

化学反应速率的量子理论

邓 从 豪

(山东大学化学系)

摘 要

本文分析了 Eyring 的绝对反应速率理论的假设基础,指出此理论的反应物与过渡态在反应过程中总是处于化学平衡的假设是不能成立的。文中由薛定谔的非定态方程推导了反应的微观速率常数,并由假定始态分子处于统计平衡,推导了化学反应的宏观速率常数的表达式。在主要特征上,此表达式同 Eyring 的公式是相同的,不同的是反应速率常数除了同反应的活化能有关外,还同过渡态到产物态的相互作用矩阵元有关。由此本文证明了在反应过程中轨道对称性守恒的定律。

一、引 言

绝对反应速率理论是化学动力学的一个极为重要的理论^[1],根据此理论,化学反应的速率常数 k' 为:

$$k' = \kappa \frac{F^+}{F_A F_B} \times \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{V_0}{kT}\right), \quad (1)$$

F_A , F_B 分别为分子 A 和分子 B 的电子、振动、转动及平动的配分函数, F^+ 为过渡分子去了一个振动自由度的电子、振动、转动及平动的配分函数, V_0 为活化能, κ 为穿透系数。近几年来,由于分子束技术的发展,对于反应系统 (H, H_2) 及 (D, H_2) 的交换反应速率又进行了研究^[2,3],但这些工作只研究了穿透系数 κ , 未对 (1) 式提出过讨论。(1) 式是建立在几个假设上得到的,这些假设有的是值得商榷的。

(1) 绝对反应速率理论假设在反应过程中,反应分子同过渡态分子总是处于化学平衡。由简单的分析知道,这个假设是不能成立的。

考虑分子 A 和分子 B 经过过渡态 X 生成分子 C 与 D 的双分子反应,



设在反应过程中的 t 时刻, X 的克分子数为 x , C 与 D 的克分子数各为 y 。又假设反应开始时, A 与 B 的克分子数都是 1, 则在此时刻, A 与 B 的克分子数都是 $1 - x - y$, 若反应系统的体积为一单位, 则上述克分子数就代表分子的浓度。过渡态浓度增加的速率为:

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = k_1(1 - x - y)^2 - k_{-1}x - k_2x + k_{-2}y^2, \quad (3)$$

C 与 D 的浓度的增加速率为:

$$\dot{y} = \frac{dy}{dt} = k_2x - k_{-2}y^2. \quad (4)$$

如果反应分子与过渡态分子总是处于化学平衡之中, 则

$$k_1(1-x-y)^2 - k_{-1}x = 0. \quad (5)$$

将 (5) 式代入 (3) 式, 利用 (4) 式得到

$$\dot{x} = -\dot{y}. \quad (6)$$

这说明过渡态分子的浓度总是减少, 其减少的速率等于产物分子浓度增加的速率. 这是不合理的, 在反应开始的一段时间 t 内, 这个条件就不可能达到. 由 (5) 式对时间微商, 又可得

$$\frac{\dot{x}}{\dot{y}} = -\frac{2x}{1-x-y}. \quad (7)$$

(7) 式与 (6) 式一般不能同时成立, 只有当 $y = 1-x$ 时, 两者才是一致的, 但这表示反应分子全部都参加了反应, 根本不存在反应分子与过渡态分子之间的化学平衡. 这说明反应分子与过渡态分子在反应过程中, 总是处于化学平衡的假设是不能成立的. 后来他们又假设到达势垒的反应系统, 在远离势垒处同反应分子处于化学平衡. 并认为这样就避免了反应分子同过渡态分子处于化学平衡的假设^[4]. 因为他们还假定了远离势垒的反应系统均能达到势垒. 容易证明, 这些假设等价于反应分子与过渡态分子处于化学平衡的假设. 实际上仍是原先的假设.

(2) 穿透系数 κ 是唯一地引入的. 由它不能预言 κ 同反应态、过渡态和产物态的关系. 虽然近年来由散射的量子理论计算了 (H, H_2) 交换反应的穿透系数 κ , 但由散射理论不易看出过渡态的意义, 而且也没有把 κ 同反应速率联系起来.

