_0 为活化能, κ 为穿透系数, F_A 和 F_B 为单位体积中 A 和 B 的配分函数, F^+ 为冻结一个低频振动自由度后的活化络合物(即过渡态分子)一个分子的配分函数.

第二类方法是量子力学方法. 以往总是用量子力学的散射理论来处理^[3-9]; 最近, 邓从豪教授^[10]试图用拉氏变换来求解反应系统的含时薛定格方程, 以推导反应速率常数公式.

本文目的在于: (1) 把讨论的对象从位能曲面上只有鞍点的情况, 推广到存在低洼, 因而具有亚稳结合态的普遍情况(低洼深度为零时, 便简化为 Eyring 的无低洼情况); (2) 抛弃反应物与过渡态平衡的假定而只假定反应物本身热平衡; (3) 把反应速率的宏观公式(包括 Eyring 公式)放到量子力学基础上去.

一、问题的公式化

对基元化学反应(1), 我们讨论两种情况: 第一种是经过亚稳结合态 X 的反应



第二种是不经过亚稳结合态的反应(直接反应)



下面分别就(3)和(4)进行讨论:

1. 经过亚稳结合态的反应

当位能曲面上存在低洼, 并且 $A+B$ 系统的初态的能量与低洼中的亚稳能级相差不大时, 将发生这种反应. 需要指出, 即使在这种情况下, 仍有一定的几率不通过亚稳态, 而直接发生反应. 只是由于此时直接反应的几率大大小于经过亚稳态而反应的几率(共振吸收效应), 故可略去直接反应的几率, 而将反应看作几乎是纯粹的经过亚稳态的. 这种理想化就体现在下面(7)式中所作的近似.

对反应(3), 在质心坐标系中观察, 系统的哈密顿算符为:

$$\mathcal{H} = H_a + V_a = H_r + V_r, \quad (5)$$

这里 H_a 为 A 的哈密顿算符与 B 的哈密顿算符之和, V_a 为 A 和 B 之间相互作用位能, H_r 为 C 的哈密顿算符与 D 的哈密顿算符之和, V_r 为 C 和 D 之间相互作用位能. 我们用 α_i 和 γ_k ($i, k = 1, 2, \dots$) 分别表示 H_a 和 H_r 的本征态, 用 β_j ($j = 1, 2, \dots$) 表示 X 的近似定态. 初态为波矢量 $|\alpha_i\rangle$ 的反应系统, 其总波矢量 $|\psi_{a1}\rangle$ 为:

$$|\psi_{a1}\rangle = \sum_i a_{\alpha_i a1} |\alpha_i\rangle + \sum_j a_{\beta_j a1} |\beta_j\rangle + \sum_k a_{\gamma_k a1} |\gamma_k\rangle. \quad (6)$$

将(6)式代入薛定格方程, 考虑到 $|\alpha_i\rangle$, $|\beta_j\rangle$ 和 $|\gamma_k\rangle$ 互相正交. 此外, 略去 V_a 和 V_r 的任何与亚稳结合态 β_j 无关的矩阵元, 故得方程组

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \dot{a}_{\alpha_i a1} &= E_{\alpha_i} a_{\alpha_i a1} + \sum_j V_{\alpha_i \beta_j} a_{\beta_j a1}, \\ i\hbar \dot{a}_{\beta_j a1} &= E_{\beta_j} a_{\beta_j a1} + \sum_i V_{\beta_j \alpha_i} a_{\alpha_i a1} + \sum_k V_{\beta_j \gamma_k} a_{\gamma_k a1}, \\ i\hbar \dot{a}_{\gamma_k a1} &= E_{\gamma_k} a_{\gamma_k a1} + \sum_j V_{\gamma_k \beta_j} a_{\beta_j a1}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中 E_{α_i} , E_{β_j} , E_{γ_k} 分别为 $|\alpha_i\rangle$, $|\beta_j\rangle$ 和 $|\gamma_k\rangle$ 所对应的能量, 而

$$\left. \begin{aligned} V_{\alpha_i \beta_j} &= \langle \alpha_i | V_a | \beta_j \rangle = V_{\beta_j \alpha_i}^*, \\ V_{\beta_j \gamma_k} &= \langle \beta_j | V_r | \gamma_k \rangle = V_{\gamma_k \beta_j}^*, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

问题的初条件为:

$$a_{\alpha_i a1}(0) = \delta_{i1}, \quad a_{\beta_j a1}(0) = a_{\gamma_k a1}(0) = 0, \quad (9)$$

式中 δ_{ii} 为克朗内克代尔塔函数.

2. 直接反应

当位能曲面上没有低洼因而不存在亚稳中间态时; 或者虽然位能曲面上有低洼因而存在亚稳中间态, 但反应物系统初态 $|\alpha_i\rangle$ 的能量在亚稳能级的能谱范围之外, 或高于此范围或低于此范围, 因而实际反应并不经过这些亚稳态时就属于直接反应的情况. 在质心坐标系中观察, 哈密顿算符仍由(5)式表示. 初态为 $|\alpha_i\rangle$ 的整个系统的总波矢量 $|\psi_{a1}\rangle$ 表示为:

$$|\psi_{a1}\rangle = \sum_i a_{\alpha_i a1} |\alpha_i\rangle + \sum_k a_{\gamma_k a1} |\gamma_k\rangle. \quad (6')$$

与 (7) 式对应的是

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \dot{a}_{\alpha i \alpha l} &= \sum_{i'} (E_{\alpha i} \delta_{ii'} + V_{\alpha i \alpha i'}) a_{\alpha i' \alpha l} + \sum_{k'} V_{\alpha i \gamma k'} a_{\gamma k' \alpha l}, \\ i\hbar \dot{a}_{\gamma k \alpha l} &= \sum_{i'} V_{\gamma k \alpha i'} a_{\alpha i' \alpha l} + \sum_{k'} (E_{\gamma k} \delta_{kk'} + V_{\gamma k \gamma k'}) a_{\gamma k' \alpha l}, \end{aligned} \right\} \quad (7')$$

