其中一个单重态和三重态的交叉缝隙的能量 (为 20kcal/mol) 时, 体系就很容易到达这个单重态和三重态之间的交叉缝隙. 此外, 在 $^3A''(1)$ 势能面上得到的反应截面在高能处有轻微的下降趋势 [图 8-8(b)], 说明了在高碰撞能下, 碰撞能对到 $^3A''(1)$ 态的非绝热跃迁的辅助作用与其对到其他态的跃迁的辅助作用相比, 要弱一些.

图 8-9 是初始波包在 $^3A'$ 势能面上, 渐近地对应反应物精细结构 $O(^3P_0)+H_2$ 的计算结果. 最大的由自旋–轨道耦合导致的非绝热跃迁是发生在到 $^3A''(1)$ 态的跃迁过程中, 分支比为 11.6%~56.6%; 其次是到 $^3A''(2)$ 态的跃迁, 分支比为 0.45%~1.7%; 最小的跃迁是到 $^1A'$ 态的, 分支比为 0.1%~1.1%. 到 $^3A''(1)$ 态的跃迁中较大的分支比, 如在碰撞能为 0.465eV 下的 50%和碰撞能为 0.54eV 下的 40%, 说明了在某些碰撞能下, 来自 $^3A'$ 和 $^3A''(1)$ 态之间的自旋–轨道耦合对发生在精细结构 $O(^3P_0)+H_2$ 反应中的系间窜越过程的贡献很大. 在 $^3A''(2)$ 势能面上得到的反应截面中 [图 8-9(c)], 没有出现很明显的共振结构, 仅仅出现了一点点波动, 这说明了对这个非绝热跃迁, 来自 $^3A'$ 和 $^3A''(2)$ 态之间的自旋–轨道耦合的贡献是主要的. 当然反应截面

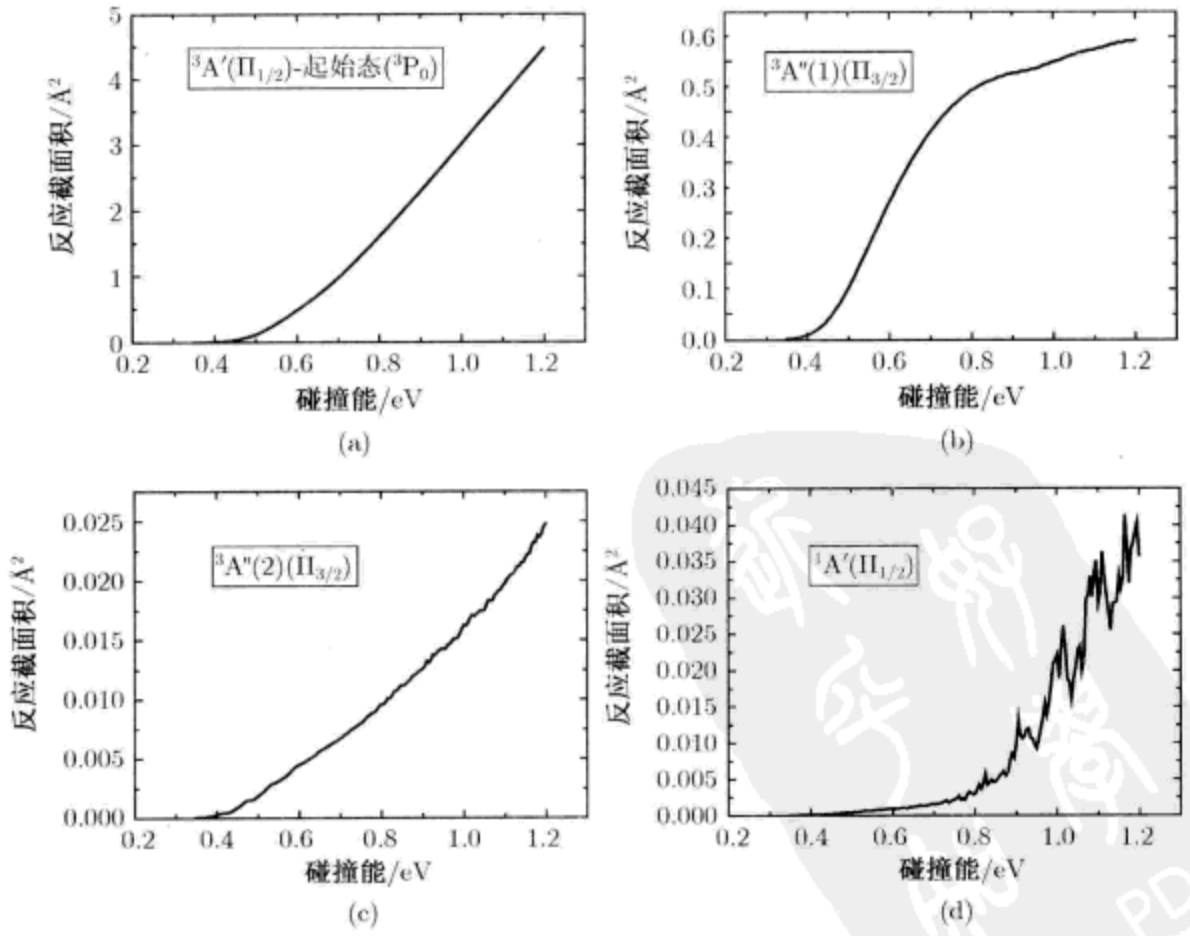


图 8-9　同图 8-7, 初始波包位于 $^3A'$ 势能面, 渐近地对应着反应物精细结构 $O(^3P_0)+H_2$. (a)$^3A'$ 势能面上的结果; (b)$^3A''(1)$ 势能面上的结果; (c)$^3A''(2)$ 势能面上的结果; (d)$^1A'$ 势能面上的结果

中不明显的振荡结构也说明了在这个跃迁中 $^1A'$ 态也起到一定的作用. 在碰撞能 0.8eV 附近, 在 $^1A'$ 势能面上得到的含有大量共振结构的反应截面迅速地上升 [图 8-9(d)], 再次证实了当碰撞能大于交叉缝隙的能量 (20kcal/mol) 时, 反应体系可以通过发生在单重态和三重态之间的跃迁直接到达产物通道, 而无需越过存在于三重态势能面上的能垒[45]. 值得注意的是, 这种反应截面迅速上升的现象仅仅是当来自于相同对称性的电子态之间的自旋–轨道耦合对单重态和三重态之间的跃迁贡献较大时, 才能被观察到. 这也从另外一个方面说明了满足这个条件的非绝热跃迁, 在碰撞能低于 0.8eV 时是不容易发生的, 而一旦碰撞能超过了这个数值, 将会极大地促进这种类型的非绝热跃迁过程.

图 8-10 是初始波函数位于 $^1A'$ 势能面, 渐近地对应反应物精细结构 $O(^1D_2)+H_2$ 时的反应截面. 这里碰撞能范围为 0.05~0.4eV. 由于在 $^1A'$ 势能面上存在一个深势阱的缘故, 计算得到的所有反应截面都有不同程度的轻微震荡. 在 $^1A'$ 势能面上

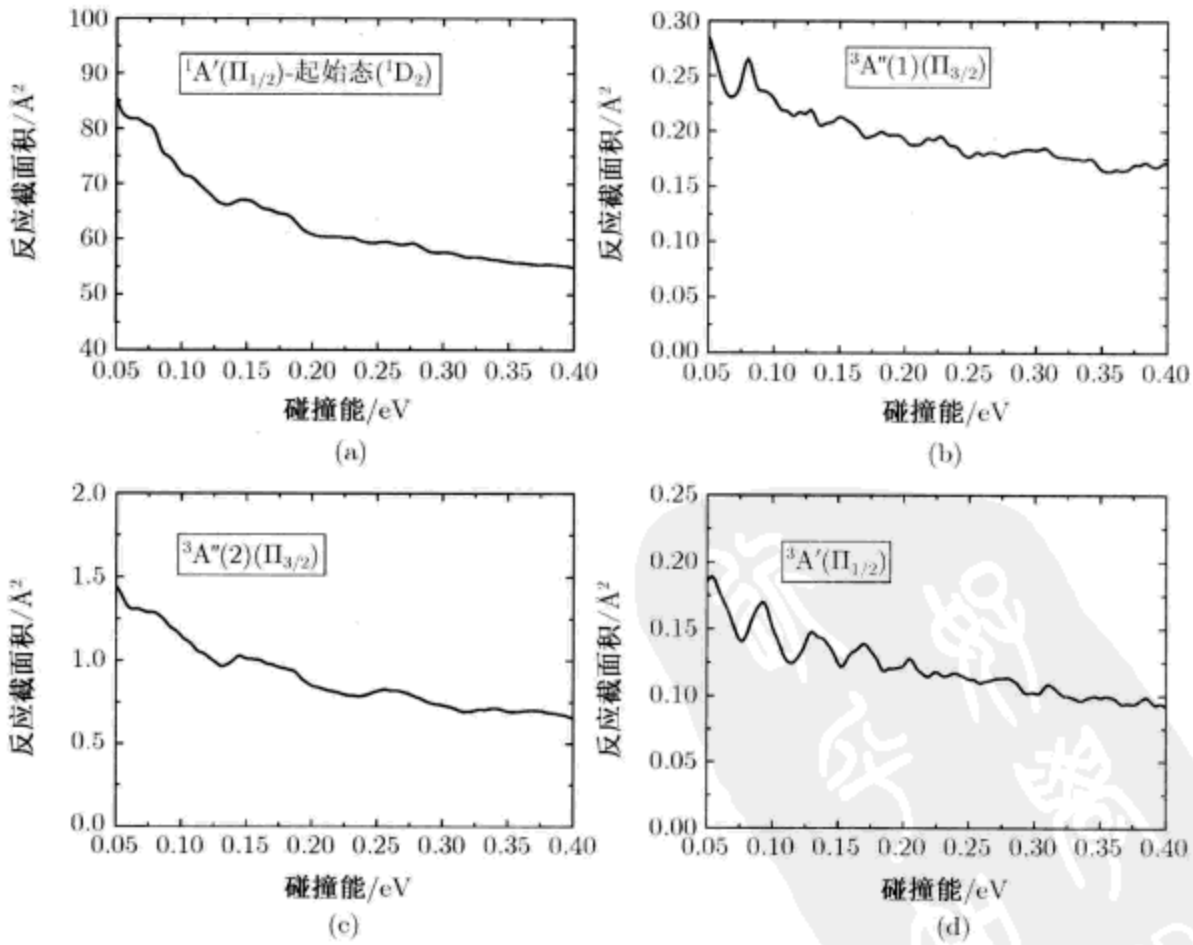


图 8-10 同图 8-7, 初始波包位于 $^1A'$ 势能面, 渐近地对应着反应物精细结构 $O(^1D_2)+H_2$. 这里碰撞能范围为 0.05~0.4eV. (a)$^1A'$ 势能面上的结果; (b)$^3A''(1)$ 势能面上的结果; (c)$^3A''(2)$ 势能面上的结果; (d)$^3A'$ 势能面上的结果

得到的反应截面随着碰撞能的增加而下降 [图 8-10(a)], 符合无能垒反应的特征. 计算给出在当前的反应体系中, 到 $^3A''(1)$、$^3A''(2)$ 和 $^3A'$ 态的跃迁的分支比分别是 0.27%~0.33%、1.17%~1.66% 和 0.16%~0.22%.

以上的量子计算结果表明, 在该反应体系系间窜越过程中存在不同对称性的三重态之间的自旋–轨道耦合, 尤其是 $^3A'$ 和 $^3A''(1)$ 态之间的耦合, 所起到的作用远大于存在于单重态和三重态之间的自旋–轨道耦合. 尤其是在对应精细结构 $O(^3P_0)+H_2$ 的反应体系中, 在某些低碰撞能下这种类型的非绝热跃迁发生的概率非常大. 而发生在单重态和三重态之间的非绝热跃迁, 在反应中的作用不是很大, 因为这些跃迁的分支比都低于 5%. 在这些不太重要的非绝热跃迁中, $^1A'$ 和 $^3A''(2)$、$^1A'$ 和 $^3A''(1)$, 以及 $^1A'$ 和 $^3A'$ 态之间的跃迁对体系系间窜越过程的贡献是依次减小的.

参 考 文 献

[1] Zhang J Z H. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics. Singapore: Wold Scientific Publishing, 1999

[2] Fleck Jr J A, Morris J R, Feit M D. Appl. Phys, 1976, 10:129

[3] Born M, Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattics. Oxford: Oxford University Press, 1954

[4] Kuppermann A, Abrol R. Advances in Chemical Physics, 2002, 124:283

[5] Rose N, Zener C. Phys. Rev., 1932, 40:502

[6] Smith T. Phys. Rev., 1969, 179: 111

[7] Thorson W R. J. Chem. Phys., 1961, 34:1744

[8] Pack R T, Hirschfelder J O. J. Chem. Phys., 1968, 49:4009

[9] Adhikari S, Billing G D. Advances in Chemical Physics, 2002, 124:143

[10] Baer M. Advances in Chemical Physics, 2002, 124: 39

[11] Child M S. Advances in Chemical Physics, 2002, 124: 1

[12] Matsika S, Yarkony D. Advances in Chemical Physics, 2002, 124: 557

[13] Mead C A, Trulhar D G. J. Chem. Phys., 1979, 70: 2284

[14] Mead C A. J. Chem. Phys., 1980, 72: 3839

[15] Mead C A. Chem. Phys., 1980, 49: 23

[16] Wu Y M, Lepetit B, Kuppermann A. Chem. Phys. Lett., 1991, 186:319

[17] Wu Y M, Kuppermann A. Chem. Phys. Lett., 1993, 201: 178

[18] Kuppermann A, Wu Y M. Chem. Phys. Lett., 1993, 205: 577

[19] Kuppermann A, Wu Y M. Chem. Phys. Lett., 1993, 213: 636

[20] Wu X, Wyatt R E, D'mello M. J. Chem. Phys., 1994, 101: 9395

[21] Billing G D, Markovic N. J. Chem. Phys., 1993, 99: 2674

[22] Schatz G C. J. Phys. Chem., 1995, 99: 7522

[23] Maierle S, Schatz G C, Gordon M S et al. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997, 93: 709

[24] Schatz G C, McCabe P, Connor J N L. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1998, 110: 139

[25] Zare R N. Angular Momentum. New York: Wiley, 1988

[26] Alexander M H, Manolopoulos D E, Werner H J. J. Chem. Phys., 2000, 113: 11084

[27] Xie T X, Zhang Y, Zhao M Y et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003,5: 2034
[28] Zhang Y, Xie T X, Han K L et al. J. Chem. Phys., 2003, 119: 12921
[29] Zhang Y, Xie T X, Han K L et al. J. Chem. Phys., 2004, 120: 6000
[30] Chu T S, Zhang Y, Han K L. Int. Rev. Phys. Chem., 2006, 25: 201
[31] 韩克利. 物理化学学报, 2004, 20(专刊): 1032
[32] Zhang Y, Xie T X, Han K L et al. J. Chem. Phys., 2003, 119: 12921
[33] Aquilanti V, Cavalli S, De Fazio D et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 371: 504
[34] Chao S D, Skodje R T. J. Chem. Phys., 2000, 113: 3487
[35] Chao S D, Skodje R T. J. Chem. Phys., 2003, 119: 1462
[36] Manolopoulos D E. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997, 93: 673
[37] Alexander M H, Werner H J, Manolopoulos D E. J. Chem. Phys., 1998, 109: 5710
[38] Rebentrost F, Lester, Jr W A. J. Chem. Phys., 1975, 63: 3737
[39] Aquilanti V, Cavalli S, de Fazio D et al. J. Chem. Phys., 1998, 109: 3805
[40] Faist M B, Muckerman J T. J. Chem. Phys., 1979, 71: 233
[41] Alexander M H, Manolopoulos D E, Werner H J. J. Chem. Phys., 2000, 113: 11084
[42] Chu T S, Zhang X, Han K L. J. Chem. Phys., 2005, 122: 214301
[43] Rogers S, Wang D, Kuppermann A et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 2308
[44] Dobbyn J, Knowles P J. Faraday Discuss., 1998, 110: 247
[45] Maiti B, Schatz G C. J. Chem. Phys., 2003, 119: 12360
[46] Garton D J, Minton T K, Maiti B et al. J. Chem. Phys., 2003, 118: 1585

第 9 章　实时和虚时量子演化半经典近似

邵久书

复杂体系量子动力学是当今国际理论化学、凝聚态物理、量子信息等领域的重要研究方向. 这是因为许多重要的化学过程, 如凝聚相中电子转移、振荡能量弛豫等, 涉及多个自由度, 而且量子效应十分明显. 认识这些化学物理过程需要解决多维量子动力学问题. 然而, 已有方法如实时波包演化算法, 所需的计算量随着体系尺度的增大呈指数增长, 即使用最先进的计算机, 目前人们也只能对含有几个自由度的小分子体系进行精确的量子动力学计算. 当然, 通过这类方法取得的理论计算结果对阐明基本的气相化学反应机理意义重大, 这些方法本身也需要进一步发展, 但它们无法直接或通过简单的改变就能够用于多自由度体系问题. 实际上, 必须通过某些近似才可能研究复杂分子体系的量子动力学. 通常可以选择的两种方案为: 在理论处理中引进近似如半经典方法以及采用简化但不失物理意义的近似微观模型如凝聚态和化学物理中常用的自旋–玻色模型等. 本章主要介绍半经典方法在量子动力学和热平衡密度算符计算中的应用. 其中大部分内容是我们过去工作的总结[1~8].

本质上讲, 量子动力学半经典近似的核心思想为基于经典轨线的线性叠加原理. 它在过去十几年里得到广泛的关注, 且有可能发展成模拟多自由度体系量子动态行为的有效手段 (请参考近来的综述文章[9~12]). 本章主要介绍半经典近似两个方面的内容: 一是前向–后向半经典动力学. 该方法将前向和后向量子演化结合一起近似处理, 从而部分避免了单向半经典传播子所固有的、导致应用困难的强烈振荡结构. 二是以半经典近似为基础的系统微扰展开. 此方法不仅可用于量子实时演化, 也可用于处理虚时演化, 即热平衡密度矩阵.

9.1　概　　论

建立于 20 世纪的量子力学和相对论彻底改变了人类对世界的认识, 也直接推动了人类物质文明的进步. 如果说相对论的提出是 Einstein 的个人英雄史话, 那么量子力学的诞生则归功于一群科学家的集体智慧. 1900 年, Planck 提出量子概念; 5 年后, Einstein 提出光量子概念; 1913 年, Bohr 提出量子论, 1918 年又提出对应原理;

1923 年, de Broglie 提出波粒二象性等工作最终导致量子力学的建立：Heisenberg 矩阵力学 (1925 年) 和等价的 Schrödinger 波动力学 (1926 年) 以及 Dirac 提出的相对论量子力学 (1927 年). 沿着 Dirac 早期的思想, Feynman 于 1948 年提出了量子力学的另一种形式, 即路径积分方法. Dirac 在 1929 年讨论多电子体系的论文中断言, 量子力学的建立原则上解决了所有的化学问题, 但实际计算太困难 (有关评论见第 1 章和所列的相关文献). 量子化学理论与近似方法在过去几十年里有了长足的发展. 目前, 现有的计算程序可以准确地解决包含几十个原子的分子的电子结构问题. 在给定原子间的相互作用即势能面和初始状态的情况下, 分子体系的量子动力学原则上可以通过求解含时 Schrödinger 方程或路径积分确定. 数值上, 前者通过格点法实现, 但所需存储量随体系的增大而指数增加. 20 世纪 80 年代发展起来的的分裂算符法[13] 是目前求解含时 Schrödinger 方程的通用算法, 但它只能除了限于四原子以内的分子体系. 实施路径积分计算原则上没有存储困难, 但由于必须计算随时间极为振荡的 Green 函数的积分, 从而导致所谓的符号困难. 这一困难随着体系的增大和时间的增长迅速变得不可克服. 实际上, 无论采用哪种方法, 准确的量子动力学计算目前远远不能满足化学的要求. 因此, 为了研究多原子分子体系的量子动态行为, 必须寻求有效的近似方法, 而半经典近似就是其中的一种.

在经典力学中, 体系的状态由位置和动量, 即相空间中的一点确定. 这样的理论描述与人们对宏观世界的感知相一致. 而在量子力学中, 刻画体系性质的波函数不是一个物理可测量, 它没有直接的宏观对应. 目前, 建立在经典力学基础上的分子力学方法可以模拟液体、蛋白质等包括上万个粒子的性质. 因此, 发展半经典近似有两个方面的意义：一个是概念上; 另一个是实用上. 对于前者, 半经典理论可以帮助建立微观和宏观两个世界的联系, 加深理解与宏观经验不一致的量子效应. 对于后者, 半经典方法能够处理多自由度体系的量子效应, 是分子动力学的拓展. 实际上, 由于量子力学可以通过经典力学的正则量子化得到, 人们一直希望从熟悉的经典运动揭示内在的量子特性. 早期的半经典方法包括解静态本征问题的 WKB 方法[14] 和计算量子传播子的 van Vleck(VV) 公式[15]. 用这些方法处理谐振子势得到的结果是准确的[16,17].

量子力学方程中包含 Planck 常量 $\hbar$. 如果假定它比经典作用量小, 则通过数学处理就得到半经典近似. 量子动力学最著名的半经典近似为 VV 公式, 它在路径积分框架中容易推导[17,18]. 直接应用 VV 公式会遇到两个困难：一为其在焦散点的发散; 二为无法避免寻根问题, 即求解双边界固定的经典运动方程. 在其开创性工作中[19], Maslov 最早引入 “Maslov 指数” 用以克服第一个困难, Miller 则最早将微分方程边界值寻根问题转化为现在称为初值表示 (IVR) 的初值问题[20~22]. Heller 提出的 Gauss 波包演化并用于光谱和混沌问题大大促进了量子动力学半经典方法的发展[23~30]. 在一系列的工作中, Kay 详细地分析了不同的半经典 IVR 积分表示

形式和解决多维量子动力学问题的潜力[31~43]. 目前最成功的半经典 IVR 传播子由 Herman 和 Kluk(HK) 提出[44~46]. 后来, 有许多人用不同近似方法分析得到了 HK 公式[32,47~49]. 例如, Baranger 等从相干态表示出发, 推导出严格的但与 HK 传播子不同的半经典近似, 从而引起不小的争论[50~53]. 半经典方法数学上是对 $\hbar$ 渐进展开的结果, 其收敛性等问题不容易回答. Pollak 等[7,54,55,55~57] 建立了以半经典近似为零阶结果的系统微扰方法. 对许多实际体系的高阶微扰项计算表明, 此方法可以给出收敛于准确量子力学的结果.

半经典近似的另一种方案是以量子力学的相空间表示为起点[58]. Wigner 最早建议了量子算符和经典物理量的对应, 即 Wigner 表示[59]. 这样, Heisenberg 算符的 Wigner 表示遵从所谓的 Wigner-Moyal(WM) 动力学[58]. 目前应用十分广泛的经典 Wigner 或统计准经典轨线方法可以看成 WM 动力学的经典极限结果[60]. 理论上, 可以在此基础上进行系统的微扰处理[61~64], 所得的高阶贡献由经典轨线的高阶稳定性矩阵确定. 因此, 该方法难以用于多维体系的实际计算. Lee 和 Scully 将 WM 动力学方程的解命名为 Wigner 轨道[65~68]. 自然, 求出 Wigner 轨道等于严格解决了量子动力学问题. 虽然 Wigner 轨道概念非常诱人, 但它不满足 Liouville 定理, 即有时生成, 有时消失[69]. 这一量子的内在特性导致其应用受到极大的限制. 实际上, 由于 Heisenberg 测不准原理, 相空间的概念本身并不完全适用于量子情况. 例如, 一个严重的问题为密度矩阵的 Wigner 表示或量子相空间密度并不是非负定的. 然而, 鉴于经典 Wigner 方法的巨大成功, 建立实用的、超越此方法的半经典近似有待完成. Husimi[70] 在 Wigner 表示的基础上提出了一种新的表示. Mizrahi[71] 则进一步地完成了 Husimi 表示的动力学. 与 WM 动力学类似, 相应的高阶半经典近似不适用于多自由度系统.

对于一个给定的量子体系, 其演化完全由传播子确定. 半经典传播子虽然只与经典运动有关, 但由于包含了线性叠加原理, 它仍然保持着内禀量子性, 具有强烈的振荡结构, 也无法直接用于多维体系的动力学计算. 半经典 IVR 一般表示为相空间的积分. 被积函数包含以经典作用量为相位的和一个元素由经典轨线稳定性矩阵确定的行列式. 除了随时间的振荡性导致积分困难外, 行列式的计算代价与体系自由度的三次方成正比, 因此, 也难以用于多维系统. 特别是, 解决许多实际问题需要处理如下所示的 Heisenberg 算符:

$$\hat{B}_H(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}\hat{B}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar} \tag{9.1}$$

式中: $\hat{H}$ 为体系的哈密顿; $\hat{B}$ 为一厄米算符. 式 (9.1) 包含前向和后向两个传播子 $\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}$, 如果它们分别用半经典 IVR 近似结果则无法避免前述困难, 而且比计算单个传播子还困难. 考虑到两个传播子的联合为一最简单的单位算符, 一个自然的想法是将 Heisenberg 算符中的两个传播子相结合而得到一个新的演化

方式. 这样, 对应的准确或半经典近似传播子将不再强烈振荡, 从而易于数值计算. Kleinert 和 Shabanov 最早在量子耗散动力学理论研究[72] 中引入这一想法. Makri 和 Thompson 则提出前向-后向半经典动力学 (FBSD) 方法并用于计算影响泛函[73,74]. Makri 和 Miller 等后来用 FBSD 技术计算和实验密切相关的关联函数[1~3,75~84].

从 HK 传播子出发, 作者和 Makri 推导出一种十分简单的 FBSD 形式[1~3]. 与经典 Wigner 方法一样, 实现这种 FBSD 形式只需要知道经典轨线信息而无需计算轨道的稳定性矩阵和由其构成的行列式. 因此, 适用于大分子体系的计算. Miller[83] 利用 FBSD 思想和线性化近似也得到经典 Wigner 方法.

应该说, 经典 Wigner 或其他等价的准经典轨迹方法是准确度和实用性的最佳妥协[68]. 此类方法对量子效应的描述仅仅源于初始条件的量子种子, 其对隧穿等强的量子效应则无能为力.

作者和 Makri 等[3] 曾提出在相互作用表象下将 FBSD 与准确量子动力学相结合的方法. 对耗散双势阱体系的实际应用表明, 如果准确计算孤立双势阱体系的演化, 而用简单的 FBSD 近似计算相互作用表象下的动力学, 则弱耗散对量子隧穿的影响可以较准确地得到. 类经典 Wigner 方法在此情况下完全失效.

量子平衡态密度矩阵可以看成体系算符沿着虚时间箭头的演化[85]. 与实时演化相比, 虚时演化算符不存在振荡结构即符号困难, 因此容易在路径积分理论框架中准确计算. 实际上, 这也是量子路径积分 Monte Carlo 方法在过去几十年里取得成功的根本原因[86]. 不过, 当体系很大且温度非常低时, 此方法的有效性随之骤减. 因此, 从实用角度考虑, 探索比量子 Monte Carlo 更简单有效的计算方法十分必要. 有人曾试图运用半经典 IVR 思想处理量子平衡态密度矩阵, 但所得结果并不自洽. 导致这一问题的根源在于量子平衡密度矩阵不是幺正的. 20 世纪 70 年代 Miller[87] 在讨论反应速率理论问题时, 对热平衡密度矩阵进行了一系列的开创性工作. 他发现, 在经典近似下, 热平衡算符可以等价为在负势场中的虚时量子演化算符, 其最重要的结果是发现了虚时运动的周期解即瞬子. 有关的详细讨论参见第 10 章.

Mandelshtam 和合作者[88~90] 近来提出处理平衡密度矩阵的含时演化 Gauss 近似 (TEGA). 与针对实时演化的 Heller 方法相似, TEGA 是一种类半经典近似. 对许多体系热力学性质的实际计算表明, 此方法可以准确处理低温、强非线性情况, 比量子 Monte Carlo 所需要的计算量小得多. TEGA 方法是通过变分法得到的, 其准确性在理论上难以直接验证. 作者和 Pollak 采用类似于实时半经典微扰展开的技术, 以 Mandelshtam 等的 Gauss 近似为零阶项, 得到了一系列等价的 TEGA 结果和相应的高阶贡献. 特别是, 新得到的一种 TEGA 近似比 Mandelshtam 等的公式更容易数值实现, 因为前者无需对势函数做 Gauss 平均, 而后者这是必要的步骤.

本章主要介绍如何在不同半经典 IVR 表示基础上推导无指前因子的 FBSD 近

似以及处理量子热密度算符的类半经典方法 ——TEGA. 本章的组织结构如下：9.2 节给出几种常用的半经典 IVR 传播子和它们的推导; 9.3 节介绍基于 HK 公式和其他半经典近似的无指前因子 FBSD; 9.4 节说明量子 ——FBSD 的主要思想和构造, 介绍基于 TEGA 的微扰展开; 9.5 节为本章内容的结论和展望.

9.2　半经典传播子

虽然物理上准确的结果只有一个, 但不同的近似方法一般导致准确程度各不相同的结果. 半经典近似实际上是一个统称. 用其思想处理量子力学的不同表象也将得到相异的答案. 本节简要总结实时演化算子或传播子的半经典近似方法. 首先介绍如何采用路径积分方法推导最早的、应用最广的半经典传播子——VV 公式、分析在应用 VV 公式时存在的问题. 然后介绍几种半经典 IVR 公式和物理意义.

考虑一般的 N 维体系. 其哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} + V(\hat{\boldsymbol{x}}) \tag{9.2}$$

其相应的传播子在实空间表示的矩阵元或 Green 函数为

$$K(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_0, t) = \langle \boldsymbol{x}|U(t)|\boldsymbol{x}_0\rangle \tag{9.3}$$

其中

$$U(t) = \exp\{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar\}$$

实时演化半经典传播子最早在 1928 年由 van Vleck 提出并在量子力学统计解释的对应原理思想下论证的[15]. 1951 年, Morette 在路径积分表示中引入稳相近似得到 van Vleck 的结果[17]. 后来, Gutzwiller 对 VV 公式进行了重新推导和分析, 指出它需要另外加上一相位才是严格的半经典结果[18]. 特别是, 他利用路径积分半经典近似方法成功地求得混沌体系的本征能量, 而传统的 WKB 方法只适用于可积体系的量子本征值问题. 下面将简要给出 VV 公式的推导过程. 详细的推导参见文献 [91 ~ 93]. 将 Green 函数 $K(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_0, t)$ 表示为路径积分形式, 有

$$K(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_0, t) = \lim_{n\to\infty} \left(\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar\epsilon}\right)^{\frac{n}{2}} \int \prod_{j=1}^{n-1} \mathrm{d}\boldsymbol{x}_j \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} S_n\left(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_n\right)\right] \tag{9.4a}$$

其中

$$\epsilon = t/n, \quad \boldsymbol{x}_n = \boldsymbol{x}$$

式中：S_n 为离散化的经典作用量, 即

$$S_n(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_n) = \sum_{j=1}^{n} \left[\frac{m(\boldsymbol{x}_j - \boldsymbol{x}_{j-1})^2}{2\epsilon^2} - V(\boldsymbol{x}_{j-1})\right] \tag{9.4b}$$

如果 $\hbar$ 非常小, 则被积函数振荡得十分剧烈, 从而导致不同路径的振幅贡献 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}S_n/\hbar}$ 基本上会相互抵消. 在 $\hbar \to 0$ 或半经典极限情况下, 积分的主要贡献来自使相位 S_n 接近极值的那些路径:

$$\frac{\partial S_n(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_n)}{\partial \boldsymbol{x}_j} = 0, \quad j = 1, \cdots, n-1 \tag{9.5}$$

显然, 这就是经典力学中最小作用量原理的离散形式. 当 n 趋于无穷时, 离散表示则变为连续极限形式, 而方程 (9.5) 的解对应于允许的经典轨线. 记 $\bar{\boldsymbol{x}}_{\alpha,i}$ 为沿着第 α 个经典轨线的第 i 个点. 对于一般 "轨线" 点 $\boldsymbol{x}_i$, 它与经典轨线的偏离称为量子涨落, $\boldsymbol{y}_{\alpha,i} = \boldsymbol{x}_i - \bar{\boldsymbol{x}}_{\alpha,i}$. 注意到任何轨线的端点都是固定的, 故存在边界条件 $\boldsymbol{y}_{\alpha,0} = \boldsymbol{y}_{\alpha,n} = 0$. 这样, 对于第 α 条经典轨线附近的轨线 $\{\boldsymbol{x}_i\}$, 其作用量可以展开为量子涨落 $\boldsymbol{y}_{\alpha,i}$ 的级数形式. 截止到二次项, 有

$$S_n(\boldsymbol{x}_0, \boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_n) \approx S_n(\boldsymbol{x}_0, \bar{\boldsymbol{x}}_{\alpha,1}, \cdots, \boldsymbol{x}_n) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n-1} \boldsymbol{y}_{\alpha,i} \left(\frac{\partial^2 S_n}{\partial \boldsymbol{x}_i \partial \boldsymbol{x}_j} \right)_{\alpha} \boldsymbol{y}_{\alpha,j} \tag{9.6}$$

通过式 (9.4b) 求作用量的二阶偏导数, 并代入到式 (9.6) 中的二次项, 得

$$\begin{aligned} S_{n,2} &\equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n-1} \boldsymbol{y}_{\alpha,i} \left(\frac{\partial^2 S_n}{\partial \boldsymbol{x}_i \partial \boldsymbol{x}_j} \right)_{\alpha} \boldsymbol{y}_{\alpha,j} \\ &= \sum_{k=1}^{n} \left[\frac{m|\boldsymbol{y}_{\alpha,k} - \boldsymbol{y}_{\alpha,k-1}|^2}{2\epsilon^2} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n-1} \boldsymbol{y}_{\alpha,i}^{\mathrm{T}} \nabla_{\bar{\boldsymbol{x}}_{\alpha,i}} \nabla_{\bar{\boldsymbol{x}}_{\alpha,j}}^{\mathrm{T}} V(\bar{\boldsymbol{x}}_{\alpha,k-1}) \boldsymbol{y}_{\alpha,j} \right] \end{aligned} \tag{9.7}$$

它可以看成是一个频率随时间变化的 N 维线性谐振子的经典作用量. 将前两个方程带入 (9.4a), 有

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_0, t) = & \lim_{n \to \infty} \sum_{\alpha} \left(\frac{m}{2\pi \mathrm{i}\hbar\epsilon} \right)^{\frac{n}{2}} \\ & \times \int \mathrm{d}\boldsymbol{y}_{\alpha,1} \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{y}_{\alpha,n-1} \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} S_{n,2} \right) \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} S_n(\boldsymbol{x}_0, \bar{\boldsymbol{x}}_{\alpha,1}, \cdots, \boldsymbol{x}_n) \right] \end{aligned} \tag{9.8}$$

其中 α 表示所有可能的经典轨线. 对于每一条经典轨线, 上面的近似看成是把所研究的体系变换为一个线性谐振子, 其频率矩阵为 $\Omega(t) = \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\nabla}^{\mathrm{T}} V(\bar{\boldsymbol{x}}_\alpha)/m$, 一般随时间变化. 尽管并不非常简单, 但式 (9.8) 中的 Gauss 积分可以准确求出, 从而得到 VV 公式:

$$K(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_0, t) = \sum_{\alpha} \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mu\pi/2}}{(2\pi\mathrm{i}\hbar)^{N/2}} \left| \det\left(-\nabla_{\boldsymbol{x}} \nabla_{\boldsymbol{x}_0}^{\mathrm{T}} S_\alpha \right) \right|^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} S_\alpha(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}_0, t) \right] \tag{9.9}$$

式中：S_α 为对应于第 α 个经典轨线的作用量; μ 为矩阵 $\left(-\nabla_{\boldsymbol{x}}\nabla_{\boldsymbol{x}_0}^{\mathrm{T}}S_\alpha\right)^{-1}$ 负本征值的个数. 容易证明, VV 公式对线性谐振子体系是严格的.

上面的半经典 Green 函数以及其 Fourier 变换, 即能量域上的 Green 函数, 已经成功地用于各种体系和问题, 其有效性也得到广泛验证[20,21,94,95]. 特别是, 它是用于揭示混沌动力学体系量子特征的有效工具[24,26,96].

当经典轨线通过焦散点时, $\nabla_{\boldsymbol{x}}\nabla_{\boldsymbol{x}_0}^{\mathrm{T}}S_\alpha$ 为一奇异矩阵, VV 公式发散, 从而导致半经典近似失效[91,96]. 为了解决这一严重问题, Maslov 和同事通过引入刻画焦散点拓扑性指数得到在焦散点附近一致成立的半经典近似[19]. 在 Maslov 理论中, 式 (9.9) 保持不变但指数 μ 的意义发生了变化：它每遇到焦散点一次就增加一. μ 也因此被称为 Maslov 指数.

除了在焦散点发散外, 阻碍 VV 传播子数值实现的另一主要困难是所谓 "寻根" 问题：需要找出所有满足双边界条件的经典轨线. 如 Miller 所指出, 这一困难实际上可以通过初值表象 (IVR) 得以克服[20,21]. 在 IVR 中, 对所有经典轨线贡献的求和被对满足初始条件的经典轨线的积分所代替. 正如 Miller[22] 所指出的那样, Heller 提出的单元动力学方法[97,98] 本质上也是 IVR. 简单的 IVR 表示不能直接避免 VV 半经典近似在焦散点的发散问题, 所以也难以应用. 按照 Heller 的观点[12], 单元动力学方法从数值上显示了尽管 VV 传播子本身的奇异性很强, 但它作用到光滑的波函数上会得到十分准确的结果, 因此是一个实用的半经典工具.

目前最为成功、已被广为研究和应用的半经典 IVR 传播子为 HK 传播子. 它是 Herman 和 Kluk(HK) 以 VV 公式为参考标准, 在 Heller 冻结 Gauss 近似 (FGA)[99] 基础上借助于 Gauss 函数的超完备性和稳相近似推导出的[44]. 它的具体形式如下：

$$\begin{aligned} U^{HK}(t) = (2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}} \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{d}\boldsymbol{q}_0 D(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0,t) \\ \times \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0,t)\right\} |g(\boldsymbol{q}_t,\boldsymbol{p}_t)\rangle\langle g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)| \end{aligned} \tag{9.10a}$$

其中指前因子 $D(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t)$ 的表达式为

$$D(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t) = \left[\det\left|\frac{1}{2}\left(\boldsymbol{m}_{11} + \Gamma^{-1}\boldsymbol{m}_{22}\Gamma - \frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\Gamma^{-1}\boldsymbol{m}_{21} - 2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{m}_{12}\Gamma\right)\right|\right]^{\frac{1}{2}} \tag{9.10b}$$

记号 $|g(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})\rangle$ 表示相干态, 即

$$\langle\boldsymbol{x}|g(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})\rangle = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{N}{4}} (\det\Gamma)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\Gamma}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}) + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})\right]$$

式中：$\boldsymbol{\Gamma}$ 为表示波包宽度的任意对角矩阵. 注意指前因子中行列式的元素 $\boldsymbol{m}_{ij}$ 由

经典轨线的稳定性矩阵

$$\boldsymbol{M}(t) \equiv \begin{pmatrix} \boldsymbol{m}_{11} & \boldsymbol{m}_{12} \\ \boldsymbol{m}_{21} & \boldsymbol{m}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial \boldsymbol{q}(t)}{\partial \boldsymbol{q}} & \dfrac{\partial \boldsymbol{q}(t)}{\partial \boldsymbol{p}} \\ \dfrac{\partial \boldsymbol{p}(t)}{\partial \boldsymbol{q}} & \dfrac{\partial \boldsymbol{p}(t)}{\partial \boldsymbol{p}} \end{pmatrix} \tag{9.11}$$

确定, 而 $M(t)$ 遵从下面的运动方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{M}(t) = \boldsymbol{F}(t)\boldsymbol{M}(t) \tag{9.12}$$

其中矩阵 $\boldsymbol{F}$ 为

$$\boldsymbol{F}(t) = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{q}_t \partial \boldsymbol{p}_t} & \dfrac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_t^2} \\ -\dfrac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{q}_t^2} & -\dfrac{\partial^2 H}{\partial \boldsymbol{p}_t \partial \boldsymbol{q}_t} \end{pmatrix} \tag{9.13}$$

方程的初始条件为

$$\boldsymbol{M}(0) = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}$$

显然, 确定稳定性矩阵需要求解 $(2N)^2$ 个耦合的一级微分方程. 可以证明, 在 HK 近似中, 正反向传播互为厄米共轭, 且在稳相近似下传播子保持幺正性[46]. 对许多不同体系的实际计算表明, HK 传播子的准确度一般很高. 尽管文献中有多种不同推导 HK 传播子的方法[32,47,48], 但这些工作都未能揭示其高准确性的内在原因. 有趣的是, Baranger 和合作者从相空间路径积分出发, 详细的推导出了相干态传播子的半经典极限[50]. 令人不解的是, 他们得到的结果与 HK 传播子并不一致, 他们认为 HK 公式不是严格半经典近似结果的评论遭到他人的反驳[51,52]. 无论理论上是否为严格的半经典近似, HK 传播子由于其高度的准确性在物理和化学许多问题中已经得到广泛的应用[9,83].

最早意识到 HK 工作重要性的是 Kay. 与 HK 推导半经典传播子采用的思想类似, Kay 提出了一种建立一类半经典传播子 IVR 积分表示的方案[31]. 实际上, 他首先将传播子写成一定形式的积分, 其中的积分函数尚待完全确定, 而确定方法就是要求积分的稳相近似结果在 $\hbar$ 的最低阶还原为 VV 公式. 他也对几种半经典 IVR 公式进行了数值验证, 其中的一个如下:

$$\begin{aligned} K(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}_0, t) = (2\pi\hbar)^{-N} \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_0 \left| \det \frac{\partial \boldsymbol{p}(t)}{\partial \boldsymbol{p}_0} \right|^{\frac{1}{2}} \\ \times \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\pi}{2}\mu[\boldsymbol{p}_0;t]} \exp\left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \left[S(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0, t) + \boldsymbol{p}(t) \cdot (\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}(t)) \right] \right\} \end{aligned} \tag{9.14}$$

其中 $\boldsymbol{q}(t)=\boldsymbol{q}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0,t)$, $\boldsymbol{p}(t)=\boldsymbol{p}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0,t)$ 为经典轨线. 式 (9.14) 中被积函数的相位指数 μ 与矩阵 $\dfrac{\partial \boldsymbol{p}(t)}{\partial \boldsymbol{p}_0}^{\mathrm{T}}\dfrac{\partial \boldsymbol{q}(t)}{\partial \boldsymbol{q}_0}$ 的符号差以及 Maslov 指数有关.

这一近似传播子最早由 Levit 和 Smilansky 提出[100], 后来又被他人重新推导和仔细研究[101,102]. 我们将以此和其他半经典传播子的 IVR 形式构造没有指前因子的 Heisenberg 算符的半经典表示.

需要强调的是, Gauss 波包演化方法也一直是量子动力学半经典近似中的一种重要方法. 它由 Heller 提出、提倡并成功地用于量子混沌和分子光谱的研究[23,103,104]. 该方法的核心思想是将 Gauss 波包中心的准确运动近似处理为只受二次有效哈密顿量支配, 从而波包的平均位置和动量服从一阶微分方程. 此方法中, Gauss 波包的宽度在一般势场中演化会逐渐变大. 与波包固定不变的、只适应于短时间动力学的冻结 Gauss 近似类比, Heller 将此方法称为融化的 Gauss 近似. 本节不拟讨论 Heller 方法. 有兴趣的读者可见文献 [12].

无论哪种类型的 "严格" 半经典传播子, 其指前因子都包含由稳定性矩阵确定的行列式. 因此, 确定指前因子需要计算 $(2N)^2$ 个演化方程和相关的行列式, 它的计算代价与体系尺度 N 的三次方成正比. 这样的计算量标度导致半经典近似难以应用于非常大的体系. 实际上, 除了由内禀量子波动性导致的强烈振荡外, 这也是半经典近似难以用于多原子分子体系量子动力学的另一大困难. 下面介绍避免指前因子 FBSD 方法.

9.3　无指前因子的 FBSD 方法

9.3.1　基于 HK 传播子的 FBSD

对于给定哈密顿量为 $\hat{H}$ 的体系, 利用微分技巧, 可将由式 (9.1) 表示的 Heisenberg 算符改写为

$$B_H(t)=-\mathrm{i}\,\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mu\hat{B}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}\right)\bigg|_{\mu=0}\equiv-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\mu}\mathcal{U}(\mu,t)\bigg|_{\mu=0}\tag{9.15}$$

因此, 可以将 $\mathcal{U}(\mu,t)$ 看成是沿着前向–后向时间演化的量子传播子. 它对应的哈密顿量为

$$\tilde{H}(t')=\hat{H}-\mu\hbar\hat{B}\delta(t'-t)\tag{9.16}$$

首先说明, 为了记号的简洁, 在下面的一些公式中, 作为函数变量的时间 t 或 t' 常常写为下标的形式.

现在考虑哈密顿量 (9.16). 其相应的经典动力学方程为

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}_{t'}}{\mathrm{d}t'}=\nabla_{\boldsymbol{p}_{t'}}\tilde{H}(t')=\nabla_{\boldsymbol{p}_{t'}}H(t')-\mu\hbar\delta(t-t')\nabla_{\boldsymbol{p}_{t'}}B_{t'}\tag{9.17a}$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_{t'}}{\mathrm{d}t'} = -\nabla_{\boldsymbol{q}_{t'}}\tilde{H}(t') = -\nabla_{\boldsymbol{q}_{t'}}H(t') + \mu\hbar\delta(t-t')\nabla_{\boldsymbol{q}_{t'}}B_{t'} \tag{9.17b}$$

同时, 经典作用量运动方程为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\mathcal{S}_{t'}}{\mathrm{d}t'} &= \boldsymbol{p}_{t'}\cdot\dot{\boldsymbol{q}}_{t'} - H(t') + \mu\hbar\delta(t-t')B_{t'} \\ &= \boldsymbol{p}_{t'}\cdot\left[\nabla_{\boldsymbol{p}_{t'}}H(t') - \mu\hbar\delta(t-t')\nabla_{\boldsymbol{p}_{t'}}B_{t'}\right] - H(t') + \mu\hbar\delta(t-t')B_{t'}\end{aligned} \tag{9.17c}$$

其中 $B_{t'}$ 和 $H(t')$ 分别表示 $B(\boldsymbol{q}_{t'},\,\boldsymbol{p}_{t'})$ 与 $H(\boldsymbol{q}_{t'},\boldsymbol{p}_{t'})$. 因此, 沿着前向–后向时间周线, $0\to t\to 0$, 体系的经典运动起于 $(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)$, 在时间 t 时达到 $(\boldsymbol{q}_t,\boldsymbol{p}_t)$, 最后在时间为 0 时终于 $(\boldsymbol{q}_f,\boldsymbol{p}_f)$. 如果哈密顿量不包括第二项, 即在时间为 t 时的瞬间作用, 则前向–后向演化是平庸的往反运动, 体系的状态不改变. 因此, 对于由 Heisenberg 算符生成的经典前向–后向运动, 物理上的本质变化发生在无穷小瞬间, 即 $t^-\to t^+\to t^-$. 根据上面的经典演化方程, 体系的位置和动量在时间 t 可能会产生不连续的跳跃. 容易求出跳跃的量为

$$\delta\boldsymbol{q} = -\mu\hbar\nabla_{\boldsymbol{p}_t}B_t \tag{9.18a}$$

$$\delta\boldsymbol{p} = \mu\hbar\nabla_{\boldsymbol{q}_t}B_t \tag{9.18b}$$

相应的作用量的跳跃值为

$$\delta\mathcal{S} = -\mu\hbar\boldsymbol{p}_t\cdot\nabla_{\boldsymbol{p}_t}B_t \tag{9.18c}$$

考虑总的前向–后向量子传播子 $\mathcal{U}(\mu,t)$. 作者和合作者发现, 如果采用 HK 或其他半经典传播子的 IVR 形式, 则指前因子在 FBSD 中不再出现[1~3]. 首先以 HK 传播子为例进行详细说明. 从 Heisenberg 算符的微分表示 (9.15) 可知, 它完全由 $\mu=0$ 附近的前向–后向传播子 $\mathcal{U}(\mu,t)$ 确定. 注意到当 $\mu=0$ 时经典演化为循环运动, 即 $(\boldsymbol{q}_f,\boldsymbol{p}_f)\to(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)$, $\mathcal{S}\to 0$, $\partial\boldsymbol{q}_f/\partial\boldsymbol{q}_0\to\mathbf{1}$, $\partial\boldsymbol{p}_f/\partial\boldsymbol{p}_0\to\mathbf{1}$. 因此, 在 HK 半经典近似中, 对 $\mathcal{U}(\mu,t)$ 的贡献来自指前因子、相位和终态三项. 自然, $-\mathrm{i}\partial\mathcal{U}/\partial\mu|_{\mu=0}$ 可以分为相应的三个部分, 即

$$-\mathrm{i}\left.\frac{\partial\mathcal{U}}{\partial\mu}\right|_{\mu=0} = B_{H_1}(t) + B_{H_2}(t) + B_{H_3}(t) \tag{9.19}$$

通过基本的代数运算, 可以得到

$$B_{H_1}(t) = -\mathrm{i}(2\pi\hbar)^{-N}\int\mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left.\frac{\partial D(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}^{\frac{1}{2}}|g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\rangle\langle g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)| \tag{9.20a}$$

$$B_{H_2}(t) = \frac{1}{\hbar}(2\pi\hbar)^{-N}\int\mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left.\frac{\partial\mathcal{S}}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}|g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\rangle\langle g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)| \tag{9.20b}$$

和

$$B_{H_3}(t) = -\mathrm{i}(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\,\frac{\partial}{\partial\mu}|g(\boldsymbol{q}_f,\boldsymbol{p}_f)\rangle\langle g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)|\Big|_{\mu=0} \tag{9.20c}$$

因为在这些式子中仅包含相关导数在极限为 $\mu\to 0$ 的值, 所以进行计算时只需确定体系在 $\mu=0$ 附近的运动情况. 例如, 通过分析经典力学方程 (9.17a) 和 (9.17b) 可以直接求得 $\boldsymbol{q}_f$ 和 $\boldsymbol{p}_f$ 对 μ 的导数分别为

$$\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0} = \frac{\partial\boldsymbol{q}_0}{\partial\boldsymbol{q}_t}\,\frac{\partial\delta\boldsymbol{q}}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0} + \frac{\partial\boldsymbol{q}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t}\,\frac{\partial\delta\boldsymbol{p}}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0} = -\hbar\frac{\partial\boldsymbol{q}_0}{\partial\boldsymbol{q}_t}\nabla_{\boldsymbol{p}_t}B_t + \hbar\frac{\partial\boldsymbol{q}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t}\nabla_{\boldsymbol{q}_t}B_t \tag{9.21a}$$

$$\frac{\partial\mathbf{p}_f}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0} = \frac{\partial\boldsymbol{p}_0}{\partial\boldsymbol{q}_t}\,\frac{\partial\delta\boldsymbol{q}}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0} + \frac{\partial\boldsymbol{p}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t}\,\frac{\partial\delta\boldsymbol{p}}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0} = -\hbar\frac{\partial\boldsymbol{p}_0}{\partial\boldsymbol{q}_t}\nabla_{\boldsymbol{p}_t}B_t + \hbar\frac{\partial\boldsymbol{p}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t}\nabla_{\boldsymbol{q}_t}B_t \tag{9.21b}$$

同样, 根据稳定性矩阵满足的运动方程 (9.12), 将它在 $\mu=0$ 处进行 Taylor 级数展开至 μ 一次项, 有

$$\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\boldsymbol{q}_0} = 1 + \mu\nabla_{\boldsymbol{q}_0}\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\mu} \tag{9.22a}$$

$$\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\boldsymbol{p}_0} = \mu\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}_0}\left(\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\boldsymbol{p}_t}\frac{\partial\boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right) \tag{9.22b}$$

$$\frac{\partial\boldsymbol{p}_f}{\partial\boldsymbol{q}_0} = \mu\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_0}\left(\frac{\partial\boldsymbol{p}_f}{\partial\boldsymbol{p}_t}\frac{\partial\boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right) \tag{9.22c}$$

$$\frac{\partial\boldsymbol{p}_f}{\partial\boldsymbol{p}_0} = 1 + \mu\nabla_{\boldsymbol{p}_0}\frac{\partial\boldsymbol{p}_f}{\partial\mu} \tag{9.22d}$$

注意, 上面四个式子中的导数 $\partial\boldsymbol{q}_f/\partial\boldsymbol{p}_t$ 对应于反向运动的稳定性矩阵. 在进一步的数学处理中, 需要用到下面的关系

$$\det(\boldsymbol{I}+a\boldsymbol{A}) = 1 + a\mathrm{Tr}(\boldsymbol{A}) + O(a^2) \tag{9.23}$$

式中: $\boldsymbol{I}$ 为单位矩阵; $\boldsymbol{A}$ 为任意矩阵; a 为一小常数. 现在, 将稳定性矩阵表达式代入到 HK 公式的指前因子 (9.10b), 得

$$\begin{aligned}\frac{\partial D(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0,t)}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0} = \frac{1}{4}\,\mathrm{Tr}\Bigg\{&\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_0}\left(\frac{\partial\boldsymbol{q}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t} - \frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\Gamma^{-1}\frac{\partial\boldsymbol{p}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t}\right)\frac{\partial\boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0}\\ &+\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}_0}\left(\frac{\partial\boldsymbol{p}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t} - 2\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\boldsymbol{q}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t}\Gamma\right)\frac{\partial\boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0}\Bigg\}\end{aligned} \tag{9.24}$$

将式 (9.24) 代入方程 (9.20a), 然后进行分步积分, 有

$$B_{H_1}(t) = \frac{\mathrm{i}}{4}(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\,\frac{\partial\boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\Big|_{\mu=0}\left[\left(\frac{\partial\boldsymbol{q}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t} - \frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\Gamma^{-1}\frac{\partial\boldsymbol{p}_0}{\partial\boldsymbol{p}_t}\right)\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}_0}\right.$$

$$+\left(\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}-2\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\varGamma\right)\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_0}\Bigg]|g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\rangle\langle g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)| \tag{9.25}$$

为了方便, 令 $\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)=|g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\rangle\langle g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)|$ 表示相干态投影算符. 采用通常的算符代数运算, 可以证明

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_0}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)=-4\varGamma\boldsymbol{q}_0\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)+2\varGamma\hat{\boldsymbol{q}}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)+2\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\varGamma\hat{\boldsymbol{q}} \tag{9.26a}$$

以及

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_0}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)=\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{\boldsymbol{q}}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\hat{\boldsymbol{q}} \tag{9.26b}$$

将方程 (9.26) 代入方程 (9.25) 中, 则 $B_{H_1}(t)$ 变为

$$\begin{aligned}B_{H_1}(t)&=-\mathrm{i}(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0(\boldsymbol{q}_0-\hat{\boldsymbol{q}})\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_t}\left(\varGamma\boldsymbol{q}_0-\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\boldsymbol{p}_0\right)\\&\quad\times\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\\&\equiv\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\hat{\boldsymbol{f}}_1\cdot\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}\end{aligned} \tag{9.27}$$

现在考虑 $B_H(t)$ 第二项 $B_{H_2}(t)$, 即式 (9.20b). 注意到

$$\left.\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}=\boldsymbol{p}_0\cdot\left.\frac{\partial \boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}+\hbar B_t \tag{9.28a}$$

$$=\boldsymbol{p}_0\cdot\frac{\partial \boldsymbol{q}_f}{\partial \boldsymbol{p}_t}\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}+\hbar B_t \tag{9.28b}$$

则易得

$$\begin{aligned}B_{H_2}(t)&=(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{p}_0\cdot\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}+B_t\right)\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\\&\equiv\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\,\hat{\boldsymbol{f}}_2\cdot\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}+C_{qc}(t)\end{aligned} \tag{9.29}$$

可见, 式 (9.29) 的第一项正比于动量跳跃, 而第二项来自作用量的增量. 通过类似的处理, 可以得到 $B_{H_3}(t)$ 的表达式如下:

$$\begin{aligned}B_{H_3}(t)&=2\mathrm{i}(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left[(\boldsymbol{q}_0-\hat{\boldsymbol{q}})\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_t}\left(\varGamma\boldsymbol{q}_0-\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\boldsymbol{p}_0\right)\right.\\&\quad\left.-\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\boldsymbol{p}_0\cdot\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\right]\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\end{aligned} \tag{9.30a}$$

同样可以看出, 式 (9.30a) 中的被积函数正比于动量跳跃的导数, 即

$$B_{H_3}(t)=\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\hat{\boldsymbol{f}}_3(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\cdot\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0} \tag{9.30b}$$

对比式 (9.27)、式 (9.29) 和式 (9.30), 可以立即看出

$$-\frac{1}{2}\left[\hat{\boldsymbol{f}}_2(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)+\hat{\boldsymbol{f}}_3(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\right]=\hat{\boldsymbol{f}}_1(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0) \tag{9.31}$$

从而进一步得到 $B_H(t)$ 的表达式为

$$\begin{aligned}B_H(t)&=\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\frac{1}{2}\left[\hat{\boldsymbol{f}}_2(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)+\hat{\boldsymbol{f}}_3(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\right]\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}+C_{qc}(t)\\&=(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left[B_t+\mathrm{i}(\boldsymbol{q}_0-\hat{\boldsymbol{q}})\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_t}\left(\Gamma\boldsymbol{q}_0-\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\boldsymbol{p}_0\right)\right.\\&\quad\left.\times\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_t}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}\right]\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)\end{aligned} \tag{9.32}$$

式 (9.32) 可以看出是相空间积分. 其物理意义为: 方括号中的第一项为经典量 $B(t)$, 它是动量的净增量, 而第二项正比于动量跳跃的导数, 可以看成半经典修正. 因此, Heisenberg 算符可以近似写为

$$B_H(t)=-\mathrm{i}(2\pi\hbar)^{-N}\frac{\partial}{\partial\mu}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_t(\mu,t)\right]|g(\boldsymbol{q}_f,\boldsymbol{p}_f)\rangle\langle g(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)|\Big|_{\mu=0} \tag{9.33}$$

用式 (9.33) 计算时, 为了补偿指前因子的贡献, 经典轨线在时间 t 时必须按照式 (9.34) 重置:

$$\delta\boldsymbol{q}_{\mathrm{opt}}=-\frac{1}{2}\hbar\mu\frac{\partial B_t}{\partial \boldsymbol{p}_t} \tag{9.34a}$$

$$\delta\boldsymbol{p}_{\mathrm{opt}}=\frac{1}{2}\hbar\mu\frac{\partial B_t}{\partial \boldsymbol{q}_t} \tag{9.34b}$$

而作用量的增量置为式 (9.18c).

文献 [1] 首先给出了表达式 (9.33), 但其详细推导在稍后的工作[2] 中给出. 这一方法的主要优势在于只需要求解经典轨线而无需计算轨道的稳定性矩阵和行列式. 因此, 它需要的计算量随体系增大只是线性增加. 显然, 如果能够解析处理对 μ 的导数, 则式 (9.34) 还可以进一步简化. 为此, 定义 $2N\times 2N$ 辛矩阵为

$$\boldsymbol{J}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{0} & \boldsymbol{1}\\ -\boldsymbol{1} & \boldsymbol{0}\end{pmatrix}$$

注意到经典轨线稳定性的运动方程 (9.13) 中的矩阵 $\boldsymbol{F}(t)$ 满足

$$\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{J}+\boldsymbol{J}\boldsymbol{F}(t)=\boldsymbol{0} \tag{9.35}$$

有了这一关系, 可以验证 $\boldsymbol{M}(t)$ 具有性质

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\boldsymbol{M}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{J}\boldsymbol{M}(t)\right]=\boldsymbol{0} \tag{9.36}$$

就是说, 量 $\boldsymbol{M}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{J}\boldsymbol{M}(t)$ 不随时间的变化而改变, 是一运动守恒量. 从初始条件 $\boldsymbol{M}^{\mathrm{T}}(0)\boldsymbol{J}\boldsymbol{M}(0)=\boldsymbol{J}$, 有

$$\boldsymbol{M}^{\mathrm{T}}(t)\boldsymbol{J}\boldsymbol{M}(t)=\boldsymbol{J}$$

因此, 稳定性矩阵和其之间的关系为

$$\boldsymbol{M}(t)=\boldsymbol{J}^{-1}\left[\boldsymbol{M}^{-1}(t)\right]^{\mathrm{T}}\boldsymbol{J}=-\boldsymbol{J}\left[\boldsymbol{M}^{-1}(t)\right]^{\mathrm{T}}\boldsymbol{J} \tag{9.37}$$

根据定义可知, 稳定性矩阵逆恰好为其反向稳定性矩阵[105], 即

$$\boldsymbol{M}^{-1}(t)=\begin{pmatrix}\dfrac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t} & \dfrac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\\ \dfrac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t} & \dfrac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\end{pmatrix} \tag{9.38}$$

代入式 (9.37) , 并利用恒等式 $\boldsymbol{M}(t)\boldsymbol{M}^{-1}(t)=\boldsymbol{I}$ 得如下关系:

$$\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}^{\mathrm{T}}-\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}^{\mathrm{T}}=\boldsymbol{I} \tag{9.39a}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}^{\mathrm{T}}-\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}^{\mathrm{T}}=\boldsymbol{0} \tag{9.39b}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}^{\mathrm{T}}-\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}^{\mathrm{T}}=\boldsymbol{0} \tag{9.39c}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}^{\mathrm{T}}+\frac{\partial \boldsymbol{p}_0}{\partial \boldsymbol{p}_t}\frac{\partial \boldsymbol{q}_0}{\partial \boldsymbol{q}_t}^{\mathrm{T}}=-\boldsymbol{I} \tag{9.39d}$$

将之代入到经典轨线最终位置 $\boldsymbol{q}_f$ 和动量 $\boldsymbol{p}_f$ 对参数 μ 的导数表达式 (9.21a) 和 (9.21b), 并利用导数的链规则, 有

$$\left.\frac{\partial \boldsymbol{q}_f}{\partial \mu}\right|_{\mu=0}=-\hbar\nabla_{\boldsymbol{p}_0}B_t \tag{9.40a}$$

$$\left.\frac{\partial \boldsymbol{p}_f}{\partial \mu}\right|_{\mu=0}=-\hbar\nabla_{\boldsymbol{q}_0}B_t \tag{9.40b}$$

应用导数的链规则, 式 (9.32) 实际上可以写为

$$B_H(t) =(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left[B_t+\mathrm{i}(\boldsymbol{q}_0-\hat{\boldsymbol{q}})\cdot\left(\Gamma\frac{\partial \boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\bigg|_{\mu=0}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar}\frac{\partial \boldsymbol{p}_f}{\partial\mu}\bigg|_{\mu=0}\right)\right]\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0) \tag{9.41}$$

将式 (9.40) 代入并完成分步积分, 则得到最终的近似 Heisenberg 算符为[4]

$$B_H(t) =(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0 B_t$$
$$\times\left[\frac{2+N}{2}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)-2(\hat{\boldsymbol{q}}-\boldsymbol{q}_0)\cdot\Gamma\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)(\hat{\boldsymbol{q}}-\boldsymbol{q}_0)\right] \tag{9.42}$$

最初引进参量 μ(最后取零值) 是为了获得将前向–后向演化连接在一起、易于数值处理的 "光滑" 量子传播子. 这一辅助量在简化后的 Heisenberg 算符近似表达中并没出现. 这样, 在应用无指前因子的 FBSD 方法解决实际问题时, 只需计算体系的经典轨线和相空间积分, 因此适用于多粒子体系. 此方法本质上与经典 Wigner 方法等价, 可以看出是经典 Husimi 方法[5].

9.3.2　基于其他半经典 IVR 公式的 FBSD

9.3.1 节介绍了从 HK 传播子出发如何推导没有指前因子的 FBSD. 同样的思路可以用于其他半经典传播子. 例如, 考虑下面的半经典传播子[102]:

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar} =(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left|\det\frac{\partial \boldsymbol{q}_t}{\partial \boldsymbol{q}_0}\right|^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}[S(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0,t)+\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0]/\hbar}|\boldsymbol{q}_t\rangle\langle\boldsymbol{p}_0| \tag{9.43}$$

将式 (9.43) 应用到前向–后向量子传播子 (9.15). 与以上用 HK 传播子讨论的情况类似, $-\mathrm{i}\partial\mathcal{U}/\partial\mu|_{\mu=0}$ 也可以分成三项 $B_{H_i}(t)(i=1,2,3)$, 它们的表达式分别为

$$B_{H_1}(t) = -\mathrm{i}(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}\frac{\partial}{\partial\mu}\left|\det\frac{\partial \boldsymbol{q}_f}{\partial \boldsymbol{q}_0}\right|^{\frac{1}{2}}_{\mu=0}|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0|$$
$$B_{H_2}(t) = \frac{1}{\hbar}(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}\frac{\partial\mathcal{S}}{\partial\mu}\bigg|_{\mu=0}|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0|$$
$$B_{H_3}(t) = -\mathrm{i}(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}\frac{\partial}{\partial\mu}|\boldsymbol{q}_f\rangle\langle\boldsymbol{p}_0|\bigg|_{\mu=0}$$

利用式 (9.22), 指前因子对 μ 的导数可以写为

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\left|\det\frac{\partial \boldsymbol{q}_f}{\partial \boldsymbol{q}_0}\right|^{\frac{1}{2}}_{\mu=0} = \frac{1}{2}\nabla_{\boldsymbol{q}_0}\frac{\partial \boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\bigg|_{\mu=0} \tag{9.44}$$

因此, $B_{H_1}(t)$ 可以重写为

$$B_{H_1}(t)=-\frac{1}{2\hbar}(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}(\boldsymbol{p}_0-\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\left.\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0| \tag{9.45}$$

在推导式 (9.45) 时, 用到体系不能到无穷远边界的条件以及关系 $\hbar\nabla_{\boldsymbol{q}_0}|\boldsymbol{q}_0\rangle=-\mathrm{i}\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{q}_0\rangle$. 对于第二项, 将式 (9.28) 代入, 得

$$B_{H_2}(t)=(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}\left(\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{p}_0\cdot\left.\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}+B_t\right)|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0| \tag{9.46}$$

通过基本的算符代数运算可知

$$\left.\frac{\partial}{\partial\mu}|\boldsymbol{q}_f\rangle\right|_{\mu=0}=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\left.\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}|\boldsymbol{q}_0\rangle$$

代入到第三项的表达式则给出

$$B_{H_3}(t)=-\frac{1}{\hbar}(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\left.\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0| \tag{9.47}$$

将三项贡献合并, 有

$$B_H(t)=(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}\left[B_t+\frac{1}{2\hbar}(\boldsymbol{p}_0-\hat{\boldsymbol{p}})\cdot\left.\frac{\partial\boldsymbol{q}_f}{\partial\mu}\right|_{\mu=0}\right]|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0|$$

将式 (9.40a) 代入上式、进行分步积分, 得

$$\begin{aligned}B_H(t)=&(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}B_t\left[\frac{2+N}{2}|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0|\right.\\&\left.+\frac{\mathrm{i}}{2\hbar}(\boldsymbol{p}_0-\hat{\boldsymbol{p}})\cdot|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0|(\boldsymbol{q}_0-\hat{\boldsymbol{q}})\right]\end{aligned} \tag{9.48}$$

这样, 我们又得到一种 Heisenberg 算符的半经典近似表达. 如果使用近似 Green 函数 (9.14), 其对应的传播子如下:

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}=(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\left|\det\frac{\partial\boldsymbol{p}_t}{\partial\boldsymbol{p}_0}\right|^{\frac{1}{2}}\times\mathrm{e}^{\mathrm{i}[S(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0,t)-\boldsymbol{q}_t\cdot\boldsymbol{p}_t]/\hbar}|\boldsymbol{p}_t\rangle\langle\boldsymbol{q}_0|$$

重复以上的推导过程, 可得 Heisenberg 算符的近似为

$$\begin{aligned}B_H(t)=&(2\pi\hbar)^{-\frac{N}{2}}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\mathrm{d}\boldsymbol{p}_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}_0\cdot\boldsymbol{p}_0/\hbar}B_t\\&\times\left[\frac{2+N}{2}|\boldsymbol{q}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}_0|-\frac{\mathrm{i}}{2\hbar}(\boldsymbol{q}_0-\hat{\boldsymbol{q}})\cdot|\boldsymbol{p}_0\rangle\langle\boldsymbol{q}_0|(\boldsymbol{p}_0-\hat{\boldsymbol{p}})\right]\end{aligned} \tag{9.49}$$

显然, 式 (9.48) 和式 (9.49) 互为厄米共轭. 和 9.3.1 节从 HK 近似得到的结果一样, 它们本质上都是准经典近似, 都不能描述量子效应较强的情况. 9.33 节讨论如果在这些简单近似的基础上发展更准确的方法.

9.3.3　基于相互作用表象的量子–FBSD 方法

对许多模型的实际测试表明, 无指前因子 FBSD 方法可以用于计算量子效应不强的多维非线性体系的动力学. 不过, 由于没有考虑前向和后向经典轨线的干涉, FBSD 在深量子区域无能为力. 最明显的例子是它不能描述粒子在双势阱中运动的量子相干效应. 因为量子效应在小体系、低能量区域更明显, 所以一般来说随着体系的增大、自由度之间相互作用的增加, 体系的性质会向经典区域过渡. 为了比较准确地研究多维体系的量子效应, 一个可行的理论方案为将准确量子力学计算与 FBSD 相结合. 在此方案中, 总哈密顿量被分为两个部分: H_0 和 $H_{\rm int}$. 前者表示显示体系量子性质的子体系; 后者表示其余部分. 如果用准确动力学计算处理由 H_0 确定的量子演化而用近似的 FBSD 处理其他自由度的影响, 则预计会得到不错的结果. 为了实现这一量子–FBSD 方案, 首先需要将体系的总传播子写为

$$U(t)=\tilde{U}(t)U_0(t) \tag{9.50a}$$

其中

$$U_0(t)=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar} \tag{9.50b}$$

是对应于量子子体系 H_0 的传播子, $\tilde{U}(t)$ 是相互作用表象下的体系传播子. 后者服从下面的运动方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{U}(t)=\tilde{U}(t)\tilde{H}_{\rm int}(t) \tag{9.50c}$$

其中

$$\tilde{H}_{\rm int}(t)=U_0(t)H_{\rm int}U_0^{\dagger}(t) \tag{9.50d}$$

是 $H_{\rm int}$ 的相互作用表象. $\tilde{U}(t)$ 的初始条件为 $\tilde{U}(0)=1$.

借助于相互作用表象, Heisenberg 算符可以写为

$$B_{\rm H}(t)=U_0^{\dagger}(t)\tilde{U}^{\dagger}(t)B\tilde{U}(t)U_0(t)\equiv U_0^{\dagger}(t)\tilde{B}_{\rm H}(t)U_0(t) \tag{9.51}$$

因此, 相互作用表象传播子

$$\tilde{U}(t)=U(t)U_0^{\dagger}(t) \tag{9.52}$$

包含两步连续演化. 第一步为由子体系 H_0 确定的反向运动, 第二步是总体系沿着时间 $-t\to 0$ 的演化. 直接利用 FBSD 公式 (9.42) 可得 $\tilde{B}_H(t)$ 的近似表达式. 此时, 所涉及的经典动力学由量子传播子 (9.52) 确定. 因此, 经典轨线的运动可以分为不同的五步[3,106~108]: 第一步, 从时间 0 到 $-t$, 由子体系的哈密顿量 H_0 确定; 第二步, 从 $-t$ 演化到 0, 由总体系的哈密顿量确定; 第三步, 体系按照式 (9.18) 发

生瞬间跳跃；第四步, 从 0 到 $-t$ 的反向演化, 由 H_0 确定；第五步, 从时间 $-t$ 到 0, 由 H_0 确定. 这样, Heisenberg 算符的近似表达式为

$$\begin{aligned} B_H(t) =&(2\pi\hbar)^{-N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{q}_0\int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_0 B_t U_0^{\dagger}(t) \\ &\times\left[\frac{2+N}{2}\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)-2(\hat{\boldsymbol{q}}-\boldsymbol{q}_0)\cdot\Gamma\hat{G}(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{p}_0)(\hat{\boldsymbol{q}}-\boldsymbol{q}_0)\right]U_0(t) \end{aligned}$$

量子–FBSD 方法最早用于模拟耗散双势阱模型的动力学[3]. 当然, 在实际应用时, 自然需要考虑如何从总体系中划分出量子部分, 因为划分恰当与否直接影响近似的效果. 例如, 如果选择的量子部分过大, 那么就无法进行准确的动力学计算. 一般来说, 所研究的问题本身可以提供确定量子部分的线索. 例如, 在文献 [3] 所研究的体系中, 孤立的双势阱为需要准确处理的量子部分, 而其余部分则包括谐振子热库和与双势阱的相互作用项[3]. 计算结果表明, 量子–FBSD 方法可以比较准确地描述弱耗散情况下的隧穿动力学过程. 这样的结果并不令人惊奇, 因为当选择的量子体系和其他自由度没有相互作用时, 这一方法是准确的.

无指前因子的 FBSD 近似为发展多维体系量子动力学理论方法提供了一种思路. 和传统的经典 Wigner 相似, 这一方法对线性体系是准确的. 许多实例表明, FBSD 方法可以描述非线性不强、时间不太长的多粒子体系, 如水分子四聚体的动力学[2]. 不过, 需要再次强调的是, 简单的 FBSD 方法虽然可以处理多自由度体系, 但由于其忽略了太多的干涉效应, 难以有效地描述量子效应突出的动力学行为. 因此, 研究量子特征明显的多维体系动力学还需要将 FBSD 与准确方法相结合. 具体应用 FBSD 的计算机实现以及相空间积分的一些有效算法参见本章所列的文献.

9.4 热平衡算符的时间演化高斯近似 TEGA

与实时量子演化相比, 虚时量子演化本质上没有微观波动性导致的振荡结果, 因此相对来说易于处理. 这也是过去几十年用路径积分 Monte Carlo 方法研究多体热力学性质获得成功的原因[86]. 然而, 当研究体系的光谱和其他动态性质时, 不仅需要知道平衡算符或密度矩阵, 而且还要和量子实时演化联系在一起. 因此, 发展有效的近似方法处理多维体系热平衡算符仍然十分必要.

对于由哈密顿量 (9.2) 描述的一般体系, Mandelshtm 等提出 $\mathrm{e}^{-\beta\hat{H}}$ 近似表达如下：

$$\left\langle \boldsymbol{x}\left|\hat{K}_0(\tau)\right|\boldsymbol{q}_0\right\rangle = \frac{(2\pi)^{-N/2}}{\left|\det\mathcal{G}(\tau)\right|^{1/2}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)\right]\cdot\mathcal{G}(\tau)^{-1}\left[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)\right]+\gamma(\tau)\right\} \tag{9.53}$$

式中：$\mathcal{G}(\tau)$ 为具有正本征值的 $N\times N$ 对称矩阵. 为了保证在无穷高温时 $\tau\to 0$, 平衡算符变为单位算符, 需要引入初始条件

$$\boldsymbol{q}(\tau\simeq 0)=\boldsymbol{q}_0,\quad \mathcal{G}(\tau\simeq 0)=\hbar^2\tau I,\qquad \gamma(\tau\simeq 0)=-\tau V(\boldsymbol{q}_0) \tag{9.54}$$

为了寻求三个变量与 "时间" τ 的依赖关系, Frantsuzov 和 Mandelshtam(FM) 利用变分方法, 得到三个运动方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\mathcal{G}(\tau)=-\mathcal{G}(\tau)\left\langle\nabla\nabla^{\mathrm{T}}V(\boldsymbol{q}(\tau))\right\rangle\mathcal{G}(\tau)+\hbar^2 I \tag{9.55a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\boldsymbol{q}(\tau)=-\mathcal{G}(\tau)\left\langle\nabla V(\boldsymbol{q}(\tau))\right\rangle \tag{9.55b}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\gamma(\tau)=-\frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left[\left\langle\nabla\nabla^{\mathrm{T}}V(\boldsymbol{q}(\tau))\right\rangle\mathcal{G}(\tau)\right]-\left\langle V(\boldsymbol{q}(\tau))\right\rangle \tag{9.55c}$$

其中尖括号表示 Gauss 平均, 即对任意 $h(\boldsymbol{q})$, 有

$$\langle h(\boldsymbol{q})\rangle=\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{N}{2}}\frac{1}{|\det(\mathcal{G}(\tau))|}\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}\exp\left\{-\left[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\mathcal{G}(\tau)^{-1}\left[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)\right]\right\}h(\boldsymbol{x})\right. \tag{9.56}$$

为了对由式 (9.55) 描述的虚时演化运动有一基本的认识, 首先推导出其加速度方程：

$$\ddot{\boldsymbol{q}}(t)+\left\langle\nabla V(\boldsymbol{q}(t))\right\rangle+\left[\frac{2}{\hbar}\mathcal{G}(t)\left\langle\nabla\nabla^{\mathrm{T}}V(\boldsymbol{q}(t))\right\rangle\mathcal{G}(t)\right]\dot{\boldsymbol{q}}(t)=0 \tag{9.57}$$

其中选取的时间 $t=\hbar\tau$. 因此, Gauss 波包中心的演化相当于一个粒子在平均势 $\langle V(\boldsymbol{q}(t))\rangle$ 中受到量子阻尼 $\frac{2}{\hbar}\mathcal{G}(t)\left\langle\nabla\nabla^{T}V(\boldsymbol{q}(t))\right\rangle\mathcal{G}(t)$ 的经典运动. 阻尼项的量子根源十分明显, 因为在经典极限 $\hbar\to 0$ 下, Gauss 波包宽度矩阵 $\mathcal{G}(t)$ 为零, 阻尼项消失.

注意, 热平衡算符 $\hat{K}(\tau)$ 是厄米的, 即它满足 $\left\langle\boldsymbol{x}\left|\hat{K}(\tau)\right|\boldsymbol{x}'\right\rangle=\left\langle\boldsymbol{x}'\left|\hat{K}(\tau)\right|\boldsymbol{x}\right\rangle$. 然而, TEGA 表示 (9.53) 并不能保证 $\hat{K}(\tau)$ 的厄米性. 这一缺陷导致 TEGA 的准确性大大降低. 为了解决此问题, FM 利用 $\hat{K}(\tau)=\hat{K}(\tau/2)^2$ 来构造对称化的 TEGA 如下：

$$\begin{aligned}\left\langle\boldsymbol{x}\left|\hat{K}_{sym}(\tau)\right|\boldsymbol{x}'\right\rangle=&\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{N}\int\mathrm{d}\boldsymbol{q}\frac{\exp\left[2\gamma(\tau/2)\right]}{|\det(\mathcal{G}(\tau/2))|}\\&\times\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau/2)\right]\cdot\mathcal{G}(\tau/2)^{-1}\left[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau/2)\right]\right\}\\&\times\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{q}(\tau/2)\right]\cdot\mathcal{G}(\tau/2)^{-1}\left[\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{q}(\tau/2)\right]\right\}\end{aligned} \tag{9.58}$$

其中 $\mathcal{G}(\tau/2)$, $\boldsymbol{q}(\tau/2)$ 以及 $\gamma(\tau/2)$ 同样服从方程 (9.55). 这样, 热平衡算符级数展开为

$$\left\langle\boldsymbol{x}\left|\hat{K}(\tau)\right|\boldsymbol{x}'\right\rangle=\sum_{i,j=0}^{\infty}\int\mathrm{d}\boldsymbol{y}\left\langle\boldsymbol{x}\left|\hat{K}_i(\tau/2)\right|\boldsymbol{y}\right\rangle\left\langle\boldsymbol{y}\left|\hat{K}_j(\tau/2)\right|\boldsymbol{x}'\right\rangle \tag{9.59}$$

如果级数 (9.63) 和 (9.64) 都给出收敛的结果, 则热平衡算符的这两种展开都是准确的. 可以证明, 两种展开当 $\hbar \to 0$ 都回到经典极限, 此时, TEGA 变为相空间中的分布而修正算符消失为零. 注意, 两者在相同级别截断时结果并不相同. 因此, 实际应用时要考虑计算量和准确度之间的平衡.

一般而言, 通过变分方法得到的近似结果难以进行系统的改善. 为了得到更好的结果, 则需要采用微扰方法. 为了更好地理解和改进时间演化 Gauss 波包近似, 我们将借助实时演化传播子的微扰展开方法[7] 进行讨论. 该方法的基本思想十分简单. 它通过准确的运动方程和给定形式、但含有随时间变化的未知 "经典" 量的近似传播子, 引入 "小量" 修正算符, 从而将准确传播子表示为修正算符的级数形式. 不同近似传播子的精度可以通过它们的修正算符来反映. 而且, 一旦要求近似传播子对于线性体系是准确的, 就可以确定其中的经典量的演化方程. 这样, 不仅构造出近似的传播子, 而且也得到准确传播子的级数表示.

现在利用这一方法考虑虚时演化. 准确的热平衡算符满足 Bloch 方程, 即

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H}\right) \hat{K}(\tau) = 0, \quad \hat{K}(0) = I \tag{9.60}$$

定义一修正算符[7]

$$\hat{C}(\tau) \equiv \left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H}\right) \hat{K}_0(\tau) \tag{9.61}$$

如果将 $\hat{C}(\tau)$ 当作外场, 则准确的热平衡算符 $\hat{K}(t)$ 是方程 (9.61) 齐次部分的解或 Green 函数. 这样, $\hat{K}(t)$ 和 $\hat{K}_0(t)$ 满足下面的关系:

$$\hat{K}_0(\tau) = \hat{K}(\tau) - \int_0^\tau \mathrm{d}\tau' \hat{K}(\tau - \tau')\hat{C}(\tau') \tag{9.62}$$

现在, 将 TEGA 即式 (9.53) 看成热平衡算符 $\hat{K}(\tau)$ 比较准确的近似, 则修正因子 $\hat{C}(\tau)$ 可以看成是一小量. 这样, 可将 $\hat{K}(\tau)$ 展开成 $\hat{C}(\tau)$ 的级数, 即

$$\hat{K}(\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{K}_j(\tau) \tag{9.63}$$

其中假定 $\hat{K}_j(\tau) \sim \hat{C}(\tau)^j$. 将此级数带入到积分表示式 (9.62), 并令两端含相同幂次修正因子的项相等, 则得到如下循环关系:

$$\hat{K}_{j+1}(\tau) = \int_0^\tau \mathrm{d}\tau' \hat{K}_j(\tau - \tau')\hat{C}(\tau'), \quad j \geqslant 0 \tag{9.64}$$

这就是平衡算子的级数表示, 其中 TEGA 为其主要贡献项. 为了得到 FM 形式的 TEGA, 考虑修正算符的矩阵元:

$$\left\langle \boldsymbol{x} \middle| \hat{C}(\tau) \middle| \boldsymbol{q}_0 \right\rangle = \Delta E\left(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{q}_0, \tau\right) \left\langle \boldsymbol{x} \middle| \hat{K}_0(\tau) \middle| \boldsymbol{q}_0 \right\rangle \tag{9.65}$$

其中能量函数 $\Delta E(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q}_0,\tau)$ 为

$$\begin{aligned}\Delta E=&\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\tau}\ln|\det(\mathcal{G}(\tau))|+\frac{1}{2}[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\frac{\partial}{\partial\tau}\mathcal{G}^{-1}(\tau)[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\\&-\frac{1}{2}\left\{\frac{\partial\boldsymbol{q}(\tau)}{\partial\tau}\cdot\mathcal{G}^{-1}(\tau)[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]+[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\mathcal{G}^{-1}(\tau)\frac{\partial\boldsymbol{q}(\tau)}{\partial\tau}\right\}-\frac{\partial\gamma(\tau)}{\partial\tau}\\&-\frac{\hbar^2}{2}\mathrm{Tr}[\mathcal{G}^{-1}(\tau)]-\frac{\hbar^2}{2}[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\mathcal{G}^{-2}(\tau)[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]-V(\boldsymbol{x})\end{aligned}\tag{9.66}$$

将势能函数用 Gauss 平均势能函数和其导数展开, 得

$$\begin{aligned}V(\boldsymbol{x})=&\langle V(\boldsymbol{q}(\tau))\rangle+\frac{1}{2}\{\langle\nabla V(\boldsymbol{q}(\tau))\rangle\cdot[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\\&+[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\langle\nabla V(\boldsymbol{q}(\tau))\rangle\}\\&+\frac{1}{2}[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\left\langle\nabla\nabla^T V(\boldsymbol{q}(\tau))\right\rangle[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\\&-\frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left[\left\langle\nabla\nabla^T V(\boldsymbol{q}(\tau))\right\rangle\mathcal{G}(\tau)\right]+\langle V_1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q},\tau)\rangle\end{aligned}\tag{9.67}$$

其中平均后的非线性部分以 $\langle V_1(\boldsymbol{x},q,\tau)\rangle$ 表示. 为了确定 $\boldsymbol{q}(\tau)$、$\mathcal{G}(\tau)$ 和 $\gamma(\tau)$ 三个量随时间的运动方程, 必须要求能量函数 $\Delta E(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q}_0,\tau)$ 中不包含低阶贡献, 即 $[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]^j, j\leqslant 2$ 为零. 这样, 就得到 FM 建议的 TEGA 所满足的运动方程 (9.55). 实际上, 令 $[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]$ 的二次项系数为零则给出方程 (9.55a); 令其线性项的系数为零, 则导致方程 (9.55b); 而令其零阶项消失以及方程 (9.55a), 则导出方程 (9.55c). 在此情况下, 修正算符的矩阵元为

$$\left\langle\mathbf{x}\left|\hat{C}(\tau)\right|\boldsymbol{q}_0\right\rangle=\langle V_1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q},\tau)\rangle\left\langle\boldsymbol{x}\left|\hat{K}_0(\tau)\right|\boldsymbol{q}_0\right\rangle\tag{9.68}$$

从式 (9.68) 立即可以看出, TM 的 TEGA 形式对于谐振子势是准确的.

为了得到一般的 TEGA 方法, 引入归一化的平均函数 $f(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{x})$:

$$\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q})=\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}f(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{x})V(\boldsymbol{x})\tag{9.69}$$

进一步假设 f 对应于一个归一且对 $\boldsymbol{q}-\boldsymbol{x}$ 对称的逆函数 f^{-1}. 这样, 便有

$$V(\boldsymbol{x})=\int\mathrm{d}\boldsymbol{q}f^{-1}(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{x})\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q})\tag{9.70}$$

将 $V(\boldsymbol{x})$ 对 f 平均做级数展开, 得

$$\begin{aligned}V(\boldsymbol{x})=&\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))+[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\nabla\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))+\frac{1}{2}[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\nabla\nabla^{\mathrm{T}}\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\\&+\frac{1}{2}\int\mathrm{d}\boldsymbol{x}f^{-1}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})\cdot\nabla\nabla^{\mathrm{T}}\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})\end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x} f^{-1}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})\widetilde{V}_{f_1}(\boldsymbol{q}(\tau),\boldsymbol{x}) \tag{9.71}$$

式中：$\widetilde{V}_{f_1}(\boldsymbol{q}(\tau),\boldsymbol{x})$ 表示 $\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q})$ 关于 $\boldsymbol{q}(\tau)$ 展开的非线性项. 带入能量式由式 (9.66) 确定的能量方程 $\Delta E(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q}_0,\tau)$, 并令 $(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau))^j$ $(j\leqslant 2)$ 的系数为零, 则有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\mathcal{G}(\tau) = -\mathcal{G}(\tau)\nabla\nabla^{\mathrm{T}}\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))\mathcal{G}(\tau)+\hbar^2 I \tag{9.72a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\boldsymbol{q}(\tau) = -\mathcal{G}(\tau)\nabla\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau)) \tag{9.72b}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\gamma(\tau) = &+\frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{x} f^{-1}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})\,(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})\cdot\nabla\nabla^{\mathrm{T}}\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))\,(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})\\ &-\frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left[\nabla\nabla^{\mathrm{T}}\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))\mathcal{G}(\tau)\right]-\widetilde{V}(\boldsymbol{q}(\tau))\end{aligned} \tag{9.72c}$$

这样, 修正算符的矩阵元为

$$\left\langle \boldsymbol{x}\left|\hat{C}(\tau)\right|\boldsymbol{q}_0\right\rangle = \widetilde{V}_{f_1}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q}_0,\tau)\left\langle \boldsymbol{x}\left|\hat{K}_{0_f}(\tau)\right|\boldsymbol{q}_0\right\rangle \tag{9.73}$$

作为一个简单的例子, 选取 f 为多维 Dirac δ 函数, 即 $\delta(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q})$. 可以立刻得到 $\widetilde{V}_f(\boldsymbol{q}(\tau))=V(\boldsymbol{q}(\tau))$. 这样, 方程 (9.72a) 和 (9.72b) 仍然保持原来的简单形式, 而方程 (9.72c) 简化为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\gamma(\tau) = -\frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left[\nabla\nabla^{\mathrm{T}}V(\boldsymbol{q}(\tau))\mathcal{G}(\tau)\right]-V(\boldsymbol{q}(\tau)) \tag{9.74}$$

相应的修正算符也变得十分简单, 其表达式为

$$\left\langle \boldsymbol{x}\left|\hat{C}(\tau)\right|\boldsymbol{q}_0\right\rangle = V_1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q}_0,\tau)\left\langle \boldsymbol{x}\left|\hat{K}_0(\tau)\right|\boldsymbol{q}_0\right\rangle \tag{9.75}$$

在此情况下, 这一非线性项 $V_1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q}_0,\tau)$ 就是势能函数 $V(\boldsymbol{x})$ 关于 $\boldsymbol{q}(\tau)$ 的 Taylor 级数展开的非线性部分：

$$V_1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{q}_0,\tau) = \sum_{j=3}^{\infty}\frac{\left\{[\boldsymbol{x}-\boldsymbol{q}(\tau)]\cdot\nabla_{\boldsymbol{q}(\tau)}\right\}^j}{j!}V(\boldsymbol{q}(\tau)) \tag{9.76}$$

式中：$\boldsymbol{q}(\tau)$ 为 Gauss 波包在 τ 时中心位置. 这一形式 TEGA 的优点在于无需对势能函数进行 Gauss 平均, 因此大大减少了计算量. 不过, TEGA 级数的收敛性是否得到改善需要进一步的研究.

9.5 结论和展望

量子力学的半经典理论的发展有相当长的历史. 过去, 人们主要把它作为从经典概念出发理解量子现象的工具以及连接宏观和微观世界的桥梁, 即其意义在于概

念方面. 例如, 早期的 WKB 是对可积体系量子化的有用工具, 而后来发展的 VV 方法可以用于非可积体系. 这样, 半经典近似自然地成为研究经典混沌现象在量子层次反映的不可或缺的手段. 近年来, 由于激光技术的广泛使用, 凝聚相化学动力学实验得到快速发展. 但目前还没有有效的理论手段和计算方法研究大分子体系的量子动力学. 因此, 化学物理学家发展半经典近似方法的目的更在于实用性. 对模型体系的大量研究表明, 量子传播子的半经典近似, 特别是初值表示方法, 在很多情况下都能给出定量或半定量结果. 不过, 计算半经典传播子不仅需要确定经典轨线, 而且还必须计算由稳定性矩阵元素构成的行列式. 这样, 计算量随体系的增加也会迅速增大. 此外, 同精确的量子传播子一样, 半经典近似也显示强烈的振荡特征, 从而造成物理量的计算难以收敛. 由于量子运动的内在波动性, 无论是准确的还是近似的传播子都有振荡结构, 从而对数值计算带来所谓符号困难.

因为人们通常关心物理量而非波函数本身随时间的变化, 所以需要处理对应于瞬时物理量的 Heisenberg 算符. 但后者包含正向和反向两个传播子, 因此符号问题更为严重. 解决这一问题的方法之一是把 Heisenberg 算符当为一个整体传播子, 即把前向与后向演化一起考虑. 可以预期, 这样的处理可以使两个方向传播产生的振荡得到部分抵消. 利用微分形式和 Herman-Kluk 等半经典传播子, 我们曾提出了无指前因子的前向–后向半经典技术和与准确量子力学计算结合的方案, 这些方法成功地用于模拟含有几十个自由度的水分子簇和耗散隧穿动力学过程. 本质上, 前向–后向半经典理论与相空间量子力学的经典 Wigner 近似或准经典轨线方法的近似程度相当. 例如, 基于 Herman-Kluk 传播子的前向–后向结果等同于经典 Husimi 近似, 即量子力学在 Husimi 相空间表示的零级准经典近似.

半经典近似是以 Planck 常量作小参量对传播子进行渐进展开的结果, 它在量子效应不突出的情况下十分准确. 因此, 如何系统地改进半经典方法的有效性使其能够描述深度量子效应也是一个极为重要的问题. 与 Pollak 教授合作, 我们建议用微扰方法改进半经典传播子的初值表示的准确性. 对双势阱中的量子相干效应研究表明, 在短时间内它的确可以提高半经典近似的准确性. 特别是, 微扰方法成功地用于量子隧穿效应的准确计算, 改变了人们一直认为实经典轨线无法描述量子隧穿的观念. 虽然本章没有直接这方面的工作, 即实时演化半经典微扰展开, 但是我们详细地讨论了虚时演化即热平衡算符的微扰处理方法, 它们本质上是相同的. 对于给定近似传播子的初值表示, 则可用微扰展开方法获得准确传播子对小修正量的级数形式. 如果只给出近似传播子的函数形式, 则微扰方法也可用于确定其中的函数随时间运动的方程, 从而得到初值表示结果. 对 Mandelshtam 提出的时间演化高斯波包近似进行微扰处理发现, 该类近似还存在更简单、易于计算的其他方式.

本章主要总结了作者和合作者近来发展的没有指前因子的前向–后向半经典近似方法和时间演化 Gauss 波包近似. 这些工作的目标是探索能有效描述多自由度

体系量子效应的实用计算手段. 到目前为止, 真正能用于研究大体系实时动力学的还仅限于经典 Wigner 近似以及类同的 (或准经典) 方法. 准经典方法只需要确定经典轨线和相空间积分, 而后者是所有半经典初值表示的必要一步, 因此非常容易应用. 遗憾的是, 这类方法对深层量子效应如隧穿等无能为力. 因此, 在准经典近似的基础上发展更准确且实用的方法具有十分重要的意义. 我们提出的与准确量子处理相结合是一种思路, 但此方法只适合量子体系和其他自由度间耦合较弱的情况. 此外, 虽然已经得到了简单的热平衡算符时间演化 Gauss 波包近似, 但使之有效地与实时演化结合并用于实际凝聚相体系动力学和光谱计算还有许多工作等待完成.

致谢 感谢严运安博士的帮助. 本工作得到国家自然科学基金委员会、科技部和中国科学院的支持.

参 考 文 献

[1] Shao J, Makri N. J. Phys. Chem. A, 1999, 103(1):7753
[2] Shao J, Makri N. J. Phys. Chem. A, 1999, 103(2):9479
[3] Shao J, Makri N. J. Chem. Phys., 2000, 113:3681
[4] Makri N, Shao J. Semiclassical Time Evolution in the Forward-Backward Stationary-Phase Limit. In: Hoffman R, Dyall K G eds. Low-Lying Potential Energy Surfaces. Washington: American Chemical Society, 2002. 400~417
[5] Shao J. J. Chin. Chem. Soc., 2003, 50:641
[6] Yan Y, Shao J. J. Theo. Comp. Chem., 2003, 2:419
[7] Pollak E, Shao J. J. Phys. Chem. A, 2003, 107:7117
[8] Shao J, Pollak E. J. Chem. Phys., 2006, 125:133502
[9] Thoss M, Wang H. Ann. Rev. Phys. Chem., 2004, 55:299
[10] Kay K G. Ann. Rev. Phys. Chem., 2005, 56:255
[11] Miller W H. J. Chem. Phys., 2006, 125:132305
[12] Heller E J. Acc. Chem. Res., 2006, 39:127
[13] Feit M D, Fleck J A. J. Comput. Phys., 1982, 47:412
[14] a. Wentzel G. Z. Phys., 1926, 38:518; b. Kramers H. Z. Phys., 1926, 39:828; c. Brillouin L. Compt. Rend., 1926, 183:24
[15] Van Vleck J H. Proc. Natl. Acad. Sci., 1928, 14:178
[16] Schweber S. Ann. Phys., 1967, 41:205
[17] Morette C. Phys. Rev., 1951, 81:848
[18] Gutzwiller M C. J. Math. Phys., 1967, 8:1979
[19] Maslov V P, Fedoriuk M V. Semi-Classical Approximation in Quantum mechanics. Boston: Reidel, 1981
[20] Miller W H. Adv. Chem. Phys., 1974, 25:69
[21] Miller W H. J. Chem. Phys., 1970, 53:3578
[22] Miller W H. J. Chem. Phys., 1991, 95:9428
[23] Heller E J. J. Chem. Phys., 1975, 62:1544
[24] Tomsovic S, Heller E J. Phys. Rev. Lett., 1991, 67:664

[25] Oconnor P W, Tomsovic S, Heller E J. Physica D, 1992, 55:10433
[26] Sepúlveda M A, Tomsovic S, Heller E J. Phys. Rev. Lett., 1992, 69:402
[27] Oconnor P W, Tomsovic S, Heller E J. J. Stat. Phys., 1992, 68:131
[28] Sridhar S, Heller E J. Phys. Rev. A, 1992, 46:R1728
[29] Tomsovic S, Heller E J. Phys. Rev. Lett., 1993, 70:1405
[30] Heller E J. J. Phys. Chem. A, 1999, 103:10433
[31] Kay K G. J. Chem. Phys., 1994, 100:4432
[32] Kay K G. J. Chem. Phys., 1994, 100:4377
[33] Kay K G. J. Chem. Phys., 1994, 101:2250
[34] Zor D, Kay K G. Phys. Rev. Lett., 1996, 76:1990
[35] Kay K G. J. Chem. Phys., 1997, 107:2313
[36] Madhusoodanan M, Kay K G. J. Chem. Phys., 1998, 109:2644
[37] Elran Y, Kay K G. J. Chem. Phys., 1999, 110:3653
[38] Elran Y, Kay K G. J. Chem. Phys., 1999, 110:8912
[39] Kay K G. Phys. Rev. Lett., 1999, 83:5190
[40] Elran Y, Kay K G. J. Chem. Phys., 2001, 114:4362
[41] Kay K G. J. Phys. Chem. A, 2001, 105:2535
[42] Elran Y, Kay K G. J. Chem. Phys., 2002, 116:10577
[43] Sklarz T, Kay K G. J. Chem. Phys., 2002, 117:5988
[44] Herman M F, Kluk E. Chem. Phys., 1984, 91:27
[45] Kluk E, Herman M F, Davis H L. J. Chem. Phys., 1986, 84:326
[46] Herman M F. J. Chem. Phys., 1986, 85:2069
[47] Grossmann F, Xavier Jr. A L. Phys. Lett. A, 1998, 243:243
[48] Miller W H. Mol. Phys., 2002, 100:397
[49] Kay K G. Chem. Phys., 2006, 322:3
[50] Baranger M, de Aguiar M, Keck F et al. J. Phys. A: Math. Gen., 2001, 34:7227
[51] Grossmann F, Herman M R. J. Phys. A: Math. Gen., 2002, 35:9489
[52] Baranger M, de Aguiar M A M, Keck F et al. J. Phys. A: Math. Gen., 2002, 35:9493
[53] Baranger M, de Aguiar M A M, Korsch H J. J. Phys. A: Math. Gen., 2003, 36:9795
[54] Zhang S, Pollak E. Phys. Rev. Lett., 2003, 91:190201
[55] Zhang S, Pollak E. J. Chem. Phys., 2004, 121:3384
[56] Zhang S, Pollak E. J. Chem. Theo. Comp., 2005, 1:345
[57] Martin-Fierro E, Pollak E. J. Chem. Phys., 2006, 125:164104
[58] Moyal J E. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1949, 45:99
[59] Wigner E. Phys. Rev., 1932, 40:749
[60] Bund G W, Mizrahi S S, Tijero M C. Phys. Rev. A, 1996, 53:1191
[61] Osborn T A, Molzahn F H. Ann. Phys., 1995, 241:79
[62] McQuarrie B R, Osborn T A, Tabisz G C. Phys. Rev. A, 1998, 58:2944
[63] Molzahn F H, Osborn T A. Ann. Phys., 1994, 230:343
[64] Barvinsky A O, Osborn T A, Gusev Y V. J. Math. Phys., 1995, 36:30
[65] Lee H W, Scully M O. J. Chem. Phys., 1980, 73:2238
[66] Lee H W, Scully M O. J. Chem. Phys., 1982, 77:4604
[67] Lee H W, Scully M O. Found. Phys., 1983, 13:61

[68] Lee H W. Phys. Rep., 1995, 259:147
[69] Sala R, Brouard S, Muga J G. J. Chem. Phys., 1993, 99:2708
[70] Husimi K. Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 1940, 22:264
[71] Mizrahi S S. Physica A, 1984, 127:241; 1986, 135:237; 1988, 150:541
[72] Kleinert H, Shabanov S. Phys. Lett. A, 1995, 200:244
[73] Makri N, Thompson K. Chem. Phys. Lett., 1998, 291:101
[74] Thompson K, Makri N. J. Chem. Phys., 1999, 110:1343
[75] Kuhn O, Makri N. J. Phys. Chem., 1999, 103:9487
[76] Nakayama A, Makri N. J. Chem. Phys., 2003, 119:8592
[77] Wright N J, Makri N. J. Chem. Phys., 2003, 119:1634
[78] Liu J, Makri N. Chem. Phys., 2006, 322:23
[79] Miller W H. Faraday Discuss., 1998, 110:1
[80] Batista V, Zanni M T, Greenblatt J et al. J. Chem. Phys., 1999, 110:3736
[81] Sun X, Miller W H. J. Chem. Phys., 1999, 110:6635
[82] Wang H, Thoss M, Miller W H. J. Chem. Phys., 2000, 112:47
[83] Miller W H. J. Phys. Chem. A, 2001, 105:2942
[84] Thoss M, Wang H, Miller W H. J. Chem. Phys., 2001, 114:9220
[85] Feynman R P. Statistical Mechanics. Reading: Addison-Wesley, 1972
[86] Ceperley D M. Rev. Mod. Phys., 1995, 67:279
[87] Miller W H. J. Chem. Phys., 1971, 55:3146; 1973, 58:1664; 1975, 62:1899; 1975, 63:1166
[88] Frantsuzov P A, Neumaier A, Mandelshtam V A. Chem. Phys. Lett., 2003, 381:117
[89] Frantsuzov P A, Mandelshtam V A. J. Chem. Phys., 2004, 121:9247
[90] Predescu C, Frantsuzov P A, Mandelshtam V A. J. Chem. Phys., 2005, 125:154305
[91] Schulman L S. Techniques and applications of path integration. New York: Wiley, 1981
[92] Reichl L. The transition to chaos: in conservative classical systems: quantum menifestations. New York: Springer, 1992
[93] Kleinert H. Path integrals in quantum mechanics, statistics, and polymer physics. 2nd ed. Singapore: World Scientific, 1995
[94] Eu B C. Semiclassical theory of molecular scattering. Berlin: Springer, 1984
[95] Child M S. Semiclassical mechanics with molecular applications. Oxford: Clarendon, 1991
[96] Gutzwiller M C. Chaos in classical and quantum mechanics. New York: Springer, 1990
[97] Heller E J. J. Chem. Phys., 1991, 94:2723
[98] Heller E J. J. Chem. Phys., 1991, 95:9431
[99] Heller E J. J. Chem. Phys., 1981, 75:2923
[100] Levit S, Smilansky U. Ann. Phys., 1971, 108:165
[101] Sepúlveda M A, Heller E J. J. Chem. Phys., 1994, 101:8004
[102] Campolieti G, Brumer P. Phys. Rev. A, 1994, 50:997
[103] Littlejohn R G. Phys. Rep., 1986, 138:193
[104] Heller E J. Acc. Chem. Res., 1981, 14:368
[105] Goldstein H, Poole C, Safko J. Classical Mechanics. 3rd ed. Higher Eduation Press, 2005
[106] Marcus R A. J. Chem. Phys., 1970, 53:1349
[107] Skodje R T. Chem. Phys. Lett., 1984, 109:221
[108] Moller K B, Dahl J P, Henriksen N E. J. Phys. Chem., 1994, 98:3272

第 10 章　化学反应速率常数的量子瞬子理论

赵　仪　王文己

本章主要从计算化学反应速率常数的严格的量子力学理论出发, 详细讨论了最近发展起来的量子瞬子 (QI) 理论. 建立在瞬子模型之上的 QI 理论, 重点考虑了在计算化学反应速率常数时的量子效应, 它继承了瞬子模型中周期轨道的特点, 并以量子的 Boltzmann 算符代替了原有瞬子理论中半经典近似的 Boltzmann 算符, 纠正了其在定量上的缺陷. 由于目前对复杂体系的 Boltzmann 算符可以用 Monte Carlo 路径积分技术的方法来实现, 因此, QI 理论可作为研究复杂体系化学反应速率常数的有效的量子力学近似方法.

10.1　引　　言

发展研究复杂体系化学反应热速率常数 $k(T)$ 的有效理论和计算方法是理论化学研究的中心任务之一. 在 Born-Oppenheimer(BO) 近似下, 准确地计算速率常数需要解决 BO 势能面上的核运动的量子动力学问题. 由于严格量子力学方法对核动力学的数值计算目前仍然只适用于小分子体系 (5 ~ 6 个原子), 所以, 对于由许多原子组成的复杂分子体系, 人们不得不寻求各种近似方法. 过去已经建议了多种近似方法来解决核运动的动力学问题, 不过, 这些方法都存在很大的局限性. 例如, 半经典力学或者准确地称为准经典力学[1] 在高温情况下可以得到很好的化学反应速率结果. 此外, 过渡态理论[2~4] 也是低维近似的结果, 因为其关于在分割面 (分割反应物与产物的面) 处没有折返的假设只有对一维体系才有效. 这一假设的自然结果是: 过渡态理论给出了准确速率常数的上限. 然而, 随着温度的降低, 量子隧道效应变得很显著, 过渡态理论也不再适用. 因此, 发展能够有效地描述低温量子效应的速率方法十分重要[5~31]. 目前最常用的方法为变分过渡态理论, 其主要思想是利用变分方法找出最优过渡态分割面, 对某些假设的路径采用半经典隧道效应纠正. 具体应用时, 通常对最低能量路径采用局域谐振子近似, 从而可以对势能面和反应路径的哈密顿量进行描述[25], 并达到描述反应坐标和与其正交的模式之间的耦合的效果. Truhlar 等[26] 对这一方法进行了深入、系统的研究. 他们校正了各种近似, 同时又引入了很好的经验修正, 并研发出一个软件包以便实际应用[27]. Voth

等[8,28] 也发展了几种用 Boltzmann 算符表示的量子过渡态理论, 该理论与速率常数的半经典初始值表象和 Pollak 的量子过渡态理论[13,30] 的 "线性" 模式[1,29] 接近. 其他工作包括基于对通量–通量自相关函数的短时间行为进行分析的近似过渡态理论, 如 Hansen 和 Andersen[31] 的工作. 由于过渡态理论中需要定义分割面和面上的运动, 即要求位置和动量同时确定, 因此它不存在严格的量子对应. 尽管已有许多量子 "类" 过渡态理论方法[5~13], 但它们都无法准确地处理低温隧道效应.

本章将介绍一种比较准确的量子过渡态理论 —— 量子瞬子 (QI) 理论[32]. QI 理论建立在半经典的瞬子模型基础上, 它着重考虑了在计算化学反应速率常数时的量子效应. 虽然瞬子的概念在量子场论中得到广泛应用[33], 但最早发现它的是化学家 Miller[5]. 为了使读者有一清晰的图像, 现对 Miller 工作的主要思想给予简介. 考虑简单的一维散射过程或有势垒的反应, 其速率常数正比于从反应物到产物的透射率. 因此, 当温度固定时, 热平均或平衡速率常数正比于对所有能量下透射率或隧穿概率的 Boltzmann 分布平均值. 简单来看, Boltzmann 分布就是沿虚时演化的量子运动的振幅[34]. 不过, 此时的运动由负势函数确定. 这样, 原来的势垒在虚时演化中便成为势阱. 如果采用半经典近似, 则需要求解势阱中的经典运动方程. 可以想象, 从势阱一侧到另一侧的经典运动可能允许不稳定的周期轨道即瞬子[35], 而瞬子的周期自然与温度 (虚时间) 有关. 沿着周期轨道可以计算它在两个转折点 (速度为零) 之间的作用量, 即热平均隧穿概率, 进而能够计算热平衡速率常数. 对于多维势阱, 同样可以找出给定温度下的瞬子解, 从而求出相应的反应速率常数. 因为瞬子是半经典近似的结果, 所以瞬子理论又称为半经典过渡态理论. 为了提高瞬子方法的准确性, 我们发展了 QI 理论[32]. 其主要思想是以量子 Boltzmann 算符代替前者中的半经典近似. 鉴于对复杂体系的 Boltzmann 算符采用路径积分 Monte Carlo 技术就可以实现, QI 方法也可以很容易地用于解决多自由度体系的速率问题.

本章 10.2 节将介绍瞬子理论的发展过程. 瞬子理论本身具有很多优点, 如对隧穿效应路径没有特殊假设, 其结果只取决于动力学性质 (如同反转势能面上的周期轨道), 而且它可以说明 "corner-cutting" 效应[17~21] 依赖于反应路径的曲率. 可以说, 瞬子理论是过渡态理论的一种严格半经典描述. 由于其概念简单且实用性强, 瞬子方法在化学和物理中已广被采用, 但其准确性往往达不到要求. 10.3 节将介绍瞬子方法的改进 ——QI 理论. 首先详细地讨论一维情况, 然后扩展到多维. 10.4 节将介绍 QI 理论的具体应用. 在给出其 Feynman 路径积分表示和计算方法[22] 后, 将具体研究三个基本反应体系: ① $D + H_2$[22]; ② 极性溶剂中的质子转移[23]; ③ $CH_4 + H$[24]. 计算结果表明, QI 理论无论在低温深层量子区还是在高温区都给出较准确的结果.

10.2 瞬子理论

10.2.1 量子散射理论的速率常数表达式

下面主要介绍的是基于 Miller 的工作. 考虑 A+BC⟶AB+C 反应. 若用 a 代表反应物构型 A+BC, b 代表产物构型 AB+C, 由量子散射理论可得速率常数的表达式[5] 为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}}(T)=(2\pi\mu/\beta)^{-1/2}Q_{\mathrm{BC}}^{-1}\sum_{n_{\mathrm{a}},n_{\mathrm{b}}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}E_1\mathrm{e}^{-\beta(E_1+\varepsilon_{n_{\mathrm{a}}})}\left|S_{n_{\mathrm{b}},n_{\mathrm{a}}}(E_1)\right|^2 \tag{10.1}$$

式中: $n_{\mathrm{a}},n_{\mathrm{b}}$ 分别为 BC 和 AB 分子的振动量子数; μ 为 A 相对与 BC 的约化质量; E_1 为初始的平动能; $S_{n_{\mathrm{b}},n_{\mathrm{a}}}(E_1)$ 为 $\boldsymbol{S}$ 矩阵 (由量子散射计算可得); Q_{BC} 为 BC 分子的配分函数. 式 (10.1) 可以进一步表示为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}}(T)=\frac{kT}{h}Q_{\mathrm{a}}^{-1}\sum_{n_{\mathrm{a}},n_{\mathrm{b}}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}(\beta E_1)\mathrm{e}^{-\beta(E_1+\varepsilon_{n_{\mathrm{a}}})}\left|S_{n_{\mathrm{b}},n_{\mathrm{a}}}(E_1)\right|^2 \tag{10.2}$$

式中: Q_{a} 为单位体积反应物的总配分函数. 对于三维体系 A + B C (反应势能面如图 10-1 所示), 考虑分子转动 (J) 贡献, 则速率常数可以进一步表示为

$$\begin{aligned}k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}}(T)=\frac{kT}{h}Q_{\mathrm{a}}^{-1}\sum_{\substack{n_{\mathrm{a}},j_{\mathrm{a}},l_{\mathrm{a}},\\ n_{\mathrm{b}},j_{\mathrm{b}},l_{\mathrm{b}},J}}(2J+1)\int_0^{\infty}\mathrm{d}(\beta E_1)\mathrm{e}^{-\beta(E_1+\varepsilon_{n_{\mathrm{a}},j_{\mathrm{a}}})}\\ \times\left|S_{n_bj_bl_b,n_aj_al_a}(J,E_1)\right|^2\end{aligned} \tag{10.3}$$

其中

$$Q_{\mathrm{a}}=Q_{\mathrm{BC}}(2\pi\hbar)^{-3}\int\mathrm{d}^3P\exp(-\beta P^2/2\mu) \tag{10.4}$$

$$Q_{\mathrm{BC}}=\sum_{n_{\mathrm{a}},j_{\mathrm{a}}}(2j_{\mathrm{a}}+1)\exp(-\beta\varepsilon_{n_{\mathrm{a}},j_{\mathrm{a}}}) \tag{10.5}$$

式 (10.2)~ 式 (10.5) 中, n 和 J 分别为振动和转动量子数.

为了将式 (10.3) 改写为一个简单的形式, 需要引入通量概念[36]. 考虑面 S_1(图 10-1), 其定义为: $R_0-R=0$, R_0 为 A 的平动坐标 R 的某个较大的渐近值. 利用波函数 $\Psi(r,R)$(r 是 BC 的振动坐标) 可以计算通过 S_1 的通量为

$$-\mathrm{Re}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}r\,\Psi(r,R)^*\frac{\hbar}{\mathrm{i}\mu}\frac{\partial}{\partial R}\Psi(r,R)|_{R=R_0} \tag{10.6}$$

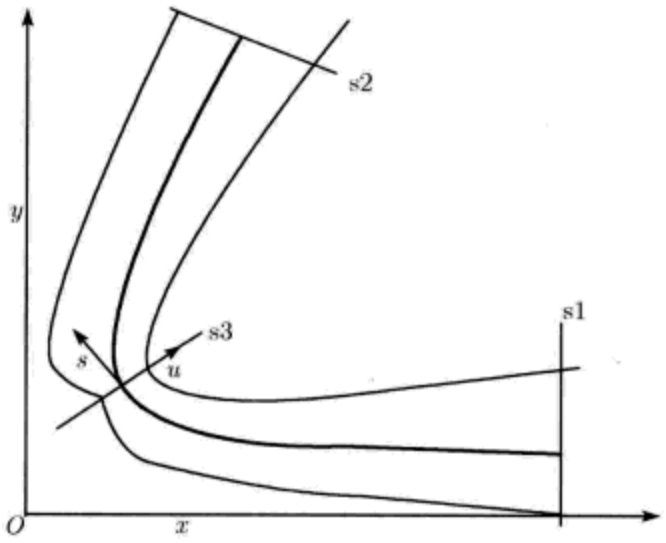


图 10-1 对称反应 A+BC⟶AB+C (A=C) 的势能面简图. 坐标 $x = R(\mu/M)^{1/2}$ 和 $y = r(m/M)^{1/2}$ 分别为 A 到 BC 质心的坐标 R 和分子 BC 坐标 r 的质量加权坐标, $\mu = A(B+C)/(A+B+C)$ 和 $m = BC/(B+C)$ 为相应的约化质量. M 为任意质量, 一般取为 1, 其经典的动能为: $M/2(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)$, s 和 u 表示在鞍点处的正则坐标, s1 , s2 , s3 对应于正文中的面 S_1, S_2, S_3

式中: Re 代表取实部, 正通量指向 R 减小的方向, 即反应方向. 考虑散射波函数 $\Psi_{P_1 n_a}(r, R)$, 它满足 Schrödinger 方程

$$(H - E)\,\Psi_{P_1 n_a} = 0 \tag{10.7}$$

其中

$$E = P_1^2/2\mu + \varepsilon_{n_a}$$

当初始振动态为 n_a 时, $\Psi_{P_1 n_a}(r, R)$ 的渐近形式为

$$\Psi_{P_1 n_a}(r, R) \sim -\frac{\exp(-ik_{n_a} R)}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\phi_{n_a}(r) + \sum_{n'_a} \frac{\exp(ik_{n'_a} R)}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\phi_{n'_a}(r)\left(\frac{v_{n_a}}{v_{n'_a}}\right)^{1/2} S_{n'_a, n_a}(E_1) \tag{10.8}$$

其中

$$E_1 = P_1^2/2\mu \tag{10.9}$$

$$k_n = [2\mu(E - \varepsilon_n)]^{1/2}/\hbar \tag{10.10}$$

$$v_n = \hbar k_n/\mu \tag{10.11}$$

式中: v_n 为对通道 n 的渐近速度. 由于式 (10.8) 适用于较大的 R, 因此它可以用来计算通过面 S_1 的通量. 考虑到振动波函数 $\{\phi_n(r)\}$ 是标准正交的, 这样, 由式

(10.6) 和式 (10.8) 可得

$$-\mathrm{Re}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}r\,\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}(r,R)^*\frac{\hbar}{\mathrm{i}\mu}\frac{\partial}{\partial R}\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}(r,R)=\upsilon_{n_\mathrm{a}}(2\pi\hbar)^{-1}\left[1-\sum_{n'_\mathrm{a}}\left|S_{n'_\mathrm{a},n_\mathrm{a}}(E_1)\right|^2\right] \tag{10.12}$$

由于在构型 a 中, 波函数 $\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}(r,R)$ 对应于入射波, 所以在构型 b 中 (产物区) 只有出射波

$$\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}(r,R)\sim\sum_{n_\mathrm{b}}\frac{\exp(ik_{n_\mathrm{b}}R_\mathrm{b})}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\phi_{n_\mathrm{b}}(r_\mathrm{b})\left(\frac{\upsilon_{n_\mathrm{a}}}{\upsilon_{n_\mathrm{b}}}\right)^{1/2}S_{n_\mathrm{b},n_\mathrm{a}}(E_1) \tag{10.13}$$

式中: R_b 和 r_b 分别为构型 b 的平动和振动坐标. 这样, 通过面 S_2(定义为 $R_0-R_\mathrm{b}=0$, 图 10-1) 的通量为

$$\upsilon_{n_\mathrm{a}}(2\pi\hbar)^{-1}\sum_{n_\mathrm{b}}\left|S_{n_\mathrm{b},n_\mathrm{a}}(E_1)\right|^2 \tag{10.14}$$

注意, 量子演化的幺正性保证

$$1=\sum_{n_\mathrm{b}}\left|S_{n_\mathrm{b},n_\mathrm{a}}(E_1)\right|^2+\sum_{n'_\mathrm{a}}\left|S_{n'_\mathrm{a},n_\mathrm{a}}(E_1)\right|^2 \tag{10.15}$$

即通过 S_1 和 S_2 的通量一样. 实际上, 通过任何分割反应物和产物构型空间的面的通量都是一样的, 这是因为一个与时间无关的波函数通过一个闭合面的通量为零

$$\mathrm{Re}\oint\mathrm{d}s\cdot\Psi^*\frac{\hbar}{\mathrm{i}u}\nabla\Psi=0 \tag{10.16}$$

对于一般情况, 可定义分割面为 $f(r,R)=0$. 可选 $f(r,R)>0(<0)$ 对应于产物 (反应物) 区. 这样, 穿过此面的通量可以写为空间积分

$$\mathrm{Re}\int\mathrm{d}q\delta\left[f(q)\right]\Psi^*(q)\frac{\partial f(q)}{\partial q}\cdot v\Psi(q)=\mathrm{Re}\left\langle\Psi\right|F\left|\Psi\right\rangle \tag{10.17}$$

其中通量算符 (flux operator) 定义为

$$F=\delta\left[f\left(q\right)\right]\left[\partial f(q)/\partial q\right]\cdot v \tag{10.18}$$

因此, 利用式 (10.12) 和式 (10.15) 得到

$$(2\pi\hbar)^{-1}\sum_{n_\mathrm{b}}\left|S_{n_\mathrm{b},n_\mathrm{a}}(E_1)\right|^2=\upsilon_{n_\mathrm{a}}^{-1}\mathrm{Re}\left\langle\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}\right|F\left|\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}\right\rangle \tag{10.19}$$

将其代入式 (10.2), 则得速率表达式为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}}=Q_\mathrm{a}^{-1}\sum_{n_\mathrm{a}}\int_0^\infty\mathrm{d}E_1\mathrm{e}^{-\beta(E_1+\varepsilon_{n_\mathrm{a}})}\upsilon_{n_\mathrm{a}}^{-1}\mathrm{Re}\left\langle\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}\right|F\left|\Psi_{P_1n_\mathrm{a}}\right\rangle \tag{10.20}$$

由 Schrödinger 方程可知

$$\exp[-\beta(E_1+\varepsilon_{n\mathrm{a}})]\,\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}} = \mathrm{e}^{-\beta H}\,\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}} \tag{10.21}$$

利用

$$E_1 = P_1^2/2\mu \tag{10.22}$$

$$\mathrm{d}E_1 = (P_1/\mu)\mathrm{d}P_1 = v_{n_\mathrm{a}}\mathrm{d}P_1 \tag{10.23}$$

则式 (10.20) 简化为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}} = Q_\mathrm{a}^{-1}\sum_{n_\mathrm{a}}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}P_1\left\langle \Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\left|F\mathrm{e}^{-\beta H}\right|\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\right\rangle \tag{10.24}$$

为了得到更方便的速率常数表达式, 定义投影算符 ϑ 为

$$\vartheta\,\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}} = \begin{cases} \Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}, & P_1 < 0 \\ 0, & P_1 > 0 \end{cases} \tag{10.25}$$

则有

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}} = Q_\mathrm{a}^{-1}\sum_{n_\mathrm{a}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}P_1\left\langle \Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\left|F\mathrm{e}^{-\beta H}\vartheta\right|\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\right\rangle \tag{10.26}$$

注意到对 P_1 的积分可以写成求迹形式, 从而速率常数可以简单地表示为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}} = Q_\mathrm{a}^{-1}\mathrm{tr}\left[F\mathrm{e}^{-\beta H}\vartheta\right] \tag{10.27}$$

由于 ϑ 和 H 对易, 所以式 (10.27) 也可以写为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}} = Q_\mathrm{a}^{-1}\mathrm{tr}\left[\mathrm{e}^{-\beta H}F\vartheta\right] \tag{10.28}$$

这样, 速率常数就是反应通量算符 $F\vartheta$ 的 Boltzmann 平均. 至此, 我们用到基函数 $\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}(r,R)$ 是 Schrödinger 方程本征函数即精确散射态的条件. 但式 (10.28) 是一个量子力学迹, 其值并不依赖于所选取的表象.

对于投影算符 ϑ, 根据其定义式 (10.25), 它可以写为

$$\vartheta = \sum_{n_\mathrm{a}}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}P_1\left|\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\right\rangle\left\langle\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\right| = \sum_{n_\mathrm{a}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}P_1 h(-P_1)\left|\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\right\rangle\left\langle\Psi_{P_1 n_\mathrm{a}}\right| \tag{10.29}$$

其中 $h(x)$ 是一个阶跃函数

$$h(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \tag{10.30}$$

通过利用标准的散射理论 (见本章附录 A), 可以将 $\Psi_{P_1 n_a}$ 写成非微扰波函数 $\Phi_{P_1 n_a}$ 的形式

$$\Phi_{P_1 n_a}(r, R) = \phi_{n_a}(r) \mathrm{e}^{\mathrm{i}P_1 R/\hbar}/(2\pi\hbar)^{1/2} \tag{10.31}$$

两者的关系为

$$\Psi_{P_1 n_a} = \lim_{t \to -\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0 t/\hbar} \Phi_{P_1 n_a} \tag{10.32}$$

这样式 (10.29) 变为

$$\vartheta = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0 t/\hbar} \vartheta_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0 t/\hbar} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar} \tag{10.33}$$

其中 $t \to -\infty$, 且

$$\vartheta_0 = \sum_{n_a} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}P_1 h(-P_1) \left| \Phi_{P_1 n_a} \right\rangle \left\langle \Phi_{P_1 n_a} \right| \tag{10.34}$$

而 P_1 为构型 a 的平动动量算符. 考虑到 ϑ_0 和 H_0 之间的对易关系, 式 (10.33) 变为

$$\vartheta = \lim_{t \to -\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar} h(-P) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar} \tag{10.35}$$

因此, 投影算符 ϑ 是算符 $h(-P)$ 的 Heisenberg 变换. 这样, 在 Heisenberg 表象中, 投影算符 ϑ 为

$$\vartheta = h[-P(-\infty)] \tag{10.36}$$

其中

$$P(-\infty) = \lim_{t \to -\infty} P(t) \tag{10.37}$$

而 $P(t)$ 是平动动量算符的 Heisenberg 变换. 因此, 在 Hilbert 空间中, ϑ 投影到在初始构型 a 中, 在无限远的过去, 具有负的平动量的部分. 这样, 速率常数表达式最终可以写为

$$k_{\mathrm{b} \leftarrow \mathrm{a}} Q_{\mathrm{a}} = \mathrm{tr}\{\mathrm{e}^{-\beta H} F h[-P(-\infty)]\} \tag{10.38}$$

需要强调的是, 式 (10.38) 的结果不依赖于分割面的选取. 图 10-1 中面 S_3 有特殊的意义. 若以 (s, u) 来表示, 则 S_3 的定义为

$$f(s, u) \equiv s = 0 \tag{10.39}$$

于是, 式 (10.38) 变为

$$k_{\mathrm{b} \leftarrow \mathrm{a}} Q_{\mathrm{a}} = \mathrm{tr}\{\mathrm{e}^{-\beta H} \delta(s)(p_s/m_s) h[-P(-\infty)]\} \tag{10.40}$$

式中: m_s 为体系沿着 s 坐标上的约化质量; p_s 为对应的动量算符.

10.2.2 瞬子理论

现在考虑双分子反应. 如果这样选取坐标, 使得其中的一维如 q_1 垂直于分割面, 则 F 立即可以写为

$$F = \delta(q_1)(p_1/m_1) \tag{10.41}$$

式中: p_1 为与 q_1 共轭的动量算符. 在准确的速率常数表达式 (10.28) 中, 因为投影算符 ϑ 包含量子时间演化信息, 在实际应用中难以确定. 作为简单的近似, 可以将 ϑ 用阶跃函数 $h(p_1)$ 代替,

$$\vartheta \to h(p_1) \tag{10.42}$$

从而得到速率的过渡态理论, 即

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}}^{\mathrm{TST}} Q_{\mathrm{a}} = \mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta H}\delta(q_1)(p_1/m_1)h(p_1)] \tag{10.43}$$

由于 $p_1 h(p_1) = \dfrac{1}{2}[p_1 + |p_1|]$, 且 $\mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta H}\delta(q_1)p_1] = 0$, 这样, 式 (10.43) 变为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}} Q_{\mathrm{a}} = \mathrm{tr}\left[\mathrm{e}^{-\beta H}\delta(q_1)\frac{1}{2}|p_1|/m_1\right] \tag{10.44}$$

为了简洁, 在式 (10.44) 以及后面有关的式子中都将省略过渡态理论标号 "TST".

Boltzmann 算符 $\mathrm{e}^{-\beta H}$ 可以被看成是量子力学的传播子. 显然, 这样的对应即

$$\mathrm{e}^{-\beta H} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar} \tag{10.45}$$

需要引入虚时 $t = -\mathrm{i}\hbar\beta$. 类似于实时量子演化的半经典近似, 虚时演化的半经典近似结果为[37]

$$\left\langle q_2 \left| \mathrm{e}^{-\beta H} \right| q_1 \right\rangle = \left[(2\pi\mathrm{i}\hbar)^N \left|\frac{\partial q_2}{\partial p_1}\right|\right]^{-1/2} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\phi(q_2, q_1)\right] \tag{10.46}$$

其中

$$\phi(q_2, q_1) = \int_0^{-\mathrm{i}\hbar\beta} \mathrm{d}t\,[p(t)\cdot\dot{q}(t) - H(p(t), q(t))] \tag{10.47}$$

是经典作用量积分, 从 $q_1(t=0)$ 到 $q_2(t=-\mathrm{i}\hbar\beta)$, 且最初的动量依赖于方程

$$q_2(p_1, q_1) = q_2 \tag{10.48}$$

Jacobi $\left|\partial q_2(p_1, q_1)/\partial p_1\right|_{q_1}$ 由式 (10.48) 中的根决定, 而 $q_2(p_1, q_1)$ 是在以 (p_1, q_1) 为起点在轨道上运动的 q 的终值.

现在考虑速率常数表示式 (10.44). 其右端实际上为物理量 $A = \delta(q_1)\dfrac{1}{2}|p_1|/m_1$ 的量子统计平均. 为了更好地理解经典路径近似, 采用量子力学中的 Wigner 相空间

表示[38]. 可以证明, 在此表示中, 任意物理量 A 的量子统计平均 $\langle A\rangle \equiv \mathrm{tr}\{\mathrm{e}^{-\beta H}A\}$ 严格地等于其 Wigner 表示 (或符号)$A(p,q)$ 的量子相空间积分, 即

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \int \mathrm{d}p \int \mathrm{d}q W(p,q)A(p,q)\\ &= h^{-N}\int \mathrm{d}p \int \mathrm{d}q \int dq' A(p,q)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p\cdot q'/\hbar}\left\langle q+\frac{1}{2}q'\left|\mathrm{e}^{-\beta H}\right|q-\frac{1}{2}q'\right\rangle\\ &= h^{-N}\int \mathrm{d}p \int \mathrm{d}q_1 \int \mathrm{d}q_2 A\left(p,\frac{q_1+q_2}{2}\right)\\ &\quad\times \exp\left[\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}p\cdot(q_2-q_1)\right]\left\langle q_2\left|\mathrm{e}^{-\beta H}\right|q_1\right\rangle\end{aligned} \tag{10.49}$$

其中 Wigner 表示的定义为

$$A(p,q)=\int \mathrm{d}z\mathrm{e}^{\mathrm{i}pz/\hbar}\left\langle q-\frac{1}{2}z\left|A\right|q+\frac{1}{2}z\right\rangle \tag{10.50}$$

将式 (10.46) 代入式 (10.49), 有

$$\begin{aligned}\langle A\rangle = h^{-N}&\int \mathrm{d}q_1 \int \mathrm{d}q_2 \int \mathrm{d}pA\left(p,\frac{q_1+q_2}{2}\right)\exp\left[\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}p\cdot(q_2-q_1)\right]\\ &\times\left[(2\pi\mathrm{i}\hbar)^N\left|\frac{\partial q_2}{\partial p_1}\right|\right]^{-1/2}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\phi(q_2,q_1)\right]\end{aligned} \tag{10.51}$$

对式 (10.51) 积分采用稳态近似 (见本章附录 B). 首先考虑 p 和 q_2 的积分, 则稳态近似的两个条件为

$$\frac{\partial}{\partial q_2}\left[\phi(q_2,q_1)-p\cdot(q_2-q_1)\right]=p_2-p=0 \tag{10.52}$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\phi(q_2,q_1)-p\cdot(q_2-q_1)\right]=q_1-q_2=0 \tag{10.53}$$

其二阶偏导为

$$\frac{\partial^2}{\partial q_2^2}\left[\phi(q_2,q_1)-p\cdot(q_2-q_1)\right]=\frac{\partial p_2(q_2,q_1)}{\partial q_2} \tag{10.54}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial p_2^2}\left[\phi(q_2,q_1)-p\cdot(q_2-q_1)\right]=0 \tag{10.55}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial q_2\partial p}\left[\phi(q_2,q_1)-p\cdot(q_2-q_1)\right]=-1 \tag{10.56}$$

因此, 式 (10.51) 的稳态近似结果为

$$\langle A\rangle = h^{-N}\int \mathrm{d}q_1 A(p_1,q_1)\left[\frac{(2\pi\mathrm{i}\hbar)^{2N}}{(-1)^N}\right]^{1/2}\left[(2\pi\mathrm{i}\hbar)^N\left|\frac{\partial q_2}{\partial p_1}\right|\right]^{-1/2}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\phi(q_1,q_1)\right]$$

$$= \int \mathrm{d}q_1 A(p_1, q_1) \left[(2\pi \mathrm{i}\hbar)^N \left| \frac{\partial q_2}{\partial p_1} \right| \right]^{-1/2} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \phi(q_1, q_1) \right]$$
$$= \int \mathrm{d}q A(p, q) \left\langle q \left| \mathrm{e}^{-\beta H} \right| q \right\rangle \tag{10.57}$$

其中 p_1 是由式 (10.48) 决定 ($p = p_1, q = q_1$). 同样, 对于 q_1 的积分也可用稳态近似来处理, 此时稳态近似的条件为

$$\frac{\partial}{\partial q_1} \phi(q_1, q_1) = \left[\frac{\partial \phi(q_2, q_1)}{\partial q_2} + \frac{\partial \phi(q_2, q_1)}{\partial q_1} \right]_{q_2 = q_1} = p_2 - p_1 = 0 \tag{10.58}$$

式 (10.58) 和式 (10.53) 表明, q_1 一定位于一个周期轨道 (即上述中所指的瞬子[15,16]) 上. 此周期轨道是构型空间的一个曲线, 这意味着有连续无穷多的稳态近似点. 因此, 只能对 $N-1$ 维坐标而不可能对所有的 N 个坐标进行稳态近似处理.

现在回到速率表达式 (10.44). 此时

$$A(p, q) = \delta(q_1) \frac{1}{2} |p_1| / m_1 \tag{10.59}$$

则由式 (10.57) 得速率常数的结果为

$$k_{\mathrm{b} \leftarrow \mathrm{a}} Q_{\mathrm{a}} = \int \mathrm{d}q \delta(q_1) \frac{1}{2} |\dot{q}_1| \left\langle q \left| \mathrm{e}^{-\beta H} \right| q \right\rangle$$
$$= \int \mathrm{d}q_1 \delta(q_1) \int \mathrm{d}q_2 \int \mathrm{d}q_3 \cdots \int \mathrm{d}q_N \frac{1}{2} |\dot{q}_1| \left\langle q \left| \mathrm{e}^{-\beta H} \right| q \right\rangle \tag{10.60}$$

其中

$$\dot{q}_1 \equiv p_1 / m_1$$

选取这样的分割面使得周期轨道垂直地通过. 因此, 可以用 q_1 表示周期轨道上的距离, 而其他 $N-1$ 个坐标 $\{q_i\}(i=2,\cdots,N)$ 为与周期轨道的垂直距离. 这样, 对 q_1 的积分不能采用稳态近似而对其他的就可以.

为了简单地求得稳态近似结果, 直接利用 Gutzwiller[39] 对 Green 函数采用的相似处理的计算结果, 即著名的 Gutzwiller 迹公式

$$\int \mathrm{d}q_2 \int \mathrm{d}q_3 \cdots \int \mathrm{d}q_N \langle q | G(E) | q \rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \frac{1}{|\dot{q}_1|} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\phi(E)/\hbar} \prod_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2 \sinh\left[k u_i(E)/2\right]} \tag{10.61}$$

式中: $G(E) = (E - H)^{-1}$; $\phi(E)$ 为作用量积分,

$$\phi(E) = \int_0^{T(E)} \mathrm{d}t p(t) \cdot \dot{q}(t) \tag{10.62}$$

积分的上限 $T(E)$ 是轨道的周期, $\{u_i\}\,(i=1,\cdots,N-1)$ 是不稳定周期轨道的稳定性矩阵参数[40]. 注意对 k 的求和包括每次通过的周期轨道. 考虑到 Green 函数的 Fourier 变换就是传播子[41] , 即

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}=\frac{-1}{2\pi i}\int \mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}G\left(E\right) \tag{10.63}$$

则同样可得

$$\mathrm{e}^{-\beta H}=\frac{-1}{2\pi i}\int \mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}G\left(E\right) \tag{10.64}$$

将式 (10.64) 代入式 (10.61), 有

$$\int \mathrm{d}q_2\int \mathrm{d}q_3\cdots\int \mathrm{d}q_N\left\langle q\left|\mathrm{e}^{-\beta H}\right|q\right\rangle=\frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}\frac{1}{\left|\dot{q}_1\right|}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\phi(E)/\hbar}\times\prod_{i=1}^{N-1}\frac{1}{2\sinh\left[ku_i\left(E\right)/2\right]} \tag{10.65}$$

这样, 速率常数的表达式可改写为

$$k_{b\leftarrow a}Q_a=\frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}P\left(E\right)=\frac{kT}{h}\int d\left(\beta E\right)\mathrm{e}^{-\beta E}P\left(E\right) \tag{10.66}$$

其中

$$P\left(E\right)=\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\phi(E)/\hbar}\prod_{i=1}^{N-1}\frac{1}{2\sinh\left[ku_i\left(E\right)/2\right]} \tag{10.67}$$

在式 (10.67) 推导中, 用到了关系

$$\int \mathrm{d}q_1\delta\left(q_1\right)=2 \tag{10.68}$$

因为周期轨道通过分割面两次.

温度较低时, 式 (10.67) 中 $k=1$ 的项为主要贡献项. 此时, 式 (10.66) 的积分可以用最陡下降方法处理. 最陡下降的条件为

$$0=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\left[-\beta E+\mathrm{i}\Phi\left(E\right)/\hbar\right]=-\beta+\mathrm{i}\Phi'(E)/\hbar \tag{10.69}$$

因为 $\Phi'(E)=T\left(E\right)$, 所以式 (10.69) 变为

$$T\left(E\right)=-\mathrm{i}\hbar\beta \tag{10.70}$$

即轨道的周期为虚数, 其值由前面得到的半经典轨线之间的关系确定. 这样, 对应的速率常数为

$$k_{\mathrm{b}\leftarrow\mathrm{a}}Q_{\mathrm{a}}\approx\left[\frac{-E'(\beta)}{2\pi\hbar^2}\right]^{1/2}\mathrm{e}^{-\bar{\Phi}(\beta)/\hbar}\prod_{i=1}^{N-1}\frac{1}{2\sinh\left[u_i\left(E\right)/2\right]} \tag{10.71}$$

其中

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}(\beta) &= \hbar\beta E - \mathrm{i}\Phi(E) = \hbar\beta E - \mathrm{i}\int_0^T \mathrm{d}t p\dot{q} \\ &= \int_0^{\hbar\beta} \mathrm{d}\tau \left[\frac{1}{2}\bar{p}(\tau)\cdot q'(\tau) + V(q(\tau))\right]\end{aligned} \tag{10.72}$$

为作用量积分 (见式 (10.47)). 与简单的 Arrhenius 公式对比, 由于

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\bar{\phi}(\beta)/\hbar &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left[\beta E(\beta) - \mathrm{i}\Phi(E(\beta))/\hbar\right] \\ &= E(\beta) + \left[\beta - (\mathrm{i}/\hbar)\phi'(E)\right]E'(\beta) \\ &= E(\beta)\end{aligned} \tag{10.73}$$

因此, 式 (10.70) 中的能量可以解释为依赖于温度的反应活化能.

为了与传统过渡态理论比较, 假设除了反应坐标外, 相互作用为分离的谐振子势. 这样, 式 (10.71) 中的稳定性矩阵参数为

$$u_i(E(\beta)) = \hbar\omega_i\beta \tag{10.74}$$

其中 $\{\omega_i\}$ 是 "过渡态" 的振动频率, 其配分函数为 $[2\sinh(\hbar\omega_i\beta/2)]^{-1}$.

10.2.3 关于周期轨道的进一步讨论

为简单起见, 考虑一个只有两个自由度的共线反应 $\mathrm{H}+\mathrm{H}_2 \longrightarrow \mathrm{H}_2+\mathrm{H}$. 如果其势能面有一个势垒将反应物和产物分开, 则在实时演化中不可能存在通过分割线的周期轨道. 然而, 虚时演化的经典运动相当于受负势能面作用的实时经典运动, 它允许周期轨道的存在. 又因为负势能面在与分割面平行的方向上表现为势垒形式, 所以这类周期轨道并不稳定.

对于 N 维体系, 在鞍点附近势能在反应路径方向上存在势垒, 而在其他 $N-1$ 维方向上表现为势阱. 负势能面 $-V(q)$ 则恰恰相反. 因此, 虚时演化 (受负势能面作用) 时, 周期轨道的作用量积分表达式 (10.62) 可以改写为

$$-\mathrm{i}\Phi(E)/\hbar \equiv 2\theta(E) = \hbar^{-1}\int_0^{T_f(E)} \mathrm{d}\tau \bar{p}(\tau)\cdot q'(\tau) \tag{10.75}$$

注意, 式 (10.75) 的积分上限大于零. 若 V_{sp} 为鞍点处的势能, 则当 $E > V_{\mathrm{sp}}$ 时, 位置和动量是虚值, 所以 $\theta(E) < 0$; 反之, 当 $E < V_{\mathrm{sp}}$ 时, 有 $\theta(E) > 0$. 实际上, $\theta(E)$ 可以看成是一维势垒穿透积分的一般表达式[42].

10.2.4　关于 $P(E)$

结合式 (10.75), $P(E)$ 的半经验表达式 (10.69) 为

$$P(E)=\sum_{k=1}^{N-1}(-1)^{k-1}\mathrm{e}^{-2k\theta(E)}\prod_{i=1}^{N-1}\frac{1}{2\sinh\left[ku_i(E)/2\right]} \tag{10.76}$$

可以看出, 当 $\theta(E)>0$ 时, $P(E)$ 为收敛级数. 但当 $\theta(E)<0$ 时, $P(E)$ 不一定收敛. 考虑 $\theta(E)<0$ 的情况. 将 sinh 项展开成几何级数.

$$\frac{1}{2\sinh\left[ku_i(E)/2\right]}=\sum_{n_i=0}^{\infty}\exp\left[-k\left(n_i+\frac{1}{2}\right)u_i(E)\right] \tag{10.77}$$

则 $P(E)$ 的表达式改写为

$$P(E)=\sum_{n}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}\exp\left\{-k\left[2\theta(E)+\sum_{i=1}^{N-1}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)u_i(E)\right]\right\} \tag{10.78}$$

其中 $n=n_1,n_2,n_3,\cdots,n_{N-1}$ 且

$$\sum_{n}=\sum_{n_1=1}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\sum_{n_3=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_{N-1}=0}^{\infty}$$

完成对 k 的求和, 可得

$$P(E)=\sum_{n}\left\{1+\exp\left[2\theta(E)+\sum_{i=1}^{N-1}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)u_i(E)\right]\right\}^{-1} \tag{10.79}$$

在分离限定条件下, 稳定性矩阵参数 u_i 为[40]

$$u_i(E)=\omega_i T_f(E) \tag{10.80}$$

由 $\theta(E)$ 的定义可得 $2\theta'(E)=-T_f(E)/\hbar$, 于是

$$2\theta(E)+\sum_{i=1}^{N-1}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)u_i(E)=2\theta(E)-2\theta'(E)\sum_{i=1}^{N-1}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i\simeq 2\theta(E_n) \tag{10.81}$$

其中

$$E_n=E-\sum_{i=1}^{N-1}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \tag{10.82}$$

因为式 (10.82) 右边第二项表示过渡态的 $N-1$ 个振动模的振动能量, 所以 E_n 是总能量在反应坐标上的剩余平动部分.

此外, 应用标准半经典理论, 可以推导出能量为 E_t 的粒子的一维势垒隧穿概率为[42]

$$P_{1-d}\left(E_t\right)=\frac{\mathrm{e}^{-2\theta\left(E_t\right)}}{1+\mathrm{e}^{-2\theta\left(E_t\right)}}=\left[1+\mathrm{e}^{2\theta\left(E_t\right)}\right]^{-1} \tag{10.83}$$

因此, 在分离限定条件下, 式 (10.79) 可写为

$$P\left(E\right)=\sum_{n}P_{1-d}(E_n) \tag{10.84}$$

即累积反应概率等于过渡态的所有量子态一维隧穿概率之和.

10.3 QI 理 论

10.3.1 双分子反应的量子速率常数

前面推导的速率常数表达式如式 (10.27) 和式 (10.28) 虽然都是准确的, 但它们不能直接用于多原子体系的实际计算. 为了得到更具实用性、更容易进行近似处理的速率常数公式, 需要在已有的结果基础上改进[7a]. 考虑式 (10.28), 因为投影算符 ϑ 与哈密顿量 H 对易, 所以可将其写为对称形式

$$kQ=\mathrm{Re}\left\{\mathrm{tr}\left[F\mathrm{e}^{-\beta H/2}\vartheta\mathrm{e}^{-\beta H/2}\right]\right\} \tag{10.85}$$

由投影算符 ϑ 的定义, 有

$$kQ=\lim_{t\to\infty}\mathrm{Re}\left\{\mathrm{tr}\left[F\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}\mathrm{e}^{-\beta H/2}h(p)\mathrm{e}^{-\beta H/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}\right]\right\} \tag{10.86}$$

因为 $G=\mathrm{e}^{-\beta H/2}h(p)\mathrm{e}^{-\beta H/2}$ 是厄米算符 $(G^{+}=G)$, 易证

$$\begin{aligned}&\mathrm{tr}[F\exp(\mathrm{i}Ht/\hbar)G\exp(-\mathrm{i}Ht/\hbar)]^{*}\\&=\mathrm{tr}\left\{[F\exp(\mathrm{i}Ht/\hbar)G\exp(-\mathrm{i}Ht/\hbar)]^{+}\right\}\\&=\mathrm{tr}[\exp(\mathrm{i}Ht/\hbar)G\exp(-\mathrm{i}Ht/\hbar)F^{+}]\\&=\mathrm{tr}[F^{+}\exp(\mathrm{i}Ht/\hbar)G\exp(-\mathrm{i}Ht/\hbar)]\end{aligned} \tag{10.87}$$

因此, 有

$$\mathrm{Re}\left\{\mathrm{tr}\left[F\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}G\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}\right]\right\}=\mathrm{tr}\left[\bar{F}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}G\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}\right] \tag{10.88}$$

式中: $\bar{F}$ 为对称通量算符,

$$\bar{F}=\frac{1}{2}(F+F^{+})=\frac{1}{2}[\delta\left(s\right)\left(p/m\right)+\left(p/m\right)\delta\left(s\right)] \tag{10.89}$$

若将时间演化算符与 Boltzmann 算符相结合, 则有

$$kQ = \lim_{t\to\infty} \mathrm{tr}\left[\bar{F}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar}h(p)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht_c/\hbar}\right] \tag{10.90}$$

其中

$$t_c = t - \mathrm{i}\hbar\beta/2$$

将 $h(p)$ 代换成 $h(s)$, 具体见本章附录 C, 投影算符变为

$$\lim_{t\to\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}h(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar} = \lim_{t\to\infty} h[s^H(t)] \tag{10.91}$$

式中: $s^H(t)$ 为 Heisenberg 表象下的位置算符. 此投影算符将投影到 $t\to\infty$ 的所有态上, 也就是产物. 这样, 式 (10.90) 变为

$$kQ = \lim_{t\to\infty} \mathrm{tr}\left[\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)h(s)\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\right] \tag{10.92a}$$

由于 $t=0$ 时, 求迹等于 0[①], 所以式 (10.92a) 可以改写为

$$kQ = \mathrm{tr}\left[\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)h(s)\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\right]\Big|_{t=0}^{t=\infty} = \int_0^\infty \mathrm{d}tC_f(t) \tag{10.92b}$$

其中

$$C_f(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathrm{tr}\left[\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)h(s)\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\right] \tag{10.93}$$

或

$$C_f(t) = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{tr}\left\{\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)[H,h(s)]\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\right\} \tag{10.94}$$

考虑到

$$\begin{aligned}[H,h(s)] &= \left[\frac{p^2}{2m},h(s)\right] = \frac{1}{2m}\left\{p[p,h(s)]+[p,h(s)]p\right\}\\ &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{1}{2}[(p/m)\,\delta(s)+\delta(s)\,(p/m)] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\bar{F}\end{aligned} \tag{10.95}$$

则有

$$C_f(t) = \mathrm{tr}\left[\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)\bar{F}\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\right] \tag{10.96}$$

由于迹的循环不变性, 式 (10.92a) 可写为

$$kQ = \lim_{t\to\infty} \mathrm{tr}\left[\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)h(s)\right] \tag{10.97}$$

---

① 这是由于算符 $\exp\left(-\frac{1}{2}\beta H\right)$ 的矩阵元是实数, 而 F 含有因子 $i=\sqrt{-1}$.

由于 $\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)=\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)h(-s)\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)$, 所以, 有

$$kQ=\lim_{t\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_s(t) \tag{10.98a}$$

其中位置自相关函数 $C_s(t)$ 为

$$C_s(t)=\mathrm{tr}\left[h(-s)\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)h(s)\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\right] \tag{10.98b}$$

考虑到通量自相关函数为偶函数, 可得

$$kQ=\int_0^\infty \mathrm{d}tC_f(t)=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}tC_f(t) \tag{10.99a}$$

注意, 式 (10.98a) 可写为

$$kQ=\lim_{t\to\infty}C_{f,s}(t) \tag{10.99b}$$

其中

$$C_{f,s}(t)=\mathrm{tr}\left[\bar{F}\exp(\mathrm{i}Ht_c^*/\hbar)h(s)\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)\right] \tag{10.100}$$

为通量位置相关函数, 是时间的奇函数. 三个相关函数均为实值函数, 它们相互之间的关系为

$$C_f(t)=\dot{C}_{f,s}(t)=\ddot{C}_s(t) \tag{10.101}$$

我们也可以从入射能量的角度考虑速率常数的计算方法. 引入由式 (10.102) 定义的微正则系综累积反应概率 $N(E)$[43]

$$kQ=(2\pi\hbar)^{-1}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}N(E) \tag{10.102}$$

利用恒等关系

$$\exp(-\mathrm{i}Ht_c/\hbar)=\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}E\exp(-\mathrm{i}Et_c/\hbar)\delta\left(E-H\right) \tag{10.103}$$

由式 (10.92b) 和式 (10.96) 可得

$$\begin{aligned}kQ=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}E\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}E'\exp\left[-\beta(E+E')/2\right]\exp\left[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar\right]\\ \times\mathrm{tr}\left[\bar{F}\delta(E'-H)\bar{F}\delta(E-H)\right]\end{aligned} \tag{10.104}$$

由于

$$\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\exp\left[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar\right]=2\pi\hbar\delta(E-E') \tag{10.105}$$

则式 (10.104) 变为

$$kQ=\pi\hbar\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{tr}\left[\bar{F}\delta(E-H)\bar{F}\delta(E-H)\right] \tag{10.106}$$

从而, 可确定

$$N(E)=\frac{1}{2}(2\pi\hbar)^2\,\mathrm{tr}\left[\bar{F}\delta(E-H)\bar{F}\delta(E-H)\right] \tag{10.107}$$

为给定能量下的微正则反应概率.

10.3.2　一维体系的 QI 近似

从式 (10.106) 出发, 有

$$k(T)Q(T)\equiv kQ_r=\pi\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{tr}\left[\bar{F}_1\delta(E-H)\bar{F}_2\delta(E-H)\right] \tag{10.108}$$

这里, 对两个通量算符采用普适化的处理, 也就是说, 考虑到周期轨道的存在, 取 $\bar{F}_1$ 和 $\bar{F}_2$ 对应于两个不同的分割面 (在一维情况对应于两个点), 即

$$\bar{F}_n=\frac{1}{2m}\left[\delta(x-x_n)p+p\delta(x-x_n)\right] \tag{10.109a}$$

其中 $n=1,2,p$ 是动量算符,

$$p=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x} \tag{10.109b}$$

为了方便, 取 $x_1<x_2$. 对于任何 x_1 和 x_2, 即对应于任何的两个分割面, 式 (10.108) 都是一个准确表达式. 在坐标表象下进行求迹运算, 得

$$\begin{aligned}kQ_r=2\pi\hbar\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}\Bigg[&\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\langle x_1|\,\delta(E-H)\,|x_2\rangle\langle x_2|\,\delta(E-H)\,|x_1\rangle\\&-\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|\,\delta(E-H)\,|x_2\rangle\frac{\partial}{\partial x_2}\langle x_2|\,\delta(E-H)\,|x_1\rangle\Bigg]\end{aligned} \tag{10.110}$$

选取 x_1 和 x_2 的值满足如下条件 [原因将在后面阐述, 具体见式 (10.118)]

$$\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1|\,\delta(E-H)\,|x_2\rangle=0 \tag{10.111}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2}\langle x_1|\,\delta(E-H)\,|x_2\rangle=0 \tag{10.112}$$

即 (x_1,x_2) 是二维空间的一个极点, 则式 (10.110) 可以改写为

$$kQ_r=2\pi\hbar\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}\left(\langle x_2|\,\delta(E-H)\,|x_1\rangle\right)^2 \tag{10.113}$$

因为 Boltzmann 算符是微正则密度算符的 Laplace 变换, 所以有

$$\langle x_2|\,\delta(E-H)\,|x_1\rangle=\frac{1}{4\pi\mathrm{i}}\int_{\gamma-\mathrm{i}\infty}^{\gamma+\mathrm{i}\infty}\mathrm{d}\beta\mathrm{e}^{\beta E/2}\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle \tag{10.114}$$

如果对 β 的积分采用最陡下降近似 (细节见本章附录 D), 则有

$$\langle x_2|\,\delta(E-H)\,|x_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta H(\beta_0)}\mathrm{e}^{\beta_0 E/2}\,\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta_0 H/2}\,|x_1\rangle \tag{10.115}$$

其中 $\beta_0(E)$ 由式 (10.116) 决定

$$E = E(\beta_0) \tag{10.116}$$

而 $E(\beta)$ 和 $\Delta H(\beta)$ 分别为

$$E(\beta) = -2\frac{\partial}{\partial\beta}\lg\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle = \langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\,|x_1\rangle\,/\,\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle \tag{10.117}$$

$$\Delta H(\beta)^2 = -2E'(\beta) = \frac{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H^2\,|x_1\rangle}{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle} - \left(\frac{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\,|x_1\rangle}{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle}\right)^2 \tag{10.118}$$

如本章附录 D 所示, 如果 x_1 和 x_2 满足式 (10.111) 和式 (10.112), 则 $E \leftrightarrow \beta$ 的关系是唯一的. 将式 (10.115) 代入速率常数表达式 (10.113), 则得

$$kQ_r = 2\pi\hbar\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}\frac{\mathrm{e}^{\beta_0 E}}{2\pi\Delta H(\beta_0)^2}\left(\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta_0 H/2}\,|x_1\rangle\right)^2 \tag{10.119}$$

前面已经用最陡下降近似确定 β 的积分, 即求解最陡下降方程, 从而用 E 确定 β. 现在反过来, 即对式 (10.119) 中的 E 积分采用最陡下降近似, 从而需要由 β 确定 E. 这样, 便得到速率常数的表达式为

$$kQ_r = \frac{\hbar}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{\Delta H(\beta)}C_{ff}(0) \tag{10.120}$$

其中

$$\begin{aligned} C_{ff}(0) &= \left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\left(\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta_0 H/2}\,|x_1\rangle\right)^2 \\ &= 2\times\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\langle x_1|\,\mathrm{e}^{-\beta_0 H/2}\,|x_2\rangle\,\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta_0 H/2}\,|x_1\rangle \end{aligned} \tag{10.121}$$

注意, 这里通量自相关函数定义为

$$C_{ff}(t) = \mathrm{tr}\left[\exp(-\beta H/2)\bar{F}_1\exp(-\beta H/2)\exp(\mathrm{i}Ht/\hbar)\bar{F}_2\exp(-\mathrm{i}Ht/\hbar)\right] \tag{10.122}$$

式 (10.120) 和式 (10.121) 是 QI 近似的基本结果. 由于推导主要针对隧穿效应比较明显的低温区域, 我们来讨论它在高温区域的近似程度. 考虑没有势垒反应, 即自由粒子运动. 此时, 两个分割面在同一位置, 从而 Boltzmann 算符的自由粒子矩阵元为

$$\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle = \left(\frac{m}{\pi\hbar^2\beta}\right)^2\mathrm{e}^{-(m/\hbar^2\beta)(x_2-x_1)^2} \tag{10.123}$$

这样便有 $C_{ff}(0)=1/\pi(\hbar\beta)^2$, 而 $\Delta H(\beta)=\sqrt{2}/\beta$. 代入式 (10.120) 得

$$kQ_r=\frac{kT}{h}\sqrt{\frac{\pi}{2}} \tag{10.124}$$

由于准确结果为 $kQ_r=kT/h$, QI 近似在高温极限时与准确值相差 $\sqrt{\pi/2}$ 倍. 该误差可以通过简单地唯象修正加以消除 [见式 (10.126)].

10.3.3　对称势垒

在进一步探讨多维体系的 QI 理论之前, 有必要先研究一维情况确定其准确性. 考虑 Eckart 势

$$V(x)=V_0\,\mathrm{sec}\,h^2(ax) \tag{10.125}$$

其中 $V_0=0.425$eV, $a=1.36$a.u., $m=1060$a.u., 即参数的设定近似于反应 $H+H_2$ 的势能面. 在这一例子中, 将采用离散变量基处理 Boltzmann 算符. 由于需要的存储量随系统的维数指数增长, 因此, 基组方法只适用于小体系. 对于高维体系, 必须借助于 Morte Carlo 路径积分确定 Boltzmann 算符.

图 10-2 首先画出了矩阵元 $\langle x_2|\exp(-\beta H/2)\,|x_1\rangle$ 在二维空间 (x_1,x_2) 的等高图. 图 10-2(a) 是在低温 100K 时的曲线; (b) 是在高温 1000K 时的曲线. 因为 Boltzmann 算符是厄米的, 所以交换 $x_1\leftrightarrow x_2$ 矩阵元保持不变. 实际上只需要关注曲线的上半部分, $x_2>0$. 但为了得到更直观的效果, 应该考查整个 (x_1,x_2) 空间. 由于势能面的对称性, 两个分割面显然是对称的, 即 $x_1=-x_2$, $x_1<0, x_2>0$, 对应于图 10-2(a) 中的点 A(点 B 则是下半平面的对称点). 这个点在 (x_1+x_2) 坐标方向上是一个极小值, 而在 (x_1-x_2) 坐标方向上是一个极大值 (一个对应于从 $x_1\to x_2$ 的虚时轨道上转折点的 Franck-Condon 最大值). 就是说, 在二维空间 (x_1,x_2) 中, 它是一个鞍

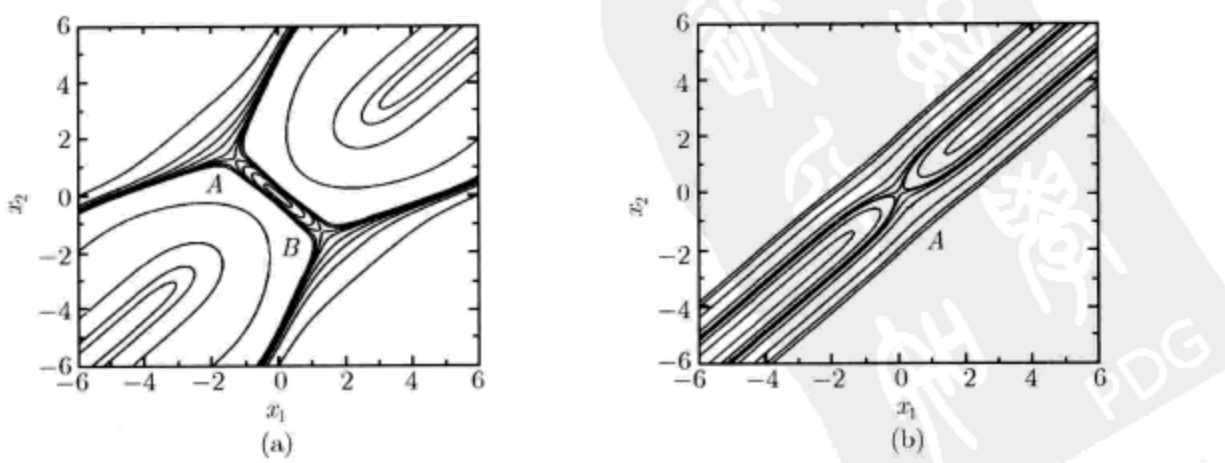


图 10-2[32]　一维对称 Eckart 势的矩阵元 $\langle x_2|\exp(-\beta H/2)\,|x_1\rangle$ 在二维空间 (x_1,x_2) 的等高图. (a)T =100K; (b) T=1000K; (a) 中的两个鞍点在 (b) 中重叠到一个点 $x_1=x_2=0$

点. 在较高的温度时 [图 10-2(b)] 两个鞍点合并在 $x_1 = x_2 = 0$ 处, 即传统的势能面顶端处为分割面位置.

图 10-3 是速率常数的 Arrhenius 图. 图 10-4 为 QI 结果的误差图. 可以看出, 在低温的隧穿效应区域, 结果准确, 但在高温区, 误差接近 25%. 图 10-4 同样也给出了如果选取两个分割面在一起时的结果. 高温情况下两种选法没有什么差别 (因为此时, 两个分割面合二为一); 低温情况下, 选两个不同的分割面结果更好.

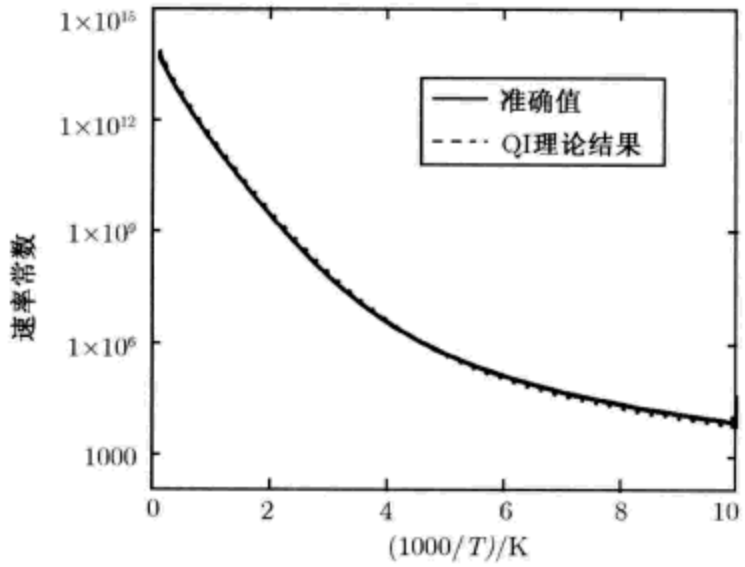


图 10-3[32] 一维对称 Eckart 的能垒反应的热力学速率常数的 Arrhenius 图

高温结果不准确问题可以通过一些简单的修正得以改进. 通过调查发现在高温时, 误差来自于 $\Delta H(\beta)$. 一种简单但有效的方法是调整 $\Delta H(\beta)$ 如下:

$$\Delta H_{\,\mathrm{mod}}\,(\beta) = \Delta H(\beta) + \frac{\sqrt{\pi} - \sqrt{2}}{\beta} \tag{10.126}$$

在低温时, β 较大, 这个调整影响很小, 而在高温时 $\Delta H(\beta)$ 能够得到自由粒子极限值. 图 10-4(b) 是关于采用了调整后的 $\Delta H(\beta)$ 所得结果的误差. 从图 10-4 中可以明显地看出, QI 近似在整个温度范围内的结果都很好.

现在考虑非对称势垒. 选取下面的 Eckart 势能面[44]

$$V(x) = \frac{V_0(1-\alpha)}{1+\mathrm{e}^{-2\alpha x}} + \frac{V_0(1+\sqrt{\alpha})^2}{4\cosh^2(ax)} \tag{10.127}$$

其中参数 (a, m, V_0) 与对称情况一样. 非对称因子 α 取为 1.25 , 即左右的非对称区域能垒高度有 25%的不同.

图 10-5 是在 100K 时的 Boltzmann 算符矩阵元的等高图. 鞍点 (A 和 B) 与对称情况图 10-2(a) 相似, 都很明显, 决定着分割面的位置; 与对称势能面情况不一样

的是, 两个分割面的位置不再是对称的. T=400K 时两个分割面合并到一起. 此过渡温度高于对称势能面的情况.

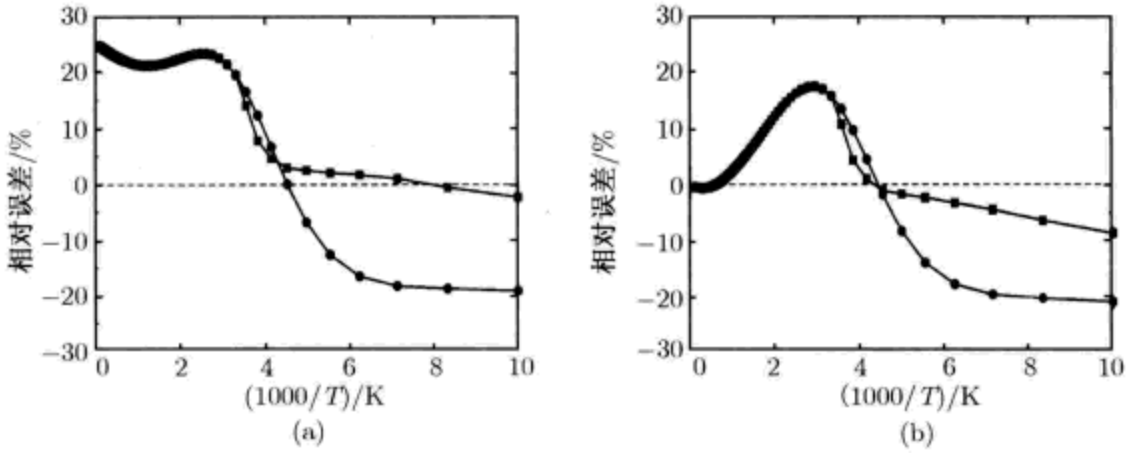


图 10-4[32]　QI 近似处理一维对称 Eckart 势的相对误差 $(100(k-k_{\text{exact}})/k_{\text{exact}})$ 与温度的关系图. (a) 用初始的 $\Delta H(\beta)$ 计算的结果; (b) 用校正过的 $\Delta H(\beta)$ 给出的结果

■ 采用两个分割面的结果; • 一个分割面的结果.

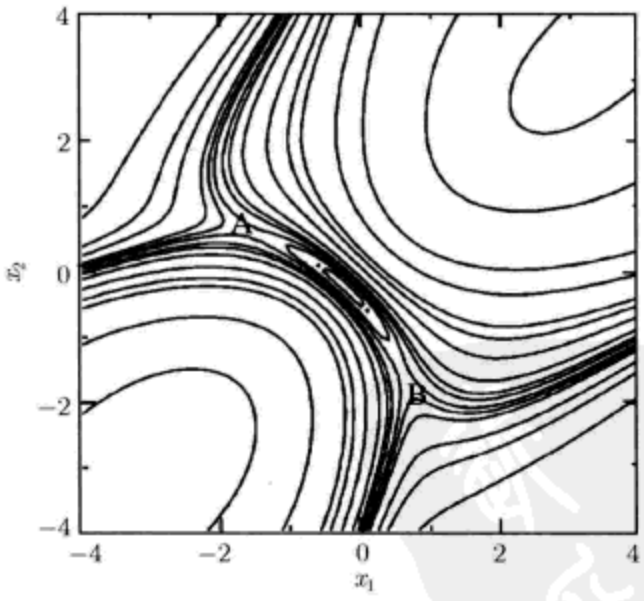


图 10-5[32]　一维非对称 Eckart 势能面矩阵元 $\langle x_2|\exp(-\beta H/2)\,|x_1\rangle$ 在二维空间 (x_1, x_2) 的等高图. T=100K

图 10-6 显示了应用于非对称势的 QI 近似结果. 也比较了采用单一分割面时的结果 [$x_1 = x_2$ 为图 10-5 中等高线的最小点, 对应于对角矩阵元 $\langle x_1|\exp(-\beta H/2)\,|x_1\rangle$ 的最小值]. 当然, 此点满足式 (10.111) 和式 (10.112). 从上述的结果可以看出, 在采用两个分割面情况下, 无论是对称的还是非对称的势能面, QI 近似都能够给出很好的结果. 尤其是在非对称反应中, 即使温度在 150 K 时, 误差仍然小于 20%, 而其他

存在的近似方法所得速率的误差也在此数量级上.

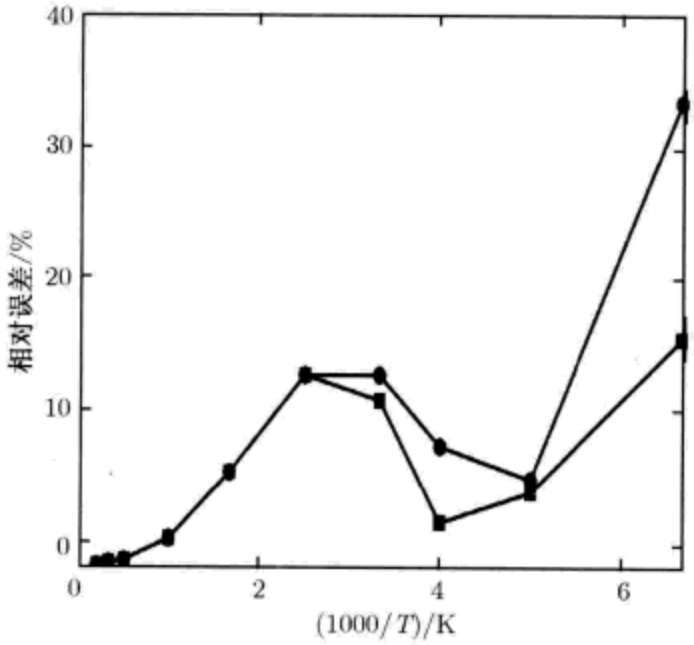


图 10-6[32] 在一维非对称的 Eckart 势能面的情况下, QI 结果的百分比误差 $[100(k-k_{\text{exact}})/k_{\text{exact}}]$ 与温度的关系图. ■ 采用两个分割面的结果; • 采用一个分割面的结果

10.3.4 最简单的 QI 理论

通过借助半经典近似的结果, 可以得到一个更简单、欠准确的 QI 理论. 对 Boltzmann 算符采用半经典处理[37a], 有

$$\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle = \left(-\frac{1}{2\pi\hbar}\frac{\partial^2 S(x_1,x_2)}{\partial x_1\partial x_2}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-S(x_1,x_2)/\hbar} \tag{10.128}$$

式中: $S(x_1,x_2)$ 为在虚时 $\hbar\beta/2$ 内从 x_1 到 x_2 轨道上的虚时的作用量积分, 其中 x_1 和 x_2 的选取见本章附录 D, 因此从 x_1 到 x_2 只有一条轨道符合条件. 在半经典近似框架, 对式 (10.128) 求导 [见式 (10.120)] 只对指数项进行即可. 这样, 便得到

$$kQ_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{-2E'(\beta)}}\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\frac{1}{2\pi\hbar}\left(-\frac{\partial^2 S(x_1,x_2)}{\partial x_1\partial x_2}\right)^2\mathrm{e}^{-2S(x_1,x_2)/\hbar} \tag{10.129}$$

若将式 (10.129) 与半经典的瞬子近似相比较, 可以得到一个半经典的近似结果. 对于一维情况, 半经典瞬子近似的结果就是 WKB 隧穿概率的 Boltzmann 平均

$$kQ_r = \frac{1}{2\pi\hbar}\int \mathrm{d}E\mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{e}^{-2S(E)/\hbar} \tag{10.130}$$

式中：$S(E)$ 为从 x_1 到 x_2 的与能量相关的作用量积分，

$$S(E)=\int_{x_1}^{x_2}\mathrm{d}x\sqrt{2m\left[V(x)-E\right]} \tag{10.131}$$

对能量 E 的积分采用稳态近似 (见本章附录 B)，可得

$$kQ_r=\frac{\sqrt{-2\pi E'(\beta)}}{2\pi\hbar}\mathrm{e}^{-(\beta E+2S(E)/\hbar)} \tag{10.132}$$

其中 $E=E(\beta)$ 由式 (10.133) 决定

$$\beta=-2S'(E)/\hbar\equiv\beta(E) \tag{10.133}$$

比较式 (10.132) 与式 (10.129)，可得

$$\frac{\hbar}{2m}\left(-\frac{\partial^2 S(x_1,x_2)}{\partial x_1\partial x_2}\right)=\sqrt{-2E'(\beta)} \tag{10.134}$$

用上述的关系消去式 (10.129) 中的 $\sqrt{-2E'(\beta)}$ 项，然后再利用式 (10.128) 的近似，有

$$kQ_r=\sqrt{\pi}\frac{\hbar}{2m}\left(\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle\right)^2 \tag{10.135}$$

式 (10.135) 就是最简单的 QI 近似结果. 容易将此结果扩展到多维，从而有

$$kQ_r=\sqrt{\pi}\frac{\hbar}{2m}\int\mathrm{d}Q_1\mathrm{d}Q_2\left(\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1Q_1\rangle\right)^2 \tag{10.136}$$

上面所有的分析都针对低温隧穿效应明显的情况. 考虑自由粒子情况 (相当于高温极限情况). 由式 (10.115) 可得速率常数为

$$kQ_r=\sqrt{\pi}\frac{kT}{h} \tag{10.137}$$

此结果是准确结果的 $\sqrt{\pi}\approx 1.77$ 倍，因此简单的 QI 公式在高温极限时引起的误差更大.

10.3.5　多维体系的 QI 近似

考虑多维体系. 选取 x 为反应坐标，Q 为与 x 正交的其他坐标. 仿照一维情况，则可得速率常数的表达式为

$$\begin{aligned}kQ_r=&\hbar\sqrt{\pi}\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\int\mathrm{d}Q_1\int\mathrm{d}Q_2\left[\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\langle x_1Q_1|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_2Q_2\rangle\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1Q_1\rangle\right.\\&\left.-\frac{\partial}{\partial x_1}\langle x_1Q_1|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_2Q_2\rangle\frac{\partial}{\partial x_2}\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1Q_1\rangle\right]\end{aligned}$$

$$/\Delta H\left(\beta;Q_1,Q_2\right) \tag{10.138}$$

其中

$$\begin{aligned}\Delta H\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2 &= -2\frac{\partial}{\partial\beta}E(\beta;Q_1,Q_2) = 4\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\lg\left\langle x_2Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|x_1Q_1\right\rangle \\ &= \frac{\left\langle x_2Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}H^2\left|x_1Q_1\right\rangle}{\left\langle x_2Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|x_1Q_1\right\rangle} - \left(\frac{\left\langle x_2Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\left|x_1Q_1\right\rangle}{\left\langle x_2Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|x_1Q_1\right\rangle}\right)^2\end{aligned} \tag{10.139}$$

不过, 这个结果有两点不足之处: 其一, 当用于处理真实分子体系时, 需要采用路径积分 Monte Carlo 方法处理 (10.138) 中的 Boltzmann 矩阵元; 而且, 对多维坐标 Q 的积分也必须借助 Monte Carlo 方法. 这样, 需要在一个 Monte Carlo 循环内嵌套另一个 Monte Carlo, 从而导致极低的运算效率. 当然, 如果两个 Monte Carlo 同时进行, 则效率将得到大大的改善. 其二, 如果变量可分离, 即反应坐标 x 与其他坐标 Q 没有耦合, 则式 (10.138) 和式 (10.139) 将不再成立. 此时, 哈密顿量为

$$H = h + H_b \tag{10.140}$$

式中: h 和 H_b 分别为包含 x 与 Q 的自由度. 在此情况下, 速率常数表达式是一维的结果乘以 Q 的配分函数 Q_b. 然而, 对于变量可分体系, 式 (10.138) 给出的结果为

$$\begin{aligned}kQ_r = \hbar\sqrt{\pi}\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2 &\left[\frac{\partial^2}{\partial x_1\partial x_2}\left\langle x_1\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}\left|x_2\right\rangle\left\langle x_2\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}\left|x_1\right\rangle - \frac{\partial}{\partial x_1}\left\langle x_1\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}\left|x_2\right\rangle\right. \\ &\left.\times\frac{\partial}{\partial x_2}\left\langle x_2\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}\left|x_1\right\rangle\right]\int\mathrm{d}Q_1\int\mathrm{d}Q_2\left(\left\langle Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\left|Q_1\right\rangle\right)^2 \\ &\Big/\left[\Delta h(\beta)^2+\Delta H_b\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2\right]^{1/2}\end{aligned} \tag{10.141}$$

其中

$$\Delta H\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2 = \Delta h(\beta)^2 + \Delta H_b\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2 \tag{10.142a}$$

$$\Delta h(\beta)^2 = \frac{\left\langle x_2\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}h^2\left|x_1\right\rangle}{\left\langle x_2\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}\left|x_1\right\rangle} - \left(\frac{\left\langle x_2\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}h\left|x_1\right\rangle}{\left\langle x_2\right|\mathrm{e}^{-\beta h/2}\left|x_1\right\rangle}\right)^2 \tag{10.142b}$$

$$\Delta H_b(\beta;Q_1,Q_2)^2 = \frac{\left\langle Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}H_b^2\left|Q_1\right\rangle}{\left\langle Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\left|Q_1\right\rangle} - \left(\frac{\left\langle Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}H_b\left|Q_1\right\rangle}{\left\langle Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\left|Q_1\right\rangle}\right)^2 \tag{10.142c}$$

如果忽略式 (10.141) 中的 ΔH_b^2 项, 则有

$$\int\mathrm{d}Q_1\int\mathrm{d}Q_2\left(\left\langle Q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\left|Q_1\right\rangle\right)^2 = \mathrm{tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\right) = \mathrm{tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H_b}\right) = Q_b \tag{10.143}$$

代入式 (10.141) 就得到可分离变量条件下速率常数的正确表达式. 比忽略 ΔH_b^2 项更好的近似是将平方根展开如下：

$$\left(\Delta h(\beta)^2+\Delta H_b\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2\right)^{-1/2}=\frac{1}{\Delta h}-\frac{\Delta H_b^2}{2\Delta h^3} \tag{10.144}$$

这样, 式 (10.141) 中的相关项就变为

$$\begin{aligned}&\int \mathrm{d}Q_1\int \mathrm{d}Q_2\left(\langle Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\,|Q_1\rangle\right)^2\Big/\left[\Delta h(\beta)^2+\Delta H_b\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2\right]^{1/2}\\ \simeq&\frac{Q_b}{\Delta h(\beta)}-\frac{1}{2\Delta h(\beta)^3}\int \mathrm{d}Q_1\int \mathrm{d}Q_2\left(\langle Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\,|Q_1\rangle\right)^2\Delta H_b\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2\end{aligned} \tag{10.145}$$

结合式 (10.142c), 式 (10.145) 右边的第二项正比于

$$\begin{aligned}&\int \mathrm{d}Q_1\int \mathrm{d}Q_2\left[\langle Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}H_b^2\,|Q_1\rangle\langle Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}\,|Q_1\rangle-\left(\langle Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}H_b\,|Q_1\rangle\right)^2\right]\\ =&\operatorname{tr}(\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}H_b^2\mathrm{e}^{-\beta H_b/2})-\operatorname{tr}(\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}H_b\mathrm{e}^{-\beta H_b/2}H_b)\\ =&0\end{aligned} \tag{10.146}$$

即 ΔH_b 的一阶贡献消失. 这样, 便推得正确的速率常数表达式.

根据上面的分析, 解决第二个问题, 即保证可分离变量条件下得到正确结果的有用且普遍的方法为：将式 (10.138) 中的 $\Delta H\left(\beta;Q_1,Q_2\right)$ 用其均方根代替

$$\Delta H\left(\beta;Q_1,Q_2\right)\to\sqrt{\left\langle\Delta H\left(\beta\right)^2\right\rangle}\equiv\Delta H\left(\beta\right) \tag{10.147}$$

其中

$$\begin{aligned}&\left\langle\Delta H\left(\beta\right)^2\right\rangle\\ \equiv&\frac{\int \mathrm{d}Q_1\int \mathrm{d}Q_2\left(\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1Q_1\rangle\right)^2\Delta H\left(\beta;Q_1,Q_2\right)^2}{\int \mathrm{d}Q_1\int \mathrm{d}Q_2\left(\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1Q_1\rangle\right)^2}\\ =&\frac{\int \mathrm{d}Q_1\int \mathrm{d}Q_2\left[\langle x_1Q_1|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H^2\,|x_2Q_2\rangle\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1Q_1\rangle-\left(\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\,|x_1Q_1\rangle\right)^2\right]}{\int \mathrm{d}Q_1\int \mathrm{d}Q_2\left(\langle x_2Q_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1Q_1\rangle\right)^2}\end{aligned} \tag{10.148}$$

在可分离变量条件下有

$$\left\langle\Delta H(\beta)^2\right\rangle=\Delta h(\beta)^2 \tag{10.149}$$

这样就可以得到正确的速率常数表达式. 同样重要的是, 由于式 (10.148) 的结构, 对 Q_1 和 Q_2 采用 Monte Carlo 积分和对 Boltzmann 矩阵元的路径积分可以同时进行. 这样, 上面提到的第一个问题也得以解决.

作为小结, 多维体系的 QI 近似包括如下步骤: 首先选取 x_1 和 x_2 使得二维空间点 (x_1, x_2) 是量 $\int \mathrm{d}Q_1 \int \mathrm{d}Q_2 \left(\langle x_2 Q_2| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_1 Q_1\rangle\right)^2$ 的一个鞍点. 这样, 从式 (10.138) 得出的速率常数表达式

$$\begin{aligned} kQ_r = \frac{\hbar\sqrt{\pi}}{\Delta H(\beta)} \left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2 \int \mathrm{d}Q_1 \int \mathrm{d}Q_2 \Bigg[& \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} \langle x_1 Q_1| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_2 Q_2\rangle \\ & \times \langle x_2 Q_2| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_1 Q_1\rangle - \frac{\partial}{\partial x_1} \langle x_1 Q_1| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_2 Q_2\rangle \\ & \times \frac{\partial}{\partial x_2} \langle x_2 Q_2| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_1 Q_1\rangle \Bigg] \end{aligned} \tag{10.150}$$

其中

$$\Delta H(\beta) = \sqrt{\left\langle \Delta H(\beta)^2 \right\rangle} \tag{10.151}$$

且

$$\begin{aligned} \left\langle \Delta H(\beta)^2 \right\rangle = & \frac{\int \mathrm{d}Q_1 \int \mathrm{d}Q_2 \left[\langle x_1 Q_1| \mathrm{e}^{-\beta H/2} H^2 |x_2 Q_2\rangle \langle x_2 Q_2| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_1 Q_1\rangle\right]}{\int \mathrm{d}Q_1 \int \mathrm{d}Q_2 \left(\langle x_2 Q_2| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_1 Q_1\rangle\right)^2} \\ & - \frac{\int \mathrm{d}Q_1 \int \mathrm{d}Q_2 \left[\left(\langle x_2 Q_2| \mathrm{e}^{-\beta H/2} H |x_1 Q_1\rangle\right)^2\right]}{\int \mathrm{d}Q_1 \int \mathrm{d}Q_2 \left(\langle x_2 Q_2| \mathrm{e}^{-\beta H/2} |x_1 Q_1\rangle\right)^2} \end{aligned} \tag{10.152}$$

高温情况下, 对 $\Delta H(\beta)$ 需要另加一项进行修正, 即

$$\Delta H(\beta) \to \Delta H(\beta) + \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{2}\right)/\beta \tag{10.153}$$

下面将对 $\Delta H(\beta)$ 需要用其均方根代替做一更具启发性说明. 为此, 考虑速率常数的通量自相关函数对时间积分的表达式 (10.96), 对通量–通量相关函数进行短时近似

$$C_{ff}(t) = C_{ff}(0) \exp\left[\frac{\ddot{C}_{ff}(0) t^2}{2C_{ff}(0)}\right] \tag{10.154}$$

由式 (10.92b) 可得

$$kQ_r = C_{ff}(0) \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi C_{ff}(0)}{-\ddot{C}_{ff}(0)}\right)^{1/2} \tag{10.155}$$

若定义 $\Delta H(\beta)$ 为

$$\Delta H(\beta) = \hbar \left[\frac{-\ddot{C}_{ff}(0)}{2C_{ff}(0)}\right]^{1/2} \tag{10.156}$$

则式 (10.155) 与式 (10.120) 完全一致. 注意可以直接求出式 (10.156) 中的二次导数

$$\ddot{C}_{ff}(0)=-\frac{2}{\hbar^2}\left[\mathrm{tr}\left(F_1\mathrm{e}^{-\beta H/2}F_2\mathrm{e}^{-\beta H/2}H^2\right)-\mathrm{tr}\left(F_1\mathrm{e}^{-\beta H/2}HF_2\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\right)\right] \tag{10.157}$$

这样, 式 (10.156) 变为

$$\Delta H(\beta)^2=\frac{\mathrm{tr}\left(F_1\mathrm{e}^{-\beta H/2}F_2\mathrm{e}^{-\beta H/2}H^2\right)-\mathrm{tr}\left(F_1\mathrm{e}^{-\beta H/2}HF_2\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\right)}{\mathrm{tr}\left(F_1\mathrm{e}^{-\beta H/2}F_2\mathrm{e}^{-\beta H/2}\right)} \tag{10.158}$$

如果将式 (10.158) 中的通量算符 F_n 用函数 $\delta(x-x_n)$ 代替, 即假设分子与分母的速度因子抵消掉, 就可以得到式 (10.148).

考虑反应坐标为体系坐标的函数情况. 假设 q 代表体系所有的坐标, 定义分割面为

$$s_1(q)-s_1=0 \tag{10.159a}$$

$$s_2(q)-s_2=0 \tag{10.159b}$$

式中: $s_1(q)$ 和 $s_2(q)$ 为坐标 q 的给定函数. 此时, 通量算符 F_n 为

$$F_n=\frac{1}{2m}\left[\delta\left(s_n(q)-s_n\right)\frac{\partial s_n(q)}{\partial q}\cdot p+p\cdot\frac{\partial s_n(q)}{\partial q}\delta\left(s_n(q)-s_n\right)\right] \tag{10.160}$$

为了简化讨论, 这里假设对于所有的 Cartesian 坐标, 质量 m 都一样. 从而有

$$\begin{aligned}C_{ff}(0)=&2\left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2\int\mathrm{d}q_1\int\mathrm{d}q_2\delta\left(s_1(q)-s_1\right)\delta\left(s_2(q)-s_2\right)\\&\times\left[\left\langle q_1\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|q_2\right\rangle\left(\frac{\partial s_1(q_1)}{\partial q_1}\cdot\frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial s_2(q_2)}{\partial q_2}\cdot\frac{\partial}{\partial q_2}\right)\right.\\&\times\left\langle q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|q_1\right\rangle-\frac{\partial s_1(q_1)}{\partial q_1}\cdot\frac{\partial}{\partial q_1}\left\langle q_1\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|q_2\right\rangle\\&\left.\times\left(\frac{\partial s_2(q_2)}{\partial q_2}\cdot\frac{\partial}{\partial q_2}\right)\left\langle q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|q_1\right\rangle\right]\end{aligned} \tag{10.161}$$

$$\begin{aligned}\Delta H(\beta)^2=&\frac{\int\mathrm{d}q_1\int\mathrm{d}q_2\delta\left(s_1(q)-s_1\right)\delta\left(s_2(q)-s_2\right)\left\langle q_1\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|q_2\right\rangle\left\langle q_2\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}H^2\left|q_1\right\rangle}{\int\mathrm{d}q_1\int\mathrm{d}q_2\delta\left(s_1(q)-s_1\right)\delta\left(s_2(q)-s_2\right)\left(\left\langle q_1\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|q_2\right\rangle\right)^2}\\&-\frac{\int\mathrm{d}q_1\int\mathrm{d}q_2\delta\left(s_1(q)-s_1\right)\delta\left(s_2(q)-s_2\right)\left(\left\langle q_1\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\left|q_2\right\rangle\right)^2}{\int\mathrm{d}q_1\int\mathrm{d}q_2\delta\left(s_1(q)-s_1\right)\delta\left(s_2(q)-s_2\right)\left(\left\langle q_1\right|\mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|q_2\right\rangle\right)^2}\end{aligned} \tag{10.162}$$

实际应用时, 广义分布函数 $\delta(s_n(q)-s_n)$ 需要用一般分布函数代替, 例如

$$\delta(s_n(q)-s_n)\to\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-\alpha(s_n(q)-s_n)^2} \tag{10.163}$$

其中只要选取足够大的 α 即可. 当然, 对 q_1 和 q_2 采用的 Monte Carlo 积分和对 Boltzmann 矩阵元的路径积分可以同时进行.

考虑更为普遍的情况, 即 $\xi_\gamma(q)$ 为确定分割面的任意函数. 此时, 有[24]

$$F_\gamma=\frac{1}{2m}\left\{p\cdot\nabla\xi_\gamma(q)\delta(\xi_\gamma(q))+\delta(\xi_\gamma(q))\nabla\xi_\gamma(q)\cdot p\right\} \tag{10.164}$$

$$\Delta H^2=\frac{\mathrm{tr}[\widehat{\Delta}_a\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}/2}\widehat{H}^2\widehat{\Delta}_b\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}/2}]-\mathrm{tr}[\widehat{\Delta}_a\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}/2}\widehat{H}\widehat{\Delta}_b\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}/2}\widehat{H}]}{\mathrm{tr}[\widehat{\Delta}_a\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}/2}\widehat{\Delta}_b\mathrm{e}^{-\beta\widehat{H}/2}]} \tag{10.165}$$

式中: $\widehat{\Delta}_a$ 和 $\widehat{\Delta}_b$ 是修饰过的 Dirac δ 函数, 其有如下形式

$$\widehat{\Delta}_\gamma=\Delta(\xi_r(q))\equiv\delta(\xi_r(q))\left|m^{-1/2}\nabla\xi_r(q)\right|,\quad\gamma=a,b \tag{10.166}$$

在实际的运用中, 通常将 ΔH 改写为

$$\Delta H=\hbar\left[-\frac{\ddot{C}_{dd}(0)}{2C_{dd}(0)}\right]^{1/2} \tag{10.167}$$

式中: $C_{dd}(0)$ 和 $\ddot{C}_{dd}(0)$ 分别为 δ 的自相关函数的初始值和初始二次导数, 而其中 $C_{dd}(t)$ 为

$$C_{dd}(t)=\mathrm{tr}[\mathrm{e}^{-\beta H/2}\widehat{\Delta}_a\mathrm{e}^{-\beta H/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}\widehat{\Delta}_b\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}] \tag{10.168}$$

若 $\{c_k\}$ 是与反应坐标有关的参数, 则分割面的位置由以下条件确定

$$\frac{\partial}{\partial c_k}C_{dd}(0;\{c_k\})=0 \tag{10.169}$$

现在, 最终的多维速率公式可以表示为

$$k=\frac{C_{ff}(0)}{Q_r}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{\hbar}{\Delta H(\beta)} \tag{10.170}$$

实际应用中, 为了处理方便, 我们更多地采用以下形式

$$k=\frac{C_{dd}(0)}{Q_r}\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{\hbar}{\Delta H(\beta)}\frac{C_{ff}(0)}{C_{dd}(0)}\right\} \tag{10.171}$$

10.4　QI 理论的应用

10.4.1　路径积分表示

首先关注式 (10.171) 右边大括号里的两项

$$C_{ff}(0)/C_{dd}(0) \tag{10.172}$$

$$\frac{\Delta H^2}{\hbar^2} = -\frac{1}{2}\frac{\ddot{C}_{dd}(0)}{C_{dd}(0)} \tag{10.173}$$

这些量只包含 Boltzmann 算符. 因此, 在多自由度情况下, 最有效的处理方法是将虚时路径积分和 Monte Carlo[45~47] 或分子动力学方法[48] 相结合 (在只有几个自由度的情况下, 采用基函数组更加有效). 这里我们将建立适用于带有任意的非线性反应坐标的一般体系的路径积分表达式. 假设体系的自由度为 d, 且哈密顿量有如下基本形式

$$H = p^2/2m + V(q)$$

首先考虑式 (10.172) 中的分母

$$C_{dd}(0) = \mathrm{tr}\left[\mathrm{e}^{-\beta H/2}\Delta(\xi_a(q))\mathrm{e}^{-\beta H/2}\Delta(\xi_b(q))\right] \tag{10.174}$$

将 Boltzmann 算符近似为[34,49,50]

$$\mathrm{e}^{-\beta H/2} \simeq \left(\mathrm{e}^{-\beta V/2P}\mathrm{e}^{-\beta T/P}\mathrm{e}^{-\beta V/2P}\right)^{P/2} \tag{10.175}$$

可以得到一个离散化的路径积分的表达式. 若将式 (10.175) 中的势能算符以坐标本征态展开, 可以得到

$$C_{dd}(0) = \left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\mathrm{d}P/2}\int \mathrm{d}x_1 \int \mathrm{d}x_2 \cdots \int \mathrm{d}x_P \Delta(\xi_a(x_0))\Delta(\xi_b(x_{P/2})) \times \exp\left[-\beta\Phi(x_1, x_2, \cdots, x_p)\right] \tag{10.176}$$

式中：P 为虚时间步数; x_k 为第 k 个时间步长的路径积分变量; $\Phi(x_1, x_2, \cdots, x_p)$ 为离散化的作用量积分, 其具体形式为

$$\Phi(x_1, x_2, \cdots, x_p) = \frac{mP}{2\hbar^2\beta^2}\sum_{k=1}^{P}(x_k - x_{k-1})^2 + \frac{1}{P}\sum_{k=1}^{P}V(x_k) \tag{10.177}$$

其中有 $x_0 = x_P$. 实质上, 这一表达式与配分函数 $\mathrm{tr}(\mathrm{e}^{-\beta H})$ 的路径积分表达式一样. 唯一的不同之处在于 δ 函数将 x_0 与 $x_{P/2}$ 限制在两个分割面上.