(3) 该理论不是严格地求解薛定谔的与时间有关的方程得到的.

总之, 绝对反应速率理论虽然对化学动力学起了很大的作用, 但它的基础是需要再研究的. 在本文中, 我们放弃了化学平衡的假设, 较严格地求解非定态的薛定谔方程, 得到较为合理的反应速率常数的表达式.

二、反应的微观速率常数

首先讨论一个双分子化学反应,



A, B, C, D 为单原子分子、双原子分子或多原子分子. 过渡态理论假定, A 与 B 反应生成 C 和 D 需先生成过渡态分子 X . 过渡态是一种亚稳态, 即过渡态分子的电子基态能级随核间距的改变存在低洼点, 此凹下可能是比较浅的. 势能面不存在低洼的态是不稳定态, 不属于过渡态, 但后一种化学反应也是存在的, (H, H_2) 的交换反应就属于此种.

Lippmann、Schwinger 与 Kour 等人都对反应散射理论作过研究, 但均未涉及过渡态的问题. 本文假定存在过渡态, 并计算反应 (2)' 的速率常数.

在反应过程中, 系统的总线动量及总角动量都是守恒的, 因此, 可把它们从反应系统中分离出去而不必考虑. 这就是说, 可以把反应系统 $A + B$ 当作只有内部运动的分子, 内部运动包括 A 分子与 B 分子的电子运动, A 与 B 分子的核振动, 两个分子的相对转动与相对平动. 同

理,产物系统 $C + D$ 也当作只有内部运动的分子。下面以 α_i 代表反应分子的不包括相对平动的能级, β_i 代表过渡态分子的能级, γ_i 代表产物分子的只有内部运动的能级(不包括相对平动)。因为 X 是亚稳态, 它会自发地分解成 $C + D$ 或 $A + B$, 这说明 X 有一个较短的寿命期。

根据测不准关系, 由 X 分解出的 $C + D$ 或 $A + B$ 的能级不是严格确定的, 即其相对平动能不是唯一确定的, 而是分布的。因此, 我们把始态的波矢记为:

$$|\phi(\alpha_i)\rangle = |\alpha_i\rangle \prod_k |k\rangle, \quad (8)$$

式中的 α_i 标记反应分子 α 的能级, i 是 α 的电子, 核振动, 分子内的相对转动的能级的总标号。 k 是 α 的

相对平动的量子数。过渡态的波矢记为:

$$|\phi(\beta_i)k_1\rangle = |\beta_i\rangle \prod_{k \neq k_1}' |k\rangle. \quad (9)$$

它是由始态吸收一个平动子 k_1 而得到的。 i 表示它的电子, 振动能级是相应于 α_i 的。产物分子的波矢记为:

$$|\phi(\gamma_i)k_1k_2\rangle = |\gamma_i\rangle |k_2\rangle \prod_{k \neq k_1}' |k\rangle. \quad (10)$$

γ_i 标记产物分子的电子、振动及相对转动的能级。 k_2 表示它是由 β_i 发出一个平动子 k_2 而得到的。整个反应系统的波矢可以写为:

$$|\phi\rangle = \rho_{\alpha_i} |\phi(\alpha_i)\rangle + \sum_{k_1} \rho_{\beta_i k_1} |\phi(\beta_i)k_1\rangle + \sum_{i k_1 k_2} \rho_{\gamma_i k_1 k_2} |\phi(\gamma_i)k_1 k_2\rangle. \quad (11)$$

