《高等物理化学》

（凝聚相）化学动力学部分

史强，qshi@iccas.ac.cn, 82616163

（1）势能面的概念，过渡态理论；
（2）电子转移反应；
（3）激发态能量转移；
（4）吸收发射光谱、时间分辨光谱。

闫亚明，yanyaming@iccas.ac.cn， 62564822
柳燕莺，liuyanying@iccas.ac.cn， 62564822

主要参考书

1. Atkins, Physical Chemistry, 7th Ed., Oxford University Press, 2002. （**主要内容框架**）
2. Chemical Dynamics in Condensed Phases, Abraham Nitzan, Oxford Graduate Texts, 2006.（**理论细节**）
3. Modern Optical Spectroscopy, William W. Parson, Springer-Verlag, 2007.（**现代光谱部分**）

2018.11.15，Lecture 1

（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

1. 势能面 Potential Energy Surface

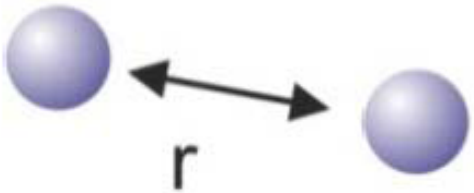
势能面是从分子角度理解化学现象的核心概念

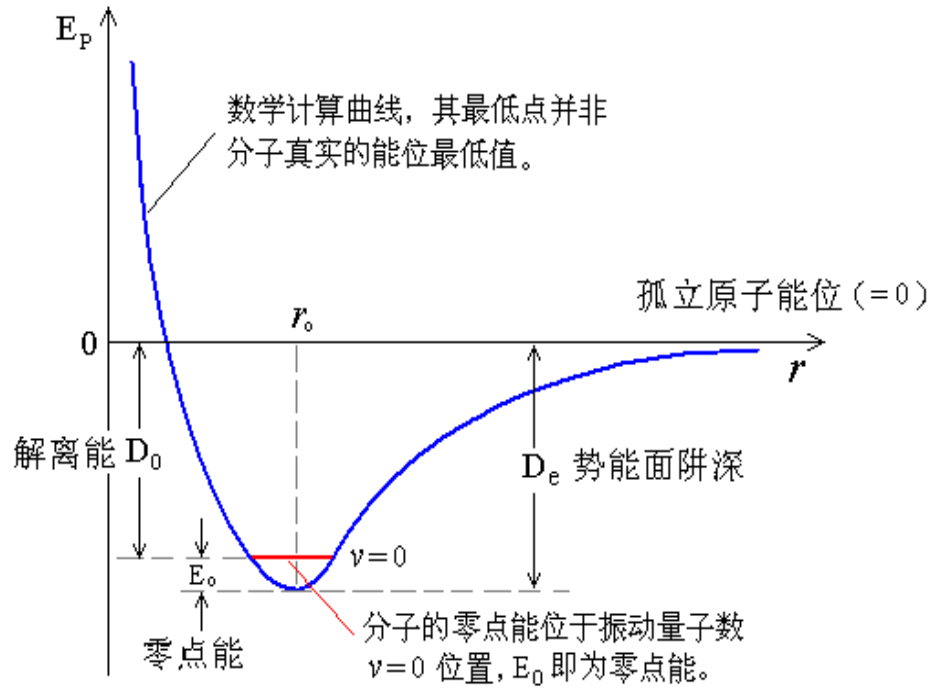
A potential energy surface (PES) describes the energy of a system, especially a collection of atoms, in terms of certain parameters, normally the positions of the atoms.