对 $C_{ff}(0)$ 也可以直接处理. 将式 (10.122) 中的 t 取为 0, 则得下述求迹的表达式

$$\begin{aligned} C_{ff}(0) &= \mathrm{tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta H/2}F_a\mathrm{e}^{-\beta H/2}F_b\right) \\ &= \int \mathrm{d}x \int \mathrm{d}y \int \mathrm{d}x' \int \mathrm{d}y' \left\langle x\right| F_a \left|y\right\rangle \left\langle y\right| \mathrm{e}^{-\beta H/2} \left|y'\right\rangle \left\langle y'\right| F_b \left|x'\right\rangle \\ &\quad \times \left\langle x'\right| \mathrm{e}^{-\beta H/2} \left|x\right\rangle \end{aligned} \tag{10.178}$$

将通量算符的矩阵元进行如下替换

$$\left\langle x''\right| F_\gamma \left|x'\right\rangle = \frac{\hbar}{2m\mathrm{i}} \left\{ \begin{array}{l} \delta(\xi_\gamma(x'))\nabla\xi_\gamma(x')\cdot\dfrac{\partial}{\partial x''}\delta(x''-x') \\ -\delta(\xi_\gamma(x''))\nabla\xi_\gamma(x'')\cdot\dfrac{\partial}{\partial x'}\delta(x''-x') \end{array} \right\} \tag{10.179}$$

再通过分部积分可得

$$\begin{aligned} C_{ff}(0) = \left(\frac{\hbar}{2m\mathrm{i}}\right)^2 &\int \mathrm{d}x \int \mathrm{d}y \int \mathrm{d}x' \int \mathrm{d}y' \delta(x-y)\delta(x'-y')\delta\left(\xi_a\left(x\right)\right)\delta\left(\xi_b\left(x'\right)\right) \\ &\times \nabla\xi_a(x)\left(\frac{\partial}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial y}\right)\nabla\xi_b(x')\left(\frac{\partial}{\partial y'}-\frac{\partial}{\partial x'}\right)\left\langle y\right| \mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|y'\right\rangle \\ &\times \left\langle x'\right| \mathrm{e}^{-\beta H/2}\left|x\right\rangle \end{aligned} \tag{10.180}$$

然后, 像处理式 (10.175) 和式 (10.176) 一样, 将 Boltzmann 算符离散化, 并将所有的相关量重新标示, 有

$$\begin{aligned} C_{ff}(0) = \left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\mathrm{d}P/2} &\int \mathrm{d}x_1 \int dx_2 \cdots \int \mathrm{d}x_P \Delta(\xi_a(x_0))\Delta(\xi_b(x_{P/2})) \\ &\times \exp\left[-\beta\Phi(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right] f_v(x_1,x_2,\cdots,x_p) \end{aligned} \tag{10.181}$$

式 (10.181) 与式 (10.176) 的不同之处在于: 由于通量算符的关系, 多了一项 "速度" 因子

$$\begin{aligned} f_v(x_1,x_2,\cdots,x_p) = m\left(\frac{\mathrm{i}P}{2\hbar\beta}\right)^2 &\left\{n_a(x_0)\cdot(x_1-x_{P-1})\right\} \\ &\times\left\{n_b(x_{P/2})\cdot(x_{P/2+1}-x_{P/2-1})\right\} \end{aligned} \tag{10.182}$$

其中 $n_\gamma(x) = \nabla\xi_\gamma(x)/\left|\nabla\xi_\gamma(x)\right|$, $\gamma = a, b$. 首先注意到由于 "速度" 因子的关系, $C_{ff}(0)$ 的表达式与虚时的速度–速度自相关函数[51,52] 十分类似. 此外, 对势能函数的导数并没有在式 (10.182) 中出现, 原因是对关于终点的通量算符的对称处理, 使得这些项相互抵消.

现在考虑 $\ddot{C}_{dd}(0)$ 项. 有了它就可以得到 ΔH. 一个方法是：用虚时 $\hbar\lambda$ 代替实时 t, 通过代换 $t=-\mathrm{i}\hbar\lambda$；然后将问题改为对温度的倒数 λ 的求导, 即

$$\ddot{C}_{dd}(0)=\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}C_{dd}(t)\,|_{t=0}=-\frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2}{d\lambda^2}\bar{C}_{dd}(\lambda)\,|_{\lambda=0} \tag{10.183}$$

式中：$\bar{C}_{dd}(\lambda)$ 为虚时相关函数,

$$\bar{C}_{dd}(\lambda)=C_{dd}(-\mathrm{i}\hbar\lambda)=\mathrm{tr}\left[\mathrm{e}^{-(\beta/2+\lambda)H}\Delta(\xi_a(q))\mathrm{e}^{-(\beta/2-\lambda)H}\Delta(\xi_b(q))\right] \tag{10.184}$$

这样, ΔH 的表达式为

$$\Delta H^2=\frac{1}{2}\bar{C}''_{dd}(0)/\bar{C}_{dd}(0) \tag{10.185}$$

为了进一步处理, 类似于式 (10.175), 先将 Boltzmann 算符 $\mathrm{e}^{-(\beta/2\pm\lambda)H}$ 进行离散化处理. 然后对 λ 求二次导数, 并考虑到极限条件 $\lambda\to 0$, 可以得到

$$\begin{aligned}\bar{C}''_{dd}(0)=&\left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{dP/2}\int\mathrm{d}x_1\int\mathrm{d}x_2\cdots\int\mathrm{d}x_P\Delta(\xi_a(x_0))\Delta(\xi_b(x_{P/2}))\\&\times\exp\left[-\beta\Phi(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]\\&\times\left\{F(x_1,x_2,\cdots,x_p)^2+G(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right\}\end{aligned} \tag{10.186}$$

其中

$$\begin{aligned}F(x_1,x_2,\cdots,x_p)=&-\frac{mP}{\hbar^2\beta^2}\left\{\sum_{k=1}^{P/2}-\sum_{k=P/2+1}^{P}\right\}(x_k-x_{k-1})^2\\&+\frac{2}{P}\left\{\sum_{k=1}^{P/2-1}-\sum_{k=P/2+1}^{P-1}\right\}V(x_k)\end{aligned} \tag{10.187a}$$

$$G(x_1,x_2,\cdots,x_p)=\frac{2\mathrm{d}P}{\beta^2}-\frac{4mP}{\hbar^2\beta^3}\sum_{k=1}^{P}(x_k-x_{k-1})^2 \tag{10.187b}$$

有了相关的路径积分表达式, 就可以将 $C_{ff}(0)/C_{dd}(0)$ 和 ΔH 用 Monte Carlo 形式表示出来

$$C_{ff}(0)/C_{dd}(0)=\langle f_v(x_1,x_2,\cdots,x_p)\rangle \tag{10.188a}$$

$$\Delta H^2=\frac{1}{2}\left\langle F(x_1,x_2,\cdots,x_p)^2+G(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right\rangle \tag{10.188b}$$

其中 $\langle\cdots\rangle$ 代表系综平均

$$\langle\cdots\rangle=\frac{\int\mathrm{d}x_1\int\mathrm{d}x_2\cdots\int\mathrm{d}x_P\rho(x_1,x_2,\cdots,x_p)(\cdots)}{\int\mathrm{d}x_1\int\mathrm{d}x_2\cdots\int\mathrm{d}x_P\rho(x_1,x_2,\cdots,x_p)} \tag{10.189}$$

相应的权重函数为

$$\rho(x_1, x_2, \cdots, x_p) = \Delta(\xi_a(x_0))\Delta(\xi_b(x_{P/2}))\exp\left[-\beta\Phi(x_1, x_2, \cdots, x_p)\right] \tag{10.190}$$

它们可以通过 Monte Carlo 或分子动力学模拟计算得出. 分子动力学模拟更为方便, 因为它可以直接处理 δ 函数. 若采用 Monte Carlo 方法, 则不能直接处理 δ 函数, 必须将 δ 函数用足够小宽度的 Gauss 分布函数代换

$$\delta(\xi_\gamma(q)) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\xi_\gamma(q)}{\sigma}\right)^2\right] \tag{10.191}$$

此外, 对于不同的具体问题, 可以采用不同形式的路径积分表达式以便获得更好的计算效果 (见本章附录 E).

10.4.2 计算 $C_{dd}(0)/Q_r$ 的伞形取样

前面介绍了计算 $C_{ff}(0)/C_{dd}(0)$ 和 ΔH 的方法. 然而, 由于 $C_{dd}(0)$ 与势能面的鞍点有关, 而 Q_r 与反应物的势阱有关, 因此直接计算 $C_{dd}(0)/Q_r$ 是比较困难的. 为了解决这一问题, 需要借助热力学积分或伞形取样. 首先, 假设反应坐标 $\xi_a(q)$ 和 $\xi_b(q)$ 具有下述形式

$$\xi_a(q) = \xi(q) - \xi_a \tag{10.192}$$

$$\xi_b(q) = \xi(q) - \xi_b \tag{10.193}$$

式中: $\xi(q)$ 为某种反应坐标的参照; ξ_a 和 ξ_b 分别为用来调整分割面的位置的参数. 这样, $C_{dd}(0)$ 可以改写为 (ξ_a, ξ_b) 的函数, 即

$$C_{dd}(0;\xi_a,\xi_b) = \mathrm{tr}\left[\mathrm{e}^{-\beta H/2}\Delta(\xi(q)-\xi_a)\mathrm{e}^{-\beta H/2}\Delta(\xi(q)-\xi_b)\right] \tag{10.194}$$

这样, 需要解决两个问题:

(1) 寻找 $C_{dd}(0;\xi_a,\xi_b)$ 的一个稳态点 (一个特殊的鞍点) 即

$$\frac{\partial C_{dd}(0;\xi_a,\xi_b)}{\partial \xi_a} = 0 \tag{10.195}$$

$$\frac{\partial C_{dd}(0;\xi_a,\xi_b)}{\partial \xi_b} = 0 \tag{10.196}$$

(2) 计算 $C_{dd}(0;\xi_a,\xi_b)/Q_r$.首先为了得到在 (ξ_a,ξ_b) 处的 $(\xi(x_0),\xi(x_{P/2}))$, $C_{dd}(0;\xi_a,\xi_b)/Q_r$ 可以改写为

$$C_{dd}(0;\xi_a,\xi_b)/Q_r = \kappa P(\xi_a,\xi_b) \tag{10.197}$$

式中：$P(\xi_a,\xi_b)$ 为一个联合的概率密度函数,

$$P(\xi_a,\xi_b)=\frac{\int \mathrm{d}x_1\int \mathrm{d}x_2\cdots\int \mathrm{d}x_P\delta(\xi(x_0)-\xi_a)\delta(\xi(x_{P/2})-\xi_b)\exp\left[-\beta\Phi'(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]}{\int \mathrm{d}x_1\int \mathrm{d}x_2\cdots\int \mathrm{d}x_P h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_0))h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_{P/2}))\exp\left[-\beta\Phi'(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]} \tag{10.198}$$

其中

$$\Phi'(x_1,x_2,\cdots,x_p)=\Phi(x_1,x_2,\cdots,x_p)-k_{\mathrm{B}}T\lg\left|m^{-1/2}\nabla\xi(x_0)\right|\left|m^{-1/2}\nabla\xi(x_{P/2})\right| \tag{10.199}$$

且 $P(\xi_a,\xi_b)$ 满足

$$\int_{-\infty}^{\xi^{\ddagger}}\mathrm{d}\xi_a\int_{-\infty}^{\xi^{\ddagger}}\mathrm{d}\xi_b P(\xi_a,\xi_b)=1 \tag{10.200}$$

而 κ 是一个纠正因子,

$$\kappa=\frac{\int \mathrm{d}x_1\int \mathrm{d}x_2\cdots\int \mathrm{d}x_P h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_0))h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_{P/2}))\exp\left[-\beta\Phi'(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]}{\int \mathrm{d}x_1\int \mathrm{d}x_2\cdots\int \mathrm{d}x_P h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_0))h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_{P/2}))\exp\left[-\beta\Phi(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]} \tag{10.201}$$

式中：$\Phi(x_1,x_2,\cdots,x_p)$ 为一个离散化的作用量积分; $\xi^{\ddagger}$ 为粗略地分开反应物区和产物区的参数. 为了能够在分割面接近势能垒时同样得出精确的结果, 在这里用适应的伞形取样 (adaptive umbrella sampling)[22,53~55] 来处理. 它在两个方面不同于传统的伞形取样[57]: ① 运用了一个全局的伞形势能面来人为地改变对势能面顶点的取样; ②此伞形势能面需要通过迭代更新, 从而可以得到对目标量的近似平面分布.

在具体的计算中可用简化的方式处理概率密度 (10.198). 相应地, 可以定义一个自由能面 $F(\xi_a,\xi_b)$

$$F(\xi_a,\xi_b)=-k_{\mathrm{B}}T\lg P(\xi_a,\xi_b) \tag{10.202}$$

首先对 $\Phi(x_1,x_2,\cdots,x_p)$ 加一项全局伞形势能面 $U_*(\xi(x_0),\xi(x_{P/2}))$, 同时定义一个修改的概率密度 $P_*(\xi_a,\xi_b)$, 即

$$P_*(\xi_a,\xi_b)=\frac{\int \mathrm{d}x_1\int \mathrm{d}x_2\cdots\int \mathrm{d}x_P\delta(\xi(x_0)-\xi_a)\delta(\xi(x_{P/2})-\xi_b)\exp\left[-\beta\Phi'_*(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]}{\int \mathrm{d}x_1\int \mathrm{d}x_2\cdots\int \mathrm{d}x_P h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_0))h(\xi^{\ddagger}-\xi(x_{P/2}))\exp\left[-\beta\Phi'_*(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]} \tag{10.203}$$

其中

$$\Phi'_*(x_1,x_2,\cdots,x_p)=\Phi'(x_1,x_2,\cdots,x_p)+U_*(\xi(x_0),\xi(x_{P/2})) \tag{10.204}$$

由于 $U_*(\xi(x_0),\xi(x_{P/2}))$ 只是 $(\xi(x_0),\xi(x_{P/2}))$ 的函数, 所以 $P_*(\xi_a,\xi_b)$ 与 $P(\xi_a,\xi_b)$ 有下述关系

$$P_*(\xi_a,\xi_b)=C\exp[-\beta U_*(\xi_a,\xi_b)]P(\xi_a,\xi_b) \tag{10.205}$$

式中: C 为一个不依赖于 (ξ_a,ξ_b) 的常数. 假设 (ξ_a^0,ξ_b^0) 和 $(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)$ 分别对应于在反应物的势阱和势垒处的分割面, 则由式 (10.205) 可得

$$\frac{P_*(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)}{P_*(\xi_a^0,\xi_b^0)}=\frac{C\exp[-\beta U_*(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)]P(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)}{C\exp[-\beta U_*(\xi_a^0,\xi_b^0)]P(\xi_a^0,\xi_b^0)} \tag{10.206}$$

这样, 只要确定了 $\dfrac{P_*(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)}{P_*(\xi_a^0,\xi_b^0)}$ 和 $P(\xi_a^0,\xi_b^0)$, 就可以准确地求得 $P(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)$, 而 $P(\xi_a^0,\xi_b^0)$ 的值可以直接通过平衡模拟①得到, $\dfrac{P_*(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)}{P_*(\xi_a^0,\xi_b^0)}$ 的值则需要由 $U_*(\xi(x_0),\xi(x_{P/2}))$ 产生一个在 (ξ_a^0,ξ_b^0) 和 $(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)$ 区域内 $P_*(\xi_a,\xi_b)$ 的平均分布. 因此, $U_*(\xi(x_0),\xi(x_{P/2}))$ 的最恰当的定义为

$$\exp[-\beta U_*^{\text{optimal}}(\xi_a,\xi_b)]\times P(\xi_a,\xi_b)=\text{const} \tag{10.207}$$

尽管 $P(\xi_a,\xi_b)$ 是一未知量, 上面的定义并不能直接应用, 但是, 下述的迭代方法可以解决此问题, 从而得到一个很好的 $U_*(\xi_a,\xi_b)$.

(1) 取第 m 次迭代的伞形势能面为: $U_*^{(m)}(\xi_a,\xi_b)$, 对修改的概率密度 $P_*^{(m)}(\xi_a,\xi_b)$ 进行一次短时模拟. 在第一次迭代中, 取 $U_*^{(1)}(\xi_a,\xi_b)=0$. 实际的计算是在直方图中对需要用的 (ξ_a,ξ_b) 区域进行填充加高.

(2) 在第 $(m+1)$ 次的迭代中, 通过式 (10.208) 确定一个新的伞形势能面

$$\exp[-\beta U_*^{(m+1)}(\xi_a,\xi_b)]\equiv\exp[-\beta U_*^{(m)}(\xi_a,\xi_b)]\frac{1}{P_*^{(m)}(\xi_a,\xi_b)} \tag{10.208}$$

然后, 取一个合适的总平移以避免数据的不稳定; 对在第 m 次模拟中没有取到样的区域的填充数加 1. 上述的定义将导致对未用到的 (ξ_a,ξ_b)[55,57] 区域进行统计取样.

(3) 重复 (1) 和 (2) 直到 $P_*^{(m)}(\xi_a,\xi_b)$ 变得足够平坦.

(4) 用一个固定的 $U_*^{(m)}(\xi_a,\xi_b)$ 进行一次长时模拟, 得到 $\dfrac{P_*(\xi_a^\ddagger,\xi_b^\ddagger)}{P_*(\xi_a^0,\xi_b^0)}$ 的准确值.

---

① $\rho(x_1,x_2,\cdots,x_\rho)=h(\xi^\ddagger-\xi(x_0))h(\xi^\ddagger-\xi(x_{P/2}))\exp[-\beta\Phi'(x_1,x_2,\cdots,x_p)]$ 用 Monte Carlo 路径积分来对 $(x_1,x_2,\cdots,x_p)$ 进行取样; 构建一个关于 $(\xi(x_0),\xi(x_{p/2}))$ 的直方图; 根据式对直方图进行调整. 这样就可以得到 $P(\xi_a,\xi_b)$ 的值.

总的来说, $C_{dd}(0)/Q_r$ 这一项的处理较为困难, 本章附录 F 中是一个双分子反应的例子.

10.4.3　反应坐标的选取[24]

将以 $CH_4 + H$ 为例说明如何选取适当的反应坐标 (图 10-7). 定义一个广义反应坐标 $s(r;\xi)$, 其中 ξ 是一个可调参数, 通过它来移动分割面 (定义为 $s(r;\xi) = 0$) 的位置. 实际上, $s(r;\xi)$ 可以选取为两个反应坐标的线性插值, 即

$$s(r;\xi) \equiv \xi s_1(r) + (1-\xi)s_0(r) \tag{10.209}$$

式中: $s_1(r)$ 为其中分割面在鞍点处的一个反应坐标,

$$s_1(r) = \max\{s_\alpha(r), s_\beta(r), s_\gamma(r), s_\delta(r)\} \tag{10.210}$$

这里, $s_x(r), x = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ 对应于甲烷上不同的H被另一H原子夺走的反应坐标. 它们的形式如下

$$s_x(r) = r(\mathrm{C}-\mathrm{H}_x) - r(\mathrm{H}_x-\mathrm{H}) - [r^{\ddagger}(\mathrm{C}-\mathrm{H}_x) - r^{\ddagger}(\mathrm{H}_x-\mathrm{H})] \tag{10.211}$$

式中: $r(\mathrm{X}-\mathrm{Y})$ 代表原子X与Y之间的距离; $r^{\ddagger}(\mathrm{X}-\mathrm{Y})$ 代表过渡态中 X 与 Y 之间的距离. 式 (10.209) 中 $s_0(r)$ 则描述了一个位于反应物区域的分割面. 其定义为

$$s_0(r) = R_\infty - |\boldsymbol{R}| \tag{10.212}$$

式中: $\boldsymbol{R}$ 为散射矢量, 其为 H 原子与甲烷质心之间的距离.

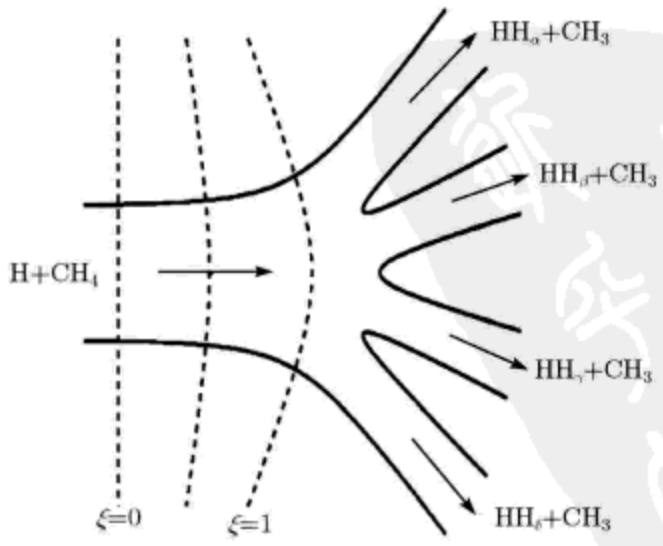


图 10-7　反应 $\mathrm{H} + \mathrm{CH_4} \longrightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{CH_3}$ 示意图, 四个反应通道对应于甲烷的四个氢被夺走. 虚线代表由 $s(r;\xi) = 0$ 定义的反应分割面. $s(r;\xi)$ 为由式 (10.209) 定义的反应坐标

10.4.4 反应 $\mathbf{H_2 + D}$

考虑反应 $\mathrm{D + H_\alpha H_\beta \longrightarrow \begin{cases} DH_\alpha + H_\beta \\ DH_\beta + H_\alpha \end{cases}}$. 此反应的计算结果列于表 10-1 中. 其中校准过的反应速率 k_{QI}^{mod}

$$k_{\mathrm{QI}}^{\mathrm{mod}} = \frac{1}{Q_r} C_{ff}(0) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\hbar}{\Delta H + \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{2}\right)/\beta} \tag{10.213}$$

和最简化的 QI 速率

$$k_{\mathrm{SQI}} = \frac{1}{Q_r} C_{dd}(0) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \hbar \tag{10.214}$$

都被包含在内.

从表 10-1 中可以看出, $k_{\mathrm{QI}}^{\mathrm{mod}}$ 和 k_{QI} 与量子力学计算的结果[60] 符合得很好, 分别仅有 10%左右和 20%~30%的偏差. 而 k_{SQI} 在高温时的偏差较大 (~80%), 低温时有所改善 (~20%), 这一点和前述的几个一维和其他二维体系很相似. 此外, 在温度为 200K 时, 鞍点分成两个, 在鞍点处计算的 QI 速率常数 (3%) 明显好于在最高点计算的速率 (19%). 这一结果很有意义.

表 10-1 对于反应 $\mathbf{D + H_2}$ 的 QI 理论速率常数(单位:$\mathrm{cm^3/s}$)

T/K	$\left(\bar{\xi}^{\ddagger}, \Delta\xi^{\ddagger}\right)$	k_{QI}	error[3]	$k_{\mathrm{QI}}^{\mathrm{mod}}$	error[4]	k_{SQI}	error[5]	k_{QM}	k_{expt}
1500	(1.00,0.00)[1]	1.17(−11)	30	9.48(−12)	6	1.61(−11)	79	8.99(−12)	1.30(−11)
1000	(0.99,0.00)[1]	2.26(−12)	25	1.84(−12)	2	3.04(−12)	69	1.80(−12)	2.14(−12)
500	(0.98,0.00)[1]	3.78(−14)	19	3.18(−14)	0	4.79(−14)	51	3.17(−14)	3.17(−14)
300	(0.98,0.00)[1]	3.32(−16)	20	2.93(−16)	6	3.58(−16)	30	2.76(−16)	2.96(−16)
200	(0.97,0.00)[2]	2.10(−18)	19	1.95(−18)	11	1.63(−18)	−7	1.76(−18)	1.47(−18)
200	(0.98,0.30)[1]	1.82(−18)	3	1.64(−18)	−7	2.19(−18)	24		

1) 自由能面的鞍点.

2) 沿着 $\bar{\xi}$ 的自由能曲线的最高点.

3) $(k_{\mathrm{QI}} - k_{\mathrm{QM}})/k_{\mathrm{QM}} \times 100$.

4) $(k_{\mathrm{QI}}^{\mathrm{mod}} - k_{\mathrm{QM}})/k_{\mathrm{QM}} \times 100$.

5) $(k_{\mathrm{SQI}} - k_{\mathrm{QM}})/k_{\mathrm{QM}} \times 100$.

注: 表中列出了三种不同 QI 理论处理结果[22], 式 (10.170) 给出 k_{QI}, k_{SQI} 由式 (10.214) 给出, 而 $k_{\mathrm{QI}}^{\mathrm{mod}}$ 是式 (10.213) 的结果. k_{QM} 是准确量子散射理论计算的结果[60]. k_{expt} 为实验值[61]. 括号里的项代表以 10 为底的指数.

10.4.5 极性溶剂中的质子转移

考虑在溶液中的反应 $\mathrm{AH + B \longrightarrow A^- + H^+B}$. 具体应用中采用 Azzouz-Borgis 模型[60]. 该模型中, A、B 为两个 Lennard-Jones 中心, 分别对应于苯酚和三甲基

氨, 而溶剂为一氯甲烷. 假定 H 原子只在 AB 轴上运动, 即 AH 和 B 的复合物被当作是线性三原子分子. 极性溶剂一氯甲烷被近似为刚体, 甲基被看成是一个有效的原子. 表 10-2 比较了目前流行的几种量子过渡态理论 (QTST) 计算出的速率常数以及其他一些理论所得的结果. 第二行与第三行是 Azzouz 和 Borgis 用一种半经验非绝热过渡态理论 (curve-crossing TST) 和质心密度量子过渡态理论 (centroid density QTST) 计算所得的结果. 注意他们用 centroid density QTST 计算的结果比 Yamamoto 和 Miller 用质心密度量子过渡态理论计算的结果小了一个数量级. 这个差别主要是由于气相势能面所引起的. 因为表 10-2 中其他的结果都采用 Hammes-Schiffer 和 Tully 构建的势能面, 所以, 将第二行和第三行的速率常数直接与其他速率常数比较意义不大. 表 10-2 中列出的其他结果与目前 QTST 的理论结果以及 MDQT 和 VTST/MT 计算结果在相同的量级内.

表 10-2　各种理论计算结果的比较(单位: $10^{-10}s^{-1}$)

方法	H	D	H/D KIE
Classical TST[1)]	7.5(−4)	5.3(−4)	1.4
Curve-crossing TST[2)]	0.78	0.017	46
Centroid-density QTST[2)]	1.1	0.026	40
MDQT[3)](1D,reversal)[4)]	7.8	2.0	3.9
MDQT[5)](1D,no reversal)[4)]	10	2.2	4.5
MDQT[5)](2D,no reversal)[4)]	13	2.0	6.5
VTST/MT[1)](ES)[6)]	16	1.0	16
VTST/MT[1)](NES)[6)]	13	0.85	15
Quantum instanton theory[7)]	17	0.36	47
Hansen-Andersen QTST[7)]	13	0.33	39
Centroid-density QTST[7)]	12	0.28	43

1) 文献 [61].
2) 文献 [60].
3) 文献 [62].
4) 文献 [23].
5) 文献 [63].
6) 文献 [23].
7) 文献 [23].

由于没有严格的方法可以计算上述反应速率, 从表 10-2 中难以得出更为确定的结论. 但有一点值得注意, 即对于 Azzouz-Borgis 模型, AHB 复合物是一个典型的 "重–轻–重" 体系, 重原子氯不能很快地耗散掉氢原子的快速运动能量[64], 质子的折返效应将影响转移速率. 尽管质子与极性溶剂的耦合会在一定程度上抑制折返效应[65], 但是较之实际的凝聚相中的氢原子转移反应, Azzouz-Borgis 模型的简化特点会加强质子的折返, QI 理论会或多或少地高估速率常数.

10.4.6 气相反应 $H + CH_4 \longrightarrow H_2 + CH_3$

表 10-3 列出了三种 QI 理论计算的结果、CVT/μOMT 理论结果以及实验值. 计算中势能面采用 Espinosa-Garcia [66] 构建的形式. 比较三种 QI 理论的结果, 可以发现调整过的 $k_{\rm QI}^{\rm mod}$ 比未调整的 $k_{\rm QI}$ 小 10%~20%. 而最简单的 $k_{\rm SQI}$ 比 $k_{\rm QI}$ 大 30%~50%. 这个趋势与 H_2+D 的反应相似. 同时, 可以认为 $k_{\rm QI}^{\rm mod}$ 给出的结果是最好的. 在实验值的误差范围内, $k_{\rm QI}^{\rm mod}$ 与实验值符合得很好. 更具体地说: $k_{\rm QI}^{\rm mod}$ 与 Baulch 等[67] 的实验结果符合得更好. 另外, $k_{\rm QI}^{\rm mod}$ 与 CVT/μOMT 理论计算的结果为 T=600~2000K, 差别在 10%以内; 但是当温度近一步降低时, 差别变大, 如在 T=300K 和 500K 时, 差别分别为 55% 和 30% . 根据目前的信息, 对速率常数的准确讨论还是比较困难的. 有一点是值得注意的: $k_{\rm QI}^{\rm mod}$ 与 CVT/μOMT 理论计算的结果差别小于实验误差. 因此, 对目前的反应体系而言, $k_{\rm QI}^{\rm mod}$ 与 CVT/μOMT 理论计算的结果都可以认为是可接受的. 但在低温时, 与 QI 理论结果相比, CVT/μOMT 过小地估计了速率常数.

表 10-3　反应 $H + CH_4 \longrightarrow H_2 + CH_3$ 的反应速率常数的理论与实验值的比较

T/K	$k_{\rm QI}$	$k_{\rm QI}^{\rm mod}$	$k_{\rm SQI}$	$k_{\rm CVT/\mu OMT}$	$k_{\rm exp\,t}^{a}$	$k_{\rm exp\,t}^{b}$
200	3.59(−22)	3.30(−22)	4.75(−22)		2.87(−22)	3.36(−23)
300	8.68(−19)	7.80(−19)	1.09(−18)	5.03(−19)	8.20(−19)	1.86(−19)
400	6.92(−17)	6.00(−17)	9.32(−17)	4.16(−17)	5.66(−17)	1.82(−17)
500	1.05(−15)	9.00(−16)	1.48(−15)	6.96(−16)	8.35(−16)	3.33(−16)
600	6.38(−15)	5.42(−15)	9.29(−15)	5.00(−15)	5.56(−15)	2.57(−15)
700	2.87(−14)	2.40(−14)	3.99(−14)		2.31(−14)	1.19(−14)
800	8.55(−14)	7.13(−14)	1.23(−13)	6.72(−14)	7.10(−14)	4.00(−14)
900	2.24(−13)	1.85(−13)	3.14(−13)		1.78(−13)	1.07(−13)
1000	4.84(−13)	3.97(−13)	6.68(−13)	3.58(−13)	3.82(−13)	2.43(−13)
2000	1.87(−11)	1.52(−11)	2.78(−11)	1.70(−11)	2.31(−11)	1.96(−11)

注: $k_{\rm QI}$, $k_{\rm QI}^{\rm mod}$, $k_{\rm SQI}$ 是三种 QI 理论的结果 (参见文献 [24]), $k_{\rm CVT/\mu OMT}$[66], $k_{\rm exp\,t}^{a}$ 和 $k_{\rm exp\,t}^{b}$ 是实验值其中 $k_{\rm exp\,t}^{a} = 2.18\times10^{-20}T^{3.0}\exp(-4045/T)$[67], $k_{\rm exp\,t}^{b} = 6.78\times10^{-21}T^{3.156}\exp(-4406/T)$[68] 所有的速率常数都是以 $\rm cm^3/s$ 为单位. 括号里的项代表以 10 为底的指数.

10.5 总　　结

本章详细描述了化学反应量子速率常数的定义和理论来源. 介绍了半经典过渡态理论 (瞬子理论), 着重讨论了最近发展的量子瞬子理论. 在具体应用中, 对不同的体系和研究内容可采用不同的方法. 对小分子体系化学反应而言, 本章介绍的严格量子速率理论可以直接进行数值计算, 如可以采用基组方法或离散坐标表

象数值方法, 但是由于计算机内存和计算时间的限制, 此方法不能处理较大的反应体系. 对复杂分子体系而言, 如果人们仅考虑能量的隧穿劈裂, 瞬子理论不失为较好的方法, 数值计算中需要克服在负势能面上发现不稳定周期轨道的难点. 而对复杂体系反应速率而言, 量子瞬子理论是较好的选择. 原则上, 量子瞬子理论中仅涉及 Boltzmann 算符以及相关的量, 数值计算完全可以利用成熟的路径积分 Monte Carlo 数值技术实现. 可是对发生在溶液中或固体表面上的化学反应, 全量子力学处理时需要计算超过上万重的积分, 因此, 要求发展有效的 Monte Carlo 技术来加速计算值的收敛速度.

致谢　在文稿准备过程中, 冯书路做了大量的工作; 邵久书教授仔细阅读了本章, 特此致谢.

附　　录

附录 A　散射波函数

这里我们将给出, 怎样从正规的散射理论得到式 (10.32). 由于

$$\begin{aligned}\Psi_{P_1 n_a} &\equiv \Psi^{(+)}_{P_1 n_a} \\ &= \left[1+(E-H+\mathrm{i}\varepsilon)^{-1}V\right]\Phi_{P_1 n_a} \\ &= \left[1+(E-H+\mathrm{i}\varepsilon)^{-1}(H-E)\right]\Phi_{P_1 n_a} \\ &= \mathrm{i}\varepsilon(E-H+\mathrm{i}\varepsilon)^{-1}\Phi_{P_1 n_a}\end{aligned}$$

其中

$$V = H - H_0$$

Green 函数 $(E-H+\mathrm{i}\varepsilon)^{-1}$ 可以用传播子的 "半 Fourier 变换" 来表达, 这样上式变为

$$\begin{aligned}\Psi_{P_1 n_a} &= (\mathrm{i}\varepsilon)(\mathrm{i}\hbar)^{-1}\int_0^\infty \mathrm{d}t \mathrm{e}^{-\varepsilon t/\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Et/\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}\Phi_{P_1 n_a} \\ &= (\varepsilon/\hbar)\int_0^\infty \mathrm{d}t \mathrm{e}^{-\varepsilon t/\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0 t/\hbar}\Phi_{P_1 n_a} \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-x}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Hx/\varepsilon}\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0 x/\varepsilon}\Phi_{P_1 n_a} \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-x}\left(\lim_{t\to\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0 t/\hbar}\right)\Phi_{P_1 n_a}\end{aligned}$$

可知

$$\Psi_{P_1 n_a} = \lim_{t\to-\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0 t/\hbar}\Phi_{P_1 n_a}$$

附录 B　稳态近似

考虑简单积分

$$I = \lim_{\lambda\to\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-\lambda f(x)} \tag{B1}$$

假设 $f(x)$ 有一个全局极小值, $x = x_0$, 即 $f'(x_0) = 0$. 如果这个极小值很好地与其他的极小值分开, 且这个极小值比其他极小值小很多, 则当 $\lambda \to \infty$ 时, 对积分贡献主要来自 x_0 附近的区域. 则在 x_0 附近展开 $f(x)$ 到二阶近似有

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2 \tag{B2}$$

由于 $f'(x_0) = 0$, 式 (B2) 变为

$$f(x) = f(x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2 \tag{B3}$$

将此项插入式 (B1), 有

$$I = \lim_{\lambda\to\infty} \mathrm{e}^{-\lambda f(x_0)}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\lambda f''(x_0)(x-x_0)^2} = \lim_{\lambda\to\infty}\left[\frac{2\pi}{\lambda f''(x_0)}\right]^{1/2} \mathrm{e}^{-\lambda f(x_0)} \tag{B4}$$

附录 C　空间投影算符和动量投影算符的一致性

这里将证明下面两个投影算符

$$\vartheta_s = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}h(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar} \tag{C1}$$

$$\vartheta_p = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}h(p)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar} \tag{C2}$$

在时间 $t \to \infty$ 时, 是等价的, 其中 h 是阶跃函数

$$h(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon > 0 \\ 0, & \varepsilon < 0 \end{cases}$$

式 (C1) 和式 (C2) 可以改写为

$$\vartheta_s = \Omega^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}h(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar}\Omega \tag{C3}$$

$$\vartheta_p = \Omega^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}h(p)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar}\Omega \tag{C4}$$

其中

$$\Omega^+ = \mathrm{e}^{\mathrm{i}Ht/\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar} \tag{C5}$$

$$\Omega = \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0/\hbar}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht/\hbar} \tag{C6}$$

式中：Ω 为 Møller 算符, 且在 $t \to \infty$ 时有极限. 这样, 问题就变为建立下述两者之间在 $t \to \infty$ 时的等同关系

$$\vartheta_s^0 = \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0 t/\hbar} h(s) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0 t/\hbar} \tag{C7}$$

$$\vartheta_p^0 = \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0 t/\hbar} h(p) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0 t/\hbar} \tag{C8}$$

当 $t \to \infty$, $H_0 = (p^2/2m)$. 对式 (C8) 采用坐标矩阵表示有

$$\begin{aligned} \langle s' | \vartheta_p^0 | s \rangle &= \langle s' | \exp((\mathrm{i}p^2/2m)(t/\hbar)) h(p) \exp(-(\mathrm{i}p^2/2m)(t/\hbar)) | s \rangle \\ &= \langle s' | h(p) | s \rangle = \int_0^\infty \mathrm{d}p \langle s' | p \rangle \langle p | s \rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-1} \int_0^\infty \mathrm{d}p \exp[\mathrm{i}p(s'-s)/\hbar] \end{aligned} \tag{C9}$$

其中用到下述条件：$\langle s \mid p \rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp(\mathrm{i}ps/\hbar)$. 同样, 式 (C7) 的坐标矩阵表示为

$$\begin{aligned} \langle s' | \vartheta_s^0 | s \rangle &= \langle s' | \exp(\mathrm{i}H_0 t/\hbar) h(s) \exp(-\mathrm{i}H_0 t/\hbar) | s \rangle \\ &= \int_0^\infty \mathrm{d}s'' \langle s' | \exp(\mathrm{i}H_0 t/\hbar) | s'' \rangle \langle s'' | \exp(-\mathrm{i}H_0 t/\hbar) | s \rangle \end{aligned} \tag{C10}$$

由于

$$\langle s'' | \exp(-\mathrm{i}H_0 t/\hbar) | s \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar t}\right)^{1/2} \exp[\mathrm{i}m(s''-s)^2/(2\hbar t)] \tag{C11}$$

式 (C11) 变为

$$\begin{aligned} \langle s' | \vartheta_s^0 | s \rangle &= \frac{m}{2\pi\hbar t} \int_0^\infty \mathrm{d}s'' \exp\{\mathrm{i}m[(s''-s)^2 - (s'-s'')^2]/(2\hbar t)\} \\ &= \frac{m}{2\pi\hbar t} \exp[\mathrm{i}m(s^2 - s'^2)/(2\hbar t)] \int_0^\infty \mathrm{d}s'' \exp[\mathrm{i}ms''(s'-s)/(\hbar t)] \end{aligned} \tag{C12}$$

通过用 $ms''/t = p$ 改变式 (C12) 中的积分变量 s'', 可以得到

$$\langle s' | \vartheta_s^0 | s \rangle = \exp[\mathrm{i}m(s^2 - s'^2)/(2\hbar t)](2\pi\hbar)^{-1} \int_0^\infty \mathrm{d}p \exp[\mathrm{i}p(s'-s)/\hbar] \tag{C13}$$

当 $t \to \infty$ 时, 式 (C13) 右边的第一项趋近于 1, 这样式 (C13) 就与式 (C9) 相同.

附录 D　$\delta(E-H)$ 与 $\exp(-\beta H)$ 的最陡下降近似计算

利用最陡下降近似计算积分表达式为

$$\int \mathrm{d}\beta \mathrm{e}^{-A(\beta)} \simeq \left(\frac{2\pi}{A''(\beta_0)}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-A(\beta_0)} \tag{D1}$$

其中 β_0 是式 $A'(\beta)=0$ 的根. 将式 (D1) 用于式 (10.114), 有

$$A(\beta)=-\frac{\beta E}{2}-\lg\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle \tag{D2}$$

这样有

$$A'(\beta)=-\frac{E}{2}+\frac{1}{2}\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\,|x_1\rangle\,/\,\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle \tag{D3}$$

$$A''(\beta)=\frac{1}{2}E'(\beta) \tag{D4}$$

其中 $E(\beta)$ 定义为

$$E(\beta)=\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\,|x_1\rangle\,/\,\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle \tag{D5}$$

这样最陡近似的参数 β_0 的值即为以下方程的根.

$$E=E(\beta) \tag{D6}$$

对式 (10.114) 进行最陡近似的结果为

$$\langle x_2|\,\delta(E-H)\,|x_1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta H(\beta_0)}\mathrm{e}^{\beta_0 E/2}\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta_0 H/2}\,|x_1\rangle \tag{D7}$$

$$\Delta H(\beta)\equiv\sqrt{-2E'(\beta)} \tag{D8}$$

其中 $\beta_0(E)$ 由式 (D6) 决定. 由式 (D5) 可得

$$\Delta H(\beta)^2=\frac{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H^2\,|x_1\rangle}{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle}-\left(\frac{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}H\,|x_1\rangle}{\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle}\right)^2 \tag{D9}$$

上述的讨论只是对 Boltzmann 算符的矩阵元进行处理. 若考虑到 Boltzmann 矩阵元的半经验近似, 则其物理意义将会更加明确

$$\langle x_2|\,\mathrm{e}^{-\beta H/2}\,|x_1\rangle=C\mathrm{e}^{-S(x_2,x_1;\hbar\beta/2)/\hbar} \tag{D10}$$

式中：S 为虚时轨道的运动积分, 在虚时 $\hbar\beta/2$ 内从 x_1 走到 x_2; C 为一个指前因子, 在这里不需要考虑. 由于 S 对时间 (虚时) 的求导是轨道的能量, 则最陡近似的条件 (D6) 就相当于：能量 E 等于轨道的能量, 即

$$E=\frac{2}{\hbar}\frac{\partial S}{\partial\beta} \tag{D11}$$

由于由式 (D11) 所确定的 E 与 β 的关系是 (一一对应的) 唯一的, 则对于一个给定的 E 或 β, 从 x_1 到 x_2 应该只有一个轨道. 例如, 若像图 D-1(a) 一样选取 x_1

和 x_2, 此时有两个轨道从 0 到 0 , 一个碰到左边的转折点, 然后返回; 一个碰到右边的转折点后返回. 如果势能面不是对称的, 若这两个轨道具有相同的能量, 必对应于不同的时间 (虚时); 同样, 若要求对应于同样的时间, 则这两个轨道具有不同的能量. 这两种情况都不能满足 β, E 一一对应的关系. 如果像图 D-1(b) 一样来选取 x_1 和 x_2, 即 x_1 和 x_2 分别位于左、右两个转折点. 此时, 从 x_1 到 x_2, 就只有一个轨道. 这也就是选取 x_1 和 x_2 符合条件式 (10.111) 和式 (10.112)(对应于 Franck-Condon 极大值, 也是经典转折点的量子对应), 尽管这是一种经典的近似, 但是其与 Boltzmann 算符符合得很好 (在较高的温度时, x_1 和 x_2 趋向于同一点). 最后, 最陡近似同样用于对能量 E 的积分

$$\int \mathrm{d}E \mathrm{e}^{-A(E)} = \left(\frac{2\pi}{A''(E_0)}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-A(E_0)} \tag{D12}$$

其中 E_0 由 $A'(E) = 0$ 决定. 对于式 (10.119) 有

$$A(E) = \beta E - \beta_0(E)E - 2\lg \langle x_2 | \, \mathrm{e}^{-\beta_0(E)H/2} \, | x_1 \rangle \tag{D13}$$

则

$$A'(E) = \beta - \beta_0(E) + \beta_0'(E)\left[-E + E(\beta_0(E))\right] \tag{D14}$$

考虑到 $E(\beta_0(E)) = E$, 式 (D14) 为

$$A'(E) = \beta - \beta_0(E) \tag{D15}$$

于是

$$A''(E) = -\beta_0'(E) = -1/E'(\beta_0) \tag{D16}$$

结合式 (D8), 式 (D16) 相当于

$$A''(E) = 2/\Delta H(\beta_0(E))^2 \tag{D17}$$

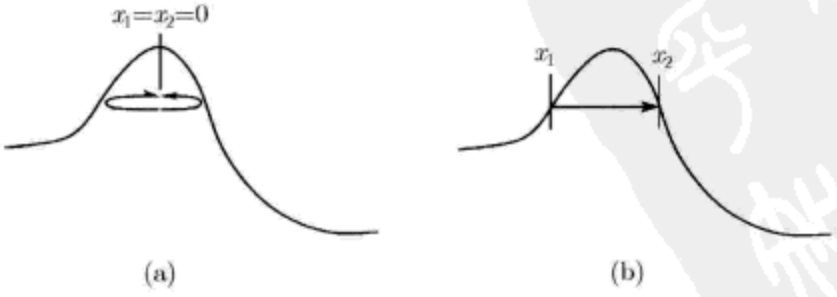


图 D-1　选取不同的分割面时的轨道图. (a) 对应于一个分割面两个轨道的情况; (b) 对应于两个分割面一个轨道的情况

附录 E　另一种路径积分表达

这里, 将对 $C_{ff}(0), C_{dd}(0), \ddot{C}_{dd}(0)$ 与严格的 Dirac δ 函数无关并因此可以直接用 Monte Carlo 方法进行计算的量推导一系列其他的路径积分表达式. 首先, 对高温的 Boltzmann 算符采用一种以势能为参考的简单近似

$$\mathrm{e}^{-\varepsilon H} \simeq \int \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-\varepsilon T/2} |x\rangle \mathrm{e}^{-\varepsilon V(x)} \langle x| \mathrm{e}^{-\varepsilon T/2} \tag{E1}$$

$C_{dd}(0)$ 采取下面的离散化处理

$$\begin{aligned} C_{dd}(0) = {} & \mathrm{tr}\left[\left(\mathrm{e}^{-\Delta\beta H}\right)^{P/2} \Delta(\xi_a(q)) \left(\mathrm{e}^{-\Delta\beta H}\right)^{P/2} \Delta(\xi_b(q))\right] \\ \simeq {} & \int \mathrm{d}x_1 \int \mathrm{d}x_2 \cdots \int \mathrm{d}x_P \left(\prod_{k=P/2+2}^{P} \langle x_k| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T} |x_{k-1}\rangle\right) \\ & \times \left\langle x_{P/2+1}\right| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} \Delta(\xi_b(q)) \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} \left|x_{P/2}\right\rangle \\ & \times \left(\prod_{k=2}^{P/2} \langle x_k| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T} |x_{k-1}\rangle\right) \langle x_1| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} \Delta(\xi_a(q)) \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x_P\rangle \\ & \times \exp\left[-\Delta\beta \sum_{k=1}^{P} V(x_k)\right] \end{aligned} \tag{E2}$$

其中 $\Delta\beta = \beta/P$, 式 (E2) 中关于 δ 函数的矩阵元可用 Fourier 变换来近似,

$$\begin{aligned} \langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} \Delta(\xi_\gamma(q)) \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x'\rangle = {} & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \int \mathrm{d}y \langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |y\rangle \langle y| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x'\rangle \\ & \times \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\xi_\gamma(y)} \left|m^{-1/2} \nabla\xi_\gamma(y)\right| \end{aligned} \tag{E3}$$

其中, 对反应坐标在 $\bar{x} \equiv (x'' + x')/2$ 处进行 Taylor 展开到一阶项

$$\xi_\gamma(y) \simeq \xi_\gamma(\bar{x}) + \nabla\xi_\gamma(\bar{x})(y - \bar{x}) \tag{E4}$$

这个近似在 $\Delta\beta = \beta/P$ 足够小的时候, 可以认为其是精确的: ①由于因子 $\mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2}$ 的关系, x' 和 x'' 是很接近的; ② 反应坐标是体系坐标的一种变化很缓慢的函数. 这样式 (E3) 中关于 y 和 k 的积分就可以直接得出

$$\langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} \Delta(\xi_\gamma(q)) \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x'\rangle \simeq \tilde{\Delta}(\xi_\gamma(\bar{x})) \langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T} |x'\rangle \tag{E5}$$

其中

$$\tilde{\Delta}(\xi_\gamma(\bar{x})) \equiv \tilde{\delta}(\xi_\gamma(\bar{x})) \left|m^{-1/2} \nabla\xi_\gamma(\bar{x})\right| \tag{E6}$$

$\tilde{\delta}(f(x))$ 是一个修改的 δ 函数, 其表达式为

$$\tilde{\delta}(f(x)) \equiv \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2\Delta\beta}\right)^{1/2} \frac{1}{|\nabla f(x)|} \exp\left[-\frac{2m}{\hbar^2\Delta\beta}\left(\frac{f(x)}{|\nabla f(x)|}\right)^2\right] \tag{E7}$$

注意到 $\tilde{\delta}(f(x))$ 可以看成是 $f(x)$ 的 Gauss 函数, 且其标准偏差为 $\sqrt{\hbar^2\Delta\beta/4m}$ $|\nabla f(x)|$. 将上述的近似代入式 (E2) 中, 有

$$\begin{aligned} C_{dd}(0) = \left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\mathrm{d}P/2} \int \mathrm{d}x_1 \int \mathrm{d}x_2 \cdots \int \mathrm{d}x_P \tilde{\Delta}(\xi_a(\bar{x}_1))\tilde{\Delta}(\xi_b(\bar{x}_{P/2+1})) \\ \times \exp\left[-\beta\Phi(x_1, x_2, \cdots, x_p)\right] \end{aligned} \tag{E8}$$

其中 $x_0 = x_P$, $\bar{x}_k = (x_k + x_{k-1})/2$, $\Phi(x_1, x_2, \cdots, x_p)$ 是离散化的作用量, 同式 (10.177) 一样. 式 (E8) 的形式与式 (10.176) 是一样的, 除了将严格的 Dirac δ 函数换成了修改的 δ 函数.

对于 $C_{ff}(0)$ 的路径积分表达式的推导也是采用同样的方法. 结合式 (10.159) 中的通量算符, 可以很容易地得出下述关系

$$\begin{aligned} \langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} F_\gamma \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x'\rangle \simeq \frac{\mathrm{i}}{\hbar\Delta\beta} \int \mathrm{d}y \delta\left(\xi_\gamma(y)\right) \nabla\xi_\gamma(y) \cdot (x'' - x') \\ \times \langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |y\rangle \langle y| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x'\rangle \end{aligned} \tag{E9}$$

下面将对式 (E9) 采用 (E4) 中的近似, 为了与 $\xi_\gamma(y)$ 的线性展开一致, 将式 (E9) 中的 $\nabla\xi_\gamma(y)$ 以 $\nabla\xi_\gamma(\bar{x})$ 代替, 其中 $\bar{x} \equiv (x'' + x')/2$, 这样可以得到

$$\langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} F_\gamma \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x'\rangle \simeq \frac{\mathrm{i}}{\hbar\Delta\beta} \nabla\xi_\gamma(\bar{x}) \cdot (x'' - x') \langle x''| \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} \delta(\xi_\gamma(q)) \mathrm{e}^{-\Delta\beta T/2} |x'\rangle \tag{E10}$$

即通量算符的矩阵元精确地分成速度因子与 δ 函数的矩阵元的乘积. 将式 (E5) 的近似代入式 (E10), 有

$$\begin{aligned} C_{ff}(0) = \left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\mathrm{d}P/2} \int \mathrm{d}x_1 \int \mathrm{d}x_2 \cdots \int \mathrm{d}x_P \tilde{\Delta}(\xi_a(\bar{x}_1))\tilde{\Delta}(\xi_b(\bar{x}_{P/2+1})) \\ \times \exp\left[-\beta\Phi(x_1, x_2, \cdots, x_p)\right] \tilde{f}_v(x_1, x_2, \cdots, x_p) \end{aligned} \tag{E11}$$

其中 "速度" 因子定义为

$$\tilde{f}_v(x_1, x_2, \cdots, x_p) = m\left(\frac{\mathrm{i}P}{\hbar\beta}\right)^2 \left\{n_a(\bar{x}_1) \cdot (x_1 - x_P)\right\} \left\{n_b(\bar{x}_{P/2+1}) \cdot (x_{P/2+1} - x_{P/2})\right\} \tag{E12}$$

其中

$$n_\gamma(x) = \nabla\xi_\gamma(x) / |\nabla\xi_\gamma(x)|$$

关于二阶导数 $\ddot{C}_{dd}(0)$ 的推导则有些不同. 基本的方法与 10.4 中讲的一样, 即关于 $\bar{C}_{dd}(\lambda)=C_{dd}(-\mathrm{i}\hbar\lambda)$ 的二阶求导只对 λ 进行, 但是, 为了使最后的结果更加简单, 可将 Boltzmann 算符进行如下的分离

$$\begin{aligned}\bar{C}_{dd}(\lambda)=\mathrm{tr}\Big[&\mathrm{e}^{-\Delta\beta H}(\mathrm{e}^{-(\Delta\beta+\Delta\lambda)H})^{P/2-2}\mathrm{e}^{-\Delta\beta H}\Delta(\xi_a(q))\\&\times\mathrm{e}^{-\Delta\beta H}(\mathrm{e}^{-(\Delta\beta-\Delta\lambda)H})^{P/2-2}\mathrm{e}^{-\Delta\beta H}\Delta(\xi_b(q))\Big]\end{aligned}\tag{E13}$$

其中 $\Delta\lambda=\lambda/(P/2-2)$, 这样就可以直接运用式 (E5) 中的近似. 现在引入以势能为参考的简单近似, 式 (E1) 同时对 $\xi_r(q)$ 进行一阶展开, 可以得到

$$\begin{aligned}\bar{C}_{dd}(\lambda)\simeq&\int\mathrm{d}x_1\int\mathrm{d}x_2\cdots\int\mathrm{d}x_P\tilde{\Delta}(\xi_a(\bar{x}_1))\tilde{\Delta}(\xi_b(\bar{x}_{P/2+1}))\\&\times\left(\prod_{k=1}^{P}\langle x_k|\,\mathrm{e}^{-(\Delta\beta+a_k\Delta\lambda)T}\,|x_{k-1}\rangle\right)\\&\times\exp\left[-\sum_{k=1}^{P}(\Delta\beta+b_k\Delta\lambda)V(x_k)\right]\end{aligned}\tag{E14}$$

其中 $\{a_k\}$ 和 $\{b_k\}$ 为

$$a_k=\begin{cases}0, & k=1\\1/2, & k=2,P/2\\1, & 3\leqslant k\leqslant P/2-1\end{cases}\tag{E15a}$$

$$b_k=\begin{cases}0, & k=1,P/2\\1, & 2\leqslant k\leqslant P/2-1\end{cases}\tag{E15b}$$

且在 $P/2+1\leqslant k\leqslant P$ 时, 有 $a_k=-a_{k-P/2}$, $b_k=-b_{k-P/2}$ 对式 (E14) 进行二次求导, 并考虑到 $\lambda\to0$ 的极限有

$$\begin{aligned}\bar{C}''_{dd}(0)=&\left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\mathrm{d}P/2}\int\mathrm{d}x_1\int\mathrm{d}x_2\cdots\int\mathrm{d}x_P\tilde{\Delta}(\xi_a(\bar{x}_1))\tilde{\Delta}(\xi_b(\bar{x}_{P/2+1}))\\&\times\exp\left[-\beta\Phi(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right]\\&\times\frac{1}{(P/2-2)^2}\left\{\tilde{F}(x_1,x_2,\cdots,x_p)^2+\tilde{G}(x_1,x_2,\cdots,x_p)\right\}\end{aligned}\tag{E16}$$

其中

$$\tilde{F}(x_1,x_2,\cdots,x_p)=-\frac{mP}{2\hbar^2\Delta\beta^2}\sum_{k=1}^{P}a_k\left(x_k-x_{k-1}\right)^2+\sum_{k=1}^{P}b_kV(x_k)\tag{E17a}$$

$$\tilde{G}(x_1,x_2,\cdots,x_p)=\frac{d}{2\Delta\beta^2}\sum_{k=1}^{P}a_k^2-\frac{m}{\hbar^2\Delta\beta^3}\sum_{k=1}^{P}a_k^2\left(x_k-x_{k-1}\right)^2\tag{E17b}$$

附录 F　关于气相反应中的 $C_{dd}(0)/Q_r$ 的值

对于一个 N 原子的气相反应通常可以通过两步来计算 $C_{dd}(0)/Q_r$ 的值

$$\frac{C_{dd}(0;\xi_a^{\ddagger},\xi_b^{\ddagger})}{Q_r}=\frac{C_{dd}(0;\xi_a^{0},\xi_b^{0})}{Q_r}\frac{C_{dd}(0;\xi_a^{\ddagger},\xi_b^{\ddagger})}{C_{dd}(0;\xi_a^{0},\xi_b^{0})} \tag{F1}$$

在 10.4.2 节中, 可以通过条件确定 $C_{dd}(0)$ 的参数 (ξ_a,ξ_b). 这里 $(\xi_a^{\ddagger},\xi_b^{\ddagger})$ 代表满足式 (10.195) 与式 (10.196) 中的稳态条件的值, 而根据定义 (ξ_a^{0},ξ_b^{0}) 的值设为 (0,0). 式 (F1) 右边的第二项的值可以通过数值模拟得出, 即通过伞形取样来进行; 第一项可以解析得出. 为了简单起见, 在下述的推导中取一个单原子与一个多原子分子的反应

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}(N-1)\longrightarrow \mathrm{C}+\mathrm{D} \tag{F2}$$

为例. 这里采用 Jacobi 坐标 R(连接分子 A 与 B 的质心) 和 r(分子 B 的内部坐标) 来描述整个体系. 其哈密顿量可以写为

$$H=p_R^2/2\mu_R+p_r^2/2\mu_r+V(R,r) \tag{F3}$$

式中: p_R 和 p_r 分别为与 R 和 r 共轭的动量, 与其相关的约化质量和坐标为

$$\mu_R=\frac{\left(\sum\limits_i^{(1)}m_i\right)\left(\sum\limits_i^{(2)}m_i\right)}{\sum\limits_i^{N}m_i} \tag{F4}$$

$$R=\frac{\sum\limits_i^{(1)}m_ir_i}{\sum\limits_i^{(1)}m_i}-\frac{\sum\limits_i^{(2)}m_ir_i}{\sum\limits_i^{(2)}m_i} \tag{F5}$$

式中: $\sum_i^{(k)}$ 为对第 k 个反应分子的原子求和 (例如, 对于反应 $\mathrm{CH_4}+\mathrm{H}$, $k=1$ 或 2 分别对应于 H 和 $\mathrm{CH_4}$). 而 μ_r 和 r 的形式要视分子 B 的结构而定.

首先, 注意到 Q_r 不是定义在一个单独的、束缚的体系, 而是定义在一对无相互作用的分子上, 则有

$$Q_r=Q_{trans}\times Q_{\mathrm{int}} \tag{F6}$$

式中: Q_{trans} 为与平动相关的单位体积的配分函数, 且有

$$Q_{trans}=\left(\mu_R/2\pi\hbar^2\beta\right)^{3/2} \tag{F7}$$

而 Q_{int} 是没有相互作用的分子的内部配分函数, 对于式 (F2) 的反应, 其形式为

$$Q_{\text{int}} = \text{tr}_r\left[\exp(-\beta h_r)\right] = \sum_v \sum_j (2j+1)\exp(-\beta\varepsilon_{vj}) \tag{F8}$$

式中: h_r 为多原子分子 $\text{B}(N-1)$ 的哈密顿量; $\{\varepsilon_{vj}\}$ 为它的本征值. 对于 $C_{dd}(0;\xi_a^0,\xi_b^0)$ 有

$$C_{dd}(0;\xi_a^0,\xi_b^0) = \text{tr}\left[\text{e}^{-\beta H/2}\Delta(s(r;\xi_a^0)(\text{e}^{-\beta H/2}\Delta(s(r;\xi_b^0))\right] \tag{F9}$$

考虑到反应体系是没有相互作用的双分子反应, 只要 R_∞ 选得足够大, 其中的哈密顿量 H 可以被式 (F10) 替代

$$H = T_R + h_r \tag{F10}$$

其中 $T_R = p_R^2/2\mu_R$, $h_r = p_r^2/2\mu_r + v_B(r)$, 于是 $C_{dd}(0;\xi_a^0,\xi_b^0)$ 就可以改写为两项的乘积的形式

$$C_{dd}(0;\xi_a^0,\xi_b^0) = C_{dd}^{trans}(0)Q_{\text{int}} \tag{F11}$$

Q_{int} 如前所述是分子内的配分函数. 而 $C_{dd}^{trans}(0)$ 为

$$C_{dd}^{trans}(0) = \text{tr}\left[\text{e}^{-\beta T_R/2}\Delta(R_\infty - |R|)\text{e}^{-\beta T_R/2}\Delta(R_\infty - |R|)\right] \tag{F12}$$

其中

$$\Delta(R_\infty - |R|) = \delta(R_\infty - |R|)\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial|R|}{\partial r_i}\right)^2} \tag{F13}$$

经过数学分析可得

$$C_{dd}^{trans}(0) = R_\infty^2\frac{2}{\pi}\left(\frac{\mu_R}{\hbar^2\beta}\right)^2\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial|R|}{\partial r_i}\right)^2 \tag{F14}$$

于是有

$$\begin{aligned}\frac{C_{dd}(0;\xi_a^0,\xi_b^0)}{Q_r} &= \frac{1}{Q_r}\text{tr}\left[\text{e}^{-\beta H/2}\Delta(s(r;\xi_a^0)\text{e}^{-\beta H/2}\Delta(s(r;\xi_b^0)\right]\\ &= \frac{1}{Q_{trans}}\text{tr}\left[\text{e}^{-\beta T_R/2}\Delta(R_\infty - |R|)\text{e}^{-\beta T_R/2}\Delta(R_\infty - |R|)\right]\\ &= 4\pi R_\infty^2\left(\frac{2\mu_R}{\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial|R|}{\partial r_i}\right)^2\end{aligned} \tag{F15}$$

为了得到更好的数学分析的结果, 可以考虑将最初的 Cartesian 坐标转化为一系列的 Jacobi 矢量: $\{r_1, r_2, \cdots, r_N\} \to \{\rho_1, \rho_2, \cdots, \rho_N\}$, 这里选取 ρ_N 为整个体系

的质心, ρ_{N-1} 是连接两个反应分子的矢量 (即 R), $\rho_i(1 \leqslant i \leqslant N-2)$ 为对应的相关量. 这样式 (E14) 中的求和项可以改写为

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial |R|}{\partial r_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\mu_i} \left(\frac{\partial |\rho_{N-1}|}{\partial \rho_i} \right)^2 = \frac{1}{\mu_R} \tag{F16}$$

式中: $\{\mu_i\}$ 为与 $\{\rho_i\}$ 对应的约化质量, 且有 $\mu_N = \sum_{i=1}^{N} m_i$, $\mu_{N-1} = \mu_R$, 同时这里还用到了这样一个事实, 即质量权重的坐标的转化 $\left(\left\{\sqrt{m_1} r_1, \sqrt{m_2} r_2, \cdots, \sqrt{m_N} r_N\right\} \rightarrow \left\{\sqrt{\mu_1} \rho_1, \sqrt{\mu_2} \rho_2, \cdots, \sqrt{\mu_N} \rho_N\right\}\right)$ 在对其中的某些量进行特殊的选取后仍然是正交的. 于是对于式 (E14) 有下面的结果

$$\frac{C_{dd}(0; \xi_a^0, \xi_b^0)}{Q_r} = \frac{4R_\infty^2}{\hbar} \left(\frac{2\pi}{\mu_R \beta} \right)^{1/2} \tag{F17}$$

参 考 文 献

[1] Wang H, Sun X, Miller W H. J. Chem. Phys., 1998, 108: 9726

[2] Eyring H. J. Chem. Phys., 1935, 3:107

[3] Eyring H. Trans. Faraday Soc., 1938, 34:41

[4] Wigner E. Trans. Faraday Soc., 1938, 34:29

[5] Miller W H. J. Chem. Phys., 1974, 61:1823

[6] Truhlar D G. In: Baer M ed. The Theory of Chemical Reaction Dynamics. Vol.4. Chap.2. Boca Raton: CRC, 1985

[7] a. Miller W H, Schwartz S S, Trmop J W. J. Chem. Phys., 1983, 79:4889; b. Tromp J W, Miller W H. J. Phys. Chem., 1986, 90:3482

[8] a. Voth G A, Chandler D, Miller W H. J. Chem. Phys., 1989, 91:7749; b. Jang S, Voth G A. J. Chem., Phys., 2000, 112:8747(其中有对 centroid 方法的更严格的推导); c. Geva E, Shi Q, Voth G A. J. Chem. Phys., 2001,115:9209

[9] Voth G A. Chem. Phys. Lett., 1990, 170:289

[10] Truhlar D G, Garrett B C. J. Phys. Chem., 1992, 96:6515

[11] Hansen N F, Andersen H C. J. Chem., Phys. 1994, 101: 6032

[12] Hansen N F, Andersen H C. J. Phys. Chem., 1996, 100:1137

[13] Pollak E, Liao J L. J. Chem. Phys., 1998, 108:2733

[14] Miller W H. J. Chem. Phys., 1975, 62:1899

[15] Coleman C. Phys. Rev. D, 1977, 15:2929

[16] Leggett A J, Chakravarty S, Dosey A T et al. Rev. Mod. Phys., 1987, 59:1

[17] Mortensen E M, Pitzer K S. Chem. Soc. London: Spec. Publ., 1962, 16:57

[18] Marcus R A. J. Chem. Phys., 1966, 45:4493

[19] McCullough E A. Wyatt R E. J. Chem. Phys., 1971, 54: 357

[20] Truhlar D G, Kuppermann A. J. Chem. Phys., 1972, 56:2232

[21] George T F, Miller W H. J. Chem. Phys., 1972, 57:2458

[22] Yamamoto T, Miller W H. J. Chem. Phys., 2004, 120:3086

[23] Yamamoto T, Miller W H. J.Chem. Phys., 2005, 122:044106
[24] Zhao Y, Yamamoto T, Miller W H. J. Chem. Phys., 2004, 120:3100
[25] Miller W H, Handy N C, Adams J E. J. Chem. Phys., 1980, 72:99
[26] Truhlar D G, Garrett B C, Klippenstein S J. J. Phys. Chem., 1996, 100:12771
[27] Gonzalezlafont A, Rai S N, Hancock G C et al. Comput. Phys. Commun., 1993, 75:143
[28] Voth G A, Chandler D, Miller W H. J. Phys. Chem., 1989, 93:7009
[29] Miller W H. J. Phys. Chem., 1999, 103:9384
[30] a. Shao J S, Liao J L, Pollak E. J. Chem. Phys., 1998, 108:9711; b. Liao J L, Pollak E. J. Phys. Chem. A, 2000, 104:1799
[31] a. Hansen N F, Andersen H C. J. Chem. Phys., 1994, 101:6032; b. Yamashita K, Miller W H. J. Chem. Phys., 1985, 82:5475
[32] Miller W H, Zhao Y, Ceotto M et al. J. Chem. Phys., 2003, 119:1329
[33] Rajaraman R. Solitions and Instantons. North-Holland: Amsterdam, 1982
[34] Feynman R P, Hibbs A R. Quantum Mechanics and Path Integrals. New York: McGraw-Hill, 1965
[35] Sakita B. Quantum Theory of Many-Variable Systems and Fields. Singapore: World Scientific, 1985
[36] Schiff L I. Quantum Mechanics. New York: McGrawHill, 1968, 25∼27
[37] a. Miller W H, J. Chem. Phys., 1971, 55:3146; 1973, 58:1664; b. Hornstein S M, Miller W H. Chem. Phys. Lett., 1972, 13:298
[38] a. Wigner E. Phys. Rev., 1932, 40:749; b. Hillery M, O'Connelly R F, Scully M O et al. Phys. Rep., 1984, 106:121
[39] Gutzwiller M C. J. Math. Phys., 1971, 12:343
[40] Whittaker E T. A Treatise on The Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies. Cambridge: Cambridge University, 1965, 395∼406(同样可参见文献 [35] 中 Miller W H 文章中的附录]
[41] Goldberger M L, Watson K M. Collision Theory. New York: Wiley, 1964. 94∼101
[42] Heading J. An Introduction to Phase-Integral Methods. New York: Wiley, 1962., 94∼101
[43] Miller W H. J. Chem. Phys., 1976, 65:2216
[44] Johnston H S. Gas Phase Reaction Rate Theory. New York: Ronald, 1966. 37∼47
[45] Berne B J, Thirumalai D. Annu. Rev. Phys. Chem., 1986, 37:401
[46] Ceperley D M. Rev. Mod. Phys., 1995, 67:279
[47] Chakravarty C. Int. Rev. Phys. Chem., 1997, 16:421
[48] Tuckerman M E, Hughes A. In: Berne B J, Ciccotti G, Coker D F eds. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulation. Singapore: World Science, 1998
[49] Feynman R P. Statistical Mechanics. New York: Benjamin, 1972
[50] Schulman L S. Techniques and Applications of Path Integrals. New York: Wiley, 1986
[51] Rabani E, Reichman D R. J. Phys. Chem. B, 2001, 105:6550
[52] Rabani E, Reichman D R, Krilov G et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2002, 99:1129
[53] Mezei M. J. Comput. Phys., 1987, 68:237
[54] Hooft R W W, Eijck B P V, Kroon J. J. Chem. Phys., 1992, 97:6690
[55] Bartels C, Karplus M. J. Comput. Chem., 1997, 18:1450

[56] Chandler D. An Introduction to Modern Statistical Mechanics. New York: Oxford University Press, 1987
[57] Mielke S L, Lynch G C, Truhlar D G et al. J. Phys. Chem., 1994, 98:8000
[58] Michael J V, Fisher J R. J. Phys. Chem., 1990, 94:3318
[59] a. Azzouz H, Borgis D. J. Chem. Phys., 1993, 98:7361; b. J. Mol. Liq., 1994, 61:17; c. J. Chem. Phys., 1995, 63: 89
[60] a. McRae R P, Schenter G K, Garrett B C et al. J. Chem. Phys., 2001, 115:8460
[61] Hammes-Schiffer S, Tully J C. J. Chem. Phys., 1994, 101:4657
[62] Kim S Y, Hammes-Schiffer S. J. Chem. Phys., 2003, 119:4389
[63] Ceotto M, Miller W H. J. Chem. Phys., 2004, 120:6356
[64] a. Borgis D, Hynes J T. J. Chem. Phys., 1991, 94:3619; b. J. Phys. Chem., 1996, 100:1118
[65] Espinosa-Garcia J. J. Chem. Phys., 2002, 116:10664
[66] Baulch D L, Cobos C J, Cox R A et al. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, 21:411
[67] Sutherland J W, Su M C, Michael J V. Int. J. Chem. Kinet., 2001, 33:669

第 11 章　量子耗散体系随机描述方法

邵久书　周　匀

研究凝聚相体系量子动力学的困难在于必须处理彼此之间存在的相互作用、天文数字的自由度[1~3]. 对于由体系和环境两个部分组成的耗散系统, 因为我们仅仅对体系的运动感兴趣, 所以只需求解系统的约化密度矩阵, 即整体的密度矩阵对所有环境自由度取迹. 耗散系统在凝聚相物理化学中占有重要地位. 实际上, 人们直接感兴趣的过程一般只涉及较少的自由度, 一个典型的例子就是包括几个原子的气相化学反应. 但同样的过程如果发生在溶液或表面, 则由于受溶剂等环境的作用(能量交换、相位破坏), 反应可能表现出完全不同的效应. 对于耗散体系, 已有的理论工具包括以路径积分为基础的影响泛函理论、投影算符方法以及直接对量子 Liouville 方程的其他处理方法. 这些方法在实际应用时都受一定的限制. 特别是, 它们都难以用于研究强耗散问题. 近年来, 我们严格证明了体系与环境的耦合可以通过引入辅助经典噪声场转化为经典随机场中运动的关联, 即环境对体系性质的影响完全由其独立运动所产生 "场" 的量子平均和对随机场的统计平均决定. 这样, 耗散系统的准确量子动力学是体系在环境诱导的随机场中运动的平均结果[4,5]. 自然, 建立有效的理论和计算方法解决随机场中量子运动问题成为耗散随机描述的关键. 随机方法具有普适性, 但效率低. 为此, 在随机理论基础上, 通过考察环境诱导的随机场的特征, 我们又进一步建立了确定性的级联方程方法[6]. 这一方法原则上可以处理任意体系–环境相互作用、任何外场作用下的量子耗散体系. 计算结果表明, 该方法对关联时间较短的 Gauss 随机场十分有效. 在此基础上, 我们充分利用随机性方法和确定性级联方程方法的各自优势, 提出灵活的随机–确定性方法, 研究了零温强耗散自旋–玻色体系动力学问题[7,8]. 本章就是对这些工作的总结.

11.1　概　　论

20 世纪 20 年代, 量子力学的建立为化学奠定了坚实的理论基础. 对只包含三四个原子的微观体系动力学过程而言, 目前已有的理论计算方法可以给出精度足以与实验测量相比较的结果[9]. 然而, 这些理论方法无法推广到较大的分子体系, 因为它们需要的计算量和存储随体系的尺度急剧增加. 因此, 为了研究多自由度体系

量子动力学, 特别是具有重要化学和生物意义的凝聚相动力学过程, 需要发展新的理论近似和计算方案. 进行近似处理的主要思路是尽量避免用量子力学处理所有自由度. 例如, 本书第 9 章介绍的半经典方法就是一种有潜力的方法. 另一种方法是只严格处理少数与动力学过程直接相关的自由度, 而将其他自由度的影响看成是噪声并引入随机场来描述. 本章所讨论的量子耗散体系的随机描述就与后者有关.

随机过程的研究则以 Brown 运动的观察为标志. 1905 年前后, Einstein 和 Smoluchowski 各自独立地给出了 Brown 运动的微观解释[10,11]. Einstein 得到的 Brown 运动的扩散方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \tag{11.1}$$

式中: $f(x,t)$ 为 t 时刻 Brown 粒子位于 x 的概率密度; D 为扩散系数. 之后, Langevin 提出随机运动方程方法研究此问题[12]:

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -6\pi\eta a\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + X(t)$$

其中左边是粒子的质量乘以加速度, 右边第一项表示与速度成正比的黏滞阻力 (Stokes 定理), 第二项表示由热源性质确定的随机力. Langevin 方程是随机微分方程的最早例子. 关于随机微分方程的严格数学理论, 由 Ito 建立的 (关于 Ito 分析, 请参见本章附录和文献 [13]~[15]). Kramers 于 1940 年最早将随机过程引入反应动力学的研究中[16]. 他将凝聚相化学反应看成是 Brown 粒子在溶剂影响下翻越能垒的过程. 在高黏滞极限下, Kramers 发现反应速率由布朗粒子在空间的扩散所决定, 它随黏度的增加而减小. 与之对比, 在低黏滞极限下, 反应速率取决于 Brown 粒子的能量扩散, 它随黏度的增加而升高. 综合上述两点, Kramers 指出反应速率常数存在随黏度的增加先上升后下降的反转区. 这个预测被后来的实验和理论所证实[17~19].

和经典力学类似, 量子力学从描述孤立体系到描述开放体系促进了随机过程在解决自然科学问题中的应用. Schrödinger 方程只适用于孤立的量子体系. 对于开放体系, 由于体系和环境间存在着纠缠, 一般无法使用波函数来描写体系的状态. 在此情况下, 体系的性质由约化密度矩阵完全刻画[20,21]. 因此, 最重要的问题是建立开放量子体系的约化密度矩阵满足的动力学方程或主方程[22,23]. 人们曾试图通过量子化含时哈密顿量或 Lagrangian 量或非线性 Schrödinger 方程等讨论量子耗散问题[24~27], 但这些方法要么存在人为的假设, 要么违背测不准关系或叠加原理[28], 因此不是成功的理论. 目前研究量子开放系统广为采用的方法基于整体描述. 整体分成两个部分, 即体系和热库或环境. 前者是物理上感兴趣的部分, 而后者包括除体系以外的所有自由度. 正是因为体系与热库之间的相互作用才引起体系的耗散. 整体的密度矩阵满足 Liouville 方程. 由于人们只关心体系的运动, 因此希望通过理论

处理得到只包含体系自由度的主方程. 例如, 可以用投影算子形式上消去 Liouville 方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}W=[H,W]=\mathcal{L}W$$

中环境部分自由度, 得到体系约化密度矩阵满足的广义量子主方程[29~31]

$$\begin{aligned}\dot{\rho}=&P\mathcal{L}\rho+\int_0^t\mathrm{d}t'P\mathcal{L}\exp[(1-P)\mathcal{L}t'](1-P)\mathcal{L}\rho(t-t')\\&+P\mathcal{L}\exp[(1-P)\mathcal{L}t](1-P)W(0)\end{aligned}$$

式中: W 为总密度矩阵; H 为总哈密顿量; $\mathcal{L}$ 为 Liouville 算符, $\rho=PW=\mathrm{Tr}_b\{W\}$ 为体系的约化密度矩阵; P 为表示求迹的投影算符. 对相互作用项进行微扰处理, 则上式在二阶近似下为 Born-Markov 主方程[32], 它能处理弱耗散问题.

真正的热库应该与具体的物理问题有关, 所以其微观模型并不是唯一的. 然而, Caldeira 和 Leggett 的研究[33,34] 表明, 由与体系坐标线性耦合的无穷多谐振子构成的热库可以作为一般的热库. 实际上, 通过谐振子热库可以容易推导出 Brown 运动的经典 Langevin 方程[35] 和量子 Langevin 方程[36,37]. 现在一般称谐振子热库耗散体系为 Caldeira-Leggett 模型. 本章 11.4 节中讨论的自旋 - 玻色模型 (SBM) 就是这种情况.

建立在路径积分基础上的 Feynman-Vernon 影响泛函方法[38,39] 是研究量子耗散的有力工具. 热库对体系的影响完全由影响泛函确定. 此方法由于 Caldeira 和 Leggett 等的工作[34,40] 而得以普及. 一般来说, 影响泛函方法便于理论分析, 而用其进行动力学数值计算则非常困难. 其实用性受限的原因在于实时数值路径积分的计算量太大 (见第 9 章). 不过, 如果环境的记忆效应较短或研究短时间演化, 则可以通过准 Markov 演化或 Monte Carlo 方法在此框架内进行数值模拟[41~43].

量子耗散随机方法最早是针对已知的约化密度矩阵满足的主方程提出的. 这一方法的核心是用适当的随机波函数取代密度矩阵, 而后者是前者组成的投影算符的统计平均. 随机方法有两个方面的意义: 一是可以和量子测量联系; 二是减少涉及的线性空间维度 (从 Liouville 到 Hilbert 空间), 有利于计算. 例如, 常用的 Lindblad 形式的主方程可以拆分成随机 Schrödinger 方程 (量子态扩散方法)[44~46], 也可以使用量子跳跃过程的 Monte Carlo 随机波函数模拟[47~49].

用随机场来描写体系和环境间的相互作用是近来发展起来的一种方法[4,50]. 其核心为构造体系和环境分别满足的随机微分方程, 要求对随机过程平均后能回到严格的 Liouville 方程. 由作者提出和发展的量子耗散体系的随机描述就是这样的方法[4~8]. 在此方法中, 体系和环境的相互作用通过 Hubbard-Stratonovich 变换[51~54] 转化为在复白噪声中的关联. 之前相关的工作包括 Stockburger 等对 Caldeira-Leggett 模型影响泛函的随机解释[55~58]. 随机描述方法可以看成是 Stockburger

等工作的推广. 与之类似, Breuer[50] 通过构造体系和环境的随机波函数, 也提出一种新的量子耗散随机场方法.

量子耗散体系的随机描述尽管数学上是严格的, 但是直接用于数值模拟一般来说效率不高. 为了提高其有效性, 在随机描述的基础上发展了级联方程组方法、混合随机–确定性方法和可变混合的数值方法. 这些方法已经成功地用于零温自旋–玻色模型动力学研究.

本章主要介绍量子耗散随机场理论方法和在此基础上发展的各种数值模拟方法及其应用. 具体的组织结构如下: 11.2 节讨论量子耗散体系的随机描述理论方法和各种数学表示; 11.3 节讨论基于随机描述的各种数值计算方法, 分析了确定性的级联方程组方法和随机–确定性联合方法的有效性; 11.4 节介绍利用随机–确定性相结合的方法研究自旋–玻色模型零温动力学; 11.5 节为本章的总结和展望. 此外, 本章附录为有关随机过程的基本概念简介.

11.2　量子耗散体系的随机描述

量子耗散体系的随机描述或随机去耦合方法[4] 通过 Hubbard-Stratonovich 变换将体系和环境的相互作用项用随机场关联表示, 从而使整体运动分解为随机体系和随机环境的各自演化. 整体的量子传播子则形式上变成体系和环境两个随机传播子乘积的统计平均. 随机去耦合方法为处理量子体系间的相互作用提供了一个简洁的框架. 而且, 由于它在演化算符中直接引入随机场, 数值实现也比较简便. 通过随机描述方法可以证明, 环境对体系的影响完全等价于一个随机场, 而约化密度矩阵则是体系的随机密度矩阵的统计平均. 与影响泛函类似, 环境诱导的随机场包含了体系所受外部影响的全部信息.

11.2.1　随机去耦合方法

包含体系和环境的整体哈密顿量 H 可以写为

$$H = H_s + H_b + f_s g_b$$

式中: H_s 为体系的哈密顿量; H_b 为环境的哈密顿量; $f_s g_b$ 为体系和环境的相互作用. 这里算符 f_s 和 g_b 分别对应体系和环境. 需要指出的是, 一般相互作用形式 $I(f_s, g_b)$ 可以展开成 Taylor 级数

$$I(f_s, g_b) = \sum_{m,n} C_{m,n} f_s^m g_b^n = \sum_{m,n} C_{m,n} F_m G_n$$

下面讨论的随机去耦合方法也可以应用, 只不过需要引入更多的复随机场而已. 在此不另赘述.

量子体系的密度矩阵随时间的演化遵从 Liouville 方程：

$$\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\rho = [H, \rho] = [H_s + H_b + f_s g_b, \rho]$$

为方便起见, 本章选取 $\hbar$ 为单位量. 容易验证, Liouville 方程的形式解为

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \exp\left[-\mathrm{i}(H_s + H_b + f_s g_b)t\right]\rho(0)\exp\left[\mathrm{i}(H_s + H_b + f_s g_b)t\right] \\ &\equiv U(t)\rho(0)U^{\dagger}(t)\end{aligned} \tag{11.2}$$

式中：$U(t)$ 和 $U^{\dagger}(t)$ 分别为整体的前向和后向量子演化传播子. 由于体系和环境的哈密顿量一般与相互作用项不对易, 所以整体的量子传播子不能分解为两部分的贡献. 这也是耗散动力学理论研究的困难之处. 为了解决这一问题, 考虑 Trotter 展开[59]

$$U(t) = \lim_{N\to\infty}\prod_{i=1}^{N}\left[\exp(-\mathrm{i}H_s\Delta t)\exp(-\mathrm{i}H_b\Delta t)\exp(-\mathrm{i}f_s g_b\Delta t)\right] \tag{11.3}$$

其中 $\Delta t = t/N$. 可以看出, 体系、环境和相互作用在无穷小时间内各自对量子传播子都有贡献. 如果能够将相互作用的贡献分解为体系部分和环境部分, 则体系和环境表面上不再有相互作用, 它们的演化也就可以分别处理. 为此, 利用 Hubbard-Stratonovich 变换[51,52,54], 相互作用的传播子可以写为

$$\begin{aligned}\exp(-\mathrm{i}f_s g_b\Delta t) = \frac{\Delta t}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}y\exp\left[-\frac{\Delta t}{2}(x^2+y^2)\right] \\ \times\exp\left[-\frac{\mathrm{i}\Delta t}{\sqrt{2}}f_s(x+\mathrm{i}y)\right]\exp\left[-\frac{\mathrm{i}\Delta t}{\sqrt{2}}g_b(\mathrm{i}x+y)\right]\end{aligned} \tag{11.4}$$

因此, 相互作用的传播子分解为分别对应于体系和环境的、两个对易的传播子, 而分解的代价是引入了一个二重积分. 将式 (11.4) 直接代入式 (11.3) 可得

$$U(t) = \lim_{N\to\infty}\left(\frac{\Delta}{2\pi}\right)^N\int_{-\infty}^{\infty}\prod_{j=1}^{N}\mathrm{d}x_j\mathrm{d}y_j\exp[A(x_1,y_2,x_2,y_2,\cdots,x_N,y_N)] \tag{11.5}$$

式 (11.5) 的积分号表示 N 重积分而指数因子函数为

$$\begin{aligned}&A(x_1,y_2,x_2,y_2,\cdots,x_N,y_N) \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N}\Delta t(x_j^2+y_j^2) \\ &-i\sum_{j=1}^{N}\Delta t[H_s+\frac{1}{\sqrt{2}}f_s(x_j+\mathrm{i}y_j)] - \mathrm{i}\sum_{j=1}^{N}\Delta t[H_b+\frac{1}{\sqrt{2}}g_b(\mathrm{i}x_j+y_j)]\end{aligned}$$

式 (11.5) 实际上可以看成一种离散的路径积分表示.

如果将式 (11.4) 中的被积函数

$$\frac{\Delta t}{2\pi}\exp\left[-\frac{\Delta t}{2}(x^2+y^2)\right] \tag{11.6}$$

解释为随机变量 x 和 y 的概率密度, 则积分就是 x 和 y 的函数的数学期望或统计平均:

$$\exp(-\mathrm{i}f_s g_b\Delta t) = M_{x,y}\left\{\exp\left[-\frac{\mathrm{i}\Delta t}{\sqrt{2}}f_s(x+\mathrm{i}y)\right]\exp\left[-\frac{\mathrm{i}\Delta t}{\sqrt{2}}g_b(\mathrm{i}x+y)\right]\right\}$$

式中: $M_{x,y}\{\ \}$ 为对随机变量 x 和 y 取统计平均. 将分解得到的体系和环境部分分别归置到孤立的体系和环境, 则 Δt 时间的传播子也可以写为

$$U(\Delta t) = M_{x,y}\left\{U_s(x,y;\Delta t)U_b(x,y;\Delta t)\right\} \tag{11.7}$$

其中

$$U_s(x,y;\Delta t) = \exp\left(-\mathrm{i}H_s\Delta t\right)\exp\left[-\frac{\mathrm{i}\Delta t}{\sqrt{2}}f_s(x+\mathrm{i}y)\right]$$

和

$$U_b(x,y;\Delta t) = \exp\left(-\mathrm{i}H_b\Delta t\right)\exp\left[-\frac{\mathrm{i}\Delta t}{\sqrt{2}}g_b(\mathrm{i}x+y)\right]$$

分别只包含体系和环境的算符. 将式 (11.7) 代入式 (11.3) 即可得到任意时间的传播子. 因为分解每个 $\exp(-\mathrm{i}f_s g_b\Delta t)$ 需要引入两个 Gauss 型随机变量 x 和 y, 所以式 (11.3) 中共需要引入 $2N$ 个随机变量. 记这些随机变量为 x_t 和 y_t , 其中 $t=\Delta t, 2\Delta t, \cdots, N\Delta t$ 是一个离散指标. 这样便有

$$U(t) = \lim_{N\to\infty} M_{x_t,y_t}\left\{\prod_{t=\Delta t}^{N\Delta t} U_s(x_t,y_t;\Delta t)U_b(x_t,y_t;\Delta t)\right\} \tag{11.8}$$

$$= M_{x_t,y_t}\left\{U_s[x_t,y_t;t]U_b[x_t,y_t;t]\right\} \tag{11.9}$$

其中

$$U_s[x_t,y_t;t] = \lim_{N\to\infty}\prod_{t=\Delta t}^{N\Delta t} U_s(x_t,y_t;\Delta t)$$

$$U_b[x_t,y_t;t] = \lim_{N\to\infty}\prod_{t=\Delta t}^{N\Delta t} U_b(x_t,y_t;\Delta t)$$

从概率密度出发, 可以直接验证, 在极限 $\Delta t\to 0$ 情况下

$$M\{x_t\} = M\{y_t\} = 0$$

$$M\{x_t x_s\} = M\{y_t y_s\} = \delta(t-s)$$
$$M\{x_t y_s\} = 0$$

式中：$\delta(t)$ 为 Dirac δ 函数. 可见, x_t 和 y_t 是互不关联的白噪声.

由 $U_s[x_t, y_t; t]$ 和 $U_b[x_t, y_t; t]$ 的定义可以直接推导出它们满足的微分方程分别为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U_s[x_t, y_t; t] &= -\mathrm{i}\left[H_s + \frac{1}{\sqrt{2}}f_s(x_t + \mathrm{i}y_t)\right]U_s[x_t, y_t; t]\\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U_b[x_t, y_t; t] &= -\mathrm{i}\left[H_b + \frac{1}{\sqrt{2}}g_b(\mathrm{i}x_t + y_t)\right]U_b[x_t, y_t; t]\end{aligned} \tag{11.10}$$

如果初始态的密度算符为非纠缠的乘积形式, 即

$$\rho(0) = \rho_s(0)\rho_b(0)$$

将式 (11.9) 代入式 (11.2), 可得

$$\rho(t) = M_{x_t, y_t, x'_t, y'_t}\{\rho_s(t)\rho_b(t)\} \tag{11.11}$$

其中

$$\begin{aligned}\rho_s(t) &= U_s[x_t, y_t; t]\rho_s(0)U_s^{-1}[x'_t, y'_t; t]\\ \rho_b(t) &= U_b[x_t, y_t; t]\rho_b(0)U_b^{-1}[x'_t, y'_t; t]\end{aligned}$$

类似于 x_t 和 y_t , 这里 x'_t 和 y'_t 是处理整体后向传播子时引入的随机场, 而 U_s^{-1} 和 U_b^{-1} 分别为对应于体系和环境的随机后向传播子. 在此情况下, 体系和环境的随机密度矩阵 $\rho_s(t)$ 和 $\rho_b(t)$ 满足的运动方程可从式 (11.10) 推出, 它们分别为

$$\mathrm{i}d\rho_s = [H_s, \rho_s]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[f_s, \rho_s](\nu_{1,t} + i\nu_{4,t})\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{f_s, \rho_s\}(\nu_{2,t} - i\nu_{3,t})\mathrm{d}t \tag{11.12}$$

$$\mathrm{i}d\rho_b = [H_b, \rho_b]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[g_b, \rho_b](\nu_{2,t} + i\nu_{3,t})\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{g_b, \rho_b\}(\nu_{1,t} - i\nu_{4,t})\mathrm{d}t \tag{11.13}$$

其中

$$\begin{aligned}\nu_{1,t} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_t + x'_t)\\ \nu_{2,t} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(y_t + y'_t)\\ \nu_{3,t} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_t - x'_t)\\ \nu_{4,t} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(y_t - y'_t)\end{aligned} \tag{11.14}$$

式中：[,] 和 { , } 分别为对易子和反对易子. 可以验证, $\nu_{i,t}(i=1\sim4)$ 是四个独立的白噪声. 可以将 $\nu_{i,t}\mathrm{d}t$ 当作随机过程 $w_{i,t}$ 的增量

$$\nu_{i,t}\mathrm{d}t=\mathrm{d}w_{i,t}=w_{i,t+\mathrm{d}t}-w_{i,t} \tag{11.15}$$

由 $\nu_{i,t}$ 的定义, 可以验证 $w_{i,t}$ 是 Wiener 过程 (见本章附录). 这一性质在后面会用到.

式 (11.12) 和式 (11.13) 是随机去耦合的基本形式. 可以看出, $\rho_s(t)$ 满足的微分方程中只包含体系的算符, 而 $\rho_b(t)$ 的方程也只包含环境的算符. 体系和环境的相互作用体现在体系和环境同时与随机场 $\nu_{i,t}$ 的影响 (图 11-1). 由式 (11.13) 可以看出, 环境是通过其密度矩阵的迹 $\mathrm{Tr}\{\rho_b(t)\}$ 影响体系的约化密度矩阵 $\tilde{\rho}_s(t)=M_{\nu_{i,t}}\{\rho_s(t)\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}\}$.

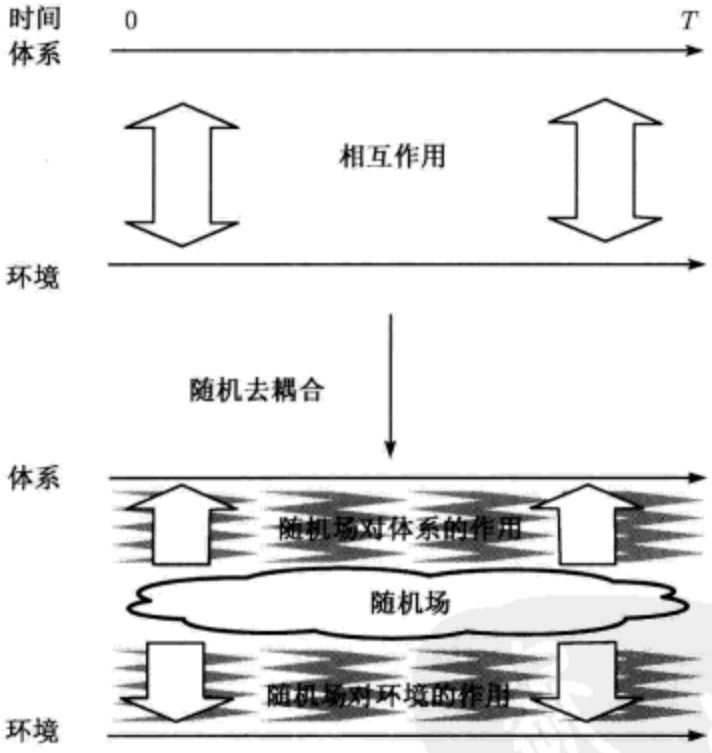


图 11-1　随机去耦合示意图. 随机去耦合将体系和环境的耦合转化成体系和环境在经典随机场中运动的关联

11.2.2　随机去耦合的迹守恒的形式

从式 (11.12) 和式 (11.13) 出发, 可以直接产生 Wiener 过程 $w_{i,t}$ 来演化这两个随机微分方程. 对所有的随机样本平均 [式 (11.11)] 就能得到密度矩阵 $\rho(t)$. 注意, 虽然 $\rho(t)$ 是迹守恒的, 但 $\rho_s(t)$ 和 $\rho_b(t)$ 的迹 $\mathrm{Tr}_s\{\rho_s(t)\}$ 和 $\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}$ 并不守恒. 为了推导迹守恒的随机密度矩阵, 首先将式 (11.11) 写成

$$\rho(t)=M_{\nu_{1,t},\nu_{2,t},\nu_{3,t},\nu_{4,t}}\{\bar{\rho}_s(t)\bar{\rho}_b(t)\mathrm{Tr}_s\{\rho_s(t)\}\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}\} \tag{11.16}$$

其中

$$\bar{\rho}_s(t) \equiv \frac{\rho_s(t)}{\mathrm{Tr}_s\{\rho_s(t)\}}$$
$$\bar{\rho}_b(t) \equiv \frac{\rho_b(t)}{\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}}$$

由定义, $\bar{\rho}_s(t)$ 和 $\bar{\rho}_b(t)$ 的迹始终为 1 . 由式 (11.12) 和式 (11.13) 易得 $\mathrm{Tr}_s\{\rho_s(t)\}$ 和 $\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}$ 满足的微分方程分别为

$$\mathrm{dTr}_s\{\rho_s(t)\} = \mathrm{Tr}_s\{f_s\rho_s(t)\}(\nu_{2,t} - \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t$$
$$\mathrm{dTr}_b\{\rho_b(t)\} = \mathrm{Tr}_b\{g_b\rho_b(t)\}(\nu_{1,t} - \mathrm{i}\nu_{4,t})\mathrm{d}t$$

它们的解为

$$\mathrm{Tr}_s\{\rho_s(t)\} = \exp\left[\int_0^t \bar{f}(t')(\nu_{2,t} - \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t\right]$$
$$\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\} = \exp\left[\int_0^t \bar{g}(t')(\nu_{1,t} - \mathrm{i}\nu_{4,t})\mathrm{d}t\right] \tag{11.17}$$

其中 $\bar{f}(t)$ 和 $\bar{g}(t)$ 分别是 f_s 和 g_b 的平均值

$$\bar{f}(t) \equiv \frac{\mathrm{Tr}_s\{f_s\rho_s(t)\}}{\mathrm{Tr}_s\{\rho_s(t)\}}$$
$$\bar{g}(t) \equiv \frac{\mathrm{Tr}_b\{g_b\rho_b(t)\}}{\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}}$$

注意, $\rho_s(t)$ 和 $\rho_b(t)$ 并不是严格意义上的体系和环境的密度算符, 所以 $\bar{f}(t)$ 和 $\bar{g}(t)$ 也只是形式上的平均值.

结合以上结果, 则可得 $\bar{\rho}_s(t)$ 和 $\bar{\rho}_b(t)$ 满足的微分方程

$$\mathrm{i}d\bar{\rho}_s = [H_s, \bar{\rho}_s]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[f_s, \bar{\rho}_s](\nu_{1,t} + \mathrm{i}\nu_{4,t})\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{f_s - \bar{f}(t), \bar{\rho}_s\}(\nu_{2,t} - \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t$$
$$\mathrm{i}d\bar{\rho}_b = [H_b, \bar{\rho}_b]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[g_b, \bar{\rho}_b](\nu_{2,t} + \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{g_b - \bar{g}(t), \bar{\rho}_b\}(\nu_{1,t} - \mathrm{i}\nu_{4,t})\mathrm{d}t \tag{11.18}$$

可以将式 (11.16) 中的 $\mathrm{Tr}_s\{\rho_s(t)\}\mathrm{Tr}_s\{\rho_b(t)\}$ 吸收到概率测度中 (Radon-Nikodym 定理[60]) . 这一处理实际上是 Girsanov 变换[13,61,62], 即如果进行线性变换

$$\nu'_{i,t} = \nu_{i,t} - \lambda(t)$$

并取 $\nu'_{i,t}$ 为白噪声, 则对任意随机过程的泛函 $F[\nu'_{i,t}]$, 有

$$M_{\nu_{i,t}}\{Z[\nu_{i,t}]F[\nu_{i,t}]\} = M_{\nu'_{i,t}}\{F[\nu'_{i,t}]\}$$

其中

$$Z[\nu_{i,t}] = \exp\left\{\int_0^t \lambda(t)\nu_{i,t'}\mathrm{d}t' - \frac{1}{2}\int_0^t \lambda(t')^2\mathrm{d}t'\right\}$$

由此, 可以验证, 通过变换

$$\begin{aligned}
\nu'_{1,t} &= \nu_{1,t} - \bar{g}(t) \\
\nu'_{2,t} &= \nu_{2,t} - \bar{f}(t) \\
\nu'_{3,t} &= \nu_{3,t} + \mathrm{i}\bar{f}(t) \\
\nu'_{4,t} &= \nu_{4,t} + \mathrm{i}\bar{g}(t)
\end{aligned} \tag{11.19}$$

式 (11.16) 变为

$$\rho(t) = M_{\nu_{1,t},\nu_{2,t},\nu_{3,t},\nu_{4,t}}\left\{\bar{\rho}_s(t)\bar{\rho}_b(t)\right\} \tag{11.20}$$

其中变换后的随机密度矩阵满足

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}d\bar{\rho}_s &= [H_s + \bar{g}(t)f_s, \bar{\rho}_s]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[f_s, \bar{\rho}_s](\nu_{1,t} + \mathrm{i}\nu_{4,t})\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{f_s - \bar{f}(t), \bar{\rho}_s\}(\nu_{2,t} - \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t \\
\mathrm{i}d\bar{\rho}_b &= [H_b + \bar{f}(t)g_b, \bar{\rho}_b]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[g_b, \bar{\rho}_b](\nu_{2,t} + \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{g_b - \bar{g}(t), \bar{\rho}_b\}(\nu_{1,t} - \mathrm{i}\nu_{4,t})\mathrm{d}t
\end{aligned} \tag{11.21}$$

这里已将随机变量的撇号省略. 上面的两个式子就是迹守恒的随机去耦合形式, 而 $\bar{f}(t)$ 和 $\bar{g}(t)$ 可以理解为体系和环境各自诱导的随机场.

11.2.3　随机去耦合的厄米形式

随机去耦合基本形式以及迹守恒形式中的密度矩阵不能保证厄米性, 而实际物理体系的密度矩阵必须是厄米的. 这使得对随机去耦合方法作物理解释有一定困难. 因此, 下面将推导随机去耦合的厄米形式, 这种形式能保证随机密度矩阵在演化过程中保持厄米.

由式 (11.11) 可以看出, 最后与密度矩阵 $\rho(t)$ 相关的是 $\rho_s(t)\rho_b(t)$ 的统计平均, 只要保证 $\rho_s(t)\rho_b(t)$ 的统计平均不变, $\rho(t)$ 就不变. 据此, 可以任意改变 $\rho_s(t)$ 和 $\rho_b(t)$ 满足的微分方程, 只要保证它们乘积的平均不受影响. 根据 Ito 微分的性质

$$\mathrm{d}[\rho_s(t)\rho_b(t)] = [\mathrm{d}\rho_s(t)]\rho_b(t) + \rho_s(t)\mathrm{d}\rho_b(t) + [\mathrm{d}\rho_s(t)]\mathrm{d}\rho_b(t)$$

$$\mathrm{d}w_{i,t}\mathrm{d}w_{j,t} = \delta_{i,j}\mathrm{d}t$$

可以直接验证, 如果 $\rho_s(t)$ 和 $\rho_b(t)$ 服从下面的随机微分方程

$$\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_s = [H_s, \rho_s]\mathrm{d}t + \frac{1}{\sqrt{2}}[f_s, \rho_s]\nu_{1,t}\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\{f_s, \rho_s\}\nu_{2,t}\mathrm{d}t$$

$$\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_b = [H_b, \rho_b]\mathrm{d}t + \frac{1}{\sqrt{2}}[g_b, \rho_b]\nu_{2,t}\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\{g_b, \rho_b\}\nu_{1,t}\mathrm{d}t \tag{11.22}$$

则 $\rho_s(t)\rho_b(t)$ 的平均是 Liouville 方程的解.

方程 (11.22) 能保证 $\rho_s(t)$ 和 $\rho_b(t)$ 的厄米性. 当然, 也可以将式 (11.22) 变成迹守恒形式, 结果为

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\mathrm{d}\bar{\rho}_s &= [H_s + \bar{g}(t)f_s, \bar{\rho}_s]\mathrm{d}t + \frac{1}{\sqrt{2}}[f_s, \bar{\rho}_s]\nu_{1,t}\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\{f_s - \bar{f}(t), \bar{\rho}_s\}\nu_{2,t}\mathrm{d}t \\
\mathrm{i}\mathrm{d}\bar{\rho}_b &= [H_b + \bar{f}(t)g_b, \bar{\rho}_b]\mathrm{d}t + \frac{1}{\sqrt{2}}[g_b, \bar{\rho}_b]\nu_{2,t}\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}\{g_b - \bar{g}(t), \bar{\rho}_b\}\nu_{1,t}\mathrm{d}t
\end{aligned} \tag{11.23}$$

在此情况下, 体系和环境除了和共同的随机场 $\nu_{1,t}$ 和 $\nu_{2,t}$ 相互作用外, 还通过诱导的随机场 $\bar{g}(t)$ 和 $\bar{f}(t)$ 相互作用 (图 11-2).

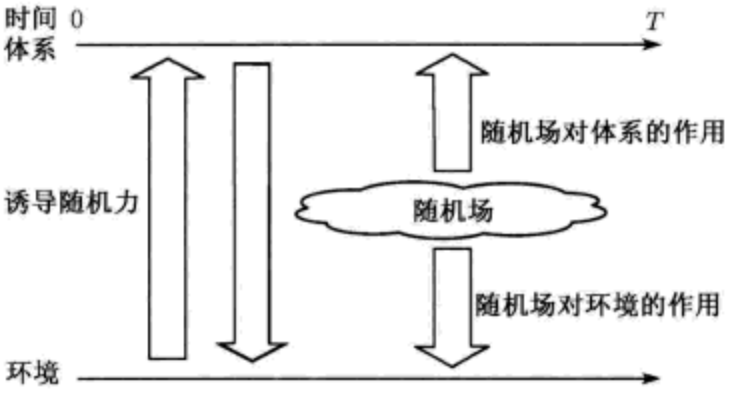


图 11-2 随机去耦合的厄米形式的示意图. 与图 11-1 相比, 厄米形式中增加了诱导随机场的作用

11.2.4 随机去耦合的线性演化方程

前面介绍的随机去耦合的两种结果虽然可以加深物理理解, 但由于运动方程是非线性的, 直接用于数值模拟往往导致不稳定的计算结果. 所以, 为了保证数值方法的可靠性, 一般应用随机去耦合解决物理问题时需要采用线性方程. 下面就给出随机密度矩阵线性演化方程的简单推导.

需要再次强调的是, 我们仅仅对体系的运动感兴趣. 也就是说, 我们无需关注整体的密度矩阵而只需求出约化密度矩阵, 即

$$\tilde{\rho}_s(t) = \mathrm{Tr}_b\{\rho(t)\} = M_{\nu_{1,t},\nu_{2,t},\nu_{3,t},\nu_{4,t}}\{\rho_s(t)\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}\} \tag{11.24}$$

通过 Girsanov 变换

$$\nu'_{1,t} = \nu_{1,t} - \bar{g}(t)$$

$$\nu'_{4,t} = \nu_{4,t} + \mathrm{i}\bar{g}(t) \tag{11.25}$$

可将 $\rho_b(t)$ 的迹吸收到随机过程的权重函数中, 从而得到

$$\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_s = [H_s + \bar{g}(t)f_s, \rho_s]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[f_s, \rho_s](\nu_{1,t} + \mathrm{i}\nu_{4,t})\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{f_s, \rho_s\}(\nu_{2,t} - \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t \tag{11.26}$$

因此, 一旦可以求出所有的 $\rho_s(t)$ 即随机轨线, 则它们的统计平均就是约化密度矩阵 $\tilde{\rho}_s(t)$:

$$\tilde{\rho}_s(t) = M_{\nu_{1,t},\nu_{2,t}\nu_{3,t}\nu_{4,t}}\{\rho_s(t)\} \tag{11.27}$$

如果环境诱导的随机场 $\bar{g}(t)$ 已知 [例如, 可以通过解 $\rho_b(t)$ 的随机微分方程得到], 则方程 (11.26) 只包含体系的随机密度矩阵 $\rho_s(t)$ 一个未知量. 注意, $\rho_s(t)$ 运动方程 (11.26) 不能保证它的厄米性和迹守恒.

可以看出, $\bar{g}(t)$ 所起的作用类似于量子耗散体系路径积分理论中的 Feynman-Vernon 影响泛函. 为了说明这一点, 首先写出式 (11.13) 中 $\rho_b(t)$ 形式解

$$\rho_b[s^+, s^-] = T_+ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau(H_b + g_b s^+(\tau))}\rho_b(0)T_- \mathrm{e}^{\mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau'(H_b + g_b s^-(\tau'))}$$

其中

$$s^+(t) = \frac{1}{2}[(\nu_{2,t} + \nu_{4,t}) + \mathrm{i}(\nu_{1,t} + \nu_{3,t})]$$
$$s^-(t) = \frac{1}{2}[(\nu_{2,t} - \nu_{4,t}) - \mathrm{i}(\nu_{1,t} - \nu_{3,t})]$$

注意到 $\mathrm{Tr}_b\{\rho_b[s^+, s^-]\} = \mathcal{F}[s^+, s^-]$ 正是 Feynman-Vernon 影响泛函, 则根据 $\bar{g}(t)$ 的定义, 可以验证

$$\bar{g}(t) = \frac{\delta \ln \mathcal{F}[s^+, s^-]}{\delta s^+} \tag{11.28}$$

式中: $\dfrac{\delta}{\delta s^+}$ 为泛函导数.

在随机去耦合的迹守恒形式和厄米形式中, 同样可以得到影响泛函和环境诱导的随机场 $\bar{g}(t)$ 间的关系. 例如, 在迹守恒的形式中, 有

$$\bar{g}(t) = \left.\frac{\delta \ln \mathcal{F}[s^+, s^-]}{\delta s^+}\right|_{s^\pm(t) = \bar{f}(t) + \frac{1}{2}[\nu_{2,t} \pm \nu_{4,t} \pm \mathrm{i}\nu_{1,t} + \mathrm{i}\nu_{3,t}]}$$

上述结果表明, 环境诱导的随机场包含了环境对体系作用的全部信息 (图11-3) , 在随机形式中起到类似影响泛函的作用. 诱导随机场本身是标量, 在物理上容易理解.

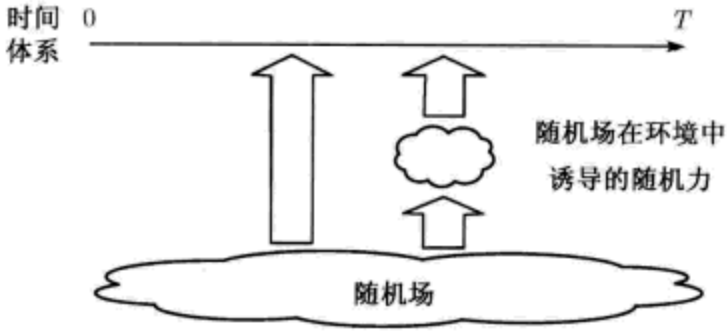


图 11-3 随机去耦合的线性运动方程示意图. 体系运动只受白噪声 $\nu_{i,t}$ 和环境诱导的随机场 $\bar{g}(t)$ 的影响

11.2.5 Caldeira-Leggett 模型

对于线性体系构成的热库, 如果它和体系之间的耦合也为线性的, 则其随机密度矩阵满足的运动方程可解. 这样, 它诱导的随机场 $\bar{g}(t) \equiv \dfrac{\mathrm{Tr}_b\{g_b\rho_b(t)\}}{\mathrm{Tr}_b\{\rho_b(t)\}}$ 便可准确确定. 当然, 如果影响泛函已知, 则也可以通过式 (11.28) 直接计算 $\bar{g}(t)$, 而 Caldeira-Leggett 模型[33,63] 正是这种情况. 该模型的哈密顿量为

$$H = \frac{P^2}{2M} + V(X) + \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}m_i\omega_i^2 x_i^2\right) - X\sum_i C_i x_i + X^2\sum_i \frac{C_i^2}{2m_i\omega_i^2} \tag{11.29}$$

其中右边前两项是体系的哈密顿量 H_s , 第三项表示谐振子热库 H_b , 第四项是环境和体系的耦合项 H_i , 最后一项是补偿项. 补偿项保证了当体系在任意位置 X 而环境在相应的平衡位置时, 体系受到的有效势场为 $V(X)$. 虽然谐振子热库并不是严格的微观模型, 实际问题中环境自由度可能包含非谐性, 且自由度间一般也有耦合, 但它在很多方面准确地描述了热库的基本特征, 从而成为一种理论上广为使用的热库模型.

因为环境部分是线性系统, 所以可以解析地求出其影响泛函为[22,38,39]

$$\mathcal{F}[s^+, s^-] = \exp\{-\Phi_{FV}[s^+, s^-]\} \tag{11.30}$$

其中

$$\begin{aligned}\Phi_{FV}[s^+, s^-] = &\int_0^t \mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{d}t''[s^+(t') - s^-(t')][\alpha(t'-t'')s^+(t'') - \alpha^*(t'-t'')s^-(t'')] \\ &+ \mathrm{i}\frac{\mu}{2}\int_0^t \mathrm{d}t'\{[s^+(t')]^2 - [s^-(t')]^2\}\end{aligned} \tag{11.31}$$

式中: $s^+(t)$ 和 $s^-(t)$ 分别为前向和后向传播子对应的路径; μ 为与补偿项相关的

一个常数

$$\mu \equiv \sum_j \frac{c_j^2}{m_j \omega_j^2} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mathrm{d}\omega \frac{J(\omega)}{\omega}$$

而 $\alpha(t)$ 是响应函数

$$\alpha(t) \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^\infty J(\omega) \left[\coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \cos(\omega t) - \mathrm{i} \sin(\omega t) \right] \tag{11.32}$$

其中的 $J(\omega)$ 表示谱密度函数：

$$J(\omega) \equiv \frac{\pi}{2} \sum_j \left[\frac{C_j^2}{m_j \omega_j} \delta(\omega - \omega_j) \right]$$

由于补偿项可以归并到哈密顿量的体系部分, 所以在推导中常不予考虑. 物理上常见的谱密度函数形式为

$$J(\omega) = \eta \omega^s f_{\omega_c}(\omega) \tag{11.33}$$

其中, η 反映了体系和环境的耦合强度, $f_{\omega_c}(\omega)$ 表示截断函数, s 则确定 $J(\omega)$ 在 $\omega = 0$ 附近的基本形状. 一般地, 选取 $f_{\omega_c}(\omega)$ 在 $0 < \omega \leqslant \omega_c$ 时接近 1 , 而在 $\omega > \omega_c$ 时迅速衰减到 0. 参数 s 是刻画谱密度函数性质的一个重要指标, 它取 1 时称为 Ohm 型, $s > 1$ 为超 Ohm 型, 而 $1 > s > 0$ 为亚 Ohm 型. 对于 Ohm 情况, $J(\omega)$ 在 $\omega = 0$ 时附近接近一条直线. 利用式 (11.28) 和式 (11.30) 可以得到

$$\begin{aligned} \bar{g}(t) &= \int_0^t \mathrm{d}t' \alpha_R(t - t')[\nu_1(t') - \mathrm{i}\nu_4(t')] + \int_0^t \mathrm{d}t' \alpha_I(t - t')[\nu_2(t') + \mathrm{i}\nu_3(t')] \\ &= \bar{g}_R(t) + \bar{g}_I(t) \end{aligned} \tag{11.34}$$

式中：$\alpha_R(t)$, $\alpha_I(t)$ 分别为响应函数 $\alpha(t)$ 的实部和虚部. 当然, 直接求解随机微分方程 (11.26) 并将解代入 $\bar{g}(t)$ 的定义中进行必要的求迹运算, 同样也能获得 $\bar{g}(t)$ 的表达式.

已知显式的 $\bar{g}(t)$ 为数值计算带来了很大的便利. 例如, 通过重新组合影响随机密度矩阵 $\rho_s(t)$ 运动的随机场, 其演化方程 (11.26) 改写为

$$\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_s = [H_s, \rho_s]\mathrm{d}t + [f_s, \rho_s]\xi_t \mathrm{d}t + [f_s, \bar{g}_I(t)\rho_s]\mathrm{d}t + \frac{\mathrm{i}}{2}\{f_s, \rho_s\}(\nu_{2,t} - \mathrm{i}\nu_{3,t})\mathrm{d}t \tag{11.35}$$

其中

$$\xi_t = \bar{g}_R(t) + \frac{1}{2}(\nu_{1,t} + \mathrm{i}\nu_{4,t}) \tag{11.36}$$

是重新定义的一个 Gauss 过程. 这样, 约化密度矩阵只依赖于随机过程 ξ_t 的平均值和二阶关联：

$$M\{\xi_t\} = 0$$

$$M\{\xi_t\xi_t'\} = \alpha_R(|t-t'|) \tag{11.37}$$

在实际计算中, 可以借助快速 Fourier 变换直接产生满足式 (11.37) 的实色噪声. 因为复色噪声包含实部和虚部两个分量, 用实噪声代替之则减少了一个噪声, 有助于数值效率的提高.

类似地, 也可以定义

$$\xi_t = \bar{g}(t) + \frac{1}{2}(\nu_{1,t} + \mathrm{i}\nu_{4,t})$$
$$\zeta_t = \frac{1}{2}(\nu_{2,t} - \mathrm{i}\nu_{3,t})$$

相应的运动方程 (11.26) 则变为

$$\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_s = [H_s, \rho_s]\mathrm{d}t + \frac{1}{2}[f_s, \rho_s]\xi_t\mathrm{d}t + i\{f_s, \rho_s\}\zeta_t\mathrm{d}t$$

这里, ξ_t 和 ζ_t 满足

$$M\{\xi_t\} = M\{\zeta_t\} = 0$$
$$M\{\xi_t\xi_t'\} = \alpha_R(|t-t'|)$$
$$M\{\zeta_t\zeta_t'\} = 0$$
$$M\{\xi_t\zeta_t'\} = H(t-t')\alpha_I(t-t')$$

而 $H(t)$ 是 Heaviside 函数. 这正是 Stockburger 等的结果[55~58,64]. 由于 ξ_t 和 ζ_t 是复 Gauss 噪声, 要完全确定它们还需要定义 $M\{\xi_t^*\xi_t'\}$、$M\{\zeta_t^*\zeta_t'\}$ 以及 $M\{\xi_t^*\zeta_t'\}$. 但因为这些关联函数对最终的统计平均没有影响, 所以可以任意选取.

由此可见, 量子耗散体系的随机描述可以通过引入不同的色噪声来实现, 具有很大的灵活性.

11.2.6 随机形式的密度算符拆分

通常的波函数只能描写量子体系的纯态, 即 Hilbert 空间中的元素. 由于在耗散体系动力学中一般需要处理体系的混合态, 所以必须使用密度算符, 即 Liouville 空间中的元素. 在进行数值计算时, 由于空间维数的差异, 使用密度算符的效率可能会比使用波函数来得低. 例如, 对一个由 N 个基函数构成的体系, 使用密度算符形式需要处理 $N \times N$ 维矩阵, 而相应的波函数形式只需要处理 N 维矢量. 因此, 将密度算符的运动方程拆分成波函数的方程在进行数值处理时有一定意义.

以式 (11.27) 为例, 注意到 $\rho_s(t)$ 的形式解可以写成[5]

$$\rho_s(t) = U_1(t)\rho_s(0)U_2^{-1}(t)$$

其中

$$U_1(t)=T_+\exp\left\{-\mathrm{i}\int_0^t\mathrm{d}\tau\left[H_s+\bar{g}(\tau)f_s+\frac{1}{2}f_s(\nu_{1,\tau}+\mathrm{i}\nu_{2,\tau}+\nu_{3,\tau}+\mathrm{i}\nu_{4,\tau})\right]\right\}$$

和

$$U_2^{-1}(t)=T_-\exp\mathrm{i}\int_0^t\mathrm{d}\tau\left[H_s+\bar{g}(\tau)f_s+\frac{1}{2}f_s(\nu_{1,\tau}-\mathrm{i}\nu_{2,\tau}-\nu_{3,\tau}+\mathrm{i}\nu_{4,\tau})\right]$$

可以看成是两个随机演化传播子. 如果初始状态 $\rho_s(0)$ 为一纯态, 即

$$\rho_s(0)=|\phi_s(0)\rangle\langle\phi_s(0)|$$

则容易证明

$$\tilde{\rho}_s(t)=M_{\nu_{1,t},\nu_{2,t}\nu_{3,t}\nu_{4,t}}\{|\phi_{s1}(t)\rangle\langle\phi_{s2}(t)|\}$$

其中

$$|\phi_{s1}(t)\rangle=U_1(t)|\phi_{s1}(0)\rangle$$
$$|\phi_{s2}(t)\rangle=U_2(t)|\phi_{s2}(0)\rangle$$

直接验证可知, $|\phi_{s1}(t)\rangle$ 和 $|\phi_{s2}(t)\rangle$ 满足的微分方程分别为

$$\mathrm{i}\mathrm{d}|\phi_{s1}(t)\rangle=\left[H_s+\bar{g}(\tau)f_s+\frac{1}{2}f_s(\nu_{1,\tau}+\mathrm{i}\nu_{2,\tau}+\nu_{3,\tau}+\mathrm{i}\nu_{4,\tau})\right]|\phi_{s1}(t)\rangle\mathrm{d}t$$
$$\mathrm{i}\mathrm{d}|\phi_{s2}(t)\rangle=\left[H_s+\bar{g}^*(\tau)f_s+\frac{1}{2}f_s(\nu_{1,\tau}+\mathrm{i}\nu_{2,\tau}-\nu_{3,\tau}-\mathrm{i}\nu_{4,\tau})\right]|\phi_{s2}(t)\rangle\mathrm{d}t$$

尽管理论上求解波函数的随机微分方程比求解密度矩阵的微分方程在阶数较大时有优势, 但实际测试表明, 拆分方法的统计收敛性并不太好. 如何利用随机去耦合得到数值效率更好的拆分形式仍然是一个值得研究的问题.

11.3　级联方程组方法、混合随机–确定性方法和可变随机–确定性方法

应用随机理论研究耗散体系动力学时首先需要求解随机微分方程, 然后再对得到的结果 (随机轨线) 进行统计平均. 这一方法的有效性受两个因素的限制: 其一, 随机微分方程的数值算法一般没有确定性微分方程的数值算法稳定; 其二, 随机方法需要大量求解随机微分方程, 以期得到收敛的统计平均结果. 例如, 在计算自旋–玻色模型的动力学时, 有时需要求出数百万条随机轨线作平均才得到比较准

确的结果. 因此, 提高数值效率的一种思路就是设法减少甚至去掉随机场. 本节所讨论的几种数值方法就是基于这一思想. 它们的出发点都是对随机微分方程进行平均处理. 一般来说, 对随机微分方程进行平均会引入新的变量, 得不到封闭的、确定性的微分方程. 例如, 对式 (11.26) 两边求 $\nu_{i,t}$ ($i=1\sim4$) 的平均, 就能得到关于 $\tilde{\rho}_s(t)=M\{\rho_s(t)\}$ 的确定性的微分方程, 但同时带来了新的未知项 $M\{\bar{g}(t)\rho_s(t)\}$. 这个未知项满足的微分方程可以借助 Ito 微分推导出, 但其又带来更多的未知项. 重复上面的过程可以得到一个耦合的微分方程组. 它类似 Tanimura 和合作者得到的级联结构[65~67]. 最近严以京组通过路径积分也得到相似的级联方程 (见第 12 章及文献[68]、[69]). 级联方程组包含无穷多个互相耦合的微分方程. 计算表明, 随着未知项的阶数增大, 其对 $\tilde{\rho}_s(t)$ 的影响逐渐减小. 因此, 为了得到数值收敛到一定精度的 $\tilde{\rho}_s(t)$, 在解级联方程组时只需保留足够大但数目有限的项, 这样的处理称为截断. 当然, 截断的正确性必须通过不断扩大方程组来检验. 按照不同程度的统计平均, 可以得到级联方程组方法[6]、联合随机–确定性方程方法[7] 以及可变随机–确定性方法[8].

11.3.1 级联方程组方法

对式 (11.26) 两边求平均. 由于 $\rho_s(t)$ 依赖于 $\nu_{i,t'}(i=1,2,3,4;\ t'<t)$, 但和 $\nu_{i,t}$ 无关 (所谓非可料性, 见文献 [14]), 所以有

$$M\{\rho_s(t)\nu_{i,t}\}=M\{\rho_s(t)\}M\{\nu_{i,t}\}=0$$

因此, 方程 (11.26) 变为

$$\mathrm{i}\mathrm{d}M\{\rho_s(t)\}=[H_s,M\{\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t+[f_s,M\{\bar{g}(t)\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t \tag{11.38}$$

显然, 方程 (11.38) 中不包含任何噪声, 但是出现了新的未知量 $M\{\bar{g}(t)\rho_s(t)\}$, 它是随机密度矩阵和环境诱导的随机场之间的相联函数.

对于 Caldeira-Leggett 模型, $\bar{g}(t)$ 由式 (11.34) 给出. 为了说明级联方程组方法, 先假定 $\bar{g}(t)$ 表达式中的响应函数为指数形式

$$\alpha(t)=\kappa\exp(-\gamma t) \tag{11.39}$$

式中: κ 为实数; γ 为复数. 将其代入式 (11.34) 中, 则 $\bar{g}(t)$ 可拆分为两个部分, 即

$$\begin{aligned}\bar{g}(t)=&\frac{1}{2}\int_0^t\mathrm{d}t'\{\alpha(t-t')[\nu_1(t')-\mathrm{i}\nu_4(t')-\mathrm{i}\nu_2(t')+\nu_3(t')]\\&+\alpha^*(t-t')[\nu_1(t')-\mathrm{i}\nu_4(t')+\mathrm{i}\nu_2(t')-\nu_3(t')]\}\\\equiv&\bar{g}_1(t)+\bar{g}_2(t)\end{aligned} \tag{11.40}$$

相应地, $M\{\bar{g}(t)\rho_s(t)\}$ 可分解为两项:

$$\begin{aligned} M\{\bar{g}(t)\rho_s(t)\} &= M\{\bar{g}_1(t)^1\bar{g}_2(t)^0\rho_s(t)\} + M\{\bar{g}_1(t)^0\bar{g}_2(t)^1\rho_s(t)\} \\ &\equiv \rho_{1,0}(t) + \rho_{0,1}(t) \end{aligned}$$

由于 $\tilde{\rho}_s(t) = M\{\bar{g}_1^0(t)\bar{g}_2(t)^0\rho_s(t)\} = \rho_{0,0}(t)$, 式 (11.38) 可以改写为

$$\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_{0,0} = [H_s, \rho_{0,0}]\mathrm{d}t + [f_s, \rho_{1,0}]\mathrm{d}t + [f_s, \rho_{0,1}]\mathrm{d}t$$

式中: $\rho_{1,0}(t)$ 和 $\rho_{0,1}(t)$ 为新出现的未知量. 根据 Ito 微分, 可以方便地求出它们满足的微分方程. 首先, 由 $\bar{g}_1(t)$ 和 $\bar{g}_2(t)$ 的定义, 有

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\bar{g}_1(t) &= \bar{g}_1(t+\mathrm{d}t) - \bar{g}_1(t) \\ &= \frac{1}{2}\alpha(0)[\nu_1(t) - \mathrm{i}\nu_4(t) - \mathrm{i}\nu_2(t) + \nu_3(t)]\mathrm{d}t \\ &\quad + \frac{1}{2}\int_0^t \mathrm{d}t' \frac{\partial}{\partial t}\alpha(t-t')[\nu_1(t') - \mathrm{i}\nu_4(t') - \mathrm{i}\nu_2(t') + \nu_3(t')] \\ &= \frac{1}{2}\kappa[\nu_1(t) - \mathrm{i}\nu_4(t) - \mathrm{i}\nu_2(t) + \nu_3(t)]\mathrm{d}t - \gamma\bar{g}_1(t) \end{aligned} \tag{11.41}$$

以及

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\bar{g}_2(t) &= \bar{g}_2(t+\mathrm{d}t) - \bar{g}_2(t) \\ &= \frac{1}{2}\alpha^*(0)[\nu_1(t) - \mathrm{i}\nu_4(t) + \mathrm{i}\nu_2(t) - \nu_3(t)]\mathrm{d}t \\ &\quad + \frac{1}{2}\int_0^t \mathrm{d}t' \frac{\partial}{\partial t}\alpha^*(t-t')[\nu_1(t') - \mathrm{i}\nu_4(t') + \mathrm{i}\nu_2(t') - \nu_3(t')] \\ &= \frac{1}{2}\kappa[\nu_1(t) - \mathrm{i}\nu_4(t) + \mathrm{i}\nu_2(t) - \nu_3(t)]\mathrm{d}t - \gamma^*\bar{g}_2(t) \end{aligned} \tag{11.42}$$

由 Ito 微分法则 [见本章附录和式 (11.15)] , 易知 $\nu_{i,t}\mathrm{d}t\nu_{j,t}\mathrm{d}t = \mathrm{d}\omega_{i,t}\mathrm{d}\omega_{j,t} = \delta_{i,j}\mathrm{d}t$. 因此,

$$\mathrm{d}[\bar{g}_i(t)\rho_s(t)] = [\mathrm{d}\bar{g}_i(t)]\rho_s(t) + \bar{g}_i(t)\mathrm{d}\rho_s(t) + [\mathrm{d}\bar{g}_i(t)][\mathrm{d}\rho_s(t)], \quad i = 1, 2 \tag{11.43}$$

将式 (11.26)、式 (11.41) 和式 (11.42) 代入式 (11.43), 并考虑到 $M\{\bar{g}_1(t)\rho_s(t)\nu_{i,t}\} = 0$, 可得

$$\begin{aligned} M\{d[\bar{g}_1(t)\rho_s(t)]\} = &-\mathrm{i}[H_s, M\{\bar{g}_1(t)\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t \\ &- \mathrm{i}[f_s, M\{\bar{g}_1(t)^2\rho_s(t) + \bar{g}_1(t)\bar{g}_2(t)\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t \\ &- \gamma M\{\bar{g}_1(t)\rho_s(t)\}\mathrm{d}t + \kappa f_s M\{\rho_s(t)\}\mathrm{d}t \end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned} M\{d[\bar{g}_2(t)\rho_s(t)]\} = &-\mathrm{i}[H_s, M\{\bar{g}_2(t)\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t \\ &-\mathrm{i}[f_s, M\{\bar{g}_2(t)^2\rho_s(t)+\bar{g}_1(t)\bar{g}_2(t)\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t \\ &-\gamma^* M\{\bar{g}_2(t)\rho_s(t)\}\mathrm{d}t-\kappa M\{\rho_s(t)\}f_s\mathrm{d}t \end{aligned}$$

由于求统计平均和微分的顺序可以交换, 所以, 以上两式即为 $\rho_{1,0}(t)$ 和 $\rho_{0,1}(t)$ 满足的运动方程:

$$\mathrm{d}\rho_{1,0} = -\mathrm{i}[H_s, \rho_{1,0}\mathrm{d}t] - \mathrm{i}[f_s, \rho_{2,0}]\mathrm{d}t - \mathrm{i}[f_s, \rho_{1,1}]\mathrm{d}t - \gamma\rho_{1,0}\mathrm{d}t + \kappa f_s\rho_{0,0}$$

和

$$\mathrm{d}\rho_{0,1} = -\mathrm{i}[H_s, \rho_{0,1}\mathrm{d}t] - \mathrm{i}[f_s, \rho_{0,2}]\mathrm{d}t - \mathrm{i}[f_s, \rho_{1,1}]\mathrm{d}t - \gamma\rho_{0,1}\mathrm{d}t - \kappa\rho_{0,0}f_s$$

注意, 方程中又出现了新的未知项 $\rho_{2,0}(t)$、$\rho_{1,1}(t)$ 和 $\rho_{0,2}(t)$. 它们遵从的微分方程也可以用类似的方法推导出来. 因此, 重复上面过程可以得到包含无穷多个未知量 $\rho_{m,n}(t) \equiv M\{\bar{g}_1(t)^m\bar{g}_2(t)^n\rho_s(t)\}$ $(m,n\geqslant 0)$ 的联立微分方程组为

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\mathrm{d}\rho_{m,n} = &[H_s, \rho_{m,n}]\mathrm{d}t + [f_s, \rho_{m+1,n}]\mathrm{d}t + [f_s, \rho_{m,n+1}]\mathrm{d}t \\ &-\mathrm{i}(m\gamma + n\gamma^*)\rho_{m,n}\mathrm{d}t + \kappa(mf_s\rho_{m-1,n} - n\rho_{m,n-1}f_s)\mathrm{d}t \end{aligned}$$

这些变量和它们之间的关系组成了一个级联结构 (图 11-4), $m+n$ 相等的项 $\rho_{m,n}(t)$ 构成一层. 由定义, $\rho_{m,n}(t)$ 可以看成是 $\rho_s(t)$ 和随机场的各阶关联函数. 下标值 $m+n$ 越大, 关联阶数越高. 一般来说, 高阶关联对零阶关联即 $\tilde{\rho}_s(t) \equiv \rho_{0,0}(t)$ 的影响很小. 在数值计算中, 当 $m+n$ 大于某个 N 时, 项 $\rho_{m,n}$ 可以忽略 (可简单地设其为 0). 这样便得到截断到第 N 层的级联方程组. 此时的级联方程组只包含有限个耦合的微分方程, 可以用计算机数值求解. 为了保证计算结果的准确性, 一般需要通过增加截断层数 N 用以检查收敛情况.

上述计算方法只是针对响应函数为一个指数函数 [式 (11.39)] 的情况. 实际上, 可以方便地将它推广到一般情况. 只要响应函数 $\alpha(t)$ 可以写成

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^{I}\alpha_i(t)$$

其中每个 $\alpha_i(t)$ 是 $\kappa_i t^{p_i}\exp(-\gamma_i t)$ 的形式, 则就能建立相应的级联方程组. 例如, 考虑谱密度函数为

$$J(\omega) = \eta\omega\frac{\omega_c^2}{\omega^2+\omega_c^2} \tag{11.44}$$

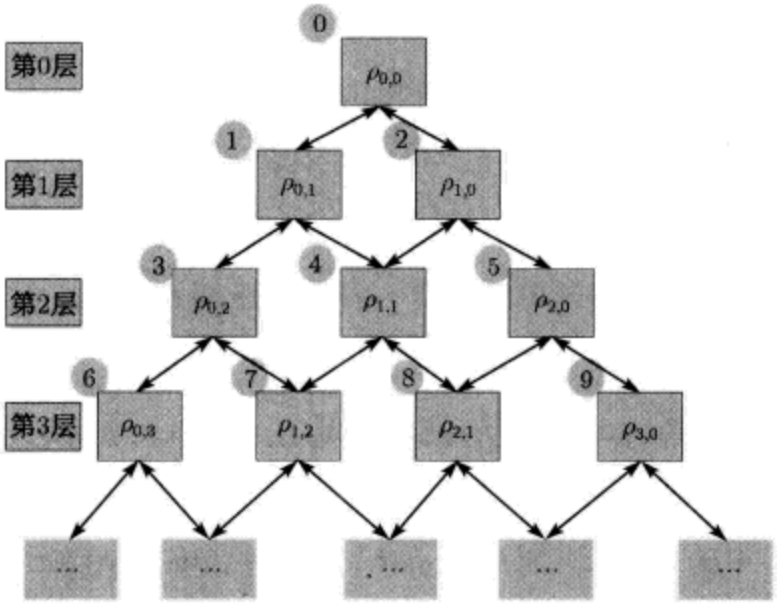


图 11-4　级联方程组结构示意图. 箭头表示随机微分方程中互相引用的关系. 例如, $\rho_{0,0}$ 的随机微分方程中包含 $\rho_{1,0}$ 和 $\rho_{0,1}$, $\rho_{1,0}$ 的微分方程中包含了 $\rho_{2,0}$ 和 $\rho_{1,1}$, 依此类推

的自旋–玻色模型. 其响应函数可以写成[66]

$$\alpha(t)=-\frac{\mathrm{i}\eta\omega_c^2}{2}\exp(-\omega_c t)+\frac{\eta\omega_c^2}{2\tan\left(\dfrac{\omega_c}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)}\exp(-\omega_c t)-\sum_{j=1}^{\infty}\frac{2\eta\omega_c^2 k_{\mathrm{B}}T\omega_j}{\omega_c^2-\omega_j^2}\exp(-\omega_j t)$$

$$\equiv\sum_{k=0}^{\infty}c_k\exp(-\omega_k t)$$

式中: $\omega_j=2\pi j k_{\mathrm{B}}T$ 为 Matsubara 频率. 当温度较高而 ω_c 不很大时, c_j 很快衰减到 0, 所以只需考虑前面有限的几项即可. 于是, 定义

$$\bar{g}(t)=\sum_{j=0}^{M}\bar{g}_j(t)$$

$$\bar{g}_0(t)=\int_0^t \mathrm{d}t' c_0\exp[-\omega_0(t-t')][\nu_2(t')+\nu_3(t')]$$

$$\bar{g}_j(t)=\int_0^t \mathrm{d}t' c_j\exp[-\omega_j(t-t')][\nu_2(t')+\nu_3(t')]$$

记 $\rho_V(t)=\rho_{V_0,V_1,\cdots,V_M}(t)=M\left\{\rho_s(t)\prod_{j=0}^{M}\bar{g}_j^{V_j}(t)\right\}$, 其中 V 是 $M+1$ 维矢量 $(V_0, V_1,\cdots,V_M)$. 利用 Ito 分析, 可以得到级联方程组

$$\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_V=-\mathrm{i}\sum_{j=0}^{M}V_j\omega_j\rho_V\mathrm{d}t+[H_s,\rho_V]\mathrm{d}t+\sum_{j=0}^{M}[f_s,\rho_{V+I_j}]\mathrm{d}t$$

$$+\mathrm{i}c_0V_0f_s,\rho_{V-I_0}\mathrm{d}t+\sum_{j=1}^{M}c_jV_j[f_s,\rho_{V-I_j}] \tag{11.45}$$

这里, I_j 是 $M+1$ 维矢量, 其第 $j+1$ 个分量为 1, 而其他分量为 0. 此方法已用于模拟由自旋 - 玻色模型描述的电子转移瞬时动力学过程[6].

一般而言, 只要响应函数的实部和虚部可以写成有限个指数项之和, 则 $\bar{g}(t)$ 就可以分解为 M 个组分 $\bar{g}_i$ (M 是一个有限的正整数, 每个 $\bar{g}_i$ 都等于一个核为指数函数的随机积分). 因此, 总能用类似于上述方法得到相应的级联方程组. 因为一般有限区域上的函数都可以通过 Fourier 变换写成指数项的和, 所以原则上任意响应函数都可以用级联方程组来处理. 但由于数值效率的原因, 只有 N 和 M 都不太大时从随机到确定性的级联方程组方法才能适用. 作为估计, 响应函数包含 M 个指数项的级联方程组中通项可记为 $\rho_{n_1,n_2,\cdots,n_M}(t)$. 如果截断到 N 阶则方程组包含 $T=\dfrac{(M+N)!}{N!M!}$ 个项. 图 11-5 显示了 $\log_{10}T$ 和 M , N 的关系. 它表明随着 M 和 N 变大, T 的值会迅速增大到计算机难以处理的程度.

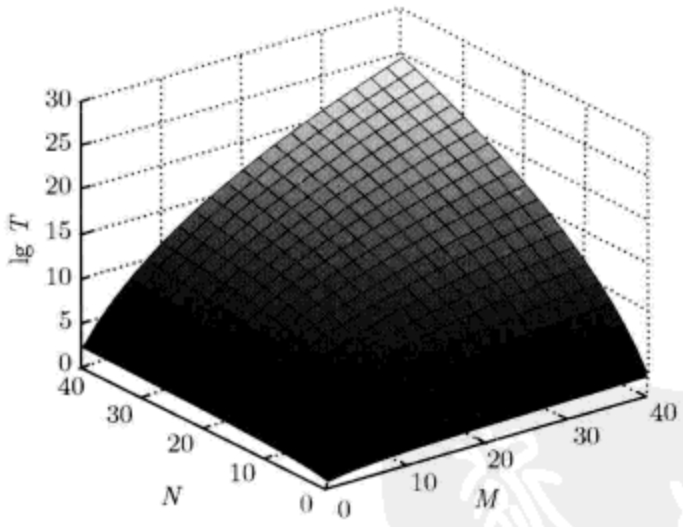


图 11-5 级联方程的数目T对指数项的数目M以及截断数N的依赖关系. 图中反映了 $\log_{10}T$ 和 M, N 的关系. 它表明当 M 和 N 增加时, T 会迅速增长到计算机难以处理的数目

为了研究截断数 N 对响应函数 $\kappa\exp(-\gamma t)$ 中的参数 κ 和 γ 的依赖关系, 采用自旋–玻色模型 (见 11.4 节). 在此模型中, 令 $\epsilon=0$ 且 κ 和 γ 为实数. 定义 $\rho_n(t)=M\{\bar{g}(t)^n\rho_s(t)\}$. 利用上述推导过程, 可以确定现在问题的级联方程组为

$$\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}\rho_n}{\mathrm{d}t}=[H_s,\rho_n]+[f_s,\rho_{n+1}]+n\kappa[f_s,\rho_{n-1}]-\mathrm{i}n\gamma\rho_n$$

图 11-6 和图 11-7 显示了得到准确的结果所需要的最小截断数 $N_{\min}$ 与参数 κ 及 γ 的关系.

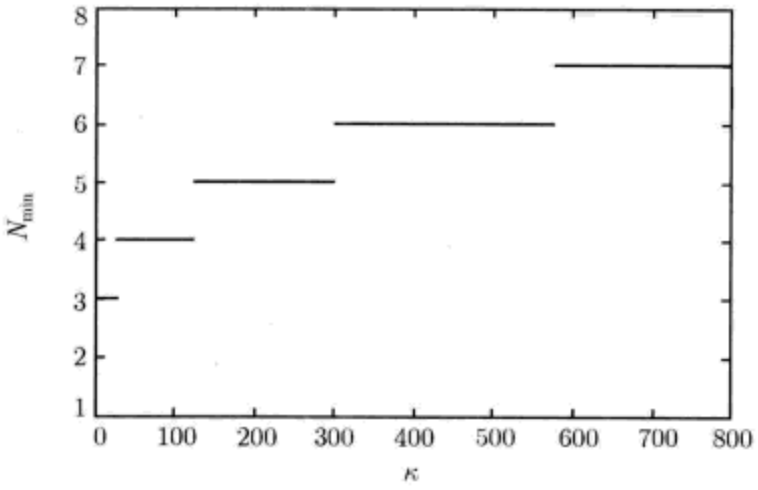


图 11-6　最小截断 $N_{\min}$ 与 κ 的关系. 图中 $N_{\min}$ 随 κ 的增加缓慢上升 (γ 固定为 20), 表明耦合不太强时, 用较小的截断 $N_{\min}$ 就可以得到准确的结果

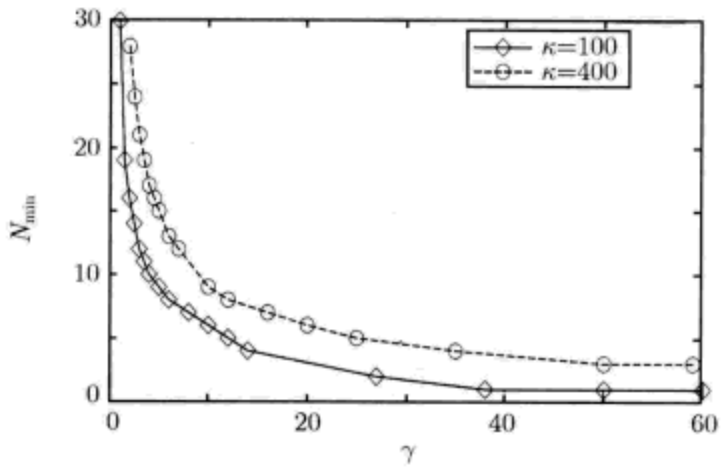


图 11-7　最小截断 $N_{\min}$ 与 γ 的关系. 图中 $N_{\min}$ 随着 γ 的增加迅速下降, 表明当记忆较短时, 用较小的截断可以得到可靠的结果

可以看出, 随着 κ 的增加, $N_{\min}$ 只是缓慢地增大, 即截断对耦合强度不敏感. 与之对比, 随着 γ ($1/\gamma$ 反映记忆长短) 的增加 , $N_{\min}$ 迅速减小, 即截断对记忆效应敏感.

11.3.2　混合随机–确定性方法

级联方程组方法只需要求解完全确定性的运动方程的演化. 如果截断后所包含的微分方程的数目不大, 这是一种效率很高的方法. 它的主要缺陷是难以处理响应函数衰减比较慢的情况. 在此情况下, $\alpha(t)$ 必须用多个指数型函数才能拟合, 同时需要较大的截断阶数 $N_{\min}$, 从而导致级联方程的数目过大, 超过计算机的处理能力. 例如, 当 Caldeira-Leggett 模型为 Ohm 型耗散时, 零温时响应函数的实部衰

减得很慢, 无法用级联方程组求解 [可以从式 (11.45) 中看出)]. 为了求解低温下的动力学问题, 作者在级联方程组方法的基础上发展了混合随机–确定性方程方法 (MRD)[7]. 需要指出的是, 虽然响应函数的实部和温度有关, 但虚部并不受温度的影响 [式 (11.32)] , 而且很快衰减到零. 例如, 选取谱密度函数为式 (11.44) 时, 响应函数的虚部为 $\gamma\exp(-\Omega t)=-\dfrac{\mathrm{i}\eta\omega_c^2}{2}\exp(-\omega_c t)$. 而当谱密度函数为

$$J(\omega)=\eta\omega\frac{\omega_c^4}{(\omega^2+\omega_c^2)^2} \tag{11.46}$$

时, 响应函数的虚部是 $\gamma_1 t\exp(-\Omega_1 t)=-\dfrac{1}{4}\eta\omega^3 t\exp(-\omega_c t)$. 如果只考虑虚部, 上述两种情况都可以用级联方程组处理. 为此, 可将响应函数的实部和虚部分开, 实部仍然使用随机场描述而虚部使用级联方程组处理. 下面的讨论以式 (11.46) 形式的谱密度函数为例. 在式 (11.26) 中, 只对 $\nu_{2,t}$, $\nu_{3,t}$ 求平均可得

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\mathrm{d}M_{\nu_2,\nu_3}\{\rho_s(t)\}=&[H_s,M_{\nu_2,\nu_3}\{\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t+[f_s,M_{\nu_2,\nu_3}\{\bar{g}_I(t)\rho_s(t)\}]\mathrm{d}t\\&+[f_s,M_{\nu_2,\nu_3}\{\bar{g}_I(t)\rho_s(t)\}]\xi(t)\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{11.47}$$

这里 $\bar{g}_R(t)$ 和 $\bar{g}_I(t)$ 由式 (11.34) 定义. 为了利用级联方程组方法, 定义 $\rho_{m,n}(t)=M_{\nu_2,\nu_3}\{\bar{g}_1^m(t)\bar{g}_2^n(t)\rho_s(t)\}$, 其中

$$\begin{aligned}\bar{g}_1(t)&=\bar{g}_I(t)\\\bar{g}_2(t)&=-\int_0^t\mathrm{d}t'\frac{1}{4}\eta\omega^3\exp[-\omega_c(t-t')][\nu_2(t')+\mathrm{i}\nu_3(t')]\end{aligned}$$

易得 $\rho_{m,n}(t)$ 满足方程为

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_{m,n}=&[H_s,\rho_{m,n}]\mathrm{d}t-\mathrm{i}(m+n)\Omega\rho_{m,n}\mathrm{d}t+[f_s,\rho_{m,n}]\xi(t)\mathrm{d}t+[f_s,\rho_{m+1,n}]\mathrm{d}t\\&+\mathrm{i}n\gamma\{f_s,\rho_{m,n-1}\}\mathrm{d}t+\mathrm{i}m\rho_{m-1,n+1}\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{11.48}$$

与 11.3.1 节的情况略有不同, 方程 (11.48) 并不是完全确定性的, 因为它还含有色噪声 $\xi(t)$. 因此, 求解约化密度矩阵 $\tilde{\rho}_s(t)=M_{\nu_{2,t},\nu_{3,t}}\{\rho_{0,0}(t)\}$ 还需要对依赖于 $\xi(t)$ 的随机轨线 $\rho_{m,n}(t)$ 求统计平均.

混合随机–确定性方法的有效性取决于两个因素: 第一, 与级联方程组方法一样, 当截断数 $N_{\min}$ 较大 (对应于长记忆时间) 时, 它会因为包含过多相互耦合的级联方程使数值效率降低; 第二, 由于需要求随机轨线 $\rho_{m,n}(t)$ 的统计平均, 所以数值效率也和随机轨线 $\rho_{m,n}$ 偏离平均值的程度有关. 这一性质可以用 $\rho_{m,n}$ 的标准差粗略地反映. 实际数值计算表明, 当体系和环境耦合较强时, 标准差较大, 需要更多的随机轨线平均才能得到收敛的结果.

11.3.3　可变随机–确定性方法

混合随机–确定性方法计算耗散较弱的 Caldeira-Leggett 模型如自旋–玻色模型非常有效[7]. 它的主要成功之处在于将一部分随机场用确定性的级联方程组来处理. 由于这部分随机场对应的响应函数 $\alpha_I(t)$ 只包含一个指数型的函数, 相应的级联方程组在截断后涉及的未知项较少, 所以计算量不大. 而去掉一部分随机场极大地减小了随机轨线的标准差, 使较少的随机样本就能得到收敛的统计平均结果. 然而, 随着耗散强度的增加, 剩下的随机场 $\xi(t)$ 的强度和关联时间会增加, 这使 $\rho_{m,n}(t)$ 的标准差变大, 从而导致数值效率降低.

为了计算较强耦合下的量子耗散动力学, 作者对混合随机–确定性方法进行了改进, 得到可变随机–确定性方法 (FRD). 其基本思想为对所有随机场尽量地用级联方程组处理, 从而得到较弱的、易于随机模拟的剩余随机场.

注意到 $\xi(t)$ 是平均值为 0 的 Gauss 噪声, 其自关联函数由 $\alpha_R(t)$ 确定. 显然, $\alpha_R(t)$ 越大, $\xi(t)$ 的强度越大. 因此, 为了把噪声减弱, 必须把 $\alpha_R(t)$ 减小. 为此, 尽可能地从 $\alpha_R(t)$ 中分离出指数成分以便用级联方程组处理, 而剩余部分仍然用随机实现.

为了进一步说明, 考虑方程 (11.48). 首先, 将 $\xi(t)$ 用两个 Gauss 噪声的和替换, 即

$$\xi_t \to \xi'_t + \xi''_t \tag{11.49}$$

其中

$$\begin{cases} M(\ \xi'_t\ ) = M(\xi''_t) = 0 \\ M(\xi'_t \xi'_{t'}) = \chi'(t) \\ M(\xi''_t \xi''_{t'}) = \chi''(t) \\ M(\xi''_t \xi'_{t'}) = 0 \end{cases} \tag{11.50}$$

且要求

$$\chi'(t) + \chi''(t) = \alpha_R(t) \tag{11.51}$$

可以验证, $\xi'_t + \xi''_t$ 与 ξ_t 的平均值和自关联函数都相同. 因此, 这一替换不会改变随机轨线的统计平均 [也就是 $\tilde{\rho}_s(t)$] . 显然, 在保证式 (11.51) 成立的前提下, $\chi'(t)$ 和 $\chi''(t)$ 两个关联函数可以任选, 从而为实际计算带来极大的灵活性. 例如, 为了充分利用确定性的级联方程组方法, 选取其中的一项为

$$\chi''(t) = \gamma_2 \exp(-\Omega_2 t) + \gamma_3 \exp(-\Omega_3 t) \tag{11.52}$$

其中 $\gamma_2 \exp(-\Omega_2 t)$ 和 $\gamma_3 \exp(-\Omega_3 t)$ 可以是复值函数, 但 $\chi''(t)$ 必须是实值函数. 现

在, 可将 ξ_t'' 选为

$$\xi_t'' = \int_0^t \chi''(t-t')(\eta_{1,t'} - \mathrm{i}\eta_{2,t'})\mathrm{d}t' + \frac{1}{2}(\eta_{1,t} + \mathrm{i}\eta_{2,t}) \tag{11.53}$$

此处 $\eta_{1,t}$ 和 $\eta_{2,t}$ 是与 ξ_t' 没有关联的白噪声. 可以验证, ξ_t'' 满足式 (11.50). 将式 (11.49) 和式 (11.53) 代入式 (11.48), 有

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\mathrm{d}\rho_{m,n} = {} & [H_s, \rho_{m,n}]\mathrm{d}t - \mathrm{i}(m+n)\Omega\rho_{m,n}\mathrm{d}t + [f_s, \rho_{m,n}]\xi'(t)\mathrm{d}t + [f_s, \rho_{m+1,n}]\mathrm{d}t \\ & + [f_s, \rho_{m,n}]\left[\int_0^t \chi''(t-t')(\eta_{1,t'} - \mathrm{i}\eta_{2,t'})\mathrm{d}t' + \frac{1}{2}(\eta_{1,t} + \mathrm{i}\eta_{2,t})\right]\mathrm{d}t \\ & + \mathrm{i}n\gamma\{f_s, \rho_{m,n-1}\}\mathrm{d}t + \mathrm{i}m\rho_{m-1,n+1}\mathrm{d}t\end{aligned}$$

对 $\eta_{1,t}$, $\eta_{2,t}$ 求统计平均, 可得

$$\begin{aligned}\mathrm{i}M\{\mathrm{d}\rho_{m,n}\} = {} & [H_s, M\{\rho_{m,n}\}]\mathrm{d}t - \mathrm{i}(m+n)\Omega M\{\rho_{m,n}\}\mathrm{d}t + [f_s, M\{\rho_{m,n}\}]\xi'(t)\mathrm{d}t \\ & + [f_s, M\{h_2(t)\rho_{m,n}\}]\mathrm{d}t + [f_s, M\{h_3(t)\rho_{m,n}\}]\mathrm{d}t + [f_s, M\{\rho_{m+1,n}\}]\mathrm{d}t \\ & + \mathrm{i}n\gamma\Big\{f_s, M\{\rho_{m,n-1}\}\Big\}\mathrm{d}t + \mathrm{i}mM\{\rho_{m-1,n+1}\}\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{11.54}$$

其中

$$\begin{aligned}h_2(t) &= \int_0^t \gamma_2 \exp[-\Omega_2(t-t')](\eta_{1,t'} - \mathrm{i}\eta_{2,t'})\mathrm{d}t' \\ h_3(t) &= \int_0^t \gamma_3 \exp[-\Omega_3(t-t')](\eta_{1,t'} - \mathrm{i}\eta_{2,t'})\mathrm{d}t'\end{aligned}$$

方程 (11.54) 中未知项 $M\{h_1(t)\rho_{m,n}(t)\}$ 和 $M\{h_2(t)\rho_{m,n}(t)\}$ 满足的方程可以通过 Ito 微分推出. 一般地, 级联方程中

$$\rho_{k,l,m,n}(t) = M_{\eta_{1,t},\eta_{2,t}}\left[h_2(t)^k h_3(t)^l \rho_{m,n}(t)\right]$$

满足的随机微分方程为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\rho_{k,l,m,n} = {} & -(k\Omega_2 + l\Omega_3 + m\Omega_1 + n\Omega_1)\rho_{k,l,m,n}\mathrm{d}t - \mathrm{i}[H_s, \rho_{k,l,m,n}]\mathrm{d}t \\ & - \mathrm{i}[f_s, \rho_{k,l,m,n}]\xi_t'\mathrm{d}t - \mathrm{i}k\gamma_2[f_s, \rho_{k-1,l,m,n}]\mathrm{d}t - \mathrm{i}l\gamma_3[f_s, \rho_{k,l-1,m,n}]\mathrm{d}t \\ & + n\gamma_1\{f_s, \rho_{k,l,m,n-1}\}\mathrm{d}t + m\rho_{k,l,m-1,n+1}\mathrm{d}t - \mathrm{i}[f_s, \rho_{k,l,m+1,n}]\mathrm{d}t \\ & - \mathrm{i}[f, \rho_{k+1,l,m,n}]\mathrm{d}t - \mathrm{i}[f_s, \rho_{k,l+1,m,n}]\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{11.55}$$

当然, 最终需要确定的量为 $M_{\xi_t'}\{\rho_{0,0,0,0}(t)\}$, 即约化密度矩阵 $\tilde{\rho}_s(t)$.

使用上述公式进行数值计算时, 通过拟合参数 γ_2、Ω_2、γ_3 和 Ω_3 使 $\chi''(t)$ 尽量接近 $\alpha_R(t)$. 这样自然得到较小的 $\chi'(t) = \alpha_R(t) - \chi''(t)$, 而相应的随机场 ξ_t' 比较弱. 当然, 由于 $M\{|\xi_t'|^2\} \geqslant |\chi'(0)|$, 所以当 $|\chi'(0)|$ 较大时, ξ_t' 不可能很弱.

原则上, 式 (11.52) 中可以包含更多的指数项, 从而能够进一步减小 $\chi'(t)$, 使 ξ'_t 更弱, 有助于提高随机模拟的数值效率. 但这样做同时会使级联结构更复杂, 方程 (11.55) 截断后包含更多的项, 从而导致确定性计算的数值效率降低. 因此, 为了得到数值模拟整体效率的最优化, 在选择多少个指数项时需要权衡这两个相互矛盾的因素.

11.4　自旋–玻色模型在零温度下的耗散动力学

自旋–玻色子模型 (SBM)[40] 是一个非常重要的量子耗散模型, 它描述一个和环境耦合的自旋 -1/2 的两态量子体系 (TSS). 其中的环境是无穷多相互独立的谐振子即玻色场. 谐振子环境或玻色场可以表示一般的热库. 物理和化学中许多问题可以由两态系统描述. 例如, 自旋 -1/2 是严格的两态体系. 而对于一维双势阱体系, 当两阱之间的能垒足够高, 其低能区域运动也可以用一个 TSS 表示. 因此, SBM 是最基本的量子耗散模型之一, 研究其动力学对理解量子耗散的特征具有重要意义. SBM 的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_{sb} &= H_s + H_b + f_s g_b \\ &= -\frac{\hbar\Delta}{2}\sigma_x + \frac{\hbar\epsilon}{2}\sigma_z + \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i\omega_i^2}{2}x_i^2\right) + \frac{1}{2}\sigma_z \sum_i C_i x_i \end{aligned}$$

其中第一项表示自旋 -1/2 体系, 第二项为体系的非对称性, 第三项为热库, 最后一项为体系和热库的相互作用. 注意, Caldeira-Leggett 模型中出现的补偿项在 SBM 中被省略掉了. 这是因为 SBM 的补偿项为一常数, 对系统的动力学没有影响. 本节只讨论对称情况, 即 $\epsilon = 0$. 此外, 为了方便, 在所有讨论中 $\hbar\Delta$ 作为能量单位.

对于 SBM, 环境诱导的随机场 $\bar{g}(t)$ 由式 (11.34) 给出. 在给定温度时, $\bar{g}(t)$ 只依赖于响应函数 $\alpha(t)$ 而后者则由谱密度函数 $J(\omega)$ 确定 (见 11.2.5 节). 因此, SBM 的动力学行为不直接依赖于单个谐振子的物理参数 m_i、 ω_i 和 C_i, 而是由 $J(\omega)$ 确定.

我们只讨论物理上常用的 Ohm 型谱密度函数, 其形式为

$$J(\omega) = 2\pi\alpha\omega f_{\omega_c}(\omega) \tag{11.56}$$

式中: α 为 Kondo 参数, 表示耗散强度. 在经典极限下, Ohm 型谱密度函数对应于耗散系统的摩擦系数与频率无关的情况. 有趣的是, SBM 的动力学在 ω_c 充分大时 (称为标度极限), 通常具有某种时间标度规律. 这样, 不同 ω_c 对应的动力学只相差一个时间上的标度因子 $\Delta_r(\omega_c, \alpha)$.

作为一个简化模型, SBM 经常用于研究量子效应较强的耗散体系. 20 世纪 70 年代, Phillips 曾使用唯象 TSS 来解释低温下玻璃的反常比热容[70]. 后来实验发现, 超声会使金属玻璃中唯象 TSS 的本征态寿命显著缩短, 而绝缘体玻璃中没有这个现象. Golding 等作者用 TSS 和环境中导电电子的耦合来解释这种现象[71]. 80 年代对超导量子干涉器件 (SQUID) 的研究促使 Leggett 等从理论上详细地讨论了耗散二能级的性质[40]. SBM 与许多重要的模型都有联系. 例如, 它和特定参数区间的 Kondo 模型[72]、Ising 模型以及周期势场中的轻粒子的输运过程[22,73] 都密切相关. 由于 TSS 可以看成一个量子比特 (qubit), SBM 自然就是玻色场中的一个量子比特. 因此, SBM 在量子信息和量子控制问题中也有广泛应用[74~77]. 在物理化学中, SBM 可以用来讨论凝聚相中的电荷转移问题[22]. 由于溶剂化作用, 电子在给体和受体间移动可以看成是在双势阱的两个局部稳定态间的隧穿运动. 溶剂是一个耗散的环境, 它对电子转移速率有明显的影响.

尽管 TSS 是最简单的量子体系, 谐振子热库的行为解析可解, 但理论上研究 SBM 的准确动态行为非常困难. 目前主要通过近似手段, 或者借助数值计算来求解 SBM 的动力学.

对于 SBM , 人们最感兴趣的是给定初始态为局域态 (两个本征态的线性叠加) 的演化动力学. 对于这一问题, 已有的最重要的近似为 Leggett 等提出的非作用点近似即 NIBA[40]. 后来证明, NIBA 可以通过对经过极化子变换后的哈密顿量进行简单的微扰处理得到[78]. Leggett 等认为, NIBA 在大部分参数区间都能给出不太长时间上定性正确的结果. 在 Ohm 耗散情况下, 他们预测当 $0 < \alpha < 0.5$ 时是阻尼振荡; $\alpha = 0.5$ 时, 在时间较长时为严格的指数衰减 (Toulouse 极限); $\alpha \geqslant 1$ 时出现局域化. 他们同时指出, NIBA 在 $0.5 < \alpha < 1$, $k_bT \leqslant \hbar\Delta_r$ 时并不适用. 总之, 按照 Leggett 等的论述, 在弱耦合极限 $\alpha \to 0$ 下, NIBA 能给出准确的结果; 在 $0 < \alpha < 0.5$ 时, 它给出的结果定性正确; 在 $\alpha = 0.5$ 时, NIBA 可以给出严格的渐进衰减速率

$$k = -\omega_c \lim_{t \to t_c} \frac{\mathrm{d} \ln[\sigma_z(t)]}{\mathrm{d}t}$$

式中: t_c 为一个充分长的时间; $\sigma_z(t) = \mathrm{Tr}\{\sigma_z \tilde{\rho}_s(t)\}$ 为 σ_z 的平均值. 在 $0.5 < \alpha < 1$ 时, NIBA 结果的正确性不能保证.

除了微扰展开 (见文献 [79])、累积展开[80]、变分法[81] 等经典方法以外, 一些新的理论 (如共形场理论[82]) 也被应用于 SBM 的研究. 尽管如此, 现有的理论方法并没有完全解决 SBM 在整个参数区间的动力学问题.

数值计算提供了另一种研究 SBM 动力学的途径. 和理论近似方法相比, 它的优势在于能给出数值上准确的结果. 常见的计算方法主要是数值路径积分. 由于路径积分在数值实现时是高维积分, 所以只能使用 Monte Carlo 方法来求解. 这一

方法的问题是统计偏差随时间增长而迅速增大. 虽然经过一定的改善[42], 但仍然难以计算零温下大高频截断、较强耦合 ($\alpha > 0.5$)、较长时间的动力学. Nancy 等发展的准绝热路径积分[41] 方法使用确定性的传播子计算路径积分, 适用于计算弱耗散、长时间的动力学. Stockburger 和合作者发展了 Feynman 和 Vernon 的思想[38], 利用 Hubbard-Stratonovich 变换将影响泛函的实部解释为经典随机场的平均[55]. 他们还进一步将这种方法扩展到影响泛函的虚部, 证明了约化密度矩阵为随机 Liouville 方程解的平均[57]. 这种方法非常容易编程实现, 在计算 SBM 动力学时可以处理有长时记忆效应的环境[64]. 其他能够用于计算 SBM 动力学的数值方法还包括多层含时 Hartree 方法[83] 和数值重整化群方法[84,85] 等. 以上两种方法都只能采用离散或有限的谐振子构成的环境.

作者利用 MRD 和 FRD 计算了 SBM 零温度下 $\sigma_z(t)$ 随时间的变化. 其中选取代数截断 [式 (11.44)] 的 Ohm 型谱密度函数. 通过这两种方法可以模拟 Kondo 参数在 $0 \leqslant \alpha \leqslant 0.8$ 时的准确实时动力学. 计算表明, α 接近 0 时, MRD 与 NIBA 的结果非常接近. 图 11-8 显示了 $\alpha = 0.1$ 的情况. 注意, 图 11-8 中为重新标度过的时间, 标度因子 $\Delta_r = \Delta \left(\dfrac{\Delta}{\omega_c}\right)^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}$. 重整化理论预言, 在达到标度极限即 ω_c 足够大时, 对应于不同 ω_c 的动力学随标度时间的变化趋于一致. 图 11-8 即反映了动力学标度率的存在. 可以看出, 当 $\omega_c = 10\Delta$ 时就接近了标度极限. 图 11-8 中 NIBA 的结果① 是使用 $\omega_c = 10$ 计算的, 由于 NIBA 用不同 ω_c 得到的结果在乘以标度因子之后几乎完全一样, 所以只画出一个. 显然, NIBA 在弱耗散情况下是非常好的近似. 图 11-9~ 图 11-11 给出了 $\alpha = 0.2 \sim 0.4$ 的动力学. 可见, 随着 α 增加, 振荡衰

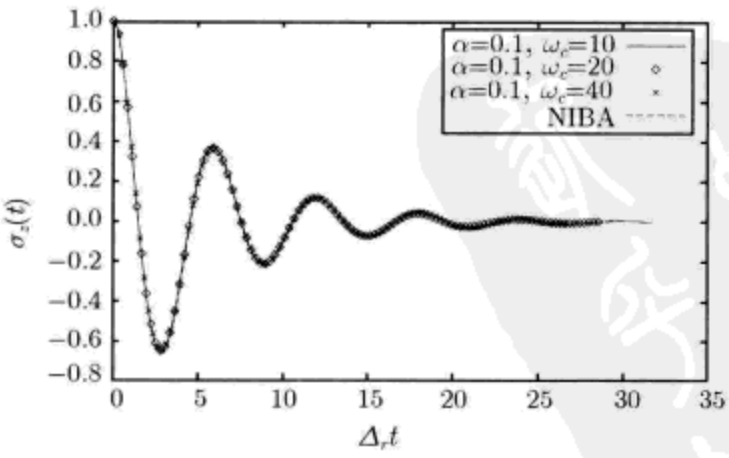


图 11-8　自旋-玻色模型零温动力学: $\alpha = 0.1$. 近似的 NIBA 与准确的 MRD 给出相同的结果

① 通过计算积分 $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sigma_z(t) = -\displaystyle\int_0^t \mathrm{d}s F(t-s)\sigma_z(t)$ 得到. 其中 $F(t) = \cos[Q_1(t)]\exp[-Q_2(t)]$, $Q_1(t) = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}\omega J(\omega)\sin(\omega t)/\omega^2$, $Q_2(t) = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}\omega J(\omega)\coth(\beta\omega/2)(1-\cos(\omega t))/\omega^2$.

减加快. 而且, Δ_r 标度规律仍然成立. NIBA 给出了与 MRD 数值计算定性符合的结果.

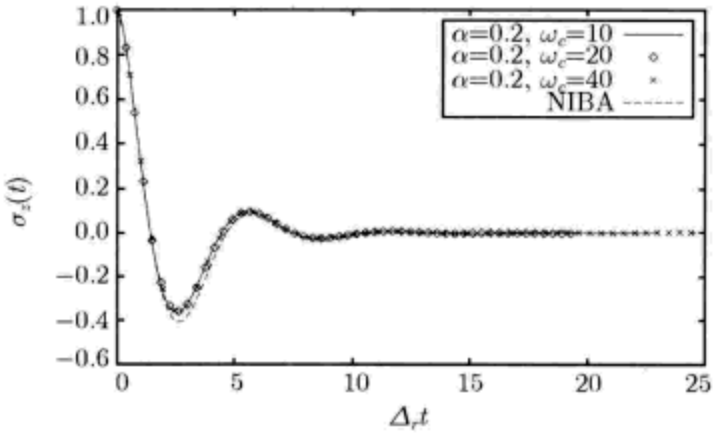


图 11-9 自旋–玻色模型零温动力学: $\alpha = 0.2$. 与 MRD 相比, NIBA 给出较慢振荡衰减的动力学

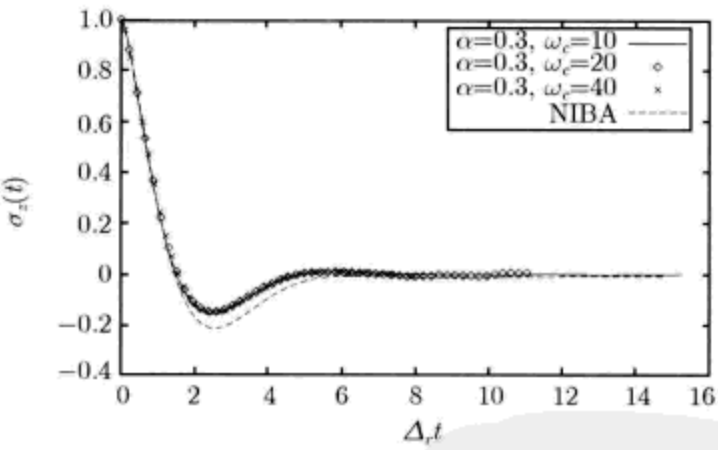


图 11-10 自旋–玻色模型零温动力学: $\alpha = 0.3$. NIBA 结果和 MRD 模拟基本一致

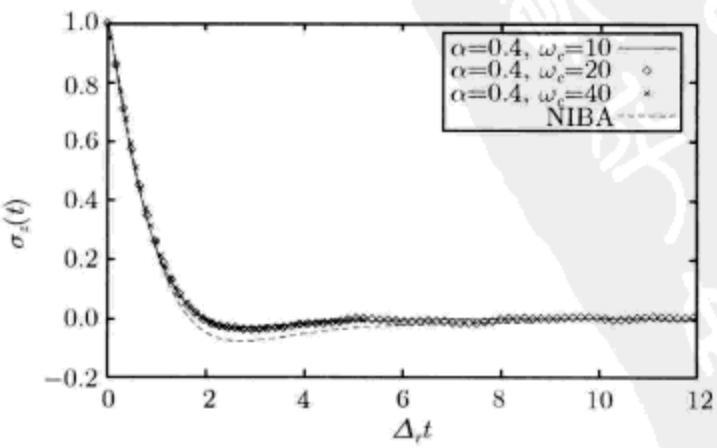


图 11-11 自旋–玻色模型零温动力学: $\alpha = 0.4$. NIBA 结果和 MRD 模拟基本一致

图 11-12 显示了用 MRD 计算的 $\alpha = 0.5$ 时的动力学. 除了在非常短的时间范围 ($t = 0$ 附近), $\sigma_z(t)$ 都接近指数衰减. 而且, ω_c 越大, 越接近严格的指数规律, 与理论预言的 Toulouse 极限完全一致. 拟合出的渐进衰减速率为 1.454 , 和 NIBA 结果相同. 使用 FRD 可以得到与 MRD 相同的结果 (图 11-13), 但需要较少的时间.

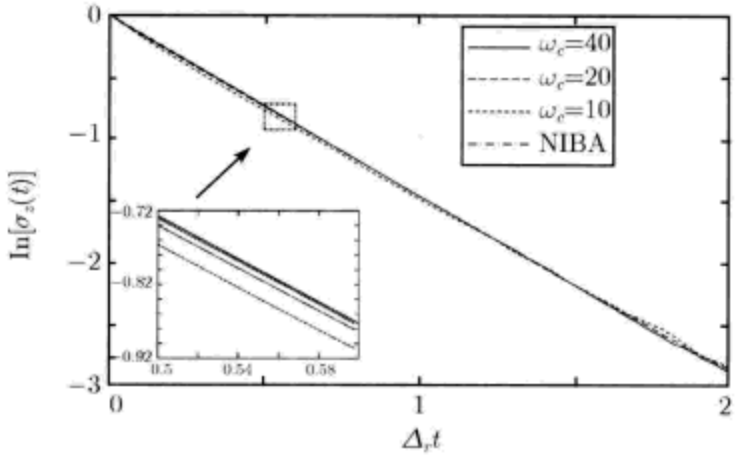


图 11-12　自旋–玻色模型零温动力学: $\alpha = 0.5$. 当 ω_c 变大时, $\ln \sigma_z(t)$ 接近一条直线, 表明 $\sigma_z(t)$ 在标度极限下为指数衰减. 此结果验证了理论预言的 Toulouse 极限. NIBA 在此情况下也是准确的

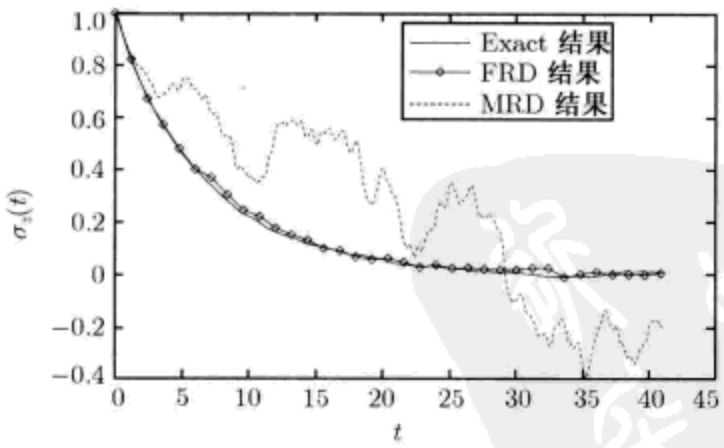


图 11-13　FRD 和 MRD 计算结果的比较 (各运算 5s): $\alpha = 0.5$, $\omega_c = 10$. 标注 Exact 的是 MRD 方法统计收敛的结果. 尽管 FRD 计算每一条随机轨线的时间要比 MRD 长, 但是由于它的统计偏差更小, 数值效率更高

纯去相位的 SBM , 即 $\Delta = 0$ 的情况可以严格求解. 因此, 可用于验证数值模拟的有效性. 图 11-14 显示了强耦合情况下 ($\alpha = 0.75$) FRD 计算与严格解析解的比较, 表明 FRD 的确是一种可靠的方法. 因此, 下面模拟强耗散 SBM ($\Delta \neq 0$) 的动

力学都采用 FRD 方法. 图 11-15~ 图 11-20 给出了 $\alpha = 0.6, 0.75, 0.8$ 时的结果. 数值结果显示, $\sigma_z(t)$ 按指数规律衰减. 在标度极限, 即 ω_c 很大时, 时间以 $1/\omega_c$ 标度, 与 $\alpha = 0.5$ 的情况相同. 此结果还不能用现有的理论解释. 需要指出的是, NIBA 只在短时间内和 FRD 数值模拟定性符合. 在长时间时, 两者有极大的差别, 因为前者给出的时间标度为 Δ_r.

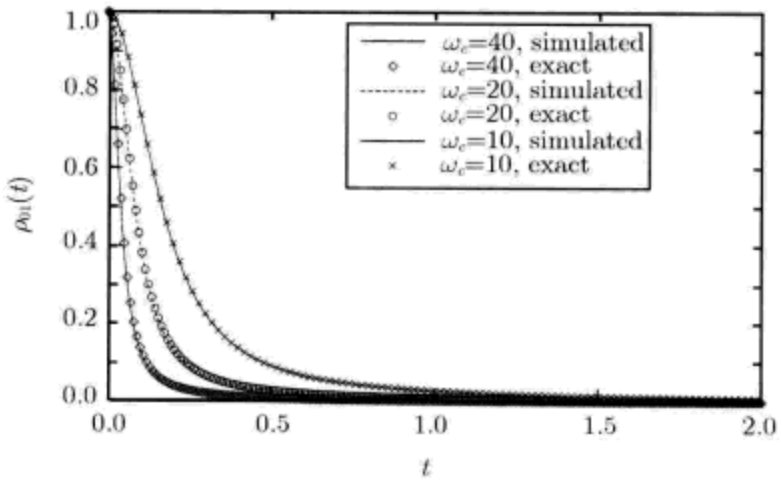


图 11-14 纯去相位自旋–玻色模型 ($\Delta = 0$) 零温时的严格解析解和数值解的比较: $\alpha = 0.75$. 标注 "exact" 的是严格结果, 即 $\rho_{01}(t) = \exp[-\Gamma(t)]\rho_{01}(0)$, $\Gamma(t) = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\Big[J(\omega)\coth\Big(\frac{\beta\omega}{2}\Big)\frac{(1-\cos(\omega t))}{\omega^2}\Big]$. 标注 "simulated" 的是 FRD 计算结果. 可见, FRD 数值结果和解析解相同

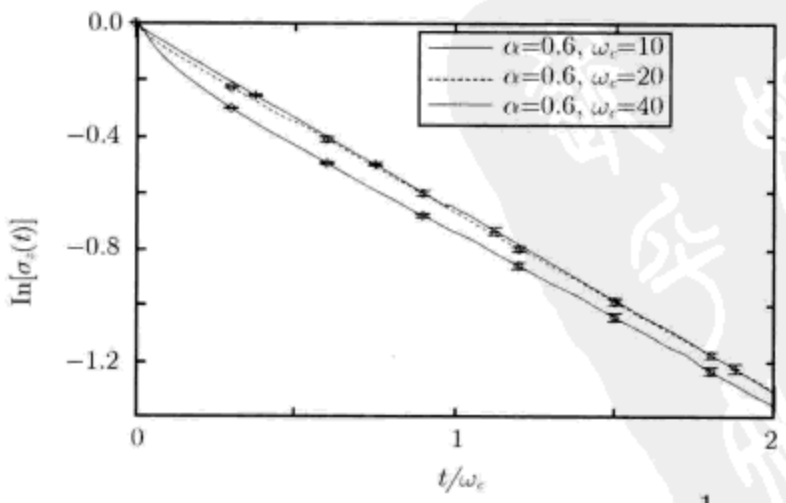


图 11-15 自旋–玻色模型零温动力学: $\alpha = 0.6$. 时间标度因子为 $\dfrac{1}{\omega_c}$. 所有图中标出的误差估计由 $\delta = \dfrac{\sigma}{\sqrt{N}}$ 得到, 其中 σ 是统计标准偏差, N 是随机样本数

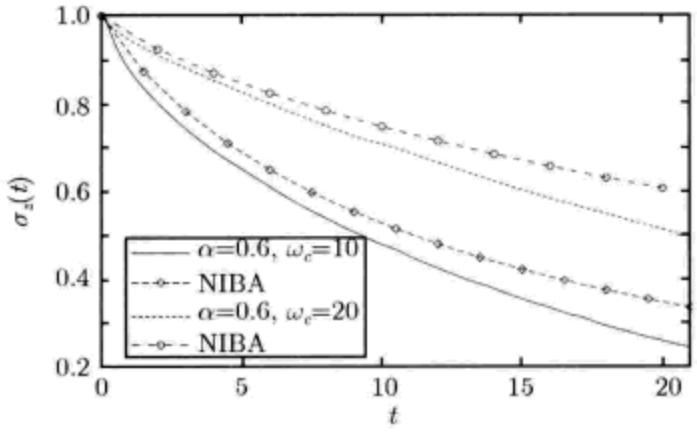


图 11-16　自旋–玻色模型零温动力学 FRD 和 NIBA 结果的比较：$\alpha = 0.6$. 可以看出，NIBA 结果衰减较慢, 只在时间很短时可靠

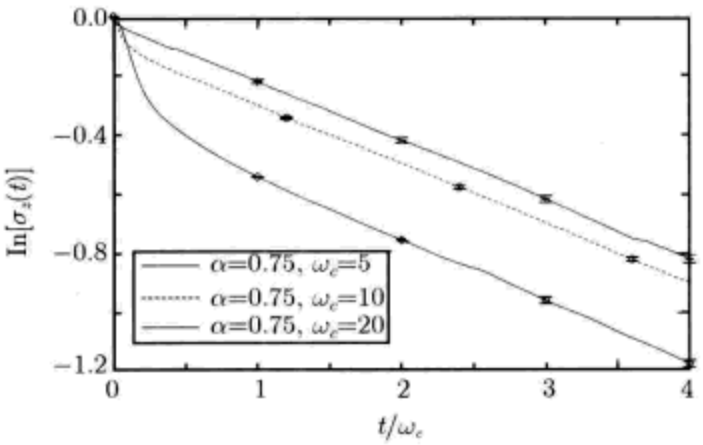


图 11-17　自旋–玻色模型零温动力学：$\alpha = 0.75$. $\sigma_z(t)$ 仍然依指数规律衰减, 时间标度还是 $1/\omega_c$

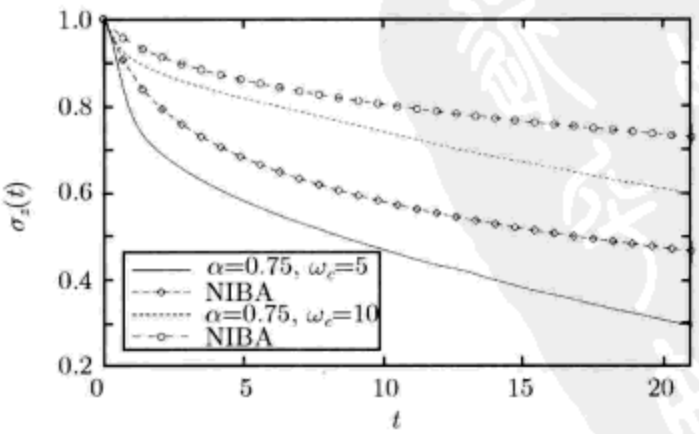


图 11-18　自旋–玻色模型零温动力学 FRD 和 NIBA 结果的比较：$\alpha = 0.75$. 可以看出, NIBA 和 FRD 的结果差异较大

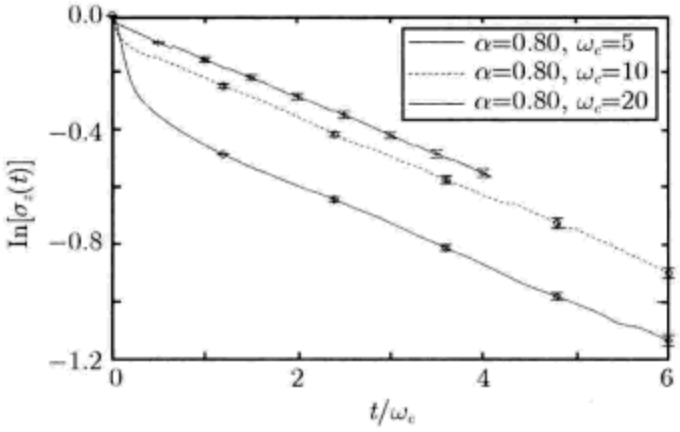


图 11-19 自旋–玻色模型零温动力学：$\alpha = 0.8$. $\sigma_z(t)$ 按照指数规律衰减, 时间标度 $\dfrac{1}{\omega_c}$ 不变

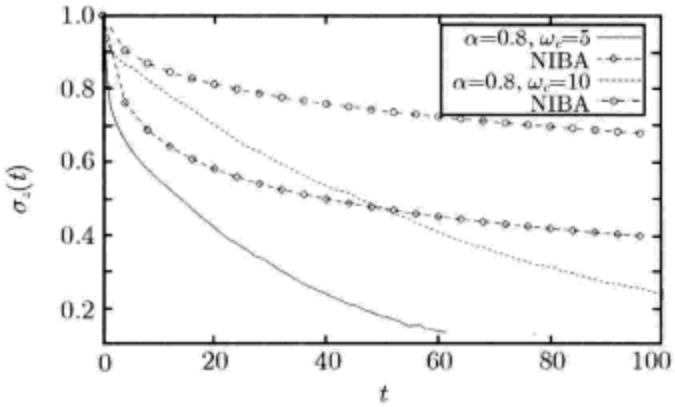


图 11-20 自旋–玻色模型零温动力学 FRD 和 NIBA 结果的比较：$\alpha = 0.8$. 可见, NIBA 和 FRD 的结果明显不同

图 11-21 显示了指数衰减的速率 k 同耗散强度 α 的关系. 可以看出, 衰减速率随

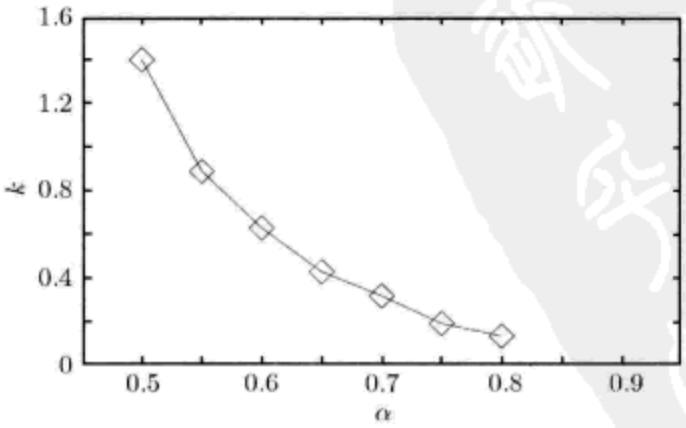


图 11-21 衰减速率 k 对 Kondo 参数 α 的依赖关系. 其中 k 是用 $\exp\left(-k\dfrac{t}{\omega_c}\right)$ 拟合 $\sigma_z(t)$ 得到的. 显然, k 随着 α 的增大而单调减小

着耗散强度的增大而单调减小. 这一结果尚待理论的进一步研究和阐明. 不过, 它同 α 增大到 1 时, $\sigma_z(t)$ 变为局域化 (相应的衰减速率为零) 这一已知结论相符合.

当 α 再大时, FRD 方法同样也出现难以收敛这一严重问题. 虽然 FRD 模拟的每条随机轨线在大部分区域涨落不大, 但偶尔出现的大幅度跳跃造成统计收敛的困难. 这也是难以计算 α 接近或大于 1 时 SBM 动力学的根本原因.

11.5　总结和展望

量子开放体系的随机描述提供了使用随机场来严格描写耗散体系动力学的理论方法. 对于 Caldeira-Leggett 模型, 环境由与体系线性耦合的谐振子构成, 其在随机场作用下的运动可以解析求出. 在此情况下, 环境对体系的影响等价于随机 Gauss 场. 因此, 约化密度矩阵可以严格表示为一随机体系密度矩阵的平均. 直接使用随机描述, 即求解随机密度矩阵方程然后进行系综平均一般来说数值效率较低. 如果对所有的噪声直接求平均, 利用 Ito 微分的性质, 可以得到完全确定性的级联方程组. 确定性方法在响应函数可以用少数几个指数型函数拟合的情况下数值效率很高. 然而, 对零温的 Caldeira-Leggett 模型, 由于环境有长时间的记忆效应 (随时间的衰减慢), 响应函数难以用少数几个指数型函数拟合, 所以级联方程组并不适用. 一般来说, 响应函数的虚部 (对应于量子效应) 衰减得较快, 可用级联方程组处理. 对衰减慢的实部则用随机场描写, 这就是 MRD 的基本思想. 对 SBM 的实际应用表明, MRD 方法可以准确地模拟中等耦合强度 ($\alpha \leqslant 0.5$) 情况下的动力学. 如果将实部的一些指数成分也分离出来用级联方程组处理, 而剩下的部分用随机场表示, 则就是可变随机–确定性的 FRD 方法. FRD 方法减弱了随机场的强度, 在较强的耦合下可以提高统计收敛性. 本章讨论了上面几种方法的理论和数值实现, 并利用这几种方法计算了具 Ohm 耗散 SBM 的零温动力学 (有关数值实现的算法问题可参考周匀的博士论文). 对 $\alpha \leqslant 0.5$ 的情况, 数值模拟得到和 NIBA 接近的结果, 也验证了理论预言的时间标度: $\Delta_r = \Delta\left(\dfrac{\Delta}{\omega_c}\right)^{\frac{\alpha}{1-\alpha}}$. 对于 $\alpha > 0.5$, 发现 $\sigma_z(t)$ 为速率动力学, 即其值随时间呈指数衰减, 且满足另一种时间标度: $\dfrac{1}{\omega_c}$. 已有的理论还不能解释这一数值模拟结果.

量子开放体系的随机描述本质上建立了计算耗散体系动力学的理论框架. 它具有概念简单、数值实现方便等优点. 目前其应用还局限于由与体系有线性相互作用的谐振子构成的热库即 Caldeira-Leggett 模型. 对于实际物理问题, 环境部分可能包含非谐振子, 耦合也不一定是线性的. 随机描述方法原则上能够处理一般的环境模型和非线性的耦合方式. 但如何才能得到简单、高效的数值模拟方案仍然是需要研究的问题. 例如, 处理比较复杂的环境可以考虑半经典近似 (见第 9 章), 这样,

随机描述的实际应用范围会更广.

统计收敛性差是制约随机方法的根本问题. 在随机形式的基础上发展数值效率更高的方案仍然是一个极具挑战的问题. 可以发展求解随机微分方程的高效算法以减小数值误差或进一步优化程序, 但这样做难以使计算效率大幅度提高. 因此, 最重要的仍然是探索有效的部分平均方法. 例如, 可以在相互作用表象下求解随机微分方程, 也可以继续寻找处理其他形式 (非指数型) 响应函数的级联方程组方法, 以避免级联方程组数目迅速增长 (图 11-5).

总之, 随机场理论方法是研究量子耗散体系的动力学的一个有效工作, 它具有广泛适用性. 在其基础上发展起来的数值方法已经用于解决基本且极为困难的 SBM 零温动力学. 而且, 这一方法也已经用于量子耗散体系的热力学性质研究并得到很好的结果 (可参考杨帆的学士论文). 当然, 随着随机场方法的不断发展和完善, 它有望成为研究复杂体系量子特征的有效的理论手段和数值模拟技术.

致谢　感谢国家自然科学基金委员会、科学技术部和中国科学院对本工作的支持.

附录　随机过程、随机微积分的一些基本概念

下面只简要介绍随机过程和随机微积分的一些简单概念. 详细的讨论参见文献 [13]、[14]、[86]).

随机变量是定义在概率空间 Ω 上的可测函数

$$X(\omega), \quad \omega \in \Omega$$

并由概率空间的概率测度诱导出分布函数. 直观而言, 实值的随机变量是在实数集 $\mathbf{R}$ 上随机取值的变量, 并可以用定义在实数集上的分布函数确定其落在某个实数区间的概率.

如果一个矢量的分量都是随机变量:

$$\boldsymbol{X}(\omega) = (X_1(\omega), X_2(\omega), \cdots, X_n(\omega))$$

并且也在 $\mathbf{R}^n$ 上定义有相应的概率测度, 则是一个随机矢量. 随机矢量在某个区间 $B \in \mathbf{R}^n$ 内的概率可以由概率密度函数

$$f(\boldsymbol{x}) = f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

在 B 上的积分得到.