引入粒子的产生与消失算符。以 $\eta_{\alpha_i}^+$ 表示产生一个 α_i 粒子, 它是具有内部结构的粒子, 内部运动的量子数由 i 标记。 η_{α_i} 则为 α_i 的消失算符。同理, $\eta_{\beta_i}^+$, η_{β_i} 分别为 β_i 的产生与消失算符。 $\eta_{\gamma_i}^+$, η_{γ_i} 分别为 γ_i 的产生与消失算符。 η_k^+ , η_k 分别为平动子的产生与消失算符。我们假定不同种粒子的算符是可以交换的, 同种粒子的算符则遵守交换规则

$$[\eta_{\lambda}^+, \eta_{\lambda'}] = \eta_{\lambda}^+ \eta_{\lambda'} - \eta_{\lambda'} \eta_{\lambda}^+ = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (12)$$

因为一般分子的自旋量子数为零。可以把由 $A + B$ 生成 X 的过程看成是 α_i 消失, β_i 产生的过程。反应系统的哈密顿量可以写为 ($\hbar = 1$):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \omega_{\alpha_i} \eta_{\alpha_i}^+ \eta_{\alpha_i} + \omega_{\beta_i} \eta_{\beta_i}^+ \eta_{\beta_i} + \sum_i \omega_{\gamma_i} \eta_{\gamma_i}^+ \eta_{\gamma_i} + \sum_k \omega_k \eta_k^+ \eta_k \\ & + \sum_k g_{\beta_i \alpha_i}^{(k)} (\eta_{\beta_i}^+ \eta_{\alpha_i} \eta_k + \eta_{\alpha_i}^+ \eta_{\beta_i} \eta_k^+) + \sum_{jk} g_{\gamma_i \beta_i}^{(k)} (\eta_{\gamma_i}^+ \eta_{\beta_i} \eta_k^+ + \eta_{\beta_i}^+ \eta_{\gamma_i} \eta_k). \end{aligned} \quad (13)$$

ω_{α_i} 是始态分子 α_i 的以 $\hbar$ 为单位的能量, ω_{β_i} , ω_{γ_i} , ω_k 有相似的意义。哈密顿量又可写为动能算符与势能算符之和, 即

$$\mathcal{H} = H_a + V_a = H_r + V_r. \quad (14)$$

H_a 为分子 A 与分子 B 的动能算符及 A , B 各自的内部势能之和(扣除质心平动与绕质心转动的动能算符), V_a 为分子 A 与分子 B 的相互作用势能。 H_r 为分子 C 与分子 D 的动能算符(扣

除质心平动及绕质心转动的动能算符)及 C 、 D 各自的内部势能之和, V_r 为分子 C 与分子 D 的相互作用势能。

不同粒子的算符互相交换, 就是不同粒子的波矢互为正交, 所以波矢 $|\phi(\alpha_i)\rangle$ 、 $|\phi(\beta_i)k_1\rangle$ 与 $|\phi(\gamma_i)k_1k_2\rangle$ 是互为正交的, 因为它们是分布在不同的粒子与座标空间中。例如

$$\begin{aligned}\langle k_1\phi(\beta_i)|\phi(\alpha_i)\rangle &= \left\langle \left| \eta_{\beta_i} \prod_{k \neq k_1}' \eta_k \eta_{\alpha_i}^+ \prod_{k'} \eta_{k'}^+ \right| \right\rangle \\ &= \left\langle \left| \eta_{\alpha_i}^+ \prod_{k \neq k_1}' \eta_k \prod_{k'} \eta_{k'}^+ \eta_{\beta_i} \right| \right\rangle = 0.\end{aligned}\quad (15)$$

由 (13) 与 (14) 式及 α_i 、 β_i 与 γ_i 态的波矢互为正交, 可得

$$\left. \begin{aligned}g_{\beta_i\alpha_i}^{(k_1)} &= \langle k\phi(\beta_i)|V_\alpha|\phi(\alpha_i)\rangle, \\ g_{\gamma_i\beta_i}^{(k_2)} &= \langle k_1k\phi(\gamma_i)|V_\gamma|\phi(\beta_i)k_1\rangle.\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

将 (11) 式代入薛定谔方程

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\phi\rangle = \mathcal{H} |\phi\rangle. \quad (17)$$

