

# 化学体系振动光谱和输运性质的模型与实现

吉林大学理论化学研究所 翟 羽

## 内容提要

自20世纪70年代以来，随着计算机科学与技术的蓬勃发展，使用计算机进行科学计算已经成为自然科学理论研究的主流范式。“理论化学”这一化学分支学科逐渐发展为“理论与计算化学”；化学理论的载体的主要形式也从旧时代的公式和图形转变为现代的算法和程序。发展化学理论模型并开发对应的计算机程序成了化学理论发展的最佳途径之一。

振动光谱学是研究化学体系动力学性质的主要途径之一。高精度的分子振动光谱体现了振动能级之间的跃迁，进而反映了化学体系的 Hamiltonian；复杂体系中的探针光谱体现了探针分子所处化学环境的动力学信息，反映了能量在体系中流动的方式。从第一性原理出发的振动光谱模拟需要获知体系的势能面和偶极矩面。

非平衡统计力学中的输运性质（包括粘度、扩散率、热导率、热扩散率）是气体的重要属性，从理论解析、预测气体的这些性质需要求解体系的热力学方程。对于稀薄气体这一特殊情形，列出体系的 Boltzmann 方程，并由 Chapman-Enskog 方法求解，可获得气体的输运性质。然而，据我们所知，尚没有一种稳定、健壮的计算机软件可以完成从分子间势能到气体输运性质的整套运算。

在攻读博士学位期间，作者针对上述科学问题和技术需求，以高精度势能面为核心，以发展新模型、开发新软件为基本任务，完成了系列创新工作。

Chemical System Vibrational Spectroscopy and Transport Properties Modeling and Implementation  
of Chemical Systems

分 类 号: O64

单位代码: 10183

研究生学号: 2017951014

密 级: 公 开



吉林大学博士学位论文

# 化学体系振动光谱和输运性质的模型与实现

**Models and Implementations for Vibrational Spectroscopy and  
Transport Properties of Chemical Systems**

作者姓名: 翟 羽

专业名称: 物理化学

指导教师: 李 辉 教授

学位类别: 理学博士

论文答辩日期: 2023 年 5 月 28 日

授予学位日期: 年 月 日

答辩委员会组成:

	姓 名	职 称	工作单位
主席	苏忠民	教 授	吉林大学
委员	武志坚	研究 员	中国科学院长春应用化学研究所
	颜力楷	教 授	东北师范大学
	丁益宏	教 授	温州大学
	任爱民	教 授	吉林大学
	刘靖尧	教 授	吉林大学
	白福全	教 授	吉林大学

LATEX 运行日期: D:20230615

## 关于网络版的说明

本博士学位论文为本人在导师李辉教授指导下独立完成. 在网络版中, 出于个人偏好, 我重新设计了封面和扉页, 并修正了提交给吉林大学学位委员会的“正式版”中的一些不可避免的排印错误. 欢迎读者批评指正.

翟 羽, 2023 年 6 月.

## 修订日志

**2023-06-13** 个人网站版, 初版. 修正部分文献大小写问题.



本作品采用知识共享署名 3.0 中国大陆许可协议进行许可.

您可以自由地:

**共享** 在任何媒介以任何形式复制、发行本作品.

**演绎** 修改、转换或以本作品为基础进行创作, 在任何用途下, 甚至商业目的.

**惟须遵守下列条件:**

**署名** 您必须给出适当的署名, 提供指向本许可协议的链接, 同时标明是否(对原始作品)作了修改. 您可以用任何合理的方式来署名, 但是不得以任何方式暗示许可人为您或您的使用背书.

**没有附加限制** 您不得适用法律术语或者技术措施从而限制其他人做许可协议允许的事情.

协议全文见 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/cn/legalcode>.

## 摘要

### 化学体系振动光谱和输运性质的模型与实现

自 20 世纪 70 年代以来，随着计算机科学与技术的蓬勃发展，使用计算机进行科学计算已经成为自然科学理论研究的主流范式。“理论化学”这一化学分支学科逐渐发展为“理论与计算化学”；化学理论的载体的主要形式也从旧时代的公式和图形转变为现代的算法和程序。发展化学理论模型并开发对应的计算机程序成了化学理论发展的最佳途径之一。

振动光谱学是研究化学体系动力学性质的主要途径之一。高精度的分子振动光谱体现了振动能级之间的跃迁，进而反映了化学体系的 Hamiltonian；复杂体系中的探针光谱体现了探针分子所处化学环境的动力学信息，反映了能量在体系中流动的方式。从第一性原理出发的振动光谱模拟需要获知体系的势能面和偶极矩面。

非平衡统计力学中的输运性质（包括粘度、扩散率、热导率、热扩散率）是气体的重要属性，从理论解析、预测气体的这些性质需要求解体系的热力学方程。对于稀薄气体这一特殊情形，列出体系的 Boltzmann 方程，并由 Chapman–Enskog 方法求解，可获得气体的输运性质。然而，据我们所知，尚没有一种稳定、健壮的计算机软件可以完成从分子间势能到气体输运性质的整套运算。

在攻读博士学位期间，作者针对上述科学问题和技术需求，以高精度势能面为核心，以发展新模型、开发新软件为基本任务，完成了系列创新工作。本文的架构简介如下：

在第一章中，本文回顾了理论与计算化学发展的历程，总结了理论与计算化学现阶段的核心任务之一是发展新模型、开发新软件，并对目前科学计算软件的主要程序语言和编程范式做了介绍。

在第二章中，根据后文的研究内容，本文对所涉及的基本理论知识作了简要介绍。其中内容主要包括：(1) 分子光谱学的基本原理，导出在光谱学基本

理论中能级差和跃迁偶极的中心地位；（2）分子振动光谱的基本原理，介绍了分子的振动动力学，引出势能面和偶极矩面的概念；（3）介绍了统计力学的基本原理，推导了 Liouville 方程等统计力学理论，并从稀薄气体的基本特性出发，导出了 Boltzmann 方程。

第三章主要介绍多维 Morse 长程势能模型。光谱学精度的势能面在解释与预测 van der Waals 复合物的红外与微波光谱中具有基石作用。其中，势能模型的选择对于提供准确、健壮、可移植的分析势能面至关重要。Morse 长程势能模型已经被证明是目前最为通用、灵活、精确的一维模型势能，且其物理含义清晰，处处可微，并且在长程、短程极限都有正确的渐进行为。本章将介绍多维 Morse 长程势能模型。该模型是基于 Morse 长程势能模型的一种扩展，能有效、准确地表达 van der Waals 复合物的分子间相互作用势能面。在本章中，我们介绍了多维 Morse 长程势能模型的发展及其在 van der Waals 复合物中的应用。本文亦对多维 Morse 长程势能模型的未来发展做了展望。

第四章介绍了如何准确计算体系的偶极矩面。最近，人们越发关注起偶极矩面的理论构建。然而，构建偶极矩面的计算方法并不像构建势能面那样受到了广泛的验证。在本章中，以 Ar…He 为例，测试了如何使用从头算方法构建光谱精度的偶极矩面。我们尤其专注于该场景下基组的影响，即，偶极矩函数随基组大小的收敛情况、基组重叠误差、键函数的影响等。我们也测试了显相关方法，相比传统的方法，显相关方法能够在较小的基组上收敛。该项研究为构建偶极矩面提供了实例，使读者能够形象地理解不同计算技术的差异。

第五章主要介绍了局域量子振动嵌入理论框架。复杂体系的探针振动光谱是探究体系动力学的常用方法。探针分子的振动必须要用量子力学描述，而体系整体的动力学对探针分子的光谱有着重要的影响，从而传递了很多动力学信息。我们发展了经典动力学和量子力学相结合的光谱学理论，在动力学模拟的每一步都将探针分子的量子力学描述嵌入轨迹，实时计算瞬时振动频率、跃迁偶极矩等瞬时物理量。采用自由度分离的方式，我们可以用较低的成本完成探针分子光谱的模拟。

第六章介绍了计算二元稀薄气体输运性质的计算机软件 PENG。分子的基本性质在实验和理论之间架起了桥梁。二元气体混合物的输运性质（扩散率、

热扩散率、热导率及粘度) 在实验上容易测量, 在理论上也有明确的定义, 但难以使用高精度方法计算. 除高精度的分子间相互作用势以外, 基于势能曲线进行可靠且能够进行高阶数值计算的程序也是不可或缺的. 本章介绍 PENG 程序, 这个程序可以进行分子碰撞的数值积分, 并通过 Chapman–Enskog 方法解 Boltzmann 方程获得输运性质. 程序能够在这两部分的运算中都达到任意阶, 其中没有硬编码的限制, 因此只要计算机内存和运算时间充足, 即可在更高的精度上完成计算. PENG 程序是在面向对象的编程范式下精心设计的, 这使得程序本身逻辑清晰, 容易修改. 除了作为一个面向终端用户的程序外, PENG 也可以被编译为一个动态链接库, 有开发经验的用户可以扩展该程序, 或将其嵌入用户自己的程序中.

第七章总结全文, 并对未来的工作进行展望.

**关键词:**

理论与计算化学, 分子振动光谱, 势能面, 偶极矩函数, 输运性质



## Abstract

### Models and Implementations for Vibrational Spectroscopy and Transport Properties of Chemical Systems

Since the 1970s, with the boom in computer science and technology, the use of electronic computers for scientific computation has become the dominant paradigm in theoretical research. The subdiscipline of chemistry, “theoretical chemistry”, has grown to be “theoretical and computational chemistry”. The main platform nowadays of chemical theory have changed from the formulae and graphs in the past to algorithms and programs. The development of theoretical models of chemistry and corresponding computer programs has become one of the best ways to develop chemical theories.

Vibrational spectroscopy is one of the mainstream methods to study the dynamics of chemical systems. High-accuracy molecular vibrational spectra reflect the transition between vibrational energy levels and thus the Hamiltonian of a chemical system. Probe spectra of complex systems reflect dynamical information about the chemical environment in which the probe molecule is located, and reflect the way energy flows through the system. Simulating vibrational spectrum from first principles requires the potential energy surface and dipole moment function of the system.

Transport properties in non-equilibrium statistical mechanics (including viscosity, diffusion, thermal conductivity, thermal diffusion) are important properties for gases. The theoretical analysis and prediction of these properties require solving the thermodynamic equations of the system. For the special case of dilute atomic gases, the Boltzmann equations of the system are formulated and solved by the Chapman–Enskog method. The transport properties of the gas can be thus obtained. However, to our knowledge, there is no stable and powerful computer software publicly available that can perform the whole set of operations from the

intermolecular potential to the transport properties of the gas.

During the period of doctoral study, the author has completed a series of innovative works to address the scientific and technical requirements above. The author developed new models and new software to solve such problems, in which high-precision potential energy surface plays the central role. The structure of the thesis is briefly described as follows.

In Chapter 1, we reviews the history of the development of theoretical and computational chemistry, summarizes that one of the core tasks of the current stage of theoretical and computational chemistry is to develop new models and new software, and introduces the main programming languages and programming paradigms of current scientific computing software.

In Chapter 2, the basic theoretical knowledge involved in the later chapters is briefly introduced, including (1) the fundamentals of molecular spectroscopy, introducing the central role of energy level gaps and transition dipole moment in the basic theory of spectroscopy; (2) the fundamentals of molecular vibrational spectroscopy, introducing the vibrational dynamics of molecules, leading to the concepts of potential energy surface and dipole moment surface; (3) the fundamentals of statistical mechanics, deriving statistical mechanics theories such as the Liouville equation, and derived the Boltzmann equation for dilute gases.

In Chapter 3, multi-dimension Morse/Long-Range (mdMLR) potential energy model is introduced. Spectroscopically accurate Potential Energy Surfaces (PES's) are fundamental for explaining and making predictions of the Infrared and Microwave spectra of van der Waals (vdW) complexes, and the model used for the potential energy function is critically important for providing accurate, robust and portable analytical PES's. The Morse/Long-Range (MLR) model has proved to be one of the most general, flexible and accurate 1-D model potentials, as it has physically meaningful parameters, is flexible, smooth and differentiable everywhere, to all orders, and extrapolates sensibly at both long and short range. The mdMLR potential energy model described herein is based on that 1-D MLR model, and has proved to be effective and accurate in the potentiology of various types of vdW complexes. In this chapter, we introduce the current status of

development of the mdMLR model and its application to vdW complexes. The future of the mdMLR model is also discussed. This chapter can serve as a tutorial of construction of an mdMLR PES.

In Chapter 4, the accurate computation of dipole moment function is discussed. Recently, more attention have been paid on the construction of dipole moment functions (DMF) using theoretical methods. However, the computational methods to construct DMFs are not validated as much as those for potential energy surfaces do. In this chapter, using Ar...He as an example, we tested how spectroscopy-accuracy DMFs can be constructed using ab initio methods. We especially focused on the basis set dependency in this scenario, *i.e.*, the convergence of DMF with the sizes of basis sets, basis set superposition error, and mid-bond functions. We also tested the explicitly correlated method, which converges with smaller basis sets than the conventional methods do. This work can serve as a pictorial sample of all these computational technologies behaving in the context of constructing DMFs.

In Chapter 5, the Local Quantum Vibration Embedding (LQVE) theoretical framework is introduced. The vibrational spectroscopy of probe molecules in complex system is a common way to study the dynamics. Vibration of the probe has to be described by quantum mechanics, whilst the dynamics of the complex system influence of spectra of the probes greatly, and thus dynamics information is included. We developed the classical dynamics/quantum mechanics hybrid spectroscopic theory, where in every step of molecular dynamics simulation, the quantum description of the probe is embedded, and the instantaneous variables such as vibrational frequency and transition dipole moment are computed on-the-fly. Using the separation of degrees of freedom, we can complete the simulation of the probe spectra with low computational costs.

In Chapter 6, the computer program PENG computing the transport properties of dilute binary gas mixture is introduced. The fundamental properties of molecules bridge experiment and theory. Transport properties (diffusion, thermal diffusion, thermal conductivity and viscosity) of binary mixtures are measurable in experiments, and well-defined in theory, but difficult to compute with high

accuracy. In addition to high-accuracy inter-molecular potential energy curves (PECs), a reliable and high-order solution program that compute the properties based on the PECs is required. In this work, we present a computer program called PENG that performs the collision integration numerically, and solves the Boltzmann equation in Chapman–Enskog fashion. The program has been devised to perform both parts of the solution procedure to arbitrary order, so that no hard-coded limitation will prevent a user from computing at higher precision, except the amount of RAM and the required computational time. PENG is well-designed in an Object-Oriented Programming (OOP) fashion, which make the program clear and easy to modify. In addition to the end-user oriented program, PENG is also compiled as a dynamic shared library that may readily be extended and embedded in users' programs.

Summary and outlook are given in Chapter 7.

**Keywords:**

Theoretical and computational chemistry, Molecular vibrational spectroscopy, Potential energy surface, Dipole moment function, Transport properties

# 目录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 理论化学简史 .....	1
1.2 理论化学的领域细分 .....	4
1.3 本文的两大主题：分子振动-转动光谱与稀薄气体输运性质 .....	5
1.4 理论化学的程序化 .....	6
1.5 本文结构 .....	9
第 2 章 理论基础 .....	11
2.1 凡例：标量、矢量、张量、态矢与算符 .....	11
2.2 势能面 .....	12
2.2.1 纯粹动力学观点下的势能面 .....	13
2.2.2 微观视角下的势能面 .....	14
2.2.3 势能面的性质 .....	19
2.2.4 势能模型 .....	19
2.3 分子光谱学基础 .....	21
2.3.1 光的基本属性 .....	22
2.3.2 光和分子相互作用 .....	23
2.4 分子振动及其光谱 .....	27
2.4.1 微观（或者单分子）观点下的分子振动光谱 .....	27
2.4.2 统计力学视角下的分子光谱学 .....	48
2.5 稀薄气体运动理论与 Boltzmann 方程 .....	50
2.5.1 相空间：理解统计力学的基本工具 .....	51
2.5.2 约化分布函数 .....	53
2.5.3 稀薄气体的统计力学 .....	54

第3章 势能模型的发展：使用多维 Morse 长程势能描述分子间相互作用势	63
3.1 引言	63
3.2 量子化学从头算	65
3.3 一维 Morse/Long-Range (MLR) 模型简介	66
3.4 扩展 MLR 模型以处理分子间相互作用	67
3.4.1 势能函数形式	67
3.4.2 拟合策略	68
3.5 多维 Morse 长程势能面	69
3.5.1 原子 - 线形分子复合物	70
3.5.2 原子 - 非线形分子复合物	72
3.5.3 线形分子 - 线形分子复合物	74
3.5.4 非线形分子 - 线形分子复合物	75
3.5.5 mdMLR 模型的应用	75
3.6 讨论与展望	76
第4章 构建光谱精度的从头算全局电偶极矩函数的基组依赖性	79
4.1 引言	79
4.2 偶极矩函数的定义与计算方法	80
4.3 结果与讨论	81
4.4 本章小结	86
4.A 稀有气体双原子复合物的振转光谱计算	86
第5章 局域量子振动嵌入方法：量子力学和分子动力学相结合的振动光谱方法框架	89
5.1 引言	89
5.2 将系统和环境分离	90
5.3 振动光谱中系统和热浴的分离	93

---

5.4 局域量子振动嵌入框架 .....	97
5.4.1 单一振子 .....	97
5.4.2 多维振子的情形 .....	100
5.4.3 多构象的情形 .....	103
5.4.4 与量子化学的结合 .....	104
5.5 本章小结 .....	105
第 6 章 PENG: 稀薄二元气体混合物的输运性质计算程序 .....	107
6.1 引言 .....	107
6.2 理论 .....	108
6.3 程序实现及开发者指南 .....	123
6.3.1 PENG 的程序结构 .....	123
6.3.2 PENG 中实现的算法 .....	126
6.4 终端用户指南 .....	127
6.4.1 势能曲线 .....	128
6.4.2 JSON 输入文件 .....	129
6.5 案例研究: He 和 Xe 构成的二元混合气 .....	130
6.6 总结与展望 .....	133
6.A 构建指南 .....	134
6.B 数学准备 .....	134
6.B.1 $\mathcal{D}^{(r)}$ 中的 $\partial_r / \partial t$ .....	134
6.B.2 有关 $f^{(0)}$ 的积分 .....	135
第 7 章 总结与展望 .....	137
参考文献 .....	139
作者简介及在学期间所取得的科研成果 .....	163
致谢 .....	169

# 第1章 绪论

“理论”，根据《现代汉语辞典》中的定义，是“人们由实践概括出来的关于自然界和社会的知识的有系统的结论”<sup>[1]</sup>。科学哲学家 Kuhn 则指出，理论范式的转变会导致世界观的转变，任何自然科学都需要有理论作为支撑，而一切实验观察均需要基于理论去描述<sup>[2]</sup>。从某种意义上说，化学的一切分支均有理论化学的成分，例如无机化学中的元素周期律、晶体结构理论，有机化学中的诱导效应、共轭效应、电磁转移的反应机理，物理化学中的催化机理、化学热力学，分析化学中的光谱学理论、色谱学中的塔板理论，均可以被认为是理论化学的范畴。

然而，“化学理论”并不等同于“理论化学”。理论化学以其独特的研究范式在化学的各个领域中独树一帜。在现在这个多学科交叉的时代，给理论化学下严格的定义是非常困难的。但总体而言，理论化学是应用法则、总结规律<sup>①</sup>、创建模型、自底向上<sup>②</sup>解释并预测化学现象的化学子学科。本文先从历史的角度看理论化学。

## 1.1 理论化学简史

化学理论和化学本身的历史一样长。现在普遍认为的化学是从炼金术发展而来的。炼金术士们误认为不同的化学元素之间，可以通过简单的混合加热等相互转化。后来人们意识到此类转化在一般条件下是不可能发生的，但并没有认识到元素之间的关系。化学早期的很多重大突破都是发现了某某元素 / 物质的存在。历史地看，这些工作实属重要，但用现代的观点来看就属于“集邮式”的工作了。

恩格斯指出：“化学中的新时代是随着原子论开始的（所以，近代化学之父

<sup>①</sup>这里本文使用“总结”而不是“推演”一词，原因是化学规律虽然不会违反物理法则，但其中包含了大量的合理近似，是化学尺度、化学场景下的规律。因此，理论化学不可以被简单地认为是原子分子尺度的应用物理。

<sup>②</sup>“自底向上”，是指由底层规律预测宏观现象的范式；相对应的“自顶向下”，是指由宏观现象获知底层微观现象的范式。后文会提到，自顶向下也是理论化学实际研究中的重要手段，但是总体而言，自底向上是主导的范式。

不是拉瓦锡，而是道尔顿），相应地，物理学<sup>①</sup>中的新时代是随着分子论开始的（是从运动形式互相转化的发现开始的，这在形式上虽然不同，但在本质上不过是这一过程的另一个方面）。”<sup>[3]</sup> 原子分子论是我们回顾理论化学发展的起点，也是现代理论化学研究的主要思想。

元素周期律的提出体现了当时人们的智慧，同时也体现了时代的局限性。其一，Mendeleev 元素周期率是根据宏观实验现象总结而来的；其二，最初版本的元素周期律是将元素的性质和原子量进行联系，而不是核电荷数，且“元素”这一略显暧昧而含糊不清的说法也得到沿用。

在 19 世纪化学热力学和统计力学得到了长足的发展，这些工作基于模型体系开展，受到很好的成效。这一领域的很多重要工作，例如 Boltzmann 方程<sup>[4]</sup>、Gibbs 关于表面的工作<sup>[5]</sup>、van der Waals 关于分子半径和分子间相互作用的工作<sup>[6]</sup>，均在 19 世纪 70 年代发表，我们现在很多工作依然是直接基于这些工作完成的。

20 世纪，人们提出了量子力学（Quantum Mechanics, QM）<sup>[7]</sup> 和相对论（Theory of Relativity）<sup>[8]</sup>。这两个理论，尤其是量子力学，给化学带来了翻天覆地的改变。量子力学的研究直接导致了量子化学（Quantum Chemistry, QC）的诞生，从此人们原则上可以预测化学反应了，因为我们掌握了在一般化学反应中自身不发生改变的粒子（原子核和电子）的运动规律，而基于这样的规律，我们似乎可以用物理理论直接描述化学过程，也有人评价化学成为了物理学的子学科。

在继续介绍前，我们不妨回头看一下 20 世纪中叶之前的化学史。在并不了解量子论的前提下，元素周期律被提出了，而在不清楚电子之运动规律的前提下，分子间作用力被提出了，而在分子间作用力不甚了了的前提下，Boltzmann 方程被提出了。这些工作部分地遵循了我们称之为“自顶向下”的研究范式，它们往往是由物质的宏观性质推测物质的微观结构，进而解释化学物理现象。从而建立宏观与微观之间的联系。

量子力学的提出使彻底的自底向上的化学研究范式成为了可能。这种范式也常常被称为“第一性原理”（first principles）。从事理论化学研究的人，尤其从事应用量子化学的人，一般非常熟悉这种范式。在这种范式中，理论研究如同

---

<sup>①</sup> 在当时的认知中，分子整体的运动是物理学的研究范畴。现在化学学科已经充分认识到分子间相互作用的重要性，并将相关理论纳入化学的范畴。

盖房子一样，首先要修建第一层才能修建第二层。而 19 世纪的范式更像是我们想象一下第一层的样子，直接修建第二层、第三层<sup>①</sup>，如果第三层依然没有倒塌，那么我们关于第一层的想象是正确的。这样看起来，似乎自底向上的范式有更为坚实的基础，从而占据了绝对的优势。然而这种优势并非轻易得到，正如 Dirac 指出，“物理学的大部和化学的全部的数学理论所依赖的物理定律已经完全为人们所了解。现在难点是精确地应用这些规律，而这会导致过于复杂以致不可解的方程。”<sup>[9]</sup> 直接对量子多体问题进行求解，显然超出了人力驱动的计算能力上限。当然跟随 Dirac 的工作，已经有很多近似的量子化学方法被提出，但其计算的复杂度依然非常高。如果有一种不知疲倦且不会犯错的帮手来帮助我们计算就好了。

这样的日子很快到了。计算机的出现改变了包括理论化学在内的所有理论科学。化学理论的载体由数学公式转变为程序算法，其中典型的例子就是 1998 年诺贝尔化学奖得主 Pople 的 Gaussian 程序<sup>[10]</sup> 在化学各个领域中的广泛应用，并且结合密度泛函理论、半经验量子化学方法将对分子电子结构的计算提升到更大的尺度。2013 年诺贝尔化学奖再次授予理论化学家。他们因为对复杂化学体系多尺度模型的发展而获得殊荣。

目前，自底向上的研究方式在理论化学中成为主流，但是自顶向下的方式，即已知部分实验测量值，然后用这些数值来拟合（修正）模型，依然是一种重要的研究范式，这种方法常用于粗粒化模拟中，如玻尔兹曼自治迭代反演方法<sup>[11]</sup>、反向蒙特卡洛方法<sup>[12]</sup> 等。在小体系的高精度理论研究中，自顶向下的范式也依然焕发着其活力。

本世纪以来，越来越多的计算机科学成就被融入到理论化学的研究之中。比较典型的应用，例如人工智能在理论化学中的应用（AI4Science），高性能计算（High Performance Computing, HPC）在理论与计算化学中的应用。此外化学信息学（Cheminformatics）领域的很多工作和理论化学有很大的重合之处，两个学科关系很近。实际上我们并没有对理论化学的明确定义。学科边界的模糊往往预示着学科的最新的增长点。这一般也意味着更多的学科交叉以及跨领域工作的必要性。但根据字面的意思，“理论化学”至少应该保持其解释功能。<sup>[13-15]</sup> 或者说，一切理论学科实际上以人为本体现了对自然的认知和理解。当然在现在这个历史转折点上，一切的定义都可能发生进一步的改变。从某种意义上

---

<sup>①</sup>但是修建第二层、第三层依然是自底向上的。

来说，我们回顾了理论化学的历史，同时我们也在历史之中。

## 1.2 理论化学的领域细分

当前理论化学的领域已经细分为至少三大块：电子结构理论、化学动力学理论与化学中的统计力学。三块之间互相联系又有区别。由于领域细分，本文只可能对这三块进行简要的介绍。

物质由原子核和电子构成。众所周知，即便是最轻的原子核，<sup>1</sup>H 原子核（即质子），也是电子质量的约两千倍。因此我们可以将原子核的运动和电子的运动和分开处理。由于该思想的广泛运用，理论化学处理电子运动的工作被称为电子结构理论，而处理核运动的工作被称为化学动力学理论。这两个理论相对来说都是微观的理论。我们生活的宏观世界中，我们的大多数传统科学仪器所测量的都是宏观物理量。而将微观量跟宏观测量联系起来的，则是化学中的统计力学。最近，有一些能够直接观测物质微观状态微观结构的实验方法诞生了，例如一些微观成像方面的工作（包括基于光学的以及原子力的）。这些方法提供了微观量和实验相互对照的直接方式。

当然，我们可以将电子结构理论当做某种意义上的“黑盒子”，为分子动力学模拟提供支撑。而分子动力学模拟已经是统计力学的研究的最主流方法。光化学、光谱学的研究则和量子统计、电子结构以及核运动都密切相关。统计力学中的许多理论，例如增强取样等，实际上是因为分子动力学模拟的客观困难而衍生而来的。可以说理论化学这棵大树的主干上已经长出了三个最大的粗枝干，而这些枝干进而又长出小的细枝，这些细枝的树叶还相互交叠。这样一个庞然大物，很难不让其他领域的科学家感到恐惧。

理论化学的发展史注定了其天然地带有物理、数学和计算机科学的基因。这使得“理论”这个词具有了一种奇妙的威慑力，将更多的人阻挡在理论化学的大门之外。另一方面由于化学越来越成熟，越来越有越来越多的应用工作应运而生，而化学作为一种基础学科，只是具体应用的工具而已。正如我们钉钉子不需要了解锤子是如何制造的一样，很多化学工作者，实际上对化学理论并不十分感兴趣。诚然，没有理论并不影响现有工具的运用，而一些化学历史也似乎说明了有些化学上的重大突破并不需要当代理论化学那样的研究范式，但理论化学作为一种保障手段，在护航化学的稳步推进。理论化学的研究成果已

经成为了化学中部分分支的基本工作语言：我们难以想象没有分子轨道理论和非绝热动力学的光化学，也难以想象没有过渡态理论的催化化学，更无法想象没有价键理论的有机合成化学。

### 1.3 本文的两大主题：分子振动-转动光谱与稀薄气体输运性质

本文主要介绍作者在攻读博士学位期间在分子的振动-转动光谱和稀薄气体输运性质计算模拟方面取得的一些进展。这两部分内容的详细介绍可参考下一章，这里仅作介绍性的描述。

尽管在化学中，采用量子力学处理电子已经成为了共识，完全使用量子力学处理原子核运动还存在一定的困难。一般认为，使用经典力学处理分子的平动和（内）转动还算能够勉强接受，而处理高频振动则带来较大的误差。在分子的振动-转动光谱理论中，我们则有两个视角：其一是微观的视角。在微观的视角下，如果我们不去细致地考虑谱线的展宽，分子的振动-转动光谱峰的位置就对应了其振动-转动能级的能量差，而其强度和偶极矩相关。我们可以使用数值方法求解体系核运动的定态 Schrödinger 方程来获得光谱。在构造这样的核运动方程时，我们则需要体系的势能面；而在预测谱线强度时，我们需要偶极矩函数。其二则是统计的视角。在统计力学中，体系的红外光谱可以简单地写为体系的偶极矩时间自相关函数的 Fourier 变换。这样的结论为人所熟知（尤其是分子动力学研究者），但是在下一章中我们将介绍，这样的理论完全是在量子统计力学框架下得来的。假定我们可以做到整个体系的全量子力学模拟（其中包含电子与核的含时演化），则按照上面的方式可以得到分子的全局光谱。然而，在实践中我们几乎总是使用经典力学演化原子核<sup>①</sup>，在分子模拟中直接包含电子的时间演化的工作就更少了。因此，这样得到的振动光谱总是失去了分子振动的强烈量子效应。本文尝试回答上面的问题：一是如何构建一个可靠的势能面，二是如何构建一个可靠的偶极矩函数，三是如何在分子动力学模拟中包含分子振动的量子效应。

分子的运动方程可以用来预测光谱，但不仅仅是光谱。有了高精度的分子间相互作用势能面我们也可以计算物质的其他统计力学性质，气体的输运性质就是其中常被研究的，主要包含其粘度、热导、扩散、热扩散等。稀薄气体的输运

---

<sup>①</sup>当我们说“分子动力学模拟”时，我们默认是“经典分子动力学模拟”：谁会不强调自己做了量子力学的模拟呢？

性质属于非平衡统计力学的研究范畴。稀薄气体的统计行为可以由 Boltzmann 方程描述。Boltzmann 方程可以通过这样的途径推演得到：稀薄气体分子之间几乎不发生相互碰撞，因此“各跑各的”。在这种情况下，我们容易列出相空间中分子的速率分布函数所需要服从的时间演化方程。而真实的分子总会碰撞，如果我们考虑进入和离开相空间微元的分子数目（这当然和分子的速率分布函数相关），我们就可以得到描述稀薄气体运动统计行为的 Boltzmann 方程。而在平衡态，进入相空间微元和离开相空间微元的分子数目达到动态平衡，此时 Boltzmann 方程的解就是 Maxwellian 速率分布函数。我们可以从 Maxwellian 速率分布函数出发，通过 Chapman–Enskog 方法得到稀薄气体的输运性质。其中，分子碰撞的微观动态学就由分子间相互作用势能描述。在本文中，我们介绍了使用上述理论计算稀薄气体输运性质的软件 PENG。该软件在程序架构和用户界面上都做了精心设计，并且能够使用任意高阶的 Sonine 多项式计算气体输运性质。我们希望今后可以利用这些工具进一步校准我们的势能面。

## 1.4 理论化学的程序化

上文已经阐述了当代理论化学和计算机科学不可分割的关系。计算机用于理论化学计算已经不是“必然的趋势”，而是已经成了现实。如何控制计算机进行理论化学计算，则成了一个理论化学家必须面对的问题。其中最简单的方法当然是使用别人已经编制好的程序。比如前面已经介绍到的 Gaussian 程序以及本文所介绍的由作者编写的程序。然而我们常常会发现，仅仅使用这些程序是不够的。新的理论计算方法需要自己编制计算机程序实现。就目前而言，使理论化学的研究成果惠及更多研究人员的最佳方法就是建立模型并编写对应的计算机程序。

目前进行理论化学计算的最重要的操作系统是自由软件 GNU/Linux 平台。虽然也有在 Windows 和 Macintosh 上进行理论化学计算的例子，但并非主流。

传统上计算科学所用的编程语言是 Fortran。Fortran 是最早出现的高级语言。传统上 Fortran 是编译式的、指令式的、面向过程的语言。较近几个版本的 Fortran，例如 Fortran 90 以后，已经支持了面向对象的编程范式。Fortran 有几个非常适合科学计算的特点：其一是有丰富的旧有的专业程序可以供我们参考或嫁接；其二，它的性能在各个高性能计算平台上得到了充分的优化，并支持各种常见的并行计算模型；其三，它是针对科学计算的语言，有很好的科学计

算“基础设施”，例如原生的高维数组、丰富的数学计算库（包括标准库和第三方库）。这些特点让 Fortran 经久不衰，目前还是有很多人使用。然而，总体而言，Fortran 相较于其他语言，在专业程序员中的认可度并不是很高，因此使用 Fortran 开发在编辑器的自动补全、实时错误提示等方面较为薄弱，这无疑提高了程序设计的难度。此外，虽然新版的 Fortran 已经支持了更多的编程范式，但它的表达能力还是稍显薄弱。

Python 是最近兴起的重要的通用编程语言，已经广泛地被运用于科学计算中。Python 是一种解释型的动态语言。单纯的 Python 语言性能较差。用于科学计算的 Python 语言，往往需要搭配 NumPy、SciPy、Pandas 等科学计算库使用。这些库的底层往往使用 C 语言或者 Fortran 语言编写，因此它们的性能较原生 Python 好。然而在实践中，我们依然发现，即便使用了这样的库，Python 的性能依然不佳。另一种提升 Python 性能的方式是实时编译（just-in-time，JIT）。在 Python 中这种 JIT 技术的使用，往往是通过 Numba 在特定的函数之前加上装饰器（decorator）实现的。JIT 技术能够一定程度上提升 Python 的性能。Python 受到欢迎的原因是它简洁易懂的语法以及支持丰富的社区。目前发展火热的人工智能在科学计算中的应用领域，一般都是通过使用人工智能库（如 TensorFlow、PyTorch 等）通过 Python 接口来实现的。

C 语言是系统编程语言。Linux 内核就是用 C 语言编写的。使用 C 语言可以自由地分配内存、管理系统资源，尽可能地提升程序性能。然而 C 语言的抽象能力略显薄弱，因为它相对缺乏高级的程序结构。现在一般使用 C++ 作为实际使用的科学计算语言。C++ 在基本具备 C 语言的性能的同时，加入了很多高级的程序设计概念，是软件工业界应用最为广泛的语言之一。现在一般认为 C++ 是编程范式最为丰富的语言。尽管如此，C++ 由于过于丰富而导致其学习难度较大，但这一点是针对完整掌握 C++ 的语言特性而言的。

Julia 语言是目前科学计算领域的新生力量。它是一种编译型语言，但它并不像传统的 Fortran 和 C/C++ 等一样显式地调用编译器进行编译。Julia 采用了 JIT 技术，即它在运行时实时推断数据的类型，并且针对这些类型编译出高效的函数。这似乎成为了一种在开发便捷性和程序性能之间的平衡，且 Julia 原生支持调用 C/C++ 库，这在性能和代码复用上具有一定的优势。然而目前版本的 Julia 还并没有达到非常理想的程度。例如采用 Julia 编写的程序，加载任何一个纯 Julia 编写的函数都需要重新编译，这导致其单次运行的性能较差。这些

问题虽然部分地通过一些技术手段进行了改进，然而目前的实现并没有达到十分理想的状态<sup>①</sup>。此外，Julia 目前而言还是比较年轻的语言，其第三方库不如老牌语言丰富。

这里本文并没有试图给这些语言排出一个高下。事实上读者总是可以根据自己的需要选择编程语言和编程范式。以下列出不同语言使用基本的循环结构计算 1 到 100 的和的代码，以期提供读者对于这些语言的直观印象。

### 1. Fortran 90

```
program main
    implicit none
    integer :: s = 0
    integer :: i
    do i = 1, 100
        s = s + i
    enddo
    write(*,*) "1 + 2 + ... + 100 = ", s
end program main
```

### 2. Python

```
#!/usr/bin/env python3
s = 0
for i in range(101):
    s += i
print("1 + 2 + ... + 100 = ", s)
```

### 3. C++

```
#include <iostream>
int main() {
    int s = 0;
    for (int i = 1; i <= 100; ++i) {
        s += i;
    }
    std::cout << "1 + 2 + ... + 100 = " << s << std::endl;
    return 0;
}
```

### 4. Julia

```
s = 0
for i in 1:100
    global s
    s += i
end
println("1 + 2 + ... + 100 = ", s)
```

相比计算机程序语言，编程范式对程序设计的影响更大。尽管采用了不同的编程语言，但是实际上各个语言是大同小异的，这是编程范式类似的缘故。

过程式编程，或称指令式编程，就是一步一步“教”计算机如何算的编程范

---

<sup>①</sup>写作时 Julia 最新版本为 1.8.1.

式。上面的例子均为过程式编程的范例。过程式编程的主要结构包含顺序、判断、循环和子程序（函数）等。

面向对象编程则是使用对象来抽象一个现实生活中存在的物体。这样，我们可以用对象中的数据来抽象物体的属性，而用对象的方法来抽象物体的行为。用这种方法，不仅可以抽象现实生活中存在的物体，而且可以抽象算法。这在理论化学计算的情景下十分重要。面向对象编程可以方便地把公共变量封装为对象，所以不同对象之间的属性不会因此名称相同而相互冲突，也免去了传递大量参数的困扰。这对于代码复用、扩展原有的代码是十分有利的。面向对象编程中有关继承的语法也很容易地把代码实现的算法迁移到相似的体系中。

模板元编程是实现泛型风格代码的重要技术手段。由于很多类型之间并不会有严格意义上的继承关系，因此并没有办法单纯地采用面向对象编程的方法复用代码。然而，模板元编程里可以通过模板自动推导不同类型数据对应的代码。例如实数类型和复数类型当然不会有继承关系：在大部分程序语言中，实数类型是基本类型而复数类型是由两个浮点数组合而成的对象，或者，例如在 C++ 中，复数类型是一个模板 (`std::complex<T>`)。然而，一旦完成了复数类型的四则运算的定义，则线性代数中大部分对实数类型有效的算法则可以直接通过模板元编程迁移到一切具有数的性质的对象中，这其中包括复数。

其他的编程范式还有函数式编程、声明式编程等，但在理论计算化学中有比较大影响力的主要有上面介绍的过程式编程、面向对象编程、模板元编程三种。

## 1.5 本文结构

本文主要就理论计算化学中光谱理论和非平衡态统计力学理论的部分模型进行了发展和程序化。在第二章中，本文将简要地描述本文所需用到的理论基础。第三章我们将讨论多原子分子间相互作用的势能函数模型，多维 Morse 长程势能模型；第四章针对碰撞诱导的光谱中偶极矩的计算方法做讨论，主要是站在从头算基组的角度探讨如何计算全局可靠的偶极矩；第五章我们将进一步讨论溶液等凝聚相体系振动光谱的半经典计算方法的发展，尤其是多原子分子在溶液中的振动光谱的谱线位置及谱线形状；第六章我们回到气相分子，通过 Boltzmann 方程计算稀薄二元混合气的输运性质。最后是总结与展望。



## 第 2 章 理论基础

从头开始写本文中原创工作所涉及的所有理论基础显然是不现实的。本文假定读者了解经典力学、量子力学、统计力学的最基本概念（大约相当于化学专业本科生的程度），并在这样的基础上进一步介绍。

### 2.1 凡例：标量、矢量、张量、态矢与算符

在进入正式的讨论前，我们有必要对数学符号做一个简单的定义。我们遵循文献 [16] 的传统，我们使用意大利体 ( $a$ ) 来表示标量，用粗意大利体 ( $\mathbf{a}$ ) 来标记一个矢量，且如果不做特殊说明， $a$  是  $\mathbf{a}$  的模。例如，速度  $\mathbf{c} = (u, v, w)$  是一个矢量，其  $x$ 、 $y$ 、 $z$  分量为  $u$ 、 $v$ 、 $w$ 。因此  $\mathbf{c}$  的函数  $f$  也就是  $u$ 、 $v$ 、 $w$  的函数。该函数的梯度就可以记为

$$\nabla_{\mathbf{c}} f = \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial u}, \frac{\partial f}{\partial v}, \frac{\partial f}{\partial w} \right). \quad (2.1)$$

两个矢量的标量积（内积）记为  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ ，为  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$  的各个分量乘积之和。该函数的散度则可以记为

$$\nabla_{\mathbf{c}} \cdot f = \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} \cdot f = \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial v} + \frac{\partial f}{\partial w}. \quad (2.2)$$

如果点没有出现， $\mathbf{ab}$  代表一个二阶张量（矩阵），我们使用加粗的无衬线体来标记 ( $\mathbf{w}$ )

$$\mathbf{w} = \mathbf{ab} = \begin{pmatrix} a_x b_x & a_x b_y & a_x b_z \\ a_y b_x & a_y b_y & a_y b_z \\ a_z b_x & a_z b_y & a_z b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_{xx} & w_{xy} & w_{xz} \\ w_{yx} & w_{yy} & w_{yz} \\ w_{zx} & w_{zy} & w_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

这样的张量的散度是其对角元的和。我们可以在  $xyz$  空间定义无散张量  $\overset{0}{\mathbf{w}}$

$$\overset{0}{\mathbf{w}} = \mathbf{w} - \frac{1}{3}(w_{xx} + w_{yy} + w_{zz})\mathbf{U}, \quad (2.4)$$

其中  $\mathbf{U}$  为单位矩阵。如果矩阵  $\mathbf{w}$  的行列互换，我们就得到其转置  $\overline{\mathbf{w}}$ ，或记为  $\mathbf{w}^T$ 。我们可以将  $\mathbf{w}$  对称化，得到

$$\overline{\overline{\mathbf{w}}} = \frac{1}{2}(\mathbf{w} + \overline{\mathbf{w}}). \quad (2.5)$$

这个符号，可以与无散张量的符号拼合，得到  $\overset{0}{\overline{\mathbf{w}}}$ 。

张量与张量的简单乘积仍然是张量，其元素为

$$(\mathbf{w} \cdot \mathbf{w}')_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} w_{\alpha\gamma} w'_{\gamma\beta}, \quad (2.6)$$

而双重积（或标量积）为

$$\mathbf{w} : \mathbf{w}' = \sum_{\alpha\beta} w_{\alpha\beta} w'_{\beta\alpha}. \quad (2.7)$$

标量之间的积一般不加显式的乘号。如果我们需要刻意强调这里需要做一次标量之间的乘法，那么可能使用“.”或者“ $\times$ ”来标记。

在讨论量子力学时，如果有可能，我们都会使用 Dirac 引入的态矢（bra-ket）系统<sup>[7,17]</sup> 来表示态，例如  $|a\rangle$ 。当然有时我们会显式地使用波函数，这在文中会提及。我们一般会给算符加一个“帽子”（hat）来作区分，例如 Hamiltonian  $\hat{H}$ 。

此外，为防止和其他符号混淆，在本文中，虚数单位使用无衬线体的  $i$  表示，自然常数（自然对数的底）使用无衬线的  $e$  表示。本文中的需要强调的术语使用仿宋体排版；为防止和下标  $_0$ 、 $_o$  及  $o$  混淆，按国家推荐标准 GB/T 15834—1995 及 W3C 工作组《中文排版需求》中有关科技文献的排版说明，参照《科学通报》等国内期刊排版惯例，句号使用“.”表示。

## 2.2 势能面

势能面显然是理论化学中最重要的概念之一。势能面的概念有些复杂，尤其是由于近年来电子结构理论（或者说计算量子化学）的长足发展，势能面的概念逐渐被窄化为从头算势能面（*ab initio* PES）<sup>①</sup>，甚至 Born–Oppenheimer

---

<sup>①</sup> 目前我们还不能断言这样认识的风行是好事还是坏事，毕竟包括本文在内也大量使用从头算势能面。

势能面. 本文拟从两个角度来分析势能面这个概念, 从而加深我们对于势能面的认识.