随机矢量的特征函数定义为概率密度函数的 Fourier 变换, 即

$$\Phi(\boldsymbol{t}) = \Phi(t_1, t_2, \cdots, t_n)$$

$$
\begin{aligned}
&= \int_{\mathbf{R}^n} \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_n f(x_1,x_2,\cdots,x_n)\exp[\mathrm{i}(t_1x_1+t_2x_2+\cdots+t_nx_n)] \\
&= M\{\exp[\mathrm{i}(t_1x_1+t_2x_2+\cdots+t_nx_n)]\}
\end{aligned}
$$

式中：M 为统计平均. 因此, 特征函数包含了概率密度函数的全部信息.

Gauss 型的随机矢量是指具有特征函数

$$
\Phi(\boldsymbol{t}) = \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\ell,j}\sigma_{\ell j}t_\ell t_j + \mathrm{i}\sum_\ell \mu_\ell t_\ell\right)
$$

的随机矢量. 这里, $\sigma_{\ell j}$ 是一个正定对称矩阵的矩阵元. Gauss 型随机矢量完全由它的平均值 $M\{x_i\}$ 和二阶关联 $M\{x_ix_j\}$ 确定. 此性质可以直接由

$$
\begin{aligned}
&M\{x_i\} = -\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t_i}\Phi(t_1=0,t_2=0,\cdots,t_n=0) = \mu_i \\
&M\{(x_i-\mu_i)(x_j-\mu_j)\} = \sigma_{ij}
\end{aligned}
$$

看出. 容易验证, Gauss 型随机矢量各个分量的线性组合也是 Gauss 型随机变量.

随机过程是随机矢量的推广. 如果对每个 $t\in T$, 其中 $T\subset\mathbf{R}$ 是某个指标集, $X_t(\omega)$ 都对应于一个随机变量的话, 随机变量族 $X_t(\omega)$ 是一个随机过程. 随机过程也要求相应的概率测度存在.

一个随机过程 $X_t(\omega)$, $t\in\mathbf{R}$, 如果对任意有限个指标 t_1, $t_2,\cdots,t_n$, 随机矢量 $(X_{t_1},X_{t_2},\cdots,X_{t_n})$ 是 Gauss 型随机矢量, 则称为 Gauss 过程. 连续 Gauss 过程是 Gauss 型随机矢量的推广, Gauss 型随机矢量的许多性质可以推广到连续的 Gauss 过程. 例如, Gauss 过程也可以由平均值 $M\{x_t\}$ 和二阶关联 $M\{x_tx_s\}$ 完全刻画.

Wiener 过程或 Brown 运动, $W_t(\omega)$, $t\in T$ (T 是 $\mathbf{R}$ 上的区间) 是一种特殊的 Gauss 过程, 它满足：对任意 $t_1<t_2<\cdots<t_n$, 随机增量

$$
W_{t_2}-W_{t_1},\quad W_{t_3}-W_{t_2},\quad\cdots,\quad W_{t_n}-W_{t_{n-1}}
$$

是独立的随机变量, W_t-W_s , $t>s$ 具有 Gauss 型的分布函数

$$
f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t-s)}}\exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2(t-s)}\right]
$$

并且以概率唯一处处连续. Wiener 过程是不可导的, 但它的增量

$$
\mathrm{d}W_t = W_{t+\mathrm{d}t} - W_t
$$

可以形式地写为

$$
\mathrm{d}W_t = \mu_t\mathrm{d}t
$$

由 Wiener 过程的性质可以直接验证 $M\{\mathrm{d}W_t\}=0$, $M\{(\mathrm{d}W_t)^2\}=\mathrm{d}t$. 这里, μ_t 是白噪声, 满足 $M\{\mu_t\}=0$ 以及 $M\{\mu_t\mu_s\}=\delta(t-s)$.

随机过程的积分结果与定义有关. 例如, 考虑形如

$$\int_{t_0}^{t_e} G(t)\mathrm{d}W_t$$

的积分, 这里 W_t 是 Wiener 过程. 类似普通积分, 可以将区间 $[t_0,t_e]$ 划分成小区间 $[t_0,t_1]$, $[t_1,t_2]$, $\cdots$, $[t_{n-1},t_e]$, 其中 $t_0\leqslant t_1\leqslant t_2\leqslant\cdots\leqslant t_e$. 积分定义为求和

$$\sum_{i=1}^{n} G(\tau_i)(W_{t_i}-W_{t_{i-1}})$$

在 $n\to\infty$ 时的极限, τ_i 位于区间 $[t_{i-1},t_i]$. 如果 W_t 是确定性函数, 如何选取 τ_i 不影响积分的结果. 但如果 W_t 是 Wiener 过程, 将 τ_i 选为 t_{i-1} 或 $\dfrac{1}{2}(t_{i-1}+t_i)$ 则得到不同的结果. 按照前一种方式定义的积分就是 Ito 积分. 对于 Ito 积分, 可以证明

$$\int_{t_0}^{t_e}\mathrm{d}W_t^{2+N}G(t)=\begin{cases}\displaystyle\int_{t_0}^{t_e}\mathrm{d}tG(t), & \text{如果}N=0\\ 0, & \text{如果}N>0\end{cases}$$

所以形式上可以写为

$$\mathrm{d}W_t^2=\mathrm{d}t$$
$$\mathrm{d}W_t^N=0,\quad \text{当 } N>2$$

因此, Wiener 过程的微分应该考虑到二阶. 类似地, 对几个 Wiener 过程也可以验证 $W_{i,t}$, $W_{j,t}$ 有

$$\mathrm{d}W_{i,t}\mathrm{d}W_{j,t}=\delta_{i,j}\mathrm{d}t$$

考虑随过程

$$\mathrm{d}X(t)=\mu(t)\mathrm{d}t+\sigma(t)\mathrm{d}W_t$$

考虑 $X(t)$ 的函数 $f(X(t))$. 利用上面的分析, 则可求出其微分为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}f(X(t))&=f'(X(t))\mathrm{d}X(t)+\frac{1}{2}f''(X(t))\mathrm{d}X(t)\mathrm{d}X(t)\\&=\left[f'(X(t))\mu(t)+\frac{1}{2}f''(X(t))\sigma^2(t)\right]+f'(X(t))\sigma(t)\mathrm{d}W_t\end{aligned}$$

这就是著名的 Ito 公式, 也是在量子耗散随机描述中常用的基本公式.

参 考 文 献

[1] Berne B J, Ciccotti G, Coker D F. Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. Singapore: World Scientific, 1998

[2] Schwartz S D. Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000

[3] Nitzan A. Chemical Dynamics in Condensed Phases. Oxford: Oxford University Press, 2006

[4] Shao J. Journal of Chemical Physics, 2004, 120:5053

[5] Shao J. Chemical Physics, 2006, 322:187

[6] Yan Y, Fan Y, Yu L et al. Chemical Physics Letters, 2004, 395:216

[7] Zhou Y, Yan Y, Shao J. Europhysics Letters, 2005, 72:334

[8] Zhou Y, Shao J. Journal of Chemical Physics, 2008, 128:034106

[9] Althorpe S C, Clary D C. Annual Review of Physical Chemistry, 2003, 54:493

[10] Einstein A. Annalen der Physik, 1905, 17:549

[11] Smoluchowski M V. Annalen der Physik, 1906, 21:757

[12] Langevin P. Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1908, 146:530

[13] Øksendal B. Stochastic Differential Equations. 6th ed. Berlin: Springer, 2005

[14] Gardiner C W. Handbook of Stochastic Methods. 3rd ed. Berlin: Springer, 2004

[15] Kleinert H. Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Finacial Markets. 4th ed. Singapore: World Scientific, 2004

[16] Kramers H A. Physica, 1940, 7:284

[17] Hänggi P, Talkner P, Borkovec M. Review of Modern Physics, 1990, 62:251

[18] Hänggi P, Fleming G. Activated Barrier Crossing. Singapore: World Scientific, 1992

[19] Voth G A, Hochstrasser R M. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100:13034

[20] 曾谨言. 量子力学 (卷 2). 北京: 科学出版社, 2000

[21] Blum K. Density Matrix Theory and Applications. New York: Plenum Press, 1996

[22] Weiss U. Quantum Dissipative Systems. 2nd ed. Singapore: World Scientific, 1999

[23] Breuer H P, Petruccione F. The Theory of Open Quantum Systems. Oxford: Oxford University Press, 2002

[24] Caldirola P. Nuovo Cimento, 1941, 18:393

[25] Kanai E. Progress of Theoretical Physics, 1948, 3:440

[26] Kostin M D. Journal of Chemical Physics, 1972, 57:3589

[27] Dekker H. Physical Review A, 1977, 16:2126

[28] Louisell W H. Quantum Statistical Properties of Radiation. New York: Wiley, 1973

[29] Nakajima S. Progress of Theoretical Physics, 1958, 20:948

[30] Zwanzig R. Journal of Chemical Physics, 1960, 33:1338

[31] Shibata F, Takahashi Y, Hashitsume N. Journal of Statistical Physics, 1977, 17:171

[32] Grabert H. Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics. Berlin: Springer, 1982

[33] Caldeira A O, Leggett A J. Annals of Physics, 1983, 149:374

[34] Caldeira A O, Leggett A J. Physica, 1983, 121A:587

[35] Zwanzig R. Nonequilibrium Statistical Mechanics. New York: Oxford University Press, 2001

[36] Ford G W, Kac M. Journal of Statistical Physics, 1987, 46:803

[37] Ford G W, Kac M. Physical Review A, 1988, 37:4419

[38] Feynman R P, Vernon F L. Annals of Physics, 1963, 24:118
[39] Feynman R P, Hibbs A R. Quantum Mechanics and Path Integrals. New York: McGraw-Hill, 1965
[40] Leggett A J, Chakravarty S, Dorsey A T, et al. Reviews of Modern Physics, 1987, 59:1
[41] Makri N. Journal of Mathematical Physics, 1995, 36:2430
[42] Egger R, Mak C H. Physical Review B, 1994, 50:15210
[43] Mak C H, Egger R. Advances in Chemical Physics, 1996, 93:39
[44] Gisin N, Percival I C. Journal of Physics A, 1992, 25:5677
[45] Schack R, Brun T A, Percival I C. Journal of Physics A, 1995, 28:5401
[46] Percival I C. Quantum State Diffusion. Cambridge: Cambridge University Press, 1998
[47] Diosi L. Journal of Physics A, 1988, 21:2885
[48] Dalibard J, Castin Y, Molmer K. Physical Review Letters, 1992, 68:580
[49] Dum R, Parkins A S, Zoller P et al. Physical Review A, 1992, 46:4382
[50] Breuer H P. Physical Review A, 2004, 69:022115
[51] Stratonovich R L. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1957, 115:1097
[52] Hubbard J. Physical Review Letters, 1959, 3:77
[53] Juillet O, Chomaz P. Physical Review Letters, 2002, 88:142503
[54] Shopova D V, Uzunov D I. Physics Reports, 2003, 379:1
[55] Stockburger J T, Mak C H. Physical Review Letters, 1998, 80:2657
[56] Stockburger J T, Mak C H. Journal of Chemical Physics, 1999, 110:4983
[57] Stockburger J T, Grabert H. Chemical Physics, 2001, 268:249
[58] Stockburger J T, Grabert H. Physical Review Letters, 2002, 88:170407
[59] Trotter H F. Proceedings of the American Mathematical Society, 1959, 10:545
[60] Shilov G E. Integral, Measure, and Derivative: A Unified Approach. Dover Publications, 1977
[61] Gatarek D, Gisin N. Journal of Mathematical Physics, 1991, 32:2152
[62] Ghirardi G C, Pearle P, Rimini A. Physical Review A, 1990, 42:78
[63] Leggett A J. Physical Review B, 1984, 30:1208
[64] Stockburger J T. Chemical Physics, 2004, 296:159
[65] Tanimura Y, Kubo R. Journal of the Physical Society of Japan, 1989, 58:101
[66] Tanimura Y, Wolynes P G. Physical Review A, 1991, 43:4131
[67] Ishizaki A, Tanimura Y. Journal of the Physical Society of Japan, 2005, 74:3131
[68] Xu R X, Cui P, Li X Q et al. Journal of Chemical Physics, 2005, 122:041103
[69] Xu R X, Yan Y J. Physical Review E, 2007, 75:031107
[70] Phillips W A. Journal of Low Temperature Physics, 1972, 7:351
[71] Golding B, Graebner J E, Kane A B et al. Physical Review Letters, 1978, 41:1487
[72] Guinea F, Hakim V, Muramatsu A. Physical Review B, 1985, 32:4410
[73] Anderson P W, Yuval G. Journal of Physics C, 1971, 4:607
[74] Palma G M, Suominen K A, Ekert A K. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1996, 452:567
[75] Makhlin Y, Schon G, Shnirman A. Reviews of Modern Physics, 2001, 73:357
[76] Chiorescu I, Nakamura Y, Harmans C J P M et al. Science, 2003, 299:1869
[77] Jirari H, Potz W. Europhyics Letters, 2007, 77:50005
[78] Aslangul C, Pottier N, Saint-James D. Journal de Physique, 1986, 47:1657

[79] Cheche T O, Lin S H. Physical Review E, 2001, 64:061103
[80] Reichman D R, Brown F L H, Neu P. Physical Review E, 1997, 55:2328
[81] Amann A. Journal of Chemical Physics, 1992, 96:1317
[82] Lesage F, Saleur H. Physical Review Letters, 1998, 80:4370
[83] Wang H B. Journal of Chemical Physics, 2000, 113:9948
[84] Bulla R, Lee H J, Tong N H et al. Physical Review B, 2005, 71:045122
[85] Anders F B, Schiller A. Physical Review B, 2006, 74:245113
[86] 王梓坤. 随机过程论. 北京: 科学出版社, 1978

第 12 章　量子耗散动力学理论介绍

徐瑞雪　严以京

本章介绍量子耗散动力学的基本理论, 希望能以有限的篇幅为不熟悉量子耗散理论的读者打通一扇门. 本章首先介绍线性响应理论和相关函数, 接下来回顾路径积分方法. 从影响泛函路径积分出发通过对时间求微分可以得到正则 Gauss 统计下严格的量子耗散动力学方程. 我们首先以 Brown 振子体系为例推导它的量子主方程并讨论量子耗散理论的一些基本问题, 最后推导任意体系非 Markov 耗散下的耦合运动方程组.

12.1　引　　言

对于仅含有几个自由度的简单体系, 它的状态可以通过 Schrödinger 方程来确定. 实际的体系譬如溶液中的化学反应往往包含宏观量级 (10^{23}) 的自由度, 在这种情况下, 求解 Schrödinger 方程是不可能的, 而且也是不必要的. 人们所感兴趣的常常只是整个系统中的一小部分, 仅包含少数的几个自由度, 我们可以把它们挑出来作为体系严格处理, 而余下的则看成是体系所处的环境并只考虑它对体系的影响. 环境在某一温度 T 处于热力学平衡态, 对体系的影响具有统计性质, 因而又称为热库. 一般来说, 体系–环境相互作用的统计行为使体系从任何初态最终趋于热平衡, 这一动力学过程就称为耗散. 量子耗散不仅指能量的耗散, 也包括量子相干性的耗散, 即所谓的去相干作用. 由以上介绍可知, 耗散的研究与系统的约化描述 (即体系与环境的区分) 紧密关联. 耗散理论的研究内容就是在环境作用下的约化体系的运动规律.

量子耗散理论的发展涉及很多科学领域, 如核磁共振[1]、量子光学[2]、固体物理[3]、数理物理学[4]、非线性光谱[5]和化学物理[6~20]等. 量子耗散理论的关键量是约化密度算符, 定义为 $\rho \equiv \mathrm{tr}_{\mathrm{B}}\rho_{\mathrm{T}}$. 这里 ρ_{T} 是体系与环境的总的密度算符, 其动力学是由体系与环境的总的哈密顿量 $H_{\mathrm{T}} = H + h_{\mathrm{B}} + H'$ 决定的, 即 $\mathrm{i}\hbar\dot{\rho}_{\mathrm{T}} = [H_{\mathrm{T}}, \rho_{\mathrm{T}}]$. 在本章, 我们用 ρ 表示约化密度算符, H 表示约化体系的哈密顿量, Tr 表示只对体系空间求迹, tr_{B} 表示只对热库空间求迹, h_{B} 代表热库哈密顿量, H' 代表体系–热库相互作用. 由于任一体系的力学量 A 的期望值总可表示为

$$\langle A\rangle \equiv \mathrm{Tr}_{\mathrm{total}}(A\rho_{\mathrm{T}}) = \mathrm{Tr}[\mathrm{tr}_{\mathrm{B}}(A\rho_{\mathrm{T}})] = \mathrm{Tr}(A\rho) \tag{12.1}$$

即由约化密度算符来决定, 所以约化密度算符的动力学即量子耗散理论是研究复杂体系动力学性质的基础.

当前量子耗散理论发展的重要问题之一是描述在外场影响下体系–环境具有较强相互作用的非 Markov 耗散动力学过程. 低阶量子耗散理论及其应用 [21,22] 已经显示对量子耗散动力学的描述需正确处理外场驱动与非 Markov 耗散之间的耦合效应. 作为严格方法, 路径积分 [6~9,23] 通过影响泛函描述环境的影响以及耗散与外场的耦合, 但是由于在数值计算上的繁冗而只能应用于个别体系. 对路径积分求时间导数可以建立严格意义上的微分运动方程组 [7,24~30], 从而在数值应用上具有更大的效率和灵活性, 本章主要讲述此方面的内容. 对于其他超越低阶微扰的理论方法, 比如极化子变换或溶剂化模转换 [12,31~34]、半经典方法 [35~47] 和随机场方法 [14,48~56], 这些方向的工作将不在此介绍, 感兴趣的读者可参阅相关文献.

在本章, 我们取 $\hbar \equiv 1$ 和 $\beta \equiv 1/(k_{\mathrm{B}}T)$, 这里 k_{B} 是 Boltzmann 常量, T 是温度, 并标记 $\partial_t \equiv \partial/\partial t$.

12.2　线性响应理论与相关函数

在本节, 我们将从线性响应理论出发, 介绍相关 (或关联) 函数 (correlation function) 和响应函数 (response function), 讨论它们的对称性、细致平衡和涨落耗散定理. 相关函数与响应函数都是非常基本的动力学函数, 是光谱、输运、反应速率等理论中的关键量 [5,57~59]. 本节在 12.2.4 节之前不涉及体系与环境的约化描述, 所有的关系式都定义在整个系统空间.

12.2.1　相关函数与响应函数

考虑由哈密顿量 H_{M} 表示的系统以及它的两个由 Hermit 算符 A 和 B 表示的力学量. 假设系统一开始处于正则热力学平衡态: $\rho_{\mathrm{M}}^{\mathrm{eq}} = \mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{M}}}/\mathrm{Tr}\mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{M}}}$, 之后受到外场扰动. 这一外加探测场 $\epsilon(t)$ 通过 B 与系统相互作用:$H_f = -B\epsilon(t)$. 我们所感兴趣的量是 A, 它在某一时刻的测量值为

$$\bar{A}(t) = \langle A(t)\rangle = \mathrm{Tr}[A\rho_{\mathrm{T}}(t)] \tag{12.2}$$

式中: $\rho_{\mathrm{T}}(t)$ 为在外场作用下整个系统随时间演化的密度算符. 将 $\bar{A}(t)$ 与它在系统处于平衡态时的偏离值 $\delta\bar{A}(t) = \mathrm{Tr}\{A[\rho_{\mathrm{T}}(t) - \rho_{\mathrm{M}}^{\mathrm{eq}}]\}$ 对外场 $\epsilon(t)$ 做一阶展开, 可整理出下面的关系式:

$$\delta\bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}\tau \chi_{AB}(t-\tau)\epsilon(\tau) \tag{12.3}$$

其中 $\chi_{AB}(t)$ 就是响应函数, 定义为

$$\chi_{AB}(t-\tau) \equiv \mathrm{i}\langle[A(t), B(\tau)]\rangle_{\mathrm{M}} \tag{12.4}$$

式中：$\langle\cdot\rangle_{\mathrm{M}} \equiv \mathrm{Tr}(\cdot\,\rho_{\mathrm{M}}^{\mathrm{eq}})$; $[\cdot,\cdot]$ 代表对易子; $O(t) \equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_{\mathrm{M}}t}O\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_{\mathrm{M}}t}$ 是 Heisenberg 表象的算符. 物理上, 由于因果性, 响应函数 $\chi_{AB}(t)$ 只是定义在 $t \geqslant 0$ [见方程 (12.3)], 但是可以根据它的定义式 [方程 (12.4)] 把它的定义域拓展到 $t < 0$ 空间并得到以下对称性关系：

$$\chi_{AB}(-t) = -\chi_{BA}(t) \tag{12.5}$$

对于厄米算符 A 和 B, 它们之间的响应函数 $\chi_{AB}(t)$ 是实函数. 它们之间的相关函数定义为

$$\tilde{C}_{AB}(t-\tau) \equiv \langle A(t)B(\tau)\rangle_{\mathrm{M}} \tag{12.6}$$

这里, 相关函数和响应函数都只依赖于两个时刻的时间间隔 $t-\tau$, 这是由于 $[H_{\mathrm{M}}, \rho_{\mathrm{M}}^{\mathrm{eq}}] = 0$, 也就是系统处于自身平衡态的缘故. 同理可得 $\langle A(t)\rangle_{\mathrm{M}} = \langle A\rangle_{\mathrm{M}}$ 是一个与时间无关的量, 并且有

$$\langle \dot{A}(t)B(0)\rangle_{\mathrm{M}} = -\langle A(t)\dot{B}(0)\rangle_{\mathrm{M}} \tag{12.7}$$

相关函数满足下面的对称性关系和细致平衡原理：

$$\tilde{C}_{AB}^{*}(t) = \tilde{C}_{BA}(-t) = \tilde{C}_{AB}(t-\mathrm{i}\beta) \tag{12.8}$$

并且相关函数和响应函数之间具有如下的关系：$\chi_{AB}(t) = -2\mathrm{Im}\tilde{C}_{AB}(t)$. 当 $t\to\infty$, 不同的物理量之间趋于统计无关, 即 $\tilde{C}_{AB}(t\to\infty) = \langle A\rangle_{\mathrm{M}}\langle B\rangle_{\mathrm{M}}$. 以下我们默认相关函数都已将极限值减去, 即定义在 $A-\langle A\rangle_{\mathrm{M}}$ 和 $B-\langle B\rangle_{\mathrm{M}}$ 上, 因此总有 $\tilde{C}_{AB}(t\to\infty) = 0$.

12.2.2 谱函数与色散函数

由于上述提到的因果性, 让我们首先来考虑下面这一变换：

$$\hat{C}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} \mathrm{d}t\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\tilde{C}_{AB}(t) = C_{AB}(\omega) + \mathrm{i}D_{AB}(\omega) \tag{12.9}$$

式中：$C_{AB}(\omega)$ 和 $D_{AB}(\omega)$ 分别为谱函数和色散函数, 定义为

$$C_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2}[\hat{C}_{AB}(\omega) + \hat{C}_{BA}^{*}(\omega)] = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\tilde{C}_{AB}(t) = C_{BA}^{*}(\omega) \tag{12.10a}$$

$$D_{AB}(\omega) \equiv \frac{1}{2\mathrm{i}}[\hat{C}_{AB}(\omega) - \hat{C}_{BA}^{*}(\omega)] = D_{BA}^{*}(\omega) \tag{12.10b}$$

因此谱函数和色散函数分别代表 $\hat{C}_{AB}(\omega)$ 的厄米和反厄米部分, 而不是实部和虚部.

由方程 (12.9) 可知, $\hat{C}_{AB}(z)$ 在上半复平面 ($\mathrm{Im}z > 0$) 是一个解析函数, 用 $\mathcal{P}$ 标记主值积分, 由复变函数的一些基本关系可得

$$\hat{C}_{AB}(\omega) = \frac{\mathrm{i}}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega' \frac{\hat{C}_{AB}(\omega')}{\omega-\omega'} \tag{12.11}$$

由此可得谱函数和色散函数之间的 Kramers-Kronig 关系：

$$C_{AB}(\omega)=-\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega'\frac{D_{AB}(\omega')}{\omega-\omega'},\quad D_{AB}(\omega)=\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega'\frac{C_{AB}(\omega')}{\omega-\omega'}\tag{12.12}$$

下面来考虑对响应函数的相应变换：

$$\hat{\chi}_{AB}(\omega)\equiv\int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\chi_{AB}(t)=\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega)+\mathrm{i}\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)\tag{12.13}$$

其中 $\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega)=[\hat{\chi}_{BA}^{(+)}(\omega)]^*$ 和 $\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)=[\hat{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)]^*$ 分别是 $\hat{\chi}_{AB}(\omega)$ 的厄米和反厄米部分, 它们之间同样有 Kramers-Kronig 关系.

通过方程 (12.4)、(12.9)、(12.13) 可得

$$\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(\omega)=-[D_{AB}(\omega)+D_{BA}(-\omega)]\tag{12.14a}$$

$$\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)=C_{AB}(\omega)-C_{BA}(-\omega)=\frac{1}{2\mathrm{i}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\chi_{AB}(t)\tag{12.14b}$$

因此有 $\hat{\chi}_{AB}^{(+)}(-\omega)=\hat{\chi}_{BA}^{(+)}(\omega)$, $\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(-\omega)=-\hat{\chi}_{BA}^{(-)}(\omega)$, 而 $\{\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)\}$ 就是通常所说的谱密度函数.

12.2.3　涨落耗散定理

方程 (12.8) 所示细致平衡关系变换到频率空间为

$$C_{BA}(-\omega)=\mathrm{e}^{-\beta\omega}C_{AB}(\omega)\tag{12.15}$$

由方程 (12.14b) 的第一个等式得到

$$\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)=(1-\mathrm{e}^{-\beta\omega})C_{AB}(\omega)\tag{12.16}$$

式 (12.16) 称为涨落耗散定理, 它变换到时间域为

$$\tilde{C}_{AB}(t)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}\tag{12.17}$$

将方程 (12.14b) 代入式 (12.17) 就得到相关函数 $\tilde{C}_{AB}(t)$ 与响应函数 $\chi_{AB}(t)$ 之间的关系. 容易证明, 对于任意厄米算符 A, 谱函数 $C_{AA}(\omega)\geqslant 0$, 实际上 $\{C_{AB}(\omega)\}$ 在任一点 ω 所构成的厄米矩阵是一个正定矩阵. 同样, 谱密度函数 $\{\hat{\chi}_{AB}^{(-)}(\omega)\}$ 当 $\omega>0$ 时也是一个正定矩阵.

12.2.4 热库相关函数与响应函数

下面我们将讨论与环境有相互作用的耗散体系, 环境将只考虑它对所感兴趣体系的影响, 并假设是通过一系列环境空间的算符 $\{\hat{F}_a(t)\equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}h_{\mathrm{B}}t}\hat{F}_a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}h_{\mathrm{B}}t}\}$ 与体系相互作用. 在本节前面部分所讨论的各种定义式和关系式针对热库空间同样适用. 热库相关函数为

$$\tilde{C}_{ab}(t)\equiv \mathrm{tr}_{\mathrm{B}}[\hat{F}_a(t)\hat{F}_b(0)\rho_{\mathrm{B}}^{\mathrm{eq}}]\equiv\langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b(0)\rangle_{\mathrm{B}} \tag{12.18}$$

热库响应函数为避免混淆将采用符号 $\phi_{ab}(t)$ 表示

$$\phi_{ab}(t)\equiv i\langle[\hat{F}_a(t),\hat{F}_b(0)]\rangle_{\mathrm{B}} \tag{12.19}$$

而热库谱密度函数 $\hat{\phi}_{ab}^{(-)}(\omega)$ 将采用专门的符号 $J_{ab}(\omega)$ 表示. 前面所给出的各种变换和关系式对于热库相关函数和响应函数都仍适用, 如相关函数的对称性和细致平衡关系为

$$\tilde{C}_{ab}^{*}(t)=\tilde{C}_{ba}(-t)=\tilde{C}_{ab}(t-\mathrm{i}\beta) \tag{12.20}$$

由涨落耗散定理有

$$\tilde{C}_{ab}(t)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}J_{ab}(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}} \tag{12.21}$$

热库摩擦函数记为 $\gamma_{ab}(t)$, 可以一般性地通过以下关系式引入:

$$\phi_{ab}(t)\equiv-\dot{\gamma}_{ab}(t),\qquad \hat{\phi}_{ab}(\omega)=\gamma_{ab}(0)+\mathrm{i}\omega\hat{\gamma}_{ab}(\omega) \tag{12.22}$$

摩擦函数的对称性满足 $\gamma_{ab}(t)=\gamma_{ba}(-t)$, 式 (12.22) 中

$$\gamma_{ab}(0)=\hat{\phi}_{ab}(0)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{J_{ab}(\omega)}{\omega} \tag{12.23}$$

12.3 影响泛函路径积分

12.3.1 Hilbert 空间路径积分表达式

本节我们将简单回顾描述耗散动力学的影响泛函路径积分公式. 为了引入路径积分表达式, 我们从 Hilbert 空间的波矢传播子 $U(t,t_0)$ 开始, 即

$$|\psi(t)\rangle=U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle \tag{12.24}$$

它满足 Schrödinger 方程

$$\partial_t U(t,t_0)=-\mathrm{i}H(t)U(t,t_0) \tag{12.25}$$

在实空间表象, 方程 (12.24) 表示为

$$\psi(\boldsymbol{x},t)=\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_0 U(\boldsymbol{x},t;\boldsymbol{x}_0,t_0)\psi(\boldsymbol{x}_0,t_0) \tag{12.26}$$

在 $t_0\sim t$ 取一系列时间间隔点, 并在每一个时间间隔点插入完备基, 从而得到

$$\begin{aligned}U(\boldsymbol{x},t;\boldsymbol{x}_0,t_0)=&\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_N\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_{N-1}\cdots\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 U(\boldsymbol{x},t;\boldsymbol{x}_N,t_N)\\&\times U(\boldsymbol{x}_N,t_N;\boldsymbol{x}_{N-1},t_{N-1})\cdots U(\boldsymbol{x}_1,t_1;\boldsymbol{x}_0,t_0)\end{aligned} \tag{12.27}$$

当时间间隔 $\Delta t=t_{j+1}-t_j\to 0$, 式 (12.27) 变为

$$U(\boldsymbol{x},t;\boldsymbol{x}_0,t_0)=\int_{\boldsymbol{x}_0[t_0]}^{\boldsymbol{x}[t]}\mathcal{D}\boldsymbol{x}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\boldsymbol{x}]} \tag{12.28}$$

这就是传播子矩阵元或 Green 函数的路径积分表达式 [6,8], 其中 $S[\boldsymbol{x}]$ 是沿起点 $\boldsymbol{x}(t_0)=\boldsymbol{x}_0$ 与终点 $\boldsymbol{x}(t)=\boldsymbol{x}$ 之间的某一路径 $\boldsymbol{x}(\tau)$ 的经典作用量泛函:

$$S[\boldsymbol{x}]\equiv\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau L(\boldsymbol{x},\dot{\boldsymbol{x}};\tau)\equiv\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau[\boldsymbol{p}\dot{\boldsymbol{x}}-H(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p};\tau)] \tag{12.29}$$

$L=\boldsymbol{p}\dot{\boldsymbol{x}}-H$ 就是经典 Lagrange 函数. 以上讨论了从 Schrödinger 方程推导 Green 函数的路径积分表达式方程 (12.28). 反过来, 通过方程 (12.28) 对时间 t 求微分, 也会得到 Schrödinger 方程, 即方程 (12.25). 需要注意的是, 终点 $\boldsymbol{x}(t)=\boldsymbol{x}$ 是固定的, 因此 $\boldsymbol{p}\dot{\boldsymbol{x}}$ 没有贡献. 在任一表象, 路径积分表达式为

$$U(\alpha,t;\alpha_0,t_0)\equiv\langle\alpha|U(t,t_0)|\alpha_0\rangle=\int_{\alpha_0}^{\alpha}\mathcal{D}\alpha\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\alpha]} \tag{12.30}$$

其中起点 $\alpha(t_0)=\alpha_0$, 终点 $\alpha(t)=\alpha$.

12.3.2　约化 Liouville 空间耗散动力学的影响泛函路径积分

现在考虑量子耗散体系. 体系与环境总的哈密顿量总可以表示为

$$H_{\mathrm{T}}(t)=H(t)-\sum_a Q_a\hat{F}_a+h_{\mathrm{B}} \tag{12.31}$$

式中: $H(t)$ 为体系哈密顿量, 它包含了与之相互作用的含时外场; h_{B} 是热库哈密顿量. 式 (12.31) 中等号右侧的第二项是体系–热库相互作用, 其中 $\{Q_a\}$ 和 $\{\hat{F}_a\}$ 分别是体系和热库的厄米算符.

在路径积分理论中, 体系–热库相互作用对于体系的影响通过影响泛函来表示. 文献中人们常常采用 Caldeira-Leggett 模型, 即假设热库由一系列互相独立

的谐振子 ($\{q_j\}$) 组成, 热库对体系的作用是通过这些谐振子的坐标的线性耦合 ($H' = -Q\hat{F} = -Q\sum_j c_j q_j$), 进而推导出 Feynman–Vernon 影响泛函[6~8]. Caldeira-Leggett 模型满足 Gauss 统计, 下面我们来运用 Gauss 统计的性质简单推导一下约化体系动力学的影响泛函路径积分方程. 在 $h_{\rm B}$– 相互作用表象, 热库作用算符 $\{\hat{F}_a(t) \equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}h_{\rm B}t}\hat{F}_a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}h_{\rm B}t}\}$ 考虑为满足 Gauss 统计的随机过程. 假设热库具有正则平衡态, 即 $\rho_{\rm B}^{\rm eq} = \mathrm{e}^{-\beta h_{\rm B}}/\mathrm{tr}_{\rm B}\mathrm{e}^{-\beta h_{\rm B}}$. 我们有 $\langle\hat{F}_a(t)\rangle_{\rm B} \equiv \mathrm{tr}_{\rm B}[\hat{F}_a(t)\rho_{\rm B}^{\rm eq}] = 0$ 和 $\tilde{C}_{ab}(t-\tau) = \langle\hat{F}_a(t)\hat{F}_b(\tau)\rangle_{\rm B}$. 在 Gauss 统计中, 热库作用对于体系的影响完全通过这一相关函数来描述.

体系与环境总的密度算符满足 Liouville 方程 $\dot{\rho}_{\rm T}(t) = -\mathrm{i}[H_{\rm T}(t), \rho_{\rm T}(t)]$. 在 $h_{\rm B}$– 相互作用表象,

$$\rho_{\rm T}^I(t) \equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}h_{\rm B}t}\rho_{\rm T}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}h_{\rm B}t} = U_{\rm T}(t,t_0;\{\hat{F}_a(t)\})\rho_{\rm T}^I(t_0)U_{\rm T}^\dagger(t,t_0;\{\hat{F}_a(t)\}) \tag{12.32}$$

其中 $U_{\rm T}$ 是总的系统在 Hilbert 空间的传播子:

$$\partial_t U_{\rm T}(t,t_0;\{\hat{F}_a(t)\}) = -\mathrm{i}\big[H(t) - \sum_a Q_a\hat{F}_a(t)\big]U_{\rm T}(t,t_0;\{\hat{F}_a(t)\}) \tag{12.33}$$

设 $\{|\alpha\rangle\}$ 是体系空间的一组完备基, 我们有

$$U_{\rm T}(\alpha,t;\alpha_0,t_0;\{\hat{F}_a(t)\}) = \int_{\alpha_0}^{\alpha}\mathcal{D}\alpha\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\alpha]}\exp_+\left\{\mathrm{i}\sum_a\int_{t_0}^t\mathrm{d}\tau Q_a[\alpha(\tau)]\hat{F}_a(\tau)\right\} \tag{12.34a}$$

$$U_{\rm T}^\dagger(\alpha',t;\alpha_0',t_0;\{\hat{F}_{a'}(t)\}) = \int_{\alpha_0'}^{\alpha'}\mathcal{D}\alpha'\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}S[\alpha']}\exp_-\left\{-\mathrm{i}\sum_{a'}\int_{t_0}^t\mathrm{d}\tau Q_{a'}[\alpha'(\tau)]\hat{F}_{a'}(\tau)\right\} \tag{12.34b}$$

这里的作用量泛函 $S[\alpha]$、$S[\alpha']$ 只与约化体系哈密顿量 $H(t)$ 有关, $Q_a[\alpha(\tau)]$、$Q_{a'}[\alpha'(\tau)]$ 是路径积分表象中的数, 而 $\hat{F}_a(\tau)$、$\hat{F}_{a'}(\tau)$ 仍是热库空间的算符, 因此方程 (12.34a) 中的指数函数需按编时顺序展开, 而方程 (12.34b) 中的指数函数按逆编时顺序展开.

假设初始态体系与热库互不相关, $\rho_{\rm T}(t_0) = \rho(t_0)\rho_{\rm B}^{\rm eq} = \rho_{\rm T}^I(t_0)$. 由方程 (12.32), 对于约化密度算符 $\rho(t) \equiv \mathrm{tr}_{\rm B}[\rho_{\rm T}(t)] = \mathrm{tr}_{\rm B}[\rho_{\rm T}^I(t)]$, 应用迹循环不变性和 $\mathrm{e}^{\beta h_{\rm B}}\hat{F}_a(t)\cdot\mathrm{e}^{-\beta h_{\rm B}} = \hat{F}_a(t-\mathrm{i}\beta)$, 可以得到

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \mathrm{tr}_{\rm B}[U_{\rm T}(t,t_0;\{\hat{F}_a(t)\})\rho(t_0)\mathrm{e}^{-\beta h_{\rm B}}U_{\rm T}^\dagger(t,t_0;\{\hat{F}_{a'}(t)\})\rho_{\rm B}^{\rm eq}\mathrm{e}^{\beta h_{\rm B}}]\\ &= \langle U_{\rm T}(t,t_0;\{\hat{F}_a(t-\mathrm{i}\beta)\})\rho(t_0)U_{\rm T}^\dagger(t,t_0;\{\hat{F}_{a'}(t)\})\rangle_{\rm B}\\ &\equiv \mathcal{U}(t,t_0)\rho(t_0)\end{aligned} \tag{12.35}$$

上面的最后一个等式在体系的完备基 $\{|\alpha\rangle\}$ 表象中表示为

$$\rho(\alpha,\alpha',t)=\iint \mathrm{d}\alpha_0\mathrm{d}\alpha_0'\mathcal{U}(\alpha,\alpha',t;\alpha_0,\alpha_0',t_0)\rho(\alpha_0,\alpha_0',t_0) \tag{12.36}$$

这里 $\mathcal{U}(t,t_0)$ 是约化体系 Liouville 空间传播函数, 由方程 (12.34)~(12.36) 我们得到

$$\mathcal{U}(\alpha,\alpha',t;\alpha_0,\alpha_0',t_0)=\int_{\alpha_0}^{\alpha}\mathcal{D}\alpha\int_{\alpha_0'}^{\alpha'}\mathcal{D}\alpha'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\alpha]}\mathcal{F}[\alpha,\alpha']\mathrm{e}^{-\mathrm{i}S[\alpha']} \tag{12.37}$$

其中 $\mathcal{F}[\alpha,\alpha']$ 就是影响泛函:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\alpha,\alpha']=&\left\langle \exp_+\left\{\mathrm{i}\sum_a\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,Q_a[\alpha(\tau)]\hat{F}_a(\tau-\mathrm{i}\beta)\right\}\right.\\&\left.\times\exp_-\left\{-\mathrm{i}\sum_b\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,Q_b[\alpha'(\tau)]\hat{F}_b(\tau)\right\}\right\rangle_{\mathrm{B}}\\\equiv&\exp\{-\Phi[\alpha,\alpha']\}\end{aligned} \tag{12.38}$$

对于 $\{\hat{F}_a(t)\}$ 满足 Gauss 统计, 方程 (12.38) 中的热库系综平均可以通过二阶累积展开严格求解, 并应用方程 (12.18) 和 (12.20), 得

$$\begin{aligned}\Phi[\alpha,\alpha']=&\sum_{a,b}\left\{\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_2\int_{t_0}^{\tau_2}\mathrm{d}\tau_1 Q_a[\alpha(\tau_2)]Q_b[\alpha(\tau_1)]\tilde{C}_{ab}(\tau_2-\tau_1)\right.\\&+\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_2\int_{t_0}^{\tau_2}\mathrm{d}\tau_1\,Q_b[\alpha'(\tau_1)]Q_a[\alpha'(\tau_2)]\tilde{C}_{ab}^{*}(\tau_2-\tau_1)\\&\left.-\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_2\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_1\,Q_a[\alpha(\tau_2)]Q_b[\alpha'(\tau_1)]\tilde{C}_{ab}^{*}(\tau_2-\tau_1)\right\}\\=&\sum_a\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\left\{Q_a[\alpha(\tau)]-Q_a[\alpha'(\tau)]\right\}\left\{\tilde{Q}_a(\tau;\alpha)-\tilde{Q}_a^{*}(\tau;\alpha')\right\}\end{aligned} \tag{12.39}$$

其中

$$\tilde{Q}_a(\tau;\alpha)\equiv\sum_b\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,\tilde{C}_{ab}(t-\tau)Q_b[\alpha(\tau)] \tag{12.40a}$$

$$\tilde{Q}_a^{*}(\tau;\alpha')\equiv\sum_b\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,\tilde{C}_{ab}^{*}(t-\tau)Q_b[\alpha'(\tau)] \tag{12.40b}$$

方程 (12.36)~(12.40) 构成描述约化体系动力学的影响泛函路径积分方程. 推导方程 (12.39) 过程中需利用 $\displaystyle\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_2\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_1=\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_2\int_{t_0}^{\tau_2}\mathrm{d}\tau_1+\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau_1\int_{t_0}^{\tau_1}\mathrm{d}\tau_2$, 然后对后者互换 τ_1、τ_2 和 a、b.

12.4 Brown 振子体系

Brown 振子体系是一类可严格解析求解的体系, 它的动力学方程具有简单的形式, 并可以通过多种方法导出[7~9,19,24,25,60]. 在文献 [19] 中我们曾介绍通过 Wigner 表象的 Gauss 波包演化来推导 Brown 振子体系量子主方程的方法. 本节我们介绍路径积分求导的方法[7,24,25]. 我们将只给出关键步骤, 详细内容可参见文献 [7]~[9]、[24]、[25]. 12.5 节我们将讨论对于任意体系如何通过路径积分求导建立微分运动方程组.

12.4.1 哈密顿量

设在经典外场作用下 Brown 振子体系与环境的总的哈密顿量为 $H_{\rm T}(t)\equiv H_{\rm M}+H_f(t)$, 其中 $H_f(t)=-q\epsilon(t)$ 为体系与外场之间的相互作用, 而不含外场作用的总的物质哈密顿量具有 Calderia-Leggett 形式[61,62]

$$H_{\rm M}=\left(\frac{p^2}{2M}+\frac{1}{2}M\Omega_0^2q^2\right)+\sum_j\left[\frac{p_j^2}{2m_j}+\frac{1}{2}m_j\omega_j^2\left(x_j-\frac{c_j}{m_j\omega_j^2}q\right)^2\right] \tag{12.41}$$

对于方程 (12.41) 的第二项, 将其中的完全平方展开, 这一项实际上包含了热库哈密顿量 $h_{\rm B}=\sum_j[p_j^2/(2m_j)+m_j\omega_j^2x_j^2/2]$、体系与热库通过坐标 $\{q\cdot x_j\}$ 的相互耦合、热库重组能 ($H_{\rm reorg}$) 三个部分, 因此方程 (12.41) 展开为

$$H_{\rm M}=H_0+H_{\rm reorg}+h_{\rm B}-qF\equiv H_s+h_{\rm B}-qF \tag{12.42}$$

其中

$$F\equiv\sum_j c_jx_j$$

而热库作用响应函数和摩擦函数就定义为 [见方程 (12.22)]:

$$\phi(t)\equiv{\rm i}\langle[F(t),F(0)]\rangle=-\dot{\gamma}(t),\qquad\hat{\phi}(\omega)=\gamma(0)+{\rm i}\omega\hat{\gamma}(\omega) \tag{12.43}$$

其中

$$F(t)={\rm e}^{{\rm i}h_{\rm B}t}F{\rm e}^{-{\rm i}h_{\rm B}t}$$

用谐振子的升降算符 $a_j^\dagger$ 和 a_j 来表示:

$$x_j=\frac{1}{\sqrt{2m_j\omega_j}}(a_j+a_j^\dagger),\qquad p_j={\rm i}\sqrt{\frac{m_j\omega_j}{2}}(a_j^\dagger-a_j) \tag{12.44}$$

因 ${\rm e}^{{\rm i}h_{\rm B}t}a_j{\rm e}^{-{\rm i}h_{\rm B}t}={\rm e}^{-{\rm i}\omega_jt}a_j$、${\rm e}^{{\rm i}h_{\rm B}t}a_j^\dagger{\rm e}^{-{\rm i}h_{\rm B}t}={\rm e}^{{\rm i}\omega_jt}a_j^\dagger$ 有

$$F(t)=\sum_j c_j\left[x_j\cos(\omega_jt)+\frac{p_j}{m_j\omega_j}\sin(\omega_jt)\right] \tag{12.45a}$$

$$\phi(t)=\sum_j \frac{c_j^2}{m_j\omega_j}\sin(\omega_j t),\qquad \gamma(t)=\sum_j \frac{c_j^2}{m_j\omega_j^2}\cos(\omega_j t) \tag{12.45b}$$

这里的 $\gamma(t)$ 与经典摩擦力函数 $\gamma_{\rm cl}(t)$ 的关系为

$$\gamma_{\rm cl}(t)=\gamma(t)/M \tag{12.46}$$

方程 (12.42) 中的 H_0 是方程 (12.41) 中的第一项, 频率为 Ω_0;

$$H_s\equiv H_0+H_{\rm reorg}=\frac{p^2}{2M}+\frac{1}{2}M\Omega_{\rm H}^2q^2 \tag{12.47}$$

频率为

$$\Omega_{\rm H}^2\equiv\Omega_0^2+\frac{1}{M}\sum_j\frac{c_j^2}{m_j\omega_j^2}=\Omega_0^2+\gamma_{\rm cl}(0) \tag{12.48}$$

后面会看到在 Markov 极限下, 体系的频率表现为 Ω_0; 而在一般情况下, 处于耗散环境中的体系所体现的频率既不是 Ω_0, 也不是 $\Omega_{\rm H}$.

12.4.2　Langevin 方程

由方程 (12.41), 体系与热库各自由度坐标和动量算符的 Heisenberg 方程为

$$\dot{\hat{q}}(t)=\hat{p}(t)/M \tag{12.49a}$$

$$\dot{\hat{p}}(t)=-M\Omega_{\rm H}^2\hat{q}(t)+\epsilon(t)+\sum_j c_j\hat{x}_j(t) \tag{12.49b}$$

$$\dot{\hat{x}}_j(t)=\hat{p}_j(t)/m_j \tag{12.49c}$$

$$\dot{\hat{p}}_j(t)=-m_j\omega_j^2\hat{x}_j(t)+c_j\hat{q}(t) \tag{12.49d}$$

以下为方便起见, 取 $t_0=0$, $\hat{x}_j(t)$ 的形式解可写为

$$\hat{x}_j(t)=x_j\cos(\omega_j t)+\frac{p_j}{m_j\omega_j}\sin(\omega_j t)+\int_0^t{\rm d}\tau\,\frac{c_j}{m_j\omega_j}\sin[\omega_j(t-\tau)]\hat{q}(\tau) \tag{12.50}$$

将方程 (12.50) 代入方程 (12.49b) 得

$$\begin{aligned}\dot{\hat{p}}(t)&=-M\Omega_{\rm H}^2\hat{q}(t)+\int_0^t{\rm d}\tau\,\phi(t-\tau)\hat{q}(\tau)+\epsilon(t)+F(t)\\&=-M\Omega_0^2\hat{q}(t)-\int_0^t{\rm d}\tau\,\gamma_{\rm cl}(t-\tau)\hat{p}(\tau)+\epsilon(t)+F(t)-M\gamma_{\rm cl}(t)\hat{q}(0)\end{aligned} \tag{12.51}$$

上面第二式即为 Langevin 方程, 它由第一式经分部积分得到, 其中最后一项因 $\gamma_{\rm cl}(t)$ 的衰减性而随时间趋于零.

在下面建立量子主方程的过程中, 我们所遇到的关键量将是体系的坐标响应函数 $\chi(t) \equiv \mathrm{i}\langle[\hat{q}(t), \hat{q}(0)]\rangle_{\mathrm{M}}$. 由方程 (12.49a) 和 (12.51) 可得 $\chi(t)$ 所满足的方程为

$$\ddot{\chi}(t) + \Omega_{\mathrm{H}}^2 \chi(t) - \frac{1}{M}\int_0^t \mathrm{d}\tau \phi(t-\tau)\chi(\tau) = 0 \tag{12.52a}$$

或

$$\ddot{\chi}(t) + \Omega_0^2 \chi(t) + \int_0^t \mathrm{d}\tau \gamma_{\mathrm{cl}}(t-\tau)\dot{\chi}(\tau) = 0 \tag{12.52b}$$

初始条件为 $\chi(0) = \ddot{\chi}(0) = 0$ 和 $\dot{\chi}(0) = 1/M$. 方程 (12.52) 变换到频率空间有

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{M(\Omega_{\mathrm{H}}^2 - \omega^2) - \hat{\phi}(\omega)} = \frac{1/M}{\Omega_0^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\omega\hat{\gamma}_{\mathrm{cl}}(\omega)} \tag{12.53}$$

12.4.3 极值路径

考虑 Brown 振子体系随时间演化的影响泛函路径积分, 为方便起见, 在实空间表象引入

$$s_t \equiv q(t) - q'(t), \quad x_t \equiv \frac{1}{2}[q(t) + q'(t)] \tag{12.54}$$

另外用 $\tilde{Q}_t$ 表示方程 (12.39) 和 (12.40) 中的 $\tilde{Q}(t;\alpha)$ [$\tilde{Q}_t'^*$ 表示 $\tilde{Q}^*(t;\alpha')$], 注意到 $Q = q$, 我们有

$$\tilde{Q}_t - \tilde{Q}_t'^* = \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \kappa(t-\tau)s_\tau + \mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \dot{\gamma}(t-\tau)x_\tau \tag{12.55}$$

其中

$$\kappa(t) \equiv \mathrm{Re}[\tilde{C}(t)] \tag{12.56}$$

所以 Brown 振子体系随时间演化的传播函数的路径积分表达式可以表示为 [见方程 (12.37)~(12.40)]:

$$\mathcal{U}(q, q', t; q_0, q_0', 0) = \int_{q_0}^{q} \mathcal{D}q \int_{q_0'}^{q'} \mathcal{D}q'\, \exp\{\Xi[q, q']\} \tag{12.57a}$$

其中

$$\begin{aligned}\Xi =& \mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau[M\dot{s}_\tau\dot{x}_\tau - M\Omega_{\mathrm{H}}^2 s_\tau x_\tau + \epsilon(\tau)s_\tau] - \int_0^t \mathrm{d}\tau s_\tau(\tilde{Q}_\tau - \tilde{Q}_\tau'^*) \\ =& \mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau[M\dot{s}_\tau\dot{x}_\tau - M\Omega_{\mathrm{H}}^2 s_\tau x_\tau + \epsilon(\tau)s_\tau] \\ & - \int_0^t \mathrm{d}\tau \int_0^\tau \mathrm{d}\tau' s_\tau[\kappa(\tau-\tau')s_{\tau'} + \mathrm{i}\dot{\gamma}(\tau-\tau')x_{\tau'}]\end{aligned} \tag{12.57b}$$

对于 Brown 振子体系, 方程 (12.57) 的路径积分结果由极值路径决定; 围绕极值路径的波动, 其贡献与端点 $(q,q';q_0,q_0')$ 无关, 进一步考虑约化密度矩阵迹不变性, 其贡献只归结为一个常数指前因子. 详细说明参见本章附录 A 或文献 [7] ~ [9].

对方程 (12.57b) 的被积函数分别求相对于 s_τ 和 x_τ 的偏微分可得极值轨迹所满足的方程为 (对 $\dot{s}_\tau\dot{x}_\tau$ 项利用分部积分)

$$\ddot{s}_\tau+\Omega_{\mathrm{H}}^2 s_\tau+\frac{1}{M}\int_\tau^t \mathrm{d}\tau'\,\dot{\gamma}(\tau'-\tau)s_{\tau'}=0 \tag{12.58a}$$

$$\ddot{x}_\tau+\Omega_{\mathrm{H}}^2 x_\tau-\frac{\epsilon(\tau)}{M}+\frac{1}{M}\int_0^\tau \mathrm{d}\tau'\,\dot{\gamma}(\tau-\tau')x_{\tau'}-\frac{\mathrm{i}}{M}\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\kappa(\tau-\tau')s_{\tau'}=0 \tag{12.58b}$$

其解为 $\left[\text{记 } \tilde{s}_\tau\equiv \mathrm{i}\displaystyle\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\kappa(\tau-\tau')s_{\tau'}\right]$

$$s_\tau=M[s_t\dot{\chi}(t-\tau)-\dot{s}_t\chi(t-\tau)] \tag{12.59a}$$

$$\begin{aligned}x_\tau=&\,x_t\frac{\chi(\tau)}{\chi(t)}+\frac{\dot{\chi}(\tau)\chi(t)-\chi(\tau)\dot{\chi}(t)}{\ddot{\chi}(t)\chi(t)-\dot{\chi}^2(t)}\left\{\dot{x}_t-x_t\frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)}\right.\\&\left.-\int_0^t \mathrm{d}\tau'\left[\dot{\chi}(t-\tau')-\frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)}\chi(t-\tau')\right][\epsilon(\tau')+\tilde{s}_{\tau'}]\right\}\\&+\int_0^\tau \mathrm{d}\tau'\,\chi(\tau-\tau')[\epsilon(\tau')+\tilde{s}_{\tau'}]-\int_0^t \mathrm{d}\tau'\frac{\chi(\tau)}{\chi(t)}\chi(t-\tau')[\epsilon(\tau')+\tilde{s}_{\tau'}]\end{aligned} \tag{12.59b}$$

这里的 $\chi(t)$ 即为体系的坐标响应函数 [见方程 (12.52)]. 将方程 (12.59) 代入方程 (12.57) 即得 Brown 振子体系沿极值路径的积分结果.

12.4.4　量子主方程

现在介绍 Brown 振子体系演化方程的推导. 采用的基本方法为对路径积分结果求时间 t 的导数. 请读者注意回顾 12.3.1 节方程 (12.29) 之后的说明. 通过基本的数学运算, 对方程 (12.57) 的求导最终得到

$$\partial_t\mathcal{U}(t,0)=\left\{-\mathrm{i}[M\dot{s}_t\dot{x}_t+M\Omega_{\mathrm{H}}^2 s_t x_t-\epsilon(t)s_t]-s_t(\tilde{Q}_t-\tilde{Q}_t'^*)\right\}\mathcal{U}(t,0) \tag{12.60}$$

对于极值路径, 由方程 (12.55) 和 (12.58b) 有

$$\tilde{Q}_t-\tilde{Q}_t'^*=-\mathrm{i}M\ddot{x}_t-\mathrm{i}M\Omega_{\mathrm{H}}^2 x_t+\mathrm{i}\epsilon(t) \tag{12.61}$$

根据方程 (12.59) 得

$$\ddot{x}_t=-\tilde{\Omega}^2(t)x_t-\tilde{\gamma}(t)\dot{x}_t+\mathrm{i}h_p(t)s_t-\mathrm{i}h_q(t)\dot{s}_t+\frac{1}{M}[\epsilon(t)+\delta\epsilon(t)] \tag{12.62}$$

其中

$$\tilde{\Omega}^2(t) \equiv \frac{\ddot{\chi}^2(t) - \dddot{\chi}(t)\dot{\chi}(t)}{\dot{\chi}^2(t) - \ddot{\chi}(t)\chi(t)} \tag{12.63a}$$

$$\tilde{\gamma}(t) \equiv \frac{\dddot{\chi}(t)\chi(t) - \ddot{\chi}(t)\dot{\chi}(t)}{\dot{\chi}^2(t) - \ddot{\chi}(t)\chi(t)} \tag{12.63b}$$

$$\delta\epsilon(t) = \int_0^t \mathrm{d}\tau \chi_\epsilon(t-\tau;t)\epsilon(\tau) \tag{12.63c}$$

$$\chi_\epsilon(\tau;t) \equiv M[\ddot{\chi}(\tau) + \tilde{\gamma}(t)\dot{\chi}(\tau) + \tilde{\Omega}^2(t)\chi(\tau)] \tag{12.63d}$$

$$h_p(t) \equiv \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \dot{\chi}(\tau)\Big[\kappa(\tau) + \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \kappa(\tau-\tau')\chi_\epsilon(\tau';t)\Big] \tag{12.63e}$$

$$h_q(t) \equiv \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \chi(\tau)\Big[\kappa(\tau) + \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \kappa(\tau-\tau')\chi_\epsilon(\tau';t)\Big] \tag{12.63f}$$

这里的 $\delta\epsilon(t)$, $\tilde{\Omega}^2(t)$, $\tilde{\gamma}(t)$ 与温度无关, 而 $h_p(t)$ 和 $h_q(t)$ 是与温度有关的函数. 方程 (12.62) 代入方程 (12.61) 再代入方程 (12.60), 注意到以下路径积分端点表象与算符作用的对应关系 ($\{\cdot,\cdot\}$ 代表反对易子):

$$x_t \to \frac{1}{2}\{q,\cdot\}, \quad M\dot{x}_t \to \frac{1}{2}\{p,\cdot\}, \quad s_t \to [q,\cdot], \quad M\dot{s}_t \to [p,\cdot] \tag{12.64}$$

最终得到约化密度算符 $\rho(t) \equiv \mathcal{U}(t,0)\rho(0)$ 随时间演化的方程为

$$\begin{aligned}\dot{\rho} = &-\mathrm{i}\Big[\frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\tilde{\Omega}^2(t)q^2 - q(\epsilon(t)+\delta\epsilon(t)),\rho\Big] \\ &-\frac{\mathrm{i}}{2}\tilde{\gamma}(t)[q,\{p,\rho\}] - Mh_p(t)[q,[q,\rho]] + h_q(t)[q,[p,\rho]]\end{aligned} \tag{12.65}$$

这一结果与文献 [24] 的结果等价, 不过那里没有包含外场作用. 当存在外场作用时, 驱动与耗散的耦合在这里简单地体现为一个场的实时修正 $\delta\epsilon(t)$, 只影响体系的相干运动部分. 对于一般的体系, 场与耗散的耦合形式将表现为复杂的超算符作用, 不仅影响体系的相干运动, 也会影响它的非相干运动, 即耗散部分.

假设外场尚未作用时, 体系处于热力学平衡态, 相当于有效时间 $t \to \infty$(即时间足够长以使体系达到并处于稳定态), 在此极限下

$$h_p(t\to\infty) = \tilde{\gamma}(t)\sigma_{pp}^{\mathrm{eq}}/M \tag{12.66a}$$

$$h_q(t\to\infty) = M\tilde{\Omega}^2(t)\sigma_{qq}^{\mathrm{eq}} - \sigma_{pp}^{\mathrm{eq}}/M \tag{12.66b}$$

式中: $\sigma_{qq}^{\mathrm{eq}} \equiv \langle q^2\rangle_{\mathrm{M}} - \langle q\rangle_{\mathrm{M}}^2$ 和 $\sigma_{pp}^{\mathrm{eq}} \equiv \langle p^2\rangle_{\mathrm{M}} - \langle p\rangle_{\mathrm{M}}^2$ 为体系处于平衡态时在相空间的方差, 它们的具体求解可参见文献 [8]、[9]、[19]、[20]. 方程 (12.66) 的推导过程见本章附录 B. 将方程 (12.66) 代入方程 (12.65) 即为我们在文献 [19]、[20] 中所给出的方程, 在那里它是通过 Wigner 表象的 Gauss 波包演化推出的.

在 Markov 极限下：$\gamma_{\rm cl}(t)=2\gamma_{\rm mar}\delta(t)$ 或等价于 $\hat{\gamma}_{\rm cl}(\omega)=\gamma_{\rm mar}$，由此得

$$\chi(t)\to\frac{\sin\left[(\Omega_0^2-\gamma_{\rm mar}^2/4)^{\frac{1}{2}}\,t\right]}{M(\Omega_0^2-\gamma_{\rm mar}^2/4)^{\frac{1}{2}}}{\rm e}^{-\gamma_{\rm mar}t/2} \tag{12.67a}$$

$$\tilde{\Omega}(t)\to\Omega_0 \qquad \tilde{\gamma}(t)\to\gamma_{\rm mar} \tag{12.67b}$$

$$\chi_\epsilon(\tau;t)=0 \qquad \delta\epsilon(t)=0 \tag{12.67c}$$

即外场与耗散的耦合作用为零. 在此极限下，$\sigma_{pp}^{\rm eq}$ 在有限温度是发散的，人们选用 $\sigma_{qq}^{\rm eq}$ 和 $\sigma_{pp}^{\rm eq}$ 在没有环境耦合时的 H_0– 体系的零阶值 $\sigma_{qq}^0=\coth(\beta\Omega_0/2)/(2M\Omega_0)$ 和 $\sigma_{pp}^0=(M\Omega_0/2)\coth(\beta\Omega_0/2)$ 来代替它们，方程 (12.65) 由此变为 [$h_q=0$，见方程 (12.66b)]

$$\dot{\rho}(t)\to-{\rm i}[H_0+H_f(t),\rho(t)]-\frac{\rm i}{2}\tilde{\gamma}\big[q,\{p,\rho(t)\}\big]-\tilde{\gamma}\sigma_{pp}^0\big[q,\{q,\rho(t)\}\big] \tag{12.68}$$

式 (12.68) 即为传统的 Fokker-Planck 方程；它采用体系哈密顿量 H_0(见 12.4.1 节)，忽略外场与耗散的耦合，体系演化趋于零阶平衡态 $\rho_{\rm eq}^0\propto{\rm e}^{-\beta H_0}$，这些特点构成一类重要的被广泛采用的唯象的量子耗散理论[63]，它也应用于一般的非谐性体系.

作为本节小结，我们通过 Brown 振子这样一个可严格解析求解的体系，来透视量子耗散理论的一些基本问题. 描述体系–环境总哈密顿量的 Caldeira-Leggett 模型 [方程 (12.41)] 被广泛采用，如果是严格的理论推导，那么显然无论从方程 (12.42) 的前一个等式还是后一个等式出发，都是等价的；一般情况下体系无论是在动力学 [见方程 (12.53) 和方程 (12.65)] 还是平衡态所体现的哈密顿量实际上既不是 H_0 也不是 H_s；体系的约化热力学平衡态 $\rho_{\rm eq}\propto{\rm tr}_{\rm B}{\rm e}^{-\beta H_{\rm M}}$ 包含着热库的耦合；在 Markov 极限或是在高温极限下[8,20,22]，体系性质趋于 H_0，而不是 H_s，也就是说 H_0 更具物理意义；这是广泛采用 Caldeira-Leggett 模型的原因，也是应用唯象量子耗散理论时采用 H_0 作为体系哈密顿量的原因. 最后，外场作用与耗散之间存在耦合，这种耦合效应对于 Brown 振子体系表现为一个相干的局域场修正，而对于一般的非谐性体系，通常表现为复杂的超算符作用，既影响体系的相干运动也影响耗散；外场驱动与耗散的耦合需要正确处理才会得到合理的物理结果，关于此方面的内容可参见文献 [21]、[22]、[64].

12.5　通过路径积分求导建立微分量子耗散方程

现在讨论对于任意体系，如何由影响泛函路径积分求导建立微分运动方程组. 对于任意的非谐性体系，它的复杂之处在于 $\tilde{Q}_t-\tilde{Q}_t'^*$ 不能像谐振子那样明确解出，

它所包含的积分求值依赖于全部路径的遍历. 因此, 通过路径积分求导的方法不能获得简单的单个量子主方程, 而是一套耦合的方程组. 这就是本节所要介绍的内容.

通过路径积分求导建立微分量子耗散方程的方法由来已久. 不过, 过去人们多是采用一些近似手段以获得一些形式相对简洁的方程. 例如, 最早 Caldeira 和 Leggett 采用高温和 Markov 近似来推导量子主方程[61]; 人们也常常采用忽略一些量子路径耦合的方法, 如引入 NIBA(non-interacting blip approximation) 近似[8,65,66]. 此外, Tanimura 和他的合作者采用热库谱密度的 Drude 模型和高温近似建立了一套耦合 Fokker-Planck 方程[26,27], 并且在最近扩展到有限温度[28]. 需要说明的是, 通过量子耗散的随机描述也可以等价地获得各种近似或严格的微分量子耗散方程[16,50~54,60,67].

本节我们先介绍一般性的理论推导[29], 然后采用热库谱密度的一个参数化模型来示范如何建立严格的微分方程组. 为简单示例, 在这里将只考虑单模式体系–环境耦合的情况, 即 $H'(t)=-Q\hat{F}(t)$, 热库作用相关函数记为 $\tilde{C}(t)=\langle\hat{F}(t)\hat{F}\rangle_{\mathrm{B}}$. 至于 12.3.2 节中的多模式体系–环境相互作用的一般情况可参见文献 [30].

12.5.1 方法概述

对方程 (12.37) 逐项进行求导, 首先对于作用量泛函的求导可得

$$\partial_t \mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\alpha]}=-\mathrm{i}\int \mathrm{d}\bar{\alpha}H_t(\alpha,\bar{\alpha})\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\bar{\alpha}]}\equiv -\mathrm{i}H(t)\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\alpha]} \tag{12.69}$$

类似地:

$$\partial_t \mathrm{e}^{-\mathrm{i}S[\alpha']}=\mathrm{i}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}S[\alpha']}\cdot H(t) \tag{12.70}$$

对于影响泛函的求导可得

$$\partial_t\mathcal{F}=-Q\cdot[(\tilde{Q}_t-\tilde{Q}_t'^{*})\mathcal{F}]+[(\tilde{Q}_t-\tilde{Q}_t'^{*})\mathcal{F}]\cdot Q \tag{12.71}$$

其中 [见方程 (12.40)]

$$\tilde{Q}_t\equiv\tilde{Q}(t;\alpha)=\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,\tilde{C}(t-\tau)Q[\alpha(\tau)] \tag{12.72a}$$

$$\tilde{Q}_t'^{*}\equiv\tilde{Q}^{*}(t;\alpha')=\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,\tilde{C}^{*}(t-\tau)Q[\alpha'(\tau)] \tag{12.72b}$$

依赖于整个积分路径的遍历. 因此, 我们获得下面这样一个方程

$$\dot{\rho}(t)=-\mathrm{i}[H(t),\rho(t)]-\mathrm{i}[Q,\rho_1(t)] \tag{12.73}$$

这里的 $\rho_1(t)$ 通过路径积分形式定义为

$$\rho_1(\alpha,\alpha',t)=\iint \mathrm{d}\alpha_0\mathrm{d}\alpha_0'\mathcal{U}_1(\alpha,\alpha',t;\alpha_0,\alpha_0',t_0)\rho(\alpha_0,\alpha_0',t_0) \tag{12.74}$$

其中

$$\mathcal{U}_1(\alpha,\alpha',t;\alpha_0,\alpha_0',t_0)\equiv\int_{\alpha_0}^{\alpha}\mathcal{D}\alpha\int_{\alpha_0'}^{\alpha'}\mathcal{D}\alpha'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\alpha]}(-\mathrm{i})[\tilde{Q}(t;\alpha)-\tilde{Q}^*(t;\alpha')]\times\mathcal{F}[\alpha,\alpha']\mathrm{e}^{-\mathrm{i}S[\alpha']}\tag{12.75}$$

接下来可对 $\rho_1(t)$ 继续进行求导, 依此类推, 从而建立一套耦合方程.

为方便起见, 我们统一引入辅助算符

$$\rho_n(t)\equiv\mathcal{U}_n(t,t_0)\rho(t_0)\tag{12.76}$$

辅助算符 $\rho_n(t)$ 通过传播函数 $\mathcal{U}_n(t,t_0)$ 定义, 而 $\mathcal{U}_n(t,t_0)$ 通过如下的路径积分形式引入:

$$\mathcal{U}_n(\alpha,\alpha',t;\alpha_0,\alpha_0',t_0)=\int_{\alpha_0}^{\alpha}\mathcal{D}\alpha\int_{\alpha_0'}^{\alpha'}\mathcal{D}\alpha'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}S[\alpha]}\mathcal{F}_n[\alpha,\alpha']\mathrm{e}^{-\mathrm{i}S[\alpha']}\tag{12.77}$$

其中

$$\mathcal{F}_n[\alpha,\alpha']\equiv(-i)^n(\tilde{Q}_t-\tilde{Q}_t'^*)^n\mathcal{F}[\alpha,\alpha']\tag{12.78}$$

因此 $\rho_0(t)=\rho(t)$ 就是我们所感兴趣体系的约化密度算符. 对 $\rho_n(t)$ 或 $\mathcal{U}_n(t,t_0)$ 继续求导数时我们会遇到

$$\begin{aligned}\partial_t\mathcal{F}_n[\alpha,\alpha']=&-\mathrm{i}\left\{Q\cdot\mathcal{F}_{n+1}[\alpha,\alpha']-\mathcal{F}_{n+1}[\alpha,\alpha']\cdot Q\right\}+n\tilde{\mathcal{F}}_n[\alpha,\alpha']\\&-\mathrm{i}n\left\{\tilde{C}(0)Q\cdot\mathcal{F}_{n-1}[\alpha,\alpha']-\tilde{C}^*(0)\mathcal{F}_{n-1}[\alpha,\alpha']\cdot Q\right\}\end{aligned}\tag{12.79}$$

其中

$$\tilde{\mathcal{F}}_n[\alpha,\alpha']\equiv-\mathrm{i}\mathcal{F}_{n-1}[\alpha,\alpha']\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\left\{\dot{\tilde{C}}(t-\tau)Q[\alpha(\tau)]-\dot{\tilde{C}}^*(t-\tau)Q[\alpha'(\tau)]\right\}\tag{12.80}$$

综合上面的推导, 我们得到关于 $\{\rho_n;n\geqslant0\}$ 的耦合方程组为

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_n(t)=&-\mathrm{i}[H(t),\rho_n(t)]-\mathrm{i}[Q,\rho_{n+1}(t)]+n\tilde{\rho}_n(t)\\&-\mathrm{i}n\left[\tilde{C}(0)Q\rho_{n-1}(t)-\tilde{C}^*(0)\rho_{n-1}(t)Q\right]\end{aligned}\tag{12.81}$$

这里的 $\tilde{\rho}_n(t)$ 定义为 $\tilde{\rho}_n(t)\equiv\tilde{\mathcal{U}}_n(t,t_0)\rho(t_0)$, 它的传播函数 $\tilde{\mathcal{U}}_n(t,t_0)$ 与方程 (12.77) 引入的 $\mathcal{U}_n(t,t_0)$ 具有相同的形式, 只不过用 $\tilde{\mathcal{F}}_n$ 代替那里的 $\mathcal{F}_n$. 若将 ρ_n 和 $\tilde{\rho}_n$ 依体系–环境相互作用展开, 它们的首次项为体系–环境相互作用的 $2n$ 阶. 方程 (12.81) 中, $\rho_n(t)$ 与 $\rho_{n\pm1}(t)$ 和 $\tilde{\rho}_n(t)$ 耦合; $\tilde{\rho}_n(t)$ 来自于热库相关函数 $\tilde{C}(t)$ 随时间的导数 [方程 (12.80)], 不属于 $\{\rho_n\}$ 同一个系列. 所以现在有两个问题需要解决: 其一需要

将方程 (12.81) 转换为建立于同一系列算符的耦合方程; 其二需要对所得的方程进行截断. 关于截断最直接的方法是在足够高阶时设 $\rho_N(t)=\tilde{\rho}_N(t)=0$. 我们在这里将不再对截断做更详细阐述, 相关内容可参见文献 [29]、[30]. 关于第一个问题, 我们很容易想到如果热库相关函数是指数函数, 如采用 Drude 模型在高温时有下面的形式 $\tilde{C}(t)=\nu\mathrm{e}^{-\gamma t}$, 其中 $\nu\propto i/(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta\gamma}-1)$; 那么在这一简单模型下 $\tilde{\rho}_n(t)=-\gamma\rho_n(t)$, 方程 (12.81) 将具有非常简单的形式, 也就是 Tanimura 和他的合作者早期所建立的 Fokker-Planck 方程[26,27]. 更一般地, 可将热库相关函数 $\tilde{C}(t)$ 做指数函数展开 (同时必须满足涨落耗散定理), 由此可以建立一套闭合的耦合方程组. 12.5.2 节里, 我们将具体介绍此方面的内容.

12.5.2 耦合微分运动方程组的建立

若以热库谱密度函数 $J(\omega)$ 为基础来将 $\tilde{C}(t)$ 做指数函数展开, 涨落耗散定理将会自动满足. 本节我们取 $J(\omega)$ 为如下的参数化模型[17,19,20]:

$$J(\omega)=\sum_{k=0}^{K}\frac{\eta_k\omega}{|\omega^2-(\omega_k+\mathrm{i}\gamma_k)^2|^2} \tag{12.82}$$

这里所有的参数 η_k、ω_k 和 γ_k 均为实数, 其中 $\omega_0=0$. 由涨落耗散定理 [方程 (12.21)] 可得热库相关函数为

$$\begin{aligned}\tilde{C}(t)=&[\nu_0+(\nu_1+\mathrm{i}\mu_1)\gamma_0 t]\,\mathrm{e}^{-\gamma_0 t}\\&+\sum_{k=1}^{K}[\nu_{2k}\cos(\omega_k t)+(\nu_{2k+1}+\mathrm{i}\mu_{2k+1})\sin(\omega_k t)]\,\mathrm{e}^{-\gamma_k t}\\&+\sum_{m=1}^{M}\nu_{2K+1+m}\mathrm{e}^{-\varpi_m t}\end{aligned} \tag{12.83}$$

其中所有的系数均为实数, 具体如下:

$$\nu_0\equiv\frac{\beta\eta_0}{4\gamma_0[1-\cos(\beta\gamma_0)]},\quad \nu_1\equiv\frac{\eta_0}{4\gamma_0^2}\operatorname{ctan}\left(\frac{\beta\gamma_0}{2}\right),\quad \mu_1\equiv-\frac{\eta_0}{4\gamma_0^2} \tag{12.84a}$$

$$\nu_{2k}\equiv\frac{\eta_k\sinh(\beta\omega_k)}{4\omega_k\gamma_k[\cosh(\beta\omega_k)-\cos(\beta\gamma_k)]} \tag{12.84b}$$

$$\nu_{2k+1}\equiv\frac{\eta_k\sin(\beta\gamma_k)}{4\omega_k\gamma_k[\cosh(\beta\omega_k)-\cos(\beta\gamma_k)]},\quad \mu_{2k+1}\equiv-\frac{\eta_k}{4\omega_k\gamma_k} \tag{12.84c}$$

$$\nu_{2K+1+m}\equiv-\frac{2}{\beta}\sum_{k=0}^{K}\frac{\eta_k\varpi_m}{[\varpi_m^2+(\omega_k+\mathrm{i}\gamma_k)^2]^2},\quad \varpi_m\equiv 2\pi m/\beta \tag{12.84d}$$

设

$$K_M\equiv 2K+1+M \tag{12.85}$$

则方程 (12.83) 中 $\tilde{C}(t)$ 总的项数为 K_M+1. 方程 (12.83) 的最后一行是 Matsubara 项加和, ϖ_m 是 Matsubara 频率, M 是 Matsubara 项截断数, 严格意义上 $M\to\infty$.

为建立耦合运动方程组, 首先对照方程 (12.40a) 或方程 (12.72a), 依方程 (12.83) 中各项引入以下各量:

$$\tilde{Q}_0(t;\alpha)\equiv\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,\mathrm{e}^{-\gamma_0(t-\tau)}Q[\alpha(\tau)] \tag{12.86a}$$

$$\tilde{Q}_1(t;\alpha)\equiv\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\,\gamma_0(t-\tau)\mathrm{e}^{-\gamma_0(t-\tau)}Q[\alpha(\tau)] \tag{12.86b}$$

$$\tilde{Q}_{2k}(t;\alpha)\equiv\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\mathrm{e}^{-\gamma_k(t-\tau)}\cos[\omega_k(t-\tau)]Q[\alpha(\tau)],\quad k=1,\cdots,K \tag{12.86c}$$

$$\tilde{Q}_{2k+1}(t;\alpha)\equiv\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\mathrm{e}^{-\gamma_k(t-\tau)}\sin[\omega_k(t-\tau)]Q[\alpha(\tau)],\quad k=1,\cdots,K \tag{12.86d}$$

$$\tilde{Q}_{2K+1+m}(t;\alpha)\equiv\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}\tau\mathrm{e}^{-\varpi_m(t-\tau)}Q[\alpha(\tau)],\quad m=1,\cdots,M \tag{12.86e}$$

它们对于时间 t 的偏导数有如下关系 ($\partial_t\equiv\partial/\partial t$, $\omega_k'\equiv\gamma_0\delta_{k0}+\omega_k$)

$$\partial_t\tilde{Q}_{2k}=Q-\gamma_k\tilde{Q}_{2k}-\omega_k\tilde{Q}_{2k+1},\quad k=0,\cdots,K \tag{12.87a}$$

$$\partial_t\tilde{Q}_{2k+1}=\omega_k'\tilde{Q}_{2k}-\gamma_k\tilde{Q}_{2k+1},\quad k=0,\cdots,K \tag{12.87b}$$

$$\partial_t\tilde{Q}_{2K+1+m}=Q-\varpi_m\tilde{Q}_{2K+1+m},\quad m=1,\cdots,M \tag{12.87c}$$

我们即将建立的微分运动方程组是关于 $\{\rho_{\boldsymbol{n}}(t)\equiv\mathcal{U}_{\boldsymbol{n}}(t,t_0)\rho(t_0)\}$ 的耦合运动方程, 下标 $\boldsymbol{n}$ 是一个由一系列非负整数所构成的向量:

$$\boldsymbol{n}\equiv\{n_0,n_1,\cdots,n_{K_M},\bar{n}_0,\bar{n}_1,\cdots,\bar{n}_{2K+1}\},\quad n_l,\bar{n}_j=0,1,\cdots \tag{12.88}$$

由 $\boldsymbol{n}$ 所标记的 $\mathcal{U}_{\boldsymbol{n}}$ 以方程 (12.37) 或方程 (12.77) 的形式定义, 对应的影响泛函为

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{\boldsymbol{n}}\equiv&\prod_{l=0}^{K_M}[-\mathrm{i}\nu_l(\tilde{Q}_l-\tilde{Q}_l')]^{n_l}\\&\times\prod_{k=0}^{K}\left\{[\nu_{2k}(\tilde{Q}_{2k}+\tilde{Q}_{2k}')]^{\bar{n}_{2k}}[\mu_{2k+1}(\tilde{Q}_{2k+1}+\tilde{Q}_{2k+1}')]^{\bar{n}_{2k+1}}\right\}\mathcal{F}\end{aligned} \tag{12.89}$$

所以 $\rho_{\boldsymbol{n}=\boldsymbol{0}}=\rho$ 就是所感兴趣的体系的约化密度算符, 它的运动方程将与一系列辅助算符 $\{\rho_{\boldsymbol{n}\neq\boldsymbol{0}}\}$ 耦合在一起.

对 $\rho_{\boldsymbol{n}}(t)$ 求导并结合方程 (12.87), 所得耦合微分方程组整理如下:

$$\begin{aligned}\partial_t\rho_{\boldsymbol{n}}=&-(\mathrm{i}\mathcal{L}+\gamma_{\boldsymbol{n}})\rho_{\boldsymbol{n}}-\mathrm{i}\sum_{l=0}^{K_M}\mathcal{Q}\rho_{\boldsymbol{n}_l^+}-\mathrm{i}\sum_{k=0}^{K}\mathcal{Q}\rho_{\bar{\boldsymbol{n}}_{2k+1}^+}\\&-\mathrm{i}\sum_{k=0}^{K}n_{2k}\nu_{2k}\mathcal{Q}\rho_{\boldsymbol{n}_{2k}^-}+\sum_{k=0}^{K}\bar{n}_{2k}\nu_{2k}\mathcal{Q}_+\rho_{\bar{\boldsymbol{n}}_{2k}^-}-\mathrm{i}\sum_{l=2K+2}^{K_M}n_l\nu_l\mathcal{Q}\rho_{\boldsymbol{n}_l^-}\\&+\sum_{k=0}^{K}\frac{\omega_k'}{\nu_{2k}}\left(n_{2k+1}\nu_{2k+1}\rho_{\boldsymbol{n}_{2k+1}^{2k}}+\bar{n}_{2k+1}\mu_{2k+1}\rho_{\bar{\boldsymbol{n}}_{2k+1}^{2k}}\right)\\&-\sum_{k=1}^{K}\omega_k\nu_{2k}\left(\frac{n_{2k}}{\nu_{2k+1}}\rho_{\boldsymbol{n}_{2k}^{2k+1}}+\frac{\bar{n}_{2k}}{\mu_{2k+1}}\rho_{\bar{\boldsymbol{n}}_{2k}^{2k+1}}\right)\end{aligned}\tag{12.90}$$

其中

$$\mathcal{L}\hat{O}\equiv[H,\hat{O}],\quad \mathcal{Q}\hat{O}\equiv[Q,\hat{O}],\quad \mathcal{Q}_+\hat{O}\equiv Q\hat{O}+\hat{O}Q$$

$$\gamma_{\boldsymbol{n}}\equiv\sum_{k=0}^{K}(n_{2k}+\bar{n}_{2k}+n_{2k+1}+\bar{n}_{2k+1})\gamma_k+\sum_{m=1}^{M}n_{2K+1+m}\varpi_m\tag{12.91}$$

下标 $\boldsymbol{n}_j^{\pm}/\bar{\boldsymbol{n}}_j^{\pm}$ 表示 $\boldsymbol{n}$ 的元素 $n_j/\bar{n}_j$ 变为 $n_j\pm1/\bar{n}_j\pm1$; 而 $\boldsymbol{n}_j^l/\bar{\boldsymbol{n}}_j^l$ 表示 $\boldsymbol{n}$ 的一对元素的变化: $(n_j,n_l)\to(n_j-1,n_l+1)/(\bar{n}_j,\bar{n}_l)\to(\bar{n}_j-1,\bar{n}_l+1)$.

方程 (12.72a) 所定义的 $\tilde{Q}$ 对应于两阶体系–环境相互作用, 在方程 (12.89) 中各项 $\tilde{Q}_l$ 的幂次总和为

$$n_{\boldsymbol{n}}\equiv\sum_{l=0}^{K_M}n_l+\sum_{l=0}^{2K+1}\bar{n}_l\tag{12.92}$$

因而具有次数 $n_{\boldsymbol{n}}=n$ 的 $\rho_{\boldsymbol{n}}$ 对应 $2n$ 阶体系–环境相互作用的一部分, 设 $m=M+4(K+1)$ 是 $\boldsymbol{n}$ 的元素个数, 那么具有次数 $n_{\boldsymbol{n}}=n$ 的 $\rho_{\boldsymbol{n}}$ 的个数为 $N_n=\dfrac{(n+m-1)!}{n!\,(m-1)!}$.

设由所有具有次数 $n_{\boldsymbol{n}}=n$ 的 $\rho_{\boldsymbol{n}}$ 所组成的向量为 $\boldsymbol{\rho}_n\equiv\{\rho_{\boldsymbol{n}};n_{\boldsymbol{n}}=n\}$, 方程 (12.90) 可归并为下面的形式

$$\partial_t\boldsymbol{\rho}_n=-\boldsymbol{\Lambda}_n\boldsymbol{\rho}_n-i\boldsymbol{A}_n\boldsymbol{\rho}_{n-1}-i\mathcal{Q}\boldsymbol{B}_n\boldsymbol{\rho}_{n+1}\tag{12.93}$$

式中: $\boldsymbol{\Lambda}_n$、$\boldsymbol{A}_n$ 和 $\boldsymbol{B}_n$ 都是矩阵, 元素为数字或超算符. 具体而言, $\boldsymbol{\Lambda}_n$ 是 $N_n\times N_n$ 矩阵, 对角元由方程 (12.90) 右边第一项决定, 而非对角元由方程 (12.90) 的最后两行决定; $\boldsymbol{A}_n$ 是 $N_n\times N_{n-1}$ 矩阵, 对应于方程 (12.90) 的第二行; $\boldsymbol{B}_n$ 是 $N_n\times N_{n+1}$ 矩阵, 对应于方程 (12.90) 第一行的最后两项, 元素取值 1 或 0; 可以看出所有 $\boldsymbol{\Lambda}_n$、$\boldsymbol{A}_n$ 和 $\boldsymbol{B}_n$ 都是稀疏矩阵.

12.5.3　递归 Green 函数

类似 $\boldsymbol{\rho}_n$, 设传播函数所组成的向量 $\boldsymbol{\mathcal{U}}_n \equiv \{\mathcal{U}_{\mathsf{n}}; n_{\mathsf{n}} = n\}$, 方程 (12.93) 等价于

$$\partial_t \boldsymbol{\mathcal{U}}_n = -\boldsymbol{\Lambda}_n \boldsymbol{\mathcal{U}}_n - \mathrm{i}\boldsymbol{A}_n \boldsymbol{\mathcal{U}}_{n-1} - \mathrm{i}\mathcal{Q}\boldsymbol{B}_n \boldsymbol{\mathcal{U}}_{n+1} \tag{12.94}$$

初始条件为 $\boldsymbol{\mathcal{U}}_n(t_0, t_0) \equiv \delta_{n0}$, $\boldsymbol{\mathcal{U}}_0$ 只含有一个元素, 即我们所要求的约化体系的传播函数 $\mathcal{U}(t, t_0)$. 依下式引入递归 Green 函数

$$\boldsymbol{\mathcal{U}}_0(t, t_0) \equiv \boldsymbol{\mathcal{G}}_0(t, t_0) \tag{12.95a}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{U}}_n(t, t_0) \equiv -\mathrm{i}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}\tau \boldsymbol{\mathcal{G}}_n(t, \tau)\boldsymbol{A}_n \boldsymbol{\mathcal{U}}_{n-1}(\tau, t_0) \tag{12.95b}$$

初值为 $\boldsymbol{\mathcal{G}}_n(t_0, t_0) = 1$, 可得递归 Green 函数所满足的方程为

$$\partial_t \boldsymbol{\mathcal{G}}_n = -\boldsymbol{\Lambda}_n \boldsymbol{\mathcal{G}}_n - \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}\tau \boldsymbol{\Pi}_n(t, \tau)\boldsymbol{\mathcal{G}}_n(\tau, t_0) \tag{12.96a}$$

$$\boldsymbol{\Pi}_n(t, \tau) = \mathcal{Q}\boldsymbol{B}_n \boldsymbol{\mathcal{G}}_{n+1}(t, \tau)\boldsymbol{A}_{n+1} \tag{12.96b}$$

传播函数 $\boldsymbol{\mathcal{U}}_n$ 同时与 $\boldsymbol{\mathcal{U}}_{n+1}$ 和 $\boldsymbol{\mathcal{U}}_{n-1}$ 耦合, 而 Green 函数 $\boldsymbol{\mathcal{G}}_n$ 只与 $\boldsymbol{\mathcal{G}}_{n+1}$ 有关. 当 $n = 0$ 时, $\boldsymbol{\Pi}_0(t, \tau) \equiv \boldsymbol{\Pi}(t, \tau)$ 和 $\boldsymbol{\Lambda}_0 = \mathrm{i}\mathcal{L}$ 都只含有一个元素, 由方程 (12.95a) 和方程 (12.96a) 可知约化密度算符的方程形式上可写为

$$\dot{\rho}(t) = -\mathrm{i}\mathcal{L}(t)\rho(t) - \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}\tau\, \Pi(t, \tau)\rho(\tau) \tag{12.97}$$

到目前为止, 本节所有的方程都适用于包含外场作用的含时体系. 若体系哈密顿量不含时, 则有 $\boldsymbol{\mathcal{G}}_n(t, \tau) = \boldsymbol{\mathcal{G}}_n(t - \tau)$ 和 $\boldsymbol{\Pi}_n(t, \tau) = \boldsymbol{\Pi}_n(t - \tau)$, 方程 (12.96) 可以变换到 Laplace 空间求解, 得到连分数方程:

$$\hat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_n(s) = \frac{1}{s + \boldsymbol{\Lambda}_n + \mathcal{Q}\boldsymbol{B}_n \hat{\boldsymbol{\mathcal{G}}}_{n+1}(s)\boldsymbol{A}_{n+1}} \tag{12.98}$$

递归 Green 函数的方程 [方程 (12.96)] 和连分数方程 [方程 (12.98)] 提供了不同于方程 (12.94) 的研究量子耗散动力学问题的方法, 它们各自具有数值上和理论分析上的便捷之处, 相关工作可参见文献 [68]、[69].

12.6　小　　结

本章所介绍的通过影响泛函路径积分求导建立量子统计动力学方程的方法 (辅以有效修正和截断[30]), 适用于任意体系–环境相互作用、任意外场和任意温度; 提

供了超越低阶微扰理论研究有限温度下非 Markov 耗散动力学过程的系统方法; 唯一的假设是热库的 Gauss 统计性质. 尽管所建立的耦合微分运动方程组的数值计算量仍然很大, 但是相对于影响泛函路径积分方法, 它的计算效率已经大为提高, 可以解决许多过去无法处理的问题. 耗散的随机描述方法[14,48~56] 是量子耗散理论的另一重要方向, 它不仅富有潜力提高数值效率, 也是有力的理论分析工具. 另外, 各种半经典方法或量子–经典混合的方法[35~47] 是研究大体系化学反应动力学不得已而为之的重要途径. 这三方面构成当前量子耗散动力学理论方法发展的主体.

量子耗散理论是关于量子统计动力学的基础理论, 体系与环境的相互作用千丝万缕, 既不单纯也不分立. 从 Brown 振子这一简单体系已经可以看出, 对于一个处于环境中的体系, 怎样分析它所体现的性质即实验所观测到的性质; 一个外加场的作用, 怎样考虑它在耗散耦合下对体系所施加的实际影响和体系对它的响应, 这些看似简单的问题必须采用合理的理论方法才会获取真实的信息. 因此不仅量子耗散方程理论本身的发展, 它们对于各种实际问题 (比如体系的电磁性质或光学响应) 的应用, 也是理论工作的重要内容.

致谢 感谢国家自然科学基金的支持.

附 录

附录 A Brown 振子体系的路径积分

考虑方程 (12.57) 沿某路径 $\{q(\tau), q'(\tau)\}$ 的积分, 假设

$$q(\tau) = q_{\rm ex}(\tau) + \delta q(\tau), \qquad q'(\tau) = q'_{\rm ex}(\tau) + \delta q'(\tau) \tag{A.1}$$

或

$$s_\tau = s_\tau^{\rm ex} + \delta s_\tau, \qquad x_\tau = x_\tau^{\rm ex} + \delta x_\tau \tag{A.2}$$

其中 $q_{\rm ex}(\tau)$ 和 $q'_{\rm ex}(\tau)$ 表示极值路径, 满足方程 (12.58); $\delta q(\tau)$ 和 $\delta q'(\tau)$ 表示相对于极值路径的起伏, 在端点处有

$$\delta q(t) = \delta q'(t) = \delta q(0) = \delta q'(0) = \delta s_t = \delta x_t = \delta s_0 = \delta x_0 = 0 \tag{A.3}$$

将方程 (A.2) 代入方程 (12.57b), 得

$$\Xi = \Xi_{\rm ex} + \Delta\Xi + \Delta^2\Xi \tag{A.4}$$

其中

$$\begin{aligned}\Xi_{\mathrm{ex}} =& \mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau[M\dot{s}_\tau^{\mathrm{ex}}\dot{x}_\tau^{\mathrm{ex}} - M\Omega_{\mathrm{H}}^2 s_\tau^{\mathrm{ex}}x_\tau^{\mathrm{ex}} + \epsilon(\tau)s_\tau^{\mathrm{ex}}] \\ &- \int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^\tau \mathrm{d}\tau' s_\tau^{\mathrm{ex}}[\kappa(\tau-\tau')s_{\tau'}^{\mathrm{ex}} + \mathrm{i}\dot{\gamma}(\tau-\tau')x_{\tau'}^{\mathrm{ex}}] \end{aligned} \tag{A.5a}$$

$$\begin{aligned}\Delta\Xi =& \mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau[M\delta\dot{s}_\tau\dot{x}_\tau + M\dot{s}_\tau\delta\dot{x}_\tau - M\Omega_{\mathrm{H}}^2\delta s_\tau x_\tau - M\Omega_{\mathrm{H}}^2 s_\tau\delta x_\tau + \epsilon(\tau)\delta s_\tau] \\ &- \mathrm{i}\int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^\tau \mathrm{d}\tau'[\delta s_\tau\dot{\gamma}(\tau-\tau')x_{\tau'} + s_\tau\dot{\gamma}(\tau-\tau')\delta x_{\tau'}] \\ &- \int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^t \mathrm{d}\tau'\delta s_\tau\kappa(\tau-\tau')s_{\tau'} \end{aligned} \tag{A.5b}$$

$$\begin{aligned}\Delta^2\Xi \mathrm{i}&\int_0^t \mathrm{d}\tau[M\delta\dot{s}_\tau\delta\dot{x}_\tau - M\Omega_{\mathrm{H}}^2\delta s_\tau\delta x_\tau] \\ &- \int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^\tau \mathrm{d}\tau'\delta s_\tau[\kappa(\tau-\tau')\delta s_{\tau'} + \mathrm{i}\dot{\gamma}(\tau-\tau')\delta x_{\tau'}] \end{aligned} \tag{A.5c}$$

对方程 (A.5b) 中的 $(\delta\dot{s}_\tau\dot{x}_\tau + \dot{s}_\tau\delta\dot{x}_\tau)$ 项进行分部积分 [利用端点条件方程 (A.3)], 然后根据方程 (12.58) 得 $\Delta\Xi = 0$ (这实际上就是极值轨迹所应满足的条件); 关于方程 (A.5a) 沿极值路径的求解在正文 (见 12.4.3 节) 给出; 从方程 (A.5c) 可以看出, $\Delta^2\Xi$ 对于方程 (12.57a) 的贡献与端点无关, 考虑归一性, 它只贡献一个常数因子.

附录 B　方程 (12.66) 的推导

首先让我们明确 $\sigma_{qq}^{\mathrm{eq}}$ 和 $\sigma_{pp}^{\mathrm{eq}}$ 的具体形式. 实际上, $\sigma_{qq}^{\mathrm{eq}} = \tilde{C}_{qq}(0)$、$\sigma_{pp}^{\mathrm{eq}} = -M^2\ddot{\tilde{C}}_{qq}(0)$[见方程 (12.7)], 因此由涨落耗散定理 [方程 (12.17)] 得

$$\sigma_{qq}^{\mathrm{eq}} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{\mathrm{Im}[\hat{\chi}(\omega)]}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}, \quad \sigma_{pp}^{\mathrm{eq}} = \frac{M^2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{\omega^2\mathrm{Im}[\hat{\chi}(\omega)]}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}} \tag{B.1a}$$

由方程 (12.53) 第一个等式并参见 12.2 节可知

$$\mathrm{Im}[\hat{\chi}(\omega)] = J(\omega)|\hat{\chi}(\omega)|^2 \tag{B.1b}$$

式中：$J(\omega)$ 为热库谱密度函数.

现在来推导方程 (12.66a), 将方程 (12.63d) 代入方程 (12.63e), 有

$$\begin{aligned}h_p(t) \equiv& \int_0^t \mathrm{d}\tau\,\dot{\chi}(\tau)\kappa(\tau) \\ &+ M\int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\dot{\chi}(\tau)\kappa(\tau-\tau')\ddot{\chi}(\tau') \\ &+ M\tilde{\gamma}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\dot{\chi}(\tau)\kappa(\tau-\tau')\dot{\chi}(\tau') \end{aligned}$$

$$+M\tilde{\Omega}^2(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^t \mathrm{d}\tau'\dot{\chi}(\tau)\kappa(\tau-\tau')\chi(\tau')$$
$$\equiv (\mathrm{I})+(\mathrm{II})+(\mathrm{III})+(\mathrm{IV}) \tag{B.2}$$

下面我们来逐项考虑, 主要采用分部积分, 并注意到因 $\kappa(t)$ 为偶函数所以 $\dot{\kappa}(t)$ 为奇函数会导致 $\int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^t \mathrm{d}\tau' a(\tau)a(\tau')\dot{\kappa}(\tau-\tau')=0$. 我们有

$$(\mathrm{I}) = \int_0^t \mathrm{d}\tau\,\dot{\chi}(\tau)\kappa(\tau) \tag{B.3a}$$

$$(\mathrm{II}) = M\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\dot{\chi}(\tau)\left[\dot{\chi}(t)\kappa(t-\tau)-\frac{\kappa(\tau)}{M}+\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\dot{\kappa}(\tau-\tau')\dot{\chi}(\tau')\right]$$
$$= M\dot{\chi}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\kappa(t-\tau)\dot{\chi}(\tau)-\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\dot{\chi}(\tau)\kappa(\tau) \tag{B.3b}$$

$$(\mathrm{III}) = M\tilde{\gamma}(t)\chi(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\kappa(t-\tau')\dot{\chi}(\tau')$$
$$-M\tilde{\gamma}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\chi(\tau)\dot{\kappa}(\tau-\tau')\dot{\chi}(\tau')$$
$$= M\tilde{\gamma}(t)\chi(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\kappa(t-\tau)\dot{\chi}(\tau)+M\tilde{\gamma}(t)\chi(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\dot{\kappa}(t-\tau)\chi(\tau)$$
$$-M\tilde{\gamma}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\chi(\tau)\ddot{\kappa}(\tau-\tau')\chi(\tau') \tag{B.3c}$$

$$(\mathrm{IV}) = M\tilde{\Omega}^2(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau'\,\chi(\tau')\left[\chi(t)\kappa(t-\tau')-\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\chi(\tau)\dot{\kappa}(\tau-\tau')\right]$$
$$= M\tilde{\Omega}^2(t)\chi(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\,\kappa(t-\tau)\chi(\tau) \tag{B.3d}$$

加和上面四项, 取 $t\to\infty$ 极限, 此时 $\chi(\infty)=\dot{\chi}(\infty)=\kappa(\infty)=\dot{\kappa}(\infty)=0$, 得

$$h_p(t\to\infty) = -M\tilde{\gamma}(t)\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\int_0^\infty \mathrm{d}\tau'\,\chi(\tau)\ddot{\kappa}(\tau-\tau')\chi(\tau') \tag{B.4}$$

由方程 (12.21) 可知

$$\kappa(t)\equiv \mathrm{Re}[\tilde{C}(t)] = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{\cos(\omega t)J(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}} \tag{B.5}$$

方程 (B.5) 代入方程 (B.4), 得

$$h_p(t\to\infty) = \frac{M}{\pi}\tilde{\gamma}(t)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{\omega^2 J(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\int_0^\infty \mathrm{d}\tau'\,\chi(\tau)\chi(\tau')\cos[\omega(\tau-\tau')]$$
$$= \frac{M}{\pi}\tilde{\gamma}(t)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{\omega^2 J(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}|\hat{\chi}(\omega)|^2 \tag{B.6}$$

结合方程 (B.1), 方程 (12.66a) 得证.

现在证明方程 (12.66b), 将方程 (12.63d) 代入方程 (12.63f), 有

$$\begin{aligned} h_q(t) \equiv & \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \chi(\tau)\kappa(\tau) \\ & + M\int_0^t \mathrm{d}\tau \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \chi(\tau)\kappa(\tau-\tau')\ddot{\chi}(\tau') \\ & + M\tilde{\gamma}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau \int_0^t \mathrm{d}\tau' \chi(\tau)\kappa(\tau-\tau')\dot{\chi}(\tau') \\ & + M\tilde{\Omega}^2(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau \int_0^t \mathrm{d}\tau' \chi(\tau)\kappa(\tau-\tau')\chi(\tau') \\ \equiv & \,(\mathrm{I}) + (\mathrm{II}) + (\mathrm{III}) + (\mathrm{IV}) \end{aligned} \tag{B.7}$$

其中

$$(\mathrm{I}) = \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \chi(\tau)\kappa(\tau) \tag{B.8a}$$

$$\begin{aligned} (\mathrm{II}) &= M\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \chi(\tau)\left[\dot{\chi}(t)\kappa(t-\tau) - \frac{\kappa(\tau)}{M} + \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \dot{\kappa}(\tau-\tau')\dot{\chi}(\tau')\right] \\ &= M\dot{\chi}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \kappa(t-\tau)\chi(\tau) - \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \chi(\tau)\kappa(\tau) \\ &\quad + M\int_0^t \mathrm{d}\tau \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \chi(\tau)\dot{\kappa}(\tau-\tau')\dot{\chi}(\tau') \\ &= M\dot{\chi}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \kappa(t-\tau)\chi(\tau) - \int_0^t \mathrm{d}\tau\, \chi(\tau)\kappa(\tau) \\ &\quad - M\chi(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \dot{\kappa}(t-\tau)\chi(\tau) \\ &\quad + M\int_0^t \mathrm{d}\tau \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \chi(\tau)\ddot{\kappa}(\tau-\tau')\chi(\tau') \end{aligned} \tag{B.8b}$$

$$(\mathrm{III}) = M\tilde{\gamma}(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \chi(\tau)\left[\chi(t)\kappa(t-\tau) + \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \dot{\kappa}(\tau-\tau')\chi(\tau')\right]$$

$$= M\tilde{\gamma}(t)\chi(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau\, \kappa(t-\tau)\chi(\tau) \tag{B.8c}$$

$$(\mathrm{IV}) = M\tilde{\Omega}^2(t)\int_0^t \mathrm{d}\tau \int_0^t \mathrm{d}\tau'\, \chi(\tau)\kappa(\tau-\tau')\chi(\tau') \tag{B.8d}$$

同样, 将以上四项加和, 取 $t\to\infty$ 极限, 代入方程 (B.5), 并结合方程 (B.6), 可得

$$\begin{aligned} h_q(t\to\infty) = & M\int_0^\infty \mathrm{d}\tau \int_0^\infty \mathrm{d}\tau'\, \chi(\tau)\ddot{\kappa}(\tau-\tau')\chi(\tau') \\ & + M\tilde{\Omega}^2(t)\int_0^\infty \mathrm{d}\tau \int_0^\infty \mathrm{d}\tau' \chi(\tau)\kappa(\tau-\tau')\chi(\tau') \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{M}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \frac{\omega^2 J(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}|\hat{\chi}(\omega)|^2 \\
&\quad + \frac{M}{\pi}\tilde{\Omega}^2(t)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{J(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau'\chi(\tau)\chi(\tau')\cos[\omega(\tau-\tau')] \\
&= -\frac{M}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \frac{\omega^2 J(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}|\hat{\chi}(\omega)|^2 + \frac{M}{\pi}\tilde{\Omega}^2(t)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\frac{J(\omega)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\omega}}|\hat{\chi}(\omega)|^2 \\
&= -\frac{1}{M}\sigma_{pp}^{\mathrm{eq}} + M\tilde{\Omega}^2(t)\sigma_{qq}^{\mathrm{eq}} \qquad \text{(B.9)}
\end{aligned}
$$

证毕.

参 考 文 献

[1] Golden M. J. Magn. Reson., 2001, 149: 160

[2] Louisell W H. Quantum Statistical Properties of Radiation. New York: Wiley, 1973

[3] Born M, Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices. New York: Oxford University Press, 1985

[4] Alicki R, Lendi K. Quantum Dynamical Semigroups and Applications: Lecture Notes in Physics 286. New York: Springer, 1987

[5] Mukamel S. The Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1995

[6] Feynman R P, Vernon F L. Ann. Phys., 1963, 24: 118

[7] Grabert H, Schramm P, Ingold G L. Phys. Rep., 1988, 168: 115

[8] Weiss U. Quantum Dissipative Systems. 2nd ed. Series in Modern Condensed Matter Physics. Vol. 10. Singapore: World Scientific, 1999

[9] Kleinert H. Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets. 4th ed. Singapore: World Scientific, 2006

[10] Kubo R, Toda M, Hashitsume N. Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1985

[11] Mukamel S. Chem. Phys., 1979, 37: 33

[12] Pollard W T, Felts A K, Friesner R A. Adv. Chem. Phys., 1996, 93: 77

[13] Dittrich T, Hänggi P, Ingold G L et al. Quantum Transport and Dissipation. Weinheim: Wiley-VCH, 1998

[14] Breuer H P, Petruccione F. The Theory of Open Quantum Systems. New York: Oxford University Press, 2002

[15] Nitzan A. Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems. New York: Oxford University Press, 2006

[16] Tanimura Y. J. Phys. Soc. Jpn., 2006, 75: 082001

[17] Meier C, Tannor D J. J. Chem. Phys., 1999, 111: 3365

[18] Shi Q, Geva E. J. Chem. Phys., 2003, 119: 12063

[19] Xu R X, Mo Y, Cui P et al. Non-Markovian quantum dissipation in the presence of external fields. In: Maruani J, Lefebvre R, Brändas E eds. Progress in Theoretical Chemistry and Physics. Vol. 12: Advanced Topics in Theoretical Chemical Physics. Dordrecht: Kluwer, 2003. 7∼40

[20] Yan Y J, Xu R X. Annu. Rev. Phys. Chem. 2005, 56: 187
[21] Xu R X, Yan Y J, Ohtsuki Y et al. J. Chem. Phys., 2004, 120: 6600
[22] Mo Y, Xu R X, Cui P et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 084115
[23] Makri N. J. Math. Phys., 1995, 36: 2430
[24] Hu B L, Paz J P, Zhang Y. Phys. Rev. D, 1992, 45: 2843
[25] Karrlein R, Grabert H. Phys. Rev. E, 1997, 55: 153
[26] Tanimura Y, Kubo R. J. Phys. Soc. Jpn., 1989, 58: 101
[27] Tanimura Y, Wolynes P G. Phys. Rev. A, 1991, 43: 4131
[28] Ishizaki A, Tanimura Y. J. Phys. Soc. Jpn., 2005, 74: 3131
[29] Xu R X, Cui P, Li X Q et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 041103
[30] Xu R X, Yan Y J. Phys. Rev. E, 2007, 75: 031107
[31] Holstein T. Ann. Phys., 1959, 8: 325
[32] Holstein T. Ann. Phys., 1959, 8: 343
[33] Liao J L, Pollak E. J. Chem. Phys., 2002, 116: 2718
[34] Pomyalov A, Tannor D J. J. Chem. Phys., 2005, 123: 204111
[35] Kay K G. J. Chem. Phys., 1994, 100: 4377
[36] Kay K G. J. Chem. Phys., 1994, 100: 4432
[37] Kay K G. J. Chem. Phys., 1994, 101: 2250
[38] Sun X, Miller W H. J. Chem. Phys., 1999, 110: 6635
[39] Thoss M, Wang H B, Miller W H. J. Chem. Phys., 2001, 114: 9220
[40] Jang S, Voth G A. J. Chem. Phys., 1999, 111: 2357
[41] Jang S, Voth G A. J. Chem. Phys., 1999, 111: 2371
[42] Zhang S S, Pollak E. J. Chem. Phys., 2003, 118: 4357
[43] Zhang S S, Pollak E. J. Chem. Phys., 2003, 119: 11058
[44] Shao J S, Makri N. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 7753
[45] Shao J S, Makri N. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 9479
[46] Shao J S, Makri N. J. Chem. Phys., 2000, 113: 3681
[47] Mukamel S. Phys. Rev. E, 2003, 68: 021111.
[48] Plenio M B, Knight P L. Rev. Mod. Phys., 1998, 70: 101
[49] Breuer H P, Kappler B, Petruccione F. Phys. Rev. A, 1999, 59: 1633
[50] Stockburger J T, Mak C H. J. Chem. Phys., 1999, 110: 4983
[51] Stockburger J T, Grabert H. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 170407
[52] Shao J S. J. Chem. Phys., 2004, 120: 5053
[53] Yan Y A, Yang F, Liu Y et al. Chem. Phys. Lett., 2004, 395: 216
[54] Shao J S. Chem. Phys., 2006, 322: 187
[55] Goan H S, Milburn G J, Wiseman H M et al. Phys. Rev. B, 2001, 63: 125326
[56] Gambetta J, Wiseman H M. Phys. Rev. A, 2002, 66: 012108
[57] Hänggi P, Talkner P, Borkovec M. Rev. Mod. Phys., 1990, 62: 251
[58] Miller W H. J. Chem. Phys., 1974, 61: 1823
[59] Miller W H, Schwartz S D, Tromp J W. J. Chem. Phys., 1983, 79: 4889
[60] Strunz W T, Yu T. Phys. Rev., A 2004, 69: 052115
[61] Caldeira A O, Leggett A J. Ann. Phys., 1983, 149: 374
[62] Caldeira A O, Leggett A J. Physica A, 1983, 121: 587

[63] Yan Y J, Shuang F, Xu R X et al. J. Chem. Phys., 2000, 113: 2068
[64] Hänggi P, Ingold G L. Chaos, 2005, 15: 026105
[65] Leggett A J, Chakravarty S, Dorsey A T et al. Rev. Mod. Phys., 1987, 59: 1
[66] Thorwart M, Grifoni M, Hänggi P. Ann. Phys., 2001, 293: 15
[67] Yu T. Phys. Rev. A, 2004, 69: 062107
[68] Cui P, Li X Q, Shao J S et al. Phys. Lett. A, 2006, 357: 449
[69] Han P, Xu R X, Li B Q et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 11438

第 13 章　非平衡非线性化学动力学

侯中怀　辛厚文

非线性化学动力学的研究对象, 是化学体系在远离平衡条件下, 由体系中非线性过程的作用, 自发形成的宏观尺度上的各种复杂的时空有序结构, 包括多重定态、化学振荡、图灵斑图、化学波和化学混沌等[1~3]. 这些现象都是非平衡条件下大量分子的集体行为, 因此非线性化学动力学的研究, 属于物理化学和非平衡统计物理的交叉领域.

随着 20 世纪 50 年代 Belousov-Zhabotinsky(BZ) 反应体系中各类非线性化学现象的实验发现, 非线性化学动力学的研究便成为物理化学研究中的一个新的生长点. 20 世纪 70 年代, 以 Prigogine 为首的比利时布鲁塞尔学派提出了著名的 "耗散结构" 理论[4,5], 奠定了非线性化学现象的热力学基础. 过去 20 年, 由于计算机技术和非线性科学的发展, 人们得以模拟实验上观测到的各种非线性现象, 从而能够深入了解非线性化学现象的动力学机制, 并进一步推动了非线性化学动力学在实际体系中的应用. 近年来, 随着化学研究的对象向生命和纳米等复杂体系的扩展, 非平衡、非线性和复杂性之间的相互作用也已成为非线性化学动力学研究的一个主要方向. 在生命和表面催化等体系中, 实验上已发现大量的非线性动力学行为, 如细胞体系内的钙振荡及钙波[6], 生理时钟振荡[7], 单晶表面催化过程中的化学振荡、螺旋波、化学混沌等[8,9]. 研究表明, 这些非线性化学动力学行为对生命体系的功能和催化过程的活性与选择性等起着非常重要的作用. 因此, 要深入理解这些作用的机制, 必须考虑到实际体系中的各种复杂性因素, 包括噪声和无序等随机因素, 环境和体系以及体系内部的复杂相互作用等.

本章中, 我们将对非线性化学动力学的基本内容和研究进展作一简单概述. 为使内容具有相对完整性, 13.1 节主要介绍非线性化学动力学的基本概念和研究方法. 在 13.2 节和 13.3 节, 将重点介绍近年来复杂体系非线性化学动力学的一些研究结果, 主要包括环境噪声、空间和拓扑无序、介观反应体系内涨落对非线性化学动力学的调控作用等. 在 13.4 节我们进行简单的总结和展望.

13.1　非线性化学动力学简介

本节中, 我们将对非线性化学动力学的基本概念和理论方法进行简单概括. 首

先结合表面催化和生命体系的实例, 描述几种典型的非线性化学现象, 以增加读者的感性认识. 接着对非线性化学现象的热力学基础、确定性动力学方法和随机动力学方法进行简介.

13.1.1 非线性化学现象

1. 化学振荡

化学振荡是最典型的非线性化学动力学特征, 它指的是化学反应物质的浓度随时间呈周期变化的现象. 虽然早在 1828 年就有人报道了电化学体系中的振荡现象, 但直到 20 世纪 70 年代, 人们还一致认为化学振荡现象违反了热力学第二定律. 当时人们接受的普遍观点是: 化学反应体系不可能自发形成有序结构. 当然我们现在已经知道, 在远离平衡的条件下, 化学振荡的自发形成并不违反热力学第二定律. 随着 20 世纪 50 年代 BZ 振荡反应体系的发现[10,11], 化学振荡现象逐渐受到了化学和生物学科工作者的重视.

生命及表面催化体系中存在丰富的化学振荡现象. 在生命体系中, 化学振荡作为信号传递的基本形式, 扮演着十分重要的角色. 例如, 钙离子振荡信号既调节着细胞内的生命过程, 同时又在细胞间传递信息以控制细胞整体的行为[6]; 生理时钟振荡的分子机制, 是基因表达产物蛋白质浓度的振荡[7]; 神经网络中信号的传递也是以振荡的形式进行的[12]. 在非均相表面催化体系中, 反应速率及产物浓度常常表现出振荡, 这种振荡与催化活性及选择性都密切相关. 例如, 图 13-1(a) 显示了合成基因振荡网络体系中, 基因表达产物蛋白质浓度 (用荧光强度来表征) 随时间的振荡现象[13]; 图 13-1(b) 中给出了 10 nm 的 Pd 金属粒子表面, CO 催化氧化产物 CO_2 的浓度随时间的振荡现象[14].

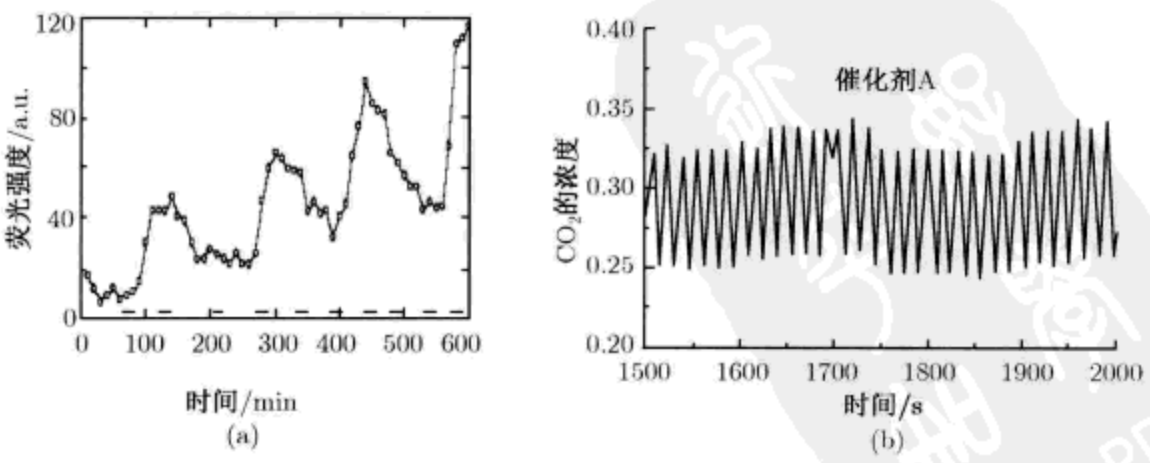


图 13-1 (a) 合成基因网络中的蛋白质浓度振荡;
(b) 纳米粒子表面催化过程中的浓度振荡

2. 多重定态

多重定态是指在恒定的外界条件 (如温度、压力、流速等) 下, 因初始条件的不同, 化学体系表现出不同的稳定动力学状态的现象. 最简单的多重定态是双稳态, 如图 13-2 所示. 在特定的控制参量范围内 ($\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$), 体系可能的状态有 3 种, 其中分支 1 和分支 3 是稳定的, 是实验上可观测到的状态; 而分支 2 不稳定, 不能直接实验观测. 双稳态的最重要效应是跃迁和滞后现象: 若初始时体系处于分支 1 的稳定态, 随着控制参量 λ 的增大, 在经过 λ_2 时体系会突然跃迁到分支 3 所在的状态; 若在此时减小 λ, 体系并不会立刻回到分支 1, 而是一直处于分支 3 的状态, 直到 λ 小于 λ_1. 值得强调的是, 多重定态的存在与化学反应的稳定性、灵敏性和效率密切相关. 视体系所处的状态不同, 稳定性也截然不同; 如在分支 1 的 λ_2 附近及分支 3 的 λ_1 附近区域, 体系对外界扰动十分敏感, 微小的刺激可能导致体系状态的突然跃迁, 这有可能导致灾难性的后果, 并且滞后现象使得这种后果并不能及时地得到补救. 另外, 体系处于不同的状态时, 也可能具有不同的反应活性和功能. 图 13-3 中给出了生命和表面催化体系中的双稳态实例. 图 13-3(a) 显示了 Pt 单晶表面上, 场发射针尖小区域内, CO 催化氧化过程中的双稳态现象[15]: 随着温度的变化, 可以出现高反应活性和低反应活性两种状态. 图 13-3(b) 为一种具有双稳 "开关" 特性的合成基因网络的示意图[16,17]: 在上图中, *lacI* 基因的表达产物 LacI 蛋白抑制 *tetR* 基因的表达, 从而后者处于低表达态, 荧光强度低; 在下图中, *tetR* 基因表达生成 TetR 蛋白, 后者抑制 *lacI* 基因的表达, 从而 *tetR* 基因处于高表达态, 荧光强度高.

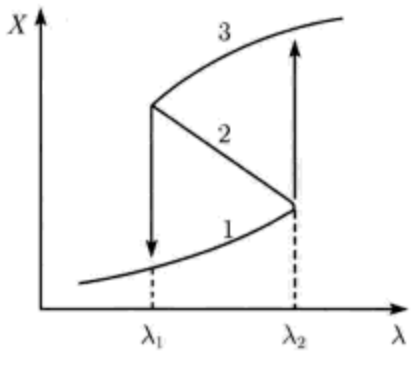


图 13-2　双稳态示意图

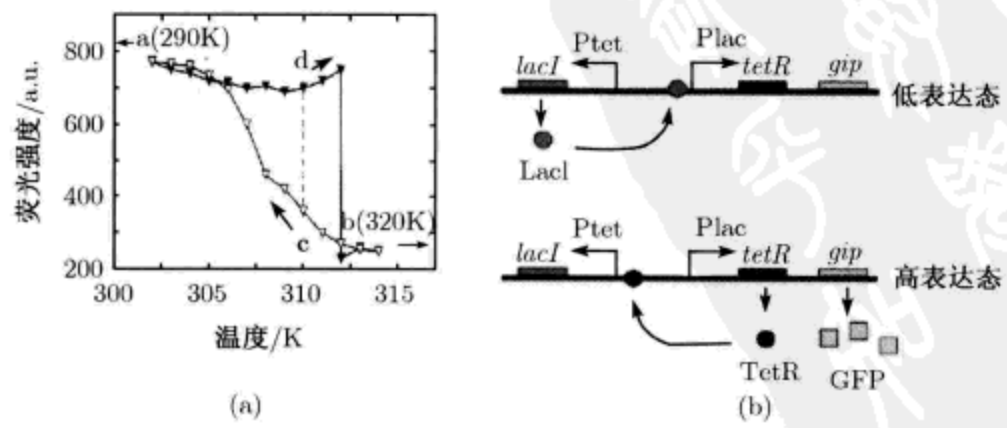
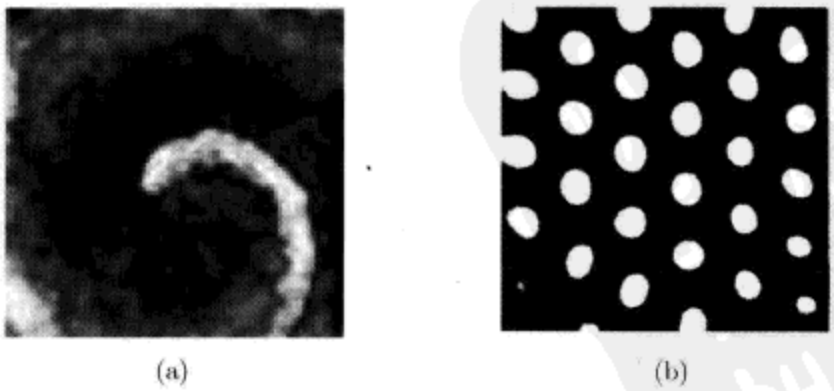


图 13-3　(a) 表面催化体系的双稳态; (b) 具有双稳开关性质的合成基因网络

3. 化学波和斑图

化学振荡是化学反应体系在远离平衡条件下形成的时间上的有序结构. 若进一步考虑到空间的扩散过程和反应的相互作用, 则可产生更多丰富的时空有序结构[18~21]: 化学波和图灵斑图 (Turing pattern). 顾名思义, 前者是反应组分的浓度分布呈现 "波动变化", 从而在空间和时间上都出现 "结构"; 而后者指的是反应组分的浓度不随时间变化, 但在空间呈周期变化的现象, 是一种空间有序结构.

化学波在化学和生物体系中非常普遍. 特别是在单晶表面催化体系中, 德国的 Ertl(2007 年诺贝尔化学奖得主) 研究组利用 PEEM(photo emission electro-microscopy) 技术, 从实验上观测到了 Pt(110)、(100) 等晶面上, 高真空条件下 CO 的浓度分布所形成的各种化学波, 包括波前运动、靶环波 (target wave)、脉冲波、驻波、孤波、螺旋波等[9,22]. 生命体系中最常见的化学波是钙离子波, 它在细胞内和细胞间的通信过程中有重要作用, 主要表现为行波、螺旋波等. 图 13-4(a) 是实验观察到的卵细胞中的钙螺旋波[23]. 图灵斑图的概念早在 20 世纪 50 年代就被提出, 但实验上一直没有观测到这种现象, 主要原因是由于开放型的 (即维持体系处于非平衡状态) 反应器不容易设计; 并且图灵结构的形成要求体系中两种关键组分的扩散系数相差很大, 这一点在溶液中很难实现. 直到 90 年代初, 欧阳颀等首次设计出了克服上述困难的反应器[21,24]: 反应在 2 片多孔透明玻璃夹住的圆盘状的凝胶介质中进行, 一方面阻止了破坏斑图形成的对流运动, 同时小分子等反应物可以在介质中只有扩散, 从而维持体系处于非平衡. 接着, 人们发现一些物质既能达到显色剂的作用, 又能改变某些组分的扩散系数, 为从实验上实现图灵结构创造了条件. 图 13-4(b) 是实验上观测到的次氯酸–碘化物–丙二酸反应体系中六角对称性的图灵斑图[24].



(a) (b)

图 13-4 (a) 卵细胞中钙螺旋波; (b) 具有六角对称性的图灵斑图

4. 化学混沌

混沌是确定性系统所产生的内在 "随机" 行为. 1963 年, 气象学家 Lorenz 在数

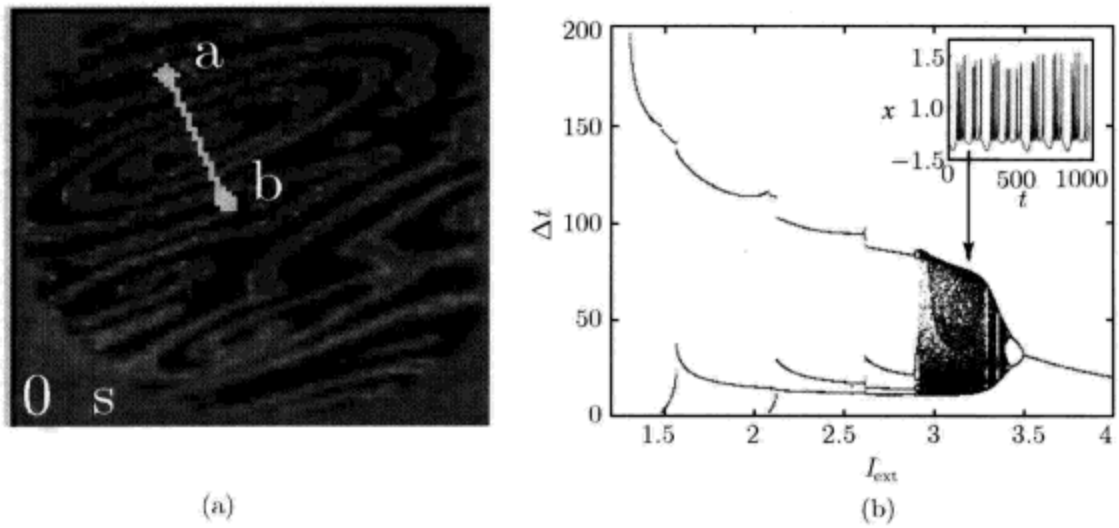
值研究液体热对流的一个 3 变量的简化模型时发现：虽然描述体系的动力学微分方程是确定性的, 但是初始条件的微小差别, 却会导致体系的长时间行为发生巨大改变, 即表现出对初始条件的极度敏感性. 因此, 体系的长时间行为实际上是 "不可预测" 的, 这种 "不可预测性" 并非源于量子力学的随机性, 也不是由外界的噪声所致, 而是动力系统本身的内禀性质. 现在, 人们常可以听到对混沌现象的一个形象且略带夸张的描述 ——"蝴蝶效应", 即台湾海峡一只蝴蝶轻轻扇动翅膀, 便有可能导致新奥尔良一场飓风的形成.

混沌概念一经提出, 便受到物理学家和数学家的高度重视. 有人认为, 混沌是和相对论以及量子力学可以相提并论的 20 世纪的重要物理新思想：它们都一样冲破了 Newton 力学的教规. 相对论指出 Newton 力学只适用于远低于光速运动的物体; 量子力学指出 Newton 力学不适用于微观物体; 而混沌理论则指出 Newton 力学并不总是能确定性地预知未来. 另外, 混沌理论的发展, 也为深刻理解统计物理的基石之一 ——"遍历性假设" 提供了新的思路.

化学混沌[25,26]作为混沌的具体形式之一, 通常是指化学反应系统中某些组分的浓度随时间的不规则变化. 当然, 要确定观测到的是混沌现象, 而不是复杂的振荡或噪声, 需要对实验得到的时间序列进行定性甚至定量的分析. 通常, 混沌时间序列的特征通过庞加莱截面、功率谱、自相关函数、李雅普诺夫指数等来刻画. 此外还可以对时间序列进行重构, 得到相空间的 "奇怪吸引子", 这些在一般的非线性动力学参考书中都有详细阐述[27]. 目前, 人们在 BZ 反应、电化学反应、表面催化等许多化学体系中都从实验上发现了化学混沌现象[25]; 在生命体系中, 钙信号传导、神经信号传递、大脑运动等过程中也都发现了混沌现象. 图 13-5(a) 是 Pt 单晶表面 CO 催化氧化过程中, 实验观测到的由螺旋波破裂引发的时空混沌[28], 又称 "湍流" 现象; 图 13-5(b) 显示了神经元体系中的混沌现象, 在外界刺激信号位于箭头所指区域时, 神经脉冲的时间间隔 Δt 没有任何周期性, 信号呈现混沌特征[29].

13.1.2　非线性化学现象的热力学基础

1969 年, Prigogine 在理论物理与生物学国际会议上提出了 "耗散结构" 的新概念. 接着, 他相继出版了《结构、稳定与涨落的热力学理论》[30] 以及《非平衡系统中的自组织》[4] 等著作, 对耗散结构理论及其在物理、化学和生物学中的应用作了全面的阐述. 实际上, 前面描述的几种非线性化学现象都是耗散结构的具体例子. 以 Prigogine 为首的布鲁塞尔学派, 基于 "非平衡是有序之源" 等基本观点, 从热力学上为耗散结构的形成提供了理论依据. 本小节中, 我们将简单地回顾布鲁塞尔学派的基本思想.



(a) (b)

图 13-5 (a) 单晶表面催化过程中的时空混沌; (b) 神经元模型中的混沌

1. 布鲁塞尔学派的基本观点

概括说来, 以 Prigogine 为首的布鲁塞尔学派, 对耗散结构的形成机制持如下基本观点:

(1) 非平衡是有序之源. 按照热力学第二定律, 孤立系统中的自发过程总是导致熵的增加, 因此随着时间的演化, 孤立系统将最终到达熵最大的平衡态, 也就是最 "混乱" 的状态, 从而不会出现 "时空有序结构". 但在和外界有能量和物质交换的热力学开放体系中, 单位时间内系统的熵变 $\mathrm{d}s$ 由来自外界的熵流 $\mathrm{d}_e s$ 和体系内部自发过程的熵产生 $\mathrm{d}_i s$ 两个部分组成: $\mathrm{d}s = \mathrm{d}_e s + \mathrm{d}_i s$; 虽然第二定律意味着 $\mathrm{d}_i s \geqslant 0$, 但只要维持足够的负熵流 $(\mathrm{d}_e s < 0)$, 原则上体系可以处于 $\mathrm{d}s < 0$ 的低熵状态, 这种状态可能对应于某种时空有序结构. 从这个意义上说, 非平衡是产生时空有序结构的必要条件, 是有序之源. 又由于维持稳定的负熵流需要耗散物质和能量, Prigogine 将这类时空有序结构称为耗散结构.

(2) 非线性是必要条件. 非平衡是出现耗散结构的必要条件, 但不是充分条件. 一方面, 在靠近平衡态的线性非平衡区, 外界的负熵流可以维持体系处于稳定的非平衡定态. Prigogine 指出, 这种非平衡定态是由平衡态连续变化而来, 属于热力学分支, 不会出现新的结构. 只有当体系处于远离平衡态的非线性非平衡区域时, 热力学分支会失稳, 此时发生非平衡相变才有可能产生耗散结构. 另一方面, 从数学上看, 体系的某种状态相当于描述体系的微分动力学方程的某种特解, 而耗散结构的出现对应于某种特解的失稳, 而根据微分方程的理论, 只有非线性方程才会出现解的失稳现象; 从物理上看, 只有非线性反馈才会导致体系中不同单元的协同而形成有序的耗散结构.

(3) 通过涨落达到有序. 在形成耗散结构的宏观体系中, 涨落一般是很小的, 它的作用可以忽略. 但是, 在热力学分支发生失稳的非平衡相变点附近, 和平衡态相变点附近类似, 系统的涨落及其相关效应可以变得反常的大. 此时, 体系中可以出现各种模式的相互竞争, 它们都是相对于热力学分支的涨落; 当某些模式被放大时, 热力学分支表示的定态就可能失稳, 从而产生新的状态. 这种新的状态的性质和被放大的涨落模式相关: 若所有的涨落模式都不能被放大, 则显然体系的热力学分支是稳定的, 体系也处于和平衡态相近的无序状态上. 因此, 模式的涨落是形成耗散结构的 "种子", 当涨落模式被放大, 并通过和外界的能量和物质交换达到稳定后, 便形成了新的时空有序结构. 这种定性的描述, 按照布鲁塞尔学派的说法, 称为通过涨落达到有序.

2. 线性非平衡热力学和最小熵产生原理

在非平衡态开放体系中, 由于体系并没有到达平衡态, 因此严格说来, 并不是所有的热力学状态量都有严格定义. 例如, 当体系没有达到热平衡时, 并不能对整个体系严格定义温度 T . 因此, 人们通常采取局域平衡假设, 即可以把体系分为很多小的单元, 每个小单元内部可以认为达到了热力学平衡, 并且每个小单元内部的热力学量之间满足通常的平衡热力学关系. 如此, 可以对这些小单元定义局部的热力学强度量和广延量, 整个宏观体系的热力学量可以由局部热力学量得到. 例如, 定义局域熵 $s(\boldsymbol{r};t)$, 则体系的总熵为

$$S(t)=\int_v s(\boldsymbol{r};t)\,\mathrm{d}v \tag{13.1}$$

对于处于等温等压条件下的开放化学反应系统, 设体系内部进行如下的化学反应:

$$\text{第 } r \text{ 步反应 } \mathrm{X}_i \longrightarrow \mathrm{X}_i + v_{ir} \tag{13.2}$$

式中: v_{ir} 为第 r 个化学反应步骤中第 i 种组分的计量系数变化. 考虑到通过边界的物质交换, 则小单元内的局域组分浓度 c_i 满足如下的质量守恒方程:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}=-\boldsymbol{\nabla}\cdot j_i+\sum_r v_{ir}w_r \tag{13.3}$$

式中: j_i 为通过小单元边界的扩散流; w_r 为第 r 步反应的速率. 由于小单元内体系处于平衡态, 等温等压条件下, 局域熵 s 是浓度 $\{c_i\}$ 的函数, 因此

$$\frac{\partial s}{\partial t}=\sum_i\left(\frac{\partial s}{\partial c_i}\right)\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right) \tag{13.4}$$

利用局域热力学关系 $(\partial s/\partial c_i) = \mu_i/T$, 其中 μ_i 为化学势, 并经过一些数学推导, 可以得到

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} \cdot J_s + \sigma \tag{13.5}$$

其中 $J_s = -\sum_i \frac{\mu_i}{T} j_i$ 是 "局域熵流", 它来自外界的贡献; σ 称为 "局域熵产生", 是内部不可逆过程的结果, 表达式为

$$\sigma = -\sum_i j_i \nabla \left(\frac{\mu_i}{T}\right) + \sum_r \frac{a_r}{T} w_r \tag{13.6}$$

式中: $\nabla \left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ 为组分 i 的 "扩散力"; j_i 为 "扩散流"; $\frac{a_r}{T}$ 为第 r 步反应的 "反应力"; w_r 为 "反应流". $a_r = -\sum_i \mu_i v_{ir}$ 为第 r 步反应的化学亲和势. 可以将局域熵产生写成如下一般形式:

$$\sigma = \sum_k J_k X_k \tag{13.7}$$

式中: X_k 为某种热力学 "力"; J_k 为由该热力学力导致的热力学 "流". 对于开放的化学反应体系, 热力学第二定律要求:

$$\sigma \geqslant 0 \tag{13.8}$$

显然, 在到达平衡时, 反应力和扩散力均为 0, 从而式 (13.8) 取等号. 对方程 (13.5) 进行积分, 便可得到整个体系的总熵演化方程:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \int_v (-\nabla \cdot J_s + \sigma)\,\mathrm{d}v = \int_\Sigma \boldsymbol{n} \cdot J_s \mathrm{d}\Sigma + \int_v \sigma \mathrm{d}v \equiv \frac{\mathrm{d}_e S}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} \tag{13.9}$$

式中: Σ 为体系的边界; $\boldsymbol{n}$ 为边界上的法向量; $\frac{\mathrm{d}_e S}{\mathrm{d}t}$ 为整个体系的 "总熵流"; $\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t} \equiv P$ 为体系内部的 "总熵产生".

一般地, 可以认为体系中的热力学力 X 导致了热力学流 J, 而二者的乘积对熵产生有贡献. 在平衡态附近, 可以认为力和流之间满足如下的 "线性唯象" 关系:

$$J_k\left(\{X_l\}\right) = \sum_l L_{kl} X_l \tag{13.10}$$

式中: L_{kl} 为唯象系数, 它表征了第 l 种力和第 k 种流之间的相互作用. 例如, 对简单的一级反应

$$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

其 "反应力" 为 $a = k_\mathrm{B} T \lg \frac{k_1 c_\mathrm{A}}{k_2 c_\mathrm{B}}$, "反应流" 为 $w = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{B} = k_1 c_\mathrm{A}\left[1 -\right.$

$\exp\left(-a/k_{\mathrm{B}}T\right)\Big]$. 显然, 当 $a \ll k_{\mathrm{B}}T$, 即很接近化学平衡时, 近似的有线性关系 $w \propto a$ 成立. Onsager 证明, 由于微观过程的时间可逆性, 唯象系数之间满足如下关系:

$$L_{kl} = L_{lk} \tag{13.11}$$

常称为 Onsager 倒易关系 reciprocity relation. 另外, 由于空间对称性的要求, 标量力 (流) 和矢量流 (力) 之间一般是退耦的, 因此可以认为扩散和反应之间的唯象系数为 0.

在唯象关系成立的线性非平衡区, 体系可以处于某种 "非平衡定态", 如稳定的扩散过程. 由于此时 $\dfrac{\partial c_i}{\partial t} = 0$, 故 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}_e S + \mathrm{d}_i S = 0$, 因此 $\mathrm{d}_e S = -\mathrm{d}_i S \leqslant 0$, 即维持非平衡定态, 必须有依赖于体系性质的负熵流存在. 由于非平衡定态可由平衡态连续变化而来, 因此并不对应于 "耗散结构", Prigogine 称其为热力学分支. 显然, 若热力学分支是稳定的, 则耗散结构不可能形成.

在线性非平衡区, 将唯象关系 (13.10) 代入熵产生的表达式 (13.5), 可以得到

$$P = \int_v \sigma \mathrm{d}v = \frac{1}{T^2}\int \mathrm{d}v \left(\sum_{ij} L_{ij}\nabla\mu_i\nabla\mu_j + \sum_{rr'} L_{rr'}a_r a_{r'}\right) \geqslant 0 \tag{13.12}$$

考察熵产生的变化, 利用唯象关系和倒易关系, 可以证明:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = -\frac{2}{T^2}\int \mathrm{d}v \sum_{ij}\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial c_j}\right)\frac{\partial c_i}{\partial t}\frac{\partial c_j}{\partial t} \leqslant 0 \tag{13.13}$$

注意到在非平衡定态, $\dfrac{\partial c_i}{\partial t} = 0$, 故 $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = 0$. 方程 (13.12) 和 (13.13) 构成了线性非平衡热力学的主要结论: 体系处于非平衡定态时, 熵产生最小; 当偏离该定态时, 体系的熵产生单调减小, 直至到达非平衡定态, 熵产生不再变化; 这就是著名的最小熵产生原理. 最小熵产生原理告诉我们, 线性非平衡区内, 非平衡定态是稳定的, 因此不可能形成耗散结构. 只有在远离平衡的非线性非平衡区, 耗散结构才有可能形成.

3. 非线性非平衡热力学和耗散结构

远离平衡时, 线性唯象关系不再成立. 仍然考虑熵产生的变化, 可以将其分成两个部分:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \int \mathrm{d}v \left(\sum_k J_k\frac{\mathrm{d}X_k}{\mathrm{d}t} + \sum_k X_k\frac{\mathrm{d}J_k}{\mathrm{d}t}\right) \equiv \frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}_J P}{\mathrm{d}t} \tag{13.14}$$

$\mathrm{d}_X P$ 和 $\mathrm{d}_J P$ 分别为由力和流的微小变化导致的熵产生的改变. 在线性非平衡区, 二者实际上是相等的, 并且都小于或等于 0; 在非线性区, 对 $\mathrm{d}_J P$ 的符号并不能作出判断, 但可以证明:

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T^2}\int \mathrm{d}v \sum_{ij}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}\right)\frac{\partial c_i}{\partial t}\frac{\partial c_j}{\partial t} \leqslant 0 \tag{13.15}$$

其右端实际上是式 (13.13) 的一半. 由于式 (13.15) 在线性和非线性区均成立, 因此被称为普适演化判据 (universal evolution criterion).

为了考察非线性区体系的稳定性, 取热力学分支为参考态 "0", 考虑它受到变分扰动:

$$c_i = c_i^0 + \delta c_i, \quad X_k = X_k^0 + \delta X_k, \quad J_k = J_k^0 + \delta J_k$$

式中: δX_k 称为 "超力"; δJ_k 称为 "超流". 相应地, 熵和熵产生均有偏离:

$$\Delta S = S - S^0 = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S$$

$$\Delta P = P - P^0 = \delta P + \frac{1}{2}\delta^2 P$$

其中

$$\delta S = \int \mathrm{d}v \sum_i \left(\frac{\partial s}{\partial c_i}\right)_0 \delta c_i = -\frac{1}{T}\int \mathrm{d}v \left(\sum_i \mu_i^0 \delta c_i\right)$$

并由此得到

$$\delta^2 S = -\frac{1}{T}\int \mathrm{d}v \sum_{ij}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}\right)_0 \delta c_i \delta c_j \leqslant 0 \tag{13.16}$$

$\delta^2 S$ 称为 "超熵". 而且, 由 $\delta P = \int \mathrm{d}v \sum_k \left(J_k^0 \delta X_k + X_k^0 \delta J_k\right)$, 可以证明:

$$\frac{1}{2}\delta^2 P = \int \mathrm{d}v \sum_k \delta J_k \delta X_k \tag{13.17}$$

式中右端是各种 "超流" 和 "超力" 的乘积之和, 称为 "超熵产生", 计为 $\delta_X P$. 进一步可以证明, 超熵和超熵产生之间满足如下关系式:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) = \delta_X P \tag{13.18}$$

即超熵的时间变化率正比于超熵产生; 如果注意到熵产生即为熵的变化率, 上述结果直观上容易理解.

由式 (13.16) 和式 (13.18) 可以定性讨论参考态的稳定性. 若参考态为平衡态, 则 $X_k^0 = J_k^0 = 0$, 从而 $\delta J_k = J_k$, $\delta X_k = X_k$, 进而 $\delta_X P = P \geqslant 0$; 此时有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) \geqslant 0, \quad \frac{1}{2}\delta^2 S \leqslant 0 \tag{13.19}$$

即对平衡态产生偏离之后, 超熵单调变化, 体系又会回到平衡态, 因此平衡态是稳定的. 若参考态是非平衡定态, 在线性区域时, 根据最小熵产生原理, 定态的 P 最小, 故 $\delta_X P \sim P - P^0 \geqslant 0$, 此时式 (13.19) 仍然成立, 即非平衡定态仍是稳定的; 但在非线性区域时, 无任何原理保证 $\delta_X P \geqslant 0$. 因此, 若随着时间演化 $\delta_X P$ 变为负数, 非平衡定态将失稳, 体系可能演化到新的状态, 后者可能是我们期待的 "耗散结构". 图 13-6(a) 中描述了超熵随时间的演化和体系稳定性的关系, 而图 13-6(b) 示意了随着体系远离平衡 (λ 表示偏离平衡的程度), 热力学分支失稳出现新状态的分支 (branching) 行为.

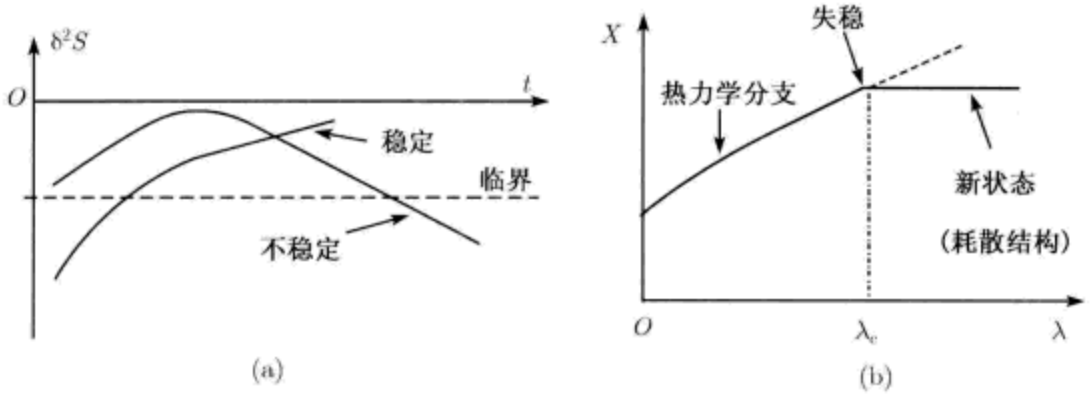


图 13-6　(a) 超熵产生随时间的变化和稳定性的关系; (b) 远离平衡时, 热力学分支发生失稳

综上所述, 在体系处于非线性非平衡区、超熵产生可能变负的条件下, 耗散结构有可能形成. 布鲁塞尔学派基本上奠定了非线性化学现象的热力学基础. 当然, 热力学方法并不能告诉我们, 热力学分支失稳和各种耗散结构形成的动力学机制以及耗散结构的性质, 而这些必须借助于动力学的理论和方法.

13.1.3　非线性化学的确定性动力学方法

宏观反应扩散体系中的时空有序结构, 主要表现为某种组分的浓度的时空分布. 对于宏观体系, 可以认为浓度是时间和空间的连续函数, 且在感兴趣的时间尺度上遵循确定性的演化规律. 实际上, 对方程 (13.3) 中的扩散项应用 Fick 扩散定律 $j_i = -D_i \nabla c_i$, 并假设扩散系数 D_i 是常数, 便可得到如下一般形式的反应–扩散方程:

$$\frac{\partial c_i(\boldsymbol{x}, t)}{\partial t} = f\left(\{c_i\}; \{\lambda\}, t\right) + D_i \nabla^2 c_i\left(\boldsymbol{x}; t\right), \quad i = 1, 2, \cdots, n \tag{13.20}$$

式中：c_i 为第 i 种组分的浓度, 它是时间和空间的函数. 方程右端第一项是反应项, 与基元反应的具体细节有关, 可以根据质量作用定律等动力学规律写出, f 通常是非线性函数, $\{\lambda\}$ 表示一组控制参量, 对应于实际体系中的实验条件, 如温度、压强、反应流速等. 从数学上看, 方程 (13.20) 是非线性的偏微分方程, 在特定的初值条件和边界条件下, 方程可以有一个或多个特解, 其中稳定的特解就可能对应于实验上观测到的耗散结构. 当然, 由于方程 (13.20) 常常十分复杂, 严格解析求解很困难, 因此, 人们必须借助于计算机数值计算来了解其解的性质. 另外, 人们也可以利用稳定性分析和分岔理论方法定性地研究方程解的特性. 为此, 先对线性稳定性分析和分岔理论作一简单介绍.

我们称方程的某个定态解是稳定的, 是指系统在受到扰动偏离该定态解后, 仍然能够自动返回该状态. 因此, 可以采用线性稳定性分析的方法来判断某个状态的局部稳定性. 考虑如下的双变量动力学方程 (为简单起见, 略去扩散项)：

$$\frac{\mathrm{d}X_1}{\mathrm{d}t} = f_1(X_1, X_2), \quad \frac{\mathrm{d}X_2}{\mathrm{d}t} = f_2(X_1, X_2) \tag{13.21}$$

其定态解为 (X_{1S}, X_{2S}), 满足 $f_1(X_{1S}, X_{2S}) = 0$ 及 $f_2(X_{1S}, X_{2S}) = 0$. 当系统以此为参考态并受到小的扰动时, 体系状态可表示为

$$X_1(t) = X_{1S} + x_1(t), \quad X_2(t) = X_{2S} + x_2(t) \tag{13.22}$$

代入式 (13.21) 并略去 $x_{1,2}(t)$ 的高次项, 可以得到如下线性化方程组：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \tag{13.23}$$

其中 $\boldsymbol{J}$ 为 Jacobi 矩阵, $J_{ij} = (\partial f_i/\partial X_j)_{(X_{1S}, X_{2S})}$. 由微分方程理论, 式 (13.23) 的特解有如下形式：

$$x_1 = x_{10}\mathrm{e}^{\lambda t}, \quad x_2 = x_{20}\mathrm{e}^{\lambda t} \tag{13.24}$$

代入式 (13.23), 根据线性方程组解的存在条件, 可以得到如下本征方程：

$$\lambda^2 - T\lambda + \Delta = 0 \tag{13.25}$$

式中：$T = J_{11} + J_{22}$ 为 Jacobi 矩阵的迹; $\Delta = J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21}$ 为其对应的行列式的值. 两个本征值为 $\lambda_\pm = \left(T \pm \sqrt{T^2 - 4\Delta}\right)/2$, 对应于方程 (13.23) 两组线性无关的解, 而解的一般形式为二者的线性组合：

$$x_1(t) \sim \mathrm{e}^{\lambda_+ t} + c_1\mathrm{e}^{\lambda_- t}, \quad x_2(t) \sim \mathrm{e}^{\lambda_+ t} + c_2\mathrm{e}^{\lambda_- t} \tag{13.26}$$

由此, 我们可以按照 $\lambda_\pm$ 的符号对定态解 (X_{1S}, X_{2S}) 的稳定性进行如下分析：

(1) 若 $\lambda_\pm$ 的实部均小于 0, 则 $\lim\limits_{t\to\infty}|x_i(t)|\to 0$, 即扰动最终会趋于 0, 从而定态解是局部稳定的.

(2) 若 $\lambda_\pm$ 中至少有一个实部大于 0, 则 $\lim\limits_{t\to\infty}|x_i(t)|\to\infty$, 从而定态解不稳定.

(3) 若 $\lambda_\pm$ 的实部有一个为 0, 另一个为负, 则定态解 (X_{1S}, X_{2S}) 处于临界稳定的状态, 此时不能简单地从线性稳定性分析来判别解的性质.

给定初始条件, 动力学方程 (13.21) 实际上在二维相空间平面 (X_1, X_2) 上确定了一条轨线, 其满足的方程为

$$\frac{\mathrm{d}X_1}{\mathrm{d}X_2}=\frac{f_1(X_1,X_2)}{f_2(X_1,X_2)}\quad(f_2\neq 0)\quad\text{或}\quad\frac{\mathrm{d}X_2}{\mathrm{d}X_1}=\frac{f_2(X_1,X_2)}{f_1(X_1,X_2)}\quad(f_1\neq 0)\tag{13.27}$$

当 f_1 和 f_2 不同时为 0 且有连续偏导数时, 轨线的斜率在相空间各点都是确定的, 从而经过每个点只有一条轨线; 但是对于方程 (13.21) 的定态解 (X_{1S}, X_{2S}), $f_1=f_2=0$, 轨线在这些点没有确定的斜率, 即轨线可以相交. 根据定态解附近轨线的性质, 可以对其进行如下分类:

(1) 当 $T^2-4\Delta>0$ 时, $\lambda_\pm$ 均为实数. 若 $\Delta>0$, 则本征值实部同号, 定态解为结点 (node); 当实部均小于 0 时, 结点附近的轨线向它靠近, 结点是稳定的; 实部均大于 0 时, 结点不稳定. 若 $\Delta<0$, 则本征值实部异号, 定态解称为鞍点 (saddle): 此时沿一个方向轨线向鞍点趋近, 而另一个方向上轨线远离鞍点.

(2) 当 $T^2-4\Delta<0$ 时, 本征值为相互共轭的一对复数. 若 $T\neq 0$, 则本征值实部不为 0, 定态解为焦点 (focus): 若实部小于 0, 该焦点是稳定的, 附近的轨线以螺旋的方式向它趋近; 若实部大于 0, 则为不稳定焦点. 若 $T=0$, 则定态解附近的轨线围绕它振荡运动, 此时定态解称为中心点 (center), 由于实部为 0, 中心点处于临界稳定的状态. 图 13-7 给出了几种定态解的示意图.

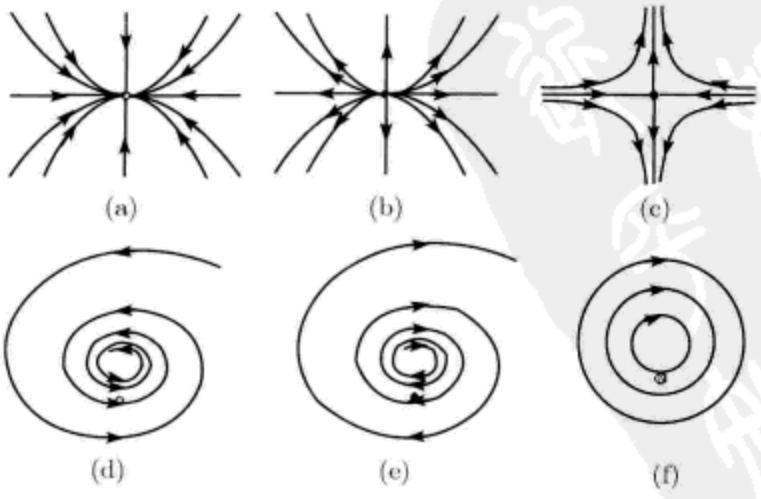


图 13-7　稳定结点 (a); 不稳定结点 (b); 鞍点 (c); 稳定焦点 (d); 不稳点焦点 (e); 中心点 (f)

随着时间的演化, 动力学方程的状态最终会趋于稳定, 到达吸引子. 显然, 定态解中的稳定结点和焦点都是吸引子. 除定态解外, 相空间中还可能有其他类型的吸引子, 如稳定极限环、混沌 (奇怪) 吸引子等. 极限环指的是相空间中的孤立闭轨, 若其附近的轨线趋近于它, 则极限环是稳定的, 否则是不稳定的; 稳定的极限环对应于实验上可观测的振荡状态.

随着控制参量的变化, 确定性动力学方程的行为会发生突然变化, 称为分岔现象. 分析表明, 分岔点附近的行为是普适的, 可以通过一定的 "范式 (normal form)" 来分析其性质. 分岔理论的内容十分丰富, 这里仅简单地介绍和本节内容有关的几种分岔现象, 更多内容可以参见有关专著[31~33].

1) 叉形分岔和鞍结分岔

考虑简单的含参数的单变量方程

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \mu x - x^3 \tag{13.28}$$

显然, $\mu < 0$ 时只有一个定态解 $x = 0$, 且该解是稳定的 (Jacobi 矩阵的本征值为 μ); 而 $\mu \geqslant 0$ 时, 体系有 3 个定态解 $x = 0, \pm\sqrt{\mu}$, 其中 $x = 0$ 是不稳定的, $x = \pm\sqrt{\mu}$ 是稳定的. 因此, 在 $\mu = \mu_c = 0$ 时, 体系由单稳状态转变成双稳状态, 这种类型的分岔称为 "叉形分岔 (pitchfork bifurcation)", 见图 13-8(a). 可以看到, 叉形分岔是体系出现双稳态的一种合理机制.

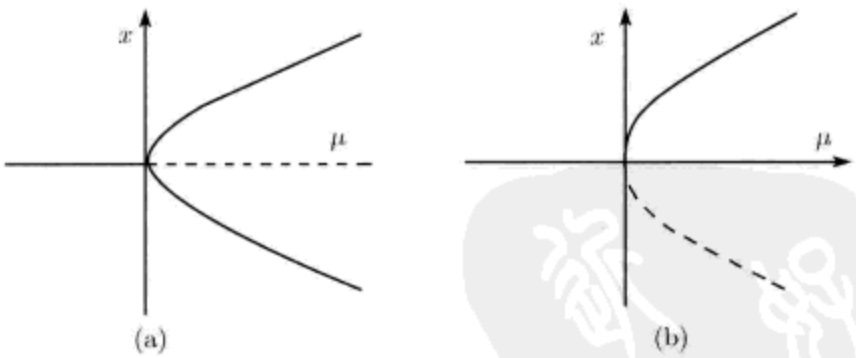


图 13-8 叉形分岔 (a); 鞍结分岔 (b)

对于如下的动力学方程

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \mu - x^2 \tag{13.29}$$

在 $\mu < 0$ 时, 体系没有定态解; 在 $\mu \geqslant 0$ 时, 体系的定态解为 $x = \pm\sqrt{\mu}$. 稳定性分析可知 $x = \sqrt{\mu}$ 是稳定结点, 而 $x = -\sqrt{\mu}$ 是不稳定的鞍点. 在 $\mu = \mu_c = 0$ 处, 从 μ 增大的方向看, 突然产生了一对鞍结点, 而在 μ 减小的方向上, 一对鞍结点发生 "碰撞" 消失; 因此, 这种分岔现象称为 "鞍结分岔 (saddle-node bifurcation)", 见图 13-8(b). 另外, 也称此时的 μ_c 为 "回转点 (turning point, TP)". 可以看到,

图 13-2 中的双稳态迟滞回线实际上包含 2 个鞍结分岔, 因此鞍结分岔是形成多重定态的另一种机制.

一维常微分动力学方程中还有许多其他类型的分岔, 如跨临界分岔, 尖点分岔等, 在此不赘述.

2) Hopf 分岔

考虑如下的二维常微分动力学方程

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -\omega y + x\left[\mu - \left(x^2 + y^2\right)\right] \\ \dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \omega x + y\left[\mu - \left(x^2 + y^2\right)\right] \end{cases} \tag{13.30}$$

易得 $(x = 0, y = 0)$ 是唯一的定态解. 方程的 Jacobi 矩阵为 $\boldsymbol{J} = \begin{pmatrix} \mu & -\omega \\ \omega & \mu \end{pmatrix}$, 本征值为 $\lambda_{\pm} = \mu \pm \mathrm{i}\omega$. 因此, 定态解 $(0,0)$ 的性质取决于 μ 的符号. 当 $\mu < 0$ 时它为稳定焦点; 在 $\mu = \mu_c = 0$ 处发生分岔, 焦点失稳成为中心点; 在 $\mu > 0$ 时它是不稳定焦点. 另外, 若将方程 (13.30) 写成极坐标形式 $\left(r\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta} = x + \mathrm{i}y\right)$, 则

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = r\left(\mu - r^2\right), \quad \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = \omega \tag{13.31}$$

可知在 $\mu \geqslant 0$ 时, $\mathrm{d}r/\mathrm{d}t = 0$ 有稳定解 $r = \sqrt{\mu}\,(r > 0)$. 该解实际上对应于稳定的极限环. 因此, 在 $\mu = 0$ 处, 焦点 $(0,0)$ 失去稳定性的同时, "冒出" 了一个稳定的极限环, 这种分岔称为 "Hopf 分岔". 由于极限环位于大于 μ_c 的区域, 且位于稳定焦点的一侧, 也称这样的分岔为 "超临界 (supercritical)"Hopf 分岔, 见图 13-9(a). 注意图 13-9 中画出的是极限环振幅 r 随控制参量的变化. 有时, 极限环也会位于小于 μ_c 的区域, 即与稳定焦点位于同侧. 此时, 极限环是不稳定的, 称为 "次临界 (subcritical)"Hopf 分岔, 见图 13-9(b). 超临界 Hopf 分岔是形成化学振荡的最常见机制, 通过它产生的极限环在分岔点附近呈小幅均匀振荡的形式.

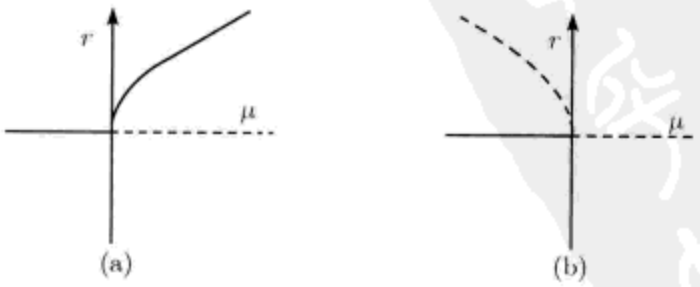


图 13-9　超临界 Hopf 分岔 (a); 次临界 Hopf 分岔 (b)

3) 弛豫振荡、可激发性和 Canard 现象

实际体系中观察到的化学振荡, 如 CO 浓度振荡、细胞内钙离子浓度的振荡、

生理时钟振荡等, 常常并不是均匀的小幅振荡, 而是往往表现为 "弛豫振荡 (relaxation oscillation)" 的形式. 弛豫振荡的最大特点是体系的周期运动出现明显的 2 个时间尺度: 一段时间内的缓慢变化后, 体系的状态突然出现急剧变化. 可以用图 13-10 简单地描述弛豫振荡行为.

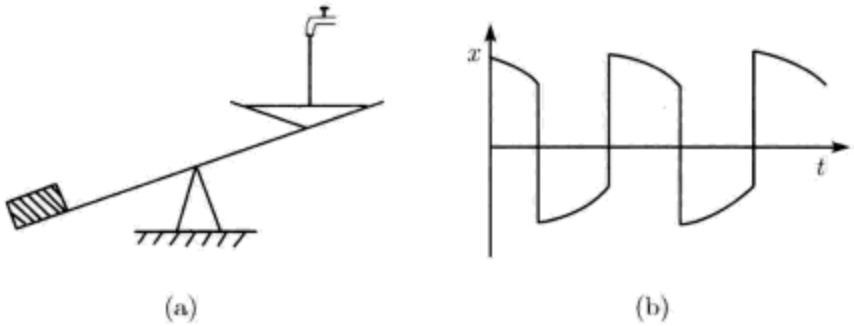


图 13-10 弛豫振荡的形象说明 (a); 相应的时间序列 (b)

图 13-10(a) 中跷跷板的一端是接水的容器, 小量的水流连续注入, 一段时间内, 体系可以维持图中的状态, 直至容器中水的重量超过另一端的物体时, 跷跷板瞬间发生转动, 两端上下易位; 然后容器颠覆而被置空, 又很快重新回到初始状态. 若用 x 表示左端重物的高度, 则其随时间的变化如图 13-10(b) 所示.

一般地, 弛豫振荡和体系的可激发特性密切相关. 考虑如下的二维动力系统:

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = F(u,w), \quad \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t} = \varepsilon G(u,w;\mu) \tag{13.32}$$

其中 $0 < \varepsilon \ll 1$, 使得变量 u 变化的时间尺度远远快于 w. 通常 u 的零线 (nullcline) $F = 0$ 呈倒 N 形, 如图 13-11 所示, 它和 w 的零线 $G = 0$ 相交于一点, 交点即为体系的定态解. 在u-零线的上方, $\mathrm{d}u/\mathrm{d}t < 0$, 轨线向左运动, 而在$u$-零线下方轨线向右运动, 因此$u$-零线的左右支都是稳定的 "流形", 而中间一支是不稳定流形. 若交点位于u-零线的左支, 则定态解是稳定的; 随着交点的右移, 定态解失稳发生超临界 Hopf 分岔, 体系出现振荡, 图 13-11 中 H 标出了发生 Hopf 分岔时交点的位置. 实际钙振荡、神经元和 CO 催化等体系的动力学方程都具有上述特性, 它们具有如下性质:

(1) 可激发性. 当两条零线的交点位于左支, 即发生 Hopf 分岔之前时, 体系最终会处于稳定的定态. 但是, 在不同的初始条件下, 体系到达稳定态的路径不同. 如从图 13-11 中初始点 1 出发时, $\mathrm{d}u/\mathrm{d}t < 0$, u 直接减小到达稳定点; 但从初始点 2 出发时, $\mathrm{d}u/\mathrm{d}t > 0$, u 会先迅速增大到达右支, 此时 $\mathrm{d}u/\mathrm{d}t \approx 0$, 体系沿右支运动, 到达$u$-零线的极大值后, u 迅速减小, 直到沿左支回到稳定点. 因此, 体系从 2 处出发时, 经历了一个 "激发" 过程. 注意到这种可激发性是由零线的性质所决定的, 因此

只要体系的零线有如图 13-11 所示的形状, 就一定会有可激发性.

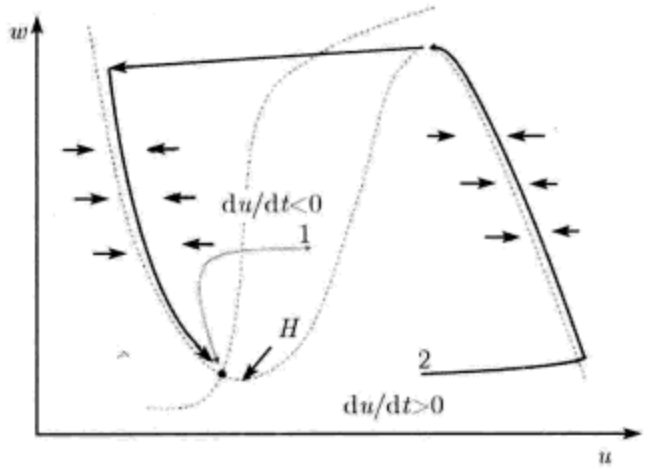


图 13-11　可激发体系的零线特征

(2) Canard 现象. 当体系发生 Hopf 分岔后, 可激发性会有另一种有趣的表现形式. 此时交点处的定态解是不稳定的, 体系的吸引子是稳定的极限环. 但是随着交点位置的不同, 极限环的形状有很大的差别: 若交点离 H 很近, 极限环呈小幅振荡的形式, 轨线位于u-零线中间一支的左边; 但是随着交点的右移, 极限环突然变成大幅度的弛豫振荡, 轨线会跃迁到右支, 然后经历一段激发过程, 如此周而复始. 图 13-12 中, (a)~(c) 是小幅震荡, (d)~(f) 是弛豫振荡. 值得强调的是, 从小幅振荡向弛豫振荡转变的参量区间十分狭窄, 实际上是一个点, 起到 "分水岭" 的作用. 注意到图 13-12 中极限环轨线的形状很像一只无头的 "鸭子", 因此最早发现并定量研究此现象的法国科学家将其命名为 "Canard"(法文 "鸭子") 现象, 发生振荡状态改变的点称为 "Canard 点". 需要指出的是, Canard 现象并不是传统意义上的分岔行为, 因为在 Canard 点处, 体系的稳定性并未发生变化, 只是轨线的形状发生了突变. 在 CO 体系、钙体系、神经元体系中都相继发现了 Canard 现象[34~40], 人们对这种现象的性质和应用的研究正在兴起.

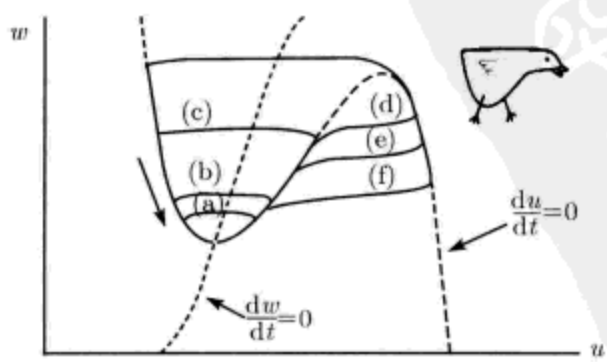


图 13-12　Canard 现象的示意图

当然, 稳定性分析和分岔理论方法的基本思想可以直接应用到反应扩散系统中. 不过, 由于空间自由度的加入, 分岔行为要复杂、丰富得多. 感兴趣的读者可以参见有关专著[21].

13.1.4 非线性化学的随机动力学方法

宏观动力学理论中, 人们完全忽略了噪声、无序等随机因素的作用. 但对于实际化学反应体系而言, 不确定的随机因素总是必然存在的. 根据物理机制的不同, 可以将体系中的随机因素区分为外在随机因素和内在随机因素. 一方面, 环境的扰动、空间的不均匀和无序以及相互作用的不规则总是可能存在的; 另一方面, 由大量粒子组成的化学反应系统, 分子数目的涨落总是不可避免的. 一般情况下, 这些随机因素或者可以忽略, 或者对体系的行为没有大的影响, 即使有影响, 也总被认为是起到破坏作用. 但是, 在体系发生分岔的 "非平衡相变点" 附近, 小的涨落可能被放大到宏观量级, 从而驱动系统到达一个新的状态, 即噪声可能表现出积极的作用. 而对于介观尺度上进行的化学反应, 如亚细胞水平上发生的基因表达等生物化学过程、纳米粒子表面的吸附、反应等过程, 涨落本身也可以达到不可忽略的程度, 即使在离开分岔点的地方, 也可能对体系的状态演化起到重要的调控作用. 因此, 揭示随机因素对非线性动力学产生的各种效应, 也是非线性化学的重要内容之一.

为了阐明随机因素的作用, 需要借助随机动力学的理论方法[41~44]. 本节中, 我们对一些基本概念和理论方法进行简单的阐述. 13.2 节中, 我们主要介绍外噪声和无序对非线性动力学的积极调控作用; 而在 13.3 节中, 主要介绍介观化学体系中内涨落的效应.

1. 外在随机因素: 外噪声和无序

针对确定性的反应扩散方程:

$$\frac{\partial c_i(\boldsymbol{r};t)}{\partial t} = f\left(\{c_i\};\{\lambda\},t\right) + D_i\boldsymbol{\nabla}^2 c_i\left(\boldsymbol{r};t\right), \quad i=1,2,\cdots,n \tag{13.33}$$

可以从以下几个方面来理解体系中的外在随机因素:

对于所考虑的化学反应体系, 外界扰动总是不可避免的. 例如, 化学反应总要控制一定的温度、压力或流速等条件, 这些控制参量随时间会有涨落. 这种随机力来自环境, 是一种 "外噪声". 同时, 方程 (13.33) 是基于唯象定律得到的, 方程的右端可能忽略了一些次要的、不可预测的因素, 它们也可以表现成某种随机扰动. 进一步考虑到空间效应, 方程 (13.33) 中可以有多种表现形式的 "无序". 首先, 控制参量 $\{\lambda\}$, 扩散系数 D_i 等在空间各处并不是均匀的, 可能随空间坐标 $\boldsymbol{r}$ 存在随机分布. 其次, 实际体系有时并不能方便地用平直的欧几里德空间来描述, 如催化剂表

面活性位点的分布可以具有 “分形” 的特征, 此时扩散过程发生在 “无序” 的嵌入空间上. 另外, 实际体系各部分之间除了近邻的相互作用之外, 有时还存在长程的相互作用, 如表面上发生的随机跳跃过程、大分子在溶液中的 “自回避随机行走” 以及复杂神经元网络中的随机连接等. 此时, 整个体系可以抽象成复杂的相互作用网络, 而同时也导致了体系中的拓扑无序.

2. Langevin 方程和 Fokker-Planck 方程

考虑到随机因素的作用时, 宏观变量 $\boldsymbol{x}$ 实际上成为随机变量, 相应的确定性动力学方程也成为随机动力学方程. 以单变量无扩散体系为例, 可以用如下形式的随机微分方程来描述体系的动力学行为

$$\dot{x} = f(x,t) + g(x)\xi(t) \tag{13.34}$$

这种形式的方程最早是由 Langevin 在研究 Brown 运动时提出的, 因此常称作 “Langevin 方程”. 方程中 $\xi(t)$ 表示某种随机力, 又称 Langevin 力. 若 $g(x)$ 是常数 (和随机变量 x 无关), 则对应的随机力称为 “加性噪声”, 否则称为 “乘性噪声”. 对于随机力, 人们还可以根据统计性质进行区分. 一般地, 总可以合理地假设噪声的系综均值为 0, 即 $\langle\xi(t)\rangle = 0$; 若关联函数为 δ 函数:

$$\langle \xi(t)\,\xi(t')\rangle = 2D\delta(t-t') \tag{13.35}$$

则随机力称为白噪声, D 为噪声强度; 若噪声值的分布满足 Gauss 分布, 则称为 Gauss 白噪声. 当然, 实际体系中的噪声总有一定的时间关联, 这种噪声称为色噪声; 一种常用的色噪声是相关函数为指数型的 Gauss 色噪声:

$$\langle Q(t)\rangle = 0, \quad \langle Q(t)\,Q(t')\rangle = \frac{D}{\tau}\mathrm{e}^{-\frac{|t-t'|}{\tau}} \tag{13.36}$$

式中: τ 为相关时间. 若 τ 很小, 则可以近似地用白噪声代替色噪声.

当体系的动力学具有非线性特征时, Langevin 方程 (13.34) 和对应的确定性行为有本质的区别. 以单变量体系为例, 设 $\dot{x} = f(x) + \xi(t)$, 对其两边求平均可以得到

$$\langle \dot{x}\rangle = \langle f(x)\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} f^{(i)}(0)\langle x^i\rangle \tag{13.37}$$

当 $f(x)$ 是线性函数时, 式 (13.37) 右边等于 $f(\langle x\rangle)$, 即随机变量的平均值满足宏观确定性动力学方程; 但当 $f(x)$ 是非线性函数时, $f(\langle x\rangle) \neq \langle f(x)\rangle$, 因此平均值不再遵循确定性方程, 因而从 Langevin 方程出发会得到和确定性方程截然不同的行为. 也就是说, 在非线性体系中, 噪声有可能起到重要的作用.

对 Langevin 方程进行积分, 我们可以确定一条特定的 "样本" 轨迹. 而为了从整体上了解体系的统计性质, 常需要研究随机变量的分布函数 $\rho(x;t)$ 的演化规律. 对于形如 (13.34) 的 Langevin 方程, $\rho(x;t)$ 遵循如下的 Fokker-Planck 方程 (FPE)[42]

$$\frac{\partial \rho(x;t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left\{\left[f(x) + Dg'(x)\, g(x)\right]\rho(x;t)\right\} + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[g^2(x)\,\rho(x;t)\right] \tag{13.38}$$

若能求出方程的定态解, 则可了解系统的长时间行为. 一般说来, 精确求解 FPE 是十分困难的, 只有对于特定的体系, 可以求得定态解[42]. 因此, 更多的情况下是基于对 Langevin 方程的数值积分, 进行多样本的统计平均后, 以了解体系的行为.

3. 内在随机因素: 内涨落

外噪声和无序等外在随机因素, 与体系的内部动力学机制无关, 它们的 "强度" 也是可以控制的. 但即使人们能够设法消除这些外在的随机因素, 体系中仍然存在 "内涨落". 内涨落是由体系的内禀动力学性质决定的, 不能人为改变, 也不能消除, 源自于对体系动力学行为的统计描述.

以 N 个粒子组成的经典哈密顿系统为例, 按照经典力学, 给定哈密顿量

$$H = H(q_1, q_2, \cdots, q_N; p_1, p_2, \cdots, p_N) \tag{13.39}$$

式中: $\boldsymbol{q} = (q_1, q_2, \cdots, q_N)$ 和 $\boldsymbol{p} = (p_1, p_2, \cdots, p_N)$ 分别为正则坐标和动量, 我们可以得到 $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ 满足的正则方程:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \tag{13.40}$$

若以 $\rho(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ 代表相空间的点落到 $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ 处的概率密度, 则描述轨道运动的正则方程 (13.40) 可用描述概率密度演化的 Liouville 方程来等效表示:

$$\frac{\partial \rho(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})}{\partial t} = \{H, \rho\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\right) \tag{13.41}$$

原则上, 在给定系统的初始动量和坐标 $(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0)$ 或初始概率分布 $\rho(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0)$ 后, 可以由哈密顿方程或 Liouville 方程唯一地确定一条轨道或概率密度 $\rho(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}; t)$ 的演化过程, 从而完全掌握系统的性质. 从这个意义上讲, 在微观层次上, 经典哈密顿并没有噪声可言.

但在非线性化学动力学的研究中, 人们关心的往往是浓度等一组宏观可测量 $\boldsymbol{x} = (x_1, x_2, \cdots, x_n)\,(n \ll N)$ 随时间和空间的演化, 涉及众多粒子的集体行为. 根据统计力学的基本原理, 这些宏观可测量应是对各种可能的微观轨道进行统计平均的结果, 即

$$\overline{x}_i = \int \overline{x}_i(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})\rho(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}; t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{q}\mathrm{d}\boldsymbol{p} \tag{13.42}$$

同时, 人们又可根据各种宏观层次上的唯象定律, 如化学反应的质量作用定律、Fick 扩散定律等, 写出形如 (13.33) 的宏观动力学方程. 如果能从方程 (13.42) 严格导出式 (13.33), 则我们完全实现了从微观到宏观的跨越, 但由于 $n \ll N$, 这一步基本是不可能实现的. 由式 (13.41)、式 (13.42) 给出的少数宏观量 x_i 的演化方程一般不能封闭, 因此在形如式 (13.33) 的宏观方程中, 必然忽略了一些微观作用. 要想严格地从微观出发, 仔细地求出方程 (13.33) 中略去的微观部分是不可能的; 但与宏观量的变化相比, 上述微观作用具有快速变化、"随机" 的特征, 这正是我们所谓的 "内涨落". 也就是说, 当人们采用宏观统计量来描述体系的动力学演化时, 必然意味着 "内涨落" 的存在, 它源自于对体系的不完整描述, 是内禀动力学性质.

4. 介观随机理论和方法

我们考虑 N 种物质在空间 V 中经 M 个基元反应过程发生的均相化学反应, 用 $X_i(t)$ 表示反应体系中第 i 种物质的分子数. 由于内涨落的作用, $\boldsymbol{X}(t) \equiv (X_1(t), \cdots, X_N(t))$ 已成为随机变量, 若用 $\sigma_{X_i} = \sqrt{\langle X_i^2 \rangle - \langle X_i \rangle^2} \Big/ \langle X_i \rangle$ 来衡量内涨落的大小, 则根据统计物理的一般原理, $\sigma_{X_i} \propto \dfrac{1}{\sqrt{V}}$ 或 $\dfrac{1}{\sqrt{N}}$ (V 和 N 分别为体系的体积和总粒子数). 因此, 对于热力学极限下的宏观体系 (N 或$V \to \infty$), 内涨落一般可以忽略, 但对于 N 或 V 较小的介观体系, 内涨落可以达到显著的水平, 宏观确定性方程不再有效, 体系状态的演化需要用随机动力学方程来描述[43,44].

1) 化学主方程

化学反应是反应物分子之间发生有效碰撞的结果. 一般来说, 在相邻的有效碰撞之间有非常多的非有效碰撞, 因此, 化学反应可以看成是离散的 Markov 随机过程. 若用 $P(\boldsymbol{x}, t|\boldsymbol{x}_0, t_0)$ 表示当初始时刻 $\boldsymbol{X}(t_0) = \boldsymbol{x}_0$ 时, 反应体系 t 时刻 $\boldsymbol{X}(t) = \boldsymbol{x}$ 的概率密度函数, 则 $P(\boldsymbol{x}, t|\boldsymbol{x}_0, t_0)$ 随着时间演化遵循如下形式的化学主方程 (chemical master equations, CME)[43,44]:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\boldsymbol{x}, t|\boldsymbol{x_0}, t_0) = \sum_{j=1}^{M} [a_j(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{\nu}_j) P(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{\nu}_j, t|\boldsymbol{x}_0, t_0) - a_j(\boldsymbol{x}) P(\boldsymbol{x}, t|\boldsymbol{x}_0, t_0)] \quad (13.43)$$

式中右端方括号内第一项表示体系经过化学反应到达状态 $\boldsymbol{x}$ 的概率, 第二项表示体系处于 $\boldsymbol{x}$ 状态时发生反应的概率, 主方程实际上是概率守恒方程. 在式 (13.43) 中的 $\boldsymbol{\nu}_j = (\nu_{j1}, \cdots, \nu_{jN})$ 表示反应 $R_j : \boldsymbol{X} \to \boldsymbol{X} + \boldsymbol{\nu}_j, (j = 1, \cdots, M)$ 中分子数目的改变, $a_j(\boldsymbol{x}(t))$ 表示单位时间在体积 V 内反应 R_j 发生的概率, 可称之为趋势函数 (propensity function), 它的具体形式取决于反应 R_j 的表达式 [对于宏观体系, $a_j(\boldsymbol{x}(t))$ 即是通常的反应速率, 但对于介观体系, 反应的随机和离散特性使得 "反应速率" 缺乏严格的定义, 而应代之以 "反应概率"]. 例如, 若取反应 R_j 为

$X_1 + X_2 \longrightarrow 2X_1$, 则有 $a_j(\boldsymbol{x}) = c_1 x_1 x_2$, $\boldsymbol{\nu}_1 = (+1, -1, 0, \cdots, 0)$, 其中 c_1 为某种常数, 它与通常的确定性反应速率常数 k_1 之间满足 $c_1 = k_1/V$. 一般地, 对于形如 $(n_1X_1 + n_2X_2 \longrightarrow)$ 的反应 R_j, 有

$$a_j(\boldsymbol{x}) = c_j \frac{x_1!}{n_1!\,(x_1 - n_1)!} \cdot \frac{x_2!}{n_2!\,(x_2 - n_2)!} \tag{13.44}$$

而 $a_j(\boldsymbol{x})$ 与确定性反应速率常数 k_j 之间满足如下关系式:

$$a_j(\boldsymbol{x})/V = k_j \cdot (x_1/V)^{n_1} \cdot (x_2/V)^{n_2} \tag{13.45}$$

特别是当反应分子数 x_1, x_2 都很大时, 从式 (13.44) 及式 (13.45) 可得到

$$c_j = \frac{n_1! n_2!}{V^{n_1+n_2-1}} k_j \tag{13.46}$$

为方便起见, 在后面的叙述中有时也简单地用反应速率来代表趋势函数.

2) 随机模拟方法[45]

由于化学主方程只有在极少数的情况下才能解析求解, Gillespie 以此方程为理论基础, 建立起一种随机模拟方法 (stochastic simulation algorithm, SSA). 这种方法在随机化学动力学的研究中得到广泛应用, 特别是在近年来, 在亚细胞水平反应体系, 如基因表达、钙振荡等体系的研究中备受关注. 为了模拟化学反应的进行, 必须要回答如下两个问题: 相继发生的是哪一步反应和该反应在什么时候发生? 为此, 可以定义下一步反应密度函数 (next-reaction density function)$P(\tau, j|\boldsymbol{x}, t)$, 它表示在 $\boldsymbol{X}(t) = \boldsymbol{x}$ 时, 下一步反应在 $[t + \tau, t + \tau + \mathrm{d}\tau)$ 内发生, 且为反应 R_j 的概率. 可以证明, 随机数对 (τ, j) 满足如下联合概率分布:

$$P(\tau, j|\boldsymbol{x}, t) = a_j(\boldsymbol{x}) \exp(-a_0(\boldsymbol{x})\tau), \quad \tau \geqslant 0; j = 1, \cdots, M \tag{13.47}$$

式中: $a_0(\boldsymbol{x}) = \sum_{j=1}^{M} a_j(\boldsymbol{x})$ 为当前时刻所有反应的趋势函数之和. 为了产生满足式 (13.47) 分布的随机数对, Gillespie 提出了如下算法: ① 随机产生两个 (0,1) 间均匀分布的随机数 r_1 及 r_2; ② 计算 $a_0(\boldsymbol{x})$, 取 $\tau = \dfrac{1}{a_0(\boldsymbol{x})} \ln \dfrac{1}{r_1}$; ③ 取 j 为满足 $\sum_{k=1}^{j} a_k(\boldsymbol{x}) \geqslant r_2 a_0(\boldsymbol{x})$ 的最小整数. Gillespie 所提出的上述算法很容易用计算机编程实现: 按此算法产生 (τ, j) 后, 进行第 j 步反应, 即更新体系状态 $X_i \longrightarrow X_i + \nu_{ji}, (i = 1, \cdots, N)$, 并更新时间 $t \to t + \tau$; 然后再按算法产生新的 (τ, j), 如此往复进行.

3) 化学 Langevin 方程 (CLE)[46]

尽管上述 SSA 方法得到了广泛应用, 但由于 $a_j(\boldsymbol{X}) \propto V$, 当参与反应的分子数目很多时, SSA 方法非常慢. 为了解决这个问题, Gillespie 先后发展了一系列优化的、快速的近似方法. 他证明, 当体系存在一个 "宏观无限小 (macro-infinitesimal)" 的时间尺度时, 体系动力学状态的演化可以用如下的随机动力学方程来描述:

$$X_i(t+\mathrm{d}t) = X_i(t) + \sum_{j=1}^{M} \nu_{ji} a_j(\boldsymbol{X}(t))\mathrm{d}t + \sum_{j=1}^{M} \nu_{ji} a_j^{1/2}(\boldsymbol{X}(t)) N_j(t)(\mathrm{d}t)^{1/2} \tag{13.48}$$

式中: $N_{j=1,\cdots,M}(t)$ 为 M 个时间上独立无关的正态分布的随机数, 其均值为 0, 方差为 1; $\mathrm{d}t$ 为前面提到的宏观无限小的时间尺度 [在 $\mathrm{d}t$ 时间间隔内, 一方面所有的反应 $R_j(j=1,\cdots,M)$ 已经发生多次 ($\geqslant 1$), 另一方面所有的趋势函数 $a_j(\boldsymbol{X}(t))$ 均相对改变很小. 当体系的尺度 V 很大时, 参与反应的分子数目很多, 这样的条件常常可以得到满足]. 因此, CLE 在体系尺度较大时是对 SSA 方法一个很好的近似.

根据标准的 Markov 随机过程理论, 方程 (13.48) 等价于如下标准 Langevin 方程[45]:

$$\frac{\mathrm{d}X_i(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=1}^{M} \nu_{ji} a_j(\boldsymbol{X}(t)) + \sum_{j=1}^{M} \nu_{ji} a_j^{1/2}(\boldsymbol{X}(t))\xi_j(t), \quad i=1,\cdots,N \tag{13.49}$$

式中: $\xi_j(t)$ 为时间无关的 Gauss 白噪声, 满足

$$\langle \xi_j(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_j(t)\xi_{j'}(t') \rangle = \delta_{jj'}\delta(t-t') \tag{13.50}$$

将方程 (13.48) 两边同除以 V, 得到

$$\frac{\mathrm{d}(X_i(t)/V)}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=1}^{M} \nu_{ji} \left(\frac{a_i(\boldsymbol{X}(t))}{V} \right) + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{j=1}^{M} \nu_{ji} \left(\frac{a_j(\boldsymbol{X}(t))}{V} \right)^{1/2} \xi_j(t) \tag{13.51}$$

式中: $X_i(t)/V$ 为第 i 种分子的浓度. 式 (13.51) 给出了浓度随时间演化的随机微分方程, 其中右端第 1 项反映了浓度随时间变化的确定性信息, 而第 2 项是完全随机的, 它给出了化学反应的内涨落对体系动力学行为的影响, 我们可称之为内涨落项. 仔细观察可以发现, 内涨落项中不仅包含随机数 $\xi_j(t)$, 而且 $\xi_j(t)$ 是和每步反应 R_j 的特征 $a_j(\boldsymbol{X})$ 及 $\boldsymbol{\nu}_j$ 相互耦合在一起的. 因此, 化学 Langevin 方程清晰地给出了化学反应的内涨落特征. 特别地, 内涨落项的大小与 $1\Big/\sqrt{V}$ 成正比. 因此, 当 $V \to \infty$ 时, 内涨落项可以忽略, 方程 (12.51) 变为

$$\frac{\mathrm{d}(X_i(t)/V)}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=1}^{M} \nu_{ji} \left(\frac{a_i(\boldsymbol{X}(t))}{V} \right) \tag{13.52}$$

而这正是宏观确定性方程的具体形式.

4) τ-leap 方法[47]

当体系尺度较大时, 为了提高模拟的速度, 还可以采用 τ-leap 近似方法. 与随机模拟方法 SSA 不同, τ-leap 方法并不跟踪每步反应的发生, 而是随机地确定在接下来的时间间隔 $[t,t+\tau)$ 内, 每步反应所发生的次数 $K_j(\tau;\boldsymbol{x},t)$. 可以证明, 当 τ 满足所谓的 "跳跃 (leap)" 条件, 即 τ 足够小使得所有的趋势函数 $a_j(\boldsymbol{x})$ 并不发生显著的改变时, $K_j(\tau;\boldsymbol{x},t)$ 满足泊松分布, 即

$$K_j(\tau;\boldsymbol{x},t)=\mathcal{P}(a_j(\boldsymbol{x}),\tau) \tag{13.53}$$

式中: $\mathcal{P}(a_j(\boldsymbol{x}),\tau)$ 为均值与方差均为 $a_j(\boldsymbol{x})\tau$ 的泊松随机数. τ-leap 方法的程序实现并不困难: ① 选择合适的跳跃时间 τ, 计算 $a_j(\boldsymbol{x})$, 根据式 (13.53) 随机产生 $K_j(\tau;\boldsymbol{x},t)$; ② 计算每种分子数目的变化, $\Delta X_i=\sum_{j=1}^{M}\nu_{ji}K_j(\tau;\boldsymbol{x},t)$; ③ 更新分子数目, $X_i\longrightarrow X_i+\Delta X_i$; ④ 重复步骤①~③, 当然跳跃时间保持不变. 显然, 在跳跃条件得到满足的条件下, 跳跃时间越大则模拟速度越快. 在体系尺度很大且参与反应的分子数目很多时, τ-leap 方法可以很好地模拟体系的反应动力学行为. 还可以证明, 对于大的体系, τ-leap 方法和化学 Langevin 方程实际上是相互一致的.

简而言之, 对于介观化学反应体系, 由于内涨落的作用不可忽视, 体系的动力学行为必须用随机过程的理论方法来研究. 当体系的尺度较小时, 随机模拟方法 SSA 可以给出精确的结果; 而当体系尺度较大时, SSA 方法基本不可行, 此时可以采用 τ-leap 及 CLE 的近似方法来研究. 与 τ-leap 方法相比, CLE 给出了内涨落项的具体表达形式, 明确了内涨落与体系的尺度、状态及控制参量间的关系, 因此物理概念更加清晰. 在 Gillespie 工作的基础上, 人们针对具体的体系, 还发展了许多优化的算法, 如 "下一步反应" 方法[48]、应用 "准稳态近似" 的方法[49]、"快慢" 反应分离的算法[50]、刚性体系的 "隐式"τ-leap 方法[51]、优化的 τ-leap 方法[52]等. 一般在实际的工作中, SSA 和 CLE 是比较常用的方法.

13.2 噪声和无序的积极作用

近 20 年来, 噪声和无序对非线性体系动力学行为调控作用的研究受到人们的很大关注. 人们通常认为这些随机因素往往破坏有序结构的形成. 然而, 研究表明, 在非线性体系中, 随机力往往可以起到与人们直觉相反的积极作用, 如噪声诱导相变、随机共振等. 本节中, 我们将简单介绍噪声、无序和拓扑无序等随机因素对非线性化学动力学行为的调控作用, 包括随机共振、噪声诱导斑图转变、无序导致有序等.

13.2.1　表面催化体系中的随机共振

随机共振 (stochastic resonance, SR) 现象指的是噪声、非线性体系和输入弱信号三者之间的协作效应：在噪声的帮助下, 输入体系的弱信号可以被放大, 且在噪声强度取合适的值时, 输出信号的信噪比可以达到极大值[53]. 随机共振的概念最早是由 Benzi 等为解释古冰川期地球气候的周期变化而提出的[54], 在近 20 年中受到了极大关注, 在物理、化学、生物等各个领域中都得到应用, 目前仍然是非线性动力学研究的主要问题之一.