式中

$$\left. \begin{aligned} V_{\alpha i \alpha i'} &= \langle \alpha_i | V_{\alpha} | \alpha_{i'} \rangle \\ V_{\gamma k \gamma k'} &= \langle \gamma_k | V_{\gamma} | \gamma_{k'} \rangle, \\ V_{\alpha i \gamma k'} &= \langle \alpha_i | V_{\alpha} | \gamma_{k'} \rangle = \langle \alpha_i | V_{\gamma} | \gamma_{k'} \rangle = V_{\gamma k' \alpha i}^* \end{aligned} \right\} \quad (8')$$

问题的初条件为:

$$a_{\alpha i \alpha l}(0) = \delta_{il}, \quad a_{\gamma k \alpha l}(0) = 0. \quad (9')$$

二、反应的微观速率常数

显然, 方程(7)和(7')及初条件(9)和(9')都具有如下形式:

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \dot{a}_{nl} &= \sum_m (V_{nm} + E_n \delta_{mn}) a_{ml}, \\ a_{nl}^{(0)} &= \delta_{nl}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

记 $\bar{a}_{nl}(p)$ 为 $a_{nl}(t)$ 的拉氏变象, 令

$$\bar{a}_{nl}(p) = A_{nl}(p) \bar{a}_{ll}(p) (i\hbar p - E_n)^{-1} \quad (n \neq l), \quad (11)$$

得 $A_{nl}(p)$ 和 $\bar{a}_{ll}(p)$ 所满足的方程:

$$A_{nl}(p) = V_{nl} + \sum_{m \neq l} V_{nm} A_{ml}(p) (i\hbar p - E_m)^{-1} \quad (n \neq l), \quad (12)$$

$$\bar{a}_{ll}(p) = \left[p + \frac{i}{\hbar} E_l + \frac{1}{2} \Gamma_{ll}(p) \right]^{-1}, \quad (13)$$

式中

$$\Gamma_{ll}(p) = i \frac{2}{\hbar} V_{ll} + i \frac{2}{\hbar} \sum_{m \neq l} V_{lm} A_{ml}(p) (i\hbar p - E_m)^{-1}. \quad (14)$$

反演(13)式, 并考虑到 $\Gamma_{ll}(p)$ 与 p 关系不大, 得

$$a_{ll}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_l t - \frac{1}{2} \Gamma_{ll} t} = e^{-i(\frac{E_l}{\hbar} + \frac{\Gamma_{ll}}{2})t - \frac{1}{2} \Gamma_{ll} t}, \quad (15)$$

式中 Γ_{ll} 和 Γ_{llR} 分别为 Γ_{ll} 的虚部和实部. 从(15)式可见, Γ_{llR} 是初态的衰减速率, $\frac{\Gamma_{llI}}{4\pi}$ 是初态的频率位移. 碰撞结束对应于 $t = \infty$. 利用拉氏变换的位移定律、极限关系^[11]及(11)和(13)式得

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a_{nl}(t) e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} = \frac{A_{nl} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n + 0 \right)}{(E_n - E_l) + \frac{i\hbar}{2} \Gamma_{ll} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n + 0 \right)} \quad (n \neq l). \quad (16)$$

为了解决电磁辐射问题, 文献[12]也讨论过方程(12), 并得到这一结果. 因此, 从 l 态向

n 态的单位时间跃迁几率为

$$w_{nl} = |a_{nl}(\infty)|^2 \Gamma_{llR} = \frac{\left| A_{nl} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n + 0 \right) \right|^2 \Gamma_{llR}}{(E_n - E'_l)^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{llR}^2 \left(-\frac{i}{\hbar} E_n + 0 \right)} \quad (n \neq l), \quad (17)$$

式中

$$E'_l = E_l + \frac{\hbar}{2} \Gamma_{ll} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n + 0 \right). \quad (18)$$

下面具体讨论经过亚稳态和不经过亚稳态的化学反应。

1. $A + B \rightarrow X \rightarrow C + D$ 情况

定义矩阵 $A^{(1)}_i$, $V^{(1)}$, $\gamma(p)$ 和 $F(p)$, 其矩阵元为

$$\left. \begin{aligned} A^{(1)}_{il}(p) &= A_{\beta_i \alpha_l}(p), \quad A^{(1)}_{kl}(p) = A_{\gamma_k \alpha_l}(p), \quad A^{(1)}_{il}(p) = A_{\alpha_i \alpha_l}(p), \\ V^{(1)}_{il} &= V_{\beta_i \alpha_l}, \quad V^{(2)}_{kl} = V_{\gamma_k \beta_l}, \quad V^{(3)}_{ij} = V_{\alpha_i \beta_j}, \\ \gamma_{jj'}(p) &= \frac{2i}{\hbar} \left[\sum_k V_{\beta_i \gamma_k} V_{\gamma_k \beta_{j'}} (i\hbar p - E_{\gamma_k})^{-1} + \sum_{i' \neq l} V_{\beta_i \alpha_{i'}} V_{\alpha_{i'} \beta_{j'}} (i\hbar p - E_{\alpha_{i'}})^{-1} \right], \\ F_{jj''}(p) &= \delta_{j'j''} (i\hbar p - E_{\beta_{j'}})^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