得到:

$$\left. \begin{aligned}i\dot{\rho}_{\alpha_i} &= (\omega_{\alpha_i} + \sum_k \omega_k) \rho_{\alpha_i} + \sum_{k_1} g_{\beta_i\alpha_i}^{(k_1)} \rho_{\beta_i k_1}, \\ i\dot{\rho}_{\beta_i k_1} &= \left(\omega_{\beta_i} + \sum_{k \neq k_1}' \omega_k \right) \rho_{\beta_i k_1} + g_{\beta_i\alpha_i}^{(k_1)} \rho_{\alpha_i} + \sum_{k_2} g_{\gamma_i\beta_i}^{(k_2)} \rho_{\gamma_i k_1 k_2}, \\ i\dot{\rho}_{\gamma_i k_1 k_2} &= \left(\omega_{\gamma_i} + \sum_{k \neq k_1}' \omega_k + \omega_{k_2} \right) \rho_{\gamma_i k_1 k_2} + g_{\gamma_i\beta_i}^{(k_2)} \rho_{\beta_i k_1}.\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

记

$$\left. \begin{aligned}\Omega_{\alpha_i} &= \omega_{\alpha_i} + \sum_k \omega_k, \\ \Omega_{\beta_i k_1} &= \omega_{\beta_i} + \sum_{k \neq k_1}' \omega_k, \\ \Omega_{\gamma_i k_1 k_2} &= \omega_{\gamma_i} + \sum_{k \neq k_1}' \omega_k + \omega_{k_2},\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

$$\left. \begin{aligned}\Delta_{\beta_i\alpha_i} &= \omega_{\beta_i} - \omega_{\alpha_i} - \omega_{k_1} = \omega_{\beta_i\alpha_i} - \omega_{k_1}, \\ \Delta_{\beta_i\gamma_j} &= \omega_{\beta_i} - \omega_{\gamma_j} - \omega_{k_2} = \omega_{\beta_i\gamma_j} - \omega_{k_2}, \\ \Delta_{\gamma_j\alpha_i} &= \omega_{\gamma_j} - \omega_{\alpha_i} + \omega_{k_2} - \omega_{k_1} = \omega_{\gamma_j\alpha_i} + \omega_{k_2} - \omega_{k_1}.\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

再设

$$\underline{\rho}_{\alpha_i} = e^{-i\Omega_{\alpha_i}t} \rho_{\alpha_i}, \quad \underline{\rho}_{\beta_i k_1} = e^{-i\Omega_{\beta_i k_1}t} \rho_{\beta_i k_1}, \quad \underline{\rho}_{\gamma_i k_1 k_2} = e^{-i\Omega_{\gamma_i k_1 k_2}t} \rho_{\gamma_i k_1 k_2}. \quad (21)$$

将上面各式代入 (18) 式, 得到

$$\left. \begin{aligned}i\underline{\rho}_{\alpha_i} &= \sum_{k_1} g_{\beta_i\alpha_i}^{(k_1)} e^{-i\Delta_{\beta_i\alpha_i}t} \underline{\rho}_{\beta_i k_1}, \\ i\underline{\rho}_{\beta_i k_1} &= g_{\beta_i\alpha_i}^{(k_1)} e^{i\Delta_{\beta_i\alpha_i}t} \underline{\rho}_{\alpha_i} + \sum_{k_2} g_{\gamma_i\beta_i}^{(k_2)} e^{i\Delta_{\beta_i\gamma_j}t} \underline{\rho}_{\gamma_i k_1 k_2}, \\ i\underline{\rho}_{\gamma_i k_1 k_2} &= g_{\gamma_i\beta_i}^{(k_2)} e^{-i\Delta_{\beta_i\gamma_j}t} \underline{\rho}_{\beta_i k_1}.\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

施行拉普拉斯变换

$$\left. \begin{aligned} \rho_{\alpha_i}(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int f_{\alpha_i}(z) e^{-zt} dz, \\ \rho_{\beta_i k_1}(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int f_{\beta_i k_1}(z + i\Delta_{\beta_i \alpha_i}) e^{(z + i\Delta_{\beta_i \alpha_i})t} dz, \\ \rho_{r_j k_1 k_2}(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int f_{r_j k_1 k_2}(z + i\Delta_{r_j \alpha_i}) e^{(z + i\Delta_{r_j \alpha_i})t} dz. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

