凝聚相质子转移反应的量子动力学理论

宋凯^{①②}, 徐扬^{①②}, 宋林泽^{①②}, 史强^{①②*}^① 北京分子科学国家实验室, 分子动态与稳态国家重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100190^② 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: qshi@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-04-21; 接受日期: 2016-07-11; 网络版发表日期: 2016-09-07

国家自然科学基金(编号: 21290194)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2013CB933501, 2011CB808502)资助项目

摘要 质子转移反应在化学、生物、材料等领域起着十分重要的作用. 相关研究中尚未得到很好解决的一个重要问题是质子自由度的量子力学效应对反应动力学的影响. 本文简介近年来凝聚相质子转移反应量子动力学理论的一些进展, 主要包括修正的过渡态理论、量子过渡态理论, 将质子自由度量子化以后的非传统质子转移反应理论, 以及通过数值模拟直接计算质子转移反应的方法, 并简单介绍质子耦合电子转移理论的框架.

关键词 凝聚相质子转移反应, 过渡态理论, 量子反应动力学

1 引言

质子转移反应泛指涉及氢原子核转移的化学反应, 包括质子转移(proton transfer)、氢原子转移(hydrogen atom transfer)以及氢负离子转移(hydride transfer)反应等. 为简便起见, 在本文中统称为质子转移(PT)反应^[1]. 根据侧重点的不同, 在文献中也经常称为氢转移反应^[2]. 质子转移反应广泛存在于各种化学和生物化学过程中, 并起着至关重要的作用^[1-3]. 另外一类重要的质子转移反应, 伴随着电子转移(electron transfer, ET)的发生, 即质子耦合的电子转移(proton coupled electron transfer, PCET)反应近年来也得到了广泛关注^[4,5]. PCET反应的理论框架与发生在单个势能面上的质子转移反应有较大的不同, 但是与本文中描述的非传统图像下的非绝热质子转移反应较为接近. 同时由于关于PCET反应已经有很多较为系统的英文综述文章^[6,7], 本文只对

其理论框架做一些简单介绍.

质子转移反应都涉及质子, 即氢原子核在不同原子集团间的转移. 由于氢原子核的质量很小, 许多反应即使在室温条件下也有明显的量子力学效应. 一些体系中的量子力学效应可从实验中观测到的较大的动力学同位素效应(kinetic isotope effect, KIE)直接推测出. 最近的一些研究则指出, 即使在KIE不是很大的情况下, 量子力学效应也可能非常重要^[8,9]. 例如, Truhlar^[9]认为, 对于反应能垒大于5 kcal/mol的质子转移反应, 量子力学隧穿效应就变得非常重要. 各种质子转移反应中的量子力学效应是当前理论和实验研究中尚未很好解决的重要问题, 引起了研究者的广泛兴趣^[3,8-12].

质子转移反应量子动力学理论的主要目的在于解决反应的量子力学速率和同位素效应计算等问题, 并分析量子力学效应对反应的影响. 这方面的工作经

引用格式: 宋凯, 徐扬, 宋林泽, 史强. 凝聚相质子转移反应的量子动力学理论. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1039-1049
Song K, Xu Y, Song L, Shi Q. Quantum dynamical theories for proton transfer reactions in condensed phase. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1039-1049,
doi: 10.1360/N032016-00086

过多年的研究,发展出了不同的理论,以及多种不同的数值模拟方法.试图对各种理论方法做一个高度概括性的总结是一个非常困难的任务.由于作者水平和研究经验的限制,难免在内容的全面性以及表达的准确性等方面有所欠缺.而且,由于篇幅的限制,无法对各种理论方法推导与应用的细节进行详细的描述.因此,本文可以作为相关理论方法的一个初步介绍.关于质子转移反应量子动力学各种理论方法更全面的图像及各种方法细节的描述,可以从大量更专业的文献综述及专著中^[2,13,14]获得.

传统的化学反应速率理论建立在过渡态理论的基础上,经典力学下的过渡态理论给出的反应速率由自由能垒(活化能)和一个指前因子决定.在考虑氢原子核运动的量子力学特性之后会带来如下效应:质子运动的零点能和隧穿效应.由于质子的运动频率较高,其零点能会影响反应物、产物以及过渡态的自由能,从而影响整个反应的活化能和速率.质子量子力学效应对自由能的影响属于热力学的范畴,在目前的理论方法中,可以通过虚时路径积分等方法得到很好的解决^[15,16].质子的隧穿效应属于动力学研究的范畴,在过渡态理论的框架下,一般可以通过量子力学修正的方法,或者发展新的量子过渡态理论来研究.当前,修正的过渡态方法和量子过渡态方法都有了显著发展,并且在不同问题的研究中取得了成功,但是目前尚没有一个在各种条件下都适用的理论.

在极性的凝聚相环境下,如水溶液和一些生物体系中,质子转移反应和外层电子转移(electron transfer, ET)反应^[10,17]有很多相似性:很多质子转移反应涉及电荷转移,因此与电子转移反应类似,环境的溶剂化效应非常重要.此外,电子转移反应涉及不同势能面上电子和原子核耦合的运动,而如果将质子自由度量子化,那么质子转移的动力学也同样涉及多个势能面上的非绝热运动.基于与电子转移反应的类比,在20世纪60年代,所谓非传统(non-traditional)质子转移反应理论由Dogonadze等^[18]、Kuznetsov等^[19]首先提出,Hynes等^[20-22]在相关理论方面也做了很多工作.极性环境下的质子转移反应比电子转移反应更加复杂,其主要原因在于:(1)质子转移反应中氢原子核的转移涉及成键和断键问题,需要对反应势能面更加细致的描述.(2)将质子自由度量子化以后,由于振动能级间隔较小,通常必须考虑多个(超过两个)势能面上的非绝热

运动^[8,23].这使得在此图像下的质子转移反应理论更加复杂.值得指出的是,目前主流的质子耦合的电子转移理论^[6,7]和非传统图像下的非绝热质子转移反应非常相似.