比较(10)和(7)式可知, (12)式在目前情况下可写成如下三种形式:

$$A_{\beta_i \alpha_l}(p) = V_{\beta_i \alpha_l} + \sum_k V_{\beta_i \gamma_k} A_{\gamma_k \alpha_l}(p) (i\hbar p - E_{\gamma_k})^{-1} + \sum_{i' \neq l} V_{\beta_i \alpha_{i'}} A_{\alpha_{i'} \alpha_l}(p) (i\hbar p - E_{\alpha_{i'}})^{-1}, \quad (20)$$

$$A^{(2)}(p) = V^{(2)} F(p) A^{(1)}(p), \quad (21)$$

$$A^{(3)}(p) = V^{(3)} F(p) A^{(1)}(p) \quad (\text{对角元除外}). \quad (22)$$

从(20)–(22)式解得

$$A^{(1)}(p) = \left[I + \frac{i}{2} \hbar \gamma(p) F(p) \right]^{-1} V^{(1)}, \quad (23)$$

$$A^{(2)}(p) = V^{(2)} F(p) \left[I + \frac{i\hbar}{2} \gamma(p) F(p) \right]^{-1} V^{(1)}, \quad (24)$$

$$A^{(3)}(p) = V^{(3)} F(p) \left[I + \frac{i\hbar}{2} \gamma(p) F(p) \right]^{-1} V^{(1)} \quad (\text{对角元除外}). \quad (25)$$

式中 I 为单位矩阵, (14)式化为:

$$\Gamma_{ll}(p) = i \frac{2}{\hbar} \sum_{ij'} V^{(3)}_{ij'} \left(F^{-1} + \frac{i\hbar}{2} \gamma \right)^{-1}_{ij'} V^{(1)}_{j'l}. \quad (26)$$

在(17)式中 p 需取 $-\frac{i}{\hbar} E + 0$. 由(19)式得

$$\begin{aligned} \gamma_{jj'} \left(-\frac{i}{\hbar} E + 0 \right) &= \frac{2}{\hbar} \sum_q \left[iP \int \frac{V_{\beta_i \gamma_k} V_{\gamma_k \beta_{j'}}}{E - E_q - E_{\gamma_m}} \rho(E_{\gamma_m}) dE_{\gamma_m} d\Omega_{\gamma} \right. \\ &\quad \left. + \pi \rho(E - E_q) \int V_{\beta_i \gamma_k} V_{\gamma_k \beta_{j'}} d\Omega_{\gamma} \right] + (\gamma_k \rightarrow \alpha_i), \end{aligned} \quad (27)$$

和

$$F_{j'j''} \left(-\frac{i}{\hbar} E + 0 \right) = \left[\frac{P}{E - E_{\beta j'}} - i\pi \delta(E - E_{\beta j'}) \right] \delta_{j'j''}, \quad (28)$$

式中 P 表示取主值, E_q 表示 C 的内部运动能量与 D 的内部运动能量之和, E_{rm} 表示 C 与 D 间相对运动的动能, $E_{rk} = E_q + E_{rm}$; $d\Omega_r$ 为 C 与 D 相对速度的取向立体角; $\rho(E_{rm})$ 为 C 与 D 的相对运动动能在 E_{rm} 附近单位能量间隔内, 相对速度取向在单位立体角范围内的量子态数目

$$\rho(E_{rm}) = V \mu_r \sqrt{2\mu_r E_{rm}} h^{-3},$$

式中 μ_r 为 C + D 的折合质量; $(r_k \rightarrow \alpha_i)$ 表示在 (27) 式右边前两个积分项中把 r_k 态换成 α_i 态所得的项。

将跃迁速率 (17) 式对所有终态求和, 然后除以体积 V , 就得到反应的微观速率常数 $\bar{\omega}_{\beta\alpha l}$ 和 $\bar{\omega}_{r\alpha l}$:

$$\bar{\omega}_{\beta\alpha l} = \frac{\sum_i \omega_{\beta j \alpha l}^{(1)}}{V} = 0, \quad (29)$$

$$\bar{\omega}_{r\alpha l} = \frac{\sum_k \omega_{rk \alpha l}^{(2)}}{V} = \frac{\Gamma_{llR} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha l} + 0 \right)}{V} \cdot \sum_q \int \frac{\left| A_{kl}^{(3)} \left(-\frac{i}{\hbar} E_q - \frac{i}{\hbar} E_{rm} + 0 \right) \right|^2 \rho(E_{rm}) dE_{rm} d\Omega_r}{(E_q + E_{rm} - E'_{\alpha l})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{llR}^2 \left(-\frac{i}{\hbar} E_q - \frac{i}{\hbar} E_{rm} + 0 \right)}. \quad (30)$$

此式适合于具有高能量分辨率的分子束技术。对于容器中的化学反应, 反应物的能量分布曲线的半宽度为 $\sim KT \gg \frac{\hbar}{2} \Gamma_{llR}$, 故可取

$$\frac{1}{(E_q + E_{rm} - E'_{\alpha l})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{llR}^2} \sim \frac{2\pi}{\hbar \Gamma_{llR}} \delta(E_q + E_{rm} - E'_{\alpha l}).$$

因此 (30) 式成为:

$$\bar{\omega}_{r\alpha l} \simeq \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_q \int \rho(E'_{\alpha l} - E_q) \left| A_{kl}^{(3)} \left(-\frac{i}{\hbar} E'_{\alpha l} + 0 \right) \right|^2 d\Omega_r. \quad (31)$$

公式 (29)、(30) 和 (31), 联同 (24) — (28) 就是反应 (3) 的微观速率常数的一组完整解。

2. X 只有一个态的情况

这就是文献 [10] 所讨论的情况。此时, β_i 只取一个数 β 。结果是, 当 $t \gg 1/\gamma_R$ 时, 有

$$a_{ll}(t) \simeq e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha l} t - \frac{1}{2} \Gamma_{ll} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha l} + 0 \right) t}; \quad (32)$$