### 2.2.1 纯粹动力学观点下的势能面

本文定义动力学 (dynamics) 为关于原子核运动的学问. 我们现在了解原子的构成, 也了解原子如何构成分子. 但我们不妨先忘记这些量子化学的馈赠, 回到我们只知道经典力学的状态.

因为原子可以组合成分子, 分子又可以聚集成为凝聚相, 我们容易得出结论, 即原子之间普遍存在相互作用. 而原子当然是有质量的, 这样大量原子所组成的物质才会有质量. 根据这两点, 我们可以直接写出其运动方程. 例如, 在 Newtonian 力学下, 从 Newton 第二定律我们知道, 如果质量为  $m_n$  的原子  $n$  受的合力为  $\mathbf{F}_n$ , 则其加速度为<sup>①</sup>

$$\mathbf{a}_n = \mathbf{F}_n/m_n. \quad (2.8)$$

这样我们已经写出了体系在 Newtonian 力学下的运动方程的形式, 唯有力  $\mathbf{F}_n$  未知.

如果我们这里说的力都是保守力, 那么我们可以把力替换为势能 (potential energy)  $V$  的负梯度. 对  $N$  原子体系

$$\mathbf{F}_n = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_n}, \quad (2.9)$$

其中  $\mathbf{r}_n$  是原子  $n$  的 Cartesian 坐标, 包含  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个分量. 为求简便, 我们同等看待  $x$ 、 $y$ 、 $z$ , 均写为  $x$ , 并用统一的指标  $d$  标记它们

$$F_d = -\frac{\partial V(x_1, x_2, \dots, x_{3N})}{\partial x_d}, \quad (2.10)$$

这里  $V$  是一个  $3N$  维的单值函数. 这样的函数常常被称为“(超)曲面”. 这就是我们常说的势能面 (potential energy surface, PES). 这里的势能, 和宏观世

---

<sup>①</sup>注意我们这里已经取了质量不变的假设.

界里的势能是一样的，是且仅是位置的函数<sup>①</sup>.

上面的理论当然也可以通过经典力学的其他表述（例如 Lagrangian 力学、Hamiltonian 力学）给出，且在量子力学下同样成立。显然，单纯关于核运动的理论无法直接给出关于势能面的细节。我们可以做的唯一一件事就是假定势能函数的形式，通过调整参数，求解核运动方程，得到和实验测量的性质一致的结果，则认为这个势能面是合适的<sup>②</sup>。

## 2.2.2 微观视角下的势能面

如果我们将上一小节对于势能面的理解认为是表面的，或是宏观的，那么这一节试图给出一个微观的解释。

考虑到核运动和电子运动处于不同的时间尺度，可以认为，在核运动所及的每一个几何构型，电子都可以迅速运动且随之平衡。这样我们可以通过电子结构理论得到核运动的势能面<sup>③</sup>。

这样的理论是这样达成的：<sup>[18]</sup> 首先，我们写出分子整体的 Hamiltonian

$$\hat{H}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{Q}) + \hat{U}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) + \hat{V}(\mathbf{Q}), \quad (2.11)$$

上式中，等号右侧四项分别为电子动能、核动能、电子势能（包含电子之间相互作用和电子与核之间的相互作用）、核势能。 $\mathbf{r}$  代表电子的坐标，而  $\mathbf{Q}$  代表（广义）核坐标。可写出体系的定态 Schrödinger 方程（Time-Independent Schrödinger Equation，TISE）

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi_t(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = E_t \Psi_t(\mathbf{r}, \mathbf{Q}). \quad (2.12)$$

<sup>①</sup>势能在汉语中也常被叫做“位能”，在日语中被称为“位置エネルギー”，在朝鲜语中称为“위치에너지”，均包含了“位置”的含义。这是一种意译。英文中的 potential 来源于拉丁文的 *potentia*，意为权力、可能性、力量。这和中文的“势”含义一致（《说文》：“盛权力也。”）potential energy 一词由苏格兰工程学家 Rankine 在 1853 年首先提出，当时和 actual energy 相对应提出，意为“被贮存的能量”。这和古希腊哲学家 Aristotle 的关于实现性和潜存性的论述相对应。

<sup>②</sup>事实上，这件事是如此重要，以至于发展成了一个重要的研究方向。

<sup>③</sup>虽然这个部分的理论是现代理论化学的核心，但术语使用非常混乱。文献 [18] 里表 2 总结了不同文献对于不同理论的不同称呼。统一这样的术语一般被认为是国际纯粹与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry，IUPAC）的任务。但目前 IUPAC Gold Book 中的定义过于简练了<sup>[19]</sup>。

为表达方便, 我们采用 Dirac 的态矢符号<sup>[7]</sup>

$$\hat{H}_{\text{tot}} |t\rangle = E_t |t\rangle. \quad (2.13)$$

为把电子和核的运动分开, 我们可以采用以下拟设 (*ansatz*)

$$\langle \mathbf{r}, \mathbf{Q} | t \rangle = \sum_k \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \chi_{kt}(\mathbf{Q}), \quad (2.14)$$

其中,  $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$  是所谓的电子波函数, 是以下电子 TISE 的解,

$$\hat{H}_e \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = (\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{U}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) + \hat{V}(\mathbf{Q})) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q}). \quad (2.15)$$

在上式中,  $\mathbf{Q}$  仅以参数形式进入该方程. 我们暂时不回答式中  $\chi$  的具体含义, 而是先将其理解为随核坐标而变的系数. 我们将式 2.14 带回分子整体的 TISE (式 2.13), 有 (为表达方便, 我们同样定义  $\langle \mathbf{r} | k \rangle = \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ )

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{tot}} |t\rangle &= \left( \hat{H}_e + \hat{T}_N \right) |t\rangle = \sum_{k'} |k'\rangle \langle k' | \hat{H}_e + \hat{T}_N |t\rangle \\ &= \sum_{k'} |k'\rangle \left[ \langle k' | \hat{H}_e \left( \sum_k |k\rangle \chi_{kt} \right) + \langle k' | \hat{T}_N \left( \sum_k |k\rangle \chi_{kt} \right) \right] \\ &= \sum_{k'} |k'\rangle \left[ \epsilon_{k'} \chi_{k't} + \sum_k \langle k' | \hat{T}_N (|k\rangle \chi_{kt}) \right]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

不失一般性地, 我们令  $\mathbf{Q}$  为质量权重的核 Cartesian 坐标<sup>①</sup>, 我们可以写出

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{Q}^2} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_d \frac{\partial^2}{\partial Q_d^2}. \quad (2.17)$$

---

<sup>①</sup> $Q = \sqrt{m}x$ ,  $m$  为粒子质量,  $x$  为 Cartesian 坐标. 后面讨论分子振动会继续采用这个技巧.

因此，式 2.16 中有关核动能的项可以写为

$$\begin{aligned}
 \langle k' | \hat{T}_N (|k\rangle \chi_{kt}) &= \langle k' | \left( -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} \right) (|k\rangle \chi_{kt}) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_d \left( \langle k' | \frac{\partial^2}{\partial Q_d^2} |k\rangle \chi_{kt} + 2 \langle k' | \frac{\partial}{\partial Q_d} |k\rangle \frac{\partial \chi_{kt}}{\partial Q_d} \right. \\
 &\quad \left. + \langle k' | k \rangle \frac{\partial^2}{\partial Q_d^2} \chi_{kt} \right) \\
 &= \langle k' | \hat{T}_N |k\rangle \chi_{kt} - \hbar^2 \sum_d \langle k' | \frac{\partial}{\partial Q_d} |k\rangle \frac{\partial \chi_{kt}}{\partial Q_d} + \delta_{kk'} \hat{T}_N \chi_{kt}.
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

让我们把式 2.18 代回式 2.16，有

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{tot}} |t\rangle &= \sum_{k'} |k'\rangle \left[ \epsilon_{k'} \chi_{k't} + \langle k' | \hat{T}_N |k\rangle \chi_{kt} \right. \\
 &\quad \left. - \hbar^2 \sum_d \langle k' | \frac{\partial}{\partial Q_d} |k\rangle \frac{\partial \chi_{kt}}{\partial Q_d} + \delta_{kk'} \hat{T}_N \chi_{kt} \right] \\
 &= \sum_k |k\rangle \epsilon_k \chi_{kt} + \sum_{k'} |k'\rangle \langle k' | \hat{T}_N |k\rangle \chi_{kt} \\
 &\quad - \hbar^2 \sum_d \sum_{k'} |k'\rangle \langle k' | \frac{\partial}{\partial Q_d} |k\rangle \frac{\partial \chi_{kt}}{\partial Q_d} + |k\rangle \hat{T}_N \chi_{kt}.
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

我们试图获得  $\chi_{kt}(\mathbf{Q})$ . 我们采取绝热近似 (adiabatic approximation)，假定除  $\chi_{0t}$  外，其他  $\chi_{kt}$  均为 0，则有 ( $\langle k | \frac{\partial}{\partial Q_d} |k\rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial Q_d} (\langle k | k \rangle) = 0$ )

$$\epsilon_0 \chi_{0t} + \langle 0 | \hat{T}_N | 0 \rangle \chi_{0t} + \hat{T}_N \chi_{0t} = E_t \chi_{0t}. \tag{2.20}$$

我们很容易的从式 2.20 识别出定态 Schrödinger 方程.

$$\left[ \hat{T}_N + \left( \epsilon_0(\mathbf{Q}) + \langle 0 | \hat{T}_N | 0 \rangle \right) \right] \chi_{0t} = E_t \chi_{0t}. \tag{2.21}$$

上式被称为 *Born-Huang* 近似 (BH). 如我们进一步假定  $\langle 0 | \hat{T}_N | 0 \rangle = 0$ ，则为 *Born-Oppenheimer* 近似 (BO). 上式中大圆括号里的部分，就可以被认为是核运动的势能面. 可以证明，BO 近似给出基态能量的下限，而 BH 近似给出上限. 而式中的  $\chi$  则是核运动波函数.

当绝热近似被打破的情况下（这主要发生在电子态非常接近的时候），我

们需要采用一些手段来处理电子态之间的耦合，主要是式 2.19 中的  $\partial/\partial Q_d$  项，它被称为非绝热耦合<sup>①</sup>。此时至少有两种策略，其一是继续沿用上面的方法，显式地保留  $\partial/\partial Q_d$  项；或者我们不再执着于采用电子 Schrödinger 方程的解，而是通过幺正变换使得  $\partial/\partial Q_d$  为 0<sup>②</sup>。这样核运动方程就会更像一个标准的 Schrödinger 方程（因为没有动量项，即一阶导数项），唯有势能涉及多个透热电子态及其耦合（因为这些电子态不再是电子 Hamiltonian 的本征函数）。这两个策略，前者对应的势能面被称为绝热势能面，而后者被称为透热（diabatic）势能面。

这里我们主要就透热的情况做一个说明。此时，利用透热电子态与核运动的状态函数基  $|v\rangle$  的直积为基来构建完整的状态。我们还是用  $|k\rangle$  来标记电子态，不过这次是透热的。那么，整体 Hamiltonian 的矩阵元可以写作（按 BO 近似的精神，忽略电子波函数对核坐标的二阶导数项）

$$\begin{aligned}\langle v' | \langle k' | \hat{H}_{\text{tot}} | k \rangle | v \rangle &= \langle v' | \langle k' | \hat{H}_e + \hat{T}_N | k \rangle | v \rangle \\ &= \langle v' | \langle k' | \hat{H}_e | k \rangle | v \rangle + \delta_{kk'} \langle v' | \hat{T}_N | v \rangle.\end{aligned}\quad (2.22)$$

可以看出，势能现在从一个单值函数演变为一个矩阵

$$\begin{pmatrix} \langle 0 | \hat{H}_e | 0 \rangle & \langle 0 | \hat{H}_e | 1 \rangle & \dots \\ \langle 1 | \hat{H}_e | 0 \rangle & \langle 1 | \hat{H}_e | 1 \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

而核的动能项还是我们熟悉的二阶导数的形式，没有多出来的一阶导数（动量项）。

上面是从数学角度讨论了透热的意义。我们同样也从物理角度来探讨。我们观察非绝热耦合项的物理含义：非绝热耦合项代表着随着核坐标的变化，某电子态甲对应的电子波函数发生变化，并且（微分）变化量和与其自身正交的某乙重合。也就是说，绝热电子态在非绝热耦合项很大的核几何构型下，多个电子态发生了严重的混杂。而透热电子态能够保持自身的性质不变<sup>③</sup>。这往往对应着更好的化学物理图像。因此，很多时候动力学研究会倾向于采用透热势能

<sup>①</sup>相比这一项， $\partial^2/\partial Q_d^2$  可忽略。

<sup>②</sup>实际上这往往做不到，只能让它（的绝对值）尽量小。

<sup>③</sup>这里的性质，主要是电子态的构成，可以理解为电子态波函数的形状不变。

面作为更好的近似（例如光解动力学<sup>[20]</sup>）。

显然，BO 近似势能面、BH 近似势能面、透热势能面都是微观理论给出的可能的解。我们当然有更多可能的解，例如 Ehrenfest 动力学的平均场<sup>[21]</sup>，以及最近将核量子效应考虑到势能面中的部分工作<sup>[22–24]</sup>，都体现了势能面解释的非唯一性。

即便上面的推导有些复杂，读者不想费心阅读，我们也可以简单地结论如下：势能面并不仅仅是绝热近似的结果或推论，而是一个泛化的、专注于核运动的观念。在很多研究中，在 BO 近似没有被打破的前提下，采用 BO 近似势能面当然是一个合理的选择，这也是目前量子化学从头算软件默认使用的近似，所以往往也被称作从头算势能面。而为了更好的物理图像，往往采用透热势能面。当精度要求非常高时，采用拟合实验数据的方法给出势能面是更加有必要的。事实上，就理论光谱学而言，目前最精确的势能面几乎都是通过拟合实验数据得到的，这不只是因为具体量子化学计算方法带来的误差，事实上，BH 近似告诉我们势能面是可以和核的质量有关的（ $\mathbf{Q}$  中包含质量）。而常见的从头算势能面并没有考虑这一点。

我们用图 2.1 来总结上面的两小节，并对后面的章节做一个结构性的提示。势能面可以从微观原理来，也可以从宏观性质来，进而结合动能项和统计力学再给出宏观性质的预测。

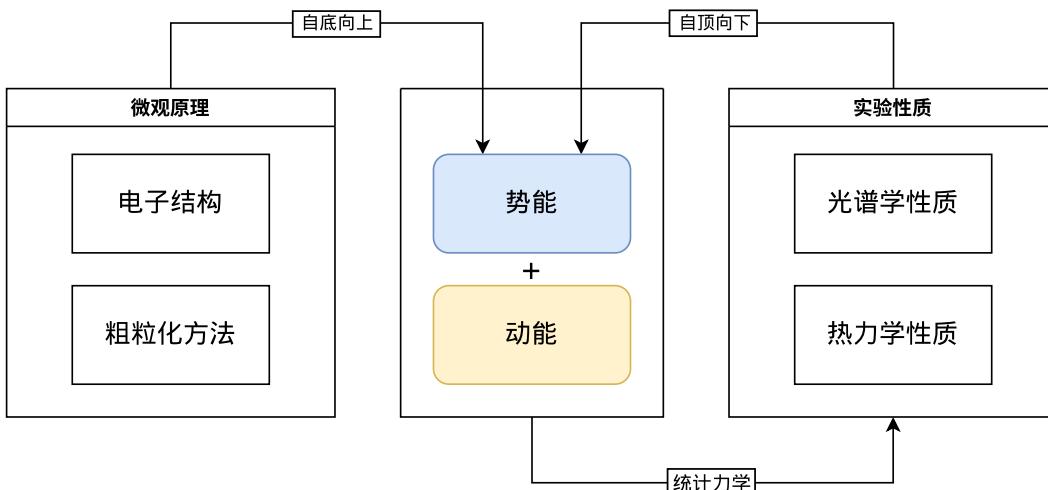


图 2.1 动力学理论与其他领域之间的关系。

### 2.2.3 势能面的性质

就原子尺度的分子势能面而言，除以上所论述者，尚余一些要点，罗列如下：

其一，在无外场的情况下，分子势能面不随分子整体的平动和转动改变。例如，我们有双原子分子 A–B，一旦其键长  $r_{A-B}$  确定，其势能确定。即

$$\hat{V}_{A-B} = V(r_{A-B}). \quad (2.24)$$

一般地，使用  $3N - 6$ （对于线形分子， $3N - 5$ ）个广义坐标即可确定  $N$  原子分子势能面，称分子内自由度（degrees of freedom）。

其二，分子的势能面有局域最小点（local minima），或称平衡构型。其数学上的特征是对坐标一阶导数为 0 而二阶导数矩阵（Hessian）半正定<sup>①</sup>。这些点是研究分子静态性质的关键。

其三，分子势能面上会有一系列鞍点（saddle points），其数学特征是对坐标一阶导数为 0 而二阶导数不全大于 0。特别地，一阶鞍点常被称之为过渡态（transition state）。过渡态是研究分子反应性质的关键，但很多时候分子的反应会涉及非绝热过程，应留心。

其四，势能面持守分子本身的对称性，包括点群的对称性和对易对称性。

二、三两点特性我们在分子振动部分还会提及。

### 2.2.4 势能模型

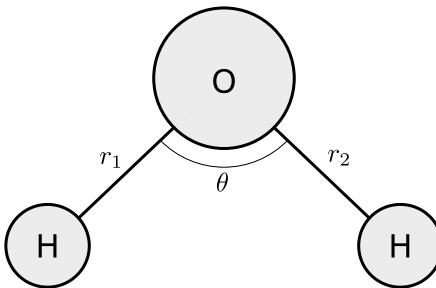
由于势能面是坐标的函数，我们可以用分析函数形式表示它，这一般被称为势能函数模型。势能函数模型可以被分为数学模型和物理模型。数学模型是指较少考虑物理的模型，而物理模型正好相反。当然这样的二元划分很难说是泾渭分明的。

以水 H<sub>2</sub>O 的势能为例。H<sub>2</sub>O 分子的势能显然可以使用三个变量的函数来表示： $r_1$ 、 $r_2$  和  $\theta$ （图 2.2）。现考虑这个势能面的性质。

一、 $r_1$  和  $r_2$  满足对易对称性。容易发现，其势能  $V$  满足

$$V(r_1, r_2, \theta) = V(r_2, r_1, \theta). \quad (2.25)$$

<sup>①</sup>即其特征值总是大于等于 0，而且在非线形分子中，一般是六个 0，对应分子的平动和转动。

图 2.2  $\text{H}_2\text{O}$  的几何构型.

二、 $\theta$  是角度，满足

$$V(r_1, r_2, \theta) = V(r_1, r_2, -\theta), \quad (2.26)$$

和

$$V(r_1, r_2, \theta) = V(r_1, r_2, 2n\pi + \theta), \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (2.27)$$

显然，上述两点均直接来源于分子的数学性质（对称性），而欠缺化学物理方面的考虑。

三、 $\text{H}_2\text{O}$  分子里有两根化学键，这两根化学键应该满足化学键的一般性质，例如键在过短的时候由于原子核电性相同，势能会急剧升高；而键在很长的时候，应该会趋向于一个定值，称为解离极限。

四、 $\text{H}_2\text{O}$  分子里有一个键角，这个键角应该满足键角的一般性质，在我们的问题中，键角的性质很大程度上和氧原子的  $sp^3$  杂化有关。

上述两点就有一定的化学物理方面的考虑了，尤其是关于电子结构的考虑。

就第一点性质，我们有多种解法：其一，我们可以总是强制  $r_1$  有关的项和  $r_2$  有关的项对称出现，例如，若势能函数中有  $r_1^{-6}$ ，则必有  $r_2^{-6}$ ；其二，我们可以总是将  $r_1$  和  $r_2$  排序，让较长者为新的  $r_1$ ；其三，我们可以利用群论构造预对称化的变量，例如我们将  $r_1$ 、 $r_2$  变为  $r_1 + r_2$  和  $r_1 - r_2$ ，且不允许后者的奇函数作为一项出现在势能的表达式中。

就第二点性质，我们可以简单地采用  $\cos \theta$  作为自变量。

第三点和第四点就需要更多物理的方法。例如对键长而言，我们可以采用 Morse 函数来表示。或者如果我们不考虑键的完全解离<sup>①</sup>，采用弹簧势也是可以

<sup>①</sup>这里我们已经考虑到后面动力学演化和统计物理。

接受的，这也是分子力学中常见的策略。

上述策略在不同的势能函数模型中有不同的侧重和考虑。在更多原子、更高维度的势能模型中，这些策略当然远比这里的例子复杂。例如，PIP-NN<sup>[25,26]</sup> 及 FI-NN<sup>[27]</sup> 较多考虑分子的对称性质，一般被归类于数学模型。Morse 势能则显然可以被归类于物理模型。再次重申，数学模型和物理模型的分类并非泾渭分明的。读者在看到图 2.2 后<sup>①</sup>，很难不先入为主地认为这三个变量  $r_1$ 、 $r_2$  和  $\theta$  是天经地义的。事实上，数学告诉我们，如果我们定义两氢原子之间的距离为  $r_3$ ，我们也可以使用  $(r_1, r_2, r_3)$  来唯一确定分子的构型。因此即便是在  $(r_1, r_2, \theta)$  坐标下的数学模型，已经包含了相当的物理观念。而最近流行的 Deep Potential 模型中<sup>[28]</sup>，虽然其内核也是神经网络这个目前看起来是“黑箱子”的模型<sup>②</sup>，它已经蕴含了物理中的原子相互作用局域化的思想。而 EANN 则包含了更多物理的思考<sup>[29]</sup>。更加物理的模型，例如 Morse 长程势能模型（Morse/Long-Range, MLR）模型<sup>[30]</sup> 中直接包含了对原子长程极限、短程极限的物理表达，但其中的  $\beta$  函数也引入了纯数学的多项式展开以提升模型本身的灵活性和准确性。而我们的 mdMLR 模型（见下文）则一方面结合了 MLR 的物理，另一方面藉刚体分子的转动对称性引入对称性匹配的多项式作为基函数，准确地表示了多原子分子间的相互作用。我们可以展望，势能模型在未来还会继续沿着数学和物理两者结合的路线发展下去。

## 2.3 分子光谱学基础

光谱学（Spectroscopy）是人们联系理论和实验最重要的工具之一。和其他工具的不同之处在于，光谱学总是可以和分子运动的能级联动起来，从而光谱学可以被认为是一种微观的实验手段，同时又是一种动态的实验手段。这和其他表征物质宏观性质，探讨统计平均结果的表征方法有很大的差别。因此，光谱学是研究分子动力学的利器。当然，光谱学和统计力学依然是分不开的，我们会在后面的介绍中看到这一点。

本文工作中有很大一部分讨论光谱学。本节粗浅地介绍分子光谱学的基础知识，以供读者参阅。

---

<sup>①</sup> 尤其是有化学背景的读者。

<sup>②</sup> 可解释的人工智能目前还在研发中，但目前还没有十分令人满意的结论。

### 2.3.1 光的基本属性

光谱 (Spectrum) 是指光强度随频率的变化。如果我们把这个概念扩展到分子的表征或分子性质的研究上，分子光谱是一般是指分子同光的相互作用的程度随频率的变化。光又称电磁波，是电场和磁场随时间和空间的变化。在经典力学下，单色光所对应的电场可以表示成一个余弦函数

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_0), \quad (2.28)$$

其中， $\mathbf{r}$  为空间坐标， $\mathbf{k}$  为波矢， $\omega$  为角频率（或圆频率）， $t$  为时间， $\phi_0$  为初始相位。为简单起见，我们略去空间项  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ ，因为我们后文要介绍的分子光谱往往采取了光的波长  $\lambda$  远大于分子尺度的近似。上述物理量有如下之关系

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T, \quad \lambda\nu = c, \quad (2.29)$$

其中  $T$  为周期， $\nu$  为频率，单位是赫兹 (Hertz, Hz)。而上式中  $c$  为光速。我们规定了真空中光速  $c_0 \equiv 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ 。注意不同介质中光速有所不同，但光的频率保持不变。因此，波长随介质改变而改变，我们很容易可以定义真空中波长  $\lambda_0$ 。

历史上，人们难以测量红外光的频率，转而测量其波长。因此，我们定义波数  $\tilde{\nu} = \lambda_0^{-1}$ ，即单位长度内的真空中波长个数。同样由于历史原因，最常见的波长单位并非公制单位的  $\text{m}^{-1}$ ，而是  $\text{cm}^{-1}$ 。容易发现，波数和频率成正比。由光量子的基本定律，光量子所带能量为

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad (2.30)$$

式中， $h$  为 Planck 常数， $\hbar = h/2\pi$  为约化 Planck 常数。这里为了叙述方便，直接引用热力学温标的新定义，即

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = k_B \times 1 \text{ K}, \quad (2.31)$$

其中，Boltzmann 常量  $k_B$  被定义为  $1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 。很显然，波数单位  $\text{cm}^{-1}$ 、频率单位 Hz、能量单位 J、eV、 $E_h$ 、温度单位 K，均可被用于衡量能量。

为求简明，本文将跟随业界传统加以混用（包括单位和物理量），而不作过多解释。感兴趣的读者可以访问作者的网站 <https://www.zhaiyusci.net/unitconvert/>，其中提供了量子化学、光谱学和统计力学领域常见单位的转换。

光可以按照其频率成为  $\gamma$  射线、X 射线、紫外线、可见光、红外光、微波辐射、无线电波。不同频率的光和物质相互作用，就会对应不同种类的光谱。例如，红外光（Infrared, IR）（波长介乎 760 nm 与 1 mm 之间）与物质相互作用，对应了物质的红外光谱，往往对应着分子的振动。

光的另一个基本属性是其偏振（polarization）。光是一种横波，其电场的振动方向和光传播方向总是正交的。最简单的情形是线偏振（linear polarization），即光所对应的电场方向总是不变。我们不妨假定光的偏振是沿着  $z$  轴方向的。其他类型的偏振，例如圆偏振（spherical polarization），在手性问题上有重要的应用，但超出了本文的研究范围。

### 2.3.2 光和分子相互作用

我们当然可以采用量子光学来理解光和分子的相互作用，但对于我们接下来的话题，采用一个半经典的模型就足够了。在这个半经典模型中，光被（经典地）理解为随时间变化的电场（见上一小节），而分子的运动则采用量子力学来处理。并且，我们假定这个电场并不强，以至于我们可以采用微扰理论来处理。

分子的运动状态可以由 TISE 的解得来

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle. \quad (2.32)$$

我们采取两态模型<sup>①</sup>，因此，两个态的状态函数为

$$\begin{aligned} |\Psi_0(t)\rangle &= |\psi_0\rangle \exp(-iE_0t/\hbar) = |\psi_0\rangle \exp(-i\omega_0 t), \\ |\Psi_1(t)\rangle &= |\psi_1\rangle \exp(-iE_1t/\hbar) = |\psi_1\rangle \exp(-i\omega_1 t). \end{aligned} \quad (2.33)$$

注意到我们加入了含时的相位  $\exp(-i\omega_n t)$ 。

---

<sup>①</sup>当然我们可以采用更多态的模型，然而这会导致更高阶的微扰和更复杂的数学推导。

现在我们考虑入射的光对应的电场（式 2.28）所带来的扰动，标记为  $\hat{H}'$

$$\begin{aligned}\hat{H}'(t) &= -\sum_{\mathbf{r}} q_{\mathbf{r}} \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} \\ &= -\mathbf{E}(t) \cdot \sum_{\mathbf{r}} q_{\mathbf{r}} \mathbf{r} \\ &= -\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}.\end{aligned}\quad (2.34)$$

上式中， $\mathbf{r}$  是分子内的粒子坐标，而  $q_{\mathbf{r}}$  为该粒子所带的电荷。 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  为偶极（dipole）算符<sup>①</sup>。由于电场随时间变化，不难理解，微扰项  $\hat{H}'$  亦为时间  $t$  之函数。我们不妨假定光的偏振总是沿着  $z$  轴方向，使得上式内积简化为分子偶极  $z$  分量同电场的相互作用（并且为了简便，省略了  $z$ ）

$$\begin{aligned}\hat{H}'(t) &= -E_z(t) \hat{\mu}_z \\ &= -E_{0z} \cos(\omega t) \hat{\mu}_z \\ &= -\hat{\mu} E \cos(\omega t).\end{aligned}\quad (2.35)$$

现考虑分子自身 Hamiltonian 和微扰项共同作用的结果。在光照射下，分子体系的含时 Schrödinger 方程（Time-Dependent Schrödinger Equation, TDSE）为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = (\hat{H} + \hat{H}'(t)) |\Psi\rangle. \quad (2.36)$$

我们采用孤立分子的两态（式 2.33）作为基（basis），则式 2.36 的解可以写作

$$\begin{aligned}|\Psi(t)\rangle &= a_0(t) |\psi_0\rangle \exp(-iE_0 t/\hbar) + a_1(t) |\psi_1\rangle \exp(-iE_1 t/\hbar) \\ &= a_0 |\psi_0\rangle \exp(-i\omega_0 t) + a_1 |\psi_1\rangle \exp(-i\omega_1 t),\end{aligned}\quad (2.37)$$

式中的  $a_0(t)$  同  $a_1(t)$  皆为随时间变化的系数。将这个拟设代入式 2.36，有

$$\begin{aligned}&i\hbar(\dot{a}_0 |\psi_0\rangle \exp(-i\omega_0 t) + \dot{a}_1 |\psi_1\rangle \exp(-i\omega_1 t)) \\ &= \hat{H}' a_0 |\psi_0\rangle \exp(-i\omega_0 t) + \hat{H}' a_1 |\psi_1\rangle \exp(-i\omega_1 t).\end{aligned}\quad (2.38)$$

此中符号上的点意为对时间求导， $\dot{a} \equiv da/dt$ 。

---

<sup>①</sup>这里我们采用了 IUPAC 的定义，偶极方向由负电一端指向正电一端。有一些旧文献采用了相反的定义。

将上式左乘基，可以得到

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\dot{a}_0 &= a_0 \langle \psi_0 | \hat{H}' | \psi_0 \rangle + a_1 \langle \psi_0 | \hat{H}' | \psi_1 \rangle \exp(-\mathrm{i}\omega_{10}t), \\ \mathrm{i}\hbar\dot{a}_1 &= a_0 \langle \psi_1 | \hat{H}' | \psi_0 \rangle \exp(\mathrm{i}\omega_{10}t) + a_1 \langle \psi_1 | \hat{H}' | \psi_1 \rangle.\end{aligned}\quad (2.39)$$

式中  $\omega_{10} = \omega_1 - \omega_0$ . 注意我们总有  $\langle \psi |$  和  $|\psi \rangle$  的对称性相同，而微扰项是  $z$  方向的矢量，它具有空间反对称性. 故上式简化为

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\dot{a}_0 &= -a_1\mu_{01}E \exp(-\mathrm{i}\omega_{10}t) \cos(\omega t), \\ \mathrm{i}\hbar\dot{a}_1 &= -a_0\mu_{01}E \exp(\mathrm{i}\omega_{10}t) \cos(\omega t).\end{aligned}\quad (2.40)$$

式中  $\mu_{01} = \langle \psi_0 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle$  为跃迁偶极矩 (transition dipole moment). 我们定义 Rabi 频率

$$\omega_R = \frac{\mu_{01}E}{\hbar}, \quad (2.41)$$

它正比于体系在两态之间往复的频率. 我们将余弦函数转化为指数式 (Euler 公式)，得到

$$\begin{aligned}\dot{a}_0 &= \frac{\mathrm{i}a_1\omega_R (\exp\{-\mathrm{i}(\omega_{10} - \omega)t\} + \exp\{-\mathrm{i}(\omega_{10} + \omega)t\})}{2}, \\ \dot{a}_1 &= \frac{\mathrm{i}a_0\omega_R (\exp\{\mathrm{i}(\omega_{10} - \omega)t\} + \exp\{\mathrm{i}(\omega_{10} + \omega)t\})}{2}.\end{aligned}\quad (2.42)$$

我们考虑光的频率  $\omega$  和分子的能级差  $\omega_{10}$  相近的情况. 此时，上式中指数上做差的项是低频项，而求和的项是高频项. 我们略去高频项，有

$$\begin{aligned}\dot{a}_0 &= \frac{\mathrm{i}\omega_R \exp\{\mathrm{i}\Delta.t\}a_1}{2}, \\ \dot{a}_1 &= \frac{\mathrm{i}\omega_R \exp\{-\mathrm{i}\Delta.t\}a_0}{2}.\end{aligned}\quad (2.43)$$

式中， $\Delta = \omega - \omega_{10}$ . 这是一个微分方程组. 取初始边界条件  $a_0(0) = 1$  及  $a_1(0) = 0$ ，有

$$\begin{aligned}a_0(t) &= \left( \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - \mathrm{i}\left(\frac{\Delta}{\Omega}\right) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right) e^{\mathrm{i}\Delta.t/2}, \\ a_1(t) &= \mathrm{i}\left(\frac{\omega_R}{\Omega}\right) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) e^{-\mathrm{i}\Delta.t/2}.\end{aligned}\quad (2.44)$$

其中,  $\Omega = ((\omega_R)^2 + \Delta^2)^{1/2}$ . 这里我们先考虑最简单的情况, 即光子的能量和分子的能量相等的情况<sup>①</sup>. 在这种情况下,

$$\begin{aligned} |a_1|^2 &= \sin^2\left(\frac{\omega_R t}{2}\right), \\ |a_0|^2 &= 1 - \sin^2\left(\frac{\omega_R t}{2}\right) = \cos^2\left(\frac{\omega_R t}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.45)$$

我们已经看到, 在光的电场强度一定的情况下, 体系处于激发态的几率和跃迁偶极矩有关. 而当  $\Delta \neq 0$  时, 容易看到,  $|a_1|^2$  的最大值迅速衰减, 即体系不会有很大的几率处于激发态. 即理论告诉我们, 光谱会在  $\omega_{10}$  处出现一个尖锐的峰.

诚然, Rabi 频率以及相关的 Rabi 振荡在量子光学<sup>[31]</sup>、量子计算<sup>[32]</sup>、自旋共振谱(核磁共振、电子自旋共振)等领域十分重要, 然而对于大部分的化学研究, 尤其是在本文所重点研究的分子振动光谱领域, 该概念并没有被作为重点研究对象<sup>②</sup>. 上面的推导在本文的意义也仅仅是为了导出跃迁偶极矩这个概念. 为求简便, 我们直接给出弱场条件下的情况. 此时, Einstein  $B_{1 \leftarrow 0}$  系数(吸收辐射激发)可以写作

$$B_{1 \leftarrow 0} = \frac{1}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \mu_{10}^2 = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2} \mu_{10}^2. \quad (2.46)$$

而光谱吸收截面可以写为

$$\sigma_{10}(\nu) = \frac{2\pi^2 \mu_{10}^2}{3\varepsilon_0 h c} \nu g(\nu - \nu_{10}). \quad (2.47)$$

式中  $g$  是谱线形状函数. 吸收光谱的强度和上述量呈负指数关系.

本节小结, 我们如果要从理论上预测光谱, 需要搞清楚两个物理量: 能级与偶极. 在本文中, 这两个方面都有所讨论.

---

<sup>①</sup>即共振.

<sup>②</sup>部分原因是分子的碰撞等弛豫现象抑制了 Rabi 振荡<sup>[33]</sup>; 另一部分原因是实验上的光谱是长时间的统计结果, 且化学家更关注化学物质本身的动力学. 感兴趣的读者可以自行参考相关文献.

## 2.4 分子振动及其光谱

广义的分子振动是指分子内部自由度的变化，而狭义的分子振动多指其中的往复变化，例如伸缩（stretching）、弯曲（bending）、摇摆（rocking）等。分子的振动对应的光谱通常落在红外波段。在前文我们已经讨论过光谱学的基本原理，我们下面把结论具体地应用于分子振动问题上，即，分子振动的能级是怎样的？其跃迁偶极又是如何的？

### 2.4.1 微观（或者单分子）观点下的分子振动光谱

在 § 2.2 中我们已经介绍了势能面的微观解释和原子核与电子运动的分离。现在我们采取 BO 近似，并沿用前文的符号（但我们也知道  $\chi_{kt}$  的意义是核运动的波函数，所以直接写成右矢的形式），把整体的波函数写为

$$|t\rangle = |k\rangle \otimes |kt\rangle. \quad (2.48)$$

现我们用光谱学的理论（§ 2.3.2），考虑跃迁偶极。由于我们此处考虑振动光谱，因此始态和末态都在同一个电子态上，我们不妨让他们都在基态 ( $|0\rangle$ ) 上，则跃迁偶极为

$$\begin{aligned} \mu_{tt'} &= \langle 0t' | \langle 0 | \hat{\mu} | 0 \rangle | 0t \rangle \\ &= \langle 0t' | \mu_0(\mathbf{R}) | 0t \rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

在上式中，我们先把电子坐标进行了积分，得到了  $\mu_0(\mathbf{R})$ 。这个量被定义为偶极矩面（dipole moment surface, DMS）<sup>①</sup>。需要指出，偶极矩面所谓的偶极矩和分子间相互作用理论中的偶极矩实际上是一致的，因为实际上从 § 2.3.2 中容易看出，光谱学里的偶极矩也是从分子和电场的交互作用得来的<sup>②</sup>。

<sup>①</sup>偶极矩面也是一个和核运动紧密联系的概念，其微观解释和势能面也有非唯一性，不过我们在这部分已经毅然选择了 BO 近似，就不再仔细区分理论之间的差异了。另外，从实验数据直接来的偶极矩面真的很罕见。目前，分子偶极矩面是理论计算主导的研究领域。

<sup>②</sup>值得指出的是，在一般的分子间相互作用经典中<sup>[34,35]</sup>，偶极矩的导出并不需要从 BO 近似来，而是直接静态地（statically）从分子的电荷分布得来，因此分子偶极之间的相互作用被归类于静电相互作用（electrostatic interaction）。

### 2.4.1.1 分子平动、转动与振动的分离

我们已经在上一节讨论过分子的势能. 现如果我们可以写出其动能, 则整体的 Hamiltonian 则容易写出.

我们先从经典力学的角度讨论动量的写法. 考虑分子中的原子  $n$ , 其体系固定坐标 (body-fixed frame, BF) 为  $\mathbf{r}_n$ <sup>①</sup>. BF 本身有其在空间固定坐标 (space-fixed frame, SF)<sup>②</sup>里的平动坐标  $\mathbf{R}$ , 以及对应的角速度  $\boldsymbol{\omega}$ .

原子  $n$  在 SF 中的速度可以写为

$$\dot{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n + \dot{\mathbf{r}}_n. \quad (2.50)$$

分子整体的动能  $T$  就可以写作<sup>[36]</sup>

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_n m_n (\dot{\mathbf{R}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n + \dot{\mathbf{r}}_n)^2 \\ &= \dot{\mathbf{R}}^2 \sum_n m_n + \sum_n m_n (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n)^2 + \sum_n m_n \dot{\mathbf{r}}_n^2 \\ &\quad + 2\dot{\mathbf{R}} \cdot \sum_n m_n \dot{\mathbf{r}}_n + 2\dot{\mathbf{R}} \times \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_n m_n \mathbf{r}_n + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_n m_n \mathbf{r}_n \times \dot{\mathbf{r}}_n. \end{aligned} \quad (2.51)$$

现我们考虑 BF 的意涵. 平动即质心位置的变化; 而转动则需要指定一个参考构型. 我们不妨用平衡构型  $\mathbf{a}_n$  作为参考, 则  $\mathbf{r}_n = \mathbf{a}_n + \boldsymbol{\varrho}_n$ ,  $\boldsymbol{\varrho}_n$  是原子坐标相对平衡构型的变化量. BF 跟随分子的平动和转动, 因此其平动动量和转动角动量都应为 0 (Eckart 条件<sup>[37]</sup>)

$$\sum_n m_n \dot{\mathbf{r}}_n = 0 \text{ 且 } \sum_n m_n \mathbf{a}_n \times \dot{\mathbf{r}}_n = 0. \quad (2.52)$$

利用上式整理整体动能的表达式

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{\mathbf{R}}^2 \sum_n m_n + \sum_n m_n (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n)^2 + \sum_n m_n \dot{\mathbf{r}}_n^2 \\ &\quad + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_n m_n \boldsymbol{\varrho}_n \times \dot{\mathbf{r}}_n. \end{aligned} \quad (2.53)$$

---

<sup>①</sup>所谓的体系固定坐标, 就是坐标轴跟着分子的平动转动一起平动转动的坐标.

<sup>②</sup>所谓空间固定坐标, 也被称为实验室坐标系, 可以理解为绝对的空间 (在非相对论框架下).

我们容易识别出上式中的整体平动项  $\dot{\mathbf{R}}^2 \sum_n m_n$ , 整体转动项  $\sum_n m_n (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n)^2$ , 以及振动项  $\sum_n m_n \dot{\mathbf{r}}_n^2$ . 唯有  $2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_n m_n \boldsymbol{\varrho}_n \times \dot{\mathbf{r}}_n$  的含义模糊. 我们将该项定义为振动-转动耦合 (vibration-rotation coupling). 在精度要求不高的情况下, 该项可忽略.

#### 2.4.1.2 经典力学框架下的简谐振动

上一小节仅对分子的三种运动形式做了简单的分析. 我们并没有一个具体的方案去构造分子内振动的坐标, 即上一小节中的  $\mathbf{r}$ .

如何具体定义这个  $3N - 6$  维空间实际上方案很多. 最简单的方案是 Cartesian 坐标下的简谐振动. 我们注意到最简单的振动形式是简谐振动, 如我们可以将分子的振动也简化成简谐振动, 就可以利用经典力学或量子力学里关于简谐振动的知识来解决分子振动的问题.

一维的简谐振动的势能为坐标的二次函数. 这对应着振子受力与平衡位置距离成正比. 因此, 如果振动的坐标为  $Q$ , 振子的质量为  $m$ , 则体系的 Hamiltonian 为

$$H = \frac{m\dot{Q}^2}{2} + \frac{1}{2}kQ^2. \quad (2.54)$$

多维振子可以定义为若干相互独立的一维振子所组成的集合, 其 Hamiltonian 可以写为

$$H = \sum_d \frac{m_d \dot{Q}_d^2}{2} + \sum_d \frac{1}{2} k_d Q_d^2. \quad (2.55)$$

由于  $m_d$  总和  $Q_d$  对应, 我们可以把它们合并, 即采用质量权重坐标. 我们使用波浪符 ( $\sim$ ) 来标记“质量权重”

$$\tilde{Q}_d = \sqrt{m_d} Q_d. \quad (2.56)$$

我们可以把 Hamiltonian 转化为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_d \frac{\dot{\tilde{Q}}_d^2}{2} + \sum_d \frac{1}{2} \frac{k_d}{m_d} \tilde{Q}_d^2 \\ &= \sum_d \frac{\dot{\tilde{Q}}_d^2}{2} + \sum_d \frac{1}{2} \omega_d^2 \tilde{Q}_d^2 \\ &= \frac{1}{2} \dot{\tilde{\mathbf{Q}}}^\top \cdot \tilde{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}}^\top \cdot \text{diag}(\boldsymbol{\omega}^2) \cdot \tilde{\mathbf{Q}}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

其中  $\omega_d$  是对应第  $d$  个振动的角频率. 式 2.57 是简洁的, 它不显含不同振子的质量, 注意到我们已经把求和式转换为矢量式.