随着理论模型和计算机技术的发展,利用含时量子动力学方法模拟质子转移反应的方法也逐渐发展.这一类方法遇到的本质困难在于直接求解含时薛定谔方程的计算量是随着体系自由度的数目呈指数增长的,因此直接模拟凝聚相体系中的实时量子反应动力学是不现实的,必须在理论模型或者计算方法方面采用一定的近似.这也导致这一领域中发展出多种不同的方法.在这一过程中,对模型系统的研究起着重要作用,特别是双势阱和谐振子热库耦合的模型^[24,25],以及Azzouz-Borgis模型^[26].在这两个理论模型的基础上,人们发展了多种可以数值精确求解的方法(针对前一模型),以及近似方法.近年来,一些含时动力学方法也应用到生物酶反应等实际质子转移反应动力学的研究中,为认识其中的质子转移反应机理起到了重要的作用^[27].

2 质子转移反应的量子动力学理论

2.1 修正的经典过渡态理论

修正的过渡态理论(transition state theory, TST)的基础是经典的过渡态理论.1935年,Eyring^[28]、Evans和Polanyi^[29]提出过渡态模型.1938年,由Wigner^[30]给出过渡态理论的严格论证.经典过渡态理论有如下3个基本假设(或者4个,若包括体系反应物区存在与体系温度相对应的玻尔兹曼分布这一假设)^[9,31]:(1)玻恩-奥本海默成立,即电子和核的运动可以分开.这一假设在只需考虑一个势能面上的反应时是成立的.注意,在非传统质子转移反应图像下,以及质子耦合的电子转移反应中,这一假设是不成立的.(2)核运动是经典的.在质子转移反应中,这个假设需要进行修正.(3)在反应物和产物的分界面,没有反复穿越效应(no recrossing假设),反应物一旦获得过渡态的构型,就可单方向地变成产物,即过渡态是从反应物向产物过渡的一个不折回点.1940年,Kramers^[32]提出描述凝聚相化学反应的布朗运动扩散模型,得到了低黏度和过阻尼两种情况下的速率常数表达式^[33],从而指出,过渡态理论给出的是化学反应速率的上限,真实的速率应

该在过渡态理论的结果上再乘以一个与系统有关的透射系数.

因此, 修正的过渡态理论下的反应速率表达式为^[9]:

$$k = \gamma \kappa k_{\text{TST}}^{\text{C}} \quad (1)$$

式中 γ 是考虑反应轨迹反复穿越(recrossing)效应后的透射因子, 一般小于1, κ 是量子隧穿效应导致的修正因子, 一般大于1. 在经典过渡态速率 $k_{\text{TST}}^{\text{C}} = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}}$ 中, E_a 是反应的活化能, A 是指前因子^[33]. 过渡态理论中关于一些重要参数的示意图见图1. 在各种基于过渡态理论的方法中, 经常选取与成键断键紧密联系的质子位置作为反应坐标, 而沿反应坐标方向自由能最高点上的分子构型即称过渡态. 在Warshel^[13]、Liu和Miller^[34]的一些工作中, 也常采用溶剂坐标作为反应坐标, 其过渡态的定义与前面类似. 从量子化学计算中, 可以找到联系反应物和产物态的反应路径, 这时过渡态一般指反应路径上的鞍点.

经典TST图像清晰易懂, 很快得到广泛应用, 并在很长时间内被看作标准方法. 在高温时, 由于透射系数 $\gamma < 1$, 经典过渡态理论得出的速率常数是实际速率的上限. 然而随着温度的降低, 量子隧穿效应变得显著, 经典过渡态理论的结果不再有参考性. 量子隧穿效应的一个显著特点即随着温度的降低, 质子转移反应速率的温度依赖关系不再遵循指数规律, 如图2所示.

在量子化学计算中, 过渡态在高维势能面上是一个鞍点. 如果在其附近对势能面做二阶展开, 只有一个虚频. 在对反应物和过渡态附近的势能面做简谐近似的基础上, 可以求得量子力学和经典力学配分函数的比值, 从而得到量子效应对经典过渡态理论的第一个修正因子^[9]:

$$\kappa_1 = \frac{Z_{\text{qm}}^{\ddagger} Z_{\text{cl}}^{\text{R}}}{Z_{\text{cl}}^{\ddagger} Z_{\text{qm}}^{\text{R}}} \quad (2)$$

式中 $Z_{\text{qm}}^{\ddagger}$ 、 $Z_{\text{cl}}^{\ddagger}$ 分别是在过渡态的量子配分函数和经典配分函数, Z_{qm}^{R} 、 Z_{cl}^{R} 是在反应物态的量子配分函数和经典配分函数. 注意, 在过渡态配分函数的计算中不包括振动虚频的贡献.