(17) 式成为:

$$\omega_{rk \alpha l} = \frac{|V_{rk\beta} V_{\beta\alpha l}|^2 \Gamma_{llR} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha l} + 0 \right)}{\left[(E_{rk} - E'_{\alpha l})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{llR}^2 \left(-\frac{i}{\hbar} E_{rk} + 0 \right) \right] \left[(E_{rk} - E'_{\beta})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_R^2 \right]}, \quad (33)$$

$$\omega_{\alpha_i \alpha_l} = \frac{|V_{\alpha_i \beta} V_{\beta \alpha_l}|^2 \Gamma_{II R} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha_l} + 0 \right)}{\left[(E_{\alpha_i} - E'_{\alpha_l})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{II R} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha_i} + 0 \right) \right] \left[(E_{\alpha_i} - E'_{\beta})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_R^2 \right]}, \quad (i \neq l) \quad (34)$$

式中 $\Gamma_{II R}$ 和 Γ_{III} 分别表示 Γ_{II} 的实部和虚部, 并且

$$\Gamma_{II} \left(-\frac{i}{\hbar} E + 0 \right) = \frac{2i}{\hbar} \cdot \frac{|V_{\alpha l \beta}|^2}{E - E_{\beta} + \frac{i}{2} \hbar \gamma}, \quad (35)$$

$$E'_{\beta} = E_{\beta} + \frac{\hbar}{2} \gamma, \quad (36)$$

$$\gamma_R(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q \rho(E - E_q) \int |V_{\beta \gamma k}|^2 dQ_{\gamma} + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p \rho(E - E_p) \int |V_{\beta \alpha_i}|^2 dQ_{\alpha}, \quad (37)$$

此处 p 表示 $A + B$ 的内部运动中扣除 A 与 B 之间相对运动的部分, E_p 表示相应的能量, E_{am} 表示 A 与 B 相对运动能量. 在(37)式的 $V_{\beta \gamma k}$ 中所取的 γ_k 态, 其能量必须等于 E . 若近似地取

$$\frac{1}{(E_{\gamma k} - E'_{\alpha_l})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{II R}^2} \sim \frac{2\pi}{\hbar \Gamma_{II R}} \delta(E_{\gamma k} - E'_{\alpha_l}), \quad (38)$$

则(33)和(34)式化为:

$$\omega_{\gamma k \alpha_l} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{|V_{\gamma k \beta} V_{\beta \alpha_l}|^2 \delta(E_{\gamma k} - E'_{\alpha_l})}{(E'_{\alpha_l} - E'_{\beta})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_R^2}, \quad (39)$$

$$\omega_{\alpha_i \alpha_l} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{|V_{\alpha_i \beta} V_{\beta \alpha_l}|^2 \delta(E_{\alpha_i} - E'_{\alpha_l})}{(E'_{\alpha_l} - E'_{\beta})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_R^2} \quad (i \neq l). \quad (40)$$

此式与著名的 Breit-Wigner 公式^[12]一致. 但是我们解含时薛定格方程的方法揭示出此式是用了(38)式的近似.

对于通常容器中的化学反应, 还可将(39)和(40)式中的洛伦兹因子看作 δ 函数得

$$\omega_{\gamma k \alpha_l} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right)^2 \gamma_R^{-1} |V_{\gamma k \beta} V_{\beta \alpha_l}|^2 \delta(E_{\gamma k} - E'_{\alpha_l}) \delta(E'_{\alpha_l} - E'_{\beta}), \quad (41)$$

$$\omega_{\alpha_i \alpha_l} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right)^2 \gamma_R^{-1} |V_{\alpha_i \beta} V_{\beta \alpha_l}|^2 \delta(E_{\alpha_i} - E'_{\alpha_l}) \delta(E'_{\alpha_l} - E'_{\beta}). \quad (42)$$

反应的微观速率常数公式(31)在目前情况下成为:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_{\gamma \alpha_l} &= \frac{\mu_{\gamma}}{4\pi^2 \hbar^4 \left[(E'_{\alpha_l} - E'_{\beta})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \gamma_R^2 \right]} \sum_q P_q \int |V_{\gamma k \beta} V_{\beta \alpha_l}|^2 dQ_{\gamma} \\ &\simeq \frac{\mu_{\gamma} \delta(E'_{\alpha_l} - E'_{\beta})}{2\pi \hbar^5 \gamma_R} \sum_q P_q \int |V_{\gamma k \beta} V_{\beta \alpha_l}|^2 dQ_{\gamma}, \end{aligned} \quad (43)$$

式中 $P_q = \sqrt{2\mu_{\gamma}(E'_{\alpha_l} - E_q)}$ 是在质心坐标系中观察到的 D 分子的动量.

3. 直接反应 $A + B \rightarrow C + D$

比较 (7') 与 (10) 式可知, 若令

$$V_{ii'}^{(4)} = V_{\alpha_i \alpha_i'}, \quad V_{ik}^{(5)} = V_{\alpha_i \gamma_k}, \quad V_{ki}^{(6)} = V_{\gamma_k \alpha_i}, \quad V_{kk'}^{(7)} = V_{\gamma_k \gamma_{k'}} \quad (44)$$

$$F_{ii'}^{(1)} = (i\hbar P - E_{\alpha_i})^{-1} \delta_{ii'}, \quad F_{kk'}^{(2)} = (i\hbar P - E_{\gamma_k})^{-1} \delta_{kk'}, \quad (45)$$