1. 随机共振基本原理及其进展

尽管 SR 现象似乎违背人们的直觉, 但它的一般原理却并不难理解. 考虑一在对称双势阱 $U(x)$ 中运动的粒子, 当它不受任何外力作用时, 粒子将最终停留于其中的一个势阱内, 而位于哪一个势阱将由初始位置决定. 但当存在随机扰动时, 粒子在随机力的作用下会有一定的概率在两个势阱间跃迁. 在周期力 $A\cos\omega_0 t$ 和 Gauss 白噪声 $\xi(t)$ 作用下, 它的动力学行为可以用如下 Langevin 方程描述：

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -U'(x) + A\cos\omega_0 t + \xi(t) \tag{13.54}$$

没有周期外力时 ($A = 0$), 跨势阱跃迁的速率由著名的 Kramers 跃迁速率给出[53]：

$$r_k = \frac{\sqrt{|U''(x_u)\,U''(x_s)|}}{2\pi}\exp\left(-\frac{\Delta U}{D}\right) \tag{13.55}$$

式中：$U''(x_s)$ 和 $U''(x_u)$ 分别为势函数 $U(x)$ 在稳定点 (极小点) 和不稳定点 (极大点) 处的二阶导数; $\Delta U = U(x_u) - U(x_s)$ 为势垒的高度; D 为随机力的强度. 而仅对粒子施加周期外力时, 若周期力的强度很小, 粒子将在某个势阱内作小范围的振动, 而不会有跨势阱的大范围运动. 但是, 当二者同时作用时, 上述情况将发生改变：当随机力诱导的势阱间的跃迁和周期外力发生同步时, 粒子便会以外驱动力的频率在两个势阱间做大范围的运动, 因此弱的输入周期信号得以被放大, 于是便发生了随机共振. 通过以上分析, 可以得到对称双势阱中发生随机共振现象必须满足的时间尺度的匹配条件：Kramers 跃迁速率的倒数 (噪声诱导的逃逸时间) 与周期驱动的半周期相当, 即

$$1/r_k = T/2 \tag{13.56}$$

研究中, 我们通常使用体系输出信号的信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 来表征随机共振现象. 如果将某个状态参量 $x(t)$ 看成体系的输出信号, 可以通过它的自相关函数来计算功率谱密度：

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\langle x(t+\tau)x(t)\rangle \mathrm{d}\tau \tag{13.57}$$

式中：$\langle\cdot\rangle$ 为对系综的平均. 可以将 $P(\omega)$ 分成两个部分, 即

$$P(\omega)=S(\omega)\delta(\omega-\omega_0)+N(\omega) \tag{13.58}$$

其中第一项表示输入信号的频率 ω_0 处的功率谱密度, 第二项表示连续分布的噪声背景. 那么信噪比就定义为

$$\mathrm{SNR}=S(\omega_0)/N(\omega_0) \tag{13.59}$$

对于对称双势阱 $U(x)=-\dfrac{\mu}{2}x^2+\dfrac{1}{4}x^4$, 在 $A\ll 1$, $D\ll 1$ 及 $\omega_0\ll 1$ 的情况下, 经过一些数学处理, 可以得到信噪比的表达式如下：

$$\mathrm{SNR}=\frac{\sqrt{2}\mu^2A^2\mathrm{e}^{-\mu^2/4D}}{4D^2}=\sqrt{2}\Delta U\left(\frac{A}{D}\right)^2\mathrm{e}^{-\Delta U/D} \tag{13.60}$$

容易求出, 在 $D_{\max}=\Delta U/2$ 时, SNR 取得极大值, 表明发生了随机共振. 如果对 $P(\omega)$ 积分, 得到输出的总功率为 $2\pi\mu$, 这是一个与 A、D 无关的常数, 从而在信噪比出现最大值的地方, 噪声功率最小, 这时候发生了噪声能量向有序信号的转移. 人们可以利用随机共振现象, 从噪声背景中检测出弱信号, 甚至能够利用噪声来增加输出的信噪比, 提高输出信号的清晰度. 值得注意的是, 该结果是在一些近似条件下得到的, 有一定的适用范围. 但作为定性理论, 已足够简单而清晰地阐明随机共振现象发生的机理.

随机共振现象有三个基本要素：非线性体系、外信号和噪声. 20 多年来, 不同学者针对这三个要素的各自特性, 对随机共振现象进行了广泛而深入的研究. 随机共振现象不仅可以发生在双稳态体系, 还可以发生在单稳体系[55,56]、可激发体系[57,58]、非动力学体系[59~61]、时空扩展体系[62~64]、耦合体系[65~75] 等. 输入的外信号可以是非周期甚至是混沌的[76,77], 可以是外噪声或是内噪声[78,79], 加性噪声或是乘性噪声[80~83], 白噪声或是色噪声[84,85]等. 此外, 当体系的势函数满足某种特定条件时, 还会出现多随机共振现象[86], 即随着噪声强度的变化, 体系的输出信噪比会在多个噪声强度下达到极大值. 随机共振还有个非常重要的推广, 即无外周期力情况下的随机共振. 前面提到随机共振现象的发生需要周期外信号等三个要素, 但对实际体系而言, 它受到的刺激可能仅仅是随机的刺激, 而并不具备周期性或规则性. 1993 年, 胡岗等在理论研究中发现, 即使没有外周期信号, 噪声也可以激发系统的相干运动, 并且相干运动的信噪比也有极大值出现, 他们称之为自治随机共振 (autonomous SR)[87]. 后来, Rappel 等重新研究了该系统[88], 认为是系统在极限环上的非均匀性运动导致了随机共振现象的出现. 1997 年, Pikovsky 等对可激发 FHN 体系研究了噪声诱导的振荡行为, 也发现了类似的现象[89], 他们称之为相干

共振 (coherence resonance). 在近 10 年来, 这种由非线性体系和噪声的协作效应引起的类随机共振现象受到人们的广泛关注[90].

随机共振研究的一个值得强调的重要方面是生命体系中的随机共振现象[91]. 早在 1993 年, Moss 等在*Nature*上报道了他们在龙虾机械力感受器官的实验中观察到的随机共振现象[92]. 结果表明, 单一的神经元个体就可以作为生物体实现 SR 现象的基础. 之后, 出现关于生物体离子通道体系中随机共振的报道[93]; 1996 年, Miller 等报道了蟋蟀神经感受单元利用随机共振原理增强感应能力的发现[94]; 关于单细胞体系中随机共振现象[95]、鱼类利用随机共振原理捕食[96,97]、蝙蝠依靠随机共振原理提高听觉感受力等的相关报道[98]也相继出现. 另外有实验报道, 在人类脑波的活动中也发现了随机共振现象[99]; 人类平衡控制的机制中, 竟也存在有随机共振的现象[100]. 这些发现使随机共振的研究更具重要的应用价值.

化学体系在远离平衡时, 存在许多非线性态. 这些非线性态之间在噪声诱导下的跃迁, 为化学体系中随机共振现象的产生提供了物理机制. 同时, 化学体系的各种非线性态都可以通过调节反应物浓度、温度、反应物流速、光照强度等控制参量来得到, 从而为实验研究随机共振提供了便利条件. 1996 年, Schneider 等首次在 BZ 均相体系中从实验上发现了随机共振现象[101~103]. 1998 年以来, 作者等从理论上系统研究了非线性化学体系中噪声的作用. 对于双稳态体系, 在同时受到周期信号和噪声的作用时, 可以观察到随机共振现象[104,105]. 而在超临界 Hopf 分岔点, 即使没有外信号输入, 发现噪声可以诱导化学振荡, 并且噪声诱导振荡的有效强度随噪声变化出现极大值; 由于化学振荡是一种内信号, 称此现象为内信号随机共振[106~108]. 和上述的自治随机共振及相干共振不同的是, 内信号随机共振并不是源于体系在极限环上的不均匀运动, 而是有不同的机制. 人们相继在许多体系中都预言了此类随机共振现象的存在[109~112], 并且实验上也证实了流动反应[113]、激光[114]、猫中枢神经[115]等体系中的内信号随机共振现象.

下面, 我们简单介绍 CO 表面催化体系中的随机共振现象.

2. CO 表面催化体系的动力学模型

Pt 单晶表面的 CO 催化过程中, 实验上观测到了双稳态、振荡、各种化学波及混沌等丰富的非线性化学现象. 近 20 年来, 德国马普研究所的 Ertl 研究组对这些现象进行了大量而细致深入的研究, 不仅从实验上总结出了大量规律, 并且建立了相应的理论模型[9], 很好地解释了实验现象.

一般认为, CO 表面催化反应过程遵循 Languire-Hinshelwood(LH) 机理: 参与反应的 CO 和 O_2 分子首先吸附在催化剂表面的空的活性位点上, CO 分子以 C 原子和表面接触, O 原子悬于空间, 因此只占据一个位点; 但 O_2 分子的吸附伴随着离解过程, 即吸附态的 O 原子需要占据 2 个空的活性位点; CO 和表面的相互作用

较弱, 因此吸附态的 CO 分子还可以脱附, 但吸附态的 O 原子很难脱附; 反应一旦生成 CO_2, 则后者很快离开表面, 留下 2 个空位. 上述过程可以简单地表示为

$$\begin{aligned} &CO + S \rightleftharpoons CO_{ad} \\ &O_2 + 2S \longrightarrow 2O_{ad} \\ &CO_{ad} + O_{ad} \longrightarrow CO_2 + 2S \end{aligned} \tag{13.61}$$

式中: S 表示空位; 下脚 ad 表示吸附态. 考虑到吸附、脱附和反应过程, 根据质量作用定律, 在平均场近似下, 可以写出如下的动力学方程:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} &= k_1 p_{CO} s_C \left[1 - \left(\frac{u}{u_s}\right)^r\right] - k_2 u - k_3 uv \\ \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} &= k_4 p_{O_2} s_O \left(1 - \frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s}\right)^2 - k_3 uv \end{aligned} \tag{13.62}$$

式中: u 和 v 分别为表面上 CO 和 O 的平均覆盖度; s_C 和 s_O 分别为 CO 和 O 原子的黏附概率; u_s 和 v_s 分别为 CO 和 O 原子在表面的饱和覆盖度; k_1 和 k_4 分别为 CO 和 O 的吸附常数; k_2 为吸附态 CO 分子的脱附常数; k_3 为吸附态 CO 分子和 O 原子之间的反应速率常数; p_{CO} 和 p_{O_2} 分别为 CO 和 O_2 的分压, 通常在 10^{-6} mbar[①]量级, 因此实验基本在超高真空状态下进行. 维持压力恒定, 消耗的 CO 和 O_2 分子可以得到及时补充, 从而体系保持在远离平衡的状态. 第一式的右端 3 项分别表示 CO 的吸附、脱附以及反应对其覆盖度的改变, 第二式的右端只有吸附项和反应项. 由于 O_2 分子的吸附需要 2 个有效空位, 在平均场近似下, 其吸附速率正比于空位率的平方, 即 $\left(1 - \frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s}\right)^2$; 但实验表明, CO 的吸附并不是简单地取决于空位率, 而是与 $\frac{u}{u_s}$ 有非线性的依赖关系, 如方程第一式右端第一项所示, 实验测得 $r \approx 3$. 对方程 (13.62) 进行简单的稳定性分析可以得出, 体系存在一个鞍结点分岔, 从而可以解释实验上观测到的双稳态行为.

然而, 方程 (13.62) 并不能解释 Pt(110) 表面上的振荡行为, 必须考虑表面上的其他物理过程. 实验表明, 在 Pt(110) 面上存在一种吸附诱导的结构相变[116]: 空的 Pt(110) 面呈 "1×2" 的构型, 随着 CO 覆盖度的增加, 此 "1×2" 相向另外一种 "1×1" 构型转变, 而 1×1 相更利于 O 的吸附. 这种吸附诱导的结构相变提供了一种负反馈机制: 当 CO 的覆盖度增加时, 1×1 相增多, 从而 O 的吸附变得更容易; 而 O 吸附的增多, 使得表面反应加快, 这又将降低 CO 的覆盖度. 若用 w 表示表面上 1×1 相所占比例, 则 O 的黏附概率为 $s_O = ws_1 + (1-w)s_2$, 其中 s_1 和 s_2 分别表示 1×1 相和 1×2 相的黏附概率, s_1 大约是 s_2 的 1.5 倍. 实验观测表明, w 随

① 1 bar=10^5 Pa, 下同.

时间的变化呈非单调的 “S” 形, 通过对实验数据的拟合, Ertl 等得到如下动力学方程:

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}=k_5\left[f\left(w\right)-w\right],\qquad f\left(w\right)=\begin{cases}0, & u\leqslant 0.2\\ \displaystyle\sum_{i=0}^{3}c_iu^i, & 0.2<u<0.5\\ 1, & u\geqslant 0.5\end{cases}\tag{13.63}$$

其中拟合参数 $c_3=-\dfrac{1}{0.0135}, c_2=-1.05c_3, c_1=0.3c_3, c_0=-0.026c_3$; $u=0.2$ 和 0.5 分别表示相变起始和终止时 CO 的临界覆盖度, 也由实验测得. 其他参数列于表 13-1 中, 其中各反应常数按 Arrhenius 公式 $k_i=k_{i0}\exp\left(-\dfrac{E_i}{RT}\right)$ 求得.

表 13-1　CO 表面催化体系的模型参数

CO 吸附	$k_1=3.135\times10^3/(\mathrm{s}\cdot\mathrm{Pa})$, $s_\mathrm{C}=1.0$, $u_\mathrm{s}=1.0$
CO 脱附	$k_2^0=2\times10^{16}/\mathrm{s}$, $E_2=38$ kcal/mol
反应	$k_3^0=3\times10^{16}/\mathrm{s}$, $E_3=10$ kcal/mol
O_2 吸附	$k_4=5.858\times10^3/(\mathrm{s}\cdot\mathrm{Pa})$, $s_1=0.6$, $s_2=0.4$, $v_\mathrm{s}=0.8$
相变	$k_5^0=10^2/\mathrm{s}$, $E_5=7$ kcal/mol

3. 双稳态区域的随机共振

方程 (13.62) 和 (13.63) 的分岔行为十分丰富, 随着控制参量的变化, 体系可以出现单稳态、双稳态、以及振荡行为等. 1998 年, 作者等从理论上研究了该体系双稳区域附近的随机共振现象. 固定 $p_\mathrm{O}=1.3\times10^{-4}$ mbar, $T=539$ K 时, 可以得到如图 13-13 所示的分岔图. 在 CO 分压小于 p_B 时, CO 覆盖度处于低占据态; 大于 p_E 时, 只有高占据态是稳定的; 在 BGEH 区域, 体系具有双稳特性.

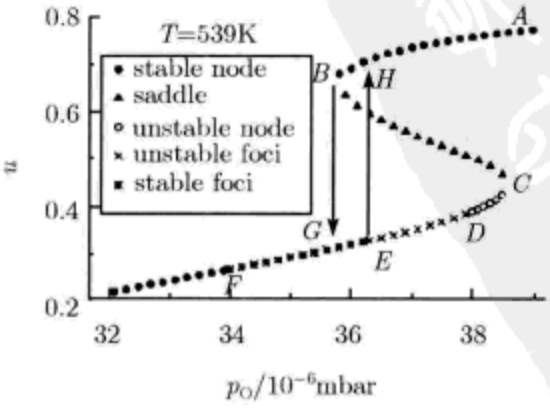


图 13-13　$p_\mathrm{O}=1.3\times10^{-4}$ mbar, $T=539$ K CO 体系的分岔图. 在 BGEH 区域, 体系处于双稳态

为了研究体系的随机共振现象, 我们在双稳区域调节控制参量 p_u, 使它同时受到周期信号和 Gauss 白噪声的扰动[104], 即

$$p_u = p_0 + A\cos(\omega t) + \xi(t) \tag{13.64}$$

式中: p_0 为恒定流速时所确定的 CO 分压, 取为 36×10^{-6} mbar, 位于双稳区中间. 固定信号强度 A 和频率 ω, 选择初始条件, 使体系在没有噪声时处于下态. 噪声强度 D 很小时, 体系只会在下态附近做小范围的振荡, 不会发生向上态的跃迁; 随着噪声强度的增大, 这种跃迁会偶尔发生; 当噪声强度增加到合适的值时, 噪声诱导的跃迁和外信号会发生同步, 这时跃迁最为规则; 若噪声强度进一步增大, 虽然跃迁仍然频繁发生, 但信号却被噪声淹没, 如图 13-14 所示. 计算 u 的时间序列的功率谱, 在输入信号对应的频率处有一个尖峰; 计算该处的信噪比, 它随噪声强度的变化出现明显的极大值, 表明发生了随机共振, 如图 13-15 所示.

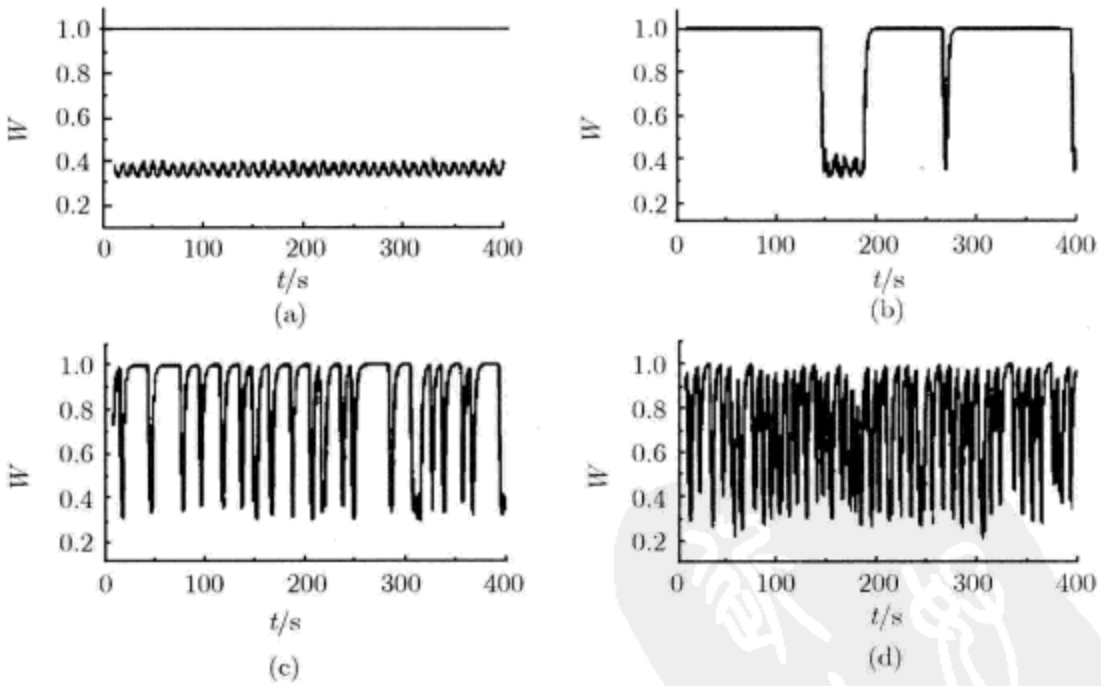


图 13-14 CO 体系在双稳区时, 对外信号和噪声响应的时间序列. 信号幅度和频率为: $A = 0.2 \times 10^{-6}$ mbar, $\omega = 0.1\text{s}^{-1}$. (a) $D/A = 0.2$; (b) $D/A = 0.4$; (c)$D/A = 1.5$; (d) $D/A = 5$

4. 内信号随机共振

自 1999 年以来, 作者等研究了化学振荡体系在超临界 Hopf 分岔点附近对噪声的响应行为, 发现了噪声诱导振荡 (noise induced oscillation, NIO) 以及 NIO 信

噪比随噪声强度变化而出现极大值的现象, 称为内信号随机共振. 这里以 CO 表面催化体系为例, 对这一现象进行介绍[108,118].

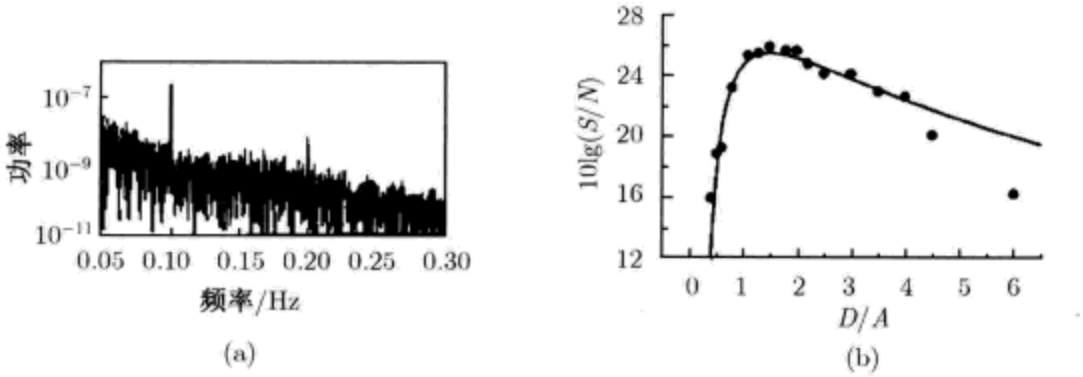


图 13-15　时间序列的功率谱, 在 $\omega = 0.1$ 处有明显尖峰 (a); 信噪比曲线 (b), 在 $D/A = 1.5$ 附近有明显极大值, 实现是用式 (13.60) 拟合的结果

对于方程 (13.62) 和 (13.63), 选择不同的控制参数时, 分岔行为也不相同. 图 13-16 给出了 $p_{CO} = 45.5 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 540$ K 时的分岔图, 其中 H 表示 Hopf 分岔. 随着氧气分压从高向低变化, CO 的覆盖度 u 从较低的稳定状态经过 Hopf 分岔出现小幅振荡, 然后经过 Canard 点, 突然变成大幅度的弛豫振荡, 振荡周期 (由空的圆点表示) 逐渐增大至无穷, 在到达 TP1 所示的参数时, 振荡和鞍点发生碰撞 (鞍–环碰撞) 而突然消失, 然后 CO 的覆盖度处于高的稳定状态.

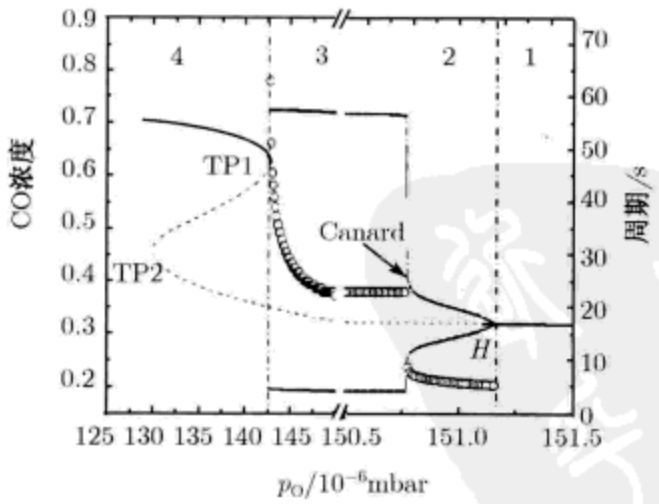


图 13-16　$p_{CO} = 45.5 \times 10^{-4}$ mbar, $T = 540$ K 时, CO 体系随 p_O 变化的分岔图

Canard 现象的出现意味着体系具有明显的可激发特性. 为了说明这一点, 图 13-17 显示了 p_O 变化时变量 u 和 w 的零线变化情形. 从图 13-17 中可以看到, u 的零线呈倒 N 形, 且随控制参量的变化出现上下移动, 而 w 的零线是单调曲线, 并且和控制参量 p_O 无关. 最低的一条 u 零线对应着 Hopf 分岔, 两条零线的

唯一交点是不稳定焦点. 随着 p_{O} 的减小, u 零线逐渐上升; 当其极大值处与 w 零线相切时, 对应于 TP1 点的鞍–环碰撞. $\dot{u}=0$ 零线继续上升, 出现了三个并存交点, 从左至右分别是不稳定焦点、鞍点和稳定结点, 对应于图 13-16 中 TP1 和 TP2 之间的区域. 最后, 当 u 零线的不稳定分支与 w 零线相切时, 对应的是鞍结点分岔 (TP2). 注意到 Canard 现象发生在 Hopf 和 TP1 之间, 在零线的变化上并没有体现, 表明动力系统解空间的拓扑结构并没有变化, 这也进一步说明 Canard 现象并不是通常意义上的分岔.

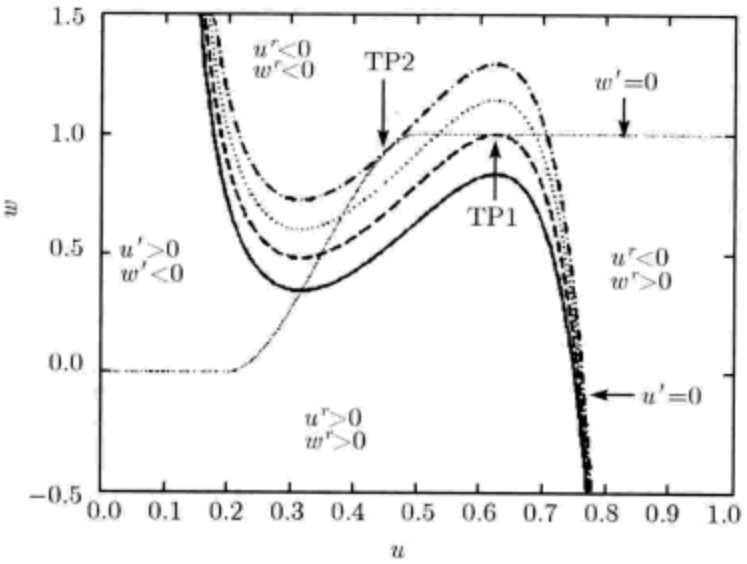


图 13-17 u 和 w 的零线随控制参量的变化; 自下至上, p_{O} 逐渐降低

为了研究噪声的作用, 选择 p_{O} 位于 Hopf 分岔的右边附近, 并受到噪声的扰动,

$$p_{\mathrm{O}}=p_{\mathrm{O}}^{0}\left(1+D\xi\left(t\right)\right) \tag{13.65}$$

式中: $\xi(t)$ 为方差为 1 的 Gauss 白噪声. 若没有噪声, 则体系显然不会出现振荡. 但当噪声强度不为 0 时, 对数值计算得到的含噪声的时间序列进行功率谱分析, 可以看到在功率谱上有明显的峰, 位置位于 Hopf 分岔点对应的本征频率附近. 功率谱峰的出现, 意味着时间序列中含有振荡信息, 这是一种噪声诱导振荡 (NIO), 如图 13-18 所示. 但与有外信号时不同, 此时的峰明显有展宽, 说明频率受到噪声的调制. 为了衡量 NIO 的有效强度, 可以用功率谱中的峰高除以峰宽来定义 “信噪比”. 在应用中, 为计算方便, 我们常采用如下的信噪比定义:

$$\mathrm{SNR}=\frac{H}{\left(\Delta\omega/\omega_{p}\right)} \tag{13.66}$$

式中：ω_p 为尖峰所对应的频率; $\Delta\omega/\omega_p$ 表征了尖峰的相对宽度; $\Delta\omega$ 定义为 ω_p 与其右侧功率谱强度下降到 $1/e$ 时所对应的频率 ω_1 之间的距离; H 表示尖峰的高度. 于是根据图 13-18 中的示意, 得到 $\mathrm{SNR} = \dfrac{p(B)}{p(A)} \times \dfrac{\omega_B}{\omega_C - \omega_B}$. SNR 值越大, 则表明尖峰相对越高、越窄, 振荡信息越强, 因此 SNR 的大小可以有效地表征随机振荡的强度.

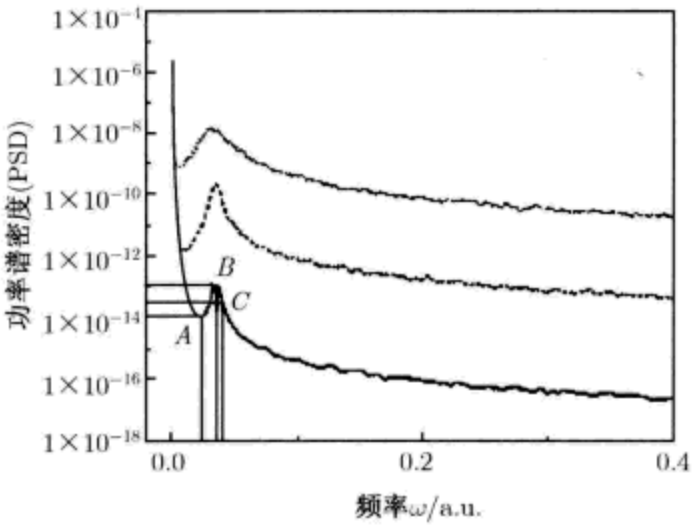


图 13-18　噪声诱导振荡的功率谱 (经过平滑处理). A, B, C 三点用来计算有效信噪比

图 13-19 显示了 $p_{\mathrm{O}}^0 = 151.5 \times 10^{-6}$ mbar 时信噪比随噪声强度的变化. 可以看到, SNR 曲线有明显的双峰, 表现出 "内信号随机双共振" 的特征. 第一个极大值处 (噪声小) 的振荡为小幅的简谐振荡, 对应图 13-16 中 H 和 Canard 点之间的区域; 而对应于第二个极大值处 (噪声大) 的振荡为大幅的弛豫振荡, 对应于 Canard 和 TP1 之间的区域. 上述特征一方面可以从对应的振荡频率看出 (图 13-19), 另一方面也可以从振荡的时间序列得到验证. 图 13-20 中给出了几个不同噪声强度时 CO 覆盖度的时间曲线, 在两个峰值对应的位置, 振荡状态有明显的不同.

结合分岔图 13-16, 我们可以对双共振现象做定性说明. 当控制参量处于区域 1 时, 小的内涨落强度可以诱导体系进入区域 2, 从而产生小幅的简谐振荡; 而当内涨落强度较大时, 体系可以被诱导进入区域 3, 从而有大幅的弛豫振荡出现. 对于两种类型的振荡都存在相应的最佳噪声强度, 从而使体系出现双峰. 需要指出的是, 两种类型的振荡对噪声的敏感性有明显差别, 使得双峰的位置间并没有重叠. 因此, 正是由于 Canard 现象的存在导致了双共振现象. 进一步数值模拟表明, 若改变 p_{CO} 使得体系的分岔图中的 Canard 现象消失, 则在 Hopf 分岔点附近, 内信号随机共振现象仍然能够出现, 但此时不再有双峰, 而噪声诱导的振荡也只是小幅的简谐振荡[118].

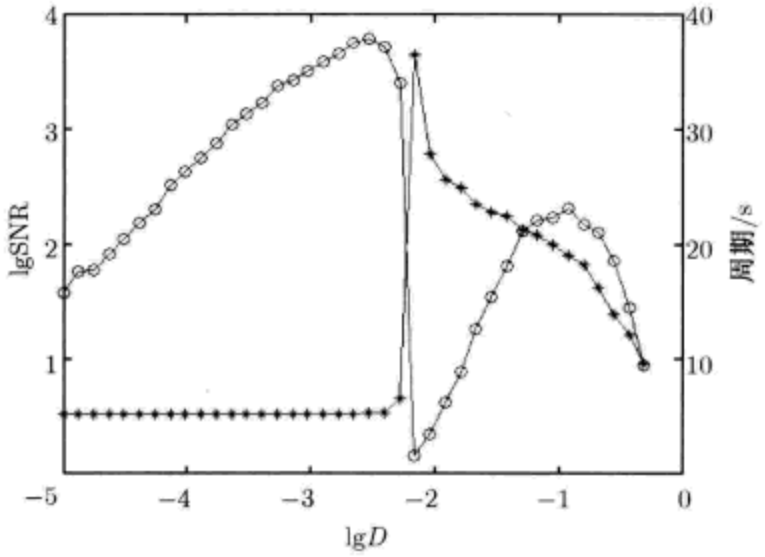


图 13-19 Hopf 分岔点附近噪声诱导振荡的信噪比 (○) 和周期 (∗) 随噪声强度的变化

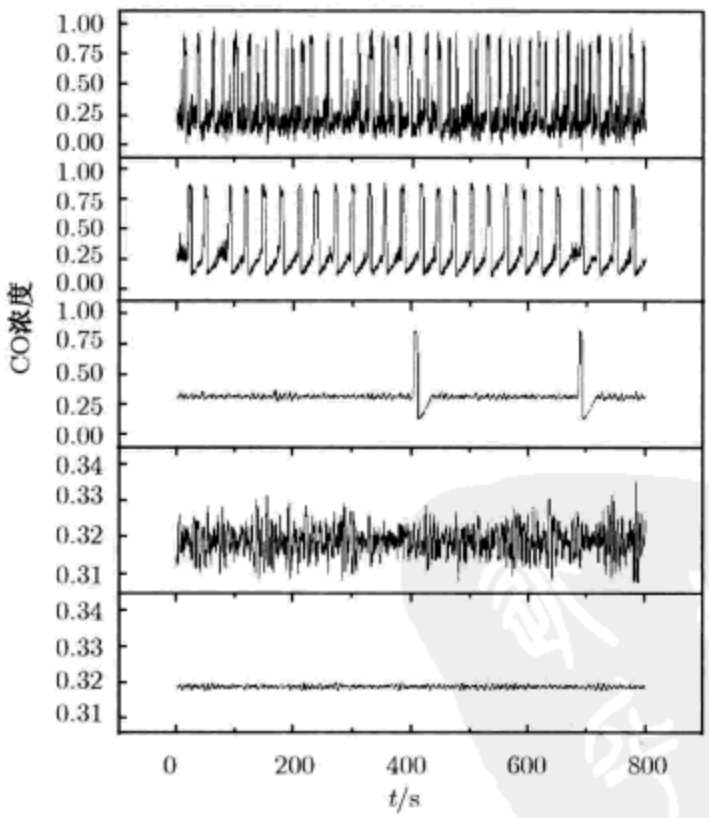


图 13-20 不同噪声强度时噪声诱导振荡的时间序列, 从下到上 $\lg D = -4, -3, -2, -1, -0.5$

大量模拟计算表明, 只要体系位于超临界 Hopf 分岔点附近, 总可以出现内信号随机共振现象. 因此, 内信号随机共振是化学振荡体系的普适行为. 研究还发现, 噪声的性质对内信号随机共振有明显的调制作用, 如色噪声的相关时间[119]、噪声脉冲的延迟时间[120,121]等, 都可能增强内信号随机共振现象, 并且呈现非单调的调

制特性等.

13.2.2　噪声诱导的斑图转变

在化学和生物体系中, 人们观测到大量的时空有序结构, 包括各种动态的化学波, 以及静态的斑图, 乃至湍流等. 在这些时空有序结构的研究中, 螺旋波一直是备受关注的热点：它广泛存在于物理、化学、生命等体系中. 从流体中的 Rayleigh–Benard 对流, 到 BZ 反应体系中的化学波, 从黏菌的自组织, 到细胞中的钙离子波, 甚至从飓风的形状到银河系的星云, 都可以看到它的踪迹. 螺旋波的不同状态对应于物质浓度在时间和空间上的不同分布, 对应于体系的不同性质和功能. 研究表明, 螺旋波的动力学行为存在跨系统的普适性规律, 研究和掌握这些规律有很大的潜在应用价值. 例如, 人们发现心肌细胞中的螺旋波信号, 可能是导致一类心律不齐和心动过速现象的原因, 而如果这些螺旋波信号失稳, 则有可能导致心颤致死. 因此, 研究螺旋波的演化、失稳及其控制, 具有很重要的意义.

近年来, 反应扩散体系中噪声和无序的效应引起了人们的日益关注, 目前仍是非线性动力学研究中的热点之一. 究其原因, 一方面在化学和生物体系中, 噪声和无序等随机因素是不可避免的; 另一方面, 人们发现噪声和无序可以起到多种形式的积极作用, 如前面描述的噪声诱导振荡和随机共振. 本小节中, 我们主要介绍可激发介质中噪声对时空有序结构的调控作用.

1. 噪声诱导的螺旋波斑图转变

1998 年, 作者数值研究了在二维可激发介质中噪声作用下螺旋波的动力学行为, 发现噪声可以诱导 “单–双螺旋波” 以及 “顺时针” 和 “逆时针” 螺旋波之间的相互转变现象[122]. 我们采用了常用的 Barkley 可激发模型, 即

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = f(u) + D\nabla^2 u, \quad \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = u - v \tag{13.67}$$

其中

$$f(u) = \frac{1}{\varepsilon}u(1-u)\left(u - \frac{v+b}{a}\right)$$

不考虑扩散时, 单点动力学具有可激发特性：体系的唯一稳定不动点位于 (0,0); 当 $u < u_{th}(v) = \dfrac{v+b}{a}$ 时, u 直接向稳定点逼近; 当 $u > u_{th}(v)$ 时, 由于 $\varepsilon \ll 1$, u 将经过一个快速的激发过程, 然后回到稳定点. 对固定的参量 a, 参量 b 表征了体系可激发程度的大小. u 的动力学具有自催化特性, 它变化很快, 称为 “触发变量 (trigger variable)”, 而 v 变化较慢, 且它和 u 相互作用使体系回到激发前的状态, 因此称为 “恢复变量 (recovery variable)”. 通过触发变量的耦合, 这些可激发单元便构成可激发介质.

可激发介质中化学波的形成比较容易理解. 当表面有浓度梯度时, 触发变量 u 的扩散导致近邻区域 u 的增加, 一旦后者越过阈值, 便可导致该近邻区域中 u 的激发; 而原来区域中由于扩散后 u 浓度降低, 恢复到 0, 这样便在表面形成了行波. 一旦行波中由于缺陷或其他的原因导致了点缺陷, 便可产生螺旋波. 另外, 由于可激发介质的 "阈值" 特性, 噪声的作用变得越来越重要. 直观说来, 如果没有噪声, 则小于阈值的信号永远不能产生 "激发" 过程, 因此在介质中不可能导致化学波的传播; 而如果有噪声时, 各个空间点的阈值会受到扰动, 便有可能产生 "阈值" 低于信号的情形, 从而导致局部的激发, 这种偶然的激发过程却有可能导致 "多米诺" 效应, 从而在介质中形成完全由噪声诱导的波动现象等.

为了考察噪声的作用, 我们认为体系的可激发程度随时间受到随机扰动:

$$b(t) = b_0 + \xi(t) \tag{13.68}$$

式中: $\xi(t)$ 为均值为 0, 方差为 1 的 Gauss 白噪声: $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t')$. 实际上, 在 CO 催化氧化等体系中, 参量 b 和系统中 CO 的偏压、温度等因素有关, 因此 b 受到的扰动可以来自热涨落、偏压的涨落等. 对方程 (13.67)、(13.68) 进行数值求解, 我们得到如下主要结果:

(1) 采用如图 13-21(a) 所示的初始条件, 取 $a = 0.3$, $b_0 = 0.016$, $D_u = 0.2$. 当噪声强度 $D = 0$ 时, 系统所形成的时空有序结构是 "单螺旋波", 这种单螺旋波是稳定的; 当噪声强度不为 0 但很小时 (如 $D = 10^{-4}$), 单螺旋在持续一段时间后失稳, 这是因为螺旋波的中心在噪声的扰动下会有随机运动, 一旦它运动出边界, 螺旋波便消失, 系统恢复到非激发的稳定状态; 但对于中等强度的噪声, 我们发现, 经过一段时间的演化后, 单螺旋波会跃迁到一种 "双螺旋波" 的结构, 出现两个螺旋波头围绕同一个中心旋转, 这种双螺旋波也可能失稳, 重新跃迁回到单螺旋状态. 图 13-21 给出了上述斑图的跃迁过程, 这种单–双螺旋波的跃迁可以有多次, 且在合适的噪声强度下最频繁.

单–双螺旋波的跃迁意味着体系的时空状态在噪声的作用下, 表现出某种双稳特性. 定义表面上总的 u 值, 即 $u_{\text{tot}}(t) = \sum_{ij} u_{ij}(t)$, 在不同的噪声强度下, 它随时间的变化趋势如图 13-22 所示. 其中, 图 (a) 的振荡对应于单螺旋波结构, 图 (b) 则清晰地显示出了单–双螺旋之间的跃迁, 图 (c) 给出了两个噪声强度下 $u_{\text{tot}}(t)$ 的统计分布, 可以看到在噪声的作用下, $u_{\text{tot}}(t)$ 的统计分布由单峰变为双峰函数, 说明双稳态的出现, 它是介质整体表现出来的, 是介质内复杂的非线性耦合和噪声相互作用的结果.

(2) 采用如图 13-23(a) 所示的初始条件, 取 $a = 0.3$, $b_0 = 0.015$, 可以形成有两个头的单螺旋波. 在 $D = 0$ 时, 螺旋波的两个分支会相互碰撞至湮灭, 从而在表面上不会形成稳定的结构. 这种湮灭是确定性的, 它是因为初始条件的特殊设置, 以

及体系的某种内在对称性导致. 但在对 b 加以扰动时, 尽管噪声可能很小, 由于对确定性的破坏, 螺旋波不再能湮灭, 而是形成双螺旋结构. 有趣的是, 这种双螺旋的结构可以是 "顺时针" 旋转的 [图 13-23(b)], 也可以是 "逆时针" 旋转的 [图 13-23(d)], 并且这两种螺旋波之间的转变要经历一个中间态, 其中顺时针和逆时针螺旋相互混合, 如图 13-23(c) 所示.

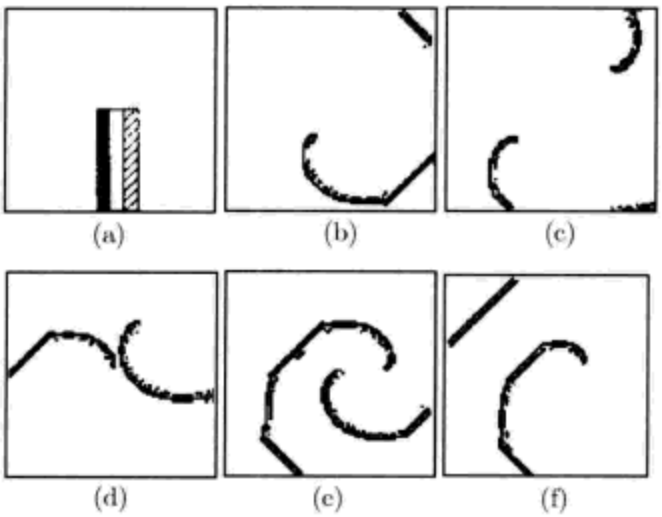


图 13-21　单–双螺旋波的相互跃迁. (a) 为初始螺旋波 "种子": 黑色区域 $u=0.7, v=0$; 阴影区域: $u=0, v=0.7$; 二者之间: $u=0.7, v=0.5$; (b)~(f) 为斑图的跃迁过程

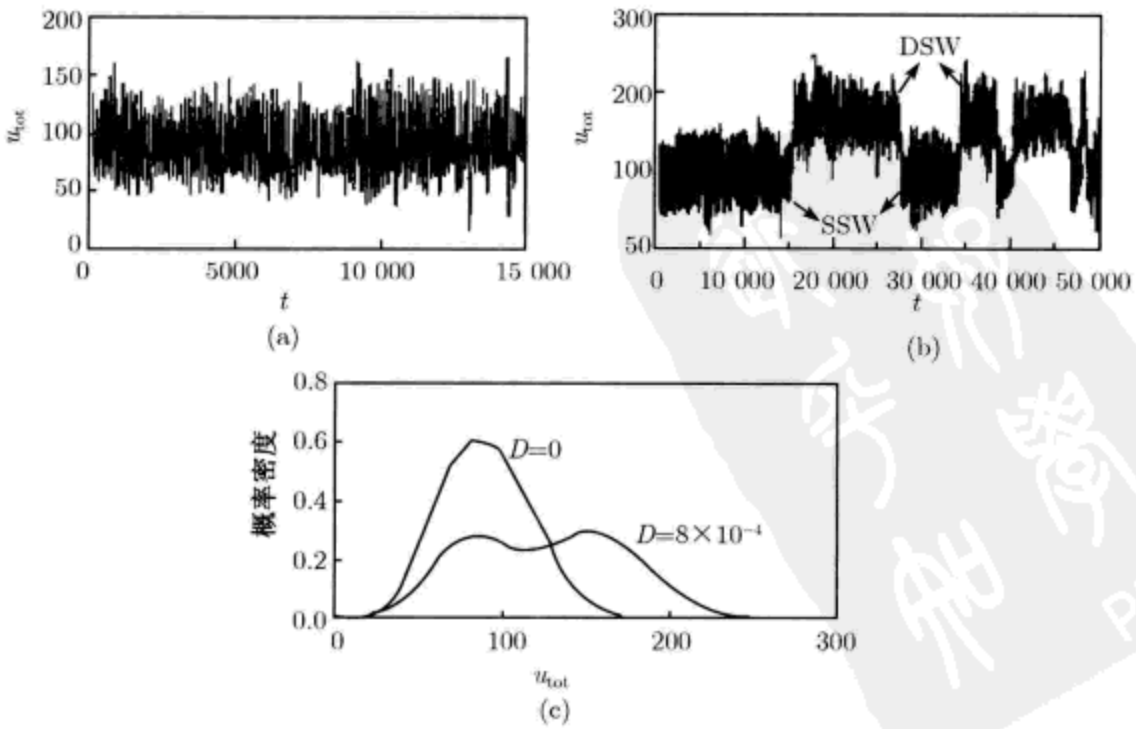


图 13-22　(a) $D=0$ (b) $D=8\times10^{-4}$ 时 u_{tot} 随时间的变化及统计分布 (c)

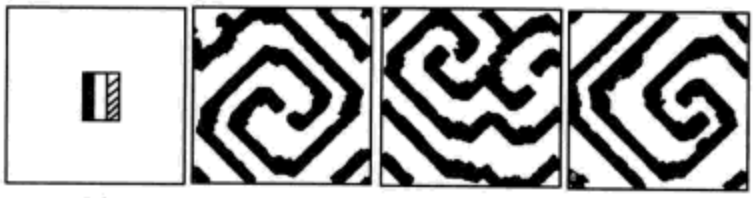


图 13-23 噪声诱导的顺时针和逆时针螺旋波的相互转变

2. 噪声和无序的时空关联效应

2002 年, 我们进一步研究了表面体系中噪声的时空关联效应对螺旋波动力学的影响[123]. 在前面的描述中, 可激发参量 b 受到噪声的扰动, 但表面各个点受到的扰动是一样的, 即各个空间点之间并不存在无序. 然而在实际的体系中, 空间各点的可激发程度可以有所不同. 例如, 光敏 BZ 体系中, 可以利用光强在空间随机分布的光束来控制表面各点的可激发程度; 在实际的表面催化体系中, 也可因表面的缺陷和皱褶等导致空间可激发程度的无序. 另外, 空间可激发程度的无序分布可以是静态的, 即不随时间而变, 如表面缺陷导致的无序; 也可以是随时间而变的, 如利用光强等方法产生的可控无序; 并且随时间的变化可以是完全独立无关的, 也可以是有关联的. 因此, 在表面体系中, 噪声常常具有多种 "时空关联" 性质. 我们的问题是, 噪声的这种关联性质对螺旋波的动力学性质有什么影响呢?

我们仍然研究 Barkley 可激发模型在二维 $L\times L$ 表面上的时空行为. 考察参量 a 受到噪声的扰动:

$$a_{ij}(t)=a_0+\sigma\xi_{ij}(t) \tag{13.69}$$

式中: σ 为噪声强度的大小; $\xi_{ij}(t)$ 为依赖于时间和空间的噪声; 下标 ij 为空间点的坐标. 按其时空关联性质的不同, 可以将噪声分为三种情形:

(i) $\xi_{ij}(t)=\xi(t)$, $\langle\xi(t)\rangle=0$, $\langle\xi(t)\xi(t')\rangle=\delta(t-t')$;

(ii) $\xi_{ij}(t)=\xi_{ij}$, $\langle\xi_{ij}\rangle=0$, $\langle\xi_{ij}\xi_{i'j'}\rangle=\delta_{ii'}\delta_{jj'}$;

(iii) $\langle\xi_{ij}(t)\rangle=0$, $\langle\xi_{ij}(t)\xi_{i'j'}(t')\rangle=\delta_{ii'}\delta_{jj'}\delta(t-t')$.

情形 (i) 和方程 (13.68) 中的噪声相同, 即空间各点受到相同的随时间变化的 Gauss 扰动; 情形 (ii) 中, 空间各点受到的扰动是静态的, 它并不随时间而变, 但是空间各点之间的扰动是独立无关的, 且满足 Gauss 分布; 在情形 (iii) 中, 空间各点的扰动随时间涨落, 同时各点之间的涨落也独立无关. 按关联性质划分, 情形 (i) 的噪声空间上是强关联的, 时间上独立无关; 情形 (ii) 中, 时间上是强关联的, 空间独立无关; 而情形 (iii) 中的噪声在时间和空间上都是独立无关的. 当然, 实际体系中的噪声可能比这些情形更加复杂, 但这三种情形具有典型的代表意义. 为方便起见, 可以把这三类噪声分别称为 "时间噪声", "空间无序" 和 "时空涨落".

在数值模拟中, 我们仍选择零流边界条件, 初始条件仍选择类似于图 13-21(a) 中的螺旋波种子. 由于选择参量 a 受噪声扰动, 我们固定其他参量为 $\varepsilon = 1/300$, $b = 0.016$, $D = 1.0$. 特别地, 我们的初始条件为: 在条状区域 $(L/2 - 2 \leqslant i \leqslant L/2 + 2,\ 1 \leqslant j \leqslant L/2)$ 内, 取 $u(i,j) = v(i+2,j) = 0.7$, 其中 L 为表面边长. 这样的初始条件看似有任意性, 但它实际上是为了产生合适的局部浓度梯度, 使得触发变量能引起螺旋波的传播. 在此情形下, 数值模拟表明, 螺旋波在 $a < 1.059$ 范围内都能稳定于表面区域, 但在超过此 "阈值" 后会失稳. 当然这里的阈值与表面的大小、初始条件的选取都是有关系的. 取 $a = 1.059$, 使得在没有噪声时并不能观测到稳定的螺旋波; 然后增加噪声强度, 分别考察三种关联性质的噪声的作用. 得到主要结果如下:

(1) 当噪声强度 σ 较小时, 可以偶尔看到稳定的螺旋波; 当噪声很大时, 螺旋波破裂成很多碎片; 而在合适的中等强度的噪声时, 可以看到相当规则的稳定的螺旋波. 因此, 三种噪声都能 "诱导并维持" 螺旋波的产生和传播, 并且都存在一个 "最佳" 的噪声强度值, 此时螺旋波最为规则. 图 13-24 给出了噪声强度 $\sigma = 0.05$ 和 $\sigma = 0.2$ 时, 三种情形下典型的时空斑图, 显然, $\sigma = 0.05$ 时的斑图更加规则.

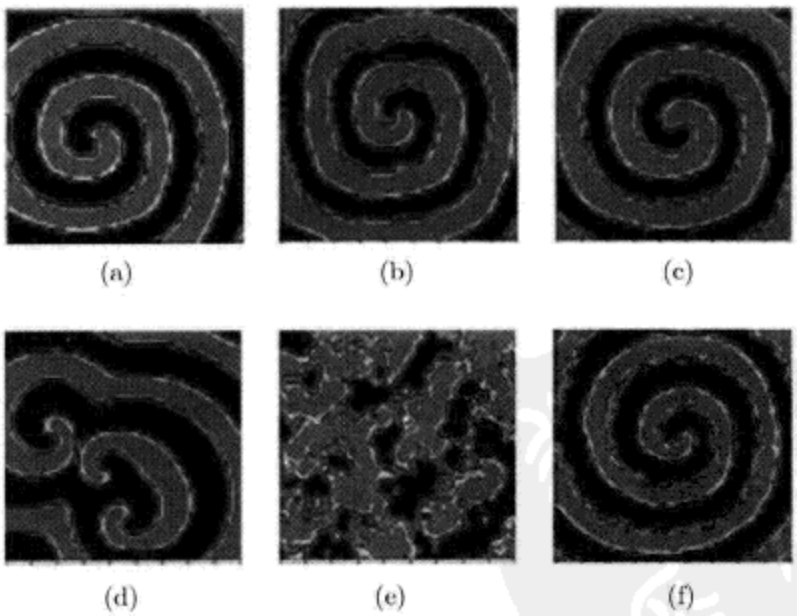


图 13-24　三种噪声情形下表面的时空快照. 第 1 行: $\sigma = 0.05$; 第 2 行: $\sigma = 0.2$; 从左到右分别为时间噪声、空间无序和时空涨落

为了定量地刻画时空斑图的规则程度, 我们定义了如下的 "序参量":

$$\mathrm{WWSAC} = \frac{1}{N}\sum_{r=1}^{N} t_r C_r \tag{13.70}$$

式中: WWSAC 为英文 weighted windowing spatial auto-correlation 的首字母缩写,

表征的是斑图在空间上的自相关性质, 是一种空间有序的量度. WWSAC 的计算大致分为 3 步: 首先在体系达到稳定后, 对每个采样时间点 t, 计算函数 $C(t)$, 表征 t 时刻斑图的 "空间有序程度"; 其次, 对 $C(t)$ 做时间平均得到第 r 次模拟计算的值 $C_r = \langle C(t) \rangle_t$; 最后重复计算 N 次, 对 C_r 进行加权求和得到式 (13.70), 其中权重 t_r 表示第 r 次模拟过程中螺旋波在经过暂态后的 "寿命". 观察图 13-24, 第 1 行的斑图明显比第 2 行更规则; 若沿表面的中间区域横截一宽为 W 的带状窗口, $D_W = \left(1 \leqslant i \leqslant L, \dfrac{L-W}{2} \leqslant j \leqslant \dfrac{L+W}{2}\right)$, 则可以用该窗口内斑图的空间周期性来表示斑图的空间规则性. 据此, 函数 $C(t)$ 定义如下:

$$C(t) = \sum_{k=1}^{L-1} c^2(k,t) \tag{13.71}$$

其中

$$c(k,t) = \frac{\langle (u(i,t) - \bar{u})\,(u(i+k,t) - \bar{u}) \rangle}{\left\langle (u(i,t) - \bar{u})^2 \right\rangle} \tag{13.72}$$

是窗口内空间延迟为 k 的空间自相关函数, $\bar{u}$ 是整个窗口内 u 的平均值, 而 $u(i,t)$ 是窗口内第 i 列各点 u 的平均值. 在我们的计算中, 取 $W = 4$. 图 13-25 给出了 WWSAC 随噪声强度的变化曲线, 可以看到, 三条曲线都有明显的极大值.

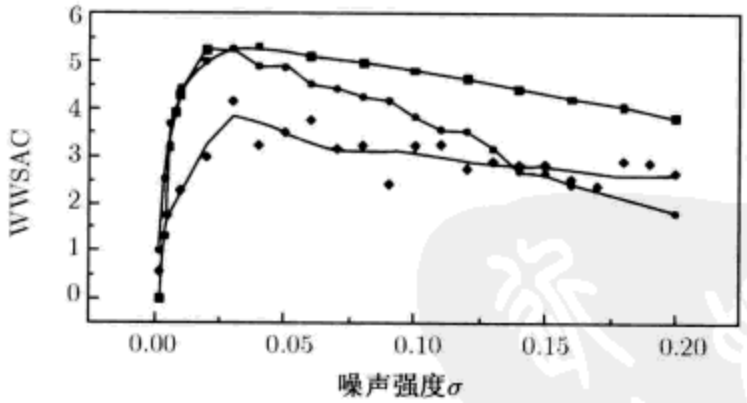


图 13-25 序参量 WWSAC 随噪声强度的变化, 均出现明显的极值

(2) 比较三种噪声的效果, 我们发现: 与时间噪声和空间无序相比, 时空涨落诱导的螺旋波更加规则, 从图 13-24 和图 13-25 中都可以清楚地看到这一点. 这似乎表明, 增加时间和空间的关联, 都会降低噪声诱导斑图的规则性. 为了证实这一点, 我们通过改变时空涨落的关联性质, 观测其效应. 时空涨落情形中, 加到 a_0 的扰动在每个时间步骤都会刷新, 即没有时间记忆; 相应地, 每个空间点的涨落也毫不相关, 没有空间记忆. 因此, 我们可以每隔 m_t 个时间步长才刷新噪声的数值, 以增加时间记忆; 也可以将平面划分成多个 $m_s \times m_s$ 的小块, 每个小块中的噪声值是一样

的, 从而增加空间记忆. 图 13-26 给出了同等噪声强度下, WWSAC 随 m_t 和 m_s 的变化, 证实了时空关联在此体系中的负面效应.

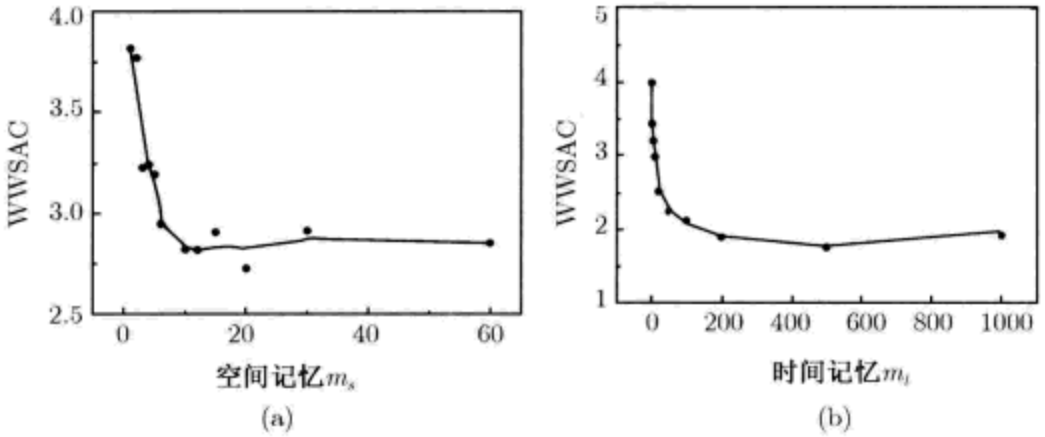


图 13-26　序参量随时空关联程度的变化. (a) 空间记忆效应; (b) 时间记忆效应

13.2.3　拓扑无序导致有序

现实体系中的随机因素, 不仅有噪声和空间无序, 在耦合的非线性动力系统中, 还存在拓扑无序. 近年来, 随着复杂网络的研究受到人们的高度关注, 并在物理、化学、生物、工程和社会学等各个领域得到越来越多的应用[124~128], 拓扑无序对非线性体系动力学行为的作用, 也成为非线性和复杂性科学研究中的热点问题之一. 本小节中, 我们简单介绍拓扑无序导致有序的新现象, 这也是随机力在非线性体系中积极效应的体现.

应该指出的是, 虽然目前复杂网络的研究处于交叉前沿, 但和物理化学研究的问题似乎缺乏直接的关联. 我们关注复杂网络的问题主要有如下一些原因:

(1) 随着物理化学的研究对象向生命等复杂体系的深入, 人们关心的问题已经不仅是个体的性质, 而且还有相互作用的整体的行为. 如基因调控网络、蛋白质相互作用网络、代谢网络等, 都表现出小世界[129]、无标度 [130]等复杂网络的统计性质. 研究这些网络拓扑性质和整体动力学行为之间的关联, 是将微观层次上物理化学的研究成果和生命体系在介观和宏观层次上的功能联系起来的必经途径.

(2) 复杂网络研究是研究非线性化学动力学研究的必然交叉延伸. 首先, 反应扩散体系只是描述了近邻耦合的一类化学体系, 但实际体系中常存在 "长程" 的耦合, 这既有物理上的长程相互作用力的因素, 也有化学反应机制的因素; 如 CO 在表面吸附反应的过程中, 既有吸附态的 CO 分子和分解后的 O 原子之间的 "近邻" 反应, 也有经过 "跳跃" 而发生的非近邻的反应. 另外, 反应体系在空间的耦合可能并不是线性的扩散耦合, 而有复杂的非线性机制, 应该将反应扩散方程代替为更一般的耦合体系的演化方程. 由于拓扑无序也代表一种随机因素, 因此研究复杂网络

中拓扑无序的作用, 也与非线性化学动力学的研究紧密有关.

(3) 复杂网络是一种概念, 它表示的是事物之间的联系. 从数学上看, 网络是一种图, 由结点和边组成. 对应于实际的体系, 不同的体系有不同的结点和边的定义. 例如, 蛋白质的折叠过程要经历很多的中间态, 如果把这些态视为结点, 可以转变的态之间看成是有连接边, 则我们可以得到一个态跃迁的有向复杂网络, 分析该网络的拓扑性质和动力学, 对理解蛋白质的折叠过程可能有帮助. 又如, 大分子在溶液中的构象相当复杂, 也可以在粗粒化尺度上抽象成复杂网络, 研究大分子的拓扑结构和动力学性质之间的关联, 是令人感兴趣的课题. 有趣的是, 有研究表明, 若将局部极小点对应的亚稳态视为结点, 亚稳态之间经过鞍点的反应通道视为边, 则原子团簇的高维势能面也可以映射到一个加权复杂网络[131], 可以建立该网络的拓扑性质和团簇的物理化学性质之间的关联, 等等. 因此, 即便是物理化学研究的个体对象, 也与复杂网络问题有关, 而后者提供了一种新的可供借鉴的研究思路.

1. 小世界网络中的拓扑无序

现实世界中的网络当然不是完全规则的, 但也不是完全随机的. 1998 年, Watts 和 Stragotz 提出了著名的小世界网络模型, 称为 WS 模型[129]. 首先构造结点度为 K 的完全规则网络, 其 N 个结点围成一个环, 每个结点和最近邻的左右各 $K/2$ 个结点相连; 接着, 以概率 p 随机地重连网络中的每个边, 即将边的一个端点保持不变, 另一个端点随机选择, 重连过程中保证每 2 个点之间只有一条边, 并且结点和自身没有连接. 因此, 随着重连概率 p 从 0 到 1 变化, 网络从完全规则向完全随机转变, 此时参量 p 可以定量地表征网络的拓扑无序度, 如图 13-27 所示.

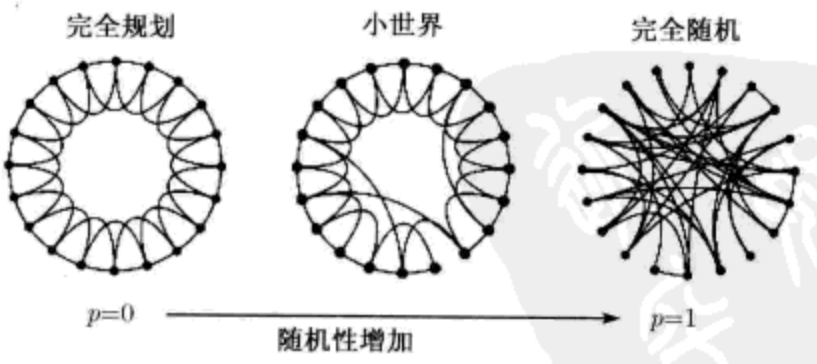


图 13-27 Watts-Strogatz 小世界网络模型

WS 模型的一个最大特点, 就是很小的 p 便可以导致网络统计性质的很大变化. 描述网络拓扑性质的一个重要统计量是网络的特征尺度 (characteristic length)L, 它定义为网络上任意 2 个结点间的平均最短路径长度, 即

$$L = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i>j} d_{ij} \tag{13.73}$$

式中：d_{ij} 为结点 i 和 j 之间的最短路径长度. 另一个常用的统计性质是成簇系数 (clustering coefficient)C：对给定度为 k_i 的结点 i, 其 k_i 个近邻结点间可能有的总边数为 $E_0 = k_i(k_i - 1)/2$, 若实际存在的边数为 E_i, 则结点 i 的成簇系数定义 $C_i = E_i/E_0$; 整个网络的成簇系数就是所有结点 C_i 的平均值, 即 $C = \sum_i C_i/N$. 注意到 L 刻画的是网络的远程关联性质, 而 C 主要描述的是网络局部的结构特性. 图 13-28 中给出了小世界网络的特征尺度和成簇系数随参量 p 的变化趋势. 可以看出, 很小的 p 可以导致网络的特征尺度急剧下降, 而同时网络的成簇系数几乎没有改变. 因此, 很少数的随机长程连接便可以在不破坏网络局部结构的前提下大大地增强网络的远程关联性质. 通常, 把成簇系数较大而特征尺度较小的区域称为小世界区域.

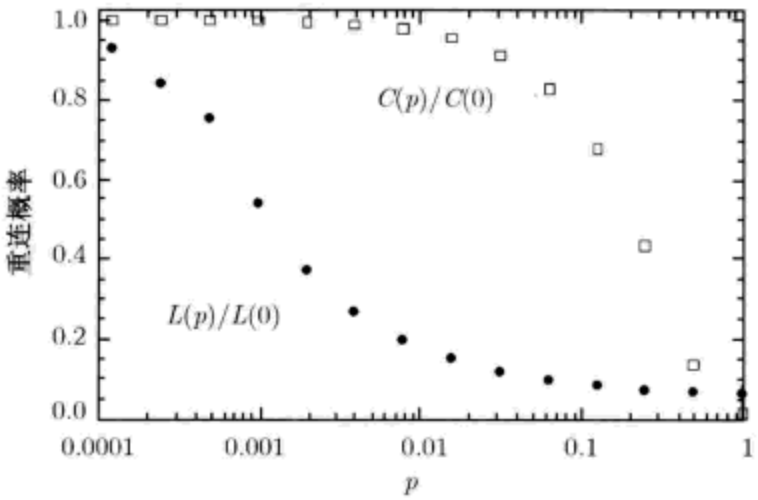


图 13-28　小世界网络上特征尺度和成簇系数随拓扑无序度 p 的变化

另一种研究较多的模型是 Newman 和 Watts 提出的 NW 模型[132]. 该模型用随机化加边取代随机化重连, 即从结点度为 K 的规则网络开始, 以概率 p 在随机选取的一对结点之间加上一条边, 同样连边不能重复, 且结点和自身没有连接. 随着加边概率从 0 到 1 变化, 网络由最初的规则网络 "随机" 地向全连通网络演变. 和 WS 模型相比, NW 模型更容易进行理论分析, 并且不会破坏网络的连通性. 显然, 当 p 较大时, WS 和 NW 模型差别是很大的, 但在 p 较小的小世界区域 (N 一般足够大), WS 模型和 NW 模型本质上是一致的.

小世界模型一经提出, 便引起人们的广泛兴趣. 人们自然要问, 小世界网络的拓扑性质与其动力学行为之间有何种关联. 例如人们发现, 网络的小世界特性可以增强随机共振[133], 可以增强耦合振子的同步[134], 可以改变 Ising 模型的相变性质[135], 可以加快神经元的响应和增强神经网络的协同[136], 等等. 作者等在研究中发现, 小世界网络中的拓扑无序对非线性动力学行为有重要的调控作用. 特别地, 作者等发现拓扑无序可以驯服时空混沌, 可以消除死振等, 下面主要对此进行简单

介绍.

2. 拓扑无序驯服混沌

2003 年, 作者等研究了小世界网络上耦合单摆振子的动力学行为, 发现在规则网络上的时空混沌, 在小世界网络中可以被有效地 "驯服", 而形成空间接近同步, 时间上有周期性的规则时空斑图, 并且存在最佳的拓扑无序度, 此时时空斑图的规则程度最大[137].

考虑 N 个耦合的周期驱动的阻尼单摆振子, 体系动力学方程如下:

$$ml_n^2\ddot{\theta}_n+\gamma\dot{\theta}_n=-mgl_n\sin\theta_n+\tau'+\tau\sin\omega t+\sum_m k_{nm}(\theta_m-\theta_n), \tag{13.74}$$

$$n=0,1,2,\cdots,N-1;N=128$$

计算中采用零流边界条件, $n=0,128$ 为边界点. 参数值具体为: 重力加速度 $g=1.0$, 单摆长度 $l_n=1.0$, $\tau'=0.7155$, $\tau=0.4$, 角频率 $\omega=0.25$, 阻尼系数 $\gamma=0.75$. 对单个单摆振子而言, 当 $l=1.0$ 时体系出现混沌行为, 当 $l>1.0$ 时单摆在平衡位置两边振荡, θ 不会超过 2π, 当 $l<1.0$ 时单摆绕过最高点快速旋转, θ 会超过 2π 一直增加. 因此对于上述参数, 每个单摆都处于混沌状态. 式 (13.74) 中右边求和项为耦合项, k_{nm} 为耦合强度, 若 (m,n) 之间直接有边相连, 则取 $k_{nm}=0.5$, 否则 $k_{nm}=0$. 为了引入拓扑无序, 采用加边的方式构造小世界网络, 即在规则网络的基础上随机加入长程边, 或称 "捷径 (shortcut)". 对于 N 结点的网络, 可能有的总边数为 $C_N^2=\dfrac{(N-1)(N-2)}{2}$, 若捷径的数目是 M, 则参量 $q=2M/(N-1)(N-2)$ 表示 "随机捷径" 所占的比例; 在 q 不大时, 它可以用来表征网络的相对拓扑无序度.

在规则网络中, 每个单摆与 2 个最近邻相连. 可以看到, 体系呈现出时空混沌的行为, 在时间和空间上都相当混乱, 如图 13-29(a) 所示. 但是, 当向体系中增加一定数目的捷径时, 我们发现, 体系呈现出相当规则的时空动力学行为, 不仅在空间上接近同步, 而且在时间上展现很好的周期性. 图 13-29(b) 中给出了 $M=80$ 时的时空演化行为, 可以明显地看到这种时空规则性. 有趣的是, 如果网络中的随机边数进一步增加, 虽然单摆之间的同步可以得到增强, 但时间上的周期性却遭到破坏, 此时体系表现出同步的混沌状态. 因此, 我们得到结论: 拓扑无序可以有效驯服时空混沌; 并且存在最佳的拓扑无序度, 此时体系呈现出最规则的时空行为.

进一步研究表明, 拓扑无序驯服混沌的效应并不是个别的现象. 在后续研究中, 作者在耦合的混沌神经元体系中也发现了这种现象[138]. 另外, 在受噪声调制的耦合弛豫振子体系中, 也发现在最佳拓扑无序度时, 体系的时空规则度最佳的情形[139]. 目前, 对这一现象的机制和应用的研究仍在继续中.

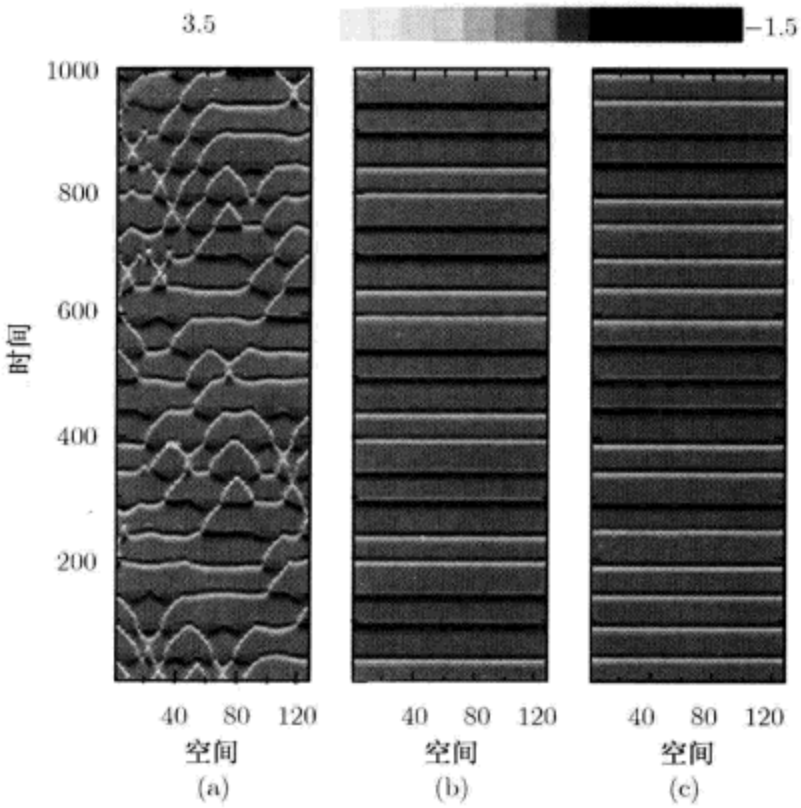


图 13-29　拓扑无序驯服混沌. 从左至右：$q = 0, 0.01, 0.02$

3. 拓扑无序消除死振

2003 年, 作者等还研究了小世界网络上耦合极限环振子的动力学行为. 我们发现, 规则网络上的部分 “死振 (oscillator death)”, 即由于耦合相互作用而导致的一部分振子振幅被抑制的有趣现象, 在小世界网络上可以被消除. 另外, 随着拓扑无序度的改变, 还可以出现全局死振, 即所有振子的振幅都被抑制的现象[140]. 由于采用的是一般模型, 这些结果也同样适用于具体的耦合化学振荡体系.

作者等采用 WS 模型构造小世界网络, p=0 的规则网络上每个振子和 K=4 个近邻相连. 考虑 N 个极限环振子耦合的体系, 其动力学方程如下：

$$\dot{z}_j = i\omega_j z_j + \left(r - |z_j|^2\right) z_j + d\sum\nolimits_i (z_i - z_j) \tag{13.75}$$

式中：$z_j = |z_j|\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi_j}$ 为第 j 个振子的复振幅; ω_j 为其频率; r 为参数, 表征振子振幅变化的速度; d 为耦合强度. 求和项遍及和振子 j 相连的振子. 在没有耦合时, 最终每个振子都将被吸引到振幅为 $\sqrt{r}$ 的极限环上, 各自以频率 ω_j 振荡. 在不同的耦合强度和频率分布情况下, 式 (13.75) 的动力学行为相当丰富, 有同步振荡、分叉、混沌等. 当振子的频率分布范围相对较宽和耦合强度较大时, 体系可以表现出部分死振的行为, 即一部分振子的振幅接近于 0. 图 13-30 给出了 $d = 2.0$, $\Delta\omega = 5.0$,

$\omega_j = \Delta\omega\dfrac{j-1}{N-1}$ 时, $K=4$ 的规则网络上的部分死振现象, 其中纵轴是取时间平均后振子的振幅. 我们主要考察了规则网络出现死振的条件下, 随着网络拓扑无序度 p 的改变, 体系动力学行为的变化.

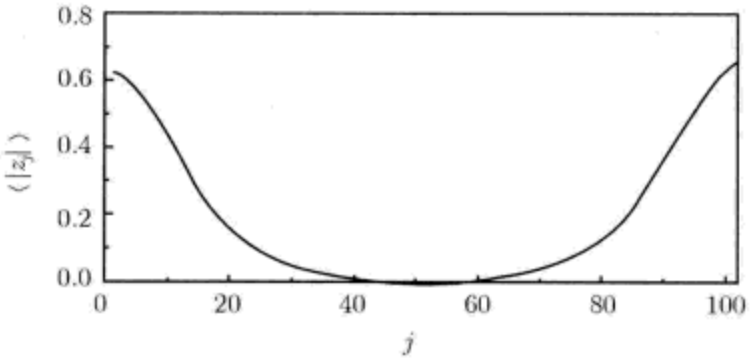


图 13-30 规则网络上的部分死振现象

为了定量地刻画体系的振荡强度, 可以定义如下 "序参量":

$$E=\frac{\left[\left\langle\sum_{j=1}^{N}|z_j|^2\right\rangle\right]}{Nr} \quad 及 \quad W=\frac{\left[\left\langle\left|\sum_{j=1}^{N}z_j\right|^2\right\rangle\right]}{N^2r} \tag{13.76}$$

式中: $\langle\cdot\rangle$ 为对时间求平均; $[\cdot]$ 为对给定 p 时不同的网络求平均. 注意, E 表征的是单个振子的平均振荡强度, 而 W 是整个网络 "协同" 振荡的强度. 当网络中每个振子出现同步振荡时, E 和 W 是一致的. 图 13-31(a), (b) 中给出了 $d=2.0$, $\Delta\omega=5.0$ 时 E 和 W 随 p 的变化曲线, 从图 13-31 中可以看到, 拓扑无序体现出了多重效应.

(1) 消除部分死振. 在曲线的第 1 段, E 和 W 都有显著的增加, 意味着死振得到部分消除. 值得指出的是, E 和 W 随 p 的变化出现明显的极值, 此时 $p\sim 0.02$, 随机重连边的数目大约为 4, 因此很少的拓扑无序便导致了体系行为的显著的变化. 为比较起见, 在图 13-31(c) 中画出了网络的特征尺度 L 和成簇系数 C 随 p 的变化, 可以看到极值的位置明显地位于小世界区域内.

(2) 诱导全局死振. 在曲线的第 3 段, E 和 W 的值均几乎为 0. E 为 0 意味着每个振子的振荡强度都几乎为 0, 从而是一种全局死振的状态. 出现全局死振的区域大约在小世界区域的边缘. 由于对每个给定的 p 值, 我们都要做 40 次以上的平均来求得 E 和 W, 因此这种全局死振行为是具有鲁棒特性的.

(3) 增强协同. 在曲线的第 4 段, E 和 W 出现明显的快速增加. W 的快速增加以及它接近 E 的数值表明振子间的协同大大增强. 体系振荡性质随 p 的变化还可以通过振幅的轮廓线得到体现. 图 13-32 给出了几个典型的 p 值时 $\langle|z_j|\rangle$ 的轮廓线, 可以清楚地看到上述几种效应.

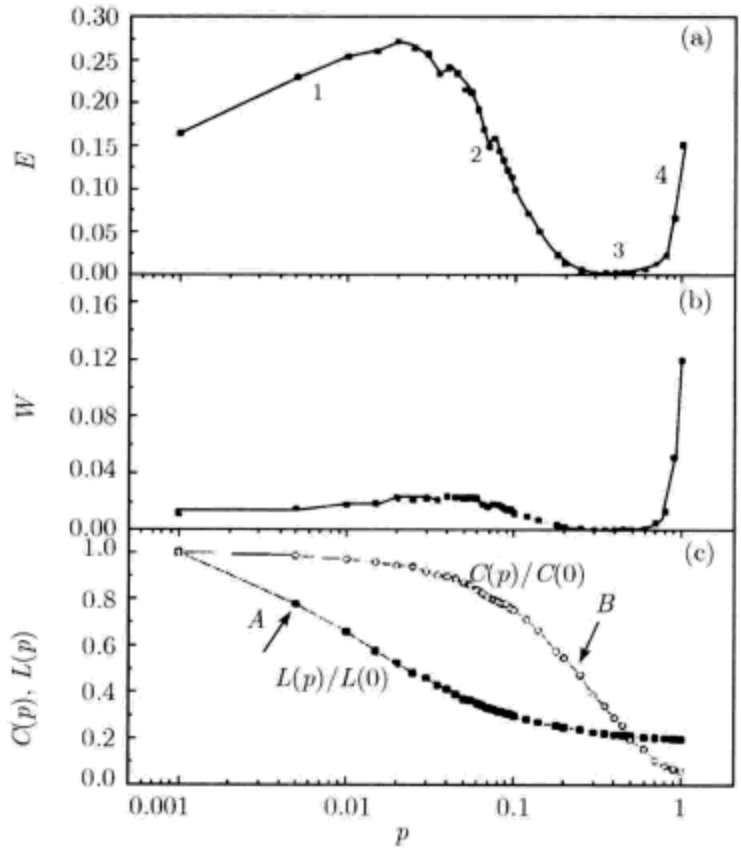


图 13-31　(a), (b) 振荡强度随拓扑无序度的变化; (c) 点 A, B 标示了小世界的起止区域

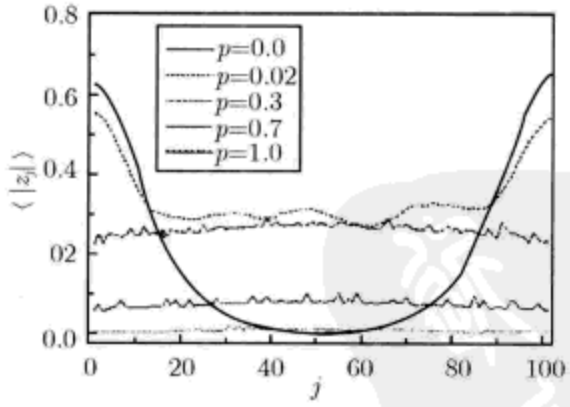


图 13-32　不同 p 时网络上振子平均振幅的分布

13.3　介观化学振荡体系中的内涨落效应

近年来, 随着化学研究的对象向生命和纳米体系的深入, 介观化学体系动力学规律的研究已成为广泛关注的前沿课题. 13.1.4 节已经说明, 对于分子总数 N 或反应体系的体积 V 较小的介观体系, 内涨落可以达到显著的水平. 研究内涨落对介

观体系性质, 包括热力学和动力学性质的影响, 是目前统计物理发展和研究中的一个重要方向. 另外, 在介观化学体系中, 实验上也发现了大量非线性动力学行为, 如 13.1 节中描述的合成基因网络中的蛋白质浓度振荡、细胞内及细胞间钙离子浓度的振荡和螺旋波、纳米粒子催化剂表面的反应速率振荡等. 因此, 一个自然的问题是, 内涨落对介观化学体系中的非线性动力学行为有什么影响呢?

最近, 生命和表面催化体系中内涨落效应的研究已开始受到越来越多的关注, 并且已经取得了一些重要的成果. 在生命体系, 特别是基因表达过程中, 由于参与反应的分子数目非常少, 内涨落的效应尤其受到重视[141~149]. 正如 Mcadams 等指出的, 基因表达过程 "is a noisy business"[141]. 这种 "噪声" 既有内在根源, 即来自于基因自身转录和翻译过程的化学反应内涨落, 也有外在原因, 即由细胞中其他组分的浓度或状态的涨落所引起[142]. 目前, 人们主要通过实验[143]和理论[144]的方法研究基因表达过程中内涨落的起源、表征及其效应[145]. 例如, 研究表明, 原核生物基因表达产物的内涨落主要由翻译过程决定[148], 而真核生物的表达过程中翻译和转录过程都有贡献[149]. 另外, 由于生理时钟振荡在分子水平上是由基因表达过程调控的[150], 因此内涨落对生理振荡的影响同样受到关注. 例如人们已经发现, 一旦体系的内涨落太大, 则生理振荡已经失去意义[151], 从而为了抵制内涨落, 对生理振荡的机制提出了更高的要求[152]; 但同时人们又发现, 某些情况下内涨落又有可能诱导产生生理振荡, 使得内涨落的效应更加复杂[153]. 在表面催化体系中, 当涉及非常小的尺度时, 参与反应的分子数目较少, 内涨落也可能起到重要的影响. 如在铂电极的场发射针尖区域, 人们发现内涨落可以诱导 CO 的氧化过程在活性和非活性两种状态间的转变[15]; 在 Pt(111) 表面 H_2 催化氧化体系中时空自组织现象的研究中, Ertl 等指出必须考虑到内涨落的影响, 才可能定量地解释实验中观测到的结果[154]; 而在纳米粒子表面催化过程的研究中, Peskov 等指出 4 nm 和 10 nm 粒子表面反应速率振荡表现出的明显差别, 正是内涨落对体系作用的结果[14,155], 等等.

在本节中, 主要介绍作者在介观化学振荡体系内涨落效应的研究中取得的进展. 由于内涨落与体系非线性动力学机制的相互耦合作用, 可导致三种类型的动力学尺度效应: 最佳尺度效应[156~162]、尺度选择效应[163,164] 和双重尺度效应[165,166], 这些结果给出了介观尺度效应的一种新机制. 最后, 作者对最佳尺度效应给出了理论解释[167].

13.3.1 最佳尺度效应

化学振荡是一种非常重要的非线性化学动力学行为. 前面已经提到, 生命和表面催化等介观化学体系中, 实验中已经发现了大量的化学振荡现象, 它们对实际体系功能的实现有重要作用. 由于化学振荡是一种时间规则的行为, 因此一个重要的问题是: 内涨落如何影响介观化学振荡行为呢? 由于内涨落的大小依赖于体系的尺

度 V, 内涨落的影响同时也反映了体系尺度对振荡行为的影响.

为了研究这个问题, 我们选择了一个一般的化学振荡模型[157]: Brusselator. Brusselator 最早是由 Prigogine 提出的假想化学反应模型, 用以阐述他所提出的耗散结构理论. Brusselator 包含如下的基元反应过程:

$$\xrightarrow{k_1} \mathrm{X}, \quad \mathrm{X} \xrightarrow{k_2} \mathrm{Y}, \quad 2\mathrm{X}+\mathrm{Y} \xrightarrow{k_3} 3\mathrm{X}, \quad \mathrm{X} \xrightarrow{k_4} \tag{13.77}$$

相应的宏观确定性方程如下:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1 - k_2 x + k_3 x^2 y - k_4 x, \quad \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = k_2 x - k_3 x^2 y \tag{13.78}$$

式中: x 和 y 分别为 X 和 Y 分子的浓度. 方程 (13.78) 的稳态解 $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = 0$, $\mathrm{d}y/\mathrm{d}t = 0$ 给出 $x_s = k_1/k_4$及$y_s = k_2 k_4/k_1 k_3$. 定义 $\alpha \equiv 2k_4/k_2$, 则在 $\alpha_c = 2(1 - x_s/y_s)$ 时, 由式 (13.78) 定义的动力学方程发生 Hopf 分岔; 当 $\alpha < \alpha_c$ 时出现化学振荡, 而当 $\alpha > \alpha_c$ 时体系最终会稳定在 (x_s, y_s) 状态上.

为了研究内涨落的效应, 需要采用随机动力学的方法. 根据 (13.77) 列出的基元反应过程, 可以写出相应的趋势函数 a_j 如下:

$$a_1 = k_1 \cdot V, \quad a_2 = k_2 x \cdot V, \quad a_3 = k_3 x^2 y \cdot V, \quad a_4 = k_4 x \cdot V \tag{13.79}$$

按照 13.1.4 节中描述的方法, 可以利用随机模拟和化学 Langevin 方程的方法来研究体系的行为. 根据式 (13.51), 可以得到体系的化学 Langevin 方程如下:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}x/\mathrm{d}t =& (k_1 - k_2 x + k_3 x^2 y - k_4 x) + (\sqrt{k_1}\xi_1(t) - \sqrt{k_2 x}\xi_2(t) \\ &+ \sqrt{k_3 x^2 y}\xi_3(t) - \sqrt{k_4 x}\xi_4(t))/\sqrt{V} \\ \mathrm{d}y/\mathrm{d}t =& \left(k_2 x - k_3 x^2 y\right) + \left(k_2 x \xi_2(t) - k_3 x^2 y \xi_3(t)\right)/\sqrt{V} \end{aligned} \tag{13.80}$$

研究表明, 体系动力学行为对 V 的依赖关系取决于控制参量 α 的大小. 当 α 处于振荡区以内时, 存在一个 V 的临界值 V_c, 使得当 $V < V_c$ 时体系的振荡行为被彻底破坏, 从而 "振荡" 失去意义. 而当 α 处于稳定点区域时, 体系的行为不明显地依赖于 V 的大小. 但在分岔点附近, 涨落可能会起到非常重要的调控作用. 我们发现, 当 $\alpha > \alpha_c$ 且靠近 α_c, 即体系处于确定性方程预言的 Hopf 分岔点右端附近的稳定点区域时, 随机模拟方法、τ-leap 方法和化学 Langevin 方程均能产生随机振荡. 因此, 与外噪声类似, 内涨落也可以诱导振荡. 与完全随机的噪声不同, 这些随机振荡包含了体系的内信号信息, 其功率谱在 Hopf 分岔点的特征振荡频率附近, 可以看到明显的信号峰. 内涨落诱导的随机振荡的出现, 意味着此时体系的动力学行为对尺度 V 有非单调的依赖关系. 当 V 很大时, 如 $V \to \infty$, 确定性方程 (13.78) 有效, 此时体系处于稳定点状态, 不会出现振荡; 当 V 很小时, 内涨落非常大, 任何振

荡信息都被淹没到涨落背景中. 而当 V 处于某个中间值时, 内涨落强度适中, 此时内涨落诱导的随机振荡会最为规则. 因此, 体系的随机振荡的强度随着 V 的改变出现了极大值.

为了描述这种现象, 取 $x_s = 1.0, y_s = 2.0, \alpha = 1.1$. 由于 $\alpha_c = 2(1 - x_s/y_s) = 1.0$, 此时体系处于确定性方程所定义的稳定点区域. 图 13-33 中给出了 $V = 10^2, 10^5, 10^9$ 时随机振荡的功率谱密度 (power spectrum density, PSD) 曲线. 其中, V=100 的结果由随机模拟方法 SSA 得到, 其他两条曲线由 τ-leap 方法得到. 3 条曲线上都有明显的峰, 随着体积 V 的增大, 相应的噪声背景值降低, 而峰的宽度和高度也发生变化. 可以明显地看出, V=10^5 时信号峰相对而言更为尖锐, 即振荡信号最强, 时间序列最为规则. 为定量地表征随机振荡的有效强度, 我们仍然使用 13.2.1节中定义的有效信噪比: $\mathrm{SNR} = \dfrac{p(B)}{p(A)} \times \dfrac{\omega_B}{\omega_C - \omega_B}$. 图 13-34(a) 给出了 SNR 值随体系尺度 V 的变化曲线. 可以明显地看到, $V \approx 10^{4.5}$ 时有效信噪比 SNR 出现极大值. 这种现象和随机共振非常类似; 由于它是内涨落导致的, 因此被称为内涨落随机共振, 又由于内涨落的最佳值同时意味着尺度 V 的最佳值, 因此也称这种现象为尺度共振 (system size resonance, SSR). 从图 13-34(a) 中可以看出, SSA 方法、τ-leap 方法以及 CLE 方法得到了定性上相当一致的结果, 特别是在 V >10^4 时, τ-leap 方法和 CLE 方法几乎定量一致, 这种一致性说明尽管 CLE 在 V 较小时不能严格成立, 但用它来研究体系内涨落的效应仍是一个方便可行的方法. 因此, 为方便起见, 我们

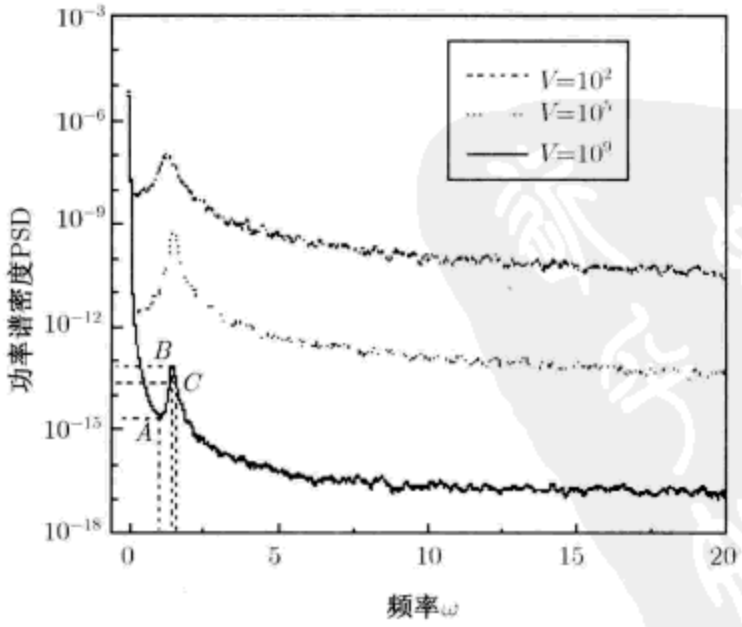


图 13-33 Brusselator 体系随机振荡时间序列的功率谱密度曲线

可以用 CLE 对体系中内涨落的效应做进一步系统的研究. 在图 13-34(b) 中, 我们给出了当 α 渐渐远离分叉点 α_c 时 SNR-$\lg V$ 曲线的变化, 可以看到尺度的最佳值 V_{opt} 渐渐向小的方向移动, 相应的信噪比的最大值 SNR_{max} 渐渐降低. 可以预见, 当 α 进一步远离 α_c 时, 信噪比的峰值将会消失, 因此体系的行为将不再依赖于尺度 V.

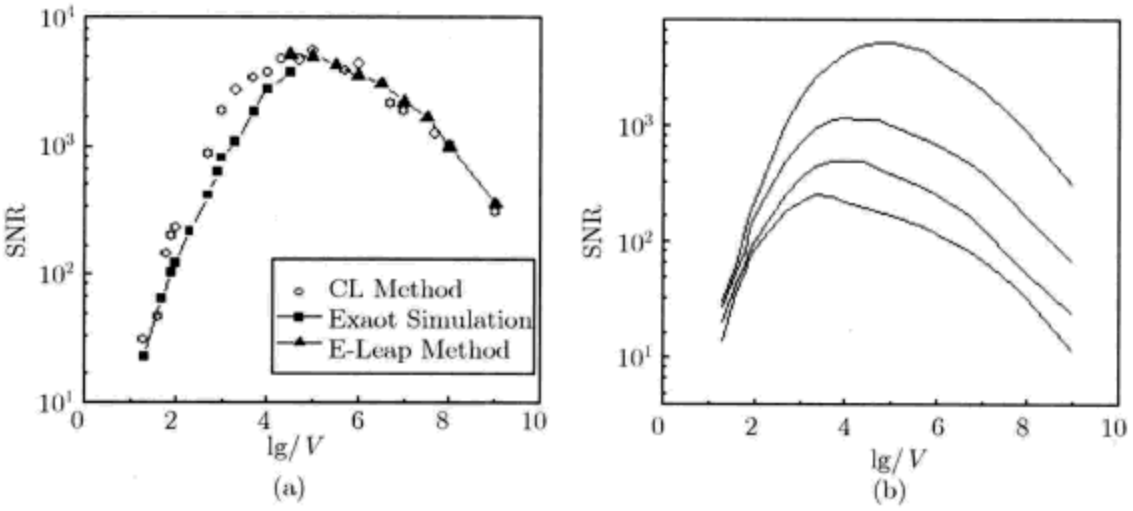


图 13-34　(a) 有效信噪比 SNR 随体系尺度 V 的变化, $\alpha = 1.1$; (b)SNR-V 曲线随控制参量 α 的变化, 从上到下, α 分别为 1.1, 1.2, 1.3, 1.4

最佳内涨落 (尺度) 效应的发现改变了人们对内涨落的传统认识. 例如, 在目前对生理时钟振荡及合成基因网络振荡的研究中, 人们大多假定内涨落是起破坏作用的, 因此主要研究生命体系是如何有效地抵制这些内涨落, 以使介观化学振荡具有稳固性 (robustness)[151,152]. 但最佳尺度效应表明, 内涨落实际上可以起到积极作用的: 一方面内涨落可以诱导随机化学振荡, 实际上增大了振荡出现的参数范围, 从而增加了介观化学振荡的稳固性; 另一方面, 最佳尺度的存在, 提供了介观化学体系尺度效应的一种新机制, 它是化学体系内禀的分子涨落和体系中的非线性动力学特性相互作用的结果. 内涨落在分岔点的这种效应, 也可以理解成 Prigogine"涨落导致有序" 观点的一个佐证.

通过本小节的叙述可以看到, 虽然内涨落和外噪声的物理机制截然不同, 也是不可外在控制的, 但是内涨落和外噪声却有相类似的结果. 从数学上看, 内涨落实际上是一种形式复杂的乘性噪声; 在体积 V 趋于无穷时, 它和受外噪声扰动的体系有相同的极限情形, 即确定性动力学方程; 因而在体积较小时, 内涨落能够起到定性上和外噪声类似的效应. 但必须强调的是, 内涨落的效应是介观化学体系的内禀性质. 从这个意义上讲, 并不是内涨落 "诱导" 了随机化学振荡, 而是介观化学振荡体系的振荡本来就是 "随机的"; 如果能在不改变体系其他特性的情况下改变内涨落的强度 (如改变体系尺度), 则 "最佳尺度效应" 告诉我们在分岔点的附近, 内涨

落的大小处在最佳值时, 随机振荡的信噪比最大. 当然还要说明一点, 由于体系的尺度一般不是可调参量, 因此目前看来, 最佳尺度效应的理论意义似乎更大于实际意义.

13.3.2 尺度选择效应

在 13.2.1 节中, 我们介绍了 CO 表面催化体系中, 由控制参量的外噪声导致的随机双共振现象. 由于内涨落和外噪声的类似作用, 人们自然期待, 存在尺度双共振效应, 即随着体系尺度 (内涨落大小) 的变化, 随机振荡的强度也会出现两个极大值, 并且两个极大值对应不同的振荡形式和频率. 的确, 作者在表面催化体系和钙振荡体系中都发现了这种效应, 它可以形象地理解为一种尺度选择效应. 下面以钙振荡体系为例作简单说明.

生命体系中, 钙作为第二信使, 对生理功能的实现起着非常重要的作用. 钙离子振荡信号既调节着细胞内的生命过程, 同时又在细胞间传递信息以控制细胞整体的行为[168]. 有关钙振荡的实验工作很多, 人们也提出了许多相应的动力学模型, 较好地解释了实验现象[6]. 目前绝大多数的理论模型都是确定性的, 并没有考虑内涨落的效应. 然而, 细胞是一个典型的介观化学反应体系, 内涨落的作用不可忽略; 实验中也观察到钙振荡并不规则, 其振幅和相位都有明显的涨落, 意味着涨落实际上的确存在. 因此, 研究内涨落对细胞内钙振荡过程的影响是十分自然而又有重要实际意义的问题.

钙振荡的模型有很多, 不同的体系有不同的振荡机制, 这里我们选择 Höfer 等于 1999 年提出的肝细胞中的钙振荡模型[169]. 细胞内的钙离子可以在细胞质、内质网、线粒体及一些细胞内的蛋白质之间流动, 还可以透过细胞膜和外界发生交换. 根据 Höfer 的模型, 钙离子在细胞质、内质网和细胞外的交换是关键的过程, 可以忽略其他的物质交换过程. 实际上, 细胞内发生的生物化学反应过程相当复杂. 例如, 钙离子在内质网膜上的进出就涉及膜内离子通道的开关等很多细节. 但为了考察在整个细胞尺度内化学反应的随机性带来的影响, 我们并不仔细地研究每步化学反应的细节, 而是采用准稳态近似, 将细胞内发生的反应过程根据不同的时间尺度加以整合. 记细胞质内的钙离子数目为 X, 整个细胞 (包括内质网) 内的钙离子数目为 Z, 则细胞内的反应都将导致 X 和 Z 数目的变化. 作为简单但不失一般性的处理, 可以将细胞内的反应分为 4 个过程, 如表 13-2 所示. 表 13-2 中 x 和 z 分别表示细胞质内和整个细胞中自由钙离子的浓度, V 代表细胞质部分的体积, 相应的反应速率都是准稳态近似后的结果. 函数 $k_r(x,P)=\nu_1\left[\dfrac{P}{d_p+P}\dfrac{x}{d_a+x}\dfrac{Q(P)}{Q(P)+x}\right]^3+\nu_2$, 其中 $Q(P)=d_2\dfrac{P+d_1}{P+d_3}$, 描述了钙离子经内质网膜上离子通道的释放, 涉及 IP_3 受

体通道门的开关过程. α, β, ρ 均为结构因子：α 为内质网膜和细胞膜面积之比, β 为内质网和细胞体积之比, ρ 为细胞膜面积和细胞体积之比. P 为细胞内 IP_3(三磷酸甘油醇) 的浓度, 设为控制参量. $\nu_{0,1,2,3,4,c}$ 单位均为 μmol/(L · s), 对应于某种物理过程导致的钙流速率; $k_{0,3,4}$ 单位均为 mol/L, 表示某种过程的速率达到最大值一半时对应的浓度值. 具体参数值为：$\alpha = 2.0$, $\beta = 0.1$, $\rho = 0.02$ L/μmol; $\nu_0 = 0.2$ μmol/(L · s), $\nu_1 = 40/\mathrm{s}, \nu_2 = 0.02/\mathrm{s}$, $\nu_3 = 9.0$ μmol/(L · s), $\nu_4 = 3.6$ μmol/(L · s), $\nu_c = 4.0$ μmol/(L · s); $k_0 = 4.0$ mol/L, $k_3 = 0.12$ mol/L, $k_4 = 0.12$ mol/L, $d_1 = 0.3$ mol/L, $d_2 = 0.4$ mol/L, $d_3 = 0.2$ mol/L, $d_p = 0.2$ mol/L, $d_a = 0.4$ mol/L; 更多细节参见文献 [169].

表 13-2　细胞内钙振荡反应过程及其速率

随机过程描述	结果	反应速率
钙经细胞膜输入细胞	$\Delta X^{(1)} = 1$ $\Delta Z^{(1)} = 1$	$a_1 = \rho\left(\nu_0 + \nu_c \dfrac{P}{k_0 + P}\right)$
钙经细胞膜从细胞中输出	$\Delta X^{(2)} = -1$ $\Delta Z^{(2)} = -1$	$a_2 = \rho\left(\nu_4 \dfrac{x^2}{k_4^2 + x^2}\right)$
内质网释放钙至细胞质中	$\Delta X^{(3)} = 1$ $\Delta Z^{(3)} = 0$	$a_3 = \rho\left[\alpha k_r(x,p)\left(\dfrac{z-x}{\beta} - x\right)\right]$
内质网从细胞质中吸收钙	$\Delta X^{(4)} = -1$ $\Delta Z^{(4)} = 0$	$a_4 = \rho\left(\nu_3 \dfrac{x^2}{k_3^2 + x^2}\right)$

注：P 为控制参量.

根据表 13-2, 可以很容易地写出体系的化学 Langevin 方程如下：

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= \sum_{j=1}^{4} \Delta X^{(j)} \left(a_j + \sqrt{\frac{a_j}{V}}\xi_j(t)\right) \\ \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} &= \sum_{j=1}^{4} \Delta Z^{(j)} \left(a_j + \sqrt{\frac{a_j}{V}}\xi_j(t)\right) \end{aligned} \tag{13.81}$$

当忽略方程右端的内涨落项时, 我们可以得到确定性动力学方程. 取 P 为控制参量, 则体系的分岔图如图 13-35 所示. 可以看到, 体系在 $P \approx 1.45$ mol/L 时发生 Hopf 分岔, 而在 $P \approx 1.47$ mol/L 时也发生了 Canard 现象. 可以预期, 当体系处于 Hopf 分岔点左端的区域时, 我们可以观察到尺度选择效应. 图 13-36 显示了 $P \approx 1.3$ 时随机钙振荡的有效 SNR 随 V 的变化. 可以明显地看到, 在 $V \sim 10^3$ 和 $V \sim 10^6$ 时 SNR 均出现极大值. 图 13-36 中也给出了随机振荡的频率的信息, 两个峰所对应的振荡有明显的不同：前者是大幅度的弛豫振荡, 而后者是小幅度的简谐振荡. 因此, 不同大小的内涨落对钙振荡信号表现出了选择性.

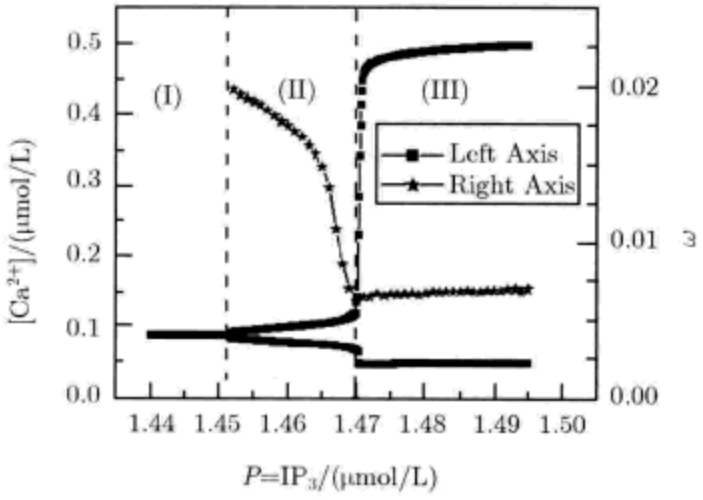


图 13-35 肝细胞钙振荡体系的分岔图

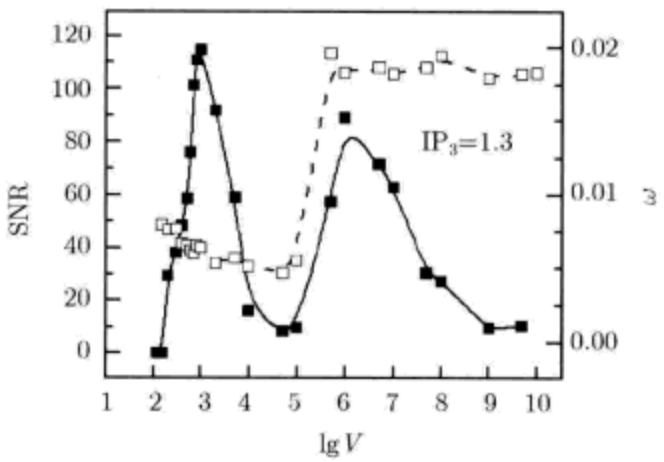


图 13-36 细胞钙振荡体系中的尺度选择效应

细胞钙振荡过程中尺度选择效应的存在, 意味着内涨落对细胞内钙信号的产生及传递有着重要的调控作用. 然而, 由于真实体系的细胞尺度并不能作为自由可调的参量, 而是具有一定的范围, 因此这种效应对生物体内的生理过程有什么影响, 目前并无定论. 但很值得一提的是, 第一个峰对应的最佳尺度 $V\sim10^3$ μm^3 恰恰与真实细胞的大小处于同一个量级, 而细胞内许多功能的实现又常常是利用大幅度的弛豫振荡, 因此似乎生物体可以通过调节自身的参数以工作在一个最佳的尺度上. 进一步研究还表明, 第一个峰的位置对 IP_3 的值并不敏感, 意味着处于该尺度的细胞可以很好地响应相当宽范围内的外界刺激, 有稳固特性.

13.3.3 双重尺度效应

以上阐述了单个动力学单元中由内涨落所导致的尺度效应. 在实际体系中, 这些动力学单元, 如细胞、神经元等, 常常是耦合在一起的, 因此在了解了单个动力

学单元行为的基础上, 进一步研究耦合体系中内涨落的效应是一个自然而重要的问题. 此处关心的问题是: 在单个动力学单元中观测到的尺度效应如何受耦合方式、耦合强度、耦合单元个数等因素的影响. 具体地, 我们研究了耦合细胞和神经元体系的集体动力学行为, 发现: 耦合对于单个细胞中的尺度共振效应有很大的增强效应; 并且当细胞或神经元的个数处于某个中间值时, 尺度共振效应得到最大增强. 因此, 不仅单个细胞或神经元的尺度存在最佳值, 而且细胞或神经元的个数也有最佳值. 由于动力学单元的个数表征了耦合体系的尺度, 这种新的效应可称为双重尺度效应. 这里, 我们仅以耦合神经元体系为例阐述这种现象.

神经元的动力学行为可以用著名的 Hodgkin-Hoxley (HH) 模型来描述[12]. 根据 HH 模型, 单个神经元细胞的跨膜电势 $V(t)$ 的变化遵循如下方程:

$$C\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -g_{\mathrm{Na}}m^3h(V-V_{\mathrm{Na}}) - g_{\mathrm{K}}n^4(V-V_{\mathrm{K}}) - g_{\mathrm{L}}(V-V_{\mathrm{L}}) + I(t) \tag{13.82}$$

方程 (13.82) 右端的前两项分别表示通过神经元细胞膜上钠离子和钾离子通道的电流, 第 3 项为通过其他离子通道的渗漏电流, $I(t)$ 表示外界的刺激; g_{Na}, g_{K} 和 g_{L} 分别为钠、钾及其他离子通道的最大电导率, V_{Na}、V_{K} 和 V_{L} 为相应的反转电势, 它们都取实验得到的经验值, 分别为: $g_{\mathrm{Na}} = 120\ \mathrm{mS/cm^2}$, $g_{\mathrm{K}} = 36\ \mathrm{mS/cm^2}$, $g_{\mathrm{L}} = 0.3\ \mathrm{mS/cm^2}$, $V_{\mathrm{Na}} = 50\ \mathrm{mV}$, $V_{\mathrm{K}} = -77\ \mathrm{mV}$ 及 $V_{\mathrm{L}} = -54.4\ \mathrm{mV}$; $C = 1\ \mu\mathrm{F/cm}$ 为细胞膜单位面积的电容量. 每个钾离子通道由独立的四个门控制, 每个门打开的概率为 n, 因此右端第 2 项中的 n^4 表示了钾离子通道打开的概率; 相应地, 钠离子通道由 3 个打开概率为 m 及一个概率为 h 的相互独立的门控制, 从而钠离子通道打开的概率为 m^3h; m、n 和 h 称为门变量. 由于离子通道中门的打开与关闭是一个随机过程, 因此门变量实际上是随机变量, 它的演化应当遵循介观的随机动力学方程. 采用准稳态近似后, 可以得到门变量随时间演化的化学 Langevin 方程如下[170]:

$$\begin{aligned}
\dot{m} &= \alpha_m(V)(1-m) - \beta_m(V)m + \xi_m(t) \\
\dot{h} &= \alpha_h(V)(1-h) - \beta_h(V)h + \xi_h(t) \\
\dot{n} &= \alpha_n(V)(1-n) - \beta_n(V)n + \xi_n(t)
\end{aligned} \tag{13.83}$$

式中: $\xi_{i=m,n,h}(t)$ 为均值为 0 的 Gauss 白噪声 $\langle \xi_i(t)\xi_i(t')\rangle = D_i\delta(t-t')$, 其中 $D_{i=m,n,h}$ 为相应的通道内噪声强度, 它反比于钾离子的平方根. 设细胞膜上离子通道呈均匀分布, 则通道数目正比于膜区的面积 S, 即 $N_{\mathrm{Na}} = \rho_{\mathrm{Na}}S$ 和 $N_{\mathrm{K}} = \rho_{\mathrm{K}}S$, $\rho_{\mathrm{Na}} = 60\ \mu\mathrm{m}^{-2}$ 和 $\rho_{\mathrm{K}} = 18\ \mu\mathrm{m}^{-2}$ 分别为钠离子和钾离子通道的密度. 式 (13.83) 中函数 $\alpha_i(V)$ 和 $\beta_i(V)$ 均为经验函数.

方程 (13.83) 和 (13.84) 描述了单个神经元的动力学行为, 若考虑 N 个神经元之间通过突触相连接, 则可以得到耦合神经元体系的动力学方程如下:

$$\begin{aligned} C\frac{\mathrm{d}V_i}{\mathrm{d}t} &= F(V_i, m_i, n_i, h_i) + \varepsilon(V_{i-1} + V_{i+1} - 2V_i) \\ \dot{x}_i &= \alpha_{x_i}(V)(1 - x_i) - \beta_{x_i}(V)x_i + \xi_{x_i}(t), \quad x = m, n, h \end{aligned} \tag{13.84}$$

式中: F 为方程 (13.82) 右端的函数; ε 为耦合强度. 由于关心的是耦合体系的集体行为, 可以定义体系的状态参量为平均动作定位: $V_{\mathrm{out}}(t) = \dfrac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} V_i(t)$. 一般地, 神经元的动作电位呈脉冲 (spike) 的形式, 如图 13-37 所示, 一系列的脉冲形成了一个脉冲序列 (spike train). 为衡量脉冲序列的规则性, 不仅可以用有效 SNR, 人们还常常使用脉冲间隔的方差系数, 定义为

$$R = \langle T \rangle \Big/ \sqrt{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2} \tag{13.85}$$

式中: T 为相邻脉冲之间的时间间隔; $\langle T \rangle$ 和 $\langle T^2 \rangle$ 分别为它的均值和平方均值. 实际上, R 同样表征了脉冲序列的周期性: 当 R 越大时, 表示周期性越好; 对于完全周期的脉冲序列, R 为无穷大. 外界刺激电流 $I = \sin(0.3t)$, 这是一个次阈值的信号, 在不考虑通道涨落时并不能引起神经的脉冲行为.

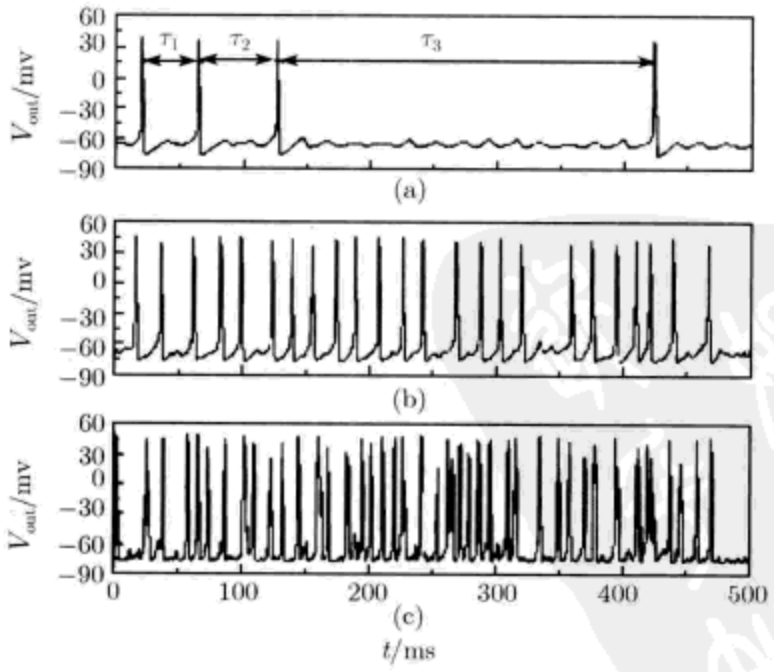


图 13-37 不同尺度 S 时神经元动作电位的脉冲序列. 从上到下, S 逐渐增大

图 13-38(a) 给出了固定神经元的个数 N 时, $1/R$ 的值随着神经元尺度 S 的变化. 可以看到, $1/R$-S 曲线中有明显的极小值, 表明对 S 存在最佳尺度效应. 类似

地, 从图 13-38(b) 中可以看到, 固定每个神经元的尺度 S 时, $1/R$ 随着 N 的变化也出现极小值, 表现出另一种形式的最佳尺度效应. 图 13-39 中, 我们给出了不同耦合强度时 $1/R$ 随 N 和 S 变化的轮廓图, 可以看到存在明显的 "最佳岛屿", 即存在双重尺度效应. 由于实际生命体系中, 细胞或神经元之间往往是通过协作来完成特定的生理功能, 因此这里所发现的双重尺度效应有可能在实际生理功能中找到应用.

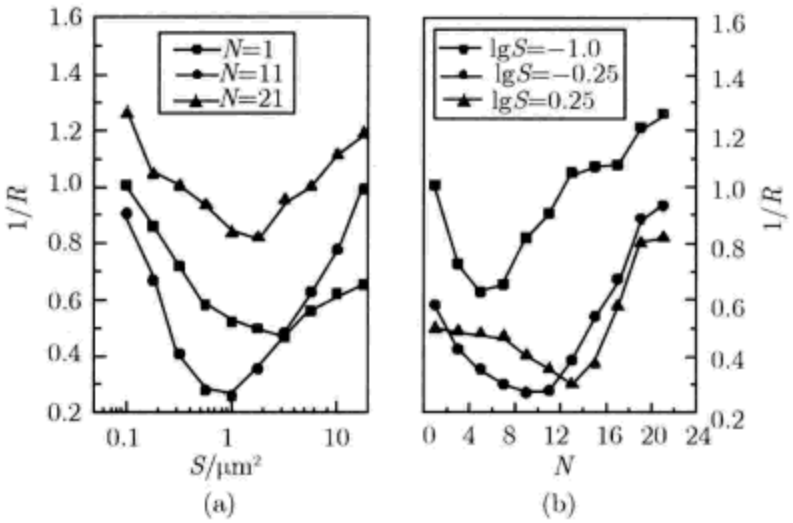


图 13-38　(a) 固定神经元个数时, 随 S 的变化有极值; (b) 固定 S 时, 随神经元个数变化也有极值

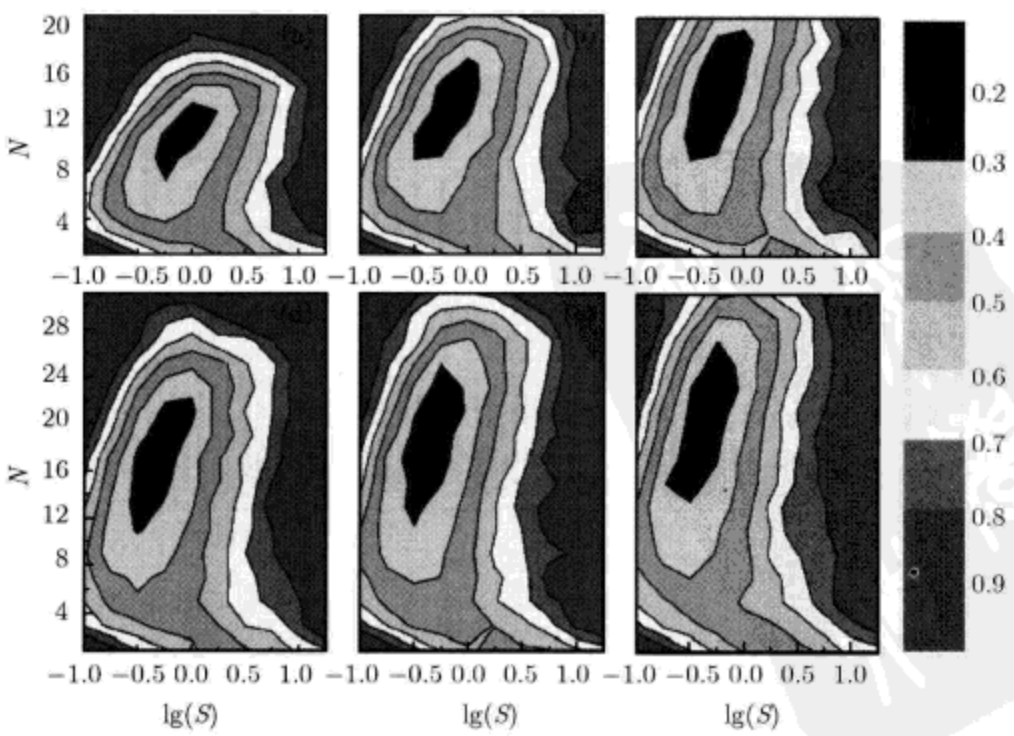


图 13-39　耦合神经元体系中的双重尺度效应

13.3.4 最佳尺度效应的理论解释

2004 年以来, 我们对介观化学振荡体系中的内涨落效应进行了认真研究, 在许多体系中都发现了类似的内噪声诱导振荡和最佳尺度效应的现象[156~162]. 事实表明, 这些现象之间应该有共同的物理机制. 2006 年, 作者成功地从理论上对内涨落的这些有趣效应给出了理论解释[167]. 由于这些现象都发生在确定性的 Hopf 分叉点附近, 可以预期, 它们一定和 Hopf 分叉点附近的普适特性有关. 根据非线性动力学理论, 在 Hopf 分叉点附近, 体系的动力学行为可以用中心流形上的"范式 (normal form)"来描述. 我们从化学 Langevin 方程出发, 得到了体系的随机范式 (stochastic normal form), 并利用随机平均 (stochastic averaging) 的技巧, 得到了随机振荡的振幅和相位所满足的随机微分方程. 通过求解这些方程, 我们得到了与模拟相当一致的结果.

不失一般性, 我们采用如下简化的 Brusselator 模型:

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{X}_1, \quad \mathrm{B}+\mathrm{X}_1 \longrightarrow \mathrm{X}_2, \quad \mathrm{X}_1 \longrightarrow \mathrm{C}, \quad 2\mathrm{X}_1+\mathrm{X}_2 \longrightarrow 3\mathrm{X}_1 \tag{13.86}$$

相应的反应速率为 $\boldsymbol{w}_{j=(1,\cdots,4)} = (A, BX_1, X_1, X_1^2X_2)$. 根据随机动力学理论, 体系的化学 Langevin 方程为

$$\mathrm{d}X_\alpha = F_\alpha(\boldsymbol{X})\mathrm{d}t + \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{j=1}^{4}\nu_{j\alpha}\sqrt{w_j(\boldsymbol{X})}\mathrm{d}W_j(t) \tag{13.87}$$

式中: X_1 和 X_2 分别为两种物质的浓度; $F_1(\boldsymbol{X}) = A-(1+B)X_1+X_1^2X_2$, $F_2(\boldsymbol{X}) = BX_1 - X_1^2X_2$ 分别为两种物质的确定性浓度变化的速率; $\nu_{j1} = (1,-1,1,-1)$, $\nu_{j2} = (0,1,0,-1)$ 分别为 X_1 和 X_2 的化学计量系数变化. $\mathrm{d}W_{j=(1,\cdots,4)}$ 表示 4 个独立无关的 Wiener 随机过程, 它们分别对应于 4 个基元反应步骤, 满足 $\langle \mathrm{d}W_j(t)\rangle = 0$ 和 $\langle \mathrm{d}W_j(t)\mathrm{d}W_k(t')\rangle = \delta_{kj}\delta(t-t')\mathrm{d}t$. 在热力学极限 $V\to\infty$ 时, 方程 (13.87) 描述了体系的确定性行为, 在 $B = B_\mathrm{c} = A^2+1$ 时有一个超临界 Hopf 分叉点. 当 $B < B_\mathrm{c}$ 时, 体系的不动点 $(X_{1S} = A, X_{2S} = B/A)$ 是稳定焦点, 而在 $B > B_\mathrm{c}$ 区域, 该不动点失稳, 体系呈现稳定的化学振荡, 如图 13-40 所示.

Hopf 分叉点附近范式的计算有一套标准的方法, 在很多教科书中都可以找到[31,32], 这里不赘述. 在 $B\sim B_\mathrm{c}$ 附近, Jacobi 矩阵 $\boldsymbol{J}_{\alpha\beta} = (\partial F_\alpha/\partial X_\beta)_{\boldsymbol{X}_S}$ $(\alpha,\beta = 1,2)$ 有两个共轭本征值 $\lambda_\pm = \mu \pm \mathrm{i}\omega_0$, 相应的特征向量为 $(1, a\pm\mathrm{i}b)$. 由特征向量可以构造变换矩阵 $\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ a & b \end{pmatrix}$, 并通过变量代换 $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \boldsymbol{T}^{-1}\begin{pmatrix} X_1 - X_{1S} \\ X_2 - X_{2S} \end{pmatrix}$, 以及 $Z = x+\mathrm{i}y = r\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$, 可以得到振幅 r 和 θ 满足的随机微分方程如下:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}r &= (\mu r + C_r r^3)\mathrm{d}t + \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_j \chi_{rj} \circ \mathrm{d}W_j \\ \mathrm{d}\theta &= (\omega_0 + C_i r^2)\mathrm{d}t + \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_j \chi_{\theta j} \circ \mathrm{d}W_j \end{aligned} \tag{13.88}$$

式中：C_r 和 C_i 分别为由 $F_\alpha(\boldsymbol{X})$ 中非线性项决定的常数; $\chi_{rj} = (\tilde{\nu}_{j1}\cos\theta + \tilde{\nu}_{j2}\sin\theta)\sqrt{w_j}$ 和 $\chi_{\theta j} = (\tilde{\nu}_{j2}\cos\theta + \tilde{\nu}_{j1}\sin\theta)\sqrt{w_j}$, 其中 $\tilde{\nu}_1$ 和 $\tilde{\nu}_2$ 分别为 ν_1 和 ν_2 的线性组合, $\begin{pmatrix} \tilde{\nu}_1 \\ \tilde{\nu}_2 \end{pmatrix} = \boldsymbol{T}^{-1}\begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \end{pmatrix}$. 对于 Brusselator, 取 $A = 1$ 时, 上述参数值分别为：$C_r = -3/8$, $C_i = -1/24$, $\mu = (B - 1 - A^2)/2$, $\omega_0 = 1$.

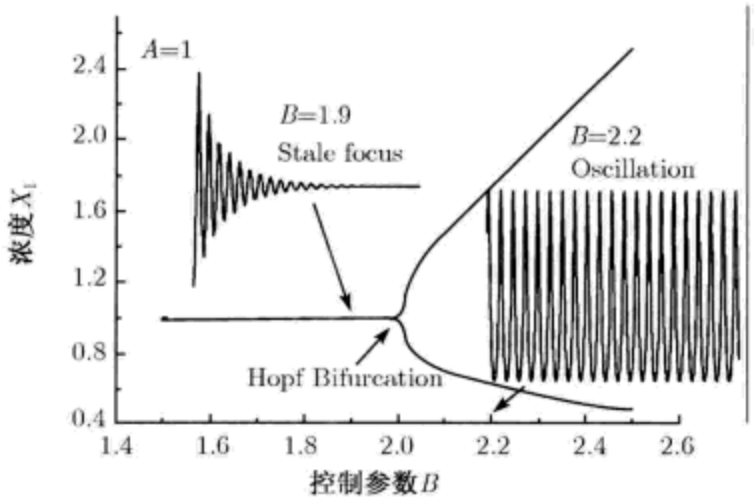


图 13-40　Brusselator 模型 (13.86) 的分岔图

方程 (13.88) 正是所求的随机范式方程. 在其确定性部分中, 变量 r 和 θ 是分离的. 容易看到, 只有在超临界参量区域 $\mu > 0$, $\mathrm{d}r/\mathrm{d}t = 0$ 有解 $r_0 = \sqrt{\mu/(-C_r)}$, 对应于确定性的稳定极限环. 但当考虑到内涨落的效应时, 可以看到 r 和 θ 是相互耦合在一起的, 从而有可能导致新的效应. 然而这种耦合也使随机微分方程的求解十分困难, 我们必须寻求近似的方法. 由于我们关心的是内涨落在长时间作用下的统计平均行为, 因此可以采用随机平均的方法, 即在长时间极限下, 将内涨落的效应用等效的 Markov 随机过程来代替. 随机平均方法曾经成功地应用到其他的随机动力学体系中, 是一种有效的近似方法[171]. 由于在超临界 Hopf 分叉点附近 $\mu \ll 1$, 同时系统尺度 $V \gg 1$, 随机平均方法的适用条件也是满足的. 结果可以得到简化的等效随机微分方程如下:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}r &= \left(\mu r + C_r r^3 + \frac{K(r)}{2Vr}\right)\mathrm{d}t + \frac{\varepsilon_r}{\sqrt{V}}\mathrm{d}W_r \\ \mathrm{d}\theta &= \left(\omega_0 + C_i r^2 + \frac{K(\theta)}{2V}\right)\mathrm{d}t + \frac{\varepsilon_\theta}{r\sqrt{V}}\mathrm{d}W \end{aligned} \tag{13.89}$$

其中

$$K(r)/r = \frac{1}{2\pi}\sum_j \int_0^{2\pi} (\chi_{rj}\partial_r\chi_{rj} + \chi_{\theta j}\partial_\theta\chi_{rj})\mathrm{d}\theta$$

$$K(\theta) = \frac{1}{2\pi}\sum_j \int_0^{2\pi} (\chi_{rj}\partial_r\chi_{\theta j} + \chi_{\theta j}\partial_\theta\chi_{\theta j})\mathrm{d}\theta$$

来自于 r 和 θ 的耦合作用, $\varepsilon_r^2 = \frac{1}{2\pi}\sum_j \int_0^{2\pi} \chi_{rj}^2 \mathrm{d}\theta$ 及 $\varepsilon_\theta^2 = \frac{1}{2\pi}\sum_j \int_0^{2\pi} \chi_{\theta j}^2 \mathrm{d}\theta$ 是相应于等效 Wiener 过程 $\mathrm{d}W_r$ 和 $\mathrm{d}W_\theta$ 的噪声强度. 若将 w_j 写成如下的形式:

$$w_j = \sum_{k+l=0}^{3} w_j^{(kl)} (r\cos\theta)^k (r\sin\theta)^l \tag{13.90}$$

可以发现 $K(\theta) = 0$, 并且只有 $k+l$ 为偶的项才对 $K(r)$、ε_r^2 和 ε_θ^2 有贡献. 且在 $V \gg 1$ 时, $K + l > 2$ 的项可以忽略, 从而 $K(r) = \varepsilon_r^2 = \varepsilon_\theta^2 = \varepsilon^2 \equiv \sum_j (\tilde{\nu}_{j1}^2 + \tilde{\nu}_{j2}^2) w_j^{(00)}/2$ 是一个很好的近似.

方程 (13.89) 中出现了一个新的 "确定性" 项 $K(r)/2Vr \equiv \varepsilon^2/2Vr$, 即使在确定性振荡区以外 ($\mu < 0$), 方程 $\mu r + C_r r^3 + \varepsilon^2/2Vr = 0$ 仍然有解, 即 $r_s = \left[\left(\sqrt{\mu^2 - 2C_r\varepsilon^2/V} + \mu\right)\Big/(-2C_r)\right]^{1/2}$. 与方程 (13.89) 中第一式相对应, 可以得到 r 的分布函数 $\rho(r,t)$ 所满足的 Fokker-Planck 方程

$$\frac{\partial\rho(r,t)}{\partial t} = -\partial_r\left[\left(\mu r + C_r r^3 + \varepsilon^2/2Vr\right)\rho\right] + \frac{\varepsilon^2}{2V}\partial_r^2\rho \tag{13.91}$$

由 $\dfrac{\partial\rho(r,t)}{\partial t} = 0$ 可以得到其稳态分布为

$$\rho_s(r) = C_0 r \exp\left(\frac{2\mu r^2 + C_r r^4}{2\varepsilon^2/V}\right) \tag{13.92}$$

式中: C_0 为归一化常数. 容易验证 $\rho_s(r)$ 在 $r = r_s$ 处有极大值, 它对应于随机振荡的最概然振幅大小. 因此, $\mu < 0$ 时有物理意义的解 r 正是内涨落诱导振荡的振幅. 图 13-41 中给出了由式 (13.92) 给出的 r 稳态分布和模拟结果的比较, 可以发现, 理论结果和数值模拟的结果符合得相当好. 至此, 内涨落诱导振荡的现象得到了很好的解释.

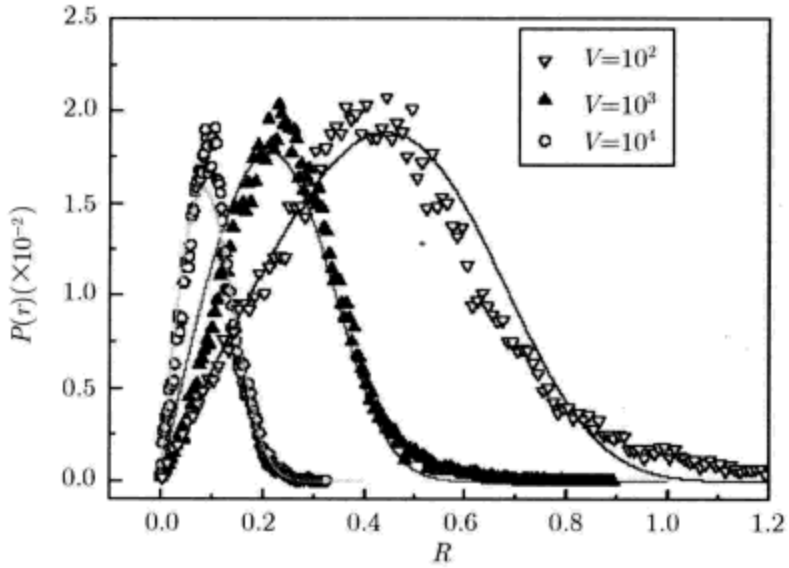


图 13-41　r 的分布函数 $P(r)$; 曲线是理论结果, 散点是模拟结果

为了进一步从理论上解释最佳尺度效应, 我们还需要计算状态变量 $x = r\cos\theta$ 的自相关函数及其功率谱, 并进而计算有效信噪比. 达到稳态后, r 将主要位于 r_s 附近, 因此可以做线性化处理. 记 $r(t) = r_s + \delta_r(t)$, 可以得到

$$\mathrm{d}\delta_r = -\lambda_1\delta_r\mathrm{d}t + O(\delta_r^2\mathrm{d}t) + \sqrt{\varepsilon^2/V}\mathrm{d}W_r(t)$$

从而 $\lim\limits_{t\to\infty}\langle\delta_r(t)\rangle = 0$, $\lim\limits_{t\to\infty}\langle\delta_r(t)\delta_r(t+\tau)\rangle \simeq \varepsilon^2\mathrm{e}^{-\lambda_1\tau}/(2\lambda_1 V)$, 其中 $\lambda_1 = 2\sqrt{\mu^2 - 2C_r\varepsilon^2/V}$. 这样可以得到 r 的相关函数如下:

$$\lim_{t\to\infty}\langle r(t)r(t+\tau)\rangle = r_s^2 + \varepsilon^2\mathrm{e}^{-\lambda_1\tau}/2\lambda_1 V \tag{13.93}$$

经过长时间后, 可以分别用稳态平均值 $\langle r^2\rangle_s$ 和 $\langle r^{-1}\rangle_s$ 来代替相位方程 (13.89) 第二式中的 r^2 和 r^{-1}. 相位方程是线性随机微分方程, 可以求得 θ 满足均值为 $\langle\theta(t)\rangle = \left(\omega_0 + C_i\langle r^2\rangle_s\right)t$, 方差为 $\langle\theta(t)^2\rangle - \langle\theta(t)\rangle^2 = \varepsilon^2\langle r^{-1}\rangle_s^2 t/2V$ 的 Gauss 分布. 利用 Gauss 分布的性质 $\langle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\rangle = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\langle\theta\rangle}\mathrm{e}^{-\left(\langle\theta(t)^2\rangle - \langle\theta(t)\rangle^2\right)/2}$, 我们得到

$$\lim_{t\to\infty}\langle\cos\theta(t)\cos\theta(t+\tau)\rangle = \frac{1}{2}\cos(\omega_1\tau)\mathrm{e}^{-\lambda_2\tau} \tag{13.94}$$

其中 $\lambda_2 = \varepsilon^2/(4Vr_s^2)$. 变量 $\cos\theta$ 的自相关函数呈阻尼振荡的形式, 其相关时间 $\tau_0 = 1/\lambda_2$, 其大小表征了噪声诱导振荡的时间规则程度.

我们数值计算了 $\cos\theta$ 的自相关函数, 并和理论公式 (13.94) 进行了比较, 如图 13-42(a) 所示. 从相关函数的包络线可以数值估计相关时间, 图 13-42(b) 显示了它和理论值的比较. 可以看到, 理论和模拟的结果有相当好的一致性.

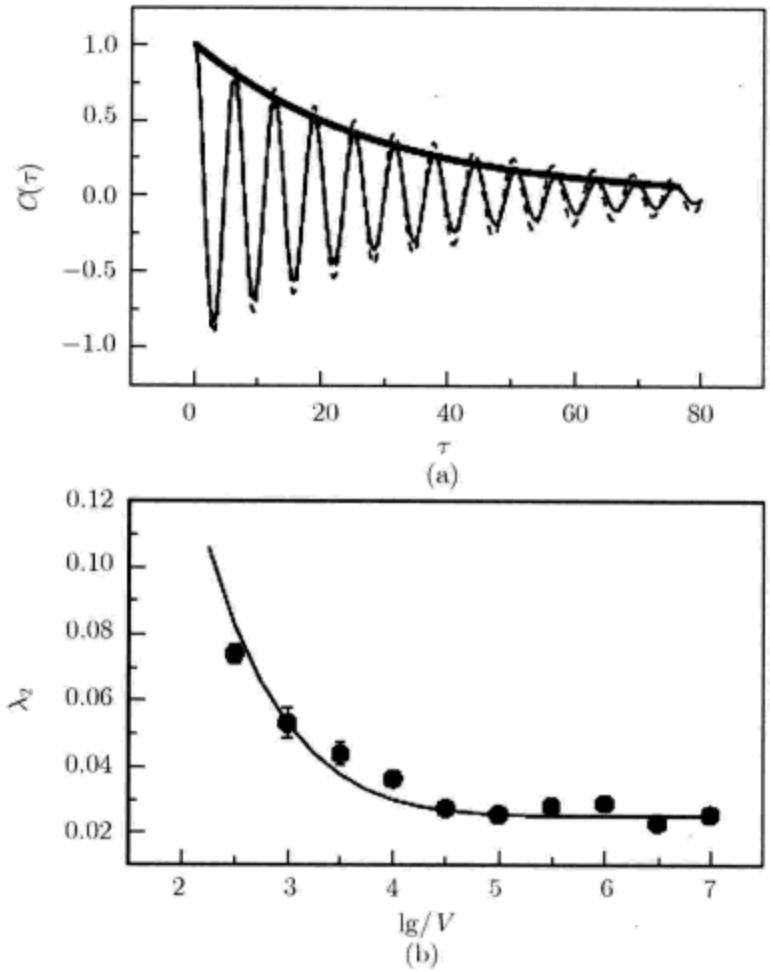


图 13-42 $\cos\theta$ 的自相关函数 (a) 和相关时间 (b). (a) 中, 虚线为理论结果, 实线是模拟结果; (b) 中, 实线是理论结果, 散点是模拟结果

根据方程 (13.93) 和 (13.94), 可以得到变量 $x = X_1 - X_{1S} = r\cos\theta$ 的相关函数如下:

$$C(\tau) = \lim_{t\to\infty}\langle x(t)x(t+\tau)\rangle \simeq \frac{1}{2}\left(r_s^2 + \frac{\varepsilon^2 \mathrm{e}^{-\lambda_1\tau}}{2\lambda_1 V}\right)\cos(\omega_1\tau)\mathrm{e}^{-\lambda_2\tau} \tag{13.95}$$

相应的功率谱密度为

$$\mathrm{PSD}(\omega) = 2\int_0^\infty C(\tau)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}\mathrm{d}\tau = \left[\frac{r_s^2\lambda_2}{\lambda_2^2+(\omega-\omega_1)^2} + \frac{(\lambda_1+\lambda_2)\varepsilon^2/2\lambda_1 V}{(\lambda_1+\lambda_2)^2+(\omega-\omega_1)^2}\right] \tag{13.96}$$

通过数值计算, 可以画出 PSD 随频率变化的曲线, 它在 $\omega_1 = \omega_0 + C_i r_s^2$ 附近有一个明显的峰. 计算还表明, PSD 表达式中的第二项与第一项相比可以忽略, 于是可以得到峰高 H、半高宽 $\Delta\omega$, 以及有效信噪比 SNR 的表达式如下:

$$H = r_s^2/\lambda_2 = 2r_s^4 V/\varepsilon^2, \quad \Delta\omega = \lambda_2 = \varepsilon^2/2Vr_s^2, \quad \mathrm{SNR} = H/\Delta\omega \tag{13.97}$$

进而由 $\partial(\mathrm{SNR})/\partial V = 0$, 我们立即得到最佳尺度的表达式:

$$V_{\mathrm{opt}} = -\frac{4C_r}{\varepsilon^2\mu^2} \tag{13.98}$$

图 13-43 中给出了 SNR 理论曲线和模拟结果的对比, 虽然定量上有些差别, 但定性行为是一致的. 这种定量上的差别主要源于对噪声时间序列功率谱估计的误差. 这样, 最佳尺度效应也得到了很好的理论解释.

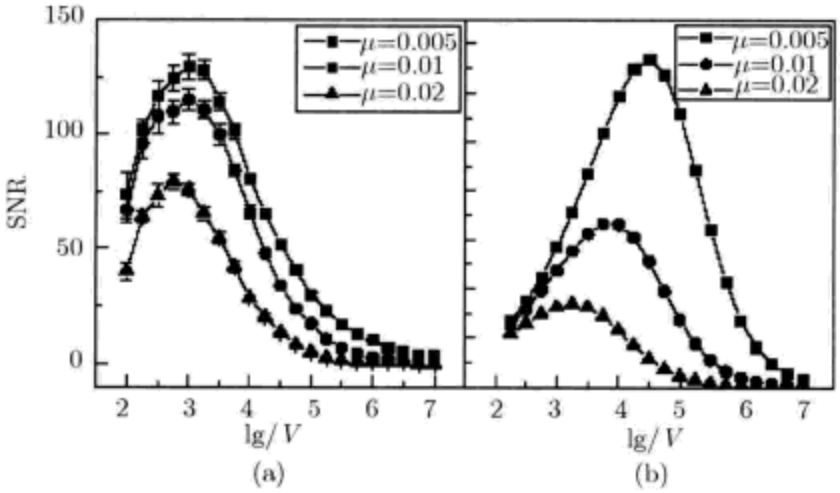


图 13-43　噪声诱导振荡的信噪比曲线. (a) 模拟; (b) 理论

我们的理论工作不仅成功地解释了内涨落在确定性 Hopf 分叉点附近的积极效应, 而且也加深了对这种效应的物理机制的认识.

(1) 由于我们的研究是基于 Hopf 分叉的范式方程, 因此可以断言, 内涨落诱导振荡和相应的最佳尺度效应是超临界 Hopf 分叉点附近的普适现象.

(2) 随着体系尺度的减小, 相应地内涨落强度的增大, 振幅 r_s 增大而 τ_0 减小, 即振荡变得越来越强, 但越来越不规则. 功率谱 PSD 的峰高 H 和半高宽 $\Delta\omega$ 均是单调变化的, 但 $\mathrm{SNR} = H/\Delta\omega$ 却有极值, 它对应于振幅不大不小的中等规则程度的随机振荡. 从这个意义上讲, 最佳尺度效应是随机振荡的强度和规则性的折中结果.

(3) 虽然最佳尺度效应是 Hopf 分叉点附近的普适结果, 但最佳尺度的大小却因体系而异. 在式 (13.98) 中, μ 表征了控制参量离分叉点 B_c 的距离, 是普适参量; 但 C_r 由 $F_\alpha(\boldsymbol{X})$ 的非线性部分确定, ε^2 则由 $w_j^{(00)}$ 决定, 它们都依赖于体系的反应细节. 内涨落的这种效应是共性和个性的有机结合.

此外, 人们也研究了远离分叉点时内涨落的效应. 例如, Ross 等通过主方程的近似解, 研究了确定性振荡区内涨落的性质, 发现在涨落较小时, 确定性振荡附近的涨落呈 Gauss 分布, 并且包裹着确定性振荡轨道的概率流是守恒的[172]. Gaspard 等研究了内涨落对确定性振荡的破坏作用. 他们发现, 当体系的尺度小到某个临界

尺度以下时, 振荡的相关时间比单个周期还短, 因此 "振荡" 也失去了定义[173,174]. 然而, 这些研究主要集中于远离分叉点的确定性振荡区域, 并不能适用于分叉点附近. 与此对应, 我们的结果是基于范式理论, 它们恰恰只适用于分叉点的附近. 因此, 结合我们和前人的研究结果, 可以对介观化学振荡体系中内涨落的作用有深入和全面的认识.

13.4 总结和展望

本章中, 我们对非线性化学动力学的基本概念和方法进行了简单的概述, 并对近年来复杂化学体系中非线性化学动力学研究的一些进展作了回顾. 过去 30 年中, 非线性化学动力学取得了很大发展. 直观说来, 研究的目的主要是为了回答两个基本问题: 非线性化学现象是如何形成的, 以及它们有什么功能. 对前一问题的回答, 是为了认识自然界的这些丰富的时空有序现象, 是 "纯科学" 的问题; 而对后者的回答, 则是为了改造自然, 合理利用和控制这些非线性现象以实现特定的功能, 具有应用价值. 结合这两个方面的问题, 可以对未来非线性化学动力学的研究进行一些展望:

1. 复杂化学体系的非线性动力学问题

虽然本章对复杂化学体系的非线性动力学进行了总结, 但是所涉及的内容仍然不够全面, 值得研究的问题还有很多. 本章只是以个例的方式介绍了噪声和无序等随机因素的几种积极作用, 选择的也只是标准化的理想模型. 虽然可变的因素仍然很多, 但人们目标是在纷繁复杂的表面现象的背后发掘出规律. 目前, 理论及模拟计算仍是主要的研究手段; 而实验和理论相结合的研究将会成为一个重要的发展方向. 例如, 可以通过光学的手段控制反应介质的无序程度[175,176], 也可以用电化学的方法构建复杂的耦合化学体系等[177].

2. 介观化学体系的非平衡非线性问题

介观化学体系的非平衡非线性问题, 是非线性化学动力学的非常重要的一个发展方向. 从实际问题来说, 物理化学的研究对象已基本集中到介观体系; 而从基本科学问题上来说, 研究介观世界的规律是沟通微观和宏观世界的必由之路. 本章简单介绍了介观化学振荡体系中的内涨落效应, 这仅仅是个开端. 目前国际上已出现一些实验和理论工作的相关报道. 如 Mikhailov 和 Ertl 研究了纳米尺度上的耗散结构, 发现原子尺度上的物理相互作用和化学反应的内涨落有重要作用, 他们因此提出了非平衡纳米结构的新概念[178~180], 这是在单分子膜、液晶、囊泡等 "软物质" 体系中耗散结构的合理机制. 美国 Brandeis 大学 Epstein 研究组设计了 "油包水" 的纳米尺度的微溶胶液滴, 研究了其内部发生的 BZ 化学反应[181~184], 观察到

了大量的非线性化学现象, 他们用此来模拟生命体系中细胞的真实环境. Ertl 等还在单晶表面上实验中观测到原子到纳米尺度的斑图结构等[185]. 在这些问题的研究中, 实验似乎走在了前面, 理论工作有很大的发展空间.

与介观化学体系非线性动力学相关的另一个问题是非平衡统计的基本问题. 非线性化学现象涉及大量分子的统计行为; 虽然人们从宏观上对这些现象给出了合理的热力学解释, 唯象的确定性动力学理论也能够再现这些宏观统计量表现出来的时空演化性质, 但从根本上而言, 这些现象是分子的行为, 而分子是遵循微观的运动规律的. 归根到底, 人们应该对非线性化学现象, 以及其他许多宏观体系的协同现象, 从微观上给出解释. 答案看似必然的, 但由于宏观体系涉及太多的自由度, 从微观到宏观的跨越这一步并没有实现. 近年, 人们对这些问题有了新的认识. 例如, 在介观体系非平衡统计问题的研究中[186], 人们发现了 Jazinsky 等式[187]、涨落定理 (fluctuation theorem)[188] 等重要结果. 将这些最新成果和非线性化学的随机动力学结合起来, 可能会有有趣的进展.

3. 相关领域的应用研究

客观说来, 到目前为止, 非线性化学动力学基本上还是 "纯科学" 的交叉领域问题的研究, 应用问题的相关研究相对还很少. 一方面, 实际化学体系中, 人们总希望化学反应发生在稳定的条件下, 并不希望体系失稳发生分岔; 在催化体系中, 虽然发现了很多的非线性化学现象, 但实际中人们关心更多的是催化活性、反应速率、选择性等, 并且这些非线性现象都是在高真空条件下的单晶表面发现的, 与实际体系复杂的环境也有相当的差别. 另外, 生命体系中的确存在着相当多的非线性化学动力学行为, 但这些行为都是外界不可控制的. 由于生命体系的复杂性, 目前对这些行为的认识还很不够, 也限制了非线性化学动力学的应用. 虽然基本科学问题仍然是非线性化学动力学研究的主要内容, 但在认识规律的基础上, 开展相关应用研究, 也是重要的发展方向. 例如, 最近有报道称可以利用 BZ 振子来实现周期性的金纳米晶体的合成[189], 可以在凝胶体系中使用化学振荡反应实现药物的释放[190], 可以利用 BZ 振子实现高分子凝胶体积的周期性变化[191] (类似心跳) 等. 这些应用研究的开展, 将使非线性化学动力学的研究受到更广泛的关注, 也必将获得更广阔的发展前景.

参　考　文　献

[1] Epstein I E, Pojman J A. An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos. USA: Oxford University Press, 1998

[2] 辛厚文. 非线性化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999

[3] Sagués F, Epstein I R. Nonlinear chemical dynamics. Dalton Trans, 2003,1201

[4] Nicolis G, Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems. New York: Wiley, 1977

[5] 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986

[6] Falcke M. Adc. Phys., 2004, 53:255
[7] Goldbeter A. Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms: The Molecular Bases of Periodic and Chaotic Behaviour. Cambridge: Cambridge University Press, 1996
[8] Imbihl R, Ertl G. Chem. Rev., 1995, 95: 697
[9] Eiswirth R M, Krischer K, Ertl G. Appl. Phys. A, 1990, 51: 79
[10] Tyson T, Belousov-Zhabotinsky Reaction. Berlin: Sptinger, 1976
[11] Gray P, Scott S K. Chemical Oscillations and Instabilities. Oxford: Charendon Press, 1990
[12] Gerstner W, Kistler W M. Spiking Neuron Models: Single Neurons, Populations, Plasticity. Cambridge University Press, 2002
[13] Elowitz M B, Leibler S Nature, 2000, 403: 335
[14] Slinko M M, Ukharskii A A, Peskov N V et al. Catal. Today, 2001, 70: 341
[15] Suchorski Y, Beben J, James E W et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 82:1907
[16] Gardner T S, Cantor C R, Collins J J. Nature, 2000, 403: 339
[17] Hasty J, Mcmillen D, Collins J J. Nature, 2002, 420: 224
[18] Gollub J P, Langer L S. Rev. Mod. Phys., 1999, 71: S396
[19] Meron E, Phys. Rep., 1992, 218: 1
[20] Pattern Formation in Chemical and Biological Systems, Physica D (focus issue), 1991, 49(1): 1∼253
[21] 欧阳颀. 反应扩散系统中的斑图动力学. 上海: 上海科技教育出版社, 2000
[22] Eiswirth M, Bar M, Rotermund H H. Physica D, 1995, 84: 40
[23] Lechleiter J, Girard S, Peralta E et al. Science, 1991 252: 123
[24] Ouyang Q, Swinney H L. Nature, 1991, 350: 610
[25] Scott S K. Chemical Chaos. USA: Oxford University Press, 1993
[26] Eiswirth M. Chaos in Chemistry and Biochemistry. Singapore: World Scientific, 1993
[27] 卢侃, 孙建华, 欧阳容百等. 混沌动力学. 上海: 上海翻译出版公司, 1990
[28] Kim M et al. Science, 2001, 292: 1357
[29] Dhamala M, Jirsa V K, Ding M Z. Phys.Rev.Lett., 2004, 92: 028101
[30] Glansdorff P, Prigogine I. Thermodynamics Theory of Structure, Stability, and Fluctuations. New York: Wiley Interscience, 1971
[31] Seydel R. Practical Bifurcation and Stability Analysis: From Equilibrium to Chaos. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1994
[32] Guckenheimer J, Holmes P. Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vertor Fields. New York: Springer-Verlag, 1983
[33] 陆启韶. 分岔与奇异性. 上海: 上海科学技术出版社, 1995
[34] Brons M, Bar-Eli K. J.Phys.Chem., 1991, 95: 8706
[35] Buchholtz F, Dolnik M, Epstein I R. J.Phys.Chem., 1999, 99: 15093
[36] Guckenheimer J, Hoffman K, Weckesser W. Int.J.Bifur.Chaos, 2000, 10: 2669
[37] Krupa M, Szmilyan P. J. Diff. Equa., 2001, 174: 312
[38] Moehlis J. J. Nonlinear Sci., 2002, 12: 319
[39] Rotstein H G et al. SIAM J. Appl. Math., 2003, 63: 1998
[40] Rotstein H G et al. J.Chem.Phys., 2003, 119: 8824
[41] 胡岗. 随机力与非线性系统. 上海: 上海科技教育出版社, 1994
[42] Risken H. The Fokker-Planck Equation. New York: Springer Verlag, 1983

[43] Kampen N G. Stochastic Processes in Physics and Chemistry. Amsterdam, North-Holland, 1987
[44] Gardiner C W. Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry, and the Natural Science. New York: Springer-Verlag, 1983
[45] Gillespie D T. J. Phys. Chem., 1977, 81: 2340
[46] Gillespie D T. J.Chem.Phys., 2000, 113: 297
[47] Gillespie D T. J. Chem. Phys., 2001, 115: 1716
[48] Gibson M A, Bruck J. J.Phys.Chem.A 2000, 104: 1876
[49] Rao C V, Arkin A P. J.Chem.Phys., 2003, 118: 4999
[50] Haseltine E L, Rawlings JB. J.Chem.Phys., 2002, 117: 6959
[51] Rathinam M et al. J.Chem.Phys., 2003, 119: 12784
[52] Gillespie D T, Petzold L R. J.Chem.Phys., 2003, 119: 8229
[53] Gammaitoni L, Hunggi P, Jung P et al. Rev. Mod. Phys., 1998, 70: 223
[54] Benzi R, Parisi G, Sutera A et al. Phys.A, 1981,14: 453
[55] Vilar J M G, Rubi J M. Phys. Rev. Lett., 1996,77: 2863
[56] Grigorenko A N et al. Phys. Rev. E, 1997, 56: R4907
[57] Longtin A. J. Stat. Phys., 1993, 70: 309
[58] Izus G G, Deza R R, Wio H S. Phys. Rev. E, 1998, 58: 93
[59] Bezrukov S M, Vodyanoy I. Nature, 1997, 385: 319
[60] Jung P, Wiesenfeld K. Nature, 1997, 385: 291
[61] Vilar J M V, Comila G, Rubi J M. Phys. Rev. Lett., 1997, 81: 14
[62] Jung P, Mayer-Kress G. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 2130
[63] Vilar J M, Rubi J M. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2886
[64] Zhou L Q, Jia X, Ouyang Q. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 138301
[65] Jung P, Mayer-Kress G. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 2130.
[66] Vilar J M, Rubi J M. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2886
[67] Zhou L Q, Jia X, Ouyang Q. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 138301
[68] Lindner J F et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 3
[69] Marchesoni F, Gammaitoni L, Bulsara A R. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 2609
[70] Locher M, Johnson G A, Hunt E R. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 4698
[71] Locher M, Cigna D, Hunt E R. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 5212
[72] Lindner J F et al. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 5048
[73] Hu G, Haken H, Xie F. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 1925
[74] Lindner B, Schimansky-Geier L. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 2934
[75] Zheng Z G, Hu G, Hu B B. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 2273
[76] Castro R, Sauer T. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 1030
[77] Reibold E, Just W, Becker J et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 3103
[78] Dykman M I, Horita T, Ross J. J. Chem. Phys., 1995, 103: 966
[79] Gailey P C, Neiman A, Collins J J et al. Phys. Rev. Lett., 1997,79: 4701
[80] Nozaki D, Mar D J, Grigg P et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 2402
[81] Vilar J M G, Rubi J M. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2882
[82] Zaikin A A, Kurths J, Schimansky-Geier L. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 227
[83] Zaikin A et al. Phys. Rev. Lett., 2003, 90: 030601

[84] Gammaitoni L et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 4574
[85] Collins J J, Chow C C, Imhoff T T. Nature, 1995, 376: 6537
[86] Mori T, Kai S. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 218101
[87] Hu G, Ditzinger T, Ning C Z et al. Phys. Rev. Lett., 1993,71: 807
[88] Rappel W J, Strogztz S H. Phys. Rev. E, 1994, 50: 3249
[89] Pikovsky A S, Kurths J. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 775
[90] Lindner B, Garcia-Ojalvo J, Neimand A et al. Phys. Rep., 2004, 392: 321
[91] Hanggi P. ChemPhysChem., 2002, 3: 285
[92] Douglass J K, Wilkens L, Pantazelou E et al. Nature, 1993, 365: 6444
[93] Bezrukov S M, Vodyanoy I. Nature, 1995, 378: 6555
[94] Levin J E, Miller J P. Nature, 1996, 380: 6570
[95] Astumian R D, Adair R K, Weaver J C. Nature, 1997, 388: 632
[96] Russell D F, Wilken L A, Moss F. Nature, 1999, 402: 291
[97] Collins J J. Nature, 1999, 402: 241
[98] Narins P M. Nature, 2001, 410: 644
[99] Mori T, Kai S. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 218101
[100] Priplate A, Niemi J et al. Phys. Rev. Let.t, 2002, 89: 238101
[101] Guderian A et al. J. Phys. Chem., 1996,100: 4437
[102] Forster A et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 4442
[103] Hohmann W et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 5388
[104] Yang L F, Hou Z H, Xin H W. J. Chem. Phys., 1998, 109: 2002
[105] Yang L F, Hou Z H, Xin H W. J. Chem. Phys., 1998, 109: 6456
[106] Hou Z H, Xin H W. Phys. Rev. E, 1999, 60: 6329
[107] Hou Z H, Xin H W. J. Chem. Phys., 1999, 111: 721
[108] Hou Z H, Xin H W. J. Chem. Phys., 1999, 111: 1592
[109] Zuo X B, Hou Z H, Xin H W. J. Chem. Phys., 1998, 109: 6063
[110] Zhong S, Qi F, Xin H W. Chem. Phys. Lett., 2001, 342: 583
[111] Wang Z W, Hou Z H, Xin H W. Chem. Phys. Lett., 2002, 362: 51
[112] Wang Z W, Hou Z H, Xin H W. Chem. Phys. Lett., 2005, 401: 307
[113] Jiang Y J, Zhong S, Xin H W. J. Phys. Chem. A, 2001, 104: 8521
[114] Ushakov O V et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 123903
[115] Manjarrez E et al. Neurosci. Lett., 2002, 326: 93
[116] Gristch T et al. Phys.Rev.Lett., 1989,63: 1086
[117] Krischer K, Eiswirth M, Ertl G. J. Chem. Phys., 1992, 96: 9161
[118] Zhao G, Hou Z H, Xin H W. J. Phys.Chem.A , 2005, 109: 8515
[119] Zhong S, Xin H W. Chem. Phys. Lett, 2001, 333:133
[120] Hou Z H, Xin H W. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 6181
[121] Hou Z H, Xin H W. Phys. Lett. A, 1999, 263: 360
[122] Hou Z H et al. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 2854
[123] Hou Z H, Xin H W. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 280601
[124] Strogatz S H et al. Nature, 2001, 410: 268
[125] Albert R, Barabasi A L et al. Rev. Mod. Phys., 2002, 74:47
[126] Newman M E J et al. SIAM Review, 2003, 45: 167

[127] Boccaletti S et al. Phys. Rep., 2006, 424:175
[128] 汪小帆, 李翔, 陈关荣. 复杂网络理论及其应用. 北京: 清华大学出版社, 2006
[129] Watts D J, Strogatz S H. Nature, 1998, 393: 440
[130] Barabasi AL, Albert R. Science, 1999, 286: 509
[131] Doye J P K. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 238701
[132] Newman M E J, Morre C, Watts D J. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 3201
[133] Gao Z, Hu B, Hu G. Phys. Rev. E, 2001, 65: 016209
[134] Barahona M, Pecora L M. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 054101
[135] Pekalski A. Phys. Rev. E, 2001, 64: 057104
[136] Lago-Fernández L F et al. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 2758
[137] Qi F, Hou Z H, Xin H W. Phys. Rev. Lett., 2003, 91, 064102
[138] Wang M S, Hou Z H, Xin H W. Chem. Phys. Chem., 2006, 7: 579
[139] Gong Y B, Wang M S, Hou Z H et al. Chem. Phys. Chem., 2005, 6: 1042
[140] Hou Z H, Xin H W. Phys. Rev. E, 2003, 68: 055103R
[141] McAdams H H, Arkin A. Trend. Genet., 1999, 15: 65
[142] Swain P S, Elowitz M B, Siggia E D. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2002, 9: 12795
[143] Elowitz M B, Levine A J, Siggia E D et al. Science, 2002, 297: 1183
[144] Paulsson J. Nature, 2004, 427: 415
[145] Rao C V, Wolf D M, Arkin A. Nature, 2002, 42: 231
[146] Thattai M, Oudenaarden A V. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2001, 98: 8614
[147] McAdams H H, Adam A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1997, 94: 814
[148] Hasty J, Collins J J. Nature Genetics, 2001, 31: 13
[149] Blake W J, Kærn M, Cantor C R et al. Nature, 2003, 422: 633
[150] Dunlap J C. Cell , 1999, 96: 271
[151] Gonze D, Halloy J, Goldbeter A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2002, 99: 673
[152] Barkai N, Leibler S. Nature, 2000, 403: 267
[153] Vilar J M G, Kueh N Y, Barkai N et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2002, 99: 5988
[154] Sachs C, Hildebrand M, Volkening S et al. Science, 2001, 293: 1635
[155] Peskov N V, Slinko M M, Jaeger N I. J. Chem. Phys., 2002, 116:2098
[156] Hou Z H, Xin H W. J. Chem. Phys., 2003, 119: 11508
[157] Hou Z H and Xin H W. Chem. Phys. Chem, 2004, 5: 407
[158] Gong Y B, Hou Z H, Xin H W. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 17796
[159] Gong Y B, Hou Z H, Xin H W. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 2741
[160] Wang M S, Hou Z H, Xin H W. J. Phys. A, 2005, 38: 145
[161] Wang Z W, Hou Z H, Xin H W. Chem. Phys. Lett., 2005, 401: 307
[162] Li H Y, Hou Z H, Xin H W. Chem. Phys. Lett., 2005, 402:444
[163] Hou Z H, Rao T, Xin H W. J. Chem. Phys., 2005, 122: 134708
[164] Zhang J Q, Hou Z H, Xin H W. Chem. Phys. Chem., 2004, 5:1041
[165] Wang M S, Hou Z H, Xin H W. Chem. Phys. Chem., 2004, 5:1602
[166] Hou Z H, Zhang J Q, Xin H W. Phys. Rev. E, 2006, 74: 031901
[167] Hou Z H, Xiao T J, Xin H W. Chem. Phys. Chem., 2006, 7: 1520
[168] Berridge M J, Bootman M D, Lipp P. Nature, 1998, 395: 645
[169] Höfer T. Biophysical J., 1999, 77:1244

[170] Fox R F, Lu Y. Phys. Rev. E, 1994, 49: 3421
[171] Arnold L, Namachchivaya N S, Schenk-HoppR K R. Int. J. Bifur. Chaos, 1996, 6: 1947
[172] Vance W, Ross J. J. Chem. Phys., 1996, 105: 479
[173] Gonze D, Halloy J, Gaspard P. J. Chem. Phys., 2002, 116:10997
[174] Gaspard P. J. Chem. Phys., 2002, 117:8905
[175] Kadar S, Wang J, Showalter K. Nature, 1998, 391:770
[176] Alonso S et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 87:78302
[177] Kiss I Z, Wang W, Hudson J L. Chaos, 2002, 12:252
[178] Mikhailov A S, Ertl G. Science, 1996, 272:1596
[179] Hildebrand M, Mikhailov A S, Ertl G. Phys. Rev. Lett., 1998, 81:2602
[180] Hildebrand M et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 83:1475
[181] Vanag V K, Epstein I R. Science, 2001, 294:835
[182] Vanag V K, Epstein I R. Phys. Rev. Lett., 2001, 87:228301
[183] Vanag V K, Epstein I R. Phys. Rev. Lett., 2002, 88:88303
[184] Vanag V K, Epstein I R. Phys. Rev. Lett., 2003, 90:098301
[185] Sachs C et al. Science, 2001, 293:1635
[186] Bustamante C, Liphardt J, Ritort F. Physics Today, 2005, 58: 43
[187] Jarzynski C. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2690
[188] Evans D J, Searles D J. Adv. Phys., 2002, 51: 1529
[189] Dylla R J, Korgel B A. Chem. Phys. Chem., 2001: 62
[190] Misra G P, Siegel R A. J. Controlled Release, 2002, 81: 1
[191] Yoshida R, Kokufuta E, Yamaguchi T. Chaos, 1999, 9: 260

第三篇　理论与计算化学应用

第 14 章　有机电子学材料的理论化学研究

第 15 章　有机分子非线性光吸收理论

第 16 章　酶的结构及催化反应机理

第 17 章　多相催化理论模拟：现代簇模型方法

第 18 章　高分子材料的理论研究：从单分子链到分子聚集体

第 14 章　有机电子学材料的理论化学研究

帅志刚　彭　谦　陈丽平　王林军　杨笑迪

14.1　引　　言

近年来, 有机电子学 (organic electronics) 的研究非常活跃, 已经发展成为一门跨越化学、物理学、材料科学以及工程技术等很多领域的交叉学科. 有机电子学主要研究有机材料的光电性能以及相关材料和器件. 它们相对于无机半导体有很多很诱人的优点, 如原料来源广泛、柔性、大面积以及生产起来较便宜等. 有机光电材料已经被用于制作发光二极管、薄膜场效应管、光电池、化学与生物传感等, 应用前景广阔. 实际上, 从 20 世纪四五十年代开始, 就已经开展了有机半导体研究. 但是, 像目前这样大范围地引起大家浓厚兴趣要归功于 1977 年 Heeger、MacDiarmid、Shirakawa 发现了导电聚合物, 使得人们相信传统的绝缘体 —— 塑料可以具有电性能, 从而获得 2000 年诺贝尔化学奖. 接着, Su、Schrieffer、Heeger (SSH) 于 1979 年提出了导电聚合物的孤子理论, 使得该领域的基础研究得到广泛重视. 该领域的研究已经走向工业化, 导电聚合物早就用于工业防腐涂料和电磁屏蔽包装; 有机发光经过近 20 年的努力, 已经从实验室走向消费品市场, 从小尺寸平板显示 (MP3、汽车面板、数码产品等) 走向大尺寸电视. 2008 年, Sony 公司推出了 28 in[①]、3 mm 厚、百万比一对比度的有机发光彩色平板电视, 标志着有机电子学大规模产业化、市场化的开端. 有机发光的成就将大力推进有机白光平板照明技术、有机太阳能电池、有机场效应管、导电高分子生物传感等领域的发展.

但是, 要预测有机材料的光电性质对理论化学提出了重要挑战. 首先, 共轭分子固体和高分子普遍存在着分子间弱相互作用 (van der Waals 力), 导致电荷运动的局域化, 从而在激发和电荷迁移过程表现出电子关联效应; 其次, 由于分子链的柔性, 电荷的激发与原子核运动紧密结合, 表现出强烈的电–声子相互作用和动力学效应. 这些效应都超越了通常平均场所适用的范围. 电子结构理论经常要与动力学理论结合才能描述有机固体中电子的基本过程. 当前的 DFT 理论虽然取得了巨大成功, 但是在与有机光电功能材料相关的问题如激发态结构、能隙、扩展系统的电荷局域性、分子聚集体的激发态、非线性响应等都遇到了困难. 本章以有机发光

① 1 in=2.54 cm, 下同.

和有机场效应管为背景, 介绍我们在激发态过程和电荷传输的一些理论研究进展.

14.2　光吸收与光发射谱的基本特征

研究有机发光的最基本手段便是光谱. 物质吸收光之后发光, 从理论上说, 其荧光发射光谱与吸收光谱存在着镜面对称关系, 这种镜面关系可以从图 14-1 中看出.

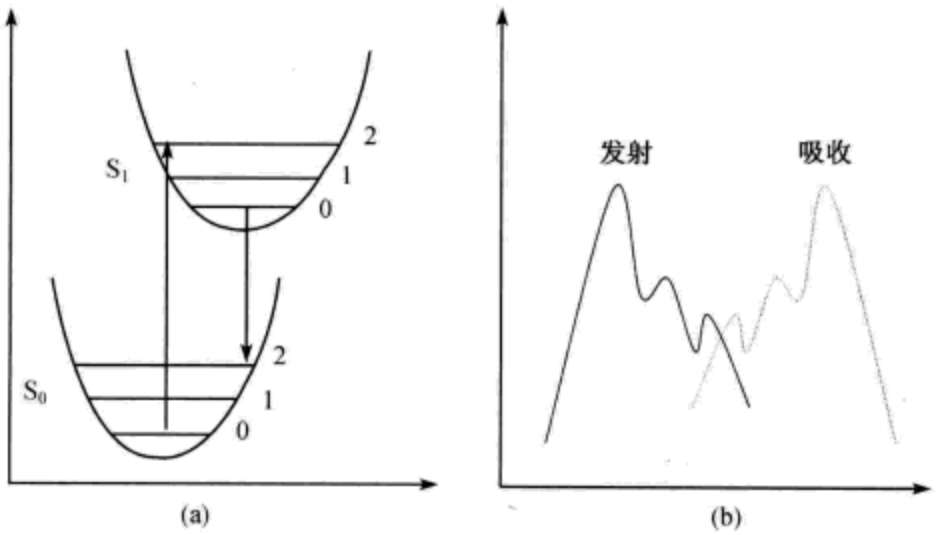


图 14-1　吸收与发射的理想情况给出镜面对称

这种镜面关系是理想情况, 即假定基态和激发态都由相同的抛物面描述, 只是原点有位移. 有机分子基态与激发态经常具有不同的振动结构, 其吸收和发射谱随着温度的变化, 可表现为以下三种不同的类型, 如图 14-2 所示[1].

图 14-2 中, 情况 (a), 就是标准的镜面对称关系, 如并苯系列 (oligoacenes)[2]和 ladder-type oligophenylenes(LnP)[3], 其分子结构是刚性的, 共平面性好, 受激发时, 构型变化很小, 基态和激发态的振动模式的耦合是相似. 情况 (b), 在低温时吸收和发射光谱互为镜面对称关系; 在室温时这种镜面对称关系被破坏, 相比之下, 吸收光谱变宽, 精细结构消失. 以 oligo(phenylene vinylenes)(nPV)[4]、oligothiophenes(nT)[5] 等为例, 分子具有一定的柔性, 环能够自由旋转, 受激发时, C—C 单键变短, 环扭转模式的频率增加. 由于热激发 (thermal excitation)[4], 随着温度的增加, 吸收和发射光谱的镜面对称关系被破坏. 情况 (c), 任何温度下, 吸收和发射光谱都不存在镜面对称关系, 如 oligophenylenes(nP) 和 oligofluorenes(nF), 分子具有一定的柔性, 环能够自由旋转, 基态的平衡构型是扭曲的, 而激发态的平衡构型是平面的. 对三联苯 (*p*-terphenyl, 3P) 的研究表明, 苯环的扭转会形成双井势 (double-well potential), 具有很强的非谐性, 如图 14-3 所示. 图 14-4 为室温下 3P 在环已烷溶剂中的吸收和发射实验光谱[6]. 我们可以看到, 吸收和发射光谱之间不存在镜面对称关系.

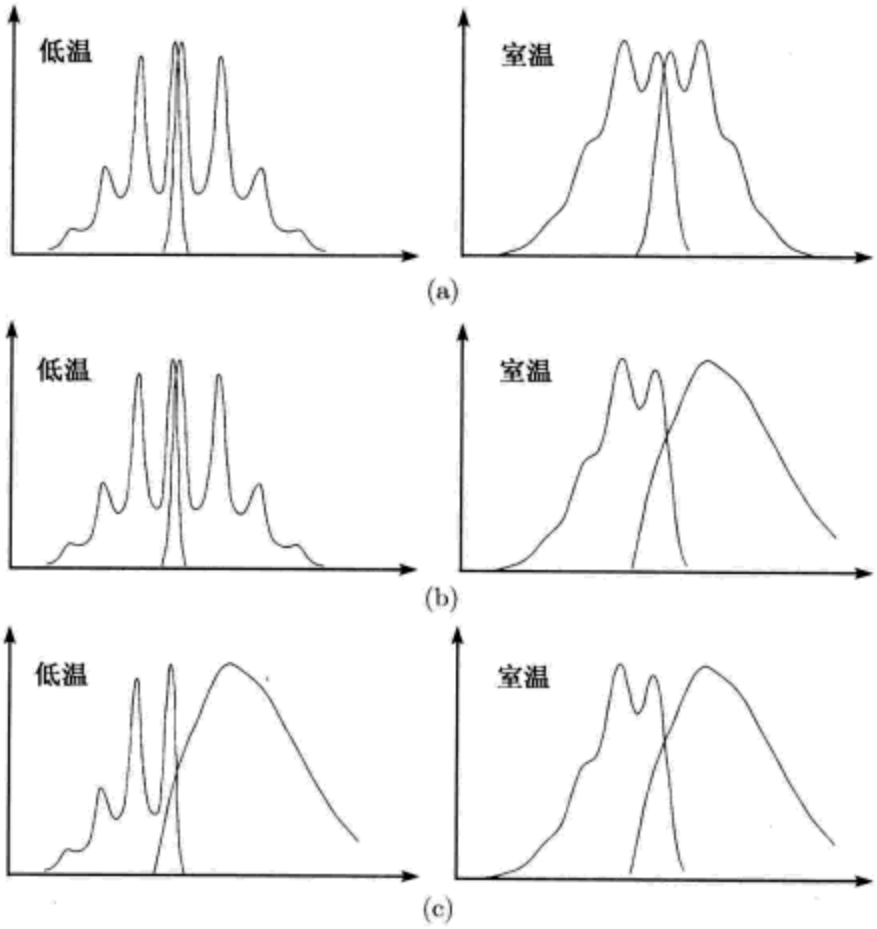


图 14-2 吸收、发射光谱的镜面对称关系随温度变化呈现出三种典型谱线

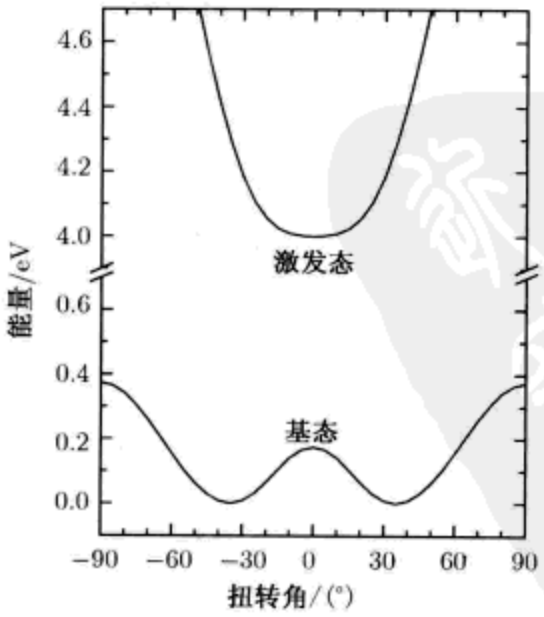


图 14-3 3P 分子的基态、激发态扭转模式的势能面

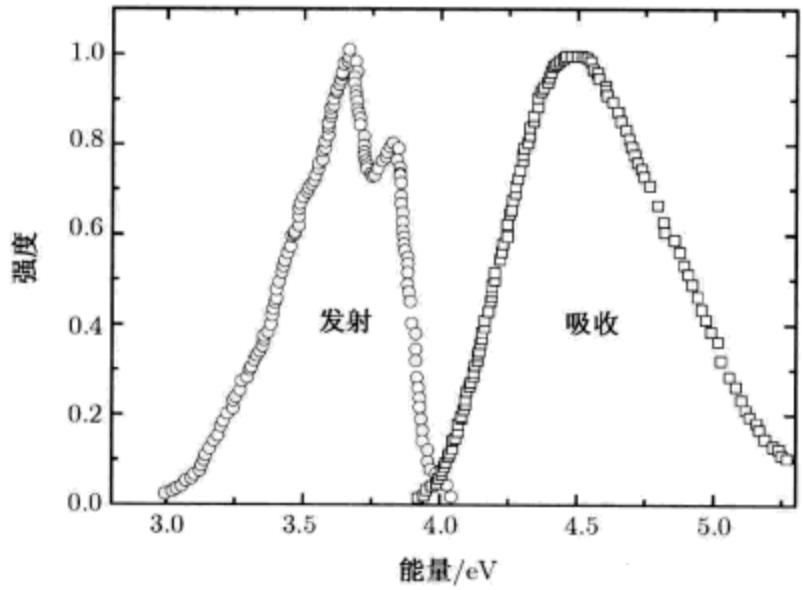


图 14-4　室温下 3P 在环己烷溶剂中的吸收和发射实验光谱

对于聚芴分子的研究也表明环扭转形成的双井势导致吸收和发射光谱的不对称[7].

下面我们以 3P 分子为例[6], 说明具有非谐性的扭转势对吸收、发射光谱的影响.

在 Born-Oppenheimer 和 Franck-Condon(FC) 近似下, 一个分子吸收能量为 E 的光子从基态跃迁到激发态的概率 $P_{ge}(E)$, 它分为电子和振动两个部分:

$$P_{ge}(E) \propto (\mu_{el}^{0})^{2} P_{\nu'\nu''}(E) \tag{14.1}$$

式中: μ_{el}^{0} 为电子部分, 是在基态平衡构型下跃迁偶极; $P_{\nu'\nu''}(E)$ 为振动部分. 原子数为 N 的分子有 $3N$–6 个振动模式 (线性分子有 $3N$–5 个), 对应着 $3N$–6 个正则坐标 Q, 则基态和激发态总的振动波函数可以分别表示为 $|\boldsymbol{\nu}'\rangle = |\nu_1'\rangle\,|\nu_2'\rangle \cdots |\nu_{3N-6}'\rangle$ 和 $|\boldsymbol{\nu}''\rangle = |\nu_1''\rangle\,|\nu_2''\rangle \cdots |\nu_{3N-6}''\rangle$, 其中 ν_i' 和 ν_i'' 分别为基态和激发态各个模式的振动量子数, $\boldsymbol{\nu}'$ 和 $\boldsymbol{\nu}''$ 分别为基态和激发态 $3N$–6 个振动量子数的组合. 振动部分的跃迁概率 $P_{\boldsymbol{\nu}'\boldsymbol{\nu}''}$ 与入射的光子能量 E 有关, 采用高斯函数展宽之后, $P_{\boldsymbol{\nu}'\boldsymbol{\nu}''}$ 可以表示为

$$\begin{aligned} P_{\nu'\nu''}(E) \propto & \sum_{\nu'_1}^{\infty} \cdots \sum_{\nu'_{3N-6}}^{\infty} \sum_{\nu''_1}^{\infty} \cdots \sum_{\nu''_{3N-6}}^{\infty} B(T) \left| F_{\nu'}^{\nu''} \right|^{2} \\ & \times G\left(E; \Gamma; E_{el} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\varepsilon_i''(\nu'') - \varepsilon_i'(\nu') \right] \right) \end{aligned} \tag{14.2}$$

式中: $B(T)$ 为 Boltzmann 因子, 对于吸收和发射, $B(T)$ 的表达式不一样. 对于吸

收谱, Boltzmann 因子为

$$B(T)=\frac{1}{Z}\exp\left\{-\left[\sum_{i=1}^{3N-6}\varepsilon_i'(v_i')-\varepsilon_i'(0)\right]/k_{\mathrm{B}}T\right\} \tag{14.3}$$

对于发射谱:

$$B(T)=\frac{1}{Z}\exp\left\{-\left[\sum_{i=1}^{3N-6}\varepsilon_i''(v_i'')-\varepsilon_i''(0)\right]/k_{\mathrm{B}}T\right\} \tag{14.4}$$

式 (14.2) 中 G 项表示能量守恒函数所做的 Gauss 展宽, 其中 Γ 为展宽因子, E_{el} 为基态和激发态平衡构型下的能量差; $F_{\nu'}^{\nu''}$ 为基态和激发态总的振动波函数的 FC 因子, 即

$$F_{\nu'}^{\nu''}=\left\langle\nu_1''(Q_1'')\cdots\nu_{3N-6}''(Q_{3N-6}'')\mid\nu_1'(Q_1')\cdots\nu_{3N-6}'(Q_{3N-6}')\right\rangle \tag{14.5}$$

一般说来, 基态的正则坐标 Q_i' 与激发态的正则坐标 Q_i'' 是不一样的, 它们之间的关系如下:

$$\boldsymbol{Q}'=\boldsymbol{D}\boldsymbol{Q}''+\Delta\boldsymbol{Q}'' \tag{14.6}$$

式中: $\boldsymbol{Q}'(\boldsymbol{Q}'')$ 为基态 (激发态)$3N$–6 个正则坐标 $Q_i'(Q_i'')$ 的组合; $\Delta\boldsymbol{Q}''$ 为基态平衡构型相对于激发态平衡构型的正则坐标的偏移; $\boldsymbol{D}$ 为基态正则坐标 $\boldsymbol{Q}'$ 和激发态态正则坐标 $\boldsymbol{Q}''$ 之间的 Duschinsky 转动矩阵. 如果 $\boldsymbol{D}\approx 1$, 则 $3N$–6 个振动模式是独立的, 式 (14.5) 中的 FC 因子可以简化为

$$\tilde{F}_{\nu'}^{\nu''}=\prod_{i=1}^{3N-6}F_{v_i'}^{v_i''}=\prod_{i=1}^{3N-6}\left\langle\nu_i''(Q_i'')\mid\nu_i'(Q_i''+\Delta Q_i'')\right\rangle \tag{14.7}$$

一般的振动模式的势能面为抛物线, 可以视为简谐振子, 根据简谐振子的波函数, 可以很容易地求解 FC 因子. 但是对于 3P 分子, 其基态扭转模式具有很强的非谐性 (图 14-3), 不能用简谐振子来描述. 采用圆柱坐标, 以扭转角 ϕ 为自由度, 扭转模式的哈密顿 H 可以表示为

$$H=-\frac{1}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+W(\phi) \tag{14.8}$$

式中: I 为转动惯量; W 为扭转势. 通过 DVR(discretized variable representation) 将扭转势离散化, 则扭转模式的 Schrödinger 方程离散为

$$-\frac{1}{2I}\frac{v_{i-1}-2v_i+v_{i+1}}{\delta_\phi^2}+W_iv_i=\varepsilon_iv_i \tag{14.9}$$

式 (14.9) 经对角化后可以求解出扭转模式各能级对应的波函数, 从而求得扭转模式的 FC 因子. 根据式 (14.7) 计算出各模式的 FC 因子后, 代入式 (14.2) 中可以求解

出振动部分的跃迁概率 $P_{\nu'\nu''}(E)$, 从而求解出 $P_{ge}(E)$. 吸收光谱的吸收系数 $\alpha(E)$ 以及发射光谱的荧光强度 $I_{eg}(E)$ 与 $P_{ge}(E)$ 存在如下关系:

$$\alpha(E) = EP_{ge}(E) \tag{14.10}$$

$$I_{eg}(E) = EP_{eg}(E) \propto E^4 P_{ge}(E) \tag{14.11}$$

根据式 (14.10)、式 (14.11) 可以计算吸收光谱和荧光发射光谱.

首先不考虑具有非谐性的扭转模式, 在简谐近似下, 只考虑 3P 分子中 S_0 和 S_1 之间 5 个正则坐标偏移 ΔQ 最大对应的振动模式, 计算得到室温下吸收和发射光谱如图 14-5 所示. 我们可以看到, 吸收和发射光谱是镜面对称的, 与图 14-4 中的实验结果是不一致的.

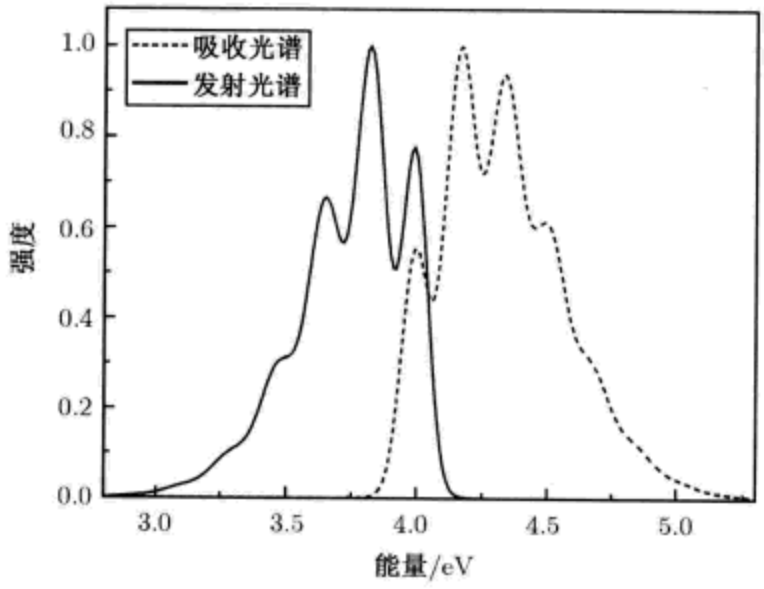


图 14-5　只考虑 3P 分子中 S_0 和 S_1 之间 5 个正则坐标偏移 ΔQ 最大对应的振动模式, 计算得到室温下吸收和发射光谱

上面的结果表明, 只考虑位移简谐近似下的振动模式是不够的. 对于 3P 分子 S_0 和 S_1 的扭转模式, 根据式 (14.11)、式 (14.12), 计算得到的零温下吸收和发射的 FC 因子如图 14-6 所示.

我们可以看到, 扭转模式吸收的 FC 因子分布比较宽, 而发射的 FC 因子分布很窄. 综合考虑 3P 分子中 S_0 和 S_1 之间 5 个正则坐标偏移 ΔQ 最大对应的振动模式以及扭转模式, 计算得到室温下的吸收和发射光谱如图 14-7 所示.

从图 14-7 中可以看到, 考虑扭转模式之后, 吸收和发射光谱不再成镜面对称关系, 吸收光谱变宽, 没有精细结构, 而发射光谱仍然有精细结构, 这从图 14-6 中扭转模式的吸收和发射的 FC 因子不难理解. 我们也可以看到, 图 14-7 中吸收、发射光谱与图 14-4 中的实验结果吻合得很好, 从而也说明了 3P 分子中吸收和发射的不对称是由于具有双井势的扭转模式引起的.

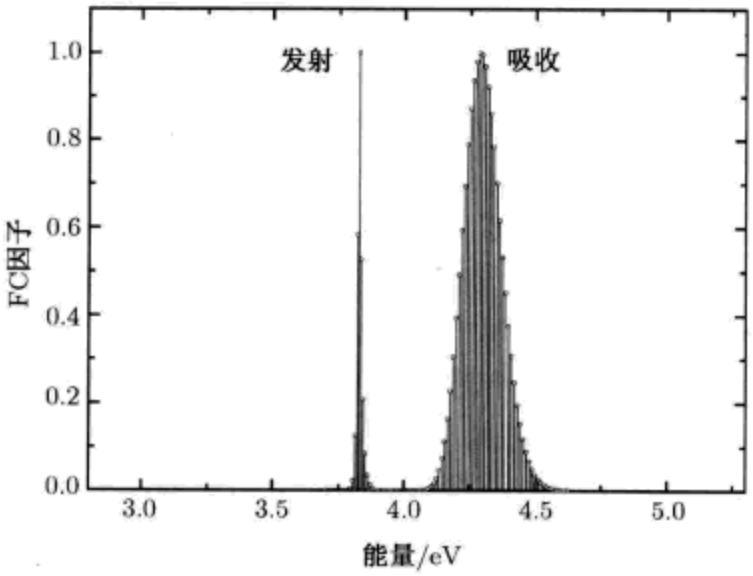


图 14-6 零温下 3P 分子 S_0 和 S_1 扭转模式对应的吸收和发射的 FC 因子

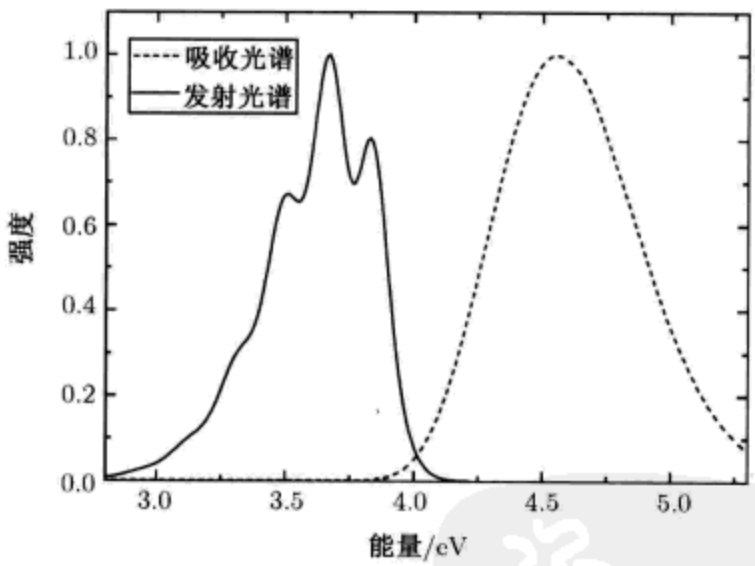


图 14-7 考虑 3P 分子中 S_0 和 S_1 之间 5 个正则坐标偏移 ΔQ 最大对应的振动模式以及扭转模式, 计算得到室温下吸收和发射光谱

本节从理论上阐述了典型的有机共轭体系吸收与发射光谱的基本特征, 有助于从光谱上理解有机发光材料结构与振动的关系.

14.3 高分子电致发光内量子效率可以超过 25%的自旋统计极限

光致发光 (photoluminescence, PL) 是指材料吸收光之后的发光, 分为荧光和磷

光. 荧光是指体系受光激发后, 从单线激发态辐射跃迁到基态的发光过程, 由于大多数物质基态时为单线态, 此过程是跃迁允许的; 磷光是指从三线态辐射跃迁到基态的过程, 此过程是跃迁禁阻的. 电致发光 (electroluminescence, EL) 是指材料在电场作用下的发光. 1963 年, Pope 等[8]首次发现了蒽单晶的电致发光现象, 但当时由于技术落后, 制备的蒽单晶较厚, 只能在高电压、低温下观测到微弱的蓝光. 自美国柯达公司邓青云博士于 1987 年发现有机电致发光[9]和英国剑桥大学 Richard Friend 爵士于 1990 年发现高分子电致发光[10]以来, 经过近 20 年的努力, 已经形成了以有机/高分子作为显示与照明材料的产业, 有望成为继阴极射线管、液晶之后的新一代的显示器工业, 为有机电子学在微电子光电技术的应用开辟了全新的领域. 与无机半导体材料相比, 有机/聚合物材料有如下特点: ① 工艺简单, 成本低; ② 能制成大面积薄膜, 驱动电压低; ③ 响应速度快; ④ 通过化学结构的改变和修饰能够调控电子结构和发光颜色; ⑤ 可实现柔性显示. 因此, 使用有机/聚合物材料制备的发光器件具有广阔的应用前景和丰厚的商业利润. 发光器件需要具备较高的发光效率, 较好的稳定性和较长的寿命, 合成制备性质优良的发光材料一直是各研究小组努力的方向.

理论化学不仅可以从分子结构预测发光波长, 还可以预测发光效率. 发光波长本质上是电子结构问题, 即激发态在稳定构型下相对于基态的能量, 目前可以通过标准的计算化学程序如 Gaussian03[11]或 Turbomole[12]等加以计算. 但发光效率是个复杂的化学动力学中激发态能量弛豫过程. 理论化学可以在分子设计中发挥重要作用. 2000 年, 帅志刚等从高分子电致发光的基本过程出发[13], 抓住电荷复合形成激子这一关键因素, 从理论上提出高分子的内量子效率可以超过 25%的极限, 为塑料显示照明工业指明了更广阔的前景. 下面简单介绍这方面的进展.

有机电致发光器件的基本结构如图 14-8 所示.

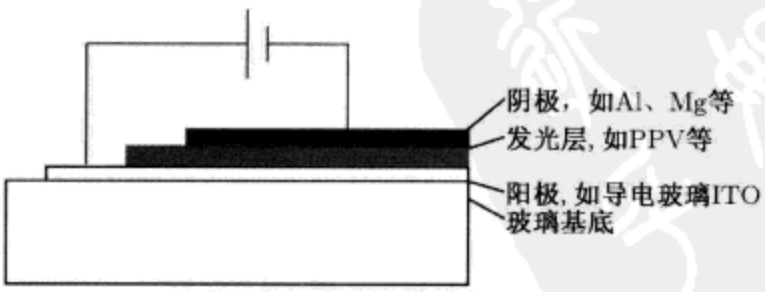
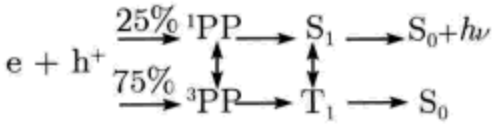


图 14-8　有机电致发光器件的基本结构

电子和空穴分别从两极注入到高分子发光层, 经过电荷输运, 可形成高分子链间的电子–空穴松束缚态, 被称为极化子 (polaron pair, PP), 极化子有不同的自旋, 假设这个步骤的效率为 η_1, 即形成松束缚链间极化子的载流子占全部载流子的比例; 松束缚链间极化子经电荷复合形成链上的紧束缚态, 被称为激子, 分为单线态

激子和三线态激子, 在有机/聚合物电致发光过程中, 单线态激子和三线态激子被认为是同时产生的, 假设形成单线态激子的比例为 η_2. 由于大多数物质基态时为单线态, 单线态激子以辐射的形式回到基态 (自旋允许), 产生荧光, 假设发光效率为 η_3; 三线态由于自旋禁阻而以非辐射的形式回到基态, 对发光没有贡献. 具体过程如下:



辐射产生的光, 由于通过介质时被吸收、折射、反射, 最后被采集到的光, 即外量子效率并不能真实地反映材料本身的性质. 因此, 一般采用内量子效率来衡量, 即 $\eta_{EL} = \eta_1\eta_2\eta_3$. Baldo 等[14]测试了以 Alq3 为发光层做成的器件, 发现单线态激子的比例为 (22±3)%, 与自旋统计理论得到的 25%相符合. 对于光致发光, 处于基态的电子吸收光子产生跃迁, 根据选择定律, 电子跃迁只能形成单线态激子, 假设形成单线态激子的效率为 η_4, 单线态激子通过辐射跃迁回到基态, 释放出光子, 设发光效率为 η_5, 与电致发光的荧光效率相同, 即 $\eta_5 = \eta_3 < 1$, 则光致发光的内量子效率 $\eta_{PL} = \eta_4\eta_5 = \eta_3\eta_4$. 一般地, $\eta_1 < \eta_4 \approx 1$[15], 则 $\eta_{EL}/\eta_{PL} = \eta_1\eta_2\eta_3/(\eta_3\eta_4) < \eta_2 <$25%. 因此, 人们普遍认为电致发光材料内量子效率的极限为 25%, 或者 $\eta_{EL}/\eta_{PL} <$25%.