分子的振动需要进行一步近似才能和上式相似. 我们将分子中原子的 Cartesian 坐标记为  $\mathbf{x}$ , 我们约定其顺序为

$$\mathbf{x} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)^\top. \quad (2.58)$$

跟随上面的方法, 我们可以采用质量权重的坐标

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}} = & (\sqrt{m_1}x_1, \sqrt{m_1}y_1, \sqrt{m_1}z_1, \\ & \sqrt{m_2}x_2, \sqrt{m_2}y_2, \sqrt{m_2}z_2, \\ & \dots, \\ & \sqrt{m_N}x_N, \sqrt{m_N}y_N, \sqrt{m_N}z_N)^\top. \end{aligned} \quad (2.59)$$

在后文中, 为求简洁, 这样的变换不再显式提及.

一般地, 我们可以将势能写成  $\tilde{\mathbf{x}}$  的函数<sup>①</sup>,  $V = V(\tilde{\mathbf{x}})$ . 我们将分子的势能在其平衡构型  $\tilde{\mathbf{x}}_e$  附近截断到 Taylor 展开的二阶, 则其势能为

$$\frac{1}{2}\Delta\tilde{\mathbf{x}}^\top \tilde{\mathcal{H}} \Delta\tilde{\mathbf{x}}, \quad (2.60)$$

其中  $\Delta\tilde{\mathbf{x}} = \tilde{\mathbf{x}} - \tilde{\mathbf{x}}_e$ . 这个式子很容易在 Cartesian 坐标下写出 (全  $3N$  维). 其中,  $\tilde{\mathcal{H}}$  为分子的质量权重的 *Hessian* 矩阵. 很容易想到, 如果将其进行么正变换, 使其对角化,

$$\text{diag}(\boldsymbol{\omega}^2) = \tilde{\boldsymbol{\Xi}}^\top \tilde{\mathcal{H}} \tilde{\boldsymbol{\Xi}}, \quad (2.61)$$

则对应的

$$\tilde{\mathbf{Q}} = \tilde{\boldsymbol{\Xi}}^\top \Delta\tilde{\mathbf{x}} \quad (2.62)$$

为简谐振动坐标. 组成  $\tilde{\boldsymbol{\Xi}}$  的列向量  $\{\tilde{\boldsymbol{\xi}}_i\}$  则对应了简谐振动模式在 Cartesian 坐标下的向量表示. 如此, 我们就可以得到和式 2.57 一样的势能. 而由于是么正变换, 动能依然保持原来简洁的形式.

我们来检讨一下上面的理论. 首先, 上面的理论得出的  $\{\tilde{\boldsymbol{\xi}}_i\}$  是一组正交归

---

<sup>①</sup>当然有冗余.

一的矢量。一般的情况，这些矢量的非零元素遍布所有维度（除去一些高对称性的情况）。这些矢量的物理含义是在空间中对应振动模式原子的运动方向。也就是说，简谐振动是线性的、离域的，（几乎）遍布整个分子的。其二，通过上面的理论，分子的各个自由度之间的耦合的二次项被消除了，因此，分子的振动被抽象成多个孤立谐振子的集合，这对于一个理论来说非常重要，因为这代表着谐振子近似为研究者带来了分子振动的基本物理图景，在后面的理论发展中会发现，我们实际上有一族理论是建立在对这个物理图像的修正上的。其三，上面的理论直接描述了完整的  $3N$  个自由度。因此必有 6 个 0 频率，分别对应平动和转动。

实际计算中，为避免数值误差，往往先将平动和转动分离出去。我们已经知道  $N$  原子分子的全部运动应由  $3N$  个变量描写。或者，它们对应一个  $3N$  维的线性空间。这个线性空间的一个（平凡的）表示是

$$\text{diag} \underbrace{(1, 1, \dots, 1)}_{3N}. \quad (2.63)$$

矩阵的每一列代表一个自由度。同样，我们容易写出对应的三个平动自由度和三个转动自由度的坐标。其中平动为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.64)$$

同样，每个列向量代表一个自由度。每一行对应这每一个原子的  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 。这样第一列代表所有原子一齐向  $x$  方向运动，依此类推。转动稍显复杂，考虑分子整体角速度在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的分量，不妨假定为 1，则转动对应的矢量即可通过

向量积法则求出

$$\begin{pmatrix} 0 & z_1 & -y_1 \\ -z_1 & 0 & x_1 \\ y_1 & -x_1 & 0 \\ 0 & z_2 & -y_2 \\ -z_2 & 0 & x_2 \\ y_2 & -x_2 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ y_N & -x_N & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.65)$$

式中,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  是参考构型的 Cartesian 坐标. 容易证明, 上述六个矢量是相互正交的, 为书写简便, 没有进行归一化. 现我们可以采用投影的方法, 例如 Schmidt 正交化方法, 把平动和转动投影出去. 这样, 我们会得到一个  $3N - 6$  维的线性空间, 用于描述分子内的振动. 使用这个子空间, 我们可以得到一个  $3N - 6$  阶的矩阵, 从而达到我们的目的.

我们回顾上一节关于从头算势能面的理论. 基于一个从头算势能面, 可以容易地利用本节的理论计算分子的振动频率. 简谐振动的理论已经被写入几乎所有主流量子化学软件中. 并且, 人们习惯使用振动频率来讨论分子的关键几何构型, 例如常常用“有且仅有一个虚频”来描述过渡态的特征. 简谐振动也是本文关于分子振动理论的基础. 我们将在简谐振动坐标为基础获得理论上准确的分子红外光谱.

#### 2.4.1.3 量子谐振子

上一小节处理分子振动的方法还是经典力学. 如果采用量子力学去处理真实分子 (或者其抽象多维谐振子) 则分子的每一个振动自由度的能量都会离散化.

一维谐振子的量子力学运动方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}^2} + \frac{1}{2} \omega^2 \tilde{Q}^2 \right] \psi = E \psi. \quad (2.66)$$

其解为

$$\psi_i(x) = \frac{1}{\sqrt{2^i i!}} \left( \frac{\omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{\omega \tilde{Q}^2}{2\hbar}} H_i \left( \sqrt{\frac{\omega}{\hbar}} \tilde{Q} \right), \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (2.67)$$

式中,  $H_n(z)$  是为物理学者的 Hermite 多项式<sup>①</sup>

$$H_n(z) = (-1)^n \exp(z^2) \frac{d^n}{dz^n} \exp(-z^2). \quad (2.68)$$

对应能量为

$$E_i = \hbar\omega(i + \frac{1}{2}). \quad (2.69)$$

上述结果可以集中表现为图 2.3.

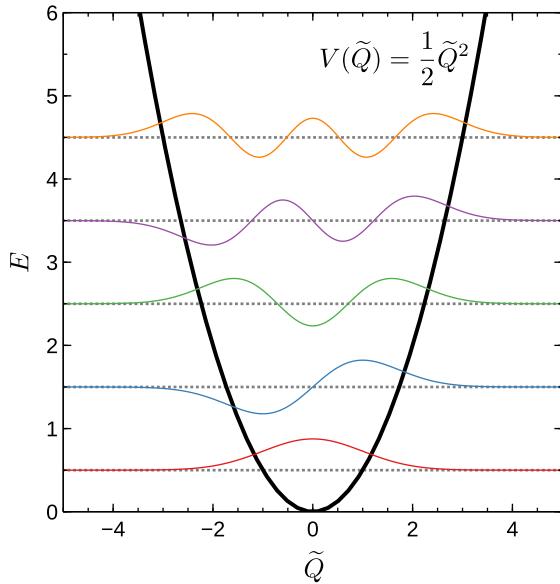


图 2.3 一维量子谐振子的图形化表示.

显然, 如果采取谐振子近似, 分子是无法解离的, 因为拉长到无穷的化学键对应的势能必然为无穷. 而且, 量子谐振子近似给出的能级的间隔 (对应光谱, 见 § 2.3.2) 相等. 这和光谱学实验明显不符, 因为谐振子近似下的分子显然不能给出实验上的热带 (hot band). 所谓热带, 就是在体系温度升高时, 从激发态到激发态的跃迁所导致的光谱吸收. 谐振子近似会使热带和基频 (fundamental frequency, 即从基态到第一激发态的跃迁) 的光谱峰位置完全一致. 然而, 就基频而言, 往往谐振子近似的表现还不错.

谐振子模型预测基频还不错的另一个重要原因是因为经验标度因子 (empirical

---

<sup>①</sup>另外还有概率论者的 Hermite 多项式

$$He_n(x) = 2^{-\frac{n}{2}} H_n \left( \frac{x}{\sqrt{2}} \right).$$

scaling factor). 島内武彦就此方法进行了大量先驱工作<sup>[38]</sup>. 这一方法的原理如下：如果我们使用量子化学方法结合量子谐振子近似获得了理论的基频  $\omega_c$ , 而同样的分子利用实验得到的基频是  $\omega_o$ , 那么, 我们就可以写出以下的标度公式

$$\omega_o = f\omega_c. \quad (2.70)$$

如果我们可以找到一个普适的  $f$ , 那么从数值上, 理论给出的基频就是令人满意的. 这个理论方法是如此的简单易行, 加之島内等人做了大量的数据整理, 已经形成了一套针对不同理论方法和不同基组的标度因子, 例如, 美国国家标准技术所在他们的网页上提供了这个表格 <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>, 以至目前这个方法是最为流行的获取理论预测振动频率的手段.

显然, 这个方法有它的混沌之处. 它试图用一个因子同时解决两个问题：其一是量子化学计算方法的误差, 其二是谐振子近似带来的误差. 因此, 这个标度因子实际上有其不确定度<sup>[39]</sup>. 当然, 这个模型在数值计算上的成功是不可磨灭的. 然而本文并不采用这个方法, 并且本文试图严格地分清这两个方面, 即势能面的误差和动力学模型的误差.

利用前文经典力学的结论, 即谐振子之间相互独立, 一维量子谐振子的结论可以很容易地推广到多维的情况. 多维量子谐振子的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_d \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_d^2} + \frac{1}{2} \sum_d \omega_d^2 \tilde{Q}_d^2. \quad (2.71)$$

多维量子谐振子的能量为多个一维量子谐振子之和, 而波函数为它们的直积. 我们会在后面的章节直接使用这个结论.

#### 2.4.1.4 线性偶极近似

与量子谐振子常常搭配使用的是线性偶极近似. 顾名思义, 在这个近似中, 分子的偶极矩被在平衡位置 Taylor 展开到线性项. 故近似的偶极矩为

$$\boldsymbol{\mu}(\tilde{\boldsymbol{Q}}) = \boldsymbol{\mu}(\tilde{\boldsymbol{Q}}_e) + \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \tilde{\boldsymbol{Q}}} \cdot \Delta \tilde{\boldsymbol{Q}}. \quad (2.72)$$

利用前文光谱学基础的结论 (式 2.47), 在不考虑谱线形状的条件下, 一般

地,  $i$ 、 $f$  两个振动态之间的吸收截面与跃迁矩的平方成正比

$$\sigma_{fi} \propto |\langle f | \mu | i \rangle|^2, \quad (2.73)$$

如果我们采取线性偶极近似, 容易得到, 跃迁矩为

$$\langle f | \mu | i \rangle = \langle f | \frac{\partial \mu}{\partial \tilde{Q}} \cdot \Delta \tilde{Q} | i \rangle = \frac{\partial \mu}{\partial \tilde{Q}} \cdot \langle f | \Delta \tilde{Q} | i \rangle. \quad (2.74)$$

而  $\langle f | \Delta \tilde{Q} | i \rangle$  的值可以积分得到. 在谐振子近似下, 仅当满足  $|f - i| = 1$  时, 该项不为 0<sup>[40]</sup>. 因此, 光谱的强度和偶极的导数发生了联系. 而且, 我们得到了一条近似的跃迁选律 (selection rule). 如果读者对这个近似不满意, 当然可以全局地计算分子的偶极矩面. 然而, 如何计算分子的偶极矩有一些特别的技巧. 本文会对利用从头算方法来计算化学体系偶极进行讨论.

#### 2.4.1.5 非谐性

如果我们坚持用上面的简谐近似作为基本图像, 然后在其之上加校正的话, 我们自然有了非谐性 (anharmonicity). 我们定义“非谐性”为“真实情况和简谐振子近似的差别”. 非谐性主要包括两部分. 其一, 是一个振子的势能本身不符合简谐振子近似的二次函数的情况; 其二, 则是振子与振子之间的相互作用.

我们首先分析第一点, 即势能不符合二次函数的情况. 考虑一维的势能 (或者在这种情况下, 势能曲线, potential energy curve, PEC) 的 Taylor 展开 (在平衡构型  $\tilde{Q}_e$  处):

$$\begin{aligned} V(\tilde{Q}) &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} \left. \frac{d^p V}{d \tilde{Q}^p} \right|_{\tilde{Q}_e} \Delta \tilde{Q}^p \\ &= \frac{1}{2} \left. \frac{d^2}{d V^2} \right|_{\tilde{Q}_e} \Delta \tilde{Q}^2 + \underbrace{\left. \frac{1}{6} \frac{d^3 V}{d \tilde{Q}^3} \right|_{\tilde{Q}_e} \Delta \tilde{Q}^3 + \left. \frac{1}{24} \frac{d^4 V}{d \tilde{Q}^4} \right|_{\tilde{Q}_e} \Delta \tilde{Q}^4}_{\text{非谐性}} + \dots \end{aligned} \quad (2.75)$$

式中,  $\Delta \tilde{Q} = \tilde{Q} - \tilde{Q}_e$ . 注意, 上述展开仅保证了在  $\tilde{Q}_e$  处的各阶导数和原函数相等, 并不保证函数全局可以使用多项式来表示.

双原子分子是研究一维势能很好的模型. 我们以著名的 Morse 势能模型为

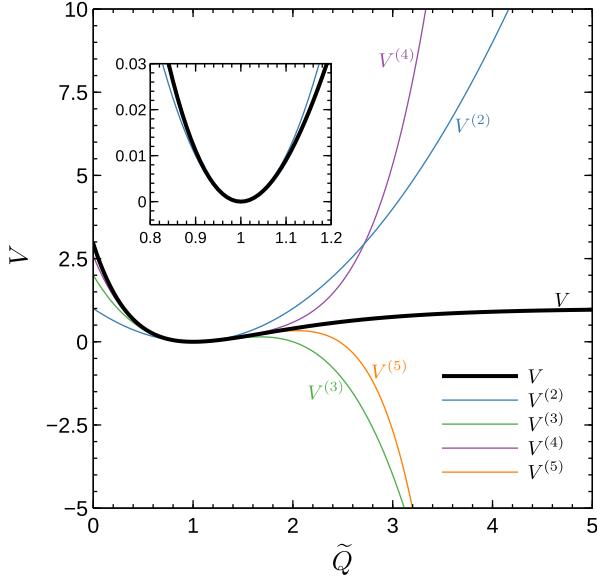


图 2.4 Morse 势能模型及其 Taylor 展开.

例来直观理解一下上述问题. 图 2.4 中绘制了 Morse 势能模型

$$V(\tilde{Q}) = D_e(1 - \exp\{-a(\tilde{Q} - \tilde{Q}_e)\})^2. \quad (2.76)$$

参数  $D_e$ 、 $a$  和  $\tilde{Q}_e$  均取 1 以方便绘图. 函数  $V^{(p)}$  为 Taylor 展开到第  $p$  阶导数项. 可以看到, Taylor 展开在  $\tilde{Q}_e$  的邻域快速收敛 (嵌入的小图), 但是在远离  $\tilde{Q}_e$  时发散. 显然, 无节制地使用 Taylor 展开来表示真实势能是不智的. 然而, 我们注意到 3 阶及以上的项在平衡位置附近是有意义的. 在图 2.4 中的小图里, 我们可以清楚地看到, 在平衡位置附近, 3 阶以上的展开已经基本和 Morse 势的原本结果重合. 这提示我们在低激发态, 使用更高阶次的 Taylor 展开对谐振子近似进行修正应该可以得到较好的结果 [41,42].

上面的论述当然对多维势能面也成立, 使用 Taylor 展开, 一个  $D$  维势能面可以被写为

$$V(\tilde{Q}_1, \dots, \tilde{Q}_D) = \sum_{p_1=0}^{\infty} \dots \sum_{p_D=0}^{\infty} \frac{\Delta \tilde{Q}_1^{p_1} \dots \Delta \tilde{Q}_D^{p_D}}{p_1! \dots p_D!} \left. \frac{\partial^{p_1+\dots+p_D} V}{\partial x_1^{p_1} \dots \partial x_D^{p_D}} \right|_{\tilde{Q}_{1e}, \dots, \tilde{Q}_{De}}. \quad (2.77)$$

相比一维的情况, 多维势能面在平衡位置的 Taylor 展开会出现诸如  $\tilde{Q}_i^2 \tilde{Q}_j$  ( $i \neq j$ ) 的项, 这些项体现了振动模式之间的相互耦合. 如同我们在一维势能处的分析一样, 多维势能的 Taylor 展开同样仅在平衡位置附近有效.

我们接下来对振动模式之间的耦合做一个说明。除使用 Taylor 展开，我们尚有另一种方式展开多维的势能

$$V(\tilde{Q}_1, \dots, \tilde{Q}_d) = V_e + \sum_i V_i + \sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{i < j < k} V_{ijk} + \sum_{i < j < k < \ell} V_{ijkl} + \dots \quad (2.78)$$

上式的左边依然是准确的势能函数形式，而右侧则是“多模式（multimode）展开”<sup>[43-45]</sup>。 $V_e$  即是平衡位置的势能，而  $V_i$  是各个振动模式一维（有效）势能， $V_{ij}$  则是两个振动模式间的耦合， $V_{ijk}$  是三个振动模式之间的耦合，但是要除去在  $V_{ij}$ 、 $V_{ik}$ 、 $V_{jk}$  中已经涵盖的部分，依此类推。乍看之下，式 2.77 和式 2.78 是一样的，因为式 2.77 里也有类似的耦合项，因此很容易把式 2.77 写成式 2.78。然而这两者有着本质的区别：式 2.78 如果写到最后一项  $V_{1,2,\dots,D}$ ，实际上完整地、无误差地再现了准确的势能面，而 Taylor 展开是无法完成这一点的。事实上，多模式展开中包含了一定的物理思想，即振动模式之间的全部耦合是以少数模式之间的低阶耦合作为主导的<sup>[46]</sup>，因此，可以在前几个求和处截断。

上面的分析讨论了考虑非谐性时常用的模型，是基于简谐振动近似理解真实振动的方法。具体应用上面的展开进行理论化学计算已经成为了现实。但是这些方法更可以被称作理解非谐性的“心法”：为完整的理解非谐性，我们需要理解真实分子的真实光谱。这需要解分子振动的 Schrödinger 方程。当然，关键还是在于写出分子振动的 Hamiltonian。

#### 2.4.1.6 Watson Hamiltonian

基于简谐振动坐标，Watson 给出了分子振动-转动<sup>①</sup> 的 Hamiltonian<sup>[47,48]</sup>

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_d \hat{P}_d^2 - \frac{1}{8} \hbar^2 \mu_{\alpha\alpha} + V. \quad (2.79)$$

其中， $\hat{J}_\alpha$  是分子在  $\alpha$  方向 ( $\alpha = x, y, z$ ) 的角动量算符。显然，一个“不转”的分子对应  $\hat{J}_\alpha = 0$ ，也就是

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta + \frac{1}{2} \sum_d \hat{P}_d^2 - \frac{1}{8} \hbar^2 \mu_{\alpha\alpha} + V. \quad (2.80)$$

---

<sup>①</sup>前文已经在经典力学下说明过振动转动不可分离。

我们对式中各项作简要说明： $\hat{\tilde{P}}_d$  是坐标  $\tilde{Q}_d$  的共轭动量算符

$$\hat{\tilde{P}}_d = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \tilde{Q}_d}, \quad (2.81)$$

$\hat{\pi}_\alpha$  是所谓的振动角动量

$$\hat{\pi}_\alpha = \sum_{de} \zeta_{de}^\alpha \hat{Q}_d \hat{P}_e, \quad (2.82)$$

其中， $\zeta_{de}^\alpha$  是 Coriolis 耦合系数

$$\zeta_{de}^\alpha = -\zeta_{ed}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i \xi_{\beta i, d} \xi_{\gamma i, e}, \quad (2.83)$$

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  是 Levi-Civita 符号， $\hat{\mu}_{\alpha\beta}$  是广义转动惯量的逆矩阵的元素

$$\hat{\mu}_{\alpha\beta} = (I'^{-1})_{\alpha\beta}. \quad (2.84)$$

其中，

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{def} \zeta_{df}^\alpha \zeta_{ef}^\beta \tilde{Q}_d \tilde{Q}_e \quad (2.85)$$

$I_{\alpha\beta}$  是通常意义上的转动惯量

$$I_{\alpha\beta} = \sum_n m_n \alpha_n \beta_n. \quad (2.86)$$

上面的 Watson Hamiltonian 可以做进一步的简化：如果我们把上式中凡是在名称中带有转动意味的项删除，我们可以得到

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_d \hat{\tilde{P}}_d^2 + V(\tilde{Q}_1, \dots, \tilde{Q}_D). \quad (2.87)$$

这个形式在动能部分就和  $D$  维量子谐振子一致，而势能部分是分子准确的势能，这里面当然包含了上一小节所介绍的非谐性。这个近似已经足以给出一个小分子定性正确的光谱了<sup>[49]</sup>。此外，以上近似很大程度上简化了计算难度，采用上述近似使得矩阵更加稀疏（图 2.5）。

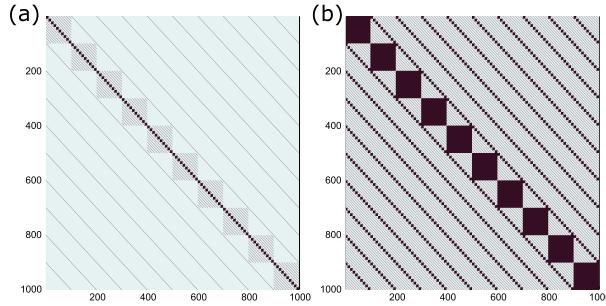


图 2.5 不同近似下水分子的纯振动 Hamiltonian 矩阵 (DVR 下). (a) 按式 2.87 构造矩阵; (b) 按式 2.80 构造矩阵.

#### 2.4.1.7 离散变量表象法 (DVR): 通论

有了 Watson Hamiltonian, 我们可以进一步解定态 Schrödinger 方程. 我们首先考虑一维的情况.

Schrödinger 方程是二阶偏微分方程, 除了一些特殊的情况, 没有解析解. 因此我们需要数值解方法. 其中, 比较重要的方法是离散变量表象法 (Discrete Variable Representation, DVR).

解定态 Schrödinger 方程的数值方法的主要思想是利用基函数来表示 Hamiltonian 和量子态. 假如我们有一组完备 (complete) 的正交归一 (orthonormal) 基  $|n^i\rangle$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ), 则定态 Schrödinger 方程

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.88)$$

可以被写成

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i \langle n^0 | \hat{H} | n^i \rangle \langle n^i | \psi \rangle = E \langle n^0 | \psi \rangle \\ \sum_i \langle n^1 | \hat{H} | n^i \rangle \langle n^i | \psi \rangle = E \langle n^1 | \psi \rangle \\ \sum_i \langle n^2 | \hat{H} | n^i \rangle \langle n^i | \psi \rangle = E \langle n^2 | \psi \rangle \\ \dots \end{array} \right. \quad (2.89)$$

或写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \langle n^0 | \hat{H} | n^0 \rangle & \langle n^0 | \hat{H} | n^1 \rangle & \langle n^0 | \hat{H} | n^2 \rangle & \dots \\ \langle n^1 | \hat{H} | n^0 \rangle & \langle n^1 | \hat{H} | n^1 \rangle & \langle n^1 | \hat{H} | n^2 \rangle & \dots \\ \langle n^2 | \hat{H} | n^0 \rangle & \langle n^2 | \hat{H} | n^1 \rangle & \langle n^2 | \hat{H} | n^2 \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \langle n^0 | \psi \rangle \\ \langle n^1 | \psi \rangle \\ \langle n^2 | \psi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \langle n^0 | \psi \rangle \\ \langle n^1 | \psi \rangle \\ \langle n^2 | \psi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (2.90)$$

我们当然不能把上述矩阵无限制地写下去，因为计算机的内存是有限的<sup>①</sup>。因此我们需要对基函数做一个截断，例如取最重要的若干个基函数。这就引入了基组截断近似。我们把这种表象叫做变分基表象（Variational Basis Representation, VBR）。

如果 Hamilton 矩阵是一个小矩阵，例如  $1000 \times 1000$  的矩阵，那么解这个本征值问题本身并不是一件难事<sup>②</sup>。难点在于如何生成 Hamilton 矩阵。

我们将 Hamilton 算符写为

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \quad (2.91)$$

其中第一项包含动能和一部分势能；第二项包含剩下的势能。第一项的形式是固定的，其对应的矩阵元比较容易得到<sup>③</sup>。而第二项则需要进行数值积分

$$\langle n^j | \hat{V} | n^i \rangle = \int_{\infty} d\tilde{Q} \phi_j^\dagger(\tilde{Q}) V(\tilde{Q}) \phi_i(\tilde{Q}), \quad (2.92)$$

以上  $\phi_i$ 、 $\phi_j$  是基函数在坐标表象上的表示，或称波函数；剑标  $(\dagger)$  表示共轭复量。在 § 2.2 里我们介绍了势能面。如果我们采取 BO 近似，并且实时地 (on-the-fly) 计算上式中的势能，这就意味着我们需要反反复复地求解电子的 Schrödinger 方程。即便我们采用解析势能函数模型，一个高精度的势能模型的运算相比动能的运算依旧是昂贵的。

式 2.92 的积分运算成本极高。如果我们有办法找到一种方法可以避免这样的积分，则可以大大加速运算。严格意义上说，如果我们的基是坐标算符的本

<sup>①</sup>当然科学家的生命也是有限的。

<sup>②</sup>在一台 Intel® Xeon® CPU E5-2690 v4 @ 2.60 GHz 的核心的计算机上，采用 Julia 1.7.1 语言内建 LinearAlgebra 标准库直接对角化这样一个双精度浮点型的对称稠密矩阵仅需要  $\sim 0.3\text{s}$ ,  $\sim 16\text{ MiB}$  的额外内存。

<sup>③</sup>即便是最坏的情况，无法写出动能的解析形式，至少动能项形式固定，因此可以一劳永逸地计算出（数值上）精确的解并制表，供以后反复使用。

征函数，那么它必然是势能算符的本征函数。坐标函数的本征函数是 Dirac 的  $\delta$  函数，即

$$\hat{\tilde{Q}}\delta(\tilde{Q} - \tilde{Q}') = \tilde{Q}'\cdot\delta(\tilde{Q} - \tilde{Q}'). \quad (2.93)$$

则势能积分的矩阵元可以简化为“对角”的<sup>①</sup>。如若采取这样的方法，虽然式 2.92 的积分变得容易完成，但基函数的数目变为无穷多个，而且无法写出一个矩阵让我们对角化。但是上述思路的确有其可取之处。

如若我们放弃严格意义上坐标算符的本征函数做基函数，转而专注于式 2.93，同时我们要求基函数的数目是有限个，则我们希望有一个坐标的离散变量，以至于

$$\langle \tilde{Q}^j | V(\tilde{Q}) | \tilde{Q}^i \rangle \approx \delta_{ij} V(\tilde{Q}^i), \quad (2.94)$$

则  $|\tilde{Q}^i\rangle$  ( $i$  是编号) 可以构成一个离散变量表象 (Discrete Variable Representation, DVR)。

#### 2.4.1.8 基于 Gaussian 积分规则的 DVR：“标准” DVR

我们如何构造一个 DVR？我们考虑用正交多项式来构造，这样可以利用多项式所对应的 Gaussian 积分来构造 DVR<sup>[50]</sup>。所谓的正交多项式，是指两两之间乘积在区间  $(a, b)$  上，在权重  $\omega(x)$  下的积分（或不同测度下的内积）满足

$$\langle C_i, C_j \rangle = \int_a^b \omega(x) C_i(x) C_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (2.95)$$

的一组多项式  $C_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ )。不同空间、不同权重对应不同的正交多项式，也就对应不同的 Gaussian 积分。Gaussian 积分指对区间  $(a, b)$  上的加权积分可以转变为一系列格点上函数值和权重乘积的加和，即

$$\int_a^b f(x) \omega(x) dx = \sum_{\alpha=0}^n \omega_\alpha f(x_\alpha). \quad (2.96)$$

上式对次数小于等于  $2n + 1$  的多项式  $f(x)$  成立，其中  $\omega_\alpha$  是求和时的权重<sup>②</sup>， $x_\alpha$  是  $n + 1$  阶  $\omega$  正交多项式的根。

我们容易利用一组正交多项式构造一组在坐标空间正交归一的基（使用前

<sup>①</sup>这里对角之所以打引号，正是因为这里是连续谱，并不像离散谱那样可以写成有限阶的矩阵。但是习惯上还是把连续谱下的算符表示称为矩阵，并且有相应的对角矩阵。<sup>[7]</sup>

<sup>②</sup>这和  $\omega(x)$  不同。

$N$  个)

$$\phi_i(x) = \sqrt{\omega(x)} C_i(x), \quad (2.97)$$

这构成了所谓的有限基表象 (Finite Basis Representation, FBR). 在此表象下, 势能矩阵元可以写为<sup>①</sup>

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_j \rangle &= \int_a^b \phi_i(x) V(x) \phi_j(x) dx \\ &\approx \sum_{\alpha=1}^N \frac{\omega_\alpha}{\omega(x_\alpha)} \phi_i(x_\alpha) \phi_j(x_\alpha) V(x_\alpha). \end{aligned} \quad (2.98)$$

这里我们引入了一个新的近似, 即在势能积分时不求绝对的准确, 而是采用 Gaussian 求积的精度.

我们注意到, 坐标算符本身是一个一次单项式. 根据上面的介绍, 在 FBR 下可以准确地用 Gaussian 积分公式获得坐标矩阵的矩阵元. 在 FBR 下, 坐标矩阵的矩阵元可以写为

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{x} | \phi_j \rangle &= \int_a^b \phi_i(x) x \phi_j(x) dx \\ &= \sum_{\alpha=1}^N \frac{\omega_\alpha}{\omega(x_\alpha)} \phi_i(x_\alpha) \phi_j(x_\alpha) x_\alpha. \end{aligned} \quad (2.99)$$

我们构建元素为如下公式的矩阵

$$T_{\alpha i} = \sqrt{\frac{\omega_\alpha}{\omega(x_\alpha)}} \phi_i(x_\alpha), \quad (2.100)$$

则式 2.99 和如下的矩阵式等价

$$\mathbf{x}^{\text{FBR}} = \mathbf{T}^\top \cdot \text{diag}(\{x_1, x_2, \dots, x_\alpha, \dots, x_N\}) \cdot \mathbf{T}. \quad (2.101)$$

把上式反过来, 就可以发现 FBR 下的坐标矩阵可以由  $\mathbf{T}$  对角化, 且这样的矩阵本征值是  $N$  阶多项式的根  $\{x_1, x_2, \dots, x_\alpha, \dots, x_N\}$ ; 而本征函数是一个局域函数. 上述本征值常被称为 DVR 格点, 而对应的本征函数是 DVR 的基.

以 Hermite 多项式为例. 在图 2.6 中, 5 点的 Hermite DVR 对应的本征值

---

<sup>①</sup>这里本文直接使用了  $x$  作为变量来讨论, 因为通常我们使用固定的积分区间的积分规则. 实际使用时和  $\tilde{Q}$  差一个简单的线性映射, 需注意.

和本征函数都被绘制在一起。这里我们当然要讨论一下“局域”的意义，因为这些基函数并不似 Dirac  $\delta$  函数一般局域；也不像正态分布函数（Gaussian 函数）或 Slater 函数那样局域。在图中可以容易看出每一个 DVR 格点（青色点）处都有 4 条基函数的曲线穿过，即这些基函数的值均为零；唯有一个基函数取非零值，对应该点的局域函数。反过来说，一个局域基函数在所有 DVR 格点上取的值在且仅在它所对应的格点处有非零取值。这就是我们这里“局域”的含义。需要指出，上述性质不仅在 Hermite DVR 成立，在其他正交多项式对应的 DVR 也同样成立。

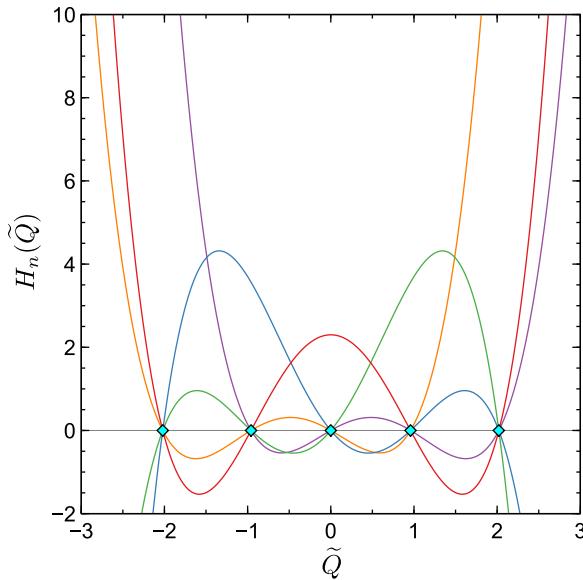


图 2.6 5 点 Hermite 离散变量表象 (DVR)。图中，青色点代表 DVR 格点的位置；而其他线表示对应的“局域”函数。

在上述推导下，由于在 DVR 下坐标矩阵已经对角化，那么势能自然可以取式 2.94 的近似。由于我们采用了正交多项式来构建 DVR，容易看出这里 DVR 和 FBR 完全等价，两者仅差一幺正变换。然而，这种情况下的式 2.94 的计算终归是近似。势能由于包含高次项，基函数对势能的积分当然是可能不可靠的。但考虑到 DVR 和 FBR 的等价关系，容易理解，增加 DVR 格点的数目，等价于增加 FBR 积分格点数目与基函数个数，因此可以系统地提高计算精度。

#### 2.4.1.9 “通用” DVR: sinc DVR

采用正交多项式的 Gaussian 来构造 DVR 并非唯一的方法。Colbert 和 Miller 提出了一种所谓的“通用”(universal) 的 DVR 方案，是建立在 Fourier

级数的基础上的<sup>[51]</sup>. 如果是有限范围内, Fourier 展开其实和 Chebyshev 多项式是等价的. 我们此处介绍无限范围内的 sinc DVR. sinc DVR 的基函数是 sinc 函数. sinc 函数是典型的局域函数. DVR 格点是均匀的, 相邻两点之间的间隔是  $\Delta\tilde{Q}$ . 其图像见图 2.7. 容易发现, sinc 函数的中心点正对应 DVR 格点, 且同一格点处仅有一个函数取非零值, 这和上述 Hermite DVR 一样. sinc 函数定义为

$$\text{sinc}(x) = \lim_{x \rightarrow x} \frac{\sin(\pi x)}{\pi x}. \quad (2.102)$$

可以看出, sinc 函数整体都出于函数  $|1/x|$  的包络之中 (图中红色阴影). 不同的 sinc DVR 基函数之间就是简单的平移关系 (蓝色线). 顺便指出, sinc 函数对应  $\delta$  函数的 Fourier 展开, 故其展现了一个一般印象中的“局域性质”, 即在一个格点处集中, 而其他位置迅速衰减.

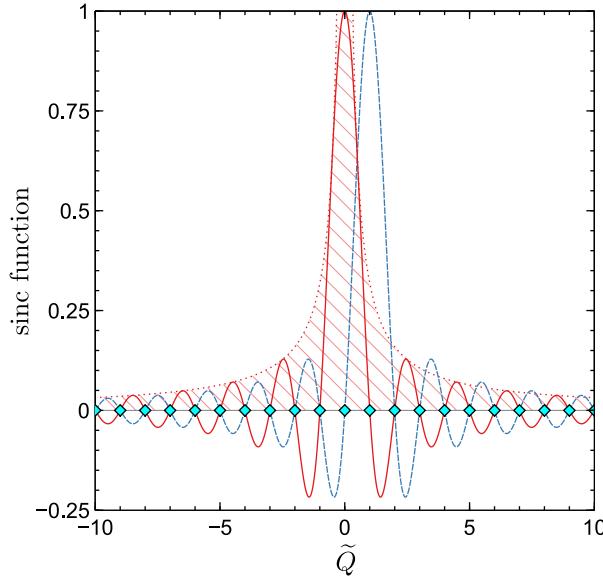


图 2.7 sinc DVR 的局域性.

此时, 动能矩阵元可以写作

$$T_{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2(-1)^{\alpha-\beta}}{2\Delta\tilde{Q}^2} \times \begin{cases} \frac{\pi^2}{3} & (\alpha = \beta) \\ \frac{2}{(\alpha - \beta)^2} & (\alpha \neq \beta) \end{cases}, \quad (2.103)$$

显然, 动能矩阵元仅和格点之间的距离有关. 而势能依然是对角的. sinc DVR 是给  $(-\infty, +\infty)$  设计的, 因此格点数目也是无穷的. 实际使用中, 可以将势能

过高的点删除. sinc DVR 在公式的简洁程度上远胜其他的 DVR 方案, 因此大受欢迎.

最近, Littlejohn 等人再一次重构了 DVR 的理论<sup>[52]</sup>. 他们指出, 在相空间中, 每一个能级对应了一个圈, 每一个 DVR 格点都代表了一个条带. 例如, 在 sinc DVR 中, 在确定的  $\Delta \tilde{Q}$  下, 每一个格点都对应一个面积为  $2\pi\hbar$  的带, 被称为 Planck 胞 (图 2.8). 很明显,  $\Delta \tilde{Q}$  越小, 动量方向上覆盖的范围就越大. 可以证明, 如果我们可以在经典力学意义上使用 DVR 对应的条带覆盖所需的能级, 则继续扩大覆盖的范围, 精度会指数增加. 据此, 我们可以预估适用于我们想求解的能态的具体 DVR 方案.

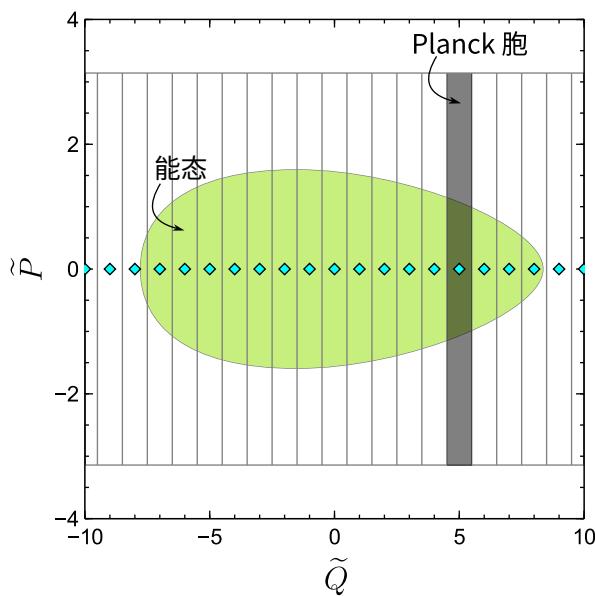


图 2.8 相空间中的 DVR.

#### 2.4.1.10 势能优化的 DVR (PODVR)

在之前的推导里, 数学上可以证明 “标准” DVR 严格地和采用了对应 Gaussian 积分方案的 FBR 等价. 我们在此回顾式 2.101. 事实上, 如果我们放宽上面的限制, 而是直接对角化 FBR 下的坐标矩阵, 我们依然可以得到一个 DVR, 只是这两者之间不再通过 Gaussian 积分关联在一起.

特别地, 对于一个一维的振动问题, 如果我们直接将上文中的 FBR 设定为这个振子的定态波函数, 我们就可以用这组波函数来构造坐标矩阵, 然后对角化这个坐标矩阵得到一个 DVR. 这种 DVR 被称作势能优化的 DVR (Potential Optimized DVR, PODVR)<sup>[53]</sup>. 构造 PODVR 的完整流程为

1. 选定一种初始(primitive)的 DVR, 我们称之为 P 表象, 构造 Hamiltonian 矩阵  $\mathbf{H}^P$ . 此时的 DVR 不需要系统本身的信息, 例如可以用 sinc DVR.
2. 对角化  $\mathbf{H}^P$ , 获得在 P 表象下的本征矢  $\psi_i^P$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ).
3. 选取本征矢中能量最低的  $N^{PO}$  个, 即  $\psi_0^P, \psi_1^P, \psi_2^P, \dots, \psi_{N^{PO}-1}^P$ , 它们构成了新表象势能优化的 FBR (POFBR) 的基函数.
4. POFBR 下的坐标矩阵元为  $\tilde{Q}_{ij}^{POFBR} = \langle \psi_i^P | \hat{Q} | \psi_j^P \rangle = \psi_i^{P\dagger} \cdot \tilde{\mathbf{Q}}^P \cdot \psi_j^P$ . 注意到 P 表象也是 DVR, 因此坐标矩阵是对角的, 上述计算不难完成.
5. 对角化矩阵  $\tilde{\mathbf{Q}}^{POFBR}$ ,

$$\tilde{\mathbf{Q}}^{PODVR} = \Psi^{PODVR} \cdot \tilde{\mathbf{Q}}^{POFBR} \cdot \Psi^{PODVR\top}, \quad (2.104)$$

可以得到 PODVR 下格点  $\tilde{Q}_\alpha^{PODVR}$  ( $\alpha = 0, 1, 2, \dots, N^{PO} - 1$ ).

6. 注意到 POFBR 下的 Hamiltonian 矩阵是对角的. 容易发现, 上述对角化  $\tilde{\mathbf{Q}}^{POFBR}$  的幺正变换的逆变换对角化 PODVR 下的 Hamiltonian 矩阵, 定态在 PODVR 下可以用构成  $\Psi^{PODVR}$  的列向量  $\psi_i^{PODVR}$  表示.

读者一定会问: 上面的解法颇有“骑马找马”的意味, 亦有“先射箭后画靶”的嫌疑. 如果在上面的第 2 步已经在 P 表象中获得了 Hamiltonian 的本征值和本征矢, 为什么还要倒来倒去, 就为了获得一个新的表象吗? PODVR 的意义是什么?

首先, 如果我们在上述步骤 1 中的 Hamiltonian 并不完全准确, 例如我们使用了一种近似的势能, 而这一势能相比准确的势能是及其容易求解的(例如近似的势能采用模型势, 而准确势能由高精度量子化学计算提供), PODVR 提供了一个简便的途径用以减小基函数的数目; 其二, PODVR 为多维问题的求解提供了基础, 详见下一节.