在 $t = 0$ 时, $\rho_{\alpha_i}(0) = 1$, $\rho_{\beta_i k_1}(0) = \rho_{r_j k_1 k_2}(0) = 0$, 将 (23) 式代入 (22) 式, 得到

$$f_{r_j k_1 k_2}(-iZ + i\Delta_{r_j \alpha_i}) = \frac{g_{r_j \beta_i}^{(k_2)} f_{\beta_i k_1}(-iZ + i\Delta_{\beta_i \alpha_i})}{Z - \Delta_{r_j \alpha_i}(k_1 k_2)}, \quad (24a)$$

$$f_{\beta_i k_1}(-iZ + i\Delta_{\beta_i \alpha_i}) = \frac{g_{\beta_i \alpha_i}^{(k_1)} f_{\alpha_i}(-iZ)}{Z - \Delta_{\beta_i \alpha_i}(k_1) - \sum_{jk} \frac{|g_{r_j \beta_i}^{(k)}|^2}{Z - \Delta_{r_j \alpha_i}(k_1 k_2)}}, \quad (24b)$$

$$f_{\alpha_i}(-iZ) = \frac{i}{Z - \sum_{k_1} \frac{|g_{\beta_i \alpha_i}^{(k_1)}|^2}{Z - \Delta_{\beta_i \alpha_i}(k_1) - \sum_{jk} \frac{|g_{r_j \beta_i}^{(k)}|^2}{Z - \Delta_{r_j \alpha_i}(k_1 k_2)}}}. \quad (24c)$$

其中的 $Z = iz$. 令

$$\sum_{k_1} \frac{|g_{\beta_i \alpha_i}^{(k_1)}|^2}{Z - \Delta_{\beta_i \alpha_i}(k_1) - Z_1} = \delta_{\beta_i \alpha_i} - i\bar{\Gamma}_{\beta_i \alpha_i} = Z_0, \quad (25a)$$

$$\sum_{jk} \frac{|g_{r_j \beta_i}^{(k)}|^2}{Z - \Delta_{r_j \alpha_i}(k_1 k_2)} = \sum_j (\delta_{r_j \beta_i}(k_1) - i\Gamma_{r_j \beta_i}(k_1)) = Z_1. \quad (25b)$$

代入 (23) 式, 得到

$$\rho_{\alpha_i} = e^{-i\delta_{\beta_i \alpha_i} t - \Gamma_{\beta_i \alpha_i} t}, \quad (26a)$$

$$\rho_{\beta_i k_1} = \frac{g_{\beta_i \alpha_i}^{(k_1)} \{e^{-iZ_1 t} - e^{-i(Z_0 - \Delta_{\beta_i \alpha_i})t}\}}{(\Delta_{\beta_i \alpha_i}(k_1) + Z_1 - Z_0)}, \quad (26b)$$

$$\rho_{r_j k_1 k_2} = \frac{g_{\beta_i \alpha_i}^{(k_1)} g_{r_j \beta_i}^{(k_2)}}{(\Delta_{\beta_i \alpha_i}(k_1) + Z_1 - Z_0)} \left\{ \frac{(1 - e^{-i(Z_0 - \Delta_{r_j \alpha_i})t})}{[Z_0 - \Delta_{r_j \alpha_i}(k_1 k_2)]} - \frac{(1 - e^{-i(Z_1 - \Delta_{r_j \beta_i})t})}{[Z_1 - \Delta_{r_j \beta_i}(k_2)]} \right\}. \quad (26c)$$