但是, 实际上在以上论述中, 没有考虑在电荷复合过程中自旋态的差别, 即电荷分离态 ^{1}P-P 与 ^{3}P-P(电荷分离型激发态) 交换能很小且寿命较长, 从而自旋态之间互相转换可以很容易进行. 这样, 在随后的电荷复合形成激子过程中, 单、三线态激子形成速率是否与自旋有关直接影响内量子效率. 假设单、三线态激子的生成速率分别为 σ_S、σ_T, 它们的自旋多重度分别为 1 和 3, 并且假定电荷分离态的自旋–轨道耦合过程足够快的话, 帅志刚等提出以下关系式: $\eta_2 = \dfrac{\sigma_S}{\sigma_S + 3\sigma_T}$[13]. 假如激子的形成率与自旋无关, $\sigma_S = \sigma_T$, 则 η_2 为 25%. 由于 $\eta_1 < 1$, $\eta_3 < 1$, 因此 $\eta_{EL} < \eta_{max} = \eta_2 =$25%, 可以回到自旋统计的极限. 但是, 假如 $\sigma_S > \sigma_T$, 则 $\eta_2 >$ 25%, 超过自旋统计极限.

聚合物为材料的发光器件能否突破 25%的极限仍然是个有激烈争论的问题[16]. 最早, Cao 等[17]将共轭聚合物与有效电子传输材料共混, 改善电子的注入和传输性能, 大大地提高了器件的量子效率, 得到电致发光与光致发光内量子效率之比, 即 $\eta_{EL}/\eta_{PL} \approx$50%. Wohlgenannt 等[18]应用 CWPA (continuous wave photoinduced absorption) 和 PADMR (photoinduced absorption detected magnetic resonance) 技术进行测量, 能直接得到单、三线态激子生成速率比 σ_S/σ_T. 他们研究了一系列共轭聚合物. 结果表明, 对于这些聚合物 $\sigma_S/\sigma_T > 1$, 可见 η_2, 即 η_{max} 大于 25%. Wilson 等[19]研究发现, 对于含金属铂的聚合物, 其 σ_S/σ_T 高达 (57±4)%, 说明激

子的生成速率与自旋相关, 并且有利于单线态激子的产生; 而对于聚合物的单体, 其 σ_S/σ_T 为 (22±1)%, 与自旋统计理论吻合, 即对于小分子, 激子的形成与自旋无关. 但由于有金属原子诱导自旋轨道耦合, 所得到的结果并不能直接说明问题. Wohlgenannt 等[20]进一步研究了共轭聚合物中激子生成速率比与共轭长度的关系. 结果表明, $r^{-1}(r=\sigma_S/\sigma_T)$ 与 CL^{-1}(CL 为有效共轭长度) 成线性增加的关系. 相对于有机小分子来说, 聚合物的有效共轭长度更长, 激子生成速率比更大, 由其制备的发光器件的内量子效率更高. 理论方面也提出了各种可能的机理, 探讨超过 25%的途径[13,21~24]

前面已经说过, 在电致发光中, 注入的载流子经过迁移、输运, 形成具有一定自旋的松束缚链间极化子, 通过自旋–晶格弛豫不同自旋的极化子很容易相互转化[23~27], 而由松束缚的极化子形成紧束缚的激子相比则要慢很多. Kadashchuk 等[28]测量并计算了单、三线链间极化子的能量, 发现它们能量差很小, 甚至小于 kT. 因此, 当 $\sigma_S > \sigma_T$ 时, 将更有利于单线态激子的产生. 但是, Reufer 等[29]的研究结果表明, 单线态激子的数目不会超过 25%的统计极限. 在此之前, Segal[26]等已经对与自旋相关的激子生成速率的说法提出了质疑. 他们发现, 在实验误差范围内, 共轭聚合物的单、三线态激子生成速率是一样的, 因此, 其内量子效率不会超过 25%. 因此, 关于聚合物电致发光器件的内量子效率能否超过 25%还存在争论. Meulenkamp 等[30]使用一种新型的空穴注入层得到内量子效率超过 60%的纯高分子发光器件, 这是实验中从高分子器件直接证明高分子发光器件的内量子效率能超过 25%的自旋统计极限的典型例子. 我们从单、三线态激子能量的角度出发, 研究了一系列共轭聚合物的单、三线态激子生成速率比, 从而来衡量聚合物电致发光器件的效率. 下面具体介绍一下这方面的工作[31].

根据前面的介绍, 电致发光器件的内量子效率由三个过程来共同决定. 通过改善传输材料, 可以使正、负载流子输运达到平衡, 尽可能地提高第一个过程的效率. 目前我们暂时不考虑荧光效率, 只考虑第二个过程, 即松束缚的极化子形成紧束缚的单、三线态激子的过程, 此过程对电致发光器件的内量子效率起到决定性的作用. 根据费米黄金准则, 即一阶含时微扰, 松束缚的极化子形成紧束缚的单、三线态激子的概率为

$$p = \left| \frac{\langle i | H' | f \rangle \sin(\omega_{fi} t/2)}{E_i - E_f} \right|^2 \tag{14.12}$$

则紧束缚的单、三线态激子的生成速率为

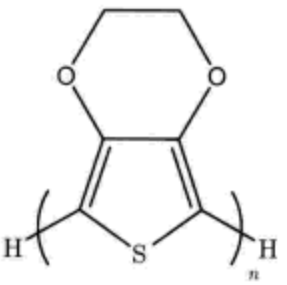
$$\sigma = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{|\langle i | H' | f \rangle|^2 \sin(\omega_{fi} t)}{2\hbar E_{fi}} \tag{14.13}$$

式中：H' 为微扰算符; $|i\rangle$ 为初态, 即松束缚的极化子; $|f\rangle$ 为末态, 即紧束缚的单、三线态激子; E_i 和 E_f 分别为初态和末态的能量; ω_{fi} 为 $(E_f - E_i)/\hbar$. 我们也采用了这种方法计算了在电场作用下激子生成速率[32]. 对于紧束缚的单线态激子, $E_b^{\mathrm{S}} = E_i - E_f$ 即为激子束缚能 (exciton binding energy); 对于紧束缚的三线态激子 $E_b^{\mathrm{T}} = E_i - E_f = E_b^{\mathrm{S}} + \Delta E_{\mathrm{ST}}$, 其中 ΔE_{ST} 为单、三线态之间的能量差. 初态难以确定, 一直是人们争论的问题, 目前尚无定论[33]. 基于第一性原理的密度泛函计算表明材料的形态、链间排列及相互作用对激子束缚能都有很大的影响[34]. 为了简化计算, 假设对于我们所研究的聚合物, E_b^{S} 均为 0.5 eV, 则单、三态激子生成速率比简化为

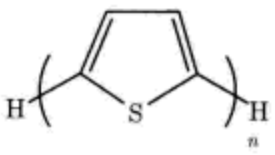
$$r_{\mathrm{S/T}} = \frac{\sigma_{\mathrm{S}}}{\sigma_{\mathrm{T}}} = \frac{E_b^{\mathrm{T}}}{E_b^{\mathrm{S}}} = \frac{E_b^{\mathrm{S}} + \Delta E_{\mathrm{ST}}}{E_b^{\mathrm{S}}} = 1 + 2\Delta E_{\mathrm{ST}} \tag{14.14}$$

对于聚合物, 单、三线态之间的能量差 ΔE_{ST} 也是一个尚未解决的问题. 由于在有机聚合物中很难直接观测到磷光, 三线态的结构无法确定. Köhler 等[35]认为共轭聚合物的 ΔE_{ST} 基本上都为 0.6~0.7 eV. Monkman 等[36]采用脉冲辐解 (pulse radiolysis) 技术测量了一系列聚合物的三线态的能量, 他们发现这些聚合物的 ΔE_{ST} 为 0.6~1.0 eV.

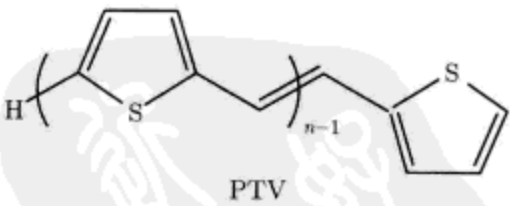
我们研究了一系列共轭聚合物：PEDOT、PTV、PT、PPE、PPV、MEHPPV、mLPPP 和 PFO, 具体的化学结构式如图 14-9 所示.



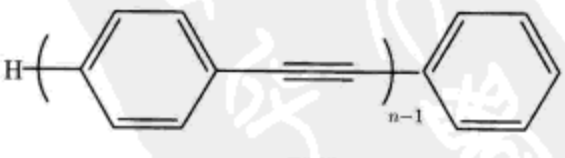
PEDOT



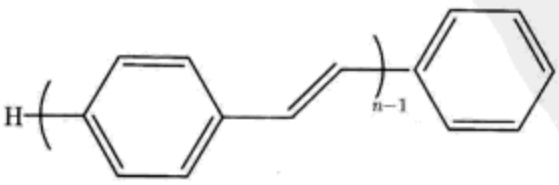
PT



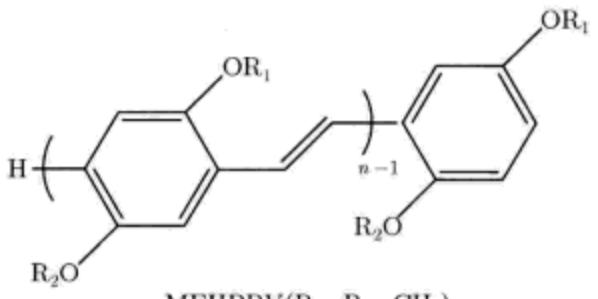
PTV



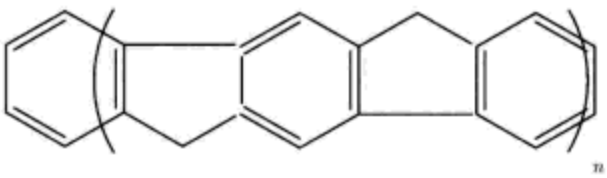
PPE



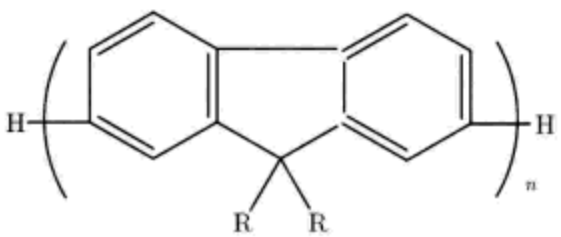
PPV



MEHPPV(R_1=R_2=CH_3)



mLPPP



PFO(R=CH_3)

图 14-9　聚合物 PEDOT、PTV、PT、PPE、PPV、MEHPPV、mLPPP 和 PFO 的结构式, n 表示单体数目

对于聚合物, 长波跃迁能, 即较低的激发态跃迁能与重复单元 n 的倒数之间存在一个简单的半经验方程: $E = c_0 + c(1/n)$ ($\lim_{n\to\infty} E = c_0$)[37]. 因此, 我们通过研究聚合物对应的低聚物 (n=2, 3, 4, 5), 将 E 与 $1/n$ 作图, 外推到 $1/n$= 0, 得到聚合物的跃迁能. 低聚物的稳定结构由 AMPAC/AM1[38]优化得到, 然后采用我们自主实现的 EOM/CCSD/ZINDO 程序计算单、三线激发态的跃迁能. 由于在共轭聚合物中, 成键和反键 π 轨道分别构成了价带和导带, 具有明显的离域性, 电子和空穴易于在导带和价带中传输[39], 因此, 在我们的计算中, 活化空间均为 π 轨道. EOM/CC 方法能很好地处理激发态, 我们已经成功地应用该方法来研究共轭体系的与激发态相关的性质[40].

外推得到的聚合物单、三线态能量以及相应的实验值列于表 14-1 中, 计算值与实验值的偏差约为 0.32 eV, 外推得到的聚合物的单线态能量次序 PEDOT< PTV <PT<MEHPPV<PPV<PPE<mLPPP<PFO 与实验是一致的. 图 14-10 为外推得到的聚合物单、三线态能量与实验结果的比较.

根据计算得到的聚合物单、三线态能量差, 由式 (14.14) 可以计算出聚合物

单、三激子生成速率比. 表 14-2 中列出了各聚合物的单、三激子生成速率比的计算值和实验值[18]. 实验和计算得到的材料和激子生成速率比的依赖关系如图 14-11 所示.

表 14-1 理论计算结合外推所得到的聚合物单线态 (a) 和三线态能级 (b), 并与实验值相比

聚合物	PEDOT	PTV	PT	MEHPPV	PPV	PPE	mLPPP	PFO
计算值 1)	2.09	2.24	2.48	2.66	2.80	3.26	3.27	3.40
实验值 1)	1.60[3)]	1.80[4)]	2.20[5)]	2.48[6)]	2.45[7)]	3.20[8)]	2.72[9)]	3.22[6)]
计算值 2)	0.70	0.91	0.89	1.85	2.05	2.92	2.41	2.36
实验值 2)	—	—	—	1.30[6)]	—	—	2.08[9)]	2.30[6)]

1) 单线态.
2) 三线态.
3) 文献 [41].
4) 文献 [42].
5) 文献 [43].
6) 文献 [37].
7) 文献 [44].
8) 文献 [45].
9) 文献 [46].

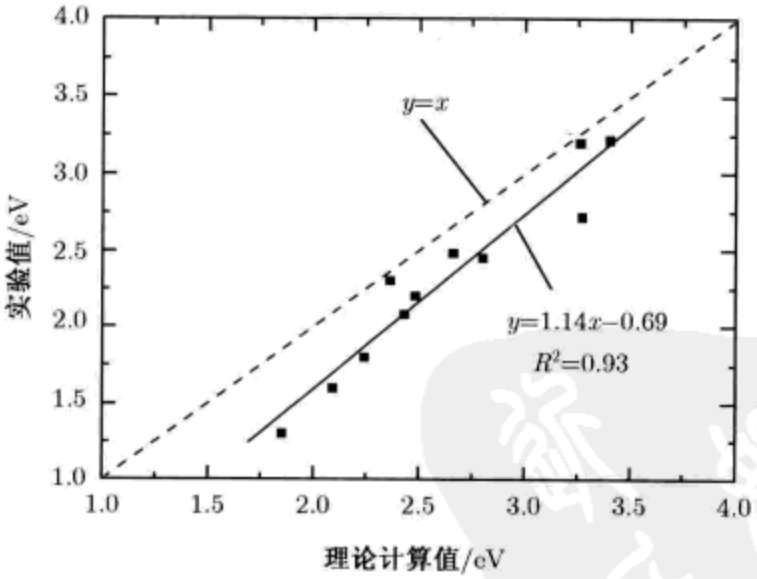


图 14-10 外推得到的聚合物的单、三线态能量与实验结果的比较

表 14-2 计算得到的各聚合物 σ_S/σ_T 以及实验值

聚合物	PEDOT	PTV	PT	MEHPPV	PPV	PPE	mLPPP	PFO
计算值	3.8	3.7	4.2	2.6	2.5	1.7	2.7	3.1
实验值	—	5	4	2.7	2.2	1.8	3.4	4

比较上述结果, 我们可以看到理论计算与实验测量的趋势一致. 由 $\eta_{\max}=\eta_2=\dfrac{\sigma_S}{\sigma_S+3\sigma_T}=\dfrac{\sigma_S/\sigma_T}{\sigma_S/\sigma_T+3}$ 知, σ_S/σ_T 越大, $\eta_{\max}$ 越大. 对于这些聚合物 σ_S/σ_T 均大于

1, 因此, 由它们制备的电致发光器件的内量子效率将超过 25%的自旋统计极限, 因此聚合物电致发光器件在效率方面有极大的优势.

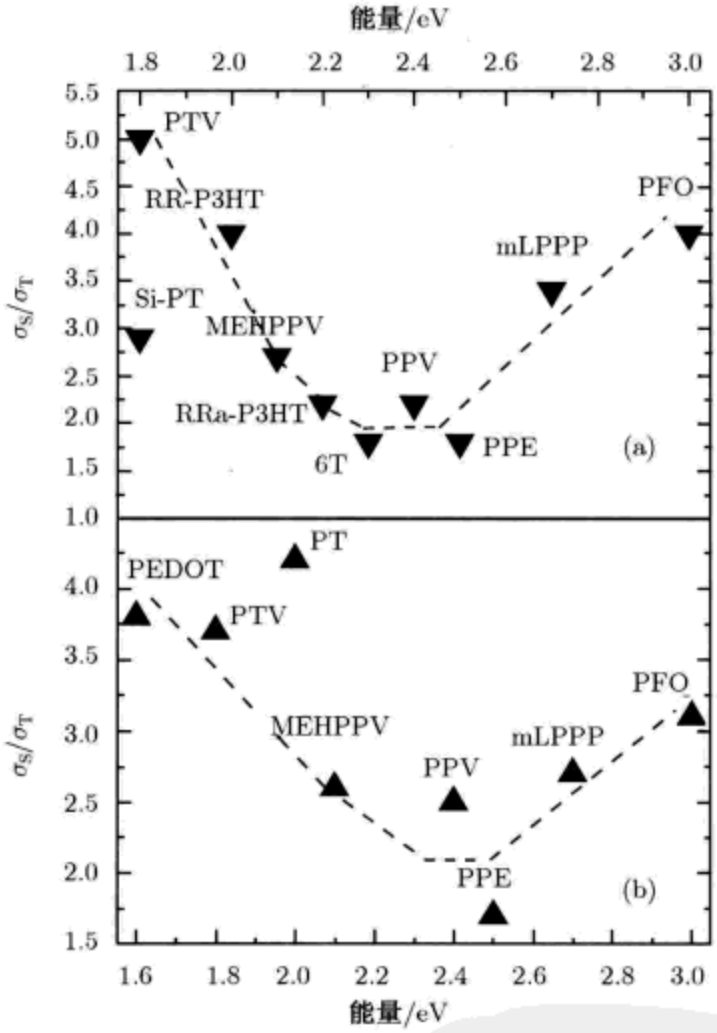


图 14-11　(a) 实验上得到的聚合物的 σ_S/σ_T 与材料的依赖关系[18]; (b) 理论计算得到的聚合物的 σ_S/σ_T 与材料的依赖关系

14.4　预测分子发光效率的理论方法

量子效率 η_{pl} 也是影响有机发光器件发光效率的一个非常重要的因素. 分子的荧光过程可以用简化的 Jablonski 图 (图 14-12) 表示.

14.4.1　理论模型和方法

分子的荧光效率可以表示为

$$\eta_{pl} = \frac{k_r}{k_r + k_{\mathrm{IC}} + k_{\mathrm{ISC}}} \tag{14.15}$$

式中：k_r 为激发态的辐射跃迁速率; k_{IC} 为由于原子核的运动所导致的电子态之间的无辐射跃迁速率, 即从激发态单线态到基态单线态的跃迁速率; k_{ISC} 为由自旋轨道耦合导致的系间窜越速率, 即从可辐射的单线态到无辐射的三线态的速率. 从分子的荧光效率公式很容易看出, 分子的荧光效率实际上就是一个分子激发态的动力学问题, 即体系的第一激发态单线态的自发发射、无辐射跃迁和系间窜越三种过程之间的竞争.

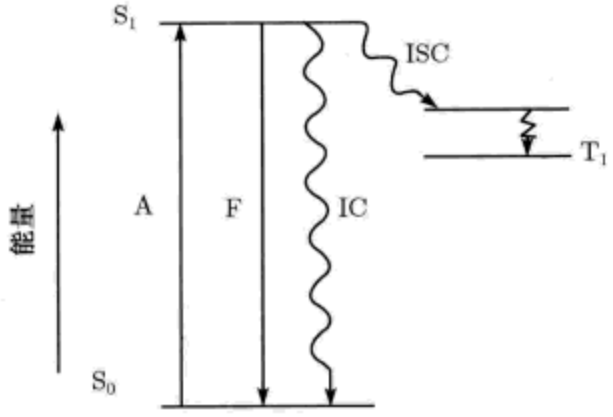


图 14-12 简化的 Jablonski 示意图. A. 光吸收; F. 荧光 (发射); IC. 内转换; ISC. 系间窜越

1. 激发态的辐射跃迁速率 k_r

人们常用的计算激发态的辐射跃迁速率公式是由 Einstein 自发辐射关系[47]得到的

$$k_r = \frac{fE_{fi}^2}{1.499} \tag{14.16}$$

式中：f 为激发态振子强度, 无量纲; E_{fi} 为初态至末态的跃迁能量, 以波数 cm^{-1} 为单位, 这样得到的 k_r 的量纲是 s^{-1}. Einstein 辐射跃迁计算公式适用于二能级体系. 实际上, Einstein 只是唯象地从统计力学细微平衡的角度推导了自发辐射速率与受激辐射的关系. 自发辐射属于量子电动力学范围, 即必须将电磁场量子化, 用谐振子来描述矢势, 谐振子的零点振动导致分子能级间发生自发辐射. 考虑到电子态与振动多能级的耦合, 一个更实际的辐射跃迁速率计算公式是[48]：

$$k_{r(i0\to f)} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\left|M_{if}(0)\right|^2 \sum_a v_{i0\to fa}^3 \left|\int \Theta_{fa}(Q)^* \Theta_{i0}(Q)\mathrm{d}Q\right|^2 \tag{14.17}$$

式中：$v_{i0\to fa}$ 为初态 (通常是第一激发态单线态) 至末态 (通常是基态单线态) 的跃迁能量; M_{if} 为初态至末态的跃迁偶极矩; Θ_{i0} 和 Θ_{fa} 分别为体系初态和末态振动波函数; a 为振动量子数; h 为 Planck 常量; c 为真空中的光速.

假设体系是一系列独立的简谐振子, 则有

$$\Theta_{i0_j} = \prod_j \chi_{i0_j}(Q_j), \quad \Theta_{fa_j} = \prod_j \chi_{fa_j}(Q'_j) \tag{14.18}$$

并且采用下列关系式：

$$\upsilon_{i0\to fa} = \upsilon_{if} + \sum_j a_j \upsilon_j \tag{14.19}$$

和

$$\left|\left\langle \chi_{fa_j} \left| \chi_{i0_j} \right\rangle\right|^2 = \frac{S_j^{a_j}}{a_j!}\mathrm{e}^{-S_j} \tag{14.20}$$

可以得到

$$k_{r(i0\to f)} = \frac{64\pi^4}{h^4c^3}\left|M_{if}(0)\right|^2 \sum_a (\upsilon_{if} + \sum_j a_j\upsilon_j)^3 \prod_j \frac{S_j^{a_i}}{a_j!}\mathrm{e}^{-S_j} \tag{14.21}$$

式中：S_j 为第 j 振动模式的 Huang-Rhys 系数.

这里没有考虑到温度效应, 即处理的是 0K 情况. 如果要考虑温度因素的影响, 就需要对体系初态进行 Boltzmann 热统计分布：

$$P_{ib_k} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_{ib_k}}}{Z_{ik}} \tag{14.22}$$

式中：$Z_{ik} = \sum_{\nu_k=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta E_{i\nu_k}}$ 为初态第 k 个正则模式的配分函数; 定义 $\beta = 1/kT$.

$$\int \chi_{fa}{}^*(Q)\chi_{ib}(Q+D)\mathrm{d}Q = (-1)^{n+m+1}\left(\frac{m!}{n!}\right)^{1/2} S^{(n-m)/2}\mathrm{e}^{-S/2}\frac{1}{n!}L_n^{n-m}(S) \tag{14.23}$$

式中：D 为两个电子态之间的位移向量; n 和 m 分别为 a 和 b 中较大和较小者; $L_n^{n-m}(\xi)$ 为缔合 Laguerre 多项式,

$$L_n^{n-m}(\xi) = (n!)^2 \sum_{r=0}^{m} \frac{(-1)^{m+r+1}\xi^{m+r}}{r!(n-r)!(m-r)!} \tag{14.24}$$

D 与 Huang-Rhys 系数的关系为

$$S = \frac{\omega D^2}{2\hbar} \tag{14.25}$$

把式 (14.22)、式 (14.23) 和式 (14.24) 代入式 (14.17), 即可得到考虑温度效应的辐射跃迁的一般表达式, 即

$$k_{r(i\to f)} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}|M_{if}(0)|^2 \sum_a \sum_b P_{ib}\nu_{ib\to fa}\left|\int \Theta_{fa}(Q)^*\Theta_{ib}(Q)\mathrm{d}Q\right|^2$$

以蒽分子为例, 我们应用 B3LYP/6-31g* 优化基态构型, 并求出所有的振动模式, 然后用时间相关密度泛函理论 (TDDFT/B3LYP/6-31g*) 优化其第一激发态, 并求出振动模式, 通过方程 (14.6) 求出基态与激发态振动模式的位移, 从而求出每个

模式的 Huang-Rhys 系数, 代入方程 (14.17) 便可算出辐射跃迁速率为 3.75×10^7/s. 教科书[49]给出的实验值约为 5×10^7/s. 可见, 辐射过程通过计算化学得到的结果非常合理, 具有预测性.

方程 (14.17) 的局限性在于跃迁元与振子坐标无关. 考虑到电子跃迁积分对正则坐标展开式: $\boldsymbol{M}_{if}(Q)=\boldsymbol{M}_{if}(0)+\sum_r(\partial\boldsymbol{M}_{if}/\partial Q_r)_0Q_r+\cdots$. 式 (14.17) 更适用于跃迁偶极矩较大以及体系初态和末态的几何构型相差不是很大的情况. 对于弱跃迁或者两个电子态的几何构型变化特别大的情况而言, 其电子跃迁积分对正则坐标展开式的零级项可以忽略不计, 而高级项的贡献非常大. 此时方程 (14.17) 就应该改写成

$$k_{r(i0\to f)}=\frac{64\pi^4}{3hc^3}\left|\sum_r(\partial M_{if}/\partial Q_r)_0Q_r\right|^2\sum_a v_{i0\to fa}^3\left|\int\Theta_{fa}(Q)^*\Theta_{i0}(Q)\mathrm{d}Q\right|^2 \tag{14.26}$$

等形式. 对此方程的求解这里不作详细讨论.

2. 内转换 ($S_1\to S_0$) 速率 k_{IC}

无辐射跃迁描述激发能量通过辐射之外的途径而消耗, 比辐射过程复杂. Huang 和 Rhys 早在 1950 年提出了位移谐振子模型[50], 给出无辐射跃迁的基本理论框架. 林圣贤于 1966 年在哥伦比亚大学从事博士后研究期间, 从分子电子激发态–振动耦合的角度给出更加化学的描述, 即在一阶微扰、Born-Oppenheimer(BO) 绝热近似和 Fermi 黄金规则框架下, 将内转换过程速率表示为[51]

$$W_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_v\sum_{v'}P_{iv}\left|\langle\Phi_f\Theta_{fv'}|\,H'_{\mathrm{BO}}\,|\Phi_i\Theta_{iv}\rangle\right|^2\delta(E_{fv'}-E_{iv}) \tag{14.27}$$

即对初态按热分布进行统计平均, 对末态 v' 求和由 δ 函数保证能量守恒. 式中 $|\Phi_i\rangle$ 和 $|\Phi_f\rangle$ 分别为初态和末态的电子波函数, $|\Theta_{iv}\rangle$ 和 $|\Theta_{fv'}\rangle$ 分别为前面已经提到的体系的振动波函数; H'_{BO} 为打破绝热近似的 Born-Oppenheimer 耦合, 即

$$H'_{\mathrm{BO}}\,|\psi_{iv}\rangle=-\hbar^2\sum_l\left|\frac{\partial\Phi_i}{\partial Q_l}\right\rangle\left|\frac{\partial\Theta_{iv}}{\partial Q_l}\right\rangle-\frac{\hbar^2}{2}\sum_l\frac{\partial^2\Phi_i}{\partial Q_l^2}\Theta_{iv} \tag{14.28}$$

式 (14.28) 中的第二项 $\dfrac{\partial^2\Phi_i}{\partial Q_l^2}$ 可以看成电子的动能项, 要远小于第一项. 所以这里我们仅考虑第一项的贡献. 把式 (14.28) 中第一项代入式 (14.27), 并利用 “Condon 近似”, 得到

$$W_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar^2}|R_l(fi)|^2\sum_v\sum_{v'}P_{iv}\left|\left\langle\Theta_{fv'}\,\middle|\,\frac{\partial\Theta_{iv}}{\partial Q_l}\right\rangle\right|^2\delta(E_{fv'}-E_{iv}) \tag{14.29}$$

其中

$$R_l(fi) = -\hbar^2 \left\langle \Phi_f \left| \frac{\partial}{\partial Q_l} \right| \Phi_i \right\rangle \tag{14.30}$$

表示两个电子态的电子波函数之间的耦合, 其计算方法见文献 [52]. 这里为了简化, 只取一个模式 (第 l 个模式) 作为 "提升模式".

在位移谐振子的框架中, 初态和末态的振动模式是相同的, 只是谐振子抛物线的坐标原点不同. 而更一般的形式还应该包括 Duschinsky 转动. 彭谦、帅志刚等推导了一个更广泛适用的无辐射跃迁速率公式, 能够将基态与激发态简振模的不同性考虑进来, 从而更具有预测性. 以下介绍该理论方法.

仍假定电子基态和激发态的核振动波函数是简谐的, 则基态和激发态振动哈密顿为

$$H_g = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} (P_{g_i}^2 + \omega_{g_i}^2 Q_{g_i}^2) \tag{14.31}$$

$$H_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} (P_{e_i}^2 + \omega_{e_i}^2 Q_{e_i}^2). \tag{14.32}$$

式中: $Q_{g(e)_i}$ 和 $P_{g(e)_i}$ 分别为基态或者激发态第 i 个质量权重的正则坐标和动量,

$$Q_{e_i} = \sum_j S_{ij} Q_{g_j} + D_i \tag{14.33}$$

即将激发态抛物面的任一振动模坐标表示为基态抛物面所有振动模坐标的线性组合. 组合系数 S 称为 Duschinsky 转动矩阵[53]; D 是前面提过的基态与激发态抛物线的最低点之间的位移向量. 以两个模为例, 图 14-13 给出了基态与激发态的等能横切面 (椭圆).

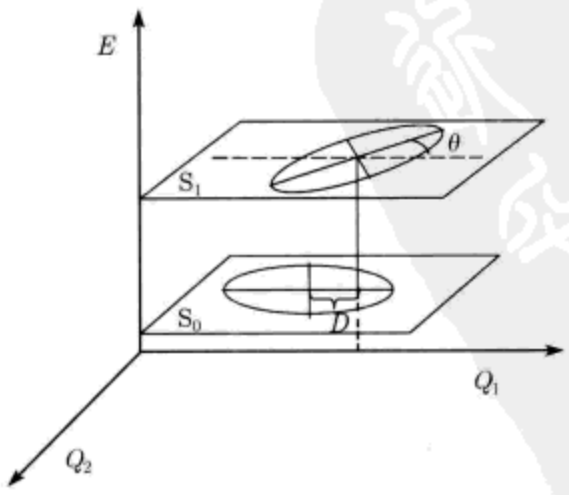


图 14-13　内转换过程中的位移和 Duschinsky 转动的势能面模型, 其中 θ 表示在基态和激发态势能面之间存在 Duschinsky 转动

这时式 (14.29) 可以表示为

$$W_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|R_l(fi)\right|^2\sum_v\sum_{v'}P_{iv}\left|\left\langle\chi_{fv'_l}\left|\frac{\partial}{\partial Q_l}\right|\chi_{iv_l}\right\rangle\right|^2 \times\prod_j{}'\left|\left\langle\chi_{fv'_j}\left|\chi_{iv_j}\right\rangle\right|^2\delta(E_{fv'}-E_{iv}) \tag{14.34}$$

式中：j 为除了第 l 个正则模式之外的所有模式.

将 δ 函数做 Fourier 展开：

$$\begin{aligned}\delta(E_{fv'}-E_{iv})&=\frac{\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_{fv'}-E_{iv})\tau}\\&=\frac{\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\mathrm{e}^{-\mathrm{i}[E_{if}+\sum_j(E^i_{v_j}-E^f_{v'_j})]\tau}\end{aligned} \tag{14.35}$$

式中：$\tau=t/\hbar$; E_{if} 为体系初末电子态势能面最小点之间的能量差; $E^i_{v_j}$ 和 $E^f_{v'_j}$ 分别为初态和末态的各振动态的能量.

核动量算符为

$$P_l=-\mathrm{i}\hbar\frac{\delta}{\delta Q_l} \tag{14.36}$$

所以式 (14.34) 可以写为

$$W_{i\to f}=\frac{1}{\hbar}\left|R_l(fi)\right|^2\frac{1}{\prod_k Z_k}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\tau\frac{1}{\hbar^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}E_{if}\tau}\rho_l(\tau,\beta)\rho_a(\tau,\beta) \tag{14.37}$$

其中

$$\rho_l(\tau,\beta)=\sum_{v_l}\sum_{v'_l}\mathrm{e}^{-\beta E^i_{v_l}}\left|\left\langle\chi_{fv'_l}\left|P_l\right|\chi_{iv_l}\right\rangle\right|^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tau(E^i_{v_l}-E^f_{v'_l})} \tag{14.38}$$

$$\rho_a(\tau,\beta)=\prod_{j\neq l}\sum_{v_j}\sum_{v'_j}\mathrm{e}^{-\beta E^i_{v_j}}\left|\left\langle\chi_{fv'_j}\left|\chi_{iv_j}\right\rangle\right|^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tau(E^i_{v_j}-E^f_{v'_j})} \tag{14.39}$$

对式 (14.38) 进行展开、整理可以得到关联函数：

$$\begin{aligned}\rho_l(\tau,\beta)&=\sum_{v_l}\sum_{v'_l}\mathrm{e}^{-\beta E^i_{v_l}}\left|\left\langle\chi_{fv'_l}\left|P_l\right|\chi_{iv_l}\right\rangle\right|^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tau(E^i_{v_l}-E^f_{v'_l})}\\&=\sum_{v_l}\sum_{v'_l}\mathrm{e}^{-\beta E^i_{v_l}}\left\langle\chi_{iv_l}\right|P_l\left|\chi_{fv'_l}\right\rangle\left\langle\chi_{fv'_l}\right|P_l\left|\chi_{iv_l}\right\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tau(E^i_{v_l}-E^f_{v'_l})}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{v_l}\sum_{v_l'} \langle \chi_{iv_l}| P_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau E^f_{v_l'})} \left|\chi_{fv_l'}\right\rangle \left\langle \chi_{fv_l'}\right| P_l \mathrm{e}^{-(\beta-\mathrm{i}\tau)E^i_{v_l}} |\chi_{iv_l}\rangle \\
&= \sum_{v_l}\sum_{v_l'} \langle \chi_{iv_l}| P_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H^l_f} \left|\chi_{fv_l'}\right\rangle \left\langle \chi_{fv_l'}\right| P_l \mathrm{e}^{-(\beta-\mathrm{i}\tau)H^l_i} |\chi_{iv_l}\rangle \\
&= \sum_{v_l} \langle \chi_{iv_l}| P_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H^l_f} P_l \mathrm{e}^{-(\beta-\mathrm{i}\tau)H^l_i} |\chi_{iv_l}\rangle \\
&= \mathrm{Tr}\left(P_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H^l_f} P_l \mathrm{e}^{-(\beta-\mathrm{i}\tau)H^l_i}\right)
\end{aligned} \tag{14.40}
$$

对式 (14.39) 做同样的处理也可以得到

$$
\rho_a(\tau,\beta) \equiv \mathrm{Tr}(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H^a_f} \mathrm{e}^{-(\beta-\mathrm{i}\tau)H^a_i}) \tag{14.41}
$$

$\rho_l(\tau,\beta)$、$\rho_a(\tau,\beta)$ 称为基态和激发态的热关联函数. 实际上, 式 (14.41) 就是吸收和发射过程中考虑 Duschinsky 转动的 Franck-Condon 因子, 对于谐振子哈密顿, 可应用 Gauss 积分公式给出解析解[54,55]. 但式 (14.40) 包含了核动量算符, 导致了问题的复杂性.

应用关联函数具有很多优点: ① 能够考虑任何数目的正则模式的混合; ② 具有标准的数学形式, 很容易用路径积分进行求解; ③ 式 (14.40) 和式 (14.41) 中振动波函数还可以是非谐振子.

我们把对关联函数在动量表象的求解转化为在坐标表象进行求解. 对于从 S_1 到 S_0 的无辐射跃迁过程, 初态为激发态 S_1 末态为基态 S_0, 所以对式 (14.40) 取遍所有的激发电子态的正则坐标:

$$
\rho_l(\tau,\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\underline{x}' \langle \underline{x}'| P_l \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H^l_g} P_l \mathrm{e}^{-(\beta-\mathrm{i}\tau)H^l_e} |\underline{x}'\rangle \tag{14.42}
$$

其中向量 $\underline{x}'$ 代表激发态 (初态) 的正则坐标 Q_{e_j}. 通过插入三组基态坐标完备基$\underline{y}$、$\underline{z}$、$\underline{w}$和两组激发态的坐标完备基$\underline{x}'$ 和$\underline{y}'$, 式 (14.42) 可以表示为

$$
\begin{aligned}
\rho_l(\tau,\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} &\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}w\mathrm{d}x'\mathrm{d}y' \langle x' \mid x\rangle \langle x| P_l |y\rangle \langle y| \\
&\times \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H^l_g} |z\rangle \langle z| P_l |w\rangle \langle w| y'\rangle \langle y'| \mathrm{e}^{-(\beta-\mathrm{i}\tau)H^l_e} |x'\rangle
\end{aligned} \tag{14.43}
$$

其中核动量矩阵元:

$$
\langle x| P |y\rangle = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x}\delta(x-y) \tag{14.44}
$$

由于简谐振子的实空间本征波函数为

$$
\psi_n(Q) = A_n \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2 Q^2}{2}} H_n(\alpha Q)
$$

其中归一化常数 $A_n=\sqrt{\dfrac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}}$, $\alpha=\dfrac{\omega}{\hbar}$. 因此, 简谐振子在坐标表象中的传播子可如下求得

$$\begin{aligned}\langle x|\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H}\,|y\rangle &=\sum_n\sum_{n'}\langle x\mid n\rangle\langle n|\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H}\,|n'\rangle\langle n'\mid y\rangle\\ &=\sum_n\sum_{n'}\langle x\mid n\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau E_n}\delta_{nn'}\langle n'\mid y\rangle\\ &=\sum_n\langle x\mid n\rangle\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau E_n}\langle n'\mid y\rangle\\ &=\sum_n A_n\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2x^2}{2}}H_n(\alpha x)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau E_n}A_n\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2y^2}{2}}H_n(\alpha y)\\ &=\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\mathrm{i}\hbar\omega\tau}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2-\alpha^2y^2}\sum_n\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\hbar\omega\tau}}{2^n n!}H_n(\alpha x)H_n(\alpha y)\end{aligned}$$

根据 Mebler 公式:

$$\frac{1}{\sqrt{1-a^2}}\exp\left[-\frac{1}{1-a^2}(x^2+y^2-2axy)\right]=\mathrm{e}^{-x^2-y^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n}{2^n n!}H_n(x)H_n(y)$$

可以得到简谐哈密顿的非对角矩阵元 (Gauss 型[56]):

$$\langle x|\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau H}\,|y\rangle=\sqrt{\frac{a(\tau)}{2\pi\mathrm{i}\hbar}}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}b(\tau)(x^2+y^2)-a(\tau)xy\right]\right\}\tag{14.45}$$

其中,

$$a(\tau)=\omega/\sin(\hbar\omega\tau),b(\tau)=\omega/\tan(\hbar\omega\tau)$$

式中: ω_i 为第 i 个正则模式的振动频率.

基态和激发态正则坐标的内积:

$$\langle\underline{x}'|\underline{x}\rangle=\delta[\underline{x}'-(S\underline{x}+\underline{D})]\tag{14.46}$$

注意, δ 函数的导数性质:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta'(x-a)f(x)\mathrm{d}x=-f'(a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta'(a-x)f(x)\mathrm{d}x=f'(a)$$

并且对 δ 函数和其一阶导数求积分则可以得到

$$\begin{aligned}\rho_l(\tau,\beta) = & -\hbar^2\sqrt{\frac{a_{gl}(\tau)}{2\pi\mathrm{i}\hbar}}\sqrt{\frac{a_{el}(\tau,\beta)}{2\pi\mathrm{i}\hbar}} \\ & \times\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x_l\mathrm{d}y_l S_{ll}(b_{g,l}(\tau)x_l - a_{g,l}(\tau)y_l)(b_{e,l}(\tau,\beta)y_l' - a_{e,l}(\tau,\beta)x_l') \\ & \times\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}b_{g,l}(\tau)(x_l^2+y_l^2) - a_{g,l}(\tau)x_l y_l\right]\right\} \\ & \times\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}b_{e,l}(\tau,\beta)(x_l'^2+y_l'^2) - a_{e,l}(\tau,\beta)x_l'y_l'\right]\right\} \end{aligned} \tag{14.47a}$$

$$a_{g,i}(\tau) = \omega_{g,i}/\sin(\hbar\omega_{g,i}\tau), \quad b_{g,i}(\tau) = \omega_{g,i}/\tan(\hbar\omega_{g,i}\tau),$$

$$a_{e,i}(\tau,\beta) = \omega_{e,i}/\sin(\hbar\omega_{e,i}(-\tau-\mathrm{i}\beta)), \quad b_{e,i}(\tau,\beta) = \omega_{e,i}/\tan(\hbar\omega_{e,i}(-\tau-\mathrm{i}\beta))$$

Franck-Condon 因子的关联函数 $\rho_a(\tau,\beta) = \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau_g H_g^a}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tau_e H_e^a}\right)$ 为

$$\begin{aligned}\rho_a(\tau,\beta) = & -\hbar^2\sqrt{\frac{\det(a_{g,j}(\tau))}{(2\pi\mathrm{i}\hbar)^{N-1}}}\sqrt{\frac{\det(a_{e,j}(\tau,\beta))}{(2\pi\mathrm{i}\hbar)^{N-1}}} \\ & \times\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\underline{x}_j\mathrm{d}\underline{y}_j(b_{g,j}(\tau)\underline{x}_j - a_{g,j}(\tau)\underline{y}_j)(b_{e,j}(\tau,\beta)\underline{y}_j' - a_{e,j}(\tau,\beta)\underline{x}_j') \\ & \times\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}b_{g,j}(\tau)(\underline{x}_j^2+\underline{y}_j^2) - a_{g,j}(\tau)\underline{x}_j\underline{y}_j\right]\right\} \\ & \times\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}b_{e,j}(\tau,\beta)(\underline{x}'^2_j+\underline{y}'^2_j) - a_{e,j}(\tau,\beta)\underline{x}'_j\underline{y}'_j\right]\right\} \end{aligned} \tag{14.47b}$$

式中：$\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 分别为对角元为 $a_{g(e),j}(\tau)$ 和 $b_{g(e),j}(\tau)$ 的对角矩阵, 形式上没有第 i 模式的信息.

式 (14.47a) 和式 (14.47b) 两者相乘, 则得到总的关联函数：

$$\begin{aligned}\rho_{\mathrm{total}}(\tau,\beta) = & \rho_l(\tau,\beta)\rho_a(\tau,\beta) \\ = & \sqrt{\frac{\det(\boldsymbol{a}_g(\tau))\det(\boldsymbol{a}_e(\tau,\beta))}{(2\pi\mathrm{i}\hbar)^{2N}}}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\underline{x}\mathrm{d}\underline{y}\boldsymbol{S}_{ll}(b_{g,j}(\tau)x_l - a_{g,l}(\tau)y_l) \\ & \times[b_{e,l}(\tau,\beta)\boldsymbol{S}_l^{\mathrm{T}}\underline{y} - a_{e,l}(\tau,\beta)\boldsymbol{S}_l^{\mathrm{T}}\underline{x} + (b_{e,l}(\tau,\beta) - a_{e,l}(\tau,\beta))\boldsymbol{D}_l] \\ & \times\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}(\underline{x}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{B}\underline{x} + \underline{y}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{B}\underline{y}) - \underline{x}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{A}\underline{y} + \boldsymbol{D}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{E}S(\underline{x}+\underline{y}) + \boldsymbol{D}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{E}D\right]\right\} \end{aligned} \tag{14.48}$$

式中：$\boldsymbol{S}_l^{\mathrm{T}}$ 为一个向量, 表示 $\boldsymbol{S}$ 矩阵的第 l 行; $\boldsymbol{A}(\tau,\beta) = \boldsymbol{a}_g(\tau) + \boldsymbol{S}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{a}_e(\tau,\beta)\boldsymbol{S}$; $\boldsymbol{B}(\tau,\beta) = \boldsymbol{b}_g(\tau) + \boldsymbol{S}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{b}_e(\tau,\beta)\boldsymbol{S}$; $\boldsymbol{E}(\tau,\beta) = \boldsymbol{b}_e(\tau,\beta) - \boldsymbol{a}_e(\tau,\beta)$; $\boldsymbol{a}_{g(e)}$ 和 $\boldsymbol{b}_{g(e)}$ 是对角元为 $\boldsymbol{a}_{g(e)}(\tau(\tau,\beta))$ 和 $\boldsymbol{b}_{g(e)}(\tau(\tau,\beta))$ 的对角矩阵, 包括了所有模式的信息.

方程 (14.48) 虽然复杂, 但实际上可以分解为 Gauss 积分及其导数的问题. 将矩阵维数扩大, 定义下列几组新的向量和矩阵 $(2N \times 2N)$:

$$z = (x, y);$$

$$\underline{\boldsymbol{H}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \boldsymbol{b}_g(\tau)_l \boldsymbol{E}(\tau,\beta)_l \boldsymbol{D}_l \\ 0 \\ \cdot \\ 0 \\ -\boldsymbol{a}_g(\tau)_l \boldsymbol{E}(\tau,\beta)_l \boldsymbol{D}_l \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}_{2N}, \quad \underline{G} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ -\boldsymbol{a}_e(\tau,\beta)_l \boldsymbol{b}_g(\tau)_l \boldsymbol{S}_l^{\mathrm{T}} & \boldsymbol{b}_g(\tau)_l \boldsymbol{b}_e(\tau,\beta)_l \boldsymbol{S}_l^{\mathrm{T}} \\ 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ \boldsymbol{a}_g(\tau)_l \boldsymbol{a}_e(\tau,\beta)_l \boldsymbol{S}_l^{\mathrm{T}} & -\boldsymbol{a}_g(\tau)_l \boldsymbol{b}_e(\tau,\beta)_l \boldsymbol{S}_l^{\mathrm{T}} \\ 0 & 0 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{pmatrix}_{2N\times 2N}$$

$$\boldsymbol{K} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{B} & -\boldsymbol{A} \\ -\boldsymbol{A} & \boldsymbol{B} \end{pmatrix}_{2N\times 2N}, \quad \boldsymbol{F} = \left(D^{\mathrm{T}}\boldsymbol{E}\boldsymbol{S}, D^{\mathrm{T}}\boldsymbol{E}\boldsymbol{S}\right)_{2N}, \quad \underline{\boldsymbol{z}}^{\mathrm{T}} = (\underline{\boldsymbol{x}}^{\mathrm{T}}, \underline{\boldsymbol{y}}^{\mathrm{T}})$$

把新的向量和矩阵代入式 (14.49), 运用 Gauss 积分及其导数形式直接求解即可得到

$$\begin{aligned} \rho_{\mathrm{total}}(\tau,\beta) = & \sqrt{\frac{\det(\boldsymbol{a}_g)\det(\boldsymbol{a}_e)}{\det K}} S_{ll} \\ & \times \left\{ -\mathrm{i}\hbar[(\mathrm{tr}(\boldsymbol{G}\boldsymbol{K}^{-1})] + \boldsymbol{H}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}^{-1}\boldsymbol{F} - (\boldsymbol{K}^{-1}\boldsymbol{F})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{G}(\boldsymbol{K}^{-1}\boldsymbol{F}) \right\} \\ & \times \exp\left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[-\frac{1}{2}\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}^{-1}\boldsymbol{F} + \underline{D}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{E}\underline{D} \right] \right\} \end{aligned} \tag{14.49}$$

此时无辐射跃迁速率的最后形式可以表示为

$$W_{i\to f} = \frac{1}{\hbar}\left|R_l(fi)\right|^2 \frac{1}{\prod\limits_k Z_{ik}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta E\tau} \frac{1}{\hbar^2} \rho_{\mathrm{total}}(\tau,\beta) \tag{14.50}$$

从而通过求解矩阵运算, 做时间数值积分, 就可以得到任何数目的正则模式的 Duschinsky 混合的无辐射跃迁速率. 不过, 最后在处理对时间的数值积分时, 如果激子–振动耦合较弱, 则积分发散, 需要引入短时近似.

作为一个简单的验证, 我们先考虑一种简单情况, 即忽略 Duschinsky 转动效应 (文献 [51] 已给出解析解). 采用和文献 [51] 中相同的近似: ① 忽略 Duschinsky 转动, 即 $S_{ij} = \delta_{ij}$; ② 假定提升模式的位移为零, 即 $D_l = 0$; ③ 近似 $\hbar\omega_l/kT \gg 1$. 这

时方程无辐射跃迁速率方程 (14.51) 可以化简为

$$W_{i\to f}=\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\omega_l}{2\hbar}\left|R_l(fi)\right|^2\right)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t \times\exp\left\{\mathrm{i}(\omega_{fi}t+\omega_l t)-\sum_j \mathrm{HR}_j[(2\bar{n}_j+1)-\bar{n}_j\mathrm{e}^{-\mathrm{i}t\omega_j}-(\bar{n}_j+1)\mathrm{e}^{\mathrm{i}t\omega_j}]\right\} \tag{14.51}$$

式中：HR_j 为第 j 个模式的 Huang-Rhys 系数 $\mathrm{HR}_j=\dfrac{D_j^2\omega_j}{2\hbar}$; $\bar{n}_j$ 为第 j 个模式的平均声子数, $\bar{n}_j=(\mathrm{e}^{\hbar\omega_j\beta}-1)^{-1}$. 简化后的式 (14.51) 完全回归到文献 [51] 中的无辐射跃迁速率. 另外, 数值计算了乙烯 $^1\mathrm{B}_{1\mathrm{u}}\to{}^1\mathrm{A}_\mathrm{g}$ 无辐射跃迁速率及速率与温度的依赖关系. 其数值结果与文献 [51] 中提供的数值结果符合得很好, 详见文献 [52].

3. 系间窜越 ($\mathrm{S}_1\to\mathrm{T}_1$) 速率 k_{ISC}

k_{ISC} 是由自旋轨道耦合导致的系间窜越速率. 此过程是自旋禁阻的, 所以只有 $\hat{H}'_{SO}$ 起作用：

$$W_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_v\sum_{v'}P_{iv}\left|\langle\Phi_f\Theta_{fv'}|\,\hat{H}'_{SO}\,|\Phi_i\Theta_{iv}\rangle\right|^2\delta(E_{fv'}-E_{iv}) \tag{14.52}$$

采用 “Condon 近似”, 式 (14.52) 可以化简为

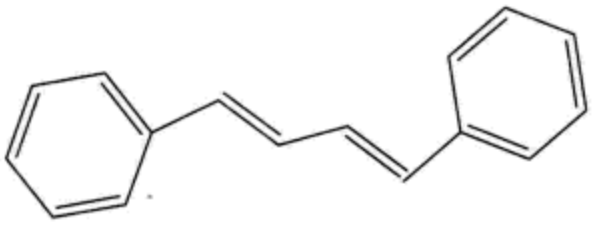
$$W_{i\to f}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\Phi_f|\,\hat{H}'_{SO}\,|\Phi_i\rangle\right|^2\sum_v\sum_{v'}P_{iv}\left|\langle\Theta_{fv'}|\;\Theta_{iv}\rangle\right|^2\delta(E_{fv'}-E_{iv}) \tag{14.53}$$

方程 (14.53) 形式上非常类似于电荷或能量转移过程或前面讲述的内转换过程的跃迁速率方程. $\left|\langle\Phi_f|\,\hat{H}'_{SO}\,|\Phi_i\rangle\right|$ 是电子自旋轨道耦合部分, 一些量化软件像 GAMESS[57]等对此都可以求解. 剩余部分就是前面提到的 “Frank-Condon” 因子, 很容易求解, 这里不再赘述.

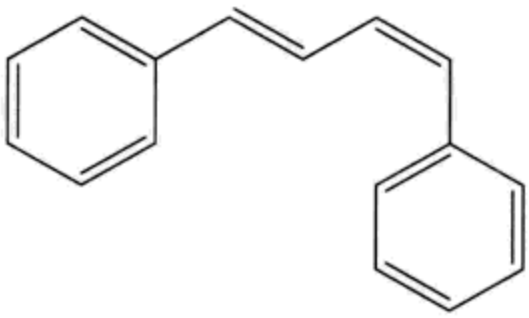
14.4.2　算例及应用

1. 1,4- 二苯丁二烯

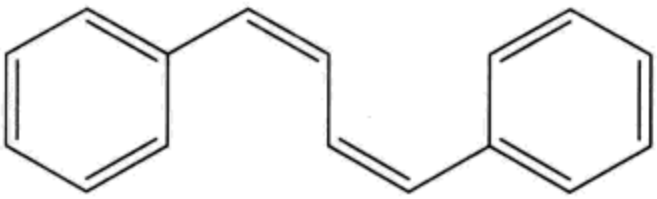
为了检测理论模型及方法的可靠性, 我们先对人们熟知的 1, 4- 二苯丁二烯 (1, 4-diphenylbutadienes, 1, 4-DPB) 的三个同分异构体 (图 14-14) 的光物理性质进行考查.



tt-DPB



ct-DPB



cc-DPB

图 14-14 1, 4-DPB 的三个同分异构体的分子结构

在密度泛函理论 (DFT/B3LYP/6-31g* 和 TDDFT/B3LYP /6-31g*) 水平上优化了三个化合物的基态构型和激发态构型, 计算了激发态的耦合强度、基态和激发态的振动频率及其正则模式. 计算均由量化软件 TURBOMOLE 程序包[12]完成; 化合物两个电子态的正则模式之间的位移向量和 Duschinsky 转动矩阵由 DUSHIN 程序包[58]计算得到. 电子耦合部分在 TDDFT/B3LYP /6-31g* 水平上用 Gaussian03 程序包[11]完成. 辐射跃迁速率由 SB 方程计算得到.

在表 14-3 和表 14-4 中比较了三个 DPB 化合物的理论计算值与实验值. 无辐射跃迁速率公式考虑了所有扭转模式, 因此, 由此得到的无辐射跃迁量子效率应该相当于文献 [59] 中阐述的两类量子产率 (内转换和扭转) 之和. 由于文献 [59] 测定的系间窜越速率非常小, 所以这里不做计算. 表 14-3 和表 14-4 中的数据显示, 辐射跃迁速率、无辐射跃迁 (内转换) 速率及其光物理过程的量子产率的理论计算值与现有的实验数据吻合得非常好, 而且还填补了 ct- 和 cc-DPB 的辐射跃迁和无辐射跃迁速率等一部分实验空白. 这从另一个方面又验证了彭谦、帅志刚等发展的无辐

射跃迁理论公式.

表 14-3　DPB 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁速率和 300 K 的无辐射跃迁速率的计算值与实验值

	k_r/s^{-1}	k_{nr}/s^{-1}
trans, trans-DPB	9.58×10^8	1.19×10^9
	$(1.4\times10^8 \sim 9.00\times10^8)^{1)}$	$(0.6\times10^9 \sim 6.2\times10^9)^{3)}$
	$(5\times10^8 \sim 7\times10^8)^{2)}$	$(0.8\times10^9 \sim 1.8\times10^9)^{4)}$
cis, trans-DPB	6.64×10^8	2.84×10^{12}
cis, cis-DPB	7.74×10^8	9.16×10^{11}

1) 文献 [60a, b, c], 在各种 alkane 和 perfluoroalkane 溶液中测定.
2) 文献 [61], 其测定溶液为 3-methylpentane.
3) 文献 [60a].
4) 文献 [60b].

表 14-4　三个 DPB 的量子产率的计算值与实验值比较

	tt-DPB	ct-DPB	cc-DPB
荧光量子产率	0.44	2.34×10^{-4}	8.44×10^{-4}
	$(0.42)^{1)}$	$(< 10^{-3})^{3)}$	$(<10^{-3})^{3)}$
内转换量子产率	0.56	1.00	1.00
	$(0.22+0.34)^{3)}$	$(0.16+0.84)^{3)}$	$(0.20+0.80)^{3)}$
系间窜越量子产率	NA	NA	NA
	$(0.02)^{2)}$	$(<0.01)^{3)}$	$(0.01)^{3)}$

1) 文献 [61].
2) 文献 [62].
3) 文献 [59] 中估计的扭转量子产率＋内转换量子产率.
注：括号内为实验值.

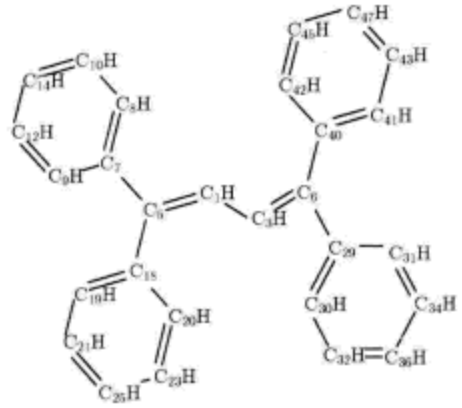
三个同分异构体的光物理性质比较：① 三个化合物的辐射跃迁速率几乎相同; ② *trans, trans*-DPB 的内转换速率远远小于*cis, trans*- 和*cis, cis*-DPB 的内转换速率. 造成前者与后两者不同的无辐射跃迁过程的原因为：① *trans, trans*-DPB 的基态和激发态的几何构型几乎都是平面的. 而另外两个化合物无论是基态还是激发态, 几何构型都是非平面的, 表明其双键和苯环发生很大的扭转; ② *cis, trans*-DPB 和*cis, cis*-DPB 都具有很大的 Huang-Rhys 系数, 前者是 3.6, 后者是 5.1, 这些模式均对应于低频模式苯环的扭转; 而*trans, trans*-DPB 的 Huang-Rhys 系数非常小, 最大只有 0.38. 此结果同样表明, 苯环和双键的扭转对无辐射跃迁 (内转换) 过程产生了很大的影响, 大大加快了无辐射跃迁过程.

2. 1, 2, 3, 4- 四苯 -1, 3 - 丁二烯 (1, 2, 3, 4-tetraphenyl-1, 3-butadienes)——聚集诱导发光 (AIE) 现象的理论解释

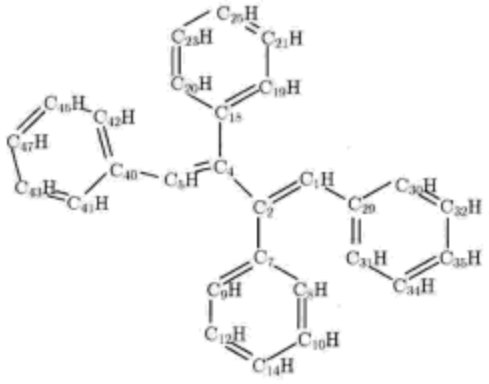
由于在有机电子学与光电子学及生物探针方面的潜在应用, 发展有效的发光材料越来越引起人们的关注. 但是, 通常情况下有机发光材料在溶液中会有很高的

荧光量子效率, 而在制成薄膜器件后荧光效率会大大减小. 这种现象的发生对有机光电子器件的发展来说无疑是一个重要的制约因素. 近几年, 唐本忠、朱道本等发现, 通过特殊的分子设计, 聚集不仅不会猝灭荧光, 还能极大地增强荧光. 如硅烷分子和 1,2,3,4- 四苯环丁二烯等一系列化合物, 在溶液状态下, 几乎没有荧光, 但在固态, 或者在溶液中再沉淀, 或者增加溶液的黏度, 或者降低温度等, 都能使荧光得到极大程度地增强, 甚至达到 100%. 这就是所谓的 "聚集诱导发光" (aggregation induced emission, AIE) 现象. 这些结果引起了学术界的广泛兴趣, 并预示着广阔的应用前景. 这里通过激发态微观过程的理论计算对 1,2,3,4- 四苯环丁二烯的聚集增强荧光现象给出解释.

cis, cis-1,2,3,4- 四苯环丁二烯 (1, 2, 3, 4-TPBD) 和 1, 1, 4, 4- 四苯环丁二烯 (1, 1, 4, 4-TPBD) 的分子结构简式如图 14-15 所示. 1, 2, 3, 4-TPBD 具有 AIE 现象[63]. 1, 1, 4, 4-TPBD 不具有 AIE 现象, 无论在有机溶剂中或是固体下都能发出很强的荧光.



1, 1, 4, 4-TPBD



1, 2, 3, 4-TPBD

图 14-15 *cis, cis*-1, 2, 3, 4- 四苯环丁二烯 (1, 2, 3, 4-TPBD) 和 1, 1, 4, 4- 四苯环丁二烯 (1, 1, 4, 4-TPBD) 的分子结构

化合物的电子结构计算是在密度泛函理论 (DFT/B3LYP/6-31g* 和 TDDFT/B3LYP /6-31g*) 水平上, 由 TURBOMOLE 程序包完成. 电子耦合部分在半经验 INDO/MRDCI 水平上完成. 采用 SB 方程计算得到的 1, 2, 3, 4-TPBD 和 1, 1, 4, 4-TPBD 的辐射跃迁速率分别是 4.80×10^8/s 和 3.92×10^8/s.

分子激发态的衰减过程通常有下列几种: 自发发射跃迁、电子能量转化为核的运动的无辐射跃迁过程, 或者溶剂化效应引起的电荷转移的光异构化 (k_{CT}) 过程.

简单地从结构上看两个化合物比较类似于四苯乙烯 (tetraphenylethylene, TPE). Wiersma 及合作者通过超快光谱测定激发态的能量耗散过程, 对 TPE 激发态衰减过程做了很好的研究[64]. 得出了 k_{CT} 途径的结论: 在溶液中看不到 TPE 的荧光现象, 主要是由于扭转诱导, 分子在激发态势能面上发生了电荷分离, 在一个正则相

交的交叉点从第一激发态单线态变为一个基态势能面上的两性离子. 如果本章所研究的这两个化合物遵循 TPE 在溶液中的发光机理, 那么 1, 1, 4, 4-TPBD 在溶液中就不能发光. 但是, 事实上 1, 1, 4, 4-TPBD 在溶液中会有很强的荧光. 因此 k_{CT} 途径无法解释 1, 2, 3, 4-TPBD 和 1, 1, 4, 4-TPBD 两个同分异构体具有不同光物理性质的现象. 同时, 两个化合物的辐射跃迁速率的微小差异也不足以解释它们具有如此不同的光物理性质.

通常情况下, 刚性平面分子激发态动力学过程是辐射跃迁过程和系间窜越过程的竞争过程, 分子在低温下将表现出很强的磷光现象, 例如蒽. 而对于柔性分子, 激发态的能量很容易通过分子的振动所耗散, 使内转换过程急剧加快, 以致系间窜越过程无法与之竞争. 此时, 化合物是否发光问题则转化为辐射跃迁与内转换过程之间的竞争. 1, 2, 3, 4-TPBD 和 1, 1, 4, 4-TPBD 都是比较柔性的化合物, 在低温下也只能观察到很强的荧光, 证明其发光机理属于后者. 因此, 本章着重于对两个化合物的无辐射跃迁 (内转换) 过程进行比较性研究.

表 14-5 列出了两个化合物从基态到激发态几何构型的主要变化: ① 两个化合物均发生了苯环的扭转, 在 1, 2, 3, 4-TPBD 中大约为 30°, 在 1, 1, 4, 4-TPBD 中大约为 20°; ② 1, 2, 3, 4-TPBD 中, 中心丁二烯骨架在两个电子态下都是非平面的, 二面角由基态的 167° 变到激发态的 145°; 而在 1, 1, 4, 4-TPBD 中无论是基态还是激发态都是平面的. 以上两个化合物几何构型变化的差异、化合物的两个电子态的势能面形状的改变, 预示着两个分子的激发态动力学过程将有所不同.

Huang-Rhys 系数表征了分子的两个电子态之间的振动量子数变化, 是确定无辐射跃迁过程的一个非常重要物理量. 两个化合物的 Huang-Rhys 系数情况如图 14-16 所示. 由图 14-16 看出: ① 两个化合物具有较大 (> 1.0)Huang-Rhys 系数的模式均出现在低频模式区域; ② 1, 2, 3, 4-TPBD 的最大的 Huang-Rhys 系数是 47.7, 远远大于 1, 1, 4, 4-TPBD 的 12; ③ 两个化合物的双键伸缩振动模式 (1, 2, 3, 4-TPBD: 1554.8 cm^{-1} 和 1, 1, 4, 4-TPBD: 1572.0 cm^{-1}) 的 Huang-Rhys 系数分别为 0.41 和 0.33. 因此, Huang-Rhys 系数的数据特征预示了 DRE 一般发生在低频模式区域.

考查化合物的重整能得知: ① 1, 2, 3, 4-TPBD 总的重整能为 8528 cm^{-1}, 而 1, 1, 4, 4-TPBD 总的重整能为 4114 cm^{-1}; ② 1, 2, 3, 4-TPBD 中, 低频 (<100 cm^{-1}) 模式的重整能占总重整能的 50%, 而 1, 1, 4, 4-TPBD 中低频模式的贡献仅有 37%; ③ 在两个化合物中分别仅有一个高频模式 (双键的伸缩振动) 的重整能比较大.

Huang-Rhys 系数数据和重整能数据特征表明, 1, 2, 3, 4-TPBD 的低频模式在电子态跃迁过程中具有强烈的电子–振动耦合. 另外, 1, 2, 3, 4-TPBD 中低频模式的 Duschinsky 转动矩阵元素几乎都是非零的, 表明其低频模式的混合程度非常大. 这些结果也预示着 DRE 在 1, 2, 3, 4-TPBD 的无辐射跃迁中将起到非常重要的作

用. 两者也有一个共同之处, 即在高频 (1500 cm^{-1} 附近), 存在一个振动模具有显著的 Huang-Rhys 系数和重整能, 这是共轭体系中常见的双键伸缩模. 该模式在聚乙炔的孤子理论中起到最关键的作用. 将该模式作为无辐射跃迁公式中的 "提升模式". 在 1, 2, 3, 4-TPBD 和 1, 1, 4, 4-TPBD 中 $\langle \Phi_f | \partial/\partial Q_{fl} | \Phi_i \rangle$ 的计算值分别是 0.1621 a.u. 和 0.2829 a.u..

表 14-5 两个化合物从 S_0 到 S_1 的主要结构变化、键长 (Å) 和二面角 (°)

		S_0	S_1
1, 2, 3, 4-TPBD	L (C1—C2)	1.3660	1.4191
	L (C4—C5)	1.3660	1.4198
	L (C4—C2)	1.4872	1.4428
	L (C1—C29)	1.4705	1.4334
	L (C5—C40)	1.4705	1.4330
	L (C2—C7)	1.4984	1.4812
	L (C4—C18)	1.4984	1.4809
	D (C1—C2—C4—C5)	−167.17	−145.42
	D (C2—C1—C29—C31)	21.01	15.73
	D (C1—C2—C7—C9)	70.29	38.01
	D (C5—C4—C18—C20)	70.42	37.77
	D (C4—C5—C40—C42)	20.99	16.63
1, 1, 4, 4-TPBD	L (C1-C5)	1.3687	1.4308
	L (C3-C6)	1.3687	1.4310
	L (C4—C2)	1.4463	1.3972
	L (C5—C7)	1.4872	1.4592
	L (C6—C29)	1.4872	1.4592
	L (C5—C18)	1.4950	1.4647
	L (C6—C40)	1.4950	1.4647
	D (C5—C1—C3—C6)	−180.00	−179.22
	D (C1—C5—C7—C8)	−30.52	−23.76
	D (C1—C5—C18—C20)	−58.46	−38.12
	D (C3—C6—C40—C42)	58.43	37.87
	D (C3—C6—C29—C30)	30.53	23.82

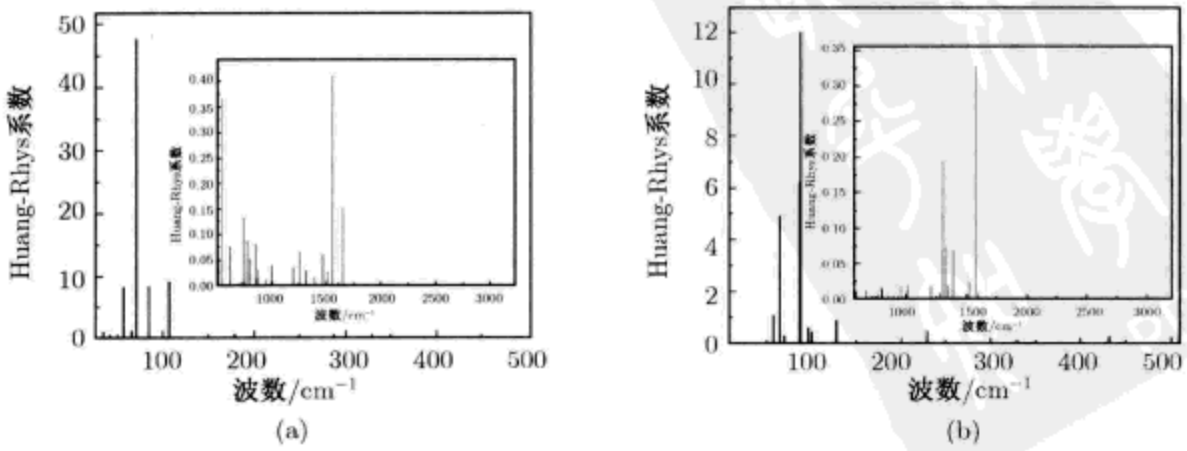


图 14-16 计算得到的 1, 2, 3, 4-TPBD (a) 和 1, 1, 4, 4-TPBD (b) 的 Huang-Rhys 系数

图 14-17 描绘了 1, 2, 3, 4-TPBD 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 无辐射跃迁速率与温度的关系. 由图 14-17 可知, 温度从 70 K 升高到 300 K, 如果考虑了 DRE 效应, 1, 2, 3, 4-TPBD 无辐射跃迁速率增加了 700 倍; 而忽略 DRE 效应, 仅仅增加 7 倍左右. 实验上化合物的 PL 光谱图显示, 温度降低到 77 K 时其发光强度提高了近 3 个数量级[63]. 这表明, 考虑 DRE 效应的计算结果与实验现象吻合得很好. 实际上, 从物理意义上也不难理解这一点. 无辐射跃迁速率正比于两个电子态的由 δ 函数保持能量守恒的 Franck-Condon 重叠积分因子. 正则模式是一个个独立的谐振子, 重叠积分仅仅发生在相同模式的不同振动量子态. 温度升高, 大的量子数的振动态增加, 则重叠积分就增加. 如果再考虑到 DRE 因素, 除了相同模式之间的重叠之外, 不同模式之间也可以发生重叠. 温度升高增加高频模式和低频模式的高振动态, 这种扩展性的重叠更显著. 因此, DRE 能够对温度效应的无辐射跃迁过程产生很大程度的影响.

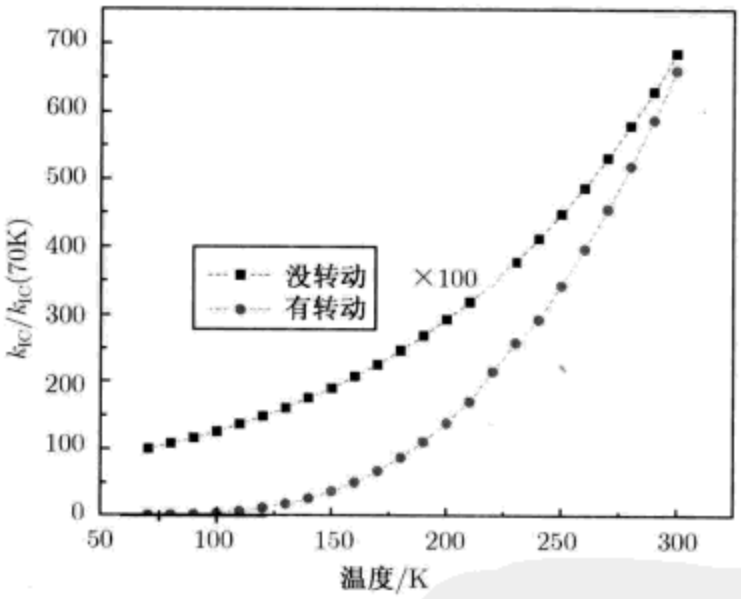


图 14-17　1, 2, 3, 4-TPBD 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 无辐射跃迁速率与温度的关系. ■ 忽略 DRE 的情况 (图中比值 ×100 之后的值); • 考虑 DRE 的情况

表 14-6 列出了两个化合物在 300 K 和 70 K 的无辐射跃迁速率. 由表 14-6 可以看出: ① 1, 2, 3, 4-TPBD 在室温下无辐射跃迁速率 (1.09×10^{10}/s) 远远大于辐射跃迁速率 (4.80×10^{8}/s), 所以不发光; ② 忽略 DRE 效应时, 无辐射跃迁速率 (1.23×10^{9}/s) 比较接近于辐射跃迁 (4.80×10^{8}/s), 可以发光, 与实验现象不符; ③ 在 70~300 K 温度范围内, 1, 1, 4, 4-TPBD 均有很强的荧光现象, 因为无辐射跃迁速率总是小于辐射跃迁速率, 与实验现象吻合.

运用第一性原理可以实现对分子的荧光量子效率的定量预测. 低频模式大大加快了从 S_1 到 S_0 的内转换速率, 这很好地揭示了 1, 2, 3, 4-TPBD 化合物的 AIE 现象的发光机理; 分子的聚集状态限制了侧环的低频模式的运动, 这样它们对无辐

射跃迁 (内转换) 的贡献减少, 不利于无辐射跃迁的发生, 从而使辐射跃迁过程占主导地位, 呈现出很强的荧光现象. 当前的计算能力还达不到进行分子在完全聚集状态下计算的水平. 但是, 定量计算可以为实验提供对 AIE 现象机理的理解, 为分子的设计提供思路, 具有一定的指导意义.

表 14-6 70K 和 300K 两个化合物 $S_1 \rightarrow S_0$ 的无辐射跃迁速率

温度 T/K	跃迁速率/s^{-1}	
	化合物**1**	化合物**2**
70	1.12×10^{7}	1.26×10^{5}
	(1.80×10^{8})	(2.24×10^{5})
300	1.09×10^{10}	1.86×10^{6}
	(1.23×10^{9})	(5.33×10^{5})

注: 括号里是忽略 DRE 的值; 1, 2, 3, 4-TPBD 和 1, 1, 4, 4-TPBD 的辐射跃迁速率分别是 4.80×10^{8}/s 和 3.92×10^{8}/s.

14.5 有机电子输运的小极化子模型与第一性计算

电子器件的性能与材料的载流子 (电子、空穴) 的传输效率 —— 迁移率有密切的关系. 传统的有机材料因为迁移率太低 [$<10^{-3}$cm^2/(V·s)] 而一直被认为没法做成有用的器件. 近年来, 随着材料科学的发展, 有机薄膜材料的迁移率已经达到并超过无定形硅. 设计高迁移率有机材料是当前有机电子学的关键问题[65~67]. 目前, 有机半导体材料被用于制作光发射二极管、场效应晶体管、太阳能电池等一系列光电器件. 上述所有器件的表现性能都与 π- 共轭材料中载流子传输效率密不可分. 载流子传输可以是从光发射二极管和场效应晶体管的两极注入载流子进行电荷传输, 也可以发生在太阳能电池中光致电荷分离后分别向两极传输. 因此, 从理论上研究有机材料的传输性能具有十分重要的意义. 有机材料的电荷传输性能与分子本身有关, 也取决于固体下分子形态、堆积方式、材料有序度、纯度、结构缺陷以及外部环境如温度、压强等.

从理论上理解有机半导体中的电荷传输机制有很重要的意义. 通常的有机电子器件是载流子在表面传输的有机薄膜场效应晶体管 (TFT). 最近, 有机单晶场效应晶体管的出现显著地降低了器件的无序性, 成为研究有机电子器件可靠性的有效手段[66,67]. 单晶有机场效应晶体管第一次使人们能够研究电荷在有机表面传输的本征特性. 在这些器件中, 不仅载流子迁移率比薄膜场效应晶体管大一个数量级, 而且性能的可重复性也达到了薄膜场效应晶体管没办法达到的高度[66]. 实验中, 有机单晶场效应晶体管的发展对单晶本征电荷传输理论的研究提供了强有力的工具.

电子在材料中的运动主要受到各种散射阻碍, 包括晶格振动和杂质. 通常可以定义平均自由程和平均自由时间. 平均自由程是指在两次散射间电子的行程平均值; 平均自由时间是指两次散射之间平均间隔的时间. 假如没有外电场, 电子做完全无规运动, 经过宏观时间, 电子平均漂移距离为零. 如果加上一外场, 尽管电子运动还是无规, 但总体来讲, 经过一段时间, 漂移距离不为零. 在平均自由时间 τ_c 内, 电子所获得的动量为 (力乘以时间)$-eF\tau_c$, 即 $mv=-eF\tau_c$ 或 $v=-eF\tau_c/m$. 其中 F 是电场强度, v 是速度. 迁移率便定义为速度与电场的加速因子: $\mu=-e\tau_c/m$. 通常采用的单位是 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$. 这说明增长平均散射时间 (或自由程), 或者减小电子的有效质量都有利于提高迁移率. 对于单晶硅, 室温下迁移率为 $\sim$600 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$, 多晶硅则为每伏秒几十平方厘米, 无定形硅 $\sim$0.5 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$. 有机薄膜材料接近或略大于无定形硅. 对于高度有序的单壁碳管, 迁移率可以高达 10 万 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$, 而对于一维有序的、全共面的高分子 polyparaphenylene, 迁移率可以高达 600 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$[68], 说明在高分子链上, 如果能够消除环扭转带来的散射, 完全可以实现高迁移率. 但限制高分子迁移率的主要因素是链间耦合, 虽然在一条链上可以实现电荷高速运动, 但要做成器件, 需要经过许多缓慢的链间传导过程, 导致通常高分子的迁移率只有 10^{-5} 左右, 通过纳米级组装有序高分子结构, 可以将迁移率提高到 $10^{-2}\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$[69].

以有机分子固体为例, 载流子 (通常是空穴) 的质量就用电子质量 (无机材料一般比电子裸质量小得多, 如 GaAs, 有效质量仅为 0.06 m), 室温迁移率为 1 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$, 则换算出的平均自由时间为

$$\tau_c = \frac{m\mu}{e} = \frac{0.91\times10^{-30}\mathrm{kg}\times10^{-4}\mathrm{m^2/(V\cdot s)}}{1.6\times10^{-19}\mathrm{C}} \approx 0.57\mathrm{fs}$$

即散射时间与电子跃迁过程相当, 而无机材料则在皮秒到纳秒, 与声子过程相当. 由此可见, 有机材料与无机材料电荷传输的机制是很不同的.

有机场效应管器件结构如图 14-18 所示.

通过栅极施加门电压, 对绝缘层产生极化, 从而往分子层注入电荷, 所注入的电荷密度与门电压相关. 如施加正的门电压, 则可以有效地看成将分子轨道往下压, 从而电子能累积在 LUMO 上, 这时, 一旦源漏极加上偏压, 累积的电子便可以传导; 如施加负的门电压, 则可有效地看成将分子轨道往上抬, 使得 HOMO 上的占据电子转移到电极, 从而在分子层积累了空穴, 同样源漏偏压可导致电流. 有机材料大多是空穴传输型, 即偏压是负的, 这里原因较多: ① 有机体系中捕获电子的缺陷多, LUMO 比 HOMO 接近真空; ② 通常空穴的迁移率远远高于电子, 电子与声子散射比空穴要强. 当然, 通过分子设计, 也可以得到电子传输材料, 这是目前的一个重要研究方向. 此外, 实现双极输运 (ambipolar), 即电子与空穴平衡输运在实现有机发光场效应器件有重要应用.

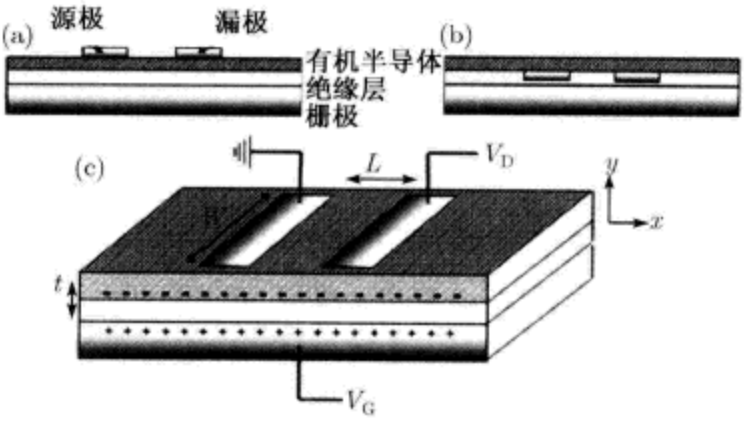


图 14-18 有机场效应器件结构示意图. (a) 源漏电极在有机层顶端; (b) 电极在底部; (c) 门电压极化绝缘层, 对有机半导体层掺杂载流子

14.5.1 有机晶体电荷传输理论

目前研究有机体系电荷传输的理论大体上可以分为两种不同的模型: 能带模型[70~73]和跳跃模型[74~77]. 低温下, 单晶中的主要传输机制被认为是离域电荷的连贯能带式传输. 随着温度的增大, 由于晶格振动的散射, 迁移率会降低; 在高温下, 电荷在局域的态间跳跃从而形成电流. 由于电荷是在声子的热振动下推动传输的, 迁移率会随着温度的增大而增大. 实验中, 这两种模型的转变在萘晶体中第一次被观察到[78].

研究有机体系中电荷传输的最早的模型是小极化子模型. 该模型由 Holstein 提出, 用来研究一维分子晶体中含有一个额外电荷时的情形[70]. 通过一系列的简化, 他提出了极化子问题的零阶绝热处理方法. 后来 Kenkre 等假设与方向相关的局域点–声子耦合系数, 得到了 Holstein 型的迁移率公式, 并成功地用来拟合实验测得的电子迁移率, 得到了很好的结果[72]. 这是人们第一次成功地解释了有机晶体迁移率. 非局域的电–声子耦合在更普遍的极化子模型中被考虑到. Munn 和 Silbey 提出了一个包含了局域和非局域线性电–声子耦合的理论[71]. 他们发现, 非局域的耦合会提高散射, 从而使能带传输的贡献降低, 跳跃传输的贡献提高. 最近, Hannewald 等引入了可以从第一性得到非局域的电–声子耦合系数, 将 Holstein 模型扩展到 Holstein-Peierls 模型[73,79]. 该模型被用来研究萘晶体的导电行为, 迁移率的温度依赖关系与实验的结果吻合得很好[73].

14.5.2 Holstein-Peierls 模型下的迁移率公式

1. 基本思路

Holstein-Peierls 模型的哈密顿量[73]为

$$H = H_{\mathrm{e}} + H_{\mathrm{p}} + H_{\mathrm{e-p}}$$

$$= \sum_{mn} \varepsilon_{mn} a_m^+ a_n + \sum_{\lambda} \hbar\omega_\lambda \left(b_\lambda^+ b_\lambda + \frac{1}{2} \right) + \sum_{mn\lambda} \hbar\omega_\lambda g_{\lambda mn} (b_\lambda^+ + b_{-\lambda}) a_m^+ a_n \tag{14.54}$$

哈密顿量由三个部分组成：电子部分 (H_e)、声子部分 (H_p) 和电–声子耦合部分 ($H_\mathrm{e-p}$). 算符 $a_m^{(+)}$ 表示在格点 m 上湮灭或产生一个电子, $b_\lambda^{(+)}$ 表示湮灭或产生一个属于模式 λ 的频率为 ω_λ 的声子. $g_{\lambda mn}$ 是无量纲的电–声子耦合常数.

理论上, 在热平衡状态下, 电导率张量可以通过线性响应理论的 Kubo公式来计算：$\sigma_{\alpha\beta}^{dc} = \dfrac{1}{2k_\mathrm{B}T} \lim\limits_{\omega\to 0} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t \times \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \langle j_\alpha(t) j_\beta(0) \rangle$, 其中 j 是电流算符. 在这个理论中, 关键是计算电流算符的时间演化 $j_\alpha(t) = \mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar)Ht} j \mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)Ht}$. 由于哈密顿量中含有电–声子耦合项, 因而首先通过规范变换将哈密顿量中的耦合项转移到电子项中, 然后通过近似将哈密顿量变成对角的形式. 另外, 由于 j 的形式对计算 $j_\alpha(t)$ 的复杂度影响不大, 因而计算 $j = \dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \dfrac{1}{\mathrm{i}\hbar}[P, H]$ 时, 仍然使用原始的哈密顿量[79]. 这样做的好处是能够在尽可能多的保留了电–声子相互作用的前提下求解出电导率.

2. 求解思路

首先对哈密顿量及其包含的产生湮灭算符作规范变换[72,79,80]：

$$H \to \tilde{H} = \mathrm{e}^S H \mathrm{e}^{-S}, \quad a_m^{(+)} \to \tilde{a}_m^{(+)} = \mathrm{e}^S a_m^{(+)} \mathrm{e}^{-S}, \quad b_Q^{(+)} \to \tilde{b}_Q^{(+)} = \mathrm{e}^S b_Q^{(+)} \mathrm{e}^{-S}$$

其中

$$S = \sum_{mn} a_m^+ a_n \sum_Q g_{Qmn} (b_Q^+ - b_{-Q})$$

然后利用 Baker-Campbell-Hausdorff 公式：

$$\mathrm{e}^S A \mathrm{e}^{-S} = A + \frac{1}{1!}[S, A] + \frac{1}{2!}[[S, A], A] + \cdots$$

可以得到

$$\tilde{a}_m = \sum_n (\mathrm{e}^{-C})_{mn} a_n, \quad \tilde{a}_m^+ = \sum_n a_n^+ (\mathrm{e}^C)_{nm},$$

$$\tilde{b}_Q = b_Q - \sum_{mn} g_{Qmn} a_m^+ a_n, \quad \tilde{b}_Q^+ = b_Q^+ - \sum_{mn} g_{-Qmn} a_m^+ a_n,$$

从而由规范变换的性质可以得到规范变换后的哈密顿量[79]：

$$\tilde{H} = \sum_{mn} \varepsilon_{mn} \tilde{a}_m^+ \tilde{a}_n + \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda \left(\tilde{b}_\lambda^+ \tilde{b}_\lambda + \frac{1}{2} \right) + \sum_{mn\lambda} \hbar\omega_\lambda g_{\lambda mn} \left(\tilde{b}_\lambda^+ + \tilde{b}_{-\lambda} \right) \tilde{a}_m^+ \tilde{a}_n$$

$$= \sum_{mn} \tilde{\varepsilon}_{mn} a_m^+ a_n + \sum_Q \hbar\omega_Q (b_Q^+ b_Q + \frac{1}{2}) + \sum_{mnQ} \hbar\omega_Q (b_Q^+ \delta_{Qmn} + \delta_{Qmn} b_{-Q}) a_m^+ a_n$$

$$- \sum_{mnm'n'Q} \hbar\omega_Q (\tilde{g}_{Qmn} \tilde{g}_{-Qm'n'} - \delta_{Qmn}\delta_{-Qm'n'}) a_{m'}^+ a_{n'} a_m^+ a_n \tag{14.55}$$

其中

$$\tilde{\varepsilon}_{mn} = (\mathrm{e}^C \varepsilon \mathrm{e}^{-C})_{mn}, \quad \tilde{g}_{Qmn} = (\mathrm{e}^C g_Q \mathrm{e}^{-C})_{mn}, \quad \delta_{Qmn} = \tilde{g}_{Qmn} - g_{Qmn}$$

如果非局域电–声子耦合强度比较弱, δ_{Qmn} 可以被忽略. 从而

$$\tilde{H} = \sum_{mn} \tilde{E}_{mn} a_m^+ a_n + \sum_Q \hbar\omega_Q \left(b_Q^+ b_Q + \frac{1}{2} \right) \tag{14.56}$$

其中

$$\tilde{E}_{mn} = (\mathrm{e}^C E_{mn} \mathrm{e}^{-C})_{mn}, \quad E_{mn} = \varepsilon_{mn} - \sum_Q \hbar\omega_Q (g_Q g_{-Q})_{mn}$$

然而规范变换后的哈密顿量 $\tilde{H}$ 中 $\tilde{E}_{mn}$ 仍然是算符, 为了将 $\tilde{H}$ 转化为完全对角的形式, 做近似

$$\begin{aligned} \tilde{H} &\approx \sum_{mn} \langle \tilde{E}_{mn} \rangle a_m^+ a_n + \sum_Q \hbar\omega_Q \left(b_Q^+ b_Q + \frac{1}{2} \right) \\ &\approx \sum_m \langle \tilde{E}_{mm} \rangle a_m^+ a_m + \sum_Q \hbar\omega_Q \left(b_Q^+ b_Q + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \tag{14.57}$$

由于可以推导出 $\langle \tilde{E}_{mm} \rangle = E_{mm}$, 从而

$$\tilde{H} \to \tilde{H}' = \sum_m E_{mm} a_m^+ a_m + \sum_Q \hbar\omega_Q \left(b_Q^+ b_Q + \frac{1}{2} \right) \tag{14.58}$$

采用原始的哈密顿量, 电流算符 $j = \dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \dfrac{1}{\mathrm{i}\hbar}[P, H] = \dfrac{e_0}{\mathrm{i}\hbar} \sum_{mn} [R, E]_{mn} \cdot a_m^+ a_n$. 从而可以导出电流算符的时间演化 $j(t) = \mathrm{e}^{(\mathrm{i}/\hbar)\tilde{H}'t} j \mathrm{e}^{-(\mathrm{i}/\hbar)\tilde{H}'t}$, 进而根据 Kubo 公式导出电导率张量, 最后由迁移率与电导率的关系 $\mu = \dfrac{\sigma}{n e_0}$, 推导出最终的 Holstein-Peierls 模型下的迁移率公式为[73]

$$\mu_\alpha(T) = \frac{e_0}{2k_\mathrm{B}T\hbar^2} \sum_{n \neq m} R_{\alpha mn}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \mathrm{e}^{-\Gamma^2 t^2}$$

$$\times [\varepsilon_{mn}^2 + (\varepsilon_{mn} - \Delta_{mn})^2 + \frac{1}{2} \sum_q (\hbar\omega_q g_{qmn})^2 \Phi_q(t)] \mathrm{e}^{-2\sum_\lambda G_\lambda [1 + 2N_\lambda - \Phi_\lambda(t)]} \tag{14.59}$$

其中

$$\Delta_{mn}=\frac{1}{2}\sum_{\lambda}\hbar\omega_{\lambda}[g_{\lambda mn}(g_{\lambda mm}+g_{\lambda nn})+\frac{1}{2}\sum_{k\neq m,n}g_{\lambda mk}g_{\lambda kn}]$$

式中：$R_{\alpha mn}$ 为格点 m 和 n 在 α 方向的距离；$G_{\lambda}=g_{\lambda mm}^{2}+\frac{1}{2}\sum_{k\neq m}g_{\lambda mk}^{2}$ 为模式 λ 的有效电–声子耦合强度，同时包含了局域和非局域的部分；$N_{\lambda}=1/(\mathrm{e}^{\hbar\omega_{\lambda}/k_{\mathrm{B}}T}-1)$ 为模式 λ 的声子占据数；与时间相关的函数 $\Phi_{q}(t)=(1+N_{q})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{q}t}+N_{q}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{q}t}$ 表述了声子数变化引起的非相干散射；指数项 $\mathrm{e}^{-2\sum_{\lambda}G_{\lambda}[1+2N_{\lambda}]}$ 表述能带变窄；Γ 为线性展宽因子[79].

3. 各部分电–声子耦合的地位

为了更好地理解迁移率的温度依赖关系，可以将式 (14.59) 做如下分解[81]：

$$\mu_{\alpha}(T)=A_{\alpha}f(T)+\sum_{q}B_{\alpha q}h_{q}(T)\tag{14.60}$$

其中

$$A_{\alpha}\equiv\frac{e_{0}}{2k_{\mathrm{B}}\hbar^{2}}\sum_{n\neq m}R_{\alpha mn}^{2}[\varepsilon_{mn}^{2}+(\varepsilon_{mn}-\Delta_{mn})^{2}]$$

$$B_{\alpha q}\equiv\frac{e_{0}}{2k_{\mathrm{B}}\hbar^{2}}\sum_{n\neq m}R_{\alpha mn}^{2}\frac{1}{2}\hbar^{2}\omega_{q}^{2}g_{qmn}^{2}$$

$$f(T)\equiv\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\times\mathrm{e}^{\sum_{\lambda}-2G_{\lambda}(1+2N_{\lambda}(T))(1-\cos\omega_{\lambda}t)-\Gamma^{2}t^{2}}\cos\left(\sum_{\lambda}2G_{\lambda}\sin\omega_{\lambda}t\right)$$

$$\begin{aligned}h_{q}(T)\equiv&\frac{1}{T}(1+N_{q}(T))\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\times\mathrm{e}^{\sum_{\lambda}-2G_{\lambda}(1+2N_{\lambda}(T))(1-\cos\omega_{\lambda}t)-\Gamma^{2}t^{2}}\\&\times\cos\left(\sum_{\lambda}2G_{\lambda}\sin\omega_{\lambda}t+\omega_{q}t\right)\\&+\frac{1}{T}N_{q}(T)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\times\mathrm{e}^{\sum_{\lambda}-2G_{\lambda}(1+2N_{\lambda}(T))(1-\cos\omega_{\lambda}t)-\Gamma^{2}t^{2}}\\&\times\cos\left(\sum_{\lambda}2G_{\lambda}\sin\omega_{\lambda}t-\omega_{q}t\right)\end{aligned}$$

这样，迁移率被表达为一系列温度依赖函数的线性组合形式. A_{α} 是局域部分，$B_{\alpha q}$ 描述非局域部分 (g_{mn} 项，$m\neq n$). 如果撇开 $1/T$ 项，$f(T)$ 和 $h_{q}(T)$ 与温度的关系都是从 $N_{q}(T)$ 中体现的. $f(T)$ 随着 $N_{q}(T)$ 的增大而增加，而 $h_{q}(T)$ 与 $N_{q}(T)$ 的关系比较复杂. 在晶体的不同方向，A_{α} 与 $B_{\alpha q}$ 取不同的值，迁移率的温度依赖关系就会呈现出不同的图像[81].

进一步, 根据迁移率各个部分与电–声子耦合系数之间不同的依赖关系, 可以将迁移率分为三个部分. 由于温度依赖函数 $f(T)$ 和 $h_q(T)$ 都与有效电–声子耦合系数 (既包含局域也包含非局域部分) 有关, 分类的出发点是其线性组合系数. 第一部分是 $A_\alpha f(T)$, 其系数 A_α 不含有任何电–声子耦合系数; 第二部分是 $\sum_q B_{\alpha q} h_q(T)$($q$ 属于分子间振动的声子), 其系数 $B_{\alpha q}$ 只含有电子与分子间振动非局域耦合; 第三部分是 $\sum_q B_{\alpha q} h_q(T)$($q$ 属于分子内振动的声子), 其系数 $B_{\alpha q}$ 只含有电子与分子内振动非局域耦合. 这三个部分分别记为 Local 部分、Nonlocal-Inter 部分和 Nonlocal-Intra 部分, 研究它们在迁移率中的具体地位, 有助于更好地理解超纯有机晶体中的载流子传输机制.

14.5.3 萘分子晶体迁移率的第一性研究

1. 研究动机

在实验中, 萘晶体是第一个观察到迁移率存在从能带传输到跳跃传输转变的体系, 同时电子和空穴在各个晶格方向上表现为明显的各向异性, 这些现象在理论上有重要的研究意义. 理解萘晶体中的载流子传输机制, 对其他有机晶体的导电性研究有重要的意义. 萘晶体一直是人们研究比较关心的体系之一.

2. 计算细节

量化程序 Vienna *Ab-Initio* Simulation Package (VASP)[82], 使用赝势和平面波基组, 是理论研究分子晶体等周期性体系很有用的工具[80,83]. VASP 被用来优化晶体结构和计算晶体的正则振动频率. 由于 PBE[84] 交换关联泛函被证实在计算分子晶体时比其他泛函更好[85], 因而计算中采用 GGA/PBE 泛函. 萘晶体的初始构型采用 a=8.098 Å, b=5.953 Å, c=8.652 Å, $\alpha=\gamma=90°$ 和 β=124.4°[86]. 由于 DFT 在计算分子晶体时, 处理弱的范德华相互作用不好, 优化出的晶格与实验差别比较大. 计算时, 可以固定晶格, 只优化单胞里的原子[65]. 自洽场 (SCF) 中总能量的最大误差为 10^{-5} eV, 优化晶体时原子的最大力为 0.01 eV/Å. 计算声子频率时只考虑 Γ 点. 转移积分通过对布里渊区内 4×4×4 的网点进行最小二乘法拟合得到.

3. 哈密顿量中参数的计算

由式 (14.54) 列出的 Holstein-Peierls 哈密顿量可以看出, 参数有三类: 转移积分 ε_{mn}、声子能量 $\hbar\omega_\lambda$ 和电–声子耦合常数 $g_{\lambda mn}$. 我们通过能带拟合的方法来得到这些重要的物理量. 紧束缚模型的能带结构公式是 $\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \varepsilon + \sum_{\langle ij\rangle} \varepsilon_{ij} \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{ij}}$. 这是一个以倒空间矢量 $\boldsymbol{k}$ 为变量, 转移积分 ε_{ij} 为参数的函数. 能带拟合方法就是用第一性量子化学软件计算出晶体的能带, 再使用紧束缚能带公式拟合能带, 从而计算出转移积分的方法. 我们选择所有的最近邻分子, 分别记为$\{mn\}$=$\{0,a,b,c,ac,ab,$

$abc\}$, 它们对应于 $\boldsymbol{R}_{mn}$=0,$\pm\boldsymbol{a}$, $\pm\boldsymbol{b}$, $\pm\boldsymbol{c}$, $\pm(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})$,$\pm(\boldsymbol{a}/2\pm\boldsymbol{b}/2)$, $\pm(\boldsymbol{a}/2\pm\boldsymbol{b}/2+\boldsymbol{c})$[81,82]. 萘晶体的能带和态密度如图 14-19 所示.

对于该晶体结构, 紧束缚能带解析表达式为

$$\begin{aligned}\varepsilon(k) = {} & \varepsilon_0 + 2\varepsilon_a \cos k\cdot a + 2\varepsilon_b \cos k\cdot b + 2\varepsilon_c \cos k\cdot c + 2\varepsilon_{ac} \cos k\cdot(a+c) \\ & \pm 2\left[\varepsilon_{ab}\left(\cos k\cdot\frac{a+b}{2} + \cos k\cdot\frac{a-b}{2}\right)\right. \\ & \left. + \varepsilon_{abc}\left(\cos k\cdot\frac{a+b+2c}{2} + \cos k\cdot\frac{a-b+2c}{2}\right)\right] \end{aligned} \tag{14.61}$$

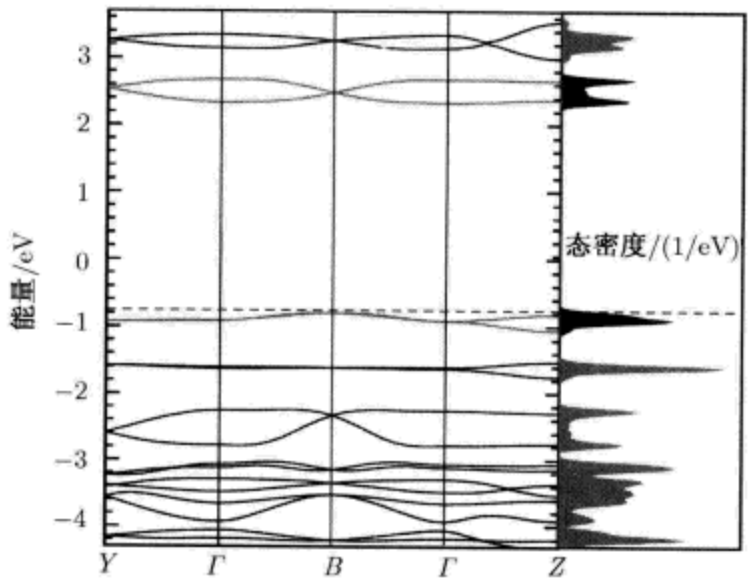


图 14-19　萘晶体的能带和态密度: 高对称点 Γ=(0,0,0), Y=(0.5,0,0), B=(0,0.5,0) 和 Z=(0,0,0.5), 单位为 $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$

图 14-20 是用 64 个 k 点将 VASP 计算出来的能带用式 (14.61) 做拟合的结果. 由图 14-20 可知, 两者的误差比较小, 紧束缚模型下的能带拟合方法是一个较好的计算转移积分的方法[81]. 计算电–声子耦合的步骤是: ① 使用 VASP 优化晶体, 计算声子; ② 使用能带拟合的方法计算出平衡位置的各个转移积分; ③ 根据每个正则模式, 稍微移动单胞中的分子, 计算能带结构, 拟合出转移积分; ④ 电–声子耦合系数通过公式 $g_{\lambda mn} = \dfrac{1}{\omega_\lambda\sqrt{\hbar\omega_\lambda}}\dfrac{\partial\varepsilon_{mn}}{\partial Q_\lambda}$ 计算出来[80], 其中 Q_λ 是声子 λ 的正则坐标. 有效电–声子耦合系数由 $G_\lambda = g^2_{\lambda mm} + \dfrac{1}{2}\sum_{k\neq m} g^2_{\lambda mk}$ 计算. 总的有效电–声子耦合系数是所有模式下的有效电–声子耦合系数的和: $G_{\text{tot}} = \sum_\lambda G_\lambda$. 这样总的有效电–声子耦合系数可以分为下面四个部分:

$$G_{\text{tot}} = \sum_{\lambda\in\text{inter}} g^2_{\lambda mm} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{k\neq m\\ \lambda\in\text{inter}}} g^2_{\lambda mk} + \sum_{\lambda\in\text{intra}} g^2_{\lambda mm} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{k\neq m\\ \lambda\in\text{intra}}} g^2_{\lambda mk}$$

$$= G_{\text{Inter-Local}} + G_{\text{Inter-Nonlocal}} + G_{\text{Intra-Local}} + G_{\text{Intra-Nonlocal}} \quad (14.62)$$

分析这些不同的部分对迁移率的贡献有重要的意义. 计算出来的 HOMO 和 LUMO 的电–声子耦合系数与声子频率之间的关系如图 14-21 所示.

图 14-21 给出的是单分子层次上计算出的电–声子耦合与声子频率的关系. 我们可以看到能带拟合方法计算出来的电–声子耦合, 在高频部分的几个较大的声子频率与单分子计算很相符[87]. 这是因为分子晶体中分子之间的相互作用, 相对分子内的相互作用要弱得多, 分子间振动与分子内振动可以很好地分开, 相互影响很小. 特别应该注意的是: 在分子间振动的低频部分, 电–声子耦合系数要比高频部分的所有值都大得多. 另外, 比较大的耦合系数的数目比较小, 可以选择 HOMO 或 LUMO 有效电–声子耦合系数在 0.01 以上的所有声子来进行研究. 萘晶体有 13 个声子满足这个条件. 表 14-7 列出了各个近邻间的转移积分和比较重要的 13 个声子的电–声子耦合系数.

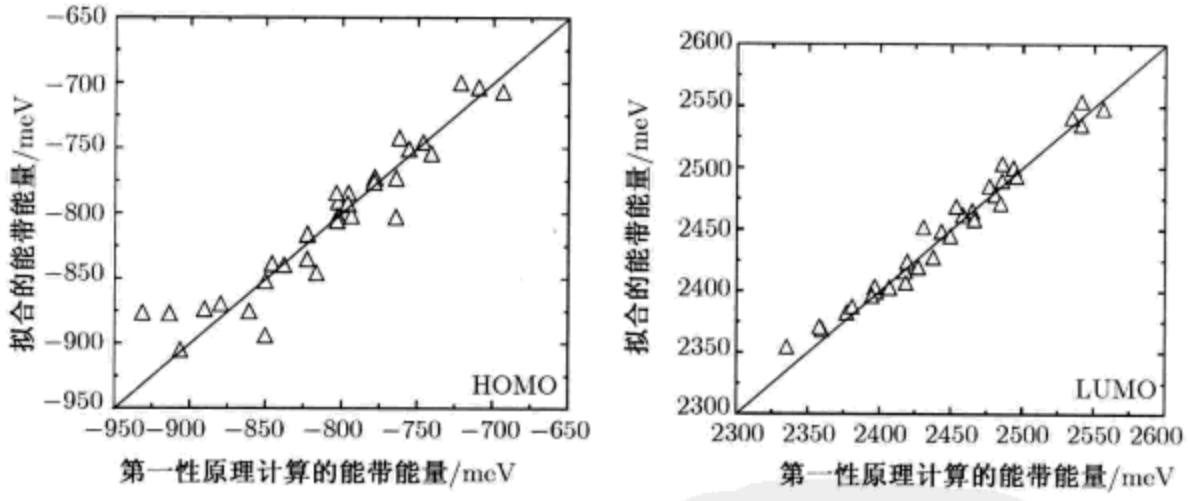


图 14-20 拟合 k 点能量与 VASP 计算出的能带能量比较

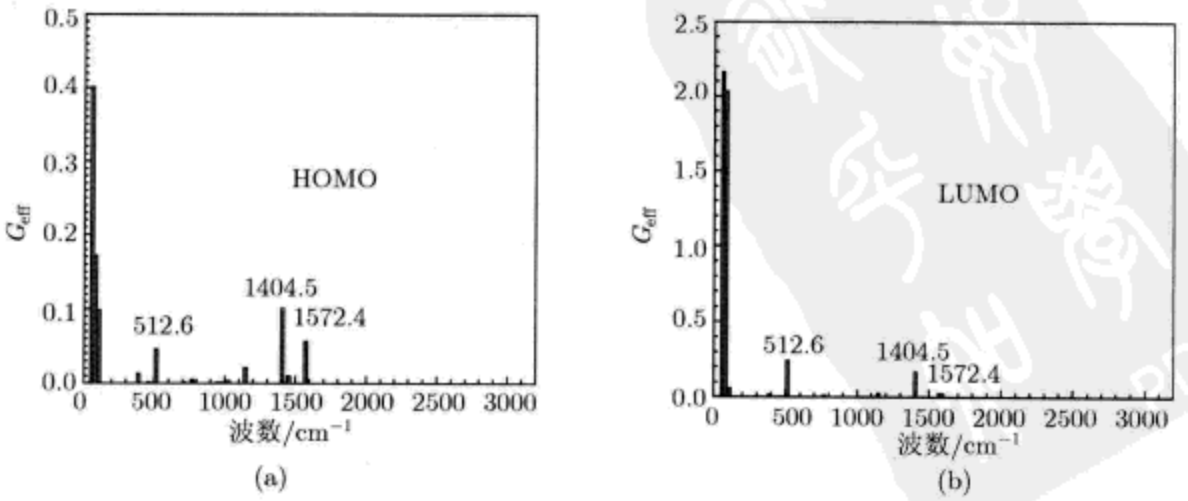


图 14-21 有效电–声子耦合系数与声子频率的关系. 传导空穴 (a) 和传导电子 (b)

4. 迁移率的计算

有机晶体中的散射机制主要有光学声子散射、声学声子散射以及杂质散射[88,89]. 式 (14.59) 中考虑了光学声子的散射, 而忽略了声学声子的散射[79,81]. 声学声子散射在目前的理论中难以考虑, 因为光学声子的色散很小, 特别是有机晶体, 分子间相互作用很弱, 只考虑 $k=0$ 就可以, 但声学声子色散与波矢成正比, 需要构建足够大的超元胞才能描述相邻分子的变形. 单个元胞的原子数已经足够大了, 要做超元胞超出了目前的计算能力.

表 14-7　转移积分和 13 个重要声子的电–声子耦合系数

		0	a	b	c	ac	ab	abc
HOMO	t_{mn}/meV	−835	−23	−42	−3	−1	22	−5
	g_{1mn}	−0.27	−0.09	0.49	0.13	0.13	−0.12	0.08
	g_{2mn}	0.15	−0.29	−0.13	0.19	0.05	−0.02	0.08
	g_{3mn}	−0.08	0.03	−0.12	0.03	0.08	−0.19	0.03
	g_{4mn}	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	−0.01	0.00
	g_{5mn}	0.05	0.02	−0.06	−0.02	−0.03	0.05	−0.03
	g_{6mn}	−0.05	0.00	−0.02	0.00	0.00	−0.01	0.00
	g_{7mn}	−0.21	−0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
	g_{8mn}	0.06	0.02	0.03	0.00	0.00	−0.02	0.00
	g_{9mn}	−0.15	−0.01	−0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{10mn}	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{11mn}	−0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	g_{12mn}	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{13mn}	0.24	0.00	−0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
LUMO	t_{mn}/meV	2510	7	24	−3	−1	−51	−2
	g_{1mn}	−0.23	−0.04	−1.31	−0.31	0.01	0.39	0.00
	g_{2mn}	0.19	−0.04	0.20	0.66	−0.11	−0.86	0.10
	g_{3mn}	−0.09	−0.03	0.03	0.13	0.04	0.11	0.03
	g_{4mn}	0.10	0.01	−0.01	0.01	−0.01	−0.03	0.00
	g_{5mn}	−0.10	−0.01	0.04	−0.01	0.01	0.04	0.00
	g_{6mn}	0.15	0.01	0.01	−0.01	0.00	0.00	0.00
	g_{7mn}	0.49	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
	g_{8mn}	0.10	0.00	−0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{9mn}	0.16	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{10mn}	−0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{11mn}	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{12mn}	−0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	g_{13mn}	−0.16	0.00	0.01	0.00	0.00	−0.01	0.00

由于要研究的是超纯萘晶体中的电荷传输机制, 因而线形展宽因子 $\hbar\Gamma$ 被设为一个很小的值 0.1 meV. $\hbar\Gamma$ 的取值不影响对迁移率温度依赖关系的研究[73]. 将前

面计算出来的转移积分、声子频率和电-声子耦合系数带入式 (14.59), 即可计算出萘晶体的迁移率. 图 14-22 是计算出来的以及实验的 a、b 和 c' 方向的迁移率与温度的依赖关系. 可以看到, 计算结果与实验整体上还是比较吻合的, 但是计算结果比实验大 1~2 个量级. 下面详细研究各个方向计算的迁移率与实验结果的比较. 图 14-23 是 a、b 和 c' 三个方向的空穴迁移率与实验的比较. 可以看到, 温度低于 60K 时, 理论计算的结果与实验非常吻合; 在高温下, 理论计算的结果偏大.

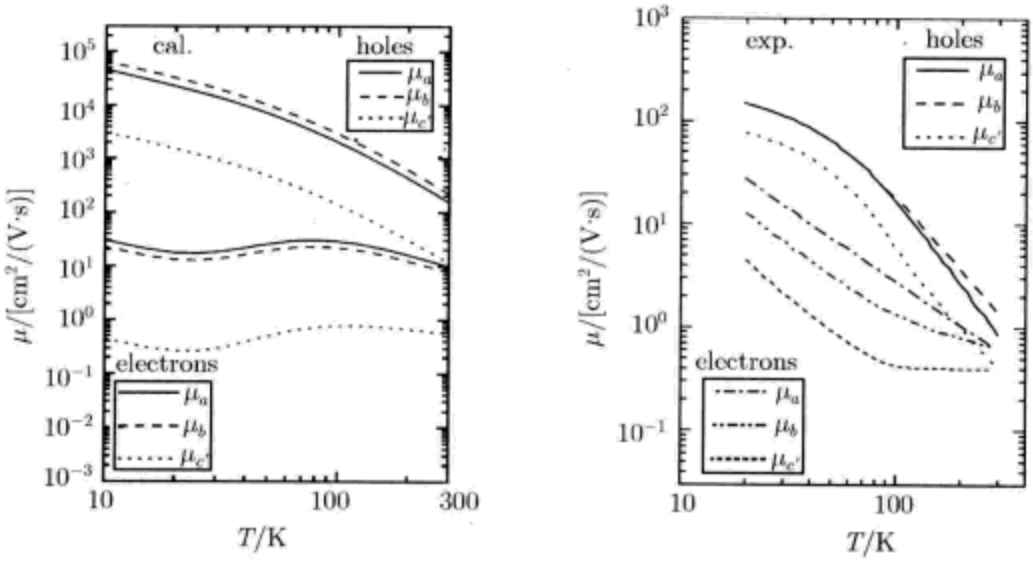


图 14-22 萘晶体 a、b 和 c' 方向, 理论计算的电子空穴迁移率与实验[90,91]的比较. 其中 c' 是垂直于 ab 平面的方向

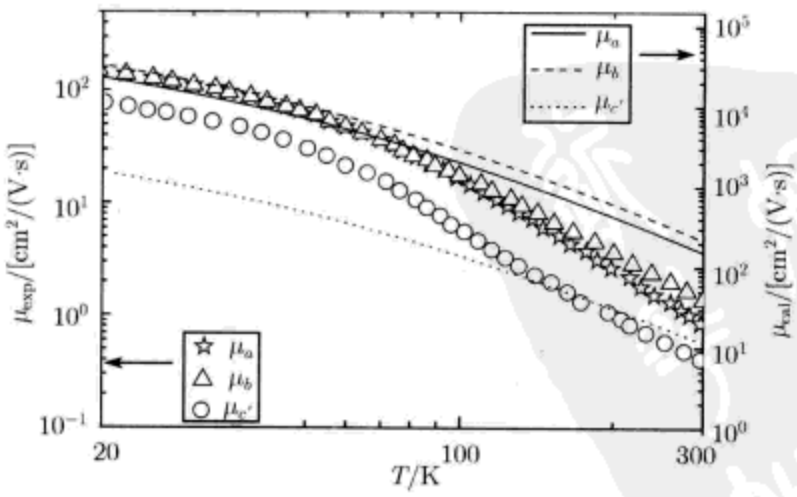


图 14-23 理论计算出的萘晶体空穴迁移率与实验的比较

这样的结果可能源于目前理论中的一个近似: 将转移积分用其热平均来代替, 这样的近似可能使计算出的迁移率损失一部分的温度依赖性[81]. 萘晶体 c' 方向的

电子迁移率与温度的依赖关系是大家特别感兴趣的问题. 图 14-24 是式 (14.59) 计算出来的依赖关系与实验的比较.

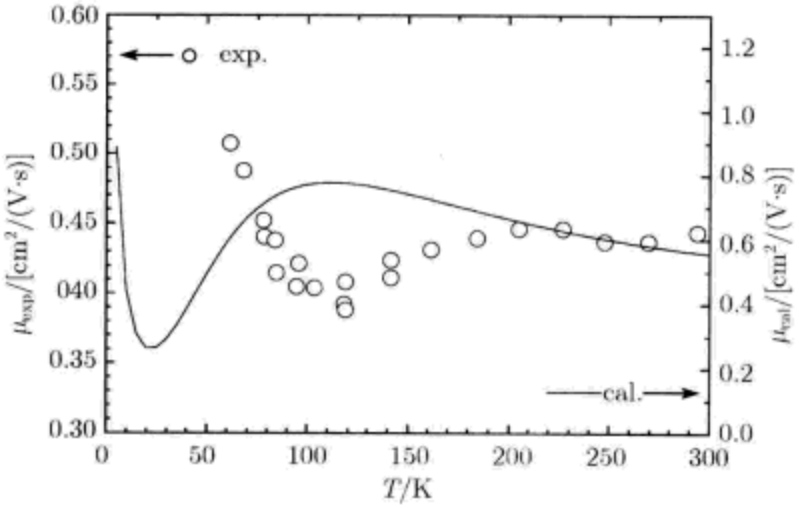


图 14-24　理论计算出的萘晶体电子 c' 方向迁移率与实验[78]的比较

可以清晰地看到, 理论计算的迁移率存在能带传输到跳跃传输机制的转变, 这与实验的结果非常相符. 不同的是实验给出的转变温度在 100~150 K, 而计算出的转变温度在 23K 左右. 根据 Silbey 和 Munn 的理论[92], 电–声子耦合系数越大, 转变温度越小. 因而, 这种现象可能源于在目前的计算方法下求出的电–声子耦合系数偏大.

现在我们来研究在固定温度下, 前面介绍的迁移率三个部分 (Local 部分、Nonlocal-Inter 部分和 Nonlocal-Intra 部分) 各自所占的地位. 由式(14.60) 可以知道, 除去共同的因子 $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \times \mathrm{e}^{\sum_\lambda -2G_\lambda(1+2N_\lambda(T))(1-\cos\omega_\lambda t)-\Gamma^2 t^2} \cos\left(\sum_\lambda 2G_\lambda \sin\omega_\lambda t\right)$, 其余的部分由声子占据数和非局域的电–声子耦合强度决定. 表 14-8 给出了最重要的 13 个声子模式在不同温度下的占据数.

可以看到, 高频分子内振动声子的占据数远小于低频分子间振动声子的占据数. 同时, 由表 14-9 给出了的 HOMO 和 LUMO 总有效电–声子耦合常数的四种组分的分布. 可以看到, 分子间振动的非局域部分远大于分子内振动的非局域部分. 因此, 由式 (14.60) 可以知道: 分子内振动声子对迁移率的温度依赖关系贡献很小, 能带导电到跳跃导电机制的转变主要是由分子间振动引起的.

14.5.4　小结

Holstein-Peierls 模型结合了能带运动电子的特征, 在电–声子线性相互作用的框架下, 能描述极化子效应, 即电子不再是扩展在整个晶体的能带电子, 而是带着声子云的元激发, 其大小与相互作用强度有关, 此外还导致能带变窄: 温度越高能

带越窄. 公式推导采用了一系列近似, 其中从式 (14.56) 到式 (14.57) 采用热平均近似, 从而忽略了热涨落对 hopping 积分带来的非对角无序. 这是该模型的弱点.

表 14-8 大耦合系数声子在 10K、150K 和 300K 时的占据数

	声子频率 /cm^{-1}	声子占据数		
		10 K	150 K	300 K
分子间振动	58.8	2.12×10^{-4}	1.320	3.070
	82.0	7.57×10^{-6}	0.837	2.077
	108.5	1.67×10^{-7}	0.546	1.466
分子内振动	384.8	9.28×10^{-25}	0.026	0.188
	388.9	5.12×10^{-25}	0.025	0.183
	507.6	1.98×10^{-32}	0.008	0.096
	512.6	9.55×10^{-33}	0.007	0.094
	767.1	1.22×10^{-48}	6.40×10^{-4}	0.026
	1145.6	2.78×10^{-72}	1.70×10^{-5}	0.004
	1404.5	1.88×10^{-88}	1.42×10^{-6}	0.001
	1449.7	2.81×10^{-91}	9.19×10^{-7}	9.60×10^{-4}
	1454.3	1.44×10^{-91}	8.79×10^{-7}	9.38×10^{-4}
	1572.4	6.12×10^{-99}	2.83×10^{-7}	5.33×10^{-4}

表 14-9 总有效电–声子耦合系数的各个组分

	HOMO	LUMO
$G_{\text{Inter-Local}}$	0.103	0.095
$G_{\text{Inter-Nonlocal}}$	0.569	4.158
$G_{\text{Intra-Local}}$	0.260	0.529
$G_{\text{Intra-Nonlocal}}$	0.024	0.101

第一性的理论计算可以用来研究超纯有机晶体的导电性质, 对萘晶体的理论计算能够得到实验上测得的温度依赖关系: 迁移率各向异性、电子 c' 方向存在能带传输到跳跃传输机制的转变等. 通过对萘晶体分子内、分子间声子, 局域、非局域电–声子耦合的分别研究, 可以发现: 对迁移率的温度依赖关系来说, 所有方向上, 分子内振动都可以忽略; 但是在更一般、更精确的理论中, 分子内振动在迁移率的绝对数值时是不能忽略的; 萘晶体中载流子传输性质的温度依赖关系中, 最主要的贡献是分子间振动的声子.

14.6 局域电子传输理论 ——Marcus 电荷转移与扩散

有机材料所覆盖的面很广, 14.5 节所介绍的 Holstein-Peierls 模型适合有机单晶高有序情形. 由于有机材料在室温下热涨落导致电子强烈的局域化, 能带描述失效. 这时, 可以认为电子局域在单个分子上, 其传输过程可以看成是电子在分子之

间的跳跃. 有机分子的柔性导致分子在中性状态与带电状态的几何结构不同. 因此, 电子运动过程中每跳过一个分子就受到一次强烈的散射并受限[93]. 从化学反应的角度来看, 最近邻的两个分子发生了电荷自交换反应. 本节将用 Marcus 电荷转移理论的跳跃机制结合经典粒子无规则扩散模拟来研究有机体系的迁移率.

14.6.1　理论方法

用跳跃机制来计算载流子的传输速率在多篇文章中都有引用, 从微观角度看, 电荷传输可以看成是电子或空穴从一个离子态的分子跳跃到邻近的中性分子这样一个发生在两个分子间的过程.

从基本理论分类的角度来讲, 电荷转移过程属于化学动力学过程. 电荷局域在某个位置为初态, 电子集中在另一个位置为末态, 根据微扰理论[94,95], 从初态 ψ_i(反应物) 到末态 ψ_f(产物) 的跃迁概率在一阶微扰下的表达式为

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2} \left|\langle \psi_i \left| V \right| \psi_f \rangle\right|^2 \left[\frac{\sin\left(\omega_{fi} t/2\right)}{\omega_{fi}/2}\right]^2 \tag{14.63}$$

式中: t 为时间; ω_{fi} 为电子态 i 和 f 之间的跃迁能; $\langle \psi_i \left| V \right| \psi_f \rangle$ 为电子耦合矩阵元. 引入末态密度 $\rho(E_f)$, 对所有可能的密度求和, 假设函数 $\left|\langle \psi_i \left| V \right| \psi_f \rangle\right|^2 \rho(E_f)$ 随能量缓慢变化, 采用长时近似下, 每单位时间的跃迁概率 (或称之为跃迁速率), 可以写作被广泛应用的 Fermi 黄金规则形式:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \psi_i \left| V \right| \psi_f \rangle\right|^2 \rho(E_f) \tag{14.64}$$

无论是电子还是能量转移过程, 反应坐标自反应物到产物其跃迁机制都离不开振动作用. 在 Franck-Condon 近似下, 速率的表达式包含了电子的和振动的贡献:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|V_{if}\right|^2 (\mathrm{FCWD}) \tag{14.65}$$

式中: $V_{if} = \langle \psi_i \left| V \right| \psi_f \rangle$ 为电子耦合矩阵元, 也叫做电荷的转移积分; FCWD 为态的 Franck-Condon 加权密度. 采用简谐振子近似描述核运动, 在高温近似下, ($\hbar\omega_i \ll k_\mathrm{B}T$), FCWD 遵从标准的 Arrhenius 型方程:

$$\mathrm{FCWD} = \sqrt{\frac{1}{4\pi k_\mathrm{B} T \lambda}} \exp\left[-\left(\Delta G^0 + \lambda\right)^2 / 4\lambda k_\mathrm{B} T\right] \tag{14.66}$$

便得到常用的 Marcus 方程[96]:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|V_{if}\right|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi k_\mathrm{B} T \lambda}} \exp\left[-\left(\Delta G^0 + \lambda\right)^2 / 4\lambda k_\mathrm{B} T\right] \tag{14.67}$$

式中: λ 为反应的重整能, 是带电分子变成中性分子以及邻近中性分子成为带电分子后结构发生弛豫所引起的能量变化; ΔG^0 为反应自由能的变化, 也称为驱动力.

对于自交换反应 (其电子迁移过程的势能面示意图 (图 14-25), 驱动力为 0, 因此, 可以得到电荷从一个分子转移到邻近分子的速率为

$$k_{et} = \frac{V_{if}^2}{\hbar}\left(\frac{\pi}{\lambda k_{\mathrm{B}} T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_{\mathrm{B}} T}\right) \tag{14.68}$$

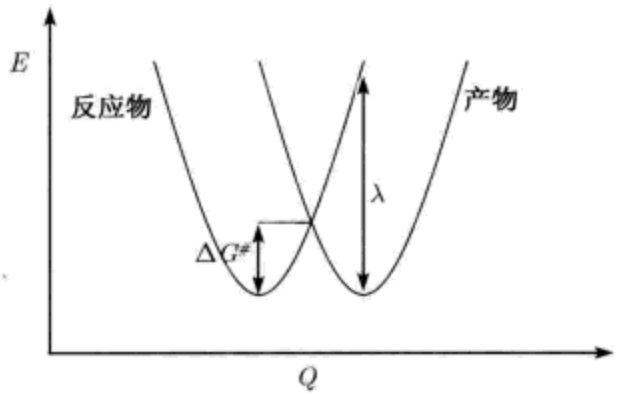


图 14-25 电子转移过程 $\left|\mathrm{D}^{-}\mathrm{A}\right\rangle \rightarrow \left|\mathrm{DA}^{-}\right\rangle$ 示意图. λ 是反应的重整能, $\Delta G^{\#} = \lambda/4$ 是激活能, 是反应发生必须克服的势垒

14.6.2 迁移率数值模拟方法

载流子迁移率可以由 Einstein 方程得到

$$\mu = eD/k_{\mathrm{B}} T \tag{14.69}$$

式中: D 为扩散系数. 在这里我们假设了一个 Brown 粒子随机运动过程. 以一个分子为初始点, 电荷自该分子向所有最邻近的分子发生跳跃. 每一步跳跃都假定分子有足够的时间从中性构象弛豫到带电的构象, 同时电荷所离开的分子从带电结构弛豫到中性分子结构. 如图 14-26 所示, 该过程所需要克服的重组能由两部分简单相加, 即 $\lambda = \lambda^{(1)} + \lambda^{(2)}$. 沿某个特定跃迁路径 i 的概率可以通过 $P_i = k_i / \sum_i k_i$ 来计算, k_i 是该路径的电荷转移速率, 由式 (14.68) 给出, 跳跃所花费的时间可以简单地用 $1/k_i$ 来计算, 跳跃路程就是分子中心间距, 对 i 求和表示将所有最近邻路径求和. 无规行走模拟时, 每次产生一个均匀分布在 [0, 1] 的随机数 r, 如果 $\sum_{\alpha}^{j-1} p_\alpha < r \leqslant \sum_{\alpha}^{j} p_\alpha$, 则允许电荷沿 j 方向行走, 累积记录行走时间, 并计算终点到起点的直线距离. 典型的一次模拟过程达到微秒级.

扩散系数通过位移平方除以时间得到

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2d} \frac{\left\langle x(t)^2 \right\rangle}{t} \tag{14.70}$$

式中：d 为空间的维度, d=3. 一个典型的数值模拟结果如图 14-27 所示. 可以看出, 某一次模拟结果并不表现出线性关系, 但如果模拟次数多的话, 可以看到很好的线性关系, 从而可以得到扩散系数. 结合 Einstein 关系 (14.69) 便可得到迁移率. 假如扩散过程各向均匀, 且每步跃迁速率接近, 也可以很简单地用式 (14.71) 估算迁移率[97]:

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2d} \frac{\left\langle x(t)^2 \right\rangle}{t} \approx \frac{1}{2d} \sum_i r_i^2 k_i P_i \tag{14.71}$$

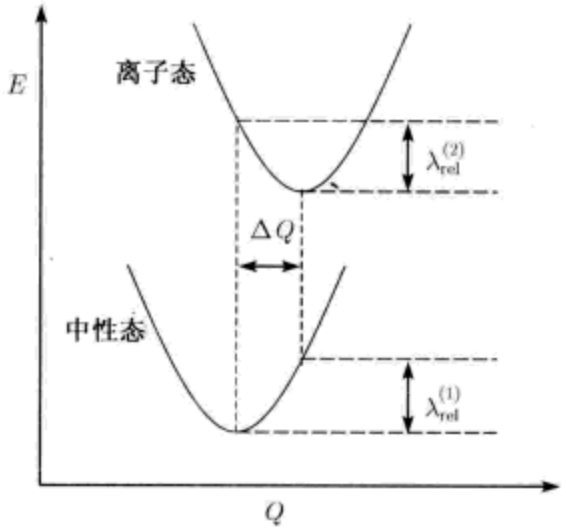


图 14-26　中性态与离子态分子绝热势能面梗概图. ΔQ 为离子化过程的正则模位移, $\lambda_{\mathrm{rel}}^{(1)}$ 和 $\lambda_{\mathrm{rel}}^{(2)}$ 为重整能

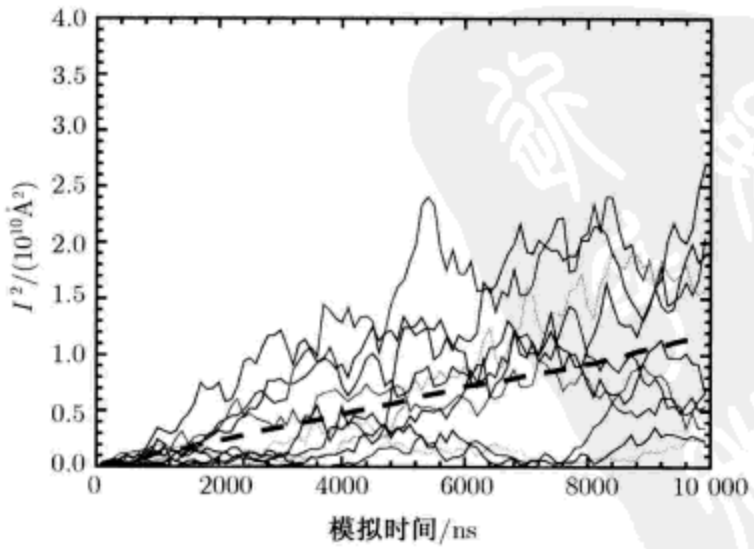


图 14-27　典型的无规行走模拟结果. 细线表示每一次模拟的结果, 共画出了 10 次模拟. – – –表示 2000 次模拟的平均值, 与时间呈线性关系

这样, 只需要根据分子结构和分子堆积结构通过量子化学方法将 V 和 λ 计算出来, 求出电荷转移速率便可第一性地模拟电荷迁移率.

14.6.3 量子化学计算

重整能包括分子自身的内部重整能和外部环境贡献的重整能两个部分. 目前, 求内部重整能主要有两种方法[98]: 一是从绝热势能面入手 (图 14-25), 自交换反应其重整能包含两项 ($\lambda_{\text{rel}}^{(1)}$ 和 $\lambda_{\text{rel}}^{(2)}$), 对应着从中性态到离子态的几何弛豫能和与之相反过程的弛豫能; 二是用正则模分析方法来求重整能, 将所有振动模的贡献求和得到所需结果.

$$\lambda_{\text{reorg}} = \lambda_{\text{rel}}^{(1)} + \lambda_{\text{rel}}^{(2)} = \sum \lambda_i = \sum \frac{1}{2} k_i \Delta Q_i^2 = \sum \hbar \omega_i S_i \tag{14.72}$$

式中: ΔQ_i 为正则模 Q_i 其平衡几何在中性态分子和离子态分子之间的位移; k_i 和 ω_i 对应的是力常数和振动频率; S_i 为 Huang-Rhys 系数, 该系数用来表征电–声子相互作用的耦合强度, 其物理意义是结构变化带来的能量变化相当于 S 个声子能, 被广泛地应用到各种含晶格弛豫现象的研究中.

目前有不少基于从头算和半经验的方法可以用来计算电子耦合项. 能级劈裂方法 (energy splitting in dimer, ESD) 可以认为是众多方法中最常用, 也是最简易的一种[99]. 在跃迁点上, 剩余电荷在分子对 (dimer) 上平等分布, 绝热态 ψ_1 和 ψ_2 的能量差对应了 2 倍的 V_{12}. 这一方法要求使用带电分子对在跃迁态下的几何构型. 对这一方法所作的简化是根据 Koopmans 定理展开的, 在单电子近似下, 从分子 a 到分子 b, 电子 (空穴) 转移积分的绝对值为

$$V = \frac{\varepsilon_{L+1[H]} - \varepsilon_{L[H-1]}}{2} \tag{14.73}$$

式中: $\varepsilon_{L[H]}$ 和 $\varepsilon_{L+1[H-1]}$ 分别为分子对 (M_a-M_b) 的 LUMO 和 LUMO+1(HOMO 和 HOMO-1) 轨道能量, 它们是以闭壳层中性态分子对为对象计算获得的.

在单电子近似下, 非绝热态下的转移积分与格点能 (site energy) 可以直接由定域的单体分子轨道来计算:

$$\tilde{V}_{ij} = \left\langle \tilde{\varphi}_i \middle| \hat{H} \middle| \tilde{\varphi}_j \right\rangle \tag{14.74}$$

$$\tilde{\varepsilon}_i = \left\langle \tilde{\varphi}_i \middle| \hat{H} \middle| \tilde{\varphi}_i \right\rangle \tag{14.75}$$

用来拟和矩阵元 $\tilde{V}_{ij}$ 和 $\tilde{\varepsilon}_i$ 的分子单体轨道 $\tilde{\varphi}_i$ 是非正交的. 假定分子对的 HOMO 与 HOMO-1 轨道 (LUMO 与 LUMO+1 轨道) 是完全由分子单体的 HOMO(LUMO) 轨道相互作用产生的, 则能级劈裂 $\Delta E_{12} = \varepsilon_H - \varepsilon_{H-1}$(或者 $\varepsilon_{L+1} - \varepsilon_L$) 可以由式

(14.76) 给出：

$$\Delta E_{12}=\frac{\sqrt{\left(\tilde{\varepsilon}_2-\tilde{\varepsilon}_1\right)^2+4\left(\tilde{V}_{12}^2-\tilde{V}_{12}S_{12}\left(\tilde{\varepsilon}_2+\tilde{\varepsilon}_1\right)+\tilde{\varepsilon}_2\tilde{\varepsilon}_1S_{12}^2\right)}}{1-S_{12}^2} \tag{14.76}$$

式中：S_{12} 为单体分子 HOMO(或 LUMO) 轨道的重叠积分, 如果使用正交归一的分子轨道 φ_i 来表示能级劈裂值, 则式 (14.76) 可以写作

$$\Delta E_{12}=\sqrt{\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)^2+4V_{12}^2} \tag{14.77}$$

式中：V_{12} 为转移积分[100],

$$V_{12}=\frac{\tilde{V}_{12}-\frac{1}{2}\left(\tilde{\varepsilon}_1+\tilde{\varepsilon}_2\right)S_{12}}{1-S_{12}^2} \tag{14.78}$$

这一方法有效地修正了格点能对转移积分的影响. 从式 (14.77) 不难看出, 分子极化产生的 $\Delta E_{12}\,(=\varepsilon_2-\varepsilon_1)$ 使得能级劈裂方法易高估转移积分值. 同时也可以看出, 不顾分子堆积方式而直接应用式 (14.73) 计算电子耦合项是有很大问题的. 如 Hutchison 等详细地研究了噻吩化合物堆积方式对电荷转移的影响, 由于没有考虑格点能修正, 得出了边对面堆积比面–面堆积更有利于传输的错误结论[101]. 实际上, 当边–面垂直时, 电子耦合等于 0, 但格点能差距最大, 从而导致大的能级劈裂, 对电荷传输没有任何贡献. 只有两个分子相对位置是等价时, 才可以采用能级劈裂的方法计算电子耦合.

实际上, 还可以采用更简单的直接耦合的方法求转移积分. Troisi 和 Orlandi 曾用这一办法来计算 DNA 链中的电荷传输情况[102], 尹世伟等将其扩展到有机固体的电子耦合计算[103]. 转移积分直接由式 (14.79) 给出：

$$V_{ij}=\left\langle\varphi_i^0\left|F^0\right|\varphi_j^0\right\rangle \tag{14.79}$$

式中：φ_i^0 和 φ_j^0 分别为两个邻近分子的前线轨道, 上角标 0 表示没有微扰混合前的轨道; F^0 为单电子 Fock 算符, 上角标 0 表示转移积分是由非微扰的密度矩阵计算出的. 对于电子作为载流子时, i,j 表示邻近分子的 LUMO 轨道; 空穴作为载流子时, i,j 分别代表邻近分子的 HOMO 轨道.

得到分子的重整能和有效耦合后, 便可以通过 Marcus 公式算出分子对之间电子转移速率. 求出所有可能最近邻分子对的转移速率之后, 便可以做无规行走数值模拟, 或者简单地用均相近似求出电荷的扩散系数, 从而根据 Einstein 公式得到载流子的迁移率.

14.6.4 三苯胺二聚体：线状还是环状分子有利于电荷迁移

三苯胺分子被广泛应用于各类分子器件的制备中，但由于其固态下的无定形性使得其空穴传输性能难以令人满意. 为了改善三苯胺分子的空穴传输性能，从分子设计角度出发，以三苯胺为底物，设计了两种分子，如图 14-28 所示，分别是大环状的分子 1 和链状分子 2[104].

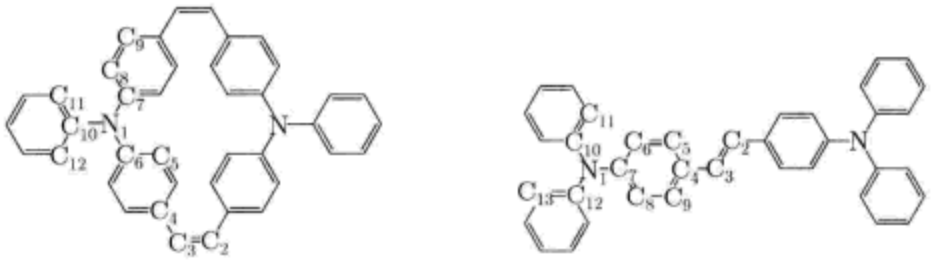


图 14-28 基于三苯胺分子与 C═C 双键设计的环状分子 1 和链状分子 2

双键的连接增大了分子的 π 共轭区域，并能影响固态下的分子堆积情况. 从直觉来讲，直线链更有利于电荷传导. 但直觉不一定总是对的. 下面我们将用以上介绍的方法，仔细研究这两种分子的空穴传输性能.

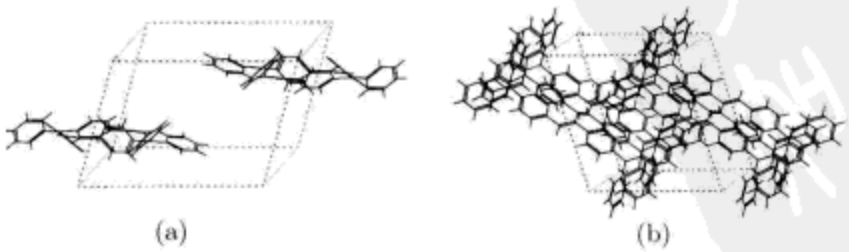
首先是重整能的计算情况，我们从分子的绝热势能面入手，分别计算两类分子的重整能. 计算采用的理论方法是 DFT/B3LYP 方法，选用 6-31g(d) 基组. 分子 1 的重整能为 0.173 eV[$\lambda = \lambda_{\text{rel}}^{(1)} + \lambda_{\text{rel}}^{(2)}$=0.088+0.085=0.173 (eV)]；分子 2 的重整能为 0.317 eV[$\lambda = \lambda_{\text{rel}}^{(1)} + \lambda_{\text{rel}}^{(2)}$=0.171+0.146=0.317 (eV)]，比分子 1 高出很多. 我们从分子 1 和分子 2 的几何参数来分析这一结果的合理性. 表 14-10 中列出了分子 1 和 2 的几何参数，仅列出中性态与离子态分子结构下分子几何 (键长、键角和二面角) 发生变化的部分，对称部分不再重复列出.

从表 14-10 中数据可以看出，比起分子 1，分子 2 的几何构型在两态 (中性态与阳离子态) 之间的变化更为显著，尤其是二面角发生的变化：大环状的分子 1 的二面角变化范围为 3.8° ~5.6°，变化范围较窄；链状分子 2 的二面角则有较大变化范围，对应了 8.7° ~15.6° 较大范围的变化. 这表明，将分子设计成环状有效地限制了两态转变过程中苯基的转动，降低了弛豫能，从而获得低重整能的有机共轭材料. 降低重整能对提高电荷转移速率是有利的. 要最终确定材料的传输性能，预测出材料的迁移率，还需要计算另一个重要参数，即转移积分 V. 我们用式 (14.78) 结合高斯程序计算，交换关联泛函选为 PW91PW91，基组为 6-31g(d). 首先通过自洽场计算得到分子间没有耦合的分子轨道系数即 φ_i^0，有了这些轨道系数后，我们以这些轨道系数为初始猜测来建立 0 级微扰的 K-S Fock 矩阵. 再根据方程 (14.79) 求出不同轨道之间的耦合大小. 求耦合值之前，首先需要确定分子间相对位置，也就是所

谓的建模. 在早期的分子器件中, 有机材料主要以无定形态存在, 随着实验手段的进步, 薄膜越来越有序, 在几十纳米到几百纳米尺度下都可以看成是有序的晶体形式进行堆积. 因此, 我们就以分子的晶体结构来确定分子在空间的相对位置. 分子 1 与分子 2 的晶体结构见图 14-29.

表 14-10　B3LYP/6-31g(d) 优化几何结构: 分子 1 和分子 2 其中性态与阳离子态几何参数对比

	中性分子	阳离子	Δ
分子 1			
L(C2—C3)	1.35 Å	1.36 Å	0.01 Å
L(C3—C4)	1.48 Å	1.46 Å	−0.02 Å
L(N1—C6), L(N1—C7)	1.42 Å	1.41 Å	−0.01 Å
L(C7—C8)	1.40 Å	1.41 Å	0.01 Å
L(C8—C9)	1.40 Å	1.39 Å	−0.01 Å
L(C10—C11), L(C10—C12)	1.41 Å	1.40 Å	−0.01 Å
A(C10—N1—C7), A(C10—N1—C6)	121.3°	121.1°	−0.2°
A(C6—N1—C7)	117.4°	117.9°	0.5°
D(C11—C10—N1—C7)	35.1°	40.7°	5.6°
D(C5—C6—N1—C7)	44.0°	40.2°	−3.8°
D(C8—C7—N1—C10)	46.1°	41.3°	−4.8°
分子 2			
L(C2—C3)	1.35 Å	1.37Å	0.02 Å
L(C3—C4)	1.46 Å	1.43 Å	−0.03 Å
L(C4—C5), L(C4—C9)	1.41 Å	1.42 Å	0.01 Å
L(C5—C6), L(C8—C9)	1.39 Å	1.38 Å	−0.01 Å
L(C6—C7)	1.41 Å	1.42 Å	0.01 Å
L(C7—C8)	1.40 Å	1.42 Å	0.02 Å
L(N1—C7)	1.42 Å	1.38 Å	−0.04 Å
L(N1—C10), L(N1—C12)	1.42 Å	1.43 Å	0.01 Å
A(C4—N1—C3)	120.1°	121.3°	0.2°
A(C4—N1—C2)	119.7°	117.5°	−2.2°
A(C2—N1—C3)	120.2°	121.2°	1.0°
D(C11—C10—N1—C7)	42.2°	51.2°	10.0°
D(C13—C12—N1—C10)	42.5°	51.2°	8.7°
D(C6—C7—N1—C10)	39.6°	24.0°	−15.6°



(a)　　(b)

图 14-29　分子 1(a) 与分子 2(b) 的晶体结构

分子在空间的相对位置确定后, 我们就可以选择晶体中的一个分子作为空穴的给体, 挑选出该分子附近各个方向上所有的邻近分子 (图 14-30 和图 14-31), 计算不同跳跃路径下的转移积分, 运用简单的均向扩散模型 (14.71), 得到两类分子晶体的迁移率 (表 14-11 和表 14-12). 需要特别指出的是, 链状分子 2 其晶格内有两类起始分子, 它们邻近的跳跃路径对应着不同的分子空间相对位置, 我们将对这两种情况加以考虑, 具体结果见表 14-12.

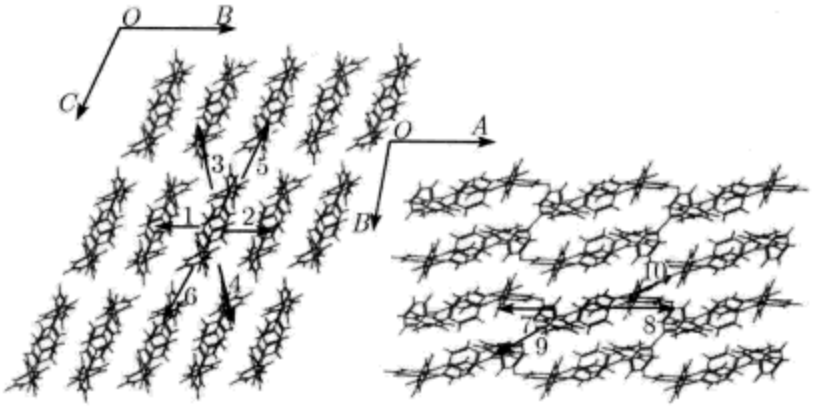


图 14-30 大环状分子 1 的空穴跳跃路径图. 1~10 为跳跃路径, 见表 14-11

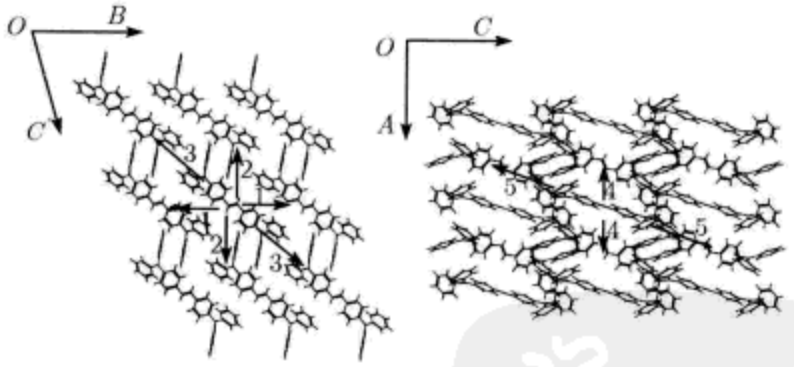


图 14-31 链状分子 2 的空穴跳跃路径图. 1~5 为跳跃路径, 见表 14-12

表 14-11 给出的大环状分子材料迁移率预测结果与实验值[105]符合. 结果表明, 大环状分子的迁移率要远高出链状分子. 我们也发现分子 2 的理论预测值比实验值高出一个数量级. 这表明, 如果对该器件的空穴传输层作优化, 迁移率还有提升空间. 分子 1 和分子 2 在转移积分数值大小上差别不大, V 的最大值分别为 8.65×10^{-3} eV 和 6.26×10^{-3} eV, 造成二者之间迁移率存在一个数量级差别的主要原因是出现在指数函数上的重整能相差近 1 倍.

下面考察迁移率与温度的依赖关系. 总的来说, 在低温下通常电荷传输是按照能带模型进行的, 迁移率会随着温度的升高而降低. 随着温度升高, 跳跃机制逐渐占据主导地位, 迁移率随温度的升高呈上升趋势. 当温度升高到某一数值, 热能使

得极化子分裂, 热声子使得剩余电荷发生散射, 迁移率再次下降. 我们从 Marcus 理论出发研究迁移率与温度的依赖关系. 假定重整能和转移积分不随温度发生变化, 跳跃模型显示的关系曲线如图 14-32 所示. 从式 (14.68)∼ 式 (14.70) 可以得到迁移率与温度的关系: $\mu \propto T^{-3/2}\exp(-\lambda/4k_{\mathrm{B}}T)$. 曲线的前段是指数部分起决定作用, μ 随着温度的升高而增大; 后半段主要是 $T^{-3/2}$ 起作用, 导致迁移率下降. 两类分子迁移率达到极值对应的温度也不同, 极大值与势垒高度密切相关.

表 14-11　环状分子 1 的空穴转移性能计算: 各个跳跃路径的转移积分、分子间距离以及理论预测出的室温 (300K) 下的迁移率值

跳跃路径	分子间距离/Å	转移积分/eV
1	5.34	4.86×10^{-3}
2	5.33	8.65×10^{-3}
3	13.50	2.50×10^{-3}
4	13.92	9.47×10^{-4}
5	13.97	7.44×10^{-3}
6	13.97	7.44×10^{-3}
7	10.64	4.09×10^{-3}
8	10.64	4.09×10^{-3}
9	12.15	3.07×10^{-4}
10	11.81	4.74×10^{-3}
迁移率 μ/[cm^2/(V·s)]	计算值: 2.7×10^{-2}	
	实验值: $(0.5\sim1.5)\times10^{-2}$	

表 14-12　链状分子 2 的空穴转移性能计算: 各个跳跃路径的转移积分、分子间距离以及理论预测出的室温 (300K) 下的迁移率值

跳跃路径	分子间距离/Å	转移积分/eV
1	11.33	4.35×10^{-3}
2	12.49	9.96×10^{-5}
3	19.10	2.19×10^{-4}
4	5.31	5.64×10^{-3}
5	13.58	3.03×10^{-3}
迁移率/[cm^2/(V·s)]	1.31×10^{-3}	
1	11.33	6.26×10^{-3}
2	12.49	1.68×10^{-3}
3	19.10	3.08×10^{-3}
4	5.31	5.67×10^{-3}
5	13.58	3.03×10^{-3}
迁移率/[cm^2/(V·s)]	2.58×10^{-3}	
平均值/[cm^2/(V·s)]	1.9×10^{-3}	
实验值/[cm^2/(V·s)]	$\sim 2\times10^{-4}$	

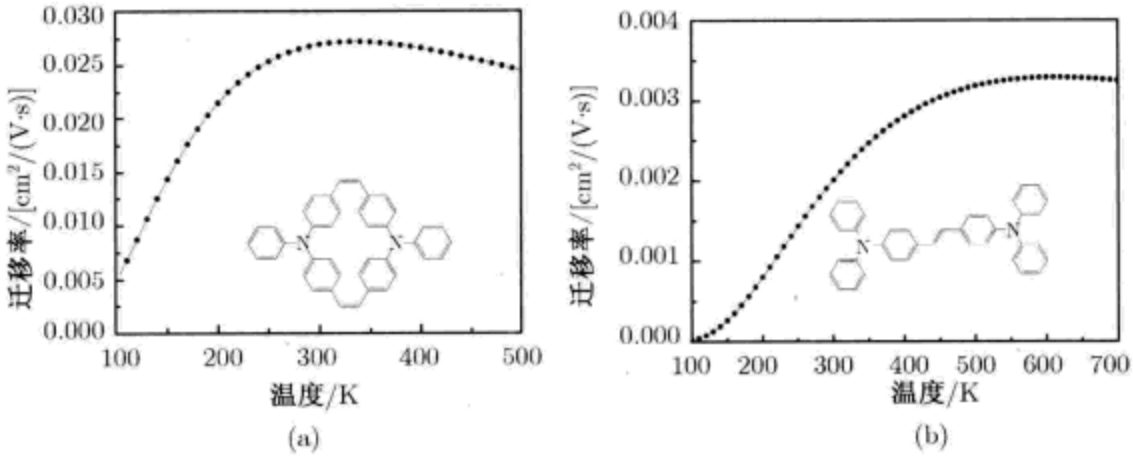


图 14-32 理论计算的三苯胺二聚体迁移率与温度依赖关系. (a) 环状; (b) 链状

14.6.5 金属酞菁: 迁移率有多高

14.6.4 节指出环状分子一方面重组能小, 使得电荷跳跃所克服的势垒低; 另一方面, 环状分子的堆积方式更紧密, 使得电荷转移的耦合项更大. 两者结合, 使得环状分子在分子电子学中发挥重要作用. 实际上, 酞菁类化合物长期以来已经发挥了重要的光电功能, 如在静电复印机和激光打印机中, 酞菁类化合物已经作为光导材料得到广泛的商业应用. 实际上, 长期以来, 酞菁类化合物的场效应就已经得到关注[106,107].

Tada 等研究了钛氧酞菁的场效应行为[108], 发现其空穴迁移率只有 10^{-5} $cm^2/(V\cdot s)$, 远小于并五苯. 奇怪的是, 许多酞菁薄膜的迁移率都能达到 0.2 $cm^2/(V\cdot s)$[106,107]. 钛氧酞菁的分子结构和晶体结构如图 14-33 所示.

图 14-33 钛氧酞菁 (TiOPc) 分子结构与晶体结构

我们知道薄膜的形态对迁移率有重要影响, 一个器件的好坏虽然与绝缘层、电极接触等都有关, 薄膜的有序性更是关键因素. 曾有报道, 在 SiO_2 绝缘层上镀上一层有机分子 (OTS) 薄膜可以改善分子半导体与绝缘层的接触[109]. 胡文平等在钛氧酞菁场效应器件的绝缘层 SiO_2 上也镀上一层 OTS, 令人吃惊地发现, 分子半

半导体的成膜性能大大得到改善. 在图 14-34 中给出了不同衬底温度、镀膜前后的 XRD 谱. 可以清楚地看到, 镀了 OTS 的钛氧酞菁很有序, 如在 7° 附近的峰变得非常尖锐, 其他杂峰也都消失. FET 器件的迁移率分别是 10^{-4} $cm^2/(V\cdot s)$ 和 ~ 6 $cm^2/(V\cdot s)$[110].

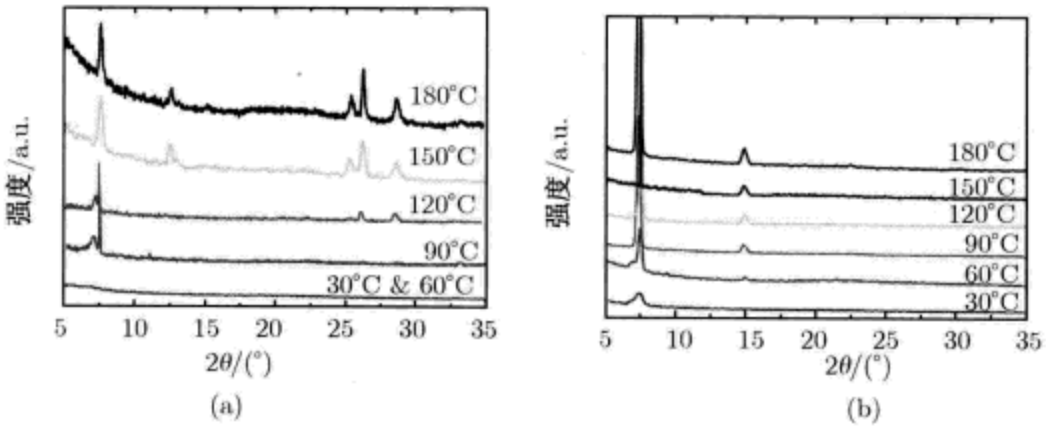


图 14-34　钛氧酞菁在 FET 器件上的 XRD 谱. (a) 没有镀 OTS; (b) 镀上 OTS 层

那么从理论上来讲, 钛氧酞菁的迁移率到底有多高? 我们采用 14.6.4 节同样的办法, 首先用 B3LYP/(6-31G*, Lanl2dz) 计算了重组能, 得到 λ=0.08 eV(空穴) 和 λ=0.25 eV (电子). 首先, 这非常清楚地表明空穴的迁移率远远比电子要高. 然后根据 α 相晶体结构, 我们用 pw91pw91/(6-31G*, Lanl2dz) 计算了所有最近邻分子对的电荷转移耦合项 V. 最后根据简单的均向扩散求出迁移率, 结果发现空穴的室温迁移率为 17 $cm^2/(V\cdot s)$[110].

总的来说, Marcus 理论是一经典的、应用广泛的理论, 它可以合理地处理高温下弱耦合时电荷转移过程. 重整能和转移积分是影响电荷转移速率的重要因素. 将 Marcus 理论与布朗扩散假设相结合, 可以有效预测材料的迁移率, 为预测实验结果、设计全新的分子材料提供可靠依据.

14.7　总结与展望

本章从有机发光和有机场效应管所涉及的核心问题, 即复杂体系的激发态过程与电荷转移为中心内容, 介绍了理论化学在预测功能材料性能方面的一些应用. 诚然, 有机材料中的电子过程很复杂. 本章的内容还只能看成是初步探索, 如激发态过程我们在超越简单的位移谐振子模型方面走了一步, 即在简谐近似的框架下, 以 Duschinsky 转动为出发点, 考虑了基态与激发态的不同, 恰好描述了低频模式的重要贡献, 可是却忽略了模式间相互作用, 特别是分子振转运动与环境的耦合对于描述聚集诱导发光具有重要影响, 在目前的框架下无法处理. 实际上, 这将是凝聚相

化学动力学的一个重要应用领域.

有机材料中电子的输运过程的研究同样说明功能材料的性能预测需要动力学理论与电子结构结合. 虽然目前我们只讨论了较简单的动力学问题, 即 Holstein-Peierls 模型和 Marcus 电子转移理论, 但由于有机材料体系覆盖面很广, 从绝热到非绝热、强耦合到弱耦合、强耗散到弱耗散, 都有典型的材料体系, 对复杂体系量子动力学过程也提出了挑战. 这将是今后发展的一个重要方向.

参 考 文 献

[1] Gierschner J, Cornil J, Egelhaaf H J. Adv. Mater. 2007, 19: 173

[2] Nijegorodov N, Ramachandran V, Winkoum D P. Spectrochim. Acta, Part A, 1997, 53: 1813

[3] a. Stampfl J, Graupner W, Leising G et al. J. Lumin., 1995, 63: 117; b. Graupner W, Eder S, Mauri M, Leising G et al. Synth. Met., 1995, 69: 419; c. Schweitzer B, Wegmann G, Hertel D et al. Phys. Rev. B, 1999, 59: 4112

[4] Gierschner J, Mack H G, Lüer L et al. Chem. Phys., 2002, 116: 8596

[5] Gierschner J, Mack H G, Egelhaaf H J et al. Synth. Met., 2003, 138: 311

[6] Heimel G, Daghofer M, Gierschner J et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 054501

[7] Liang W Z, Zhao Y, Sun J et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 9908

[8] Pope M, Kallmann H, Magnante P. J. Chem. Phys., 1963, 38: 2042

[9] Tang C W, VanSlyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51: 913

[10] Burroughes J H, Bradley D C, Brown A R et al. Nature, 1990, 347: 539

[11] Frisch M J, Trucks G W. Gaussian 03, Gaussion Inc.: Carnegie PA, 2003

[12] a. Deglmann P, Furche F, Ahlrichs R. Chem. Phys. Lett. 2002, 362: 511; b. Deglmann P, Furche F. J. Chem. Phys., 2002, 117: 9535

[13] Shuai Z, Beljonne D, Silbey R J et al. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 131

[14] Baldo M A, O'Brien D F, Thompson M E et al. Phys. Rev. B, 1999, 60, 14422

[15] Harrison N T et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 1881

[16] Wohlgenannt M, Vardeny Z V. J. Phys. Condens. Matter, 2003, 15: 83

[17] Cao Y, Parker I D, Yu G et al. Nature, 1999, 397: 414

[18] Wohlgenannt M, Tandon K, Mazumdar S et al. Nature, 2001, 409: 494

[19] Wilson J S, Dhoot A S, Seeley A J A B et al. Nature, 2001, 413: 828

[20] Wohlgenannt M, Jiang X M, Vardeny Z V et al. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 197401

[21] Karabunarliev S, Bittner E R. Phys. Rev. Lett., 2003, 90: 057402

[22] Hong T M, Meng H F. Phys. Rev. B, 2001, 63: 075206

[23] Beljonne D, Ye A, Shuai Z, Brédas J L. Adv. Funct. Mater., 2004, 14: 684

[24] Wohlgenannt M, Mermer O. Phys. Rev. B , 2005, 71: 165111

[25] Barford W. Phys. Rev. B, 2004, 70: 205204

[26] Segal M, Baldo M A, Holmes R J et al. Phys. Rev. B, 2003, 68: 075211

[27] Tandon K, Ramasesha S, Mazumdar S. Phys. Rev. B 2003, 67: 045109

[28] Kadashchuk A, Vakhnin A, Blonski I et al. Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 066803

[29] Reufer M, Walter M J, Lagoudakis P G et al. Nature Materials, 2005, 4: 340

[30] Meulenkamp Eric A, van Aar R, van den Bastiaansen A M et al. Organic optoelectronics and photonics. In: Heremans P L, Muccini M, Hofstraat H ed. SPIE, Bellingham, WA, 2004, 5464: 90

[31] Chen L P, Zhu L Y, Shuai Z. J. Phys. Chem. A, 2006, 110:13349

[32] Yin S W, Chen L P, Xuan P F et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 9608

[33] a. Lee C H, Yu G, Heeger A. J. Phys. Rev. B, 1993, 47: 15543; b. Kersting R et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1440; c. Leng J M et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 156; d. Chandross M et al. Phys. Rev. B, 1997, 55: 1486; e. Shuai Z, Pati S K, Su W P et al. Phys. Rev. B, 1997, 56: 9298; f. Köhler A et al. Nature, 1998, 392 : 903

[34] a. Rohlfing M, Louie S G. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 1959; b. Puschnig P, Ambrosch-Draxl C. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 056405; c. Ruini A et al. Phys. Rev. Lett. , 2002, 88: 206403.

[35] a. Wilson J S, Köhler A, Friend R H, et al. J. Chem. Phys., 2000, 113: 7627; b. Köhler A, Wilson J S, Friend R H et al. J. Chem. Phys., 2002, 116: 9457; c. Köhler A, Beljonne D. Adv. Funct. Mater., 2004, 14: 11

[36] Monkman A P, Burrows H D, Hartwell L J et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 1358

[37] Meier H, Stalmach U, Kolshorn H. Acta Polymer., 1997, 48: 379

[38] AMPAC, version 5.0; 1994 Semichem: Shawnee, KS, 1994.

[39] Huang Z H, Duan X M, Kan Y H et al. Chem. J. Chinese Universities, 2002, 23: 2340

[40] a. Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B, 2000, 62: 15452; b. Ye A, Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B 2002, 65: 045208; c. Zhu L, Yang X, Yi Y et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 11060; d. Ye A, Shuai Z, Kwon O et al. J. Chem. Phys., 2004, 121 : 5567; e. Shuai Z, Li Q, Yi Y. J. Theor. Comput. Chem., 2005, 4: 603

[41] a. Dietrich M, Heinze J, Heywang G et al. J. Electroanal. Chem., 1994, 369: 87; b. Sotzing G A, Reynolds J R, Steel P. J. Chem. Mater., 1996, 8: 882

[42] Barker J. Synth. Met., 1989, 32: 43

[43] Roncali J. Chem. Rev., 1997, 97: 173

[44] Pichler K, Halliday D A, Bradley D D C et al. J. Phys.: Cond. Matt., 1993, 5: 7155

[45] Mangel T, Eberhardt A, Scherf U et al. Macromol. Rapid Commun., 1995, 16: 571

[46] Hertel D, Setayesh S, Nothofer H G et al. Adv. Mater., 2001, 13: 65

[47] Einstein A. Physik. Z., 1917, 18: 121

[48] Strickler S J, Berg R A. J. Chem. Phys., 1962, 37: 814; Brisks J B, Dyson D J. Proc R. Soc. (London), 1963, A275: 135

[49] Turro N J. Modern Molecular Photochemistry. California: Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc., 1978

[50] Huang K, Rhys A. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1950, 204: 406

[51] Lin S H, Chang C H, Liang K K et al. Adv. Chem. Phys., 2002, 121: 1

[52] Peng Q, Yi Y P, Shao J S et al. J. Chem. Phys., 2007, 126: 114302

[53] Duschinsky F. Acta Physicochim. USSR, 1937, 7: 551

[54] Yan Y J, Mukamel S. J. Chem. Phys., 1986, 85: 5908

[55] Ianconescu R, Pollak E. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 7778

[56] Schulman L S. Techniques and Applications of Path Integration. New York: Wiley, 1981

[57] Schmidt M W, Baldridge K K, Boatz J A et al. J. Comput. Chem.,1993, 14:1347

[58] a. Weber P, Reimers J R. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 9830; b. Cai Z L, Reimers J R. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 8389
[59] Yee W A, Hug S J, Kliger D S. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110: 2164
[60] a. Dahl K, Biswas R, Maronceli M. J. Phys. Chem. B, 2003, 10: 7838; b. Velsko S P, Fleming G R. J. Chem. Phys., 1982, 76: 3553; c. Gehrke C, Mohrschladt R, Schroeder J et al. Chem. Phys., 1991, 152: 45
[61] Yee W A, Horwitz J S, Goldbeck R A et al. J. Phys. Chem., 1983, 87: 380
[62] Chattopadhyay S K, Das P K, Hug G L. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 4507
[63] Chen J W, Xu B, Ouyang X Y et al. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 7522
[64] a. Zijlstra R W J, van Duijnen P Th, Feringa B L et al. J. Phys. Chem. A, 1997, 101, 9828~9836; b. Lenderink E, Duppen K, Wiersma D A. J. Phys. Chem. 1995, 99, 8972~8977; c. Ma J, Dutt B, Waldeck D H et al. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 10619~10629
[65] Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D A et al. Chem. Rev., 2007, 107: 926
[66] Gershenson M E, Podzorov V. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 973
[67] Reese C, Bao Z. Materials Today, 2007, 10: 20
[68] Prins P, Grozema F C, Schins J M et al. Phys. Re V. B, 2006, 73: 045204
[69] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H et al. Nature, 1999, 401 : 685
[70] Holstein T. Ann. Phys. (N.Y.), 1959, 8: 343
[71] Munn R W, Silbey R. J. Chem. Phys., 1985, 83: 1854
[72] Kenkre V M, Anderson J D, Dunlap D H et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 1165
[73] Hannewald K, Bobbert P A. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 1535
[74] Marcus R A. J. Chem. Phys., 1956, 24: 966
[75] Hush N S. Trans. Faraday Soc., 1961, 57:557
[76] Jortner J. J. Chem. Phys., 1976, 64: 4860
[77] Troisi A, Orlandi G. J. Phys. Chem. A, 2006, 110: 4065
[78] Schein L B, Duck C B, McGhie A R. Phys. Rev. Lett., 1978, 40: 197
[79] Hannewald K, Bobbert P A. Phys. Rev. B, 2004, 69: 075212
[80] Hannewald K, Stojanović V M, Schellekens J M T et al. Phys. Rev. B, 2004, 69: 075211
[81] Wang L J, Peng Q, Li Q K et al. J. Chem. Phys., 2007, 127: 044506
[82] a. Kresse G, Hafner J. Phys. Rev. B, 1993, 47: 558; 1994, 49: 14251; b. Kresse G, Furthmüller J. Phys. Rev. B, 1996, 54: 11169
[83] Page Y L, Saxe P. Phys. Rev. B, 2002, 65: 104104
[84] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 3865
[85] Byrd E F C, Scuseria G E, Chabalowski C F. J. Phys. Chem. B, 2004, 108:13100
[86] Ponomarev V I, Filipenko O S, Atovmyan L O. Crystallogr. Rep., 1976, 21: 392
[87] Kato T, Yamabe T. J. Chem. Phys., 2001, 115: 8592
[88] Cheng Y C, Silbey R J, da Silva Filho D A et al. J. Chem. Phys., 2003, 118: 3764
[89] Giuggioli L, Andersen J D, Kenkre V M. Phys. Rev. B, 2003, 67: 045110
[90] Warta W, Karl N. Phys. Rev. B, 1985, 32: 1172
[91] Karl N. In Organic Semiconductors, Landolt-Börnstein. Vol.17. Hellwege K H, Madelung O eds. Berlin: New Series Springer, 1985, 106~218
[92] Silbey R, Munn R W. J. Chem. Phys., 1980, 72: 2763
[93] Schein L B, McGhie A R. Phys. Rev. B, 1979, 20: 1631

[94] Balzani V. Electron Transfer in Chemistry. Weinheim: Wiley-vch, 2001
[95] Bixon M, Jortner J. Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules. Adv. Chem. Phys. Vol.106~107. New York: Wiley, 1999
[96] Marcus R A. Rev. Mod. Phys., 1993, 65: 599
[97] Deng W Q, Goddard III W A. J. Phys. Chem, B, 2004, 108: 8624
[98] Kwon O, Coropceanu V, Gruhn N E et al. J. Chem. Phys., 2004, 120: 8186
[99] Bredas J L, Beljonne D, Coropceanu V et al. J. Chem. Rev., 2004, 104: 4971
[100] Valeev E F, Coropceanu V, da Silva Filho D A et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 9882
[101] Hutchison G R, Ratner M A, Marks T J. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 12866
[102] Troisi A, Orlandi G. Chem. Phys. Lett., 2001, 344 : 509
[103] Yin S W, Yi Y P, Li Q X et al. J. Phys. Chem. A,2006, 110: 7138
[104] Yang X D, Shuai Z G. Nanotechnology, 2007, 18: 424029
[105] Song Y B, Di C A, Yang X D et al. J. Am. Chem. Soc. , 2006, 128:15940
[106] Bao Z, Lovinger A J, Dodabalapur A. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 3066
[107] Zeis R, Siegrist T, Kloc Ch. Appl. Phys. Lett., 2005 86: 022103
[108] Tada H, Touda H, Takada M et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 873
[109] Yonehara H, Ogawa K, Etori H et al. Langmuir, 2002, 18: 7557
[110] Li L, Tang Q X, Li H X et al. Adv. Mater., 2007, 19: 2613

第 15 章　有机分子非线性光吸收理论

帅志刚　朱凌云　易院平

15.1　引　　言

由于有机分子表现出极大的非线性光学响应, 在近 20 年来得到深入的发展. 近 10 年来, 有机分子的非线性光学研究的主要方向是多光子吸收现象, 主要包括双光子吸收 (two-photon absorption, 2PA) 和三光子吸收 (three-photon absorption, 3PA). 双光子吸收是同一个原子或分子在同一个过程中瞬时吸收两个相同或不同能量的光子过程[1]. 由于双光子吸收与激光强度的平方成正比, 吸收过程能产生空间限定激发, 因而在双光子共聚焦激光扫描显微镜三维成像[2,3]、双光子光限幅[4,5]、三维光学数据存储[6~9]、光动力学治疗[10]等方面已经得到了广泛应用. 高效双光子灵敏材料的发展, 也带来很多技术应用. 这些进展同时也引起人们开发更多的光子吸收为基础的应用兴趣. 三光子吸收是指介质同时吸收三个光子向高能级跃迁. 由于三光子吸收可以使用波长更长的激发光源进行激发, 提高了在吸收材料中的穿透力, 实现了材料的更深层观察. 另外, 由于三光子过程与入射光强的三次方成正比而具有更高的空间调制性能, 可以获得更高的图像对比度. 因此, 开拓基于三光子激发的技术应用越来越引起人们的广泛关注.

在过去的十几年中, 人们从理论和实验方面致力于研究双光子吸收结构与性能之间的关系, 旨在探索具有大的双光子吸收截面的化合物[11~27]. 研究结果表明, 影响双光子吸收截面的分子结构因素有: ① 体系的有效共轭长度. 分子有效共轭长度越长, 双光子的吸收截面就越大. ② 具有 D-A-D、A-D-A 结构模型的分子有更大的双光子吸收截面. 而且给电子基团 (D) 和吸电子基团 (A) 的作用力越强, 则体系双光子吸收截面越大. ③ 分子的共平面程度. 共平面程度越高, 双光子吸收截面越大. ④ 溶液的极性对分子的双光子吸收截面也有影响. 总之, 增大分子双光子吸收截面的关键是增强分子内电子云的离域, 即增加电荷的转移程度. 例如, 可以增加发色团中心 π 体系桥键的共轭长度 (实际上是增大电荷转移的距离), 或者改变末端电子给体或电子受体的作用力, 并在中心共轭桥键的侧链上引入吸电子基团, 形成 D-π-A-π-D 结构的分子 (实际上是增大电荷转移的程度) 等. 另外, 人们还从四极矩[28~32]、八极矩[33~37]、多枝链[38~42]、树枝状[43~45]等不同分子构型的角度展开了相关的研究. 研究结果表明, 增加分子内电荷转移的维数又是一个提高双光子

吸收截面的有效方法.

早在 1995 年, He 等[46]就注意到了噻吩类分子中的三光子吸收特性.

2004 年, Drobizhev 等[47]用诱导上转换荧光法测定了以 4,4′-bis(diphenyl-amino) stibene (BDPAS)为母体的系列枝状化合物的三光子吸收截面为10^{-81} ~10^{-79}cm^6·s^2. 他们认为, 用 Z 扫描技术测得化合物的三光子吸收截面值偏大, 这种偏差来源于在三光子吸收的同时可能伴随激发态吸收. 最近, 他们实验小组又合成了新的 fluorophore 枝类化合物[48], 在近红外光谱范围内三光子吸收截面达到 1.8×10^{-79}cm^6·s^2.

Hernandez 等[49,50]研究了具有 D-π-D、D-π-A、A-π-A 结构的芴类衍生物的三光子吸收性质. 结果表明, A-π-A 的三光子吸收截面最大. 他们认为, A-π-A 比 D-π-D 具有更大的从基态到激发态的跃迁偶极矩, 因而 A-π-A 的三光子吸收截面大于 D-π-D 体系. 另外, 对于 D-π-D 和 D-π-A, D-π-D 体系对称性的电荷转移结构有助于提高其三光子吸收截面. 后来, 他们研究小组又通过增加 π 共轭长度来提高三光子吸收[51], 发现 D-π-π-π-A 的三光子吸收截面比 D-π-A 提高了 6 倍. 2005 年, 他们通过分子自组装, 如形成 J 聚集体的方法大大提高了 1, 1′-diethyl-2, 2′-cyanine iodide (PIC) 的三光子吸收截面[52].

最近, Samoc 等[53]用飞秒激光技术测量一有机金属枝状化合物在 8700 cm^{-1} 处有一个大的三光子吸收峰, 其截面为 1.5×10^{-77}cm^6·s^2. 比在同样实验条件下测量的一般有机化合物的三光子吸收截面 (10^{-80}cm^6·s^2) 高几个数量级.

理论研究方面, 目前主要集中在双光子吸收. 我们知道, 多光子吸收在本质上就是非线性光学性质, 如双光子吸收对应于三阶非线性, 三光子吸收对应于五阶非线性. 从本质上来讲, 一个理论要正确地描述非线性过程, 必须要能正确地描述激发态, 从低到高都要有一定的合理性才行. DFT 虽然取得了巨大成功, 但是对于激发态来讲, 目前只能处理共价结合的分子内低激发态, 对于扩展的体系如大共轭分子, 或者以弱作用连接的分子聚集体, 由于难以描述电荷的局域性, 所得到的激发态总是表现出电荷转移性, 即对于大分子, DFT 所求得的低激发态表现出长程电子–空穴分离态, 而对于分子聚集体, DFT 计算的低能激发谱全是分子间电荷转移态[54]. 更准确的理论如耦合簇运动方程对这两种情况分别给出很局域的电子–空穴对以及分子内激发: 电荷转移态能量一般都远大于分子内激发 (假如没有电子给–受体). 另一个众所周知的、紧密相关的困难就是固体的能隙, 计算结果总是太小. 计算凝聚态物理所采用的 “剪刀操作” 或 LDA+U 都不具有第一性, 即人为地干预计算结果, 没有从根本上解决电荷的离域性问题. 该问题对非线性响应直接带来的相关后果就是对于扩展体系的发散问题[55], 如在计算长链共轭分子三阶非线性响应时, 不出现应有的随链长增加而饱和的结果. 尽管这些年人们一直在通过改进关联泛函等方式来努力解决电荷的离域性问题[56], 但由于精确的泛函形式无从得到, 至今仍未解决. 更糟糕的是, 即使对于大家普遍认为 TDDFT 能处理的有机

分子最低光吸收态, 其误差大于 0.5 eV, 如 Ratner 课题组针对 60 个最常见的共轭寡聚物分子采用了从头算、TDDFT、RPA、ZINDO/CIS 等目前最常用的计算手段与实验光谱对比, 详细比较了各种方法的误差[57], 发现目前只有 ZINDO/CIS 的平均误差最小. 这种尴尬的局面说明目前的计算化学哪怕是对于最低激发态都还做不到完全的第一性, 更别提对非线性响应有决定意义的高激发态结构.

另外, 对于共轭高分子的非线性光学研究表明, 电子关联效应可以导致非常特殊的激发态结构, 如第 6 章所谈到的所谓 $^{m}A_g$ 态就是一个典型范例. 单电子图像主要用态密度来描述光的线性和非线性吸收, 但对于关联电子, 这种电荷离域的描述完全失效[58]. Abe 等用周期性的 CIS 研究聚乙炔三阶非线性时发现, ① $^{1}B_u$ 态集中了几乎所有的振子强度; ② 双光子吸收集中在 $^{2}A_g$, 由于 CIS 不能描述 $^{2}A_g$, 所以这里的 $^{2}A_g$ 对应于关联电子的 $^{m}A_g$ 态; ③ 能带态 $^{n}B_u$(电荷分离态) 与 $^{m}A_g$ 有强烈耦合[59]. 因此, 三阶非线性 (如 third harmonic generation), 表现出典型的三峰结构, 即 $E(^{1}B_u)/3$、$E(^{m}A_g)/2$ 和 $E(^{n}B_u)/3$. 短链精确对角化给出了类似的结果, 只是后两个峰的位置和高低正好相反[60]. 因此, 要合理地理解分子的非线性光学, 目前只有在 post-Hartree-Fock 的框架下才有可能得到. 但由于实验感兴趣的体系都是很大的分子, 重原子多达几十至上百, 从头算的 post-Hartree-Fock 有困难. 近年来, 北欧学派在发展非线性响应理论方面做出了杰出贡献, 无论是从 Hartree-Fock 基态、多参考组态相互作用, 还是耦合簇出发, 都可以应用高阶 Green 函数的办法, 不需求解激发态, 便可直接计算特定光频下的非线性响应系数[61~64]. Shuai 等于 1992 年提出了用半经验模型多参考组态相互作用方法计算非线性响应与双光子吸收谱[58]. 有机体系虽然可以很大, 但相对来说, 原子轨道简单, 半经验模型如 ZINDO[65]取得很大成功, 很实用, 无论在有机非线性响应还是在多光子吸收的分子设计方面, 计算结果与实验大范围相符, 在结构 – 性能[66]研究中发挥了重要作用.

Shuai 等基于耦合簇运动方程[67]和多参考组态相互作用[68]发展了 "修正矢量" 方法 (correction vector, CV), 易院平等将其扩展为更有效、数值运算更收敛的程序包[69]. 修正矢量的基本思想与非线性响应理论一致, 但形式上非常简单 (在后面会详细介绍), 能够在任何外加光频的条件下得到收敛的数值计算结果, 而非线性响应理论却经常不收敛, 特别是当外加光场频率及其谐波接近共振条件时更加困难, 因此, 难以得到多光子吸收谱线, 最多只能在远离一切共振条件时得到吸收截面的数值, 不利于做结构 – 性能的微观分析. 当然, 修正矢量的缺点是基于精确态的形式解, 而实际上, 目前量子化学所处理的都是 Schrödinger 方程的近似解, 用严格的形式结合近似解存在一定的不一致性. 而非线性响应理论的出发点就是近似解, 无论是 Hartree-Fock 还是 post-Hartree-Fock 方法, 都是基于特定的形式来针对外场响应做高阶展开, 理论形式很复杂. 此外, Shuai 等的程序与 ZINDO 相连接时, 应用

耦合簇运动方程方案可以处理超过 80 个分子轨道的活化空间, 而传统的 ZINDO 只能处理 2~6 个轨道. 对于扩展体系, 如四极矩、八极矩或其他枝状化合物, 只用少数几个前线分子轨道不足以刻画分子的性质, 无法描述结构改变对性能的影响. 因此, 扩展的活化空间对于有机非线性光学性质的研究非常重要.

在理论应用研究方面, 与双光子吸收相比人们对三光子吸收的研究依然较少. Luo(罗毅) 等[70~72]用响应理论对一些有机分子的三光子吸收进行了研究. Cronstrand 等[73]提出了三光子吸收的少态模型. 近年来, Shuai 等运用张量方法 (tensor approach) 和修正矢量方法研究了卟啉衍生物[74,75]、stilbene 衍生物[76]、rylenebis (dicarboximide)[69] 等系列化合物的多光子吸收性质, 在少态模型基础上, 还研究了以 stilbene 为中心的偶极与四极分子多光子吸收的结构–性能关系[77]. 值得注意的是, 不同实验小组测的化合物的多光子吸收截面经常不同. 一方面, 不同实验小组所用的测量方法可能不同. 例如, 用皮秒脉冲激光光源测得的三光子吸收截面要比飞秒脉冲激光高一个数量级; 另一方面, 实验中存在一定范围内的误差. 这样, 理论计算结果可以提供非常有效的分子设计依据. 另外, 许多化合物的多光子吸收截面只是在单一激光波长下测得的, 未能给出完整的光谱图, 也不利于正确比较. 同一水平的理论计算可以对不同化合物多光子吸收截面进行正确的比较, 给出合理的结构性能关系描述, 从而利于指导实验研究. 下面我们主要介绍 Tensor 和 CV 方法的多光子吸收研究.

15.2　张量方法研究卟啉类化合物的多光子吸收性质

目前态求和方法 (sum-over-states, SOS)[78] 广泛应用于计算有机分子的非线性光学性质[79~83]. 该方法比较简单、直接, 在对角化体系的哈密顿量求出基态及激发态的能级和波函数并计算出基态及激发态之间的跃迁偶极矩后, 分子的非线性光学系数直接表示为对跃迁偶极矩的乘积与激发态跃迁能之商的求和. 该求和遍及所有激发态, 因此采用完全态求和方法计算高阶的非线性光学系数时, 特别是计算三光子吸收截面, 其计算量十分巨大, 目前无法完成. 幸好在满足共振条件下, 我们也可以采用张量方法[70,74,77]计算多光子吸收截面, 这样可以大量减少求和计算. 下面我们先简单介绍 SOS 方法, 再给出 Tensor 方法计算多光子吸收截面的公式, 最后介绍我们利用 Tensor 方法研究卟啉类化合物的多光子吸收性质的一些进展.

15.2.1　态求和公式 (SOS)

SOS 公式是运用量子力学基本原理在 Born-Oppenheimer 近似下, 把由外加电场作用而产生的激发态处理为未微扰的粒子–空穴态的无限加和来处理. 一阶、二阶和三阶 NLO 极化率张量的 SOS 表达式可表示为[78]

$$\alpha_{ij}(-\omega;\omega)=\sum_{m\neq g}\frac{\langle g|\,\mu_i\,|m\rangle\langle m|\,\mu_j\,|g\rangle}{\left(E_{mg}-\hbar\omega-\mathrm{i}\Gamma_{mg}\right)}+\frac{\langle g|\,\mu_j\,|m\rangle\langle m|\,\mu_i\,|g\rangle}{\left(E_{mg}+\hbar\omega+\mathrm{i}\Gamma_{mg}\right)} \tag{15.1}$$

$$\begin{aligned}&\beta_{ijk}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2)\\&=\frac{1}{4}P(i,j,k;-\omega_\sigma,\omega_1,\omega_2)\sum_{m\neq g}\sum_{n\neq g}\frac{\langle g|\,\mu_i\,|m\rangle\langle m|\,\overline{\mu_j}\,|n\rangle\langle n|\,\mu_k\,|g\rangle}{(E_{mg}-\hbar\omega_\sigma-\mathrm{i}\Gamma_{mg})\,(E_{ng}-\hbar\omega_1-\mathrm{i}\Gamma_{ng})}\end{aligned} \tag{15.2}$$

$$\begin{aligned}&\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3)\\&=\frac{1}{6}P(i,j,k,l;-\omega_\sigma,\omega_1,\omega_2,\omega_3)\\&\times\left[\sum_{m\neq g}\sum_{n\neq g}\sum_{p\neq g}\frac{\langle g|\,\mu_i\,|m\rangle\langle m|\,\overline{\mu_j}\,|n\rangle\langle n|\,\overline{\mu_k}\,|p\rangle\langle p|\,\mu_l\,|g\rangle}{(E_{mg}-\hbar\omega_\sigma-\mathrm{i}\Gamma_{mg})(E_{ng}-\hbar\omega_2-\hbar\omega_3-\mathrm{i}\Gamma_{ng})(E_{pg}-\hbar\omega_3-\mathrm{i}\Gamma_{pg})}\right.\\&\left.-\sum_{m\neq g}\sum_{n\neq g}\frac{\langle g|\,\mu_i\,|m\rangle\langle m|\,\overline{\mu_j}\,|g\rangle\langle g|\,\overline{\mu_k}\,|n\rangle\langle n|\,\mu_l\,|g\rangle}{(E_{mg}-\hbar\omega_\sigma-\mathrm{i}\Gamma_{mg})(E_{ng}-\hbar\omega_3-\mathrm{i}\Gamma_{ng})(E_{ng}+\hbar\omega_2+\mathrm{i}\Gamma_{ng})}\right]\end{aligned} \tag{15.3}$$

式中：$P(i,j,k,l;-\omega_\sigma,\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ 为对 (ω_σ,i)、(ω_1,j)、(ω_2,k)、(ω_3,l) 各种可能的交换求和; $\omega_\sigma=\omega_1+\omega_2+\omega_3$ 为极化响应角频率; ω_1、ω_2、ω_3 均为激光场角频率 (对双光子吸收 $\omega_1=-\omega$ 和 $\omega_2=\omega_3=\omega$); i, j, k, l 均为分子 Cartesian 坐标 x, y, z; m, n, p 代表激发态; g 代表基态; μ_j 为偶极矩算符的 $j(=x,y,z)$ 分量; $\langle g|\,\mu_j\,|m\rangle$ 为 j 方向上分子从 g 态到 m 态的跃迁偶极矩; $\langle m|\,\overline{\mu_j}\,|n\rangle$ 为沿着 j 轴方向的偶极差算符, 等于 $\langle m|\,\mu_l\,|n\rangle-\langle g|\,\mu_l\,|g\rangle\,\delta_{mn}$, 其中 δ_{mn} 是 Kronecker δ 函数, Γ_{mg} 是与激发态 $|m\rangle$ 有关的阻尼因子.

双光子吸收截面 $\sigma_2(\omega)$ 与三阶非线性极化率 $\gamma(-\omega;\,\omega,\,\omega,\,-\omega)$ 的虚部成正比. $\sigma_2(\omega)$ 可表示为

$$\sigma_2(\omega)=\frac{4\hbar\omega^2\pi^2}{n^2c^2}L^4\mathrm{Im}\gamma(-\omega;\omega,\omega,-\omega) \tag{15.4}$$

为了将计算所得的 $\sigma_2(\omega)$ 与实验值相比较, γ 的方向平均值定义为如下：

$$\langle\gamma\rangle=\frac{1}{15}\sum_{i,j}(\gamma_{iijj}+\gamma_{ijij}+\gamma_{ijji}),\quad i,j=x,y,z \tag{15.5}$$

15.2.2 Tensor 方法介绍

1. 单光子吸收 (1PA)

由微扰理论可知, 单光子 (线性) 吸收截面 $\sigma_1(\omega)$ 与一阶非线性极化率 $\alpha(-\omega;\omega)$ 的虚部成正比, 可用式 (15.6) 表示：

$$\sigma_1(\omega)=\frac{4\pi(\hbar\omega)}{nc\hbar}\sum_m|\,\langle g|\mu_i\,|m\rangle\,|^2\frac{\Gamma}{(E_{gm}-\hbar\omega)^2+\Gamma^2} \tag{15.6}$$

式中：n 为介质的折射率 (真空下为 1); c 为真空光速; $\hbar$ 为 Planck 常量; μ 为偶极算符; Γ 为 Lorentz 展宽因子; E_{gm} 为从基态 $|g\rangle$ 到激发态 $|m\rangle$ 的垂直跃迁能; $\hbar\omega$ 为光子的能量.

2. 双光子吸收 (2PA)

双光子吸收截面 $\sigma_2(\omega)$ 与三阶非线性极化率 $\gamma(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$ 或 $\gamma^{(3)}$ 的虚部 ($\mathrm{Im}\gamma^{(3)}$) 成正比. 当忽略非共振吸收的影响时, $\mathrm{Im}\gamma^{(3)}$ 与 2PA 跃迁矩阵元 $S^{ij}_{g\to f}$ 有关. 基态 $|g\rangle$ 到末态 $|f\rangle$ 间的 2PA 跃迁矩阵元可写为

$$S^{ij}_{g\to f} = P_{ij}\sum_m \frac{\langle g|\mu_i|m\rangle\langle m|\mu_j|f\rangle}{(E_{gm}-\hbar\omega-\mathrm{i}\Gamma)} \tag{15.7}$$

式中：i、j 代表分子轴的 x、y、z 方向; P_{ij} 为置换算符; m 为所有的态 (包括基态). 通过 S 跃迁矩阵元, 双光子吸收截面 $\sigma_2(\omega)$ 可表示为[84]

$$\sigma_2(\omega) = \frac{4\hbar\omega^2\pi^2}{n^2c^2}L^4\sum_f |S^{ij}_{g\to f}|^2\frac{\Gamma}{(E_{gf}-2\hbar\omega)^2+\Gamma^2} \tag{15.8}$$

式中：L 为局域化因子 (在真空下等于 1). 对取向进行平均后[85,86], 对于线偏振光, 双光子吸收截面可写为

$$\sigma_2(\omega)^L = \frac{4\hbar\omega^2\pi^2}{15n^2c^2}L^4\sum_f\left|\sum_{i,j}S_{ii}S^*_{jj}+2\sum_{i,j}S_{ij}S^*_{ij}\right|\frac{\Gamma}{(E_{gf}-2\hbar\omega)^2+\Gamma^2} \tag{15.9}$$

对于圆偏振光, 双光子吸收截面可表示为

$$\sigma_2(\omega)^C = \frac{4\hbar\omega^2\pi^2L^4}{15n^2c^2}\sum_f\left|-\sum_{i,j}S_{ii}S^*_{jj}+3\sum_{i,j}S_{ij}S^*_{ij}\right|\frac{\Gamma}{(E_{gf}-2\hbar\omega)^2+\Gamma^2} \tag{15.10}$$

3. 三光子吸收 (3PA)

三光子吸收截面 $\sigma_3(\omega)$ 与五阶非线性极化率 $\varepsilon(-\omega;\omega,\omega,\omega,-\omega,-\omega)$ 或 $\gamma^{(5)}$ 的虚部成正比, 根据 Kramer-Boyd 公式 [87] 和文献 [88], $\sigma_3(\omega)$ 可表示为

$$\sigma_3(\omega) = \frac{4\pi^2(\hbar\omega)^3}{\hbar^3c^5n^3}L^6\sum_f\left|T^{ijk}_{g\to f}\right|^2\cdot\left[\frac{\Gamma}{(E_{gf}-3\hbar\omega)^2+\Gamma^2}\right] \tag{15.11}$$

式中：$T_{g\to f}$ 为基态到末态 $|f\rangle$ 的跃迁矩阵元 [89]：

$$T^{ijk}_{g\to f} = P_{ijk}\sum_{m,n}\frac{\langle g|\mu_i|m\rangle\langle m|\mu_j|n\rangle\langle n|\mu_k|f\rangle}{(E_{gm}-\hbar\omega-\mathrm{i}\Gamma)(E_{gn}-2\hbar\omega-\mathrm{i}\Gamma)} \tag{15.12}$$

对取向进行平均后[70,90], 对于线偏振光, 三光子吸收截面可写为

$$\sigma_3(\omega)^L = \frac{4\pi^3(\hbar\omega)^3 L^6}{3n^3c^3\hbar\cdot 35}\sum_f \left| 2\sum_{ijk} T_{g\to f}^{ijk}\cdot T_{g\to f}^{ijk\,*} + 3\sum_{ijk} T_{g\to f}^{iij}\cdot T_{g\to f}^{kkj^*} \right| \cdot \left[\frac{\Gamma}{(E_{gf}-3\hbar\omega)^2+\Gamma^2}\right] \tag{15.13}$$

对于圆偏振光, 空间平均的三光子吸收截面可表示为

$$\sigma_3(\omega)^C = \frac{4\pi^3(\hbar\omega)^3 L^6}{3n^3c^3\hbar\cdot 35}\sum_f \left| 5\sum_{ijk} T_{g\to f}^{ijk}\cdot T_{g\to f}^{ijk\,*} - 3\sum_{ijk} T_{g\to f}^{iij}\cdot T_{g\to f}^{kkj^*} \right| \cdot \left[\frac{\Gamma}{(E_{gf}-3\hbar\omega)^2+\Gamma^2}\right] \tag{15.14}$$

在量子化学中, 计算分子激发态最常用的理论方法是组态相互作用 (CI), SCI (single configuration interaction) 方法只考虑了单电子激发, 它在计算二阶极化率 β 得到广泛应用[66]. 而在计算三阶极化率 γ 时, 双电子激发的贡献起到主导作用[91,92]. 三光子吸收是一个五阶非线性光学过程, 其双电子激发及高能量的激发态的贡献都很重要. 在本节中, 我们用 MRDCI [93,94](muti-reference single and double configuration interaction) 和 CCSD-EOM(coupled-cluster single and double excitation equation of motion approach) 方法结合 INDO[95,65] 参数化哈密顿量计算了有机分子的多光子吸收.