#### 2.4.1.11 多维振动问题的 DVR

如果我们接受式 2.87, 或者按照 DVR 部分的论述, 将部分势能放入  $\hat{H}^{(0)}$  中, 则在 D 维问题中,

$$\hat{H} = \sum_d \hat{H}_d^{(0)}(\tilde{Q}_d, \tilde{P}_d) + \hat{V}(\tilde{\mathbf{Q}}). \quad (2.105)$$

那么高维的 DVR 容易通过直积的基函数来构造. 我们令  $D$  维直积基函数

$$|\boldsymbol{\alpha}\rangle = |\alpha_1\rangle |\alpha_2\rangle \cdots |\alpha_D\rangle. \quad (2.106)$$

用这样的基, 容易写出上面的 Hamiltonian 的矩阵元, 我们不妨逐项来写.  $\hat{H}_d^{(0)}$  的矩阵元是

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\alpha} | \hat{H}_d^{(0)} | \boldsymbol{\beta} \rangle &= \langle \alpha_D | \cdots \langle \alpha_2 | \langle \alpha_1 | \hat{H}_d^{(0)} | \beta_1 \rangle | \beta_2 \rangle \cdots | \beta_D \rangle \\ &= \langle \alpha_d | \hat{H}_d^{(0)} | \beta_d \rangle \\ &\quad \times \langle \alpha_D | \cdots \langle \alpha_{d-1} | \langle \alpha_{d+1} | \cdots \langle \alpha_1 | \beta_1 \rangle \cdots | \beta_{d-1} \rangle | \beta_{d+1} \rangle \cdots | \beta_D \rangle \quad (2.107) \\ &= \langle \alpha_d | \hat{H}_d^{(0)} | \beta_d \rangle \delta_{\alpha_1 \beta_1} \delta_{\alpha_{d-1} \beta_{d-1}} \delta_{\alpha_{d+1} \beta_{d+1}} \delta_{\alpha_D \beta_D} \\ &= \langle \alpha_d | \hat{H}_d^{(0)} | \beta_d \rangle \delta_{\alpha \beta}^{d \notin}. \end{aligned}$$

上式中,  $\delta_{\alpha \beta}^{d \notin}$  的意涵就是除了  $d$  维其他维度的指标是否完全一致. 而势能项为

$$\langle \boldsymbol{\alpha} | \hat{V} | \boldsymbol{\beta} \rangle = V(\boldsymbol{\alpha}) \delta_{\alpha \beta}. \quad (2.108)$$

把上述不同维度矩阵都加起来容易获得总的 Hamiltonian, 其中  $V$  依然时对角的. 显然, 最终总的 Hamiltonian 矩阵会是一个稀疏矩阵 (图 2.5(a)).

对于非直积的情况, 例如完整的 Watson Hamiltonian, 则会出现不同维度之间的耦合项. 容易想到, 这样的项会有因子  $\delta_{\alpha \beta}^{de \notin}$ , 即  $d, e$  两个维度均不在  $\delta$  里考虑. 显然, 如果是一个真实的高维问题, 这依然会得到一个稀疏矩阵 (图 2.5(b)) (虽然相比图 2.5(a) 不那么稀疏). 具体的数学公式这里不再推演.

这一小节我们从单分子的角度构建了基于简谐振动坐标的分子振动理论. 这些理论, 尤其是其中的 Watson Hamiltonian, 在动力学的意义上是严格的. 然而在实际操作中, 由于这些理论是架构在简谐振动坐标上的, 在处理大振幅运动、高振动激发态等方面遇到了或多或少的问题. 也就是说, 这些理论在处理实际大分子的运动时是不足的. 进一步地, 我们可以发展基于局域振动坐标或是非直线坐标的理论. 由于本文后续的研究主要是集中在小体系 (在环境中) 的非谐振动问题, 上述基于简谐振动坐标的理论已经足够, 更多的基于单分子的分子振动理论在本文中将不作详细介绍.

### 2.4.2 统计力学视角下的分子光谱学

在 § 2.3.2 里，我们使用了两态模型来推演了分子光谱的基本原理。但是那里的模型局限于存在两态。在这一小节，我们将继续用两态模型来探讨如何使用统计力学得到分子光谱。本来这一节可以放在光谱学的部分介绍，但考虑到这种观点主要用于分子振动光谱或振动解析的电子光谱的研究中，同时为了和前一小节单分子理论进行对照，将相关内容安排在这里也是一个较好的选择。

我们依然采用两态模型。但是此时我们并非只存在两态，而是仅考虑两两之间的关系。因此，我们可以将上文中的两态模型对所有态求和。然而，上文中为了简便而没有考虑谱线的形状，因此直接考虑了单色光和分子能级差恰好吻合的方法。而这里我们必须考虑谱线形状。利用含时微扰理论（Fermi 黄金规则），我们重新写出两能级之间跃迁的几率，

$$P_{i \leftarrow f}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 [\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega)]. \quad (2.109)$$

可以看出，上式和式 2.42 颇为相似<sup>①</sup>。将上式对所有态求和，并且乘以能级间的能量差，就可以得到光能量损失的速度

$$-\dot{E}_{\text{rad}}(\omega) = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} (\rho_i - \rho_f) |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (2.110)$$

其中， $\boldsymbol{\varepsilon}$  是电场的方向， $\rho_i$  和  $\rho_f$  是态出现的几率。我们假定原来系统处于统计力学上的平衡状态，即满足 Maxwellian 分布律。又因为式子里  $\delta$  函数的存在，我们总有  $\omega = \omega_{fi}$ ，故

$$-\dot{E}_{\text{rad}} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \omega \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (2.111)$$

据此，我们定义谱线形状为

$$I(\omega) = 3 \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (2.112)$$

---

<sup>①</sup>其实在前面的理论中我们几乎证明了 Fermi 黄金规则在含时微扰下的情况，但是就本文来说没有太大的必要真的去证明它。

引入 Dirac  $\delta$  函数的 Fourier 变换

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt, \quad (2.113)$$

带入上式，则有

$$I(\omega) = \frac{3}{2\pi} \rho_i \sum_{i,f} \langle i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | f \rangle \cdot \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ i \left[ \frac{(E_f - E_i)}{\hbar} - \omega \right] t \right\} \quad (2.114)$$

我们将态随时间的变化显式地加回去

$$\langle f | \exp(iE_f t/\hbar) = \langle f | \exp(i\hat{H}_0 t/\hbar), \quad (2.115)$$

注意到上式实际上是 *Schrödinger* 绘景里的表述，即态随时间改变；我们将其转换为 *Heisenberg* 绘景，即物理量（算符）随时间变化，也就是说

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \exp(i\hat{H}_0 t/\hbar) \boldsymbol{\mu} \exp(-i\hat{H}_0 t/\hbar), \quad (2.116)$$

容易得到

$$I(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_i \rho_i \langle i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}(t) | i \rangle \quad (2.117)$$

注意到对  $i$  态的求和，仅仅是系综平均而已，因此可以直接用一对尖括号  $\langle \rangle$  来表示，同时把  $\boldsymbol{\varepsilon}$  平均掉，则有

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle. \quad (2.118)$$

通过以上推导我们得到结论：体系的光谱和体系的偶极矩自相关函数（auto correlation function） $\langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle$  的 Fourier 变化联系在一起。容易发现，在这个理论里面我们没有引入什么特别的近似，只有两态模型算是一个，然而这个近似在前文已然出现，并且在单分子理论中，表现不错。实践表明，在统计力学理论中，该模型也可以得到不错的结论。所以我们的研究重点就会落到如何得到偶极矩的自相关函数上。在最广泛的实践中，人们会采用经典分子动力学来得到上述函数。假定我们已经获得了一条动力学轨迹  $\mathbf{Q}(t)$ ，我们容易把轨迹中

的每一步的偶极矩计算出来

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \sum_n q_n \mathbf{Q}_n - \int_{\Omega} d\mathbf{x} \rho_e(\mathbf{x}; \mathbf{Q}) \mathbf{x}, \quad (2.119)$$

其中等式右侧第一项是对核求和，而第二项是对电子密度积分。这当然是从头算分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 的观点。如果我们采用分子力场的观点，则是

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \sum_n q_n \mathbf{Q}_n. \quad (2.120)$$

这里的  $q_n$  就不再是原子核的电荷，而是分子力场里对应原子的净电荷。通过这两种方式，我们都可以直接算出相关函数

$$\langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(n\tau) \rangle = \frac{1}{B} \sum_{b=0}^{B-1} \boldsymbol{\mu}(b\ell\tau) \cdot \boldsymbol{\mu}((b\ell + n)\tau), \quad (2.121)$$

式中， $\tau$  是动力学演化的时间步长， $\ell$  是进行系统平均所间隔的步数。

不过不管用什么方法，上述实践的问题在于，本节的理论完全是量子统计力学得到的，而动力学演化却使用了经典力学<sup>①</sup>。而单分子的光谱学理论已经清楚地告诉我们需要采用量子力学才可以描述光谱。事实上，采用经典力学得到光谱的方法从某种意义上来说实际上是巧合<sup>[54]</sup>。一个解决方案当然是进行全局的量子动力学演化。然而囿于计算成本，这基本上是不可能完成的任务。因此在下文中，我们将发展经典和量子相结合的局域量子振动嵌入理论。

## 2.5 稀薄气体运动理论与 Boltzmann 方程

气体的的输运性质（包括热导率、扩散系数、热扩散系数、粘度等）是其基本属性，也是分子动力学模拟中校准力场的重要参考。要准确计算稀薄气体的输运性质，需要解 Boltzmann 方程，进而需要准确的势能函数。本节对相关理论作一简要介绍。

---

<sup>①</sup>即便使用 AIMD，在上述实践中，核运动也是经典的。

### 2.5.1 相空间：理解统计力学的基本工具

考虑一个由  $N$  个质点构成的系统，例如由  $N$  个稀有气体原子所构成的混合气体。在经典动力学下，体系的运动状态由  $6N$  个数表示，其中  $3N$  个是坐标，另外  $3N$  个是动量，分别记作  $\mathbf{q}$  和  $\mathbf{p}$ 。坐标和动量共同张成的空间就被称为相空间（phase space），里面的点称作相点（phase point）。当体系随时间演化时，表示体系状态的相点就在相空间中移动。一个系统在同一系综下可以处于无穷多个状态，对应无穷多个相点。故代表一个系综的点在相空间中是相当稠密的。我们需要了解这些点的概率密度随时间的变化，即  $f_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ 。容易知道，这个函数对全相空间的积分为 1。

我们考虑一个小空间  $v$  里面的相点概率  $P$  随时间的变化

$$\frac{dP}{dt} = \int_v \frac{\partial f_N}{\partial t} d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (2.122)$$

相点不会凭空生成或是销毁，它只会在相空间里运动。因此上面的式子可以写作通过包裹小空间  $v$  的曲面  $S$  的相点概率

$$\frac{dP}{dt} = - \int_S f_N \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dS. \quad (2.123)$$

其中  $\mathbf{u}$  是相点流的速率，而  $\mathbf{n}$  是面的法向量。上面的曲面积分方程可以用 Gauss 定理来转化为体积的积分

$$\frac{dP}{dt} = - \int_v \nabla \cdot (f_N \mathbf{u}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (2.124)$$

将上面的式 2.122 和 2.124 进行交互比对，同时我们意识到  $v$  是任意的，则必有

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \nabla \cdot (f_N \mathbf{u}) = 0. \quad (2.125)$$

上面的式子中，

$$\mathbf{u} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}), \quad (2.126)$$

而

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (f_N \mathbf{u}) &= \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_j} (f_N \dot{q}_j) + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_j} (f_N \dot{p}_j) \\ &= \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial f_N}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial f_N}{\partial p_j} \dot{p}_j \right\} + \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right\} f_N.\end{aligned}\quad (2.127)$$

可以证明，上式第二行的第二个求和为零。因此，

$$\frac{df_N}{dt} = \frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial f_N}{\partial q_j} \dot{q}_j + \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial f_N}{\partial p_j} \dot{p}_j = 0. \quad (2.128)$$

我们回顾 Hamilton 力学里关于坐标、动量、Hamiltonian 三者之间的关系

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad (2.129)$$

所以，可以得到

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial f_N}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial f_N}{\partial p_j} \right) = 0. \quad (2.130)$$

上式的求和可以写成经典 Poisson 括号

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \{f_N, H\} = 0. \quad (2.131)$$

以上就是统计力学中著名的 Liouville 方程。Liouville 方程是统计力学中最为重要的方程之一。在 Cartesian 坐标系，Liouville 方程可以写作

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} f_N + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f_N = 0. \quad (2.132)$$

式中， $\nabla_{\mathbf{r}_j}$  代表  $f_N$  对 Cartesian 坐标的梯度； $\nabla_{\mathbf{p}_j}$  代表  $f_N$  对动量的梯度； $\mathbf{F}_j$  则是第  $j$  个粒子上的力（包含外界对系统的力）。Liouville 方程也常写作

$$i \frac{\partial f_N}{\partial t} = \hat{L} f_N, \quad (2.133)$$

其中  $\hat{L}$  是 Liouville 算符,

$$\hat{L} = -i \left( \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} \right). \quad (2.134)$$

Liouville 算符的引入让 Liouville 方程貌若 Schrödinger 方程, 因此可以考虑用相似的方法处理. 例如, 我们也可以写出相空间分布函数的时间演化格式

$$f_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = e^{-i\hat{L}t} f_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}, 0). \quad (2.135)$$

如果我们可以解出 Liouville 方程, 得到解  $f_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$  后, 就容易得到物理量的期望值

$$\langle A(t) \rangle = \int A(p, q, t) f_N(p, q, t) d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (2.136)$$

### 2.5.2 约化分布函数

如同量子力学里的约化密度矩阵一样, 统计力学中的约化分布函数单独地将若干粒子的坐标和动量保留, 而积分掉其他粒子的坐标和动量. 这样就可以得到

$$\begin{aligned} & f_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n, t) \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_{n+1} \cdots d\mathbf{p}_N. \end{aligned} \quad (2.137)$$

这之后我们将省略上面的下角标  $N$ , 简单写作  $f^{(n)}(r^n, \mathbf{p}^n, t)$ . 通常只有  $f^{(1)}$  和  $f^{(2)}$  比较重要, 因此, 我们希望知道关于这两项的方程. 我们不妨对分子间相互作用势能取两体展开. 因此, 我们将 Liouville 方程里的  $\mathbf{F}_j$  表达为由于其他粒子  $i$  存在而对  $j$  粒子的力之和  $\sum_i \mathbf{F}_{ij}$  加上外力  $\mathbf{X}_j$ . 然后我们对其他粒子进行约化, 则 Liouville 方程可以写为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} f^{(n)} + \sum_{j=1}^n \mathbf{X}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)} \\ &+ \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{i,j=1}^N \int \cdots \int \mathbf{F}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_{n+1} \cdots d\mathbf{p}_N = 0. \end{aligned} \quad (2.138)$$

上式中的最后一项可以按  $i$  是否在  $n$  的范围内分为两部分

$$\sum_{i,j=1}^n \mathbf{F}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)}, \quad (2.139a)$$

$$\frac{N!}{(N-n)!} \sum_{j=1}^n \sum_{i=n+1}^N \iint \mathbf{F}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f \, d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \, d\mathbf{p}_{n+1} \dots d\mathbf{p}_N, \quad (2.139b)$$

其中，式 2.139b 可以写作

$$\sum_{j=1}^n \iint \mathbf{F}_{j,n+1} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n+1)} \, d\mathbf{r}_{n+1} \, d\mathbf{p}_{n+1}. \quad (2.140)$$

整理一下，可以得到

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_j} f^{(n)} + \sum_{j=1}^n \mathbf{X}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)} \\ & + \sum_{i,j=1}^n \mathbf{F}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n)} + \sum_{j=1}^n \iint \mathbf{F}_{j,n+1} \nabla_{\mathbf{p}_j} f^{(n+1)} \, d\mathbf{r}_{n+1} \, d\mathbf{p}_{n+1} = 0. \end{aligned} \quad (2.141)$$

这就是著名的 Bogoliubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon (BBGKY) 方程链.

### 2.5.3 稀薄气体的统计力学

在本小节中我们将要讨论稀薄气体 (dilute gas) 的性质. 所谓的稀薄气体，指的是密度很低的气体，通常可以采取如下的两个近似：(1) 稀薄气体的分子间距离很大，在绝大多数情况下，分子都处于自由运动状态；(2) 即便如此，稀薄气体的分子之间还是会相互相遇 (encounter)，即碰撞 (collision) 或散射 (scatter)<sup>①</sup>，但我们通常只需要考虑两两之间的碰撞，并且碰撞前后分子均处于自由运动状态. 另外需要补充说明一点，统计力学中的“微元”（例如  $d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt$ ）具有一个很有趣的尺度：它必须足够小，能够被称为一个微元，以便后面的微积分运算；另一方面，它又必须足够大，能够在时间和空间上足以容纳足够多次的碰撞<sup>②</sup>.

基于上述近似，我们推论：稀薄气体的宏观性质只和一阶约化的分布函数

---

<sup>①</sup>由于历史原因不同分支学科的用词不同.

<sup>②</sup>尽管这一点对于整个统计理论都适用，但是由于我们这里需要开始显式地讨论碰撞，这一点更加重要了.

有关  $f_j^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_j, t)$ . 下标  $j$  表示物种. 这个分布函数是研究稀薄气体输运性质的核心. 我们将基于这个函数来定义一些物理量. 为了简洁, 我们省略掉上角标的<sup>(1)</sup>. 同时出于传统我们不使用动量  $\mathbf{p}$ , 而是速度  $\mathbf{c}$ . 由于速度和动量仅差一个质量, 所以应该不会造成什么理解上的困难. 这样, 分布函数就可以写成  $f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t)$ . 如果我们把速度部分积分掉, 那么会得到数密度

$$n_j(\mathbf{r}, t) = \int f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t) d\mathbf{c}_j. \quad (2.142)$$

我们用上述式子来定义平均速度. 物种  $j$  的平均速度  $\bar{\mathbf{c}}_j$  为

$$\bar{\mathbf{c}}_j(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n_j} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t) \mathbf{c}_j d\mathbf{c}_j. \quad (2.143)$$

这个量实际上代表了物种  $j$  的宏观流速度. 气体整体的质量平均速度被定义为

$$\mathbf{c}(\mathbf{r}, t) = \frac{\sum_j m_j n_j \bar{\mathbf{c}}_j}{\sum_j m_j n_j} \quad (2.144)$$

上式中的分母就是质量密度  $\rho(\mathbf{r}, t)$ . 这个速度常被称为流速. 气体的动量密度可以以类似的方法定义. 本动速度  $\mathbf{C}_j$  是指分子相对于流速的速度

$$\mathbf{C}_j = \mathbf{c}_j - \mathbf{c}. \quad (2.145)$$

物种  $j$  的本动速度的平均值就是其扩散速度.

我们可以把不同的输运性质和分子的质量、动量以及动能的转移联系起来. 我们可以定义不同种类的“流”(flow). 例如, 我们可以定义动量的“流”. 在时间  $dt$  正向通过面积  $dS$  的动量流为

$$dS dt \int_+ C'_n m c f(\mathbf{C}) d\mathbf{C}, \quad (2.146)$$

同理, 反向的流为

$$dS dt \int_- (-C'_n) m c f(\mathbf{C}) d\mathbf{C}, \quad (2.147)$$

其中,  $C'_n$  是分子气体相对于  $dS$  法向  $\mathbf{n}$  的速度分量. 这样, 总体的净流量为两

者之差

$$\begin{aligned} & dS dt \left[ \int_+ C'_n m \mathbf{c} f(\mathbf{C}) d\mathbf{C} - (-C'_n) m \mathbf{c} f(\mathbf{C}) d\mathbf{C} \right] \\ &= dS dt \int C'_n m \mathbf{c} f(\mathbf{C}) d\mathbf{C} \\ &= dS dt nm \overline{C'_n \mathbf{c}}. \end{aligned} \quad (2.148)$$

我们将通量 (flux)  $nm \overline{C'_n \mathbf{c}}$  定义为压强 (pressure)  $\mathbf{p}_n$  (注意到动量与冲量之间的关系). 同时我们注意到, 尽管我们已经给定了法向量  $\mathbf{n}$ , 压强  $\mathbf{p}_n$  依然是一个矢量. 简言之, 通过面积  $dS$  的分子所携带的动量依然有垂直于  $\mathbf{n}$  的分量. 一般地, 我们可以将压强写为

$$\mathbf{p}_n = \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}, \quad (2.149)$$

可以证明, 压强张量  $\mathbf{p}$  为

$$\mathbf{p} = \rho \overline{\mathbf{C} \mathbf{C}} = \rho \begin{pmatrix} \overline{U^2} & \overline{UV} & \overline{UW} \\ \overline{VU} & \overline{V^2} & \overline{VW} \\ \overline{WU} & \overline{WV} & \overline{W^2} \end{pmatrix}, \quad (2.150)$$

其中,  $U, V, W$  是本动速度的三个分量. 这里的非对角元和粘度 (viscosity) 有关. 类似地, 我们可以推导其它类似的“流”及其相关物理量, 这里不再展开.

我们接着在稀薄气体的前提下推导有关  $f_j^{(1)}$  的方程. 同样, 我们只考虑两体之间的相互作用. 物种  $j$  的相空间中  $(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j)$  处的微元  $d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j$  中分子出现的几率则可以写作  $f_j d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j$ . 在不考虑气体中分子碰撞的前提下,  $t$  时刻处于  $(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j)$  处的分子在  $dt$  时间后会运动到  $(\mathbf{r} + \mathbf{c}_j dt, \mathbf{c}_j + (1/m_j) \mathbf{X}_j dt)$ ,  $\mathbf{X}_j$  是指外力. 由于忽略了碰撞, 故分子间的相互作用项省去. 由于所有点的运动完全一致, 上述变动对应整个相空间也都是一致的, 因此

$$f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t) = f_j \left( \mathbf{r} + \mathbf{c}_j dt, \mathbf{c}_j + \frac{\mathbf{X}_j}{m_j} dt, t + dt \right). \quad (2.151)$$

然而碰撞是客观存在的. 我们把在  $dt$  内因为  $i$  分子碰撞而“闯进”或“走失”相空间微元  $d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j$  的分子也纳入上面的方程, 其数量用  $J_{ji}^{(\pm)} d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j dt$  表示,

则上面没有碰撞的式子可以改造成

$$\begin{aligned} f_j(\mathbf{r} + \mathbf{c}_j dt, \mathbf{c}_j + m_j^{-1} \mathbf{X}_j dt, t + dt) d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j \\ = f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t) d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j + \sum_i \left( J_{ji}^{(+)} - J_{ji}^{(-)} \right) d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j dt. \end{aligned} \quad (2.152)$$

把微分式改成微商式，我们就可以有

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} + \mathbf{c}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_j + \frac{\mathbf{X}_j}{m_j} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_j} f_j = \sum_i \left( J_{ji}^{(+)} - J_{ji}^{(-)} \right). \quad (2.153)$$

读者当然会希望知道如何得到上式中的碰撞项  $J_{ji}^{(\pm)} d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j dt$ ，否则上面的式子就毫无价值。然而在介绍统计的碰撞项之前，我们最好考虑一下分子微观的碰撞。这里，我们以硬球模型为例（图 2.9）。硬球模型颇像宏观物体的碰撞。如果读者打过台球，那应该对理解这个问题有所裨益<sup>①</sup>。在硬球模型中，在两分子之间的距离超过碰撞半径  $r_m$  时，相互作用势为 0。而当两者之间距离等于  $r_m$  的一刹那，两个球就可以瞬间被弹开。这一过程包含了能量之间的传递。对于弹性碰撞，可以列出动量守恒和能量守恒式，这其中两者的初速度，或者说相对速度  $\mathbf{g}_{ij}$  是关键的物理量。当然两球之间不一定是正碰。如果原行进方向的两条直线间距离，即碰撞因子为  $b$ ，则发生碰撞后球速度会发生变化，其偏转角  $\chi$  是  $b$  的函数。

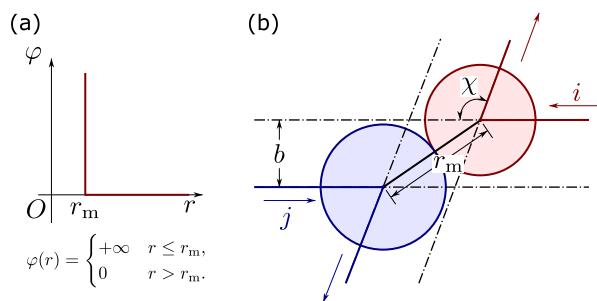


图 2.9 硬球模型。(a) 势能模型；(b) 碰撞参数。

让我们用上面的硬球模型研究相空间的分布函数  $f$ 。现固定  $j$  分子，让不同状态的  $i$  分子来碰撞它。由于在  $r_m$  外的  $i$  分子都是自由运动，因此它们沿直线行进。则在  $dt$  时间内、碰撞因子  $db$  内、相对速度为  $\mathbf{g}_{ij}$ （其模为  $g_{ij}$ ）发生碰

<sup>①</sup> 台呢和球之间最好没有摩擦力。

撞的分子在碰撞前处于一个圆柱壳层中（图 2.10）

$$2\pi f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) g_{ij} b db dt, \quad (2.154)$$

对上式积分，有

$$2\pi dt \iint f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) g_{ij} b db d\mathbf{c}_i \quad (2.155)$$

我们接下来把  $j$  分子的运动状态也考虑在内，则

$$J_{ji}^{(-)} d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j dt = 2\pi d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j dt \iint f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) g_{ij} b db d\mathbf{c}_i. \quad (2.156)$$

因此

$$J_{ji}^{(-)} = 2\pi \iint f_j f_i g_{ij} b db d\mathbf{c}_i. \quad (2.157)$$

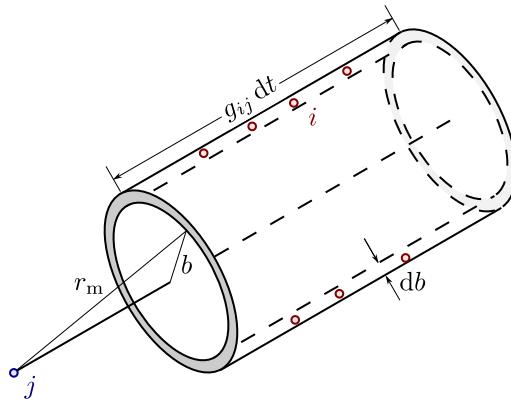


图 2.10 硬球碰撞的统计力学.

采用同样的思路，我们可以考察  $J_{ji}^{(+)}$ . 我们需要注意到  $J_{ji}^{(+)}$  和  $J_{ji}^{(-)}$  对应的微观动态学过程是一致的，仅仅是时序相反。因此我们要考虑反向碰撞。因此，在统计上，我们需要考量碰撞后处于圆柱壳层中的分子数。我们有

$$J_{ji}^{(+)} d\mathbf{r} d\mathbf{c}_j dt = 2\pi d\mathbf{r} d\mathbf{c}'_j dt \iint f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}'_i, t) f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}'_j, t) g'_{ij} b' db' d\mathbf{c}'_i. \quad (2.158)$$

我们用 ' 来区分前后。 $\mathbf{c}_i$  同  $\mathbf{c}'_i$  之间的关系由散射角  $\chi$  给出。又由 Liouville 方程，

$$d\mathbf{r} d\mathbf{c}_i d\mathbf{c}_j g_{ij} dt b db = d\mathbf{r} d\mathbf{c}'_i d\mathbf{c}'_j g'_{ij} dt b' db', \quad (2.159)$$

故

$$\begin{aligned} J_{ji}^{(+)} &= 2\pi \iint f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}'_i, t) f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}'_j, t) g_{ij} b db d\mathbf{c}_i \\ &= 2\pi \iint f'_i f'_j g_{ij} b db d\mathbf{c}_i. \end{aligned} \quad (2.160)$$

整理，得

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} + \mathbf{c}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_j + \frac{1}{m_j} \mathbf{X}_j \cdot \nabla_{\mathbf{c}_j} f_j = 2\pi \sum_i \iint (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\mathbf{c}_i. \quad (2.161)$$

这就是著名的 *Boltzmann* 方程.

上面的推导是所谓的“标准”推导，它简洁易懂且物理图像清晰. 熟悉分子间相互作用的读者一定会觉得“硬球模型”过于粗糙了. 诚然，分子间相互作用势绝不是硬球模型可以描述的，但实际上硬球模型在这里只是提供偏转角  $\chi$  的方案之一，在此模型下， $\chi$  是  $b$  的函数；对于更一般的模型， $\chi$  是  $b$  和  $g_{ij}$  的函数，并且和分子间相互作用势能有关. 硬球模型给出了一个绝对短的分子碰撞的时间尺度和分子碰撞的空间尺度. 真实的势能会给比硬球模型更复杂的分子碰撞行为，然而相比微元（回顾第 54 页的补充说明），其尺度还是足够小的. 此外，上面的推导隐含了

$$f_{ij}^{(2)}(t) = f_i^{(1)}(t) f_j^{(1)}(t). \quad (2.162)$$

但这对于真实分子碰撞而言并不是事实，这在分子之间距离足够远时才成立，而对于正在发生碰撞的分子不成立. 这个假设被称为分子混沌（molecular chaos，或者按照 Boltzmann 的说法，*Stosszahlansatz*）. 因此我们需要有一个更加严格的推导. 这样的推导可以直接从 Liouville 方程出发.

Liouville 方程描述了在相空间中的一个全维分布函数. 如果我们采取适当的近似，并把除  $j$  分子外的其他量积分掉，我们就应该可以得到 Boltzmann 方程. 对于气体  $j$ ，首先进行积分

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_j^{(1)}}{\partial t} + \frac{1}{m_j} \left( \mathbf{p}_j \cdot \frac{\partial f_j^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left( \mathbf{X}_j \cdot \frac{\partial f_j^{(1)}}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \\ = -\frac{1}{(N-1)!} \iint \left( \mathbf{F}_j \cdot \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_j} \right) d\mathbf{r}^{N-1} d\mathbf{p}^{N-1}. \end{aligned} \quad (2.163)$$

但这个方程右侧有一个高维积分。Boltzmann 方程成立的条件是气体需要是稀薄的。也就是说，我们可以忽略右侧的三体及以上相互作用，这可以得到

$$\frac{\partial f_j^{(1)}}{\partial t} + \frac{1}{m} \left( \mathbf{p}_j \cdot \frac{\partial f_j^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left( \mathbf{X}_j \cdot \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \mathbf{p}_1} \right) = - \sum_i \iint \left( \mathbf{F}_{ij} \cdot \frac{\partial f_{12}^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_j} \right) d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i. \quad (2.164)$$

现在我们考虑分子混沌问题。考虑到我们研究的是稀薄气体，式 2.162 总有机会成立。分子在稀薄气体中的两体碰撞是重要的小概率事件，而三体碰撞，也就是说类似  $i$  分子碰完  $j$  不经过自由运动立刻就碰  $k$  的情况可以忽略。如果我们假定两分子之间的距离在  $r_m$  的相互作用可以忽略，彼时式 2.162 成立。若  $t$  时刻时两分子的距离小于等于  $r_m$ ，我们假定在  $\delta t$  时刻前，两分子距离仍大于  $r_m$ 。也就是说，在  $t - \delta t$  时，满足

$$f_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}'_i, \mathbf{r}'_j; \mathbf{p}'_i, \mathbf{p}'_j, t - \delta t) = f_i^{(1)}(\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i, t - \delta t) f_j^{(1)}(\mathbf{r}'_j, \mathbf{p}'_j, t - \delta t), \quad (2.165)$$

则根据 Liouville 方程应用于这个两体问题，有

$$f_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; \mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j, t) = f_i^{(1)}(\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i, t - \delta t) f_j^{(1)}(\mathbf{r}'_j, \mathbf{p}'_j, t - \delta t). \quad (2.166)$$

我们注意到虽然真实的碰撞会持续一定的时间，但还是很快的，至少比宏观测量的时间尺度（即我们前文设定的微元）小很多。我们如果对宏观测量的时间  $\tau_0$  内的结果做平均，可以得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{f}_j^{(1)}}{\partial t} + \frac{1}{m_j} \left( \mathbf{p}_j \cdot \frac{\partial \bar{f}_j^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left( \mathbf{X}_j \cdot \frac{\partial \bar{f}_j^{(1)}}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \\ = 2\pi \sum_i \iint \left( \overline{f_i^{(1)'} f_j^{(1)'}} - \overline{f_i^{(1)} f_j^{(1)}} \right) g_{ij} b db d\mathbf{p}_j. \end{aligned} \quad (2.167)$$

除了那些表示对  $\tau_0$  平均的横线外这个式子和上文得到 Boltzmann 方程已经很像了。考虑到分布函数在宏观的时间尺度下并没有发生猛烈的变化， $\overline{f_i^{(1)} f_j^{(1)}} = \bar{f}_i^{(1)} \bar{f}_j^{(1)}$  近似成立。故上式和以“经典”推导的 Boltzmann 方程的差别仅在于用  $\bar{f}$  和  $f$  的差别。这里的时间平均可以被认为是对于分子混沌问题的校正。

Boltzmann 方程是一个积微分方程 (integrodifferential equation)。解这样

一个方程当然不是一件易事. 但对于平衡态, 我们总有  $J^{(+)} = J^{(-)}$ , 即进入微元的数目和离开微元的数目达到动态平衡. 也就是说

$$f_i f_j = f'_i f'_j, \quad (2.168)$$

这与其对数的等价

$$\ln f_i + \ln f_j = \ln f'_i + \ln f'_j. \quad (2.169)$$

上面是式子需要对所有的  $i-j$  对成立, 这就要求  $\ln f$  在碰撞前后恒定, 即所谓的细致平衡 (detailed balancing) 原理.

能够满足碰撞前后恒定的物理量有三种: 数目  $\psi^{(1)} = 1$ , 动量  $\psi^{(2)} = m\mathbf{c}$ , 以及能量  $\psi^{(3)} = \frac{1}{2}mc^2$ . 我们可以将  $\ln f$  的拟设写为这三者之线性组合

$$\ln f = \alpha^{(1)} + \boldsymbol{\alpha}^2 \cdot m\mathbf{c} - \alpha^{(3)} \cdot \frac{1}{2}mc^2. \quad (2.170)$$

注意  $f$  是标量, 因此动量  $m\mathbf{c}$  前的系数  $\boldsymbol{\alpha}^2$  为一个矢量. 接着, 我们可以通过求解数密度  $n$ 、平均速度  $\mathbf{c}_0$  以及温度  $T$  的期望获得这些系数. 略过这里的数学推导, 我们有

$$f = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mC^2}{2k_B T} \right). \quad (2.171)$$

这就是 *Maxwellian* 速度分布函数.

非平衡态的气体依然是当前统计力学研究的重点和难点. 然而, 对于其中较为简单的情形, 例如离平衡态不远的非平衡态, 我们可以使用微扰方法从平衡态出发理解气体的“输运性质”. 本文的第 6 章介绍了如何处理这个问题, 并提供了一个开箱即用的稀薄气体输运性质计算工具 PENG.



## 第 3 章 势能模型的发展： 使用多维 Morse 长程势能描述分子间相互作用势

### 3.1 引言

非键相互作用是物理化学研究中最基本的主题之一，是超分子化学<sup>[55]</sup>、力化学<sup>[56]</sup>与生命科学的核心概念。尽管分子内的非键相互作用在驱动蛋白质高级结构等方面十分重要，分子间复合物（或称 van der Waals (vdW) 复合物）还是研究非键相互作用的基础模型。红外（Infrared，IR）与微波（Microwave，MW）光谱学研究可谓是研究这一类复合物的最为直接的实验途径。而以从头算的视角看，只有最小的 vdW 复合物可以由现有的计算机程序给出光谱精度的理论预测。

在第 2 章我们已经讨论了，BO 近似可以导出势能面<sup>[57]</sup>。构建势能面是目前纯理论研究分子光谱和动力学的第一步。在这样的研究中，分析势能面提供了最为凝炼、可移植、直接的核运动动力学信息，也是确定定量、可靠、实用势能面的关键。

大量的分子间势能函数模型因此被提出。这些模型可以被粗略地分为两类：其一是“数学模型”，其二是“物理模型”<sup>[58]</sup>。就目前而言，十分流行的神经网络势能模型及其变种较少考虑体系的物理本性，而其参数（或者套用神经网络中的术语，节点的权重）没有明确的物理内涵。尽管现在对于神经元有一些后验的解释<sup>[59]</sup>，人们很难在获得模型前对于神经元预判某一个神经元的意义。与之相对，物理模型基于对体系较为清晰的物理图像以及体系的固有性质，例如势阱深度、平衡距离、多级矩等建立起来。尽管势能面这个超曲面非常复杂，不经过全局的计算也可以得知物理模型里的部分关键参数。因此，在同等数目的参数个数的前提下，物理模型一般可以比纯数学模型获得更高的精度，这也就是说，如果想达到相同的精度，物理模型的计算量往往更低，这使得更大规模的动力学与光谱计算成为了可能。

描述分子间相互作用的常用方法是对于组成分子的原子间的相互作用求和，即基于位点的模型势（site-site pair potential）。而位点之间的相互作用势则进

一步考虑位点的性质，例如电荷、局域偶极、局域极化率等。这样的图像非常简洁、容易理解，但对于光谱学研究常常略显粗糙。对于高精度的理论光谱学工作，我们往往需要将 vdW 复合物中的两个分子当作整体考虑，并将分子间相互作用定义为分子质心距离和相对朝向的函数，这样我们可以整体地处理小分子的多级矩和极化率。超球谐函数常常用以表示角度的变化，而径向部分则用具有物理含义的势能函数模型来表示，这样的径向函数往往和原子-原子相互作用的模型采用类似的形式。例如，有的模型采取了将分子间短程行为和长程渐进行为相加的做法<sup>[60-64]</sup>，例如指数-样条-Morse-Morse-样条-vdW (exponential Spline-Morse-Morse-Spline-van der Waals, ESMM) 形式<sup>[65,66]</sup>。同时我们注意到，角度部分可以采用不同的方式和径向函数结合：最终的函数形式可以是角度函数和径向函数乘积的线性组合，其思路和高维波函数的展开方式很类似；最终的势能函数形式也可以是将径向部分模型中的参数用角度函数展开<sup>[66,67]</sup>。

直接拟合光谱是目前获得分子间相互作用最为精确的方式<sup>[68-72]</sup>。但问题是拟合光谱的前提是指认光谱。这就带来了一个悖论：由于 vdW 复合物的光谱极度复杂，即便是经验最丰富的实验光谱学家也常常需要理论与计算光谱学家的帮助才能确切的指认 vdW 复合物的光谱。但如果我们将使用从头算势能面，人们就不再需要对 vdW 复合物本身有多么深入的（光谱学）了解，而仅凭量子化学知识就可以建立其高精度势能面，从而帮助指认光谱<sup>[61,73,74]</sup>。

“原子间”相互作用势能和分子间相互作用势能的主要区别当然是多原子分子之间有不同的相对朝向，也就是说，方向角会影响势能。分子间相互作用也常常表示为两分子之间的距离和角度之间的函数。与此同时，分子内坐标的变动也会影响分子间的相互作用。然而，由于这种影响比起分子间的距离和朝向还是相对较小，通常，固定分子单体的内部几何结构是一个合理的近似<sup>[61]</sup>。但实际上，这样的分子内-分子间关系是某些重要光谱现象的来源，例如红外光谱的带基偏移 (band origin shifts)<sup>[73-76]</sup>。

原子与原子相互作用仅是两原子之间距离的函数，是一个一维函数问题。分子间相互作用则是一个高维函数。一维函数问题可以采用 Morse 长程势能模型 (Morse/Long-Range, MLR) 高效地处理<sup>[30,77,78]</sup>。MLR 模型灵活、精确且具有明确的物理意义。基于这样的一维 MLR 模型，我们提出多维 Morse 长程势能模型 (multi-dimension Morse/Long-Range, mdMLR) 来处理原子 - 分子间以及分子 - 分子间的相互作用。与原来的一维 MLR 势能模型一样，mdMLR

灵活、健壮、准确、处处可导且富于物理意涵。

我们在本章将介绍 mdMLR 模型的发展。在下一节，我们讨论如何准备 mdMLR 模型的原始数据。在 § 3.3 中，我们将简要地介绍一维 MLR 模型。在 § 3.4 和 3.5 中，我们将介绍 mdMLR 模型的形式及其在真实 vdW 复合物中的应用。在 § 3.6 中，我们将讨论 mdMLR 的优势与劣势。希望通过本章的介绍，能让读者学会如何从头开始建立一个 mdMLR 分子间势能面。

## 3.2 量子化学从头算

构建势能面时，使用足够准确的从头算方法生成原始数据是至关重要的。势能模型最多只能做到“忠实再现”(fidelity)；它不可能，也不应该越俎代庖地修正原始数据中的误差。

电子基态能量的计算通常是基于耦合簇理论(coupled cluster theory, CC)<sup>[79–81]</sup>。其中，CCSD(T)也常被称为理论计算的“黄金标准”。尽管 Møller-Plesset 微扰理论(MP)在过去十分流行(实际上，它现在在更大的体系研究中也十分流行)，然而随着高精度的实验光谱越来越多，在分子间相互作用领域，尤其是 vdW 复合物的分子间相互作用势能面构建方面，MP 的精度已经明显不够。此外，基组的选择也十分重要。在描述分子间的长距离相互作用时，弥散基组的作用是显而易见的，即增加原子更外一层或几层电子的描述。我们很自然地用到 Dunning 的弥散-相关一致性基组<sup>[82]</sup>，也就是 aug-cc-pVXZ ( $X = T, Q, 5 \dots$ )。键函数(bond function, bf)在 Rydberg 态的描述中是非常常用的，并且对于改善量子化学计算的收敛性方面成效显著<sup>[83]</sup>，因此，键函数在分子间相互作用方面也非常常用。

计算分子间相互作用的最容易理解也是最容易实现的方法是所谓的超级分子方法。在此框架下，A、B 两分子之间的相互作用可以写为

$$\Delta V(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B; \Omega) = E_{A \cdots B}(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B; \Omega) - E_A(\mathbf{r}_A) - E_B(\mathbf{r}_B), \quad (3.1)$$

其中， $\Omega$  代指两分子的相对位置和朝向， $E_{A \cdots B}$ 、 $E_A$  和  $E_B$  分别是 vdW 复合物、A 分子、B 分子的能量。它们可以直接从电子结构计算中获得。注意到分子间相互作用同样也是分子内坐标( $\mathbf{r}_A$  和  $\mathbf{r}_B$ )的函数。这里我们需要澄清一点，即分子内坐标的变化所导致的孤立分子本身势能的变化是分子自身势能面的范畴，

而不是本章要研究的分子间相互作用。为了最大程度减小基组重叠误差（Basis Set Superposition Error, BSSE），全平衡计算（full counterpoise procedure）通常搭配满足大小一致性的量子化学方法（例如 CC）一同使用。

最近，显相关方法<sup>[84,85]</sup> 在加速电子结构计算方面得到了广泛地使用。尤其是近年来，CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ 的组合在 vdW 复合物的研究中广泛使用。使用这种方式可以以较低的计算成本得到与传统方法结合大基组乃至外推至完全基组（Complete Basis Set, CBS）相比拟的结果。因此，这种方式在 vdW 复合物的分子间相互作用势能面构建方面也有很好的应用<sup>[86–91]</sup>。

### 3.3 一维 Morse/Long-Range (MLR) 模型简介

尽管一维 Morse/Long-Range (MLR) 不是本章的主题，我们还是简要介绍一下，以提供读者必要的基础信息，从而更好地理解我们的 mdMLR 势能函数模型。

MLR 是一个相对较新的模型，由已故的加拿大滑铁卢大学 Robert J. Le Roy 教授于本世纪初提出。MLR 模型的初始版本首先于 2006 年为 N<sub>2</sub> 的势能函数提出<sup>[77]</sup>。随后于 2007 年，在研究 Ca<sub>2</sub> 的势能时得到改进<sup>[78]</sup>。最近版本的 MLR 模型在 2009 年研究 Li<sub>2</sub> 时基本确定<sup>[30]</sup>，并于 2010 年加入了专属适用于 MLR 长程与短程行为的衰减函数（damping function）<sup>[92]</sup>。此后，Le Roy 与其合作者在一系列的会议报告中又提出了一些小改动。

目前最新版本的一维 MLR 模型可以写作

$$V_{\text{MLR}}(R) = \mathfrak{D}_e \left\{ 1 - \frac{u_{\text{LR}}(R)}{u_{\text{LR}}(R_e)} e^{-\beta(R).y_p^{\text{eq}}(R)} \right\}^2 - \mathfrak{D}_e + V_{\text{lim}}, \quad (3.2)$$

式中， $\mathfrak{D}_e$  表示势阱深度， $R_e$  表示平衡核间距， $V_{\text{lim}}$  则给定了势函数的渐进极限值。 $u_{\text{LR}}(R)$  函数代表了“长程相互作用”，可以被写作

$$u_{\text{LR}}(R) = D_{m_1}(R) \frac{C_{m_1}}{R^{m_1}} + D_{m_2}(R) \frac{C_{m_2}}{R^{m_2}} + \cdots + D_{m_{\text{last}}}(R) \frac{C_{m_{\text{last}}}}{R^{m_{\text{last}}}}, \quad (3.3)$$

其中  $D_{m_i}(R)$  是可选的衰减函数，可以采取文献 [92] 中给定的形式。注意在上述文献中，通用的衰减函数的形式根据 MLR 的形式进行了修改。 $C_{m_i}$  是所谓的长程系数，原理上可以由微扰理论获得。长程函数  $u_{\text{LR}}(R)$  的行为和两原子距离

很远的负幂次行为一致，因此其中的系数应在确定其他参数之前由微扰理论或实验确定。无量纲的径向变量  $y_p^{\text{eq}}(R)$  将在  $[0, +\infty)$  区间中的核间距  $R$  映射到有限的范围  $y_p \in [-1, 1]$ ，写作

$$y_p^{\text{eq}}(R) = \frac{R^p - R_e^p}{R^p + R_e^p}. \quad (3.4)$$

式 3.2 指数上的  $\beta(R)$  函数则可以写为  $y_q$  的多项式， $y_q$  的形式与式 3.4 一致，但参数  $q$  可取与  $p$  不同之值。此外，用户指定的  $R_{\text{ref}}$  可以替代  $R_e$  来作为多项式展开的中心

$$\beta(R) = y_p^{\text{ref}}(R) \beta_\infty + [1 - y_p^{\text{ref}}(R)] \sum_{i=0}^{N_\beta} \beta_i y_q^{\text{ref}}(R)^i. \quad (3.5)$$

这里， $y_p^{\text{ref}}(R)$  依然具有式 (3.4) 的形式，且展开的中心和  $y_q^{\text{ref}}(R)$  相同。该函数作为一个开关函数，使得  $\beta$  函数在  $R \rightarrow \infty$  具有  $\lim_{R \rightarrow \infty} \beta(R) \equiv \beta_\infty = \ln[2\mathfrak{D}_e/u_{\text{LR}}(R_e)]$  的极限。

由于 MLR 相应的基于离散势能的拟合程序 betaFIT<sup>[93]</sup> 以及直接拟合光谱和维里系数的程序 dPotFit<sup>[94]</sup> 已公开发表，且供人们免费使用，因此得到了广泛使用。

## 3.4 扩展 MLR 模型以处理分子间相互作用

### 3.4.1 势能函数形式

如果我们将分子间由于永久多级矩而导致的较强的静电相互作用  $V_{\text{elst}}(R, \Omega)$  分离出来，则两个刚性分子之间的相互作用可以表示为

$$\Delta V = V_{\text{vdW}}(R, \Omega) + V_{\text{elst}}(R, \Omega), \quad (3.6)$$

其中  $R$  是两分子各自质心之间的距离， $\Omega$  是一组角度/二面角，用于确定它们之间的相对朝向。mdMLR 模型的大前提是上式的第一项的径向部分可以视为一个类 Morse 型的势能，能够找到其势阱，而角度部分随  $\Omega$  光滑（通常是缓慢地）变化。在某些情况下，我们也可以将相对不那么强的静电相互作用纳入

$V_{\text{vdW}}$  中一体处理

$$u_{\text{LR}}(R; \Omega) = D_{m_1}(R) \frac{C_{m_1}(\Omega)}{R^{m_1}} + D_{m_2}(R) \frac{C_{m_2}(\Omega)}{R^{m_2}} + \cdots + D_{m_{\text{last}}}(R) \frac{C_{m_{\text{last}}}(\Omega)}{R^{m_{\text{last}}}}. \quad (3.7)$$

然而, 如果静电相互作用项足够地强, 这会导致  $V_{\text{vdW}}(R, \Omega)$  函数在某些角度  $\Omega$  找不到径向的最小值, 使得无法使用 MLR 形式来描述对应的势能.