利用Bell^[3]提出的一个公式计算虚频模式造成的量子隧穿修正因子. 在假设在过渡态附近的能量曲线可以用抛物线近似条件下, Bell得到了一个只依赖于活化能 E_a 和虚频 ω_b 的隧穿修正因子:

图1 经典过渡态理论模型. E_a 是活化能, ω_b 是过渡态虚频模式的频率

图2 量子力学隧穿效应造成的低温条件下对经典过渡态理论的偏离(网络版彩图)

$$\kappa_{\text{Bell}} = \frac{\frac{1}{2}u^{\ddagger}}{\sin \frac{1}{2}u^{\ddagger}} - u^{\ddagger} e^{\frac{E_a}{k_B T}} \left(\frac{e^{-b}}{2\pi - u^{\ddagger}} - \frac{e^{-2b}}{4\pi - u^{\ddagger}} - \dots \right) \quad (3)$$

其中,

$$u^{\ddagger} = \frac{\hbar \omega_b}{k_B T}, b = \frac{2\pi E_a}{\hbar \omega_b} \quad (4)$$

将式(2)和(3)中的修正因子相乘即得到式(1)中的修正因子 κ . 当化学过程满足 $E_a/k_B T$ 较大时, Bell修正因子 κ_{Bell} 的第2项可以忽略. 这时若进一步假设 $u^{\ddagger}$ 是小量, 第1项可以泰勒展开为:

$$\kappa_{\text{Bell}} \approx 1 + \frac{1}{24}(u^{\ddagger})^2 + \dots \quad (5)$$

精确到第2项即为Wigner修正^[30]. 透射系数 γ 的获得较为困难, 需要进行实时的动力学计算^[35,36]. 而过渡态理论的一个重要出发点就是在不需要进行实时动力学计算的基础上预测反应速率. 在经典过渡态理论中常取 γ 为1. 由于反应轨迹反复穿越(recrossing)效应, $\gamma < 1$. 因此在经典近似下, 过渡态理论给出的速率值为真实速率的上限.

在实际应用中, 过渡态理论给出的化学反应速率依赖于如何选取反应物和产物的分界面. 合理选择的分界面会使透射系数 γ 更接近于1, 从而使得过渡态理论得到的速率更加准确. 一个自然的发展方向是寻找合理的分隔面, 通过变分方法使反应速率(作为分隔面的泛函)最小化. 这一想法最先被Horiuti^[37]于1938年提出, 称作变分过渡态理论(variational TST, VTST). VTST第一个重要发展是20世纪60年代Keck做出的^[38], Keck证明了VTST在适当的条件下就会退化为经典TST. VTST后来被Truhlar及其合作者^[9,14]进一步发展. Thuhlar等^[14]对VTST及隧穿修正的公式进行了系统的研究和改进, 引入很多经验修正, 并开发出相应的计算软件包. 他们还将这些理论方法广泛应用于酶反应等重要实际体系的模拟中, 在应用方面做了许多工作.

以上讨论给出了修正的过渡态理论描述质子转移反应的基本要素, 在实际计算中还有一些其他需要考虑的细节. 例如, Bell公式中假设的抛物线势垒是没有能量下限的, 需要进行修正^[39]. 同时, Bell公式的结果是对一维谐性势垒得到的, 而在实际势能面中需要考虑在多维空间的隧穿效应^[40].

2.2 量子过渡态理论

除了以上通过量子校正因子方法来描述质子转移中的量子效应的方法以外, 基于比较严格的理论构架的量子过渡态理论(quantum transition state theory, QTST)也得到了发展. 这肇始于1974年McLafferty和Pechukas^[41]的工作. 由于海森堡不确定关系, 并不存在与经典过渡态理论对应的量子过渡态理论. QTST理论的一个重要进展, 是基于对量子力学反应速率流-流关联函数的认识. Miller等^[42,43]推导得到的化学反应速率常数的表达式可以用量子力学流-流关联函数得到:

$$k(T) = \frac{1}{Z(T)} \int_0^\infty C_{\text{ff}}(t) dt \quad (6)$$

其中, 量子力学流-流关联函数为:

$$C_{\text{ff}}(t) = \text{Tr}[e^{-\frac{\beta H}{2}} F e^{-\frac{\beta H}{2}} F(t)] \quad (7)$$

式中 F 是流算符, 表示为:

$$F = \frac{1}{2} \left(\delta(s) \frac{p}{m} + \frac{p}{m} \delta(s) \right) \quad (8)$$

式中 m 是质子质量, p 和 s 分别是质子的动量和坐标算

符. 反应物和产物的分界面定义在 $s=0$ 坐标处. 式(6)中流-流关联函数需要从实时量子动力学得到, 而过渡态理论的出发点在于不需要进行实时的动力学计算, 因此需要在其基础上进行进一步的近似.

1981年, Wolynes^[44]从久保变换形式的流-流关联函数出发, 应用路径积分技术, 得到了谐振子热库中的一个量子粒子穿过抛物势(parabolic)的速率表达式:

$$k(T) = k_{\text{cl}} c_{\text{qm}} = k_{\text{cl}} \left[\prod_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_b^2 + n^2 v^2 + n v \gamma(nv)}{-\omega_b^2 + n^2 v^2 + n v \gamma(nv)} \right] \quad (9)$$

式中 k_{cl} 是经典过渡态理论的速率, γ 是谐振子热库的摩擦核函数(friction kernel). Wolynes^[44]得到的量子过渡态理论, 可以看作是Kramers^[32]1940年经典速率形式的量子类比. 由于在上式中考虑的是抛物线势垒和谐振子热库耦合时的隧穿过程, 上式还可以看作是Bell公式的推广. Wolynes的结果表明, 谐振子热库的耗散作用会减弱量子力学隧穿效应. 这一理论后来被应用到一些实际体系的速率计算中^[12].

Hansen和Andersen^[45]基于流-流关联函数(6)的解析延拓发展了新的量子过渡态理论, 其特点是只需要求得量子力学流-流关联函数在零时刻的值及其二阶导数, 而不需要进行实时量子动力学计算. Pollak和Liao^[46]从量子力学流-流关联函数(6)出发, 通过用近似抛物线势上的演化算符代替精确的演化算符, 得到了一个量子过渡态理论, 并发展了可进行微扰展开的量子过渡态理论^[47]. Miller等^[48]也发展了类似Andersen等的方法, 并通过Monte Carlo路径积分技术计算量子玻尔兹曼算符及其导数, 他们称为量子瞬子(quantum instanton)方法.