分子体系势能随原子核坐标变化的函数：E_P(R) （V(R)…）

1. **双原子分子，1个自由度，势能面为一条曲线；**
2. **总自由度3N-6（或3N-5，线性分子）， 势能面 E_P(R) 是一个非常高维的曲面。**

例1：双原子分子势能面





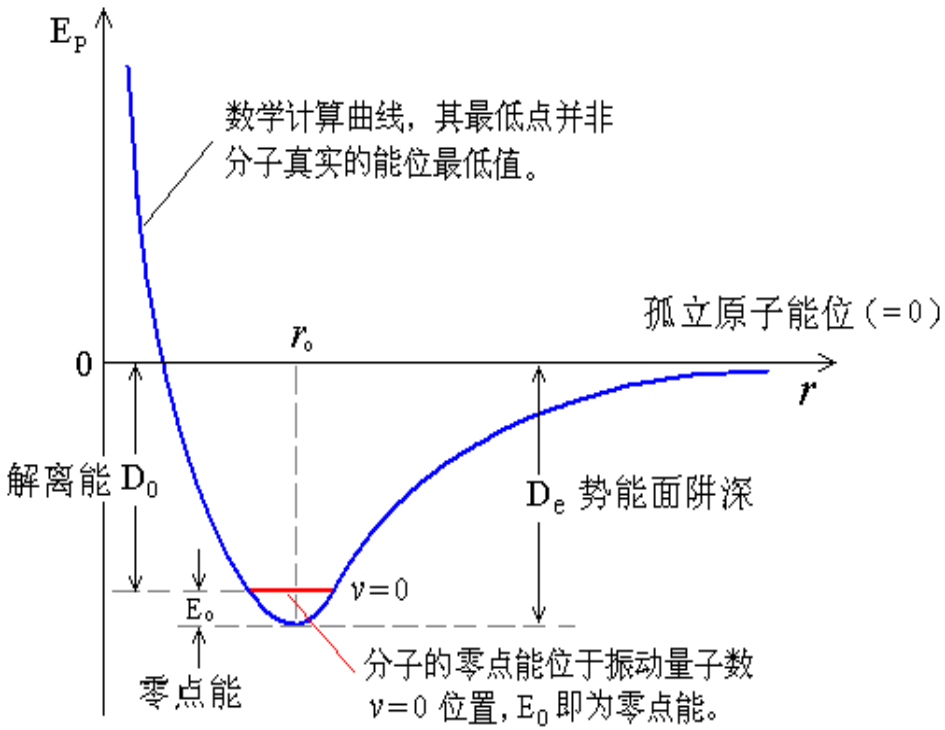
双原子分子的 Morse 势能曲线

1）体系势能在平衡核间距 $r = r_0$ 时最低：

$$E_P(r_0) = -D_e$$

2）当 $r < r_0$，核间有排斥力；

$$E_P(r) = D_e[e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}]$$

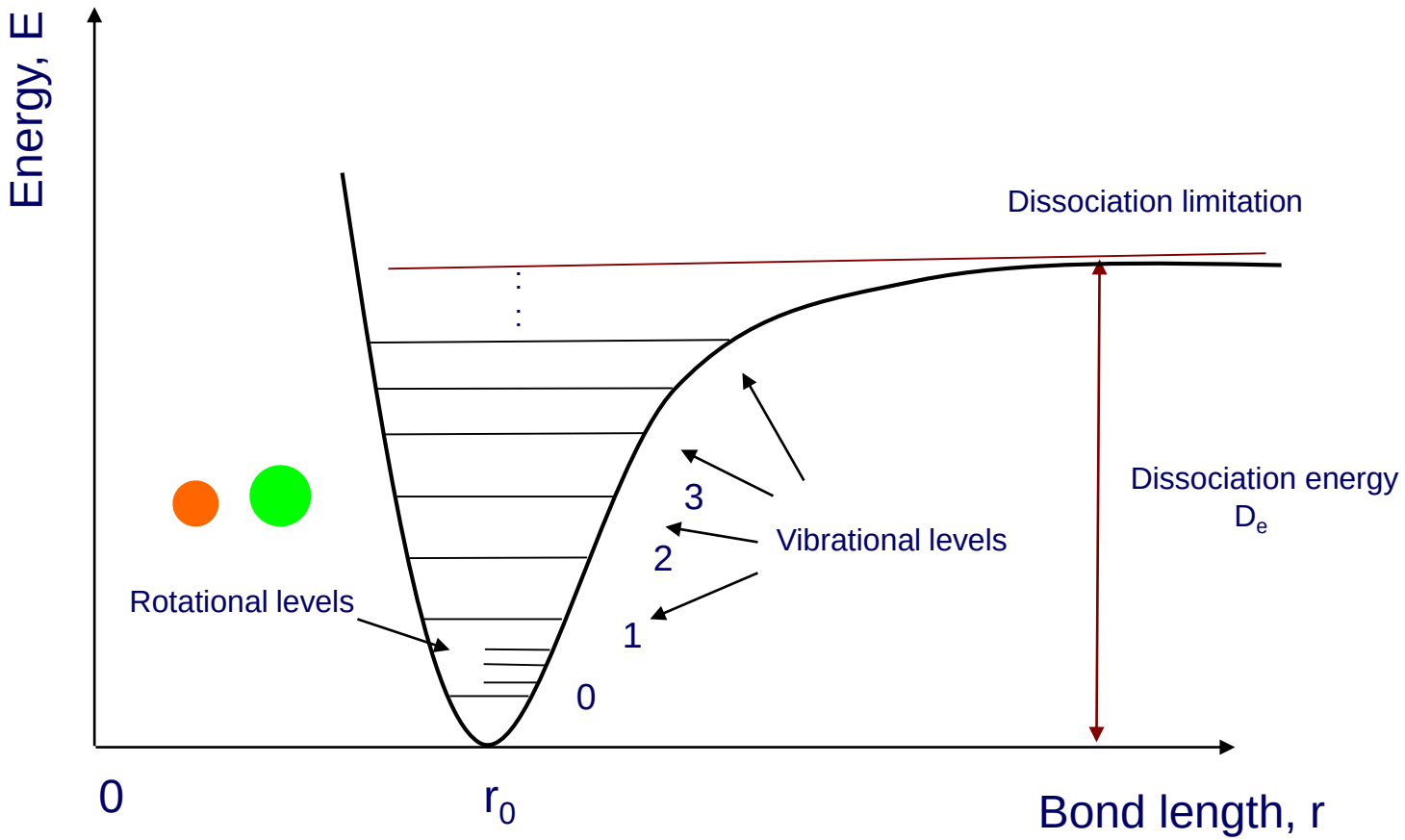


双原子分子的 Morse 势能曲线

3）当 $r > r_0$，核间表现有吸引力（化学键力）。由于零点能，解离能一般小于D_e

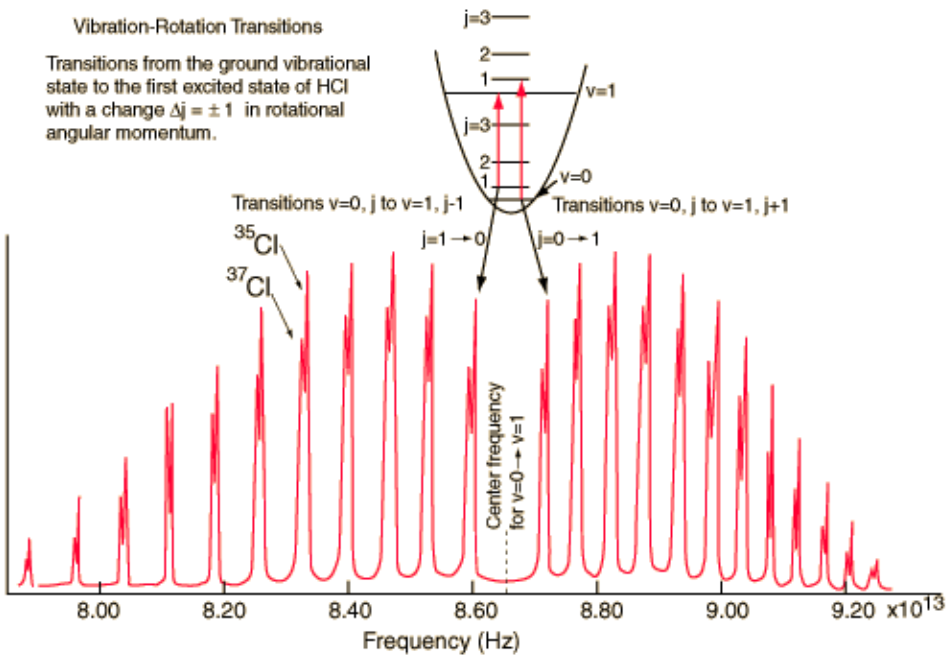
4）势能面极小点对应分子稳定结构—转动光谱

5）势能面具体形式决定分子振动能级



$$k=(d^2U(r)/dr^2)|r_0$$

Example: HCl 振动-转动光谱



- **小分子的势能面可以通过实验拟合，或通过高精度量子化学计算得到**

求解关于电子的薛定谔方程

$$H_{el} = T_{el}(\mathbf{r}) + V_{el-nuc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{el-el}(\mathbf{r})$$

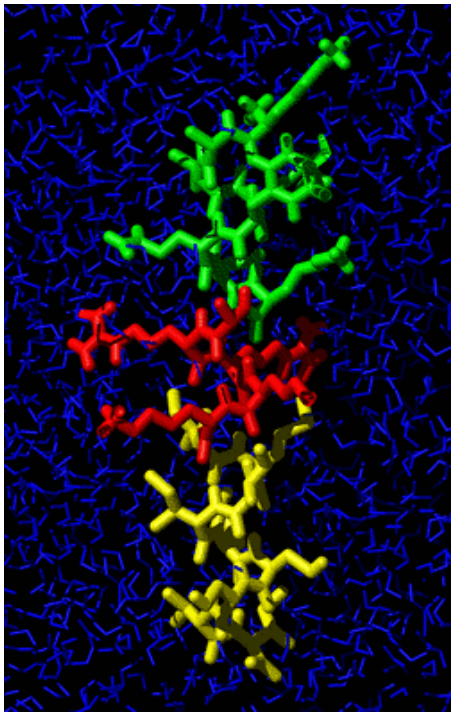
$$H_{\mathrm{el}}(R)\phi_a(r; R) = E_a(R)\phi_a(r; R)$$

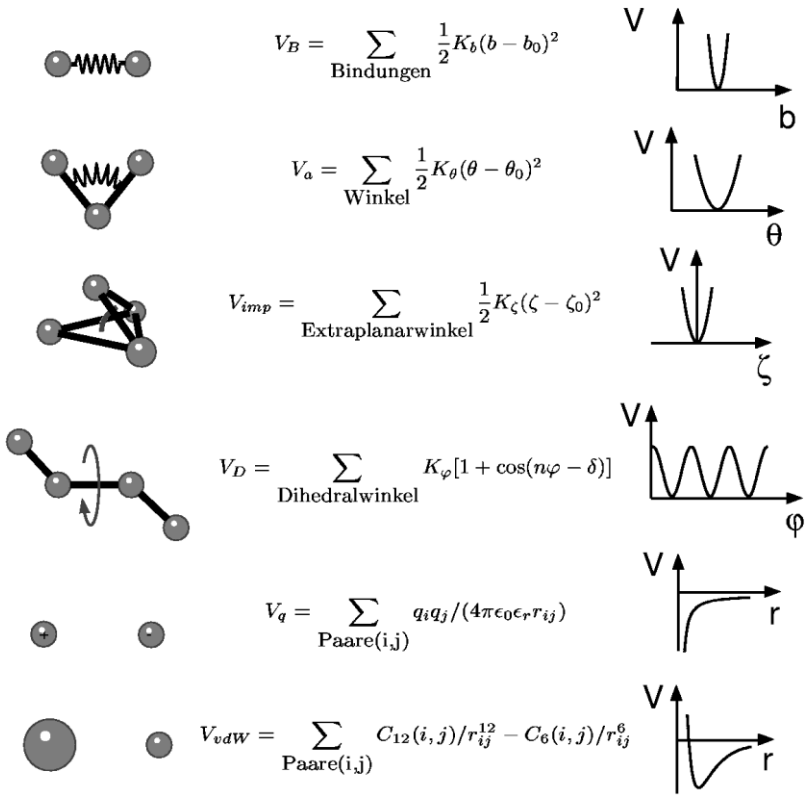
Gaussian,
应用最广

高精度计算

例2：分子力场

大分子体系的势能面一般采用经验模型





QM/MM 方法，2013年诺贝尔化学奖

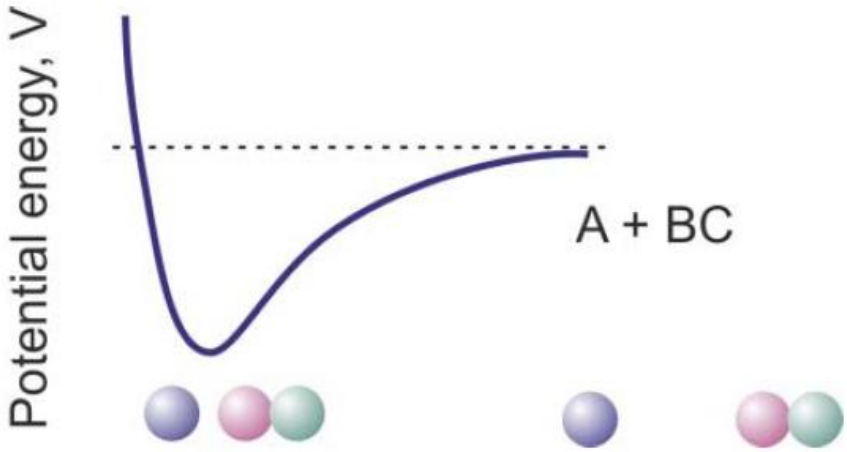
（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