正如 mdMLR 的名字所暗示的, 我们希望采用 MLR (式 3.2) 来描述  $V_{\text{vdW}}(R, \Omega)$  沿某一固定角度  $\Omega$  所确定的径向行为:

$$V_{\text{mdMLR}}(R; \Omega) = \mathfrak{D}_e(\Omega) \left\{ 1 - \frac{u_{\text{LR}}(R; \Omega)}{u_{\text{LR}}(R_e(\Omega); \Omega)} e^{-\beta(R; \Omega) \cdot y_p^{\text{eq}}(R; \Omega)} \right\}^2 - \mathfrak{D}_e(\Omega) + V_{\text{lim}}, \quad (3.8)$$

其中  $\beta(R; \Omega)$  是式 3.5 的扩展形式, 其中多项式的展开系数  $\beta_i(\Omega)$  也是角度的函数. 势阱深度  $\mathfrak{D}_e(\Omega)$ 、平衡距离  $r_e(\Omega)$ 、“形状”参数  $\beta_i(\Omega)$  及长程系数  $C_{m_i}(\Omega)$  进而展开为关于角度的正交多项式的线性组合, 而系数是 mdMLR 的待拟合参数. 注意对于不同的方向  $\Omega$ , 我们总希望它们有相同的解离极限, 一般希望整体的势能在分子解离时相互作用为 0, 而因为  $\mathfrak{D}_e(\Omega) \left\{ 1 - \frac{u_{\text{LR}}(R; \Omega)}{u_{\text{LR}}(R_e(\Omega); \Omega)} e^{-\beta(R; \Omega) \cdot y_p^{\text{eq}}(R; \Omega)} \right\}^2$  的解离极限值为是  $\mathfrak{D}_e(\Omega)$ , 故我们引入了  $-\mathfrak{D}_e(\Omega)$  项.

### 3.4.2 拟合策略

非线性拟合是确定 mdMLR 势能函数分析形式的根本手段. 和其他非线性拟合问题一样, 问题的关键在于提供参数的初始猜测. 为一维 MLR 模型的非线性拟合设计拟合策略和程序, 例如 betaFIT, 已经很好地发挥了其作用, 但对于 mdMLR, 我们需要新的拟合策略以处理角度部分的参数.

固定角度, 分子间相互作用的径向行为可以使用一维 MLR (式 3.2) 表示. 实践中, 我们发现只需要很少的  $\beta_i(\Omega_j)$  就可以获得较好的拟合结果. 然而, 一维 MLR 模型本身就是一个非线性拟合问题, 需要给定初始猜测. 幸运的是, 这一问题已由 betaFIT<sup>[93]</sup> 很好地解决. 因此, 我们可以多次运行 betaFIT, 对不同的  $\Omega_j$  解出对应的参数  $\mathfrak{D}_e(\Omega_j)$ 、 $R_e(\Omega_j)$ 、 $\beta_i(\Omega_j)$  和  $C_m(\Omega_j)$ . 这些参数可以进一步使用线性拟合得到其对角度部分正交多项式的展开系数, 这样, 这些系数就可以被认为是最后一步全局拟合所有多维 vdW 复合物分子间势能模型的合理初始猜测.

如一维 MLR 一样，mdMLR 中的长程项也应该在拟合前确定。长程系数的确定一方面可以由理论方法，例如对称性匹配的微扰理论（Symmetry Adapted Perturbation Theory, SAPT）<sup>[61]</sup>，来直接计算长程作用中主导的色散和诱导相互作用。另一个简单些的方法是进行“长程拟合”，此时我们可以忽略衰减函数的作用，将式 3.3 改为

$$u_{\text{LR}}(R; \Omega) = \frac{C_{m_1}(\Omega)}{R^{m_1}} + \frac{C_{m_2}(\Omega)}{R^{m_2}} + \cdots + \frac{C_{m_{\text{last}}}(\Omega)}{R^{m_{\text{last}}}}. \quad (3.9)$$

由于衰减函数在长程趋近于 1，这样的化简是合理的。不同角度  $\Omega_j$  的长程  $R$  处的能量点可由从头算方法计算，一般取  $R \gtrsim 7\text{\AA}$ ，然后拟合式 3.9。经过这样线性拟合的参数会被固定，并进入其后的一维拟合中使用 betaFIT 来得到特定角度的 MLR 参数。注意到这里的长程系数中的领头项是没有被分离出来的较弱的静电项，具有明确的角度行为，因此在拟合式 3.9 时也可以被视为已知的。

一旦 mdMLR 中各个参数的角度展开系数通过线性拟合得到初始猜测，最后一步的全局非线性拟合就可以顺利进行。在最后的拟合中，我们可以调整各个点的不确定度，即调整能量点的权重，来使“关键”的部分拟合效果更好。我们推荐的方法是令小于解离极限  $V_{\text{lim}}$  的能量点的不确定度统一设置，而高于此值的排斥势可以给予更高的不确定度。

### 3.5 多维 Morse 长程势能面

第一个采用 mdMLR 的势能面是 Li 等人的 CO<sub>2</sub>…He vdW 复合物的分子间相互作用势能面。这个势能面考虑了三个自由度：分子质心间的距离  $R$ 、CO<sub>2</sub> 的朝向角度  $\theta$  以及 CO<sub>2</sub> 的分子内反对称伸缩坐标  $Q_3$ <sup>[95]</sup>。此例中，只有一个角度来表示相对朝向，而考虑  $Q_3$  坐标使得我们可以对 CO<sub>2</sub> 的  $\nu_3$  振动的最低的两个振动态定义两个不同的二维分子间势能面，而这两个势能面对应的解离极限之间的差对应 CO<sub>2</sub> 的反对称振动的基频。基于这个势能面，他们计算了 CO<sub>2</sub>…He 复合物在 2349 cm<sup>-1</sup> 附近的红外光谱，并与实验吻合<sup>[95]</sup>。此外，当我们同时考虑反对称伸缩振动能级对对称伸缩能级的影响时，即考虑反对称伸缩对于 CO<sub>2</sub> 分子键长的影响时，这个势能面可以被粗糙地理解为一个四维的势能面，并用这样的势能面正确地模拟了 CO<sub>2</sub>…He<sub>n</sub> 团簇 ( $n \leq 40$ ) 的光谱<sup>[76]</sup>。将 mdMLR 模型扩展至能够描述分子内的振动超出了本章想要讨论的范畴，然而

我们必须认识到要定量地描述好分子间的相互作用，充分考虑分子内振动对分子间的影响是至关重要的，尤其是当红外光谱成为研究重点时。

在下文中，我们将分门别类地讨论不同类型的 mdMLR 势能函数形式。这样的分类基于 vdW 复合物中分子单体的转动自由度，即我们要讨论 (i) 原子 (ii) 线形分子和/或 (iii) 非线形分子<sup>①</sup>之间的相互作用模型。很显然，不同的自由度会对应不同的角度展开形式和基函数的类型。

### 3.5.1 原子 – 线形分子复合物

稀有气体 (Noble gas, Ng) 原子在很多 vdW 复合物的光谱研究中均有发现。例如，氦是宇宙空间中丰度最大的元素之一，因此在涉及 vdW 复合物的天体光谱化学研究中含氦的体系极为常见；氦在仲氢 (*para*-hydrogen) 复合物的等低温物理的研究中常常作为冷媒出现，因此涉及它的 vdW 复合物也在原子与分子物理研究中影响颇深。由一个线形分子和一个原子所组成的复合物的 mdMLR 模型需要考虑两个自由度：其一是从分子质心到原子之间矢量的模量，其二是该矢量与线形分子所在直线所成夹角。例如，CO<sub>2</sub>…He 复合物<sup>[95]</sup> 的结构和坐标就如图 3.1 所示。

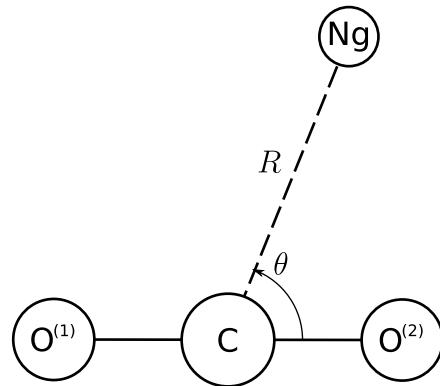


图 3.1 CO<sub>2</sub>…Ng 的几何构型。两个分子间坐标为  $R$  与  $\theta$ 。

在这种情况下，mdMLR 中的表示角度的正交多项式 MLR 为 Legendre 多项式  $P_\lambda(x)$

$$P_\lambda(x) = \frac{1}{2^\lambda \lambda!} \frac{d^\lambda}{dx^\lambda} [(x^2 - 1)^\lambda], \quad (3.10)$$

<sup>①</sup>这里需要特别指出英文的“linear”在这个语境中更适合翻译成“线形”而不是“线性”或“线型”，尽管注意到已经出版的文献很多时候会用“线型”或“线性”，但我们实际上很清楚地在讨论分子的“形状”，而不是分子的“型号”或者“性质”。

其中  $x = \cos \theta$ . mdMLR 函数中的参数，例如  $\mathfrak{D}_e(\Omega)$ ，就可以展开为

$$\mathfrak{D}_e(\theta) = \sum_{\lambda} \mathfrak{D}_e^{(\lambda)} P_{\lambda}(\cos \theta), \quad (3.11)$$

类似的式子对  $R_e(\theta)$ 、 $\beta_i(\theta)$  和  $C_{m_i}(\theta)$  同样适用.

在文献 [95] 中，作者实际上完成了一个更为复杂的模型，他们引入了 CO<sub>2</sub> 的反对称伸缩坐标， $Q_3 \equiv \frac{\sqrt{2}}{2}[r_{CO^{(1)}} - r_{CO^{(2)}}]$ ，构建了一个三维的分子间势能面  $V(R, \theta, Q_3)$ . 一维的 MLR 模型依然被用于描述分子间的径向行为，但其中的所有参数都同时也是  $(\theta, Q_3)$  两个变量的函数，其中，Legendre 多项式展开依然被用作角度函数，而  $Q_3$  变化的部分则直接使用了  $Q_3$  的幂级数展开. 因此，整体展开的基函数就可以写作

$$\phi_{\lambda,n}(\theta, Q_3) = P_{\lambda}(\cos \theta) Q_3^n. \quad (3.12)$$

mdMLR 模型中的参数就可以藉此展开，例如

$$\mathfrak{D}_e(\theta) = \sum_{\lambda,n} \mathfrak{D}_e^{(\lambda,n)} P_{\lambda}(\cos \theta) Q_3^n. \quad (3.13)$$

当然，这个体系有其对称性，即

$$\Delta V(R, \theta, Q_3) = \Delta V(R, \pi - \theta, -Q_3), \quad (3.14)$$

这就要求式 3.13 中的非零项必须满足上述对称性，也就是说， $\lambda + n$  必须是偶数. 而当我们不考虑  $Q_3$  坐标，单纯地考虑分子间坐标对分子间相互作用的影响时， $\lambda$  则必须是偶数.

此类复合物的另一个例子是 OCS...He<sup>[75]</sup>. 为定义其几何构型，图 3.1 中的 O<sup>(2)</sup> 被 S 取代，且其中心被移到 OCS 的质心. 很显然，该体系的展开系数的形式和 CO<sub>2</sub>...He 一致（式 3.11），除了在考虑对称性时， $\lambda$ （或者也考虑其内部伸缩坐标， $\lambda + n$ ）不必是偶数.

### 3.5.2 原子 – 非线形分子复合物

水分子大概是目前人们最为关心的分子之一了，这不仅是因为其在包括生命体系在内的水溶液环境中举足轻重的地位，也因为其奇妙的物理性质，例如其复合物的光谱学上的奇妙特性。因此，水 – 稀有气体原子复合物就成为了研究分子内-分子间耦合的模式体系。对于水 – 稀有气体原子振动-转动性质的理解始于构建包含水分子的分子内振动的分子间势能面。在发展 mdMLR 模型时，水 – 稀有气体原子复合物被用作原子 – 非线形分子复合物的代表，其几何构型见图 3.2。

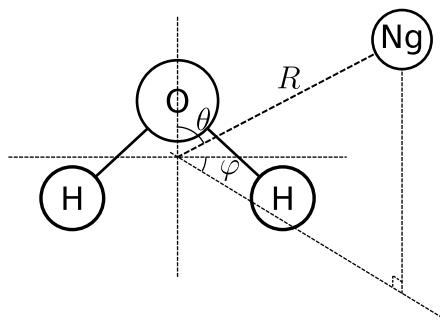


图 3.2  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Ng}$  的几何构型。水分子的三个原子落在纸面内，而稀有气体原子 Ng 在纸面外。分子间坐标为  $R$ 、 $\theta$  和  $\varphi$ 。

在这种情况下，势能函数中的参数可以用球谐函数<sup>①</sup>展开

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \begin{cases} \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{2\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) \sin \bar{m} \varphi & m < 0 \\ \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}} P_{\ell}^m(\cos \theta) & m = 0 \\ \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{2\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) \cos m \varphi & m > 0 \end{cases} . \quad (3.15)$$

其中  $\bar{m}$  代表  $-m$ <sup>②</sup>， $P_{\ell}^m(\cos \theta)$  是所谓的连带 Legendre 多项式

$$P_{\ell}^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \frac{d}{dx} P_{\ell}(x). \quad (3.16)$$

<sup>①</sup>球谐函数有多个版本，本文采用 tesseral harmonics<sup>[96]</sup>。

<sup>②</sup>为了美观，我们把负号移到了符号的头上。

类似地，在这种情况下，mdMLR 模型中的参数展开可以写成

$$\mathfrak{D}_e(\theta, \varphi) = \sum_{\ell} \sum_{m=0}^{\ell} \mathfrak{D}_e^{(\ell m)} Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (3.17)$$

类似的式子对  $R_e(\theta, \varphi)$ 、 $\beta_i(\theta, \varphi)$  和  $C_{m_i}(\theta, \varphi)$  同样适用。H<sub>2</sub>O 分子的对称性同样可以在此模型中得到很好的体现。H<sub>2</sub>O 属  $C_{2v}$  点群，其属于  $A_1$  不可约表示的角动量基函数必然满足

$$\ell \geq 0, \quad \text{mod } (m, 2) = 0. \quad (3.18)$$

这些基函数可以被用于表示势能，因势能属于全对称的不可约表示。

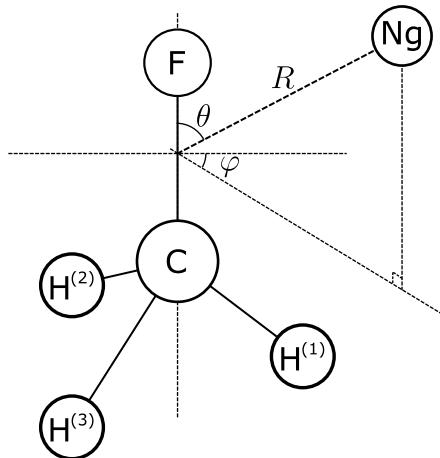


图 3.3 CH<sub>3</sub>F…Ng 的几何构型。CH<sub>3</sub>F 的 C、F 和 H<sup>(1)</sup> 三个原子落在纸面内，而 Ng 在纸面外。分子间的三个变量为  $R$ 、 $\theta$ 、 $\varphi$ 。

上述模型当然可以被用于其他类型的非线形分子 – 原子复合物体系，只需要对应地修改对称性。例如 CH<sub>3</sub>F…Ng (Ng = He、Ne 或 Ar，见图 3.3) 也是一个经常被研究的体系。CH<sub>3</sub>F 的红外光谱早在 1928 年就已经被测量，因此它经常被用作红外光谱学中的探针分子。当处理 CH<sub>3</sub>F–Ng 体系<sup>[97–99]</sup> 时，式 3.17 的展开同样可以使用，只有对称性需要重新考虑。由于 CH<sub>3</sub>F 属于  $C_{3v}$  点群，其  $A_1$  不可约表示所对应的基函数满足

$$\ell \geq 0, \quad \text{mod } (m, 3) = 0. \quad (3.19)$$

### 3.5.3 线形分子 – 线形分子复合物

仲氢 (*para*-hydrogen,  $p\text{H}_2$ ) 是氦以外唯一已知的超流物种<sup>[100,101]</sup>. 作为探测  $p\text{H}_2$  超流的一种方式, 一个生色分子往往被置入  $p\text{H}_2$  团簇中, 并测量其振动转动光谱来推知其所处环境信息. 若要从理论角度研究, 则需要知道生色分子和氢分子之间准确的势能面. 其中, 线形分子和  $p\text{H}_2$  之间的相互作用是最为简单的, 因此得到很多研究. 在研究此类复合物时, 至少四个自由度应该被考虑(图 3.4).

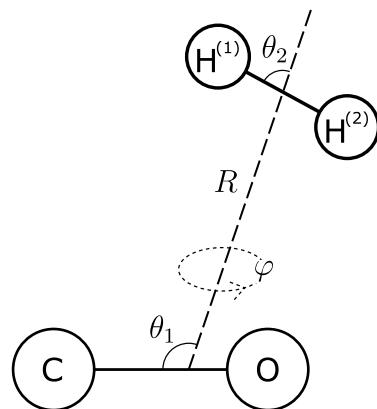


图 3.4  $\text{CO}-\text{H}_2$  的几何构型. 分子间变量包括  $R$ 、 $\theta_1$ 、 $\theta_2$  以及  $\varphi$ .

用于描述线形分子 – 线形分子相互作用势能面角度部分的基函数具有如下形式

$$A_{\ell_1 \ell_2 \ell}(\theta_1, \theta_2, \varphi) = \sum_{m=-\ell_{\min}}^{\ell_{\min}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell \\ m & \bar{m} & 0 \end{pmatrix} Y_{\ell_1 m}(\theta_1, 0) Y_{\ell_2 \bar{m}}(\theta_2, \varphi), \quad (3.20)$$

其中  $\ell_{\min} = \min(\ell_1, \ell_2)$  而三角形关系要求  $|\ell_1 - \ell_2| \leq \ell \leq |\ell_1 + \ell_2|$ . 而考虑到氢分子的对称性, 势能函数需满足

$$\Delta V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = \Delta V(R, \theta_1, \pi - \theta_2, -\varphi), \quad (3.21)$$

故我们要求上述指标满足

$$\begin{aligned} \ell_1, \ell_2, \ell &\geq 0, \\ \text{mod } (\ell_2, 2) &= 0, \\ \text{及 } \text{mod } (\ell_1, 2) &= \text{mod } (\ell, 2). \end{aligned} \quad (3.22)$$

### 3.5.4 非线形分子 – 线形分子复合物

$\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{H}_2$  体系中的分子间作用势是理解在固态仲氢中  $\text{CH}_3\text{F}$  分子性质的基础<sup>[102]</sup>. 非线形分子 – 线形分子复合物的相互作用势能是一种新的形式，于近年新近推导<sup>[103]</sup>. 在这种情况下，角度部分的基函数是超球函数  $t$ ，相关角度定义于图 3.5，写为

$$\begin{aligned} t_{\ell_1 m_1 \ell_2 \ell}(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2) = & \left[ 2(1 + \delta_{m_1 0})^{-1} (2\ell_1 + 1)^{-1} \right]^{-1/2} (1 + \delta_{m_1 0})^{-1} \\ & \times \sum_{r_1 r_2} \binom{\ell_1 \quad \ell_2 \quad \ell}{r_1 \quad r_2 \quad r} Y_{\ell_2 r_2}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell r}(\theta_1, \phi_1) \\ & \times [\delta_{m_1 r_1} + (-1)^{\ell_1 + m_1 + \ell_2 + l} \delta_{\bar{m}_1 r_1}]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

同样由对称性可得，函数的指标需要满足

$$\text{mod } (m, 3) = 0 \quad \text{且} \quad \text{mod } (\ell_1 + \ell_2 + \ell, 2) = 0. \quad (3.24)$$

### 3.5.5 mdMLR 模型的应用

在表 3.1 中，我们总结了现存的利用 mdMLR 进行研究的 vdW 复合物. 当维度增加时，显然，势能函数模型所需的参数数目增加了. 这主要是因为更复杂的单体在角度部分需要更多项来线性展开（如式 3.13、3.17、3.20 和 3.23），而这些角度的函数才能用作为 MLR 的参数. 在所有的这些情况中，这些拟合得到的势能面都具有光谱精度. 如果从头算是可靠的，那么，mdMLR 可以提供可移植的、完全解析的分析势能面. 如果我们使用恰当的“振动平均”策略，体系的微波和红外光谱也可以依托 mdMLR 计算出来，并且和实验吻合. 例如，在文献<sup>[104]</sup> 中，我们精确地预测了  $\text{OCS}\cdots\text{H}_2$  复合物（包含五种自旋同位素物种）红

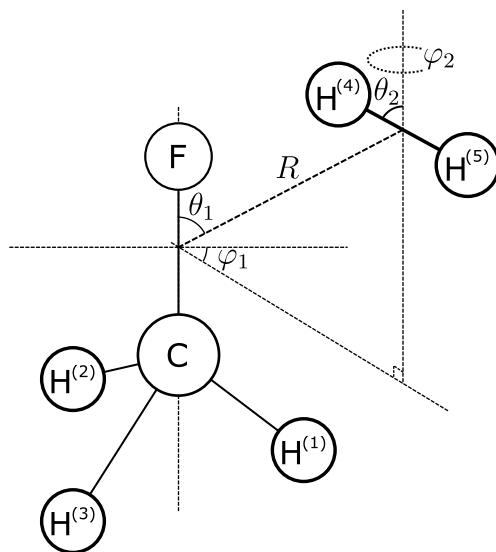


图 3.5  $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{H}_2$  的几何构型. 分子间坐标为  $R$ 、 $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\varphi_1$  和  $\varphi_2$ .

外光谱的谱线位置和相对强度，和实验对比，平均误差小于  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

低振转能级仅考察了势能面最小值附近的特性. 然而，从 mdMLR 的名字可以看出，在长程部分，这种势能模型也有正确的行为. 这从不同大小的  $\text{OCS}\cdots\text{He}_n$  团簇的振动频率位移中可见一斑，其中最外层 He 与生色分子 OCS 相距较远，处于长程区域<sup>[75]</sup>. 注意到使用 mdMLR 的势能面的量子 Monte Carlo 模拟给出的较大团簇 ( $n = 72$ ) 的振动频率位移与实验吻合良好. 对于  $\text{CO}_2\cdots\text{He}$ ，我们也能得到类似地良好结果<sup>[76]</sup>.

### 3.6 讨论与展望

mdMLR 模型可以被广泛用于 vdW 复合物的研究. 然而，该模型的局限性也是很明显的. 使用 mdMLR 模型需要已知长程行为，这阻碍了该模型的随意使用. 尽管我们的拟合流程也经过了仔细设计，但还是显得复杂. 这样的困难在神经网络势能面中是没有的.

和其他模型不同，mdMLR 模型还是需要使用量子化学从头算获得分子间相互作用势能面的规则格点以获得合理的初始猜测. 特别地，对于所有的单体的相对朝向（即角度），都需要构建一维 MLR 的截面. 这也就意味着这样的势能面必须特意构建，而不会是分子模拟，例如从头算分子动力学（*ab initio* Molecular Dynamics, AIMD）的副产品. 然而，由于这样的势能面最后会被刚体动力学模拟（例如量子 Monte Carlo 或者分子动力学）反复使用，这样的“前

表 3.1 现有 mdMLR 势能面概览.

复合物	维度	数据点个数	RMSD/cm <sup>-1</sup>	参数个数	文献
1. 线形分子 – 原子					
CO <sub>2</sub> …He	3	2832	0.032	55	[95]
OCS…He	2	305	0.022	49	[75]
N <sub>2</sub> O…He	4	21390	0.763	592	[105]
2. 非线形分子 – 原子					
H <sub>2</sub> O…He	3	578	0.1	53	[106]
H <sub>2</sub> O…Ar	3	442	0.15	58	[107]
H <sub>2</sub> O…Ne	3	646	0.12	56	[108]
CH <sub>3</sub> F…He	3	3150	0.05	102	[97]
CH <sub>3</sub> F…Ar	3	2038	0.08	120	[98]
CH <sub>3</sub> F…Ne	3	2340	0.07	167	[99]
3. 线形分子 – 线形分子					
CO <sub>2</sub> …H <sub>2</sub>	4	23113	0.143	167	[109]
CO…H <sub>2</sub>	4	30206	0.087	196	[110]
N <sub>2</sub> O…H <sub>2</sub>	4	2188	0.133	255	[111]
OCS…H <sub>2</sub>	4	13485	0.16	358	[104]
4. 非线形分子 – 线形分子					
CH <sub>3</sub> F…H <sub>2</sub>	5	25025	0.74 <sup>a</sup>	823	[103]

<sup>a</sup> 此处若统计势能小于 0 者, RMSD 减小至 0.082.

置作业”是值得的, 也是可以接受的.

“振动平均”是构建 vdW 复合物分子间相互作用势能面的重要一环. 分子总是在振动, 这是由量子力学带来的分子特性. 分子振动的结果就是所谓的“零点能效应”, 这也是量子力学在分子科学中的最主要体现之一. 这导致了很多有趣的现象, 例如, 分子在振动基态的键长一般与所谓的“平衡构型”<sup>①</sup>不同, 其中尤以涉轻原子者(例如氢及其同位素)为甚. 这一点应该在构建刚体分子相互作用势能势能面时纳入考虑. 对于双原子分子, 这一点还算容易(注意它并不是转动惯量所对应的键长, 尽管很多时候我们作这样的近似); 对于多原子分子, 这件事就困难得多. 对于 CO<sub>2</sub>…He<sub>n</sub>、OCS…He<sub>n</sub>、CO<sub>2</sub>…(pH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 这样的团簇体系, 我们已经说明了如果预测较大团簇的振动频率位移是理论工作的核心任务之一的话, 采用振动平均来考虑单体的不同振动态的重要性.

很明显, 随着维度的提高, 势能面拟合变得愈来愈困难. 按我们目前的经验, 我们发现为了达到我们所需的高精度, 角度部分的高阶展开系数主要用在  $\mathfrak{D}_e(\Omega)$ 、 $R_e(\Omega)$  和  $\beta_0(\Omega)$  上, 而 MLR 中的高阶的指数展开系数, 即  $\beta_i(\Omega)$

<sup>①</sup>势能面处于最低处者.

( $i > 0$ ) 所需要的角度展开锐减。然而，在 § 3.4.2 中所描述的拟合策略使得本章所描述的模型 mdMLR 近乎和 MLR 的一维版本一样健壮，尽管用户还是要反复调整 mdMLR 中角度部分展开系数的数目。

目前，mdMLR 模型尚未用于包含电子激发态的 vdW 复合物。具有简并基态电子能级的分子与量子溶剂例如 He 或者  $p\text{H}_2$  的相互作用也可以为 mdMLR 和其他分子间势能模型提供很好的测试用例。由于 mdMLR 模型已经在不同振动能级的分子中验证了其可靠性，我们相信该模型也可以在上述问题中发挥重要作用。

# 第4章 构建光谱精度的从头算全局电偶极矩函数的基组 依赖性

## 4.1 引言

过去，计算振转光谱学更聚焦于谱线的位置。谱线的位置对应着振转能级之间的能量差，因此，研究者们常常给待研究体系构建一个势能面，求解该体系的核运动的非含时 Schrödinger 方程，报导相关能级，结束工作。近年来，随着精确光谱学的发展，人们慢慢开始重视起振转光谱的强度。光谱的强度在研究分子的热力学、动态学等方面都有很大的用处。<sup>[112–115]</sup> 光谱的强度也常用作燃烧、爆炸等研究中的“温度计”。<sup>[116,117]</sup>

理论上，谱线的强度与体系的电偶极函数（electric dipole moment function, DMF）息息相关。在一阶近似下，Einstain  $B$  系数（吸收辐射激发，式 2.46）可写为

$$B_{1 \leftarrow 0} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} \mu_{10}^2 = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2} \mu_{10}^2$$

其中  $\hbar$  是约化 Planck 常数， $\mu_{10} = \langle 1 | \mu | 0 \rangle$  是跃迁偶极矩<sup>[33]</sup>。

在常规的计算中，我们往往聚焦于振动光谱的基频光谱，因此我们也就会在平衡几何构型的邻域将偶极矩函数展开，并截断于一阶。<sup>[33]</sup> 对于一个双原子分子，我们有

$$\mu(r) = \mu \Big|_{r=r_e} + \frac{d\mu}{dr} \Big|_{r=r_e} \cdot r + \dots \quad (4.1)$$

由于这两个态 ( $|0\rangle$  与  $|1\rangle$ ) 相互正交， $\mu_{10}$  中的常数项为 0，因此，一般认为谱线强度与偶极矩面的一阶导数直接相关。在大多数情况下，这是一个良好的近似。但对于高精度光谱学的研究，以及涉及高激发态之间的跃迁，这样的近似显然是不够的。此时，我们需要全局的偶极矩函数。

与势能面一样，偶极矩面也可以由 Born–Oppenheimer 近似导出。此外，相较谱线的位置，谱线的强度更加难以准确测量。因此，获取偶极矩面一般是通过量子化学从头算方法。在本章中，我们将聚焦于偶极矩面计算对基组的依赖性。据我们所知，现在已经有不少关于偶极矩函数计算的工作发表，但其中大部分

都是局限于使用密度泛函理论计算一般精度的偶极矩面.<sup>[118–120]</sup> 其中，只有极少的研究构建了光谱精度的全局偶极矩面。这项工作，和构建高精度的势能面一样，并不轻松。要构建一个可靠的偶极矩函数，需要同时考虑从头算方法，构型空间扫描的范围，以及该函数的对称性。<sup>[121,122]</sup> 我们也注意到，现存的采用从头算方法构建的偶极矩面的工作并不像势能面那样仔细地讨论了如何选择方法和基组。<sup>[121–124]</sup> 当然，也就缺乏对如果使用其他的方法会带来怎样的后果的讨论。在本章中，将对上述问题作一个形象化的解答。

## 4.2 偶极矩函数的定义与计算方法

偶极矩是能量对外界匀强电场强度的（偏）导数，我们也可以将其定义为电荷密度  $\rho$  与坐标  $\mathbf{q}$  之积的积分，这其中包含核的和电子的电荷，

$$\boldsymbol{\mu} = \int_{\Omega} d\mathbf{q} \rho \cdot \mathbf{q},$$

这就要求量子化学方法不仅能够提供对能量的足够好的描述，同时也需要对电子密度（波函数）描述正确。因此，我们以一个简单的双原子体系为例，对不同的计算方法进行系统的比较。

双原子体系 A…B 的偶极矩函数可以使用包含单重、二重及微扰处理的三重激发的耦合簇方法 (CCSD(T)) 采用不同的基组计算。双原子体系的永久偶极矩总是沿着两个原子核连线的一个矢量。偶极矩函数的大小可以使用有限电场法计算<sup>[34]</sup>

$$\mu_{AB} = \left. \frac{\partial E_{AB}(F)}{\partial F} \right|_{F=0} \approx \frac{E_{AB}(\delta F) - E_{AB}(-\delta F)}{2\delta F}, \quad (4.2)$$

其中， $E$  是系统能量，它是外部电场  $F$  的函数。当然，双原子体系 A…B 的偶极矩也可以定义为两原子靠近所引发的所谓“诱导偶极矩”<sup>[124]</sup>，即

$$\mu_{ind} = \mu_{AB} - \mu_A - \mu_B = \mu_{AB}, \quad (4.3)$$

注意到上式中单个原子的偶极矩为 0。在理想状况下，式 4.3 中的第二个等号成立，然而现实中，我们必须要处理基组的不完备性，也就是说，要注意基组重叠误差 (basis set superposition error, BSSE)。<sup>[35,125]</sup>

平衡方法 (Counterpoise method, CP)<sup>[125]</sup> 常被用于去除 BSSE，其公式和式 4.3 很相似

$$\mu_{\text{CP}} = \mu_{\text{AB}}^{\text{AB}} - \mu_{\text{A}}^{\text{AB}} - \mu_{\text{B}}^{\text{AB}}, \quad (4.4)$$

其中，上标代表了量子化学计算中的原子中心基组，而下标表示了考虑的原子核。在实际体系计算中，我们也通常包含键函数 (mid-bond function, bf) X 以补充原子中心基组。键函数往往是事先设计的一组中心位于两个单体之间的一组高斯基。<sup>[83]</sup> 故，偶极矩可以写为

$$\mu_{\text{CP}} = \mu_{\text{AB}}^{\text{AXB}} - \mu_{\text{A}}^{\text{AXB}} - \mu_{\text{B}}^{\text{AXB}}. \quad (4.5)$$

### 4.3 结果与讨论

使用不同的计算方式，我们计算了 vdW 复合物的偶极矩。与一般的模型体系，例如 H<sub>2</sub>O 或 CO 不同，vdW 复合物在两个单体之间没有化学键联系。因此，在 vdW 复合物中，只有微弱的诱导偶极存在。这对于测试方法是有利的：计算得到的 vdW 复合物的偶极矩函数对包括计算理论和基组在内的计算方法更加敏感。我们测试了相关一致性基组和自洽场方法 (Self-Consistent Field, 此处为 Hartree–Fock, HF) 以及耦合簇方法 (CCSD(T))。这里，我们定义正方向是由 Ar 指向 He，从负电侧指向正电侧。<sup>[126]</sup> 所有的计算都使用 MOLPRO 2015<sup>[127,128]</sup> 进行。注意在最新的研究中，量子化学计算方法往往还涵盖了后 CCSD(T) 和相对论效应的贡献。而且，内层电子相关也常被考虑。<sup>[129,130]</sup> 然而，本章的计算对于阐明基组依赖这个问题是足够的。

通常认为，要将一个性质算精准，大基组是必要的，而且也许是足够的。因此，我们测试了 aug-cc-pVXZ (aVXZ) ( $X = Q, 5, 6$ ) 基组<sup>[131,132]</sup> 加上键函数。这里需要指出，6- $\zeta$  的基组是常规的量子化学软件包可以用的最大基组：大多数量子化学软件包只支持到  $i$  轨道。<sup>[133]</sup> 显然，直接使用式 4.2 计算的偶极矩的值远不能认为收敛 (图 4.1(a))。奇怪的是，在  $r \sim 19$  a.u. 处 (图中以红色  $\mathfrak{U}$  标记)，即便使用不那么小的基组，例如 aV5Z (绿色线) 甚至 aV6Z (蓝色线)，偶极矩曲线在该位置都会有一个明显的“下陷”。为了确认这样的下陷是人为造成的还是具有物理本源的，我们使用了更大的基组来验证，这里我们使用了 t-aug-cc-pV6Z (taV6Z)。幸运的是，我们发现在  $\mathfrak{U}$  标记处的“下陷”消失了，这

说明这个下陷是非物理的.

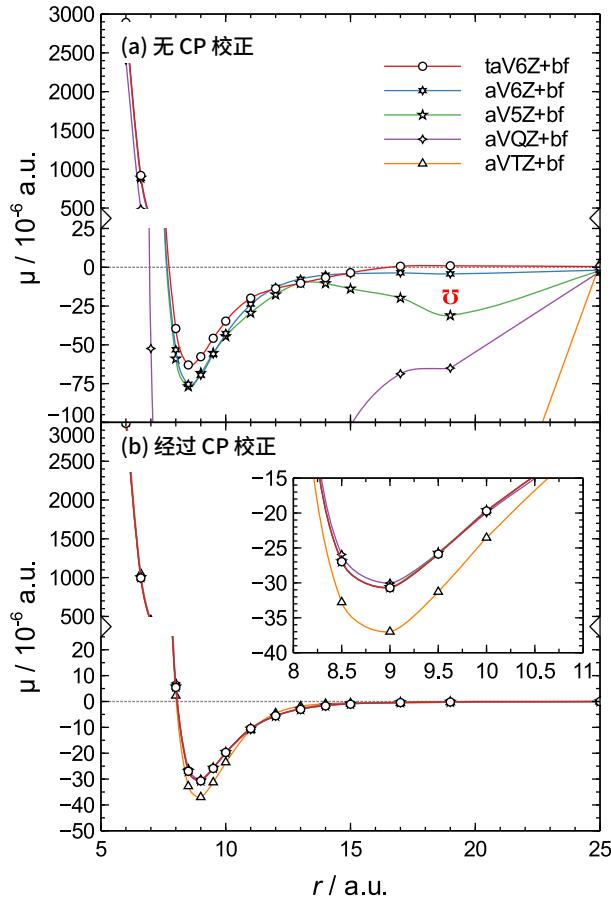


图 4.1 在 CCSD(T)/aug-cc-pVXZ+bf ( $X = Q, 5, 6$ ) 水平上计算得到的偶极矩曲线. (a) 不做 CP 校正; (b) 做 CP 校正. (b) 中的小图放大了曲线的最小值区域. 详见正文中的讨论.