一类受到广泛重视的量子过渡态理论建立在虚时路径积分中的质心(centroid)概念上^[15]. 一般通称为路径积分量子过渡态理论(path integral quantum transition state theory, PI-QTST)^[49,50]. 虚时路径积分方法是用来研究热力学方面的量子力学效应的成熟方法^[15,16], Gillan最早将其应用到速率计算中^[49]. 在常见的路径积分过渡态方法中, 可以在选定反应坐标的情况下, 利用路径积分中反应坐标的质心概念, 定义量子力学的自由能曲线, 利用这个新的自由能曲线代替经典的自由能曲线进一步去计算过渡态理论的速率. 此外还有一类方法是基于所谓的ImF (即解析延拓下配分函数的虚部)速率理论^[51]的方法, 也可以通过虚时路径积分进行

计算^[52].

在实际应用中, 以上各种量子过渡态理论方法都在模型体系(包括一些气相的模型体系)中进行了测试. 由于实现方法较为简便, 同时物理概念比较清晰, 在生物酶等实际体系中应用较多的是基于质心概念的各种路径积分量子过渡态理论方法^[53].

引用Pollak和Liao总结的较为理想的量子过渡态理论应该满足的性质^[46]: 推导从第一性原理出发; 速率的计算应当基于热力学玻尔兹曼算符 $e^{-H/k_B T}$ 的矩阵元; 应该存在对某一小参数展开的微扰结构, 而量子过渡态理论是其零阶近似; 需要在已知解析结果的问题中给出正确的速率; 对分割面应该是变分的; 应该给出精确结果的上限等. 但是从目前各种理论的发展现状看来, 这些要求并没能完全实现.

2.3 极性环境下的非传统质子转移反应图像

在修正的过渡态理论以及各种量子过渡态理论中, 常把质子位置作为反应坐标. 在20世纪60年代, 另一种“非传统”质子转移理论由Dogonadze等^[18]、Kuznetsov^[19]首先提出, 他们认为在极性环境中, 与电子转移反应^[10,17]类似, 过渡态可以在溶剂坐标下寻找. Hynes等^[20-22]后来也在这一理论框架下做了很多工作. 在这个理论中, 质子自由度量子化以后的反应图像与电子转移反应类似, 即溶剂的涨落导致质子振动态的共振, 从而允许隧穿发生. 非传统理论中质子转移反应的图像如图3所示.

在质子自由度量子化以后, 质子转移反应的理论描述需要在多个势能面上进行. 除了在前言部分描述的质子转移反应与电子转移反应的区别之外, 由于质子的质量远大于电子, 隧穿的距离要小很多, 因此对质子给体和受体之间的距离的变化十分敏感, 一般认为质子隧穿的概率随转移距离的增加呈指数衰减, 而电子由于其更强的波动性, 对给体-受体之间距离变化的依赖很弱(只要反应中其距离涨落不是很大), 电子转移反应中的耦合系数经常可以认为是常数. 由于质子只能在较短的距离上进行隧穿, 这时所谓的振动增强(rate promoting vibrational, RPV)模式在反应动力学和动力学同位素效应中起着非常重要的作用^[9,11], 类似的情况也出现在质子耦合的电子转移反应中^[6]. 因此, 除了需要考虑更多个势能面之间的跃迁以外, 在质子转移反应中还需要考虑更加复杂的与其他自由

度的耦合.

在质子自由度量子化以后的反应图像中, 反应物态和产物态位于势能面的极小处, 溶剂的热涨落使得反应物态变得不稳定, 并向产物态转化, 当两个振动态能量接近相等发生共振时即为过渡态. 这里的过渡态是用溶剂坐标定义的^[20-22,54].

在过渡态考察质子运动自由度的势能面时, 需要区分两种情形(见图3中间一栏): 若反应物态、产物态耦合较弱, 过渡态处的基态能量(零点能)低于势垒, 此时质子转移以隧穿方式进行, 反应为非绝热质子转移. 若反应物态、产物态耦合较强, 以至于过渡态处的基态能量(零点能)高于势垒, 此时质子将绝热地穿过过渡态, 反应为绝热质子转移(图3中对应二者之间的一种情况). 一般来说, 在弱氢键复合物中, 发生的主要是非绝热质子转移; 而在强氢键复合物中, 发生的主要是绝热质子转移. 可以看到, 非传统图像下的质子转移过程, 与Marcus电子转移理论非常相像^[10,17]. 非传统图像下总的质子转移反应速率可以由不同质子振动态之间的转移速率求得:

$$k = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} Z_m k_{mn} \quad (10)$$

式中 Z_m 是第 m 个振动态的配分函数, $Z = \sum_m Z_m$, k_{mn} 是从反应物的第 m 个振动态到产物的第 n 个振动态的反应速率. k_{mn} 可以写为:

$$k_{mn} = \frac{\kappa_{mn} \omega_{mn}^{\text{eff}}}{2\pi} e^{-\frac{\Delta E_{mn}}{k_B T}} \quad (11)$$

其中 ω_{mn}^{eff} 是一个与势能面有关的频率因子, κ_{mn} 是透射系数, ΔE_{mn} 是反应的活化能.

在绝热反应中, 质子转移反应在振动波函数的振

图3 反应坐标(溶剂坐标)处在反应物、过渡态以及产物态时, 相应的质子坐标下的势能曲线. 中间一栏画出了溶剂坐标处于过渡态时, 两个最低的质子振动态的能级(网络版彩图)

动基态上发生, 是一个在单个势能面上的反应. 这时可以将透射系数取为1, 就回到了经典过渡态理论. 这里的质子运动已经量子化, 从而需要其他合适的反应坐标, 如在经常使用的溶剂坐标下进行计算. 自由能面和自由能垒的计算可以采用分子动力学模拟的方法, 也可以采用模型的方法, 利用Marcus等^[10,17]在绝热电子转移反应研究中的一些方法和结果.