则 (12) 式可写成矩阵形式

$$A_l^{(2)} = V_l^{(6)} + V^{(7)} F^{(2)} A_l^{(2)} + V^{(6)} F^{(1)} A_l^{(3)}, \quad (46)$$

$$A_l^{(3)} = A_l [V_l^{(4)} + V^{(5)} F^{(2)} A_l^{(2)} + V^{(4)} F^{(1)} A_l^{(3)}], \quad (47)$$

式中已用 $A_l^{(2)}$, $A_l^{(3)}$, $V_l^{(4)}$ 和 $V_l^{(6)}$ 分别表示 $A^{(2)}$, $A^{(3)}$, $V^{(4)}$ 和 $V^{(6)}$ 的第 l 列, 并已规定取

$$A_{ll}^{(3)} = 0. \quad (48)$$

此外定义了 A_l 为一对角矩阵, 矩阵元为:

$$(A_l)_{ii'} = \delta_{ii'} (1 - \delta_{il}). \quad (49)$$

解 (46) 和 (47) 式得

$$A_l^{(2)} = [I - V^{(7)} F^{(2)} - V^{(6)} F^{(1)} (1 - A_l V^{(4)} F^{(1)})^{-1} A_l V^{(5)} F^{(2)}]^{-1} \cdot [V_l^{(6)} + V^{(6)} F^{(1)} (I - A_l V^{(4)} F^{(1)}) A_l V_l^{(4)}], \quad (50)$$

$$A_l^{(3)} = (V^{(6)} F^{(1)})^{-1} [(1 - V^{(7)} F^{(2)}) A_l^{(2)} - V_l^{(6)}]. \quad (51)$$

(14) 式可写为:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ll} \left(-\frac{i}{\hbar} E + 0 \right) &= \frac{2i}{\hbar} V_{\alpha_l \alpha_l} + \frac{2i}{\hbar} \sum_p P \int \frac{V_{\alpha_l \alpha_i} A_{il}^{(3)} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right)}{E - E_p - E_{\alpha_m}} \rho(E - E_p) dQ_{\alpha} dE_{\alpha_m} \\ &+ \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p \int V_{\alpha_l \alpha_i} A_{il}^{(3)} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) \rho(E - E_p) dQ_{\alpha} + (\alpha_i \rightarrow \gamma_k). \end{aligned} \quad (52)$$

将 (50), (51) 和 (52) 式代入 (17) 式, 就得到由 α_l 到 γ_k 和 α_i 态的跃迁速率. 仿照 (29) 和 (30) 式那样求和, 并除以体积即得到反应的微观速率常数. 因公式繁杂, 略去.

4. 直接反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的微观速率常数一级近似解

为了得到简明的结果, 可以假定 $V^{(i)}$, ($i = 1, 2, \dots, 7$) 为小量, 采用逐级近似法. 于是得到反应的微观速率常数为:

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_{\tau \alpha_l} &= (\Gamma_{\alpha R} + \Gamma_{\tau R}) \sum_q \frac{\mu_{\tau}}{\hbar^3} \int \frac{|V_{\gamma_k \alpha_l}|^2 p_{\tau} dQ_{\tau} dE_{\tau m}}{(E_q + E_{\tau m} - E'_{\alpha_l})^2 + \frac{\hbar^2}{4} (\Gamma_{\alpha R} + \Gamma_{\tau R})} \\ &\simeq \frac{\mu_{\tau}}{4\pi^2 \hbar^4} \sum_q p_{\tau} \int |V_{\gamma_k \alpha_l}|^2 dQ_{\tau}, \end{aligned} \quad (53)$$

式中 p_{τ} 满足如下条件

$$p_{\tau}^2 / 2\mu_{\tau} + E_q = E'_{\alpha_l}; \quad (54)$$

并且

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha l} &= \frac{2}{\hbar} P \sum_p \int \frac{|V_{\alpha_l \alpha_i}|^2}{E - E_p - E_{\alpha_m}} \rho(E - E_p) dQ_{\alpha} dE_{\alpha_m} + \frac{2}{\hbar} V_{\alpha_l \alpha_l}, \\ \Gamma_{\alpha R} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p \int |V_{\alpha_l \alpha_i}|^2 \rho(E - E_p) dQ_{\alpha}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Gamma_{rI} &= \Gamma_{aI}(\alpha \rightarrow \gamma), \\ \Gamma_{rR} &= \Gamma_{aR}(\alpha \rightarrow \gamma), \\ E'_{aI} &= E_{aI} + \frac{\hbar}{2}(\Gamma_{aI} + \Gamma_{rI}).\end{aligned}$$

由上可见, 我们仍然得到具有高能量分辨率的与洛伦兹型有关的速率常数公式和较粗能量分辨率的公式, 后者与玻恩近似一致。

三、反应的宏观速率和 Eyring 型公式的导出

用 m, m' 表示 A 和 B 的内部能级, i 和 i' 表示其余量子数, 则 $\bar{\omega}_{\gamma\alpha I}$ 可表示为:

$$\bar{\omega}_{\gamma\alpha I} = k_{mi, m'i'} \quad (55)$$

图 1 和图 2 是以反应坐标 S 为横坐标的位能曲线, 图 1 是图 2 当 $V_0 = V_{01}$ 时的特例, 因

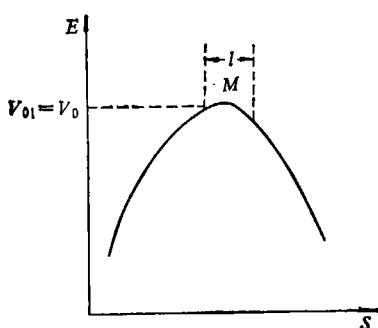


图 1 无低洼的位能曲线

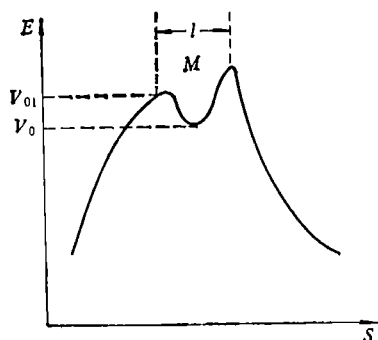


图 2 有低洼的位能曲线

此下面就图 2 的情况导出反应的宏观速率公式。

设体积 V 中属于能级 (m, i) 态的 A 分子数为 N_{Ami} , 属于 (m', i') 态的 B 分子数为 $N_{Bm'i'}$, 体积 V 中的反应速率可表示为:

$$a = a_1 + a_2 + a_3, \quad (56)$$

$$a_1 = \sum_{(1)} V k_{mi m' i'} N_{Ami} N_{Bm' i'}, \quad (57)$$

$$a_2 = \sum_{(2)} V k_{mi m' i'} N_{Ami} N_{Bm' i'}, \quad (58)$$

$$a_3 = \sum_{(3)} V k_{mi m' i'} N_{Ami} N_{Bm' i'}, \quad (59)$$

式中, $\sum_{(1)}$ 、 $\sum_{(2)}$ 和 $\sum_{(3)}$ 分别对能量位于 V_0 和 V_{01} 之间, 超过 V_{01} 以及低于 V_0 的初态求和。假设反应物分子可近似用玻尔兹曼分布来表示, 故有

$$a_\lambda = \sum_{(1)} \frac{N_A N_B}{f_A f_B} V k_{mi m' i'} e^{-\frac{E_{Am} + E_{Bm'}}{KT}} \quad (\lambda = 1, 2, 3), \quad (60)$$

式中 f_A 和 f_B 分别为分子 A 和分子 B 的配分函数, E_{Am} , $E_{Bm'}$ 分别为它们的能量, 其中包括电子运动、核振动、分子转动和分子质心的平动能。在公式 (60) 中代入上节关于 $k_{mi m' i'}$ (即 $\bar{\omega}_{\gamma\alpha I}$) 的表示式, 就得到建立在量子理论基础上的化学反应的宏观速率公式, 因书写繁杂, 从略。

为了进一步简化,我们将略去 a_3 的贡献,并考虑到微观速率常数公式中的洛伦兹因子的宽度 (Γ, γ) 很小.

首先化简 a_1 . 将 A 的全部态 (m, i) 分成许多粗略的能级,使粗略能级的间距远大于上述洛伦兹因子的宽度. 粗略能级的能量量子数用 m_1 表示,其余量子数用 i_1 表示,简并度用 g_{m_1} 表示. 同样, B 的全部态 (m', i') 也分为粗略能级,相应的量子数为 m'_1 和 i'_1 , 简并度用 $g_{Bm'_1}$ 表示. 每一粗略能级有一典型能量 E_{Am_1} 和 $E_{Bm'_1}$.

这样, A + B 系统也就有相应的粗略能级,用 n_1 表示,其典型能量 E_{n_1} 为

$$E_{n_1} = E_{Am_1} + E_{Bm'_1}, \quad (61)$$

相应的简并度为 g_{n_1}

$$g_{n_1} = \sum_{m_1} g_{Am_1} g_{Bm'_1},$$

其中 m'_1 通过关系式(61)由 m_1 决定. 现在,我们将 X 分子的全部态也分成粗略能级,其能量量子数用 n_2 表示,其他量子数用 j_2 表示,使其在 X 的能量可取值范围内与 A + B 系统的粗略能级一一对应. 对应方法是,只要 $n_2 = n_1$, 则 X 的粗略能级的典型能量 E_{Xn_2} 为:

$$E_{Xn_2} + V_0 = E_{n_1} = E_{Am_1} + E_{Bm'_1}. \quad (62)$$

现在将(60)式改为按粗略能级求和的形式

$$a_1 = \frac{N_A N_B}{f_A f_B} \sum_{n_1} V \sum_{m_1} k_{m_1 m'_1} g_{Am_1} g_{Bm'_1} e^{-\frac{E_{Am_1} + E_{Bm'_1}}{KT}}, \quad (63)$$

式中 m'_1 通过关系式(61)由 m_1 决定,并已令

$$k_{m_1 m'_1} = \sum_{i_1 i'_1} k_{m_1 i_1 m'_1 i'_1} / g_{Am_1} g_{Bm'_1}. \quad (64)$$

引进浓度 $C_A = N_A/V$ 和 $C_B = N_B/V$ 及单位体积配分函数 $F_A = f_A/V$ 和 $F_B = f_B/V$, 利用(62)式,将(63)式改为对 X 的粗略能级求和的形式

$$a_1 = \frac{V C_A C_B e^{-\frac{V_0}{KT}}}{F_A F_B} \sum_{n_2} \left(\sum_{m_1} k_{m_1 m'_1} g_{Am_1} g_{Bm'_1} \right) e^{-\frac{E_{Xn_2}}{KT}}. \quad (65)$$

为了用 X 的性质来表示 $\sum_{m_1} k_{m_1 m'_1} g_{Am_1} g_{Bm'_1}$, 我们讨论化学平衡已达成时的情况. 此时,

$$\frac{N_{Am_1} N_{Bm'_1}}{N_{Xn_2}} = \frac{g_{Am_1} g_{Bm'_1}}{g_{Xn_2}},$$

即

$$\frac{\sum_{m_1} k_{m_1 m'_1} N_{Am_1} N_{Bm'_1}}{N_{Xn_2}} = \frac{\sum_{m_1} k_{m_1 m'_1} g_{Am_1} g_{Bm'_1}}{g_{Xn_2}}. \quad (66)$$