然而, 如果我们使用 CP 校正 (式 4.5), 情况将完全不同. (图 4.1(b)) 所有的偶极矩曲线收敛非常快, 即便使用对于耦合簇方法而言常规的基组, 例如 aVQZ, 都能很容易获得令人满意的结果, 与之形成鲜明对比的是, 如果我们不采用 CP 校正, aVQZ+bf 的偶极矩曲线完全偏离正轨. 即便使用一个较小的基组, 例如 aVTZ, 偶极矩函数依然定性正确, 在最小点  $r = 9.0$  a.u. 处数值上也仅仅是高估了  $\sim 20\%$ . 然而, 如果我们对比 (a)、(b) 两个图的结果, 即便是使用极大的基组 taV6Z+bf, 未经 CP 校正的曲线和经过 CP 校正的结果仍然有很大的差距: 同样是对比最小点处, 在 CCSD(T)/taV6Z+bf 水平下, 如果没有 CP 校正, 偶极矩的数值会被高估  $\sim 50\%$ . 这告诉我们, 使用 CP 校正消除 BSSE 是准确计算偶极矩的关键. 我们注意到在关于是否要消除 BSSE 这个

问题上尚有争论，例如可以见文献 [35] 中的综述。本节的数据解释了为什么在量子化学波函数理论的框架下通常我们应该消除 BSSE。很明显，随着基组的增大，使用 CP 校正的曲线相比未修正的曲线收敛得快。从图 4.1(b) 中可以看出，从 aVQZ+bf 开始的数据点就基本重合了，aV5Z+bf 和 taV6Z+bf 的结果几乎一样。此外，使用 CP 校正的曲线完全没有  $\mathfrak{U}$  处的非物理行为，即便对于 aVTZ 这样的小基组也是如此。

上面的计算使用了键函数 (bf)。我们使用的键函数是一组未收缩的高斯基，包含  $3s3p2d1f1g$ ，指数分别是  $s$  及  $p$ : 0.9, 0.3, 0.1,  $d$ : 0.6, 0.2,  $f$  和  $g$ : 0.3。这和计算分子间相互作用势的方式是一致的。<sup>[134]</sup> 在计算偶极矩时，键函数的效用如何还需要进一步测试。以 CCSD(T) 方法使用 aV $X$ Z ( $X = Q, 5, 6$ ) 基组获得的计算结果呈现于图 4.2 中。和计算相互作用势时一样，<sup>[83,134]</sup> 键函数也有利于计算偶极矩函数的收敛，这证明使用了键函数的结果更加可靠。并且我们可以看出，没有键函数的计算总是给出相比 CCSD(T)/taV6Z+bf 结果更大的  $\mu$ ，也就是说，相比大基组的结果，He 正电成分更大。从上面的讨论我们可以看出，经过 CP 校正的 CCSD(T)/taV6Z+bf 曲线是最为可靠的，我们将其作为参照值。

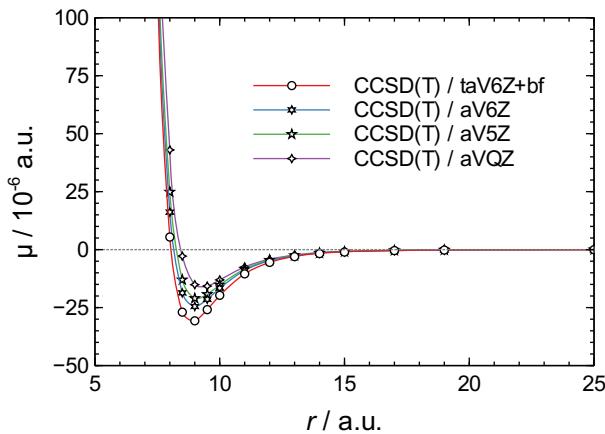


图 4.2 CP 校正的偶极矩函数曲线，以 CCSD(T)/aV $X$ Z ( $X = Q, 5, 6$ ) 水平计算。这些曲线收敛不快。

为了搞清楚为什么 aV5Z 的曲线在  $\mathfrak{U}$  处有一个下沉，我们将偶极矩分为 Hartree–Fock (HF) 部分和电子相关部分。这里我们采用的分法和能量计算的分法是一致的，由于偶极矩是能量对外部电场的偏导数（式 4.2），定义的迁移是容易做到的。

与经过 CP 校正的曲线相比，在未校正的 HF/aV5Z 级别上计算出的偶极

矩有定性上的错误（图 4.3(a)）。而使用 taV6Z 基组计算得到的两条曲线则基本一致，尽管定量上问题还很大。在图 4.3(b) 中，不同基组计算的 BSSE 进行了对比。taV6Z+bf 的 BSSE 在全局范围内都比 aV5Z+bf 的小得多，并且我们注意到后者的 BSSE 在偶极矩函数上引入了一个较大的一阶导数项。这意味着即便我们采用了式 4.1 中的近似，我们依然应该包含 BSSE 校正。

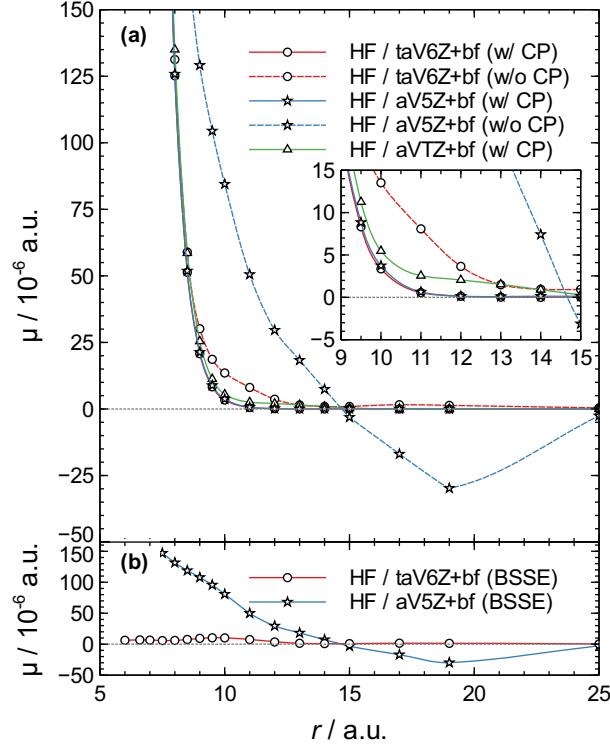


图 4.3 在 HF/aV5Z+bf 和 HF/taV6Z+bf 水平上计算的偶极矩曲线。(a) 经过 CP 校正前后对比；(b) 不同基组相对应的 BSSE。

我们也注意到负值的偶极矩 ( $\text{Ar}^+ \dots \text{He}^-$ ) 无法使用 HF 获得。HF 的曲线是单调的，并且获得的偶极的方向总是  $\text{Ar}^- \dots \text{He}^+$ 。然而，元素周期律告诉我们，Ar 相比于 He 更容易失电子，因此更“正”，而量子化学计算显示这在长程确实如此，并且仅能通过电子相关方法获得。在平衡核间距  $r_e = 6.597 \text{ a.u.}$  处，偶极矩的指向是  $\text{Ar}^- \dots \text{He}^+$ ，这打破了我们一般认知中的元素周期律。因此，异核惰性原子双体的偶极矩函数的非单调性值得特别注意。此外，我们也注意到势能曲线和偶极矩函数的“异步性”：偶极矩的最小值和势能的最小值并非发生在同一核间距处。

由于 BSSE 在 HF 阶段就产生了，显相关方法 (explicitly correlated methods, R12/F12) 也将于事无补。<sup>[135]</sup> 即便如此，在计算偶极矩函数中测试所谓的“银标

准”依然有意义。<sup>[136]</sup> 显相关方法帮助电子相关能在更小的基组下达到收敛，而其中的附加补充基组（complementary auxiliary basis set，CABS）则会帮助HF能量收敛。我们之前的工作已经表明了结合显相关方法和键函数并使用CP校正是计算分子间相互作用的有效方法。<sup>[90]</sup> 这里，我们也发现了这样的计算方式对于偶极矩的计算同样有效。CCSD(T)/aVTZ+bf水平下的偶极矩函数在定量上并不令人满意（图4.1(b)，橙色线），然而HF/aVTZ+bf和HF/taV6Z+bf则基本吻合（图4.3，绿色和红色实线）。显相关方法因此应该会奏效。从结果上说，CCSD(T)-F12/aVTZ+bf的结果令人满意（图4.4）。在这个计算中，我们使用了Molpro中的默认设置及补充基组：aVTZ/MP2Fit、cc-pVTZ/JKFit和aVTZ/OptRI<sup>①</sup>分别作为密度拟合、交换密度拟合以及单元分解(resolution of identity)基组。事实上，我们可以通过调整显相关方法中的参数，例如geminal  $\beta$ 、ratio和/或采用不同的拟设来获得与传统方式大基组结果更相似的结果。

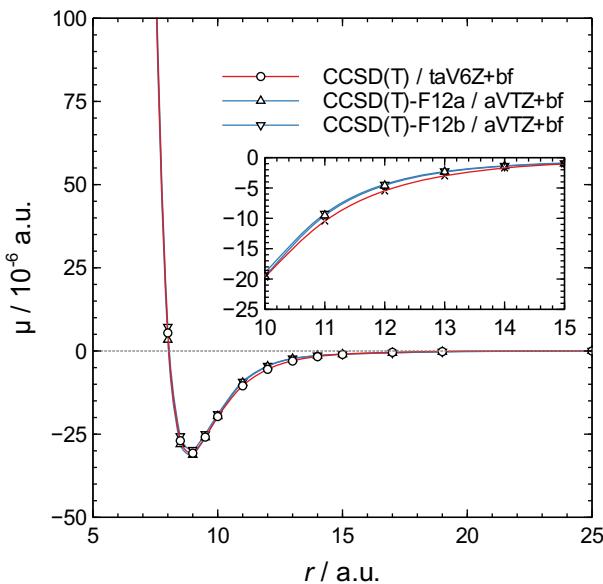


图4.4 显相关方法(CP校正后)计算得到的偶极矩函数.CCSD(T)-F12/aVTZ+bf的曲线(蓝色)几乎与CCSD(T)/taV6Z+bf的结果(红色)重合. 小图：放大曲线局部.

<sup>①</sup>部分补充基组没有发表在期刊上，读者可以在Basis Set Exchange <https://www.basisissetexchange.org/>、ccRepo <http://www.grant-hill.group.shef.ac.uk/ccrepo/index.html>、以及Psi4网站 [https://psicode.org/psi4manual/master/basissets\\_byfamily.html](https://psicode.org/psi4manual/master/basissets_byfamily.html)找到它们。

## 4.4 本章小结

在本章中，我们讨论了偶极矩函数的从头算方法，其中我们尤其集中讨论了基组对这个问题的影响。我们说明了，在进行该类计算时，不仅应该使用大基组和高级别的电子结构理论，更多的细节应该被注意。BSSE 不仅在光谱精度的计算中，而且从定性的角度上都十分重要，而它可以通过 CP 校正去除。结合键函数，我们可以收敛地计算一个体系的偶极矩函数。我们也显示了显相关方法不仅在构造势能面时有效，在构建偶极矩函数时同样很合适。当然，本章的工作远非一个对于一类方法的基准测试工作，这样的基准测试往往包含着对于一个测试集中的多个体系的系统测试。我们希望本章的工作可以作为这样的方法测试工作的开始，并为这样的工作提供一个切实可行的测试架构。

## 附录

### 4.A 稀有气体双原子复合物的振转光谱计算

本章主要介绍了如何使用量子化学方法计算该体系的电偶极矩函数。此附录则介绍一些相关的理论背景：如何计算稀有气体双原子复合物的振转光谱。

在振转光谱计算中，电子状态不发生激发：我们只需要考虑分子核的运动。我们容易写出其定态 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 |\psi\rangle}{\partial \phi^2} \right) + \hat{V} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (4.6)$$

或者

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial r} \right) + \frac{\hat{J}^2}{2\mu r^2} |\psi\rangle + \hat{V} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (4.7)$$

式中， $r$ 、 $\theta$ 、 $\phi$  是描述该体系的三个球极坐标， $\mu = m_1.m_2/(m_1 + m_2)$  是体系的约化质量， $\hat{J}^2$  是角动量平方算符

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (4.8)$$

$\hat{V}$  是势能算符，其为  $r$  的函数，而  $-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{J}^2}{2\mu r^2}$  是动能项。 $|\phi\rangle$  是球极坐标下体系的整体振转态矢，对应波函数为  $\psi(r, \theta, \phi)$ 。

解这样的方程的第一步是分离变量，即

$$\psi_{vJM} = R_{vJ}(r)Y_J^M(\theta, \phi), \quad (4.9)$$

其中， $Y_J^M$  是球谐函数，其实数化即为式 3.15，它只和角度部分有关，它是  $\hat{J}^2$  的本征函数，对应的本征值为  $J(J+1)$ 。将上式分离变量的波函数带入原 Schrödinger 方程，容易得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \left( \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right) R = ER. \quad (4.10)$$

注意到转动虽然是动能项，这里却扮演了类似势能的角色。我们定义有效势能

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2}. \quad (4.11)$$

进一步地，我们定义  $R(r) = r.R(r)$ ，这样上式就可以写为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 S}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r)S = ER. \quad (4.12)$$

这个式子就是一维振子的定态 Schrödinger 方程。解这样的方程的方法有很多，例如我们已经在 § 2.4.1.7 一节介绍过的 DVR 方法。通过上面介绍的方法，我们就可以得到体系的能级，能级差对应的就是光谱峰的位置。

吸收光谱的强度  $S$  可由下式获得<sup>[33]</sup>

$$S_{v'J'M' \leftarrow v''J''M''} = \frac{\omega(e^{-E''/k_B T} - e^{-E'/k_B T})}{6\varepsilon_0 \hbar c Q(T)} |\langle \psi_{v'J'M'} | \hat{\mu} | \psi_{v''J''M''} \rangle|^2. \quad (4.13)$$

其中， $\hat{\mu}$  偶极矩函数，是  $r$  的函数，也就是本章主要讨论的对象； $\omega$  为跃迁圆频率， $\varepsilon_0$  为真空中介电常数， $c$  为光速， $Q$  为温度  $T$  下的配分函数。同时我们注意到对于不同的  $M$ ，能级简并，所以我们标记一个光谱峰只需要  $v$  和  $J$  量子数，其强度为

$$S_{v'J' \leftarrow v''J''} = \frac{\omega(e^{-E''/k_B T} - e^{-E'/k_B T})}{6\varepsilon_0 \hbar c Q(T)} \sum_{M'M''} |\langle \psi_{v'J'M'} | \hat{\mu} | \psi_{v''J''M''} \rangle|^2. \quad (4.14)$$

将式 4.9 带入，可以求出强度。我们重点关注其中的积分

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{v'J'M'} | \hat{\mu} | \psi_{v''J''M''} \rangle &= \iiint Y'^* R'^* \mu R'' Y'' r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
 &= \iiint Y'^* R'^* \mu R'' Y'' \sin \theta dr d\theta d\phi \\
 &= \int R'^*(r) \mu(r) R''(r) dr \\
 &\quad \times \iint Y'^*(\theta\phi) e Y''(\theta\phi) \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= \langle R_{v'J'} | \mu | R_{v''J''} \rangle \times \left\langle Y_{J'}^{M'} \middle| e \middle| Y_{J''}^{M''} \right\rangle,
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

其中， $\mu(r)$  即为本章前文所计算曲线， $e$  为偶极方向单位矢量。进而可以写出

$$\sum_{M'M''} |\langle \psi_{v'J'M'} | \hat{\mu} | \psi_{v''J''M''} \rangle|^2 = |\langle R_{v'J'} | \mu | R_{v''J''} \rangle|^2 \times \sum_{M'M''} \left| \left\langle Y_{J'}^{M'} \middle| e \middle| Y_{J''}^{M''} \right\rangle \right|^2, \tag{4.16}$$

而  $\sum_{M'M''} |\langle Y_{J'}^{M'} | e | Y_{J''}^{M''} \rangle|^2$  即为 Hönl–London 系数  $S(J', J'')$ <sup>[137,138]</sup>。在我们讨论的体系中，有

$$S(J', J'') = \begin{cases} J'', & J' - J'' = -1 \quad (P\text{-支}) \\ J', & J' - J'' = 1 \quad (R\text{-支}) \\ 0, & \text{其他情况} \end{cases}. \tag{4.17}$$

至此，我们已经把振转光谱这个三维问题转化为一维数值问题。

# 第5章 局域量子振动嵌入方法： 量子力学和分子动力学相结合的振动光谱方法框架

## 5.1 引言

在前两章我们讨论了势能和偶极矩的计算方法，这是从理论上计算化学体系振动光谱的必要条件。具体如何计算体系的振动光谱则另需要花费一番功夫。在本章中，我们将介绍一种针对复杂体系中探针分子的振动光谱的计算方法。

真实的化学体系，例如溶液<sup>[139]</sup>、生命体<sup>[140]</sup>、大气<sup>[141]</sup>、燃烧<sup>[142]</sup> 体系等，均可以称作“复杂体系”。复杂体系的原子数多，组成成分复杂，体系中粒子的运动形式复杂，难以用精确的方法来直接求解。对于小分子<sup>①</sup>，其完整的动力学信息可以通过采用量子力学的方法求解其能级或者散射矩阵的方式得到<sup>[144,145]</sup>，也可以通过波包演化的方式去进行含时的量子模拟<sup>[146]</sup>。但对于更大的体系，这样的计算是极为昂贵的，因此在短期内无法用于实际体系的研究中。

具体到复杂体系中的振动光谱这个问题，我们在第二章“理论基础”中已经介绍了可以采用统计力学的思路，用分子动力学模拟的方法来获得体系的振动光谱。然而，由于分子的（高频）振动本质上是量子力学的，采用经典动力学来模拟分子体系的振动光谱当然会出现一些问题。对于一个谐振子、以及采用了偶极矩的一阶近似的情形，采用经典动力学当然不会有太大的问题：例如在红外光谱中，我们实际上也只能观察到这样的振子的一个吸收峰，即基频峰。而倍频峰由于光谱选律，本来也看不见；热带（hot band）在谐振子近似下则和基频完全一致。但对于一个真实的非谐振子，我们原则上可以观察到该体系的倍频、热带，且这样峰的位置应该不随温度改变。但是在经典力学的模拟中，非谐振子的位置是会随着温度发生改变的，因为动能的不同，非谐振子的振动幅度发生改变，以至于其振动周期、频率发生了变化<sup>[54]</sup>。总体来说，单纯地通过经典力学来研究体系的振动光谱并不是恰当的思路（尽管一定程度下可以勉强接受）。

所幸我们并不总需要整个体系的所有频段的光谱：我们往往关心一个很窄

---

<sup>①</sup>这里小分子一般不超过四个原子：最近<sup>[143]</sup> 模拟四原子体系量子散射依然是很前沿的研究方向。

的频段之间的光谱，或者我们往往关心单一基团的光谱。该类光谱被称为“探针光谱”。顾名思义，在探针光谱中，我们所关心的那个基团被用作探针（probe），且被用于作为研究整个体系动力学行为的工具。这种手段在（量子）团簇<sup>[101]</sup>、蛋白质研究<sup>[147]</sup>、溶液中的动力学研究<sup>[148]</sup> 中屡见不鲜。由于使用经典动力学模拟体系的慢过程基本可靠，我们希望可以使用分子动力学方法来模拟整个体系，而仅将探针分子的振动采用量子力学处理。

将经典力学和量子力学结合的想法是从很早就开始的。据我们所知，至少于 20 世纪 50 年代开始<sup>[149]</sup>，人们就开始使用类似的想法去处理能量耗散的问题。在探针光谱的问题中，探针的部分可以被认为是系统，而其余的部分可以认为是环境<sup>①</sup>。这样，系统部分可以采用量子力学处理<sup>[150,151]</sup>。对于振动问题，系统的量子力学处理的结果自然是离散的束缚态和对应能量，而如何获得这些能态就是我们此处要解决的问题。

要将振动光谱计算准，一方面我们需要考虑有一个可靠的统计力学基础，另一方面需要有很可靠的势能面和偶极矩面。关于势能面和偶极矩面，前面的章节已经有所讨论。但对于复杂体系，进行全局的势能面或偶极矩面构造实际上是很切实际的。又因为采用分子力学力场（无论是传统形式的力场还是近年来发展的可极化力场）很难达到光谱学的精度要求。因此，我们必须考虑采用量子化学方法实时（on-the-fly）求解势能乃至偶极矩。相比于分析形式的势能面和偶极矩面，这样的方式计算成本很高，我们必须在计算成本和计算精度之间权衡取舍。

本章将依以下方式展开：首先我们将系统和环境分离，然后讨论在分子振动问题中如何采用这样的思路，接着给出理论计算框架中的关键算法。最后是结论与展望。

## 5.2 将系统和环境分离

我们可以将总的 Hamiltonian  $\hat{H}$  写为<sup>[152–154]</sup>

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \quad (5.1)$$

---

<sup>①</sup>注意，这里严格讲是自由度，见下文。

三项依次为系统的、热浴（环境）的以及两者之间的耦合项。这样的分离一般基于前文所述，将生色分子归于系统，而将其他部分归于热浴。我们注意到和系统有关的部分 Hamiltonian  $\hat{H}_s + \hat{H}_{sb}$  对应的 Schrödinger 方程可以先行解出，令其本征矢和本征值分别为  $|i\rangle$  和  $E_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ )。同时注意到  $\hat{H}_b$  是和系统无关的，且即将用经典力学表述。这样整体的 Hamiltonian 就可以写为

$$\hat{H} = \sum_i |i\rangle \hat{H}_{ii} \langle i|, \quad (5.2)$$

其中， $\hat{H}_{ii} = E_i + \hat{H}_b$ ，并且，近似地， $|i\rangle \otimes |\phi\rangle$  可以认为是整个 Hamiltonian 的本征态，其中  $|\phi\rangle$  用于（形式上）表示热浴部分的状态，并且在下面的推导中隐去。

我们可以回顾之前已经介绍过的基于统计力学的光谱学理论（§ 2.4.2），即整个体系（系统 + 环境）的红外光谱强度<sup>[155]</sup> 可以写为偶极矩的时间相关函数（time correlation function, TCF）的 Fourier 变换（式 2.118），即

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle.$$

上面的式子完全是在量子力学的前提下推导的。显然，这里最为核心的物理量就是偶极矩的时间自相关函数（在光谱学理论中常称为响应函数<sup>[152]</sup>）。该函数可以基于 Hamiltonian 的分解进一步改写。由于我们希望将系统部分采用量子力学描述，而其他部分采用经典力学，我们尽可能地将系统部分写为量子态，而其余部分写为算符的形式，而在必要的时候将这些算符直接用经典物理量替代，

即

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle &= \left\langle \widehat{\boldsymbol{\mu}} \cdot e^{i\widehat{H}t/\hbar} \cdot \widehat{\boldsymbol{\mu}} \cdot e^{-i\widehat{H}t/\hbar} \right\rangle_{qm} \\
&= \left\langle \left[ \sum_{ij} |i\rangle \boldsymbol{\mu}_{ij} \langle j| \right] \cdot \left[ \sum_i |i\rangle \langle i| e^{iH_{ii}t/\hbar} \right] \cdot \left[ \sum_{ij} |i\rangle \boldsymbol{\mu}_{ij} \langle j| \right] \right. \\
&\quad \left. \cdot \left[ \sum_i |i\rangle \langle i| e^{iH_{ii}t/\hbar} \right] \right\rangle_{qm} \\
&= \left\langle \sum_{ijk} |i\rangle \boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot e^{iH_{jj}t/\hbar} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jk} \cdot e^{-iH_{kk}t/\hbar} \langle k| \right\rangle_{qm} \\
&= \text{Tr} \left[ e^{-\beta \widehat{H}} \sum_{ijk} |i\rangle \boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot e^{iH_{jj}t/\hbar} \cdot \boldsymbol{\mu}_{jk} \cdot e^{-iH_{kk}t/\hbar} \langle k| \right].
\end{aligned} \tag{5.3}$$

上面的推导中，我们先改写了  $\boldsymbol{\mu}(t)$ （通过 Heisenberg 绘景），随即插入多个单位算符  $\sum_i |i\rangle \langle i|$  对量子态展开， $\boldsymbol{\mu}_{ij} = \langle i | \boldsymbol{\mu} | j \rangle$ ，再利用量子态之间的正交关系消去了很多求和。量子系综平均也写成了密度矩阵求迹的形式。现在我们注意到在系综平均时系统的主要布居在其基态  $|0\rangle$ ，因此上式可以改写为

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle &= \left\langle \sum_i \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot e^{iH_{ii}t/\hbar} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0} \cdot e^{-iH_{00}t/\hbar} \right\rangle_b \\
&= \left\langle \sum_i \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot e^{iH_{00}t/\hbar} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0} \cdot e^{-iH_{00}t/\hbar} \cdot e^{i(H_{ii}-H_{00})t/\hbar} \right\rangle_b \\
&= \left\langle \sum_i \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot e^{iH_{00}t/\hbar} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0} \cdot e^{-iH_{00}t/\hbar} \cdot e^{i(E_i-E_0)t/\hbar} \right\rangle_b \\
&= \left\langle \sum_i \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0}(t) \cdot e^{i\omega_{0i}t} \right\rangle_b.
\end{aligned} \tag{5.4}$$

注意到上面的推导对  $t \rightarrow 0$  适用，因为我们没有考虑在环境运动时，所有的  $H_{ii}$

均为时间的函数。考虑到这点，我们得到<sup>①</sup>

$$\langle \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \left\langle \sum_i \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0}(t) \cdot e^{i \int_0^t \omega_{0i}(\tau) d\tau} \right\rangle_b. \quad (5.5)$$

当我们仅关心一个态时，上式变为

$$\langle \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = \left\langle \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0}(t) \cdot e^{(i \int_0^t \omega_{0i}(\tau) d\tau) - t/T} \right\rangle_b. \quad (5.6)$$

上式中，现象学上，我们还添加了一项  $T$ ，来涵盖上述推导中引入的近似（包含经典力学的近似、绝热近似等）带来的激发态的弛豫。<sup>[154]</sup> 可以看出，如果我们可以通过分子动力学方法对热浴进行演化，使用量子力学方法获得瞬时跃迁偶极矩  $\boldsymbol{\mu}_{0i}(t)$  和瞬时跃迁频率  $\omega_{0i}(t)$  这两个瞬时物理量，我们就可以计算出体系的红外光谱。

### 5.3 振动光谱中系统和热浴的分离

如果要使用上文中的理论采用经典-量子混合的方法来模拟其红外（振动）光谱，我们必须将整个复杂体系分为系统和热浴两部分。例如，在稀溶液体系中，容易想到，可以将溶质划分为系统，而将溶剂划分为热浴；而在蛋白质研究中，则可以将探针基团（往往采用了同位素标记）划分为系统，而将溶剂划分为热浴。这样的划分符合人们的直觉，便于理解。然而这样的想法从计算化学的角度却不切实际。前文已经介绍过，采用量子力学处理小分子的全维振动问题依然是目前理论与计算化学研究的难点，即便是采用分析势能面（这样势能求解不会再次动用量子化学），进行一次这样的计算依然会花大量的时间。而我们这里需要计算瞬时物理量，即分子动力学轨迹的每一个时刻都需要计算这些

---

<sup>①</sup>如果严格考虑含时 Hamiltonian，我们需要把时间演化算符写成 Dyson 级数展开<sup>[17]</sup>，或称“正时序指数幂”<sup>[152]</sup>，即

$$\begin{aligned} \hat{U}(t \leftarrow 0) &= \exp_+ \left[ -i \int_0^t d\tau \hat{H}(\tau) \right] \\ &= 1 + \sum_n (-i/\hbar)^n \int_0^t d\tau_n \int_0^{\tau_n} d\tau_{n-1} \dots \int_0^{\tau_2} d\tau_1 \hat{H}(\tau_n) \hat{H}(\tau_{n-1}) \dots \hat{H}(\tau_1). \end{aligned}$$

这样复杂的时间演化算符满足  $\hat{U}(t \leftarrow 0) = \hat{U}(t \leftarrow t') \hat{U}(t' \leftarrow 0)$ 。如果我们经典地认为随时间变化的 Hamiltonian 不同时刻之间相互对易，则上式退化至普通的指数形式，也就是正文里给出的推导。

物理量，这是很庞大的计算量。因此，我们势必要重新划分系统和热浴。

上述系统和热浴的划分方案是依实体的，我们可以发展依自由度的划分方案。依照自由度来划分有一些显然的优势。其一，在三维空间中，每一个原子都具有三个自由度，依照自由度来划分显然更细致；其二，自由度是可以重新组合的，依照自由度划分因此更加灵活。

如果按照自由度进行划分，我们就需要考虑什么自由度需要使用量子力学处理。从光谱学的角度来看，我们至少需要将光谱峰所对应的振动自由度纳入系统。然而，光谱峰是一个光谱学（统计）概念，而自由度实则是一个动态学（微观）概念。将这两者相互联系并没有唯一的解<sup>[156]</sup>。在实践中，如果对于一个小分子，而该小分子又能被看做一个准刚体，则简谐振动模式（normal mode）是一个好的选择；而如果分子中有多个结构可能造成分子的内旋转，则使用某一种局域振动模式（local mode）<sup>[157,158]</sup> 较为合适。这样的选择必须具体问题具体分析了。

以使用简谐振动模式为例。简谐振动的基本理论在 § 2.4.1.2 已经有所介绍，这里不再复述，仅将符号作一重新定义。（这里我们和第二章的标记保持一致）令  $N$  原子探针分子的 Cartesian 坐标为  $\mathbf{x}$ ，使用简谐振动坐标  $\mathbf{Q}$  来表示 Cartesian 坐标，有

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{x}} &= \tilde{\mathbf{x}}_e + \sum_i \tilde{Q}_i \tilde{\boldsymbol{\xi}}_i \\ &= \tilde{\mathbf{x}}_e + \sum_{i \neq s} \tilde{Q}_i \tilde{\boldsymbol{\xi}}_i + \tilde{Q}_s \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s.\end{aligned}\tag{5.7}$$

其中， $\mathbf{x}_e$  是分子的平衡构型， $\boldsymbol{\xi}_i$  是以 Cartesian 坐标表示的简谐振动模式矢量，波浪线（ $\sim$ ）表示质量权重。我们这里特别把  $\boldsymbol{\xi}_s$  拿出来，因为这一个自由度我们计划使用量子力学描述。上面的描述是纯粹振动的，即，我们没有涵盖分子可能发生的平动和转动，对  $i$  求和也只局限与  $3N - 6$ （对于线形分子  $3N - 5$ ，下略）个振动坐标。正如在 § 2.4.1.2 中介绍过的，分子的转动并不适合采用简谐振动模式来描述：大幅度的转动对应的是一个非直线的坐标。由于转动的存在，上述的振动坐标到 Cartesian 坐标的转换也必须显式地考虑转动。实际上，矢量  $\boldsymbol{\xi}_i$  是和分子的平衡位置的 Cartesian 坐标  $\mathbf{x}_e$  直接关联起来的。因此，完整

的（包含平动和转动的）Cartesian 坐标和简谐振动坐标之间的转换可以写为

$$\tilde{\mathbf{x}} = \tilde{\mathbf{t}} + \mathbf{U} \left( \tilde{\mathbf{x}}_e + \sum_{i \neq s} \tilde{Q}_i \tilde{\boldsymbol{\xi}}_i + \tilde{Q}_s \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s \right). \quad (5.8)$$

上式中， $\mathbf{t}$  是平动矢量， $\mathbf{U}$  是转动矩阵。除探针分子分子以外的部分，则不需要显式的考虑其振动。这里也需要在做一个数学符号上的说明： $\mathbf{x}$  是一个  $3N$  维的矢量，它的另一个形式  $\mathbf{X}$  可以写作一个  $3 \times N$  的矩阵，即

$$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_N \\ y_1 & y_2 & \cdots & y_N \\ z_1 & z_2 & \cdots & z_N \end{pmatrix}$$

为了简洁，我们也不再显式地在这两者之间进行转换。 $\mathbf{t}$  是一个  $3N$  维的矢量，将质心运动矢量  $\mathbf{t}_{CM}$  其重复  $N$  次，可以构造出适用于  $N$  原子分子的平动矢量  $\mathbf{t}$ 。 $\mathbf{U}_{frame}$  是  $3 \times 3$  维的矩阵，可以构造  $N$  块对角矩阵适用于  $N$  原子分子的转动矩阵  $\mathbf{U}$ ，或直接将其作用于  $\mathbf{X}$ 。注意  $\mathbf{t}$  会区分有无质量权重的版本，但  $\mathbf{U}$  是否有质量权重都是一样的。

在这样的坐标下，我们可以将上一节中的“系统-环境” Hamiltonian 写出：

$$\hat{H}_s = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2 \partial \tilde{Q}_s^2} + V(Q_s; \mathbf{Q}_{i \neq s} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env} \rightarrow \infty), \quad (5.9a)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_b = & \sum_{i \neq s} \frac{-\hbar^2 \partial^2}{2 \partial \tilde{Q}_i^2} + \hat{T}_{trans} + \hat{T}_{rot} + \hat{T}_{env}(\mathbf{x}_{env}, \mathbf{p}_{env}) \\ & + V(Q_s = 0; \tilde{\mathbf{Q}}_{i \neq s}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env}), \end{aligned} \quad (5.9b)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{sb} = & V(Q_s; \tilde{\mathbf{Q}}_{i \neq s}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env}) \\ & - V(Q_s; \mathbf{Q}_{i \neq s} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env} \rightarrow \infty) \\ & - V(Q_s = 0; \tilde{\mathbf{Q}}_{i \neq s}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env}), \end{aligned} \quad (5.9c)$$

其中  $\hat{T}_{trans}$  和  $\hat{T}_{rot}$  分别是探针分子的平动和转动动能， $V(Q_s; \tilde{\mathbf{Q}}_{i \neq s}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env})$  是整体的势能函数，也可以在 Cartesian 坐标下记作  $V(\mathbf{x}; \mathbf{x}_{env})$ 。注意到上面的式子中已经省去了振动-转动耦合（我们已经在 § 2.4.1.6 说明这是一个合理的近似）。 $\mathbf{x}_{env} \rightarrow \infty$  的意涵是其他环境分子趋近于无穷远，即对应孤立探针分子的坐标。

很显然，这样的系统 – 环境划分是武断的：我们使用简谐振动坐标作为分子的振动坐标本身是一种近似，或者说是一种理论上的选择。在我们进一步做近似之前，这样的划分除忽略振转耦合外并没有引入其他的误差。然而，一旦我们将系统进行经典力学处理，而将  $\hat{H}_s$  认定为代表当前研究之光谱峰的代表，我们必须考量这样的“代表”是否在原理上合理。如果我们精确地考虑孤立的探针分子（或基团）的振动，其振动态几乎总会涉及到同一个对称性下的所有简谐振动模式（态）。因此，使用一个简谐振动模式来代表多维的振动引入了误差。我们不妨回溯到按照实体进行系统 – 热浴划分的模式来分析误差的来源。可以看出，误差的来源有两部分：其一，使用单一简谐振动模式计算孤立的生色分子的跃迁频率本身会引入误差；其二，使用单一简谐振动模式计算生色分子对于外部环境的响应会有误差。即，我们容易将  $\omega_{0i}$  划分为两部分： $\omega_{0i}(t) = \omega_{0i}^0 + \delta\omega_{0i}(t)$ ，前者对应孤立分子的跃迁频率，后者对应生色分子对于外部环境的响应，即瞬时频率位移。前者的误差很容易消除。我们可以通过采取实验值来完全消除这部分的误差。而后者的误差则仍需进一步研究，但经验支持采用简谐振动模式、局域振动模式等方式来表示低振动激发<sup>①</sup>。在这样的思路下，完整的光谱强度公式可以写为

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \left\langle \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0}(t) \cdot e^{(i \int_0^t \omega_{0i}(\tau) d\tau) - t/T} \right\rangle_b \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_{0i}^0 + (\omega - \omega_{0i}^0))t} \left\langle \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0}(t) \cdot e^{(i \int_0^t (\omega_{0i}^0 + \delta\omega_{0i}(\tau)) d\tau) - t/T} \right\rangle_b \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_{0i}^0)t} \left\langle \boldsymbol{\mu}_{0i} \cdot \boldsymbol{\mu}_{i0}(t) \cdot e^{(i \int_0^t \delta\omega_{0i}(\tau) d\tau) - t/T} \right\rangle_b. \end{aligned} \quad (5.10)$$

上式实际上相当于在相互作用绘景下进行描述。相比直接采用频率进行 Fourier 变化，这样的方式可以减少采样的次数。上述对  $\omega_{0i}^0$  的修正应直接对频率做出，即在瞬时 Hamiltonian 矩阵对角化或微扰理论计算执行后，加上实验值与孤立分子一维模型的理论值之差。

这样，我们就可以按照以上推导，使用经典分子动力学方法演化热浴部分，即  $t$ 、 $\mathbf{U}$ 、 $Q_i$  ( $i \neq s$ ) 以及其他分子的坐标  $\mathbf{x}_{\text{env}}$ 。然而，这样做会带来额外的麻烦：这样形式的坐标需要重新构建分子动力学的程序。我们倾向于直接在 Cartesian 坐标下进行动力学演化，这样就可以使用既有的分子动力学程序，尤

---

<sup>①</sup>可能需要考虑构建其他的坐标来构建一个降维的有效状态函数，例如反应路径坐标、冗余内坐标等更“自然”的表述。本文不就该问题展开讨论。

其是充分利用已有的加速算法（无论是在物理上采取了合理近似还是计算技术上的程序优化）。

## 5.4 局域量子振动嵌入框架

### 5.4.1 单一振子

基于上述讨论，我们的计算方案是直接在 Cartesian 下进行动力学演化，然后利用一定的方法将量子力学的部分嵌入进去。所谓的“嵌入”，就是说我们会将一个已有的量子力学概念（经过一定的变换）替换动力学轨迹中的一部分，而其余部分保持不变。我们将这样的方法称作局域量子振动嵌入（Local Quantum Vibration Embedding, LQVE）框架。在该框架下，主要有两个问题需要解决：一是嵌入什么，二是如何嵌入。

对于一个不含时的量子力学问题，只要我们完成（1）算子（2）态矢这两部分的嵌入，就相当于完成了量子力学部分的嵌入。由于 TISE 主要需要 Hamiltonian，Hamiltonian 是坐标及其共轭动量的函数，所以本质上只要做好坐标变换即可。态矢则可以展开为基的线性组合，而基会在坐标表象下表示，该问题也转换为坐标变换。因此只要找到振动坐标和 Cartesian 坐标之间的转换关系，第二个问题实际上也就得到了解决。

通过前面的讨论，当然我们的目的是将探针分子的振动模式  $\xi_s$  嵌入进去，将 Hamiltonian 和基嵌入后，就可以通过解一系列的瞬时定态 Schrödinger 方程（TISE）获得瞬时物理量  $\mu_{0i}(t)$  和  $\omega_{0i}(t)$ 。解 TISE 的方法有很多，例如变分法、微扰法、WKB 法、Monte Carlo 法，而原则上所有的方法都可以用于现在的情景。但考虑到计算成本，我们重点考虑基于离散变量表象（DVR）的方法（见 § 2.4.1.7 及后续小节）。由于我们希望求解分子的势能尽可能准确，势能部分会采取（计算成本较高的）量子化学方法实时计算，即势能计算是整个计算过程中的瓶颈。DVR 方法的特点是将态表示为一组格点上的局域基的线性组合。在 DVR 下，势能（或其他坐标的函数）矩阵可以近似认为是对角的。这符合 LQVE 框架的需求：TISE 需要求解多次，而每次求解都需要使用量子化学方法获得势能。特别地，我们需要重点关注势能优化的 DVR（PODVR）方法（见 § 2.4.1.10）。一般的 DVR 方法实际上总和一种数值积分方案等价（§ 2.4.1.8 及后续小节），而 PODVR 可以做到针对被研究的分子“定制”，因而可以进一步

减少所需格点的数目。具体而言，在探针光谱的问题中，我们总可以将  $\hat{H}_s$  作为  $\hat{H}_0$ （见式 2.91），即孤立探针分子所对应的 Hamiltonian。我们可以将  $\hat{H}_{sb}$  对应到 PODVR 中的  $\hat{V}$ ，从而在每一步的 TISE 求解时可以仅计算少数 PODVR 格点上的势能获得准确的瞬时物理量。基于 PODVR 的方法在进行基的变换时完全等价于坐标变换，这进一步简化了我们的逻辑。

基于 PODVR 我们可以有两条思路获得瞬时物理量。其一是基于微扰的方法，其二是基于对角化的方法。基于微扰的方法就是认为  $H_s$  对应的本征态是参考态，而由于  $H_{sb}$  的扰动发生了瞬时的能级位移，且这样的位移相较  $H_s$  较小，可以用微扰理论（例如 Rayleigh–Schrödinger 微扰理论，RSPT<sup>[17]</sup>）来处理。值得注意的是，这种方法和一般分析化学教科书中理解溶剂效应的思路是一致的，因此能够提供很好的物理图像。而基于对角化的方法则在计算精度上和程序实现上超越了微扰的方法：对角化实现了所有状态下的全部耦合，也不必特别考虑简并态的问题。是在给定的  $N^{PO}$  个 PODVR 格点下（也就是对应的  $N^{PO}$  个最低能级对应的能量 Hilbert 空间，但注意到势能矩阵采对角化近似）的精确解。尽管从人力的角度，一阶一阶使用微扰理论是个好主意，但微扰理论一旦提高到一定的阶数，其公式就会变得很复杂，且从物理图像的角度也丧失了清晰的优势；而使用对角化的方案可以直接调用通用的线性代数库，直接获得准确的结果<sup>①</sup>。

我们以简谐振动坐标为例给出坐标变换的方案。从简谐振动坐标到 Cartesian 坐标已由式 5.7 给出。而从 Cartesian 坐标到简谐振动坐标的方案则不那么简单。由于平动和转动（主要是转动）的干扰，式 5.7 的逆运算必须要求出  $\mathbf{t}$  和  $\mathbf{U}$ 。其中，平动矢量  $\mathbf{t}$  的求解相对容易。不失一般性地，我们令平衡构型的 Cartesian 坐标  $\mathbf{x}_e$  的质心处于原点  $\mathbf{0}$ 。这样  $\mathbf{t}$  就可以简单地通过计算  $\mathbf{x}$  质心的位置得到。我们将  $\mathbf{t}$  从  $\mathbf{x}$  中移除，接着求  $\mathbf{U}$ 。我们回顾前文中讨论振动和转动分离时的 Eckart 条件（式 2.52，使 BF 坐标下的分子不相对坐标系有平动和转动）。可以证明，Eckart 条件与最小化质量权重坐标下  $\mathbf{x}_e$  和  $\mathbf{x}$  的均方根差（root mean square difference, RMSD）等价<sup>[160,161]</sup>。因此，我们可以利用 RMSD 最小化方法来进行最大重叠，其中最为常用的就是 Kabsch 算法<sup>[162,163]</sup>。接着，利用简谐振动模式之间的正交归一关系 ( $\tilde{\xi}_i \cdot \tilde{\xi}_j = \delta_{ij}$ ) 利用投影方法得到各个  $\tilde{Q}_i$  分量。上述坐标转换是通用的。

<sup>①</sup>实际上有迭代式的对角化方法<sup>[159]</sup> 可以使用，这进一步提高了该方法的普适性。

综上所述，完整的 LQVE 分子嵌入算法如下（图 5.1）。

1. 优化探针分子几何构型，不失一般性地，将该坐标的质心置于原点，且转动至转动惯量主轴坐标系，获得  $\mathbf{x}_e$ 。基于该构型计算简谐振动模式  $\xi_i$ 。
2. 选定简谐振动模式  $\xi_s$  作为待研究对象，构建其 PODVR 格点  $Q_{s,i}$  ( $i = 1, \dots, N^{\text{PO}}$ )。
3. 从分子动力学轨迹中分离出探针分子的 Cartesian 坐标  $\mathbf{x}$ ，该坐标随时间变化。
4. 对轨迹中的每一步  $\mathbf{x}$ ，消除其平动

$$\mathbf{x} \leftarrow \mathbf{x} - \mathbf{t}, \quad (5.11)$$

其中，

$$\mathbf{t}_{\text{CM}} = \frac{\sum_a m_a \mathbf{x}_a}{\sum_a m_a}, \quad (5.12)$$

$m_a$  和  $\mathbf{x}_a$  分别是第  $a$  个原子的质量和 Cartesian 坐标。

5. 消除  $\mathbf{x}$  相对  $\mathbf{x}_e$  的转动

$$\mathbf{x} \leftarrow \mathbf{U}^\top \cdot \mathbf{x}, \quad (5.13)$$

使用 Kabsch 算法获得  $\mathbf{U}$ ，步骤如下

- (a) 计算协变矩阵  $\mathbf{C}$

$$\mathbf{C} = \tilde{\mathbf{X}}_e \cdot \tilde{\mathbf{X}}_e^\top. \quad (5.14)$$

- (b) 对  $\mathbf{C}$  进行奇异值分解 (SVD)

$$\mathbf{C} = \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{V}^\top. \quad (5.15)$$

- (c) 确定处于右手系

$$d = \text{sign}(\det(\mathbf{V} \cdot \mathbf{W}^\top)). \quad (5.16)$$

- (d) 求出转动矩阵  $\mathbf{U}$

$$\mathbf{U}_{\text{frame}} = \mathbf{V} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \cdot \mathbf{W}^\top. \quad (5.17)$$

6. 将  $\mathbf{x}$  重合于  $\mathbf{x}_e$

$$\mathbf{x} \leftarrow \mathbf{U}^\top \cdot \mathbf{x}. \quad (5.18)$$

7. 用投影方法令  $Q_s = 0$

$$\tilde{\mathbf{x}} \leftarrow \tilde{\mathbf{x}} - \left( \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s^\top \cdot (\tilde{\mathbf{x}} - \tilde{\mathbf{x}}_e) \right) \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s. \quad (5.19)$$

8. 将 PODVR 格点加入上述矢量, 这样轨迹中的一个时刻的几何构型就变为  $N_{PO}$  个副本, 其中第  $i$  个副本为

$$\tilde{\mathbf{x}}_i \leftarrow \tilde{\mathbf{x}} + Q_{s,i} \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s. \quad (5.20)$$

9. 依次进行转动和平动的逆变换

$$\mathbf{x}_i \leftarrow \mathbf{U} \cdot \mathbf{x}_i, \quad (5.21)$$

$$\mathbf{x}_i \leftarrow \mathbf{x}_i + \mathbf{t}. \quad (5.22)$$

10. 在 PODVR 下构造瞬时 Hamiltonian 矩阵, 其中  $\hat{H}_0$  对应矩阵不变,  $\hat{V}$  为一对角矩阵, 其对角元为

$$V_{ii} = V(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_{env}) - V(\tilde{Q}_{s,i}; \mathbf{Q}_{i \neq s} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env} \rightarrow \infty). \quad (5.23)$$

注意到  $V(Q_s = 0; \tilde{Q}_{i \neq s}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{env})$  一项对于本方程而言为一常数, 故而略去.