由 (25a) 及 (25b) 的定义可知,

$$\Gamma_{\beta_i \alpha_i} = \frac{V \mu_{\alpha_i} p_{\alpha_i}}{2(2\pi\hbar)^2} \int |g_{\beta_i \alpha_i}(\omega_{\alpha_i} = \omega_{\beta_i \alpha_i})|^2 d\Omega_{\alpha_i}, \quad (27)$$

$$\Gamma_{r_j \beta_i} = \frac{V \mu_{r_j} p_{r_j}}{2(2\pi\hbar)^2} \int |g_{r_j \beta_i}(\omega_{\alpha_i} = \omega_{\beta_i r_j})|^2 d\Omega_{r_j}. \quad (28)$$

式中的 V 为反应系统的体积, μ_{α_i} , μ_{r_j} 为 α_i 态与 r_j 态分子相对运动约合质量; p_{α_i} 与 p_{r_j} 为 α_i 态与 r_j 态分子相对运动的线动量; $d\Omega$ 为线动量矢量的立体角. 由 (26) 式得到各态几率随时间的改变为:

$$P_{\alpha_i} = |\rho_{\alpha_i}(t)|^2 = e^{-2\Gamma_{\beta_i \alpha_i} t}, \quad (29a)$$

$$\dot{P}_{\beta i} = \sum_{k_1} |\rho_{\beta i k_1}(t)|^2 = \frac{\Gamma_{\beta i \alpha i}}{(\sum_j \Gamma_{r_j \beta i} - \Gamma_{\beta i \alpha i})} (e^{-2\Gamma_{\beta i \alpha i} t} - e^{-2\sum_j \Gamma_{r_j \beta i} t}), \quad (29b)$$

$$P_r = \sum_{i k_1, r} |\rho_{r j k_1 k_2}(t)|^2 \\ = \frac{\Gamma_{\beta i \alpha i} \sum_j \Gamma_{r_j \beta i}}{(\sum_j \Gamma_{r_j \beta i} - \Gamma_{\beta i \alpha i})} \left\{ \frac{(1 - e^{-2\Gamma_{\beta i \alpha i} t})}{\Gamma_{\beta i \alpha i}} - \frac{(1 - e^{-2\sum_j \Gamma_{r_j \beta i} t})}{\sum_j \Gamma_{r_j \beta i}} \right\}. \quad (29c)$$

由此得到各态反应的微观速率为:

$$\dot{P}_{\alpha i} = -(2\Gamma_{\beta i \alpha i})P_{\alpha i}, \quad (30a)$$

$$\dot{P}_{\beta i} = +(2\Gamma_{\beta i \alpha i})P_{\alpha i} - (2\sum_j \Gamma_{r_j \beta i})P_{\beta i}, \quad (30b)$$

$$\dot{P}_r = (2\sum_j \Gamma_{r_j \beta i})P_{\beta i}. \quad (30c)$$

这些反应速率的表示式同宏观的反应速率表示式是相似的。微观反应速率常数 $2\sum_j \Gamma_{r_j \beta}$ 是反应产物各态速率常数之和。由 (30b) 式可知过渡态以 $2\Gamma_{\beta i \alpha i}$ 的速率常数产生, 以 $2\sum_j \Gamma_{r_j \beta i}$ 的速率常数分解成产物态, 它并不向反应态分解。这说明过渡态是不复返构型的假设是正确的。这再一次证明了反应物与过渡态处于化学平衡的假设是不成立的。

$2\sum_j \Gamma_{r_j \beta i}$ 是 V 体积中一个分子 A 与一个分子 B 反应的速率常数。化学动力学定义的速率常数是单位体积的, 所以反应的微观速率常数 k_i 为:

$$k_i = \frac{2\sum_j \Gamma_{r_j \beta i}}{V}. \quad (31)$$

微观反应速率常数又可由散射截面 $\sigma_{\alpha i \rightarrow r_j}$ 表示^[5],

$$k_i = n_A n_B v_{\alpha i} \sigma_{\alpha i \rightarrow r_j}. \quad (32)$$

$v_{\alpha i}$ 为分子 A 与分子 B 的相对速度的数值, n_A , n_B 为分子 A , B 的分子数密度。由 (31), (32) 及 (28) 式, 并设分子数密度为一, 得到微分散射截面,

$$\frac{d\sigma_{\alpha i \rightarrow r_j}}{d\Omega_{r_j}} = \frac{\mu_{\alpha i} \mu_{r_j}}{(2\pi\hbar)^2} \times \frac{p_{r_j}}{p_{\alpha i}} |g_{r_j \beta i}|^2. \quad (33)$$