如果质子转移反应是非绝热的, 即涉及不同的质子振动势能面, 这时就需要用非绝热反应速率理论来计算总的反应速率^[21,22,54], 在过渡态质子能级劈裂较小时, 可以采用近似Marcus公式的速率:

$$k_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \Delta_{mn}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\frac{\Delta E_{mn}}{k_B T}} \quad (12)$$

式中 Δ_{mn} 是 m 、 n 质子态之间的耦合, λ_{mn} 是重整能. 由于在非绝热耦合条件下, Δ_{mn} 的差别会比较大, 因此即使一般基态上的布居(由 Z_m 决定)较大, 它与产物振动态的耦合也可能很小, 激发振动态也可能在总的速率中起着主要的作用. Δ_{mn} 的另外一个重要特点是十分依赖于质子给体和受体之间的距离(与之对比的是, 电子转移反应中经常采用Condon近似, 即取两个电子态之间的耦合系数为常数), 所以最后的结果还需要对质子给体-受体距离的分布求统计平均^[21,22,54]. 当 Δ_{mn} 不是很小时, 还可以使用Landau-Zener公式^[55,56]计算反应速率.

从以上可以看出, 在非传统图像下, 非绝热质子转移反应速率的计算还是比较复杂的, 因此其应用相比修正的经典过渡态理论及路径积分量子过渡态理论等都会较为困难一些. 即便如此, Kuznetsov和Ulstrup^[54]也将其应用到一些实际体系, 如溶液、生物分子, 以及电化学质子转移反应的研究中.

2.4 含时动力学模拟

以上各种理论方法中的很多假设, 在各种质子转移反应体系中不一定成立. 这一背景下, 数值模拟的工作也非常重要. 在经典力学框架下, Bennett^[35]和Chandler^[36]的工作, 提供了利用经典分子动力学模拟的方法计算化学反应的透射系数的有效方法. 量子反应动力学研究的本质困难在于, 直接求解含时薛定谔方程的计算量是随着体系自由度数目的增加呈指数增长的. 因此直接求解含时薛定谔方程来模拟凝聚相体系中的量子反应动力学是不现实的, 必须在理论模

型或者计算方法方面采用一定的近似. 这也导致这一领域中发展出许多不同的方法.

在各种含时量子动力学模拟方法的发展过程中, 有两个模型问题起到了很重要的作用. 这两个模型都抽象自极性溶液环境下的质子转移反应. 其一是与谐振子热库耦合的双势阱模型^[24,25], 其中双势阱用来描述质子转移的断键和成键. 与很多电子转移反应中的微观模型类似, 假设溶剂的作用满足高斯统计, 就可以用谐振子热库代表与质子运动耦合的溶剂自由度的作用. 理论模拟中研究较多的另外一个重要模型是Azzouz-Borgis模型^[26]. 这仍是一个非常简化的模型, 最初用来模拟溶液环境下的质子转移反应. 在这一模型中, 质子转移中的成键和断键同样由一维的双势阱来描述. 溶剂的作用采用分子力场描述, 可以更接近真实的溶剂环境. Azzouz-Borgis模型可以反映真实的PT反应中的许多特性, 如质子给体-受体距离的涨落对质子隧穿能垒和隧穿距离能够产生重要影响, 这是最初的谐振子热库模型中所没有的.

与谐振子热库耦合的双势阱模型相关的模拟方法目前已经有很多. Makri和Topaler^[25]发展了准绝热路径积分方法(quasi-adiabatic propagator path integral, QUAPI), 可以实现一定条件下, 准确计算实时的量子力学流-流关联函数, 从而得到量子力学速率. 通过对比双势阱模型精确的数值计算结果和各种量子过渡态理论发现, 在量子隧穿效应占主导的情况下, 各种量子过渡态理论都不够准确. 一般来说, 基于质心概念的路径积分量子过渡态理论相对比较准确, 但是在深隧穿区域, 仍有很大的不足. 这项工作中的数值计算结果经常作为模拟质子转移量子动力学的基准(benchmark), 用来测试各种近似动力学方法的有效性.

王浩斌等^[57]将MCTDH (multi configuration time-dependent hartree)方法^[58,59]应用到双势阱模型的研究中, 也得到了数值精确的结果.

第3种可以精确求解双势阱模型的方法是级联方程(hierarchical equations of motion, HEOM)方法^[60-63], 史强等^[64]还对原来的双势阱模型进行了扩展, 使得振动增强模式可以包含在模型哈密顿量之中, 实现了包含速率增强振动模式的模型的实时量子动力学模拟. 以上几种数值精确的模拟方法适用范围有所不同、互相补充, 对于认识不同参数范围下的质子转移反应中的量子效应起到了重要作用.

以上介绍的数值精确的模拟方法的主要缺点在于对能处理的哈密顿量模型有较强的要求, QUAPI方法、HEOM方法都只对谐振子热库的模拟有效, 而MCTDH方法, 则需要分子势能面和相互作用特定的解析表达式. 例如, 在王浩斌等^[65]对Azzouz-Borgis模型的研究中, 首先通过分子动力学模拟, 将Azzouz-Borgis模型映射为一个与谐振子热库耦合的双势阱模型, 然后再对这个模型进行MCTDH计算.