11. 计算瞬时物理量.

这一算法对于局域振动模式 (以局部 Hessian 方法<sup>[157,158]</sup> 获得) 同样适用, 因质量权重的局域振动坐标同样有正交性.

#### 5.4.2 多维振子的情形

上面的算法着重于一维振子的情况. 然而, 部分振动问题是多维而所不能解决的, 例如 Fermi 共振问题. 此时, 我们的系统必须包含多个维度. 例如, 在 Fermi 共振中<sup>[156]</sup>, 至少有两个维度需要使用量子力学考虑, 分别对应简谐振动模式中的  $\boldsymbol{\xi}_{s_1}$  和  $\boldsymbol{\xi}_{s_2}$ . 在这种情况下, 二维振子所用的基可以写为一维振子的直积. 若两个维度的指标分别为  $i_1 = 1, 2, \dots, N_1$  和  $i_2 = 1, 2, \dots, N_2$ , 则二维的

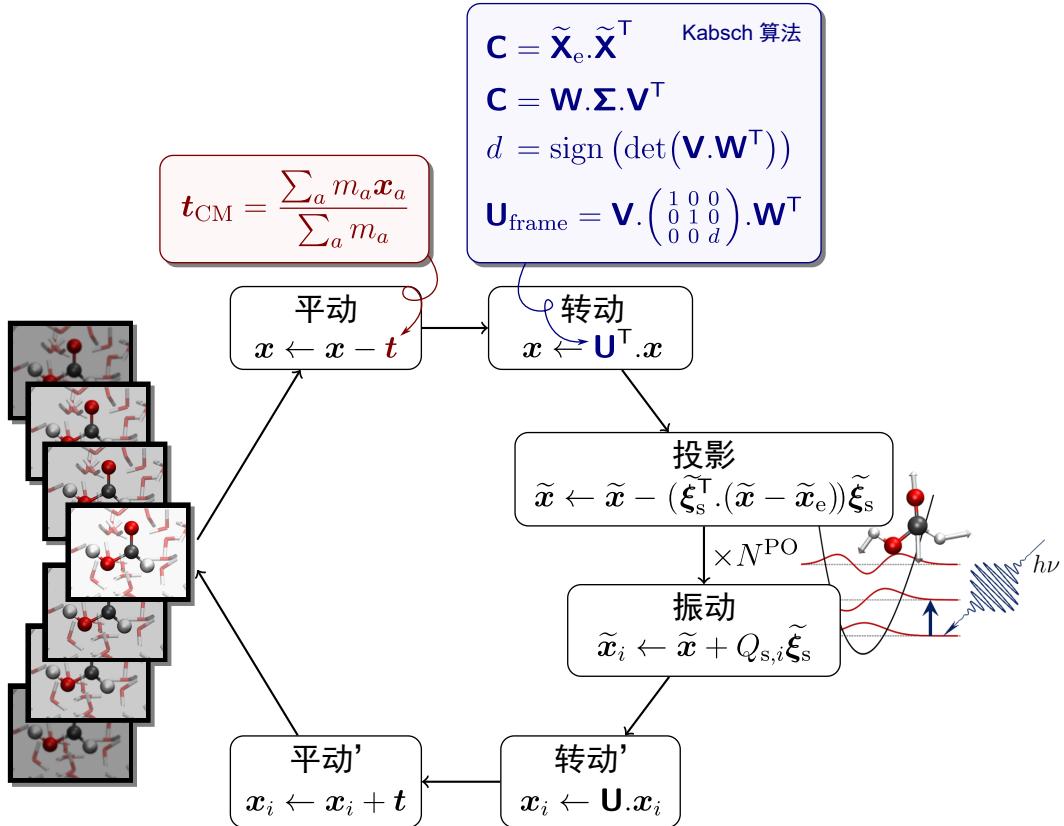


图 5.1 LQVE 中的嵌入算法.

指标可写为

$$\begin{array}{cccc}
 i_2 \longrightarrow & & & \\
 (1, 1) & (1, 2) & \cdots & (1, N_2) \\
 \downarrow & (2, 1) & (2, 2) & \cdots (2, N_2) \\
 & \vdots & \vdots & \ddots \quad \vdots \\
 (N_1, 1) & (N_1, 2) & \cdots & (N_1, N_2)
 \end{array} \tag{5.24}$$

我们可以给这些基函数统一的指标  $i = 1, 2, \dots, N_1 N_2$ , 这样, 二维振子基可以写为  $|\phi_i\rangle = |\phi_{s_1, i_1}\rangle \otimes |\phi_{s_2, i_2}\rangle$ . 在 DVR 下, 这也就是坐标格点的组合方案.

此时, 系统 – 热浴 Hamiltonian 可以写为

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_s = & -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2\partial \tilde{Q}_{s_1}^2} - \frac{\hbar^2 \partial^2}{2\partial \tilde{Q}_{s_2}^2} \\
 & + V(Q_{s_1}, Q_{s_2} = 0; \mathbf{Q}_{i \neq s_1, i \neq s_2} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\
 & + V(Q_{s_1} = 0, Q_{s_2}, \mathbf{Q}_{i \neq s_1, i \neq s_2} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty),
 \end{aligned} \tag{5.25a}$$

$$\hat{H}_b = \sum_{i \neq s_1, i \neq s_2} \frac{-\hbar^2 \partial^2}{2 \partial \tilde{Q}_i^2} + \hat{T}_{\text{trans}} + \hat{T}_{\text{rot}} + \hat{T}_{\text{env}}(\mathbf{x}_{\text{env}}, \mathbf{p}_{\text{env}}) \quad (5.25\text{b})$$

$$\begin{aligned} &+ V(Q_{s_1} = 0, Q_{s_2} = 0; \tilde{\mathbf{Q}}_{i \neq s_1, i \neq s_2}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}}), \\ \hat{H}_{\text{sb}} = &V(Q_{s_1}, Q_{s_2}; \tilde{\mathbf{Q}}_{i \neq s_1, i \neq s_2}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}}) \\ &- V(Q_{s_1}, Q_{s_2} = 0; \mathbf{Q}_{i \neq s_1, i \neq s_2} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\ &- V(Q_{s_1} = 0, Q_{s_2}; \mathbf{Q}_{i \neq s_1, i \neq s_2} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\ &- V(Q_{s_1} = 0, Q_{s_2} = 0; \tilde{\mathbf{Q}}_{i \neq s_1, i \neq s_2}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}}), \end{aligned} \quad (5.25\text{c})$$

容易看出，上一小节的嵌入算法的整体框架是不变化的，只有式 5.19、5.20 和 5.23 需要分别调整为

$$\tilde{\mathbf{x}} \leftarrow \tilde{\mathbf{x}} - \left( \tilde{\boldsymbol{\xi}}_{s_1}^T \cdot (\tilde{\mathbf{x}} - \tilde{\mathbf{x}}_e) \right) \tilde{\boldsymbol{\xi}}_{s_1} - \left( \tilde{\boldsymbol{\xi}}_{s_2}^T \cdot (\tilde{\mathbf{x}} - \tilde{\mathbf{x}}_e) \right) \tilde{\boldsymbol{\xi}}_{s_2}. \quad (5.26)$$

$$\tilde{\mathbf{x}}_i \leftarrow \tilde{\mathbf{x}} + Q_{s_1, i} \tilde{\boldsymbol{\xi}}_{s_1} + Q_{s_2, i} \tilde{\boldsymbol{\xi}}_{s_2}. \quad (5.27)$$

以及

$$\begin{aligned} V_{ii} = &V(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_{\text{env}}) \\ &- V(\tilde{Q}_{s_1, i}, \tilde{Q}_{s_2} = 0; \mathbf{Q}_{i \neq s} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\ &- V(\tilde{Q}_{s_1} = 0, \tilde{Q}_{s_2, i}; \mathbf{Q}_{i \neq s} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (5.28)$$

一般地，如果我们需要使用量子力学考虑的简谐振动模式的编号构成集合  $\$$ ，上三式可写为

$$\tilde{\mathbf{x}} \leftarrow \tilde{\mathbf{x}} - \sum_{s \in \$} \left( \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s^T \cdot (\tilde{\mathbf{x}} - \tilde{\mathbf{x}}_e) \right) \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s, \quad (5.29)$$

$$\tilde{\mathbf{x}}_i \leftarrow \tilde{\mathbf{x}} + \sum_{s \in \$} Q_{s, i} \tilde{\boldsymbol{\xi}}_s. \quad (5.30)$$

以及

$$\begin{aligned} V_{ii} = &V(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_{\text{env}}) \\ &- \sum_{s \in \$} V(\tilde{Q}_{s, i}, \tilde{\mathbf{Q}}_{\$}^{s \notin \$} = \mathbf{0}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (5.31)$$

上式中  $\tilde{\mathbf{Q}}_{\$}^{s \notin}$  的角标代表  $\$$  中所有维度构成的矢量，但不包含  $s$ （与式 2.107 保持一致）。

我们回顾第 96 页的讨论。之前提到，采取一维坐标来表示高维振动问题会引入误差，且这种误差可以通过引入实验测量值消除其中的大部分。在高维问题中，孤立分子的振动频率实际上是由孤立分子的多维 Schrödinger 方程给出的，这其中已经包含了不同自由度之间的耦合，即式 5.31 可以写为

$$\begin{aligned} V_{ii} = & V(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_{\text{env}}) \\ & - V(\tilde{\mathbf{Q}}_{\$,i}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\ & + V(\tilde{\mathbf{Q}}_{\$,i}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\ & - \sum_{s \in \$} V(\tilde{\mathbf{Q}}_{s,i}, \tilde{\mathbf{Q}}_{\$}^{s \notin} = \mathbf{0}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (5.32)$$

注意到不同振动模式之间（非含时的）耦合为上式后两行。因此在引入实验值修正误差时，要同时替换包含耦合项在内的孤立分子振动频率。这样的理论在微扰理论的框架下是显而易见的：孤立分子的 Hamiltonian 为（若我们依然冻结那些不属于  $\$$  的振动）

$$\hat{H}_{\text{iso}} = \hat{T} + V(\tilde{\mathbf{Q}}_{\$}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty), \quad (5.33)$$

则实验上测量到的孤立分子的光谱对应的是  $\hat{H}_{\text{iso}}$  的能级间跃迁。在此基础上，环境会对该分子的能级构成微扰。然而，在我们的理论中， $\hat{H}_{\text{s}}$  仅包含了各个振动模式一维势能的总和<sup>①</sup>，因此需要特别留意这两种绘景之间的差别。

### 5.4.3 多构象的情形

在实际的体系中，我们很可能遇到多构象的情形。例如，较长链的分子会围绕其中的单键进行内旋转<sup>[164]</sup>，这在经典动力学中对应不同的构象。构象变换在理论化学研究中是一个常见的难点：一方面，构象之间的转换往往需要较长的时间，构象间较高的势垒导致不同构象之间的转换难以使用分子动力学手段模拟；而另一方面，实验所能测量的分子性质往往是多个构象的统计平均结果。当然，实际情况中有些构象是所谓的优势构象，有的构象和其他构象之间的势

---

<sup>①</sup>因为我们直接采用了 DVR 的观点。

垒极高，因此即便是在现实世界中某些构象都可以存在较长时间（实际上是介稳态）。但更为常见的情况是多个构象同时存在且动态转化。另一方面，这些构象又分别有相对的稳定性，因此各自有相对独立的（量子）振动动力学。

考虑到这种情况，我们可以对全空间进行构象搜索<sup>[165]</sup>，而对各个构象分别进行 LQVE 计算。不同构象的轨迹之间是平行关系：我们只需要在系综平均时简单地将这些轨迹的结果加总起来即可。值得注意的是构象之间的参考 Hamiltonian  $\hat{H}_s$  是不同的。这时，不同的构象对应不同的局域振动模式，因此可以构建不同的参考 Hamiltonian，即不同的  $\mathbf{x}_e$ 。

#### 5.4.4 与量子化学的结合

如前文所述，为了获得可以与实验相对照的光谱，我们需要采用量子化学的方法来提供势能。上面的讨论都是基于势能准确的假定展开的。这为我们获得一个物理图景清晰、计算结果可靠、误差来源可追溯的光谱计算框架奠定了动力学基础。

现实中的量子化学势能总是有误差。在 LQVE 框架下，我们注意到  $\hat{H}_s$  是不含时的，因此我们总能将这其中的势能采用尽可能精确的量子化学方法（对于一般的闭壳层分子，我们发现显相关耦合簇方法能够提供可靠的结果），而在计算  $\hat{H}_{sb}$  时，由于显含时间，必须计算多次，因此不得不采用计算成本相对低的量子化学方法（例如密度泛函方法或者半经验方法）。假定我们采用某 A 量子化学方法计算  $\hat{H}_s$  中的势能，而采取某 B 量子化学方法计算  $\hat{H}_{sb}$ ，式 5.32 就可以写作

$$\begin{aligned} V_{ii} = & V^B(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_{\text{env}}) \\ & - V^B(\tilde{\mathbf{Q}}_{\$,i}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\ & + V^A(\tilde{\mathbf{Q}}_{\$,i}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty) \\ & - \sum_{s \in \$} V^A(\tilde{\mathbf{Q}}_{s,i}; \tilde{\mathbf{Q}}_s^{s \notin \$} = \mathbf{0}; \mathbf{Q}_{i \notin \$} = \mathbf{0}, \mathbf{t}, \mathbf{U}; \mathbf{x}_{\text{env}} \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (5.34)$$

在这里，由于分子内的耦合也是不含时的，因此可以使用高精度量子化学方法计算一次。在上式中，后三行的结果都只需要计算一次，只有  $V^B(\mathbf{x}_i; \mathbf{x}_{\text{env}})$  是随分子动力学模拟轨迹改变的。

再次回顾第 96 页的讨论。之前提到，采取一维坐标来表示高维振动问题会

引入误差。同样，任何量子化学方法计算得到的势能函数同样会引入误差。但是这样的误差同样可以通过引入实验观察值消除。方法和上面一致，这里不再赘述。

## 5.5 本章小结

本章中（近乎）完整地给出了 LQVE 光谱计算框架，相关计算软件仍处于内测阶段，可通过与作者或导师联系获取。LQVE 的前身，量子振动微扰（Quantum Vibration Perturbation, QVP）<sup>[166–169]</sup> 在 LQVE 框架下为使用 RSPT 的 LQVE，或者记为 RSPT@LQVE。在之前的工作中，文献 [166] 首先尝试了实时计算瞬时频率位移；文献 [167] 开始尝试多原子探针分子；文献 [169] 首次给出了完整的多原子探针分子嵌入方案，并指明了分子内微扰的贡献。本章的理论发展，即 LQVE，相比 QVP，在多个方面有理论思想上的突破：

1. LQVE 在逻辑推导上打破了按实体区分系统和环境的窠臼，而是直接采用了按自由度区分系统和环境的方法；
2. LQVE 框架下明确地将分子内微扰计入了环境，而这部分曾经被认为是噪声<sup>[167]</sup>；
3. LQVE 突破了之前的微扰图像，而是直接将基函数（即 DVR 格点）和算符嵌入了轨迹，这相当于将一个完整的 Schrödinger 方程求解器（eigensolver）嵌入了轨迹，最终目标是将量子化学计算得到的势能物尽其用；
4. LQVE 首次从理论上考虑了多维振子问题和多构象问题。

尽管有这些突破，但我们还是要检讨上面的理论。容易发现还有一些理论问题需要进一步讨论：其一是  $T$  的来源。在文献 [169] 及 [150,154,170] 中，该项被认为是由于微扰  $\langle i | \hat{H}_{\text{sb}} | j \rangle$  导致的能量弛豫。然而在本文的框架中，我们没有给这项留下空间——相反，这项的贡献已经涵盖在瞬时物理量中了。其二是采用降维的振动坐标表示真实振动是否有最佳方案。尽管使用简谐振动来表示真实的振动行之有效，从理论的角度是否存在一个更完备的方案来表达包含耦合的高维振动问题依然是一个值得关注的问题。其三，本章主要讨论了红外光谱的情况。很显然，其他种类的光谱可以很容易地采用 LQVE 框架计算，例如 Raman 谱需要将偶极矩换成极化率。最后，LQVE 框架和量子化学进行结合并非一个简单的任务，从目前电子结构理论的发展来看，短期内还很难找到一个计算成本低廉、计算精度足够的计算方法。尽管 LQVE 在动力学角度提供了计

算思路，在实际操作中仍有许多具体的测试、验证工作需要进一步努力。

# 第 6 章 PENG:

## 稀薄二元气体混合物的输运性质计算程序<sup>①</sup>

### 6.1 引言

输运性质（热导率、热扩散、扩散率以及粘度）是气体混合物的重要热物理性质。<sup>[171]</sup> 和很多其他的动力学现象一样，这些性质直接和相互作用（即分子间势能函数）有关。

过去，完全从第一性原理出发计算高精度的热物理性质并不现实。然而，如今的计算量子化学已经可以在相对较短的时间里提供非常精确的势能。很大的计算机内存、高速的处理器以及并行编程已经将很多不可能转变为可能。

除了自底向上的研究范式（在计算科学家中很流行这种范式），我们也应该注意到无论理论多么准确，使用实验数据来校准理论结果（甚至直接获取一些只有理论才能得到的数据）总是有重要的意义。实际上，直接从实验获取模型参数有很长的历史。例如，我们可以直接拟合光谱数据和维里系数来获取势能曲线，包括那些看起来很复杂的“现代”势能模型也可以如此获取，这样可以灵活、准确的表示实际体系的势能曲线。<sup>[94]</sup> Le Roy 等人在文献<sup>[172]</sup> 中擘画了将输运性质用于势能模型的拟合的蓝图，并且他们手动调整了他们的 MLR 势能模型中的参数，从而得到从全局角度对这些性质描述更好的势能函数。

显然，这样的研究中必要的一步就是构建一个从势能曲线到输运性质的软件。目前，已经有一些这样的软件了<sup>[173–176]</sup>，但其中的大多数都有着或多或少的问题：

1. 这些程序是以旧式风格编写的，例如，过时的语言/语法，“只有主程序”的设计使得这些程序难以嵌入其他程序，以及充斥着“GOTO”的逻辑跳转。同时，由于全局变量的滥用，我们难以复用这些代码。例如，我们必须复制三次代码并和不同的势能曲线一起编译，并构建三个不同的动态链接库，才能防止全局变量间的冲突。
2. 有限的精度被硬编码入程序，例如，只用了很少的积分格点，或者只实现

---

<sup>①</sup>本章所述软件 PENG 及其后续更新可以在作者的 GitHub 网页 <https://github.com/zhaiyusci/peng> 及 Gitee 网页 <https://gitee.com/zhaiyusci/peng> 获取。

了低阶的解。这里我们说的“硬编码”并不是指有一个可以在编译期调整的参数，而是由于所有的数组都不能按照高精度的要求动态分配大小。

3. 软件包不可扩展。例如其中的积分，只有单一算法被实现，而且所有步骤都相互耦合，也没有提供接口可以调用外部程序。
4. 部分程序缺乏维护，已经不能在现代的 GNU/Linux 操作系统上顺利编译。

当然，这些旧程序的缺憾是由历史原因造成的：在没有高性能计算机的前提下，可维护性必须为性能让步。面向对象编程（Object Oriented Programming, OOP），1972 年由 Smalltalk 语言引入，1983 年的 C++ 语言、1984 年的 Objective-C 语言、1995 年的 Java 语言等较流行语言中包含了这一范式。在计算物理化学领域 OOP 并不流行。Fortran 依然是高性能计算领域最流行的编程语言之一，在 Fortran 90 中引入了 OOP。不幸的是，Fortran 90 及其继任者并不如 Fortran 77 一样流行。更糟糕的是，当年的程序每一个字母都需要在打孔卡中打入，并且一行代码只能有有限的字符，这使得当时的科学家只能在程序中使用过于简短的变量名，这进一步提升了我们现在维护这些程序的难度。

在本章中，我们构建一个对终端用户和开发者都友好的从势能曲线到稀薄气体输运性质的软件 PENG (Platform of ENergetic Gases) (中文简称为“碰”)。我们使用一种“现代”的方式来构建这个程序：程序使用 C++ 语言编写（遵循 C++17 标准），并且整个程序都由 OOP 范式架构。尽管我们已经提供了从势能曲线到输运性质的整条工具链，所有的算法都是高度解耦的，因此有一定编程经验的用户（开发者）可以轻易地实现他们自己的算法来替换我们程序中的响应组件。因此，我们的程序可以作为对比不同算法的平台。我们也将用户界面和计算功能部分解耦，如此 PENG 可以很方便地嵌入其他程序。

## 6.2 理论

稀薄气体的宏观性质可由统计力学理解，其中相空间分布函数占据了中心地位。对于一个  $N$  原子问题，分布函数是一个  $6N + 1$  维的函数。其中  $3N$  维是坐标， $3N$  维是动量，1 维是时间。对于稀薄气体我们可以取单体近似，即整体的分布函数可以写为所有单体分布函数的乘积。所谓的单体分布函数，即  $\mu$ -相空间中第  $i$  种物种的分布函数，它是 Cartesian 坐标  $\mathbf{r}_i$ 、速度  $\mathbf{c}_i$  和时间  $t$  的函数。

我们从 Boltzmann 方程开始我们对于输运性质的探索。Boltzmann 方程描

述了  $f_i$  的动力学<sup>[16,177,178]</sup>

$$\begin{cases} \mathcal{D}_0 f_0 + J_0(f_0 f) + J_{01}(f_0 f_1) = 0 \\ \mathcal{D}_1 f_1 + J_1(f_1 f) + J_{10}(f_1 f_0) = 0 \end{cases}, \quad (6.1)$$

其中  $\mathcal{D}_i$  表示流微分算符

$$\mathcal{D}_i = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}_i}, \quad (6.2)$$

这里  $\mathbf{F}_i$  是外力, 一般是坐标的函数.  $J$  描述了气体分子之间的“相遇”: 其中  $J_0$  和  $J_1$  涵盖同种分子间的相遇,  $J_{01}$  和  $J_{10}$  描述异种分子间的相遇. 例如,  $J_0$  和  $J_{01}$  就分别定义为

$$\begin{aligned} J_0(f_0 f) &\equiv \iiint (f_0 f - f'_0 f') g b db d\epsilon d\mathbf{c}, \\ J_{01}(f_0 f_1) &\equiv \iiint (f_0 f_1 - f'_0 f'_1) g b db d\epsilon d\mathbf{c}_1, \end{aligned} \quad (6.3)$$

而  $J_1$  和  $J_{10}$  可依样定义. 在  $J$  的定义中,  $g$  是相遇前相对速度的值,  $b$  是相遇的“碰撞参数”,  $\epsilon$  是碰撞平面的方位角. 一个撇号 ( $'$ ) 表示函数是指碰撞后速度的函数, 而没有撇号的则是碰撞前速度的函数.  $J$  和分子间相互作用函数有关: 微观上, 碰撞前后的速度都可以理解为初速度, 但分别对应着正向和反向的碰撞: 两者的动态学是相同的, 只是时间相反, 而它们的动态学当然和分子间势能曲线有关.

Boltzmann 方程是一个非线性积微分方程: 其中,  $\mathcal{D}_i$  是微分部分, 而  $J_i$  以及  $J_{ij}$  ( $j = 1 - i$ ) 是积分部分. 解这样的方程并不轻松. 然而, Hilbert<sup>[179]</sup>、Chapman<sup>[178]</sup> 和 Enskog<sup>[180]</sup> 说明了我们可以使用一种类似于微扰理论的方法来获得解的近似, 在这样的理论中,  $J_i$  和  $J_{ij}$  可以被作为微扰项处理. 如此,  $f_i$ 、 $\mathcal{D}_i$  和  $J_i + J_{ij}$  可以展开为

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} + f_i^{(2)} + \dots, \quad (6.4)$$

$$\mathcal{D}_i f_i = \mathcal{D}_i^{(0)} + \mathcal{D}_i^{(1)} + \mathcal{D}_i^{(2)} + \dots, \quad (6.5)$$

而  $\mathcal{D}_i^{(r)}$  定义为

$$\mathcal{D}_i^{(r)} = \frac{\partial_{r-1} f_i^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial_{r-2} f_i^{(1)}}{\partial t} + \dots + \frac{\partial_0 f_i^{(r-1)}}{\partial t} + \left( \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}_i} \right) f_i^{(r-1)}, \quad (6.6)$$

而

$$J_i(f_i f) + J_{ij}(f_i f_j) = J_i^{(0)} + J_i^{(1)} + J_i^{(2)} + \dots, \quad (6.7)$$

其中

$$\begin{aligned} J_i^{(r)} = & J_i(f_i^{(0)} f^{(r)}) + J_i(f_i^{(1)} f^{(r-1)}) + \dots + J_i(f_i^{(r)} f^{(0)}) \\ & + J_{ij}(f_i^{(0)} f_j^{(r)}) + J_{ij}(f_i^{(1)} f_j^{(r-1)}) + \dots + J_{ij}(f_i^{(r)} f_j^{(0)}). \end{aligned} \quad (6.8)$$

这些项满足

$$\mathcal{D}_1^{(r)} + J_1^{(r)} = 0, \quad r = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.9)$$

我们还需要定义算符  $\partial_r / \partial t$ , 其定义在 § 6.B.1 给出. 总结一下,  $\mathcal{D}_1^{(r)}$  只和  $f_1^{(0)}$ ,  $f_1^{(1)}$ ,  $\dots$ ,  $f_1^{(r-1)}$  有关, 而包含  $f_1^{(r)}$  的唯一一项是  $J_1^{(r)}$ . 因此, Boltzmann 方程可以从一个初始的  $f_1^{(0)}$  出发逐步求解.

$f_i$  的 0 阶近似  $f_i^{(0)}$  对应  $J_i^{(0)} = 0$ , 这也就对应这均匀稳定的气体, 其分布函数即 Maxwellian 速度分布函数 (§ 2.5.3, 式 2.171)

$$f_i^{(0)} = n_i \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\{-m_i(\mathbf{c}_i - \mathbf{c})^2 / 2k_B T\},$$

其中  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $T$  为温度,  $p$  为静水压,  $m_i$  是第  $i$  种原子的质量,  $\mathbf{c}$  是气体的质量平均速度<sup>①</sup>,  $n_i$  是物种  $i$  的数密度.

在一阶微扰近似下,  $f_i^{(1)}$  可以被写作

$$f_i^{(1)} = f_i^{(0)} \Phi_i^{(1)}. \quad (6.10)$$

---

<sup>①</sup>这里我们说质量平均和前面的振动理论的质量权重是不同的概念. 这里实际上是对所有原子的动量作了平均, 因此这里的权重是质量  $m_i$  本身, 而不是 (振动理论中的) 其平方根.

因此,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_i^{(1)} &= -J_i^{(1)} \\
 &= -J_i(f_i^{(0)} f^{(0)} \Phi^{(1)}) - J_i(f_i^{(0)} \Phi_i^{(1)} f^{(0)}) \\
 &\quad - J_{ij}(f_i^{(0)} f_j^{(0)} \Phi_j^{(1)}) - J_{ij}(f_i^{(0)} \Phi_i^{(1)} f_j^{(0)}) \\
 &= -n_i^2 I_i (\Phi_i^{(1)}) - n_i n_j I_{ij} (\Phi_i^{(1)} + \Phi_j^{(1)}),
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

其中  $I_i$  和  $I_{ij}$  是预先定义的积分, 且对其参数是线性关系, 其具体定义在 § 6.B.2 中给出.  $\mathcal{D}_i^{(1)}$  写作

$$\mathcal{D}_i^{(1)} = f_i^{(0)} \left\{ (\mathcal{C}_i^2 - \frac{5}{2}) \mathbf{C}_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} + x_i^{-1} \mathbf{d}_{ij} \cdot \mathbf{C}_i + 2 \mathcal{C}_i^0 \mathcal{C}_i : \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{r}}, \right\}, \tag{6.12}$$

其中  $\mathbf{C}_i \equiv \mathbf{c}_i - \mathbf{c}$  是气体分子的本动速度,  $\mathcal{C}_i \equiv (m_i/2k_B T)^{1/2} \mathbf{C}_i$  是无量纲的本动速度,  $x_i \equiv n_i/(n_i + n_j)$  是  $i$  物种的摩尔分数, 而

$$\mathbf{d}_{ij} = -\mathbf{d}_{ji} \equiv x_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln p_i - \frac{\rho_i \rho_j}{\rho p} (\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_j) - \frac{\rho_i}{\rho p} \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}}. \tag{6.13}$$

其中  $\rho = \rho_0 + \rho_1$  是整体的密度,  $\rho_i \equiv n_i m_i$ ,  $p$  是静水压 ( $p_i$  则是分压). 将式 6.11 和 6.12 两相对照, 我们可以给出  $\Phi_i^{(1)}$  的一个拟设

$$\Phi_i^{(1)} = -\mathbf{A}_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{D}_i \cdot \mathbf{d}_{ij} - 2 \mathbf{B}_i : \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{r}}, \tag{6.14}$$

其中  $\mathbf{A}$ 、 $\mathbf{D}$  和  $\mathbf{B}$  的积分应该分别等于式 (6.12) 中的对应系数, 即

$$f_i^{(0)} (\mathcal{C}_i^2 - 5/2) \mathbf{C}_i = n_i^2 I_i (\mathbf{A}_i) + n_i n_j I_{ij} (\mathbf{A}_i + \mathbf{A}_j), \tag{6.15}$$

$$(-1)^i x_i^{-1} f_i^{(0)} \mathbf{C}_i = n_i^2 I_i (\mathbf{D}_i) + n_i n_j I_{ij} (\mathbf{D}_i + \mathbf{D}_j), \tag{6.16}$$

$$f_i^{(0)} \mathcal{C}_i^0 \mathcal{C}_i = n_i^2 I_i (\mathbf{B}_i) + n_i n_j I_{ij} (\mathbf{B}_i + \mathbf{B}_j). \tag{6.17}$$

如果不考虑外力, 可以证明

$$\mathbf{d}_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial \mathbf{r}} = n^{-1} \nabla n_i. \tag{6.18}$$

我们现在就可以通过一阶近似的  $f_i$ , 即  $f_i^{(0)} + f_i^{(1)}$ , 来获取气体混合物的输

运性质。扩散指的是气体的两个组分具有不同的平均本动速度，它们的差为

$$\begin{aligned}
 \bar{\mathbf{C}}_0 - \bar{\mathbf{C}}_1 &= \frac{1}{n_0} \int f_0 \mathbf{C}_0 d\mathbf{c}_0 - \frac{1}{n_1} \int f_1 \mathbf{C}_1 d\mathbf{c}_1 \\
 &= -\frac{1}{3} \left[ \left\{ \frac{1}{n_0} \int f_0^0 \mathbf{C}_0 \cdot \mathbf{D}_0 d\mathbf{c}_0 - \frac{1}{n_1} \int f_1^0 \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{D}_1 d\mathbf{c}_1 \right\} \mathbf{d}_{01} \right. \\
 &\quad \left. + \left\{ \frac{1}{n_0} \int f_0^0 \mathbf{C}_0 \cdot \mathbf{A}_0 d\mathbf{c}_0 - \frac{1}{n_1} \int f_1^0 \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{A}_1 d\mathbf{c}_1 \right\} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln T \right] \quad (6.19) \\
 &= \frac{1}{3} n [\{\mathbf{D}, \mathbf{D}\} \mathbf{d}_{01} + \{\mathbf{D}, \mathbf{A}\} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \ln T],
 \end{aligned}$$

我们将扩散系数定义为  $D_{01} \equiv (n_0 n_1 / 3n) \{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}$ , 以及定义热扩散系数为  $D_T \equiv (n_0 n_1 / 3n) \{\mathbf{D}, \mathbf{A}\}$ . 我们可以进一步定义热扩散比  $k_T \equiv D_T / D_{01}$ , 热扩散因子  $\alpha_{01} \equiv k_T / x_0 x_1$ .

如果我们研究气体中的能量流 (flux)  $\mathbf{q}$ , 我们得到

$$\mathbf{q} = -\lambda \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} T + \frac{5}{2} k_B T (n_0 \bar{\mathbf{C}}_0 + n_1 \bar{\mathbf{C}}_1) + k_B n T k_T (\bar{\mathbf{C}}_0 - \bar{\mathbf{C}}_1), \quad (6.20)$$

其中,

$$\lambda \equiv \frac{1}{3} k_B n^2 [\{\mathbf{A}, \mathbf{A}\} \{\mathbf{A}, \mathbf{D}\}^2 / \{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}] \quad (6.21)$$

是热传导系数, 它反映了气体对于温度梯度的响应. 我们定义  $\tilde{\mathbf{A}}_i \equiv \mathbf{A}_i - k_T \mathbf{D}_i$ , 故

$$\lambda = \frac{1}{3} k_B n^2 \{\tilde{\mathbf{A}}, \tilde{\mathbf{A}}\}. \quad (6.22)$$

类似地, 如果我们考虑压强张量, 我们有

$$\mathbf{p}^{(1)} = -\frac{4}{5} k_B n^2 T \{\mathbf{B}, \mathbf{B}\} \overline{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} c}^0 \quad (6.23)$$

故粘度  $\mu$  定义为

$$\mu \equiv \frac{2}{5} k_B n^2 T \{\mathbf{B}, \mathbf{B}\}. \quad (6.24)$$

显然, 获取这四个系数的关键就在于找到一个健壮的方法计算积分  $\{\mathbf{A}, \mathbf{A}\}$ 、

$\{\mathbf{A}, \mathbf{D}\}$ 、 $\{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}$  和  $\{\mathbf{B}, \mathbf{B}\}$ ，而这些矢量和矩阵 ( $\tilde{\mathbf{A}}$ 、 $\mathbf{D}$  和  $\mathbf{B}$ ) 可以写为

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{A}}_0 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty}' a_p \mathbf{a}_0^{(p)}, & \tilde{\mathbf{A}}_1 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty}' a_p \mathbf{a}_1^{(p)} \\ \mathbf{D}_0 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty} d_p \mathbf{a}_0^{(p)}, & \mathbf{D}_1 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty} d_p \mathbf{a}_1^{(p)}, \\ \mathbf{B}_0 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty}' b_p \mathbf{b}_0^{(p)}, & \mathbf{B}_1 &= \sum_{p=-\infty}^{\infty}' b_p \mathbf{b}_1^{(p)},\end{aligned}\quad (6.25)$$

其中  $\sum'$  表示对  $p \neq 0$  的所有情况求和。当  $p > 0$  时，我们有

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_0^0 &= M_0^{1/2} \rho_1 \mathcal{C}_0 / \rho, & \mathbf{a}_1^0 &= -M_1^{1/2} \rho_0 \mathcal{C}_1 / \rho, \\ \mathbf{a}_0^p &= S_{3/2}^{(p)}(\mathcal{C}_0^2) \mathcal{C}_0, & \mathbf{a}_0^{-p} &= \mathbf{0}, \\ \mathbf{a}_1^p &= \mathbf{0}, & \mathbf{a}_1^{-p} &= S_{3/2}^{(p)}(\mathcal{C}_1^2) \mathcal{C}_1, \\ \mathbf{b}_0^p &= S_{5/2}^{(p-1)}(\mathcal{C}_0^2) \overset{0}{\mathcal{C}}_0 \mathcal{C}_0, & \mathbf{b}_0^{-p} &= \mathbf{0}, \\ \mathbf{b}_1^p &= \mathbf{0}, & \mathbf{b}_1^{-p} &= S_{5/2}^{(p-1)}(\mathcal{C}_1^2) \overset{0}{\mathcal{C}}_1 \mathcal{C}_1,\end{aligned}\quad (6.26)$$

其中  $S_m^{(n)}$  是 Sonine 多项式（在更一般的文献中，称为连带 Laguerre 多项式）。Sonine 多项式可以写为

$$S_m^{(n)}(x) = \sum_{p=0}^n \frac{(-x)^p}{p!} \binom{m+n}{m-p}, \quad (6.27)$$

它们具有如下的正交性

$$\int_0^\infty e^{-x} S_m^{(p)}(x) S_m^{(q)}(x) x^m dx = \begin{cases} 0 & (p \neq q) \\ \Gamma(m+p+1)/p! & (p = q) \end{cases}. \quad (6.28)$$

使用 Sonine 多项式为基，求解积分  $\{\mathbf{A}, \mathbf{A}\}$ 、 $\{\mathbf{A}, \mathbf{D}\}$ 、 $\{\mathbf{D}, \mathbf{D}\}$  和  $\{\mathbf{B}, \mathbf{B}\}$  的问题就转变为了线性代数问题。这里，我们仅使用  $\mathbf{B}$  作为例子。我们定义

$$\{\mathbf{B}, \mathbf{b}^{(p)}\} = \beta_p, \quad (6.29)$$

回顾式 6.17

$$\beta_1 = \frac{5n_0}{2n^2} = n^{-1} \frac{5x_0}{2}, \quad \beta_{-1} = \frac{5n_1}{2n^2} = n^{-1} \frac{5x_1}{2}, \quad (6.30)$$

$$\beta_q = 0 \quad (q \neq \pm 1). \quad (6.31)$$

因此,

$$\begin{aligned} \{\mathbf{B}, \mathbf{B}\} &= \sum_p b_p \{\mathbf{B}, \mathbf{b}^{(p)}\} \\ &= b_1 \beta_1 + b_{-1} \beta_{-1}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

这里注意到我们使用  $S_{5/2}^{(p)}$  来展开  $\mathbf{B}$ , 这导致了  $\beta_q = 0 (q \neq \pm 1)$ , 因为我们发现  $\{\mathbf{B}, \mathbf{b}^{(q)}\}$  的表达式具有如下的结构

$$\int_0^\infty \exp\{-\mathcal{C}^2\} (\mathcal{C}^2)^{5/2} S_{5/2}^{(q-1)}(\mathcal{C}^2) d(\mathcal{C}^2),$$

这与 Sonine 多项式的正交性公式一致. 于是,  $b_p$  就成为了计算  $\{\mathbf{B}, \mathbf{B}\}$  的关键. 我们进一步将  $\{\mathbf{B}, \mathbf{b}^q\}$  中的  $\mathbf{B}$  展开, 这样式 6.29 就可以写为

$$\sum_{p=-\infty}' b_p b_{pq} = \beta_q, \quad (6.33)$$

其中

$$b_{pq} = \{\mathbf{b}^{(p)}, \mathbf{b}^{(q)}\}. \quad (6.34)$$

如果我们只使用有限个数的  $p$  和  $q$ , 这可以写为矩阵乘积的形式. 正如式 6.24 中所定义的, 粘度和总体的数密度  $n$  无关 (当然和摩尔分数  $x_i$  有关), 可以看出, 该式中  $n^2$  和来自  $b_i$  以及  $\beta_p$  中的  $n$  互相抵消. (事实上, 在我们研究的四种性质中, 扩散系数和热扩散系数是和总体密度的倒数成正比, 而粘度和热导率则和扩散系数无关.) 很显然, 其他的几个积分也可以按照这样的模式进行求解. 矩阵元  $a_{pq}$  和  $b_{pq}$  可以由  $\Omega$  积分给出, 见下文.

扩散率  $D_{01}$  和热扩散率  $D_T$  的公式为

$$\begin{aligned}[D_{01}]_n &= \left(\frac{k_B T}{p}\right) \frac{1}{2} x_0 x_1 \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} d_0^{(n)}, \\ [D_T]_n &= - \left(\frac{k_B T}{p}\right) \frac{5}{4} x_0 x_1 \\ &\quad \times \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \left(x_0 M_0^{-1/2} d_1^{(n)} + x_1 M_1^{-1/2} d_{-1}^{(n)}\right).\end{aligned}\tag{6.35}$$

读者可能会发现相比文献 [181], 此处的公式有额外的  $k_B T/p = n^{-1}$  系数. 这是因为我们将  $\delta_0$  定义中  $n^{-1}$  移除了 (见下文). 扩散系数与总体的密度 (或者压强) 成反比, 且在实务中人们往往报道  $p = 1 \text{ atm}$  时的扩散性质 (例如文献 [182]). 在 PENG 中, 我们遵循这样的传统并且最终给出 1 atm 下的 (热) 扩散系数.