2. 化学反应与过渡态

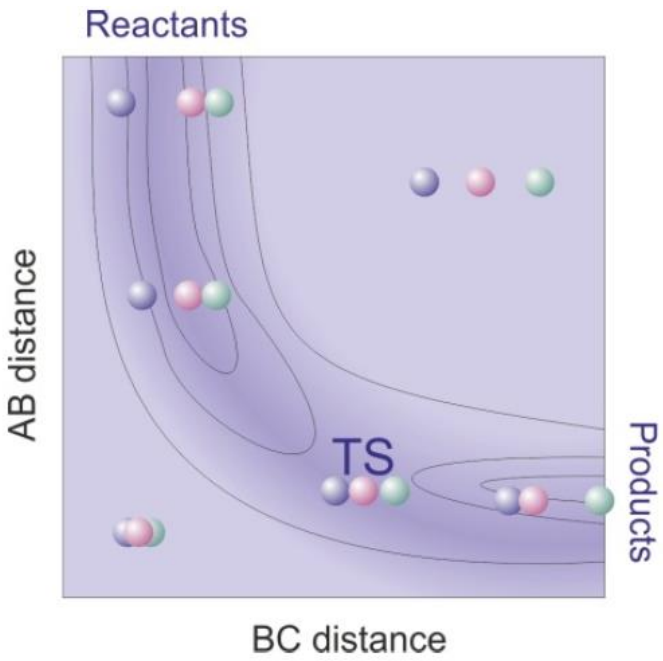
最简单的化学反应

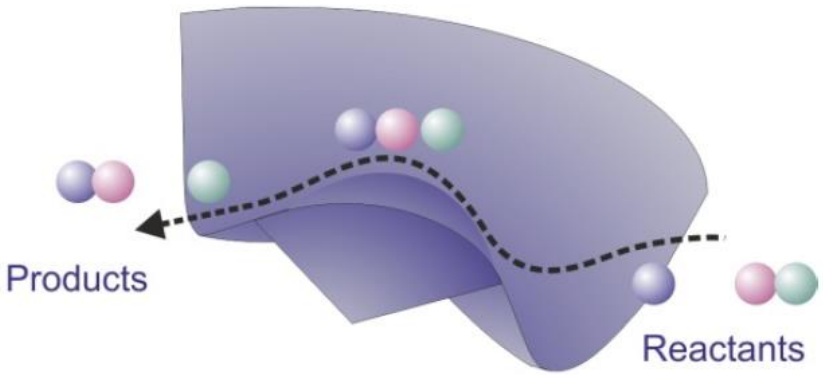
假设三个原子保持共线：两个坐标 r_{AB}，r_{BC}

1维势能面：固定r_{BC}，改变 r_{AB}

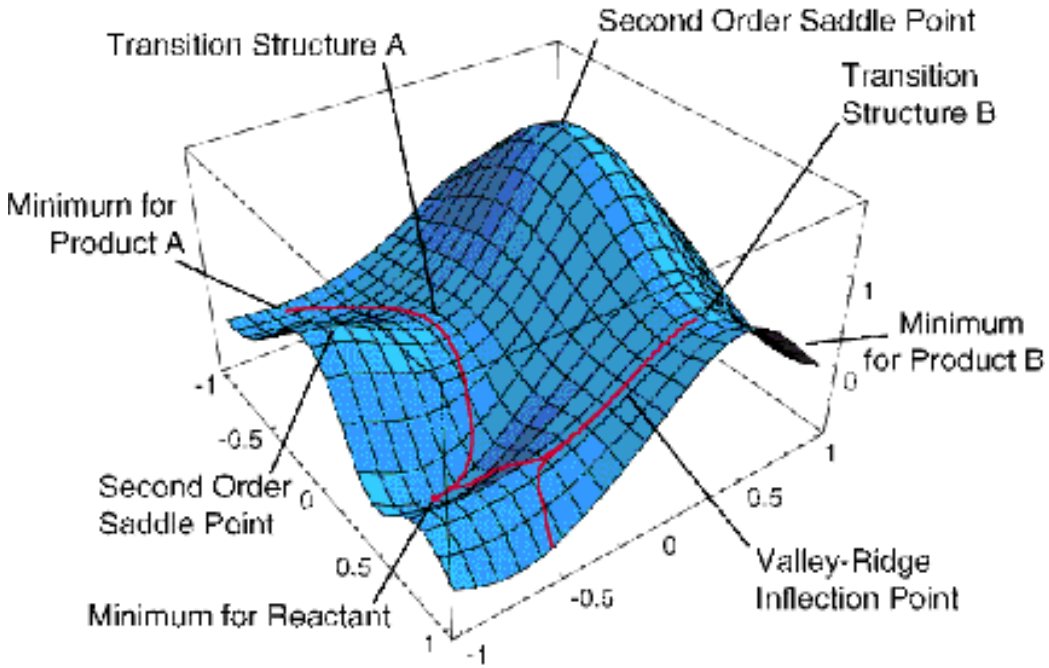


2维势能面：同时改变r_{BC}，r_{AB}





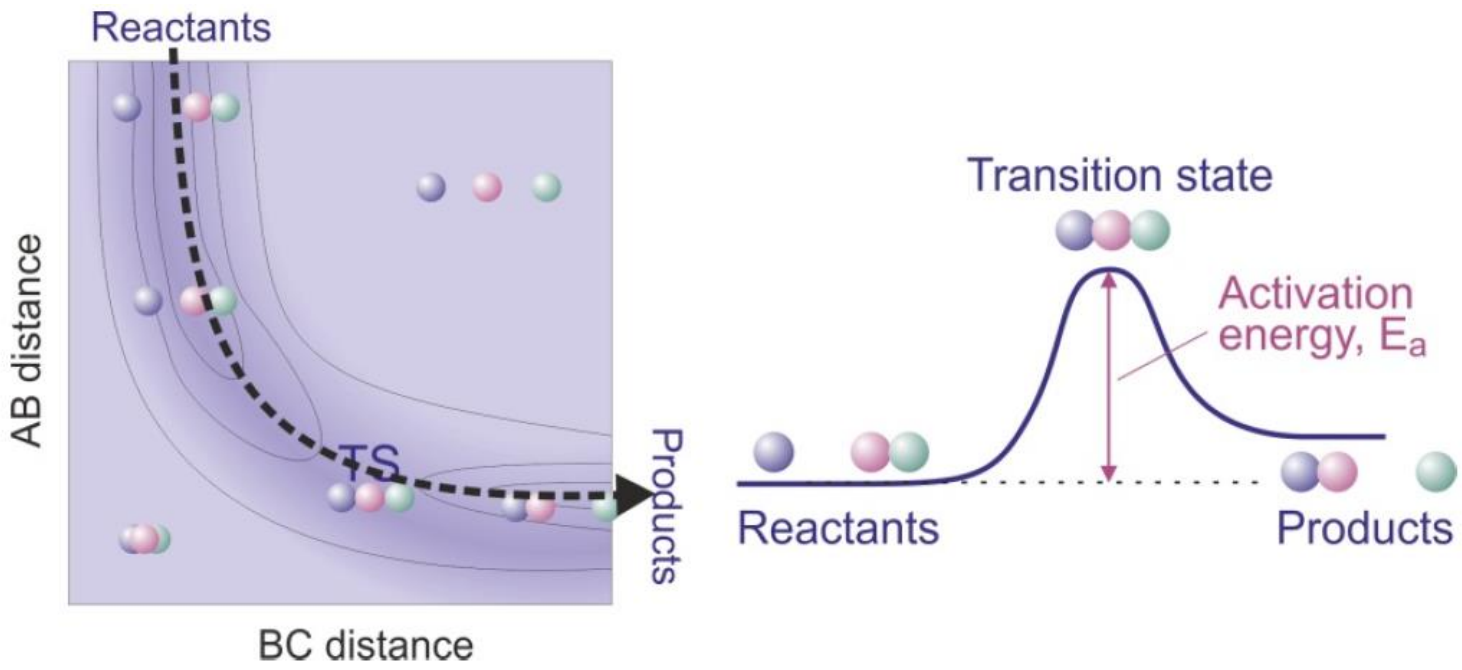
势能面与化学反应



反应物、产物、中间体是势能面上的稳定点

过渡态是势能面上的一阶鞍点（在一个方向上极大，所有其他方向都是极小）

最小能量路径（Minimum Energy Path）

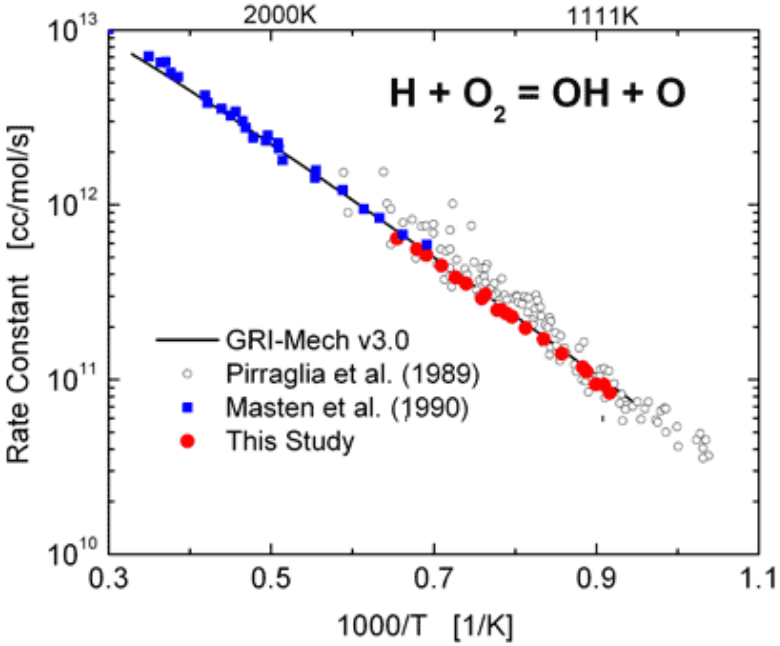


（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

3. 经典过渡态理论：背景

Arrhenius 经验式中

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

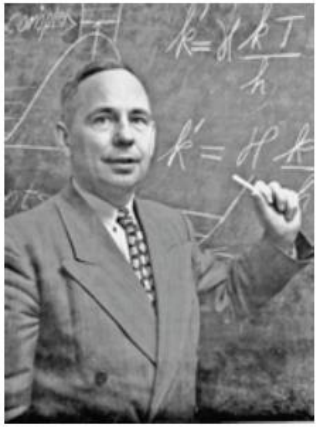


当 **Ea >> RT**，**Ea**、**A** 受温度的影响很小，可认为是常数；

过渡态理论（Transition state theory）

活化络合物（activated complex）假设，Wigner, Eyring

- 反应速率可以由研究势能面鞍点附近的活化络合物得到
- 活化络合物与反应物处在准平衡状态
- 从活化络合物直接分解得到产物



Henry Eyring

$$A + BC \overset{K_c^{\neq}}{\Leftrightarrow} [A \cdots B \cdots C]^{\neq} \xrightarrow{\text{决速步}} AB + C$$

$$K_c^{\neq} = \frac{[A \cdots B \cdots C]^{\neq}}{[A][BC]}$$

$$d[P]/dt = k^{\neq}\,[A\cdots B\cdots C]^{\neq}$$

$$= k^{\neq} \cdot K_c^{\neq}\,[A][BC]$$

$$= k_{obs}\,[A][BC]$$

$$k_{obs} = k^{\neq} \cdot K_c^{\neq}$$

平衡常数 $K_c^{\neq}$ 可用统计热力学或热力学方法求得。

$$K_c^{\neq} = \frac{[ABC]^{\neq}}{[A][BC]} = \frac{q^{\neq}}{q_A \cdot q_{BC}}$$

总体
配分函数

$$= \frac{f^{\neq}}{f_A \cdot f_{BC}} \exp(-\frac{E_a}{RT})$$

相对配分函数
（减去势能极小值）

下一步： $f^{\neq}$

Derivation 1: Reaction coordinate as a vibration

将反应坐标方向的运动作为一维简谐振动

$$q^* = \lim_{\nu \to 0} \frac{1}{1-e^{-h\nu/k_B T}} = \frac{1}{1-(1-h\nu/k_B T)} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

简谐振动配分函数

因此

$$K_c^{\neq} = \frac{k_B T}{h\nu} \frac{f_S^{\neq}}{f_A \times f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$f_S^{\neq}$过渡态配分函数，少一个自由度

关键假设：$k^{\neq} = \nu$

可得

$$k_{obs} = \frac{k_B T}{h} \frac{f_S^{\neq}}{f_A \times f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Derivation 2: Reaction coordinate as a translation

将反应坐标方向的运动作为一维势阱中粒子的平动

$$q^* = \frac{(2\pi m^{\ddagger} k_B T)^{1/2} \delta x}{h}$$

平动配分函数

因此

$$K_c^{\neq} = \frac{(2\pi m^{\neq} k_B T)^{1/2}}{h} \delta x \frac{f_S^{\neq}}{f_A \times f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

粒子的动能为k_BT，因此沿反应方向的速度

$$v^{\ddagger} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^{\ddagger}}\right)^{1/2}$$

关键假设

$$k^{\neq} = \frac{v^{\neq}}{\delta x} = \frac{1}{\delta x}\left(\frac{k_B T}{2\pi m^{\neq}}\right)^{1/2}$$

可得

$$k_{obs} = \frac{k_B T}{h} \frac{f_S^{\neq}}{f_A \times f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

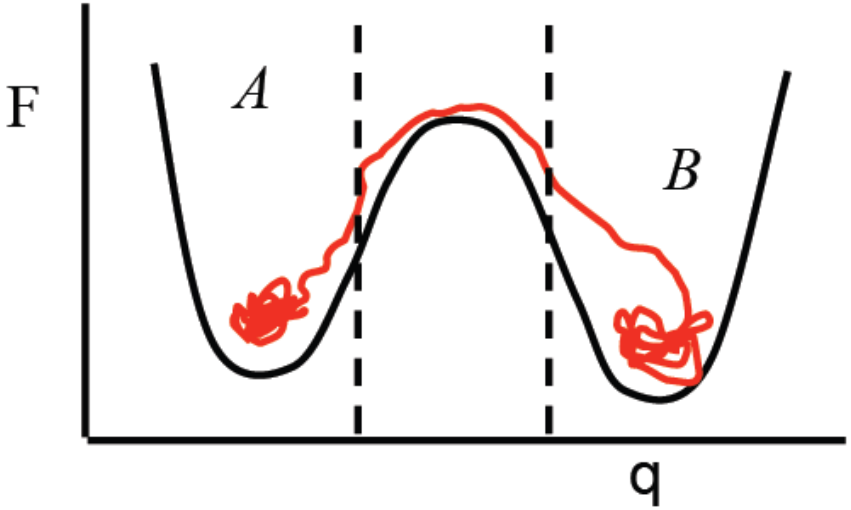
4. 经典过渡态理论：反应流方法

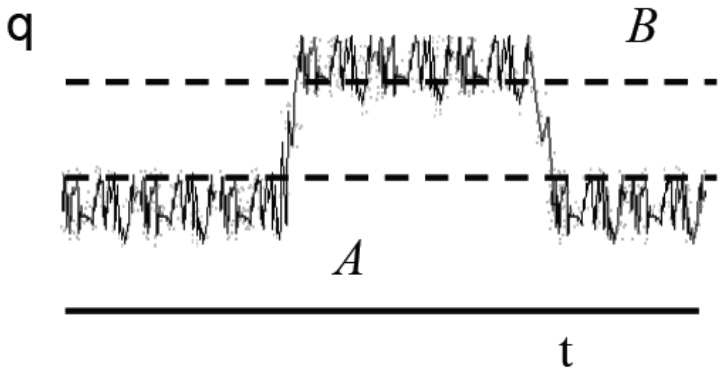
Reactive flux method

发展计算化学反应速率的方法：势能面--〉速率

过渡态理论一个更加严格的解释

- **凝聚相化学反应是一类稀有事件**





化学反应速率的唯象描述

Phenomenological reaction kinetics

单分子反应，如异构化反应

$A \rightleftarrows B,$ $c_A(t)$, $c_B(t)$ 是反应物和产物的几率

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{BA}c_A(t) + k_{AB}c_B(t)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_{BA}c_A(t) - k_{AB}c_B(t),$$