15.2.3 Tensor 方法在卟啉类化合物多光子吸收性质研究中的应用

1. 卟啉–蒽化合物多光子吸收性质

Anderson[96] 实验小组最近合成了一个卟啉衍生物 —— 在卟啉环的两侧通过叁键搭桥连接上两个蒽环, 即卟啉 - 蒽衍生物 (简称为 AtPtA), 化学结构见图 15-1. 瞬态非线性吸收研究表明, AtPtA 具有很高的双光子吸收截面[17]. 我们在研究其双光子吸收性质的同时, 发现它也具有很大的三光子吸收截面, 因而在多光子吸收应用方面具有广阔的应用前景.

1) 计算方法

在 Gaussian03[97]程序包中, 运用 B3LYP/3-21G 方法对分子的基态构型进行优化. 在平衡几何构型的基础上, 我们运用自己发展的 CCSD-EOM 方法结合 INDO 参数化哈密顿, 计算了所研究分子的单光子、双光子和三光子吸收光谱. 该方法很好地考虑了基态和激发态的电子关联效应, 具有大小一致性, 计算精度高. 计算中取 14 个高占据轨道和 14 个低占据轨道作为活化空间. 根据式 (15.11), 我们计算得到了所研究分子的三光子吸收截面.

2) 计算结果及讨论

(1) 分子的基态几何构型. 所研究分子的几何构型见图 15-1. x 轴方向定为沿着 AtPtA 分子的长轴方向, 即从蒽环到卟啉环 (图 15-1 中坐标). 在 Gaussian03 程

序中, 我们运用 B3LYP 方法和 3-21G 基组 (C、N、Si 元素), LANL2DZ 基组 (Zn 元素) 分别对卟啉和蒽化合物的几何构型进行了优化. 对 AtPtA, 我们采用实验晶体结构[96], 其中蒽环与卟啉面之间的二面角为 40.9°. 从图 15-1 中可以看出, 优化所得的卟啉和蒽分子键长与实验 X 射线衍射所得 AtPtA 的键长非常吻合, 这就排除了由于构型效应而导致在实验晶体构型上计算所得的三光子吸收截面与在 DFT 方法优化构型基础上所得的三光子吸收截面不同的情况.

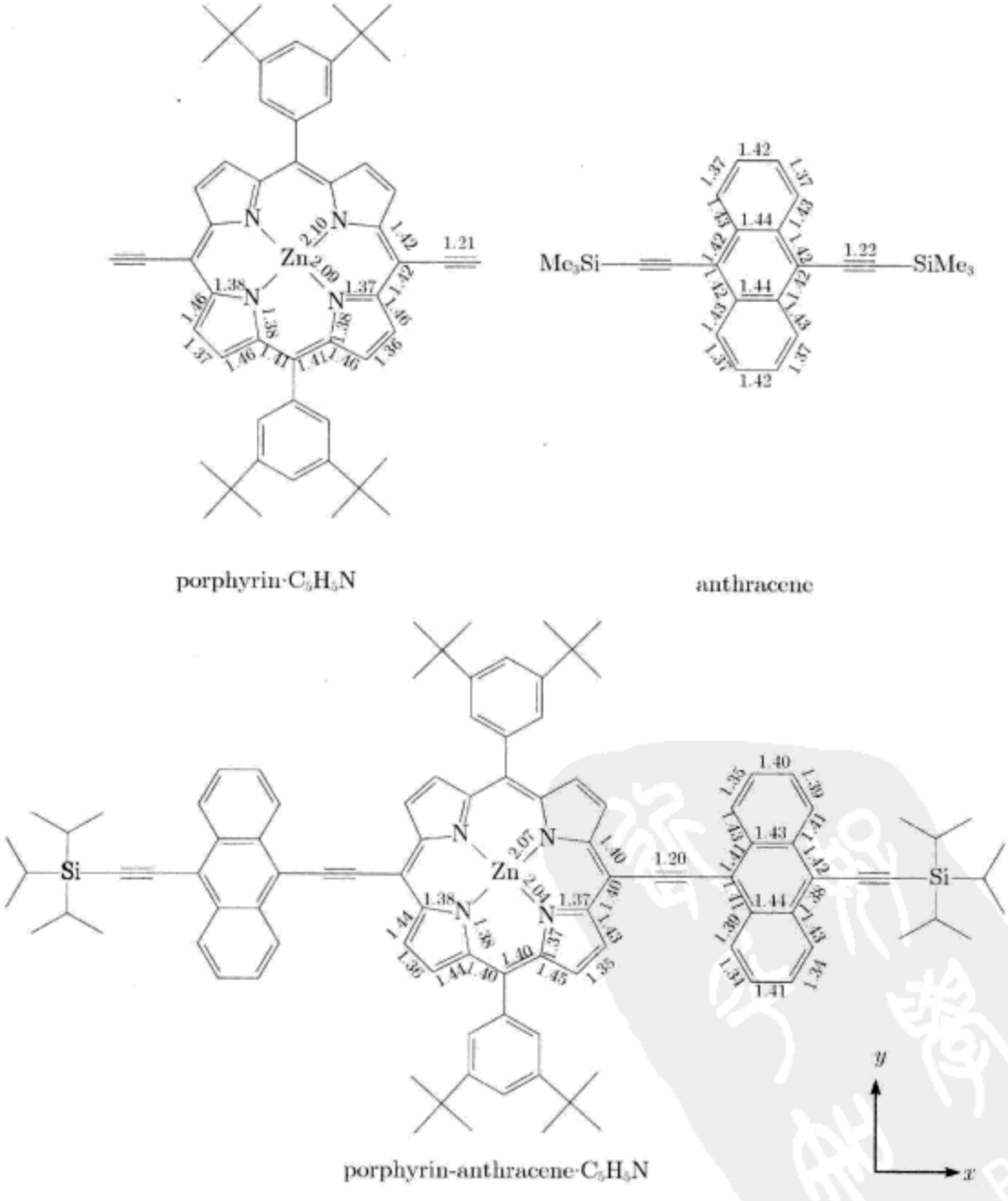


图 15-1　化合物的分子几何构型

(2) 卟啉 – 蒽化合物的吸收光谱及重要激发态的分析. 图 15-2 是卟啉 – 蒽化合

物的 x、y 方向线性吸收光谱. 图 15-2 中右上方为实验吸收光谱[97]. 在 x 方向主要有两个吸收峰：一个是吸收比较弱的 Q 带; 另一个是吸收较强的 B_x 带, 它们对应的吸收峰的能量分别为 2.0 eV 和 3.2 eV. 在 y 方向也主要有两个吸收峰：低能量的吸收峰位于 3.5 eV(对应于卟啉化合物的 B 带吸收) 和高能量的吸收峰位于 5.5 eV (主要来源于蒽化合物 y 方向的线性吸收). 实验中的三个吸收峰分别位于 1.8 eV、2.6 eV、4.7 eV, 虽然理论计算值比实验值偏高, 但光谱趋势与实验非常吻合. 在与卟啉化合物的线性吸收光谱比较过程中, 我们发现卟啉–蒽化合物的 Q 带和 B 带恰好对应于卟啉化合物的 Q 带和 B 带, 所以我们认为卟啉–蒽化合物的线性吸收主要来自于卟啉化合物的线性吸收. 另外, 卟啉–蒽化合物的 Q 带的强度得到提高. CCSD 计算结果表明, 卟啉–蒽化合物的 Q 带和 B 带分别来源于 S_2 和 S_4 激发态. S_2 激发态对应从 HOMO-1 到 LUMO 的电子跃迁; S_4 激发态对应从 HOMO 到 LUMO+1 的电子跃迁[98](表 15-1). 这几个轨道的电子密度主要集中在卟啉环

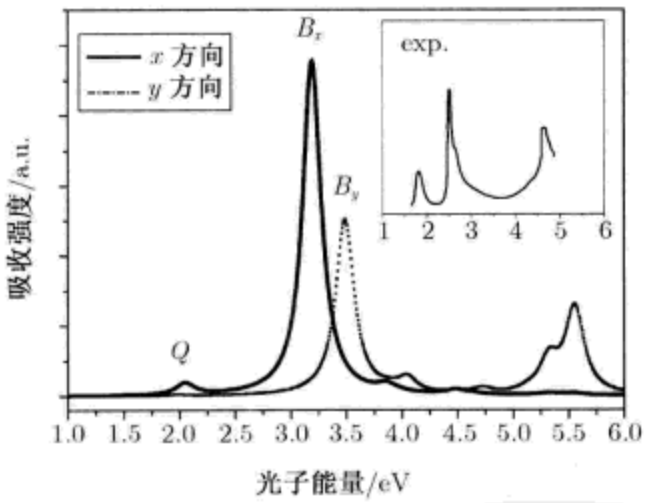


图 15-2 理论计算的卟啉–蒽化合物的线性吸收光谱, 图右上方是实验吸收光谱[96]

表 15-1 对各个重要激发态贡献比较大的组态(只列出组态系数大于 0.3 的组态)

激发态	组态	组态系数
S_2	HOMO-1 → LUMO	0.69
	HOMO → LUMO+1	0.61
S_4	HOMO → LUMO+1	0.56
	HOMO-1 → LUMO	−0.52
	HOMO-2 → LUMO+2	−0.38
S_6	HOMO-1 → LUMO+6	−0.63
	HOMO-1 → LUMO+2	0.45
S_{31}	HOMO-1 → LUMO+3	0.44
	HOMD-12 → LUMO	0.34
	(HOMO-3, HOMO) → (LUMO+1, LUMO+2)	0.31
S_{41}	HOMO-3 → LUMO	0.52
	HOMO-3 → LUMO+3	−0.35
	HOMO-1 → LUMO+3	−0.35

内, 极少一部分来源于蒽环的贡献. 从 $S_0 \rightarrow S_2$ 和 $S_0 \rightarrow S_4$ 跃迁密度图[99,100](图 15-3) 中也可以看出这一点.

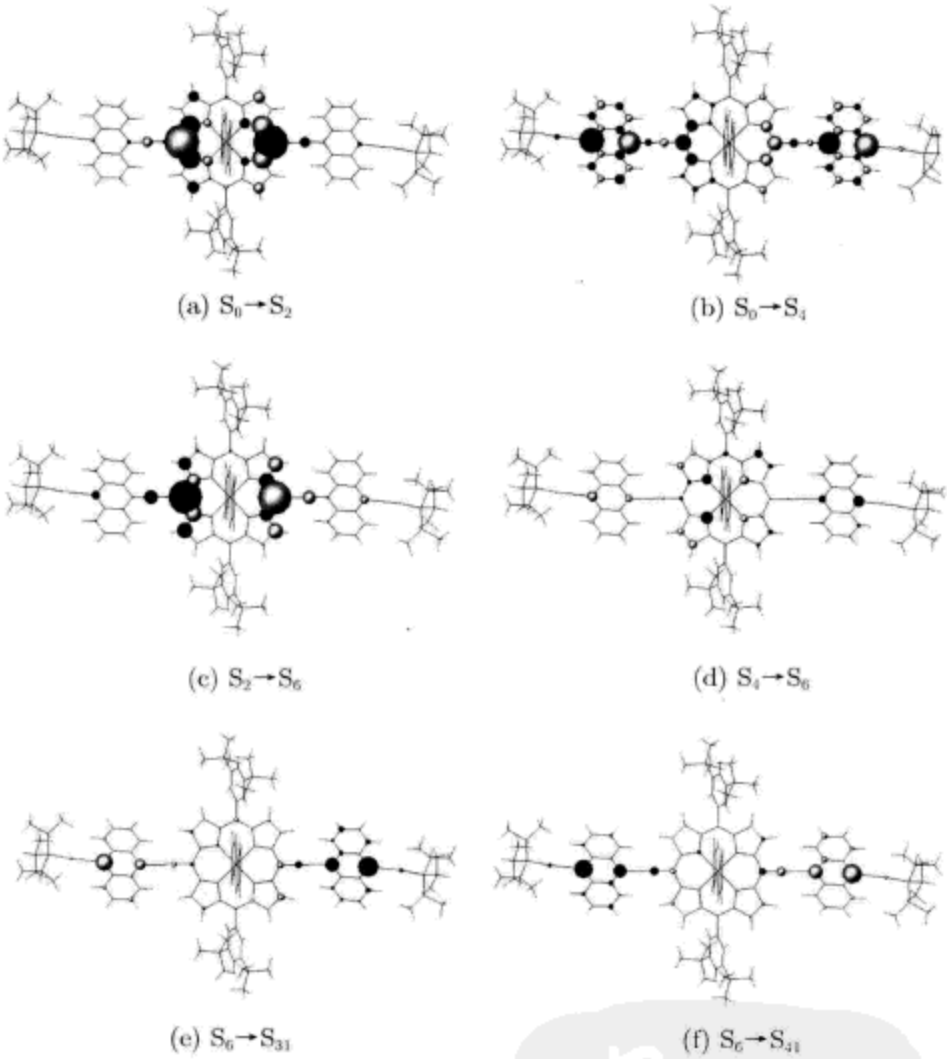


图 15-3　卟啉 – 蒽化合物的跃迁密度图. 为了清晰起见, 图 (a) 和 (b) 的跃迁密度扩大 10 倍, 图 (c) 的跃迁密度扩大 30 倍, 图 (d)、(e) 和 (f) 的跃迁密度扩大 40 倍

图 15-4 是在光子能量小于线性吸收范围 (<2.0 eV) 内所得的卟啉 – 蒽化合物的双光子吸收光谱. 我们发现, 在 1.65 eV 处有一个大的双光子吸收峰, 来源于 S_6 激发态 [$\sim 2 \times 1.65 = 3.3$ (eV)]. 对应于 HOMO-1 到 LUMO+6 和从 HOMO-1 到 LUMO+2(跃迁概率相对前者较小) 的电子跃迁, 见图 15-5 和表 15-1. 从轨道分析及跃迁密度图可以看出电子主要布居于中心卟啉环内, 极少一部分位于蒽分子上.

在 1.65 eV 处, 理论计算得到的卟啉 – 蒽化合物 $xxxx$ 方向的双光子吸收截面为 1600×10^{-50} cm^4·s. 为了验证 S-Tensor 方法可以有效地计算双光子吸收截面, 我们根据 SOS 式 [式 (15.4)], 计算得到的 1.65 eV 处的双光子吸收截面值为 1700×10^{-50} cm^4·s. 两种方法计算得到的双光子吸收截面值相差不大, 其微小的差别主要

是计算 $\mathrm{Im}\gamma(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$ 的 SOS 表达式中共有 24 项, S-Tensor 计算中主要考虑了对双光子吸收贡献最大的 4 项共振项, 而其余 20 项非共振项的微小贡献是其差值的来源.

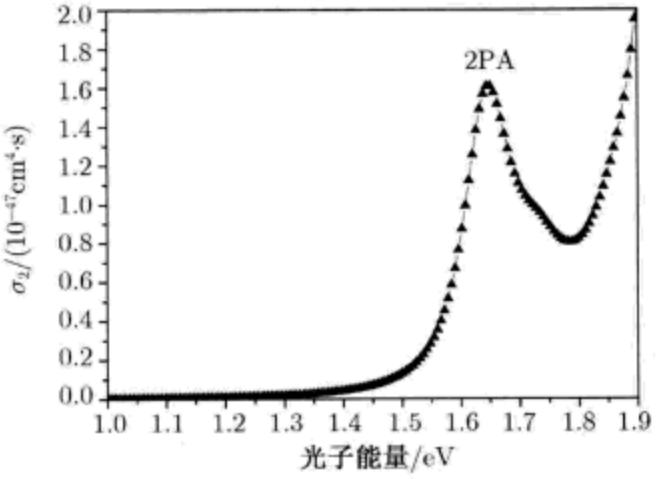


图 15-4 理论计算的卟啉–蒽化合物的双光子吸收光谱

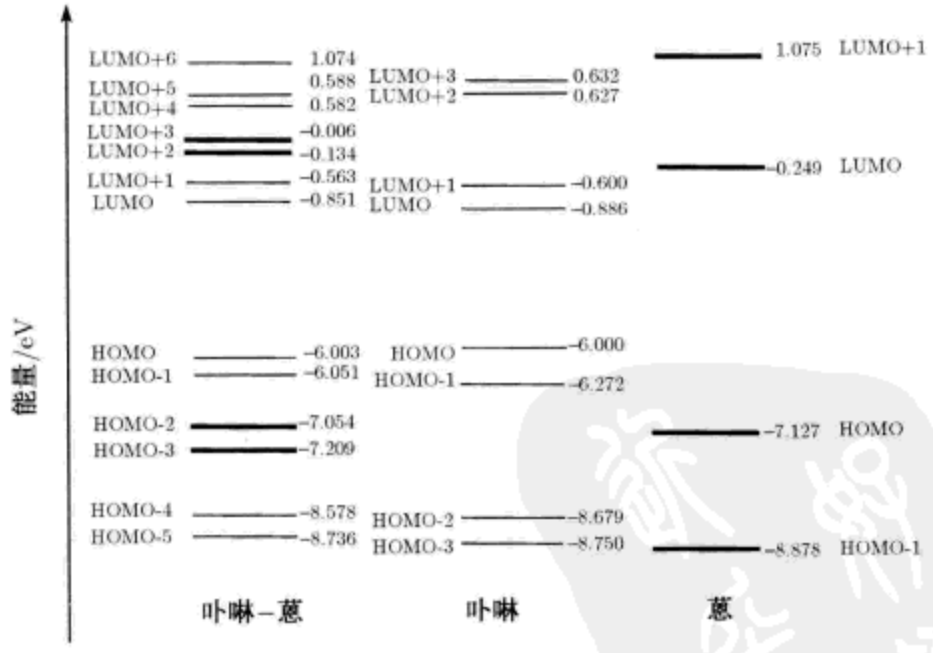


图 15-5 INDO 计算得到的卟啉–蒽 (AtPtA)、卟啉和蒽的能级示意图. 粗线代表电子主要集中于蒽上; 细线代表电子主要集中于卟啉上

图 15-6 是理论计算的卟啉 – 蒽化合物的三光子吸收光谱. 我们发现, 在 1.54 eV 处有一个非常大的三光子吸收峰, 根据式 (15.11) 计算得到的卟啉 – 蒽化合物 $xxxxxx$ 方向上的三光子吸收截面值为 $2.3\times10^{-77}\mathrm{cm}^6\cdot\mathrm{s}^2$.

为了进一步验证计算式 (15.11) 的正确性, 我们以 BDPAS 化合物为基准进行理论计算和实验测量的比较. 实验中, Drobizhev 等[43]用飞秒诱导上转换荧光法测

量了 BDPAS 化合物的三光子吸收截面, 并得出了各个频率下的三光子吸收光谱图. 他们发现 BDPAS 在 1175nm 处 (单光子吸收峰值的 3 倍) 对应的最大三光子吸收截面为 $5\times10^{-81}\mathrm{cm}^6\cdot\mathrm{s}^2$. 在理论上, 我们运用式 (15.11) 计算了 BDPAS 分子的主轴方向的三光子吸收截面 $\sigma_3(\omega)$, 发现在 1005 nm 处 (也是线性吸收峰值的 3 倍), 最大 $\sigma_3(\omega)$ 为 2.88×10^{-80} $\mathrm{cm}^6\cdot \mathrm{s}^2$. 理论计算结果要完全与实验值进行比较, 我们则需要考虑空间平均因子和局域场校正: ① 对整个空间求平均, 则需乘以 1/7(对于线偏振光); ② 考虑局域场因子校正 $L=(n^2+2)/3$(实验溶剂氯仿 n=1.445), 则 L^6/n^3=2.12. 综合以上计算得到的三光子吸收截面约为 8.6×10^{-81} $\mathrm{cm}^6\cdot \mathrm{s}^2$, 实验值为 5.0×10^{-81} $\mathrm{cm}^6\cdot \mathrm{s}^2$. 可见, 我们的理论计算结果与实验值非常接近.

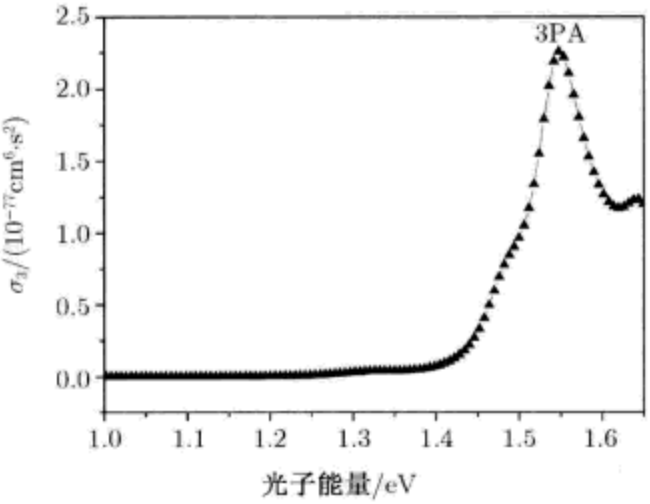


图 15-6　理论计算的卟啉–蒽化合物的三光子吸收光谱

我们还分别计算了卟啉化合物和蒽化合物的三光子吸收截面. 结果发现, 卟啉–蒽化合物的三光子吸收截面比卟啉或蒽分子的三光子吸收截面大两个数量级. 为了更加了解卟啉–蒽化合物具有大的三光子吸收截面的原理, 我们分析对 $\mathrm{T}_{g\to f}$ 贡献最大的四个通道 (三光子吸收截面是所有可能通道的加和), 找出了重要的激发态, 见图 15-7. 从图 15-7 中可以看出, 其跃迁通道为 $|S_0\rangle\to|S_m\rangle\to|S_6\rangle\to|S_f\rangle$, S_6 是重要的双光子态. S_m 是 S_2 和 S_4 单光子态, S_f 是两个能量非常接近的 S_{31} 和 S_{41} 三光子态. S_{31} 对应电子从 HOMO-1 跃迁到 LUMO+3, S_{41} 对应电子从 HOMO-3 跃迁到 LUMO(表 15-1), 它们对应卟啉环和蒽环之间的电荷转移 (图 15-4), 电荷转移量都约为 $0.7|e|$. 因为 S_{31} 和 S_{41} 是电荷转移态, 与基态间的振子强度很小, 不存在线性吸收, 因而在线性吸收光谱中没有出现相应的吸收峰, 但它们与 S_6 之间的跃迁偶极矩比较大 (图 15-7). 总之, 卟啉–蒽化合物的三光子吸收截面得到提高的原因在于: ① 卟啉和蒽分子之间的强耦合导致 $\mathrm{S}_0\to\mathrm{S}_2$ 和 $\mathrm{S}_4(B$ 带)、S_2 和 $\mathrm{S}_4\to\mathrm{S}_6$、$\mathrm{S}_6\to\mathrm{S}_{31}$ 和 S_{41} 之间存在较大的跃迁偶极矩; ② 调谐因子较小. 例如, $E_{\mathrm{S}_2}-\hbar\omega\sim0.5$ eV, $E_{\mathrm{S}_6}-2\hbar\omega\sim0.2$ eV. 当发生强的三光子吸收时, 其单光子吸收和

双光子吸收也容易发生共振.

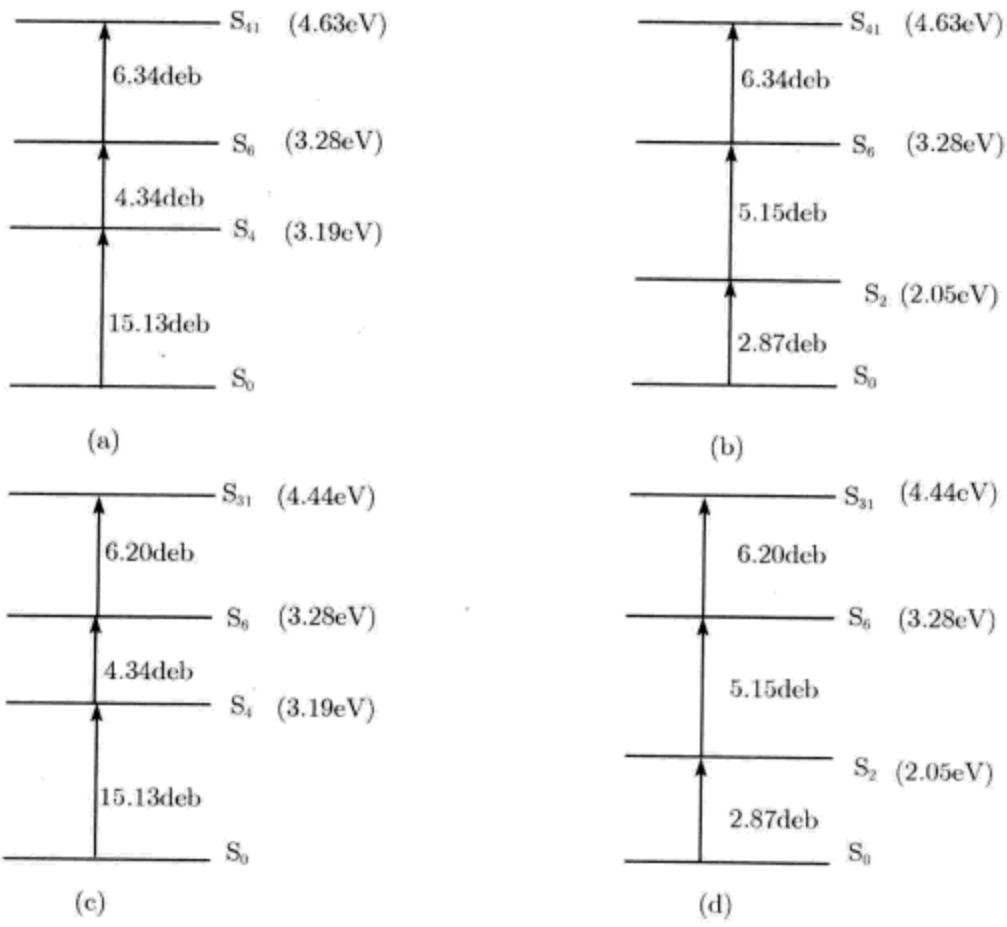


图 15-7 对卟啉–蒽化合物的三光子吸收贡献最大的四个通道 (1deb=3.335 64×10^{-30}C·m). (a) $T_{g\to f}$ = 1216.64; (b) $T_{g\to f}$ = 1186.53; (c) $T_{g\to f}$ = 885.78; (d) $T_{g\to f}$ = 863.85

(3) 小结. 我们用 EOM/CCSD 方法结合 INDO 参数化哈密顿计算了卟啉–蒽化合物的三光子吸收截面, 发现比单独的卟啉和蒽化合物的三光子吸收截面提高了两个数量极. 其主要因为: 卟啉和蒽分子之间的强耦合导致 $S_0 \to S_2$ 和 S_4(B 带)、S_2 和 $S_4 \to S_6$、$S_6 \to S_{31}$ 和 S_{41} 之间存在较大的跃迁偶极矩, 并具有较小调谐能量.

2. 卟啉双聚体的多光子吸收性质: 结构–性能关系研究

近几年来, 卟啉分子及其衍生物因具有平面结构, 高的热稳定性以及 π 电子离域程度高而广泛应用于多光子吸收[25,27,101~107]. 它们在光动力学治疗、光学存储等方面具有广阔的应用前景. 双卟啉[27]、丁二炔连接的自组装的卟啉[101]、共轭长度扩展的卟啉[25,107]以及聚集的卟啉衍生物[102]等得到了人们的广泛研究. 实验报道的这些卟啉衍生物的双光子吸收截面从 100 GM 到 15 000 GM(1GM=10^{-50}cm^4·s) 不等.

Drobizhev 等[26,108]发现一系列共价键连接的卟啉双聚体在近红外范围内具有极大的双光子吸收截面, 最大截面值达 10 000 GM, 比卟啉单体的双光子吸收截面提高了近 400 倍, 另外, 通过变化中间的共价键桥, 不同卟啉双聚体的截面值发生很大变化. 为了更好地了解这些卟啉双聚体的多光子吸收性质, 我们用 MRDCI/CV 方法计算了这些化合物的线性吸收、双光子吸收及三光子吸收光谱, 并用少态模型分析了它们的结构–性能关系.

1) 计算方法

本节所研究的卟啉化合物的分子结构见图 15-8. 我们用 Gaussian03 程序包中的 B3LYP 方法优化基态构型, 对 C、N、Si 和 H 原子采用 6-31G* 基组, 对 Zn 原子应用 LANL2DZ 基组.

在本节中我们应用 MRDCI/INDO 结合 CV 方法研究了卟啉衍生物的单光子、双光子及三光子吸收性质. 用 Mataga-Nishimoto 势来表示库仑相互作用. 对于所研究的化合物, 在选择活化空间及参考态时我们注意保持一致性, 即随着化合物体系的增大 (π 电子数的增加), 其活化空间及参考态的数目也相应增加. 由于目前所研究的分子体系比较大 (π 电子数比较多), 而以前的 MRDCI 方法只能包括 2~6

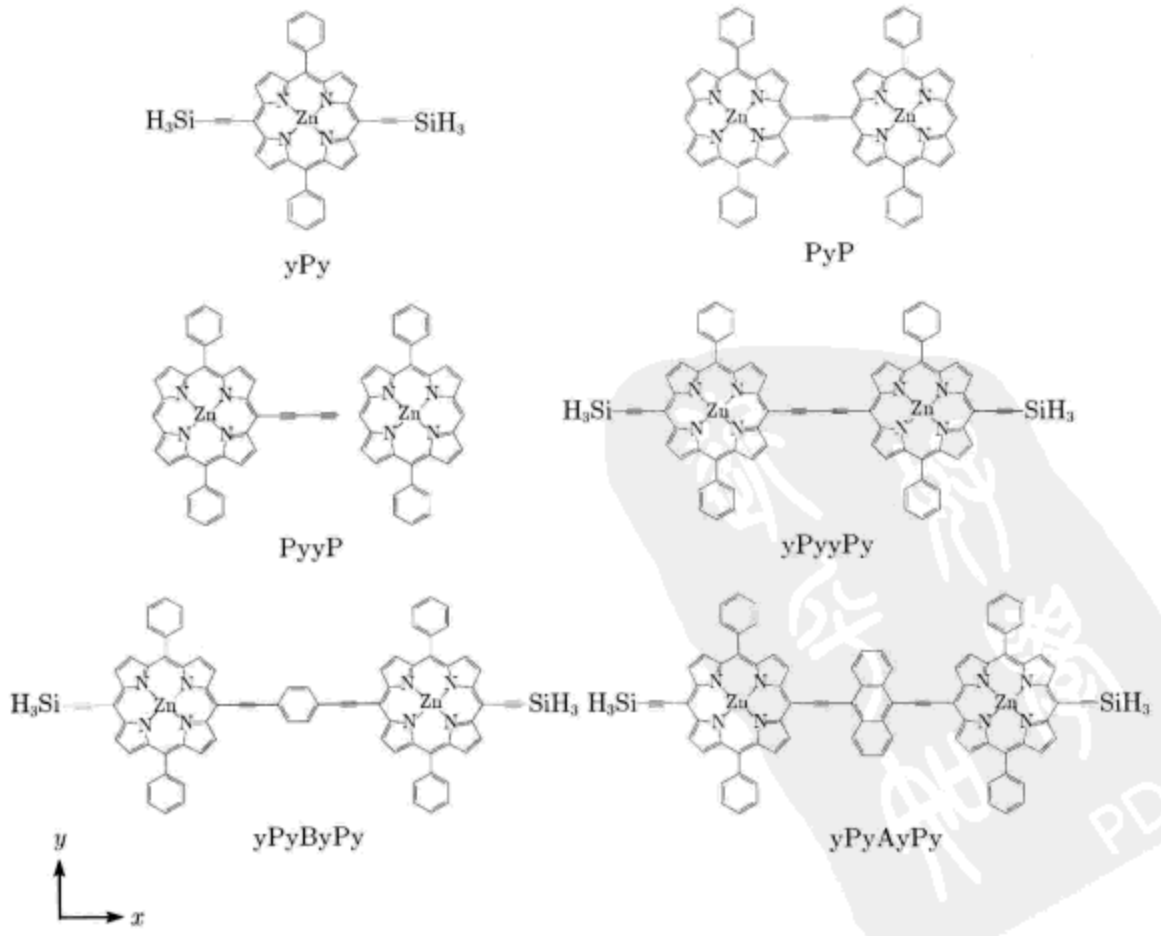


图 15-8　卟啉化合物的分子结构示意图

个轨道, 远远不能满足这么大的分子计算的需求, 因此我们首先采用迭代对角化方法提高 ZINDO 程序的计算性能. 最大的活化空间已经可包括 12 个占据轨道和 12 个非占据轨道, 组态数已经超过 300 000.

2) 计算结果和讨论

(1) 优化的分子构型. DFT 优化的结构表明卟啉单体 (yPy 化合物) 中, 卟啉环是平面结构, 侧面的苯环跟卟啉环有大约 70° 的扭曲. 当用一个碳 – 碳叁键连接两个卟啉环时 (形成 PyP 双聚体), 它们之间的空间位阻效应[26,109,110]使两个卟啉环的二面角大约成 36°, 这与实验结果及文献 [111] 中 DFT 优化的结果一致. 当在两个卟啉环之间再插入一个碳 – 碳叁键时形成 PyyP 双聚体及在 PyyP 的两侧各增加一个碳 – 碳叁键后形成 yPyyPy 双聚体, PyyP 和 yPyyPy 双聚体都变成了平面结构. 这跟共轭长度的增加有关. 再把一个苯环插入 yPyyPy 化合物的两个碳 – 碳叁键中间后, yPyByPy 双聚体仍然保持平面结构. 但把苯环被替换成蒽环后 (yPyAyPy 双聚体), 空间位阻效应使蒽环与两个卟啉环扭曲了约 32°. 我们 DFT 优化的 yPyyPy 和 yPyByPy 的结构与 X 射线实验测得的结构一致[112,113].

(2) 单光子吸收.

① yPy 单体. 图 15-9(a) 是 MRDCI/CV 方法计算的卟啉单体的线性吸收光谱. 在低能量吸收光谱范围内, 在 2.07 eV 处有一个相对较弱的吸收峰 Q_x. 另外, 在 1.95 eV 处还有一个更弱的吸收峰 Q_y, 其振子强度是 Q_x 的 1/5. 文献 [26] 中作者认为, 最低的吸收峰是 Q_y, 位于 1.9 eV, 而另一个吸收峰是 Q_x, 位于 2.1 eV.

在高能量的吸收光谱范围内, 我们发现有两个能量比较接近的吸收峰: 一个是 B_y, 位于 3.15 eV; 另一个是 B_x, 位于 3.19 eV(表 15-2). 实验中发现两个吸收峰分别是 B_x, 位于 2.73 eV 和 B_y, 位于 2.81 eV. 理论计算的激发能与实验结果[26]基本一致 (理论激发能比实验值稍微偏大, 主要是由于 MRDCI 方法对基态能量校正过大所致[114]). 而理论计算对最低吸收峰方向的分配与实验正好相反, 原因主要是在实验中, 主要依据文献值[115]而认为最低吸收峰是 Q_y, B_y 的振子强度大于 B_x. 实际上, 文献 [115] 中所研究的分子与我们研究的分子不一致, 文献中所研究分子的 R2 取代基是 H 原子, 而我们理论研究的是苯环. 为了验证我们计算结果的准确性, 首先用 INDO/SCI 方法计算了我们研究的 yPy 单体以及文献 [115] 中的 Zn_1-$(T)_2$ 和 Zn_1-$(TT)_2$ 分子. 对于 yPy, INDO/SCI 和 INDO/MRDCI 方法都证明 Q_x 的振子强度大于 Q_y; B_x 的振子强度大于 B_y. 而对于 Zn_1-$(T)_2$ 和 Zn_1-$(TT)_2$, 我们的计算结果和文献 [115] 中的计算结果都证明 Q_y 的振子强度大于 Q_x; B_x 的振子强度大于 B_y. 具体比较结果见表 15-3.

② 卟啉双聚体. 图 15-9(b)~(f) 是 MRDCI/CV 方法计算的卟啉双聚体的线性吸收光谱. 在 x 方向, 5 个卟啉双聚体与单体比较具有以下共同特点:

a. Q_x 的振子强度变大, Q_x 吸收峰红移.

b. B_x 峰劈裂成两个吸收峰：B_{x1} 吸收峰位于约 2.7 eV 和 2.9 eV; B_{x2} 吸收峰位于 3.5 ~ 3.7 eV (表 15-2). 理论计算的结果与实验趋势一致[26]：实验中也发现低能量的 Q 带的振子强度提高且峰的位置发生红移; B 带分裂成几个小峰.

c. B_{x1} 的振子强度总大于 B_{x2}. 然而, 在实验中发现在 yPyyPy 中, B_{x1} 和 B_{x2} 的振子强度差别不大, yPyByPy 和 yPyAyPy B_{x2} 的振子强度大于 B_{x1}. 为了验证理论和实验的差别是否来源于 MRDCI 计算中所选活化空间的限制, 我们对

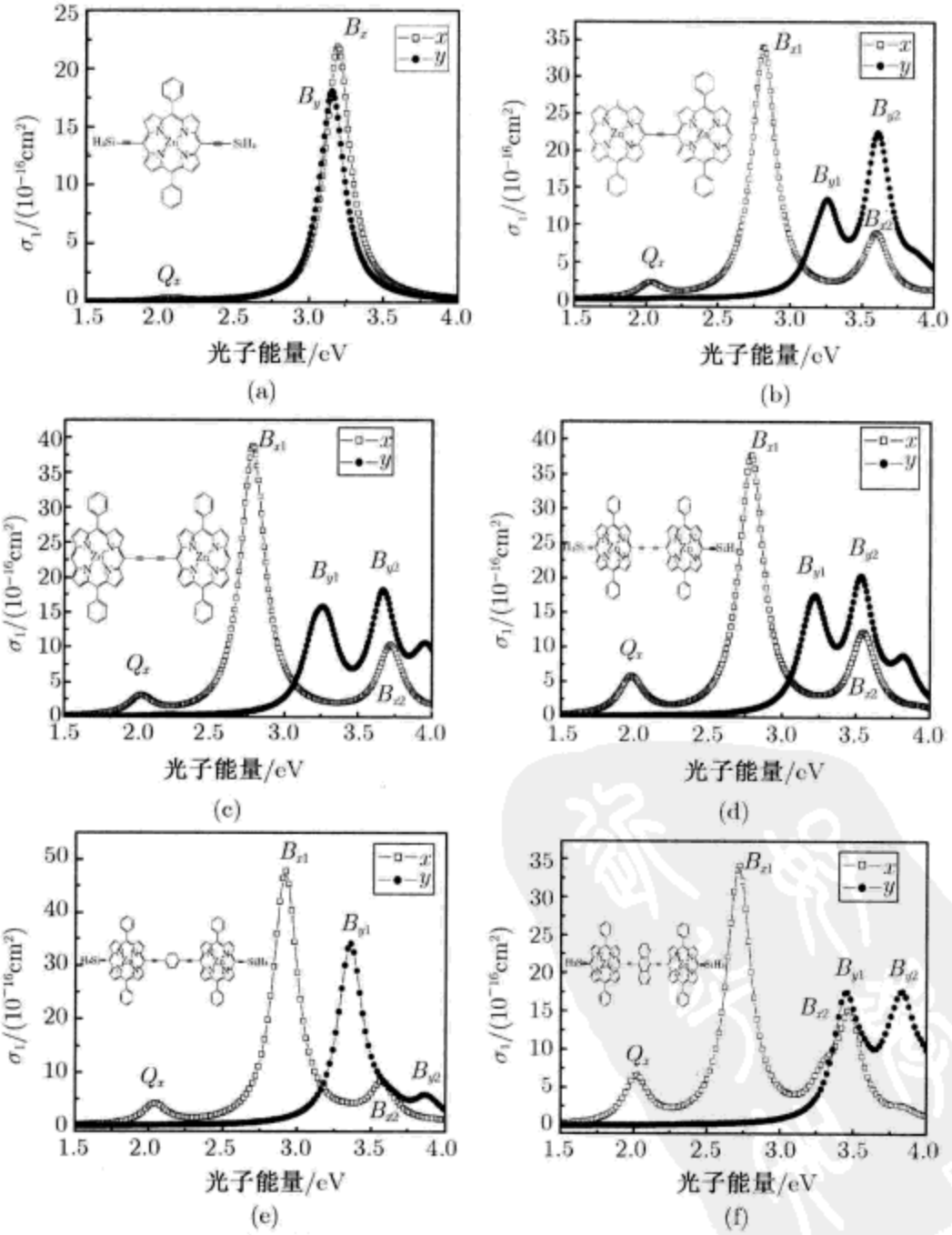


图 15-9　MRDCI/CV 方法计算的卟啉化合物的线性吸收光谱 (a) yPy-1PA; (b) PyP-1PA; (c) PyyP-1PA; (d) yPyyPy-1PA; (e) yPyByPy-1PA; (f) yPyAyPy-1PA

表 15-2 MRDCI/CV 以及 Tensor 方法计算得到的卟啉衍生物的单光子、双光子及三光子性质

化合物	单光子吸收 (PA)			双光子吸收 (2PA)						三光子吸收 (3PA)			
	CV			CV		Tensor		实验值		CV		Tensor	
	Q_x	B_x	B_y	峰值	σ_2	峰值	σ_2	峰值	σ_2	峰值	σ_3	峰值	σ_3
yPy	2.07	3.19	3.15	1.52	46	1.52	25			0.70	0.01	0.70	0.01
				1.89	406	1.91	262	1.46	20	1.08	0.16	1.08	0.1
PyP	2.03	2.81	3.26	1.48	1755	1.48	1692			0.94	65	0.94	14
		3.60	3.61	1.85	8022	1.86	7098	1.50	8600	1.21	2043	1.21	2450
PyyP	2.03	2.78	3.26	1.46	2175	1.46	1986			0.93	162	0.94	49
		3.72	3.67	1.86	19 473	1.88	20 549	1.48	5500	1.25	5605	1.25	6440
yPyyPy	1.98	2.79	3.22	1.38	2205	1.39	1957			0.94	312	0.94	147
		3.55	3.53	1.79	28 655	1.81	31 511	1.40	9100	1.19	6972	1.19	9030
yPyByPy	2.04	2.92	3.36	1.55	2874	1.56	2550			0.98	252	0.98	70
		3.58	3.86	1.81	12 188	1.80	9228	1.41	3800	1.20	4212	1.20	4130
yPyAyPy	2.02	2.72	3.46	1.46	3835	1.46	3484	1.4	4000	0.91	308	0.92	112
		3.48	3.84	1.76	16 929	1.77	15 141	1.47	10 100	1.16	5060	1.17	5320

注：第 9 和 10 栏列出了实验测量值[26]. 激发态能量和光子能量的单位为 eV; 双光子吸收截面的单位是 $10^{-50}\mathrm{cm}^4\cdot\mathrm{s}$ (GM); 三光子吸收截面的单位为 $10^{-80}\mathrm{cm}^6\cdot\mathrm{s}^2$.

表 15-3 yPy、$\mathbf{Zn_1(T)_2}$ 和 $\mathbf{Zn_1(TT)_2}$ 化合物的 Q 带和 B 带在 x, y 方向的激发能(单位：eV)及跃迁偶极矩(单位：deb)

峰值	yPy			$Zn_1(T)_2$		$Zn_1(TT)_2$	
	INDO/MRDCI	INDO/SCI	Exp.	INDO/SCI	文献 [115]	INDO/SCI	文献 [115]
Q_x	2.07	1.89	2.1	1.890	1.86	1.91	1.87
Q_y	1.95	1.88	1.9	1.885	1.84	1.88	1.84
μ_x	1.8	1.9	$\mu_x < \mu_y$	0.3	1.3	1.3	0.3
μ_y	0.4	0.6		2.2	3.0	1.9	2.8
B_x	3.19	3.40	2.7	3.51	3.32	3.36	3.25
B_y	3.15	3.35	2.8	3.44	3.37	3.37	3.44
μ_x	13.15	16.3	$\mu_x < \mu_y$	16.7	15.7	17.8	18.3
μ_y	12.02	16.2		13.7	13.3	13.5	13.6

注：第四栏是实验测量值[26].

yPyByPy 和 yPyAyPy 分子进行了 INDO/SCI 计算, 包括了更大的活化空间 (70 个最低的占据轨道和 70 个最高的非占据轨道), 计算结果表明 B_{x1} 的振子强度总大于 B_{x2}.

(3) 双光子吸收. 图 15-10 是 MRDCI/CV 方法计算得到的 yPy 和 PyP 的 $xxxx$、$yyyy$、$xxyy$ 和 $yyxx$ 方向的双光子吸收光谱. 图 15-11 是 MRDCI/CV 方法计算得到的 5 个卟啉双聚体的方向平均的双光子吸收光谱. 计算得到的各个卟啉

化合物的双光子吸收截面值见表 15-2.

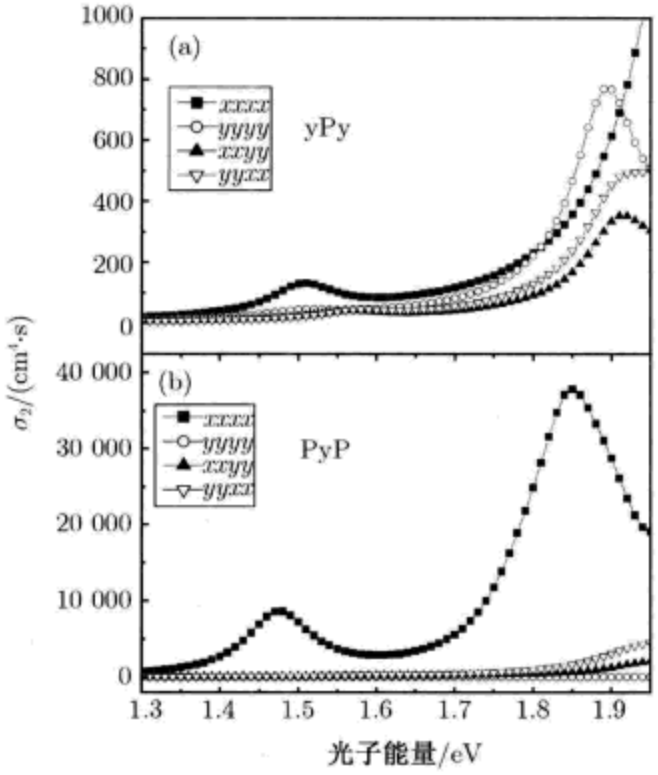


图 15-10　MRDCI/CV 方法计算的 yPy 和 PyP 的 $xxxx$、$yyyy$、$xxyy$ 和 $yyxx$ 方向的双光子吸收光谱

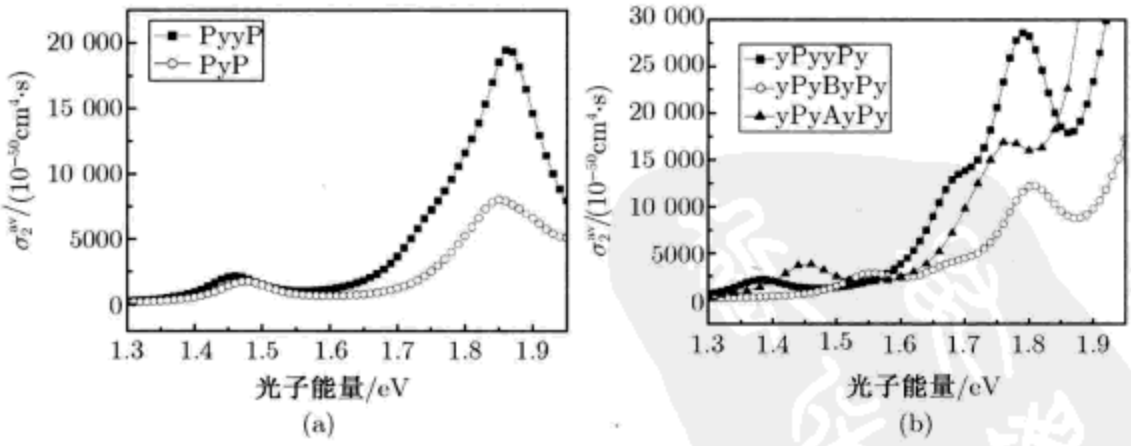


图 15-11　MRDCI/CV 方法计算的卟啉双聚体方向平均的双光子吸收光谱

① yPy 单体. 对于 yPy 卟啉单体, 在能量小于线性吸收光谱范围内有两个双光子吸收峰. 对于低能量的 2PA 峰, $xxxx$ 方向贡献最大; 而对于高能量的 2PA 峰, $yyyy$ 方向贡献最大. 低能量的吸收峰位于 1.52 eV, 相应的方向平均的 2PA 吸收截面为 46GM. 高能量的吸收峰位于 1.89 eV, 其对应于实验得到的 2PA 峰 (位于 1.46 eV). 因为实验的双光子吸收峰位于大于线性吸收 (B 带) 能量的范围. 理论计算得

到的高能量的 2PA 吸收截面为 406GM. 实验测得的双光子吸收截面为 20GM. 理论值要比实验值偏大约 20 倍.

② 卟啉双聚体. 从图 15-10(b) 中可以发现, 在 PyP 双聚体中, $xxxx$ 方向对双光子吸收截面的贡献要比其他几个方向大几个数量级. 这主要是由于 x 方向的共轭长度增加引起的. 从图 15-11 的双光子吸收光谱中可以看出, 几个卟啉双聚体都存在双峰结构: 其中一个吸收峰大约位于 1.5 eV, 而另一个吸收峰位于约 1.8 eV 范围内. 后者吸收峰还包括一个位于约 1.7 eV 的双聚体. 在实验中也发现这样一个双峰结构, 尤其是 PyyP 和 yPyAyPy 的双峰结构最明显. 实验中低能量的 2PA 峰位于 B_{x1} 能量范围内, 高能量的 2PA 峰则位于大于线性吸收能量的范围. 值得注意的是, 在大约 2.0 eV 附近, 可能存在更大的双光子吸收峰, 但是其峰对应的能量容易与单光子吸收能量发生共振, 在实验中很难检测到这样的吸收峰, 因此将不具体讨论其性质.

总之, 从理论计算的双光子吸收光谱中我们可以发现以下规律:

a. 先在实验中, 卟啉单体和双聚体的 2PA 峰都在同一能量范围内. 因此在理论计算中, 我们也应该拿单体的高能量的 2PA 与双聚体的高能量的 2PA 进行比较. 从单体 yPy(在 1.89 eV 下, σ_2 =406 GM) 到 yPyyPy 双聚体 (在 1.79 eV 下, σ_2 =28.7×10^3 GM), 双光子吸收截面增加了近两个数量级. 这与实验趋势一致 (yPyyPy 双聚体的 σ_2 比单体的 σ_2 增加约 400 倍).

b. 从 PyyP、yPyyPy 和 yPyByPy 三个化合物的 2PA 峰的位置及其双光子吸收截面的变化趋势看, 与实验变化规律是一致的. 具体表现在: 从 PyyP(在 1.86 eV 下, 19.5×10^3GM) 到 yPyyPy (在 1.79 eV 下, 28.7×10^3GM), σ_2 增加了近 2 倍, 从 yPyyPy 到 yPyByPy(在 1.81 eV 下,12.2 ×10^3GM), σ_2 又减小了, 而且 2PA 峰的能量先减小然后又增加.

c. 值得注意的是, 我们理论计算的 PyyP、yPyyPy 和 yPyByPy 的 σ_2 要比实验值偏大, 而计算的 PyP 和 yPyAyPy 的 σ_2 与实验值比较接近[116]. (对后两个分子, 实验峰位置分辨率不够, 但至少理论计算的一个峰值位置很接近实验.) 主要原因是 PyP 和 yPyAyPy 是非平面的分子, 整个体系共轭程度的减小使 σ_2 变小. 而 PyyP、yPyyPy 和 yPyByPy 是平面结构, 在溶液测量双光子吸收的过程中, 整个分子构型可能发生一定的扭曲, 共轭程度减小, 因而使得实验测量的双光子吸收截面要比理论计算值偏小[117]. (我们将 PyyP 的两个卟啉环相对扭转 40° 后, 单点能计算表明, 能量只升高了 3.69kcal/mol, 但双光子吸收截面却从 19 195GM 急剧下降到 4536GM.)

为了能用少态模型[73,118~121] 来分析卟啉化合物的结构 – 性能关系, 我们首先比较 S-Tensor 方法 (包括 100 个激发态) 与 CV 方法计算结果的差别. 结果表明, 两种方法得到的 σ_2 的变化规律一致. 下面我们就分析对 $|S_{g\to f}|^2(E_{gf})^2$ ·

$\Gamma/\left[(E_{gf}-2\hbar\omega)^2+\Gamma^2\right]$(正比于 σ_2)贡献比较大的通道. $S_{g\to f}$ 是双光子跃迁幅度, 实际上是对中间态的求和 $\sum_e \mu_{ge}^i\mu_{ef}^j/(E_{ge}-E_{gf}/2)$. 分子基态到中间态以及中间态到双光子吸收末态的跃迁偶极矩有关, 分母则是调谐因子.

表 15-4 和表 15-5 分别列出了对卟啉化合物高能量 2PA 峰和低能量 2PA 峰贡献大的虚中间态. Q_x、B_{x1} 和 B_{x2} 是重要的中间态, 因为它们 μ_{ge} 和 μ_{ef}(对卟啉双聚体) 比较大. 下面我们对通道 $|g\rangle\to|m\rangle\to|f\rangle\to|n\rangle\to|g\rangle$ 进行分类: ① 只包括 Q_x 的通道; ② 包括 $B_{xi}(i$=1 或 2) 的通道; ③ 混合通道[20,120]. 下面我们将表示为 MN 通道, M、N 是 Q_x、B_{x1} 或 B_{x2}. 值得注意的是, 以 B_{x2} 为中间态的 $\mu_{ge}\cdot\mu_{ef}$ 的值总是与以 B_{x1} 或 Q_x 为中间态的 $\mu_{ge}\cdot\mu_{ef}$ 的值相反, 因此所有以 B_{x2} 为中间态的通道对双光子吸收提供了负的贡献.

从表 15-4 和表 15-5 中我们可以发现下面的规律:

(1) 从表 15-4 和表 15-5 中, 我们发现文献 [26] 中只考虑以 Q_x 为中间态的三态模型不再适用, 至少要用五态模型来分析这些化合物的结构 – 性能关系, 即基态、Q_x、B_{x1}、B_{x2} 和末态 (双光子态). Q_x 和 B_{x1}、B_{x2} 为中间体的通道对双光子吸收的贡献都很大. Q_x 通道中具有更小的调谐能, 而后者具有比较大的 μ_{ge} 和 μ_{ef}.

(2) 从 yPy 单体到 yPyyPy 双聚体, 双光子吸收截面增加了将近两个数量级, 其原因主要是: 从以 B 为中间态的通道看, yPyyPy 的 μ_{ge} 和 μ_{ef} 比 yPy 增加, 同时其调谐能量 $(E_{ge}-E_{gf}/2)$ 的减少也导致其吸收截面的增加. 另外, 以 Q 为中间态的通道因具有更小的调谐能, 也提供了一定的贡献 [可参考表 15-4 中 yPyyPy 的 $(QQ+QB_{x1})/(B_{x1}B_{x1})$].

(3) 在表 15-5 中, 如果把以 $B_{xi}(i$=1 或 2) 为中间态的通道定义为 BB 通道的贡献, QB_{x1} 和 QB_{x2} 都定义为 QB 通道的贡献, 我们发现低能量的 2PA 峰主要来源于 QB 通道的贡献, 占大约 50%. 剩下的 50%的贡献主要来源于 BB 和 QQ 通道, 它们之间的比例从 0.45(PyP) 到 1.7(yPyyPy) 不等.

我们首先解释平面构型的 PyyP、yPyyPy 和 yPyByPy 的 2PA 变化规律. 对于前两个分子, QQ 通道的贡献很大. 对于 yPyyPy, 其 QQ 通道的贡献超过 50%, 主要由于 Q_x 态具有较大的基态到中间态的跃迁偶极矩 μ_{ge}(PyyP 化合物 S_{26} 末态的调谐能与 yPyyPy 化合物 S_{21}、S_{23} 和 S_{24} 末态的调谐能差别不大). 另外, yPyyPy 的 2PA 来源于更多的双光子末态的贡献, 这些因素导致 yPyyPy 的双光子吸收截面增加. 对于 yPyByPy, 以 Q 为中间态的通道的贡献减少, 主要由于调谐能较大和基态到中间态的跃迁偶极矩 μ_{ge} 较小. 虽然以 B 为中间态的通道因具有较大的 μ_{ge} 和 μ_{ef} 而可能对 2PA 提供较高的贡献, 但不能抵消 Q 通道带来的更低的 2PA 贡献, 最后导致 yPyByPy 双光子吸收截面减小.

表 15-4 对高能量的双光子吸收峰贡献大的单光子、双光子态

化合物	末态	中间态	E_{ge}	E_{gf}	μ_{ge}	μ_{ef}	调谐因子	QQ	QB_{x1}	QB_{x2}	$B_{x1}B_{x1}$	$B_{x2}B_{x2}$	$B_{x1}B_{x2}$
yPy	S_9	S_5 (B_y)	3.15	3.78	12.02	4.47	1.26						
		S_6 (B_x)	3.19	3.78	−13.15	2.23	1.30						
		S_2 (Q_x)	2.06	3.78	1.84	2.94	0.17						
	S_{10}	S_5 (B_y)	3.15	3.82	12.02	1.29	1.24						
		S_6 (B_x)	3.19	3.82	−13.15	−1.44	1.28						
		S_2 (Q_x)	2.06	3.82	1.84	2.11	0.15						
PyP	S_{25}	$S_1(Q_x)$	2.03	3.69	4.90	−6.57	0.19	0.37	0.69	−0.21	0.32	0.03	−0.20
		$S_5(B_{x1})$	2.81	3.69	−17.43	9.07	0.97						
		$S_{19}(B_{x2})$	3.60	3.69	−7.44	−11.77	1.76						
	S_{26}	$S_1(Q_x)$	2.03	3.81	4.90	3.93	0.13	0.53	0.60	−0.21	0.17	0.02	−0.11
		$S_5(B_{x1})$	2.81	3.81	−17.43	−4.53	0.91						
		$S_{19}(B_{x2})$	3.60	3.81	−7.44	6.91	1.70						
	S_{18}	$S_1(Q_x)$	2.03	3.59	4.90	3.27	0.24	0.25	0.71	−0.21	0.50	0.04	−0.29
		$S_5(B_{x1})$	2.81	3.59	−17.43	−5.56	1.02						
		$S_{19}(B_{x2})$	3.60	3.59	−7.44	6.93	1.81						
PyyP	S_{26}	$S_1(Q_x)$	2.02	3.73	5.71	9.03	0.16	0.40	0.63	−0.16	0.25	0.02	−0.14
		$S_5(B_{x1})$	2.78	3.73	18.72	12.90	0.92						
		$S_{25}(B_{x2})$	3.72	3.73	−8.01	15.63	1.86						
	S_{17}	$S_1(Q_x)$	2.02	3.60	5.72	6.64	0.22	0.43	0.57	−0.12	0.19	0.01	−0.08
		$S_5(B_{x1})$	2.78	3.60	18.72	6.09	0.98						
		$S_{25}(B_{x2})$	3.72	3.6	−8.01	5.84	1.92						
yPyyPy	S_{24}	$S_1(Q_x)$	1.97	3.62	8.31	−6.90	0.16	0.66	0.48	−0.17	0.09	0.01	−0.07
		$S_6(B_{x1})$	2.78	3.62	−18.42	7.09	0.97						
		$S_{22}(B_{x2})$	3.55	3.62	8.92	9.13	1.74						
	S_{23}	$S_1(Q_x)$	1.97	3.58	8.31	6.82	0.18	0.55	0.58	−0.20	0.16	0.02	−0.11
		$S_6(B_{x1})$	2.78	3.58	−18.42	−9.02	0.99						
		$S_{22}(B_{x2})$	3.55	3.58	8.92	−11.18	1.76						
	S_{21}	$S_1(Q_x)$	1.97	3.55	8.31	−6.57	0.20	0.47	0.65	−0.22	0.22	0.03	−0.15
		$S_6(B_{x1})$	2.78	3.55	−18.42	10.55	1.01						
		$S_{22}(B_{x2})$	3.55	3.55	8.92	12.98	1.78						
	S_{13}	$S_1(Q_x)$	1.97	3.36	8.31	−9.78	0.29	0.50	0.56	−0.14	0.16	0.01	−0.09
		$S_6(B_{x1})$	2.78	3.36	−18.42	9.40	1.10						
		$S_{22}(B_{x2})$	3.55	3.36	8.92	8.25	1.87						
yPyByPy	S_{19}	$S_5(B_{x1})$	2.92	3.60	−20.27	13.89	1.12	0.23	0.81	−0.31	0.70	0.10	−0.53
		$S_{18}(B_{x2})$	3.58	3.60	6.81	24.97	1.78						
		$S_1(Q_x)$	2.04	3.60	−6.80	5.07	0.24						
	S_{17}	$S_5(B_{x1})$	2.92	3.56	−20.27	10.55	1.14	0.18	0.81	−0.32	0.91	0.14	−0.72
		$S_{18}(B_{x2})$	3.58	3.56	6.81	19.63	1.8						
		$S_1(Q_x)$	2.04	3.56	−6.80	3.18	0.26						

续表

化合物	末态	中间态	E_{ge}	E_{gf}	μ_{ge}	μ_{ef}	调谐因子	QQ	QB_{x1}	QB_{x2}	$B_{x1}B_{x1}$	$B_{x2}B_{x2}$	$B_{x1}B_{x2}$
yPyAyPy	S_{12}	$S_1(Q_x)$	2.01	3.52	8.70	−8.29	0.25	0.48	0.66	−0.24	0.22	0.03	−0.15
		$S_5(B_{x1})$	2.71	3.52	17.72	−10.50	0.95						
		$S_{11}(B_{x2})$	3.47	3.52	9.81	12.21	1.71						
	S_8	$S_1(Q_x)$	2.01	3.42	8.70	5.93	0.30	0.30	0.54	−0.04	0.24	0.00	−0.04
		$S_5(B_{x1})$	2.71	3.42	17.72	8.57	1.00						
		$S_{11}(B_{x2})$	3.47	3.42	9.81	−2.03	1.76						
	S_{15}	$S_1(Q_x)$	2.01	3.63	8.70	1.42	0.20	0.14	0.92	−0.45	1.49	0.35	−1.45
		$S_5(B_{x1})$	2.71	3.63	17.72	10.38	0.90						
		$S_{11}(B_{x2})$	3.47	3.63	9.81	−16.92	1.66						

注：列出了 INDO/MRDCI 计算的跃迁能 (eV) 及跃迁偶极矩 (deb)(对双聚体, 跃迁偶极矩沿 x 方向). 第 9~14 栏是各个通道 $|g\rangle \to |m\rangle \to |f\rangle \to |n\rangle \to |g\rangle$ 的贡献. 把以 Q_x 为中间态的通道定义为 QQ 通道, 以 $B_{xi}(i{=}1, 2)$ 为中间态的通道定义为 $B_{xi}B_{xi}$ 通道, 其他以 Q_x、B_{x1} 或 B_{x2} 为中间态的通道定义为混合通道 QB_{x1}、QB_{x2} 和 $B_{x1}B_{x2}$.

表 15-5　对低能量的双光子吸收峰贡献大的单光子、双光子态

化合物	末态	中间态	E_{ge}	E_{gf}	μ_{ge}	μ_{ef}	调谐因子	QQ	QB_{x1}	QB_{x2}	$B_{x1}B_{x1}$	$B_{x2}B_{x2}$	$B_{x1}B_{x2}$
yPy	S_4	$S_6(B_x)$	3.19	3.13	−13.15	1.85	1.63						
		$S_5(B_y)$	3.15	3.13	12.02	−1.97	1.59						
		$S_2(Q_x)$	2.06	3.13	1.84	3.34	0.50						
	S_3	$S_6(B_x)$	3.19	3.01	−13.15	−1.38	1.69						
		$S_5(B_y)$	3.15	3.01	12.02	−1.37	1.65						
		$S_2(Q_x)$	2.06	3.01	1.84	3.11	0.56						
PyP	S_6	$S_5(B_{x1})$	2.81	2.95	−17.43	−14.13	1.34						
		$S_{19}(B_{x2})$	3.60	2.95	−7.44	23.07	2.13	0.19	0.87	−0.38	1.01	0.19	−0.88
		$S_1(Q_x)$	2.03	2.95	4.90	9.05	0.56						
PyyP	S_6	$S_5(B_{x1})$	2.78	2.91	18.72	13.92	1.33						
		$S_{25}(B_{x2})$	3.72	2.91	−8.01	22.64	2.27	0.18	0.82	−0.34	0.95	0.16	−0.77
		$S_1(Q_x)$	2.02	2.91	5.72	8.41	0.57						
yPyyPy	S_5	$S_6(B_{x1})$	2.78	2.76	−18.42	−14.10	1.40						
		$S_{22}(B_{x2})$	3.55	2.76	8.92	−23.05	2.17	0.32	1.00	−0.51	0.78	0.20	−0.79
		$S_1(Q_x)$	1.97	2.76	8.31	8.51	0.59						
yPyByPy	S_6	$S_5(B_{x1})$	2.92	3.10	−20.27	14.47	1.37						
		$S_{18}(B_{x2})$	3.58	3.10	6.81	26.34	2.03	0.18	0.83	−0.34	0.96	0.16	−0.79
		$S_1(Q_x)$	2.04	3.10	−6.80	6.70	0.49						
yPyAyPy	S_6	$S_5(B_{x1})$	2.71	2.90	17.72	−19.07	1.26						
		$S_{11}(B_{x2})$	3.47	2.90	9.81	25.44	2.02	0.25	0.93	−0.43	0.85	0.18	−0.78
		$S_1(Q_x)$	2.01	2.90	8.70	−9.41	0.56						

注：列出了 INDO/MRDCI 计算的跃迁能 (eV) 及跃迁偶极矩 (deb)(对双聚体, 跃迁偶极矩沿 x 方向). 第 9~14 栏是各个通道 $|g\rangle \to |m\rangle \to |f\rangle \to |n\rangle \to |g\rangle$ 的贡献. 把以 Q_x 为中间态的通道定义为 QQ 通道, 以 B_{xi} $(i{=}1, 2)$ 为中间态的通道定义为 $B_{xi}B_{xi}$ 通道, 其他以 Q_x、B_{x1} 或 B_{x2} 为中间态的通道定义为混合通道 QB_{x1}、QB_{x2} 和 $B_{x1}B_{x2}$.

下面解释非平面构型 PyP 和 yPyAyPy 的 2PA 变化规律. yPyAyPy 的双光子吸收比较大, 主要原因是 yPyAyPy 有一个重要的 S_8 末态, 其 B_{x2} 通道的 $|\mu_{ef}|$ 远小于 B_{x1} 通道的 $|\mu_{ef}|$ (而对于表 15-2 中的其他分子, B_{x2} 通道的 $|\mu_{ef}|$ 远大于 B_{x1} 通道的 $|\mu_{ef}|$). 因此, B_{x2} 通道对双光子吸收提供的负贡献大大减小; 由于 yPyAyPy 分子的共轭长度大于 PyP, 因此 B_{x1} 通道的 $|\mu_{ef}|$ 大于 PyP, B_{x1} 通道对双光子吸收的正贡献得到提高, 这两者导致 yPyAyPy 总的 2PA 得到提高.

(4) 三光子吸收. 图 15-12 是 MRDCI/CV 方法计算得到的卟啉单体和双聚体的 $xxxxxx$ 方向的三光子吸收图. 对于 $xxxxxx$ 方向对三光子吸收截面 $[\sigma_3(xxxxxx)]$ 占主要贡献的卟啉双聚体, 其线性平均的 $\sigma_{3(av)}$=1/7$\sigma_3(xxxxxx)$.

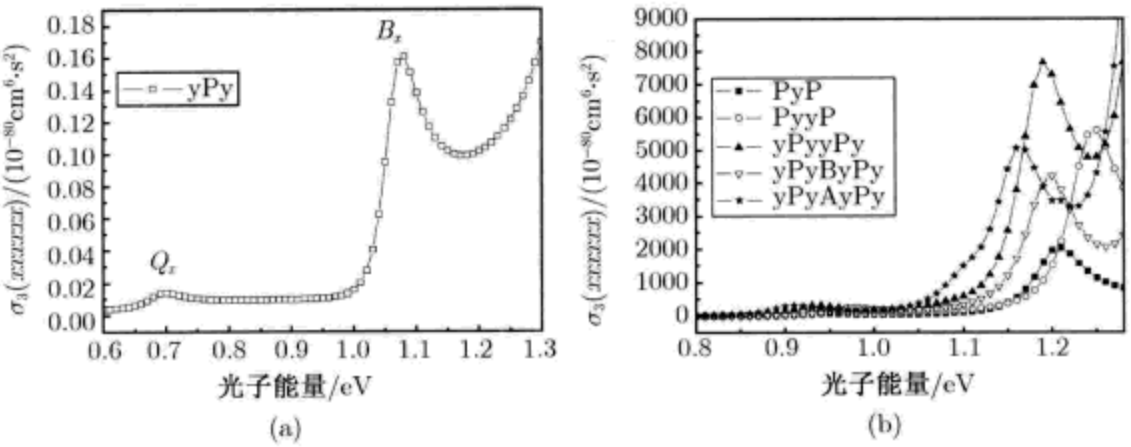


图 15-12 MRDCI/CV 方法计算的卟啉单体和二聚体的 $xxxxxx$ 方向的三光子吸收图

① yPy 单体. 一个强的单光子吸收态也是一个强的三光子态. 因此, 在图 15-12(a) 中也存在两个三光子吸收峰, 低能量的吸收峰位于 0.70 eV, 主要来源于 Q_x 带的吸收; 高能量的吸收峰位于 1.07 eV, 来源于 B_x 带的吸收.

② 卟啉双聚体. 在卟啉双聚体的三光子吸收图中, 能量小于 0.7 eV 范围内也有一个来源于 Q_x 带的吸收峰, 但很弱, 因此没有在图 15-12(b) 中标出. 在 0.8~1.3 eV 时, 主要有两个吸收峰, 都来源于 B_x 带的吸收 (在 0.9~1.0 eV 时, 主要来源于 B_{x1} 带的吸收; 高能量的 3PA 峰主要在 1.15~1.25 eV, 主要来源于 B_{x2} 带的吸收). B_{x1} 带对应的 $\sigma_3(xxxxxx)$ 要比单体 B_x 带对应的 $\sigma_3(xxxxxx)$ 大约 3 个数量级. 而卟啉双聚体的 B_{x2} 带对应的 $\sigma_3(xxxxxx)$ 又要比 B_{x1} 带对应的 $\sigma_3(xxxxxx)$ 大一个数量级. yPyyPy 在能量 1.2 eV 处有一个很大的 3PA 峰, 对应的 $\sigma_3(xxxxxx)$ 为 7.0×10^{-77} $\mathrm{cm}^6\cdot\mathrm{s}^2$ $[\sigma_{3(\mathrm{av})}=1/7\sigma_3(xxxxxx)= 1.0\times10^{-77}$ $\mathrm{cm}^6\cdot\mathrm{s}^2]$.

我们用 T-Tensor 方法分析了对 B_{x1} 和 B_{x2} 的三光子吸收贡献大的通道 (表 15-6 和表 15-7), 发现以 B_{x1} 或 B_{x2} 带为中间态的通道的贡献远远大于以 Q_x 为中间态的通道的贡献. 以 B_{x1} 为中间态的通道由于具有更大的从基态到 B_{x1} 单光子态的跃迁偶极矩, 比 B_{x2} 带为中间态的通道的贡献大.

表 15-6　用 T-Tensor 方法分析得到的对高能量 (B_{x2}) 的三光子吸收贡献大的通道

化合物	跃迁通道	中间态
yPy	$S_0 \xrightarrow{13.15deb} S_6(3.19eV) \xrightarrow{13.15deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{13.15deb} S_6(3.19eV)$	B_x
PyP	$S_0 \xrightarrow{17.43deb} S_5(2.81eV) \xrightarrow{14.13deb} S_6(2.95eV) \xrightarrow{23.07deb} S_{19}(3.60eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{7.44deb} S_{19}(3.60eV) \xrightarrow{23.07deb} S_6(2.95eV) \xrightarrow{23.07deb} S_{19}(3.60eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{4.90deb} S_1(2.03eV) \xrightarrow{9.05deb} S_6(2.95eV) \xrightarrow{23.07deb} S_{19}(3.60eV)$	Q_x
PyyP	$S_0 \xrightarrow{18.72deb} S_5(2.78eV) \xrightarrow{13.92deb} S_6(2.91eV) \xrightarrow{22.64deb} S_{25}(3.72eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{8.01deb} S_{25}(3.72eV) \xrightarrow{22.64deb} S_6(2.91eV) \xrightarrow{22.64deb} S_{25}(3.72eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{5.72deb} S_1(2.02eV) \xrightarrow{8.42deb} S_6(2.91eV) \xrightarrow{22.64deb} S_{25}(3.72eV)$	Q_x
yPyyPy	$S_0 \xrightarrow{18.42deb} S_6(2.78eV) \xrightarrow{14.10deb} S_5(2.76eV) \xrightarrow{23.05deb} S_{22}(3.55eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{8.31deb} S_1(1.97eV) \xrightarrow{8.51deb} S_5(2.76eV) \xrightarrow{23.05deb} S_{23}(3.55eV)$	Q_x
	$S_0 \xrightarrow{8.92deb} S_{22}(3.55eV) \xrightarrow{23.05deb} S_5(2.76eV) \xrightarrow{23.05deb} S_{22}(3.55eV)$	B_{x2}
yPyByPy	$S_0 \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV) \xrightarrow{14.47deb} S_6(3.10eV) \xrightarrow{26.34deb} S_{18}(3.58eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV) \xrightarrow{13.88deb} S_{19}(3.60eV) \xrightarrow{24.97deb} S_{18}(3.58eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{6.81deb} S_{18}(3.58eV) \xrightarrow{26.34deb} S_6(3.10eV) \xrightarrow{26.34deb} S_{18}(3.58eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV) \xrightarrow{10.55deb} S_{17}(3.56eV) \xrightarrow{19.63deb} S_{18}(3.58eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{6.80deb} S_1(2.04eV) \xrightarrow{6.70deb} S_6(3.10eV) \xrightarrow{26.34deb} S_{18}(3.58eV)$	Q_x
	$S_0 \xrightarrow{6.81deb} S_{18}(3.58eV) \xrightarrow{24.97deb} S_{19}(3.60eV) \xrightarrow{24.98deb} S_{18}(3.58eV)$	B_{x2}
yPyAyPy	$S_0 \xrightarrow{17.72deb} S_5(2.71eV) \xrightarrow{19.07deb} S_6(2.90eV) \xrightarrow{25.44deb} S_{11}(3.47eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{9.81deb} S_{11}(3.47eV) \xrightarrow{25.44deb} S_6(2.90eV) \xrightarrow{25.44deb} S_{11}(3.47eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{8.70deb} S_1(2.01eV) \xrightarrow{9.41deb} S_6(2.90eV) \xrightarrow{25.44deb} S_{11}(3.47eV)$	Q_x

注：表中也列出了相应的 INDO/MRDCI 方法得到的跃迁能及 x 方向的跃迁偶极矩.

3) 小结

我们用 MRDCI/CV 方法研究了一系列共价键连接的卟啉双聚体的多光子吸收的结构–性能关系. CV 方法计算的结果与 Tensor 方法一致, 但避免了对角化哈密顿矩阵求解激发态.

我们计算得到的双光子吸收光谱及变化规律与实验一致. 通过少态模型分析我们发现, 只考虑以 Q_x 为中间态的三态模型不再适用, 至少要用五态模型来分析, 即基态、Q_x、B_{x1}、B_{x2} 和末态 (双光子态). 从卟啉单体到双聚体, 双光子吸收截面增加了近 2 个数量级. 主要由于基态到单光子态的跃迁偶极矩 μ_{ge} 以及单光子态到双光子末态的跃迁偶极矩 μ_{ef} 大大增加, 同时调谐能 $(E_{ge} - E_{gf}/2)$ 减小. 卟啉双聚体之间双光子吸收截面的变化与跃迁偶极矩及调谐能两者都有关.

对于三光子吸收, 其吸收峰主要来源于单光子的吸收. Q_x 带的三光子吸收截

面非常小. 卟啉双聚体 B_{x1} 带的三光子吸收截面比卟啉单体 B 带的三光子吸收截面提高了 3 个数量级. 而卟啉双聚体 B_{x2} 带的三光子吸收截面又比 B_{x1} 带的三光子吸收截面提高了 1 个数量级.

表 15-7 用 T-Tensor 方法分析得到的对低能量 (B_{x1}) 的三光子吸收贡献大的通道

化合物	跃迁通道	中间态
PyP	$S_0 \xrightarrow{17.43deb} S_5(2.81eV) \xrightarrow{14.13deb} S_6(2.95eV) \xrightarrow{14.13deb} S_5(2.81eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{17.43deb} S_5(2.81eV) \xrightarrow{17.43deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{17.43deb} S_5(2.81eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{7.44deb} S_{19}(3.60eV) \xrightarrow{23.07deb} S_6(2.95eV) \xrightarrow{14.13deb} S_5(2.81eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{4.90deb} S_1(2.03eV) \xrightarrow{9.05deb} S_6(2.95eV) \xrightarrow{14.13deb} S_5(2.81eV)$	Q_x
PyyP	$S_0 \xrightarrow{18.72deb} S_5(2.78eV) \xrightarrow{13.92deb} S_6(2.91eV) \xrightarrow{13.92deb} S_5(2.78eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{18.72deb} S_5(2.78eV) \xrightarrow{18.72deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{18.72deb} S_5(2.78eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{18.72deb} S_5(2.78eV) \xrightarrow{12.90deb} S_{26}(3.73eV) \xrightarrow{12.90deb} S_5(2.78eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{8.01deb} S_{25}(3.72eV) \xrightarrow{22.64deb} S_6(2.91eV) \xrightarrow{13.92deb} S_5(2.78eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{5.72deb} S_1(2.02eV) \xrightarrow{8.42deb} S_6(2.91eV) \xrightarrow{13.92deb} S_5(2.78eV)$	Q_x
yPyyPy	$S_0 \xrightarrow{18.42deb} S_6(2.78eV) \xrightarrow{14.10deb} S_5(2.76eV) \xrightarrow{14.10deb} S_6(2.78eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{18.42deb} S_6(2.78eV) \xrightarrow{18.42deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{18.42deb} S_6(2.78eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{8.92deb} S_{22}(3.55eV) \xrightarrow{23.05deb} S_5(2.76eV) \xrightarrow{14.10deb} S_6(2.78eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{8.31deb} S_1(1.97eV) \xrightarrow{8.51deb} S_5(2.76eV) \xrightarrow{14.10deb} S_6(2.78eV)$	Q_x
	$S_0 \xrightarrow{18.42deb} S_6(2.78eV) \xrightarrow{10.55deb} S_{21}(3.55eV) \xrightarrow{10.55deb} S_6(2.78eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{8.31deb} S_1(1.97eV) \xrightarrow{8.31deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{18.42deb} S_6(2.78eV)$	Q_x
	$S_0 \xrightarrow{18.42deb} S_6(2.78eV) \xrightarrow{9.40deb} S_{13}(3.36eV) \xrightarrow{9.40deb} S_6(2.78eV)$	B_{x1}
yPyByPy	$S_0 \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV) \xrightarrow{20.27deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV) \xrightarrow{14.47deb} S_6(3.10eV) \xrightarrow{14.47deb} S_5(2.92eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV) \xrightarrow{13.88deb} S_{19}(3.60eV) \xrightarrow{13.88deb} S_5(2.92eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{15.88deb} S_{10}(3.36eV) \xrightarrow{15.88deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{6.81deb} S_{18}(3.58eV) \xrightarrow{26.34deb} S_6(3.10eV) \xrightarrow{14.47deb} S_5(2.92eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{20.27deb} S_5(2.92eV) \xrightarrow{10.55deb} S_{17}(3.56eV) \xrightarrow{10.55deb} S_5(2.92eV)$	B_{x1}
yPyAyPy	$S_0 \xrightarrow{17.72deb} S_5(2.71eV) \xrightarrow{19.07deb} S_6(2.90eV) \xrightarrow{19.07deb} S_5(2.71eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{9.81deb} S_{11}(3.47eV) \xrightarrow{25.44deb} S_6(2.90eV) \xrightarrow{19.07deb} S_5(2.71eV)$	B_{x2}
	$S_0 \xrightarrow{17.72deb} S_5(2.71eV) \xrightarrow{17.72deb} S_0(0.0eV) \xrightarrow{17.72deb} S_5(2.71eV)$	B_{x1}
	$S_0 \xrightarrow{8.70deb} S_1(2.01eV) \xrightarrow{9.41deb} S_6(2.90eV) \xrightarrow{19.07deb} S_5(2.71eV)$	Q_x

注: 表中也列出了相应的 INDO/MRDCI 方法得到的跃迁能及 x 方向的跃迁偶极矩.

15.3　修正矢量方法及其在共轭分子的多光子吸收的应用

态求和方法 (SOS) 和张量方法 (Tensor) 都是通过对激发态求和来计算多光子吸收截面的. 而激发态信息需要对角化体系哈密顿量来获取. 由于求解激发态的哈密顿矩阵维数随着体系尺寸成几何级数增大, 因此即使对于一般大小的分子 (包含几十个原子), 目前还无法完全用对角化哈密顿矩阵求出所有的激发态. 所以, 上述计算多光子吸收性质的方法都不能对所有态进行求和, 只能截断到最低能量的一些激发态. 在计算多光子吸收截面时, 需要依次增加求和中间态的数目进行收敛测试. 有的可能达不到收敛要求, 这样就会带来截断误差, 这样的情况在计算三光子吸收时特别容易发生. Ramasesha 和 Soos 在图形价健理论的框架中提出的修正矢量方法 (CV)[120] 在计算非线性光学性质时, 直接从体系哈密顿矩阵和基态性质出发, 通过求解线性方程组求出修正矢量来计算非线性光学系数, 从而避免了态求和的过程. 该方法计算结果完全等价于对体系全部态求和得出的数值.

值得注意的是, 目前非线性响应理论与含时密度泛函理论(TDDFT)[18,22,23,121] 或者耦合簇方法 (CC)[122~125] 相结合也已经应用于计算研究多光子吸收性质. 由于存在数值收敛困难的问题, 非线性响应理论方法未能给出完全频率的光谱图. 对于与 TDDFT 的结合还面临着寻找普适的交换关联泛函的挑战. 实际上, CV 方法计算非线性光学系数等价于非线性响应理论, 而且该方法的数值收敛能够得到保证从而给出完整频谱, 这样可与实验光谱图做全面的比较. 下面我们先介绍 CV 方法与组态相互作用 (CI) 方法和运动方程耦合簇 (EOM-CC) 方法相结合计算多光子吸收性质的过程, 然后给出利用 CV 方法研究有机共轭分子多光子吸收性质的两个应用.

15.3.1　CV 方法介绍

目前 CV 方法已经与单激发组态相互作用 (SCI)、单双激发组态相互作用 (SDCI) 以及 PPP 模型等哈密顿量结合用来计算一阶、二阶及三阶非线性光学系数[19,37,126~128]. 最近我们又将该方法扩展到多参考单双激发组态相互作用 (MRDCI) 方法和运动方程单双激发耦合簇 (EOM-CCSD) 方法中用来计算研究有机共轭分子的多光子吸收性[69,76]. 运用 CV 方法计算多光子吸收性质首先需要引入定义相关修正矢量. 下面我们以一阶极化率 α 为例, 从其 SOS 表达形式导出一阶修正矢量:

$$\begin{aligned}\alpha_{ij}(\omega) &= \sum_R \left[\frac{\langle \boldsymbol{G}|\tilde{\mu}_i|\boldsymbol{R}\rangle\langle \boldsymbol{R}|\tilde{\mu}_j|\boldsymbol{G}\rangle}{E_R - E_G - \hbar\omega - \mathrm{i}\Gamma} + \frac{\langle \boldsymbol{G}|\tilde{\mu}_j|\boldsymbol{R}\rangle\langle \boldsymbol{R}|\tilde{\mu}_i|\boldsymbol{G}\rangle}{E_R - E_G + \hbar\omega + \mathrm{i}\Gamma}\right] \\ &= \left\langle \boldsymbol{G}|\tilde{\mu}_i|\frac{1}{H - E_G - \hbar\omega - \mathrm{i}\Gamma}|\tilde{\mu}_j|\boldsymbol{G}\right\rangle + \left\langle \boldsymbol{G}|\tilde{\mu}_j|\frac{1}{H - E_G + \hbar\omega + \mathrm{i}\Gamma}|\tilde{\mu}_i|\boldsymbol{G}\right\rangle\end{aligned}$$

$$= \langle \varphi_i^{(1)}(-\omega)|\tilde{\mu}_j|\boldsymbol{G}\rangle + \langle \varphi_j^{(1)}(\omega)|\tilde{\mu}_i|\boldsymbol{G}\rangle \tag{15.15}$$

式中：H 为组态相互作用的哈密顿量; $|\boldsymbol{G}\rangle$ 和 $|\boldsymbol{R}\rangle$ 为体系的基态和激发态波函数的组态系数向量; E_G 和 E_R 为相应态的能量; $\hbar\omega$ 为入射光能量; Γ 为 Lorentz 展宽因子; 下标 i,j 表示直角坐标方向; $|\varphi_i^{(1)}(-\omega)\rangle$ 和 $|\varphi_j^{(1)}(\omega)\rangle$ 为所谓的一阶修正矢量; $\tilde{\mu}_i$ 定义为

$$\tilde{\mu}_i = \boldsymbol{\mu}_i - \langle \boldsymbol{G}|\boldsymbol{\mu}_i|\boldsymbol{G}\rangle \tag{15.16}$$

$\boldsymbol{\mu}_i$ 代表 i 方向的偶极算符. 从上面可以看出, 通过求出一阶修正矢量来计算一阶极化率张量 $\boldsymbol{\alpha}$, 可以避免对激发态的求和, 而且只需要基态性质. 从式 (15.15) 可以导出一阶修正矢量 $|\varphi_i^{(1)}(-\omega)\rangle$ 和 $|\varphi_j^{(1)}(\omega)\rangle$ 的定义方程为

$$(H - E_G + \hbar\omega_1 + \mathrm{i}\Gamma_1)|\varphi_i^{(1)}(\omega_1)\rangle = \tilde{\mu}_i|G\rangle \tag{15.17}$$

$$(H - E_G - \hbar\omega_1 - \mathrm{i}\Gamma_1)|\varphi_j^{(1)}(-\omega_1)\rangle = \tilde{\mu}_j|G\rangle \tag{15.18}$$

式 (15.17) 和式 (15.18) 分别为一组线性方程, 只要给出基态能量及波函数, 哈密顿矩阵和跃迁偶极矩阵, 即可求出某一入射光能量下的一阶修正矢量, 进而由式 (15.15) 求出一阶极化率; 而由态求和形式精确求出一阶极化率, 需要全部对角化哈密顿矩阵得到所有激发态的能量及相互间跃迁的偶极矩. 相比之下, 修正矢量方法的数值计算显然是更为简单有效的, 不仅运算量要小, 存储空间也可以得到缩减.

类似地, 我们可以给出定义二阶和三阶修正矢量的线性方程组, 即

$$(H - E_G + \hbar\omega_2 + \mathrm{i}\Gamma_2)\,|\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\rangle = \tilde{\mu}_j|\varphi_i^{(1)}(\omega_1)\rangle \tag{15.19}$$

$$(H - E_G + \hbar\omega_3 + \mathrm{i}\Gamma_3)\,|\varphi_{ijk}^{(3)}(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\rangle = \tilde{\mu}_k|\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\rangle \tag{15.20}$$

进一步推导可以证明一阶、二阶和三阶修正矢量即 $|\varphi_i^{(1)}(\omega)\rangle$、$|\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\rangle$ 和 $|\varphi_{ij}^{(3)}(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\rangle$. 可由哈密顿矩阵的本征态构成的基组进行展开, 即

$$|\varphi_i^{(1)}(\omega_1)\rangle = \sum_R C_R|R\rangle \tag{15.21}$$

其中,

$$C_R = \frac{\langle R|\,\tilde{\mu}_i\,|G\rangle}{E_R - E_G + \hbar\omega_1 + \mathrm{i}\Gamma_1}$$

$$|\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\rangle = \sum_S C_S|S\rangle \tag{15.22}$$

其中,

$$C_S = \frac{\left\langle S\left|\tilde{\mu}_j\right|\varphi_i^{(1)}(\omega_1)\right\rangle}{E_S - E_G + \hbar\omega_2 + \mathrm{i}\Gamma_2}$$

$$= \sum_R \frac{\langle S|\,\tilde{\mu}_j\,|R\rangle\,\langle R|\,\tilde{\mu}_i\,|G\rangle}{(E_S - E_G + \hbar\omega_2 + \mathrm{i}\Gamma_2)\,(E_R - E_G + \hbar\omega_1 + \mathrm{i}\Gamma_1)}$$

$$\left|\varphi_{ijk}^{(3)}(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\right\rangle = \sum_T C_T|Tbig\rangle$$

$$C_T = \frac{\left\langle T\left|\tilde{\mu}_k\right|\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\right\rangle}{E_T - E_G + \hbar\omega_3 + \mathrm{i}\Gamma_3}$$

$$= \sum_S\sum_R \frac{\langle T|\,\tilde{\mu}_k\,|S\rangle\langle S|\,\tilde{\mu}_j\,|R\rangle\langle R|\,\tilde{\mu}_i\,|G\rangle}{(E_T - E_G + \hbar\omega_3 + \mathrm{i}\Gamma_3)(E_S - E_G + \hbar\omega_2 + \mathrm{i}\Gamma_2)(E_R - E_G + \hbar\omega_1 + \mathrm{i}\Gamma_1)} \tag{15.23}$$

式中：$|R\rangle$、$|S\rangle$ 和 $|T\rangle$ 代表哈密顿矩阵的本征态; C_R、C_S 和 C_T 为相应的展开系数.

对于一般分子和大尺寸分子, 体系的哈密顿矩阵维数都非常大, 我们需要寻找一种有效的方法来求解定义修正矢量的线性方程组即式 (15.17)~ 式 (15.20). 我们采用了一种类似 Davidson 对角化算法的小矩阵算法[129]来求解上述方程组, 该算法对于正负 ω 都得到很好的收敛结果. 图 15-13 是该算法求解方程组 $Ax = b$ 的流程图. 首先初始猜测方程组的解为将矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的非对角元设为零时方程组的根 x^0; 然后求出方程组的误差向量 $\boldsymbol{r}^0$, 判断该误差是否足够小而收敛; 如果收敛即所得解为线性方程组的根, 否则通过误差向量增大变换向量空间 Q; 再将由变换向量 $\boldsymbol{Q}$ 将方程组 $\boldsymbol{Ax} = \boldsymbol{b}$ 做变换成一个小维数的线性方程 $Q^{\mathrm{T}}\boldsymbol{A}\boldsymbol{Q}y^n = \boldsymbol{Q}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{b}$; 最后精确求解出该方程组的根 y^n 后由 $\boldsymbol{Q}$ 将其变换为原方程组的解, 从而循环参加收敛判断. 如果循环次数超过规定次数 N 还未收敛, 我们将最后所求解重新作为初始猜测进行循环求解, 从而保证变换矢量空间不会太大, 而且一般都能加速收敛缩短计算时间. 值得注意的是, 当 ω 为负值时, 由于矩阵 $\boldsymbol{A}$ 是非正定的, 一般求解方法很难收敛. 我们在原方程组两边左乘 $\boldsymbol{A}^{\mathrm{T}}$ 即得方程组 $\boldsymbol{A}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{Ax} = \boldsymbol{A}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{b}$ 不改变原线性方程组的解, 而矩阵 $\boldsymbol{A}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{A}$ 始终是正定的, 因而能给出很好的收敛结果.

与 SOS 公式相比较, 一阶、三阶及五阶极化率 (α、γ 及 ε) 表示为修正矢量的形式如下：

$$\alpha_{ij}(\omega_\sigma;\omega_1) = P_{ij}\langle\varphi_i^{(1)}(-\omega_1)|\tilde{\mu}_j|G\rangle \tag{15.24}$$

$$\gamma_{ijkl}(\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3) = P_{ijkl}\langle\varphi_i^{(1)}(-\omega_1-\omega_2-\omega_3)|\tilde{\mu}_j|\varphi_{kl}^{(2)}(-\omega_1-\omega_2,-\omega_1)\rangle \tag{15.25}$$

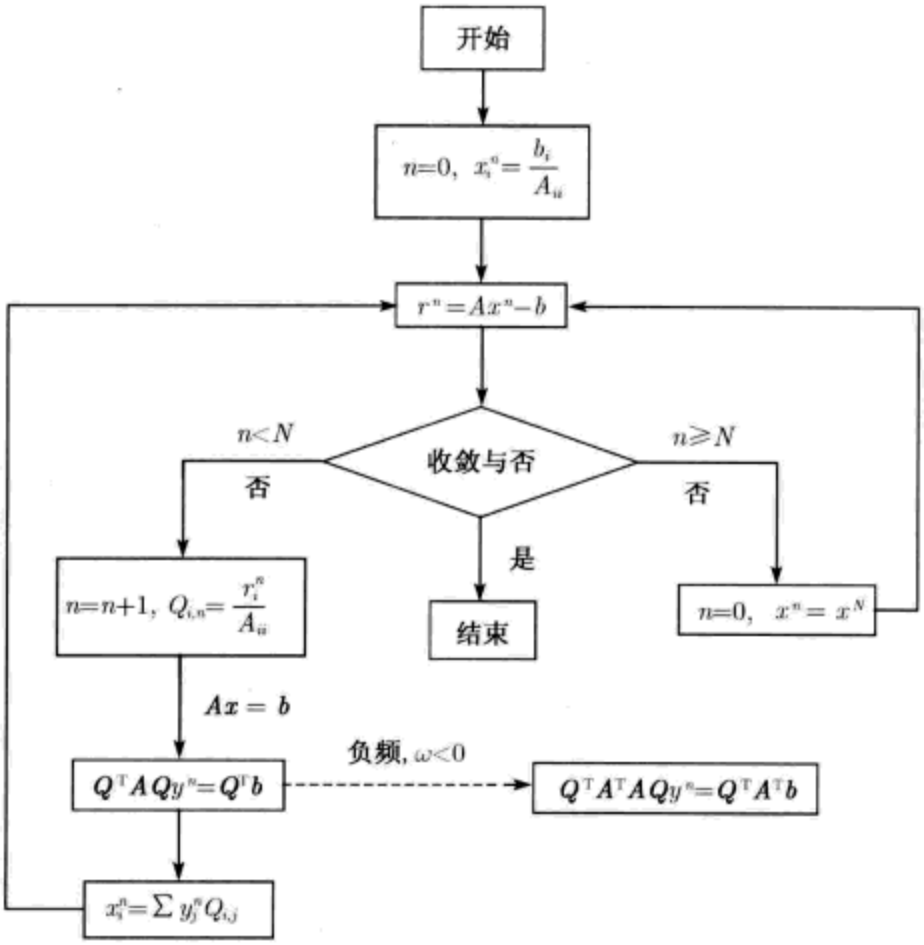


图 15-13 小矩阵算法求解修正矢量线性方程组的算法流程图

$$\begin{aligned}&\varepsilon_{ijklmn}\left(\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4,\omega_5\right)\\&=P_{ijklmn}\left\langle\varphi_{ij}^{(2)}\left(-\omega_1-\omega_2,-\omega_1\right)\middle|\tilde{\mu}_k\middle|\varphi_{lmn}^{(3)}\left(-\omega_3-\omega_4-\omega_5,-\omega_3-\omega_4,-\omega_3\right)\right\rangle\end{aligned}\tag{15.26}$$

式中: $\omega_\sigma=-\left(\omega_1+\omega_2+\omega_3+\omega_4+\omega_5\right)$; P 为全交换算符, 分别对 (ω_σ,i)、(ω_1,j)、(ω_2,k)、(ω_3,l)、(ω_4,m) 和 (ω_5,n) 符号对做全交换运算, 从而使得 α 有 2 项, γ 共有 24 项, 而 ε 达到 720 项上面类似形式求和. 通过一阶、三阶及五阶极化率我们可以求出多光子吸收截面. 对于单光子吸收, $\omega_1=\omega$; 对于双光子吸收来说, $\omega_1=\omega_3=\omega$, $\omega_2=-\omega$; 对于三光子吸收, $\omega_1=\omega_3=\omega_4=\omega$, $\omega_2=\omega_5=-\omega$. 特别地, 对于线性共轭体系, 沿分子长轴方向的多光子吸收截面分量通常都大大地大于其他方向的分量, 因而分子的单光子、双光子及三光子吸收截面 (σ_1、σ_2 及 σ_3) 可近似由该方向的分量表示:

$$\sigma_1=\frac{4\pi L^2}{\hbar nc}\cdot(\hbar\omega)\mathrm{Im}\alpha_{xx}\left(-\omega;\omega\right)\tag{15.27}$$

$$\sigma_2=\frac{4\pi^2L^4}{\hbar n^2c^2}\cdot(\hbar\omega)^2\mathrm{Im}\gamma_{xxxx}\left(-\omega;\omega,-\omega,\omega\right)\tag{15.28}$$

$$\sigma_3 = \frac{4\pi^3 L^6}{3\hbar n^3 c^3} \cdot (\hbar\omega)^3 \mathrm{Im}\varepsilon_{xxxxxx}(-\omega;\omega,-\omega,\omega,\omega,-\omega) \tag{15.29}$$

式中：$\hbar$ 为 Planck 常量; n 为折射率; c 为真空光速; $L=(n^2+2)/3$ 为局域场校正因子. 在上面极化率分量中, α 包含 1 个共振项, γ 包含 4 个共振项, ε 共有 36 个共振项, 这些共振项几乎占据了对极化率的全部贡献. 因而, 在只考虑共振项贡献及做空间平均[86,87,91] 后, 多光子吸收截面 (σ_1、σ_2 及 σ_3) 可表示为

$$\sigma_1=\frac{4\pi L^2}{3\hbar nc}\cdot(\hbar\omega)\cdot \mathrm{Im}\langle G|\tilde{\mu}_x|\varphi_x^{(1)}(-\omega)\rangle \tag{15.30}$$

$$\sigma_2=\frac{16\pi^2 L^4}{5\hbar n^2 c^2}\cdot(\hbar\omega)^2\cdot \mathrm{Im}\langle \varphi_x^{(1)}(-\omega)|\tilde{\mu}_x|\varphi_{xx}^{(2)}(-\omega,-2\omega)\rangle \tag{15.31}$$

$$\sigma_3=\frac{48\pi^3 L^6}{7\hbar n^3 c^3}\cdot(\hbar\omega)^3\cdot \mathrm{Im}\langle \varphi_{xx}^{(2)}(-\omega,-2\omega)|\tilde{\mu}_x|\varphi_{xxx}^{(3)}(-\omega,-2\omega,-3\omega)\rangle \tag{15.32}$$

将 CV 方法与 EOM-CCSD 方法结合时, 由于 CCSD 方法的基态和激发态波函数的指数假设[130], 使得求解激发态波函数组态系数的矩阵为哈密顿矩阵的相似变换, 即

$$\bar{H} = e^{-\mathrm{T}} H e^{\mathrm{T}} \tag{15.33}$$

相应的跃迁偶极算符也变为

$$\bar{\mu}_i = e^{-\mathrm{T}} \boldsymbol{\mu}_i e^{\mathrm{T}} \tag{15.34}$$

跃迁偶极矩位移算符 $\bar{\tilde{\mu}}_i$ 也重新定义为

$$\bar{\tilde{\mu}}_i = \bar{\mu}_i - \langle G|\bar{\mu}_i|G\rangle \tag{15.35}$$

因此求解一阶、二阶和三阶修正矢量的线性方程组变化为[131~133]

$$\left[\bar{H} - E_G + (\hbar\omega + \mathrm{i}\Gamma)\right]|\varphi_i^{(1)}(\omega)\rangle = |\bar{\tilde{\mu}}_i|G\rangle \tag{15.36}$$

$$\left(\bar{H} - E_G + \hbar\omega_2 + \mathrm{i}\Gamma_2\right)|\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\rangle = \bar{\tilde{\mu}}_j|\varphi_i^{(1)}(\omega_1)\rangle \tag{15.37}$$

$$\left(\bar{H} - E_G + \hbar\omega_3 + \mathrm{i}\Gamma_3\right)|\varphi_{ijk}^{(3)}(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\rangle = \bar{\tilde{\mu}}_k|\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)\rangle \tag{15.38}$$

由于变换后哈密顿矩阵 $\bar{\boldsymbol{H}}$ 不具有厄米性, 对于三阶和五阶极化率, 我们需要求出基态左矢的一阶及二阶修正矢量, 求解的线性方程组如下：

$$\langle\varphi_i^{(1)}(\omega_1)|\left(\bar{H} - E_G + \hbar\omega_1 + \mathrm{i}\Gamma_1\right) = \langle G|\bar{\tilde{\mu}}_i \tag{15.39}$$

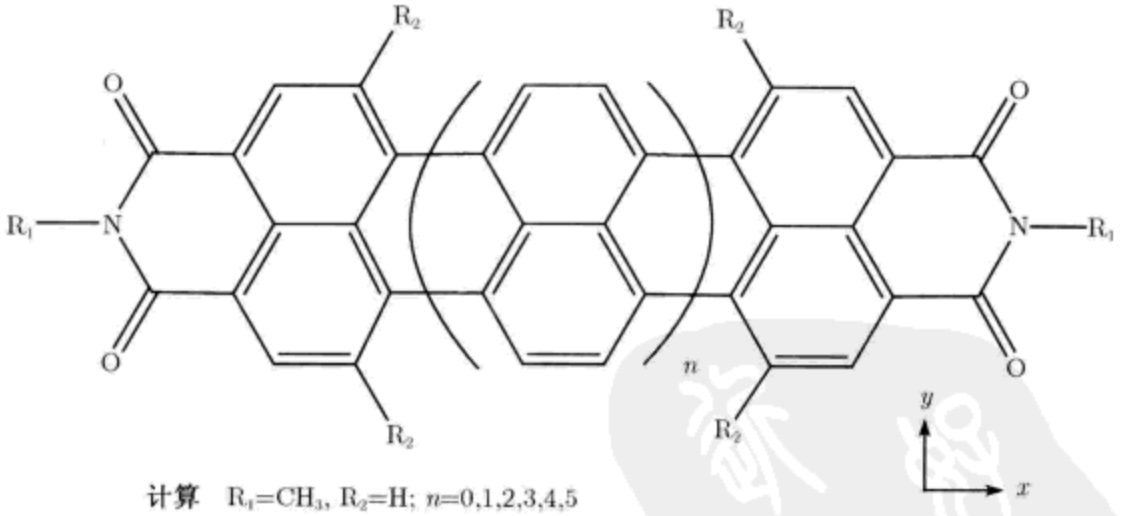
$$\langle\varphi_{ij}^{(2)}(\omega_1,\omega_2)|\left(\bar{H} - E_G + \hbar\omega_2 + \mathrm{i}\Gamma_2\right) = \langle\varphi_i^{(1)}(\omega_1)|\bar{\tilde{\mu}}_j \tag{15.40}$$

式中：$\langle\boldsymbol{G}|$ 为 CCSD 方法的基态左矢波函数的组态系数向量. CV 方法与 EOM-CCSD 方法结合求解修正矢量的算法以及计算多光子吸收截面过程与上面叙述方法相同.

15.3.2 CV 方法在有机共轭分子多光子吸收性质研究中的应用

近年来, 有机共轭分子作为多光子吸收潜在应用的一类重要材料得到广泛的研究. 目前理论和实验研究的分子体系主要包括由 π 共轭桥两端连接给受体的偶极分子 (D-π-A)、四极分子 (D-π-D, A-π-A)、π 共轭桥被取代的四极分子 (D-A-D、A-D-A), 还有扩展的多分支体系、八极分子以及星状大分子、卟啉系列分子等[11,30,33,38,43,103,108,134~142]. 从种类繁多的分子体系中筛选出高吸收截面的多光子吸收材料, 需要我们准确的理解这些分子体系的结构 – 性能关系. 理论研究不仅能够节约成本, 而且可以洞悉结构 – 性能关系的内在本质, 从而指导并加速实验工作者发现合适的材料. CV 方法直接给出了理论上多光子吸收截面的精确预测值, 为准确地研究材料的结构 – 性能关系提供了强有力的工具.

在上述多光子吸收分子体系中, π 共轭桥是其重要的组成部分, 因而会影响整个分子的多光子吸收性质. 我们利用 CV 方法结合与半经验参数化的 ZINDO 程序包相连接的自发展的 MRDCI 程序, 研究了中间桥的 π 共轭长度对多光子吸收的影响[69]. 研究的分子体系是一类扩展的 rylenebis(dicarboximide)s 分子[143](图 15-14), 通过增加中间萘基的个数, 分子的 π 电子共轭长度得到延长.



计算 R_1=CH_3, R_2=H; n=0,1,2,3,4,5

实验 R_1=甲基, 芳基 R_2=三–辛苯氧基; n=0,1,2,3,4

Naph2, Naph3, Naph4, Naph5, Naph6, Naph7, for n=0,1,2,3,4,5

图 15-14 扩展的 rylenebis(dicarboximide)s 分子结构示意图

表 15-8 列出了分子的共轭长度 (两个 N 原子间距离, L) 及两个最低单重态 (S_1、S_2) 的跃迁激发能 (E_{01}、E_{02}) 和跃迁偶极矩 (M_{01}、M_{02}). 从表 15-8 中可以发现, 随着分子共轭长度的增加, 激发态能量不断降低; 而且两个激发态能级也越来越靠近并发生微小交错, 导致 Naph7 分子的 S_1 和 S_2 的对称性与前面分子相反. 由于研究的分子体系具有对称中心, Naph2~Nahp6 分子的 S_1 为 B_u 对称性, 具有

单光子和三光子活性; 而 S_2 是 A_g 对称性导致 M_{02} 为零, 具有双光子活性. 对于 Naph7 分子, 情况刚好相反. 我们还可以看出, 最低 B_u 激发态到基态间沿分子长轴方向的跃迁偶极矩随着共轭长度的增加而基本上成线性增大.

表 15-8　分子的共轭长度 (L), 两个最低单重态 (S_1、S_2) 的跃迁激发能 (E_{01}、E_{02}) 及其沿分子共轭长轴方向的跃迁偶极矩 (M_{01}、M_{02})

分子	Naph2	Naph3	Naph4	Naph5	Naph6	Naph7
L/Å	11.42	15.76	20.09	24.43	28.76	33.10
E_{01}/eV	2.89	2.47	2.19	2.02	1.82	1.69
E_{02}/eV	3.43	2.68	2.35	2.12	1.84	1.69
M_{01}/deb	9.47	12.56	15.56	18.26	21.65	0.00
M_{02}/deb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	24.37

图 15-15 给出了用 Tensor 方法计算的 Naph2 分子的单、双和三光子吸收截面 (σ_1、σ_2 和 σ_3) 与参与求和中间态的数目的收敛关系. 结果表明, σ_1 很快随中间态数目的增加而收敛; 当中间态的数目在几十个范围内时, σ_2 有所振荡, 直到超过 200 个态才很好地收敛; σ_3 在求和包含超过 200 个中间态的范围内都一直低于 CV 方法计算的精确值而未能收敛. 在这里只依赖于基态信息计算多光子性质的 CV 方法的优点得到十分明显的体现.

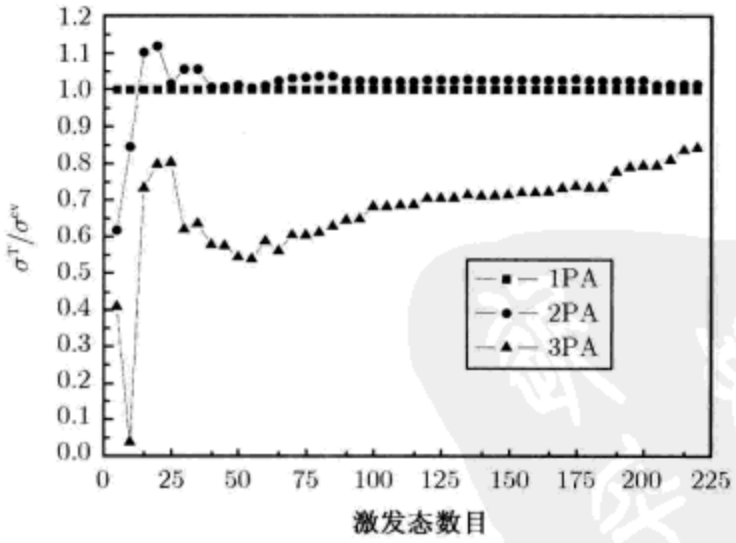


图 15-15　Tensor 方法计算的 Naph2 分子的单、双和三光子吸收截面 (σ_1、σ_2 和 σ_3) 与参与求和中间态的数目的收敛关系

INDO/MRDCI/CV 方法模拟的多光子吸收谱图见图 15-16. 从图 15-16 中可以看出, 单光子、双光子及三光子吸收的最低能量峰的位置都随着分子共轭长度的增加而发生红移, 并与相应的活性激发态 (S_1 或 S_2) 的跃迁激发能对应; 吸收峰的强度随着共轭长度的增加而增强. 将该峰的吸收截面的对数与共轭长度的对数作

图 (图 15-17), 可以发现它们基本成线性关系. 也就是说, 单光子、双光子及三光子吸收的最大吸收截面与共轭长度成幂函数关系, 幂指数依次增大分别为 1.3、2.6 和 5.6. 因而多光子吸收与 π 电子的共轭长度有很强的关联, 并且同时吸收的光子数越多关联效应越大.

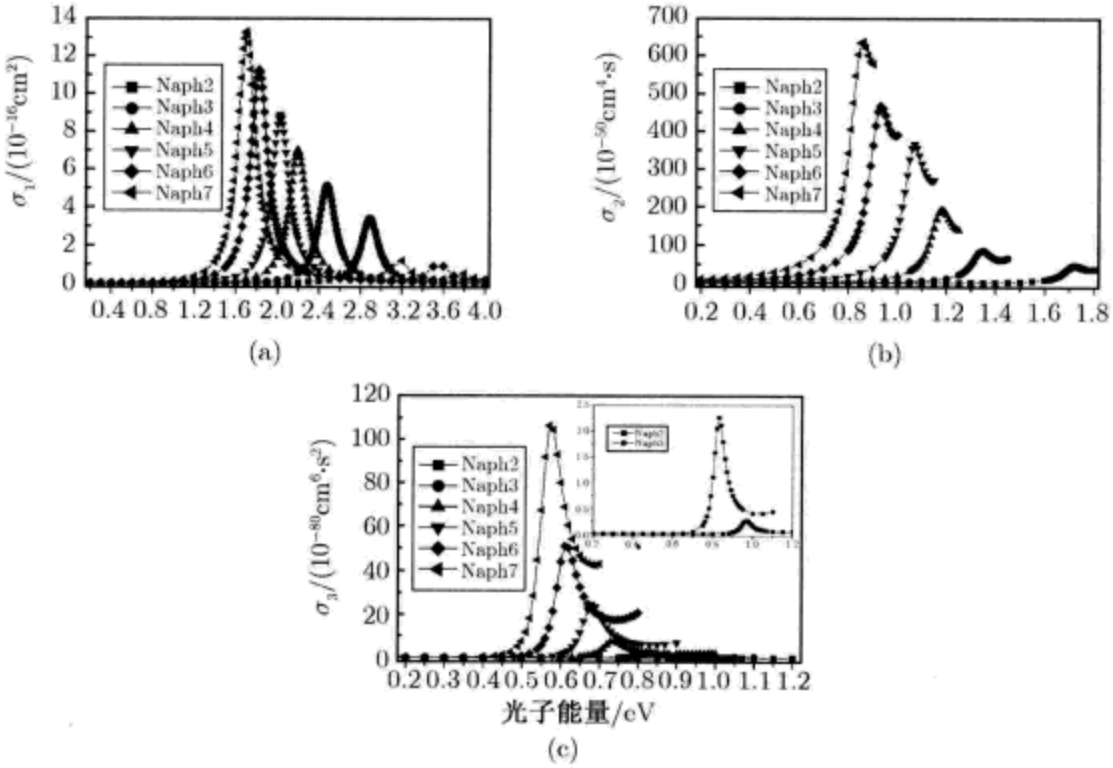


图 15-16 INDO/MRDCI/CV 计算的单光子 (a)、双光子 (b) 及三光子 (c) 吸收光谱图

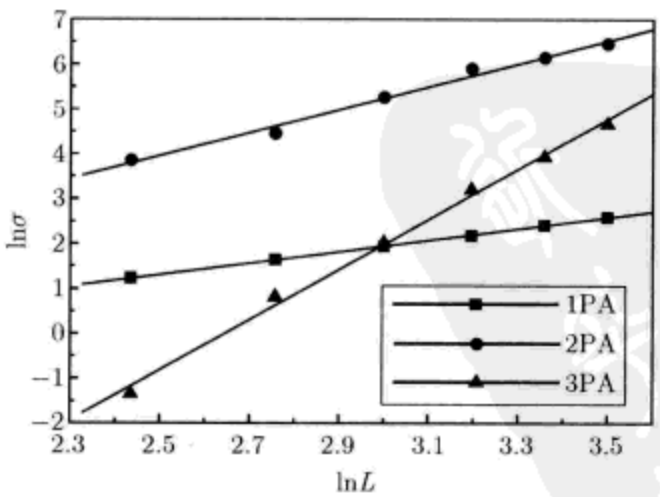
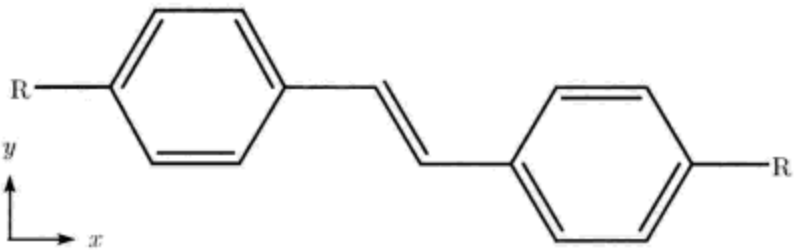


图 15-17 单光子、双光子及三光子吸收的最低能量峰的吸收截面 σ 与共轭长度 L 的对数–对数关系图

耦合簇方法是目前处理电子关联最为精确的方法之一, 而且具有大小一致的特性, 适合描述有机共轭体系的电子激发性质[67,144~146]. 因此, 我们将 CV 方法与

EOM-CCSD 方法结合起来, 用来计算研究有机共轭分子的多光子吸收性质. 目前, 我们利用该方法在半经验参数化的 INDO 和从头算 (*ab initio*) 水平研究了连接在 π 共轭桥两端的给体的供电子能力或者受体的吸电子能力对多光子吸收的影响[76]. 我们研究的体系为一系列取代的反式均二苯乙烯 (*trans*-stilbene) 分子 (图 15-18), 从 SB 到 D1SB 再到 D2SB, 给体取代基的给电子能力增加; 从 SB 到 A1SB 再到 A2SB, 受体的吸电子能力也依次增强; BDPAS 分子是为与实验结果进行比较而引入的.



SB　R=—H　D1SB　R=—NH_2　A1SB　R=—CH
BDPAS　R=—$N(Ph)_2$　D2SB　R=—$N(CH_3)_2$　A2SB　R=—NO_2
D2SB在实验中: R=$-N(Butyl)_2$

图 15-18　给受体取代的反式均二苯乙烯分子的化学结构图

图 15-19 是 MRDCI/CV 方法计算的 SB 本体分子及给受体取代分子的单光子、双光子和三光子吸收的低能量范围谱图. 从图 15-19 中可以发现, 无论是从头算还是半经验 INDO 结果都表明给受体取代后单光子及多光子吸收的最大吸收峰所对应的光子能量都往低处偏移, 并且随着取代基的供吸电子能力增强能量偏移增大. 与半经验 INDO 计算结果相比, 从头算结果的多光子吸收的光子能量偏大, 因而导致整体上多光子吸收截面较小. 表 15-9 给出了单光子及多光子吸收的最大吸收峰对应的光子能量和多光子吸收截面的理论计算与实验测量值的比较. 从表 15-9 中数据可以看出, 半经验 INDO 计算的光子能量值与实验值十分吻合, 从头算结果都有比较明显的偏大; 而从头算的多光子吸收截面与实验值更为接近, 半经验 INDO 计算结果有些偏大, 但是整体上取代效应导致的截面增大的趋势都与实验符合得很好. 对于从头算结果, 为了测试基组的影响, 我们对 SB 分子在 6-31G 基础上增加极化即 6-31G(d) 重新做了计算, 发现的多光子吸收截面与 6-31G 结果十分接近. 这也符合了 Hurst 等提出的基组变化对大分子的非线性光学响应的影响较小的观点[147]. 将从头算和半经验 INDO 方法计算的取代分子的多光子吸收截面相对 SB 分子的吸收截面的增大倍数对取代基的 Hammett 常数作图 (图 15-20), 可以发现, 随着取代基强度的增加, 取代分子的多光子吸收截面显著增大, 并且双光子吸收截面的增大倍数要大于三光子吸收截面的增大倍数. 这说明, 取代效应对双子吸收的影响要比对三光子吸收的影响更为强烈, 而从前面研究介绍中知道共轭长度的增加使得三光子吸收截面增加远大于双光子吸收截面的增加.

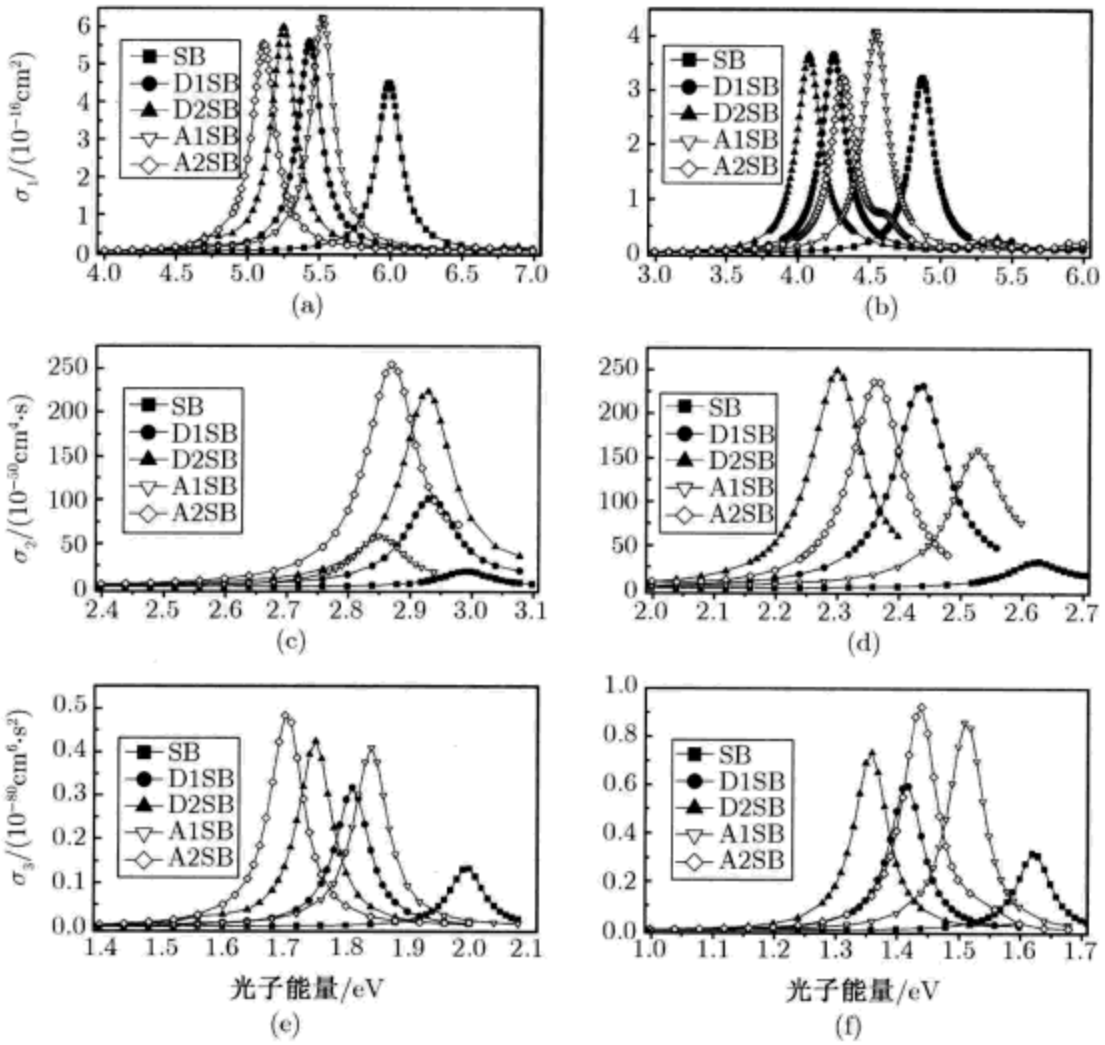


图 15-19 MRDCI/CV 方法计算的单光子吸收谱图 (a) 从头算结果、(b) 半经验 INDO 结果, 双光子吸收谱图 (c) 从头算结果、(d) 半经验 INDO 结果以及三光子吸收谱图 (e) 从头算结果、(f) 半经验 INDO 结果

表 15-9 研究分子的单光子、双光子以及三光子吸收低能量范围谱图的最大吸收峰对应的吸收光子能量和多光子吸收截面的理论计算值和实验测量值

分子		BDPAS	SB	D1SB	D2SB	A1SB	A2SB
单光子吸收峰/eV	实验	3.20	4.18	—	3.32	—	—
	ab initio	4.87	5.99 5.84[1)]	5.43	5.25	5.52	5.11
	INDO	3.71	4.87	4.25	4.08	4.54	4.32
双光子吸收截面 /($10^{-50}\mathrm{cm}^4\cdot\mathrm{s}$/photon)	实验	320	12	—	210	—	—
	ab initio	508.0	18.5 30.0[1)]	102.0	223.6	59.1	255.1
	INDO	156.5	31.4	232.3	249.8	159.5	236.6

续表

分子		BDPAS	SB	D1SB	D2SB	A1SB	A2SB
双光子吸收峰/eV	实验	1.85	2.41	—	2.05	—	—
	ab initio	2.87	2.99	2.94	2.93	2.85	2.87
			3.04[a]				
	INDO	1.96	2.63	2.44	2.30	2.53	2.36
三光子吸收截面 /(10^{-80}cm^6·s^2/photon^2)	实验	0.5	—	—	—	—	—
	ab initio	0.61	0.13	0.32	0.42	0.41	0.48
			0.11[1)]				
	INDO	1.3	0.32	0.60	0.73	0.86	0.92
三光子吸收峰/eV	实验	1.06	—	—	—	—	—
	ab initio	1.62	2.00	1.81	1.75	1.84	1.70
			1.95[1)]				
	INDO	1.23	1.62	1.42	1.36	1.51	1.44

1) 采用 6-31G(d) 基组.

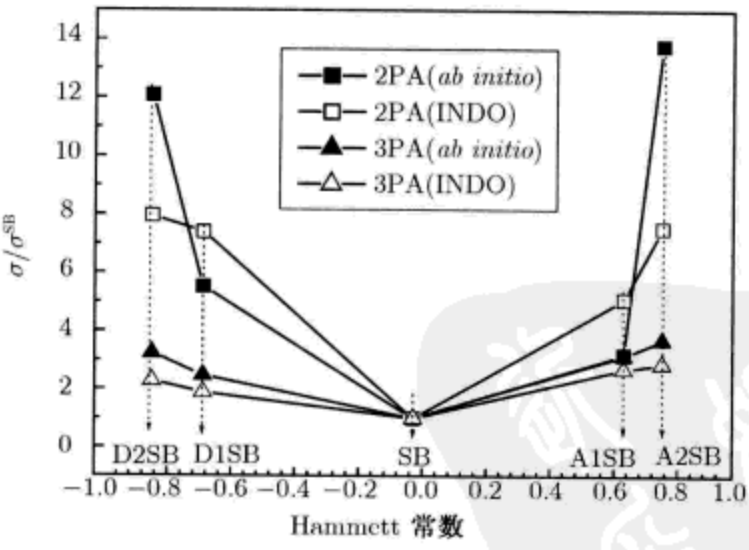
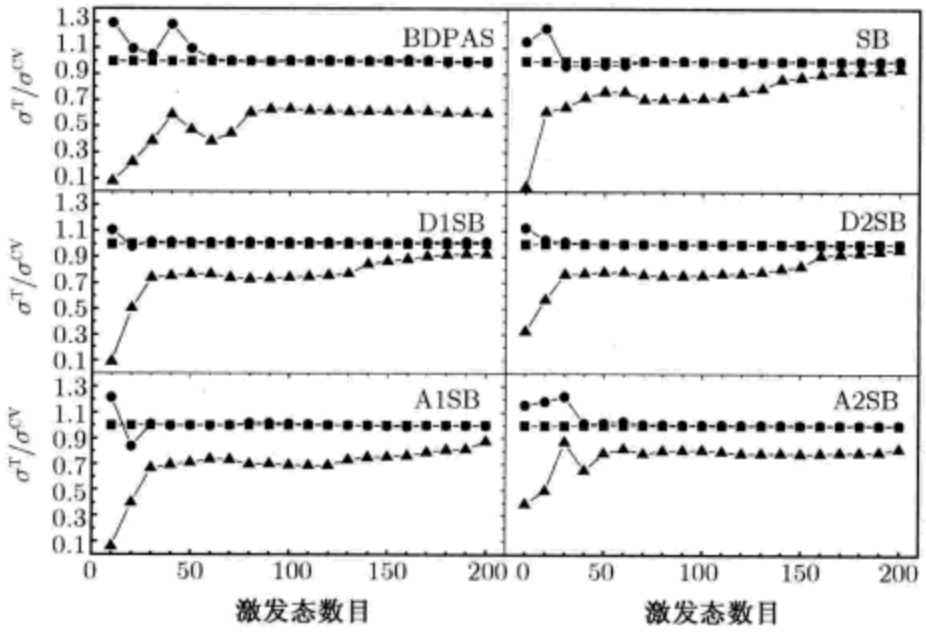


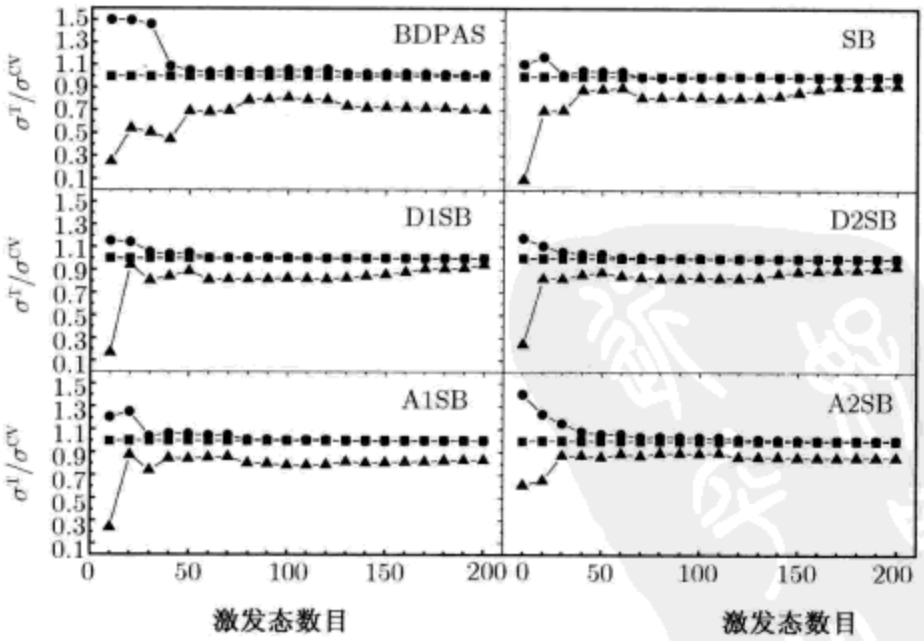
图 15-20　取代分子的双光子和三光子吸收截面相对 SB 分子的吸收截面的增大倍数对取代基的 Hammett 常数作图. Hammett 常数代表了给体取代基的供电子能力 (负值越小越强) 和受体取代基的吸电子能力 (正值越大越强). 虚线箭头指示数据点所对应的分子

为了研究求和中间态数目对吸收截面的影响, 我们也用 Tensor 方法做了计算. 图 15-21 是最大吸收峰对应的多光子吸收截面随求和中间态数目变化的函数关系图. 从头算与半经验 INDO 计算给出了一致结果: 对于单光子吸收来说, 求和只需要包括少数几个最低激发态, 吸收截面就达到完全收敛; 双光子吸收截面在求和增

加到几十个中间态后也能获得较好的收敛值; 然而对于三光子吸收, 求和中间态甚至达到 200 个, 吸收截面都未能收敛, 而且不同分子的收敛程度也相差很大. 因此, 在进行需要精确比较的结构–性能研究时, 只基于基态性质而直接给出收敛结果的 CV 方法的优势在与 EOM-CCSD 理论结合时得到进一步的证明.



(a)



(b)

图 15-21 Tensor 方法计算的研究分子的单光子 (■)、双光子 (●) 以及三光子 (▲) 吸收的最大吸收峰的吸收截面 (σ_1、σ_2 和 σ_3) 随求和的激发态数目的收敛变化图. (a) 从头算结果; (b) 半经验 INDO 结果

15.4　总结与展望

虽然有机非线性光学发展的历史还不长, 但由于它已经在光子学材料得到广泛应用, 分子设计还将发挥更加重要的作用. 本章我们介绍了理论化学在设计大非线性吸收截面分子的一些应用, 但仅仅只是从非线性吸收一个角度入手, 实际上, 对于应用, 还应该考虑荧光效率, 因为真正有用的是荧光效率乘以吸收截面, 也就是说, 在设计大吸收截面的同时, 还应该考虑是否损失了荧光效率. 关于荧光效率的预测, 我们在第 14 章已有详细讨论.

本章内容的电子结构理论基础是耦合簇运动方程和多参考组态相互作用. 从头计算方案需要采纳非常多的活化空间轨道, 因此在实际大分子体系中的应用受到极大的限制. 对于共轭有机分子, 半经验参数化模型哈密顿仍然是主要的出发点. 态求和方法及其简化形式 —— 张量法被广泛应用到分子设计, 这是因为可以借助分析重要的激发态结构, 从态偶极矩、跃迁偶极矩、调谐因子等与分子结构密切相关的物理量来分析结构–性能关系, 其缺点是难以保证用有限的激发态得到准确的吸收截面. 非线性响应理论形式是严格的, 但实际数值计算时难以保证数值迭代的收敛性, 特别是对于多光子过程, 外加光频率很容易达到共振条件, 使得计算过程更加难以收敛. 我们实现的修正矢量方法完全避免了数值收敛问题, 并且在形式上更为简洁, 但核心问题在于采用了严格解的理论形式来处理实际量子化学中总是采用近似解, 原则上只有当近似解足够好时, 才是可靠的. DFT 虽然可以应用于大分子体系, 但近似的交换–关联泛函导致电荷人为地离域, 使得非线性响应系数随意增大, 目前已经有许多新的泛函发展来解决该问题, 相信在不久的将来, 基于 DFT 的非线性响应理论会取得重要进展. 但目前的主流方法还是基于 post-HF.

参　考　文　献

[1] Göppert-Mayer M. Ann. Phys., 1931, 9: 273

[2] Denk W, Strickler J H, Webb W W. Science, 1990, 248: 73

[3] Larson D R, Zipfel W R, Williams R M et al. Science, 2003, 300: 1434

[4] He G S, Xu G C, Prasad P N et al. Opt. Lett., 1995, 20: 435

[5] Ehrlich J E, Wu X L, Lee I Y S et al. Opt. Lett., 1997, 22: 1843

[6] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. Science, 1989, 245: 843

[7] Strickler J H, Webb W W. Opt. Lett., 1991, 16: 1780

[8] Dvornikov A S, Rentzepis P M. Opt. Commun., 1995, 119: 341

[9] Belfield K D, Schafer K J. Chem. Mater., 2002, 14: 3656

[10] Bhawalkar J D, Kumar N D, Zhao C F et al. J. Clin. Laser Med. Surg., 1997, 15: 201

[11] Albota M, Beljonne D, Bredas J L et al.Science, 1998, 281: 1653

[12] Norman P, Luo Y, Agren H. Chem. Phys. Lett., 1998, 296: 8

[13] Kim O K, Lee K S, Woo H Y et al. Chem. Mat., 2000, 12: 284

[14] Pati S K, Marks T J, Ratner M A. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 7287
[15] Wang C K, Macak P, Luo Y et al. J. Chem. Phys., 2001, 114: 9813
[16] Cronstrand P, Luo Y, Agren H. J. Chem. Phys., 2002, 117: 11102
[17] Drobizhev M, Karotki A, Kruk M et al. Chem. Phys. Lett., 2002, 355: 175
[18] Masunov A M, Tretiak S. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 899
[19] Jha P C, Das M, Ramasesha S. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 6279
[20] Zojer E, Wenseleers W, Pacher P et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 8641
[21] Pond S J K, Tsutsumi O, Rumi M et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 9291
[22] Day P N, Nguyen K A, Pachter R. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 1803
[23] Day P N, Nguyen K A, Pachter R. J. Chem. Phys., 2006, 125: 094103
[24] Luo Y, Rubio-Pons O, Guo J D et al. J. Chem. Phys., 2005, 122: 096101
[25] Inokuma Y, Ono N, Uno H et al. Chem. Commun., 2005, 3782
[26] Drobizhev M, Stepanenko Y, Dzenis Y et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 7223
[27] Kim D Y, Alm T K, Kwon J H et al. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 2996
[28] Lee W H, Cho M H, Jeon S J et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 11033
[29] Ventelon L, Moreaux L, Mertz J et al. Synth. Metal., 2002, 127: 17
[30] Rumi M, Ehrlich J E, Heikal A A et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 9500
[31] Barzoukas M, Blanchard-Desce M. J. Chem. Phys., 2000, 113: 3951
[32] Lee W H, Lee H, Kim J A et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 10658
[33] Beljonne D, Wenseleers W, Zojer E et al. Adv. Funct. Mater., 2002, 12: 631
[34] Liu X J, Feng J K, Ren A M et al. J. Chem. Phys., 2004, 120: 11493
[35] Liu X J, Feng J K, Ren A M et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 8253
[36] Katan C, Terenziani F, Mongin O et al. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 3024
[37] Ray P C, Leszczynski J. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 6689
[38] Chung S J, Kim K S, Lin T H et al. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 10741
[39] Abbotto A, Beverina L, Bradamante S et al. Synth. Met., 2003, 136: 795
[40] Abbotto A, Beverina L, Bozio R et al. Chem. Commun., 2003, 2144
[41] Macak P, Luo Y, Norman P et al. J. Chem. Phys., 2004, 113: 7055
[42] Bartholomew G P, Rumi M, Pond S J K et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 11529
[43] Drobizhev M, Karotki A, Dzenis Y et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 7540
[44] Yang W J, Kim C H, Jeong M Y et al. Chem. Mat., 2004, 16: 2783
[45] Adronov A, Frechet J M J, He G S et al. Chem. Mat., 2000, 12: 2838
[46] He G S, Bhawalkar J D, Prasad P N. Opt. Lett., 1995, 20: 1524
[47] Drobizhev M, Karotki A, Kruk M et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 4221
[48] Suo Z Y, Drobizhev M, Spangler C W et al. Org. Lett., 2005, 7: 4807
[49] Hernandez F E, Belfield K D, Cohanoschi I. Chem. Phys. Lett., 2004, 121: 7901
[50] Cohanoschi I, Belfield K D, Hernandez F E. Chem. Phys. Lett., 2005, 406: 462
[51] Cohanoschi I, Belfield K D, Toro C et al. J. Chem. Phys., 2006, 124: 194707
[52] Cohanoschi I, Barbot A, Belfield K D et al. J. Chem. Phys., 2005, 123: 231104
[53] Samoc M, Morrall J P, Dalton G T et al. Angew. Chem.-Int. Edit., 2007, 46: 731
[54] Dreuw A, Head-Gordon M. Chem. Rev., 2005, 105: 4009
[55] van Gisbergen S J A, Schipper P R T, Gritsenko O V et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 694
[56] Sekino H, Maeda Y, Kamiya M et al. J. Chem. Phys., 2007, 126: 014107

[57] Hutchison G R, Ratner M A, Marks T J. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 10596
[58] Shuai Z G, Beljonne D, Brédas J L. J. Chem. Phys., 1992, 97: 1132
[59] Abe S, Schreiber M, Su W P et al. Phys. Rev. B, 1992, 45: 9432
[60] Guo D, Mazumdar S, Dixit S N et al. Phys. Rev. B, 1993, 48: 1433
[61] Olsen J, Jorgensen P. J. Chem. Phys., 1985, 82: 3235
[62] Hättig C, Christiansen O, Coriani S et al. J. Chem. Phys.,1998, 109: 9237
[63] Oddershede J, Jorgensen P, Yeager D. Comput. Phys. Rep., 1984, 2: 33
[64] Helgaker T, Jensen H J A , Jørgensen P et al. DALTON, an *ab initio* electronic structure program, Release 1.2, 2001 available from http:// www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html
[65] Ridley J, Zerner M C. Theor. Chim. Acta, 1973, 32: 111
[66] Meyers F, Marder S R, Pierce B M et al. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 10703
[67] Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B, 2000, 62: 15452
[68] Shuai Z , Ramasesha S, Brédas J L. Chem. Phys. Lett., 1996, 250: 14
[69] Yi Y P, Zhu L Y, Shuai Z. J. Chem. Phys., 2006, 125: 164505
[70] Cronstrand P, Luo Y, Norman P et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 375: 233
[71] Salek P, Agren H, Baev A et al. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 11037
[72] Cronstrand P, Jansik B, Jonsson D et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 9239
[73] Cronstrand P, Norman P, Luo Y et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 2020
[74] Zhu L Y, Yang X, Yi Y P et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 11060
[75] Zhu L Y, Yi Y P, Shuai Z G et al. J. Phys. Chem. A, 2007, 111: 8509
[76] Yi Y, Li Q, Zhu L et al. Phys. Chem. A, 2007, 111: 9291
[77] Zhu L, Yi Y, Shuai Z et al. J. Chem. Phys., 2006, 125: 044101
[78] Orr B J, Ward J F. Mol. Phys., 1971, 20: 513
[79] Zhang X B, Feng J K, Ren A M. J. Organometallic Chem., 2007, 692: 3778
[80] Yang Z D, Feng J K, Ren A M et al. J. Phys. Chem. A, 2006, 110: 13956
[81] Zhou X, Ren A M, Feng J K et al. J. Photochem.Photobio. A Chem, 2005, 172: 126
[82] Liu X J, Feng J K, Ren A M et al. Chem. Phys., 2004, 403: 7
[83] Liu X J, Feng J K, Ren A M et al. Chem. Physchem., 2003, 4: 991
[84] Monson P R, McClain W M. J. Chem. Phys., 1970, 53: 29
[85] McClain W M. J. Chem. Phys., 1971, 55: 2789
[86] Norman P, Cronstrand P et al. Chem. Phys. Lett., 2002, 285: 207
[87] Kramer M, Boyd R W. Phys. Rev. B, 1981, 23: 986
[88] Sutherland R L. In Handbook of Nonlinear Optics. 2nd Ed. 2003, 591
[89] Pericolas W L. Ann. Rev. Phys. Chem., 1967, 18: 233
[90] McClain W M. J. Chem. Phys., 1972, 57: 2264
[91] Pierce B M. J. Chem. Phys., 1989, 91: 791
[92] Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B, 1991, 44: 5962
[93] Buenker R J, Peyerimhoff S D. Theor. Chim. Acta, 1974, 35: 33
[94] Tavan P, Schulten K. J. Chem. Phys., 1986, 85: 6602
[95] Pople J A, Beveridge D L, Dobosh P A. J. Chem. Phys., 1967, 47: 2026
[96] Taylor P N, Wylie A P, Anderson H L et al. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37: 986
[97] Frisch M J, Trucks G W et al. Gaussian 03; Gaussion Inc.: Carnegie PA, 2003.
[98] Blake I M, Anderson H L, Beljonne D et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 10764

[99] Beljonne D, Cornil J, Silbey R et al. J. Chem. Phys., 2000, 112: 4749
[100] Calbert J P. ZOA V2.5; Materia Nova: Mons, Belgium, 2003.
[101] Ogawa K, Ohashi A, Kobuke Y et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 13356
[102] Collini E, Ferrante C, Bozio R. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 2
[103] Ahn T K, Kim K S, Kim D Y et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 1700
[104] Drobizhev M, Meng F Q, Rebane A et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 9802
[105] Drobizhev M, Stepanenko Y, Rebane A et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 12432
[106] Humphrey J L, Kuciauskas D. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 3902
[107] Misra R, Kumar R, Chandrashekar T K et al. Org. Lett., 2006, 8: 629
[108] Drobizhev M, Stepanenko Y, Dzenis Y et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 15352
[109] Rubtsov I V, Susumu K, Rubstov G I et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 2687
[110] Kumble R, Palese S, Lin V S Y et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 11489
[111] Muranaka A, Asano Y, Tsuda A et al. Chem. Phys. Chem., 2006, 7: 1235
[112] Taylor P N, Huuskonen J, Rumbles G et al. Chem. Commun., 1998, 909
[113] Aenold D P, James D A, Kennard C H L et al. J. Chem. Soc. Chem .Commum., 1994, 2131
[114] Chung S J, Zheng S J, Odani T et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 14444
[115] Beljonne D, O'Keefe G E, Hamer P J et al. J. Chem. Phys., 1997, 106: 9439
[116] Dirk C W, Cheng L T. Int. J. Quantum Chem., 1992, 43: 27
[117] Mazumdar S, Duo D, Dixit S N. Synth. Met., 1993, 57: 3881
[118] Cronstrand P, Luo Y, Agren H. Chem. Phys. Lett., 2002, 352: 262
[119] Blanchard-Desce M, Barzoukas M. J. Opt. Soc. Am. B, 1998, 15: 302
[120] Ramasesha S, Soos Z G. Chem. Phys. Lett., 1988, 153: 171.
[121] Badaeva E A, Timofeeva T V, Masunov A M et al. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 7276
[122] Christiansen O, Gauss J, Stanton J F. Chem. Phys. Lett., 1998, 292: 437
[123] Gauss J, Christiansen O, Stanton J F. Chem. Phys. Lett., 1998, 296: 117
[124] Christiansen O, Gauss J, Stanton J F. Chem. Phys. Lett., 1999, 305: 147
[125] Paterson M J, Christiansen O, Pawlowski F et al. J. Chem. Phys., 2006, 124: 054322
[126] Nielsen C B, Rettrup S, Sauer S P A. J. Chem. Phys., 2006, 124: 114108
[127] Ramasesha S, Shuai Z, Brédas J L. Chem. Phys. Lett., 1995, 245: 224
[128] Pati S K, Ramasesha S, Shuai Z et al. Phys. Rev. B, 1999, 59: 14827
[129] Ramasesha S. J. Comput. Chem., 1990, 11: 545
[130] Helgaker T, Jørgensen P, Olsen J. Molecular Electronic-Structure Theory. Vol.13. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, England, 2000
[131] Stanton J F, Bartlett R J. J. Chem. Phys., 1993, 99: 5718
[132] Hättig C, Christiansen O, Jørgensen P. J. Chem. Phys., 1998, 108: 8331
[133] Hättig C, Christiansen O, Jørgensen P. J. Chem. Phys., 1998, 108: 8355
[134] Belfield K D, Hagan D J, Van Stryland E W et al. Org. Lett., 1999, 1: 1575
[135] Antonov L, Kamada K, Ohta K et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5: 1193
[136] Ventelon L, Moreaux L, Mertz J et al. Chem. Commun., 1999, 2055
[137] Cho B R, Son K H, Lee S H et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 10039
[138] Pond S J K, Rumi M, Levin M D et al. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 11470
[139] Halik M, Wenseleers W, Grasso C et al. Chem. Commun., 2003, 1490
[140] Oliveira S L, Correa D S, Misoguti L et al. Adv. Mater., 2005, 17: 1890

[141] Rath H, Sankar J, PrabhuRaja V et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 11608
[142] Yoon Z S, Kwon J H, Yoon M C et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 14128
[143] Pschirer N G, Kohl C, Nolde F et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 1401
[144] Ye A, Shuai Z, Brédas J L. Phys. Rev. B, 2002, 65: 045208
[145] Ye A, Shuai Z, Kwon O et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 5567
[146] Shuai Z, Li Q, Yi Y. J. Theor. Comput. Chem., 2005, 4: 603
[147] Hurst G J B, Dupuis M, Clementi E. J. Chem. Phys., 1988, 89: 385

第 16 章　酶的结构及催化反应机理

吕文彩　李泽生

16.1　引　　言

细胞是生命的基本单位, 由细胞核、细胞质和细胞膜组成. 各种生命现象和生物功能的产生实质上是细胞内或细胞间各种生物大分子相互作用的结果. 核酸 (DNA、RNA) 对细胞内进行的各种活动具有控制作用; 蛋白质则是细胞内参与各种活动的重要角色, 是生物功能的主要载体. 蛋白质具有共价键与非共价键形成的空间构象 (conformation), 其分子结构的多样性决定了蛋白质分子功能的多样性, 因此研究生物大分子的空间结构及功能一直是分子生物学乃至整个生命科学中最重要和最活跃的领域之一.

氨基酸[1] 是蛋白质多肽链最基本的构成单位. 大多数蛋白质是由 20 种常见氨基酸以不同的比例组成. 各种氨基酸的区别就在于侧链 R 基的不同. R 基疏水的氨基酸, 由于溶剂化作用, 往往位于胞浆蛋白的内部; 而具有极性 R 基的氨基酸主要位于蛋白质表面. 蛋白质所具有的功能在很大程度上取决于其空间结构, 即氨基酸彼此的连接顺序和相互的空间关系. 因此, 研究蛋白质分子的结构是研究其功能的前提. 在实验中, X 射线晶体学方法和多维核磁共振技术是目前测定蛋白质结构的主要方法. 随着近年来计算机技术的飞速发展使得以计算机作为工具进行生物学的基本理论研究, 特别是对生物大分子体系结构的预测, 生物大分子与底物之间相互作用的计算机分子模拟研究, 成为十分重要和活跃的前沿研究领域. 蛋白质结构的理论预测方法主要包括同源模建方法 (homology modeling)、Threading 方法等, 并且在确定了蛋白质的构象后, 分子力学、分子动力学模拟和组合 QM/MM 方法也被广泛应用在计算配体–生物大分子间的相互作用, 生物大分子体系中活性部位和活性基团的确定, 生物体中的电子转移、质子转移、能量转移的方式及途径, 酶的催化反应机理和全新药物设计等方面. 生物大分子的计算研究已成为一个非常有吸引力的研究领域. 本章将简介目前的蛋白质结构预测和酶的催化反应机理等方面的一些理论研究方法及其应用. 16.2 节为酶的结构与功能简介; 16.3 节为蛋白质三维结构预测发展的近况; 16.4 节为蛋白质活性位点的预测及酶催化反应机理研究的几个实例; 16.5 节是展望.

16.2　酶的结构与功能[2]

酶是由活细胞产生的, 具有催化活性且催化效率极高, 并对底物具有高度专一和选择性的一类特殊蛋白质. 现在已经发现的生物体内存在的酶有上千种. 对众多代谢途径的研究表明, 生命现象是和生物体内存在的由酶催化的许许多多丰富多彩的化学反应历程密切联系在一起的. 可以说, 离开了酶在生物体内的催化作用, 生命也就停止了. 因此酶的研究, 对于阐明生命现象的本质是十分重要的. 酶化学是生物科学的一门重要的基础理论科学. 由于酶的独特的催化功能, 它在生物高科技领域有重大的实际应用意义.

16.2.1　酶的化学结构及活性部位

酶的化学结构是酶催化作用的结构基础. 研究酶的化学结构与催化功能之间的关系, 是酶学领域里非常重要的问题之一. 酶是具有催化活性的一类蛋白质, 根据酶的化学组成可分为单纯酶和结合酶两类. 单纯酶完全由氨基酸组成, 如牛胰蛋白酶是由 223 个氨基酸残基组成. 结合酶除含有蛋白质部分外, 还含有非蛋白质物质的辅助因子. 辅助因子又可分为两类: 一类是必需的金属离子, 如 Zn^{2+}、Mg^{2}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Mo^{6+} 等; 另一类是辅酶. 辅酶是指这样的一些辅助因子, 它在酶催化反应过程中起着运载底物的电子或某类基团的作用, 在反应中, 它虽然发生了变化, 但是通过其他酶或其他反应, 可重新恢复到原来形式的辅酶. 例如, 尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NAD^{+}), 尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸 ($NADP^{+}$) 分别被称为辅酶 I 和辅酶 II. 还有一类辅酶, 它们在酶催化反应过程中, 一直结合在酶的活性部位, 成为活性部位的一部分, 在还原为原来形式时也不离开原来的酶的活性部位, 这类辅酶称为辅基, 如黄素单核苷酸 (FMN) 和黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD).

酶的活性部位是处在酶分子表面的一个裂罅内. 在那里有直接参与反应的氨基酸残基的侧链基团根据一定的空间结构组成的活性部位. 在活性部位起作用的基团并不是由一级结构相邻近的氨基酸残基提供的, 活性部位的氨基酸残基在一级结构上可以相距很远, 也可能位于不同肽链上, 但在空间结构上却十分接近, 那是因为形成活性部位时, 肽链的氨基酸残基通过盘曲折叠而处于相邻的位置上.

活性部位内氨基酸侧链基团可分为结合基团和催化基团. 结合基团是直接和底物结合的基团. 只有与酶的活性部位结构相适应的底物分子 (主要指底物分子的大小、形状、电荷等情况), 才能与酶结合. 催化基团是直接促进底物发生化学变化的基团. 催化基团主要使底物分子的敏感键在此部位被切断或形成新键, 从而发生某种化学反应. 结合基团的总和称为结合部位, 催化基团的总和又称为催化部位. 这种分法是相对的, 因为有些基团兼有结合与催化的两种作用. 由此可见, 酶的活

性部位不仅决定酶的专一性, 同时也对酶的催化性能起决定作用.

16.2.2 酶的特性和催化功能

1. 酶与一般催化剂的异同点

1) 相同点

(1) 凡是催化剂都可以加快化学反应的速率, 而其本身在反应前后没有结构和性质上的变化, 酶也如此.

(2) 只能加快化学反应的速率, 不能使那些不能进行反应的物质进行反应.

(3) 只能缩短反应达到平衡所需的时间, 而不能改变平衡点, 即不能改变达到平衡时, 反应物和生成物的浓度.

2) 不同点

(1) 酶催化的效率极高, 可比一般的催化剂高 $10^7 \sim 10^{13}$ 倍, 远远超出一般催化剂的催化能力.

(2) 酶易失活, 酶极易受温度、pH 等因素的影响而失活, 显示酶的高度不稳定性.

(3) 酶的催化具有高度专一性. 一种酶往往只能催化一种或一类反应, 作用于一种或一类物质. 酶只作用于一种底物或一类结构近似的底物的这种专一性称为结构专一性; 对于具有立体异构体的底物, 酶只能作用其中一种的特性称为立体异构专一性.

(4) 酶在生物体内进行代谢更新, 在质和量上都不断发生变化, 而一般催化剂无此改变.

(5) 酶一般在常温、常压、中性环境中即能加速反应进行, 而无机催化剂通常在高温、高压下催化反应的进行.

(6) 酶有活性中心, 起催化作用的是活性部位内氨基酸残基的侧链基团.

(7) 可调节性. 酶的催化作用受催化反应的产物或底物的反馈调节, 从而使反应恰好适合生物体内发生各种各样生物化学过程.

2. 酶的催化功能

酶的催化原理是降低反应活化能. 活化能是指使反应物分子达到活化状态的能量. 根据化学反应理论, 一种化学反应的发生, 只有反应物分子的活化能达到或者超过活化能垒时, 反应才能进行. 能垒越高的反应系统, 反应越不易进行; 反之, 则越容易进行. 催化化学反应一般有两种途径: 一是向反应物加入一定的能量, 如光、热等, 使其活化 (加入的能量称为活化能); 二是用适当的催化剂降低活化能垒, 使本身能垒较高的反应变为一种能垒较低的反应, 即需活化能较高的反应变为需活化

能较低的反应进行, 能垒降低意味着反应所需活化能低, 这样在消耗单位能量的基础上有更多的分子参加反应, 从而加速反应的进行.

酶能降低反应能垒的最合适的解释是中间复合物学说, 即酶在催化某一化学反应时, 首先是酶 (E) 与底物 (S) 结合, 形成中间复合物 (ES), 然后再分解成反应产物, 并释放出酶 (E). 解释酶的催化反应机理除中间复合物学说外, 还有 Koshland 于 1958 年提出的诱导契合 (induced fit) 学说[3]: 该学说认为, 当酶与底物结合时, 可引起酶蛋白分子空间构象的变化. 此时酶活性部位的催化基团与结合基团通过适当排列和定位, 使底物分子得以靠近及定向于酶, 酶便与底物相互契合, 形成酶与底物的复合物, 同时使底物某些化学键稳定性降低, 进而催化底物转变为产物.

16.3　蛋白质三维结构预测

16.3.1　蛋白质结构[4,5]

蛋白质结构可分为四个层次.

蛋白质一级结构是指多肽链中氨基酸的排列顺序. 目前, 已测定出一级结构的蛋白质很多, 可通过 Internet 进行查询. 比较重要的蛋白质资料库包括 EMBL(欧洲分子生物学实验室资料库)、Genbank(基因序列资料库) 和 PIR(蛋白质序列资料库).

蛋白质多肽骨架的构象构成了它们的二级结构. 二级结构是指主链原子局部空间排列, 主要指肽链形成的 α-螺旋、β-折叠、β-转角和无规卷曲, 可以通过 X 射线衍射分析方法来确定. α-螺旋是多肽链中能量最低、最稳定的构象, 可以自发地形成, 其稳定性随着氢键数量的增加而提高, van der Waals 力赋予 α-螺旋更大的稳定性. 在 α-螺旋核心区域内紧密堆积的原子可以沿着多肽链的长轴以 van der Waals 力相互作用. 在 α-螺旋中, 最常见的氨基酸种类是丙氨酸、谷氨酸、亮氨酸和甲硫氨酸, 而甘氨酸、脯氨酸、丝氨酸和酪氨酸比较少见. α-螺旋可以是两性的 (亲脂和亲水), 虽然 α-螺旋常常位于蛋白质分子的表面, 但是也可以全部或部分位于蛋白质分子内部. 蛋白质的第二种有规律的构象是 β-折叠结构. "β" 代表第二种, "折叠" 是指结构的外观形状. 与 α-螺旋一样, 维持构象的稳定依赖最大数量的氢键. β-折叠可以是平行的, 也可以是反平行的. 在反平行的 β-折叠构象中, 宽窄相间的氢键位于两条多肽链之间, 对构象起到稳定作用. 而在平行的 β-折叠构象中, 氢键则是均匀存在且与肽链形成倾斜角度. 造成 β-折叠中两条相邻的反平行链改变方向的结构称为 β-转角. β-转角使链发生 180° 回折, 这一回折至少涉及 4 个氨基酸, 其中第一个氨基酸与第四个氨基酸形成氢键. β-转角常常出现在蛋白质的表面, 主要含有脯氨酸和甘氨酸. 并不是所有的氨基酸残基都以规则结构出现在二

级结构中. 例如, 许多蛋白质的特殊区域在水溶液中呈现的多种构象实际上是无序的. 这种无序的构象可能使蛋白质在功能上更具有可塑性.

蛋白质的三级结构指的就是二级结构元件之间的空间结构关系, 指整个分子或亚基内所有原子的空间排列, 但不包括亚基间或分子间的空间排列关系. 蛋白质的结构域 (domain) 由二级结构单元堆积在一起构成. 一个结构域是肽链骨架中一个相对致密的部分. 多肽中的一个结构域的折叠通常是独立于其他部分完成的, 且结构域常常具有一些特殊的功能. 蛋白质的三级结构阐述这些结构域之间的相互空间关系.

蛋白质的结构除了上述的一级、二级、三级结构外, 还有一种四级结构. 这种结构仅存在于多聚体蛋白中, 表现为亚基的立体排布, 亚基间的相互作用与接触部位的布局, 但不包括亚基内部的空间结构.

酶和其他蛋白质一样, 具有特定的一级结构和空间结构. 酶分子的一级结构, 即肽链中氨基酸排列顺序, 不同的酶有不同的氨基酸排列顺序, 这是酶分子的结构基础. 酶分子的空间结构包括二级、三级、四级结构. 有的酶有四级结构, 有的酶没有四级结构.

16.3.2 蛋白质结构预测的必要性

由于生物功能的主要体现者是蛋白质, 蛋白质所具有的生物学功能在很大程度上又与其空间结构有关. 因此, 蛋白质结构的确定是研究其生物功能的基础[6].

蛋白质的结晶已成为研究蛋白质过程中的重要步骤. 1957 年, 第一个蛋白质三维结构肌红蛋白的晶体结构被 Max Perutz 研究组确定. Max Perutz 因此获得了 1962 年的诺贝尔化学奖. X 射线晶体学是基于蛋白质晶体对 X 射线的衍射而获得其结构的. 自从 1985 年第一个蛋白质的空间结构由核磁共振方法确定以来[7,8], 已经有几百种蛋白质的空间结构通过核磁共振方法得到确定. 其中有些蛋白质分别被核磁共振和 X 射线晶体衍射两种方法测定过. 对照它们的溶液结构和晶体结构可以看出二者总体上是相同的, 而局部的表面区域由于它们所处的环境不一样而呈现明显的差异, 这是因为两种状态下蛋白质分子所处的环境不同而造成的. 溶液中蛋白质分子是被溶剂分子包围着的, 而在晶体中蛋白质分子是相互紧密堆积在一起的. 目前用核磁共振方法研究蛋白质的空间结构还局限于中小蛋白质, 即大约几百个以下的氨基酸残基组成的蛋白质分子, 而 X 射线晶体衍射的方法可以运用于大的蛋白质分子. 此外, 有些蛋白质水溶性很差, 却很容易培养成晶体; 另一些蛋白质则水溶性很好, 培养成晶体很困难. 因此, 这两种方法在研究蛋白质的空间结构方面有一种很好的互补关系.

到 2005 年 3 月, 已知氨基酸序列的蛋白质分子为 1 105 303 个, 而已知其三维结构的蛋白质分子为 29 826 个. 分子生物学技术的飞速发展大大加快了蛋白质

氨基酸序列的测定速度. 而现在用 X 射线衍射的方法测定一个蛋白质分子的晶体结构不仅需要花费相当长的时间, 在技术上也受到相当大的限制, 核磁共振方法又有局限于中小蛋白质分子的困境. 所以, 蛋白质分子三维结构测定的速度远落后于其氨基酸序列测定的速度, 因此迫切需要一种迅速且简便易行的确定蛋白质结构的方法. 由于蛋白质的一级结构在很大程度上决定了其高级结构, 所以根据蛋白质的氨基酸序列提供的信息从理论上预测其相应的高级结构就成为分子生物学中一个重要的课题. 特别是近年来随着各种算法和软件的改进使得计算效率明显提高, 今后, 以计算为基础从理论上准确预测蛋白质的高级结构将最终实现, 并将在蛋白质结构和功能及药物设计 (drug design) 等领域中发挥重要作用.

16.3.3　蛋白质结构预测的发展

1972 年诺贝尔化学奖得主、美国国立卫生研究院 (NIH) 的 Christian B. Anfinsen 博士首次通过核糖核酸酶的研究提出了氨基酸序列与生物活性构象间的联系, 证明了决定多肽链折叠成有活性蛋白质的信息存在于氨基酸序列中. 这一研究成果奠定了蛋白质三维结构预测的理论基础. 研究蛋白质的结构首先需要对蛋白质的结构特点深入探讨, 然后考虑蛋白质的天然构象是否处在 "自由能最低状态", 或者在不考虑熵效应的情况下是否处在 "能量最低状态". 通常可以用经验规则与理论计算相结合的计算手段对蛋白质的构象进行预测. 在来鲁华教授等编著的《蛋白质的结构预测与分子设计》中曾经提到蛋白质结构预测研究的发展大体可分为三个阶段[9]: 第一阶段属于对蛋白质空间结构进行消化的阶段. 在这一阶段里, 随着蛋白质晶体结构数据的积累, 对蛋白质的空间结构进行了大量的研究和分析, 得出了许多经验规律, 使人们对蛋白质的高级结构有了较为深入的认识. 第二阶段主要试图利用理论计算的方法得到蛋白质的高级结构模型. 所根据的基本原理是蛋白质的活性构象对应于体系自由能最小的状态, 在某种条件下也可认为是能量最小的状态. 但由于蛋白质体系庞大, 原子数繁多, 数学处理上的整体极小值问题难以解决, 所以无论是能量优化方法还是分子动力学方法都很难从理论上解决蛋白质构象的问题, 只能对已有的大致正确的结构的局部结构进行优化或做动力学模拟. 利用理论计算方法直接从一级结构得出蛋白质的空间结构就目前的情况看有非常大的困难. 于是, 人们又重新在已有的晶体结构数据中寻找规律. 近年来, 新发展起来的一些构建蛋白质三级结构的方法都是基于实验数据的积累. 例如, 二级结构预测的模式匹配方法就是在分类总结了已知结构蛋白质结构规律的基础上建立的. 虽然仅靠一级结构的氨基酸序列信息的从头预测方法目前还存在许多困难, 但借助于一些其他信息还是可以成功地建立起立体结构模型的. 这方面最成功的方法之一就是 Blundell 等发展的利用同源蛋白质的结构进行结构预测的方法 —— 同源模建 (homology modeling) 方法, 其原理是同一家族的蛋白质的结构和功能类似, 利用同

族中已知的蛋白质结构来建立未知的蛋白质结构的模型. 这种方法的优点是准确度高, 但只能处理待求蛋白质和已知模板库中某个蛋白质有较高的序列相似性的情况.

16.3.4 蛋白质结构的同源模建理论预测方法

基因复制和趋异进化机制产生了同源蛋白质族系. 蛋白质的同源性使人们有可能根据已知的蛋白质三维结构去推测未知结构的同源蛋白质的初步结构. 人们通过对类似蛋白质空间结构的对比发现, 蛋白质的三维结构比蛋白质的一级结构更加保守, 而后者又比 DNA 序列更为保守. 氨基酸残基的替换通常发生在蛋白质表面回折区域, 蛋白质的主链结构, 特别是疏水核心的结构受序列变异的影响很小. 因此, 用类似物来预测蛋白质三维结构是比较可靠的. 利用同源蛋白质进行结构模建, 其基本出发点是同一家族蛋白质结构上的保守性比序列保守性更强. 当序列相似性大于 30%时, 同源模型构建的可靠性很高, 否则, 结构预测的结果较差.

同源模建方法的主要步骤如下:

1. 序列比对[10]

序列比对 (alignment) 是生物信息学研究中最常用的研究方法之一. 最常见的比对是蛋白质序列之间或核酸序列之间的两两比对, 把蛋白质序列与具有三维结构信息的蛋白质相比, 从而获得蛋白质折叠类型的信息.

序列比对的基础是进化理论, 如果两个序列之间具有足够的相似性, 就推测二者可能有共同的进化祖先, 经过序列内残基的替换、缺失, 以及序列重组等遗传变异过程分别演化而来. 序列相似和序列同源是不同的概念, 序列之间的相似程度是可以量化的, 而序列是否同源需要有进化事实的验证. 通过大量实验和序列比对的分析, 一般认为蛋白质的结构和功能比序列具有很大的保守性, 粗略地说, 如果序列之间的相似性超过 30%, 它们就有可能是同源的.

早期的序列比对是基于全局的序列比较, 但由于蛋白质具有的模块特征, 因此局部比对会更加合理. 通常用打分矩阵描述序列的两两比对, 两条序列分别作为矩阵的两维, 矩阵点是二维上对应两个残基的相似性分数, 分数越高则说明两个残基越相似. 因此, 序列比对问题变成在矩阵里寻找最佳比对路径, 目前最有效的方法之一是 Needleman-Wunsch 动态规划 (dynamic programming) 算法[11]. 在 InsightII、 FASTA 程序包中可以找到用动态规划算法进行序列比对的工具 LALIGN, 它能给出多个不相互交叉的最佳比对结果.

在进行序列两两比对时, 有两个方面的问题直接影响相似性分值: 取代矩阵和空位罚分. 粗糙的比对方法仅仅用相同或者不同来描述两个残基的关系, 显然这种方法无法描述残基取代对结构和功能的不同影响效果, 如缬氨酸对异亮氨酸的取代

与谷氨酸对异亮氨酸的取代应该给予不同的打分. 因此, 如果用一个取代矩阵来描述氨基酸残基两两取代的分值会大大提高比对的敏感性. 目前常用的取代矩阵有 PAM 和 BLOSUM 等, 它们源于不同的构建方法和不同的参数选择. 对于不同的对象可以采用不同的取代矩阵以获得更多信息. 例如, 对同源性较高的序列可以采用 BLOSUM90 矩阵, 而对同源性较低的序列可采用 BLOSUM30 矩阵. 空位罚分是为了补偿插入或缺失对序列相似性的影响.

图 16-1 是两条序列比对矩阵示意图. 在序列比对中, 最小的比较单位分别来自两条序列的一对氨基酸残基, 从图 16-1 中可以看出, 相同氨基酸打分为 1, 不同为 0. 序列对比就是要寻找两条序列的最大匹配路径. 最大匹配数定义为在允许两个序列可以有插入和删除的残基的基础上, 两条序列能够对上的最多残基数. 出现空位的时候, 需进行相应的罚分.

	A	C	F	G	S	T	V	I	Q	N
C	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
F	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
G	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
T	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
V	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Q	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

图 16-1　两条序列比对矩阵示意图 (摘自 Accelry 公司 Homology Document)

在图 16-2 中, 给出了两条序列比对的二维矩阵, 比较从图的右下角开始. 假设求 RR 矩阵元的数值, 首先假设 RR 在打分矩阵中的得分为 1, 再求出这个矩阵的下一行下一列的最大得分, 两者加起来即为该矩阵元的最大得分. 当最大得分与该矩阵元不相邻时, 还应加上 1 个 gap 的数值. 得到每个矩阵元的数值后, 从序列的另一端开始沿最大矩阵元得分的途径将两个序列残基一一对应起来. 图 16-3 给出了最终的最大得分路径和与之相应的序列比对结果. 如图 16-3 所示, 如果在对角相

	A	C	F	G	S	T	V	I	Q	N
C	7	8	6	5	4	3	2	2	1	0
F	6	6	7	5	4	3	2	2	1	0
G	5	5	5	6	4	3	2	2	1	0
H	5	5	5	5	4	3	2	2	1	0
A	6	5	5	5	4	3	2	2	1	0
S	4	4	4	4	5	3	2	2	1	0
T	3	3	3	3	3	4	2	2	1	0
V	2	2	2	2	2	2	3	2	1	0
Q	1	1	1	1	1	1	1	1	2	0
N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

图 16-2　序列比对打分矩阵示意图 (摘自 Accelry 公司 Homology Document)

	A	C	F	G	S	T	V	I	Q	N
C	7	**8**	6	5	4	3	2	2	1	0
F	6	6	**7**	5	4	3	2	2	1	0
G	5	5	5	**6**	4	3	2	2	1	0
H	5	5	5	5	4	3	2	2	1	0
A	6	5	5	5	4	3	2	2	1	0
S	4	4	4	4	**5**	3	2	2	1	0
T	3	3	3	3	3	**4**	2	2	1	0
V	2	2	2	2	2	2	**3**	2	1	0
Q	1	1	1	1	1	1	1	1	**2**	0
N	0	0	0	0	0	0	0	0	0	**1**

(a)

A	C	F	G	–	–	S	T	V	I	Q	N
	C	F	G	H	A	S	T	V	–	Q	N

(b)

图 16-3 最终得到的最大得分路径和相应的序列比对(摘自Accelry公司Homology Document)

邻的地方找不到最大得分, 那么就要加入一个 gap, 而 gap 是加在哪条序列上就要看最大得分是在相应的行还是列上. 如从 (G, G) 矩阵元 (得分为 6) 移动至 (S, S) 矩阵元, 需要跳过两行, 相应地就要在第一条序列中加入两个 gap.

2. 建立模型[10]

通过序列对比, 首先确定序列中的结构保守区 (structure conserved regions, SCRs), 如图 16-4 所示. 结构保守区中不能有插入的 gap. 结构保守区确定以后, 未知结构模型蛋白质的这些结构保守区碳链骨架的空间坐标就可以根据模板蛋白质相应的坐标而得到. 如果模型蛋白与模板蛋白的侧链一致, 则根据模板蛋白的侧

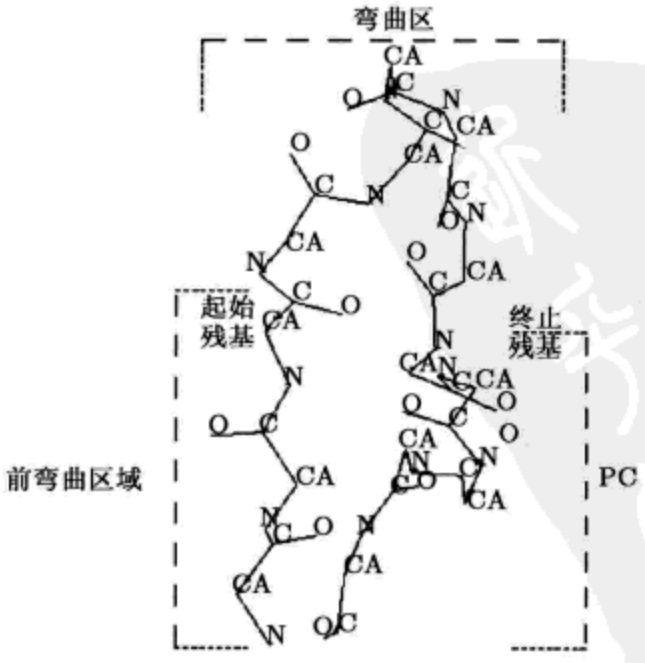


图 16-4 Loop 区搜索的几何定义 (摘自 Accelry 公司 Homology Document)

链来赋予坐标; 如果不一致, 则自动替换以保留模型蛋白的氨基酸类型. 每两个结构保守区的中间区域称为结构可变区 (loop 区). Loop 区的坐标一般有两种方法赋予: 第一种是通过搜索数据库, 然后找到合适的肽链片段; 第二种是直接产生坐标.

在 InsightII 软件中, 赋予 loop 区坐标的第一种方法是用已经存在的 Cα 距离矩阵来搜索最适合目标蛋白 loop 区的区域. 计算方法如下:

(1) 计算指定的 loop 区内所有前弯曲(perflex, pe) 和后弯曲 (postflex, po) 的氨基酸残基的距离矩阵 $d_{ij}=\sqrt{(x_i-x_j)^2+(y_i-y_j)^2+(z_i-z_j)^2}$ $(i,j\in pe,po)$.

(2) 上面求得的距离矩阵与能搜索到的参考矩阵 ($\boldsymbol{c}$) 进行比较, 用 D_c^2 来表示. N 表示 perflex 和 postflex 的总数, $r_c(i)$ 表示与 perflex 或 postflex 中氨基酸残基 i 对应的参考 loop 区内的残基$D_c^2=\dfrac{2}{N(N+1)}\displaystyle\sum_{i\in pe,po}\sum_{j\in pe,po,j>1}(d_{ij}-d^c_{r_c(i)r_c(j)})^2$.

根据 D_c^2 的值, 最后可以选择出比较合适的 10 个参考 loop 区. 选择最匹配的参考 loop 区为目标 loop 区赋予坐标. 直接赋予 loop 区坐标的方法一般是在搜索数据库的方法不能起作用的情况下使用. 该链的坐标从 N 端开始定义. 所有产生的 loop 都要经过空间叠合冲突检验, 有冲突的都要舍弃. 程序通过线性 Lagrange 因子法进行优化并实现关环 (建立满足距离限制的主链构象). 在 C 端和 N 端常常出现比对后模型蛋白质比参考蛋白质多出几个残基的情况, 对于这些残基坐标的赋值通常采用直接产生的方法得到.

结构保守区和结构可变区的主链构建完成以后, 就要对侧链的构象进行模建. 统计的研究结果发现, 蛋白质的侧链结构一般只存在几种可能的构象. Novotny 提出了一种预测侧链构象的方法. 在该方法中, 依次估计每个侧链的最佳构象, 全部侧链进行一次为一个循环. 操作收敛的条件是两次循环之间的能量差小于一定的阈值. 这种方法的特点是简单、实用、迅速, 多数同源蛋白预测系统中侧链的修正都采用了这样的方法, 如 InsightII 的 Homology 模块和 Sybyl 的 Composer 模块.

模型构建完成以后, 需要进行分子动力学模拟和分子力学优化, 并且对最终得到的结构进行评估. 评估的手段很多, 比如可以做出蛋白质主链二面角的 Ramachandran 分布图, 可以检查分子中键长、键角以及二面角的分布, 可以计算出所有残基的能量分布, 可以计算分子的溶剂的概然性表面、分子表面的极性和非极性分布等. 通过这些性质和统计分布规律的比较, 来对模建的结果进行评估. 此外, 模型的折叠模式的评估还可以采用 Threading 的方法.

对于蛋白质结构的评估, Profile-3D 是目前较为通用的一种方法, 它的核心思想是通过统计分析得到的规则来评估三维结构和一级序列之间的匹配关系[12,13]. Profile-3D 的基本操作步骤如下:

(1) 把蛋白质的三维结构转化为一维的残基化学环境匹配得分. 首先, 通过残基侧链包埋在蛋白质内的表面积对残基进行分类: 如果包埋的面积小于 40Å^2, 则认为这个残基完全暴露在溶液中, 属于 E 类; 如果包埋的面积在 40~114Å^2 之间, 则认为此残基是部分暴露在溶液中, 属于 P 类; 如果包埋的面积大于 114Å^2, 则认为此残基是完全位于蛋白质内部, 属于 B 类.

(2) 计算每个残基的三维/一维匹配得分. 对于前面的这 6 种残基类型, Profile-3D 考虑了其在不同二级结构中的区别, 将其进一步细分为 18 种残基类型. 在 Profile-3D 中, 二级结构主要分为 α- 螺旋、β- 折叠以及其他类型. Profile-3D 定义了一个三维/一维得分矩阵. 得分矩阵的横坐标是 20 种天然的氨基酸残基, 纵坐标是前面定义的 18 种残基类型. 此得分矩阵的组元为 $S_{i,j} = \ln[P(i:j)/P_i]$, $P(i:j)$ 表示在环境 j 中找到 i 的比率; P_i 表示环境 i 中发现残基的总的比率, 它们是通过已有晶体结构的蛋白质序列比对和统计得到的.

(3) 序列比对. 有了得分矩阵以后, 就可以通过常规的序列比对方法来计算一个三维结构和一维序列之间的匹配性得分了.

16.3.5 Threading 方法

虽然同源模建是目前最可靠的蛋白质预测方法, 但它只能在具有类似序列的蛋白质三维结构已知的情况下才可以应用. 为了克服这一缺点, Hendlich 等[14]和 Bowie 等[12,13]相继引入了一种新的方法 ——Threading 方法. 它可以应用到没有同源结构的情况中, 直接预测三维结构. Threading 方法是将查询的序列穿入已知的各种蛋白质的结构骨架中, 通过序列–结构的比对, 运用一个合适的打分函数, 计算出未知的蛋白质结构的可能性. 打分函数基于接触势 (contact potential) 或环境评价函数 (environmental evaluation function). 这种序列–结构的比对称为 Threading. 首先选出一个模板蛋白质, 并将模板蛋白质与目标蛋白质相匹配的残基的空间坐标赋予目标蛋白质相应的残基, 通过打分函数, 给出结构的分值; 搜索模板蛋白质, 选出目标蛋白质的最佳相互作用的结构为预测结构. Threading 方法的一个缺点是需要耗费大量的计算时间. 因为对数据库中的每一种结构要进行所有可能的比对. 另外一个问题是用于评价比对的打分函数的准确性.

在 Eisenberg 的 Threading 方法中, 将蛋白质的三维结构模板转化为一个由特殊字符组成的一维的残基化学环境串来表示. 每个氨基酸, 根据其所处的环境, 如二级结构 (α- 螺旋、β- 折叠、无规卷曲), 包埋面积等, 被表示为多个不同的类别, 每一类别对应一个特殊字符. 通过将三维结构表示成一维的残基化学环境串, 蛋白质结构预测问题转化成一维序列和一维残基化学环境串的比对问题, 这样, 可以运用动态规划 (dynamic programming) 进行比对. Eisenberg 采用的打分系统是基于对已知蛋白质结构库的统计构建的 Profile, 即统计每种氨基酸在每种环境下出现的频

率, 对应一个分数.

在接触式串线法 (contact potential threading) 方法中, 打分函数是通过对蛋白质结构数据库统计平均得出的一个残基接触势 (pairwise contact potential) 函数. 如何由已知的蛋白质结构得出基于结构知识的势在 1976 年就由 Tanaka 和 Scheraga 尝试研究[15], Miyazawa 和 Jernigan 构建的残基 – 残基接触势 (residue-residue contact potential) 考虑了 20 种氨基酸类型, 得到了广泛应用[16]. 统计势模型的思想是依据 Boltzmann 定理, 粒子出现的概率 $N_i/N = \exp(-E_i/KT)$, 反过来 $E(r) = -KT\ln[f(r)]$, 其中, $f(r)$ 是出现在 r 处的概率, k 为 Boltzmann 常量, T 为热力学温度. 在蛋白质统计势模型中, $f(r)$ 不仅与 r 有关, 还与所涉及的氨基酸的种类有关, 它近似由蛋白质结构数据库统计的出现频率来表述. 为了去除多余信息的影响, 需要选取一个参考态, 如 $E^{\mathrm{s}}(r) = -KT\ln[f^{\mathrm{s}}(r)]$, $f^{\mathrm{s}}(r) = \sum_{a,b} f^{\mathrm{abs}}(r)(a,b$ 对所有氨基酸类型求和), 定义相互作用势[17], 即

$$\Delta E^{\mathrm{abs}} = E^{\mathrm{abs}}(r) - E^{\mathrm{s}}(r) = -KT\ln[f^{\mathrm{abs}}(r)/f^{\mathrm{s}}(r)]$$

合适的参考态的选取对建立有效可靠的统计势模型很重要.

Xu 等在其小组的 PROSPECT 程序中[18,19]引入了核 (core) 的概念, 即蛋白质序列被表示成一系列有相互作用的核的序列, 这些核等价于蛋白质的二级结构 (包括 α-螺旋、β-折叠等). 在 PROSPECT 程序中, 采用势能函数来衡量序列和结构之间的相似性. PROSPECT 可有效地进行整体最优的序列–结构比对. Ho、Wang、Cao 等在其小组的 Threading 方法程序中, 发展了一种新的蛋白质序列与 structure contact matrix 主要本征矢量的比对, 通过直接迭代方法产生一个最优的序列–结构比对. 这种方法能够快速有效地搜索整个蛋白质数据库[20].

16.4　蛋白质活性位点的预测及酶催化反应的反应机理

16.4.1　分子对接方法

分子对接 (molecular docking) 是指两个或多个分子之间通过几何匹配和能量匹配而相互识别的过程. 分子对接在药物设计中具有十分重要的意义. 在药物分子发生药效反应的过程中, 药物分子与靶酶相互结合, 首先就需要两个分子充分接近, 采取合适的取向, 通过适当的构象调整, 相互契合, 继而得到一个稳定的复合物构象. 通过分子对接研究复合物中的酶和底物的相对位置和取向, 以及其构象特别是底物构象在形成复合物过程中的变化, 可以在预测药物作用机制、设计新药方面提供重要的理论信息.

分子对接的最初思想起源于 1890 年 Fisher 的 “锁钥原理 (lock and key model)”. Fisher 认为, “lock and key” 互相识别的首要条件是它们在空间形状上要互相匹配.

药物分子与靶酶分子之间的识别要比锁钥模型复杂得多. 在分子对接中, 底物分子和靶酶分子的构象是变化的, 是柔性的而不是刚性的; 底物分子和靶酶分子不仅要满足空间形状的匹配, 还要满足能量的稳定性, 底物和受体之间的结合强度是由形成复合物过程中的结合自由能决定的. 在分子对接中, 互补性 (complementarity) 和预组织 (pre-organization) 是两个重要原则. 互补性含空间结构的互补和电学性质的互补, 它决定识别过程的选择性. Koshland 提出了分子识别过程中的诱导契合 (induced fit) 假说[3], 指出底物与受体互相结合时, 受体将采取一个能同底物达到最佳结合的构象, 此过程称为识别过程中的预组织. 预组织决定识别过程的结合能力, 受体与底物分子在识别之前将受体中与底物结合部位的环境组织得越好, 可形成越稳定的复合物.

分子对接方法根据不同的简化程度大致可以分为三类: 刚性对接、半柔性对接以及柔性对接. 刚性对接指的是在对接过程中, 研究体系的构象不发生变化, 半柔性对接是指在对接过程中, 研究体系尤其是配体的构象允许在一定范围内变化, 其中比较有代表性的方法是 Kuntz 等以及 Olson 等发展的分子对接方法[21,22]. 柔性对接指的是在对接过程中, 研究体系 —— 配体与受体的构象是可以自由变化的, 其中比较有代表性的方法就是 Jiang 等发展的软对接 (soft dock) 方法[23]和 Accelrys 公司发展的 Affinity 分子对接模块[24]. 在这些分子对接方法中, 刚性对接适合考察比较大的体系, 比如蛋白质和蛋白质以及蛋白质和核酸之间的对接, 计算较粗略, 原理也相对简单. 半柔性对接适合处理小分子和大分子之间的对接. 在对接过程中小分子的构象一般是可以变化的, 但是大分子则是刚性的. 由于小分子相对较小, 因此在一定程度考察柔性的基础上, 还可以保持较高的计算效率. 在药物设计尤其是在基于分子对接的数据库搜索中, 一般采用半柔性的分子对接方法. 柔性对接方法一般用于精确考察分子之间的识别情况. 由于在计算过程中体系的构象是可以变化的, 因此柔性对接需耗费较长的计算时间.

以下介绍几种具有代表性的分子对接方法.

(1) DOCK 是 Kuntz 的研究小组[21]发展的分子对接程序, 是目前应用最广泛的分子对接程序之一. 它能自动地模拟配体分子在受体活性位点的作用情况. 而且该方法能够对配体的三维结构数据库进行自动搜索, 被广泛应用于基于受体结构的数据库搜索药物设计中. 用 DOCK 进行药物设计以及数据库的搜索基本上可以分为下面几个步骤: 配体和受体相互作用位点的确定、评分系统的生成、DOCK 计算以及 DOCK 结果的处理与分析.

(2) AUTODOCK 是 Olson 科研小组[22]开发的分子对接软件包. AUTODOCK 采用模拟淬火和遗传算法来寻找受体和配体最佳的结合位置, 用半经验的自由能计算方法来评价受体和配体之间的匹配情况, 该程序使用格点对接的方法. AUTODOCK 目前的版本还只能实现单个配体和受体分子之间的对接, 还没有提

供数据库搜索的功能. 另外, 在 AUTODOCK 中直接采用遗传算法对配体的空间位置以及可旋转二面角进行优化还是不能完全避免陷入局部极小问题. 因此, 对于某些体系, 要得到比较准确的结果, 可能需要进行多次计算.

(3) Affinity 是 MSI 和杜邦公司联合开发的分子对接方法[24], 也是最早实现商业化的分子对接方法. 在 Affinity 中, 分子对接可以大致分为两个步骤: 首先, 通过 Monte Carlo 或模拟淬火方法来搜索配体分子在受体活性口袋中可能的结合位置; 然后, 采用分子力学或分子动力学方法进行进一步细致的分子对接. Affinity 中提供了多种对接方法的结合, 比如 Monte Carlo 方法和分子力学、分子动力学以及模拟淬火方法的结合. 这些方法结合的灵活性为多种分子对接问题提供了解决方案. 在 Affinity 中, 不仅配体是柔性的, 受体的重要部位, 比如活性位点中的某些残基也可以定义为柔性的区域. 因为 Affinity 对配体和受体都采用了柔性的策略, 所以其计算量较大.

16.4.2　分子力学方法

分子力场一般是用原子坐标为变量的函数按一定方式展开来模拟体系的势能面. 在分子模拟中很多力场可以被归纳为比较简单的分子内和分子间的相互作用. 力场中体系的势能大小与键长和键角偏离它们的平衡值的多少相关 (键伸缩能和键角弯曲能), 以及化学键旋转时能量的变化 (二面角扭转能), 此外还包含体系中非键部分的作用能 (非键能) 等. 对于更复杂的力场所包括的项要更多, 但通常都有这几项.

体系的势能通常可以表示为键能、非键能和交叉项的总和, 即

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{nonbond}} + E_{\text{crossterm}} \tag{16.1}$$

键能作用项一般包括键伸缩能 (E_{bond})、键角弯曲能 (E_{angle})、二面角扭转能 (E_{torsion}) 和反转能也称为面外能 ($E_{\text{inversion}}$ 或 E_{oop}). 这些是共价键体系通常有的. 对于有些涉及 1~3 构象的原子对, 有时也采用 Urey-Bradley 项 (E_{UB}) 来考虑它们之间的作用:

$$E_{\text{valence}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{UB}} \tag{16.2}$$

非键原子之间的作用能一般包括 van der Waals 作用能 (E_{vdW})、静电能 (E_{Coulomb}) 和氢键能 ($E_{\text{H-bond}}$) 三项, 即

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{H-bond}} \tag{16.3}$$

对于现代的一些力场, 如 CFF、PCFF、COMPASS 等, 为了达到更高的准确度, 还要加上一些交叉项来考虑邻近原子对键长或键角扭曲的影响. 交叉项一般有键伸缩–键伸缩耦合、键伸缩–键弯曲耦合、键弯曲–键弯曲耦合、键伸缩–键翻转耦合和键弯曲–键弯曲–键翻转耦合等项.

力场中的各项以带参数的函数来表示. 不同的项通常采用不同的函数形式和参数. 对于同一项 (如键伸缩) 在不同的力场中可以采用不同的函数形式和参数 (如采用简谐函数或 Morse 函数). 由于力场是对体系势能面的经验拟合, 因此对于某一项来说并没有 "正确" 的函数表达形式. 实际上, 对于力场中采用的函数形式是在逼近能量的准确性和计算的方便性之间加以折中. 另外, 为了进行能量最小化和分子动力学模拟, 要求函数能够计算能量对原子坐标的一级和二级导数. 分子模拟中力场主要用来重现分子的结构性质, 当然也可以预测其他性质, 如分子振动、转动光谱等.

为了计算体系中的能量和作用力, 力场一般都包括如下的要素: 原子类型列表、原子电荷列表、原子类型分类规则、各种能量项的函数表达式, 以及表达式中的参数. 力场所采用的函数形式是多种多样的, 从简单的仅包括四项 [式 (16.4)] 到复杂得多的形式, 在不同的场合都会得到应用. 较早的第一代力场有些不包括交叉项:

$$\begin{aligned} V(r) =& \sum_{\text{bond}} \frac{k_i}{2}(b_i - b_{i,0})^2 + \sum_{\text{angle}} \frac{H_i}{2}(\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsion}} \frac{V_n}{2}[1 + \cos n(\phi - \phi^0)] \\ &+ \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^{6} \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right\} \end{aligned} \tag{16.4}$$

式中: b 和 b_0 分别为键长和其参考值; θ 和 θ_0 分别为键角及其参考值; ϕ 和 ϕ^0 分别为二面角及其参考值; r_{ij} 和 r_0 分别为两原子间的距离及其参考值. 式 (16.4) 中前三项分别是键伸缩能 (E_{bond})、键角弯曲能 (E_{angle}) 和二面角扭转能 (E_{torsion}), 第四项则是非键作用中的 van der Waals 作用能 (E_{vdW}) 和静电能 (E_{Coulomb}).

现在广泛使用的第二代力场包含的能量项更多, 函数形式也更复杂. 下面简单介绍一个常用到的力场 ——CVFF 力场 (consistent valence force field). CVFF 力场最初是用在 Discover 程序中的一个力场[25], 现在用在 Cerius^2、InsightII 软件中. 力场研究的对象包括氨基酸、水和多数的官能团. CVFF 力场的能量表达解析式为

$$\begin{aligned} E_{pot} =& \sum_{b} D_b[1 - \mathrm{e}^{-a(b-b_0)}] + \sum_{\theta} H_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} H_\phi[1 + s\cos(n\phi)] \\ &+ \sum_{\chi} H_\chi \chi^2 + \sum_{b}\sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{\theta}\sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) \\ &+ \sum_{b}\sum_{\theta} F_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_{\phi}\sum_{\theta}\sum_{\theta'} F_{\phi\theta\theta'}\cos\phi(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) \\ &+ \sum_{\chi}\sum_{\chi'} F_{\chi\chi'}\chi\chi' + \sum_{\theta} \varepsilon[(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6] + \sum_{i,j} q_i q_j/(\varepsilon\, r_{ij}) \end{aligned} \tag{16.5}$$

其中, 1~4 项表示的分别是键长、键角、二面角、反转相互作用. 键伸缩项 (第一项) 中用的是 Morse 势. 通常在分子力学的力场中并不采用 Morse 函数. 部分原因是它并不特别适合高效率的数值计算, 对于每个键有三个参数 (D_b, a, b_0) 需要指定. 而且 Morse 函数是在很广的范围里描述化学键的能量, 但在分子力学的计算中很少涉及化学键的键长显著偏离它们的参考位置. 因此, 在很多力场中使用较为简单的模型. 最为简单的处理方法是把化学键作为一个简谐振子, 用 Hooke 定律来描述其在键长偏离其参考位置时的能量 $v(b) = \dfrac{k}{2}(b - b_0)^2$. 5~9 项表示的是交叉项. 10 项和 11 项描述的是非键相互作用, 第 10 项表示的是用 Lennard-Jones 势计算的 van der Waals 相互作用. 第 11 项是静电相互作用. 在 CVFF 力场里, 氢键包含在 van der Waals 和静电相互作用参数内.