结合态 X_{n_1} 向产物和生成物分解的速率为 $N_{Xn_1} \gamma_{n_1 r R}$ 和 $N_{Xn_1} \gamma_{n_1 a R}$, 而 $\gamma_{n_1 r R}$ 和 $\gamma_{n_1 a R}$ 分别为公式(37)中右边第一项和第二项,只是要将 β 换成 β_{n_1} :

$$\gamma_{n_1 r R} = \frac{2\pi}{h} \sum_q \int |V_{\beta_{n_1} r k}|^2 \rho(E - E_q) dQ_r, \quad (67)$$

$$\gamma_{n_j a R} = \frac{2\pi}{h} \sum_p \int |V_{\beta n_j \gamma R}|^2 \rho(E - E_l) dQ_a. \quad (68)$$

令 $K_{aa n_1}$, $K_{\gamma a n_1}$, $K_{a \gamma n_1}$, $K_{\gamma \gamma n_1}$, K 和 $K_{X n_2 \gamma}$ 分别为在粗略能量 E_{n_1} 及 $E_{X n_2}$ ($n_1 = n_2$) 下, 通过结合态而发生的, (A + B) 生成 (A + B), (A + B) 生成 (C + D), (C + D) 生成 (A + B), (C + D) 生成 (C + D), (A + B) 生成 X 和 (C + D) 生成 X 的速率. 因为按定义, 粗略能级之间的差距远较微观速率的能量分布宽度为大, 所以上述过程的粗略能量 E_{n_1} 和 $E_{X n_2}$ 守恒. 因此, 可以只考虑指定的粗略能级 n_1 和 n_2 之间的平衡. 所以成立下列各式 (见图 3)

$$N_{X n_2} \gamma_{n_2 a R} = K_{aa n_1} + K_{a \gamma n_1}, \quad (69)$$

$$N_{X n_2} \gamma_{n_2 \gamma R} = K_{\gamma a n_1} + K_{\gamma \gamma n_1}, \quad (70)$$

$$K_{a \gamma n_1} = K_{\gamma a n_1}, \quad (71)$$

$$\frac{K_{\gamma a n_1}}{K_{\gamma \gamma n_1}} = \frac{K_{aa n_1}}{K_{a \gamma n_1}} = \frac{K_{X n_2 a}}{K_{X n_2 \gamma}}, \quad (72)$$

$$K_{\gamma a n_1} = \sum_{m_1, i_1, i'_1} V k_{m_1 i_1 m'_1 i'_1} N_{A m_1 i_1} N_{B m'_1 i'_1} \quad (73)$$

(此式求和时受(61)的约束), 式中 $n_1 = n_2$, 且已令

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{n_2 a R} &= \frac{\sum_{n, j} \gamma_{n j a R}}{g_{X n_2}}, \\ \gamma_{n_2 \gamma R} &= \frac{\sum_{n, j} \gamma_{n j \gamma R}}{g_{X n_2}}, \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

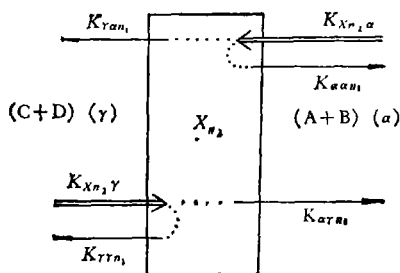


图 3

此式中 $\sum_{n, j}$ 遍及 X 的粗略能级 n_2 中的各态. 从 (64),

(66) 和 (69) 到 (74) 式解得

$$\sum_{m_1} k_{m_1 m'_1} g_{A m_1} g_{B m'_1} = \frac{g_{X n_2} \gamma_{n_2 a R} \gamma_{n_2 \gamma R}}{V (\gamma_{n_2 a R} + \gamma_{n_2 \gamma R})} \quad (n_1 = n_2). \quad (75)$$

此式虽然是在化学平衡条件下求得, 但是此式两边均是微观的力学变数, 与系综密度无关, 所以非平衡时也成立. 令

$$\gamma = F_X^{-1} \sum_{n_2} \frac{\gamma_{n_2 a R} \gamma_{n_2 \gamma R}}{\gamma_{n_2 a R} + \gamma_{n_2 \gamma R}} g_{X n_2} e^{-\frac{E_{X n_2}}{KT}}, \quad (76)$$

式中 F_X 为 X 的配分函数. 通常 X 有一个频率为 ν 的低频振型, 因此

$$F_X = \frac{KT}{h\nu} F_X^+ V, \quad (77)$$

F_X^+ 为 X 扣除这一低频振动自由度后的单位体积配分函数. 再令

$$\kappa_1 = \gamma/\nu. \quad (78)$$

将 (75) 式代入 (65) 式, 并利用 (76), (77) 和 (78) 式, 得

$$a_1 = C_A C_B V \kappa_1 \frac{K T F_X^+}{h F_A F_B} e^{-\frac{V_0}{K T}}. \quad (79)$$

现在化简 a_2 . 假定 A 和 B 的质心运动可用经典力学描写, 这是 Eyring 的理论中本来就有的假设. 因此, A 和 B 必定要经过很接近的位形才能发生直接反应 $A + B \rightarrow C + D$. 这种必须达到的小区域记为 M , 如图 2 中竖直虚线之间的部分. 进入区域 M 的代表点所代表的结构被称为过渡态分子, 也用 M 表示. 现在我们在 M 内按量子力学求出一系列能级, 称为过渡态能级. 仍沿用 n 表示能级, i 表示其他量子数, n_2 和 j_2 表示粗略能级. 于是和 (65) 一样可得

$$a_2 = \frac{V C_A C_B}{F_A F_B} e^{-\frac{V_0}{K T}} \sum_{n_2} e^{-\frac{E_{X n_2}}{K T}} \left(\sum_{m_1} k_{m_1 m_1'} g_{A m_1} g_{B m_1'} \right), \quad (80)$$

式中 $\sum_{m_1}$ 只对保证 $E_{A m_1} + E_{B m_1'} - V_0 = E_{M n_2} > (V_{01} - V_0)$ 的初能级求和.