这同文献 [3] 引录的表达式是相同的。文中的 $g_{r_j \beta i}$ 是以 $\hbar$ 为单位的。恢复到原来的单位, 并写

$$\hbar g_{r_j \beta i} = T_{r_j \beta i}, \quad (34)$$

$T_{r_j \beta i}$ 为转化矩阵的元素, 则 (33) 式化为:

$$\frac{d\sigma_{\alpha i \rightarrow r_j}}{d\Omega_{r_j}} = \frac{\mu_{\alpha i} \mu_{r_j} p_{r_j}}{(2\pi\hbar^2)^2 p_{\alpha i}} |T_{r_j \beta i}|^2. \quad (35)$$

这就是 Messiah 引录的表示式^[6]。所以我们的结果同散射理论的结果是一致的。这是不难理解的, 因为散射理论的相互作用态与本文的过渡态都是反应系统包括相互作用的哈密顿算符的本征态。

三、反应的宏观速率常数

k_i 是单位体积单位时间内一个分子 A 同一分子 B 反应的速率常数。设属于能级 i 的 A 分子数为 $N_A^{(i)}$, B 分子数为 $N_B^{(i)}$, 则单位体积内的反应速率为:

$$\text{反应速率} = \sum_i k_i N_A^{(i)} N_B^{(i)}. \quad (36)$$

假设反应开始时,反应分子是处于热平衡的,则有

$$\text{反应速率} = \sum_i \frac{N_A N_B}{f_A f_B} k_i g_A^{(i)} g_B^{(i)} \exp - \left(\frac{E_A^{(i)} + E_B^{(i)}}{kT} \right). \quad (37)$$

N_A 为 A 类分子的总数, N_B 为 B 类分子的总数; f_A, f_B 分别为分子 A, B 的分子配分函数, $g_A^{(i)}, g_B^{(i)}$ 分别为它们的统计权重, $E_A^{(i)}, E_B^{(i)}$ 分别为它们的总能量,包括电子运动,核振动,分子转动及分子质心的平动能. k_i 包含矩阵元 $\langle k_1 k_2 \phi(\gamma_i) | V_T | \phi(\beta_i) k_1 \rangle$, β_i 同始态 α_i 的能级相对应, E_{β_i} 是过渡态的能级,因此在 (37) 式中对 i 加和实际也就是对 β_i 的能级加和. 在此情况下, α_i 转化为 β_i . 由于在反应中,系统的态数保持不变,所以 (37) 式可以写为:

$$\text{反应速率} = \frac{N_A N_B}{f_A f_B} \sum_{\beta_i} k_i g_{\beta_i} \exp - \left(\frac{V_0 + E_{\beta_i}}{kT} \right), \quad (38)$$

式中 g_{β_i} 为分子 β_i 的统计权重, E_{β_i} 为 β_i 的能级,它是以势垒的顶上为起点计算的,而 $E_A^{(i)} + E_B^{(i)}$ 是以远离势垒的反应道为起点计算的. V_0 为势垒的高度. 若 $E_A^{(i)} + E_B^{(i)} < V_0$, 则 $k_i = 0$, (37) 式就写成 (38) 式.

f_A, f_B 包含分子的平动的配分函数,各包含系统的体积 V 作为因子. 记

$$C_A = \frac{N_A}{V}, \quad C_B = \frac{N_B}{V}. \quad (39)$$

C_A, C_B 分别为分子 A, B 的浓度. 又记 F_A, F_B 为分子 A, B 的单位体积的配分函数,则 (39) 式化为:

$$\text{反应速率} = \frac{C_A C_B}{F_A F_B} e^{-\frac{V_0}{kT}} \sum_{\beta_i} k_i g_{\beta_i} e^{-\frac{E_{\beta_i}}{kT}}. \quad (40)$$