一类计算实时量子反应动力学的近似方法是准经典或半经典方法. 他们的动力学计算部分与经典力学十分类似, 通过对初始态的量子取样, 以及动力学修正来包含量子力学效应. 其中, 质心量子动力学(centroid molecular dynamics, CMD)方法^[66-71]是Voth在20世纪90年代发展的一套近似的量子力学实时关联函数的计算方法^[66]. 由于计算量适中, 适用性强得到广泛的应用. CMD方法在计算非线性关联函数时有很多限制, Geva等^[72]从线性响应理论出发, 发展了基于CMD的计算凝聚相化学反应速率的方法, 并应用于与谐振子热库耦合的双势阱模型. 他们后来又将从凝聚相质子转移反应中CMD方法得到的速率常数和基于路径积分的量子过渡态理论(PI-QTST)联系起来^[73], 指出在一定条件下, 两者的主要区别在于CMD动力学方法可以得到修正的动力学透射系数.

Miller等^[74]、Pollak和Liao^[75]利用线性化的半经典初始值表象方法(linearized semiclassical initial value representation, LSC-IVR)或称为经典维格纳(classical Wigner)方法^[76], 近似地计算量子力学反应速率. LSC-IVR方法的特点是其动力学演化是经典的, 但是初始取样部分是量子玻尔兹曼算符的维格纳变换, 从而可以有效包含量子力学效应. 这些方法应用于双势阱模型取得了一定的成功. Miller等^[77]还采用更复杂的前向-后向半经典方法研究了类似问题.

Manolopoulos等^[78]在2005年提出的环状高分子动力学(ring polymer molecular dynamics, RPMD)方法, 则直接将路径积分分子动力学(path integral molecular dynamics, PIMD)关于虚时间的虚拟动力学当作实时动力学. 这一假设是个很大的近似, 但是在实际应用中, 从计算实现的方法和计算结果来看, RPMD与CMD都非常相似. Manolopoulos和Craig^[79]最近将RPMD方法应用于双势阱模型、Azzouz-Borgis模型^[80]以及DHFR(dihydrofolate reductase)中氢负离子转移反应^[81]

的研究中. 2013年, Althorpe等^[82,83]发展了新的量子过渡态理论, 进一步解释了RPMD方法对于计算量子反应速率的有效性. 另外一大类实时量子动力学模拟方法是混合量子-经典方法. 这方面的代表性工作是Hammes-Schiffer和Tully^[84]利用Tully提出的面跳跃(surface hopping)非绝热动力学方法(文献中也常称为molecular dynamics with quantum transition, MDQT方法)对Azzouz-Borgis模型的研究. 近年来, Hammes-Schiffer^[27]将MDQT应用到多种生物体系中质子转移反应的研究中. Kim和Hammes-Schiffer^[85,86]曾经将MDQT方法应用到双势阱耦合谐振子热库耦合的模型, 并将得到的质子转移反应速率与精确数值结果^[25]比较, 发现这一方法在中高黏滞系数下与精确结果吻合得很好, 但是在低黏滞系数(隧穿效应更明显的情况)下存在问题.

Hanna和Kapral^[87]发展了绝热表象下的混合量子-经典刘维尔(mixed quantum-classical Liouville, MQCL)方法用于研究非绝热反应的动力学, 并将其应用于Azzouz-Borgis模型的模拟. Thompson和Ka^[88]基于Meyer-Miller-Stock-Thoss投影哈密顿量方法, 研究了Azzouz-Borgis模型. 与基于面跳跃动力学的MQDT方法相比, MQCL方法的理论基础更加严格, 其主要问题在于方程的数值求解较为困难. 史强等^[89]在高温近似下的谐振子热库模型下, 利用MQCL方程和高温近似的HEOM方程的等价性, 计算得到了混合量子-经典图像下的质子反应动力学, 并分析了质子转移反应在深隧穿区域和越过势垒区域的不同特性.

2.5 质子耦合电子转移反应的理论方法

如前所述, 质子耦合电子转移反应理论方法最近有很多综述性的文章^[6,7], 在这里我们只对其基本框架做了简单介绍, 以便读者更有效地理解相关的原始文献. 质子耦合电子转移反应的量子动力学理论与非传统的质子转移反应理论有很多相似之处: 在将质子运动量子化以后, 问题的关键在于处理多个电子-振动态势能面上的非绝热动力学问题. 一般认为, 反应在各电子-振动态上是非绝热的. 目前, 研究PCET量子动力学的主流方法基于Cukier^[4], Kuznetsov与Ulstrup^[54], Hammes-Schiffer与Soudackov^[6]发展的非绝热速率理论. 研究质子耦合电子转移反应的理论模型与非传统图像下非绝热质子转移反应主要有两方面不同, 其

一在于各电子-振动态之间的耦合系数正比于两个电子态之间的耦合常数,这经常导致在各电子振动态之间的反应是非绝热的.另外一个差别在于,由于涉及两个电荷的转移,分别与PT、ET耦合的两组溶剂的交叉耦合作用对于反应很重要^[90-92].实际上,这一效应对于多电荷转移(如双电子、双质子等),是普遍存在的^[93-95].考虑到上述因素之后,计算质子耦合电子转移反应速率的公式与(10)很相似,这里就不再详细介绍.近年来, Hammes-Schiffer和Soudackov^[6]在理论和实际应用方面做了非常多的工作,可以参看相关的综述文章.

3 结论

与人们已进行了广泛研究的电子转移过程相类似,质子转移在各种化学物理过程中的存在形式丰富多彩.质子转移发生的环境可以是气相的,也可以是凝聚相的;有分子间质子转移,也有分子内质子转移;反应涉及的可能是单质子转移,也可能是多个带电粒子同时(或先后)进行转移,包括双质子转移、质子耦合电子转移等.人们感兴趣的可能是平衡的速率过

程,或者是光诱导的超快非平衡过程.在理论化学研究中,电子都是量子化的.质子与之不同,在对质子转移过程进行量子动力学模拟时,需要先对其进行量子化,而此无疑又增加了研究的丰富性和复杂度.对于凝聚相质子转移反应问题,由于包含了各种各样的时间尺度(time scale)和能量尺度(energy scale),以及与其他自由度特别是质子给体-受体之间的运动的强烈耦合,比电子转移反应更为复杂.