为了进一步计算 $\sum_{m_1} k_{m_1 m_1'} g_{A m_1} g_{B m_1'}$, 我们讨论平衡情况. 与 (66) 式一样有

$$\frac{\sum_{m_1} k_{m_1 m_1'} N_{A m_1} N_{B m_1'}}{N_{M n_2}} = \frac{\sum_{m_1} k_{m_1 m_1'} g_{A m_1} g_{B m_1'}}{g_{M n_2}}. \quad (81)$$

对 M 的第 n_2 粗略能级, M 分解为产物的速率为 $\sum_{j_2} \kappa_{n_2 j_2} N_{M n_2 j_2} \frac{v_{n_2 j_2}}{2l}$, 其中 $v_{n_2 j_2}$ 为沿反应坐标方向的相对速度, l 是 M 区域在反应坐标方向的长度, $\kappa_{n_2 j_2}$ 为穿透系数. 考虑到反应速率应为 $\sum_{m_1} V N_{A m_1} N_{B m_1'} k_{m_1 m_1'}$, 并利用 (81) 式和

$$N_{M n_2 j_2} = N_{M n_2} / g_{M n_2},$$

得

$$\sum_{m_1} k_{m_1 m_1'} g_{A m_1} g_{B m_1'} = \frac{g_{M n_2} G_{n_2}}{2lV}, \quad (82)$$

式中 $g_{M n_2}$ 为 M 的第 n_2 粗略能级简并度. 并已令

$$G_{n_2} = \sum_{j_2} \kappa_{n_2 j_2} v_{n_2 j_2} / g_{M n_2}. \quad (83)$$

(82) 式虽然在平衡条件下导得, 但此式只含有微观的力学变数, 故非平衡时也能适用. 令

$$G = F_M^{-1} \sum_{n_2} G_{n_2} g_{M n_2} e^{-\frac{E_{M n_2}}{K T}}, \quad (84)$$

式中 F_M 为 M 的配分函数. M 沿反应坐标方向的运动可近似看作平动, 因此

$$F_M = V F_M^+ l \sqrt{\frac{2\pi\mu K T}{h^2}}, \quad (85)$$

式中 F_M^+ 为扣除这一平动自由度后 M 单位体积的配分函数. 假设

$$G = \kappa_2 \bar{v} \quad (86)$$

是较合理的, 式中

$$\kappa_2 = F_M^{-1} \sum_{n_2 j_2} \kappa_{n_2 j_2} e^{-E_{Mn_2}/KT}, \quad (87)$$

$$\bar{v} = F_M^{-1} \sum_{n_2 j_2} v_{n_2 j_2} e^{-E_{Mn_2}/KT} \simeq \sqrt{\frac{2KT}{\pi\mu}}, \quad (88)$$

式中 μ 为 M 的折合质量结合 (80), (82) 和 (85) — (88) 式得

$$a_2 = \frac{\kappa_2 V C_A C_B F_M^+}{F_A F_B} \cdot \frac{KT}{h} e^{-v_0/KT}. \quad (89)$$

将 (79) 和 (89) 式代入 (56) 式得

$$a = \frac{\kappa F^+ C_A C_B KTV}{h F_A F_B} e^{-\frac{v_0}{KT}}, \quad (90)$$

式中 $F^+ = F_X^+ + F_M^+$ 为 X 和 M 均视为过渡态并扣除一个“易分解自由度”时单位体积的配分函数; κ 为:

$$\kappa = \frac{\kappa_1 F_X^+ + \kappa_2 F_M^+}{F_X^+ + F_M^+}, \quad (91)$$

由 (90) 式得反应的宏观速率常数为:

$$k' = \kappa \cdot \frac{F^+}{F_A F_B} \cdot \frac{KT}{h} e^{-v_0/KT}. \quad (92)$$

当位能曲面上无低洼时 $F_X^+ = 0$, 此时, 由 (91) 得 $\kappa = \kappa_2$. 从 (91) 可见, κ 一般是 T 的函数, 如果它随 T 变化不太大, 则 (92) 就简化为 Eyring 公式 (2).

本工作得到谈镐生、唐敖庆、唐有祺、崔季平、马兴孝和周世炽教授的热情指导与大力帮助, 谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 107.
- [2] 唐有祺, 统计力学及其在物理化学中的应用, 科学出版社, 1974, 232.
- [3] McGuire, P., et al., *Mol. Phys.*, **25** (1973), 1335.
- [4] Wolken, G., Jr, et al., *J. Chem. Phys.*, **60** (1974), 351.
- [5] Schatz, G. C., et al., *ibid.*, **62** (1975), 2502; **65** (1976), 4642; **65** (1976), 4668.
- [6] Elkowitz, A. B., et al., *ibid.*, **62** (1975), 2504; **63** (1975), 702.
- [7] Walkr, R. B., et al., *ibid.*, **69** (1978), 2922.
- [8] Redmon, M. J., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **65** (1979), 209.
- [9] Redmon, M. J., et al., *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **9** (1975), 403; **11** (1977), 343.
- [10] 邓从豪, 中国科学, 1980, 542.
- [11] 拉甫仑捷夫, 复变函数论方法, 科学出版社, 1956, 491.
- [12] Heitler, W., *The Quantum Theory of Radiation*, 1954.
- [13] Eyring, H., et al., *Physical Chemistry*, **6** (1975), 585.