分子力学和分子力场动力学模拟都是通过解经典力学方程, 即 Newton 方程, 在分子水平上计算体系的性质. 分子力学能给出体系的平衡几何结构、相关的能量及其他静态性质. 分子力场动力学模拟则研究非绝对零度下各种体系, 如生物分子、纳米材料等, 在各种状态 (结晶态、水溶液或气态) 下, 在不同温度下, 随时间的演化. 为得到合理的分子力学或分子力场动力学模拟结果, 选择合适的力场尤为重要.

分子力场方法相对于量子化学方法来说, 其优点主要可以处理比量子化学方法所能计算的大几个数量级的体系, 从而可以计算研究生物大分子、纳米材料等大体系; 再就是可以对单个或某一类型的作用力对体系的贡献进行分析, 如可以把能量拆分成键能、键角能、非键能等, 还可以为了了解某一物理现象对特定的氢键、van der Waals 力进行分析等. 但是分子力场方法的可靠性依赖于拟合的势能面 $E(R)$ 的准确性. 该方法在预测大体系局部结构时的精度有很大的局限性.

16.4.3　细胞周期依赖性激酶 10 的三维结构及其与小分子的对接[26]

蛋白激酶是一类在胞内信使依赖的、在蛋白质磷酸化过程中起中介和放大作用并帮助完成信号传递过程的酶. 蛋白激酶负责将磷酸基团转移到特定底物蛋白上, 这类酶用 ATP 或 GTP 作为磷酸基团的供体, 而蛋白质中的丝氨酸、苏氨酸或酪氨酸作为磷酸基团的受体. 蛋白激酶根据结构、功能的不同, 分成很多家族. 功能蛋白通过磷酸化和去磷酸化, 发生构象互变, 导致功能蛋白的活性、性质的改变, 从而调节细胞各个生命活动过程. 对于一种蛋白质, 它所包含的磷酸化位点可能不止一个, 它的作用可能在于不同位点发生磷酸化, 使蛋白质产生不同的结构, 而每种结构则对应于一种功能, 从而使其功能更具多样化. 另外, 有些蛋白质的磷酸化往往是多个激酶协同作用的结果. 细胞周期依赖性激酶家族是一组功能各异、相互联系、相互制约的核蛋白, 控制细胞的增生反应. 细胞周期的进程被细胞周期依赖

性激酶严格控制. 所谓细胞周期指的是从单个真核亲代细胞分裂结束到子代细胞分裂结束的循环过程. 目前已经知道细胞周期依赖性激酶家族的成员有 10 个, 分别称作 CDK1, CDK2, ···, CDK10.

1994 年, Grana 和 Brambilla 等分别用两种不同的 PCR 方法发现了 CDK10. CDK10 的三维结构到目前为止还没有见到相关报道, 这在一定程度上对它的深入研究产生了影响. 李泽生等在已知的 CDK2 晶体结构的基础上用同源模建方法构建了 CDK10 的三维结构, 在模建得到的 CDK10 三维结构的基础上, 研究了其与腺苷三磷酸 (ATP)、Flavopiridol 和 Staurosporine 的复合物结构.

活性位点主要是用 Insight II 软件中的 Binding-Site 程序对动力学模拟得到的最佳构象进行搜寻, 并结合 CDK 家族的结构保守区、功能保守区以及保守残基最终确定 CDK10 的活性位点部位以及残基. 同时, 计算了 CDK10 的表面静电势来辅助确定活性位点. 分子对接能够在可变构象的条件下将分子组合成一个复合物体系, 而得到的复合物的结构信息对揭示酶的催化机理有比较重要的作用. 对接的小分子 ATP 用 Builder 程序构建, 并经过简单的结构优化. 对接使用 Affinity 程序[24], 这是一个柔性对接的程序, 可以将受体和配体进行自动对接. 在对接过程中, CDK10 的活性位点部分和小分子 ATP 设置为全柔性, 可以自由改变构型. 受体和配体的最佳结合构象根据相互作用能与几何匹配来确定.

在许多蛋白质, 特别是激酶中, 磷酸化作用和 ATP 的水解反应在信号传导与调节方面起到非常重要的作用. CDK 家族的典型底物就是 ATP, 李泽生等选择 ATP 与 CDK10 做对接研究. ATP 分子中包含一个嘌呤环、一个糖环和三个磷酸根基团. 用 Builder 程序直接构建了 ATP 的三维结构, 并用 Discover_3 程序进行了优化. 在活性位点加了一个厚度为 10Å的水分子层. CDK10 与 ATP 的对接过程中, 收集了 10 个能量最低的复合物构象, 并根据匹配关系确定了最终的研究构象.

氢键对生物大分子的功能起到非常重要的作用, 特别是在酶催化的时候. 复合物中 CDK10 与 ATP 形成的氢键如图 16-5 所示. 从图 16-5 中可以看出, 在 CDK10 和 ATP 之间共形成 8 个氢键. 其中, ATP 的嘌呤环的 NH_2 与 CDK10 的 Cys91 的侧链形成了一个氢键; ATP 的糖环与 CDK10 的 ASP94 的侧链形成了 2 个氢键; ATP 的 γ- 磷酸根基团与 CDK10 的 Thr20、His132 和 Asn139 形成了 3 个氢键; ATP 的 β- 磷酸根与 CDK10 的 Tyr21 和 Lys39 形成了 2 个氢键. 从形成氢键的位置可以看出, 这些氢键很好地将 ATP 定位并固定在活性口袋内. 计算 ATP 与活性位点内所有残基的非键相互作用能可以确定组成 CDK10 活性位点残基中的关键氨基酸残基. 结果显示, Asp94、Lys39、Leu141、Tyr21、Val24、Tyr20 和 Tyr90 与 ATP 有较大的相互作用能, 其中, Asp94 与 ATP 的相互作用能最大, 远超过其他的氨基酸残基与 ATP 的相互作用能, 为 -35.4 kcal/mol. Lys39 与 ATP 的相互作用能虽然没有 Asp94 大, 但是也要比其他的氨基酸残基大得多, 为 -13.5 kcal/mol.

从氢键与相互作用能综合来看, Asp94、Lys39、Tyr21 和 Thr20 这四个氨基酸残基是 CDK10 活性位点比较重要的残基. 其中, Lys39 是与 CDK 家族中其他成员活性位点的 Lys33 对应的重要残基.

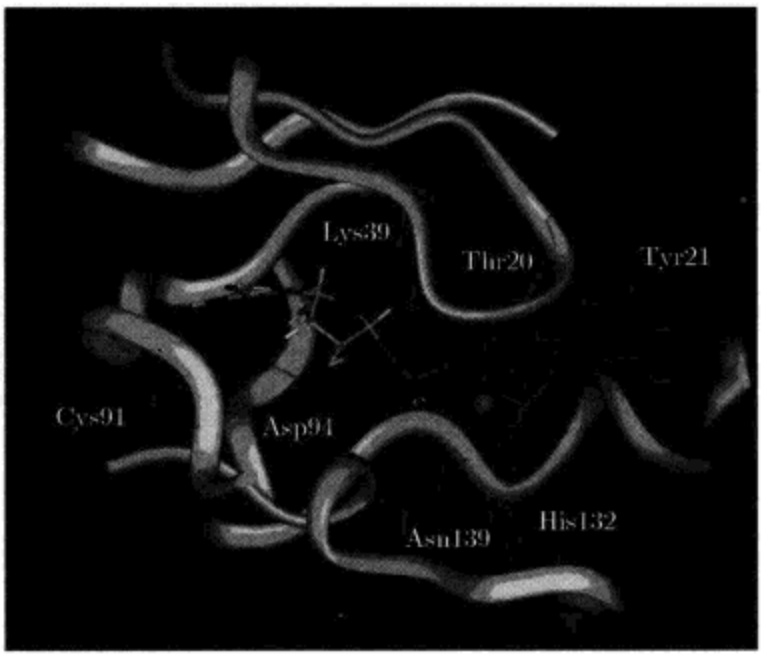


图 16-5　ATP 与 CDK10 复合物中氢键示意图[26]

Flavopiridol 和 Staurosporine 是已经发现的 CDK 家族化学抑制剂六类中的两类. 它们都是通过与 ATP 竞争结合激酶的 ATP 结合位点而起作用的, 属于丝/苏氨酸蛋白激酶抑制剂. Flavopiridol 和 Staurosporine 的三维结构都是在 Builder 程序中构建并用 Discover_3 程序优化的. 对接得到的结果如图 16-6 所示. Flavopiridol 与 CDK10 形成了 2 个氢键, 分别与 Lys39 和 Asp152 各形成一个. 与 Flavopiridol 有最大相互作用能的是 Asp152 (−20.1 kcal/mol), 其次是 Lys39 (−4.9 kcal/mol). 由此可见, 这两个氨基酸残基在与 Flavopiridol 结合的时候是至关重要的. Staurosporine

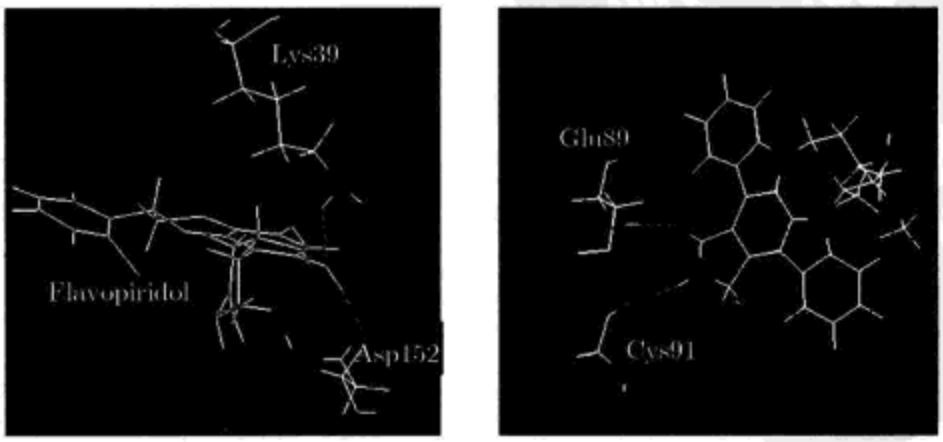


图 16-6　Flavopiridol 和 Staurosporine 与 CDK10 形成的氢键示意图[27]

与 CDK10 也是形成了两个氢键, 形成氢键的两个氨基酸残基分别是 Glu89 和 Cys91. 与 Staurosporine 相互作用能最大的是 Tyr90 (−7.8 kcal/mol), 其次是 Val24 (−7.2 kcal/mol). 而 Glu89 和 Cys91 与 CDK10 的相互作用能分别为 −3.1 kcal/mol 和 −4.8 kcal/mol.

从综合考虑氢键和相互作用能来看, 在活性位点的这些氨基酸残基中, 上述的四个氨基酸残基在与 Staurosporine 结合的时候都比较重要. CDK10 与氨基酸残基的对接结果可以看出, 不同的抑制剂与不同的氨基酸残基作用. 出现这种情况应该是 Flavopiridol 和 Staurosporine 的官能团不同引起的.

16.4.4 QM/MM 方法

早在 1976 年 Warshel 和 Levitt 首次应用半经验的 QM/MM 方法研究了溶菌酶的催化机理[28], 近十年来, QM/MM 方法的发展和应用出现迅速上升的趋势, 因为它使得纯从头算无法涉及的生物大分子体系如酶的反应机理的计算研究成为可能; 同时也可以用 QM/MM 方法研究溶质与溶剂的相互作用. QM/MM 方法简而言之是将反应涉及的活性区域用半经验或从头算法 (QM) 计算, 周边环境用分子力学方法 (MM) 处理, 以大量节约计算时间. QM/MM 方法的哈密顿量可表示为

$$H = H_{\mathrm{QM}} + H_{\mathrm{MM}} + H_{\mathrm{QM/MM}} \tag{16.6}$$

式中: $H_{\mathrm{QM/MM}}$ 为 QM 和 MM 相互作用哈密顿量,

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{QM/MM}} &= -\sum_{p,i} \frac{q_i}{r_{p,i}} + \sum_{A,i} \frac{Z_A q_i}{r_{A,i}} + H_{\mathrm{vdW}} \\ &= -\sum_{p,i} \frac{q_i}{r_{p,i}} + \sum_{A,i} \frac{Z_A q_i}{r_{A,i}} + \sum_{A,i} \left(\frac{\alpha_{A,i}}{r_{A,i}^{12}} - \frac{\beta_{A,i}}{r_{A,i}^{6}} \right) \end{aligned} \tag{16.7}$$

i 表示 MM 电荷位置, A 和 (p, q) 分别表示 QM 原子核和电子. 第一项是 QM 电子和 MM 电荷的相互作用, 第二项是 QM 原子核与 MM 电荷的 Coulomb 相互作用, 第三项是 QM 与 MM 原子间的 van der Waals 作用.

这种组合方法中的关键问题是如何确定 QM 区域的大小, 如何衔接 QM 和 MM 的边界, 再者如何使 MM 区域成为可极化的区域, 因为我们知道 QM 区域可响应 MM 电荷被极化, 反之则不易处理. 传统的衔接 QM 和 MM 边界的方法是连接原子 (link atom) 方法[29], 即用连接原子 (典型的是采用氢原子) 饱和 QM 的边界, 这种方法比较简单、直接, 在 QM/MM 的计算中被广泛应用. 它的缺点是引入了额外的连接原子和自由度, 在能量的确定、几何优化、QM 边界原子和连接原子的键的极化等方面存在问题. 另一类处理 QM/MM 边界的方法是由 Rivail 及其合作者提出的 LSCF(localized self-consistent field) 算法[29], 用冻结的局域键轨道 (通

过对小体系的计算确定) 描述边界原子的 QM-MM 键. 这种方法与氢连接原子方法相比有如下特点：边界原子既是 QM 也是 MM 原子, 没有引进虚的连接原子. 广义杂化轨道方法 (generalized hybrid orbital, GHO) 是一种拓展的 LSCF 方法[30], 它用四个杂化轨道 (一个活性轨道和三个辅助轨道) 描述 QM/MM 边界的 MM 原子, 活性轨道描述 QM-MM 键, 在 SCF 计算中参与优化, 辅助轨道描述 MM 边界原子与近邻的 MM 原子的成键, 不参与 SCF 计算, 对 QM 原子充当一种有效势的作用. 这种方法与 LSCF 方法相比, 边界原子的杂化轨道是由边界原子的局部对称性决定的, 分子结构的变化可导致 QM-MM 键的重新极化和杂化.

除了连接原子方法和 LSCF 方法外, 还有一些类似的方法. ONIOM 方法[31] 将体系分解成一个 Real(Full) 和 Model(Subset) 两个层次, 体系的总能量表示为

$$E(\text{high, real}) \approx E(\text{low, real}) + E(\text{high, model}) - E(\text{low, model}) \tag{16.8}$$

式 (16.8) 建立在 $E(\text{high, real}) - E(\text{low, real}) \approx E(\text{high, model}) - E(\text{low, model})$ 的假设前提下. 但是 Model 区域的断键仍然需要用连接原子处理. 此外, Yang 和合作者发展了一种赝键 (pseudobond) 方法[32], 它用一个赝卤素原子 (pseudohalogen) 作为连接原子, 模拟 QM-MM 成键. 赝卤素原子的孤对电子轨道和电子作为一种有效势, 势参数通过模拟实际 C—C 键的性质获得. 赝卤素原子与近邻的 QM C 原子形成一个赝键, 避免了连接原子方法中连接原子中心位置的确定和 LSCF、GHO 方法中特殊轨道基的处理. Gorden 及其合作者发展了一种有效片段势 (effective fragment potential) 方法[33], 这种有效势的建立类似纯 QM 体系中的有效势, 其中片段模型是被参数化的, 通过模拟从头算结果得到. 描述 QM 区域周边环境的片段是可完全极化的.

由于计算时间的限制, QM/MM 是目前最好的计算大体系反应机理的方法. 然而, 在 QM/MM 方法中分子力场 MM 区域近似程度比较大, 计算结果的准确可靠性不够, 这将给 QM/MM 方法的计算结果带来误差. 另外, MM 区域电荷不能响应 QM 电荷发生极化也是一个大的问题.

16.4.5　自由能计算

计算自由能变化较常用的两种方法是自由能微扰 (free energy perturbation, FEP) 方法和热力学积分方法 (thermodynamic integration, TI) . 在 FEP 方法中, 先确定反应路径 R_C, 然后设计体系在反应路径上通过一系列小变化从始态演化到末态, 每一步 $(a \to b)$ 的自由能变化 $A_b - A_a$ 表示为

$$\mathrm{e}^{-\beta(A_b - A_a)} = \frac{Q_b}{Q_a} = \frac{\int \mathrm{d}\Gamma \mathrm{e}^{-\beta H_b}}{\int \mathrm{d}\Gamma \mathrm{e}^{-\beta H_a}} = \frac{\int \mathrm{d}\Gamma \mathrm{e}^{-\beta(H_b - H_a)} \mathrm{e}^{-\beta H_a}}{\int \mathrm{d}\Gamma \mathrm{e}^{-\beta H_a}}$$

$$= \left\langle \mathrm{e}^{-\beta(H_b - H_a)} \right\rangle_a \tag{16.9}$$

$$A(R_b) - A(R_a) = -\frac{1}{\beta} \ln \left\langle \exp\{-\beta[H(\boldsymbol{r}(R_b)) - H(\boldsymbol{r}(R_a))]\} \right\rangle_a \tag{16.10}$$

式中：H 为哈密顿量; $\beta = 1/kT$; k 为 Boltzmann 常量; R 为反应坐标; $\langle\ \rangle_a$ 代表对态 a 求系综平均, 通过分子动力学模拟求得. 然后将所有的自由能变化累加起来, 从而得到末态和始态之间的自由能变化.

在热力学积分方法 (IT) 中,

$$\mathrm{d}\beta A = U\mathrm{d}\beta - \beta p\mathrm{d}V + \beta\mu\mathrm{d}N$$

$$\left(\frac{\partial \beta A}{\partial \beta}\right)_{V,N} = U, \quad \left(\frac{\partial \beta A}{\partial V}\right)_{T,N} = -\beta p \tag{16.11}$$

式中：U 为体系内能; p 为压强; V 为体积; μ 为化学势; N 为粒子数. 对 (T, N) 不变的体系,

$$\beta A(V_2) - \beta A(V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial \beta A}{\partial V}\right)_{T,N} \mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \beta p \mathrm{d}V \tag{16.12}$$

由体积的变化推广到反应坐标的变化, 得到体系 (T, N, V) 在反应路径上的自由能变化, 即

$$\beta A(R_2) - \beta A(R_1) = \int_{R_1}^{R_2} \left(\frac{\partial \beta A}{\partial R}\right)_{T,N,V} \mathrm{d}R = \int_{R_1}^{R_2} \left\langle \frac{\partial \beta U}{\partial R} \right\rangle \mathrm{d}R \tag{16.13}$$

式中：$\langle\ \rangle$ 代表在反应坐标 R 处求系综平均.

16.4.6 酶催化反应理论研究实例

1. 脱卤素酶催化的亲核取代反应的机理[34]

自从工业革命以来, 大量的卤族化合物被用作溶剂、制冷剂、灭火剂、染料、杀虫剂和除草剂等. 这些卤族化合物有许多是自然界并不产生的难降解污染物–异生物, 它们大多数都对人类和动物、植物有毒害作用. 而且, 这些人为制造的异生物随着应用范围的扩大而被大量释放到环境中, 它们的毒性、难降解性和在食物链中的累积性, 对环境造成了严重危害. 微生物的遗传机制赋予它们一种能够迅速适应底物变化并作出应答的能力, 使微生物成为恶劣生态环境的清道夫. 研究发现, 微生物之所以能利用卤族化合物生长, 是因为它们能产生一种以卤族化合物为底物的酶, 它能打断碳卤键, 为微生物提供生长所必需的碳源和能量.

脱卤酶 (EC 3.8) 按现代酶的国际系统命名法分为烷基脱卤酶 (EC3.8.1.1)、2-卤酸脱卤酶 (EC 3.8.1.2)、氯乙酸脱卤酶 (EC 3.8.1.3)、甲状腺素脱碘酶 (EC 3.8.1.4)、

卤代烷烃脱卤酶 (EC 3.8.1.5)、4-氯苯甲酸盐脱卤酶 (EC 3.8.1.6)、4-氯苯甲酰辅酶 A 脱卤酶 (EC 3.8.1.7) 和莠去津氯水解酶 (EC 3.8.1.8) 共八类. 脱卤酶的研究现在已经深入到在分子水平上揭示其作用机制, 研究表明各种不同的酶有互不相同的反应机理. 卤代烷烃脱卤酶的催化机制是脱卤素酶中研究较多的一类, 它可以催化卤代烷转化为醇和卤化物离子. Devi-Kesavan 和 Gao (University of Minnesota)[35] 用 QM/MM 方法研究了卤代烷脱卤过程中亲核取代反应的机理和同位素效应, 为了模拟水的环境, Devi-Kesavan 和 Gao 采用了随机边界分子动力学模拟 (stochastic boundary conditions-SBMD), 用一个球状的水分子体系模拟酶在水中的溶剂化效应, 分布在距酶表面 2.5~24 Å的区域内. 计算方法采用 QM/MM 方法, 其中在 QM 区域采用 PM3 半经验方法, MM 区域采用 CHARMM22 力场, 用广义杂化轨道方法 (generalized hybrid orbital, GHO) 来饱和 QM 的边界. Devi-Kesavan 和 Gao 计算了脱卤酶、Phe172Trp 突变酶和无酶催化的亲核取代反应中的自由能变化, 考虑到 PM3 和 MP2 计算结果的差异, 矫正后的自由能活化势垒为 15.7 kcal/mol, 与实验结果 (15.3 kcal/mol) 非常吻合.

李泽生等使用同源模建的方法, 构建了氟乙酸脱卤酶 FAc-DEX FA1 的三维结构, 进而使用量子化学方法研究了其第一步反应 ——S_N2-取代反应的反应机理 (图 16-7). FAc-DEX FA1 序列与晶体结构 1CR6 和 2DHC 的序列一致性分别为 26% 和 18%. 根据序列对比, 利用 MODELLER 软件首先生成了完整的 FAc-DEX FA1 初始模型. MODELLER 的特点就是能够识别序列比对中有问题的区域, 在结构上显示与空间约束有冲突的部位和多个结构的可变性. 即使只有较低的序列相似性 (<40%), 也可以得到有用的模型. 对残基侧链构象, 是在主链依附侧链转子库 (backbone-dependent rotamer library) 中搜寻一套最优侧链构象. 对 FAc-DEX FA1 的初始构型采用 300 步分子力学计算和 400ps(1ps=10^{-12}s) 的常温 (300K) 分子动力学模拟进行优化, 获得 FAc-DEX FA1 的稳定构型 (图 16-8). 通过 Profile-3D 和 PROSTAT 方法理论评测后, 证实这一三维结构是比较合理的.

在所有氯乙酸脱卤酶中, 起催化作用的天冬氨酸是保守的. 由 FAc-DEX FA1 的结构分析得出酶的活性部位主要由疏水氨基酸组成, 包括 Phe34、Trp148、Tyr147、Tyr212 和直接参与催化的氨基酸 Asp104、His271. 这种疏水的环境有利于底物氟乙酸与 FAc-DEX FA1 反应. 氟乙酸在酶的作用下经过了两步反应被水解成乙醇酸: 第一步生成中间体 —— 酯; 第二步酯被水解. 作者研究的是第一步氟乙酸与酶反应生成酯, 即 S_N2 取代反应, Asp104 亲核进攻氟乙酸上与 F 原子相连的 C 原子 (图 16-7). 为了描述 S_N2 取代反应过程中化学键的生成和断裂, 反应中所有的稳定点的几何构型、能量、频率, 包括反应物、产物、过渡态, 都在 B3LYP/6-31G 水平下进行了计算, 并在该水平下以过渡态构型为出发点, 利用内禀反应坐标 (intrinsic reaction coordinates, IRC) 理论计算反应的最小能量路径 (minimum energy path,

MEP). 溶剂化效应使用 Onsager 模型. 通过比较气相与液相中过渡态构型的几何参数, 发现气相反应的能垒接近反应物, 即过渡态构型与反应物相似, 而气相反应的过渡态基本位于反应路径的中心点. 所以, 氟乙酸脱卤酶反应的第一阶段在气相条件比溶剂条件下经过一个 "早垒型" 的过渡态, 说明溶剂化效应改变了气相中的过渡态构型.

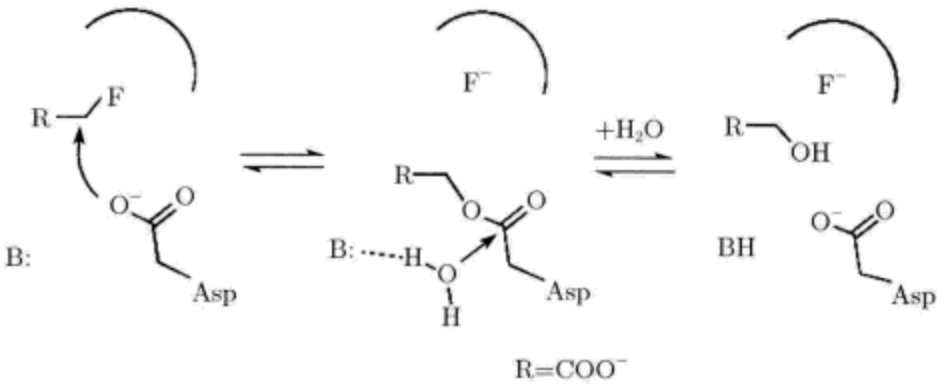


图 16-7 氟乙酸脱卤酶催化机理图解[34]

图 16-8 由同源模建得到的 FAc-DEX FA1 构型[34]

2. 组氨酸激酶自磷酸化的分子动力学模拟[36]

蒋华良、陈凯先研究小组采用分子动力学模拟研究了组氨酸激酶 CheA 自磷

酸化的机理. 双组分调控系统 (TCS) 是大多数细菌中重要的信号调控成分, 信号的传导被组氨酸激酶通过 P1 和 P4 之间的自磷酸化作用所调控. 作者研究了 CheA 组氨酸激酶自磷酸化的动力学机理. CheA 有五个域 (P1∼P5), ATP 结合在域 P4 上, 自磷酸化发生在 P1 的 His45 和 P4 的活性中心之间.

在这项研究中采用的计算方法包括同源模建、配体与蛋白质的对接、蛋白质与蛋白质对接和分子动力学模拟等方法. 在分别建立了 P4 及其复合物 P4-ATP、P4-TNPATP 和 P1-P4-ATP 的三维结构后, 分子动力学模拟采用了 GROMACS package 中的 GROMOS96 力场. 水溶液用简单的点电荷水分子模型 (SPC) 模拟. 为了使体系保持中性, 在 P4 和 P4-ATP、P4-TNPATP、P1-P4-ATP 体系中分别加入了 1 Cl^-、4 Na^+、5 Na^+ 和 12 Na^+. 这些离子取代了某些水分子的氧原子的位置.

为了分析 P4、P4-ATP、P4-TNPATP 的动力学性质, 模拟时间长达 4ns. 在 P4-ATP 的模拟中, RMSD (root-mean-square deviation) 在最初的 1.5ns 小于 0.6 Å, 在随后的 1.5 ns 达到了 1.5 Å, 之后, 又降到了 0.6 Å. 这与 ATP 结构中 HAA-O1B 的氢键形成与断裂的模拟时间相一致. 因此, 氢键的形成和断开可能会控制 ATP 在两种构象 (折叠和伸展) 中的转换.

His413 和 Lys494 是 CheA 自磷酸化的重要基团, 它们位于 ATP 结合口袋的两边, 控制着入口处的宽度. 作者深入分析了 MD 模拟过程中 His413 和 Lys494 的距离变化. 对 P4 和 P4-TNPATP, ATP 结合口袋的入口没有打开, 因为在模拟中, His413 和 Lys494 的距离趋于缩小. 但是, 在 P4-ATP 的模拟中, 在 ∼3.0ns 附近, His413 和 Lys494 的距离突然从 ∼11Å增大到 ∼16Å 之后, ATP 结合口袋的这种打开状态一直保持到模拟结束. 模拟结果揭示在 3.0ns 之前, His413 和 Lys494 都与 ATP 形成氢键, 在 3.0ns 之后, His413 和 ATP 保持氢键, 但 Lys494 与 ATP 的氢键被断开, Lys494 离开了 His413, 打开了结合口袋的入口, 这个时间与 ATP 两种构象转换的时间一致. P4 的打开状态可以紧紧地结合 P1, P1 的 His45 占据有利位置, 可与 ATP 相互作用发生自磷酸化. 这意味着只有 P4-ATP 可以与 P1 结合, 而 TNPATP 则是 CheA 自磷酸化的抑制剂.

蒋华良等及其合作者的组氨酸激酶自磷酸化的分子动力学模拟研究表明, ATP 在伸展和折叠两种构型中的转换是 P4-ATP 复合物特征的根源, 伸展到折叠的构型变化激发 ATP“盖子” 的打开. 因此, ATP 不仅是磷酰基的提供者, 也是 CheA 自磷酸化的激活因子.

3. 基于有效的迭代方法确定酶反应最小能量途径与反应中自由能变化的计算[37a]

在文献 [37a] 中, Zhang、Liu、Yang 采用的 QM/MM 方法是 Yang 的研究小组发展的 QM/MM-FE(QM/MM-free energy) 方法, 其中, QM/MM 的边界用赝键

方法饱和. 在这项工作中, 他们提出了一种有效的迭代优化方法, 其中 QM 子体系采用冗余坐标下的准牛顿方法优化, MM 子体系在直角坐标下用 truncated Newton 方法优化, 这两个优化步骤迭代进行, 直到收敛.

在赝键方法中, 首先断开活性区 (QM) 和环境 (MM) 区之间的共价 σ 键 X—Y (X 和 Y 分别是活性区和环境区的边界原子), 再用一个参数化的有效核势 YPS 来代替 Y 原子, 构造一个赝键 X—YPS, 模拟原来的 X—Y 键的特性. 涉及 QM 和 MM 原子的相互作用能为

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{qm/mm}}(\mathrm{QM/MM}) = {} & E_{\mathrm{electrostatics}}(\mathrm{QM/MM}) \\ & + E_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{QM/MM}) + E_{\mathrm{MM\text{-}bonded}}(\mathrm{QM/MM}) \end{aligned}$$

式中: $E_{\mathrm{MM\text{-}bonded}}(\mathrm{QM/MM})$ 为 MM 键相互作用项中至少涉及一个 MM 和一个 QM 原子. $E_{\mathrm{MM\text{-}bonded}}(\mathrm{QM/MM})$、$E_{\mathrm{vdW}}(\mathrm{QM/MM})$ 和 E_{MM} 都是用 MM 力场计算的. 在 QM 计算中, 能量包括两项, 即

$$E_{\mathrm{qm}}(\mathrm{QM}) + E_{\mathrm{electrostatics}}(\mathrm{QM/MM}) = \langle\psi| H_{\mathrm{eff}} |\psi\rangle \tag{16.14}$$

有效哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{eff}} = {} & -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N_{\mathrm{eff}}}\nabla_i^2 + \sum_{i\neq j}^{N_{\mathrm{eff}}}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i}^{N_{\mathrm{eff}}}\sum_{\alpha\in\mathrm{QM}}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} - \sum_{i}^{N_{\mathrm{eff}}}\sum_{\beta\in\mathrm{MM}}\frac{q_\beta}{r_{\beta i}} \\ & + \sum_{i}^{N_{\mathrm{eff}}}\sum_{\gamma\in Y_{PS}} V_{Y_{PS}}^{\mathrm{eff}}(r_{i\gamma}) + \sum_{\alpha_1\neq\alpha_2\in\mathrm{QM}}\frac{Z_{\alpha_1}Z_{\alpha_2}}{r_{\alpha_1\alpha_2}} + \sum_{\alpha\in\mathrm{QM},\beta\in\mathrm{MM}}\frac{Z_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}} \end{aligned} \tag{16.15}$$

Neff 为 QM 计算中的电子总数, 包括活性区电子总数加上所有边界原子 Y_{PS} 的价电子总数. $V_{Y_{PS}}^{\mathrm{eff}}$ 为赝势, 第四项和最后一项是电子和 QM 原子核与 MM 点电荷之间的静电相互作用.

Zhang、Liu、Yang 在文献 [37a] 中提出的有效的迭代优化方法如下:

(1) 用 quasi-Newton 最小化方法在冗余坐标下优化 QM 原子, 而 MM 原子固定; 计算 QM 原子的 ESP (electrostatic potential) 拟合电荷.

(2) 用 truncated Newton 方法在直角坐标下优化 MM 原子, 而 QM 原子固定. 在 MM 优化时, QM 对 MM 的静电作用近似用 Q_α (QM 原子 α 的静电势拟合电荷) 的作用代替, 即

$$\left\langle\psi\right| -\sum_{i}^{N_{\mathrm{eff}}}\sum_{\beta\in\mathrm{MM}}\frac{q_\beta}{r_{\beta i}} + \sum_{\alpha\in\mathrm{QM},\beta\in\mathrm{MM}}\frac{Z_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}}\left|\psi\right\rangle = \sum_{\alpha\in\mathrm{QM},\beta\in\mathrm{MM}}\frac{Q_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}} \tag{16.16}$$

重复 (1), (2) 直至两者都达到收敛.

Zhang、Liu、Yang 在文献 [37a] 中详述了 QM/MM 方法中反应路径上自由能变化的计算, 自由能微扰方法 (FEP) 被用来确定反应路径上自由能的变化. 首先定义反应坐标 $R_C = f(r_{\mathrm{QM}})$, 体系的配分函数表示为

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp\{-\beta[E_{\mathrm{qm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}) + E_{\mathrm{mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}}) + E_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}, \boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}})]\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}} \\ &= \int Z(R_C)\mathrm{d}R_C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z(R_C) = \int \delta[R_C - f(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}})] \exp\{-\beta[E_{\mathrm{qm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}) + E_{\mathrm{mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}}) \\ + E_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}, \boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}})]\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}} \end{aligned} \tag{16.17}$$

式中: $Z(R_C)$ 为部分配分函数. 在反应路径上自由能可表示为

$$F(R_C) = -\frac{1}{\beta}\ln Z(R_C) \tag{16.18}$$

因为 QM 原子数少, 而 MM 区域原子数多, 为了计算简便, 可将 QM 和 MM 自由度分开考虑, 先求 QM 体系的平均力势, 即

$$F_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}) = -\frac{1}{\beta}\ln \int \exp\{-\beta[E_{\mathrm{mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}}) + E_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}, \boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}})]\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{MM}} \tag{16.19}$$

则 $Z(R_C)$ 可写为

$$Z(R_C) = \int \delta[R_C - f(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}})] \exp\{-\beta[E_{\mathrm{qm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}) + F_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}})]\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}} \tag{16.20}$$

如果最优反应路径已确定 $\{r_{\mathrm{QMmin}}\}$, QM 体系只在最优反应路径附近扰动, 则

$$\begin{aligned} Z(R_C) &= \exp\{-\beta[E_{\mathrm{qm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}^{\min}) + F_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}^{\min})]\} \\ &\quad \times \int \delta[R_C - f(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}})] \exp[-\beta\varepsilon(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}})]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}} \end{aligned}$$

$$\varepsilon(r_{\mathrm{QM}}) = E_{\mathrm{qm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}) + F_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}) - [E_{\mathrm{qm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}^{\min}) + F_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}^{\min})] \tag{16.21}$$

如果 QM 子体系的涨落沿着反应坐标对总自由能的贡献是一样的, 则

$$\Delta F(R_C) \approx \Delta E_{\mathrm{qm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}^{\min}) + \Delta F_{\mathrm{qm/mm}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{QM}}^{\min}) \tag{16.22}$$

式 (16.22) 中的第二项 $\Delta F_{\mathrm{qm/mm}}$ 由分子动力学和 FEP 方法得到

$$\Delta F_{\mathrm{qm/mm}}^{A\to B} = F_{\mathrm{qm/mm}}(R_C^B) - F_{\mathrm{qm/mm}}(R_C^A)$$

$$= -\frac{1}{\beta}\ln\langle\exp\{-\beta[E_{\mathrm{qm/mm}}(r_{\mathrm{QM}}^{\min}(R_C^B)) - E_{\mathrm{qm/mm}}(r_{\mathrm{QM}}^{\min}(R_C^A))]\}\rangle_{\mathrm{mm},A} \tag{16.23}$$

式中：$\langle\ \rangle_{\mathrm{mm},A}$ 代表对 MM 体系求系综平均, 而 QM 体系固定在 $r_{\mathrm{QM}}^{\min}(R_C^A)$.

在文献 [37a] 中, Zhang、Liu、Yang 示范了磷酸丙糖异构酶 (TIM) 催化的异构化过程中质子转移反应机理的研究. 酶的三维结构取自蛋白质数据库中 PDB ID 为 7TIM 的结构. 与酶连接的底物 DHAP 是这样来构建的, 将晶体结构中原有的抑制剂中的 NH 基团替换为一个亚甲基 CH_2 基团, 同时调整 C—C 键长为 1.51 Å. 为了考虑水溶液对活性中心的溶剂化效应, 体系包括了一个中心处在 DHAP C2 边长为 49.264 Å的立方水分子盒子 (含 4000 个水分子), 除去那些与复合物距离大于 4.5 Å或小于 2.5 Å的水分子, 剩下 591 个水分子. QM 区域采用了 HF/3-21G. 在 MM 区域, 采用了 TINKER 软件包和 AMBER 力场, 对水分子采用了 TIP3P 模型. 在计算中忽略了远离活性中心的原子涨落, 即与活性中心的距离大于 20Å的原子被束缚在它们的晶体结构位置上. 在对体系新增加的氢原子和水分子优化后做 20 ps 的动力学模拟, 再优化至均方根梯度低于 1.0 kcal/(mol·Å), 之后对所有与活性中心的距离小于 20 Å的原子重复以上的步骤. 通过计算测试, 预测的自由能反应势垒约为 21.9 kcal/mol, 比实验值 (14 cal/mol) 偏高, 但这是预料中的, 因为 QM 计算采用的是 HF/3-21G. 采用 DFT 和大基组计算 QM 区域可以提高计算结果的精确度.

在 QM/MM-FE 方法中, 自由能的计算通常采用了两个假设[37b]：① QM 和 MM 子体系的动力学相互独立; ② QM 子体系的涨落满足谐振近似. 由此, MM 子体系的涨落对自由能的贡献采用 FEP 方法计算, QM 子体系的涨落对自由能的贡献可近似通过谐振频率的计算得到. QM/MM-FE 方法已成功地应用于多个实际体系的计算中, 与完全自由能模拟结果对比, QM/MM-FE 的自由能计算结果的精确性非常好[37c]. 最近, Yang 的研究小组在 QM/MM-FE 基础上, 还发展了 QM/MM-MFEP (QM/MM-minimum free energy path) 方法[37b].

3. 细胞膜蛋白质 AcrB 活性位点研究[38]

AcrB 是大肠杆菌内膜上的一种蛋白质; 作为一个多药物出口者, 它的作用是把各种抗生素和对细菌自身有毒的化合物从细菌体内向外泵出去, 从而使大肠杆菌对抗生素及某些消毒剂、染料、清洁剂产生内在抗性. 实验科学家已测定了 AcrB 的晶体结构, 发现有三个原体 (protomer) 排列在一起, 形成一个水母状的三聚物. AcrB 顶端的一个漏斗状的结构与外层膜通道直接结合在一起. 细胞膜蛋白质与普通蛋白质不同, 它在结晶时很容易产生无序现象, 因此实验测得的描述粒子涨落的 B 因子 (B-factor or Debye-waller factor: $B_i = (8\pi^2/3)\langle\Delta R_i \Delta R_i\rangle$) 在很大程度上会受到这些无序排列的干扰.

为了从理论上提供可靠信息, Lu、Wang、Ho 和 Yu 计算研究了细胞膜蛋白质 AcrB 的振动模式及活性位点. 首先利用 ANM (anisotropic network model) 方法在弹簧势模型下, 计算了一系列普通蛋白质和结晶好的细胞膜蛋白质的 B 因子, 得到的计算结果与实验吻合得很好 [图 16-9(a)]. 在此基础上, 对细胞膜蛋白质 AcrB 进行了动力学分析并计算了 AcrB 的 B 因子. 计算结果 [图 16-9(b)、(c)] 显示, 位于漏斗上边缘的区域 3 的 B 因子很大, 其运动形式主要是径向运动及转动. 曾有人提出, 漏斗上底可能直接与外膜通道连接, 如果是这样, 3 则是一个很好的结合位. 在中央空洞中, 区域 1 也对应 B 因子的一个峰, 其运动形式主要是径向呼吸模式, 由实验可知, 区域 1 对应药物的第一结合位. 区域 7、8 和 10 的运动形式主要为转动, 他们对应着药物的第二结合位. 理论预测的 AcrB 与药物的可能结合位与实验观测结果吻合.

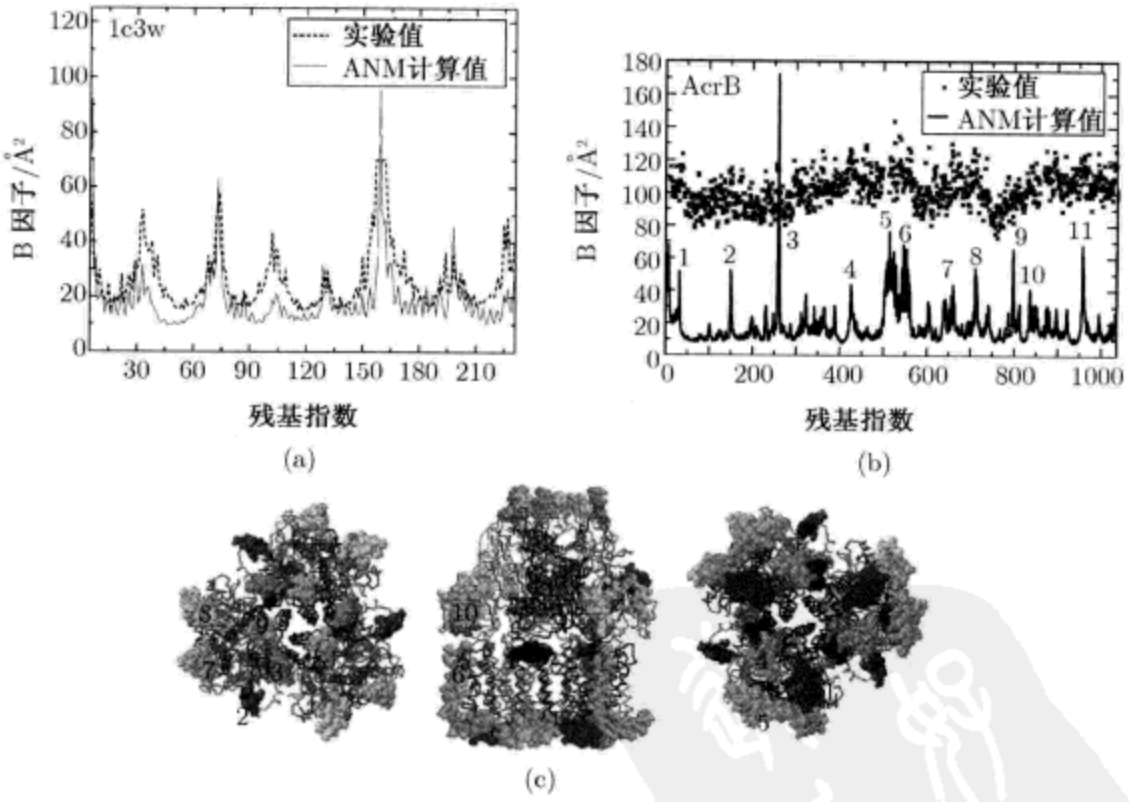


图 16-9　(a) 蛋白质 1c3w 的 B 因子计算值与其实验值比较. 其中缺少的 157~161 部分是用分子动力学模拟得到的值来填补; (b) 细胞膜蛋白质 AcrB 的 B 因子的理论计算值与其实验值 (点) 的比较; (c) 从上部、侧面、底部方向查看 AcrB 蛋白质, 显示了可能的结合位 (数字标记), 这些结合位具有较大的 B 因子[38]

4. 嗜热 HB8 Nudix 水解酶 Ndx1 活性位点预测[39]

Nudix 水解酶是一类需要 Mg^{2+} 参与催化反应的水解蛋白酶. 它在自然界普遍存在, 大约在 250 类物种体内都可以找到. Nudix 水解酶可以参与催化具有核苷

二磷酸成分的底物. 这类蛋白质存在一段具有高保守性的模体 (motif), 它由 23 个氨基酸残基组成, 通常用序列 GX5EX7REUXEEXGU 来表示, X 代表的是任何氨基酸残基, U 代表的是疏水的氨基酸残基 (Ile、Leu 和 Val 等). 在 Nudix 水解酶家族的三维结构中, 这一段高度保守的模体正好形成了一个 Loop-Helix-Loop 的结构, 该区域是通用的 Mg^{2+} 的结合部位和催化中心. Nudix 水解酶就好像是生物体内的清洁工, 它可以清除细胞内的毒素等有害物质以及过量存在的一些代谢物等, 在生物体代谢的过程中起到了很好的保护、调节以及信号传导的作用.

嗜热 HB8 Nudix 水解酶 Ndx1 由 126 个氨基酸残基组成, 分子质量为 14.2kDa. 2004 年, Iwai 等研究提出二腺苷六磷酸 (diadenosine 5′, 5′-P1, P2 hexaphosphate, Ap6A) 是与 Ndx1 作用最好的底物. 在二者的作用过程中, Ap6A 被水解生成两分子的三磷酸腺苷 (adenosine triphosphate, ATP).

在 Nudix 水解酶家族的三维结构中, 有一段高度保守的 Loop-Helix-Loop 模体, 它是 Nudix 水解酶的活性和催化的中心. Ndx1 是 Nudix 水解酶家族的一员, 可以预测, Ndx1 与底物的结合部位和作用方式应该和同家族中的其他成员应是十分类似的.

李泽生等及其合作者用 Modeler 自动模建程序构建得到的初始模型, 经过能量最小化和分子动力学模拟后, 得到了 Ndx1 的最佳构象, 见图 16-10. 优化所得三维结构用 Profile-3D 进行氨基酸残基的兼容性评测. 优势构象结构兼容性得分为 37.6, 高于临界得分 25.6. 经 Prostat 程序检查, Ndx1 的键长、键角与模板蛋白 1MUT 的键长、键角的统计平均值没有明显差别. 模拟的 Ndx1 结构中有 62.9%的主链构型的 Φ-Ψ 二面角的分布落在核心区, 而 X 射线晶体结构 1MUT 主链的 Φ-Ψ 二面角有 54.3%落在核心区. 对 Ndx1 和 1MUT 进行结构匹配的检验, 发现两个蛋白质的主链 α 碳原子的均方根差 RMSD 值为 0.96 Å, 在误差允许的范围之内. 因此, 这个 Ndx1 的三维结构是合理可信的.

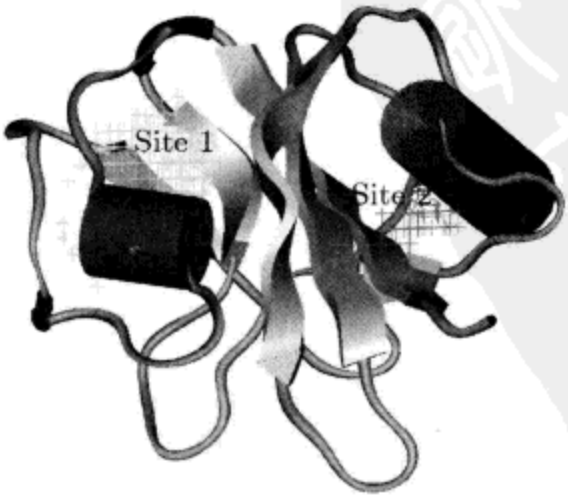


图 16-10 Ndx1 的三维结构图及搜寻得到的 2 个可能的活性位点[39]

应用 Binding Site 模块搜寻得到了 2 个可能的活性位点, 如图 16-10 所示. 从所构建的 Ndx1 的三维结构模型和序列分析可知, 在 Ndx1 中, 保守性的 Loop-Helix-Loop 模体由 Gly31-His32-Pro33-Glu34-Pro35-Gly36-Glu37-Ser38-Leu39-Glu40-Glu41-Ala42-Ala43-Val44-Arg45-Glu46-Val47-Trp48-Glu49-Glu50-Thr51-Gly52-Val53 组成. 与存在于动植物体内以及细菌中的 Nudix 水解酶相比较, Glu37、Arg45、Glu46、Glu49 和 Glu50 是五个保守的氨基酸残基. 在所搜寻到的 2 个可能的活性位点中, 图 16-11 中的 Site2 与 2004 年 Iwai 等的实验结果是一致的. Site2 由 31 个氨基酸残基 (Met1-Glu2-Leu3-Gly4-Ala5-Gly6、Gly31-His32-Pro33-Glu34、Gly36-Glu37-Ser38-Leu39-Glu40-Glu41-Ala42-Ala43、Glu46、Tyr62-Pro63-Thr64-Arg65-Tyr66、Val72-Glu73-Arg74-Glu75-Val76-His77 和 Leu116) 组成.

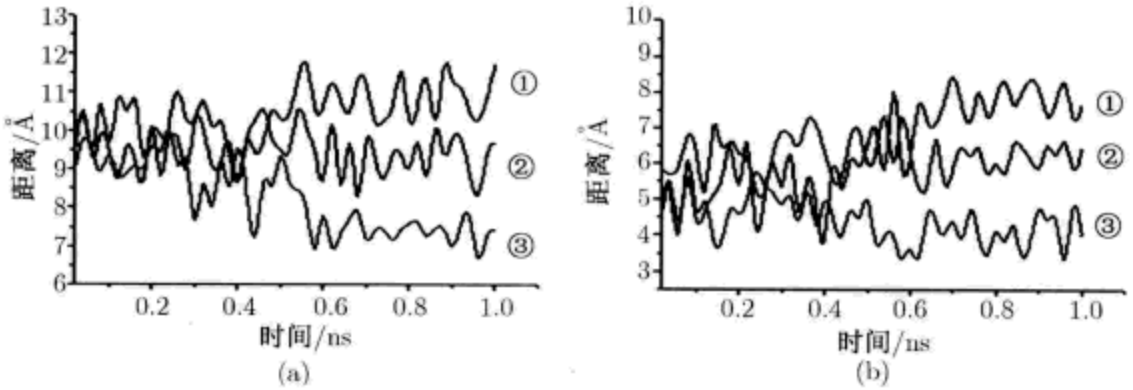


图 16-11　动力学模拟过程中 (a) Arg108 侧链末端 C 原子和 Val292 C_α 原子之间的距离变化; (b) Ala106 的 C_β 原子和 Leu234 的 C_α 原子之间距离的变化. 曲线①代表 CYP2C9*1; 曲线②代表反式 Pro 取代的 CYP2C9*13; 曲线③代表顺式 Pro 取代的 CYP2C9*13[40]

5. 人类细胞色素 P450 2C9 及其变体 CYP2C9*13 活性位点研究[40]

细胞色素 P450 (cytochrome P450, CYPs) 系列酶属于加单氧酶系 (monooxygenases), 涉及体内和体外分子的有氧代谢[41], 由 NADPH、NADPH- 细胞色素 P450 还原酶及细胞色素 P450 组成. NADPH- 细胞色素 P450 还原酶以 FAD 和 FMN 为辅基, 二者比例为 1:1. 加单氧酶系的生理意义是参与药物和毒物的转化, 经羟化作用后可加强药物或毒物的水溶性有利于排泄. 细胞色素 P450 是以铁卟啉原 IX 为辅基的 b 族细胞色素, 含有与氧和作用物结合的部位, 它催化人体内大量的化学反应.

细胞色素 P450 系列酶组成了一个超家族, 在序列相似性的基础上又细分为家族和亚家族. 在哺乳动物体内, 已经发现的 14 个细胞色素 P450 家族[42] 中已鉴别出至少 22 种细胞色素亚家族, 其中有三种细胞色素家族作用最强: CYP1、CYP2 和 CYP3 家族. 大多数的细胞色素 P450 酶在肝脏内表达, 但是在肝脏外表达的细胞色素通常会表现出不同的性质. 组织中的细胞色素 P450 在对它们内部的内源

性或外源性物质的反应和产生毒性两个方面起到重要作用. 单个肝细胞可含多种 CYP 酶系, 而单个 CYP 酶可代谢多种不同的药物, 但某种药物主要由特定的单一的酶代谢. CYP3A4、CYP2D6、CYP2C9 和 CYP2C19 代谢了大部分的临床用药.

CYP2C9 在人类肝脏内含量仅次于 CYP3A4, 占肝微粒体 P450 总量的 20%, 担负约 16% 的临床药物的代谢. 人类 CYP2C9 基因具有遗传多态性, 目前已经确定了至少 24 种等位基因, 而大多数的变体酶的活性都有所下降. 当携带 CYP2C9 变体基因的个体在服用安全范围窄、治疗指数较低的药物, 如华法林、甲苯磺丁脲和苯妥英等更容易发生药物中毒.

吉林大学周惠教授等在对一位氯诺昔康的弱代谢者的 *CYP2C9* 基因序列测定时发现了一个 *CYP2C9* 基因新多态性位点 T269C, 导致所编码蛋白 90 位 Leu 被 Pro 取代, 命名为 CYP2C9*13, 并检测了 CYP2C9*13 在体外催化氯诺昔康、双氯芬酸的活力[43]. 活性测定结果表明, CYP2C9*13 与野生型 CYP2C9*1 比较, 明显地降低底物药的代谢, 这是 K_{m} 值增加和 $V_{\max}$ 降低或不改变的结果. 同时 K_{m} 值增加和药物清除率 ($V_{\max}/K_{\mathrm{m}}$ 值) 降低的程度随着底物的不同而改变, 具有明显的底物依赖性[44].

李泽生等用 InsightII 软件包中的分子动力学模块在 CYP2C9*1-氟比洛芬复合物的晶体结构 1R9O 的基础上得到可靠的无底物的 CYP2C9*1 和 CYP2C9*13 的三维结构, 分析了它们活性位点的组成和结构, 从结构上解释了 CYP2C9*13 催化活性降低的原因. 在此基础上进行了与药物分子双氯芬酸、氯诺昔康的对接研究, 确定了复合物形成时起重要作用的残基. 计算得到的底物与酶的相互作用能充分反映了底物 - 酶复合物的亲和力, 与动力学实验测得的表观米氏常数符合得很好.

在经过填补了 CYP2C9*1 晶体结构中所缺失的部分氨基酸, 去底物, 在生理 pH 下补氢及改变 90 位氨基酸等步骤后, 用 Discover_3 软件在 CVFF(consistent-valence forcefield) 力场下进行了分子力学优化和分子动力学模拟. 对初始结构的优化都将溶剂环境设置为一层 10 Å的 TIP3P 水模型. 在 CYP2C9*13 变体酶中, Pro 取代了 Leu, 由于 Pro 的特殊结构使它与 N 端的氨基酸形成的肽键既可以是反式的, 也可以是顺式的, 而这一肽键的构型在目前的实验中尚未测定. 因此, 除了无底物的 CYP2C9*1 外, 两种不同肽键构型的 CYP2C9*13 变体三维结构也被同时建立. 经动力学优化过的这些三维结构通过 RMSD、Profile-3D、Prostat 的评估打分后证实是可靠的.

在通过对底物入口的分析及对已知的 P450 晶体结构的统计分析后, 首先排除了顺式 Pro 取代的可能. 通过对组成入口的氨基酸原子之间的距离在动力学模拟过程中的变化分析 (图 16-11), 在动力学模拟的 0.6ns 以后, 这两对原子之间的距离在顺式 Pro 取代的 CYP2C9*13 中显著下降, 进一步作出的溶剂可及表面显示其入口已经完全封闭, 而反式取代的 CYP2C9*13 的入口与 CYP2C9*1 相比也大大缩

小. 比较 CYP2C9*1 和 CYP2C9*13 的结构发现 [图 16-12(a)], 106~108 号氨基酸在突变后发生翻转, 其侧链挡住了部分入口, 入口的缩小自然会对底物的进出产生一定的障碍, 从而影响到酶的催化活性. 同时, 由于亲水的 Arg108 在突变后暴露在酶的表面, 降低了酶入口表面的疏水性, 那么对于头部疏水的底物分子来说, 会增加其靠近入口的难度. 这一结构上的改变, 可能是 CYP2C9*13 变体酶活性降低的一个主要因素, 而其突变所引起的结构上的长程效应, 对只有活性部位或邻近的氨基酸发生突变才会影响酶活力的传统观念是一个重大的挑战.

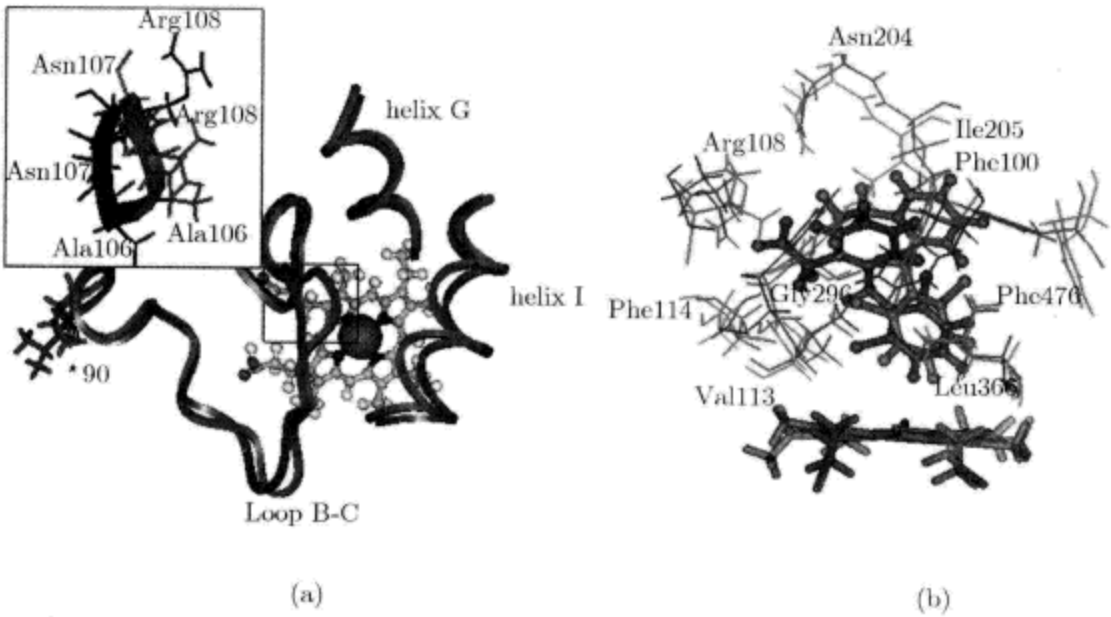


图 16-12　(a) CYP2C9*1 和 CYP2C9*13 的结构比较; (b) CYP2C9*1 和 CYP2C9*13 催化双氯芬酸活性位点主要氨基酸残基[40]

通过分子对接, 分别确定了双氯芬酸和氯诺昔康与 CYP2C9*1 和 CYP2C9*13 结合中至关重要的氨基酸残基. 虽然在同一个活性口袋中, 对于不同性质的底物, 同一氨基酸残基与底物的相互作用能也会有较大差别. 例如, CYP2C9*1 中的带电残基 Asp293, 由于双氯芬酸在生理 pH 下以阴离子形式存在, 而氯诺昔康呈电中性, 双氯芬酸与 Asp293 之间强烈的静电吸引作用 (−31.6 kcal/mol) 使得 Asp293 成为稳定双氯芬酸 -CYP2C9*1 复合物最重要的氨基酸之一, 而这一作用在氯诺昔康 -CYP2C9*1 复合物中很弱. 图 16-12(b) 是双氯芬酸 -CYP2C9*1 复合物和双氯芬酸 -CYP2C9*13 复合物的叠置图. 可以看到, 由于 Leu90Pro 的突变引起底物在活性口袋中的相对取向发生了改变. CYP2C9*13 中的 Asp293 由于远离底物, 其作用力也大大减弱, 这成为 CYP2C9*13 与双氯芬酸的亲和力显著降低的主要原因之一. 同时, 突变也使得底物与 CYP2C9*13 形成氢键的数目减少, 底物在活性口袋中自然也就没有在 CYP2C9*1 中稳定, 这些因素都会影响到酶的催化活性. 郭颖杰等的动力学实验表明, CYP2C9*13 的活性降低具有底物依赖性, 对于双氯芬酸和氯诺

昔康, 从其 K_m 值的变化看, 二者分别上升了 5 倍和 2.3 倍, 双氯芬酸与酶的总的吸引能从 −125.9 kcal/mol 下降到 −73.8 kcal/mol, 氯诺昔康与酶的总的吸引能从 −70.5 kcal/mol 下降到 −56.5 kcal/mol, 二者分别下降了 41%和 20%. 可见, 底物与酶的相互作用能与实验结果吻合得很好.

16.5 展 望

蛋白质所具有的功能在很大程度上取决于其空间结构, 因此对蛋白质空间结构的研究在蛋白质工程中有极其重要的意义. X 射线晶体学方法和多维核磁共振技术是目前测定蛋白质结构的主要方法. 用 X 射线晶体学方法测定蛋白质结构的前提是必须获得能对 X 射线产生强衍射作用的晶体, 而蛋白质的提纯与结晶增加了结构测定的难度; 多维核磁共振技术避免了这些困难, 而且能够测定蛋白质的溶液结构, 但仅适用于小蛋白. 因此, 发展有效的理论预测蛋白质结构的方法有重要的理论和应用价值. 对确定结构的蛋白质体系, 用组合 QM/MM 方法研究酶催化反应的反应机理是目前的一个研究热点. 组合 QM/MM 方法使我们对大体系如蛋白质分子体系的反应途径和反应势垒的理论研究成为可能. 由于对众多的酶催化反应的反应机理尚未完全清楚, 因此这一前沿领域将给计算化学带来一个很大的发挥空间. 其中, 一系列典型的酶催化反应的反应机理、蛋白质分子的活性位点的寻找和确定及蛋白质与底物小分子及蛋白质与蛋白质的分子对接, 已成为理论化学的重要研究方向. 另外, 分子力场模型的准确可靠度有相当的局限性, 它直接影响分子力场方法和 QM/MM 组合方法的计算精度. 因此, 发展有效可靠的势模型对计算生物大分子体系至关重要. 随着理论方法和理论模型的不断发展, 可以实现从理论上准确预测生物大分子的结构及其相互作用机理, 这将为实验研究提供很有价值的理论信息和指导.

致谢 感谢周奕含博士在整理与校对过程中给予的帮助.

参 考 文 献

[1] Murray R K, Granner D K, Mayes P A et al. Residues. In Harper' s Biochemistry McGraw-Hill, 2000

[2] 沈同, 王镜岩等. 生物化学. 北京: 人民教育出版社, 2002

[3] Koshland D E. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1958, 44: 98

[4] Doolittle R F. Protein Sci., 1992, 1: 191

[5] Karger B L, Chu Y H, Foret F. Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct., 1995, 24: 579

[6] Jones D T. Curr. Opin. Struct. Biol., 2000, 10: 371

[7] Wagner G, Wuthrich K. Methods Enzymol, 1986, 131: 307

[8] Montelione G T, Wuthrich K, Nice E C et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, 1986, 83: 8594

[9] 来鲁华, 徐筱杰. 蛋白质的结构预测和分子设计, 1993
[10] Homology User Guide. San Diego: MSI, USA, 1999
[11] Needleman S B, Wunsch C D. J.Mol.Biol, 1970, 48: 443
[12] Bowie J U, Luthy R, Eisenberg D. Science, 1991, 253: 164
[13] Lüthy R, Bowie J U, Eisenberg D. Nature, 1992, 356: 83
[14] Hendlich M, Lackner P, Weitckus S et al. J. Mol. Biol., 1990, 216: 167
[15] Tanaka S, Scheraga H A. Macromolecules, 1976, 945
[16] Miyazawa S, Jernigan R L. J. Mol. Biol., 1996, 256: 623
[17] a. Sippl M J, Comput J. Aided. Mol. Des., 1993, 7: 473; b. Sippl M J. Curr. Opin. Struc. Biol., 1995, 5: 229
[18] Xu Y, Xu D. Proteins: Struct., Funct., and Genetics. 2000, 40: 343
[19] Xu D, Crawford O H, LoCascio P F et al. Proteins: struct., Funct., and Genetics. Suppl. 2001, 5: 140
[20] Cao H B, Ihm Y, Wang C Z et al. Polymer, 2004, 45: 687∼697
[21] Kuntz I D. Science, 1992, 257: 1078
[22] Goodsell D S, Olson A J. Proteins, 1990, 8: 195
[23] Jiang F, Kim S H. J. Mol. Biol., 1991, 219: 79
[24] Affinity User Guide San Diego: MSI, USA, 1999
[25] Dauber-Osguthorpe P, Roberts V A, Osguthorpe D J et al. Proteins, 1988, 4: 31
[26] Sun M, Li Z S, Zhang Y et al. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2005, 15: 2851
[27] 孙苗. 几类重要蛋白质的分子模拟 [博士论文]. 长春, 吉林大学, 2005
[28] Warshel A, Levitt M. J. Mol. Biol., 1976, 103: 227
[29] Assfeld X, Rivail J L. Chem. Phys. Lett., 1996, 263: 100
[30] Gao J, Amara P, Alhambra C et al. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 4714
[31] Svensson M, Humbel S, Froese R D J et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 19357
[32] Zhang Y, Lee T, Yang W. J. Chem. Phys., 1999, 110: 46
[33] Webb S P, Gordon M S. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 1265
[34] Zhang Y, Li Z S, Wu J Y et al. Biochem. & Biophys. Res. Comm., 2004, 325: 414
[35] Devi-Kesavan L S, Gao J. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 1532
[36] Zhang J, Xu Y, Shen J et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 11709
[37] a. Zhang Y, Liu H, Yang W. J. Chem. Phys., 2000, 112: 3483; b. Hu H, Lu Z Y, Yang W T. J. Chem. Theor. Comp., 2007, 111(1): 176; c. Rod T H, Ryde U. J. Chem. Theor. Comp., 2005, 1: 1240; Kästner J, Senn H M, Thiel S et al. J. Chem. Theor. Comp., 2006, 2: 452
[38] Lu W C, Wang C Z, Yu E, Ho K M. Proteins: Structure, Function and Bioinformatics, 2006, 62: 152
[39] Zheng Q C, Li Z S, Sun M et al. Biochem. & Biophys. Res. Comm., 2005, 333: 881
[40] Zhou Y H, Zheng Q C, Li Z S et al. Biochimie, 2006, 88: 1457
[41] Ingelman-Sundberg M. Naunyn-Schmiedeberg. Arch. Pharmacol., 2004, 369: 89
[42] Nelson D R, Koymans L, Kamataki T et al. Pharmacogenetics, 1996, 6: 1
[43] Si D Y, Guo Y J, Zhang Y F et al. Pharmacogenetics, 2004, 14: 465
[44] Guo Y J, Wang Y, Si D Y et al. Xenobiotica, 2005, 35: 853

第 17 章　多相催化理论模拟：现代簇模型方法

傅　钢　徐　昕

17.1　引　　言

催化是面向重大能源、资源和环境问题永恒的主题. 据统计, 有 80% 以上的化工过程是催化过程, 其中仅多相催化行业就占全球国民生产总值 (GNP) 的 20%~30%. 在过去的 100 年中, 许多新催化反应过程的建立和新催化剂的开发, 都有力地推动了社会的进步. 进入 21 世纪后, 催化在缓解能源短缺、摆脱对日益枯竭的化石燃料的依赖以及开发环境友好的绿色过程、治理环境污染、探寻真正的可持续发展道路方面, 日益彰显其重要的核心作用. 表 17-1 列出了目前工业上应用的一些重要化学过程以及今后的研究目标.

表 17-1　一些重要化学过程和今后的研究目标

重要工业化学过程	催化研究目标
氨合成 (德国 BASF, 1911)	选择氧化
甲醇合成 (德国 BASF, 1923)	
F-T 合成 (德国 Ruhrchemie, 1936)	烷烃活化
选择催化还原 (美国, Eegelhard, 1959)	低温燃料电池
催化裂化 (美国 Mobil, 1960)	可再生原料
丙烯选择氧化 (美国 SOHIO, 1960)	

迄今为止, 新催化剂的开发基本上是依靠一定经验对大量催化材料进行筛选, 而依据静态研究结果建立起来的催化理论对指导新催化剂的设计以及新催化过程的探索均存在很大的局限性. 尽管高通量 (组合化学) 筛选方法的发展大大缩短了催化材料的研制周期, 但这只是 “量” 的突破, 远没有达到 “理性” 设计的高度. 只有从原子、分子层次上去认识和理解催化剂结构和催化反应机理, 才能实现从微观尺度上设计和构筑高效、定向的新催化材料. 要达到这一目标, 不仅要发展原位、动态 (或实态、实时) 的表征方法, 研究催化剂的表面微观结构和反应分子及其中间态的转化动态学, 还需要借助以量子化学为主的理论工具, 关联、分析和阐明所得的实验结果, 给出清晰的机理图像, 进而揭示催化作用的本质.

近年来, 理论化学的快速发展以及可用于大规模计算的超级计算机的应用, 使得较精确地处理复杂的催化体系成为可能. 1992 年, 美国国家研究委员会 (NRC)

组织编撰的调研报告《催化展望》(*Catalysis Looks to the Future*)[1] 中将催化理论列为 21 世纪催化科学中的挑战和机遇中四个方向之一. 德国的 Sauer 教授等[2] 于 1989 年和 1994 年分别在《化学评论》(*Chemical Review*) 上发表综述文章, 详尽介绍了在固体和表面模拟中的模型、方法和应用. 而丹麦 Nørskov 教授等[3] 于 2000 年和 2002 年分别在《催化进展》(*Advance in Catalysis*) 丛书和《物理化学年度评论》(*Annual Review in Physical Chemistry*) 中评述了周期性密度泛函方法在研究金属表面小分子吸附和活化方面的进展. 2001 年《理论化学和理论物理进展》[4](*Progress in Theoretical Chemistry and Physics*) 丛书在当年出版的第 8 卷中邀请了国际上知名的催化理论研究者撰写了名为 "多相催化理论研究"(Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis) 的专题, 文中涉及了分子筛、金属、氧化物和负载型催化剂等各个领域. 2002 年, 国际技术研究会全球技术分会 (WTEC) 召开了应用分子和材料模拟研讨会[5], 美国 Neurock 教授对理论和计算化学在催化中的应用进行了回顾和展望, 他还列举了催化模拟在欧、美和日本各大化工公司的研究现状, 反映了发达国家工业界对催化理论研究的重视. 最近, Jacoby 博士[6] 在 C&EN 发表了题为 "数字催化"(Catalysis by the Numbers) 的文章, 指出 "在过去, 完全基于计算的催化研究是难以想象的; 而如今, 完全没有理论计算的研究也是难以想象的". 由此可见, 理论模拟已逐渐成为现代催化化学的关键组成部分. 而借助于理论模拟和现代表征技术的紧密结合, 催化研究正在向 "理性" 设计的大门迈进.

17.2　表面理论研究

一般来说, 催化反应过程包括反应物和产物的吸附、脱附以及表面迁移、活性作用和非活性作用等, 见图 17-1. 热力学的测定给出总体反应宏观的热效应; 动力学的测定则给出了反应速率与温度及气相反应物、产物压力的函数表达式. 催化反应的微观过程与表面吸附物种性质密切相关, 动力学测定只是对这些表面吸附物种性质的间接解释.

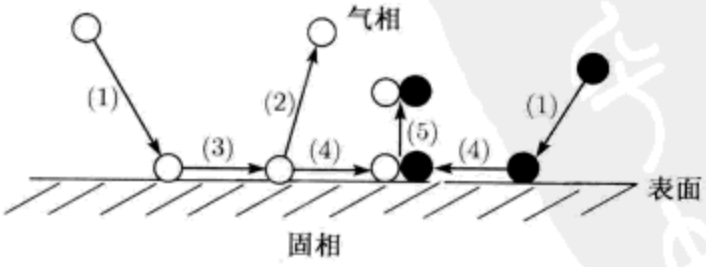


图 17-1　多相催化基本过程示意图. (1) 反应物的吸附; (2) 反应物的脱附; (3) 表面迁移; (4) 表面反应; (5) 产物的脱附

表面反应过程的定量描述方法大致可以分为两大类: 一类是无限表面模型; 另

一类是有限表面模型. 无限表面模型将固体表面表示为按二维方向无限伸展的平板, 电子态则一般采用 Bloch 波描述, 这就使得人们可以利用固体的平移对称性, 采用传统的能带理论处理固体表面, 因而人们也习惯地称无限表面模型为能带模型. 早期的能带模型为刚性能带模型, 它忽略了各种表面粒子与近邻底物原子之间相互作用的微观细节, 把吸附质看成是简单的电子给体或受体, 向固体表面能带授受电子, 因而只能定性地讨论吸附过程中电子的迁移. 近年来, 无限表面模型得到了长足的发展. 如 Freeman 等提出了全势能线性增幅平面波法 (the full-potential linearized augmented plane wave method, FLAPW[7]); Lundqvist 等提出了有效媒介法 (effective medium method[8]); Pisani 等提出了晶体轨道法 (crystal orbital method[9]) 等. 周期性方法的优点在于: ① 没有边界问题; ② 可有效考虑吸附质之间的相互作用. 目前, 该方法是研究金属催化剂表面反应的较为主流的手段, 并成功地应用于金属氧化物和分子筛体系的研究. 但应该指出的是, 这类方法目前还有一些明显的不足: ① 应用于化学吸附的研究需要采用大的有效单胞, 计算量较大; ② 真实的催化剂表面是不规整的, 通常存在各种的缺陷位, 采用周期性方法模拟受计算条件的制约较大; ③ 在探讨表面反应机理、寻找表面反应过渡态, 以及描述振动光谱 [IR 和 (或)Raman] 等方面, 周期性方法和基于分子的理论方法还有明显差距, 有待于进一步发展.

有限表面模型是用几个 (几十个) 按特定几何构型排布的基质原子组成的簇来类比表面, 假定吸附质与簇相互作用, 并按分子轨道理论或其他化学键理论成键. 20 世纪 70 年代初, 簇–表面类比法的提出, 为较为成熟的分子簇配位化学领域和当时几乎空白的表面化学之间架起了桥梁[10]. 簇模型方法更接近于化学工作者的思维, 因而被化学工作者广为应用, 已发展成为研究化学吸附与反应的最重要的量子化学方法之一. 其基本原理现简述如下[11]:

大部分的量子化学问题均是于 Born-Oppenheimer 近似下求解电子的定态 Schrödinger 方程, 对于大块固体, 可表示为

$$\hat{H}\,\Psi(\text{bulk}) = E\,\Psi(\text{bulk}) \tag{17.1}$$

式中 $\Psi(\text{bulk})$ 为大块固体的电子波函数. 由于 H 将是无限维的, 因而式 (17.1) 很难求解.

簇模型方法选定一小簇原子用于模拟大块固体或表面, 图 17-2 为小簇 C 与其固体环境 S 作用示意简图, C 代表从大块固体中挖出的用于量子化学精细计算的簇; S 代表簇的固体环境, 它反映出大块固体的本底影响.

进一步, 我们可以将环境对簇的作用分为长程作用和短程作用. 我们可以用 I 代表界面 (interface), 它反映出环境与簇的短程作用. 假定我们可以找到一个酉变换 T, 使得 $\Psi(\text{bulk})$ 定域化:

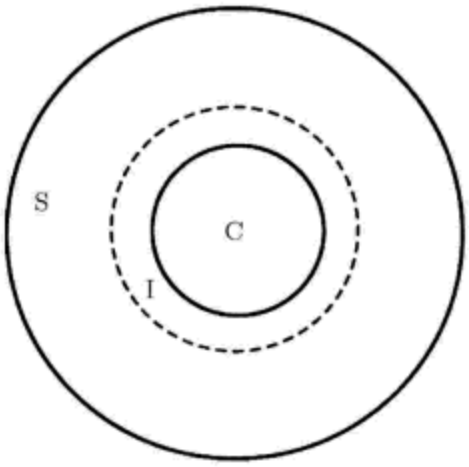


图 17-2　簇与环境作用示意图

$$\Phi_{\mathrm{L}}(\mathrm{bulk}) = \hat{T}\,\Psi(\mathrm{bulk}) \tag{17.2}$$

$$\Phi_{\mathrm{L}}(\mathrm{bulk}) = (\Phi_{\mathrm{C}}, \Phi_{\mathrm{S}}) = \left(\hat{T}_{\mathrm{C}}, \hat{T}_{\mathrm{S}}\right)\Psi \tag{17.3}$$

其中 Φ_{C} 定域于小簇 C, Φ_{S} 定域于环境 S, $\Psi(\mathrm{bulk})$ 是大块固体的波函数. 这一定域化过程可以通过在体系的 Fock 算符中加入一定域化势来完成, 即有 Adams-Gilbert 方程:

$$\left(F_{\mathrm{C}} + V_{\mathrm{S}}^{lr} + V_{\mathrm{S}}^{sr} - \rho V_{\mathrm{S}}^{sr}\rho\right)\Phi_{\mathrm{C}} = E_{\mathrm{C}}^{lr}\,\Phi_{\mathrm{C}} \tag{17.4}$$

式中：F_{C} 为小簇 C 的 Fock 算符, 包括簇 C 内的动能与各种相互作用能; V_{S}^{lr} 为环境 S 对簇 C 的长程作用势, 包括簇 C 与环境 S 间的电子–电子、电子–核、核–电子、核–核等四种库仑势; V_{S}^{sr} 为环境 S 对簇 C 的短程作用势, 包括簇 C 与环境 S 间的电子交换势, 反映出簇 C 与环境 S 间的轨道相互作用; $\rho V_{\mathrm{S}}^{sr}\rho$ 为定域化势 (也称屏蔽势).

对于氧化物, 由于 V_{S}^{sr} 有效作用范围一般限于簇 C 与环境 S 的界面区域, 为与图 17-2 直接对应, 我们不妨将 V_{S}^{sr} 改写为 V_{I}^{sr}, 式 (17.4) 可改写为

$$\left(F_{\mathrm{C}} + V_{\mathrm{S}}^{lr} + V_{\mathrm{I}}^{sr} - \rho V_{\mathrm{I}}^{sr}\rho\right)\Phi_{\mathrm{C}} = E_{\mathrm{C}}^{lr}\,\Phi_{\mathrm{C}} \tag{17.5}$$

求解式 (17.5) 或式 (17.4), 可得到簇 C 波函数 Φ_{C}, 并且有

$$E_{\mathrm{C}}^{lr} = \left\langle \Phi_{\mathrm{C}} \left| \left(F_{\mathrm{C}} + V_{\mathrm{S}}^{lr}\right) \right| \Phi_{\mathrm{C}} \right\rangle = E_{\mathrm{C}} + E_{\mathrm{SC}}^{lr} \tag{17.6}$$

但由于

$$\rho = \Psi\Psi^{+} = \Phi_{\mathrm{C}}\Phi_{\mathrm{C}}^{+} + \Phi_{\mathrm{S}}^{+}\Phi_{\mathrm{S}} \tag{17.7}$$

方程 (17.5) 或 (17.4) 实际上像方程 (17.1) 一样难以求解, 必须进行进一步的简化. 将定域化的波函数按体系的完备集 χ 展开

$$(\Phi_{\mathrm{C}}, \Phi_{\mathrm{S}}) = \chi\,(C_{\mathrm{C}}, C_{\mathrm{S}}) \tag{17.8}$$

可得到方程 (17.4) 的久期行列式表示

$$\left(F_{\mathrm{C}} + V_{\mathrm{S}}^{lr} + V_{\mathrm{S}}^{sr} - SRV_{\mathrm{S}}^{sr}RS\right) C_{\mathrm{C}} = SC_{\mathrm{C}}E_{\mathrm{C}}^{lr} \tag{17.9}$$

$$F_{\mathrm{C}}^{lr} = F_{\mathrm{C}} + V_{\mathrm{S}}^{lr} \tag{17.10}$$

式中：SR 为投影算符 ρ 的代数表示. 式 (17.10) 的矩阵形式可以表示为

$$F_{\mathrm{C}}^{lr} = \begin{pmatrix} F_{\mathrm{CC}}^{lr} & F_{\mathrm{CS}}^{lr} \\ F_{\mathrm{SC}}^{lr} & F_{\mathrm{SS}}^{lr} \end{pmatrix} \tag{17.11}$$

依据簇模型方法的要求, 若能找到最优的簇模型使得式 (17.11) 中非对角矩阵块 F_{CS} 和 S_{CS} 的影响最小化, 则式 (17.9) 就可以合理地近似简化为

$$F_{\mathrm{CC}}^{lr}\widetilde{C}_{\mathrm{CC}} = S_{\mathrm{CC}}\widetilde{C}_{\mathrm{CC}}E_{\mathrm{CC}}^{lr} \tag{17.12}$$

然而, 由于正交性的要求, Ψ(bulk) 不可能完全定域化, Φ_{C} 与 Φ_{S} 一定会重叠 (短程作用), 而且 Φ_{S} 中的电子一定会对 Φ_{C} 产生影响 (长程作用). 因此, 采用簇模型方法应解决的关键问题在于：

(1) 怎样选择簇模型, 使之与环境的短程作用尽可能小 (必须注意, 这并不意味着簇与环境的相互作用能很小).

(2) 怎样合理地考虑环境对簇的长程作用.

在实际应用中, 对式 (17.4) 的不同近似方式就对应了不同的簇模型方法. 近年来, 研究者陆续对金属表面提出了键准备态原则、填隙电子结构模型、金属态簇模型和浸入吸附簇模型等方法. 而针对不同类型氧化物, 也发展了诸如嵌入簇模型、氢封闭模型以及量子力学/分子力学组合的方法. 本章拟结合我们的工作, 对近期金属和氧化物表面上簇模型的发展以及相关的理论研究作简要评述.

17.3 金属簇模型方法[12]

17.3.1 簇–表面类比法

理论上讲, 一个用于研究化学吸附的金属簇模型 (图 17-3) 可以分三步建立：① 从表面上挖出一个或几个金属原子 M_n; ② 假定吸附质 L 与 M_n 簇相互作用, 并按分子轨道理论或其他化学键理论构成 M_n—L 簇; ③ 将 M_n—L 簇埋入表面, 或者③′ 逐渐增加基质原子数 n, 使 n 趋于无限, M_n 簇趋近于表面, M_n—L 簇趋近于 L/M 化学吸附体系. 事实上, 不论是第 ③ 步或者是第 ③′ 步都是很难实现的, 因而

这个三步模型经常被简化成一步, 即用有限大小的 M_n—L 簇来类比 L/M 化学吸附体系.

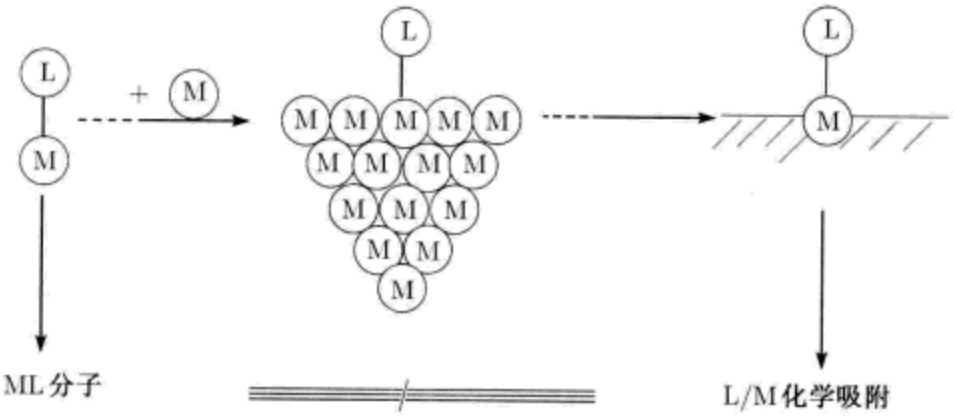


图 17-3　簇–表面类比法

很早以前, 就有人试图建立双原子分子 ML 和化学吸附体系 L/M 之间的关系, 但从表 17-2 的实验数据可以看出[13], ML 分子和 L/M 化学吸附体系之间并没有太多的相似性, ML 分子的解离能连相应的化学吸附能的变化趋势都不能反映.

表 17-2　ML 分子解离能和 L/M 化学吸附能的比较(单位：kcal/mol)

	Ni	Cu	Ag	Au	Pt	Al
H—M 分子	60	66	53	74	83	67
H/M 吸附	63	56	< 52	< 52	57	44

由此可见, 我们最多只能说 ML 分子或者 M_nL 簇已经包含着 L/M 化学吸附体系的某些特征, 简单采用 ML 分子或者 M_nL 簇来定性、定量地描述 L/M 化学吸附体系是不可能的. Shustorvich 在纪念 "簇–表面类比法" 创始人之一 Muetterties 的一篇文章中指出[14]："由于历史上的原因, 大部分用于化学吸附的小簇模型都是基于这样一个不言而喻的假设：对于簇是正确的、优良的, 对表面就是正确的、优良的, 因而认为模型的完善主要在于采用更可靠、更复杂、更精确的计算方法. 但是, 如果簇和表面二者所遵守的规则根本就不同呢? 那就好像一方说英语, 而另一方却在不断地完善自己的法语一样, 根本不相干. "

那么, 用于类比金属表面的簇模型需要遵循哪些原则呢?

17.3.2　键准备态原则[15~17]

簇与表面的类似性有两个方面的含义：一是簇本身与表面性质的类似性, 这包括两者之间 d 带宽度、费米能级位置、内聚能等性质之间的比较; 二是簇的化学性质与表面化学性质的类似性, 这包括吸附物与簇或表面相互作用的比较, 如吸附热、吸附几何构型、振动频率等. 一个理想的簇模型应在上述两个方面同时趋于

表面.

对于一个 M_n 簇, 理论工作者面临的首要问题是, 究竟哪一种电子结构、哪一种能态可以更合理地类比于大块金属. 一般人们定义簇模型计算的化学吸附热为

$$BE = E(M_n—L) - E(M_n) - E(L) \tag{17.13}$$

显然, 哪一种能态的 M_n 与 M_n—L 簇的选择直接影响到计算所得的 BE.

Siegbahn 等提出了选择 M_n 簇合适能态的规则, 即键准备态原则. 按照分子轨道理论, M_n 与 L 要有效地成键, M_n 必须具备与 L 成键轨道对称性匹配的前线轨道. 换句话说, M_n 可能需要从其基态激发电子成为某种激发态, 而准备好与 L 成键的对称性匹配的前线轨道, 即

$$E(M_n) + \Delta E \to E(M_n^*) \tag{17.14}$$

对于小簇模型, 轨道能级分立, 因而激发需要吸收一定的能量 ΔE; 而对于大块金属, 轨道能级密集, 展宽成带, 这种激发一般不需要什么额外能量. 由于对于大块金属 $\Delta E \to 0$, 因此, 当用簇模型类比表面时, 吸附热的计算公式应为

$$BE = E(M_n—L) - E(M_n^*) - E(L) \tag{17.15}$$

我们称式 (17.13) 为 "基态原则", 即采用 M_n 簇的基态来计算 L/M 化学吸附热, 并记计算所得的 BE 为 BE(GS), 这是人们常用的方法. 我们记由式 (17.15) 计算所得的 BE 为 BE(BP), 并要求 M_n^* 为具有合适对称性的第一激发态, 即要求 ΔE 最小.

Siegbahn 等系统研究了氢、氟、氧在 Ni(100) 四重穴位上的化学吸附[15], 并与实验值相比较, 见表 17-3. 他们发现, 根据键准备态原则计算所得的 M_n—L 结合能和实验值吻合得更好, 而且相对偏差也较小. 例如, 对于 H/Ni(100) 体系的结合能, 实验值为 63 kcal/mol, 键准备态原则计算的均值 $\overline{BE}$(BP) = 60.3 kcal/mol, 而基态原则 $\overline{BE}$(GS) = 56.3 kcal/mol; 相应的标准偏差也是 σ(BP) = 3.0, 远小于 σ(GS) = 6.5 kcal/mol. 类似地, 对于 F/Ni(100) 和 O/Ni(100) 体系也可得出相同的结论. 由表 17-3 可见, 根据基态原则的计算结果会发生振荡现象, 如对于 H/Ni(100) 体系, 由 Ni_{21a} 所得的结合能严重偏小于实验值; 对于 F/Ni(100), 则观测 Ni_{17} 簇表现不佳, 而对于 O/Ni(100) 体系, Ni_{17} 和 Ni_{21a} 给出了不合理的结合能. 进一步的轨道分析表明, 对于不同的吸附质, Ni_n^* 簇需要提供不同对称性的前线轨道与之匹配. 例如, H 具有一个单占据的 a_1 对称性的轨道, 这也要求 Ni_n^* 簇具有一个定域于四重穴位的、单占据的、具有相反自旋的 a_1 对称性的轨道和氢原子成键. 而 F 上具有 a_1 对称性的 $2P_z$ 轨道是双占的, 而具有 e 对称性的 $2P_{x,y}$ 轨道则有一个空穴. 当 F

接近 Ni 表面时, 可将簇上 a_1 对称性轨道上的单占电子 "挤" 到 $2P_{x,y}$ 轨道上, 形成 Ni_n^+—F^-, 这也反映了 Ni_n—F 键比 Ni_n—H 键具有更强的离子性事实. 而对于 O, 其 $2P_{x,y}$ 轨道上有两个空穴, 这时要求表面 a_1 对称性的轨道为双占, 在 Ni_n—O 键形成时激发到 $2P_{x,y}$ 轨道上.

表 17-3　氢、氟和氧在 Ni(100) 四重穴位上的化学吸附热 (单位：kcal/mol)

Ni 原子簇	H		F		O	
	BE(GS)	BE(BP)	BE(GS)	BE(BP)	BE(GS)	BE(BP)
Ni_5(4,1)	53.1	54.1	121.7	121.7	110.6	110.6
Ni_9(4,5)	—	—	111.7	121.9	104.7	104.7
Ni_{17}(12,5)	—	—	99.3	117.9	106.3	106.3
Ni_{21a}(12,9)	43.0	61.1	116.6	—	101.8	101.3
Ni_{21b}(12,5,4)	63.0	63.0	125.1	125.1	112.6	112.6
Ni_{25}(12,9,4)	58.9	58.9	120.4	120.4	112.9	112.9
Ni_{29}(16,9,4)	53.5	58.5	113.5	120.4	98.6	105.4
Ni_{33}(12,9,12)	—	—	128.1	128.1	113.2	113.2
Ni_{37}(12,13,12)	—	—	120.1	127.9	114.1	114.1
Ni_{41}(16,9,16)	61.1	63.3	119.2	122.8	111.1	111.1
Ni_{50}(16,9,16,9)	61.6	61.6	—	—	—	—
$\overline{BE}$	56.3	60.3	118.4	122.9	108.6	109.2
σ	6.5	3.0	7.7	3.3	5.1	4.2
BE(实验值)	63				115~130	

注：BE(GS) 为根据式 (17.13)(基态原则) 计算所得的化学吸附热. BE(BP) 为根据式 (17.15)(键准备态原则) 计算所得的化学吸附热. $Ni_n(n_1, n_2, \cdots)$ 表示 n 个原子组成的 Ni 原子簇模型, 其中第一层有 n_1 个原子、第二层有 n_2 个原子等. 计算中 Ni 原子间的距离固定为大块 Ni 金属中的距离, 氢到吸附中心的距离 (d) 进行优化. $\overline{BE}$ 为计算值的平均值, 而 σ 为计算值对于平均值的标准偏差.

键准备态原则也被成功地应用于 CH_x/Ni(100)、CH_x/Ni(111)($x = 1 \sim 3$)[16], 以及乙烯、乙炔、苯分子在 Cu(100)、(110) 和 (111) 面上的吸附研究[17]. 对于乙烯以 di-σ 型吸附于铜表面, 表面必须提供两个用于与乙烯成键的对称性匹配的单占轨道, 而乙烯也应从基态的单重态激发到三重态, 见图 17-4.

对于金属铜表面键准备态的产生不需要额外能量; 而对于乙烯, 键准备态的生成需要消耗 ΔE(T-S) 的能量. 因而化学吸附热可以由式 (17.15) 计算, 或由两个 Cu—C 单键的键能减去乙烯激发所耗的能量 ΔE(T-S) 来计算, 即

$$\begin{aligned} BE &= E(\mathrm{Cu}_n\text{–}\mathrm{C_2H_4}) - E(\mathrm{Cu}_n^*) - E(\mathrm{C_2H_4^1},\ \mathrm{A_1}) \\ &= \Delta E(\mathrm{T-S}) - 2D_e(\mathrm{Cu—C}) \end{aligned} \tag{17.16}$$

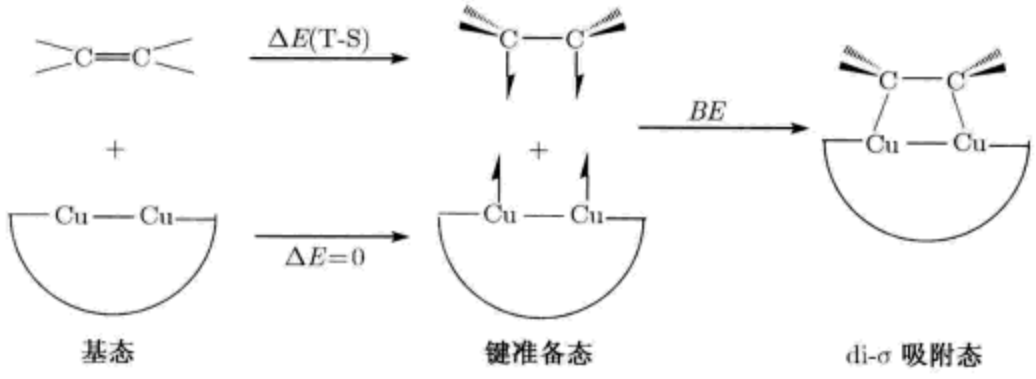


图 17-4 键准备态原则应用于乙烯在铜表面上的化学吸附能的计算

具体地, $Cu_{14}(8,6)$ 簇被用来模拟 Cu(100) 面, 计算得到 ΔE(T-S) = 86 kcal/mol, 而 D_e(Cu—C) = 46 kcal/mol, 所以 BE = 6 kcal/mol, 与 TPD (temperature programmed desorption) 实验值 (8±2) kcal/mol[18] 符合得很好. 由此可见, C_2H_4 在 Cu(100) 面上小的吸附热并不意味着 Cu—C 之间的相互作用弱. Cu—C 键的键能大部分被消耗在乙烯的 "键准备" 上.

键准备态原则虽然在计算以共价键形式成键的化学吸附体系的吸附热方面取得了成功, 但尚不能很好地处理如 CO/Cu 吸附等体系. 而且键准备态并不保证 M_n 或 M_n^* 簇与表面的相似性. 这些是键准备态原则的局限性.

17.3.3 填隙式电子结构模型[19~21]

McAdon 等[19] 利用 GVB(generalized valence bond) 方法研究了金属小簇 M_n 的成键模式, 提出了填隙式金属键的概念, 预测了 d^0(如 Li、Na、Ca) 或 d^{10}(如 Ag 和 Cu) 小簇的稳定构型. 在此基础之上, Kua 等[20] 提出了构造Ⅷ族簇模型的填隙式键轨道 (interstitial bond orbitals, IBO) 的方法, 并成功地应用于Ⅷ族过渡金属表面 (Pt、Ir、Os、Pd、Rh 及 Ru) 上 $CH_{n-m}(CH_3)_m (n = 1, 2, 3;\ m \leqslant n)$ 的吸附研究[21], 以及甲醇燃料电池中催化剂筛选的理论研究[22]. 下面将以 Pt_n 小簇为例, 简述其基本原理.

对于线性 Pt_2, 其基态有两个电子分布在由 6s 轨道同相组合而成的成键轨道上, 而剩下的 $20 - 2 = 18$ 电子高自旋分布于 10 个 5d 导出轨道上, 构成整个体系的三重态. 而由 6s 轨道异相结合而成的反键轨道能量高, 不被电子占据, 见图 17-5(a).

类似地, 对于三角形 Pt_3 有两个电子占据 6s 导出成键轨道, 剩余的 $30 - 2 = 28$ 个电子以高自旋占据在 15 个 5d 导出轨道上, 构成三重态, 见图 17-5(b). 四面体 Pt_4 也有类似的趋势: 两个电子占据 6s 导出的成键轨道, 剩余的 $40 - 2 = 38$ 个电子以高自旋分布于 20 个 5d 导出轨道上, 构成三重态, 见图 17-5(c).

以上的原则可以推广到更大的 Pt_n 族, 即键电子填隙于四面体或三角形中 6s 导出的成键轨道, 剩余的 $(10n—2IBO)$ 个电子以高自旋分布于 $5n$ 个 d 轨道上. 2IBO 个 6s 导出的反键轨道能量高, 不被电子占据, 所以 Pt_n 簇总的自旋 S=IBO. Pt_n 族成键的一般情况如图 17-5(d) 所示.

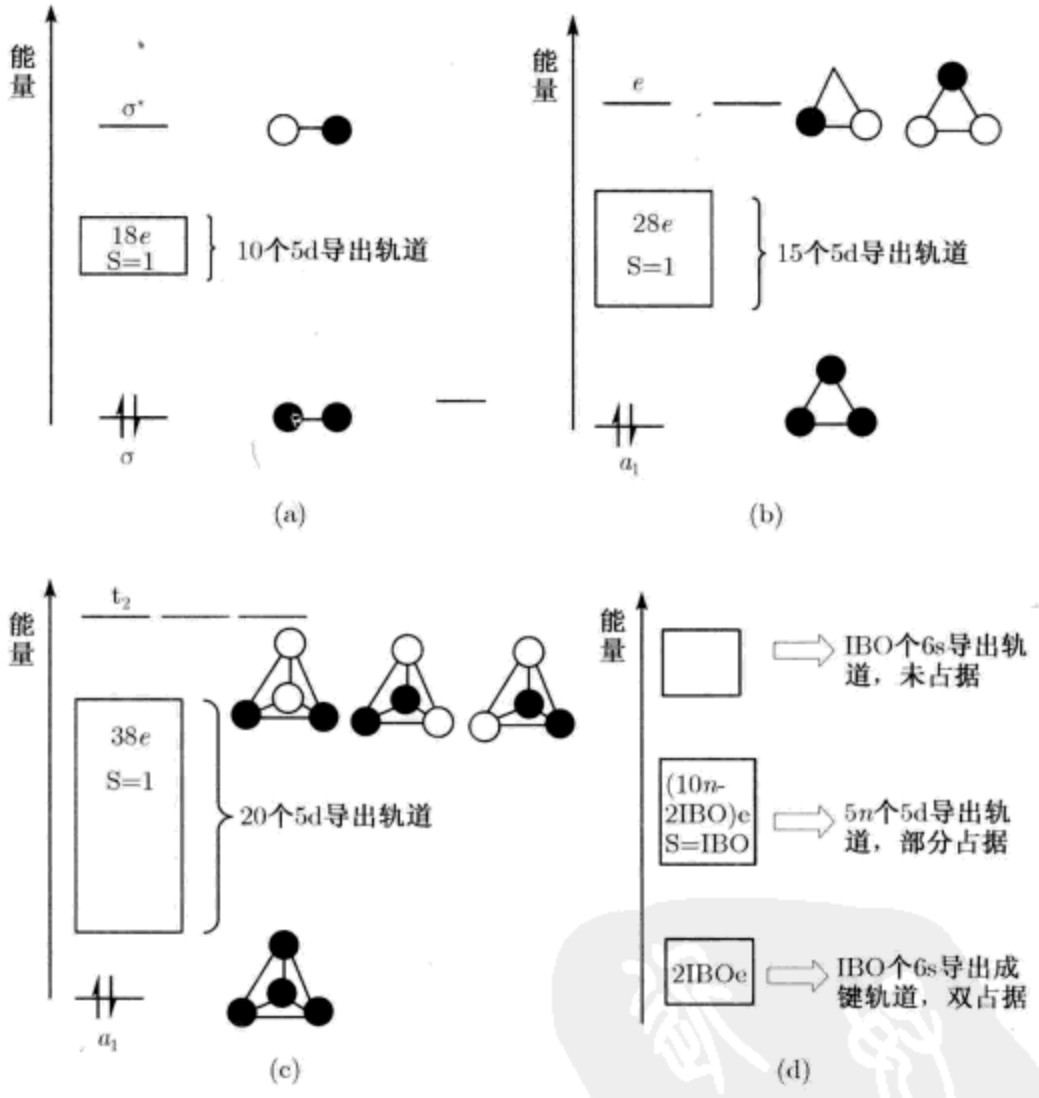


图 17-5　Pt_n 分子轨道成键示意图. (a) $n=2$; (b) $n=3$; (c) $n=4$ 和 (d) 一般情况

图 17-6 示意出 IEM 方法应用于 $Pt_n(n=2\sim10)$ 簇以预测其基态的电子自旋. 表 17-4 列出了在 NLDA-GGAII 级别下不同大小以及不同自旋多重度 Pt_n 簇的能量.

四面体的 Pt_4 含有一个 IBO, 其基态为三重态. 而菱形的 Pt_4 含有两个正三角形, 每个正三角形中定域一个 IBO, 所以菱形的 Pt_4 的基态是五重态. 正方形的 Pt_4 含有一个 IBO, 故其基态应为三重态.

$Pt_5(1,3,1)$ 由共面的两个四面体构成, 每个四面体中定域一个 IBO, 故其基态

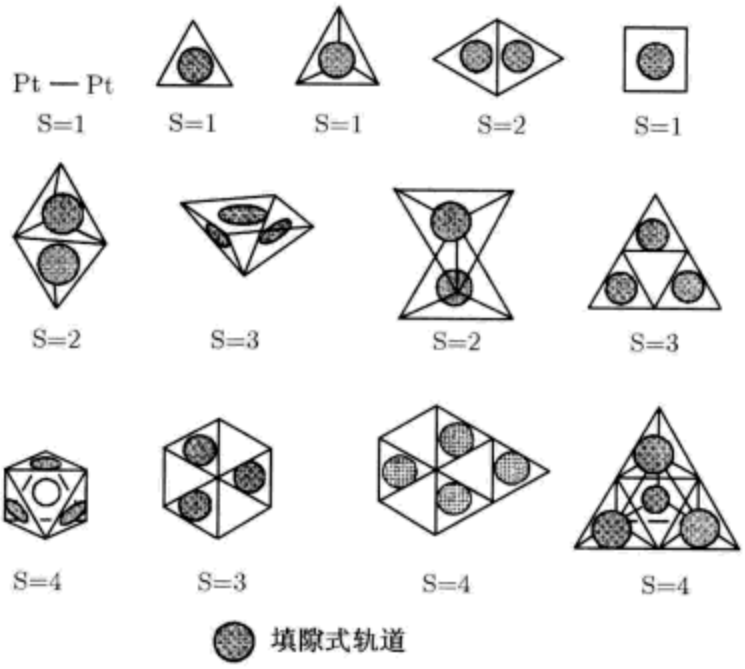


图 17-6 填隙式电子结构模型 (IEM) 应用于 $Pt_n(2 \sim 10)$ 簇电子自旋的预测

为五重态. $Pt_5(4,1)$ 是一个四方锥, 包含三个 IBO, 其中一个 IBO 定域于正方形中心, 另两个 IBO 分别定域于不相邻的两个三角形中心, 其基态为七重态.

Pt_6 平面三角形由四个小三角形组成, 中心三角形上无 IBO 定域, 旁边三个三角形每个上定域一个 IBO, 使得 IBO 分别定域于不相邻的三角形中心, 构成整个体系的七重态. 共边四面体 Pt_6 含两个四面体, 每个四面体中心定域一个 IBO, 其基态为五重态. 八面体 Pt_6 一半不相邻的三角形中各定域一个 IBO, 其基态为九重态.

这种 IBO 分别定域于不相邻三角形或四面体的特性是 Pt_n 簇所共有的. 更大的 $Pt_7 \sim Pt_{10}$ 中 IBO 的分布与体系基态的自旋, 见图 17-6. 由此可见, 根据 IBO 模型可以成功地预测 Pt_n 小簇的基态自旋多重度. 需要指出的是, 随着簇变大, 5d 导出轨道密集, Hund 规则也可能失效, 导致体系较低的自旋态.

IEM 模型如何同固体相类比呢? 我们知道 Pt 晶体是面心立方 (fcc) 结构, 每个晶胞中包含 4 个 Pt 原子, 并且由 8 个四面体和 4 个八面体构成. 计算表明, IBO 倾向于占据一半的四面体空穴, 这样每个 Pt 原子对应于一个 IBO. 前面示意了 Pt 的 IBO 为双占据, 其主要成分为 6s 轨道的同相混合. 因此, 根据 IEM 模型在大块的 Pt 晶体中 Pt 的电子构型为 $6s^25d^8$. 值得注意的是, ARUPS(angle-resolves ultraviolet photoemission spectroscopy) 实验[23]表明, Pt 晶体中最低的价带 (主要是 s 成分) 未与费米能级交叉, 意味着此时的电子构型接近 $6s^25d^8$. 而线性增长 Slater 轨道方法[24]也证实 Pt 上 d 电子占据为 8.1~8.3.

表 17-4　NLDA∼GGAII 级别下 Pt_n 簇的能量

Pt_n	几何结构 (对称性)	基态能量/hartree	自旋	激发态能量/(kcal/mol)	IBOs
2	直线形 ($D_{\infty h}$)	−238.238 92	0	20.69	1
			1	0	
3	三角形 (D_{3h})	−357.573 61	0	4.79	1
			1	0	
4	四面体 (T_d)	−476.825 86	0	10.06	1
			2	7.31	
			1	0	
4	菱形 (D_{2h})	−476.796 16	1	7.49	2
			0	4.15	
			2	0	
4	正方形 (D_{4h})	−476.779 74	0	6.40	1
			2	1.47	
			1	0	
5	共面四面体 (D_{3h})	−596.084 82	0	14.70	2
			1	5.97	
			2	0	
5	四方锥 (C_{4v})	−596.071 40	4	18.49	3
			2	2.59	
			3	0	
6	共边四面体 (D_{2h})	−715.321 32	0	12.68	2
			3	4.66	
			1	2.14	
			2	0	
6	三角形 (D_{3h})	−715.302 76	4	37.86	3
			2	12.53	
			3	0	
6	八面体 (O_h)	−715.320 98	5	40.92	4
			2	1.26	
			4	0.46	
			3	0	
7	六边形 (D_{6h})	−834.525 55	1	15.14	3
			4	11.38	
			2	8.82	
			3	0	
8	平面形 (C_{2v})	−953.779 87	3	2.29	4
			4	0	
10	三层结构 (6.3.1)(T_d)	−1192.399 52	5	27.49	4
			3	10.01	
			4	0	

IEM 模型又如何用于模拟 Pt(111) 面上的反应呢? 图 17-7 示意了 (111) 面的切分过程. 平均每生成一个表面原子会破坏一个相邻的四面体. 考虑到 IBO 占据了一半的四面体空穴, 故切分过程中表面原子上 s 型电子构成的 IBO 被打断, 转而填充在 d 轨道上, 这时表面的电子构型为 $6s^15d^9$. 因此构造 Pt(111) 模型时, 需要满足以下两个条件: ① 簇的电子组态应是 $6s^15d^9$; ② 同一簇模型应提供顶位 (top)、桥位 (bridge) 及三重穴位 (3-fold hollow) 的合理描述. 由于 Pt(111) 面上存在两种三重穴位 (即 fcc 及 hcp 位), 所以一个好的簇模型应该可以同时提供对这两类三重穴位的描述. 平面的 Pt_8 被建议为模拟 Pt(111) 面最小的合理模型.

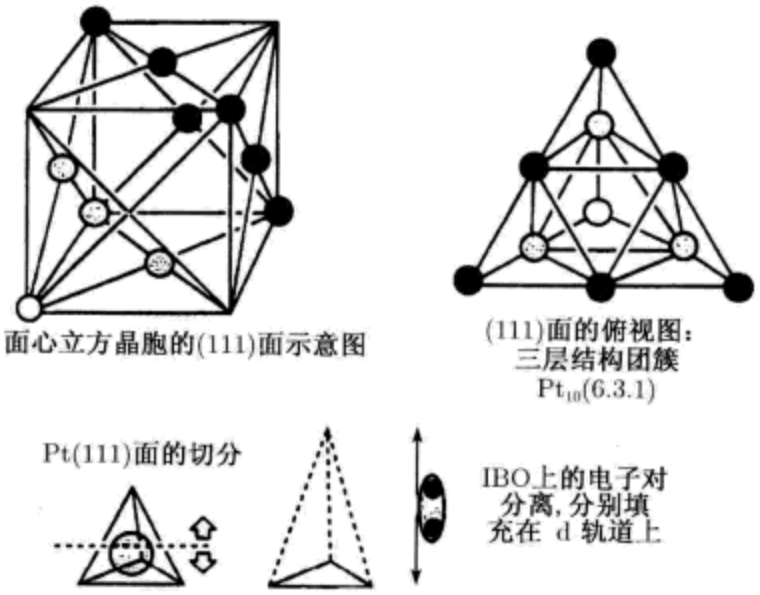


图 17-7 (111) 面的切分以及 IBO 的断裂示意

Kua 等[21] 用 IEM 模型方法研究了 CH_x 在 Pt(111)/Pt_8 金属表面的吸附. Pt(111) 表面分别有三种不同的吸附位: 顶位、桥位和三重穴位 (图 17-8).

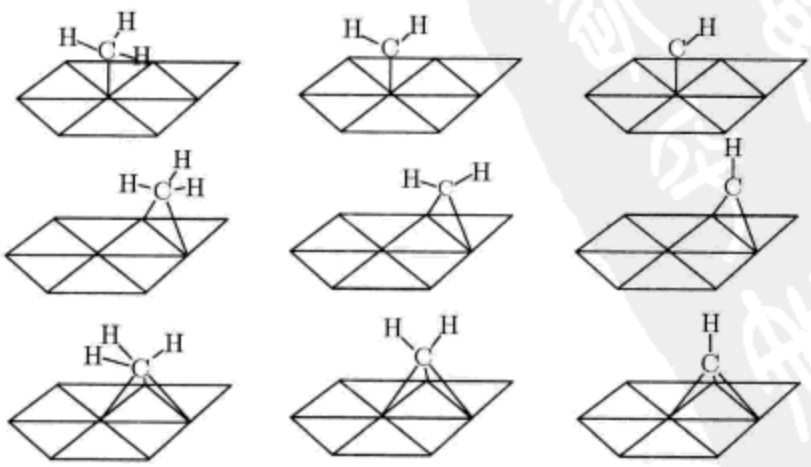


图 17-8 CH_x 在 Pt(111) 上不同的吸附位

他们分别计算了 CH_x 在不同吸附位的吸附能, 对于 CH_3/Pt_8 而言, 基态自旋为 S=5/2; CH_2/Pt_8 基态自旋为 S=2; CH/Pt_8 基态自旋为 5/2. 所得结果列于表 17-5 中.

表 17-5　CH_x 在 Pt(111) 不同的吸附位上的结合能

吸附位	CH_3	CH_2	CH
	吸附能/(kcal/mol)		
顶位	53.77	78.07	80.93
桥位	26.87	104.28	149.37
三重穴位	22.52	80.54	166.60
	Pt—C 键长/Å		
顶位	2.07	1.84	1.88
桥位	2.41	2.01	1.86
三重穴位	2.63	2.11	1.95

从价键角度看, CH_3 具有一个未成键电子, 故倾向于吸附在顶位, 对应的吸附能为 53.77 kcal/mol; 而对于 CH_2 而言, 有两个未成键电子, 所以最稳定吸附位点对应于桥位, 吸附能为 104.3 kcal/mol(2×52.2 kcal/mol). 同理, CH 的最佳吸附位应为三重穴位, 吸附能为 166.6 kcal/mol(3×55.5 kcal/mol). 由此可以看出, 在此体系中吸附能与 Pt—C 键数目成正比. 而随着 C 上 H 原子减少, Pt—C 键的键长也逐渐缩短, 分别为：2.07 Å(CH_3), 2.01 Å(CH_2), 1.95 Å(CH), 1.90 Å(C).

研究者还选取通过一定的参考态, 计算了 CH_x 物种的生成焓, 如图 17-9 所示.

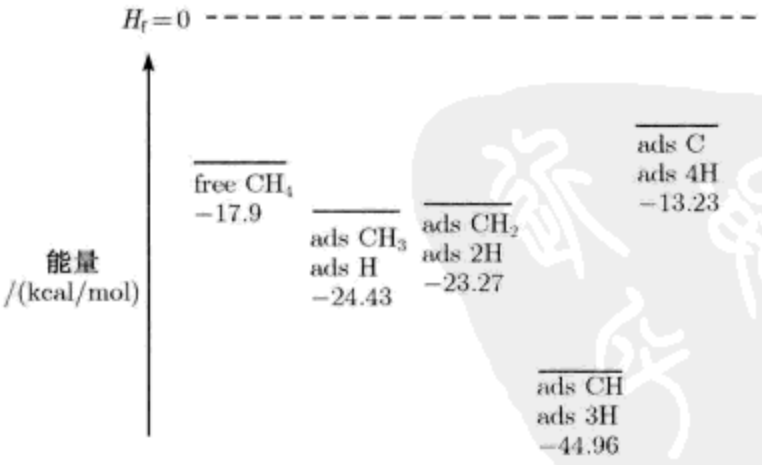


图 17-9　CH_x 在 Pt(111) 上的生成焓

研究表明, Pt(111) 表面 CH_2 物种比 CH_3 活性要高很多, 在最终氢化为甲烷前它还可以与 CH 物种之间发生可逆转化. 值得注意的是, CH 是整个势能面上最稳定的物种 (−44.96 kcal/mol), 其进一步脱氢生成表面碳化物在热力学上是不利的.

17.3.4 金属态簇模型[25,26]

人们习惯上按我们称之为 "合成路径" 的方法进行思维, 即从自由原子出发, 逐渐增加簇原子数 n, 当 n 趋于无穷大时, 簇趋近于表面 (图 17-3). 但是, 实验证明, n 至少要大于 40, 簇体的性质才开始趋近于表面; 但是目前对 40 个原子的簇进行从头算尚非易事. 金属态簇模型的特色在于按分解路径进行思维:

$$\text{大块金属 M} \rightarrow \text{ 金属态簇 } \mathrm{M}_n \rightarrow \text{金属态原子 M} \tag{17.17}$$

假定这一分解过程是绝热的, 那么 M 原子、M_n 簇保留了大块金属 M 的电子及化学性质, M 原子、M_n 簇与大块金属 M 之间只有大小差别. 我们称此时 M 为金属态原子, M_n 为金属态簇.

在从头算中, 计算结果极大地依赖于几何构型、自旋多重度、电子态以及基函数的选择. 在簇表面类比中, 人们总是依照大块金属的几何性质来构造簇的几何构型, 而上述键准备态原则和填隙式电子结构模型提供了选择簇的自旋多重度及合适电子态的方案, 金属态原则进一步强调如果基函数也依照大块金属特有性质进行修正, 则可以使簇更好地类比表面.

由于金属中的原子 (金属态原子) 的电子兼有自身电子运动和共有化运动, 因此依据固体中的自由电子理论, 金属态原子其核电荷不仅受到自身核外电子的屏蔽, 而且还受到来自于其他原子的自由电子的屏蔽, 此时核对核外电子的吸引位能为

$$\varphi_{\mathrm{m}}(r) = -\frac{Z^*}{r}\mathrm{e}^{-K_{\mathrm{s}}r} \tag{17.18}$$

式中: Z^* 为受自身电子屏蔽后的有效核电荷. K_{s} 的倒数为自由电子的 Thomas-Fermi 屏蔽长度, 其值为

$$K_{\mathrm{s}}^2 = 3.939(n_0)^{\frac{1}{3}} \tag{17.19}$$

式中: n_0 为自由电子的浓度. 显然, 对于自由原子, 核对核外电子的吸引位能为

$$\varphi_{\mathrm{a}}(r) = -\frac{Z^*}{r} \tag{17.20}$$

将式 (17.18) 代入 Poisson 方程可得屏蔽于有效核电荷 Z^* 周围的自由电子密度 $\Delta\rho(\gamma)$:

$$\Delta\rho(\gamma) = \frac{Z^*K_{\mathrm{s}}^2}{4\pi r}\mathrm{e}^{-K_{\mathrm{s}}r} \tag{17.21}$$

积分式 (17.21) 可得在有效作用半径 r_{e} 范围内的屏蔽自由电子数:

$$\rho(r_{\mathrm{e}}) = Z^*[1-(1+K_{\mathrm{s}}r_{\mathrm{e}})\mathrm{e}^{-K_{\mathrm{s}}r_{\mathrm{e}}}] \tag{17.22}$$

已知自由原子主量子数为 n 的轨道指数 $\zeta_{\mathrm{a}}(n)$ 与有效核电荷 Z^* 及有效半径 r_{e} 之间有如下关系：

$$Z^* = n\zeta_{\mathrm{a}}(n) \tag{17.23}$$

$$r_{\mathrm{e}} = \frac{n}{\zeta_{\mathrm{a}}(n)} \tag{17.24}$$

把它们代入式 (17.22) 就得到与 $\zeta_{\mathrm{a}}(n)$ 对应的屏蔽自由电子数 $\rho\left(\zeta_{\mathrm{a}}(n)\right)$：

$$\rho\left(\zeta_{\mathrm{a}}(n)\right) = n\zeta_{\mathrm{a}}(n)\left[1 - \left(1 + \frac{nk_{\mathrm{s}}}{\zeta_{\mathrm{a}}(n)}\right)e^{-nk_{\mathrm{s}}/\zeta_{\mathrm{a}}(n)}\right] \tag{17.25}$$

共有化的自由电子屏蔽了一部分有效核电荷对原子内层轨道上电子的作用使得金属原子的内层 Slater 指数较自由原子变小, 即

$$\zeta_{\mathrm{m}}(n) = \frac{Z^* + \rho\left(\zeta_{\mathrm{a}}(n-1)\right)}{n} \tag{17.26}$$

另外, 来自于其他原子的自由电子和该原子中参与到自由电子中的最外层电子是相互排斥的, 这使得金属态原子的最外层 Slater 指数较自由原子的 Slater 指数变大：

$$\zeta_{\mathrm{m}}(n) = \frac{Z^* - \rho\left(\zeta_{\mathrm{a}}(n)\right)}{n} \tag{17.27}$$

由此可见, 金属态原子的 Slater 指数 ζ_{m} 实际上是基于固体的自由电子理论, 考虑到金属中电子兼有自身电子运动和共有化运动, 引入了 Thomas-Fermi 屏蔽长度, 对自由原子的 Slater 指数 ζ_{a} 进行修正的结果.

表 17-6 列出在 UHF/STO-3G 水平上对 Ni 原子基态优化得到的 Slater 基组 ζ_{a} 以及依式 (17.25)～式 (17.27) 修正后的金属态原子的 Slater 指数 ζ_{m}. 由表 17-6 可见, 金属态原子内层轨道 Slater 指数 ζ_{m} 相对于自由原子基组 ζ_{a} 修正很小 ($< 1\%$), 而价层 ζ_{m} 相对于 ζ_{a} 有较大的修正 ($> 10\%$), 这是和一般认为的金属中电子运动行为相吻合的, 即内层电子与自由原子中的电子差别不大, 基本上具有自由原子中电子的运动特征, 而价层电子参与电子共有化运动, 与自由原子中的电子有较大的差别.

表 17-6　Ni 原子 Slater 基组 ζ_{a} 与金属态基组 ζ_{m} 的比较

	1s	2sp	3sp	3d	4sp
ζ_{a}	27.46	11.56	4.76	4.16	1.43
ζ_{m}	27.45	11.44	4.25	3.61	1.84

表 17-7 列出了 Ni 原子修正前后 UHF/STO-3G 计算所得的总能以及价轨道的能级. ζ_{m} 虽然给出较高的总能量, 但 ζ_{m} 给出"比 ζ_{a} 的计算结果更合理的价轨道能级分布. 特别地, ζ_{m} 计算所得的最高占据轨道能级在 5eV 左右, 与金属镍功函

一致. 合理的价轨道能级分布是使 "M—L" 最小簇计算能合理地描述 "L/M" 化学吸附体系的重要条件之一. 金属态基组的使用使得 M 成为一个金属态原子而不是一个自由原子, 大块固体中近邻原子的影响被引入了基组.

表 17-7 Ni 原子 ζ_a, ζ_mUHF/STO-3G 计算结果比较

		10	11	12	13	14	15	16
α	ζ_a	−0.2269	−0.1006	−0.1006	−0.0419	−0.0419	−0.0419	0.1419*
	ζ_m	−0.5902	−0.5902	−0.5392	−0.5392	−0.5392	−0.1879	0.3167*
β	ζ_a	−0.2243	0.0470	0.0470	0.0470	0.1464*		
	ζ_m	−0.4626	−0.4626	−0.4626	−0.1771	0.3279*		
E_{tot}	ζ_a	−1489.866 54						
	ζ_m	−1487.406 12						

注: 标注 * 的是最低空轨道. α 和 β 轨道能级以及总能量 (E_{tot}) 的单位为 a.u..

表 17-8 是金属态 Ni—CO 簇计算结果与文献中 CO 吸附的一些著名研究结果的比较. 一般来说, 原子簇模型由于不够大, 低估了与大块固体本体能带有关的弛豫迁移, 计算出来的电离能一般都比实验值大. 所以 Bagus 虽然采用大基组, 但由于其簇太小, 与真实固体差别大, 计算所得的弛豫迁移太小, 电离能比实验值大. Goddard 虽然采用 Ni_{14} 簇进行计算, 但由于采用了包括了 $3d^9$ 组态球谐平均的赝势, 无法合理地描述吸附过程中金属的 d 电子的变化, 所以计算得到的弛豫迁移仍偏小, 所得电离能偏高. 比较我们由金属态基组 ζ_m 和自由原子基组 ζ_a 的计算结果, I_a 比实验值高很多, 与 Bagus 及 Goddard 等的结果相似, 而 I_m 却与实验值符合得很好. 显然, 金属态基组 ζ_m 的使用, 使得 M 表现得像一个表面原子.

表 17-8 吸附后 CO 价轨道结合能及 Ni—C 间距得计算值与实验值的比较

	Ni—CO Xu X UHF/STO-3G		Ni—CO Bagus PS HF/大基组	Ni—CO Messmer RP GVB-CI	Ni_{14}—CO Goddard WA GVB(2/4)/DZ 基组	实验值
	I_m	I_a	$I_{弛豫}$		$I_{弛豫}$	
4σ/eV	16.43	20.75	21.0	—	19.51	16.6
1π/eV	13.35	15.52	16.0	—	14.95	13.6
5σ/eV	12.33	16.14	16.4	—	15.78	12.3
Re(Ni—C)/Å	1.84	2.03	2.07	1.524	1.94	1.80±0.1

Ni—C 之间平衡距离的长短是 Ni 电子性质的另一表征. 对于金属态基组, 由于考虑到金属中的电子既有在原子内部的运动, 又有原子间共有化运动, 4s 轨道不再那么弥散, 3d 轨道不再那么收缩, 其轨道径向分布更接近于大块固体中表面原子的真实情况, 所以以 ζ_m 为基组的金属态 Ni—CO 计算给出了和实验值一致的 Ni—C 平衡距离, 其他更高等级的计算给出 Ni—C 或太长, 或太短. Bagus 的计算对应于 Ni(d^8s^2) 组态, Messmer 的计算对应于 Ni(d^{10}), Goddard 的计算对应于 Ni(d^9s^1), 而

大块金属镍的电子组态为 $d^{9.45}s^{0.55}$.

表 17-9 总结了 M—CO 簇以原子态 ζ_a 和金属态 ζ_m 基组计算 CO 导出轨道的电离能 (IP), 并与 CO/M 吸附体系的紫外光电子能谱 (UPS) 实验值比较. 由表 17-9 可知, 金属态 ζ_m 基组的计算值与实验值符合得很好. CO 的 1π 和 4σ 导出轨道的能差大小被认为可与吸附后 CO 的解离趋势相关联, 即 $\Delta|4\sigma-1\pi|$ 越大, CO 的解离趋势越大. 比较 Fe—CO 和 Ni—CO 的 $\Delta|4\sigma-1\pi|$ 的计算值, ζ_m 给出 Fe(5.25)>Ni(3.08); 而 ζ_a 给出相反的结果 Fe(3.40)<Ni(5.28). 实验中观察到 CO 在 Fe 表面解离式吸附, 而在 Ni 表面缔合式吸附. 所以, 金属态 ζ_m 的计算结果与实验相符.

表 17-9　M—CO 簇 CO 导出轨道电离能的计算值与 CO/M 吸附体系 UPS 实验值的比较 (单位：eV)

CO 导出轨道	Fe—CO		CO/Fe	Co—CO		CO/Co	Ni—CO		CO/Ni
	ζ_a	ζ_m	实验值	ζ_a	ζ_m	实验值	ζ_a	ζ_m	实验值
4σ	20.48	18.43	17.3	21.99	16.68	16.7	20.75	16.43	16.6
1π	17.08	13.18	13.2	16.46	13.10	13.2	15.52	13.35	13.6
5σ	16.78	14.88	14.4	18.27	12.70	13.8	16.14	12.33	12.3
$\Delta(4\sigma-1\pi)$	3.40	5.25	4.1	5.53	3.58	3.5	5.23	3.08	3.0
$\Delta(5\sigma-1\pi)$	0.30	1.7	1.2	1.81	0.40	0.60	0.62	1.02	1.3

17.3.5　浸入吸附簇模型[27~29]

当一个小金属簇从表面 “挖” 出来后, 孤立的簇不能和大块金属本体传递电子和自旋; 而对于不少化学吸附体系, 这种电子的传递是十分重要的, 为此, Nakatsuji 等[27]提出了浸入吸附簇模型 (dipped adcluster model, DAM)(图 17-10).

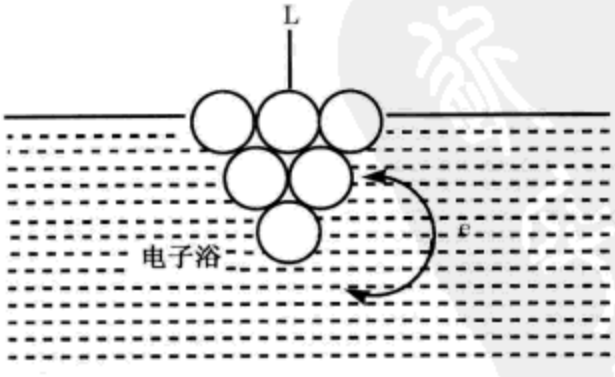


图 17-10　浸入吸附簇模型：M_n—L 簇被浸入在大块金属的电子浴中, M_n—L 簇与电子浴间电子的交换由化学势的平衡所决定

DAM 的思想是将 M_n—L 吸附簇浸入大块金属的电子浴中, M_n—L 簇与电子浴间电子的交换由化学势的平衡所决定：

$$-\frac{\partial E(n)}{\partial n} \geqslant \mu \tag{17.28}$$

式中：$E(n)$ 为吸附簇的能量; n 为由金属本底流向簇体的电荷量;$-\dfrac{\partial E(n)}{\partial n}$ 为吸附簇的化学势, 而 μ 代表金属本底的化学势. 当电子由簇体流向金属本底时, 式 (17.28) 中的 n 用 $-n$ 代替. 由于吸附簇是一个开放体系, n 可以不必是一个整数. 同样, $E(n)$ 曲线也不必是 n 的单调函数.

假定簇体有 m 个活性轨道参与大块金属本底间的电子交换, 这些活性轨道是簇体的最高占据轨道 HOMO、最低空轨道 LUMO 或单占据的分子轨道 SOMO 等. 簇体其余轨道或双占据或全空. 电子占据 m 个活性轨道时可以有两种自旋排布方式：一是高自旋耦合, 即电子以尽可能高的总自旋分布于活性轨道; 二是低自旋耦合, 即电子尽可能配对以尽可能低的总自旋进行排布. 如果吸附簇中有 x 个电子分布于 m 个活性轨道, 则在无简并轨道存在的情况下, 体系的零级总能量为

$$E^{(0)} = 2\sum_{k} H_k + \sum_{k,l}(2J_{kl} - K_{kl}) + x\sum_{k}(2J_{km} - K_{km}) + xH_m + Q \tag{17.29}$$

式中：H_k、J_{kl} 和 K_{kl} 分别为芯电子哈密顿、Coulomb 排斥积分和交换积分.

对于高自旋耦合情况：

$$Q = \|x - 1\| J_{\mathrm{mm}} \tag{17.30}$$

对于低自旋耦合情况：

$$Q = (x/2)^2 J_{\mathrm{mm}} \tag{17.31}$$

如果 $x < 1$, $\|x-1\| = 0$; 如果 $1 \leqslant x \leqslant 2$, $\|x-1\| = (x-1)$; 如果 $x > 2$, $\|x-1\| = 1$. 显然, 高自旋耦合对应于较低的簇体能量, 但具体选择高自旋耦合方案或低自旋耦合方案由大块金属本底及簇体与本底之间相互作用的本质决定.

如图 17-11 所示, 当一个原子 A 吸附于 $\boldsymbol{a}$ 位置, 吸附后带 q 电量. 该吸附原子 A 会在金属表面诱导出一个反号电荷. 在表面 $\boldsymbol{x}(x, y, 0)$ 位置, 诱导电荷密度为

$$\sigma(\boldsymbol{x}) = -\frac{q|\boldsymbol{a} - \boldsymbol{a}'|}{4\pi|\boldsymbol{a} - \boldsymbol{x}|^3} \tag{17.32}$$

式中：$\boldsymbol{a}'$ 为吸附原子 A 镜像电荷的位置向量. 因此, 电荷量 q 与其诱导电荷密度 $\sigma(\boldsymbol{x})$ 之间的相互作用能为

$$E_{\mathrm{if}} = \iint_{xy}^{\mathrm{surface}} \frac{\sigma(\boldsymbol{x})q}{2|a - \boldsymbol{x}|}\mathrm{d}x\mathrm{d}y = -\frac{q^2}{2|\boldsymbol{a}' - \boldsymbol{a}|} \tag{17.33}$$

由于 $E^{(0)}$ 的量子化学计算已包含了吸附簇体内的静电相互作用 (E_{in}), 所以镜像校正部分必须扣除所有的位于吸附簇内的 $\boldsymbol{x}$ 点.

$$E^{(1)} = E_{\text{if}} - E_{\text{in}} \tag{17.34}$$

因此 DAM 的总能量为

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} \tag{17.35}$$

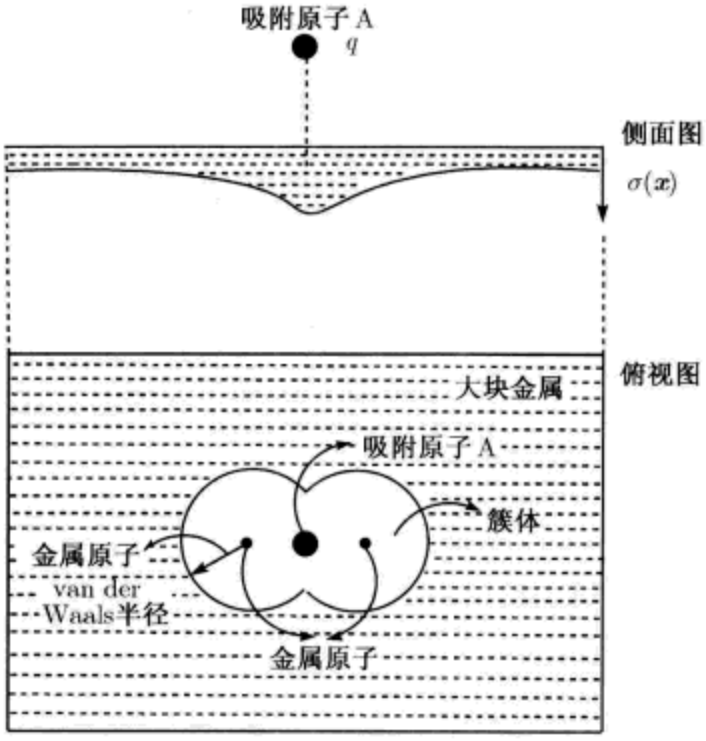
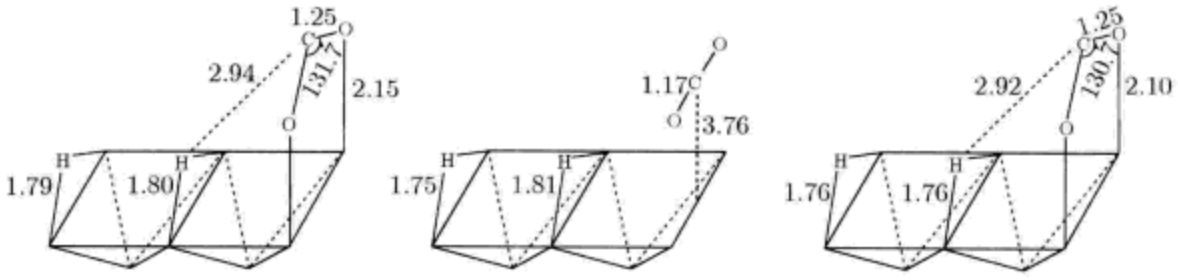


图 17-11　吸附原子 A(带电量 q) 与其在金属表面诱导电荷密度 $\sigma(\boldsymbol{x})$ 之间的相互作用. 簇体区域由金属原子的 van der Waals 半径估算

图 17-12 总结了 CO_2 和氢原子在 Cu(100) 表面上共吸附的簇模型研究[28]. (a) 是 DAM($x = 1$) 的计算结果, 而 (b) 和 (c) 是传统的簇模型 ($x = 0$) 的计算结果. DAM 表明, CO_2 弯曲式地吸附于铜表面, 吸附过程中伴随着一个电子由大块金属流向 CO_2 的 π^* 轨道, 吸附过程放热 17.4 kcal/mol. 实验中虽然无 CO_2 和 H 原子共吸附的吸附热值的测定, 但据报道, CO_2 在清洁 Cu(100) 面上物理吸附的吸附热为 6.7 kcal/mol; 在多晶铜表面化学吸附热为 14.3 kcal/mol.

与之相反, 传统的簇模型预示着 CO_2 和 H 原子共吸附是不稳定的体系 (吸热 10.2 kcal/mol), CO_2 保持与气相一样的几何构型即直线形, 并远离铜表面. 如果一个电子由铜簇体转移到 CO_2 的 π^* 轨道, 也可以优化得到一个弯曲型吸附的 CO_2, 但此构型的生成需吸热 33.8 kcal/mol. 由此可见, CO_2 吸附过程中电子的转移是十分重要的, 中性的小簇不足以描述这种电子转移, 但随着簇的不断增大, 簇越来越接近于表面, DAM 退化成传统的簇模型 (即 $x = 0$).

Nakatsuji 等[29]还研究了 NO 在 Pt(111) 上不同表面位的吸附, 见图 17-13, 并对比了 DAM 方法和中性簇模型的计算结果 (表 17-10).



	(a)	(b)	(c)
CO_2上的净电荷	−0.76	−0.20	−0.78
吸附热 E_{ad} /(kcal/mol)	−17.4	+10.2	+33.8

图 17-12 CO_2 和氢原子在 Cu(100) 表面上共吸附的簇模型研究. $E_{ad} < 0$ 为放热; $E_{ad} > 0$ 为吸热. (a) DAM($x = 1$); (b) 和 (c) 为传统的簇模型 ($x = 0$)

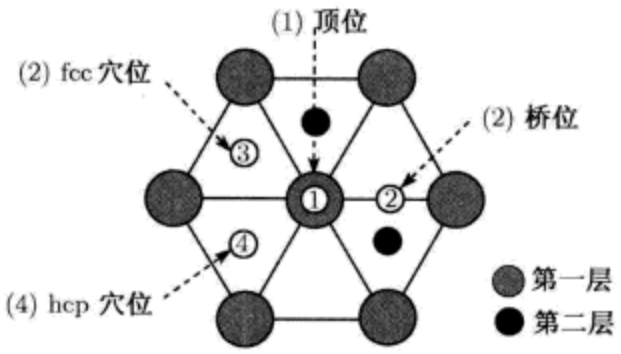


图 17-13 Pt(111) 上 4 种可能的吸附位: (1) 顶位 (on-top); (2) 桥位 (2-fold bridge); (3) fcc 穴位 (fcc hollow); (4) hcp 穴位 (hcp hollow)

表 17-10 Pt_{10}(7,3) 簇下 DAM 和中性簇模型 (CM) 不同位点的 NO 吸附能

吸附位		顶位		桥位		fcc 穴位		hcp 穴位	
		DAM	CM	DAM	CM	DAM	CM	DAM	CM
E_{ads}/eV[1)]	计算值	0.37	−1.41	0.50	−1.31	1.25	−1.53	1.26	−1.60
	实验值					1.29		1.29	
ν_{NO}/cm^{-1}	计算值	1706	1752	1626	1689	1482	1536	1475	1484
	实验值	1700~1725				1476~1516			

注: $E_{ads} = E(Pt_n) + E(NO) - E(Pt_nNO)$.

实验中, NO 在 Pt(111) 表面可以形成稳定的化学吸附 (E_{ads}=1.29 eV), 而中性簇模型所预测的结合能则均为负值, 即 NO 和表面是排斥的, 且在实验中发现 NO 倾向于吸附在三重穴位, 而中性簇模型计算却显示穴位和 NO 的排斥更强. 这表明, 简单采用中性的簇模型描述小分子的化学吸附可能在定性上都是不正确的. 另外, DAM 的计算所预测的 fcc 和 hcp 穴位吸附能分别为 1.25eV 和 1.26eV, N—O 振动

频率为 1482cm^{-1} 和 1475cm^{-1} 均与实验值相吻合. 此外, DAM 优化得到的 N—O 键长为 1.23Å, 与实验值 1.24Å也相符得很好. 近来, Aizawa 等[30] 采用周期性平面波的方法考察了 NO 在 Pt(111) 的吸附, 同样也发现当覆盖度较低时 ($\theta = 0.25$), NO 优先吸附在 fcc 穴位, 支持了 DAM 模型的结果.

17.3.6　CO 在过渡金属表面的吸附——不同模型方法的对比

随着计算机技术和理论方法的快速发展, 催化模拟已经能处理更大的体系, 如含几十个金属的簇或单胞. 值得注意的是, 周期性模型由于采用周期性的边界条件, 且能较合理地描述能带结构, 引起了越来越广泛的关注. 而金属簇模型的发展则相对较慢, 如何合理地选簇, 以及如何考虑大块金属本底的影响, 是簇模型方法发展的关键. 下面我们将以 CO 在过渡金属表面吸附为例, 简要评述簇模型和周期性方法在金属表面反应的表现, 并与实验相对照.

CO 的化学吸附是表面和催化研究中的一个重要课题. 一方面, CO 和过渡金属间的成键模式, 即 5σ 对金属空轨道的给予及金属 d 电子对 $2\pi^*$ 空轨道的反馈, 早已是教科书上的范例. 而且 CO 的吸附也多种多样, 它可吸附在各种表面位上, 如顶位、桥位或穴位, 且其吸附模式也分为垂直式 C 端吸附或倾斜式甚至平躺式的侧基吸附. 另一方面, CO 参与的重要表面过程也不胜枚举, 如甲醇合成、水气变换、F-T 合成、羰基化反应等.

Fe 基催化剂是 F-T 合成重要的催化体系. 对于 CO 在 Fe(100) 面上的吸附, 实验中已有较为详尽的研究. TPD 研究表明, CO 有三种的分子吸附态, 分别为 α_1、α_2 和 α_3, 据估算相应的吸附热分别为 16~18 kcal/mol、22~25 kcal/mol 和 32~36 kcal/mol. Moon 等[31] 的研究表明, α_3 具有 "反常" 的 C—O 伸缩振动频率 (1210~1260 cm^{-1}), 而 α_1 和 α_2 相应的频率分别为 2020~2070 cm^{-1} 和 1900~2055 cm^{-1}, 且均随覆盖度增加而红移. NEXAFS 实验显示, 在 α_3 吸附态中 CO 分子轴和表面法线间具有明显的倾角 (45°±10° 或 54.7°), XPD 也证实了这一点 (55°±2°). 根据实验, Moon 等推测 α_3 为四重位上斜式吸附, 而 α_1 和 α_2 分别对应为顶位和桥位的垂直式吸附. 相应地, 理论上对于该体系也有较多的报道, 列于表 17-11 中.

早期, 应用半经验的 ASED-MO 方法, Mehandru 等采用簇模型研究了 Fe(100) 面上 CO 的吸附, 但得到的吸附热 (68.95 kcal/mol) 比实验值高得多. 而 Pavao 等[33] 用从头算 HF 方法研究了 CO 在 Fe_5(4, 1) 小簇上 [这已是当时能计算的最大的簇 (1991 年)] 的吸附情况, 他们考虑了 CO 和 Fe 表面的 5 种可能的吸附构型, 发现倾斜式吸附态下 (即 α_3), Fe 可向 CO 反馈较多的电子 (0.5e), 解释了 CO 的振动频率明显降低的原因, 并认为 α_3 态是 CO 解离的前驱体.

Nayak 等[34] 同时用簇模型和平板模型考察了 CO 在 Fe(100) 表面的吸附.

表 17-11 CO 在 Fe(100) 表面分子吸附的理论和实验研究

作者	模型与方法	吸附位	θ	R_{Fe-C}/Å	R_{C-O}/Å	ν_{C-O}/cm^{-1}	ϕ/(°)	ΔE_{ads}/(kcal/mol)
Mehandru 等[32]	簇模型 Fe_{21} ASED-MO							68.95
Nayak 等[34]	簇模型 Fe_{22} PW91/DNP	顶位		1.82	1.19	1888	0.0	32.3
		桥位		2.12	1.21	1693	0.0	24.7
		穴位		1.90	1.32		54.0	37.4
	五层平板模型 PBE/FLAPW	顶位		1.82	1.17		0.0	
		桥位		1.95	1.18		0.0	
		穴位		1.98	1.30		54.0	
Belosludov 等[35a]	簇模型 Fe_6 BPW91	顶位						30.61
Sorescu 等[35b]	六层平板模型 PW91	自由态 CO			1.1453	2174		
		顶位	0.25	1.782	1.177	1887	0.0	34.1
			0.5	1.811	1.172		0.0	33.4
		桥位	0.25	1.807	1.193	1784	31.7	34.8
			0.5	1.861	1.186		25.0	30.9
		斜式桥位	0.25	1.957	1.196		0.0	32.9
			0.5	1.973	1.189		0.0	26.0
		穴位	0.25	1.970	1.322	1246	50.2	46.7
			0.5	1.992	1.319		50.1	48.1
		穴位 (vert)	0.25	2.140	1.255		0.0	36.7
Bromfield 等[36]	四层平板模型 PW91	顶位	0.25		1.178	1921		43.8
			0.5		1.173	1988		40.8
			1.0		1.161	1932		31.8
		桥位	0.25		1.197	1734		41.3
			0.5		1.187	1878		39.0
			1.0		1.175	1932		30.9
		穴位	0.25		1.253	1445		45.9
			0.5		1.249	1476		44.3
			1.0		1.219	1659		33.9
		斜式四重位	0.25		1.32	1158	51.0	59.0
			0.5		1.316	1200	43.3	55.6
实验值[31]		孤立分子			1.1283	2143		
		顶位				2070		16~18
		桥位				2020		22~25
		穴位				1210	45 ± 10 55 ± 2 54.7	32~36

平板模型选取了 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 的超胞, 层数为 5, 真空层厚度为 12.5Å, 采用了 PBE/FLAPW 方法, 簇模型选取了四层 22 个 Fe 原子, 并采用了 PW91/DNP 方法. 计算表明, 对于 CO 吸附, 簇模型方法和平板模型优化得到的几何构型相差不大. 而对于吸附热, 平板模型无法给出可靠的结果, 作者认为此时的误差无法很好地抵消; 而簇模型得到的吸附能为 37.4 kcal/mol, 与实验值一致.

Belosludov 等[35]用 Fe_6(1,4,1) 簇研究了 CO 的顶位吸附. 他们发现不同的总自旋下, CO 吸附热相差较大. 在 BPW91 级别下, 体系总自旋为 9 和 10 时, CO 吸附热分别为 30.61 kcal/mol 和 14.91 kcal/mol. 再一次表明, 合理的自旋多重度是簇–表面类比的关键之一.

最近, Bromfield 等[36]用平板模型研究了不同覆盖度下 CO 在 Fe(100) 表面的吸附与解离, 选取了 P(2×2)、c(2×2) 和 P(1×1) 超胞分别模拟覆盖度为 0.25、0.5 和 1.0 时的吸附情况. 他们认为, CO 在 Fe(100) 表面上的最佳吸附位与覆盖度有很大的关系：低覆盖度时 ($\theta = 0.25$)CO 四重位斜式吸附是最稳定的, 吸附能为 59.1 kcal/mol, 理论计算得到的倾斜角为 51.0°, CO 键长变为 1.320Å, 表明 CO 的三重键已被明显削弱. 当覆盖度为 0.5 时, CO 四重位斜式吸附还是最稳定的, 而当覆盖度增加至 1.0 时, 顶位、桥式位和四重位的吸附都有可能, 因为它们的吸附能很接近. 由此可知, 不同的覆盖度下发生吸附的位点和吸附能都可能有很大的变化, 在进行理论模拟时, 这是一个重要的因素. 平板模型与簇模型相比, 可以更方便地研究不同覆盖度的影响.

CO 在 Pt(111) 表面的吸附是另一个被广泛研究同时也是一个饱受争议的实例. 实验中, Somorjai 等[43]用 LEED(low-energy electron diffraction, 低能电子衍射) 考察了 c(4×2)-CO/Pt(111) 时的情况. 他们发现, 150K 下 CO 吸附在顶位和桥位. Blackman 等[44]用 LEED 实验得到 1/3ML 时, 160K 下 (88%±5%) 的 CO 吸附在顶位, 另外有 (12%±5%) 的 CO 吸附在桥位. Ibach 等[45]和 Steininger 等[46]通过 LEED、EELS(electron energy loss spectrometer, 电子能耗谱仪) 实验发现, 低覆盖度下 CO 吸附在顶位, 而在饱和条件下 (高覆盖度下)CO 则倾向于一半吸附在顶位, 一半吸附在桥位. Schweizer 等[47]使用红外光谱方法构建了 CO/Pt 体系的势能面, 外推到零覆盖度时, 顶位吸附能比桥位高 1.4 kcal/mol, 然而他们并没有观测到三重穴位的吸附. Bocquet 等[48]用理论方法模拟 STM 结果. 他们认为, CO 只吸附在顶位和桥位, 并没有吸附在三重穴位. 综上所述, 低能电子衍射、振动光谱和扫描探针显微镜等实验都认为 CO 在 Pt 的顶位吸附是最佳吸附, 吸附能为 34.6 kcal/mol, 振动频率为 2100 cm^{-1}. 表 17-12 列出了近年的理论和实验研究结果.

Curulla 等[39]用 Pt_{25}(14,8,3) 簇模型, B3LYP/ECP 方法模拟了 Pt(111) 表面 CO 吸附, 计算得到的顶位吸附能为 26.3 kcal/mol, 频率为 2098 cm^{-1}, 这与实验值比较接近. 而 Gil 等[40]对 CO 在 Pt(111) 表面的吸附进行了广泛而深入的研究.

他们考察了不同的方法、不同的模型、不同覆盖度下 top 和 fcc 位的吸附情况, 计算结果都表明 CO 更倾向于 fcc 吸附, 这与实验结果矛盾. 同样的结论也可以由 Feibelman 等[50]的工作得出. 具体结果如表 17-12 所示. 而最近的研究表明, 如考虑到相对论效应和自旋–轨道校正[41]或校正交换–相关项 (XC)[42] 的方法, 计算结果即可与实验值相符.

表 17-12 CO 在 Pt(111) 表面分子吸附的理论和实验研究结果

作者	模型与方法	吸附位	θ	R_{Pt-C}/Å	R_{C-O}/Å	ν_{C-O}/cm^{-1}	与顶位比较[1] E/(kcal/mol)	ΔE_{ads}/(kcal/mol)
Morikawa 等[37]	六层平板模型 PW91	三重穴位		1.85	1.15			37.8
Hammer 等[38]	六层平板模型 GGA 簇模型	顶位						33.5
Curulla 等[39]	Pt_{25}(14,8,3) B3LYP/ ECP	顶位		1.907	1.152	2098		26.3
		桥位		2.003	1.184	1860	20.6	5.7
Gil 等[40]	簇模型 Pt_{18} B3LYP/ GTO-dζ	顶位			1.149			32.8
		Fcc			1.185		−0.9	33.7
	簇模型 Pt_{18} PW91/ PW(7Å)	顶位			1.157			38.8
		Fcc			1.195		−8.0	46.8
	簇模型 Pt_{52} PW91/ PW(7Å)	顶位			1.156			30.5
		Fcc			1.193		−3.2	33.7
	八层平板模型 PW91	顶位	0.33		1.153			33.7
		Fcc	0.33		1.188		−2.8	36.5
	四层平板模型 PW91	顶位	0.11		1.155			32.3
		Fcc	0.11		1.190		−2.8	35.1
Olsen 等[41]	平板模型 BP/QZMP Scalar relativistic	顶位		1.867	1.148			
		桥位		1.518	1.169		0.9	
		Fcc		1.428	1.180		0.8	
	平板模型 BP/QZMP Spin orbit correct	顶位						
		桥位					1.6	
		Fcc					1.6	

续表

作者	模型与方法	吸附位	θ	R_{Pt-C}/Å	R_{C-O}/Å	ν_{C-O}/cm^{-1}	与顶位比较[1] E/(kcal/mol)	ΔE_{ads}/(kcal/mol)
Feibelman 等[50]	平板模型 PW91/usPP	顶位	0.33					
		Fcc	0.33				−5.3	
	平板模型 PW91/FP-LAPW	顶位	0.33					
		Fcc	0.33				−2.3	
	平板模型 PW91/usPP	顶位	0.25					
		Fcc	0.25				−5.3	
	平板模型 PBE/USP	顶位	0.25					
		Fcc	0.25				−5.5	
实验值[46~49]		孤立分子			1.1283	2143		
		顶位				2100		34.6
		桥位				1845		
		Fcc				1750		

1) 正值表示比顶位 (top) 的吸附能小.

由此可见, 合理地选择模型和算法可以较好地描述分子的吸附构型和吸附热. 应该指出的是, 在实际应用中, 簇模型方法和周期性方法是相辅相成的, 各有优缺点. 在解决催化过程的实际问题中应将二者有机地结合起来, 相互映证.

17.4　金属氧化物簇模型方法

17.4.1　选簇的三个基本原则

金属氧化物、复氧化物是现代化学工业中有广泛应用的多相催化剂, 广泛用于选择氧化、NO_x 分解和固体燃料电池等领域. 和金属相比, 金属氧化物的结构更为复杂. 这时氧化物可呈现离子态, 如 MgO; 或者共价态, 如 SiO_2; 还有许多氧化物介于两者之间, 如 ZnO. 实际上, 尽管各种金属氧化物固体具有不同的晶体结构和不同的电子性质, 但都必须遵守一些最为基本的准则：整个晶体保持电中性 (电中性原则)、晶体组成符合表观化学式 (化学配比原则)、晶体内原子排列遵循一定的配位化学规律 (配位原则) 等[51~54].

电中性原则是十分重要的. 文献中经常见到使用带电的模型簇来描述固体氧化物的一些性质[55], 但这些模型在处理化学吸附和表面反应的时候效果不佳. 究其原因, 主要有下面两个方面的因素: ① 轨道因素, 根据前线轨道理论, 只有当两个基团之间存在能量合适、对称性匹配的前线轨道时, 才有可能形成一定的共价键. 因此, 一个表面簇模型首先必须给出合理的表面原子能级分布, 才能给出合理的电离能与结合能的描述, 这样才有可能合理地描述固体表面吸附及表面反应过程. 而一个带电簇往往不能给出合理的前线轨道描述. ② 静电因素, 带负电的簇模型总是倾向于把电子转移给吸附质分子, 而带正电的簇则倾向于从吸附质上夺取电子, 人为地引入了本不存在的和吸附质之间的静电相互作用[53,56].

那么如何构造中性簇模型呢? 最为简单的方法是选择一个符合晶体表观化学配比的簇模型, 因为一个符合化学配比原则的簇模型自然满足电中性原则, 而且同时又蕴含了晶体中各组分间的各种微观化学配比 (包括电子数、原子轨道等方面), 应能更好地反映晶体在电子数、原子轨道等方面的微观化学配比. 对于中心金属可变价的氧化物来说, 化学配比原则尤为重要. 显然, 我们不宜取一个 Mo : O=1 : 2 的簇来模拟 $Mo^{VI}O_3$ 的反应, 因为前者中 Mo 的表观化合价仅为 +4 价.

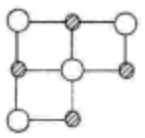
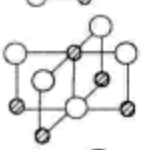
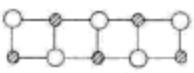
那么, 是不是任意一个满足化学配比原则的中性簇模型都能有效地描述固体及其表面位的电子性质呢? 答案显然是否定的. 晶体内原子的堆积方式决定了晶体内原子的配位环境, 这种配位环境自然决定了晶体原子的电子态. 从微观尺度上看, 晶体在三维空间无限延展, 由于晶体的平移对称性, 从晶体中简单切取的裸簇模型其边界原子的配位数必然低于晶体中的体相原子. 边界原子上的悬空键是簇模型边界效应的来源. 悬空键的定域程度、稳定性以及悬空键数目的多少等决定了簇模型边界效应的大小. 只有当簇模型边界效应可以忽略时, 小簇模型才有可能较好地趋于大块固体[51~54]. 因此, 如何对固体进行合理切取, 得到边界效应极小化的簇模型就成为簇模型方法成功的一个关键步骤. 这构成了选簇原则中的配位数原则. 配位数原则可以简单地表述为: ① 簇模型中边界原子的配位数尽可能多; ② 尽可能多地保留边界原子上较强的配位键; ③ 尽可能地保持化学上感兴趣的表面原子的配位数与固体表面真实情况一致.

下面以 MgO 的簇模型的选取为例. 我们定义 $(MgO)_x$ 簇的悬空键总量为 N_d, $\beta_d = N_d/2x$ 为簇模型中每个原子的平均悬空键数. 同理, 定义 $N_a(\beta_a = N_a/2x)$ 为最近邻缺失总数 (平均数); 定义了 $N_c(\beta_c = N_c/2x)$, N_c 是簇原子总的配位数, β_c 是每个原子的平均配位数. 我们认为, 拥有最小 N_d 和 N_a 或者最大 N_c 的簇是最稳定的簇, 而簇模型边界效应小即可较好地模拟大块固体.

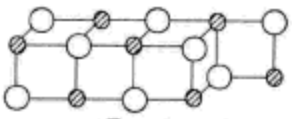
表 17-13 给出的是一系列满足化学配比的 $(MgO)_x(x = 1 \sim 16)$ 的几何构型. 每个簇的拓扑参数在表 17-13 中也已给出. 表 17-13 也给出了 RHF 方法计算得到的吸附能. 对于给定的 x 来说, 由 N_c、N_d 的值预测 (2b)(3c)(4d)(5d)(6c)(8b, 8c)(9b)(10c,

10d)(12b)(16a) 是最稳定的簇. HF 计算也给出同样的结论. 从图 17-14 中可以看到, 在 MgO 簇中, 吸附能的变化趋势可由 β_d、β_a、β_c 的变化趋势重现. 因此, 我们知道 N_d、N_a、N_c 可以预测同样大小的簇的相对稳定性, 而 β_d, β_a, β_c 可以预测不同大小的簇的相对稳定性. 类似地, 对 ZnO 和 NaCl 簇研究也证实了拓扑指数在簇模型中的有效性.

表 17-13　$(MgO)_x$ 簇限制性 HF 计算的结果[51] (同样大小但形状不同的簇用字母标出)

X	簇 1)	Sym	N_c	β_c	N_d	β_d	N_a	β_a	E_c/eV 2)
1a		$C_{\infty V}$	2	1.0	10	5.0	10	5.0	−2.21
2 a		$C_{\infty V}$	6	1.5	18	4.5	18	4.5	−0.99
2 b		D_{2h}	8	2.0	16	4.0	16	4.0	0.66
3 a		$C_{\infty V}$	10	1.67	26	4.33	26	4.33	−0.12
3 b		C_S	12	2.0	24	4.0	22	3.67	0.04
3 c		C_{2V}	14	2.33	22	3.67	22	3.67	1.73
4 a		C_{2V}	20	2.5	28	3.5	27	3.38	1.64
4 b		C_{2V}	20	2.5	28	3.5	27	3.38	1.69
4 c		C_{2h}	20	2.5	28	3.5	28	3.5	2.37
4 d		T_d	24	3.0	24	3.0	24	3.0	3.11
5 a		C_{4V}	26	2.6	34	3.4	26	2.6	0.32
5 b		C_{4V}	26	2.6	34	3.4	30	3.0	1.16
5 c		C_1	30	3.0	30	3.0	28	2.8	2.69
5 d		C_{2V}	26	2.6	34	3.4	34	3.4	2.73
6 a		C_{4V}	30	2.5	42	3.5	26	2.17	−0.61

续表

X	簇 [1)]	Sym	N_c	β_c	N_d	β_d	N_a	β_a	E_c/eV [2)]
6 b		C_{2h}	32	2.67	40	3.33	40	3.33	2.98
6 c		D_{2h}	40	3.33	32	2.67	32	2.67	3.83
7 a		C_S	46	3.29	38	2.71	34	2.43	3.06
7 b		C_1	46	3.29	38	2.71	36	2.57	3.49
8 a		C_S	52	3.25	44	2.75	40	2.5	3.13
8 b		C_S	56	3.5	40	2.5	38	2.38	3.86
8 c		D_{2d}	56	3.5	40	2.5	40	2.5	4.21
9 a		C_1	62	3.44	46	2.56	44	2.44	3.86
9 b		C_{4V}	66	3.67	42	2.33	42	2.33	4.43
10 a		C_2	68	3.4	52	2.6	48	2.4	3.59
10 b		C_2	72	3.6	48	2.4	44	2.2	3.89
10 c		C_1	72	3.6	48	2.4	46	2.3	4.20
10 d		D_{2h}	72	3.6	48	2.4	48	2.4	4.44
11 a		C_1	80	3.64	52	2.36	50	2.08	4.34

续表

X	簇 [1]	Sym	N_c	β_c	N_d	β_d	N_a	β_a	E_c/eV [2]
12 a		C_S	80	3.64	52	2.36	50	2.08	4.41
12 b		D_{2d}	88	3.67	56	2.33	56	2.33	4.59
12 c		C_{2h}	92	3.83	52	2.17	52	2.17	4.76
13 a		C_S	98	3.77	58	2.23	54	2.08	4.27
13 b		C_S	98	3.77	58	2.23	54	2.08	4.28
14 a		C_2	108	3.86	60	2.14	56	2.0	4.44
14 b		C_1	108	3.86	60	2.14	58	2.07	4.64
14 c		C_1	108	3.86	60	2.14	58	2.07	4.68
15 a		C_S	118	3.93	62	2.07	60	2.14	4.75
15 b		C_{2V}	118	3.93	62	2.07	62	2.07	4.95
16 a		D_{2d}	128	4.0	64	2.0	64	2.0	5.05

1) ◍: Mg; ○: O.

2) $E_c = E(\mathrm{MgO}) - E[(\mathrm{MgO})_x/x]$, 其中 $E(\mathrm{MgO})$ 是 $\mathrm{Mg}(^1\mathrm{S})$ 和 $\mathrm{O}(^3\mathrm{P})$ 的 HF 总能量; $[E[(\mathrm{MgO})_x/x]$ 是 $(\mathrm{MgO})_x$ 簇的总能量除以簇的大小 (x) 的值.

注：限制性 HF 算法/CEP-31G 基组, Gaussian94 程序包[57].

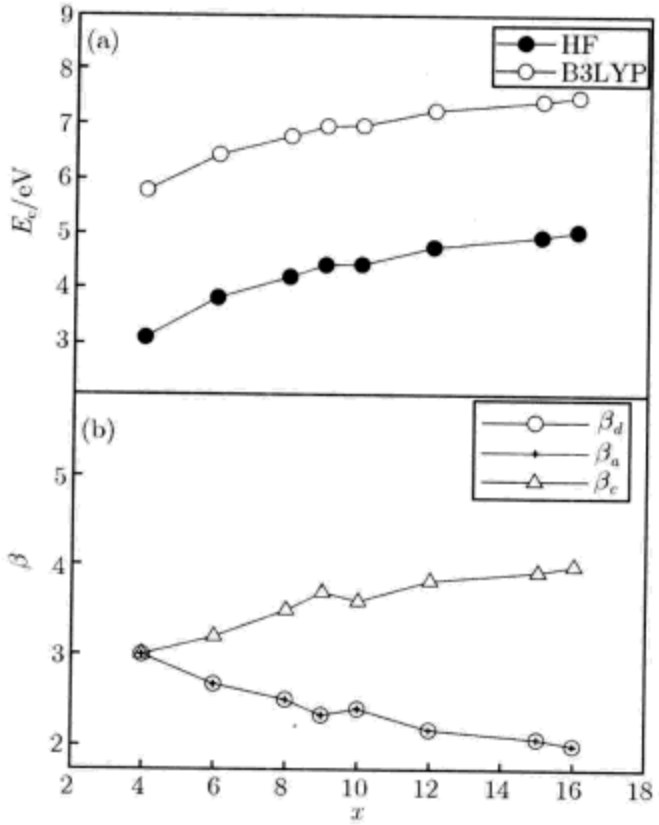


图 17-14 $(MgO)_x$ (x=4, 6, 8, 9, 10, 12, 15, 16) 立方簇性质的尺度变化图. (a) HF 和 B3LYP 方法下吸附能的收敛性质图. (b) 拓扑参数 β_c、β_d、β_a 与簇大小 (x) 的函数关系图[51]

17.4.2 SPC 嵌入模型

为了得到一个合理的金属氧化物簇模型, 我们必须考虑体相对簇表面的影响. 忽略簇和环境之间的电子交换作用, 此时系统的总能量可以表示为[51,58,59]

$$E = \left\langle \Phi_C \left| \sum_{i\in C} T_i - \sum_{i\in C}\sum_{a\in C} \frac{Z_a}{r_{ia}} - \sum_{i\in C}\sum_{p\in S} \frac{Q_p}{r_{ip}} + \sum_{i>j\in C} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_C \right\rangle + \sum_{a>b\in C} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_{a\in C}\sum_{p\in S} \frac{Z_a Q_p}{R_{ap}} + \sum_{p>q\in S} \frac{Q_p Q_q}{R_{pq}} \tag{17.36}$$

式中: i, j 表示簇电子; a, b 表示簇原子核; p, q 表示周围环境的点电荷; Φ_C 为簇的波函数; T_i 为第 i 个电子的动能; Z_a 为核电荷; r 为电子到核的距离; Q 为点电荷总量. 通常情况下, 假设氧化物是完全离子性的, 阴阳离子均带其表观电量[55,60,61]. 实际上, 大多数金属氧化物并不是纯离子性的, M—O 成键都有一定的共价成分.

图 17-15 示意了点电荷和真实原子或离子的区别. 点电荷模型的电荷集中在一个点上, 而真实原子的电荷密度分布在其原子核周围. 从单电子积分 $-\sum_{i\in C}\sum_{p\in S}\frac{Q_p}{r_{ip}}$ 的角度来讲, Q_p 单电子积分项可以修正簇的哈密顿. 因而选

择不同的点电量 Q_p 将给出不同的簇波函数 Φ_C. 这体现了在点电荷电量影响下, 簇体内离子电荷与点电荷电量应达到某种自洽. 如果对点电荷进行球形展开从而得到一个连续电荷密度分布, 我们便能构建一个更好的簇模型. 表 17-14 给出了一个实例研究, MgO 嵌入一个 $(10 \times 10 \times 10)$ 的点电荷阵列中. 为了考察嵌入簇模型中点电荷对电子结构的影响, Q_p 的值从 0.0 变化到 ±2.0. 对于 MgO 单体来说, Mg 上的 Mulliken 电荷远小于 2.0, 也就是说, MgO 单体应该是共价型的. 优化后的 Mg—O 键长为 0.1799nm, 比晶体中的键长小很多.

图 17-15　点电荷 (PC), 球形展开点电荷 (SPC) 和真实原子 (离子) 的比较

表 17-14　嵌入 MgO 二聚体限制性 HF 值

Q_P	EE (a.u.)	E_{HOMO} (a.u.)	ΔG (a.u.)	Mulliken 布居 Mg	Mulliken 布居 O	Mulliken 布居 Mg—O[1)]	μ_C/ (C·m×10^{30})	μ_S/ (C·m×10^{30})	$R_{\mathrm{Mg-O}}$/ nm
±0.0	−19.1066	−0.262	0.211	+0.748	−0.748	1.367	−21.21	—	0.2104
	−19.6459	−0.284	0.227	+1.021	−1.021	1.531	−28.82		0.1799*[2)]
±2.0	−21.9178	−0.440	0.472	+1.784	−1.784	0.316	−65.84	67.41	0.2104
	−22.2232	−0.427	0.444	+1.820	−1.820	0.341	−90.76		0.2926*[2)]
±1.67	−21.3916	−0.392	0.363	+1.668	−1.668	0.419	−62.78	62.81	0.2104
(10spc)	−21.3954	−0.393	0.365	+1.667	−1.667	0.421	−62.38		0.2088*[2)]

1) Mg: $3s^2$, O: $2s^22p^4$; 基组: CEP-31G (用 Hondo8[62] and Gaussian94[57] 计算的);

2) Hondo8 键级 (EE: 电子能量; ΔG, HOMO, LUMO 能隙; * 几何结构优化之后得到的值).

当 Q_p 值设为 2.0 时, 由于过高估计了外场的影响, 簇和晶体点电荷之间的作用是不均衡的. 周边电场的影响过强以至于优化得到的 Mg—O 距离远比晶体中的要长. 然而, 计算得到的 Mg 和 O 上的 Mulliken 电荷远小于 2.

将 MgO 簇体邻位的 10 个点电荷进行球谐展开时, 这时点电荷具有一定的径向分布. 值得一提的是, 当电荷自洽时点电荷量为 ±1.67, 可以发现这时簇体的平衡构型与实验值基本一致, 表明此时也满足势自洽条件; 而且簇体偶极矩与簇外 PCC 的偶极矩也接近, 说明这时满足偶极矩自洽条件. 正如我们所预期的, 当电荷密度自洽条件满足时可以得到一个整体性质描述较好的簇模型. 这个模型我们称之为 SPC 模型, 它主要内容是满足化学配比的簇嵌入到自洽决定的球形扩展电荷环境中. 作者的研究组[51~54,56,58,59,63~70]和其他组[71~74]对于不同离子性程度的金属氧化物的化学吸附研究证实了 SPC 模型的有效性.

17.4.3 SPC 模型的应用举例

1. 碱土氧化物表面 NO_x 的吸附与解离[67]

工厂和汽车的燃烧过程中排放出大量的氮氧化合物 (NO_x), 会造成酸雨、酸雾和光化学烟雾等污染, 严重地危害了生态环境. 因此, 深入理解 NO_x 的催化分解对于控制污染来说具有重大意义. 对于 NO_x 在金属氧化物上的解离吸附, 从 Winter[75] 到 Acke 等[76], 实验化学家做了很系统的研究工作, 但其微观机理仍未弄清. 我们考虑了 NO 和 $(NO)_2$ 在 MgO(100) 面的平台位、阶梯位、角位和岛位的吸附情况, 着重讨论以下三个问题: ① NO 怎样吸附? ② NO 解离时哪个表面物种是中间体? ③ 中间体是通过哪条反应路径产生的?[67]

图 17-16 为所选取的簇模型. 图 17-17 示意了在不同表面位上 NO 的吸附. 可

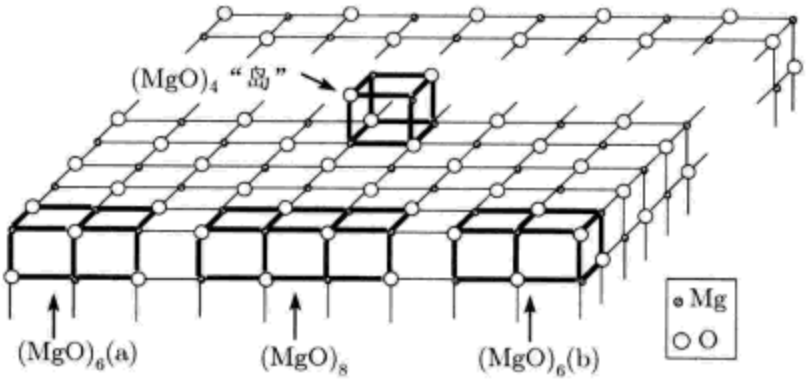


图 17-16 $(10 \times 10 \times 10)$MgO 上的低配位数簇模型的选取[67]

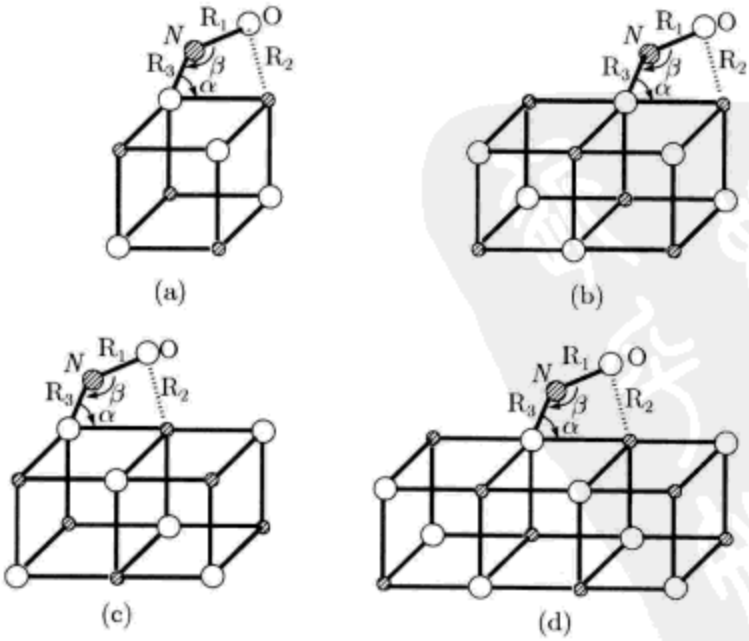


图 17-17 嵌入 $(MgO)_n(n = 4, 6, 8)$ 簇模型中 $Mg_{xc}-O_{yc}$ $(x, y = 3, 4)$ 离子对上 NO 吸附示意图

以发现, NO 在低配位表面位上的吸附较为有利. 结合能依次为：$Mg_{3c}-O_{3c}(34.6)>Mg_{3c}-O_{4c}(15.1)>Mg_{4c}-O_{3c}$ (12.0)$>Mg_{4c}-O_{4c}$(7.0 kcal/mol). Mulliken 电荷分析表明, 晶格氧上有相当的电荷 (~0.6 a.u.) 转移到 NO 上, 即 NO 可与晶格氧结合形成 NO_2^{2-} 表面物种, 这已被电子自旋共振实验所证实[77,78].

计算表明, 第二分子的 NO 可以吸附在 NO_2^{2-} 的顶端, 生成 $N_2O_3^{2-}$ 物种. 图 17-18 给出了 $N_2O_3^{2-}$ 的两种构型, 并与相关体系的红外光谱相对比. 由表 17-15 可见, 无论是 NO/MgO 体系, 还是 $Na_2N_2O_3$, 实验的红外谱峰和我们理论上预测的非常吻合, 为 $N_2O_3^{2-}$ 的生成提供了有力佐证. 基于 $N_2O_3^{2-}$ 的几何构型和能量, 可以推测出 NO 解离吸附的机理：*cis*-$(N_2O_3)_2^{2-}$ 可能会形成 O+N_2O, *trans*-$(N_2O_3)_2^{2-}$ 将导致 2O+N_2.

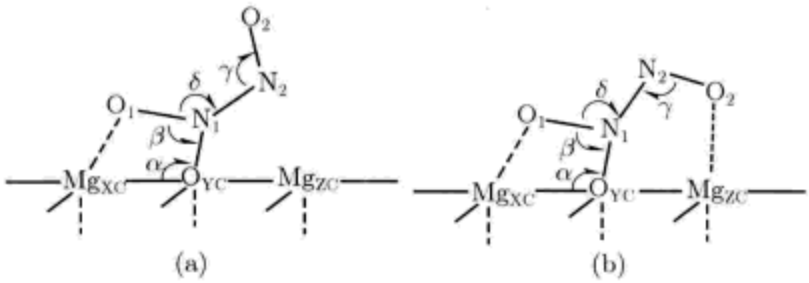


图 17-18　表面 $N_2O_3^{2-}$ 物种的两种构型：(a) *cis*-$N_2O_3^{2-}$; (b) *trans*-$N_2O_3^{2-}$

表 17-15　计算得到的表面 $N_2O_3^{2-}$ 物种 IR 频率和实验 NO/MgO 体系的红外光谱; $N_2O_3^{2-}/Na_2N_2O_3$, $Na_2N_2O_2$ 和 $NaNO_2$ 体系的红外光谱

			ν_1/ cm^{-1}	ν_2/ cm^{-1}	ν_3/ cm^{-1}	ν_4/ cm^{-1}
NO/MgO 系统	理论计算	1)	1472	1415	1097	917
		2)	1534	1269	1110	
	实验[79]	77K	1450~1350	1313	1250~1100	893
		r.t.	1500~1350	1250	1100	
$N_2O_3^{2-}$ ($Na_2N_2O_3$ 中的)	实验[80]		1400	1280	1120	975
$N_2O_2^{2-}$ ($Na_2N_2O_2$ 中的)	实验[80]		1313	1047		
NO_2^- ($NaNO_2$ 中的)	实验[80]		1337	1270	829	

1) ν_1: N—N 伸缩; ν_2: N—O 对称伸缩.

2) ν_1: N—O 键对称伸缩; ν_2: N—O 键反对称伸缩; ν_3: ONO 弯曲; ν_4: N—O 伸缩.

Schneider 等[81]采用周期性密度泛函方法探讨了 NO_x 在 MgO(001) 表面的吸附并提出了共吸附机理, 即 NO_x 之间发生电子转移, 产生的 NO_x^+/NO_x^- Lewis 酸碱对共吸附在 O_s^{2-}/Mg^{2+} 上, 见图 17-19.

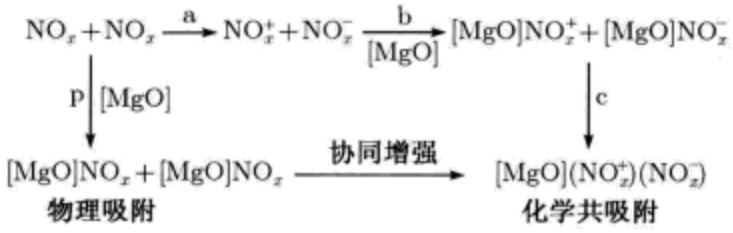


图 17-19 NO_x 的共吸附机理

共吸附作用合理地解释了 NO_x 与碱土金属氧化物之间较强的相互作用. 进一步的研究表明, 从 MgO~BaO 表面, 单个 NO_x 分子的吸附能逐渐变大, 而 NO_x 的共吸附作用不变甚至减弱 (BaO 表面). 应用周期性方法, Broqvist 等[82]研究了 NO_2 在 BaO(001) 表面的吸附机理, 提出 NO_2 首先在表面形成 NO_2^-, 同时表面一个晶格氧 O_s^{2-} 被氧化为 O_s^-, 而 O_s^- 易与第二分子的 NO_2 结合, 形成稳定的 NO_2^--NO_3^- 离子对, 见图 17-20.

Schneider 和 Broqvist 的机理的差异在于电子转移是如何发生的. 前者认为电子转移发生在表面 NO_x 之间; 后者认为表面氧也介入了电子转移过程. 两者的研

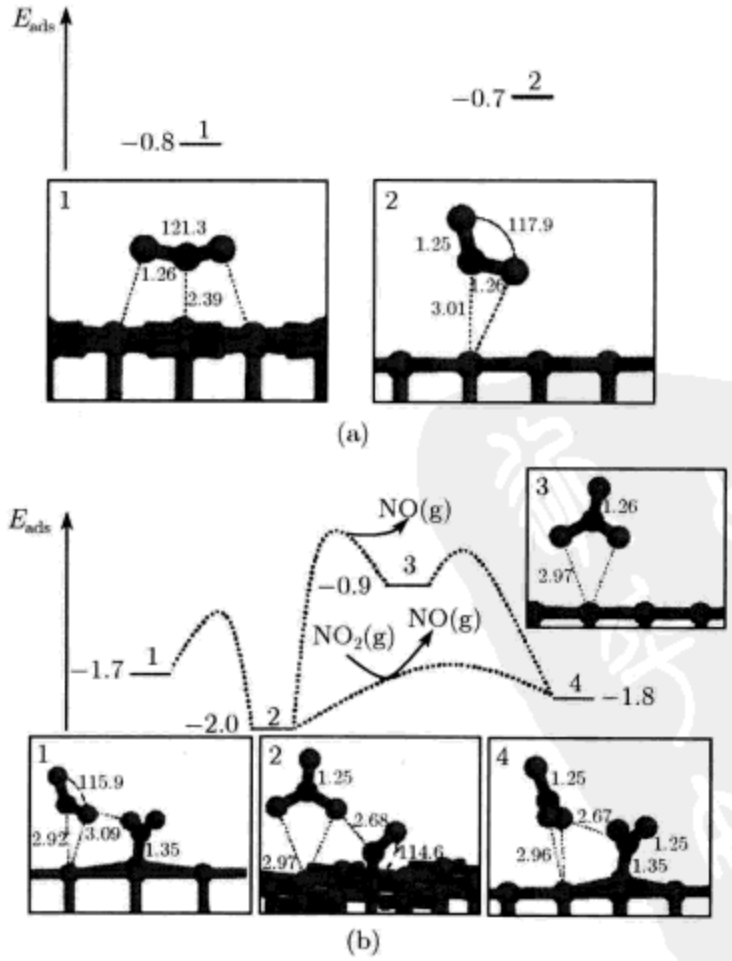


图 17-20 NO_2 在 BaO(001) 表面吸附机理

究都仅进行了热力学方面的考量, 而没有从动力学方面进行探讨. 最近, Branda 等[83]采用簇模型方法计算了 NO_x 在 BaO 表面平台位及缺陷位的吸附, 发现在缺陷位的吸附能比在平台位高 10~20 kcal/mol, 表明表面缺陷位在 NO_x 的吸附过程中起着重要的作用.

N_2O 在金属氧化物上的解离过程对于工业来讲是有重要意义的, 一方面 N_2O 可能是 NO_x 分解的重要中间体; 另一方面, N_2O 在催化烃类选择氧化中, 如甲烷氧化耦联 (OCM) 和乙烷氧化脱氢 (ODH), 展示了其与氧气不同的独特作用, 其关键在于 N_2O 的解离提供了一个吸附的活性氧物种[84~88].

我们采用 SPC 模型研究了 N_2O 在 MgO 上的解离过程[65]. 研究表明, 对于 MgO(100) 平台, N_2O 倾向于吸附在 O_{5c}^{2-} 的顶位, 吸附能为 25.3 kcal/mol; 而对于角位和阶梯位, 最优吸附方式是在低配位 O_{xc}-$Mg_{yc}(x, y = 3, 4)$ 上的桥式吸附, 计算的吸附能为 45.4~60.6 kcal/mol. 其中, 边角位吸附氧将导致过氧物种 O_2^{2-} 的形成, 此时 O—O 伸缩频率为 819~857cm^{-1}.

图 17-21 给出了 N_2O 在 (a)O_{3c}-Mg_{3c}, (b)O_{3c}-Mg_{4c}, (c)O_{4c}-Mg_{3c}, (d)O_{4c}-Mg_{4c} 离子对位点的过渡态几何构型. N_2O 解离活性次序是: $O_{3c} - Mg_{3c} > O_{4c} - Mg_{3c} > O_{3c} - Mg_{4c} > O_{4c} - Mg_{4c}$, 相应的能垒和反应热为 (20.5 kcal/mol, 28.0 kcal/mol), (24.2 kcal/mol, 13.9 kcal/mol), (28.3 kcal/mol, 9.4 kcal/mol), (28.9 kcal/mol, 5.4 kcal/mol). O_{5c} 位的活性更低, 以 $(MgO)_5$ 模型得到的活化能是 42.0 kcal/mol, 反应焓为 19.2 kcal/mol.

最近, Karlsen 等[89]系统地考察了 N_2O 在 MgO-BaO 碱土金属氧化物表面解离以及氧化物表面再生的过程. 计算表明, N_2O 的解离可以与表面 O_s^{2-} 的碱性逐渐增强较好地关联, 碱性越强, 解离能垒越低. 而表面再生的机理有两种: 一为 LH 机理, 即吸附的氧原子可直接结合为 O_2; 二为 ER 机理, 即气相的 N_2O 与表面吸附氧原子结合生成 N_2 和 O_2. 对 MgO, 其碱性较弱, N_2O 在表面解离为速控步 (ΔE_a=37.1 kcal/mol), 而吸附氧原子的扩散、结合的能垒则相对较低. 而对于 CaO, 碱性比 MgO 强, 表面可以形成稳定的过氧物种 O_2^{2-}, 从而降低了 N_2O 的解离能垒 (ΔE_a=24.6 kcal/mol). 另外, 由于氧原子和表面结合较牢, 表面的再生成为反应的速控步骤, 在低覆盖度下通过 LH 机理表面再生的能垒为 39.3 kcal/mol. 随着覆盖度的增加, 表面过氧物种的稳定性减弱导致 LH 机理的能垒降低, 可以预测高覆盖度下 LH 机理的能垒应趋近于实验值 31 kcal/mol. 同理, 对于 SrO 和 BaO, N_2O 的解离能垒更低, 而形成表面过氧物种在能量上更为稳定. 由于 SrO、BaO 的晶格较大, 这时表面再生不再是通过 LH 机理进行, 而是通过 ER 机理进行. 理论预测在低覆盖度下 SrO、BaO 通过 ER 机理表面重生的能垒分别为 25 kcal/mol、20.6 kcal/mol. 进一步研究表明, 当覆盖度为 1 时, 计算的 ER 机理的能垒为 34.3 kcal/mol, 与实验值 33 kcal/mol 符合得很好.

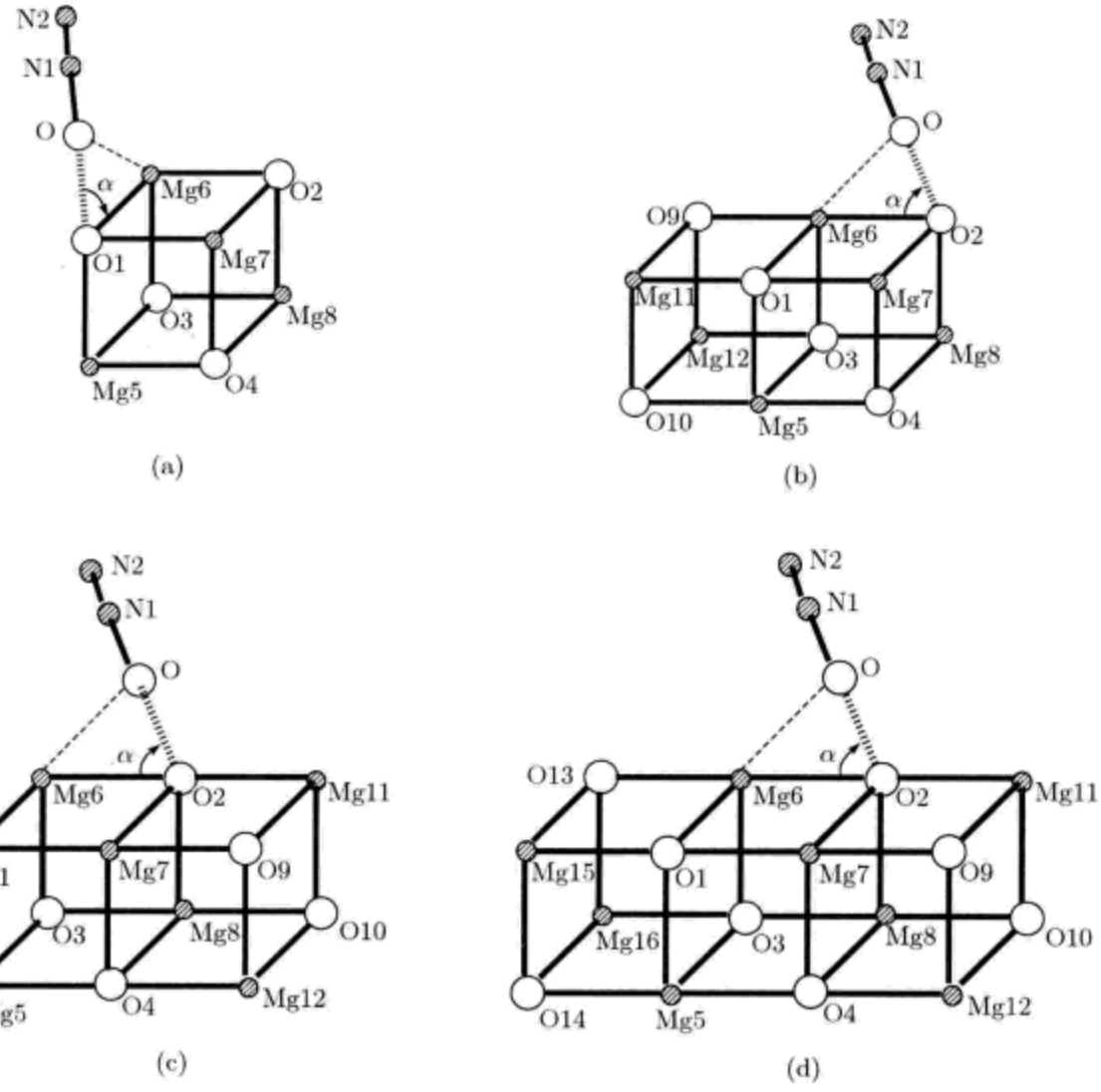


图 17-21 N_2O 吸附在嵌入簇 O_{3c}-Mg_{3c} (a)、O_{3c}-Mg_{4c} (b)、O_{4c}-Mg_{3c} (c) 和 O_{4c}-Mg_{4c} (d) 离子对上的过渡态几何构型[65]

2. BaO 催化剂上 O_2 的解离

碱土和稀土基氧化物是甲烷氧化耦联 (OCM) 和乙烷氧化脱氢 (ODH) 反应重要的催化体系. 对于这些非变价的金属氧化物, 反应的活性氧物种被认为是催化剂表面的 O^-、O_2^{2-}、O_3^{2-}、O_2^- 以及低配位晶格氧等[90~96]. 那么这些氧物种是如何形成和相互转换的? 在不同氧化物表面的稳定性如何? 这已成为这类氧化物催化剂研究的重要课题. 对于表面氧物种的转换, Kazansky 等[97] 认为存在以下平衡:

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(abs) \overset{+e}{\rightleftharpoons} O_2^- \overset{+e}{\rightleftharpoons} O_2^{2-} \rightleftharpoons 2O^- \overset{+2e}{\rightleftharpoons} 2O^{2-} \tag{17.37}$$

蔡启瑞等提出了在价态稳定的催化剂表面 O^{2-} 的形成, 以及与此同时和随后衍生的有关活性氧物种 (O^-、O_2^{2-}) 及其参与的 OCM 反应机理 (图 17-22)[98,99].

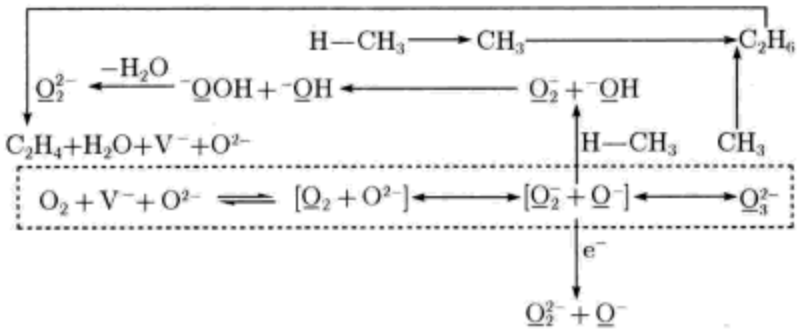


图 17-22　O_2^- 以及 O^-、O_2^{2-} 参与的 OCM 反应机理图 (图中 V^- 代表阴离子空位)

最近, Weng 等[100]发现并证实了激光可诱导分子氧 (O_2) 与 Ln_2O_3(Ln = La, Sm, Nd) 中的晶格氧 (O^{2-}) 物种发生反应并生成过氧 (O_2^{2-}) 物种.

$$O_2 + 2O^{2-}(\text{lattice}) \xrightarrow{h\nu} 2O_2^{2-} \tag{17.38}$$

理论研究表明, O_2 在 MgO 和 CaO 上均不易解离[101]. Neurock 等[102,103]采用周期性密度泛函方法考察了 O_2 在 $La_2O_3(001)$ 表面的吸附, 认为过氧物种形成可能有两种途径, 见图 17-23.

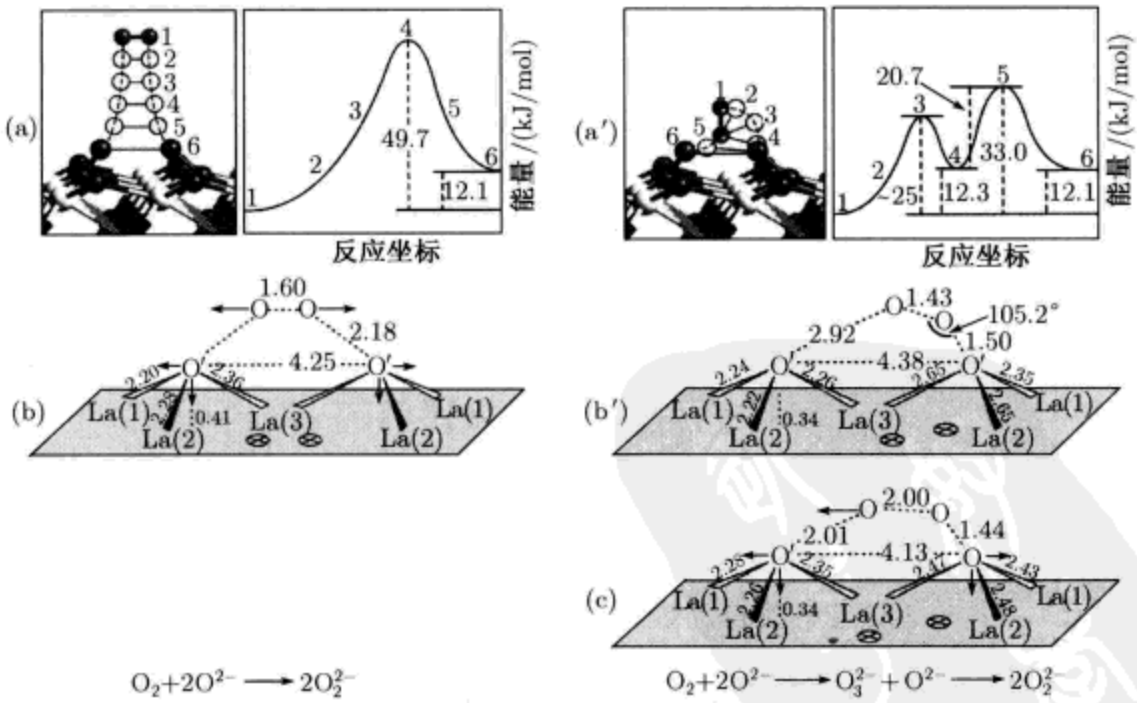


图 17-23　O_2 在 $La_2O_3(001)$ 表面解离吸附机理

所对应的 Lewis 结构分别为

$$O_2(g)\left[:\ddot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{O}}}-\ddot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{O}}}:\right] + 2O^{2-}(s)[:\ddot{O}:] \longrightarrow 2O_2^{2-}(s)[:\ddot{O}-\ddot{O}:] \tag{17.39}$$

和

$$O_2(g)\left[:\ddot{O}-\dot{\ddot{O}}:\right]+2O^{2-}(s)[:\ddot{O}:] \longrightarrow O^{2-}(s)+O_3^{2-}(s)[:\ddot{O}-\ddot{O}-\ddot{O}:] \longrightarrow 2O_2^{2-}(s)[:\ddot{O}-\ddot{O}:] \tag{17.40}$$

由式 (17.39) 可见, 反应物为三重态, 产物为单重态, 反应前后自旋量子数不守恒, 所以该式表示的不可能是一个基元反应. 式 (17.40) 的反应物为三重态, 中间体和产物均为单重态, 因此, 由反应物到中间体是自旋禁阻的, 而由中间体至产物则是自旋允许的. 由此可见, Neurock 等未能很好地考虑三重态氧气在表面解离过程中自旋翻转的问题.