由此得到反应速率常数 k' 为:

$$k' = (F_A F_B)^{-1} e^{-\frac{V_0}{kT}} \sum_{\beta_i} k_i g_{\beta_i} e^{-\frac{E_{\beta_i}}{kT}}. \quad (41)$$

E_{β_i} 包含过渡态分子的质心平动与绕质心的转动能, k_i 同这两种运动是无关的. 因此, (41) 式对这两部分可以直接加和, 这将出现体积 V^2 的因子. 但 k_i 含有因子 V^{-2} . 两个 V 因子相抵消, 所以 (41) 式的和式不包含体积 V 作为因子, 亦即可以在单位体积下计算 (41) 的和式.

再设过渡态有一个振动自由度的本征频率 ν 很小, 而且 $k_i = \kappa \nu$, κ 为同时间与 β_i 态的能级无关的常数, 则 (41) 式化为:

$$k' = \kappa \frac{kT}{h} \times \frac{F^+}{F_A F_B} e^{-\frac{V_0}{kT}}. \quad (1)$$

F^+ 为过渡态分子去掉一个振动自由度的单位体积的配分函数, 此即是 Eyring 著名的绝对反应速率常数公式.

当然, $k_i = \kappa \nu$ 的假设不一定严格成立, 所以严格的反应速率常数的表达式是 (41) 式.

四、反应速率与反应系统的对称性

1965 年 Woodward 和 Hoffmann^[7] 指出电环合反应的对旋或同旋反应可由电子的最高占据轨道的对称性决定. 接着, Longuet-Higgins 和 Abrahamson^[8] 指出电环合前后分子轨道对称

性相同的反应容易在加热下进行,此种反应规律称为分子轨道对称性守恒定律,对有机化学合成有指导的意义。

此定律可由(16)式及(41)式得到证明。(41)式表明化学反应进行的速率不仅依赖于反应的活化能 V_0 的大小,还依赖于由过渡态到产物态的矩阵元 $\langle k_1 k_2 \phi(r_i) | V_r | \phi(\beta_i) k_1 \rangle$ 的绝对值的大小,后者决定反应的速率常数 k_i 。如果过渡态 β_i 具有某种点群的对称性,则因 V_0 属于此点群的恒等表示, β_i 态与 α_i 态必须属于此点群的相同的不可约表示,否则 α_i 态不能由相互作用 V_0 生成 β_i 态。同理, V_r 也属于此点群的恒等表示, r_i 态与 β_i 态也必须属于相同的不可约表示,否则由 β_i 态通过相互作用 V_r 不能生成 r_i 态。这说明,如果反应系统具有点群对称性(由过渡态的几何构型决定),则反应前后,轨道的对称性必须相同,否则反应不能进行。在讨论电环合或电开环的同旋或对旋反应时, π 轨道的反应系统是有点群对称性的。

本工作得到唐敖庆同志的热心指导与鼓励,谨致深切的谢忱。

参 考 文 献

- [1] Glasstone, S., Laidler, K. J. & Eyring, H., *The Theory of Rate process*, 1941.
- [2] Truhlar, D. G. & Waytt, R. E., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **27**, 1976.
- [3] Choi, B. H. & Tang, K. I., *J. Chem. Phys.*, **61**(1974), 5147.
- [4] Eyring, H., Walter, J. & Kimball, G. E., *Quantum Chemistry*, 1947, 307.
- [5] Leon, M., *Particle Physics: An Introduction*, 1971, 44.
- [6] Messiah, A., *Quantum Mechanics*, vol II, 1962, 836.
- [7] Woodward, R. B. & Hoffmann, R. J., *Am. Chem. Soc.*, **87**(1965), 395.
- [8] Longuet-Higgins, H. C. & Abrahamson, C. W., *ibid.*, **87**(1965), 2045.