平衡常数K_{eq}定义为

$$K_{\mathrm{eq}} \equiv (\langle c_B \rangle / \langle c_A \rangle) = (k_{BA}/k_{AB}).$$

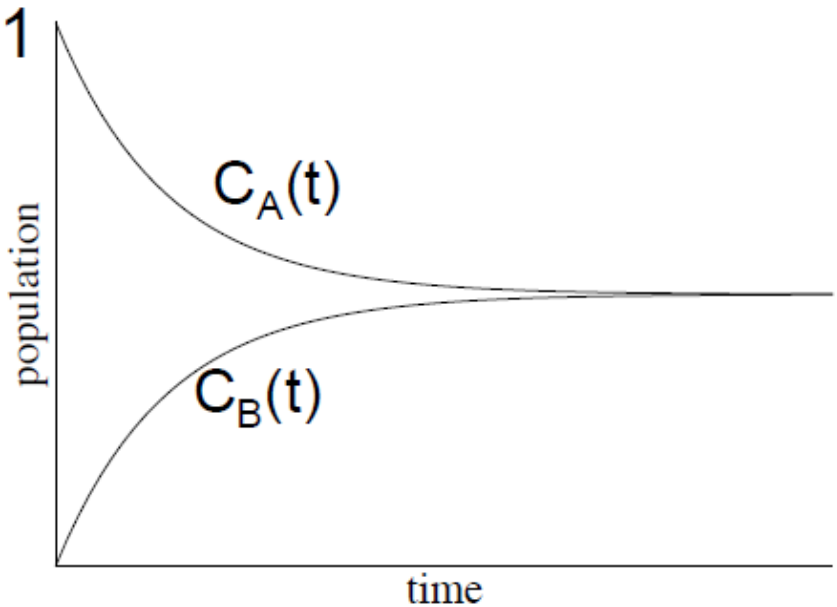
尖括号表示
系综平均

For state A $c_A(t) = \langle c_A \rangle + \Delta c_A(t)$ For state B: $c_B(t) = \langle c_B \rangle - \Delta c_A(t)$

可得 $\Delta c_A(t)$ 的方程 并且 $c_A(t) + c_B(t) = 1$

$$\frac{\mathrm{d}\Delta c_A(t)}{\mathrm{dt}} = -k_{A\to B}\Delta c_A(t) - k_{B\to A}\Delta c_A(t)$$

$$\Delta c_A(t) = \Delta c_A(0)\exp\left[-\left(k_{A\to B} + k_{B\to A}\right)t\right]$$



总的速率

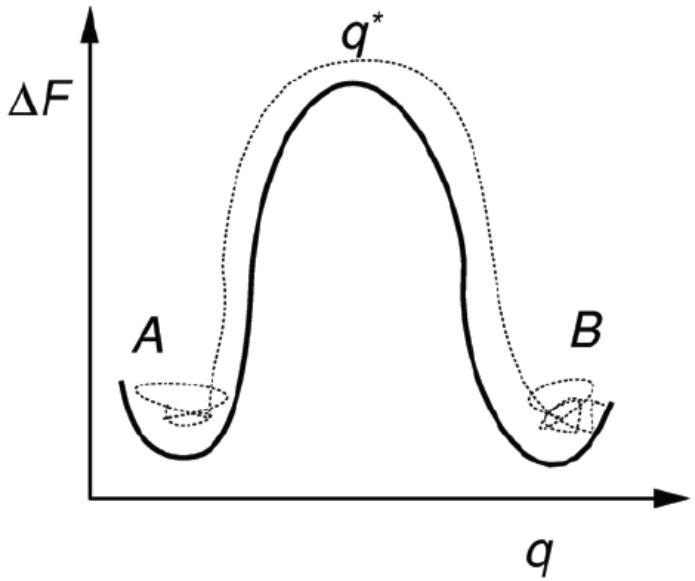
$$k = k_{A\to B} + k_{B\to A}$$

$$\frac{\langle c_A \rangle}{\langle c_B \rangle} = \frac{k_{B\to A}}{k_{A\to B}}$$

化学反应速率的数学定义

$q < q^*$ corresponds to species A

反应物和产物的分界面
Dividing surface



Reaction coordinate

Reactant A: $q < q^*$

Product B: $q > q^*$

Transition state: $q = q^*$

分子处在A态的几率：

$$c_A(t) = H_A[q(t)]$$

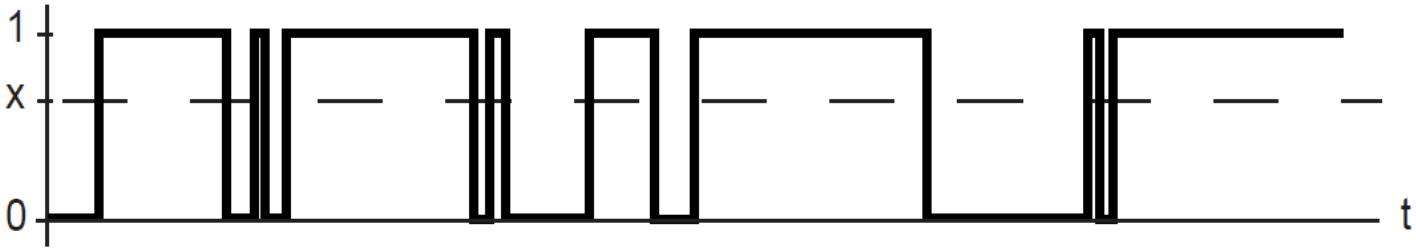
Heaviside 函数：

$$H_A[z] = 1, \qquad z < q^*$$
$$= 0, \qquad z > q^*.$$

速率的微观表达式

需进一步证明

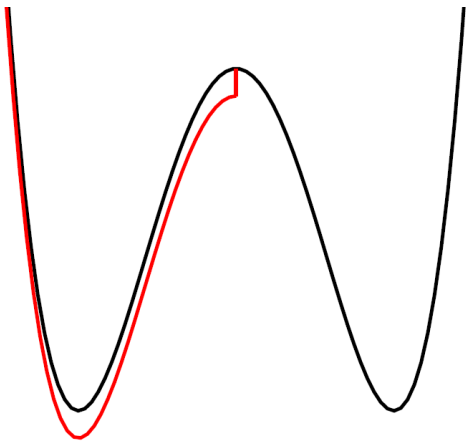
$$e^{-kt} = \frac{\langle \Delta H_A(0) \Delta H_A(t) \rangle}{\langle c_A \rangle \langle c_B \rangle}$$



线性响应理论

在t<0时对势能面加一个扰动

$$V_\varepsilon(q) = V_0(q) - \varepsilon H_A[q(t)]$$



系统在扰动下达到新的平衡，c_A偏离原来数值

$$\Delta c_A = \langle c_A \rangle_\varepsilon - \langle c_A \rangle_0 = \langle H_A \rangle_\varepsilon - \langle H_A \rangle_0$$

其中

$$\langle A \rangle_{\varepsilon/0} = \frac{\int d\Gamma A e^{-\beta V_{\varepsilon/0}}}{\int d\Gamma e^{-\beta V_{\varepsilon/0}}}$$

扰动（ε）很小，一阶近似

扰动后的平衡态

$$\Delta c_A = \langle c_A \rangle_\varepsilon - \langle c_A \rangle_0$$

$$= \frac{\int d\Gamma H_A e^{-\beta V_0}(1+\varepsilon\beta H_A)}{\int d\Gamma e^{-\beta V_0}(1+\varepsilon\beta H_A)} - \frac{\int d\Gamma H_A e^{-\beta V_0}}{\int d\Gamma e^{-\beta V_0}}$$

$$= \varepsilon\beta\left[\langle H_A^2 \rangle_0 - \langle H_A \rangle_0^2\right] = \varepsilon\beta\left[\left\langle \left(\Delta H_A\right)^2 \right\rangle\right]$$

$$\Delta H_A = H_A - \langle H_A \rangle_0 \qquad H_A^2 = H_A,$$

$$\Delta c_A(0) = \varepsilon\beta\left[\langle H_A \rangle_0 - \langle H_A \rangle_0^2\right] = \varepsilon\beta\langle H_A \rangle_0\left(1 - \langle H_A \rangle_0\right) = \varepsilon\beta\langle c_A \rangle\langle c_B \rangle$$

在t=0时刻，撤去扰动 $V(q)=V_0(q)$

A 在$V_0(q)$势能面上，以扰动后的平衡态为初始分布演化

$$\Delta c_A(t)=\langle H_A(t)\rangle_\varepsilon-\langle H_A\rangle_0$$

$$=\frac{\int d\Gamma H_A(t)e^{-\beta V_0}(1+\varepsilon\beta H_A)}{\int d\Gamma e^{-\beta V_0}(1+\varepsilon\beta H_A)}-\frac{\int d\Gamma H_A e^{-\beta V_0}}{\int d\Gamma e^{-\beta V_0}}=\varepsilon\beta\langle\Delta H_A\Delta H_A(t)\rangle_0$$

$$\frac{\Delta c_A(t)}{\Delta c_A(0)}=\frac{\langle\Delta H_A(0)\Delta H_A(t)\rangle}{\langle c_A\rangle\langle c_B\rangle}$$