本文介绍了质子转移反应量子动力学理论方面的一些新进展,可以看到,各种质子转移反应速率理论,以及含时动力学模拟方法有了很大的发展,对人们认识凝聚相中的质子转移反应起到了极大的促进作用.但是由于质子转移反应的复杂性,很难有一两种通用的方法可以解决所有问题.不同的方法由于近似程度、计算量等原因可能只适用于特定参数范围内的问题的研究.可以预见,凝聚相质子转移反应量子动力学的理论和计算方法将会进一步发展,并与更为准确的量子化学计算、分子动力学模拟相结合,进一步加深人们对化学、生物、材料等领域中一些重要的质子转移反应中量子力学效应的认识.

参考文献

- 1 BellRP. *The Proton in Chemistry*. London: Chapman and Hall, 1973
- 2 HynesJT, Klinman JP, Limbach HH, Schowen RL. *Hydrogen-Transfer Reactions*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007
- 3 Bell RP. *The Tunnel Effect in Chemistry*. London: Chapman and Hall, 1980
- 4 Cukier RI, Nocera DG. *Annu Rev Phys Chem*, 1998, 49: 337-369
- 5 Formosinho S, Barroso M. *Proton-Coupled Electron Transfer: a Carrefour of Chemical Reactivity Traditions*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012
- 6 Hammes-Schiffer S, Soudackov AV. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 14108-14123
- 7 Migliore A, Polizzi NF, Therien MJ, Beratan DN. *Chem Rev*, 2014, 114: 3381-3465
- 8 Peters KS. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 89-96
- 9 Truhlar DG. *J Phys Org Chem*, 2010, 23: 660-676
- 10 Marcus RA, Sutin N. *Biochimica Biophysica Acta (BBA) - Rev on Bioenergetics*, 1985, 811: 265-322
- 11 Kiefer PM, Hynes JT. *J Phys Org Chem*, 2010, 23: 632-646
- 12 Bothma JP, Gilmore JB, McKenzie RH. *New J Phys*, 2010, 12: 055002
- 13 Warshel A. *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions*. New York: World Scientific, 1991
- 14 Pu J, Gao J, Truhlar DG. *Chem Rev*, 2006, 106: 3140-3169
- 15 Feynman RP, Hibbs AR. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. New York: McGraw-Hill, 1965
- 16 Berne BJ, Thirumalai D. *Annu Rev Phys Chem*, 1986, 37: 401-424
- 17 Marcus RA. *Rev Mod Phys*, 1993, 65: 599-610
- 18 Dogonadze RR, Kuznetsov AM, Levich VG. *Electrochim Acta*, 1968, 13: 1025-1044
- 19 Kuznetsov AM. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*. Amsterdam: Gordon and Breach, 1995
- 20 Borgis D, Hynes JT. *J Phys Chem*, 1996, 100: 1118-1128

- 21 Kiefer PM, Hynes JT. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 11793–11808
- 22 Kiefer PM, Hynes JT. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 11809–11818
- 23 Solis BH, Hammes-Schiffer S. *Inorg Chem*, 2014, 53: 6427–6443
- 24 Tanimura Y, Wolynes PG. *Phys Rev A*, 1991, 43: 4131–4142
- 25 Topaler M, Makri N. *J Chem Phys*, 1994, 101: 7500–7519
- 26 Azzouz H, Borgis D. *J Chem Phys*, 1993, 98: 7361–7374
- 27 Hammes-Schiffer S. *Acc Chem Res*, 2006, 39: 93–100
- 28 Eyring H. *J Chem Phys*, 1935, 3: 107–115
- 29 Evans MG, Polanyi M. *Trans Faraday Soc*, 1935, 31: 875
- 30 Wigner E. *Trans Faraday Soc*, 1938, 34: 29–41
- 31 Truhlar DG, Garrett BC, Klippenstein SJ. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12771–12800
- 32 Kramers HA. *Physica*, 1940, 7: 284–304
- 33 Hänggi P, Talkner P, Borkovec M. *Rev Mod Phys*, 1990, 62: 251–341
- 34 Liu J, Miller WH. *J Chem Phys*, 2006, 127: 114506
- 35 Bennett CH. *J Appl Phys*, 1972, 43: 2727–2734
- 36 Chandler D. *J Chem Phys*, 1978, 68: 2959–2970
- 37 Horiuti J. *Bull Chem Soc Jpn*, 1938, 13: 210–216
- 38 Keck JC. *J Chem Phys*, 1960, 32: 1035–1050
- 39 Skodje RT, Truhlar DG. *J Phys Chem*, 1981, 85: 624–628
- 40 Garrett BC, Truhlar DG. *J Phys Chem*, 1979, 83: 2921–2926
- 41 McLafferty FJ, Pechukas P. *Chem Phys Lett*, 1974, 27: 511–514
- 42 Miller WH. *J Chem Phys*, 1974, 61: 1823–1834
- 43 Miller WH, Schwartz SD, Tromp JW. *J Chem Phys*, 1983, 79: 4889–4898
- 44 Wolynes PG. *Phys Rev Lett*, 1981, 47: 968–971
- 45 Hansen NF, Andersen HC. *J Chem Phys*, 1994, 101: 6032–6037
- 46 Pollak E, Liao JL. *J Chem Phys*, 1998, 108: 2733–2743
- 47 Shao J, Liao JL, Pollak E. *J Chem Phys*, 1998, 108: 9711–9725
- 48 Miller WH, Zhao Y, Ceotto M, Yang S. *J Chem Phys*, 2003, 119: 1329–1342
- 49 Gillan MJ. *J Phys C-Solid State Phys*, 1987, 20: 3621–3641
- 50 Voth GA, Chandler D, Miller WH. *J Chem Phys*, 1989, 91: 7749–7760
- 51 Langer JS. *Ann Phys*, 1967, 41: 108–157
- 52 Benderskii VA, Makarov DE, Wight CA. *Advances in Chemical Physics: Chemical Dynamics at Low Temperatures*. New York: Wiley, 1994
- 53 Liu H, Warshel A. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 7852–7861
- 54 Kuznetsov AM, Ulstrup J. *Can J Chem*, 1999, 77: 1085–1096
- 55 Landau L. *Physik Z Sow*, 1932, 2: 46
- 56 Zener C. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1932, 137: 696–702
- 57 Craig IR, Thoss M, Wang H. *J Chem Phys*, 2007, 127: 144503
- 58 Meyer HD, Manthe U, Cederbaum LS. *Chem Phys Lett*, 1990, 165: 73–78
- 59 Beck M, Jckle A, Worth GA, Meyer HD. *Phys Rep*, 2000, 324: 1–105
- 60 Tanimura Y, Kubo R. *J Phys Soc Jpn*, 1989, 58: 101–114
- 61 Yan Y, Yang F, Liu Y, Shao J. *Chem Phys Lett*, 2004, 395: 216–221
- 62 Tanimura Y. *J Phys Soc Jpn*, 2006, 75: 082001
- 63 Chen L, Shi Q. *J Chem Phys*, 2009, 130: 134505
- 64 Shi Q, Zhu L, Chen L. *J Chem Phys*, 2011, 135: 044505
- 65 Craig IR, Thoss M, Wang H. *J Chem Phys*, 2011, 135: 064504
- 66 Voth GA. *Adv Chem Phys*, 1996, 93: 135–218
- 67 Cao J, Voth GA. *J Chem Phys*, 1994, 100: 5093–5105
- 68 Cao J, Voth GA. *J Chem Phys*, 1994, 100: 5106–5117
- 69 Cao J, Voth GA. *J Chem Phys*, 1994, 101: 6157–6167
- 70 Cao J, Voth GA. *J Chem Phys*, 1994, 101: 6168–6183