最近, 我们采用簇模型方法研究了 O_2 在 BaO 表面的解离吸附[104]. 这里选择一系列簇结构 $(BaO)_n$ $(n=12,10,9,4)$, 分别用于类比 BaO(100) 平台位 $(n=12)$、四配位的边位 $(n=10)$、三配位的角位 $(n=9)$ 以及岛位 $(n=4)$. 我们将 $(BaO)_n$ 嵌入 840 个点电荷产生的场中, 其所带的电量通过电荷自洽确定 (分别为 ± 1.73). 为避免边界上氧原子的异常极化, 在最近邻的 Ba 的点电荷处放置 Xe 有效核赝势, 即采用 Pettersson 等[105]提出的 AIMP(*ab initio* model potentials) 模型.

图 17-24 示意了 $^3O_2$ 在平台位的吸附活化过程. 可以发现 $^3O_2$ 首先以 η^2 方式倾斜吸附在两个对角的 Ba 上, 见图 17-24(a). Mulliken 电荷分析表明, 有部分电荷由晶格氧向吸附的 O_2 转移, 并填入其反键轨道, 导致 O_2 带部分负电荷, 同时 O—O 键增长至 1.28 Å. Illas 等[106]指出, 晶格氧配位数越低, Madelung 势的稳定化作用就越小, 这时 $O^{2-}(s)$ 碱性越强, 易给出电子. 由表 17-16 可见, 随着晶格氧配位数的降低, 从平台位, 到边位, 到角位, 到岛位, O_2 的吸附能由 -10.8 kcal/mol 增加到 -35.5 kcal/mol, 表明 O_2 吸附的强弱确实可与表面的碱性密切关联. 这也很好地解释了为什么在 MgO 和 CaO 等碱性较弱的表面上 O_2 仅为物理吸附[101].

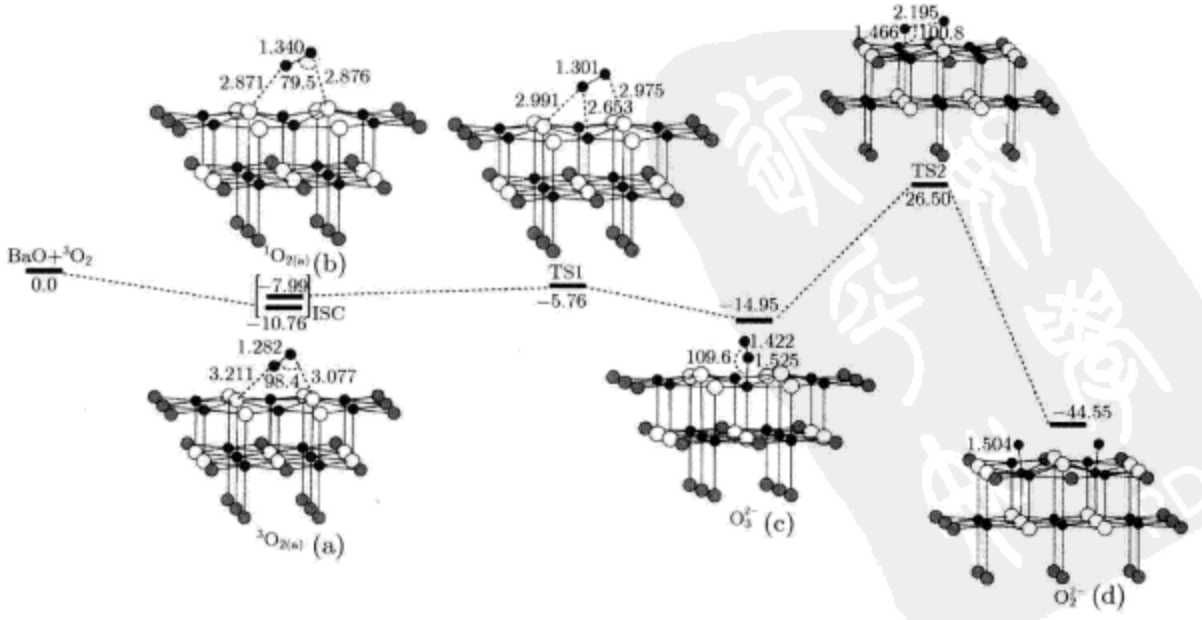


图 17-24 O_2 在 BaO 平台位上解离吸附过程

表 17-16　O_2 在 BaO 不同表面位的解离吸附的中间体和过渡态能量

吸附位	A	B	TS1	C	TS2	D
平台位	−10.76	−6.50	−5.76	−14.95	26.50	−44.55
边位	−14.07	−10.62	−8.12	−20.99	20.81	−40.70
角位	−13.75	−10.44	−8.02	−19.65	18.90	−38.07
岛位	−35.48	−35.42	−24.12	−37.90	−0.39	−51.07

从自旋上看, 吸附后 O_2 上的自旋密度明显地减少, 而晶格氧上带有一定的自旋密度, 可认为表面形成了 $O_2^{\delta-}$ 和 O_s^- 物种, 支持了蔡启瑞等的观点[98,99]. 值得一提的是, 我们还得到了一种开壳层单重态吸附态 (b), 其构型和能量上均与三重态的对应物 (a) 非常接近, 这意味着单、三重态的势能面在附近的区域会交叉, 并由于锥形相互作用而发生系间窜跃, 且 Ba 的重元素效应将加速这种自旋翻转的过程. 因此, 表面氧物种的后续转化过程既可在三重态也可以在单重态势能面进行.

我们还考察了单重态吸附 O_2 的转化途径. B 经过 TS1 与邻近晶格氧结合形成 O_3^{2-} 的中间体 (c), 而后者再转移一个 O 原子到周围的晶格氧上 (TS2), 形成热力学上相对稳定的 O_2^{2-}(d). 可以发现, 对于不同的表面位, TS2 和 (c) 之间相对能垒均为 ~40 kcal/mol, 这说明形成 (d) 也需要较高的温度. O_2 在 BaO 表面解离的各基元步骤示意如下：

$$\mathrm{O_2(g)}\left[:\ddot{\mathrm{O}}-\ddot{\mathrm{O}}:\right]+\mathrm{O_s^{2-}}\left[:\ddot{\mathrm{O}}:\right]\xrightarrow{(1)}\mathrm{O_2^-(s)}\left[:\ddot{\mathrm{O}}-\ddot{\mathrm{O}}:\right]+\mathrm{O_s^-}\left[:\ddot{\mathrm{O}}:\right]\xrightarrow{(2)}\mathrm{O^{2-}(s)}\left[:\ddot{\mathrm{O}}-\ddot{\mathrm{O}}:\right]$$
$$+\mathrm{O_s^-}\left[:\ddot{\mathrm{O}}:\right]\xrightarrow{(3)}\mathrm{O_3^{2-}}+\mathrm{O_s^{2-}}\xrightarrow{(4)}2\mathrm{O_2^{2-}(s)}\qquad(17.41)$$

17.4.4　H 封闭方法以及氧化物小簇类比表面

根据前面的讨论, 可以发现 SPC 可以较好地描述离子型氧化物表面的吸附和反应过程. 但对于共价性强的金属氧化物, 如 V_2O_5、MoO_3, 以及 SiO_2、Al_2O_3 和分子筛等体系, 其价电子对并非定域于某一原子, 而是定域于键. 这时要得到一个合理的簇模型, 应该是采用分割原子, 而非分割键的方法, 以保证成键电子对不受影响. 图 17-25[2a] 给出 SiO_2 中四配位的 Si 与 O 原子成键情形, Si 取 sp^3 杂化, O 取 sp 杂化, 图中也给出体系的 Fock 矩阵, 成键的两杂化轨道 t_1(Si)、d(O) 之间的重叠矩阵不可能为零, Fock 矩阵元较大, 当键被切断时, 势必会产生未成对电子悬空键态 (通常位于带隙内)—— 一种人为的表面态. 另外, Si 的两个杂化轨道 t_1、t_2 的重叠矩阵元为零, 虽然 Fock 矩阵元不为零, 但是很小. 因而分割 Si 原子时, 不会形成不合理的表面态.

这个例子说明, 对固体的晶格进行终止获得簇模型时, 较为合理的方式是将簇模型边界原子上的共价键及其成键电子对 (以及内层电子) 保留在簇中或是保留在环境中, 与此同时, 对边界原子的核电荷作相应的分割, 以保证簇模型与环境的静

电作用极小化. 对晶体原子的这种分割将分别在簇模型和固体环境中产生一个赝原子 —— 两个 "分数原子", 以图 17-25 中的 Si—O 键为例, 对 Si 原子的分割将产生两个分数的 Si 原子 (分别称为 "Si/4" 、"3Si/4") , 对 O 原子的分割将得到两个分数的 O 原子 (半个氧原子 "O/2"). 图 17-26 描述了分数原子的切取方式, 并给出了以氢原子代替分数原子的演绎过程.

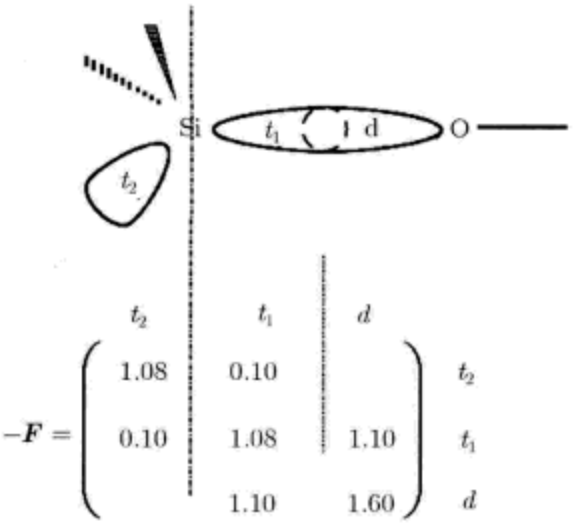


图 17-25 SiO_2 中 $[SiO_4]$ 四面体杂化轨道 Fock 矩阵元 [2a]

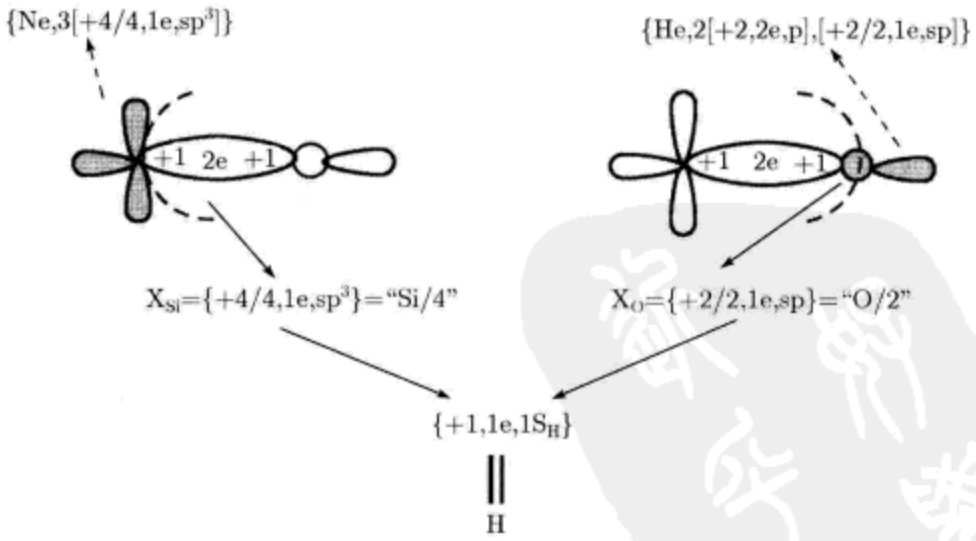


图 17-26 分数原子的切取方式 [2a]

另外, 由于氢原子与取代的晶格原子在轨道、电子性质之间的差异, 氢封闭一般只满足晶体的 "几何边界条件", 但不一定满足 "电子边界条件", 因此有时要根据被取代原子的电子性质选择更适合的封闭原子. "分数原子" 方法保持了簇模型化学配比与固体化学配比的一致, 自然同时满足了固体电中性要求, 但应用到金属

氧化物固体时，仍有一个根本的缺陷，即只考虑了小簇周围的短程作用，而忽略了固体环境的长程作用.

值得注意的是，Kim 等的研究表明，与金属小簇不同，只要很小的 WO_3 小簇就具有和大块固体相类似的几何结构和电子结构，见表 17-17[107]. 近年来，以气相氧化物小簇为模型来研究氧化物表面反应已有较多的报道，其合理性在于氧化物小簇可能具有比其晶相更好的催化性能. 如 Bell 和 Iglesia 等[108]在一系列负载型氧化物 (M=V, Mo, W) 上研究了烷烃氧化脱氢反应，发现反应活性相对应于表面齐聚 (oligemer) 的氧化物小簇，而非氧化物单体 (monomer) 或晶相的氧化物；而据最近 Wang 等[109]的报道，SBA-15 分子筛内嵌入的氧化钼小簇对甲烷氧化制甲醛具有良好的催化活性. 不仅如此，在气相和液相体系中，氧化物小簇也常被作为烷烃选择氧化的催化剂[110,111]. 因此，巧妙地选择氧化物小簇模型可以建立均、多相反应之间的关联，从而加深对表面催化过程的理解.

表 17-17　$(WO_3)_n(n=1\sim4)$ 小簇的几何结构和电子结构与 WO_3 晶体的对比[107]

簇	$R_{W\text{-}W}$/Å	$R_{W\text{-}O}$/Å	AEA/eV		VDE/eV		能隙/eV		
			理论	实验	理论	实验	跃迁能量	跃迁能级	实验
WO_3			3.31	3.48	3.72	3.83	1.10	1.68	14.5
$(WO_3)_2$	2.92	1.96	3.74	3.40	3.84	3.65	2.07	2.17	2.5
$(WO_3)_3$	3.57	1.93	3.29	3.45	3.92	4.12	2.34	3.45	>1.5
$(WO_3)_4$	3.80	1.92	3.42	3.69	3.74	4.00	2.76	3.46	>1.2
晶相	3.7	1.89							2.62~3.5

下面将结合我们最近的工作，探讨在高价过渡金属氧化物上烷烃选择氧化机理.

17.4.5　以高价过渡金属氧化物为媒介的催化反应机理

1. 甲烷活化和转化

低碳烷烃 (低烷) 是天然气、煤层气和油田伴生气的主要成分，直接以低烷为原料生产洁净的燃料、高附加值化工原料，甚至药物是化学工作者梦寐以求的目标. 但由于烷烃的相对惰性，和在临氧条件下其某些产物或中间体趋向完全氧化的强热力学自发性，因此设计新的催化过程实现 C—H 键的选择氧化是目前催化乃至整个化学领域的一个重要挑战，甚至被誉为化学研究中的 "圣杯"[112]. 而且，我国的天然气和煤层气资源比较丰富，在当今国际能源供求竞争激烈的情况下，如何高效地利用这些气体碳资源还具有重要的战略意义.

甲烷是天然气的主要成分，目前甲烷部分氧化的主要方向有甲烷氧化制合成气 (POM)[113]、甲烷氧化偶联 (OCM)[114]、甲烷脱氢芳构化 (DHAM)[115] 和甲烷部分氧化制甲醇或甲醛 (MPO)[116] 等. 值得一提的是，过渡金属氧化物和复氧化物广

泛应用于甲烷的选择氧化中, 如 Mn/Na_2WO_4 是 OCM 反应中一类重要的催化剂, 而过渡金属氧化物 (如 VO_x、MoO_x 和 WO_x) 也可有效催化 DHAM 和 (或)MPO 反应.

近年来, 非临氧条件下甲烷脱氢芳构化引起了研究者的广泛兴趣. VIB 族的氧化物 (如 CrO_x、MoO_x 和 WO_x) 对 DHAM 反应均有催化活性, 其中 MoO_x/H-ZSM5 体系性能最佳, 在 CH_4 转化率为 10% 时可获得 80%C_6H_6 选择性. 目前, 人们对 DHAM 反应的活性相结构及其作用机理还存在很大争议. 根据不同文献, MO_x(M=Cr, Mo, W), MoO_xC_y 和 Mo_2C 都被认为可能是反应的活性相. 而且, 各种的甲烷活化机理也分别被提出:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3 + H \tag{17.42}$$

$$CH_4 \longrightarrow CH_2 + H_2 \tag{17.43}$$

$$CH_4 \longrightarrow CH_3^{\delta+} + H^{\delta-} \tag{17.44}$$

$$CH_4 \longrightarrow CH_3^{\delta-} + H^{\delta+} \tag{17.45}$$

$$CH_4 + H \longrightarrow CH_5^+ \longrightarrow CH_3^+ + H_2 \tag{17.46}$$

Xu(徐昕) 等[117]以此为目标反应, 采用 B3LYP 杂化密度泛函方法, 研究了甲烷在过渡金属氧化物分子 MO_x(M=Cr, Mo, W; x=1, 2, 3) 上的活化情况 (图 17-27).

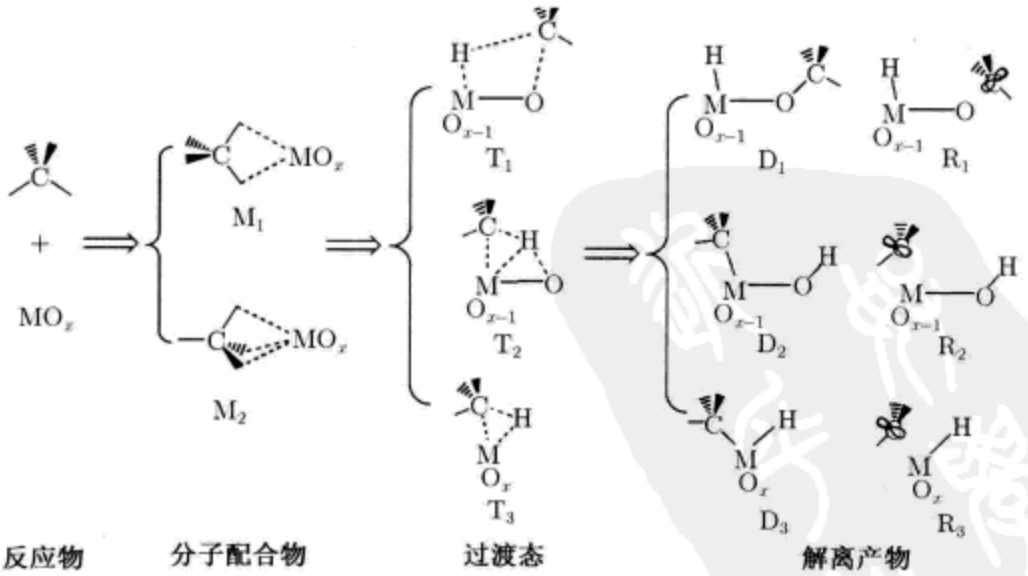


图 17-27 在金属氧化物分子作用下甲烷 C—H 键的活化[117]

在分子配合物 M_1 和 M_2 中, CH_4 的 2 个和 3 个 C—H 键可分别与 MO_x 的金属中心配位, 形成 CH_4—MO_x. 计算结果表明, 当 CH_4 从金属一侧靠近 MO_x 时, 两者之间的相互作用是吸引的. 而且该分子配合物的稳定性随金属氧化态降低而下降,

即对 Cr、Mo 和 W 的 CH_4 配合物, 结合能下降的顺序为 $CH_4\cdots MO_3 > CH_4\cdots MO_2 > CH_4\cdots MO$; 从 CH_4 到金属中心 Mulliken 电荷转移递减的顺序也与此一致, 说明结合能与 CH_4 向金属转移的电荷量相关联. 作者着重指出, 为在配合物中形成较强的键, 金属中心应是亲电的并有合适对称性的前沿空轨道.

甲烷 C—H 键活化有三种可能的途径：T_1、T_2 和 T_3. 其中前二者为 1, 2 加成反应, T_3 为氧化加成过程. 计算表明, 除 Cr 的 T_3 外, 三者的活化能减少顺序为 $T_1 > T_2 > T_3$. 由此可以推论, 甲烷活化取决于金属和氧化态：在诱导期, 金属氧化物还处于较高价态, 反应可能按 1, 2 加成机理 (T_2) 进行; 而在贫氧的工作条件下, 反应活性相可能是中间或低的氧化态金属 (如 Mo、W)、氧碳化物 (oxycarbide), 这时的反应机理应为氧化加成 (T_3).

值得注意的是, 大部分选择氧化反应是在临氧条件下, 反应气氛为弱还原性, 这时 C—H 键又是如何活化的? 尽管很多研究表明, C—H 键活化与 M^{n+}—$O^{\delta-}$ 对密切相关[118], 但正如 Moro-oka[119] 所指出的, 大部分过渡金属氧化物表面并不存在那么强的酸碱位, 因而以下所示的 C—H 键异裂一般不会发生.

$$\mathrm{R{-}H+M^{n+}+O^{2-}} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \mathrm{C^{\delta-}\cdots H^{\delta+}} \\ \mathrm{M^{n\pm}\cdots O^{2-}} \end{array}\right]^{\ddagger} \longrightarrow \mathrm{R{-}M^{n+}+O\dot{H}^{-}} \tag{17.47}$$

Haber[120] 认为, C—H 键可在两个晶格氧上发生活化, 原来定域在 C—H 键上的一对电子转移到金属的空轨道上, 而烷基和 H 分别和氧结合生成表面的烷氧基和羟基：

$$\mathrm{R{-}H+M^{n+}+2O^{2-}} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \mathrm{C^{\delta+}\cdots H^{\delta+}} \\ \mathrm{O^{2-}\,M^{n+}\,O^{2-}} \end{array}\right]^{\ddagger} \longrightarrow \mathrm{RO^{-}+M^{(n-2)+}+OH^{-}} \tag{17.48}$$

Busca 等[121] 的 IR 研究表明, 反应中只观测到烷氧基和羟基而没有发现其他中间体, 似乎支持了上述机理. Sinev[122] 基于动力学和化学热力学分析则表明, 单电子的自由基过程, 即 H 脱除过程可能是烷烃活化的最有利的途径. Knözinger 等应用 EPR 研究钨酸锆上正戊烷活化时, 观察到 W^{5+} 及有机自由基的生成, 为该机理提供了直接证据[123].

$$\mathrm{R{-}H+M^{n+}+O^{2-}} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \mathrm{C} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{M^{n\pm}\cdots O^{2-}} \end{array}\right]^{\ddagger} \longrightarrow \mathrm{R^{\cdot}+M^{(n-1)+}+OH^{-}} \tag{17.49}$$

负载的 V_2O_5[124]、MoO_3[125] 和 WO_3[126] 是甲烷氧化制甲醇或甲醛反应重要的催化剂, 而 CrO_x[127] 也可以有效地活化甲烷. 因此, 我们以 M_3O_9(M=Cr, Mo, W) 和

$V_3O_6Cl_3$ 为模型催化剂, 这些模型同样也满足选簇的三个基本原则, 即电中性原则、化学配比原则和配位原则. 我们系统地考察了甲烷在高价过渡氧化物上的活化机理[128~133], 考虑了 8 种可能的反应途径, 如图 17-28 所示. 计算的反应焓和活化能垒列于表 17-18 中.

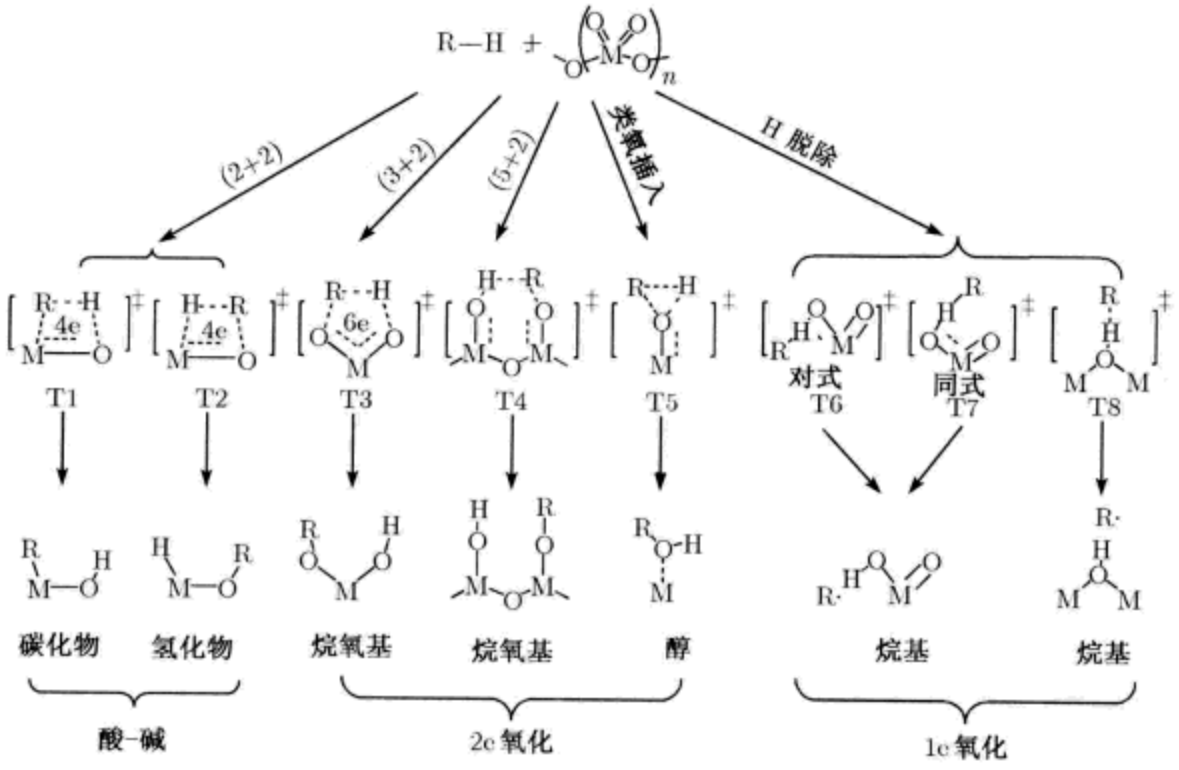


图 17-28 C—H 键在高价过渡金属氧化物上活化的可能途径[128]

表 17-18 甲烷各种可能反应途径的反应焓和活化能垒[130] (873 K, 单位: kcal/mol)

反应途径	活化模式	$V_3O_6Cl_3$		Cr_3O_9		Mo_3O_9		W_3O_9	
		$\Delta H^{\neq}$	ΔH_r	$\Delta H^{\neq}$	ΔH_r	$\Delta H^{\neq}$	ΔH_r	$\Delta H^{\neq}$	ΔH_r
T1	(2+2)	57.0	38.0	—	24.1	50.1	23.0	43.6	13.8
T2	(2+2)	86.5	44.6	82.5	33.7	86.9	30.3	78.9	24.4
T3	(3+2)	—	—	42.8	−14.5	68.6	30.2	83.8	37.5
T4	(5+2)	63.6	18.4	39.7	−21.4	63.2	20.8	80.2	44.7
T5	类氧插入	69.4	16.6	39.2	−24.9	69.4	26.5	87.3	40.9
T6	H 脱除	35.5	35.5	20.1	18.2	45.0	44.7	56.8	56.8
T7	H 脱除	36.8	35.5	24.2	18.2	49.7	44.7	59.6	56.8
T8	H 脱除	42.7	39.1	33.1	26.1	63.6	62.3	79.3	—
实验	—	39.9	—	—	—	45.2	—	—	—

计算表明, 对于大部分高价金属氧化物, 如 VO_x、CrO_x、MoO_x 等, 其氧化能力较强, 轻烷 C—H 键的初始活化一般遵循端氧 H 脱除机理 (T6), 在 UB3LYP/6-

31G**// UB3LYP/6-31G 级别下, 甲烷在 $V_3O_6Cl_3$ 和 Mo_3O_9 上 H 脱除活化焓计算值分别为 35.5 kcal/mol 和 45.0 kcal/mol, 与负载的 VO_x 和 MoO_x 上相应的实验值 (39.9 kcal/mol 和 45.2 kcal/mol) 基本相符. 值得注意的是, 早期研究认为, C—H 键是与 O^- 作用发生 H 脱除, 而后者是通过 O 上 2p 电子到金属 d 轨道的电荷转移产生的, 相当于单重态到三重态的跃迁. 我们发现, 这种激发需要克服较高的能垒, 如 $V_3O_6Cl_3$ 和 Mo_3O_9 相应的 ΔE_{ST} 分别为 47.4 kcal/mol 和 60.3 kcal/mol, 比相应 H 脱除能垒高得多. 实际上, O—H 键的生成有效地补偿了电子跃迁的能垒, 这种初始的激发是不必要的. 计算还发现, 对于具有较强的极性和较弱的氧化能力的氧化物, 如 WO_x, (2+2)(T1) 途径成为重要的竞争途径, 反应将生成 O—H 和 W—CH_3 物种. 研究表明, W 氧化物上 (2+2) 的活化能 (43.6 kcal/mol) 与 Mo 氧化物上 H 脱除的活化能 (45.0 kcal/mol) 相当, 这可阐明为什么 WO_x 氧化性较弱但仍可有效活化甲烷的道理.

我们进一步考察 H 原子脱除后甲基自由基的转化途径. 一方面, 甲基自由基之间可以相互偶联生成 C_2 化合物或与氧气结合进而发生完全氧化; 另一方面与表面氧结合, 然后再进一步转化. 这里以 Mo_3O_9 为例, 探讨了表面氧物种插入的可能途径, 见图 17-29. 计算不仅考虑了不同氧物种的插入, 还考虑了自旋的翻转. 研究表

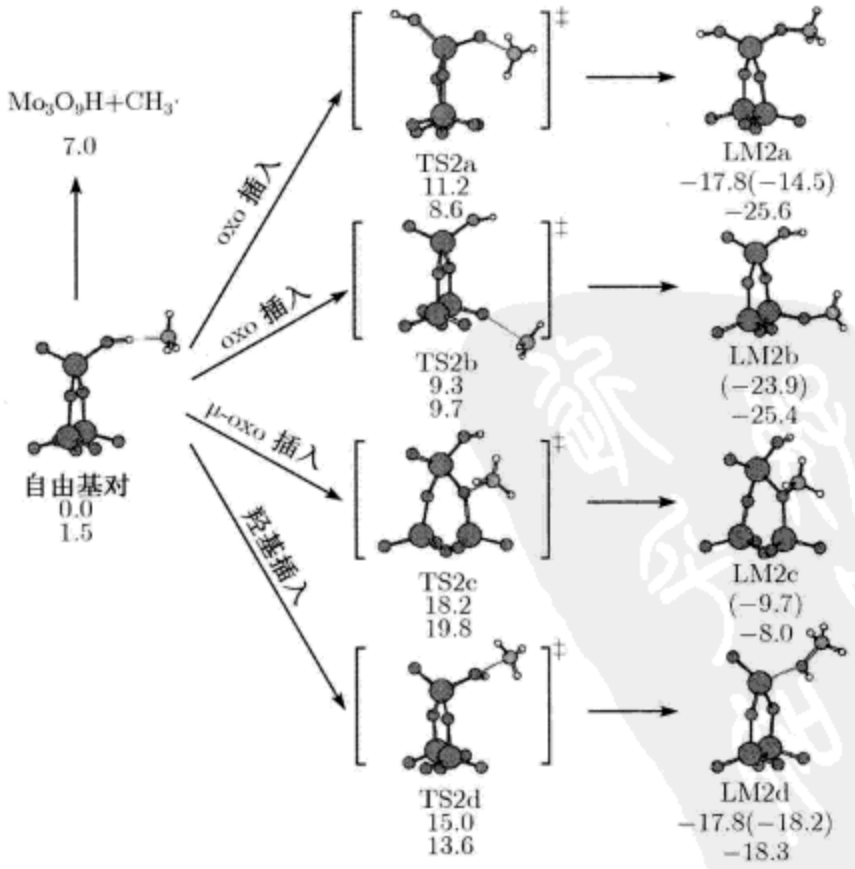


图 17-29　甲基自由基与表面氧物种结合的可能途径[128]

明, 端氧插入在能量上最为有利 (8~11 kcal/mol); 而羟基的插入能量较高. 事实上, 如果甲基可以迅速与表面复合, 且表面有较多的羟基物种时, 部分氧化产物将会以甲醇和甲醛为主, 这也解释了为什么 MPO 反应中要求表面存在大量羟基[134]. 另外, 如果表面晶格氧与金属结合得较牢, 不易同自由基结合, 反应可能将以气相为主, 当氧气分压较低时, 甲基偶联成 C_2 物种成为反应的重要途径, Mn/Na_2WO_4 体系即可归于这种情况.

由此可见, 烷烃的初始活化途径一般均遵循 H 脱除机理, 并导致烷基自由基的产生, 而后者可迅速与邻近的一个氧物种复合形成表面烷氧基, 这种氢脱除/氧复合的分步单电子氧化机理不仅在能量上比协同双电子氧化机理, 如 (5+2) 更为有利, 还可较好地解释 EPR 和 IR 实验观测的表观上的矛盾 (图 17-30). Knözinger 等的实验之所以能观测到烷基自由基的生成[123], 一是因为 EPR 具有较高的时间分辨率 (10^{-5} ~10^{-10}s), 能提供更为瞬态的信息, 另外也可能由于钨酸锆体系酸性较强以及其晶格氧与烷基自由基复合较难, 而且戊基自由基相对较稳定; 而红外光谱仪的时间分辨率一般为 10^{-1} ~ 10^{-2}s, 不可能实时检测活泼的烷基, 故只能观测到羟基和烷氧基的谱峰[120].

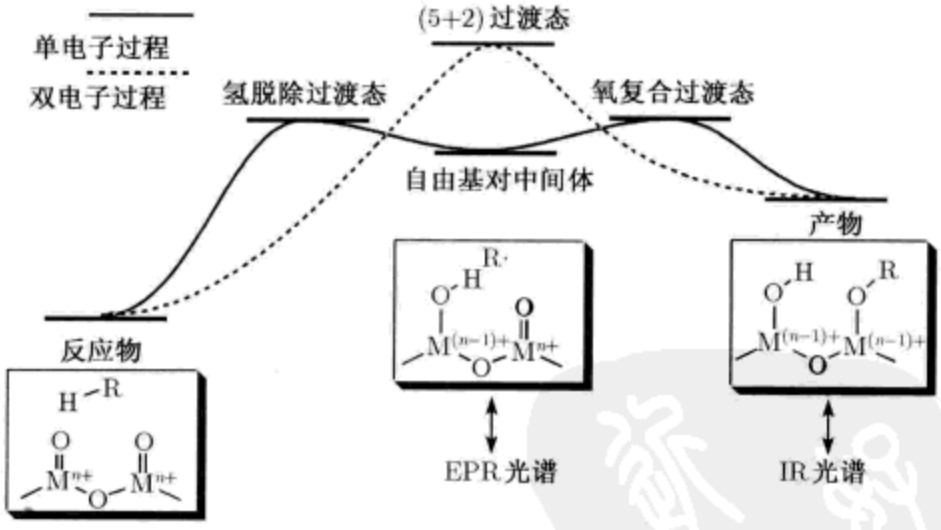


图 17-30 氢脱除/氧复合机理和 (5+2) 机理对比示意[128]

我们的理论研究首次证实了 H 脱除是高价过渡金属氧化物上低烷活化的主要途径. 下面简要评述近期相关的理论工作:

Irigoyen 等[135]采用半经验的方法 (ASED—MO) 在 $Mo_{30}O_{107}^{34-}$ 的簇上研究了甲烷的活化, 认为在 C—H 键在 "Mo 层"(去除端氧的表面) 上的异裂比在 "氧层"(有端氧的表面) 上均裂有利, 甲烷初始活化的能垒分别为 2.95eV 和 5.0eV. Friend 等[136] 采用周期性的密度泛函方法 (ACRES) 考察了 $MoO_3(010)$ 表面 H 和 CH_3 的吸附, 发现 H 在端氧上的吸附最有利, 而 CH_3 则倾向吸附在存在氧原子空位的

Mo 上. 据此, 他们认为甲烷活化应发生在有氧缺位的表面, 支持了 Irigoyen 等的观点. 而 Broclawik 等[137]应用密度泛函方法考察了一系列钒氧小簇上 C—H 键的活化, 根据热力学分析他们认为 H 和 CH_3 都是和氧结合.

Zhou 等[138]考察了 MoO_x/ZSM5 体系中甲烷 C—H 键的活化, 曾在较小的模型上考察了 Mo(V) 氧化物上甲烷的活化, 仅考虑了类似于图 17-28 中 T1 途径, 他们发现不同计算方法, 如局域 (PWC) 和非局域泛函 (BLYP) 所预测的反应能垒差异较大, 分别为 21.7 kcal/mol 和 37.8 kcal/mol. 最近, 他们[139]采用 12T 的模型来模拟分子筛结构, 并考虑了单 Mo(VI) 和双 Mo(VI) 中心嵌入的情况, 发现双 Mo 中心具有更高的活性, 在 B3LYP/6-31G** 级别下预测的活化能垒为 63.5 kcal/mol, 并认为 Mo(VI) 的反应性能比 Mo(V) 低.

Sauer 等[140]研究了 CH_4 和 $V_4O_{10}^+$ 的反应. 计算表明, C—H 键活化是无能垒的强放热过程 ($\Delta H_r = -29.2$ kcal/mol). 由此可见, 高价氧化物的阳离子自由基具有很高的活性. 而真实催化剂表面则是电中性的, 它们的反应活性甚至反应途径往往差别很大. Goddard 等则采用中性的 V_4O_{10} 考察了烷烃的选择氧化过程[141], 提出了单 V═O 中心活化、官能团化和再氧化机理 (SS-VAFR). 对于初始 C—H 键活化, 他们比较了四种可能的途径, 即 TsA、TsB、TsC 和 TsD 分别可对应于图 17-28 中的 T2、T1、T8 和 T6, 其活化能垒与我们的结果大致相当 (TsA：84.6 vs. 86.5; TsB：50.0 vs. 57.0; TsC: 39.4 vs. 42.7; TsD: 30.2 vs. 35.5, 单位：kcal/mol), 同样得出了 H 脱除最为有利的结论. 他们还研究了表面再氧化的机理, 认为过氧物种是一个重要的中间体, 其可再从烷烃上脱除一个 H 原子, 进一步反应可使 V═O 基团再生, 从而完成整个催化循环.

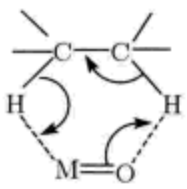
Bell 等[142]采用 H 封闭模型考察了在 SiO_2 上高分散 MoO_x 表面甲烷氧化制甲醛的机理, 提出这时表面的活性氧物种为过氧而非端氧, 并认为过氧可插入甲烷 C—H 直接生成甲醇, 而后者再脱氢氧化为甲醛.

由此可见, 甲烷选择氧化机理还存在一些尚待探明的问题, 如金属氧化物的价态、结构和聚集形式对 C—H 活化的影响? 高分散氧化物上氧气的再氧化的机理是什么, 是否和大块固体相同? 反应的选择性控制步骤是什么, 如何实现产物的定向转化? 这些问题仍需要更深入和系统地进行研究.

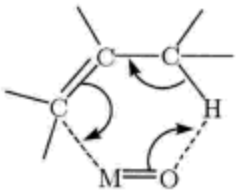
2. 丙烷选择氧化机理研究

丙烷是天然气、液化石油气、煤层气及炼厂气的重要成分之一. 近年来, 随着全球石油资源的日益减少, 丙烯供应日趋紧张, 丙烷和丙烯的价格差距进一步加大. 因此以丙烷氧化脱氢制丙烯或取代丙烯作为原料生产丙烯醛、丙烯酸和丙烯腈等显示出其重要的经济意义. 不仅如此, 丙烷临氧催化转化还蕴涵着重要的催化原理, 涉及烷烃的脱氢、插氧等一系列定向转换过程.

V 基和 Mo 基氧化物是丙烷氧化脱氢最重要的体系, 其中 V 基催化剂被认为是具有较好的活性, Mo 基氧化物则具有较高的热稳定性. 值得注意的是, 近来报道[143]的 Mo-V-Te-Nb-O_x 复氧化物催化剂 [如 M1 和 (或)M2 物相] 对丙烷选择 (氨) 氧化制取丙烯腈和丙烯酸等反应均具有优良以至于优异的催化性能, 且万惠霖课题组最近报道了 SiO_2 负载的 Mo-V-Te-O_x 对丙烷选择氧化制丙烯醛具有较高的收率[144]. 目前研究的焦点之一在于认识活性相和各活性组分的作用. 一般认为[143], 在 Mo-V-Te 复合氧化物中, V^{5+} 负责丙烷活化, Mo^{6+} 负责 O 或 NH 插入, 而 Te^{4+} 往往被认为是扮演了 Bi-Mo-O_x 中 Bi^{3+} 的角色, 即脱 α-H 从而活化丙烯 (中间体). 为了进一步认识 V、Mo 和 Te 的作用, 进而理解实际催化剂中组分的协同作用和构效关系, 我们采用 B3LYP 方法较为系统地考察了钒基和钼基氧化物上丙烷的活化以及重要的中间体丙烯在 V、Mo 和 Te 上的活化. 除了图 17-28 中所列的 8 种可能的活化模式外, 丙烷和丙烯还存在其他的可能的 C—H 键反应途径, 见图 17-31.



T9
丙烷的(2+4)活化模式



T10
丙烯的(2+4)活化模式

图 17-31 丙烷和丙烯中新的 C—H 键活化模式

对于丙烷氧化 (表 17-19), 无论是 VO_x 还是 MoO_x, 最有利的活化途径仍为端氧上的 H 脱除, 且亚甲基 C—H 活化能垒比甲基低 4~5 kcal/mol, 这很好地解释了 Bell 和 Iglesia 等[145]的动力学同位素实验 (KIE), 且理论预测的亚甲基脱氢能垒与 Bell 等的实验值相符得很好. 研究表明, V 氧化物比 Mo 氧化物具有更高的活性, 因此对于 V、Mo 混合的氧化物体系, V^{5+} 负责烷烃活化; 而当催化剂中不含 V 时, Mo^{6+} 也可有效地充当烷烃氧化的活性位.

丙烯是目前生产丙烯醛和丙烯酸的重要原料, 同时也是丙烷选择氧化制含氧产物的重要中间体. 为此, 我们还考察了丙烯在 VO_x 和 MoO_x 上的活化, 结果见表 17-20. 研究表明, 由于 L 酸性的差异, 丙烯在 VO_x 上仍遵循 H 脱除机理, 而在酸性较强的 MO_x 上, (2+4) 模式为 π- 吸附丙烯 α-H 活化的最优方式, 后者的能垒甚至比前者更低, 即 MoO_x 是丙烯吸附并进一步转化的更有效组分.

我们还进一步研究了丙烯在一系列 TeO_x 小簇上的活化和转化, 见图 17-32. 理论研究进一步指出, Te(IV)O_x 和 Te(VI)O_x 均可有效活化丙烯, 丙烯 α-H 的活化通过 (2 + 4) 酸碱途径进行, 单个的 Te(IV)O_x 仅负责脱 α-H, 而两个相邻的 Te(IV)O_x 中心或单个 Te(VI)O_x 中心则同时具有脱 α-H 和插氧的双重功能. 与实际的催化体

表 17-19　丙烷在 VO_x 和 MoO_x 模型上的反应能垒和活化熵[129,132]

TS	活化模式	H 切割的类型	活性位	$V_3O_6Cl_3$		Mo_3O_9	
				$\Delta H^{\neq}$(593K)/(kcal/mol)	$\Delta S^{\neq}$(593K)/[cal/(mol·K)]	$\Delta H^{\neq}$(688K)/(kcal/mol)	$\Delta S^{\neq}$(688K)/[cal/(mol·K)]
T1a	(2+2)	CH_2	Mo=O	—	—	50.3	−38.0
T1b		CH_3	配对	53.9	−35.5	49.2	−30.2
T2a	(2+2)	CH_2	Mo=O	73.8	−34.1	—	—
T2b		CH_3	配对	64.0	−30.8	72.4	−31.6
T3a	(3+2)	CH_2	di-oxo	—	—	59.3	−34.6
T3b		CH_3		—	—	63.0	−35.4
T4a	(5+2)	CH_2	双重	43.9	−31.0	49.0	−35.1
T4b		CH_3	Mo=O	52.3	−35.9	53.1	−37.2
T5a	Oxenoid	CH_2	端氧	—	—	52.0	−29.2
T5b	插入	CH_3		—	—	59.5	−30.8
T6a	H 脱除	CH_2	端氧	23.8	−32.5	32.3	−28.6
T6b		CH_3		27.9	−33.1	37.0	−29.4
T7a	H 脱除	CH_2	端氧	25.5	−26.5	39.2	−25.3
T7b		CH_3		29.6	−27.0	43.1	−24.0
T9a				—	—	46.1	−33.9
T9b	(2+4)	Both CH_2	Mo=O	—	—	46.5	−34.3
T9c		和 CH_3	配对	—	—	48.3	−37.2
T9d				—	—	49.2	−36.5
实验	H 脱除	CH_2	晶格氧	23.7	−29.4	28.0	−28.9

表 17-20　丙烯在 VO_x 和 MoO_x 模型上的反应能垒和活化熵[132]

TS	活化模式	活性位	$V_3O_6Cl_3$		Mo_3O_9	
			$\Delta H^{\neq}$(593K)/(kcal/mol)	$\Delta S^{\neq}$(593K)/[cal/(mol·K)]	$\Delta H^{\neq}$(688K)/(kcal/mol)	$\Delta S^{\neq}$(688K)/[cal/(mol·K)]
T1	(2+2)	Mo=O	—	—	45.6	−34.6
T2		配对	—	—	66.5	−31.8
T3	(3+2)	di-oxo	—	—	—	—
T4	(5+2)	双重 Mo=O	—	—	42.9	−37.9
T5	Oxenoid 插入	oxo	—	—	47.5	−27.4
T6	H 脱除 (anti)	oxo	19.1	−34.7	26.4	−32.0
T7	H 脱除 (syn)	oxo	21.3	−30.8	34.2	−26.1
T10a	(2+4)	Mo=O	32.5	−41.6	19.5	−41.4
T10b		配对	32.4	−42.2	18.8	−42.8
Expt.			12.2	−42.3	14.3	−42.8

系[143,146]对比是有趣的：在 Mo-V-Nb-Te-O_x 的活性相 M1 中，Te^{4+} 位于 6 个钼氧八面体围成的六方孔道中，而且彼此分离，因此这里 Te 起的作用可能仅仅是脱 α-H，生成的烯丙基物种转移到相邻的 Mo^{6+} 上完成 O 或 NH 的插入；而 V-Te-O_x/SiO_2

体系中可能存在 $[Te_2O_5]$ 结构单元, 故这时 Te 同时具有脱 α-H 和插氧的双功能.

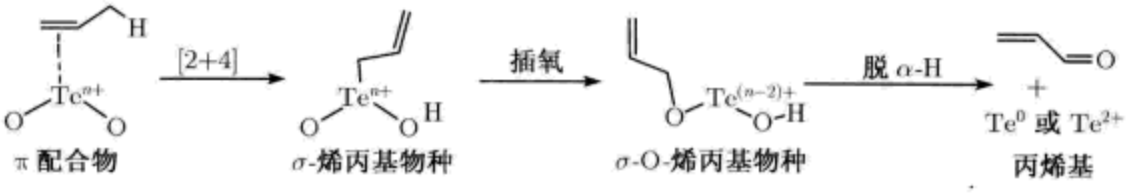


图 17-32 丙烯在 TeO_x 小簇上的活化和转化

类似地, 下面对近期丙烷和丙烯选择氧化的理论工作进行简要的评述.

Bell 等[147]采用 $V_2O_9H_6$ 氢封闭簇来考察了 $V_2O_5(010)$ 表面上氧化脱氢过程 (ODH), 发现丙烷可以在端氧上发生化学吸附生成丙醇, 丙醇羟基上的氢原子可转移到相邻氧上并生成表面丙氧基. 在 BPW91 级别下, 生成表面正丙氧基和异丙氧基的表观活化能分别为 14.5 kcal/mol 和 9.4 kcal/mol. 值得注意的是, 他们所选取的簇模型有两个明显的缺陷: ① $V_2O_9H_6$ 并不符合 V_2O_5 的化学计量比, 端氧将带有显著的 O^- 特性, 导致理论预测的活化能比自身的实验值 (23.7 kcal/mol) 低得多; ② 封闭子 H 和 O 的距离取为 1.8 Å, 远远大于 O—H 的标准键长 (~0.97 Å), 这将导致簇体的电子结构和真实表面有较大的差异.

Curtiss 等采用簇模型和周期性方法研究了 V_2O_5 上丙烷 ODH 反应[148]. 计算表明, 在单重态势能面上丙烷的活化能垒较高 (60~80 kcal/mol), 而在三重态势能面上的能垒将降至 45~57 kcal/mol, 均比实验上测得的活化能高得多. 他们认为, O_2 在还原表面上的吸附和载体的影响可显著地降低 C—H 键活化能垒. 应该指出的是, 他们的计算并未考虑 H 脱除途径.

范康年等用周期性密度泛函方法研究了 $V_2O_5(001)$ 上丙烷脱氢过程[149], 考虑了三种可能的 C—H 键均裂过程: ① 单个晶格氧插入; ② 在两个相邻晶格氧上活化; ③ H 脱除. 他们发现, 端氧和桥氧均能有效地活化 C—H 键, 而且 H 脱除和氧插入在能量上均较有利, 是两条可能的竞争途径, 并认为簇模型计算之所以倾向于 H 脱除机理是由于有限的表面模型抑止了长程的电子离域. 注意到, 他们的文章列出了 O 插入过渡态的净自旋密度, 对于端氧插入和桥氧插入分别为 2.08 和 2.04. 由此可见, 他们的计算忽略了单重态和三重态之间的交叉. 事实上, 周期性方法有一个 "特点", 即如果允许自旋极化, 体系的总自旋可以不守恒, 这个功能是一把 "双刃剑": 一方面, 对于金属体系, 电子从价带激发到导带不需要克服任何能垒, 在一定的范围内任何的自旋都是可能的, 自旋极化很好地反应了这一特性; 另一方面, 对于金属氧化物, 一般是半导体 (如 V_2O_5、MoO_3 等), 或是绝缘体 (如 BaO、MgO 等), 这时电子的跃迁要克服相当的能垒, 故自旋翻转必须要考虑.

最近, Goddard 等[141]和 Sauer 等[150]分别以 V_4O_{10} 和 $VSi_7O_{13}H_7$ 为簇模型, 探讨了丙烷脱氢反应, 同样得出了 C—H 活化是通过 H 脱除机理的结论, 支持了我

们的观点, 另一个有意思的发现是, 两个研究组独立的工作均表明只需单个 V=O 即可完成丙烷到丙烯的氧化过程.

丙烯选择氧化的理论研究相对较少. Goddard 等[151]曾采用 MoO_x 和 BiO_x 小簇考察丙烯的氧化热力学, 认为 Bi(V) 负责活化丙烯, 而后续的反应需要两个 Mo 的双端氧物种. 但他们前一个观点并未获得实验的支持[143].

综上所述, 我们认为, 烷烃选择氧化机理已取得了较大的进展, 尤其是在杂化密度泛函框架 (B3LYP) 下簇模型的应用已取得了相当的成功, H 脱除/O 插入机理能较好地解释大部分的实验事实. 但应该指出的是, 目前的研究基本停留在一些较简单的氧化过程, 如氧化脱氢, 而对于丙烷氧化制丙烯腈和丙烯酸等较复杂但具有重要经济意义的反应的认识还远远不够. 而且, 目前的理论研究大部分集中在单组分氧化物上 (如 VO_x 和 MoO_x), 而真实的催化剂往往是复氧化物 (如 Mo-V-Nb-Te-O_x), 甚至是它们的混合物. 如何理解多种价态的多种金属和非金属氧化物共存时的氧化还原化学, 如何理解催化剂各组分之间的协同作用, 如何理解催化剂的酸碱调变, 如何理解反应中间体定向转化中的动力学控制因素, 这些都需要更为系统和细致的理论研究.

17.4.6 QM/MM 方法

量子力学方法的计算耗时随体系的增大而迅速增加, 其时间标度一般在 $N^3 \sim N^7$, 现有的计算条件仅能处理 100 个左右的非氢原子. 而实际的催化体系往往复杂得多, 如 ZSM-5 分子筛的一个单胞就包含 288 个原子, 完全采用量子力学方法对其进行模拟是不现实的. 而纯属经验性质的分子力学方法采用弹簧力加 van der Waals 力来描述体系, 其参数通过拟合得到, 计算速度较快, 可以方便地处理含 10^4 个原子以上的复杂体系, 并可提供一些有关分子构象的信息. 但该方法有一个根本的缺陷, 即不能像量子力学方法那样有效地描述化学键的形成和断裂过程. 一个巧妙的处理方法就是将量子力学从头算方法与分子力学方法有机地结合起来, 对于体系中涉及化学键变化的部分使用量子力学来描述, 而对于体系中较次要的、不直接涉及化学键变化的部分使用分子力学方法来描述, 即量子力学/分子力学 (QM /MM) 组合方法. QM /MM 方法实际上是簇模型方法的发展, 一方面, 离子晶体的嵌入簇模型也采用了类似的组合方案, 即用量子力学计算簇体, 而用点电荷和 (或) 模型势来模拟 Madelung 势, 因此在簇模型中建立的概念和方法同样可以有效地应用于 QM /MM 方法中. 另外, 应用 QM /MM 方法可以将各种簇模型方法统一起来, 选择合适的分子力学方法, 可以使之兼顾短程/长程和共价/离子作用. QM /MM 方法的原理简述如下[152]:

首先将体系划分为 QM 和 MM 两个区域. 前者由那些直接参与化学键形成或断裂的原子构成, 采用了量子力学从头算的方法来描述, 而后者由活性中心之外的

其他原子构成, 采用了分子力学方法来描述. 整个体系的有效混合哈密顿算符可表示为

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{QM}}(\text{QM}) + \hat{H}_{\text{MM}}(\text{MM}) + \hat{H}_{\text{QM/MM}}(\text{QM / MM}) \tag{17.50}$$

式中: $\hat{H}_{\text{QM}}(\text{QM})$ 为 QM 区的哈密顿算符, 可以用标准的量子力学形式表示; $\hat{H}_{\text{MM}}(\text{MM})$ 为 MM 区哈密顿算符, 仅与原子坐标有关, 包括键的伸缩 E_{bond}、键弯曲 E_{angle}、键扭曲 E_{dihedral} 以及非键相互作用, 如静电作用和 Lennard-Jones 相互作用等项[153].

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{MM}}(\text{MM}) &= E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{Lennard-Jones}} + E_{\text{Clulomb}} \\ &= \sum_i K_b(b_i - b_0)^2 + \sum_i K_\theta(\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_i K\phi\cos[n(\phi_i - \phi_0)] \\ &\quad + \sum_{i>j}\frac{Q_iQ_j}{r_{ij}} + \sum_{i>j}\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^6\right]\end{aligned} \tag{17.51}$$

$\hat{H}_{\text{QM/MM}}(\text{QM/MM})$ 为 QM 区与 MM 区之间相互作用的哈密顿算符, 构成了 QM/MM 方法的核心, 但它依赖于 QM 和 MM 的形式. 这时主要分两种情况: 一是弱耦合体系, 即 QM 区域与 MM 区域之间没有共价相连, 如溶液体系; 二是强耦合体系, 即 QM 区域与 MM 区域之间存在键连, 分子筛体系, 共价性的氧化物都可归于这种情况. 对于后者, 不能将 QM 区域与 MM 区域之间的化学键简单地切断, 而应采用类似于氢封闭方法对 QM 与 MM 边界原子加以饱和. 目前主要有两类的方案: 一是使用氢原子来饱和 QM 末端原子, 也就是由 Singh、Field 等发展的连接原子法 (linked atom method)[154], 以及在此基础上由 Morokuma 等发展的 IMOMM 方法和 ONIOM 方法[155]. 这些方法简明易行, 而且已经程序化, 但应该指出的是, 简单地采用 H 原子来饱和不仅使内层 QM 区的电子云分布与真实情况有较大的差异, 而且也不能反映 QM 和 MM 间的电荷转移情况. 一种替代的方案是使用有效原子对 QM 末端原子进行封闭, 这和氢封闭模型中选取赝原子充当封闭子很类似. 有效原子应带有一定的电子、核电荷以及有效电势场. 前两者是为了保持外层电子云球对称以及确保总电荷平衡, 而有效电势场的作用则在于调节 QM 区域与 MM 区域之间的电荷转移. 目前主要有两种方法可以实现: 一是固定轨道法 (frozen orbital method), 即在有效原子上人为地添加一些系数一定的已经填充好电子的原子轨道, 这种方法比较有代表性的是 Rivail 等提出的 LSCF 方法[156], 以及 Gao 等发展的广义杂化轨道理论 (GHO)[157]; 二是有效核势场法, 即人为地添加一些描述电势场的函数在有效原子的核上, 通过调节函数的性质和参数可以很好地模拟再现 QM 区域与 MM 区域之间的电荷转移, 比较有代表性就是 Yang 等[158]提出的 pseudobond 法.

17.4.7　QM/MM 方法在催化应用的实例

经过 30 年的发展, QM /MM 方法已经从理论探讨逐渐走上实践应用. 例如, Morokuma 等提出的 ONIOM 方法已经嵌入了 Gaussian 系列软件包[57]; 而欧洲 QUASI[159,160](工业量子仿真) 计划也提出 "继续发展高计算水平的 QM/MM(量子力学/分子力学) 联用技术, 并将这一技术应用到工业催化领域", 并开发了将通用的计算化学程序以不同的方式联系起来的脚本系统 Chemshell.

French 等[161]采用 QM/MM 方法研究了 ZnO(000$\bar{1}$)-O 极性面存在氧缺陷时 CO_2 加氢合成甲醇的机理. 他们选取了 Zn_6O_6 簇作为 QM 区域 (图 17-33), 基组为重新对 ZnO 优化过的 TZV2P, 而对吸附物的基组则采用标准的 6−311+G(2d,2p), 计算采用 GAMESS-UK 程序包中[162]的 B97-1 泛函. MM 区域则包含了近 3000 个原子和 250 个终止点电荷, 原子间相互作用采用对势来描述, 这部分计算采用了 GULP 程序[163]. 为了模拟 QM 和 MM 间的短程作用, 他们在 QM 区域相邻的阳离子上放置了定域的模型势, 而对阴离子上则用点电荷和经典的对势, 而在其他区域采用点电荷阵列来模拟长程的 Madelung 势.

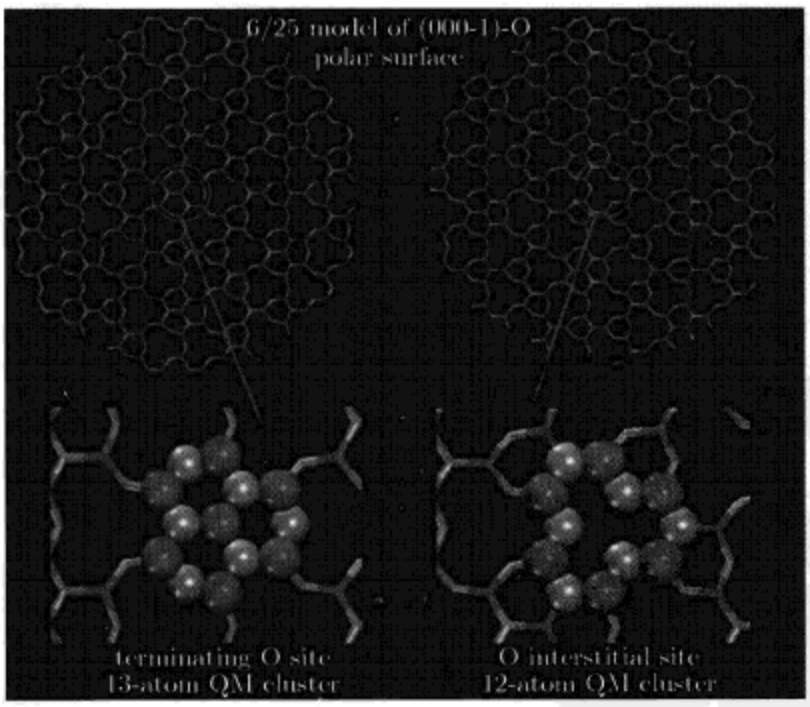


图 17-33　QM 区 (Zn_6O_6) 的选取[161]

研究表明, 在中性的氧缺陷位上, CO_2 仍保持直线式的吸附. 当体系中添加一个电子后, 类似于形成一个 e 心 (类似于碱土氧化物中的 F^+ 心), 这时 CO_2 易于得一个电子, 并在表面上形成较稳定的 CO_2^- 吸附物种. CO_2^- 进一步加氢将形成表面的物种 (HCO_2^-), 而甲酸盐进一步加氢有两种可能的路径, 即可能生成二氧亚甲

基 ($H_2CO_2^-$), 也可能生成甲酸根 ($HCOOH^-$). 值得注意的是, 这两种中间体在实验上均未观测到, 理论计算也表明, 二者的相对能量均较高, 很容易加氢生成较稳定的 H_2COOH^-. 后者再进一步加氢生成甲醇和水, 反应活性中心 e 心也同时再生, 完成了整个催化循环, 见图 17-34.

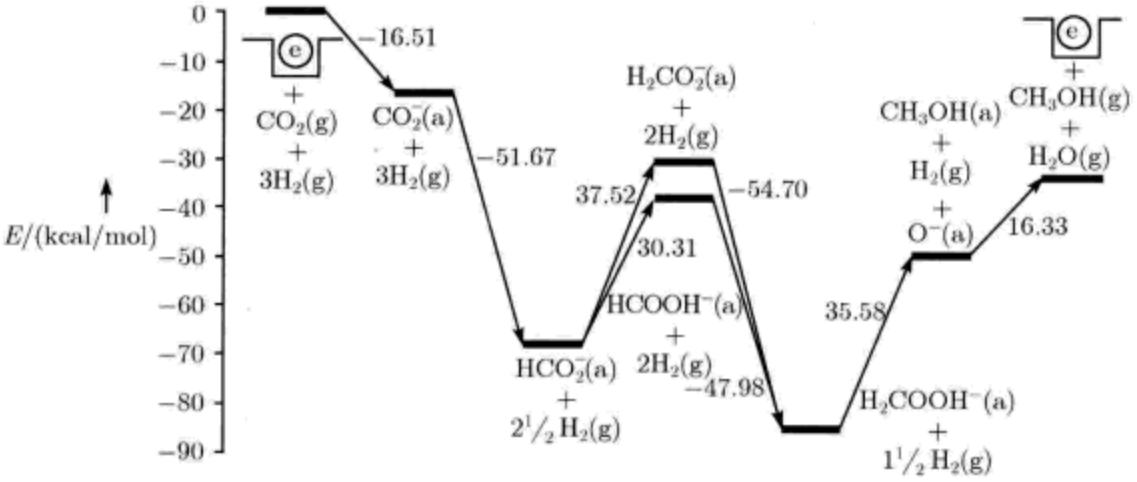


图 17-34 $ZnO(000\bar{1})$ 氧缺陷上 CO_2 加氢合成甲醇的势能曲线[161]

另一个有趣的例子是Norsk Hydro公司和Daresbury实验室合作研究Cu/ZSM-5催化 N_2O 分解的机理. N_2O 是 Norsk Hydro 公司生产硝酸的副产物. 近年来研究表明, N_2O 具有热辐射性质, 与 CO_2 同属温室效应气体且会造成臭氧层的破坏. 而目前采用分子筛催化分解 N_2O 的反应速率仍然很低, 远未达到工业应用的要求, 这就需要从微观层次上去认识和理解催化反应机理, 从而指导新型催化材料的设计.

Daresbury 实验室的 Sherwood 等[159]选取 5T 或更多的硅 (铝) 氧四面体作为 QM 区域, 而用周围的 1000 多个原子作为 MM 区域来模拟环境, 并采用 Hill 和 Sauer 等提出的价键力场和电荷转移校正来描述 QM 和 MM 间相互作用. 为了验证 QM/MM 方法的正确性, 他们还采用 VASP 程序中的周期性方法对比考察了菱沸石的结构. 由表 17-21 可见, 嵌入簇可以得到与周期性方法相似的结构. 进一步研究发

表 17-21 气相 T5、嵌入 T5 和周期性方法的菱沸石结构对比[159]

几何结构	T_5^0	ZT_5^M	ZT_5^E	能带计算
Cu—O/Å	1.97	1.95	1.97	2.05
	1.97	1.99	2.01	2.05
Cu—Al/Å	2.62	2.65	2.67	2.78
Al—O/Å	1.86	1.81	1.81	1.79
	1.86	1.84	1.82	1.80
O—Al—O/(°)	96	95	95	95
Si—O/Å	1.69	1.68	1.70	1.63
	1.69	1.69	1.72	1.63

注: T_5^0— 气相簇; ZT_5^M— 分子力学嵌入; ZT_5^E— 静电嵌入; 能带计算 —VASP 计算.

现, QM/MM 方法还可以较好地描述杂原子在分子筛中的位置以及小分子的吸附情况. 据此, 他们应用 QM/MM 方法考察了 N_2O 在 Cu/ZSM-5 上的吸附. 对于 N_2O 的吸附, QM/MM 的计算显示 N_2O 倾斜式吸附在 Cu 上, 这与基于小簇 ($Cu(Al(OH)_4)$) 的结果明显不同. 他们研究了 N_2O 催化分解过程, 如图 17-35 所示.

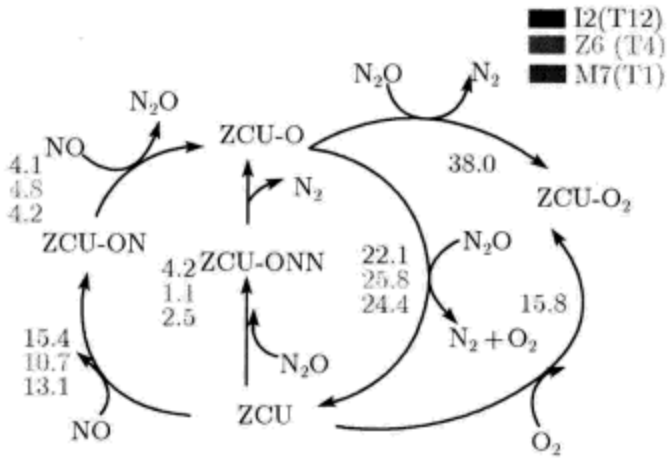


图 17-35　N_2O 在 Cu/ZSM-5 上的催化分解过程 (I2、Z6 和 M7 指的是不同的 Cu 取代位)[159]

计算表明, ZCuO 是 N_2O 分解的一个重要的中间体, 而 O_2 会与 ZCu 作用生成稳定的 ZCu-O_2 物种, 从而抑止了 N_2O 的分解, 支持了实验上的观测.

最近, Yoshizawa 等[164,165]应用 QM/MM 方法和 QM 方法对比研究了苯在 Fe-ZSM5 上的羟基化机理. 其中, QM/MM 计算采用了两层的 ONIOM(B3LYP:UFF) 模型, 整个 ZSM5 的模型包含了 683 个 SiO_2 结构单元 (2084 个原子), 而内层则由 Fe=O 基团和 3T 的基底构成, 见图 17-36. 他们认为, 整个催化过程可分为四步:

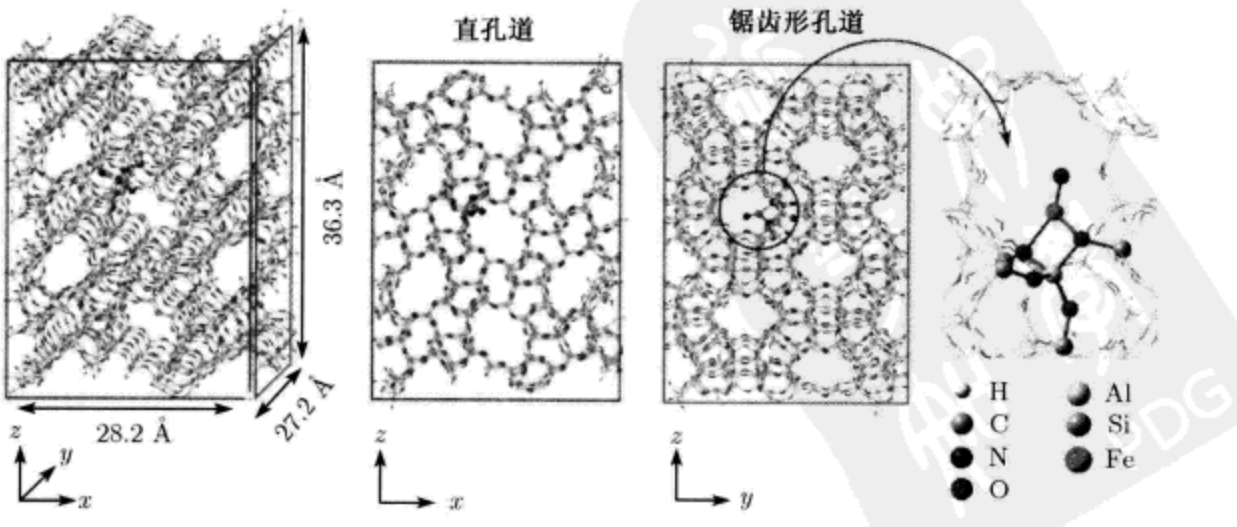


图 17-36　ZSM5 模型. Fe=O 位于阳离子交换位[164]

① H 原子脱除; ② 氧原子插入; ③ 苯基转移; ④ 苯酚生成. 计算考虑了不同自旋态的势能面, 研究表明四重态在 C—H 键活化和 C—O 键生成中起重要作用, 而六重态和苯酚的释放密切相关. QM/MM 计算显示分子筛的限域效应可以加速苯的活化以及苯酚的生成, 见表 17-22.

表 17-22 QM/MM 和 QM 方法预测的苯 (E_1) 和苯酚 (E_2) 的结合能, 以及各步反应的相对能垒 (单位: kcal/mol)

模型	E_1	E_2	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4
QM/MM[164]	13.2	16.1	14.9	25.9	0.5	46.8
QM[165]	12.2	23.8	17.4	27.8	7.0	33.6

17.5 结语和展望

目前, 表面科学实验技术的发展已深入到原子、分子水平, 积累了丰富的实验数据; 而量子力学以原子、分子为研究对象, 因而成为表面科学的重要理论基础. 理论方法与实验技术相辅相成、相得益彰. 理论方法的发展将有力地推动表面科学以及催化、材料科学等重大科学技术向推理化、定量化、微观化的方向发展, 因而备受人们重视. 簇–表面类比法是最重要的量子表面理论之一, 被人们广泛地采用. 其最大的优越性在于任何运用于分子体系的量子化学方法都可以运用于表面簇模型, 而且借助簇模型有助于认识均、多相和酶催化反应内在的一致性.

我们认为, 今后理论催化的发展目标为重视新理论手段和新数值方法的发展, 关联均相、多相和酶催化过程, 从对催化反应的认识和理解上升到催化剂的理性设计. 下面拟列出几个可能的发展方向:

(1) 发展高效、可靠的计算方法, 准确描述催化过程的热力学和动力学. 一方面, 要发展密度泛函 (DFT) 方法, 提高计算精度 (~1.0 kcal/mol), 用以描述较复杂的体系 (> 100 个原子) 反应过程, 另一方面要发展高精度的从头算方法, 如 CCSD(T)、MRCI 等, 用以描述中等大小的体系, 并可系统检校 DFT 方法的可靠性. 此外还应注重开发适用于过渡金属的分子力场, 改进 QM/MM 组合式的方法, 发展线性标度算法以及改进过渡态搜索方案.

(2) 借助以量子化学为主的理论工具, 更为精确和方便地模拟和分析各种谱学手段 (如 FTIR、Raman、STM、NMR 等) 所得到的化学图像, 将理论、模拟和实验有机地结合起来. 注重量子化学、化学统计力学和分子动态学等方法的结合, 使微观化学图像能够跨越时间和空间的尺度与宏观的催化性能 "无缝地" 衔接起来.

(3) 在原子、分子水平认识催化剂结构和催化作用机理, 理解均、多相和酶催化反应过程的共性和差异, 比较和关联不同催化体系中特定化学键活化的模式以及

选择性的控制因素, 为高性能催化剂的设计和研制提供科学依据. 整合产、研、学等多方面资源, 建立紧密合作的催化研究团队, 将理论模拟应用于催化的各个领域, 分析解决各个层面的问题.

可以预计, 随着理论模型的不断完善, 计算机技术的不断发展, 计算化学在催化领域将发挥更大的作用.

致谢 感谢本组研究生李宏平、吕乃霞、陈浙宁和张颖等同学的协助. 感谢国家自然科学基金 (项目编号：20525311,20533030) 的资助.

参 考 文 献

[1] 美国国家研究委员会, 化学科学与技术部, 催化科学与技术新方向专家组. 催化展望. 熊国兴, 陈德安译, 蔡启瑞, 郭燮贤审校. 北京: 北京大学出版社, 1993

[2] a. Sauer J. Chem. Rev., 1989, 89: 199~255; b. Sauer J, Ugliengo P, Garrone E et al. Chem. Rev., 1994, 94: 2095~2160

[3] a. Hammer B, Nørskov J K. Adv. Catal., 2000, 45: 71~129, b. Greeley J, Nørskov J K, Mavrikakis M. Ann. Rev. Phys. Chem., 2002, 53: 319~348

[4] Nascimento M A C. Theoretical aspects of heterogeneous catalysis. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 2001

[5] Westmoreland P R et al. WTEC Panel Report on "Applications of molecular and materials modeling, 2002

[6] Jacoby M. C&EN, 2004, 82:25

[7] Freeman A J, Fu C L, Wiminer E. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, 4: 1265~1270

[8] Lundqvist B I. Chem. Scripta., 1986, 26: 423~432

[9] Pisani C, Dovesi R, Roetti C. Hartree-Fock ab-initio Treatment of Crystalline Systems. Lecture Notes in Chemistry. Heidelberg: Springer Verlag, 1988. 48

[10] Muetterties E L, Rhodin T N, Band E et al. Chem. Rev., 1979, 79: 91~137

[11] 吕鑫. 簇–表面类比：金属氧化物簇模型探讨 [博士论文]. 厦门大学, 1996

[12] 徐昕, 吕鑫, 王南钦等. 簇–表面类比：金属表面化学吸附与反应. 厦门大学南强丛书第四辑：固体表面物理化学若干研究前沿之第五章. 万惠霖主编. 厦门: 厦门大学出版社, 2006

[13] Darling J H, Ogden J S. Inorg. Chem., 1972, 11: 666~667

[14] Veillard A. Quantum Chemistry, The challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry. Dordcrecht: D. Reidel Publishing Company, Holland, 1986, 445

[15] a. Panas I, Schüle J, Siegbahn P E M et al. Chem. Phys. Letter., 1988, 149: 265~272; b. Siegbahn P E M, Pettersson L G M, Wahlgren U. J. Chem. Phys., 1991, 94: 4024~4030; c. Siegbahn P E M, Wahlgren U. Int. J. Quant. Chem., 1992, 42: 1149~1169

[16] Siegbahn P E M, Panas I. Surf. Sci., 1990, 240: 37~49

[17] Triguero L, Pettersson L G M, Minaev B et al. J. Chem. Phys., 1998, 108: 1193~1205

[18] Jenks C J, Xi M, Yang M X et al. J. Phys. Chem., 1994, 98: 2152~2157

[19] McAdon M H, Goddard W A III. Phys. Rev. Letters., 1985, 55: 2563~2566

[20] Kua J, Goddard W A III. J. Phys. Chem.,1998, 102: 9481~9491

[21] Kua J, Faglioni G, Goddard W A III. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 2309~2321

[22] Kua J, Faglioni G, Goddard W A III. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 10928~10941

[23] Leschik G, Courths R, Wern H et al. Sol. State. Commun., 1984, 52: 221~225
[24] Davenport J W, Watson R E, Weinert M. Phys. Rev B, 1985, 32: 4883~4891
[25] Xu X, Wang N Q, Zhang Q E. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, 69: 529~534
[26] Xu X, Wang N Q, Zhang Q E. Surf. Sci., 1992, 274: 378~385
[27] a. Nakatsuji H. Prog. Surf. Sci., 1997, 54: 1~68; b. Nakatsuji H. J. Chem. Phys., 1987, 87: 4995~5001; c. Nakatsuji H, Nakai H, Fukunishi Y. J. Chem. Phys., 1991, 95: 640~647
[28] Hu Z M, Takahashi K, Nakatsuji H. Surf. Sci., 1999, 442: 90~106
[29] Nakatsuji H, Matsumune N, Kuramoto K. J. Chem. Theory Comput., 2005, 1: 239~247
[30] Aizawa H, Morikawa Y, Tsuneyuki S et al. Surf. Sci., 2002, 514: 394~403
[31] a. Moon D W, Bernasek S L, Lu J P et al. Surf. Sci., 1987, 184: 90~108; b. Saiki R S, Herman G S, Yamada M et al. Phys. Rev. Lett., 1989, 63: 283~286
[32] Mehandru S P, Alfred B A. Surf. Sci., 1988, 201: 345~360
[33] Pavao A C, Berga M, Taft C A et al. Phys. Rev. B, 1991, 44: 1910~1913
[34] Nayak S K, Nooijen M, Bernasek S L. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 164~172
[35] a. Belosludov R V, Sakahara S, Yajima K et al. Appl. Surf. Sci., 2002, 189: 245~252; b. Sorescu D C, Thompson D L, Hurley M M et al. Phys. Rev. B, 2002, 66: 035416(1~13)
[36] Bromfield T C, Ferré D C, Niemantsverdriet J W. ChemPhysChem, 2005, 6: 254~260
[37] Morikawa Y, Mortensen J J, Hammer B et al. Surf. Sci., 1997, 386: 67~72
[38] Hammer B, Morikawa Y, Nørskov J K. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 2141~2144
[39] Curulla D, Clotet A, Ricart J M. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 5246~5255
[40] Gil A, Clotet A, Ricart J M et al. Surf. Sci., 2003, 530: 71~86
[41] Olsen R A, Philipsen P H T, Baerends E J. J. Chem. Phys., 2003, 119: 4522~4528
[42] Hu Q M, Reuter K, Scheffler M. Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 176103
[43] Ogletree D F, Van Hov M A, Somorjai G A. Surf. Sci., 1986, 173: 351~365
[44] Blackman G S, Xu M L, Ogletree D F et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 61: 2352~2355
[45] Hopster H, Ibach H. Surf. Sci., 1978, 77: 109~117
[46] Steininger H, Lehwald S, Ibach H. Surf. Sci., 1982, 123: 264~282
[47] Schweizer E, Persson B N J, Tushaus M et al. Surf. Sci., 1989, 213: 49~89
[48] Bocquet M L, Sautet P. Surf. Sci., 1996, 360: 128~136
[49] Yeo Y Y, Vattuone L, King D A. J. Chem. Phys., 1997, 106: 1990~1996
[50] Feibelman P J, Hammer B, Nørskov J K et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 4018~4025
[51] Xu X, Nakatsuji H, Lu X et al. Theor. Chem. Acc., 1999, 102: 170~179
[52] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. Int. J. Quantum Chem., 1999, 73: 377~386
[53] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. Chem. Phys. Lett, 1998, 291: 445~452
[54] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. J. Chin. Univ., 1998, 19: 783~788(in Chinese)
[55] Pacchioni G, Cogliandro G, Bagus P S. Int. J. Quantum Chem., 1992, 42: 1115~1139
[56] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. Chem. Phys. Lett., 1995, 235: 541
[57] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al. Gaussian 94 Revision D2 Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1995
[58] Xu X, Nakatsuji H, Ehara M et al. Science in China., 1998, B41: 113~121
[59] Xu X, Nakatsuji H, Ehara M et al. Chem. Phys. Lett, 1998, 292: 282~288
[60] Pacchioni G, Minerva T. Surf. Sci., 1992, 275: 450~458
[61] Nygren M A, Pettersson L G, Barandiaran M Z et al. J. Chem. Phys., 1994, 100: 2010~2018

[62] Dupuis M, Farazdel A, King H F et al. Hondo 8 from MOTECC-91. IBM Corporation, Center for Scientific & Engineering Computations, NY 12401 USA
[63] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. J. Phys. Chem., 2000, B104: 10024~10031
[64] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. J. Phys. Chem., 1999, B103: 2689~2695
[65] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. J. Phys. Chem. B., 1999, 103: 3373~3379
[66] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. Chem. Phys. Letters., 1999, 300: 109~117
[67] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 5657~5664
[68] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. Chin. Chem. Letters., 1998, 9: 583
[69] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. Chem. Res. Chin Univ., 1998, 14(2): 215
[70] Lu X, Xu X, Wang N Q et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13: 1005(in Chinese)
[71] Lai J F, Lu X, Zheng L S. PhysChemComm, 2002, 5: 82~87
[72] Li J Q, Xu Y J, Zhang Y F. Solid State Comm., 2003, 126: 107~112
[73] Xu Y J, Li J Q, Zhang Y F et al. Surf. Sci., 2002, 525: 13~23
[74] Xu Y J, Li J Q, Zhang Y F. Surf. Rev. Lett., 2003, 10: 691~695
[75] Winter E R S. J. Catal., 1974, 34: 440~444
[76] Acke F, Panas I, Stromberg D. J. Phys. Chem B, 1997, 101: 6484~6490
[77] Lunsford J K. J. Chem. Phys., 1967, 46: 4347~4351
[78] Zhang G, Tanaka T, Yamaguchi T et al. J. Phys. Chem., 1990, 94: 506~508
[79] Platero E E, Spoto G, Zecchina A. J. Chem. Soc. Faraday Trans (I)., 1985, 81: 1283~1294
[80] Laane J, Ohlsen J R. Prog. Inorg. Chem., 1980, 27: 465~513
[81] a. Schneider W F, Hass K C, Miletic M et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 7405~7413; b. Schneider W F. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 273~282
[82] a. Broqvist P, Panas I, Fridellm E et al. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 137~145; b. Broqvist P, Grönbeck H, Fridell E. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 3523~3530; c. Broqvist P, Grönbeck H, Fridell E. Catal. Today, 2004, 96: 71~78
[83] Branda M M, Valentin C D, Pacchioni G. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 4752~4758
[84] Winter E R S. J. Catal., 1970, 19: 32~40
[85] Ward M B, Lin M J, Lunsford J H. J. Catal., 1977, 50: 306~318
[86] Ito T, Wang J X, Lin C H et al. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 5062~5068
[87] Nakamura M, Mitsuhashi H, Takezawa N. J. Catal., 1992, 138: 686~693
[88] Yamamoto H, Chu H Y, Xu M et al. J. Catal., 1993, 142: 325~336
[89] Karlsen E J, Nygren M A, Pettersson L G M. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 7868~7875
[90] Hutchings G J, Scurrel M S, Woodhouse J R. Chem. Soc. Rev., 1989, 18: 251~283
[91] Ito T, Wang J X, Lin C H et al. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 5062~5068
[92] Lunsford J H, Yang X, Haller K et al. J. Phys. Chem., 1993, 97: 13810~13813
[93] Yamashita H, Machida Y, Tomita A. Appl. Catal. A: Gen, 1991, 79: 203~214
[94] Mestl G, Knözinger H, Lunsford J H. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 1993, 97: 319~321
[95] Liu Y D, Lin G D, Zhang H B et al. In: Natural Gas Conversion II. Gurry-Hyde H E, Howeeds R F eds. Amsterdam: Elsevier, 1994, 131
[96] Liu Y D, Zhang H B, Lin G D et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, 16: 1871~1872
[97] a. Shvets V A, Vrotyntsev V M, Kazansky V B. Kinet. Katal., 1969, 10: 356~363; b. Kazansky V B. Kinet. Katal., 1977, 18: 43~54
[98] Zhang H B, Lin G D, Wan H L et al. Catal. Lett., 2001, 73: 141~147

[99] Tsai K R, Chen D A, Wan H L et al. Catal. Today, 1999, 51: 3~23
[100] Weng W Z, Wan H L, Li J M et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 42: 975~977
[101] Nygren M A, Pettersson L G M, Barandiaran Z et al. J. Chem. Phys., 1994, 100: 2010~2018
[102] Polmer M S, Neurock M, Olken M M. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 8452~8461
[103] Palmer M S, Neurock M, Olken M M. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 6543~6547
[104] Lu N X, Fu G, Xu X et al. Mechanisms for O_2 Dissociation over BaO Surfaces. China-Japan Symposium on Selective Oxidation Catalysis, Xiamen, 2007, 25
[105] Nygren M A, Pettersson L G M, Barandiaran Z et al. J. Chem. Phys., 1994, 100: 2010~2018
[106] Pacchioni G, Ricart J M, Illas F. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 10152~10158
[107] Sun Q, Rao B K, Jena P et al. J. Chem. Phys., 2004, 121: 9417~9422
[108] Chen K, Bell A T, Iglesia E. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 1292~1299
[109] Yang W, Wang X, Guo Q et al. New J. Chem., 2003, 27: 1301~1303
[110] Hill C L, Prosser-McCartha C M. Chem.Rev., 1995, 143: 407~455
[111] Schroder D, Schwarz H H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, 34: 1973~1995
[112] a. Shilov A E, Shul'pin G B. Dordrecht: Kluwer Academic, 2000; b. Olah G A, Molnar A. Hydrocarbon Chemistry. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, New Jersey, 2003; c. Shilov A E, Shteinman A A. Acc. Chem. Res., 1999, 32: 763~771; d. Shilov A E, Shul'pin G B. Chem. Rev., 1997, 97: 2879~2932; e. Fokin A A, Schreiner P R, Chem. Rev., 2002, 102: 1551; f. Grzybowska-Swierkosz B. Annu. Rep. Prog. Chem. Sec. C, 2000, 96: 297
[113] van Hook J P. Catal. Rev. Sci. Eng., 1981, 21(1): 1~51
[114] a. Lunsford J H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34: 970~980; b. Pak S, Qiu P, Lunsford J H. J. Catal., 1998, 179: 222~230
[115] Xu Y, Lin L. Appl. Catal., 1999, A188: 53~67
[116] Otsuka K, Wang Y. Appl. Catal., 2001, 222: 145
[117] Xu X, Faglioni F, Goddard W A. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 7171~7176
[118] Grzybowska-Śierkosz B. Annu. Rep. Prog. Chem. Sec. C, 2000, 96: 297~334
[119] Moro-oka Y. Appl. Catal. A: Gen., 1999, 181: 323~329
[120] Haber J. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, 110: 1~17
[121] Busca G, Finocchio E, Lorenzelli V et al. Catal. Today., 1999, 49: 453~465
[122] Sinev, M Y. J. Catal., 2003, 216: 468~476
[123] Kuba S, Heydorn P C, Grasselli R K et al. PCCP., 2001, 3: 146~154
[124] Parmaliana A, Frusteri F, Mezzapica A et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun.,1993, 751
[125] Zhang X, He D H, Zhang Q J et al. Appl. Catal., 2003, 249: 107~117
[126] Erdöhelyi A, Németh R, Hancz A et al. Appl. Catal., 2001, 211: 109
[127] McCormick R L., Alptekin G O, Herring A M et al. J. Catal., 1997, 172: 160
[128] Fu G, Xu X, Lu X et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 3989~3996
[129] Fu G, Xu X, Lu X et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 6416~6421
[130] Fu G, Xu X, Wan H. Mechanism of methane oxidation by transition metal oxides: A cluster model study. Japan: The 5th World Congress on Oxidation Catalysis, 2005
[131] Fu G, Xu X, Wan H, Catal. Today, 2006, 117: 133~137
[132] Fu G, Yuan R, Xu X. DFT study for mechanisms of (am)oxidation of propane: understanding the roles of V, Mo and Te. Singapore: 4th Asia Pacific Congress on Catalysis, 2006
[133] Fu G, Yi X, Huang C et al. Surf. Rev. Letters, 2007, 14: 645~656

[134] Otsuka K, Wang Y. Appl. Catal., 2001, 222: 145
[135] Irigoyen B, Castellani N, Juan A. J. Mol. Catal., 1998, 129: 297~310
[136] Chem M, Friend C M, Kaxiras E. J. Am. Soc. Chem., 2001, 123: 2224~2230
[137] Broclawik E, Haber J, Piskorz W. Chem. Phys. Lett., 2001, 333: 332~336
[138] Zhou D, Ma D, Wang Y et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 373: 46~51
[139] Zhou D, Zhang Y, Zhu H et al. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 2081~2091
[140] Sauer J, Schwarz H, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 4681~4685
[141] Cheng M J, Chenoweth K, Oxgaard J et al. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 5115~5127
[142] Chempath S, Bell A T. J. Catal., 2007, 247: 119~126
[143] Grasselli R K, Burrington J D , Buttrey D J et al. Top. Catal., 2003, 23: 5~22
[144] Huang C J, Guo W, Jin Y X et al. Acta. Chim. Sin., 2004, 62: 1701~1705
[145] Chen K D, Bell A T, Iglesia E. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 1292~1299
[146] Huang C J, Jing Y X, Ying F et al. Chem. Lett., 2006, 35: 606~607
[147] Gilardoni F, Bell A T, Chakraborty A et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 12250~12255
[148] Redfern P C, Zapol P, Sternberg M et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 8363~8371
[149] Fu H, Liu Z, Wang W et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 129: 11114~11123
[150] Rozanska X, Fortrie R, Sauer J. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 6041~6050
[151] a. Jang Y H, Goddard W A. Top. Catal., 2001, 15: 273~289; b. Jang Y H, Goddard W A. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 5997~6013
[152] Wei K, Liu L, Li X et al. Chin. J. Chem.Phys., 2005, 18: 641~650 (in Chinese)
[153] Levitt M. J. Mol. Biol., 1974, 82: 393~420
[154] a. Singh U C, Kollman P A. J. Comput. Chem., 1986, 7: 718~730; b. Field M J, Bash P A, Karplus M. J. Comput. Chem., 1990, 11: 700~733
[155] a. Maseras F, Morokuma K. J. Comput. Chem., 1995, 16: 1170; b. Humbel S, Sieber S, Morokuma K. J. Chem. Phys., 1996, 16: 1959~1967; c. Svensson M, Humbel S, Froese R D J et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 19357~19363
[156] a. Thery V, Rinald D, Rivail J L. J. Comput. Chem., 1994, 15: 269~282; b. Monard G, Loos M, Thery V et al. J. Quantum. Chem., 1996, 58: 153~159; c. Gorb L G, Rivail J L, Thery V et al. Int. J. Quantum. Chem., 1996, 60: 313~324; d. Assfeld X, Rivail J L. Chem. Phys. Lett., 1996, 263: 100~106
[157] Gao J, Amara P, Alhambr C et al. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 4714~4721
[158] Zhang Y K, Lee T S, Yang W T. J. Chem. Phys., 1999, 110: 46~54
[159] Sherwood P, de Vries A H, Guest M F et al. J. Mol. Catal., 2003, 632: 1~28
[160] Bromley S T, Catlow C R A, Maschmeyer Th. Cattech, 2003, 7: 164~175
[161] French S A, Sokol A A, Bromley S T et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 4437~4440
[162] Guest M F, van Lenthe J H, Kendrick J, Schoffel K, Sherwood P, GAMESS-UK with contributions from Amos R D, Buenker R J, van Dam H J J et al. The package is derived from the original GAMESS code: Dupuis M, Spangler D, Wendoloski J, NRCC Software Catalog, Vol. 1, Program No. QG01(GAMESS), 1980
[163] Gale J D. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997, 93(4): 629~637
[164] Shiota Y, Kamachi T, Yoshizawa K. Organometallic, 2006, 25: 3118~3123
[165] Yoshizawa K, Shiota Y, Kamachi T. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 11404~11410

第 18 章　高分子材料的理论研究：从单分子链到分子聚集体

马　晶

18.1　引　　言

从原始社会到现代文明, 从人们日常的衣食住行到探索太空, 人类的生存与发展都离不开材料. 人们根据材料的利用与演变情况来划分历史的发展过程, 从旧石器时代人们懂得利用材料开始, 人类经历了新石器时代、青铜器时代、铁器时代、电子材料时代, 现在人们正处于新材料的开发与设计阶段[1]. 每一种材料的开发和利用, 都使人类支配和改造自然的能力得到提高, 成为人类进步的一个里程碑.

材料的种类繁多, 可以根据化学组成、状态、作用和使用领域分类[1]. 根据材料的最基本结构单元间的化学键形式, 可分为三大类：以金属键结合的金属材料, 以离子键和共价键为主要键合方式的无机非金属材料和以共价键为主要键合的高分子材料. 还有一类材料则将上述三种材料进行复合, 以界面特征为主的复合材料. 钢铁、陶瓷、塑料和玻璃钢分别为这四种材料的典型代表. 按材料的作用分类, 又可以归为结构材料与功能材料两类. 前者基于材料的机械性能, 主要用于制造各种结构; 后者利用物质独特的物理、化学性质或生物功能等, 用于实现某种特殊功能. 然而, 许多材料往往兼具结构材料与功能材料的特性. 例如, 金属材料大多是传统的结构材料, 但近来也研制出一些具有优异的性能和应用前景的新型金属, 如形状记忆合金、储氢合金、金属超导材料等. 当前, 传统材料 (钢铁、陶瓷和有机高分子) 之间已经没有明显的界限, 各种材料的有机融合与相互渗透 (如有机 / 无机复合材料的应用) 已经成为制备智能材料、生物材料和单分子器件等新型材料的重要发展趋势.

随着科学技术的发展, 许多性能更优异的新型材料, 如具有光、电、磁等特殊功能的分子材料、液晶、光刻胶、离子交换树脂、分离功能膜、高分子缓释药物、人工脏器、隐身材料等, 被开发应用于计算机、光导纤维、激光、生物工程、海洋工程、机械工业、军事等尖端技术领域[1~6]. 但是, 材料科学与工程仍面临极大的挑战, 即设计并制备出具有智能化 (功能可随外界条件的变化而有意识地调节、修饰和修复)、环境友好 (对环境无污染)、可再生 (能循环使用)、长寿命、低能耗等特

性的新型材料[6]. 这也是研究者需要努力达到的最终目标.

材料的组成与结构决定了材料的性质与使用效能. 归根结底, 原子与分子的微观结构决定各原子间化学键的类型及分子间堆积方式, 从而影响材料的性能 (如电导率、磁性、绝缘性能、介电常数、折光率等). 例如, 金刚石和石墨同样都由碳原子组成, 但由于其原子在空间的排列方式不同, 导致金刚石较石墨具有较弱的导电性能和较高的硬度[1]. 因此, 材料科学的研究任务在于探明材料的结构和性能之间的关系, 为材料性能的改进和新材料的开发提供指导. 围绕材料的结构与性能这一核心问题, 人们力图从理论和实验两个方面描绘材料的微观结构. 随着科学技术的发展, 新的实验设备和手段层出不穷, 不仅可以测试材料的力学、光学等性能, 而且通过扫描电子显微镜、高分辨电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪、电子探针、原子力显微镜等设备观察材料的分子或原子结构. 近年来, 扫描隧道显微镜的应用促进了纳米材料的快速发展. 与此同时, 理论与计算化学在材料科学中扮演着越来越重要的角色, 加深了人们对材料分子中原子间成键方式及其结构与性能关系的理解, 帮助化学家设计并制备出许多功能奇特的新材料. 这使人们在研制新材料时, 具有更大的主动性、预见性, 避免盲目的探索.

18.2 窄能隙共轭高分子材料的理论设计

18.2.1 如何调控共轭聚合物的能隙

共轭分子的 π 电子离域, 派生出奇特多变的光、电、磁性, 提供构建新型功能材料的物质基础和源泉. 各种新奇的功能 (例如, 分子开关、编码器等) 的开发与实现孕育了分子电子学、分子电子器件等新概念与新的研究领域[2,3]. 在分子水平上, 形形色色的共轭高聚物构成了分子导线、分子开关等分子电子器件的最简单模型, 引起了实验与理论工作者的浓厚研究兴趣[2,3]. 虽然这些功能性共轭聚合物展现了很好的应用前景, 但其工业化应用仍然受到诸多限制. 这主要归因于现有的共轭聚合物在导电性、电荷存储能力以及环境稳定性等方面的性能远未达到现代工业技术的要求. 解决上述问题的一个有效途径是通过物理或化学方法调控共轭聚合物的能带结构.

减小聚合物的能隙可以增加导带中电子的分布, 从而增加电荷载流子的数目. 除了直接影响电子光学器件性能外, 减小能隙最终有可能合成出真正的 “有机金属”, 即无需氧化或还原掺杂就能得到金属般的导电性能. 另外, 与窄能隙密切相关的较低的氧化势 (或者较小的阴极还原势) 能使相应的掺杂态更加稳定. 共轭聚合物能隙的减小将引起吸收和发射光谱的红移, 甚至可以使发光器件的工作区域从可见光波段延展到红外区域. 此外, 最低空轨道 (LUMO) 能级的降低将伴随着电子亲

和势的增大, 有利于带金属电极的发光二极管的加工和制备. 能隙的减小意味着电子传输性能的优化, 这也预示了共轭聚合物在二次或三次非线性光学材料中具有潜在的应用价值.

聚乙炔是最简单的共轭聚合物, 也是早期实验与理论研究的焦点[7~11]. 简单的 Hückel 理论预测聚乙炔具有简并的基态, 能隙应为零. 但是, 这种 π 电子高度离域的结构不能稳定存在, 电子和声子的耦合使得 π 电子定域化, 形成单键与双键交替排列的结构. 这种 Peierls 形变消除了基态简并度, 增加了体系的稳定性[11,12]. 与此同时, 聚乙炔能带发生劈裂, 出现带隙 [图 18-1(a)]. 反式聚乙炔的带隙约为 1.50eV, 与无机半导体硅的带隙 (1.12eV) 相当, 具有半导体性质. 聚乙炔与无机半导体一样可以通过掺杂的方法提高电导率. 20 世纪 70 年代后期, 白川英树等发现氧化掺杂的聚乙炔具有与金属相类似的导电性, 开创了塑料电子学 (plastic electronics) 的新领域[13,14].

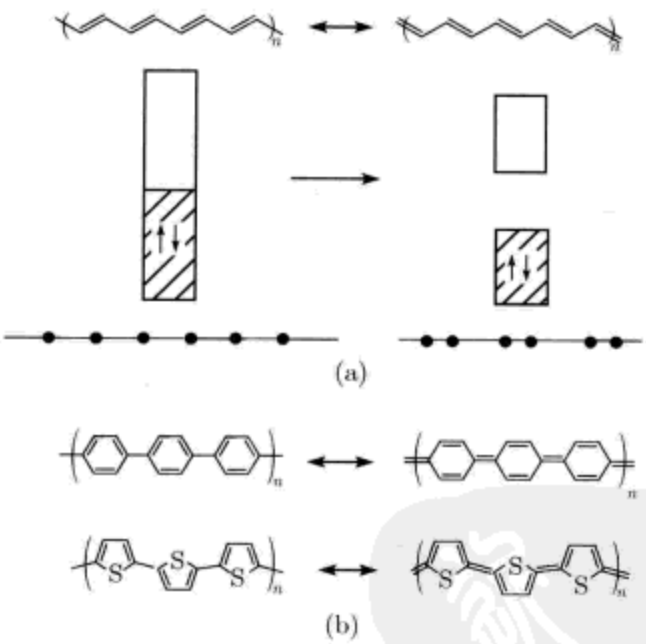


图 18-1 聚乙炔与带芳香环的共轭聚合物. (a) 聚乙炔分子的简并基态与 Peierls 效应; (b) 芳香性聚合物的非简并基态

聚乙炔的化学稳定性较差, 严重限制了它在分子电子器件中的实际应用. 因此, 一些基于苯、苯胺、吡咯和噻吩等结构单元的新型共轭聚合物得以迅速地发展. 与聚乙炔相比, 这类带芳香环的导电聚合物不仅稳定性更高, 而且还具有其他方面的优势. 例如: ① 它们的基态能级是非简并的 [芳式和醌式的能量不等, 如图 18-1(b) 所示], 使得该类带电荷的体系具有电荷传输的功能; ② 通过电化学合成可以实现一步掺杂, 便于实际应用; ③ 具有丰富的结构多样性, 可通过改变组成单元的结构对聚合物的电学性能进行有效调控[11]. 在过去的 20 年里, 围绕共轭聚合物的结构

与性质关系, 人们已经开展了大量的实验和理论的研究, 探寻有效的合成方法并通过化学修饰, 引入特定的功能性基团, 综合利用多层次的技术及分析手段, 由最基本的功能单元 (例如, 抗电涂层、电磁干扰防护、储能等) 组装成各种高端的电子、光学、生物传感器等设备与器件[2,3,11]. 然而, 芳香类聚合物的能隙通常都比聚乙炔大. 所以, 我们研究的目标集中于探寻具有窄能隙和较高稳定性的导电聚合物.

为实现这一目标, 我们首先要探明影响聚合物能隙的各种影响因素. 实验中, 共轭聚合物的能带通常可以通过电子吸收光谱中最大吸收峰 ($\lambda_{\max}$) 来测定, 也可以通过溶液的氧化还原势来估测. 因此, 能隙的大小不仅受到分子内电子结构特征的影响, 还与分子间的相互作用有关 (图 18-2). 最近的理论与实验研究表明, 分子间相互作用有利于形成凝聚态, 对能带有重要的影响[11]. 对于固体材料, 分子链间的堆积作用决定了体系的堆积结构, 从而间接地影响了能带结构和能隙大小[15,16]; 在溶液 (尤其是强极性溶液) 中, 溶质与溶剂分子间的相互作用显著改变了电子吸收光谱的性质, 因而也是一个不可忽视的因素[17]. 而共轭分子链本身的电子结构特征则可以通过引入杂原子、取代基、共轭桥键、不同结构单元的共聚组合、电荷掺杂等化学修饰方法来进行调控.

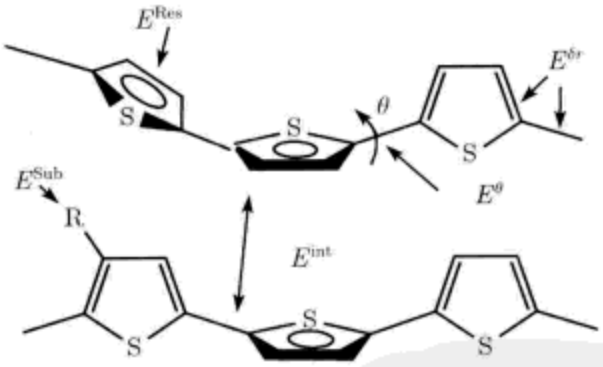


图 18-2　影响共轭聚合物能隙的因素[11]

芳香族化合物所特有的结构使得 π 电子存在两种竞争行为：是 π 电子定域在芳香环内? 抑或是在整个链中发生 π 电子离域? π 电子的离域程度可以方便地用共轭链中的键长交替 (bond length alternation, BLA), 即单双键的键长差来描述. 杂原子、取代基或者更普通的桥键都将影响 π 共轭 (键长交替) 的程度[21~27].

在聚乙炔和芳香类聚合物中, 一个重要的差异在于组成单元的共振能. 含不同杂原子的芳香环的芳香性 (共振能) 有显著的差别, 对能隙的影响较大. 通常认为, 在不同的物理或化学环境下 (如不同的取代基、溶剂和外场等作用), 聚苯 [poly(*p*-phenylene)]、聚吡咯 [poly(pyrrole)] 和聚噻吩 [poly(thiophene)] 将呈现芳式或醌式两种不同的共振结构, 往往具有芳式结构的体系化学稳定性较高, 而醌式结构的能隙较低.

此外, 环间单键的存在通常会使相邻的两个芳香环发生相对内旋转. 理论和实验研究发现, 聚噻吩及其阳离子不完全是平面结构, 轨道重叠会随着扭转角的增大而减小. 这表明, 噻吩的有效共轭长度是有限的, 也就是说扭转角的存在将增加体系的能隙值.

对于一个 π 电子体系, 改变其最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 能级的最一般方法就是引入给电子基团或吸电子基团. 前者常使 HOMO 能级升高, 而后者则使 LUMO 能级降低[24]. 虽然这种取代基修饰是合成化学中常用的一种方案, 但是它对能隙的影响机制仍是理论研究的基础课题之一.

法国化学家 Jean Roncali 将上述聚合物能隙的各种影响因素归纳为一个简洁的公式[11], 即

$$E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{\mathrm{Res}} + E^{\mathrm{Sub}} + E^{\mathrm{int}} \tag{18.1}$$

其中包含键长交替 (BLA) 产生的能带变化 ($E^{\delta r}$)、共轭骨架偏离平面 θ 角后引起的能带变化 (E^{θ})、芳香环的共振能的贡献 (E^{Res})、取代基的影响 (E^{Sub}), 以及分子间耦合作用的影响 (E^{int}). 方程 (18.1) 概括了最主要能隙的影响因素, 给出了调控能隙的基本方向, 即可以通过改变其中一个或几个因素设计具有窄能隙的共轭聚合物. 下面将简要介绍这方面的若干理论研究结果. 事实上, 国内外许多研究组均开展了非常系统的研究工作, 在此无法一一枚举, 请感兴趣的读者参见相关文献 [11 ~ 32].

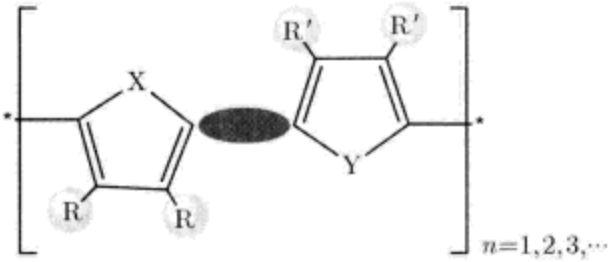
18.2.2 化学修饰作用: 气相单链体系的量子化学研究

调控聚合物电子结构通常有三个途径: 第一个是尽量保持聚合物体系的平面结构, 增强 π 共轭的程度. 这可以通过在相邻芳香环间引入 "刚性" 共价键来实现[33~35]. 第二个是共轭体系的键长交替程度 BLA[36]. 许多研究都显示了键长交替程度 BLA 与能隙之间具有强的关联性[17,26,37]. 当体系的醌式结构特性增强时, 聚合物通常会有更窄的能隙[17,26,38]. 推拉型取代基和杂原子的引入以及电荷掺杂等因素都将使共轭体系的芳式结构逐渐转变成醌式结构, 从而降低了能隙. 第三个则是通过改变聚合物组成单元的结构来改进聚合物的电子结构特性[39~43]. 理论计算有助于我们理解各种化学修饰方法对聚合物的几何与电子结构的影响.

在过去的几十年间, 共轭聚合物的理论研究大多数是基于气相、单分子链的简化模型. 然而, 随着计算机技术的高速发展与理论方法的不断完善, 所采用的计算方法已经从早期的 Hückel、CNDO、AM1、PM3、INDO 等半经验模型发展到各种从头算量子化学方法.

计算聚合物能隙 (band gap, E_{g}) 的方法也有两种: 一种常用的方案是采用寡聚物外推法 (oligomer extrapolation), 根据低聚物的跃迁偶极允许的第一激发能 (excitation energy, E_{ex}), 或者近似地取前线轨道的能级差 (HOMO-LUMO gap, 记

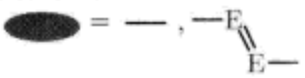
为 $\Delta_{\text{H-L}}$) 外推到链长趋于无穷 ($n \to \infty$) 的聚合物极限; 另一种策略则直接引入周期性边界条件 (periodic boundary condition, PBC), 利用能带理论计算聚合物的能隙和态密度 (density of state, DOS) 等性质. 这两种方法各有千秋. 外推法可以给出一系列低聚物的电子结构渐变的信息, 推测有效共轭长度 (即当共轭链增长到某个链长时, 聚合物的物理和化学性质将接近饱和, 并逼近无限长链的聚合物性质). 但是, 由于目前的量子化学方法难以处理几千个原子的长链齐聚物, 所以无法真正观测到聚合物性质发生收敛的那一个点, 只能靠外推得到有效共轭长度和能隙. 另外, 能带理论计算虽然可以直接得到能带结构, 但有时会过分夸大某些聚合物链的平面性或共轭程度, 无法考虑 Peierls 形变的影响, 也忽略了结构缺陷和链扭曲的影响, 往往低估了聚合物的能隙[17]. 下面几节将介绍这两种方法在若干共轭体系中的应用, 计算结果不仅显现了两种方法的优劣和适用性, 而且还揭示了化学修饰作用 (例如, 改变杂原子、取代基、共轭桥键等组成部分, 见图 18-3) 对聚合物能隙的影响规律.



杂原子：
X=CH_2, NH, O, SiH_2, PH, S,⋯
Y=CH_2, NH, O, SiH_2, PH, S, B,⋯

取代基：
Y=电子给体
R=电子受体

共轭桥键：



E=CH, SiH, GeH, N, P, As,⋯

图 18-3　常见的共轭骨架化学修饰手段

1. 杂原子对能隙的周期性影响规律

含不同杂原子的共轭聚合物的电子结构特征与导电性质的差别十分显著[22,32,44]. 以 16 族杂原子为例, 聚呋喃 ([poly(furan)], 简写为 PFu 或 PF, 对应于图 18-3 中杂原子 X=O) 的能隙为 2.35eV[45], 掺杂后导电率为 10^2 S/cm, 远低于其第三周期同系物 —— 聚噻吩 (X=S) 的导电率 (2000 S/cm)[11]. 更有趣的现象出现在含第四周期杂原子 X=Se 时, 虽然它与聚噻吩具有相同的能隙值 (2.0eV)[46], 但其导电率仅为 3.7×10^{-2} S/cm[47]. 当更高周期杂原子 X=Te 引入后, 聚合物已呈现出绝缘体特征 (掺杂后的导电率为 7.6×10^{-6} S/cm)[48]. 这表明, 杂原子对聚合物链的电子结构和化学稳定性等性质有重要的影响.

含 14、15、16 族第二和第三周期元素的杂环类聚合物 (图 18-4, **1**~**6**) 是研究杂原子影响作用的典型模型. 基于含时密度泛函 (time dependent density functional theory, TDDFT) 激发能或密度泛函 (DFT)HOMO-LUMO 能级差的齐聚物外推法和在 PBC 模型下的能带计算给出了定性一致的能隙预测值, 显示了杂原子对能隙的影响具有周期性规律 (表 18-1). 含第三周期杂原子 (Si、P、S) 聚合物的能隙小

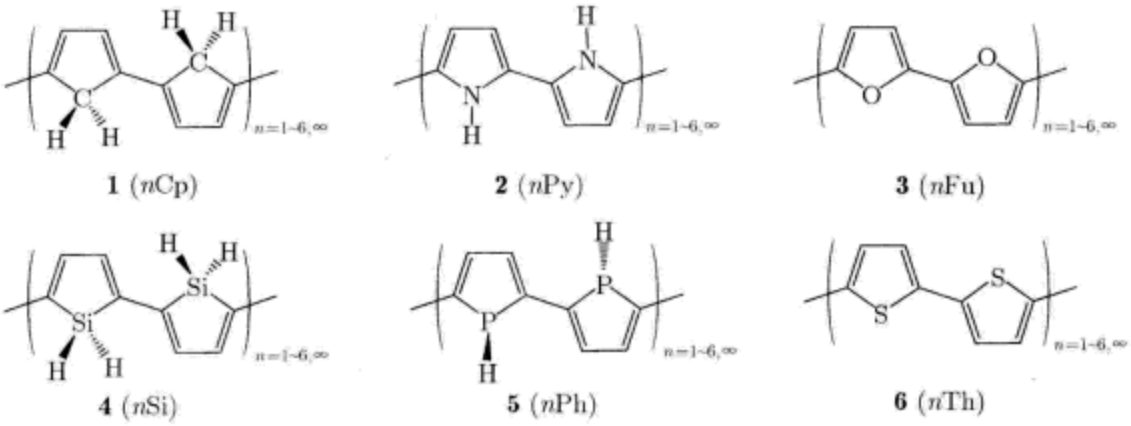


图 18-4 含 14、15、16 族第二、三周期元素的杂环类寡聚物和聚合物

表 18-1 PBC 能带计算和齐聚物 TDDFT 激发能外推方法得到的能隙值 E_g (eV)的比较

聚合物名称	E_g				
	PBC/B3LYP	PBC/PW[1)]	PBC/VASP[2)]	TDDFT[3)]	实验值
t-PA	1.16[4)]		0.21	1.32	1.4[5)]
PPP	3.06		1.86	2.97	3.02[6)], 2.8[7)]
含第二周期元素的杂环聚合物					
PCp	1.22			0.98	
PPy	2.88	1.80	1.70	1.95	2.85[8)]
PFu	2.42	1.34		1.69	2.35[9)]
含第三周期元素的杂环聚合物					
PSi	0.82			0.86	
PPh	1.22	1.46		1.08	
PTh	2.05	1.10	1.04	1.52	2.0[10)]

1) 文献 [22]Dmol3 程序包中的 PW 交换关联泛函.

2) 文献 [49] VASP 程序包.

3) 文献 [32].

4) 采用的是包含 4 个 C 原子的超晶胞.

5) 文献 [50].

6) 文献 [51].

7) 文献 [52].

8) 文献 [53].

9) 文献 [45].

10) 文献 [46].

于含第二周期 (C、N、O) 元素的体系. 在第三周期杂原子体系中, 能隙随着 14、15、16 族依次增大 PCp<PPy<PFu; PSi<PPh<PTh(每个简称所对应的聚合物分子结构见图 18-4). 为什么能隙会随着杂原子的变化而呈现这样的变化规律呢? Salzner 等将其归因于杂原子的 π 电子给予能力的差异. 他们认为, 当杂原子的 π 电子给予能力越弱 (如 CH_2、SiH_2、PH), 能隙将变得越窄 [44a]. Hutchison 等则认为, 杂原子的电子亲和力是影响能隙大小的重要影响因素[22].

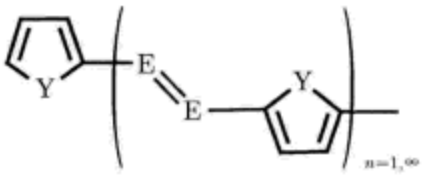
值得一提的是, 利用齐聚物外推法和 PBC 模型计算出来的能隙值大多小于实验观测值. 除了 DFT 本身存在的交换–相关泛函的局限性之外, 量子化学计算所涉及的气相、单链模型与实验测定的聚合物溶液 (或薄膜) 体系的悬殊差别也是误差的重要来源之一. 事实上, 分子聚集体系中的链间堆积作用会使聚合物链发生扭曲, 偏离了平面共轭结构, 因而使得实际的能隙值大于理想的平面单链模型的计算值[17]. 进一步考虑了分子聚集体系中分子间作用力的理论模拟研究可以大大减小理论计算值与实验数据间的偏差 (详见 18.3.1 节).

2. 共轭桥键的调控作用

在两个相邻的芳香环 (苯环、噻吩、呋喃、吡咯等) 之间引入不饱和双键 (对应于图 18-3 中的 —E=E—), 可以改变体系的 π 共轭程度, 因而是调控聚合物电子结构特征的有效途径之一 [54]. 这些共轭桥键不仅能有效地减小相邻芳香环间的立体排斥作用 (减小扭曲角)[55,56], 而且还构筑起一个电子离域的桥梁, 使紫外–可见吸收光谱发生红移 [57]. 聚苯乙烯 ([poly(*p*-phenylenevinylene)], PPV, **7a**) 是最典型的带共轭桥键的聚合物, 在电子器件中已有重要的应用 [58]. 聚 2,5- 二噻吩乙烯 ([poly(2,5-thienylene vinylene)], PTV, **8a**) 则是后起之秀, 可望成为新型分子电子器件材料 [59]. 带共轭桥键的 PPV[60] 和 PTV[61] 的能隙比不带双键的聚苯 (polyphenylene, PPP) 和聚噻吩 (polythiophene, PTh 或 PT) 低 0.3eV[62]. 为了便于理解共轭桥键对电子结构的影响作用, 我们分别从单体 (monomer) 和具有周期性边界的聚合物 (polymer) 两个不同的视角, 计算研究了图 18-5 所绘的四个系列, 其中芳香环分别为苯环 (**7**)、噻吩 (**8**)、呋喃 (**9**)、吡咯 (**10**), 不饱和桥键取为 —CH=CH—(**a**)、—SiH= SiH— (**b**)、—GeH=GeH—(**c**)、—N=N— (**d**)、—P= P—(**e**)、—As=As—(**f**).

不同周期、不同主族元素构架而成的共轭桥键的引入导致整个共轭体系具有不同的几何构型. 以 14 族元素为例, 以乙烯基 (—CH=CH—) 为桥链的共轭分子通常采用共平面 (coplanar) 的几何结构, 而含更高周期元素 (Si 和 Ge) 的不饱和桥键具有一种独特的反式弯曲 (*trans*-bent) 构象, 如图 18-6 所示[27]. 理论计算表明, 反式弯曲几何结构与不饱和桥键的 $\pi-\sigma^*$ 轨道混合程度有关[27]. 而以氮、磷和砷元素组成的不饱和键的杂化轨道中 *p*- 成分逐步增多, 其几何构型也相应地发生规

律性变化[27].



7	Y=—CH=CH—	**8**	Y=S	**9**	Y=O	**10**	Y=NH
7a	E=CH	**8a**	E=CH	**9a**	E=CH	**10a**	E=CH
7b	E=SiH	**8b**	E=SiH	**9b**	E=SiH	**10b**	E=SiH
7c	E=GeH	**8c**	E=GeH	**9c**	E=GeH	**10c**	E=GeH
7d	E=N	**8d**	E=N	**9d**	E=N	**10d**	E=N
7e	E=P	**8e**	E=P	**9e**	E=P	**10e**	E=P
7f	E=As	**8f**	E=As	**9f**	E=As	**10f**	E=As

图 18-5 含 14、15 族元素的共轭桥键聚合物体系

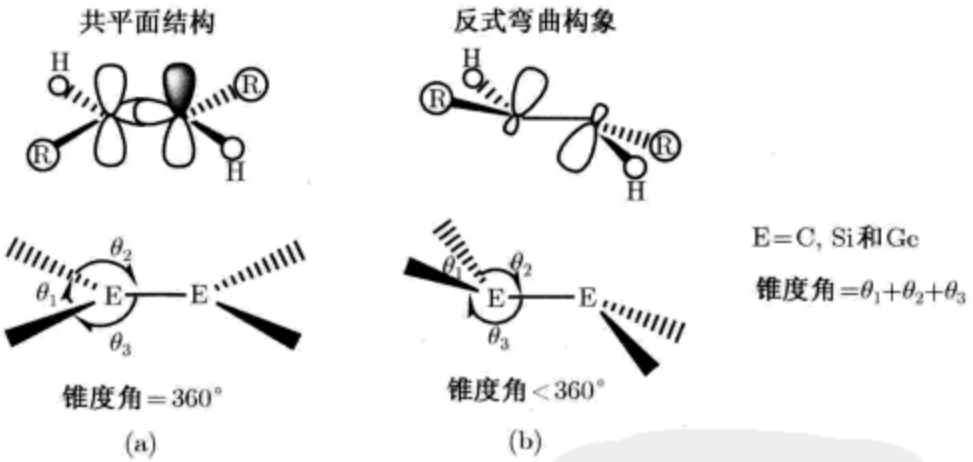
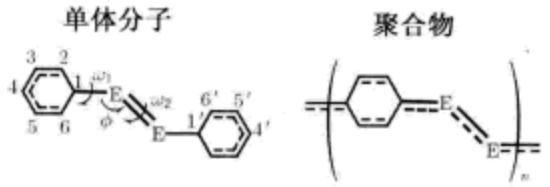


图 18-6 由 14 族元素组成的共轭桥键体系的几何结构. (a) 以乙烯基为桥链的共轭分子的共平面结构和 (b) 含更高周期元素 Si 和 Ge 的不饱和桥键的反式弯曲构象

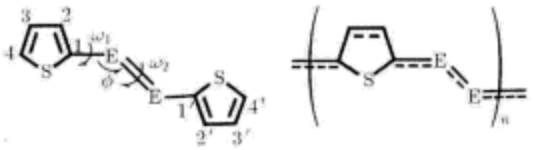
此外, 14 与 15 族元素的共轭桥链对电子激发能也有显著的影响, 见图 18-7. 显然, 芳香环间桥键的引入使得单体的电子激发能 E_{ex} 降低 13%~50%, 相应地, 使聚合物的能隙 E_g 也减小 0.3~0.9eV[27]. 通常, 单体的电子激发能与聚合物能隙之间的差值 $(E_{ex}-E_g)$, 可以定性地反映从齐聚体到聚合物 π 电子的离域程度的变化, 这也与它们的几何结构从低聚物的局域芳式结构渐变到聚合物的离域结构密切相关 (图 18-7)[27].

3. 共聚化合物

在芳香类聚合物中, 聚噻吩 (PTh 或 PT) 具有较高的化学稳定性和奇特的电



(a) PhE=EPh (**11**)



(b) ThE=ETh (**12**)

E=CH, SiH, GeH, N, P, As

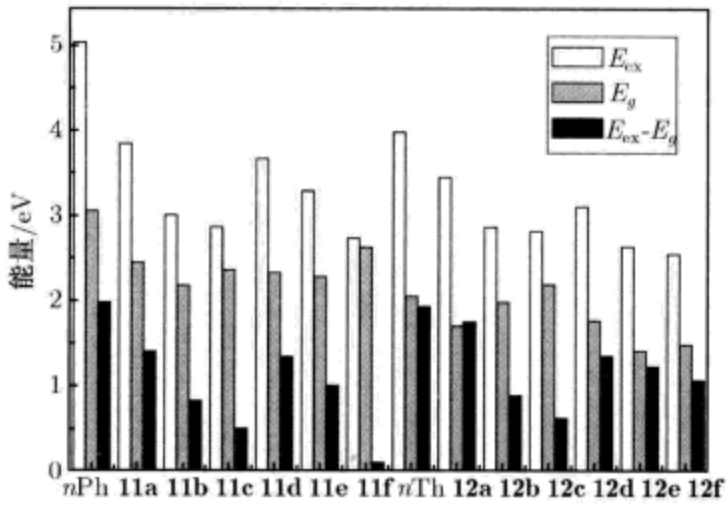
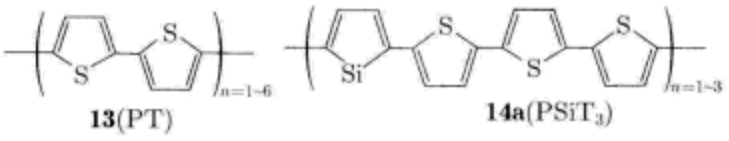


图 18-7　含 14 与 15 族元素的共轭桥链体系的电子激发能 (TDDFT/B3LYP/6-31+G*) 与相应的聚合物能隙 (PBC-DFT/B3LYP/6-31G*) 的变化趋势

子性质, 因而受到广泛的重视[11]. 然而, 聚噻吩的能隙较大, 限制了它在某些领域的应用. 那么, 能否将一些窄能隙的聚合物单元与噻吩环结合起来形成一些共聚化合物呢? 新组成的共聚化合物的电子结构性质又将如何随组成单元的改变而变化呢? 下面, 我们以硅咯 (silole) 和硼咯 (borole) 为例, 讨论含噻吩的共聚物的几何结构与电子结构特征.

1) 硅咯与噻吩共聚物

根据理论预测, 聚硅咯 (PSi) 的能隙 (1.39~1.44eV) 低于聚噻吩[32,44], 因此, 硅咯与噻吩共聚物是实验化学家研究的热点之一. 人们对具有奇特的聚集诱导的荧光增强现象[63] 和优秀的电致发光性能的芳基取代的硅咯进行了深入、系统的实验和理论研究[64]. 理论计算预测在聚噻吩链中引入硅咯的不仅会使母体略微卷曲[25], 而且能显著地减小低聚物体系的最低电子激发能, 相应地外推到聚合物, 其能隙也将随着硅咯成分的增加而减小 (图 18-8)[25].



13(PT) **14a**($PSiT_3$)

14b($PSiT_2$) **14c**(PSiT)

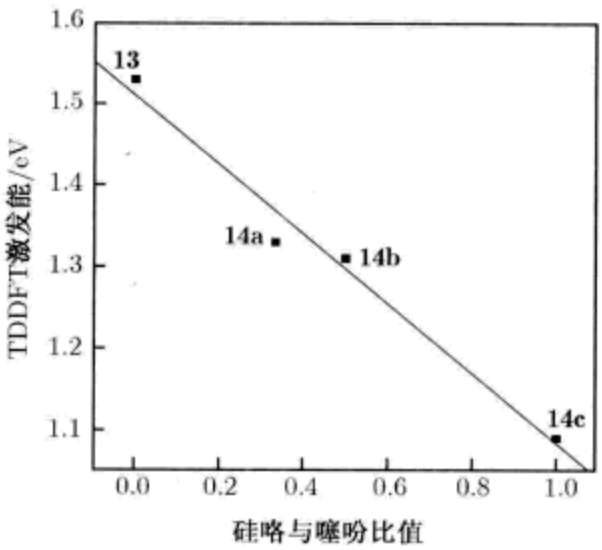
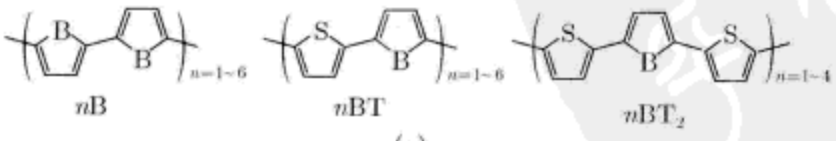


图 18-8 共聚物的能隙 (由寡聚物的 TDDFT 激发能外推得到) 随其中硅咯与噻吩 (silole/thiophene) 比值的增加而减小

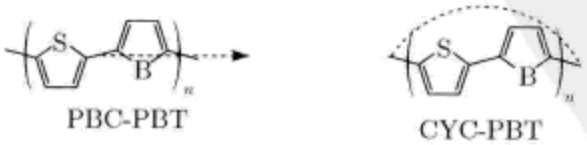
2) 硼咯与噻吩共聚物

理论计算表明, 含硼咯 (borole) 的低聚物具有醌式结构, 且由 HOMO-LUMO 能级差外推得到的聚硼咯 (polyborole, PB) 的能隙为零[44]. 人们不禁要问: 在周期性边界条件下, 聚硼咯的能隙是否也为零? 此外, 噻吩的引入是否能推迟醌式结构的出现, 从而增大聚合物的稳定性? 针对这些问题, 我们研究了如图 18-9 所示



nB nBT $n$$BT_2$

(a)



PBC-PBT CYC-PBT

(b)

图 18-9 聚硼咯以及硼咯/噻吩共聚物. (a) 低聚物结构; (b) 周期性与环状模型.

的聚硼咯以及硼咯/噻吩共聚物 (borole/thiophene copolymer, PBT) 的电子结构特性. 为了探讨周期性边界条件对计算结果的影响, 还特地研究了环形共聚物体系, 并将其结果与其他模型进行了比较[26].

密度泛函研究表明, 当 $n > 3$ 时, 硼咯/噻吩共聚物 (nBT) 呈现出明显的醌式结构和双自由基性质 (图 18-10). 当 $n = 5$ 时, 无论是 nBT 齐聚物模型, 还是带周期性边界条件的 PBC-PBT 或环形 CYC-PBT 模型都给出了类似的醌式结构, 如表 18-2 所示[26].

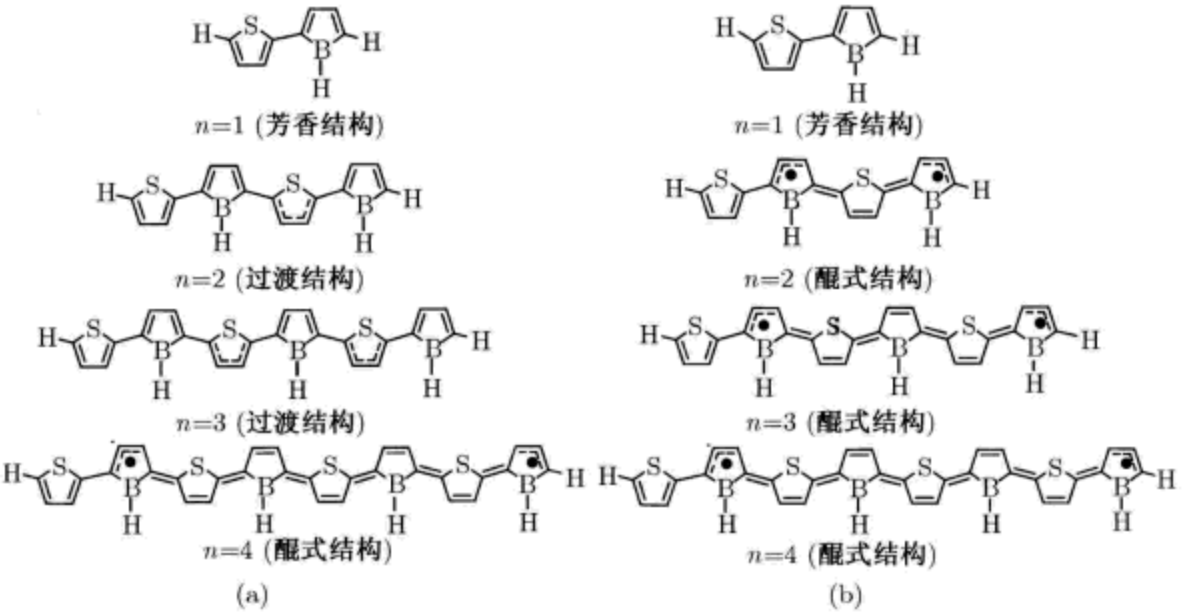
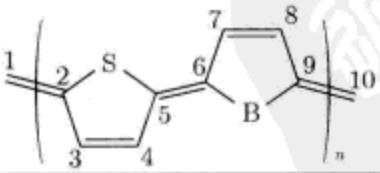


图 18-10　随着链长的增长, 硼咯/噻吩共聚物从芳式到醌式结构的渐变趋势: (a) 限制的和 (b) 非限制的密度泛函理论的几何优化结果[26]

表 18-2　当 n=5 时, 硼咯/噻吩共聚物模型, nBT、PBC-PBT 和 CYC-PBT 的优化几何结构[26]



共聚物模型	R_{1-2}	R_{2-3}	R_{3-4}	R_{4-5}	R_{5-6}	R_{6-7}	R_{7-8}	R_{8-9}
nBT($n = 5$)[1)]	1.374	1.443	1.359	1.443	1.373	1.458	1.367	1.458
PBC-PBT	1.375	1.443	1.360	1.443	1.374	1.459	1.365	1.459
CYC-PBT	1.373	1.446	1.357	1.446	1.373	1.463	1.364	1.463

1) 取中间单元的几何结构进行比较.

但是, 不同的方法对聚合物能隙的预测结果却截然不同. 利用寡聚物外推法得到的聚硼 (PB)、噻吩与硼的共聚物 (PBT) 能隙为零, 而在周期性边界条件下和环形共聚物模型下, 能隙约为 2eV(表 18-3). 人们发现在聚省 (polyacene) 体系中也存

在类似的现象[65]. 因此, 对这类聚合物的能隙研究, 需要谨慎选择合适的方法.

表 18-3 非环形与环形 nB 和 nBT 的 HOMO-LUMO gaps ($\Delta_{\text{H-L}}$) 外推到聚合物极限的能隙值 (单位: eV)

模型	$\Delta_{\text{H-L}}$	E_g
Polyborole(PB)		
nB($n \to \infty$)		~ 0.00
PBC-PB		2.21
Borole/thiophene copolymer(PBT)		
nBT($n \to \infty$)		~ 0.00
PBC-PBT		2.22
CYC-nBT		
n=2	3.11	
n=3	2.63	
n=4	2.35	
n=5	2.28	
$n \to \infty$		2.00

3) σ-π 共轭的共聚物

硅是高分子材料取代碳高分子材料, 将成为新一代功能材料. 目前报道的有全硅主链, 磷和氮主链、硅氧及硅碳主链、全镓和全锡主链、硫磷氮和硫碳主链、含硼主链, 以及含过渡金属主链的无机高分子. 其中主链全部是硅原子且具有有机侧链的具有 σ- 共轭性质的聚硅烷 (polysilane, $\text{-(SiH}_2\text{)}_n$, PSi) 是研究的热点之一, 这不仅由于硅是地球上储量最丰富的元素, 而且也是因为聚硅烷既可用作结构材料又可用作功能材料. 具有半导体和电致发光等性质的一维 σ- 和 σ-π 共轭链, 如图 18-11 中的聚硅烷 (PSi), PVD[poly(vinylenedisilanylene), $\text{-(SiH}_2\text{SiH}_2\text{CH=CH)}_n$] 和 PBD[poly(butadienylenedisilanylene), $\text{-(SiH}_2\text{SiH}_2\text{CH=CH-CH=CH)}_n$] 吸引了众多研究兴趣[66]. 更重要的是这些分子材料还可用于纳米分子导线[67]. 计算结果表明, 在 σ-π 共轭链中, 随着 π- 共轭单元的增长, 能隙将减小[68]. 因此, 通过引入不同的 π- 共轭单元可调控硅系高分子材料的电子结构与特性.

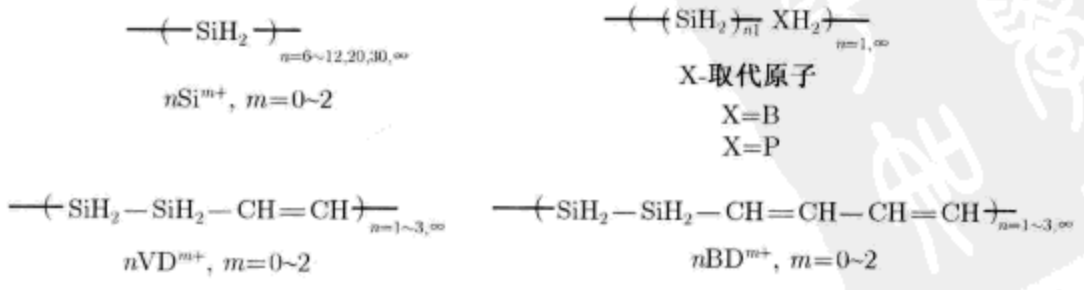


图 18-11 σ- 共轭的聚合物与 σ-π 共聚物

18.2.3　电荷掺杂对电子结构的影响

有机共轭高聚物只有在掺杂的实验条件才具有导电性, 因此人们期望了解电荷掺杂对聚合物电子结构的影响. 在几何结构上, 电荷掺杂改变了 π- 共轭聚合物原有的芳式结构, 使体系呈现部分醌式结构 (图 18-12)[25]. 而对于 σ- 共轭的硅链分子, 电荷掺杂不仅拉长了 Si—Si 键长[68,69], 而且使原本稍微扭曲的 nSi 链变得更直 (图 18-13)[68]. 为便于比较电荷掺杂在不同体系中的影响, 我们定义电荷掺杂水平 l 为掺杂电荷数 (n_{dopant}) 与总原子数 (n_{total}) 之比, 即 $l = n_{\text{dopant}}/n_{\text{total}}$[68]. 例如, 在图 18-11 所示的 8Si^{+} 中, $l = 1/8 = 0.125$. 计算结果表明电荷掺杂水平 l 对 nSi 链体系与平均键长之间有紧密的关联 (图 18-14)[68].

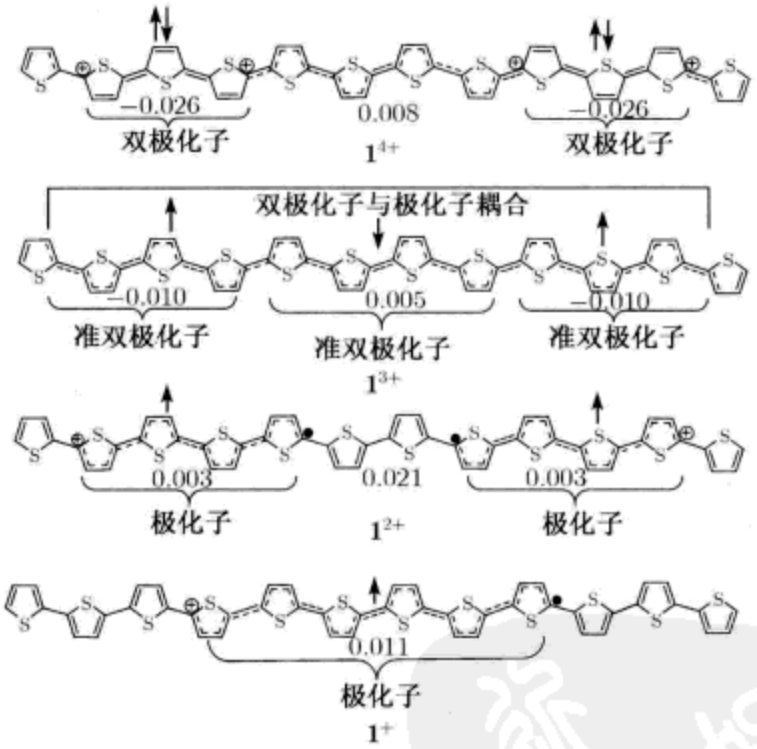


图 18-12　p 型电荷掺杂对 π- 共轭聚合物链几何结构的影响. 极子或双极子的表示方法见文献 [7], 对应的键长交替 δ 值也在图中给出. 分别利用向上和向下的箭头表示 α 和 β 自旋的自由基中心位. n 型电荷掺杂对聚合物链有类似的影响[25]

理论研究已揭示了电荷掺杂对聚合物体系的能级与能隙的影响规律[7,15e,25,68]. 有趣的是, 共轭聚合物能隙并不是随着电荷掺杂程度的增大而单调地减小[25]. 理论预测电荷掺杂对能隙的影响具有奇偶性[25,68], 即当体系失去 (或得到) 奇数电荷时, 能隙显著降低, 并且奇数电荷掺杂体系的第一激发能小于偶数电荷掺杂的情况. 例如, 图 18-12 所示的聚噻吩体系中, $\mathbf{1}^{+}(0.509\text{eV}) < \mathbf{1}^{2+}(0.673\text{eV})$. 图 18-15 给出了电荷掺杂后聚合物能级的变化示意图, 定性解释了该现象[25].

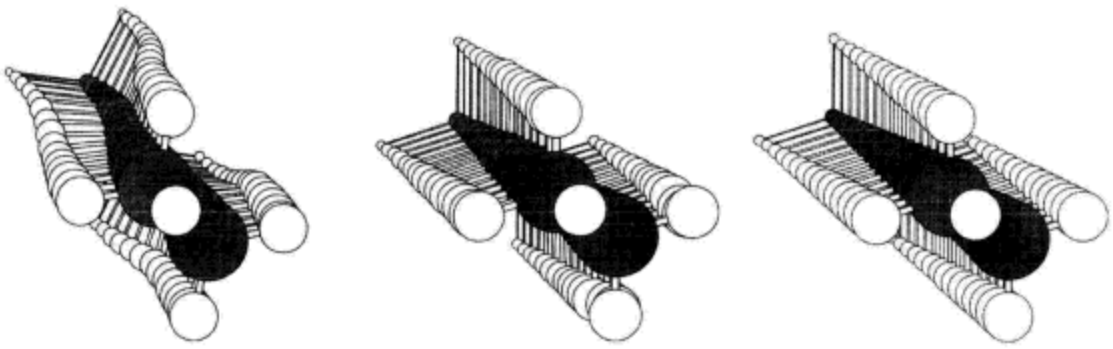


图 18-13 p 型电荷掺杂对 σ- 共轭硅链 (链长为 30) 几何结构的影响[68]

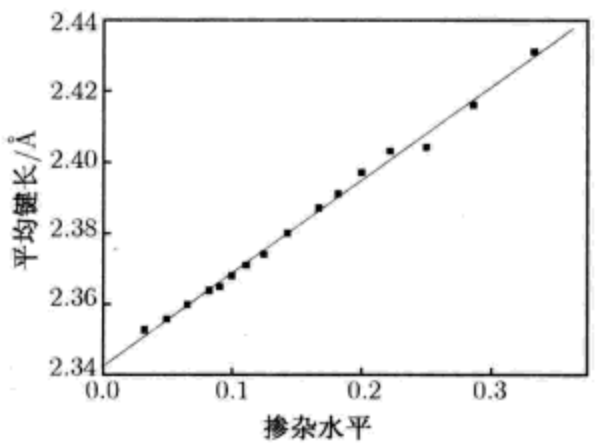


图 18-14 电荷掺杂水平 l 对 $n\mathrm{Si}^{m+}(n=6\sim30,\ m=1,2)$ 链体系的平均键长的影响[68]

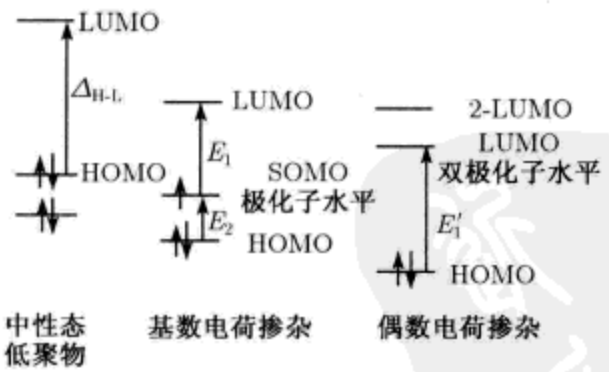


图 18-15 电荷掺杂对聚合物体系的能级与能隙的影响

18.3 分子间相互作用：分子模拟在凝聚相体系中的应用

前面各小节中介绍的一些应用实例表明, 量子化学计算可用于描述气相共轭聚合物的电子结构, 给出与实验相符的结果, 有助于我们理解各种实验现象、设计新的能隙调控方案. 但是, 如果要探索分子间相互作用力对聚合物的堆积结构与能隙

的影响规律, 必定要涉及更复杂的分子聚集体系的计算, 远超出了目前量子化学计算研究的范围.

基于统计热力学的分子模拟技术是研究复杂的凝聚态系统的有力工具[70]. 分子模拟包括分子动力学 (MD) 和 Monte Carlo(MC) 两类方法. 其中, 分子动力学模拟既能得到原子的运动轨迹, 还能像做实验一样预测各种宏观热力学量. 对于平衡系统, 可以在一个分子动力学模拟时间尺度内做时间平均来计算一个物理量的统计平均值; 而对于一个非平衡系统过程, 只要发生在一个分子动力学可观察的时间尺度内 (一般为 1∼ 10ps) 的物理现象也可以用分子动力学计算进行直接模拟. 因此, 这种数值模拟实验是对解析的理论模型和实验观测的有力补充. 尤其是分子动力学模拟可以得到许多实际实验中无法测得的原子层次上的微观细节和动态过程, 因而在材料科学中广为应用 [如用于研究晶格生长、缺陷运动、无定形结构 (amorphous structure)、表面与界面的重构等问题]. 分子动力学忽略了核运动的量子效应, 在绝热近似下, 假定原子的运动是由牛顿运动方程决定的, 这意味着原子的运动是与特定的轨道联系在一起的. 要进行分子动力学模拟, 首先需要知道原子间正确的相互作用势. 原子间相互作用势既可以由电子结构理论计算得到, 也可以采用经验势来描述. 由于电子结构理论计算是一个非常困难的量子多体问题, 计算量随体系的大小呈指数次方幂急剧增大, 因此, 基于电子结构理论的第一性原理计算还不能广泛地用于统计力学模拟. 1985 年, Car 和 Parrinello 在传统的分子动力学中引入了电子的虚拟动力学, 把电子和核的自由度进行统一的考虑, 首次把密度泛函理论与分子动力学有机地结合起来, 提出了从头计算分子动力学方法[71] (也称 CPMD 方法), 使基于局域密度泛函理论的第一原理计算直接用于统计力学模拟成为可能. 尽管如此, 目前的从头计算分子动力学方法还仅限于几十个原子的体系, 无法描述复杂的分子聚集体. 因而, 在分子动力学模拟中通常采用分子力学 (又称为经验力场) 来描述原子间的作用势.

分子力学因其计算量小 (与原子个数呈平方次增长), 可以处理成千上万个原子体系. 但是, 由于它忽略了电子的量子行为, 因而无法用于描述化学反应和电子结构性质. 一种折中的方法是将分子力学与量子化学方法结合起来, 利用分子力学及分子动力学方法推测分子聚集体的堆积结构, 在此基础上, 再利用量子化学方法估算堆积结构对电子结构 (如激发能等) 的影响. 这种方案在无定形固体和低聚物溶液中的应用表明了分子间相互作用将使共轭链的骨架发生不同程度的扭曲, 电子激发能也相应地发生了改变[17,20].

18.3.1 链间堆积结构与电子激发能

在 18.2.2 节 1 中已经提到过杂原子对聚合物能隙的影响规律为：PCp(X=CH_2) <PPy(X=NH)<PFu(X=O) 及 PSi(X=SiH_2) <PPh(X=PH)<PTh(X=S). 但是, 当考

虑到分子链间相互作用后, 电子激发能随不同杂原子的变化趋势也相应地发生了改变[17b]. 我们可以定性地将杂环类聚合物分为三类: ① 分子骨架发生高度扭曲的含 14 族元素的 PCp 和 PSi; ② 主链发生呈波浪形轻微弯曲的 15 族杂环体系 (PPy 与 PPh); ③ 含 16 族元素的共轭体系 (PFu 与 PTh) 中, 呋喃与噻吩环基本保持平面构型, 分子链间也呈现较有序的 π- 堆积结构 (图 18-16). 因此, 当考虑了分子链间的相互作用后, 利用分子动力学 (NVT 模拟/PCFF 力场) 与 TDDFT 相结合的方案计算得到的含 14 族元素的 PCp 和 PSi 的能隙 (分别为 2.59eV 和 2.51eV) 将比单链气相的 PBC 计算结果 (1.22eV 和 0.82eV) 要高得多[17b]. 而对于含 16 族元素的 PFu 与 PTh 共轭体系, 由于链间堆积作用并没有显著改变分子链的平面共轭骨架, 所以利用分子动力学与 TDDFT 相结合的方案计算的能隙 (图 18-16 中用空白块的高度表示) 与单链气相的 PBC 计算值 (阴影部分的高度) 十分接近. 这也意味着, 在实际设计窄能隙固体材料时, 分子链间的相互作用及其对链间堆积结构的影响也是一个不容忽视的重要因素.

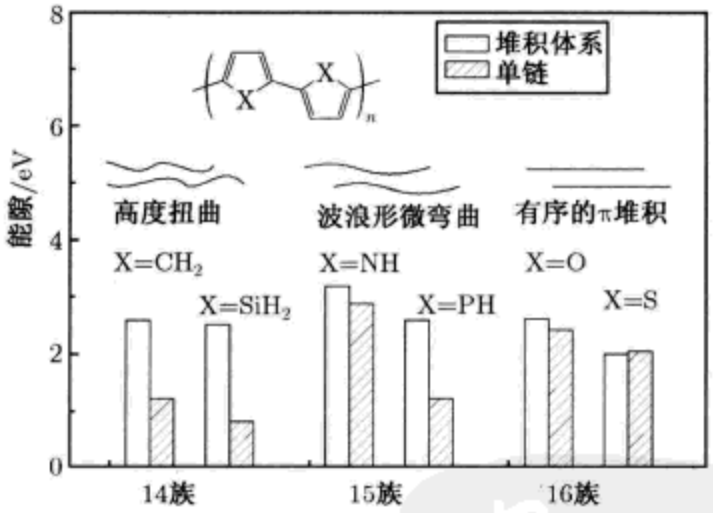


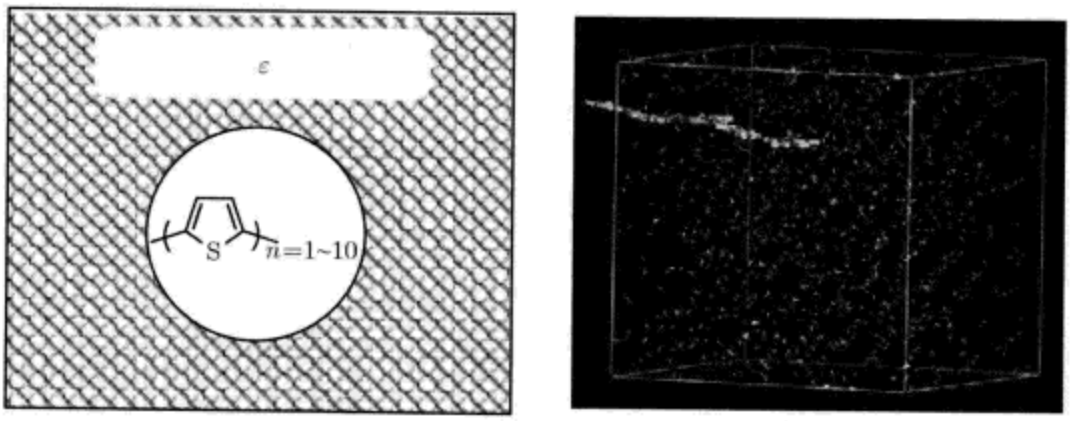
图 18-16 含 14~16 族第二、三周期元素的杂环类聚合物的能隙. 堆积体系的理论研究方案是在分子动力学 (NVT 模拟/PCFF 力场) 模拟得到的链堆积结构的基础上, 再结合 TDDFT(B3LYP/6-31+G*) 计算[17b]. 气相单链的结果则是通过 PBC/B3LYP/6-31+G* 计算得到的[32].

18.3.2 溶剂化效应的理论研究

大量实验揭示了在不同极性的溶剂中的导电聚合物的电子吸收光谱性质的红移 (或蓝移) 程度不同[72,73], 这就需要我们研究共轭聚合物的溶剂化效应. 常用的溶剂化有两大类[74~78]: 一类是忽略了溶剂分子的几何结构和瞬间极化作用, 仅将溶剂看成一个介电常数为 ε 的静电场, 被称为反应场模型; 另一类则是明确溶剂模型, 即明确地计算处理每一个溶剂分子的电子结构 (或几何结构). 这两个方法各有

千秋, 因此, 最近越来越多的研究组采用第三条途径, 即将连续介质模型与明确溶剂模型结合起来：近程采用明确溶剂模型、考虑第一溶剂化层内的溶剂分子, 远程则采用连续介质模型来考虑溶剂对溶质的长程静电作用.

在上述几种溶剂化模型下 (图 18-17), 我们分别利用 DFT 计算和分子动力学模拟探讨了低聚 α- 噻吩 [α-oligothiophenes, nThs ($n = 1 \sim 10$)], 在各种不同极性的溶剂 (聚己烷, n-hexane; 1,4- 二氧杂环己烷, 1,4-dioxane; 四氯化碳, carbon tetrachloride; 氯仿, chloroform 和水, water) 中的几何结构与电子激发能的变化趋势[20]. 在连续介质反应场模型中, 我们进行了连续介质模型 (polarized continuum model ,PCM) 下的 TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) 计算, 得到了与实验一致的结论, 即最大吸收波长随着溶剂的极性增加而发生红移 (图 18-18)[20]. 另外, 分子动力学模



(a) PCM　　(b) MD/PCFF

图 18-17　溶剂化模型：(a) 连续介质模型与 (b) 明确溶剂模型

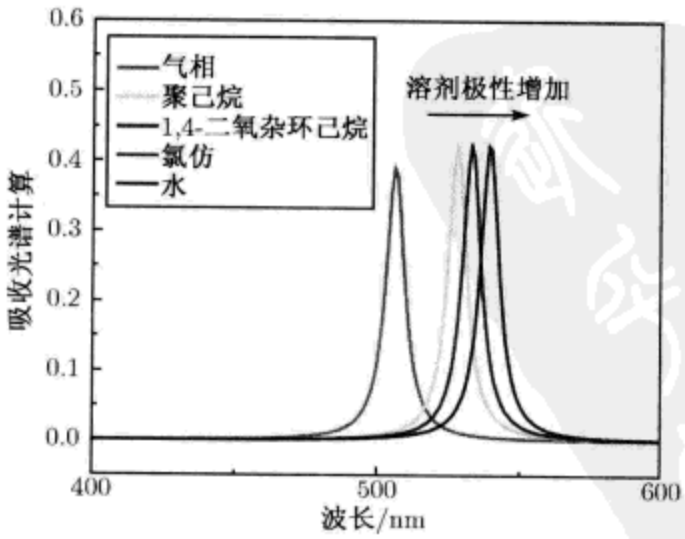


图 18-18　α- 噻吩, 6Th, 在气相与不同极性溶液中的吸收光谱性质 (TD-DFT/PCM/B3LYP/6-31G(d))[20]

拟 (PCFF 力场、NVT 系综) 显示了共轭链在极性和非极性溶剂中发生了不同程度的扭曲. 在分子动力学 (MD) 轨迹分析的基础上, 我们进一步采用了 PCM/TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) 计算, 预测的电子激发能与实验值接近 (图 18-19)[20]. 但是, 由于 α- 噻吩的极性较弱, 也没有较强的分子间氢键作用, 所以近程的溶剂化效应不显著, 连续介质模型与明确溶剂模型给出了相近的计算结果 (图 18-19)[20].

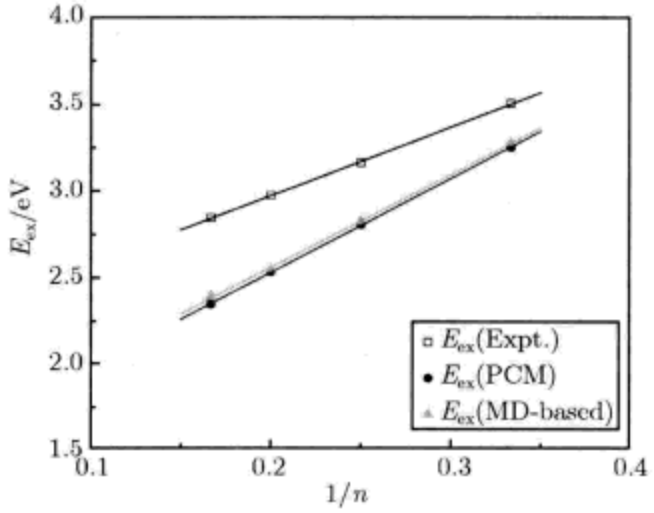


图 18-19 1,4- 二氧杂环己烷 (1,4-dioxane) 溶剂中, α- 噻吩的最低电子激发能, E_{ex}(eV) 和分子链长的倒数, $1/n$ 之间的关系. 实验值选自文献 [79], 计算值分别由 TD-DFT/PCM [B3LYP/6-31G(d) 基组] 和基于分子动力学轨迹的 TD-DFT(简称为 MD-based) 计算得到的[20]

18.4 基于有机高聚物的 pn 结

理解电子与离子输运过程的微观机制是微电子器件研究的核心问题[80~88]. 在这些器件中, 可以通过在两个金属电极中夹着的聚合物材料中, 引入盐、产生反离子来实现一定偏压下、可逆的电化学掺杂. 所产生的可迁移的离子可增进电子 (空穴) 从电极到聚合物层间的注入. 不同于发光二极管 (LED) 中的纯电子型导电机制[89~91], 一些共轭聚合物体系往往涉及混合型电子/离子的输运过程, 其中离子扮演了极其重要的角色. 最近, 实验上制备了分别由阴离子型聚乙炔 ([poly (tetramethylammonium 2-cyclooctatetraenylethanesulfonate)], P_A) 和阳离子型聚乙炔 ([poly (2-cyclooctatetraenylethyl) trimethylammonium trifluoromethanesulfonate], P_C) 以及金 (Au) 电极组成的 Au|P_C|P_A|Au 结 (图 18-20), 并发现它具有一些奇特的电化学性质[87,88,92~95]. 为了理解各种实验现象, 就必须先了解 Au|P_C|P_A|Au 结中的聚合物/聚合物 (P_C|P_A) 界面, 聚合物/电极 (Au|P_C 和 P_A|Au) 界面的电子结构特征.

目前, 国内外许多研究组已经开展了各种低维分子线结[96] 和聚合物分子结[97]

的理论研究, 但是对于涉及多种复杂界面结构的 Au|P_C|P_A|Au 结的理论研究还微乎其微. 显然, 要预测这类复杂体系的电子结构, 仍然需要我们将量子化学和分子动力学的优势结合起来, 从不同的视角研究 Au|P_C|P_A|Au 结. 但是, 与前面几节中不同的是, 对于 pn 结中间带反离子的长链聚合物 P_C 和 P_A, 利用传统的量子化学方法进行几何结构的优化受到极大的限制. 这里可以采用基于分子片的线性标度方法[98~103]. 在线性标度方法的帮助下, 我们实现了 8 个重复单元的结构优化, 并在此基础上计算了 P_C 和 P_A 的 HOMO 与 LUMO 能级, 如图 18-21 所示.

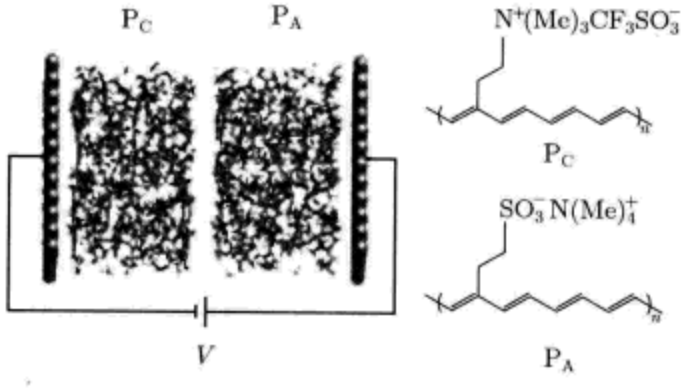


图 18-20　Au|P_C|P_A|Au 结的结构示意图

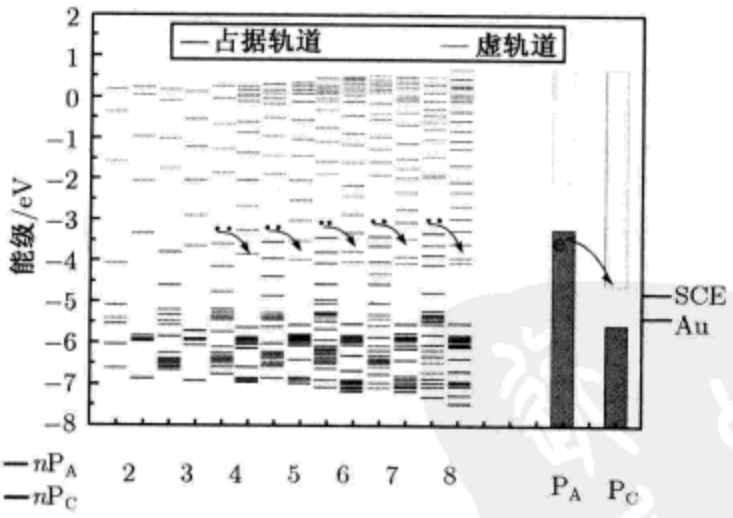


图 18-21　nP_A 和 nP_C 的 HOMO 与 LUMO 能级随链长的变化趋势, 并与饱和甘汞 (SCE) 和金 (Au) 电极电位进行比较. 几何结构优化是借助于线性标度计算在 B3LYP/6-13G(d) 水平下完成的[104]

由于 P_C 和 P_A 是离子型聚合物, 所以与 18.3 节中介绍的聚噻吩相比, Au|P_C|P_A|Au 结中溶剂化效应不能忽略. 更进一步, 采用前面介绍的量子力学与分子动力学结合, 连续介质与明确溶剂模型结合的方法, 我们发现极性的乙腈溶剂对 HOMO 与 LUMO 能级有显著的影响. 例如, 在气相中, P_A 的导带底相对于饱和甘汞 (SCE)

电极电位为 –2.71V, 而在乙腈中, 相对电位值减小为 –2.17V(图 18-22)[104]. 在量子化学与分子模拟相结合的理论模型下, 计算预测的 P_C 和 P_A 的电子结构合理地解释了有关 Au|P_C|P_A|Au 结的各实验现象, 有助于理解这类 pn 结中电子输运的微观过程[104].

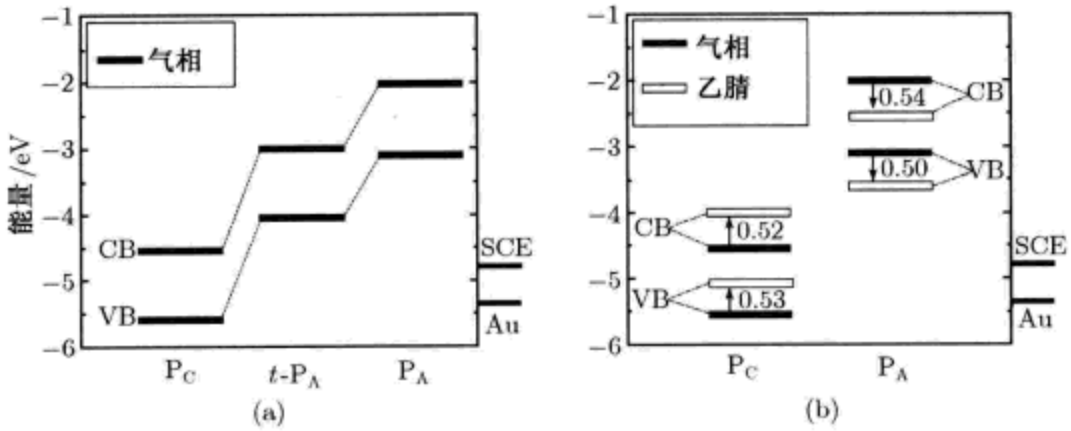


图 18-22 P_A、P_C 中侧链 (a) 和乙腈 (acetonitrile) 溶剂对导带 (CB)(b) 与价带 (VB) 的影响. 为便于比较, 在图中还标出了饱和甘汞 (SCE) 和金 (Au) 电极电位[104]

18.5 其他固体表面体系

前面介绍了对导电聚合物体系的理论研究, 从简单的气相单分子链模型到复杂的分子聚集体系, 结合分子动力学模拟与量子化学计算各自的优势, 从不同视角、不同尺度研究了各种化学修饰对电子结构的影响. 同样的研究思路也可以用于硅表面单层分子膜的结构与反应性的研究[105~108].

半导体硅元素在现代电子工业中具有广泛的应用. 近几十年来, 随着信息技术的快速发展和研究手段的不断进步, 人们对硅的研究已经从研究其元素性质拓展到研究硅表面的物理和化学性质. 硅表面具有独特的结构和反应性质, 探索硅的表面化学性质已成为表面科学研究领域里的一个重要课题[109~116]. 利用硅独特的物理和化学性质以及先进的表面研究技术, 人们制备并表征了一系列有机分子修饰的硅表面, 这些有机分子覆盖的表面展示出许多新颖的功能, 在药物分离、微电子器件、传感器等许多领域具有潜在的应用价值. 然而, 对于这类表面自组装单层膜的理论研究得还很少, 人们还无法细致地理解各种分子膜在表面的成膜机理, 更难以有效地调控表面的物理和化学性质, 使之具备某些特定的功能. 此外, 研究表面自组装单层分子膜的理论计算方法也有待进一步发展.

过去 50 年间, 大部分的与硅表面相关的理论化学计算主要集中于硅表面的重构方式和电子结构性质等方面的研究[109]. 而从 1990 年至今, 理论计算更多地倾向于理解和探索有机分子在硅表面上的反应机理, 模拟和设计新型的表面反应及表面

器件[110~115]. 计算中使用的表面模型分为两类：表面簇模型[117] 和周期性表面模型[118,119]. 除了大量的利用量子化学计算研究表面化学反应机理的研究外, 分子力学也常被应用于模拟硅表面的有机分子单层膜的结构. 采用分子力学方法, 一些研究组研究比较了不同长度的烷基链在 H—Si(111) 表面的堆积模式[120~122]. 分子力学模拟得到的膜的厚度和分子链倾斜角度与实验测量结果相吻合. 而且, 分子力学模拟可以弥补当前实验手段的局限性, 提供更细致的表面分子膜的微观信息, 这些信息对我们理解表面分子的堆积模式和成膜的机理将有很大的帮助. 利用各种理论方法, 人们可以从多种视角和尺度, 研究各种有机分子覆盖的硅表面的性质, 探讨成膜分子的头基[106a]、取代基[106b,108]、硅表面的结构[105]、外加电场[107] 等因素对表面的成膜机理和膜的堆积形态的影响规律.

这里我们以羧基烷基链覆盖的硅表面为例, 探讨硅表面单层膜在制造新型表面开关中的潜在的应用. 近些年来, 人们制备了一系列功能基团 (如羧酸基[123~125]. 胺基[126] 等) 终止的硅表面单层分子膜. 这些分子膜在表面上具有致密的堆积结构, 表面覆盖度大约为 50%. 对于羧酸基团终止的长烷基链分子膜, 实验测量显示在不同 pH 环境中, 膜表面的羧酸基团可以不同程度地水解成羧基根阴离子 ($—COO^-$) 和氢离子 (H^+), 膜表面呈现酸性性质[123~125]. 那么, 是否可以利用羧基烷基链覆盖的硅表面实现电场作用下的可逆 "开关" 行为 (图 18-23)? 在分子力学模型中引入外电场与分子链顶端带电基团的相互作用能、利用分子动力学模拟技术可描述电场下、长链羧酸分子覆盖的硅表面在水溶液以及水–乙腈混合溶液中的 "开关" 过程[107]. 在电场或外电势的作用下, 分子膜表面带负电的 $—COO^-$ 基团可以沿着表面法线方向向上或向下运动, 带动烷基链发生构型转变, 从而引起表面亲水性质的改变. 我们分别采用了连续溶剂模型 (溶剂分子的作用用介电常数为 78.0 的静电场来模拟) 和非明确溶剂模型进行分子动力学模拟, 研究结果表明在外电场强度 $-2.0 \times 10^9 \mathrm{V/m} \leqslant E_{\mathrm{down}} \leqslant -0.5 \times 10^9 \mathrm{V/m}$ 和 $1.8 \times 10^9 \mathrm{V/m} \leqslant E_{\mathrm{up}} \leqslant 7.3 \times 10^9 \mathrm{V/m}$ 范围内, $-(\mathrm{CH_2})_{17}\mathrm{COOH}$ 修饰的 H—Si(111), 可以发生构型转变行为, 如图 18-24 所示[107].

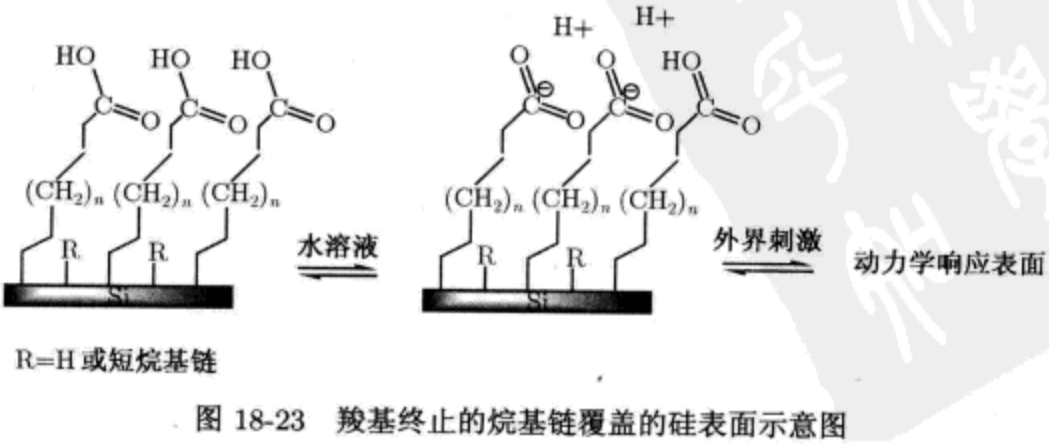
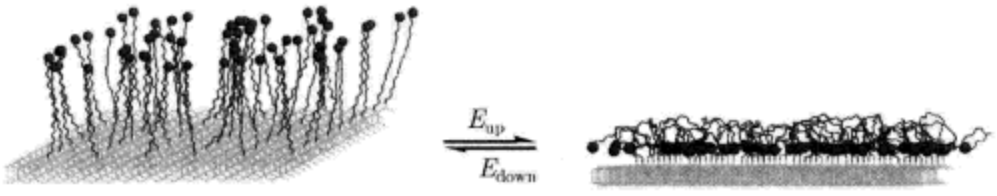
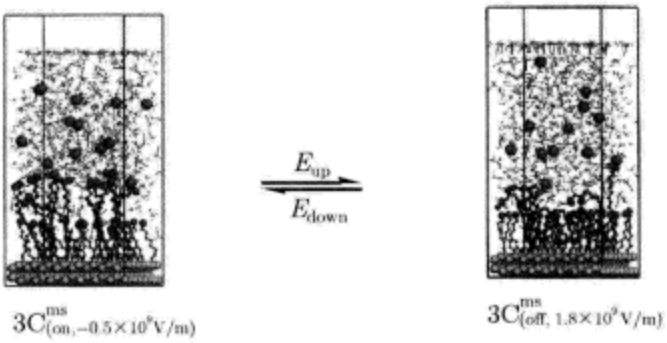


图 18-23　羧基终止的烷基链覆盖的硅表面示意图



(a) 连续介质模型



(b) 混合溶剂模型

图 18-24 (a) 连续介质模型近似下 $—CH_2(CH_2)_{16}COO^-$ 覆盖的硅 (111) 表面在电场 $E_{down} = 1.2 \times 10^9 V/m$ 和 $E_{up} = 3.7 \times 10^9 V/m$ 作用下的开关行为; (b) 26%的乙腈–水溶液覆盖的混合 $—CH_2(CH_2)_{16}COO^-$/$—CH_2(CH_2)_7CH_3$ 修饰的 Si(111) 表面, 在外电场 $E_{up} = 1.8 \times 10^9$ V/m 和 $E_{down} = -0.5 \times 10^9$ V/m 下的开关行为. 水分子的参数采用了 SPC 模型[127], 乙腈分子的力场参数来源于 CVFF. 计算中分子间 van der Waals 作用的截断值设定为 12 Å, 分子间静电作用的计算采用了 Ewald 加合[127]的方法. 采用正则系综 (NVT) 分子动力学方法. 体系的温度通过 Nosé-Hoover 方法[128]控制在 298K

18.6 挑战与展望

本章仅简要介绍了有机聚合物方面的部分理论研究 (还有很多重要的文献没能包含在其中, 感兴趣的读者可参阅最近出版的专著或综述[129]), 实际上, 当今材料科学的发展趋势是: ① 从均质材料向复合材料发展. ② 由结构材料为主向功能材料、多功能材料方向发展. ③ 材料结构的尺度向越来越小的方向发展. ④ 由被动性材料向具有主动性的智能材料方向发展. 新的智能材料能够感知外界条件变化、进行判断并主动作出反应. ⑤ 通过仿生途径来发展新的生物材料. 这些方向的研究超越并整合了自然科学的传统学科, 对已有的物理 (特别是凝聚态物理)、合成化学、理论化学提出了强有力的挑战, 既需要在理论和实验上独辟蹊径, 发展新的方法, 也需要借鉴成熟的方法.

理论与计算化学工作者追求的目标是, 利用高性能计算机可以计算出何种结构或组成成分将导致材料特定的性能, 结合已有的实验积累, 设计并合成具有人们期

望的某种性能的材料, 甚至还可以先用虚拟模拟技术观看将制成的未知新材料在工作时的表现如何. 为了实现这一目标, 理论化学工作者需要挑战两大难题：① 发展有效的适用于计算复杂大分子体系的理论方法与计算模拟算法; ② 构建逼近实际体系的理论模型, 实现多尺度的计算模拟. 此外, 分子间相互作用力的理论模拟虽然复杂, 但其对于深入了解分子间相互作用力的本质及多种作用力在同一超分子组装体中的协同作用是必不可少的. 对于复杂的超分子组装体系, 有必要建立一些简化的模型, 利用现有的理论分析手段研究其中的弱相互作用力. 随着理论与计算化学方法的不断完善和计算机技术的快速发展, 理论与计算化学必将在材料科学领域大有作为、提高对新材料和新实验的预测能力、增进与实验化学家的合作, 提供更多的设计新思路与新概念.

参 考 文 献

[1] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论. 北京: 化学工业出版社, 2002

[2] 朱道本. 功能材料化学进展. 北京: 化学工业出版社, 2005

[3] 薛增泉. 分子电子学. 北京: 北京大学出版社, 2003

[4] 许振嘉. 近代半导体材料的表面科学基础. 北京: 北京大学出版社, 2002

[5] 黄春辉, 李富友, 黄维. 有机电致发光材料与器件导论. 上海: 复旦大学出版社, 2005

[6] Callister W D Jr. Fundamentals of Materials Science and Engineering. Fiftyh Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001

[7] Nalwa H S. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. New York: John Wiley & Sons, 1997, 1~4

[8] Müllen K, Wegner G. Electronic Materials: The Oligomer Approach. Weinheim: Wiley-VCH, 1998

[9] Skotheim T A, Elsenbaumer R L, Reynolds J R. Handbook of Conducting Polymers. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998

[10] Allcock H R, Lampe F W, Mark J E. *Contemporary Polymer Chemistry*. 3rd ed. Pearson Education, Inc.: Upper Saddle River, NJ, 2003

[11] a. Roncali J. Chem. Rev., 1997, 97: 173; b. Roncali J. *Chem. Rev.*, 1992, 92: 711

[12] 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997

[13] Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. J. Polym. Sci. Chem. Ed., 1974, 12:11

[14] Chiang C K, Park Y W, Heeger A J et al. Phys. Rev. Lett., 1977, 39:1098

[15] a. Brédas J L, Street G B, Thémans B et al. J. Chem. Phys., 1985, 83: 1323; b. Mintmire J W, White C T, Elert M L. Synth. Met., 1986, 16: 235; c. Brédas J L, Heeger A J. Macromolecules, 1990, 23: 1150; d. Hernandez V, Castiglioni C, Del Zoppo M et al. Phys. Rev. B, 1994, 50: 9815; e. Brédas J L, Cornil J, Beljonne D et al. Acc. Chem. Res., 1999, 32: 267; f. Beljonne D, Cornil J, Silbey R et al. J. Chem. Phys., 2000, 112: 4749; g. Cornil J, Beljonne D, Dos Santos D A et al. Organic Electroluminescence, 2000, 4: 403; h. Cornil J, Calbert J P, Beljonne D et al. Synth. Met., 2001, 119: 1; i. Beljonne D, Cornil J, Friend R H et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118: 6453

[16] Dicésare N, Belletête M, Leclerc M et al. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 803

[17] a. Zhang G, Pei Y, Ma J et al. J. Phys. Chem. B., 2004, 108: 6988; b. Zhang G, Ma J, Wen J. J. Phys. Chem. B., 2007, 111: 11 670

[18] a. Hernández V, Navarrete J T L. Synth. Met., 1996, 76: 221; b. Rodríguez-Ropero F, Casanovas J, Alemán C. Chem. Phys. Lett., 2005, 416: 331; c. Pasterny K, Wrzalik R, Kupka T et al. J. Mol. Struct., 2002, 614: 297

[19] a. Scherlis D A, Marzari N. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 17791; b. Scherlis D A, Fattebert J L, Marzari N. J. Chem. Phys., 2006, 124: 194902

[20] Meng S, Ma J, Jiang Y. J. Phys. Chem. B, 2007, 111:4128

[21] Asaduzzaman A M, Schmidt-D'Aloisio K, Dong Y et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 7: 2714

[22] Hutchison G R, Zhao Y J, Delley B et al. Phys. Rev. B, 2003, 68: 035204

[23] Yannoni C S, Clarke T C. Phys. Rev. Lett., 1983, 51:1191

[24] Meier H. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 2482

[25] Zhang G, Ma J, Jiang Y. Macromolecules, 2003, 36: 2130

[26] Cao H, Ma J, Zhang G et al. Macromolecule, 2005, 38: 1123

[27] Wang Y, Ma J, Jiang Y. J. Phys. Chem. A., 2005, 109: 7197

[28] a. Yang L, Feng J K, Ren A M. J. Org. Chem., 2005, 70: 5987; b. Yang L, Feng J K, Ren A M. J. Comput. Chem., 2005, 26: 969; c. Yang L, Ren A M, Feng J K. J. Comput. Chem., 2005, 70: 3009

[29] a. Yang G C, Su Z M, Qin C S. J. Phys. Chem. A, 2006, 110: 4817; b. Yang G C, Fang L, Tan K et al. Organomatallics, 2007, 26: 2082; c. Yang S Y, Kan Y H, Yang G C et al. Chem. Phys. Lett., 2006, 429: 180

[30] Shuai Z, Li Q, Yi Y. J. Theor. Comput. Chem., 2005, 4: 603

[31] Hutchison G R, Ratner M A, Marks T J. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 16866

[32] Ma J, Li S, Jiang Y. Macromolecules, 2002, 35: 1109

[33] a. Blanchard P, Riou A, Roncali J. J. Org. Chem., 1998, 63: 7107; b. Blanchard P, Brisset H, Illien B et al. J. Org. Chem., 1997, 62: 2401; c. Brisset H, Blanchard P, Illien B et al, Chem. Commun., 1997, 569; d. Roncali J, Thobie-Gautier C. Adv. Mater., 1994, 6 : 846; e. Brisset H, Thobie-Gautier C, Gorgues A et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, 1305; f. Roncali J, Thobie-Gautier C, Elandaloussi E H et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, 2249

[34] Tour J M, Lamba J J S. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 4935

[35] Choi B, Yamamoto T. Electrochemistry Communications, 2003, 5: 566

[36] Brédas J L. J. Chem. Phys., 1985, 82: 3808

[37] a. Vaschetto M E, Springborg M. J. Mol. Struct. (Theochem), 1999, 460: 141; b. Albert I D L, Marks T J, Ratner M A. J. Phys. Chem., 1996, 100: 9714; c. Kertesz M, Lee Y S. J. Phys. Chem., 1987, 91: 2690

[38] a. Wudl F, Kobayashi M, Heeger A J. J. Org. Chem., 1984, 49: 3382; b. Jenekhe S A. Nature, 1986, 322: 345; c. Lambert T M, Ferraris J P. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1991, 752; d. Lorcy D, Cava M P. Adv. Mater., 1992, 4: 562; e. Pomerantz M, Chaloner-Gill B, Harding L O et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1992, 1672; f. Brisset H, Thobie-Gautier C, Gorgues A et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, 1305; g. Karikomi M, Kitamura C,

Tanaka S et al. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 6791; h. Hong S Y, Kwon S J, Kim S C. J. Chem. Phys., 1995, 103: 1871

[39] Poly(3-alkylthiophenes), see for example: a. Jen K Y, Miller G G, Elsenbaumer RL. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, 1346; b. Elsenbaumer R L, Jen K Y, Oboodi R. Synth. Met., 1986, 15: 169

[40] Substituted poly(p-phenylenevinylenes) and oligomers: a. Brédas J L, Heeger A J. Chem. Phys. Lett., 1994, 217: 507; b. Fahlman M, Lögdlund M, Stafström S et al, Macromolecules, 1995, 28: 1959; c. Klärner G, Former C, Yan X, et al. Adv. Mater., 1996, 8: 932; d. Former C, Wagner H, Richert R et al. Macromolecules, 1999, 32: 8551

[41] Zhang Q T, Tour J M. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 5065

[42] Havinga E E, ten Hoeve W, Wynberg H. Polym. Bull., 1992, 29: 119

[43] Salzner U et al. J. Org. Chem., 1999, 64: 764

[44] a. Salzner U, Lagowski J B, Pickup P G et al. Synth. Met., 1998, 96: 177; b. Mintmire J W, White C T, Elert M L. Synth. Met., 1986, 16: 235

[45] Glenis S, Benz M, LeGoff E et al, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 12519

[46] a. Kobayashi M, Chen J, Chung T C et al. Synth. Met., 1984, 9: 77; b. Chung T C, Kaufmzn J H, Heeger A J et al. Phys. Rev. B., 1984, 30, 702

[47] Glenis S, Ginley D S, Frank A J. J. Appl. Phys., 1987, 62: 190

[48] Otsubo T, Inoue S, Nozoe H et al. Synth. Met., 1995, 69: 537

[49] Yang S, Olishevski P, Kertesz M. Synth. Met., 2004, 141: 171

[50] Suzuki N, Ozaki M, Etemad S et al. Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 1209

[51] Lee C H, Kang G W, Jeon J W et al. Synth. Met., 2001, 117: 75

[52] Kovacic P, Jones M B. Chem. Rev., 1987, 87: 357

[53] Zotti G, Martina S, Wegner G et al. Adv. Matter., 1992, 4: 798

[54] Fu Y, Cheng H, Elsenbaumer R L. Chem. Mater., 1997, 9: 1720

[55] Frère P, Raimundo J, Blanchard P et al. J. Org. Chem., 2003, 68: 7254

[56] Heun S, Bässler H, Müller U et al. J. Phys. Chem., 1994, 98: 7355

[57] Shah S, Concolino T, Rheingold A L et al. Inorg. Chem., 2000, 39: 3860

[58] a. Spiliopoulos I K, Mikroyannidis J A. Macromolecules, 2002, 35: 2149; b. Lee S H, Jang B B, Tsutsui T. Macromolecules, 2002, 35: 1356; c. Chen Z K, Huang W, Wang L H et al. Macromolecules, 2000, 33: 9015

[59] Roncali J. Acc. Chem. Res., 2000, 33: 147 and references therein.

[60] Granier T, Thomas E L, Gagnon D R et al. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1986, 24: 2793

[61] Yamada S, Tokito S, Tsutsui T et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, 1448

[62] Eckhardt H, Shacklette L W, Jen K Y et al. J. Chem. Phys., 1989, 91: 1303

[63] Luo J, Xie Z, Lam J et al. Chem. Commun., 2001, 1740

[64] Yu G, Yin S, Liu Y et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 6335

[65] Bendikov M, Duong H M, Starkey K et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 7416

[66] a. Koshida N, Matsumoto N. Materials Science and Engineering R, 2003, 40: 169 b. Hayase S. Prog. Polym. Sci., 2003, 28: 359; c. Ishikawa M, Ohshita J. In Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2 (Eds.: Nalwa H S.), John Wiley & Sons, New York, 1997, 685~717; d. Miller R D, Michl J. Chem. Rev., 1989, 89: 1359; e. West R. J. Organomet. Chem., 1986, 300: 327

[67] a. Zeng X B, Liao X B, Wang B et al. J. Cryst. Growth, 2004, 265: 94; b. Cui Y, Lieber C M. Science, 2001, 291: 851; c. Holmes J D, Johnston K P, Doty R C et al. Science, 2000, 287: 1471; d. Cui Y, Duan X, Hu J et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 5213; e. Morales A M, Lieber C M. Science, 1998, 279 : 208

[68] Zhang G, Ma J, Jiang Y. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 13499

[69] a. Tada T, Yoshimura R. J. Phys. Chem. A, 2003, 107: 6091; b. Toman P, Nešpůrek S, Jang J W et al. Current Applied Physics, 2002, 2: 327; c. Toman P. Synth. Met., 2000, 109: 259

[70] Leach A R. Molecular Modelling: principles and applications. 2nd ed. England: Pearson Education Limited, 2001

[71] Car R, Parrinello M. Phys. Rev. Lett., 1985, 55: 2471

[72] Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 3rd ed. Weinheim: VCH, 2003

[73] Reichardt C. Chem. Rev., 1994, 94: 2319

[74] Tomasi J, Persico M. Chem. Rev., 1994, 94: 2027

[75] Orozco M, Luque F J. Chem. Rev., 2000, 100: 4187

[76] Cramer C J, Truhlar D G. Chem. Rev., 1999, 99: 2161

[77] Hush N S, Reimers J R. Chem. Rev., 2000, 100: 775

[78] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Chem. Rev., 2005, 105: 2999

[79] Becher R S, de Melo J S, Macanita A L et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 18683

[80] Pei Q, Yang Y, Yu G et al. J. Am, Chem. Soc., 1996, 118: 3922

[81] Pei Q, Yu G, Zhang C et al. Science, 1995, 269: 1086

[82] deMello J C, Tessler N, Graham S C et al. Phys. Rev. B., 1998, 57: 12951

[83] Nilsson D, Chen M, Kugler T et al. Adv. Mater., 2002, 14: 51

[84] Kittlesen G P, White H S, Wrighton M S. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 7373

[85] Ofer D, Crooks R M, Wrighton M S. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 7869

[86] Chen M, Nilsson D, Kugler T et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 2011

[87] Cheng C H W, Boettcher S W, Johnston D H et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 8666

[88] Cheng C H W, Lonergan M C. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 10536

[89] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B et al. Nature, 1999, 397: 121

[90] Burroughes D D C, Brown A R, Marks R N et al. Nature, 1990, 347: 539

[91] Braun D, Heeger A J. Appl. Phys. Lett., 1991, 58: 1982

[92] Lonergan M C, Cheng C H, Langsdorf B L et al. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 690

[93] Langsdorf B L, Zhou X, Adler D H et al. Macromolecules, 1999, 32: 2796

[94] Langsdorf B L, Zhou X, Lonergan M C. Macromolecules, 2001, 34: 2450

[95] Cheng C H W, Lin F, Lonergan M C. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 10168

[96] a. Luo Y, Wang C K, Fu Y. J. Chem. Phys., 2002, 117: 10283; b. Luo Y, Wang C K, Fu Y. Chem. Phys. Lett., 2003, 369: 299; c. Jiang J, Kula M, Lu W et al. Nano Lett., 2005, 5: 1551; d. Zhao J, Zeng C, Cheng X et al. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 045502; e. Kim B, Beebe J M, Jun Y et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 4970; f. Kosov D S, Li Z. J. Phys. Chem. B., 2006, 110: 9893; g. Ke S H, Baranger H U, Yang W. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 15897; h. Xue Y, Datta S, Ratner M A. Chem. Phys., 2002, 281: 151; i. Damle P S, Ghosh A W, Datta S. Phys. Rev. B., 2001, 64: 201403; j Tada T, Nozaki D, Kondo M J et

al. Am. Chem. Soc. 2004, 126: 14182; k. Jiang F, Zhou Y X, Chen H et al. Phys. Rev. B, 2005, 72: 155408

[97] Hu W, Jiang J, Nakashima H et al. Phys. Rev. Lett., 2006, 96: 027801

[98] a. Yang W. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 1438; b. Yang W, Lee T S. J. Chem. Phys., 1995, 103: 5674; c. Lee T S, York D M, Yang W. J. Chem. Phys., 1996, 105: 2744

[99] a. Exner T E, Mezey P G. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 11791; b. Exner T E, Mezey P G. J. Comput. Chem., 2003, 24: 1980; c. Exner T E, Mezey P G. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 4301

[100] a. Zhang D W, Zhang J Z H. J. Chem. Phys., 2003, 119: 3599; b. Zhang D W, Xiang Y, Zhang J Z H. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 12039

[101] a. Kitaura K, Ikeo E, Asada T et al. Chem. Phys. Lett., 1999, 313: 701; b. Kitaura K, Sugiki S I, Nakano T et al. Chem. Phys. Lett., 2001, 336: 163; c. Fedorov D G, Kitaura K. J. Chem. Phys., 2004, 120: 6832; d. Fedorov D G, Kitaura K. Chem. Phys. Lett., 2004, 389: 129

[102] Li S, Li W, Fang T. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 7215

[103] Jiang N, Ma J, Jiang Y. J. Chem. Phys., 2006, 124: 114112

[104] Cao H, Fang T, Li S et al. Macromolecules, 2007, 40 : 4363

[105] Pei Y, Ma J. Langmuir, 2006, 22: 3040

[106] a. Pei Y, Ma J, Jiang Y. Langmuir, 2003, 19: 7652; b. Pei Y, Ma J. J. Phys. Chem. C, 2007, 111: 5486

[107] Pei Y, Ma J. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 6802

[108] a. Wang Y, Ma J, Inagaki S et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 5199; b. Wang Y, Ma J. J. Phys. Chem. B., 2006, 110: 5542

[109] Waltenburg N H, Yates J. Chem. Rev., 1995, 95: 1589 and reference therein

[110] a. Buriak J M. Chem. Commun., 1999, 1051; b. Buriak J M. Chem. Rev., 2002, 102: 1271 and reference therein

[111] Sieval A B, Linke R, Zuilhof H et al. Adv. Mater., 2000, 12: 1457

[112] a. Lu X. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125: 6384; b. Lu X, Zhu M, Wang X. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 7359; c. Lu X, Zhu M. Chem. Phys. Lett., 2004, 393: 124; d. Lu X, Xu X, Wang N et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 10069; e. Lu X, Zhu M, Wang X et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 4478

[113] Wayner D D M, Wolkow R A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2002, 2: 23

[114] Wolkow R A. Annu. Rev. Phys. Chem., 1999, 50: 413

[115] Ashkenasy G, Cahen D, Cohen R et al. Acc. Chem. Res., 2002, 35: 121

[116] Hamers R J, Coulter S K, Ellison M D et al. Acc. Chem. Res., 2000, 33: 617

[117] Kang J K, Musgrave C B. J. Chem. Phys., 2002, 116: 9907

[118] Cho J H, Oh D H, Kleinman L. Phys. Rev. B, 2002, 65: 081310

[119] a. Takeuchi N, Kanai Y, Selloni A. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 15890; b. Takeuchi N, Selloni A. J. Phys. Chem. B., 2005, 109: 11967; c. Kanai Y, Takeuchi N, Car R et al. J. Phys. Chem. B., 2005, 109: 18889

[120] a. Sieval A B, van der Hout B, Zuilhof H et al. Langmuir, 2000, 16: 2987; b. Sieval A B, van der Hout B, Zuilhof H et al. Langmuir, 2001, 17: 2172

[121] Zhang L, Wesley K, Jiang S. Langmuir, 2001, 17: 6275

[122] Yuan S, Cai Z, Jiang Y. New J. Chem., 2003, 27: 626

[123] Mitsuya M, Sugita N. Langmuir, 1997, 13 : 7075
[124] Gershevitz O, Sukenik C N. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 : 482
[125] Liu Y J, Navasero N M, Yu H Z. Langmuir, 2004, 20 : 4039
[126] Sieval A B, Linke R, Heij G et al. Langmuir, 2001, 17: 7554
[127] Allen M P, Tildesley D J. Computational Simulation of Liquids, New York: Oxford science publications, 1987
[128] a. Nosé S. Mole. Phys., 1984, 52: 255; b. Hoover W G. Phys. Rev. A, 1985, 31: 1695
[129] a. Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D A et al. Chem. Rev., 2007, 107: 926; b. Forrest S R, Thompson M E. Chem. Rev., 2007, 107: 923