而又唯象公式，总速率k满足 $$\frac{\Delta c_A(t)}{\Delta c_A(0)}=e^{-kt}$$

两边同时求时间导数

$$-ke^{-kt} = \frac{\langle \Delta H_A(0)\Delta \dot{H}_A(t)\rangle}{\langle c_A\rangle\langle c_B\rangle} \qquad \Delta \dot{H}_A(t) = \frac{dH_A(t)}{dt}$$

设速率足够小 $kt \ll 1,$

$$-k \approx \frac{\langle \Delta H_A(0)\Delta \dot{H}_A(t)\rangle}{\langle c_A\rangle\langle c_B\rangle}$$

$$\frac{\langle c_A\rangle}{\langle c_B\rangle} = \frac{k_{B\to A}}{k_{A\to B}}$$

$$k = k_{A\to B} + k_{B\to A} = \frac{k_{A\to B}}{\langle c_B\rangle}$$

$$\langle c_A\rangle + \langle c_B\rangle = 1$$

得到

$$-k_{A\to B} \approx \frac{\langle \Delta H_A(0)\Delta \dot{H}_A(t)\rangle}{\langle c_A\rangle}$$

为了进一步计算，首先我们证明

$$-ke^{-kt}=\frac{\left\langle \Delta H_A(0)\Delta \dot{H}_A(t)\right\rangle}{\left\langle c_A\right\rangle\left\langle c_B\right\rangle}=-\frac{\left\langle \Delta \dot{H}_A(0)\Delta H_A(t)\right\rangle}{\left\langle c_A\right\rangle\left\langle c_B\right\rangle}$$

原因如下

$$\frac{d}{dt}\left\langle A(t)B(t+\tau)\right\rangle=0$$

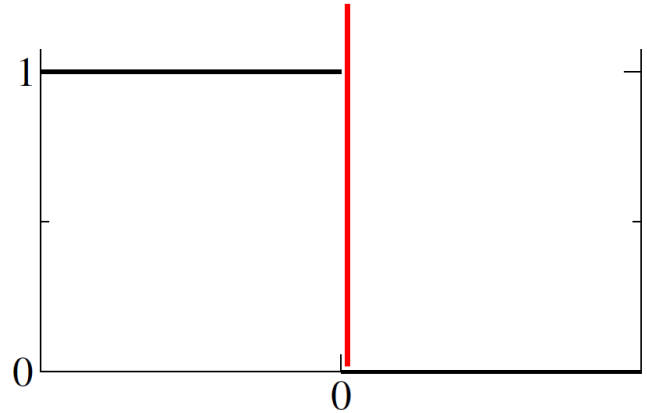
平稳过程，只与时间差有关

$$\left\langle \dot{A}(t)B(t+\tau)\right\rangle+\left\langle A(t)\dot{B}(t+\tau)\right\rangle=0$$

$$\left\langle \dot{A}(t)B(t+\tau)\right\rangle=-\left\langle A(t)\dot{B}(t+\tau)\right\rangle$$

$$\left\langle \dot{A}(0)B(\tau)\right\rangle=-\left\langle A(0)\dot{B}(\tau)\right\rangle$$

$$\dot{H}_A(0) = \frac{\partial H_A(q)}{\partial q}\dot{q}(0)$$
$$= -\delta(q - q^*)\dot{q}(0)$$



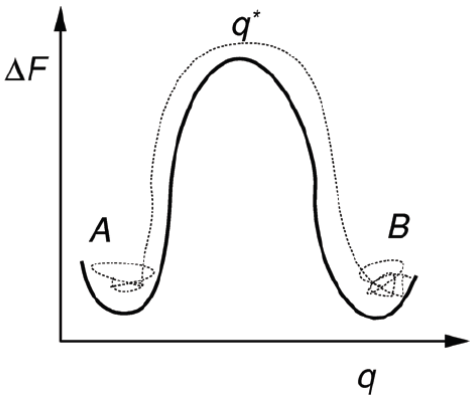
$$-\langle H_A(0)\dot{H}_A(t)\rangle = -\langle \dot{q}(0)\,\delta[q(0) - q^*]H_A[q(t)]\rangle$$
$$= \langle \dot{q}(0)\,\delta[q(0) - q^*]H_B[q(t)]\rangle,$$

$$H_B[z] = 1 - H_A[z] = 1, \qquad z > q^*,$$
$$= 0, \qquad z < q^*,$$

第二步利用了速度平均值为0 $\langle \dot{q}(0)\delta[q(0) - q^*]\rangle = 0.$

物理意义：初始位置位于分界点（面）上，速度的平均值为0

将以上结果带入 $$-k_{A\to B} \approx \frac{\langle \Delta H_A(0)\Delta \dot{H}_A(t)\rangle}{\langle c_A\rangle}$$



从而得到用流关联函数表达的反应速率公式

Bennett-Chandler公式

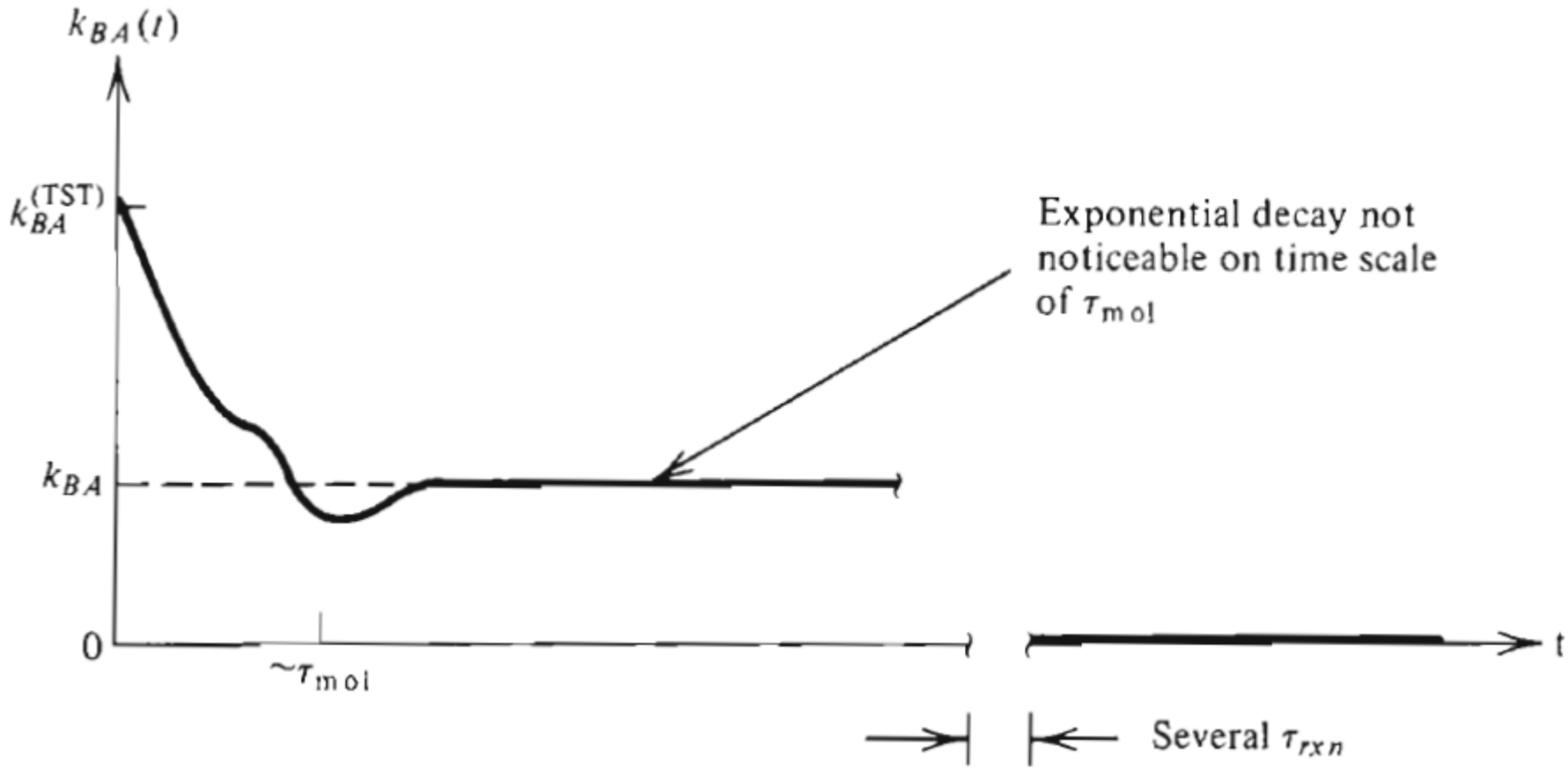
$$k_{A\to B} = \frac{\langle \delta(q-q^*)\dot{q}(0)H_B(q(t)\rangle}{\langle c_A\rangle}$$

处在过渡态（分界面）

初始速度

产物几率

$$k_{BA} = x_A^{-1}\langle v(0)\delta[q(0) - q^*]H_B[q(\Delta t)]\rangle.$$



可以从计算机模拟得到反应速率

推导过渡态理论

$$k_{A\to B}(t)=\frac{\left\langle \dot{q}(0)\delta\left(q(0)-q^*\right)\theta\left(q(t)-q^*\right)\right\rangle}{\left\langle \theta\left(q^*-q\right)\right\rangle}$$

θ为Heaviside函数

Let us consider the limit: t → 0⁺

$$\lim_{t\to 0^+}=\theta\left(q(t)-q^*\right)=\theta\left(\dot{q}(t)\right)$$

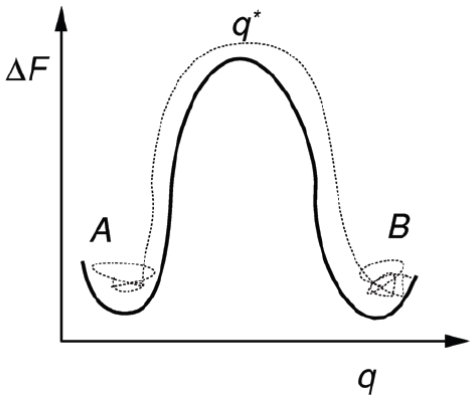
This gives:

$$k_{A\to B}^{TST}=\frac{\left\langle \dot{q}(0)\delta\left(q(0)-q^*\right)\theta\left(\dot{q}\right)\right\rangle}{\left\langle \theta\left(q^*-q\right)\right\rangle}$$

对上式积分

$$k_{A\to B}^{tst}=\sqrt{\frac{k_BT}{2\pi m}}\frac{\exp\left(-\beta V_0(q^*)\right)}{\int_{q<q^*}dq\exp\left(-\beta V_0(q)\right)}$$

$$k_{A\to B}^{TST} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \frac{\exp\left(-\beta U\left(q^*\right)\right)}{\int\limits_{q<q^*} dq \exp\left(-\beta U\left(q\right)\right)}$$



$$U(q) \approx V_A - \frac{1}{2} m\omega_0^2 (q - q_A)^2$$

$$k_{A\to B}^{TST} = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

从反应流公式认识TST

- 玻尔兹曼因子来自过渡态（分界面），实际上没有”活化络合物”
- 时间尺度的分离在于化学反应速率远慢于分子运动；
- 过渡态理论给出经典反应速率的上限
- Recrossing问题
- 反应分界面定义的问题