- 71 Cao J, Voth GA. *J Chem Phys*, 1994, 101: 6184–6192
- 72 Geva E, Shi Q, Voth GA. *J Chem Phys*, 2001, 115: 9209–9222
- 73 Shi Q, Geva E. *J Chem Phys*, 2002, 116: 3223–3233
- 74 Wang H, Sun X, Miller WH. *J Chem Phys*, 1998, 108: 9726–9736
- 75 Liao JL, Pollak E. *J Chem Phys*, 2002, 116: 2718–2727
- 76 Wigner E. *Phys Rev*, 1932, 40: 749–759
- 77 Wang H, Thoss M, Miller WH. *J Chem Phys*, 2000, 112: 47–55
- 78 Habershon S, Manolopoulos DE, Markland TE, Miller TF. *Annu Rev Phys Chem*, 2013, 64: 387–413
- 79 Craig IR, Manolopoulos DE. *J Chem Phys*, 2005, 122: 084106
- 80 Collepardo-Guevara R, Craig IR, Manolopoulos DE. *J Chem Phys*, 2008, 128: 144502
- 81 Boekelheide N, Salomon-Ferrer R, Miller TF. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 16159–16163
- 82 Hele TJH, Althorpe SC. *J Chem Phys*, 2013, 138: 084108
- 83 Althorpe SC, Hele TJH. *J Chem Phys*, 2013, 139: 084115
- 84 Hammes-Schiffer S, Tully JC. *J Chem Phys*, 1994, 101: 4657–4667
- 85 Kim SY, Hammes-Schiffer S. *J Chem Phys*, 2006, 124: 244102
- 86 Nakatsuji H, Ehara M. *J Chem Phys*, 2005, 122: 194108
- 87 Hanna G, Kapral R. *J Chem Phys*, 2008, 128: 164520
- 88 Ka BJ, Thompson WH. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 7535–7542
- 89 Xie W, Xu Y, Zhu L, Shi Q. *J Chem Phys*, 2014, 140: 174105
- 90 Soudackov A, Hammes-Schiffer S. *J Chem Phys*, 1999, 111: 4672–4687
- 91 Soudackov AV, Hazra A, Hammes-Schiffer S. *J Chem Phys*, 2011, 135: 144115
- 92 Auer B, Soudackov AV, Hammes-Schiffer S. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 7695–7708
- 93 Kuznetsov AM, Ulstrup J. *Rus J Electrochemistry*, 2003, 39: 9–15
- 94 Griminger J, Bartenschlager S, Schmickler W. *Chem Phys Lett*, 2005, 416: 316–320
- 95 Koper MTM. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 1399–1407

Quantum dynamical theories for proton transfer reactions in condensed phase

Kai Song^{1,2}, Yang Xu^{1,2}, Linze Song^{1,2}, Qiang Shi^{1,2*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: qshi@iccas.ac.cn)

Abstract: Proton transfer reactions play an important role in many processes of chemistry, biology, and material sciences. A critical problem in studying proton transfer reactions is how the quantum effect of the proton affects the reaction dynamics, which has not been resolved yet. This paper presents a brief survey of some recent progress in theoretical studies of proton transfer reaction in condensed phase, which include classical transition state theory with correction factors, quantum transition state theories, non-traditional theory of proton transfer after quantizing the proton degree of freedom, and numerical methods to perform real time quantum simulation of the proton transfer reaction dynamics. A brief introduction of the theories for proton coupled electron reactions is also presented.

Keywords: proton transfer in condensed phase, transition state theory, quantum reaction dynamics

doi: [10.1360/N032016-00086](https://doi.org/10.1360/N032016-00086)