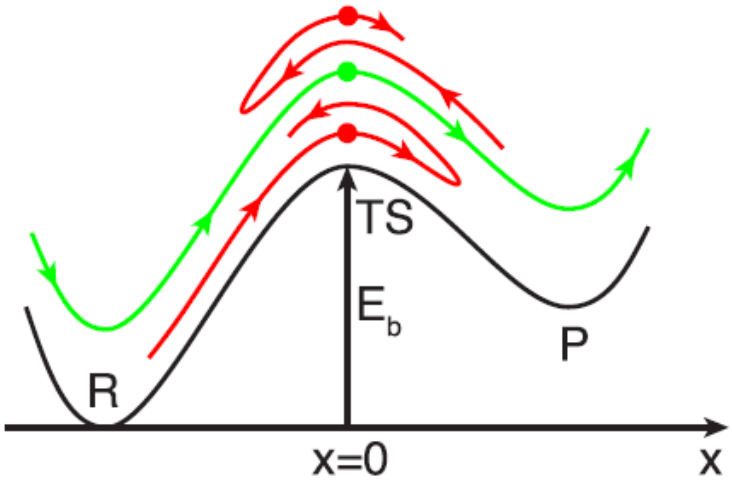
Recrossing问题

$$k_{A\to B} = \frac{\langle \delta(q-q^*)\dot{q}(0)H_B(q(t)\rangle}{\langle c_A \rangle}$$

TST假设： 初始速度大于零都发生反应，初始速度小于零都不发生反应，

- 初始速度大于零，但是没有反应
- 初始速度小于零，但是发生反应

两种情况都导致速率减小



绿色：理想轨迹
红色：存在recrossing轨迹

经典过渡态理论

- **经典情况下，k_{TST}给出的是化学反应速率的上限**

Recrossing 部分的贡献

v>0，原来部分有效的轨迹现在没有贡献了

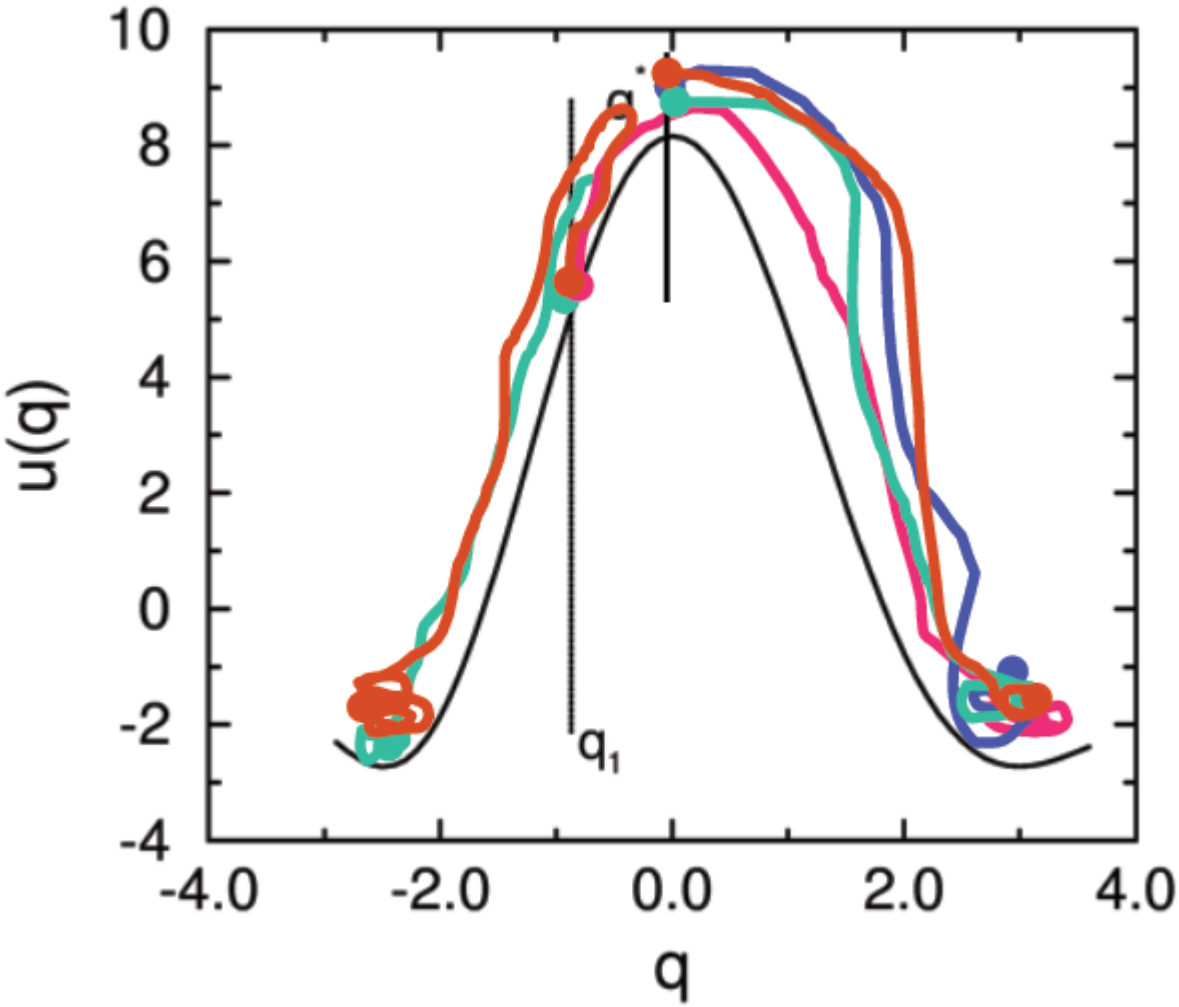
v<0，因为初始速度是负的，所以贡献一个负值

所以考虑Recrossing效应的速率小于k_{TST}

$$k = \kappa k_{TST}$$

透射系数 κ 小于1

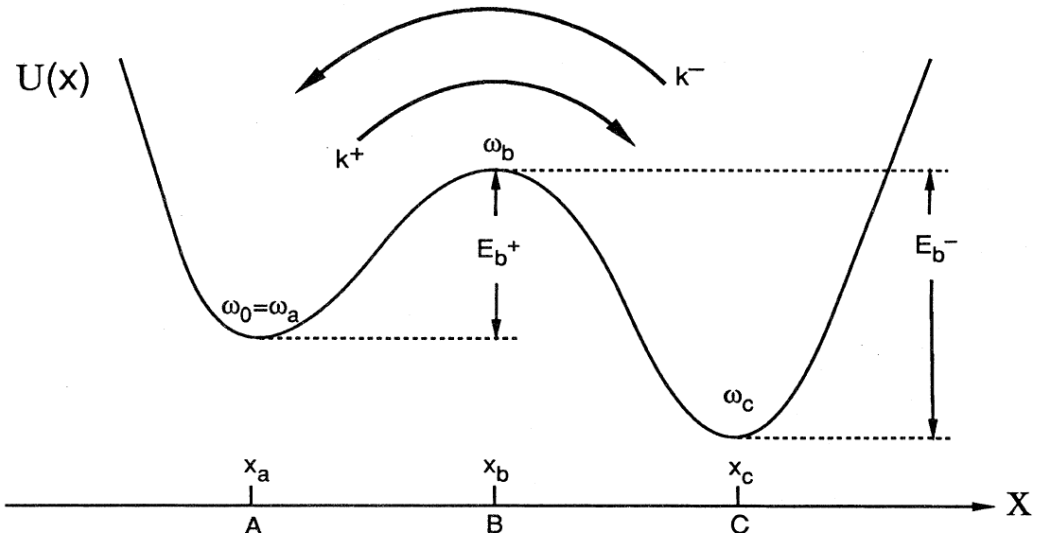
反应分界面定义的问题



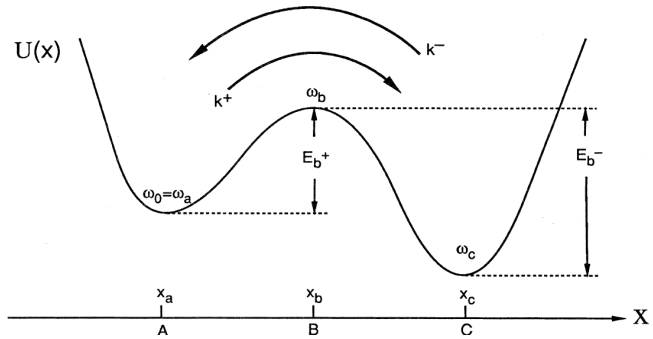
变分过渡态方法：定义分界面使速率最小

（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

Kramers 速率理论



- 一维单/双势阱中的布朗运动
- 更加数学化
- 凝聚相反应和阻尼、黏度的关系



Paul Langevin
1872-1946

Robert Brown
1773-1858

朗之万方程

$$\dot{x} = v$$

$$\dot{v} = -\frac{1}{m}\frac{dV(x)}{dx} - \gamma v + \frac{1}{m}R(t)$$

阻尼项　　随机力

$$\langle R(0)R(t)\rangle = 2\gamma m k_B T \delta(t); \qquad \langle R\rangle = 0$$

涨落-耗散关系

Fokker-Planck方程

$$\frac{\partial P(x,v;t)}{\partial t} = \frac{1}{m}\frac{dV}{dx}\frac{\partial P}{\partial v} - v\frac{\partial P}{\partial x} + \gamma\left[\frac{\partial}{\partial v}(vP) + \frac{k_B T}{m}\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right]$$

V(x)是势能面（曲线）。

V(x)=0对应（**x,v**）空间的扩散运动

Strong Friction (强阻尼，过阻尼**)**条件下

$$\frac{\partial P(\mathbf{x},t)}{\partial t} = \frac{1}{\gamma}\nabla\cdot(P(\mathbf{x},t)\nabla V(\mathbf{x})) + D\nabla^2 P(\mathbf{x},t)$$

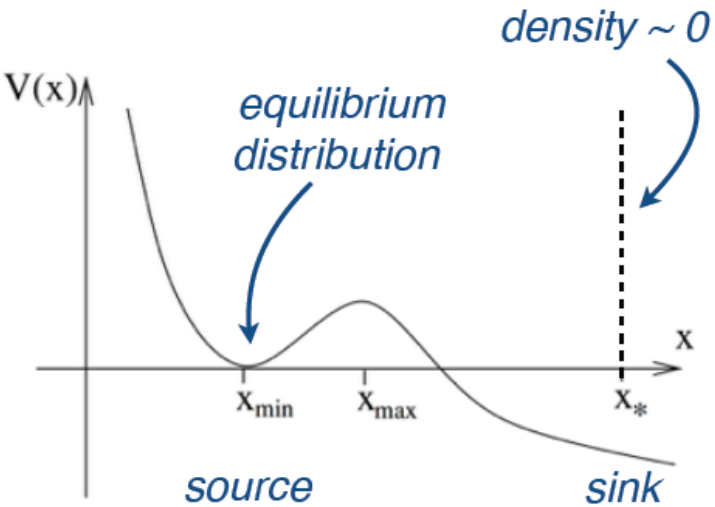
过阻尼极限

势阱部分：反应物

$$V(x) \approx \frac{1}{2}\omega_{\min}^2 (x - x_{\min})^2$$

势垒部分：过渡态

$$V(x) \approx V_b - \frac{1}{2}\omega_{\max}(x - x_{\max})^2$$



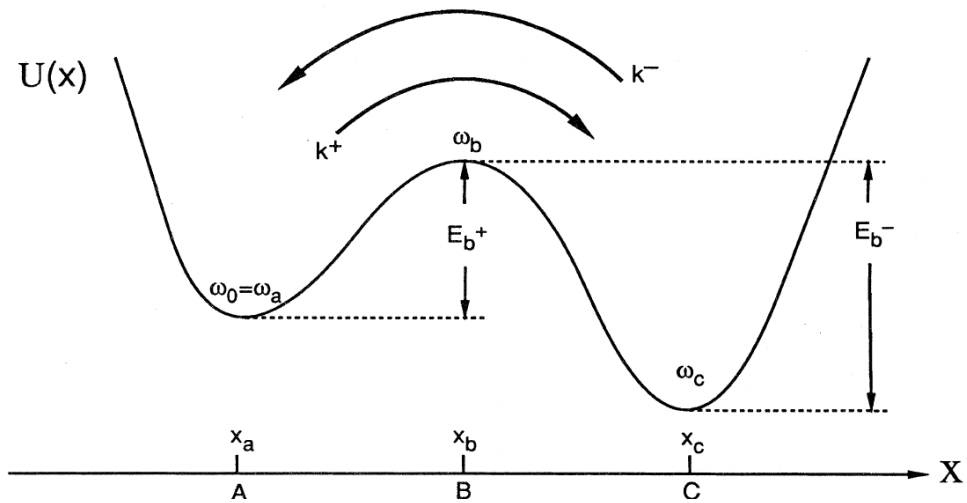
$$P(x, t=0) = \sqrt{\frac{\omega_{\min}^2}{2\pi k_B T}} e^{-\omega_{\min}(x - x_{\min})^2 / 2k_B T}$$

$$J = \underbrace{\frac{\omega_{\max}}{\gamma}}_{\text{kappa}} \underbrace{\frac{\omega_{\min}}{2\pi} e^{-V_{\max}/k_B T}}_{\text{TST rate}}$$

Diffusion controlled region

（空间）扩散控制区

低阻尼极限

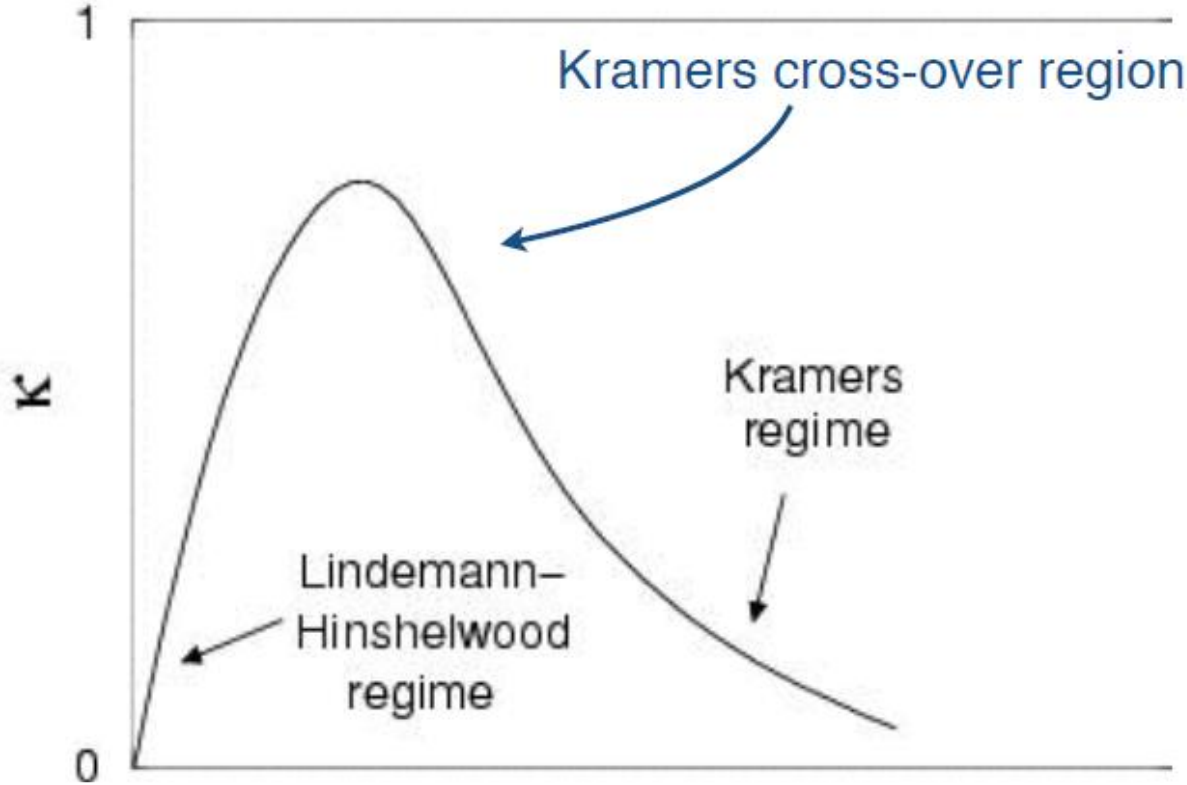


$$k = p\gamma \frac{I(E_{\max})}{k_B T} \frac{\omega_{\min}}{2\pi} e^{-V_{\max}/k_B T}$$

p: 产物和反应物比例（对称双势阱**p=1/2**）

I: 作用量，类似总能量的（近似）守恒量

Energy dissipation controlled region **能量耗散控制区**



weak coupling:

$$k = p\gamma \frac{I(E_{\max})}{k_B T} \frac{\omega_{\min}}{2\pi} e^{-V_{\max}/k_B T}$$

$$\kappa \sim \gamma$$

if $\gamma \to 0$ then $\kappa \to 0$

over-damped coupling:

$$k = \frac{\omega_{\max}}{\gamma} \frac{\omega_{\min}}{2\pi} e^{-V_{\max}/k_B T}$$

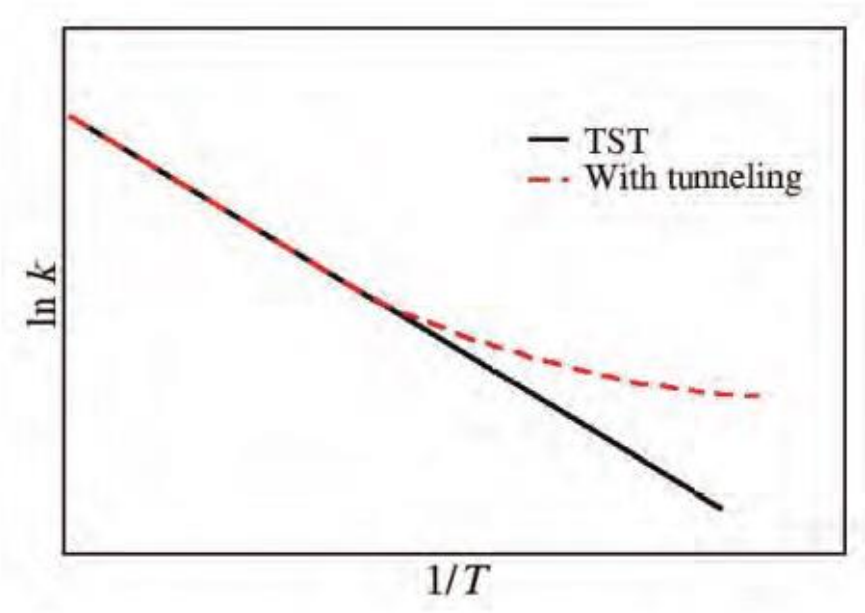
$$\kappa \sim \gamma^{-1}$$

if $\gamma \to \infty$ then $\kappa \to 0$

（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

量子力学效应

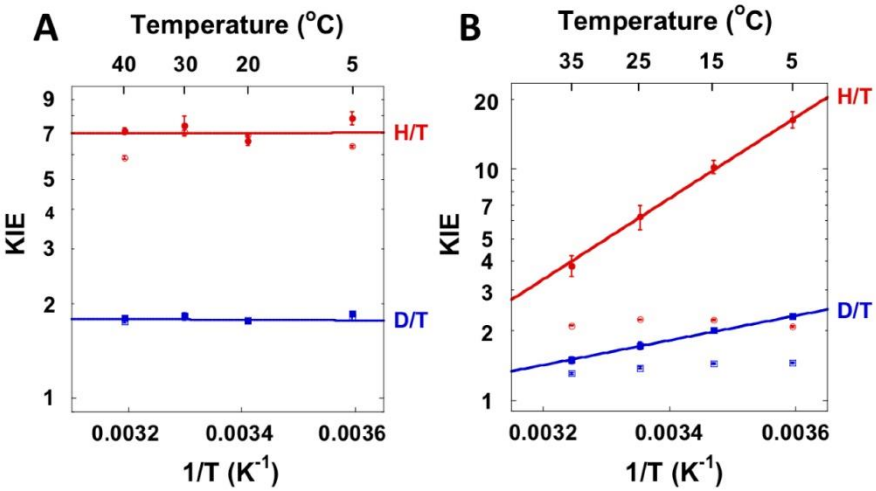
隧穿效应



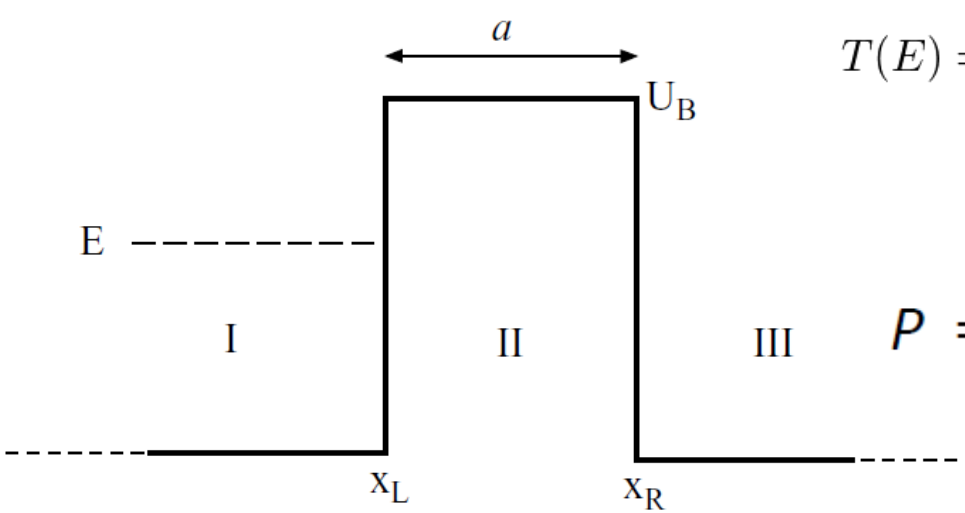
低温下
Arrhenius曲线偏离直线

动力学同位素效应
Kinetic isotope Effect, KIE

不同同位素速率不同



隧穿效应



$$T(E) = \exp\left[-\frac{2\pi}{\hbar}\int_{x_L}^{x_R} dx\sqrt{2m|E-V(x)|}\right]$$

$$P = \exp\left[-2\left(\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}\right)^{1/2} a\right]$$

- 势垒越高，宽度越大，透射几率越小
- 质量越大，透射几率越小
- 低温下仍然存在

隧穿效应和热激活反应同时存在，不同条件下贡献不同（低温、轻原子如H可能重要）

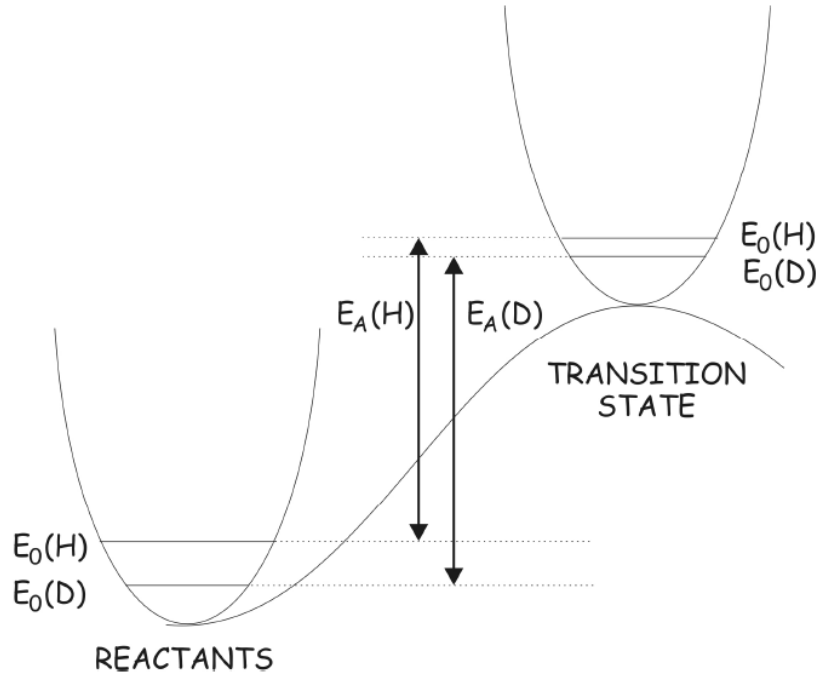
动力学同位素效应

1. 隧穿效应，质量轻的原子隧穿贡献大

2. 零点能修正

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

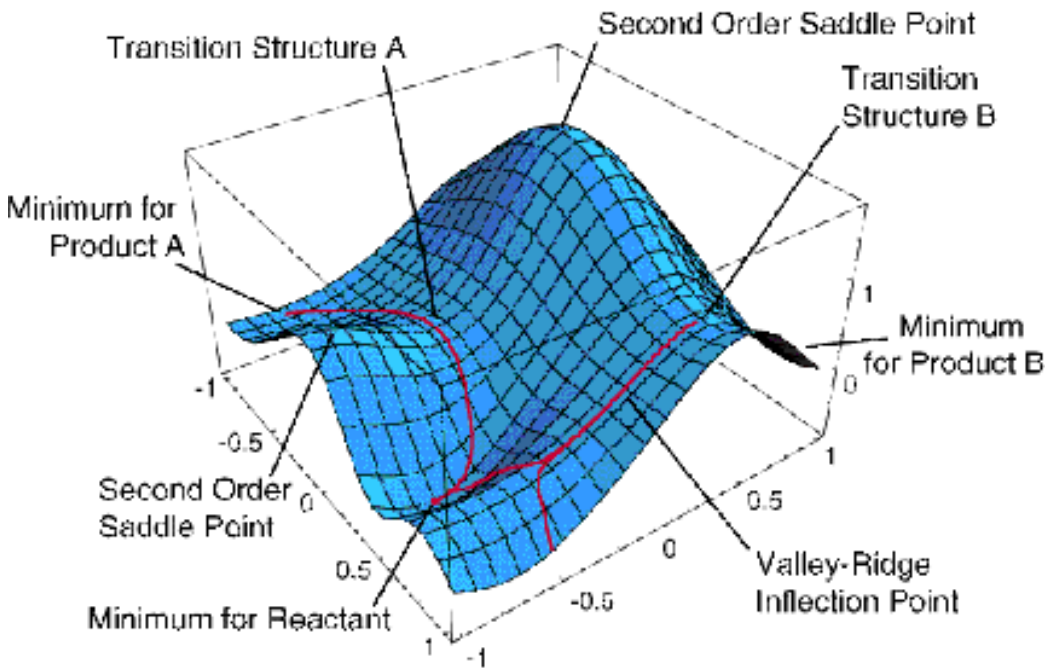
$$E_a = \left(V_{SP} + \sum_i^{D-1} \frac{h\nu_{\ddagger,i}}{2}\right) - \left(V_{min} + \sum_i^{D} \frac{h\nu_{R,i}}{2}\right)$$



室温下，零点能引起的H/D KIE可以到3-5

（1）势能面的定义及例子
（2）化学反应与过渡态
（3）经典过渡态速率1
（4）经典过渡态速率2：反应流理论
（5）经典过渡态速率3：Kramers理论
（6）量子力学效应
（7）小结

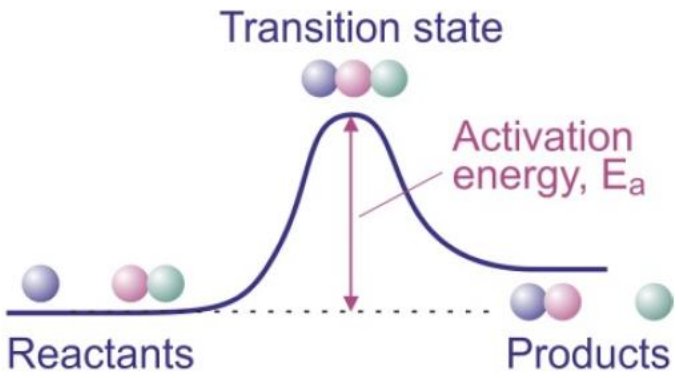
小结1：势能面的概念



- 势能面极小点决定分子稳定构型和性质
- 一阶鞍点为过渡态
- 最小能量路径

小结2：过渡态理论（TST）

$$k_{TST} = A \cdot e^{-E_a/RT}$$



Bennett-Chandler方法

$$k_{A\to B} = \frac{\langle \delta(q-q^*)\dot{q}(0)H_B(q(t)\rangle}{\langle c_A \rangle}$$

分子构型放在过渡态（分界面）

初始速度

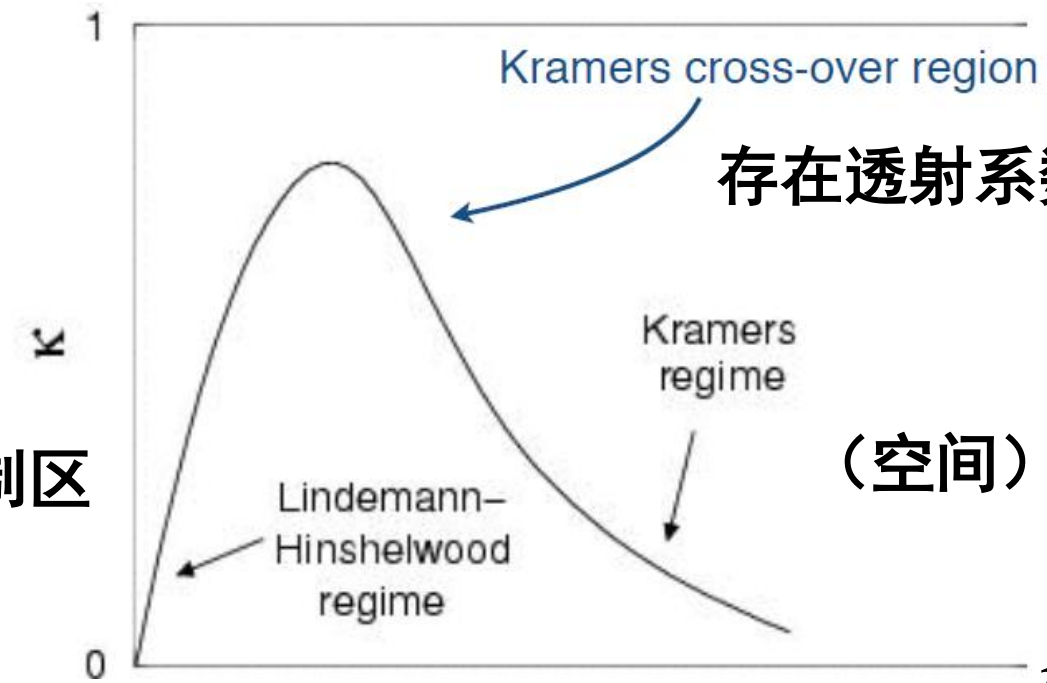
产物几率

$$k = \kappa k_{TST}$$

透射系数小于1，TST给出经典速率上限

小结3：Kramers 速率理论

阻尼（溶剂）对透射系数的影响



存在透射系数最大的位置

能量耗散控制区

（空间）扩散控制区

$$\kappa \sim \gamma$$

$$\kappa \sim \frac{1}{\gamma}$$

小结４：对过渡态理论的修正

$$k = \alpha_{tunnuling} \kappa_{recrossing} \kappa_{ZPE} k_{TST}^{classical}$$

隧穿修正

反复穿越
交叉面修正

零点能修正

一些没有涉及的问题

- 反应速率的碰撞理论：气相理论模型
- 小分子反应速率：量子散射理论；经典轨线方法；RRKM理论（气相小分子反应）
- 变分过渡态理论（VTST）
- 量子速率理论