在上述公式中, 下标  $n$  ( $[\dots]_n$ ) 表示 “… 的第  $n$  阶近似”, 而上标  $(n)$  意思是第  $n$  阶矢量的元素 (见下文). 第  $n$  阶矢量是指

$$\begin{aligned}\mathbf{d}^{(n)} &= (d_{-n}, \dots, d_{-1}, d_0, d_1, \dots, d_n)^\top, \\ \boldsymbol{\delta}^{(n)} &= (0, \dots, 0, \delta_0, 0, \dots, 0)^\top,\end{aligned}\tag{6.36}$$

其中上标  $\top$  指转置,

$$\delta_0 = \frac{3}{2} \left(\frac{2k_B T}{m_0}\right)^{1/2}\tag{6.37}$$

而

$$\mathbf{d}^{(n)} = (\mathbf{D}^{(n)})^{-1} \boldsymbol{\delta}^{(n)}.\tag{6.38}$$

$\mathbf{D}^{(n)}$  矩阵是

$$\mathbf{D}^{(n)} = \begin{pmatrix} a_{-n-n} & \cdots & a_{-n-1} & a_{-n0} & a_{-n1} & \cdots & a_{-nn} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{-1-n} & \cdots & a_{-1-1} & a_{-10} & a_{-11} & \cdots & a_{-1n} \\ a_{0-n} & \cdots & a_{0-1} & a_{00} & a_{01} & \cdots & a_{0n} \\ a_{1-n} & \cdots & a_{1-1} & a_{10} & a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n-n} & \cdots & a_{n-1} & a_{n0} & a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix},\tag{6.39}$$

其元素为

$$\begin{aligned}
 a_{pq} = a_{qp} &= x_0^2 H_{pq}(0000) + x_0 x_1 H_{pq}(0001), \\
 a_{p-q} = a_{-qp} &= x_0 x_1 H_{pq}(0101), \\
 a_{-pq} = a_{q-p} &= x_1 x_0 H_{pq}(1010), \\
 a_{-p-q} = a_{-q-p} &= x_1^2 H_{pq}(1111) + x_1 x_0 H_{pq}(1110), \\
 a_{p0} = a_{0p} &= x_0 x_1 M_0^{1/2} H_{p0}(0001), \\
 a_{-p0} = a_{0-p} &= -x_1 x_0 M_1^{1/2} H_{p0}(1110), \\
 a_{00} &= 8x_0 x_1 M_0 M_1 \Omega_{01}^{(1,1)},
 \end{aligned} \tag{6.40}$$

其中对任何正的  $p$  和  $q$ ,  $H_{pq}(ab\alpha\beta) = \left[ S_{3/2}^{(p)}(\mathcal{C}_a^2) \mathcal{C}_a, S_{3/2}^{(q)}(\mathcal{C}_b^2) \mathcal{C}_b \right]_{\alpha\beta}$ . 注意文献 [181] 中缺失了最后三行. 指标  $a$  和  $b$  指的是质量而  $\alpha$  和  $\beta$  指的是碰撞积分  $\Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}(T)$ . 当  $a = b = \alpha = \beta$  时,

$$H_{pq}(ab\alpha\beta) = 8 \sum_{\ell=2}^{\min[p,q]+1} \sum_{s=\ell}^{(p+q+2-\ell)} A'''_{pqsl} \Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}, \tag{6.41}$$

其中

$$\begin{aligned}
 A'''_{pqsl} &= \left( \frac{1}{2} \right)^{(p+q+1)} \sum_{i=(\ell-1)}^{\min[p,q,s,(p+q+1-s)]} \frac{8^i (p+q-2i)!}{(p-i)!(q-i)!} \\
 &\times \frac{1 + (-1)^\ell}{\ell! (i+1-\ell)!} \frac{(-1)^{(s+i)}}{(s-i)! (p+q+1-i-s)!} \\
 &\times \frac{(s+1)!}{(2s+2)!} \frac{(2(p+q+2-i))!}{(p+q+2-i)!} \frac{2^{2s}}{4^{(p+q+1)}} \\
 &\times [(i+1-\ell)(p+q+1-i-s) - \ell(s-i)]. 
 \end{aligned} \tag{6.42}$$

当  $a \neq b, \alpha \neq \beta, a = \alpha$  且  $b = \beta$  时,

$$H_{pq}(ab\alpha\beta) = 8 \sum_{\ell=1}^{\min[p,q]+1} \sum_{s=\ell}^{(p+q+2-\ell)} A''_{pqsl} \Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}, \tag{6.43}$$

其中

$$\begin{aligned}
 A''_{pqsl} = & M_b^{(p+1/2)} M_a^{(q+1/2)} \\
 & \times \sum_{i=(\ell-1)}^{\min[p,q,s,(p+q+1-s)]} \frac{8^i(p+q-2i)!}{(p-i)!(q-i)!} \\
 & \times \frac{(-1)^\ell}{\ell!(i+1-\ell)!} \frac{(-1)^{(s+i)}}{(s-i)!(p+q+1-i-s)!} \\
 & \times \frac{(s+1)!}{(2s+2)!} \frac{(2(p+q+2-i))!}{(p+q+2-i)!} \frac{2^{2s}}{4^{(p+q+1)}} \\
 & \times \{(i+1-\ell)(p+q+1-i-s) - \ell(s-i)\}.
 \end{aligned} \tag{6.44}$$

当  $a = b$  而  $\alpha \neq \beta$  时,

$$H_{pq}(ab\alpha\beta) = 8 \sum_{\ell=1}^{\min[p,q]+1} \sum_{s=\ell}^{(p+q+2-\ell)} A'_{pqsl} \Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}, \tag{6.45}$$

其中

$$\begin{aligned}
 A'_{pqsl} = & \sum_{i=(\ell-1)}^{\min[p,q,s,(p+q+1-s)]} \frac{8^i(p+q-2i)!}{(p-i)!(q-i)!} \\
 & \times \frac{1}{\ell!(i+1-\ell)!} \frac{(-1)^{(s+i)}}{(s-i)!(p+q+1-i-s)!} \\
 & \times \frac{(s+1)!}{(2s+2)!} \frac{(2(p+q+2-i))!}{(p+q+2-i)!} \frac{2^{2s}}{4^{(p+q+1)}} \\
 & \times \sum_{w=0}^{(\min[p,q,(p+q+1-s)]-i)} F^{(i+1-\ell)} \frac{G^w}{w!} \\
 & \times \frac{(p+q+2-i-s-w)_w}{(2(p+q+2-i)-2w+1)_w} (p+1-i-w)_w \\
 & \times \frac{(p+q+3-i-w)_w}{(2(p+q+2-i)-w+1)_w} (q+1-i-w)_w \\
 & \times 2^{(2w-1)} \frac{M_a^i M_{1-a}^i M_{1-a}^{(p+q-2i-w)}}{(p+q+1-2i-w)_w} \\
 & \times \left[ 2M_a F^{-1}(i+1-\ell)(p+q+1-i-s-w) \right. \\
 & \quad \left. - 2M_{1-a} \ell(s-i) \right],
 \end{aligned} \tag{6.46}$$

这里  $F = (M_0^2 + M_1^2) / 2M_0M_1$  而  $G = (M_a - M_{1-a}) / M_{1-a}$ . 在上述公式中,

$n! = \Gamma(n+1)$  代表阶乘,  $(z)_n = \Gamma(z+n)/\Gamma(z)$  是 Pochhammer 符号. 注意我们使用了从 0 开始的计数习惯, 因此  $1-a$  指的是除  $a$  以外的另一种原子.

二元气体混合物的热传导系数  $\lambda$  为

$$[\lambda]_n = -\frac{5}{4}k_B \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \times \left( x_0 M_0^{-1/2} a_0^{(n)} + x_1 M_1^{-1/2} a_{-1}^{(n)} \right). \quad (6.47)$$

上下标的规则和扩散系数一样. 矢量  $\mathbf{a}^{(n)}$  和  $\boldsymbol{\alpha}^{(n)}$  为

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^{(n)} &= (a_{-n}, \dots, a_{-1}, a_1, \dots, a_n)^\top, \\ \boldsymbol{\alpha}^{(n)} &= (0, \dots, \alpha_{-1}, \alpha_1, \dots, 0)^\top, \end{aligned} \quad (6.48)$$

其中

$$\alpha_{-1} = -\frac{15}{4}x_1 \left( \frac{2k_B T}{m_1} \right)^{1/2}, \quad \alpha_1 = -\frac{15}{4}x_0 \left( \frac{2k_B T}{m_0} \right)^{1/2}, \quad (6.49)$$

而

$$\mathbf{a}^{(n)} = (\mathbf{A}^{(n)})^{-1} \boldsymbol{\alpha}^{(n)}. \quad (6.50)$$

这里,  $\mathbf{A}^{(n)}$  是  $\mathbf{D}^{(n)}$  的  $(0, 0)$  余子式, 即移除式 6.39 中的有颜色的行列.

相似地, 粘度  $\eta$  由下式给出

$$[\eta]_n = k_B T \left( x_1 b_1^{(n)} + x_2 b_{-1}^{(n)} \right), \quad (6.51)$$

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{b}^{(n)} &= (b_{-n}, \dots, b_{-1}, b_1, \dots, b_n)^\top, \\ \boldsymbol{\beta}^{(n)} &= (0, \dots, \beta_{-1}, \beta_1, \dots, 0)^\top, \end{aligned} \quad (6.52)$$

而

$$\mathbf{b}^{(n)} = (\mathbf{B}^{(n)})^{-1} \boldsymbol{\beta}^{(n)}. \quad (6.53)$$

$\boldsymbol{\beta}$  中元素的表达式为 (注意到文献 [183] 中多余的负号已经被移除)

$$\beta_1 = \frac{5}{2}x_0, \quad \beta_{-1} = \frac{5}{2}x_1. \quad (6.54)$$

矩阵  $\mathbf{B}^{(n)}$  的形式和  $\mathbf{A}^{(n)}$  一致,

$$\mathbf{B}^{(n)} = \begin{pmatrix} b_{-n-n} & \cdots & b_{-n-1} & b_{-n1} & \cdots & b_{-nn} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{-1-n} & \cdots & b_{-1-1} & b_{-11} & \cdots & b_{-1n} \\ b_{1-n} & \cdots & b_{1-1} & b_{11} & \cdots & b_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{n-n} & \cdots & b_{n-1} & b_{n1} & \cdots & b_{nn} \end{pmatrix}, \quad (6.55)$$

其矩阵元为 (对  $p > 0$  且  $q > 0$ )

$$\begin{aligned} b_{pq} &= a_{qp} = x_0^2 L_{pq}(0000) + x_0 x_1 L_{pq}(0001), \\ b_{p-q} &= a_{-qp} = x_0 x_1 L_{pq}(0101), \\ b_{-pq} &= a_{q-p} = x_1 x_0 L_{pq}(1010), \\ b_{-p-q} &= a_{-q-p} = x_1^2 L_{pq}(1111) + x_1 x_0 L_{pq}(1110). \end{aligned} \quad (6.56)$$

其中  $L_{pq}(ab\alpha\beta)$  定义为

$$L_{pq}(ab\alpha\beta) = \left[ S_{5/2}^{(p-1)}(\mathcal{C}_a^2) \mathcal{C}_a^0 \mathcal{C}_a, S_{5/2}^{(q-1)}(\mathcal{C}_b^2) \mathcal{C}_b^0 \mathcal{C}_b \right]_{\alpha\beta}. \quad (6.57)$$

当  $a = b = \alpha = \beta$  时,

$$L_{pq}(ab\alpha\beta) = \frac{16}{3} \sum_{\ell=2}^{\min[p,q]+2} \sum_{s=\ell}^{(p+q+4-\ell)} B_{pqsl}''' \Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}, \quad (6.58)$$

其中

$$\begin{aligned}
 B'''_{pqsl} &= \left(\frac{1}{2}\right)^{(p+q+2)} \frac{2^{2s}}{4^{(p+q+2)}} \\
 &\times \frac{(s+1)!}{(2s+2)!} \frac{[1+(-1)^\ell]}{\ell!} \sum_{i=(\ell-2)}^{\min[p,q,s,(p+q+2-s)]} \\
 &\times \frac{(-1)^{s+i}}{(p+q+2-i-s)!} \frac{(p+q-2i)!}{(p-i)!(q-i)!(s-i)!} \\
 &\times \frac{[2(p+q+3-i)]!}{(p+q+3-i)!} \frac{8^i}{(i+2-\ell)!} \\
 &\times \left\{ (i+1-\ell)(i+2-\ell) \right. \\
 &\times [(p+q+1-i-s)(p+q+2-i-s) \\
 &- \frac{1}{2}(s-i)(s-i-1)] \\
 &+ \frac{3}{2}(\ell-1)\ell(s-i)(s-i-1) \\
 &\left. - 2\ell(i+2-\ell)(s-i)(p+q+2-i-s) \right\}. \tag{6.59}
 \end{aligned}$$

当  $a \neq b, \alpha \neq \beta, a = \alpha$  且  $b = \beta$  时,

$$L_{pq}(ab\alpha\beta) = \frac{16}{3} \sum_{\ell=1}^{\min[p,q]+2} \sum_{s=\ell}^{(p+q+4-\ell)} B''_{pqsl} \Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}, \tag{6.60}$$

其中

$$\begin{aligned}
 B''_{pqsl} = & M_b^{(p+1)} M_a^{(q+1)} (1 - \delta_{s,(p+q+3)}) \\
 & \times \sum_{i=(\ell-2)}^{\min[p,q,s,(p+q+2-s)]} \frac{2^{2s}}{4^{(p+q+2)}} \frac{8^i(p+q-2i)!}{(p-i)!(q-i)!} \\
 & \times \frac{(-1)^{(s+i)} (1 - \delta_{i,(-1)})}{(s-i)!(p+q+2-i-s)!} \\
 & \times \frac{(s+1)!}{(2s+2)!} \frac{[2(p+q+3-i)]!}{(p+q+3-i)!} \frac{(-1)^\ell}{\ell!(i+2-\ell)!} \\
 & \times \left\{ (i+1-\ell)(i+2-\ell) \right. \\
 & \quad \times [(p+q+1-i-s)(p+q+2-i-s) \\
 & \quad - \frac{1}{2}(s-i)(s-i-1)] \\
 & \quad + \frac{3}{2}(\ell-1)\ell(s-i)(s-i-1) \\
 & \quad \left. - 2\ell(i+2-\ell)(s-i)(p+q+2-i-s) \right\}. \tag{6.61}
 \end{aligned}$$

当  $a = b$  而  $\alpha \neq \beta$  时,

$$L_{pq}(ab\alpha\beta) = \frac{16}{3} \sum_{\ell=1}^{\min[p,q]+2} \sum_{s=\ell}^{(p+q+4-\ell)} B'_{pqsl} \Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}, \tag{6.62}$$

其中

$$\begin{aligned}
B'_{pqsl} &= (1 - \delta_{s,(p+q+3)}) \\
&\times \sum_{i=(\ell-2)}^{\min[p,q,s,(p+q+2-s)]} \frac{2^{2s}}{4^{(p+q+2)}} \frac{8^i(p+q-2i)!}{(p-i)!(q-i)!} \\
&\times \frac{(-1)^{(s+i)} (1 - \delta_{i,(-1)})}{(s-i)!(p+q+2-i-s)!} \frac{(s+1)!}{(2s+2)!} \\
&\times \frac{(2(p+q+3-i))!}{(p+q+3-i)!} \\
&\times \sum_{w=0}^{\min[p,q,(p+q+2-s)]-i} \frac{(p+1-i-w)_w (q+1-i-w)_w}{w!(p+q+1-2i-w)_w} \\
&\times \frac{(p+q+3-i-s-w)_w}{(2(p+q+3-i)-2w+1)_w} 2^{(2w-2)} G^w \\
&\times \frac{(p+q+4-i-w)_w}{(2(p+q+3-i)-w+1)_w} \\
&\times M_a^i M_{1-a}^i M_{1-a}^{(p+q-2i-w)} \frac{F^{(i+2-\ell)} M_a^2}{\ell!(i+2-\ell)!} \\
&\times 4 \left\{ \frac{3}{2} \frac{M_{1-a}^2}{M_a^2} \ell(\ell-1)(s-i)(s-i-1) \right. \\
&- \frac{2}{F} \frac{M_{1-a}}{M_a} \ell(i+2-\ell)(s-i)(p+q+2-i-s-w) \\
&+ \frac{1}{F^2} (i+1-\ell)(i+2-\ell) \\
&\times [(p+q+1-i-s-w)(p+q+2-i-s-w) \\
&\left. - \frac{1}{2} \frac{M_{1-a}^2}{M_a^2} (s-i)(s-i-1) \right\}. \tag{6.63}
\end{aligned}$$

这里  $F = (M_0^2 + M_1^2)/2M_0M_1$ ,  $G = (M_a - M_{1-a})/M_{1-a}$ .

在上面的公式中, 核心的元素就是碰撞积分  $\Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}$ , 它由原子对之间的经典碰撞所决定.  $\Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,s)}$  的数值计算通常在约化单位下进行, 其中长度的单位是原子碰撞的半径  $\sigma$ , 此时势能为 0, 而能量的单位为势能曲线的势阱深度  $\varepsilon$ . 在这种单位制下, 约化的势能曲线为  $V^*(r^*) = \varepsilon V(\sigma r^*)$ , 其中星号 (\*) 代表无量纲的约化量. 很显然, 我们可以使用上面介绍的约化单位将全部的经典碰撞积分转化为“星号形式”.

为了计算  $\Omega_{\alpha\beta}^{(\ell,r)}$ , 我们必须进行三种数值积分. 散射角  $\chi$  是碰撞的初始动能

$E^*$  及碰撞参数  $b^*$  的函数, 由下式给出

$$\chi(E^*, b^*) = \pi - 2b^* \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr^*}{r^{*2} F(r^*)}, \quad b^* \in [0, +\infty), E^* \in [0, +\infty). \quad (6.64)$$

其中

$$F(r^*) = \left[ 1 - \frac{V^*(r^*)}{E^*} - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} \right]^{1/2}. \quad (6.65)$$

碰撞截面  $Q^{(\ell)*}$  是初始动能  $E^*$  的函数,

$$Q^{(\ell)*}(E^*) = \frac{2}{1 - \frac{1+(-1)^\ell}{2(1+\ell)}} \int_0^{\infty} (1 - \cos^\ell \chi(E^*, b^*)) b^* db^*. \quad (6.66)$$

碰撞积分  $\Omega^{(\ell,s)}$  是约化温度  $T^*$  的函数

$$\Omega^{(\ell,s)}(T^*) = \frac{1}{(s+1)!} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{s+1} Q^{(\ell)}(x T^*) dx, \quad (6.67)$$

而  $\Omega^{(\ell,s)}(T)$  可以由下式获得

$$\Omega^{(\ell,s)}(T) = \frac{\frac{1}{2}(s+1)! \left[ 1 - \frac{1+(-1)^\ell}{2(1+\ell)} \right]}{\sqrt{2\pi\mu/kT}} \Omega^{(\ell,s)}(T^*). \quad (6.68)$$

不同的数值积分方案可以在这三个积分中使用. 不同的数值积分方案也可以自由组合使用.

## 6.3 程序实现及开发者指南

### 6.3.1 PENG 的程序结构

程序的主要结构见图 6.1. 本程序是以 OOP 范式编写的. 在继续介绍前, 我们有必要向 (物理化学专业的) 读者解释一下 OOP. 尽管在教科书<sup>[184-186]</sup> 中, 往往作者们把 OOP 中的“对象” (object, 或类, class) 介绍为现实生活中“物件”的抽象, 但实际上我们也经常把算法抽象为一个对象<sup>[187,188]</sup>. 如果这样讲还是太过抽象的话, 读者可以将这类型的对象当作一些具有特定功能的计算器的抽象. 对于熟悉过程式编程 (例如 Fortran 77) 的读者来说, OOP 为我们提供了管理共用变量、以及在同一个程序中对于不同问题复用代码的优雅解决

方案.

PENG 中的所有核心代码都在命名空间 `peng` 中. 在本工作中, 原子对 (`AtomPair` 类) 是我们思考的中心. 对于原子 0 和 1 组成的混合物, 我们需要考虑三种原子对: 00、01 和 11. `AtomPair` 类将原子的信息成对储存, 而原子的信息则存在 `Atom` 类中, 而原子间的势能曲线的信息存为 `FuncDeriv1D` 类.

`FuncDeriv1D` 类是对一维函数  $f(x)$  及其导数的抽象. 该类的最重要的两个方法是 `value()` 以及 `derivative()`. 在程序的其他部分, 如果一个函数的值和导数需要被同时调用时, 我们总是同时用相同的  $x$  来先后调用这两个方法. 因此, 我们设计了一个缓存机制来存储中间变量以节约计算时间. 注意到 `FuncDeriv1D::derivative()` 并不是一个纯虚函数, 如果没有提供该函数的分析导函数, PENG 会自动退回有限差分方法得到导数值.

原始的势能函数会被传给 `Pot1DFeatures` 来用数值方法获取  $\sigma$  和  $\varepsilon$ , 无量纲的约化势能函数  $V^*$  会被函数 `Pot1DFeatures::reduced_potential()` 返回.  $V^*$  则会被传递给 `ReducedPotentialQuadrature` 类来完成  $\Omega^{(\ell,s)*}(T^*)$  的积分, 该积分由上述类的 `Omega()` 方法给出, 该方法则会自动调用其 `Q()` 和 `Chi()` 两个方法.

`ReducedPotentialQuadrature` 中的三个主要方法 `Omega()`、`Q()` 和 `chi()`, 实际上是三个类 (`OmegaImpl`、`QImpl` 和 `ChiImpl`) 的接口. 这三个纯虚类的具体实现可以在编译时通过 `ReducedPotentialQuadrature` 的模板方法 `set_algorithm<TChi, TQ, TOmega>()` 调用. 对于开发者来说, 这些具体类是 PENG 的可扩展性所在. `OmegaGL`、`QCG` 和 `ChiCG` 为实现这些积分算法提供了实例.

当我们准备好  $\Omega^{(\ell,s)}(T)$  的程序后, 我们就可以计算输运性质了, 其代码在 `TransportProperties` 类中实现. 尽管我们已经为  $\Omega^{(\ell,s)}(T)$  提供了计算实现, 在 PENG 中, 我们还是留下了接口 `OmegaComp` 类, 以及具体类 `OmegaCache`. 后者仅当  $\ell$ 、 $s$  和  $T$  的新组合出现时才调用 `AtomPair`, 否则直接否则就返回存储在本地缓存中的  $\Omega^{(\ell,s)}(T)$ . 我们留下接口的原因是我们不想将我们的用户局限于我们所提供的碰撞积分具体实现中. 此外,  $\Omega^{(\ell,s)}(T)$  是实时计算的, 以防止无意义的高阶积分计算, 后者在数值计算上的难度比低阶项困难得多.

尽管 PENG 是按照一个程序库来设计的, 我们还是提供了一个用户界面 (Users' Interface, UI) 方便终端用户使用. UI 和库的设计是解耦的. UI 部分的

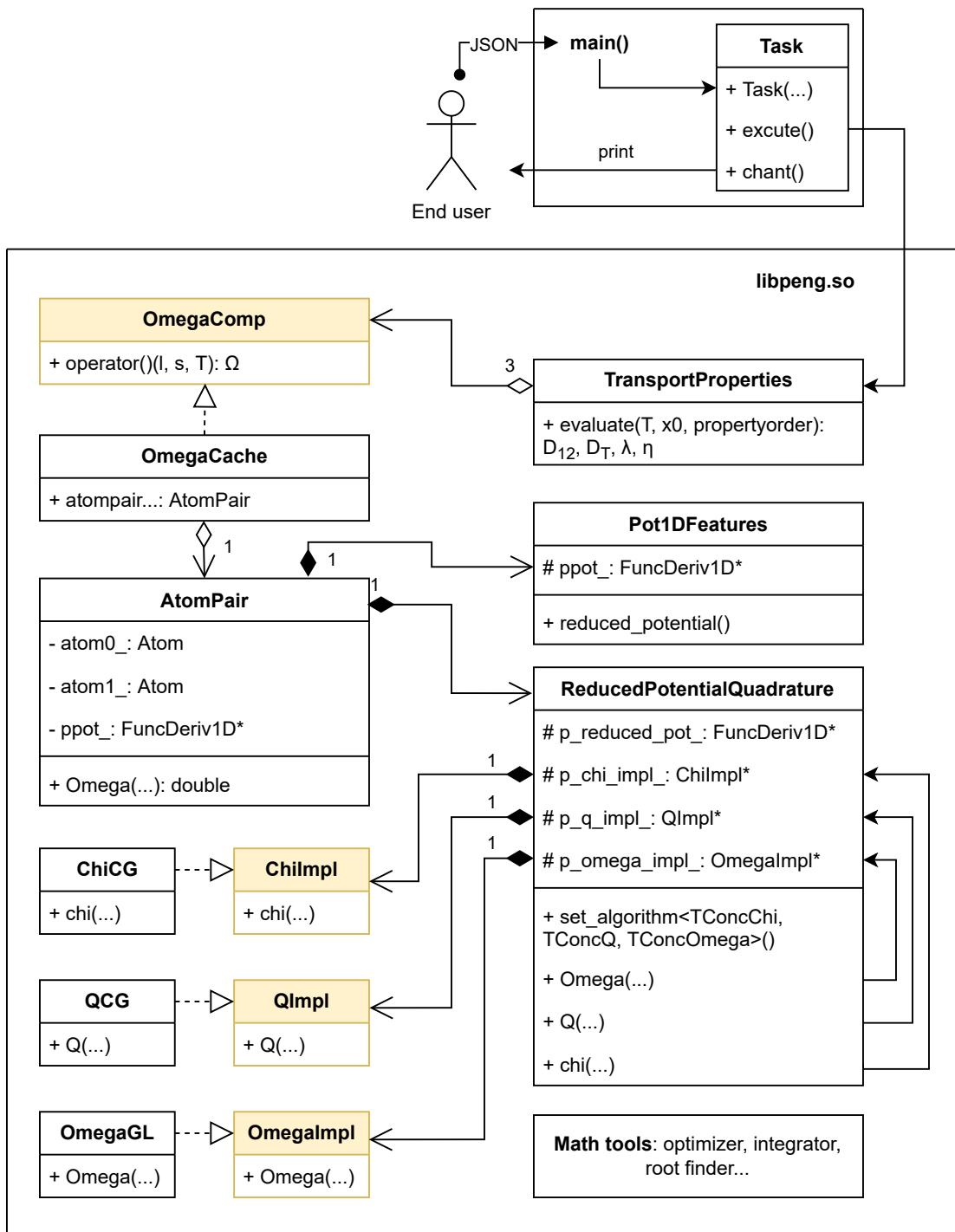


图 6.1 PENG 的统一建模语言 (Unified Modeling Language, UML) 框图. 这里只绘出了程序的主要结构, 可扩展的部分使用了浅橙色标注.

代码也为用户提供了如何在他们自己的项目中使用 PENG 的例子.

### 6.3.2 PENG 中实现的算法

为了提供给终端用户一个可以使用的软件，并且测试我们的计算框架，我们提供了一些具体类来做积分. 我们借鉴文献 [175] 中的方法， $\chi$  被重新写为  $r_m$  的函数，

$$\chi(E^*, r_m^*) = \chi\left(E^*, b^* = r_m^* \sqrt{\frac{E^* - V^*(r_m^*)}{E^*}}\right), \quad (6.69)$$

而在  $[r_m, \infty)$  区间中的积分通过  $r \rightarrow r_m/r$  被重新映射到  $(0, 1)$ ，进而使用 Chebyshev–Gauss (CG) 积分规则<sup>[189]</sup> 进行数值积分. 注意 CG 规则是为  $(-1, 1)$  区间设计的. 要在我们的场景中使用它，我们将  $\chi$  积分中的被积函数延拓成一个偶函数，而我们只取正半轴的部分. CG 数值积分基于 Chebyshev 节点，该类节点是嵌入式的，在我们的实现中，我们总是取  $3^n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) 个节点，从而可以复用上一步的被积函数值. 该积分方法在 CGQuadrature 类中实现.

积分截面  $Q^{(\ell)*}$  为

$$\begin{aligned} Q^{(\ell)*}(E^*) &= \frac{2}{1 - \frac{1+(-1)^\ell}{2(1+\ell)}} \int_0^\infty (1 - \cos^\ell \chi) b^* db^* \\ &= \frac{1}{1 - \frac{1+(-1)^\ell}{2(1+\ell)}} \int_0^\infty (1 - \cos^\ell \chi) d(b^{*2}) \\ &= \frac{1}{1 - \frac{1+(-1)^\ell}{2(1+\ell)}} \left[ \int_{r_E^*}^{r_O^*} + \int_{r_O^*}^\infty \right] (1 - \cos^\ell \chi) \\ &\quad \times d\left(r_m^{*2} \frac{E^* - V^*(r_m^*)}{E^*}\right). \end{aligned} \quad (6.70)$$

由于环绕现象<sup>[171,174–176]</sup>，当能量小于  $E_C^*$  (对应  $r_C^*$ ，该点为下式最小点)

$$y(r^*) = V^*(r^*) + \frac{1}{2} r^* \frac{dV^*(r^*)}{dr^*} \quad (6.71)$$

时，该积分必须被分为两部分. 式中， $r_E^*$  是给定能量  $E^*$  时原子对能够访问到的最小约化核间距，对应  $b^* = 0$  的情形.  $r_O^*$  和  $r_O^{*'}$  是下式的根

$$V^*(r^*) + \frac{b^{*2} E^*}{r^{*2}} - E^* = 0. \quad (6.72)$$

当  $E^* > E_C^*$  时, 我们取  $r_O^* = r_{O'}^* = r_C^*$ . 这两个积分可以使用 CG 数值方法求解, 代码实现于 QCG. 注意当环绕现象发生时, 即  $|\chi|$  很大时 (在当前实现中,  $|\chi| > 20\pi$ ), 我们很难从数值方法获得准确的散射角. 参考文献 [174] 及其中的代码,  $\cos^\ell(\chi)$  由其平均值代替

$$\cos^\ell(\chi) = \begin{cases} 0 & (\ell \text{ 为奇数}) \\ \frac{(\ell-1)!!}{\ell!!} = \frac{\Gamma(\frac{\ell}{2} + \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{\ell}{2} + 1)\sqrt{\pi}} & (\ell \text{ 为偶数}) \end{cases}. \quad (6.73)$$

为数值计算  $\Omega^{(\ell,s)*}$ , 我们使用了广义 Gauss–Laguerre (GL) 积分规则<sup>[189]</sup>, 因为  $\Omega^{(\ell,s)*}$  的公式和广义 GL 规则的公式形式一致. 广义 GL 规则的格点和权重可由程序自动生成<sup>[190]</sup>. 注意在广义 GL 规则中, 不同的  $s$  对应不同的积分格点和权重. 计算  $\Omega^{(\ell,s)*}(T^*)$  的算法实现在 OmegaGL 中, 后者被 AtomPair 类所调用以计算获得  $\Omega^{(\ell,s)}(T)$ .

我们注意到在我们的实现中, 计算的时间会比文献 [174–176] 的略长. 这主要是因为我们没有采用那些实现中对  $Q$  采用的插值近似. 在那些文献的实现中, 被  $\Omega$  调用的  $Q$  是从插值而不是积分获得的. 然而, 我们发现这使得最后的结果不稳定, 即便我们只是计算更高温度下的输运性质, 低温的结果也会随之改变. 这是因为在他们的实现中, 输入的温度范围改变会导致插值的节点变化, 从而导致  $\Omega$  及随后的输运性质都发生改变. 当然, 这一缺陷可以通过一些补丁来修补, 例如使用嵌套的插值节点. 然而, 既然我们已经有了更强大的计算机, 我们完全可以直接计算这些  $Q$ . 但如果用户需要使用插值的方法来实现更多温度下  $Q$  的计算, 他们可以通过插值方法实现自己的 QImpl 子类 (也许可以嵌入我们的 QCG 类实现节点上的  $Q$  值计算).

本文中提到的和没有提到的所有实现细节都可以在 PENG 的源代码中的注释中找到. 并且, 读者可以通过使用 Doxygen<sup>[191]</sup> 来生成 HTML 的文档. 开发者可以参考这些文档来增添新的算法. 除了编译器提供的语法检查, 我们还使用 Valgrind<sup>[192]</sup> 来确保 PENG 没有内存泄露或者变量未初始化等问题.

## 6.4 终端用户指南

### 6.4.1 势能曲线

首先，“终端用户”仍然需要会写一些简单的 C 程序：毕竟 PENG 需要调用用户提供的势能曲线函数。由于 C++ 的名字修饰机制，使用用户提供的势能曲线的轻量化方案是使用 C 语言的接口，使用 C 语言接口是 GNU/Linux 平台上的事实标准。

用户至少需要提供计算势能曲线的值的函数，其函数签名为（C 语言）

```
double value(double r);
```

对于一个真实体系， $r$  的单位为 Ångström (Å)，返回值（势能）的单位应为 Kelvin (K)。

通常，我们也会了解势能曲线的分析梯度信息。在这种情况下，编写如下签名的函数

```
double derivative(double r);
```

不过如果没有势能曲线的梯度信息，不要随便提供一个错误的！如果程序没有找到势能的梯度，它就会使用有限差分法自己克服困难（见上一节关于 FuncDeriv1D 类的叙述）。

三个原子对的势能曲线需要在三个独立的文件中编写。例如，如果我们想要告诉 PENG 一个 Lennard-Jones 势能，我们可以写如下的代码，

```
/**  
 * File: lj.c  
 * Lennard-Jones Potential (12-6)  
 */  
  
#include <math.h>  
  
/* Some local cache */  
static double rm6 = 0.0;  
static double oldr = -1.0;  
  
void update_r(double r) {  
    if (oldr != r) {  
        rm6 = pow(r, -6);  
        oldr = r;  
    }  
}  
  
/* V(r)=4(r^-12-r^-6) */  
double value(double r) {  
    update_r(r);  
    return 4 * (rm6 * rm6 - rm6);  
}  
  
/* V'(r)=4(-12*r^-13+6r^-7) */  
double derivative(double r) {  
    update_r(r);
```

```

    return 4 * (-12 * rm6 * rm6 / r + 6 * rm6 / r);
}

```

并将其编译为动态链接库.

```
gcc -O3 -Wall -fPIC -shared -o lj.so lj.c
```

### 6.4.2 JSON 输入文件

势能曲线库文件的位置以及计算所需的其他信息要写入输入文件. 输入文件为 JSON 格式, 该格式是一个流行的人类可阅读的而又可以存储多种类型数据的格式. 例如, He 和 Xe 的 JSON 文件就可以写成如下的形式

```
{
  "atoms": [
    {
      "name": "He",
      "mass": 4.00260325413
    },
    {
      "name": "Xe",
      "mass": 131.9041550856
    }
  ],
  "potentials": [
    {
      "name": "HeHe",
      "path": "./hehe.so"
    },
    {
      "name": "HeXe",
      "path": "./hexe.so"
    },
    {
      "name": "XeXe",
      "path": "./xexe.so"
    }
  ],
  "accuracy": 1.0e-2,
  "temperatures": [
    50.0,
    100.0,
    150.0,
    200.0,
    250.0,
    300.0
  ],
  "temperatures.bak": [
    50.0
  ],
  "propertyorder": 3,
  "molefractions0": [
    0.25,
    0.50,
    0.75
  ],
  "molefractions0.bak": [
    0.25
  ]
}
```

```

    ]
}
```

JSON 文件的例子是自解释的，我们将关键词列在下面。出现在 JSON 文件中的未列出的关键词，例如示例中的 `temperatures.bak` 等，不会影响计算，因此，这些关键词可以被用作注释。

1. `atoms`: 原子构成的序列，其中原子的名称只是起标记作用，质量单位为原子质量单位 (amu,  $\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$ ).
2. `potentials`: 势能曲线构成的序列，次序为 `atoms[0]-atoms[0]`、`atoms[0]-atoms[1]`、`atoms[1]-atoms[1]`.
3. `accuracy`: 积分相对误差上限.
4. `temperatures`: 计算性质对应温度的序列.
5. `molefractions0`: `atoms[0]` 的摩尔分数构成的序列，`atoms[1]` 的摩尔分数根据该值计算.
6. `propertyorder`: 计算输运性质的最高阶数.

JSON 输入文件和势能曲线动态链接库准备好后，就可以使用以下命令调用 PENG 来计算输运性质

```
/path/to/peng.exe < input.json
```

计算出的输运性质会以有格式的表格的形式输出到标准输出 `stdout`. 其表头为元素名称、摩尔分数以及计算所用的阶数，接着是输运性质的名称和单位以及数值结果。中间信息会被写入标准错误 `stderr` 中。由于 PENG 使用了 Unicode 来输出单位中的特殊字符，用户需要使用支持 UTF-8 的现代终端模拟器以正确显示表格。用户可以在源代码的 `examples` 目录下找到这些例子。

## 6.5 案例研究：He 和 Xe 构成的二元混合气

使用 PENG，我们可以很容易地从第一性原理开始计算输运性质，从而和实验值直接比对。如果势能函数是基于高级别电子结构理论以及合适的模式获得的，那么结果就会是可靠的，并且理论还可以确认实验结果的正确性。例如在本节中，我们计算了 He 和 Xe 构成的二元混合气的性质。对于原子对  $\text{He}\cdots\text{He}$ <sup>[193]</sup>、 $\text{Xe}\cdots\text{Xe}$ <sup>[130]</sup> 和  $\text{He}\cdots\text{Xe}$ <sup>[194]</sup>，我们都使用了已经发表的势能曲线。这三个最新的势能函数非常精准，使用了高阶耦合簇理论以及大基组、还加上了相对论校正。对于分子间相互作用问题，这样的方法可以提供光谱精度的势能函数（见第 3

章). 因此, 基于这些势能曲线的热物理性质预测对于理解实验和理论都是重要的参考.

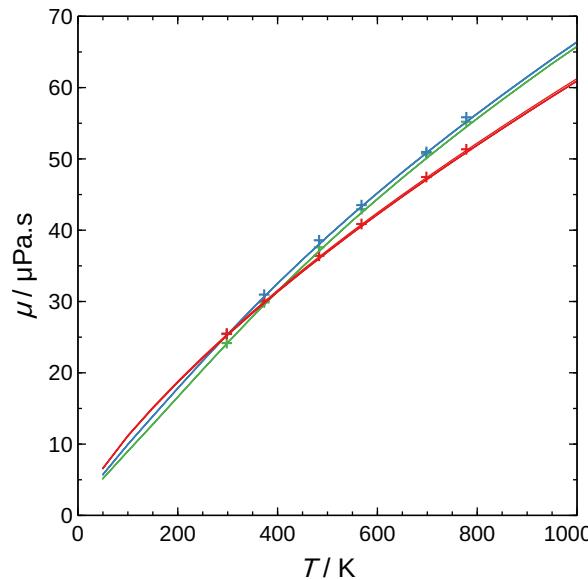


图 6.2 He – Xe 混合气的粘度. 红色:  $x_{\text{He}} = 0.8687$ , 蓝色:  $x_{\text{He}} = 0.5316$ , 绿色:  $x_{\text{He}} = 0.2677$ . 线为本工作的计算结果, 加号为文献 [195] 中的测量结果. 不同阶的粘度曲线使用了同一种颜色绘制, 所以会看起来有多条同种颜色的线重合.

由于 He 和 Xe 的质量差异过大, 需要高阶的 Chapman–Enskog 解才能将性质算准<sup>[196]</sup>. 该体系的粘度耐人寻味. 实验<sup>[195]</sup> 显示不同摩尔分数的混合气体的粘度-温度曲线相互交叉, 而我们这里的理论计算可以确认这样的交叉在  $\sim 300 \text{ K}$  处发生 (图 6.2). 在本工作的中, 我们将体系的粘度计算至 5 阶. 总体来说, 曲线收敛得很快. 值得注意的是, 当 He 的摩尔分数为 0.8687 时曲线收敛得明显比其他两条曲线慢,  $[\mu]_4$  才是一个好的近似 (图 6.3a), 而对于  $x_{\text{He}} = 0.2677$ , 甚至  $[\mu]_1$  已经可以勉强接受了 (图 6.3c).

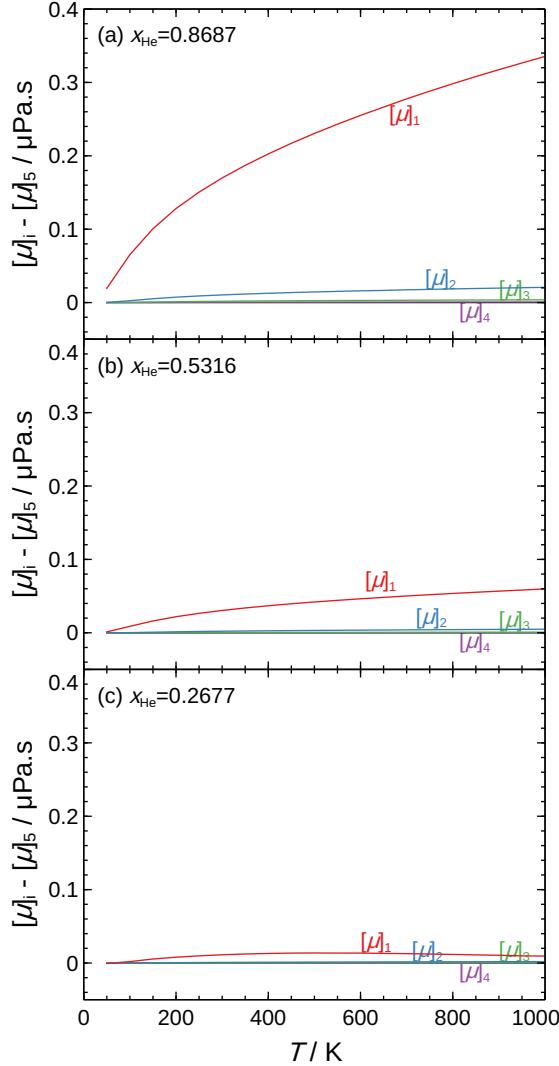


图 6.3 He – Xe 混合气粘度计算的收敛性测试. 小图 a:  $x_{\text{He}} = 0.8687$ , 小图 b:  $x_{\text{He}} = 0.5316$ , 小图 c:  $x_{\text{He}} = 0.2677$ . 不同配比的混合物计算的收敛行为不同.

我们也可以基于（热）扩散系数来计算热扩散因子  $\alpha_{01}$  并与现有的实验值对比. 在图 6.4 中, 计算得到的  $\alpha$  与测量值<sup>[197]</sup>一同绘出. 有趣的是,  $\alpha_{\text{XeHe}}(T)$  函数并非单调的. 计算得到的曲线和实验值基本吻合. 然而, 这样的吻合并不令人满意. 但是考虑到不同实验之间较大的偏差 (见文献 [197] 中图 2), 在这个题目中, 计算数据可能更加可靠. 我们计算到分布函数的 3 阶展开, 发现曲线逐步收敛. 同时注意到要得到这样平滑的曲线, 必须要计算高精度的  $\Omega$  积分. 在这个例子中, 我们除非使用  $1 \times 10^{-5}$  的相对误差阈值才能获得看起来平滑的曲线.

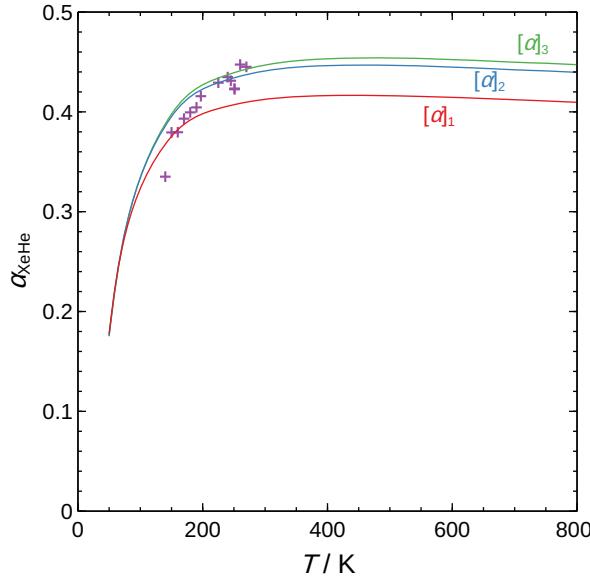


图 6.4 He – Xe 等比例混合气的热扩散因子. 红色、蓝色、绿色分别为  $\alpha$  的一阶、二阶、三阶近似. 紫色加号是文献 [197] 中的实验值.

## 6.6 总结与展望

在本章中，我们介绍了 PENG，一个高可扩展的计算原子对间碰撞积分以及混合气体输运性质的 C++ 库. 这个库的整体理论基础是 Boltzmann 方程的 Chapman–Enskog 解.

在设计这个程序时，我们一直将“可扩展性”放在心中. 计算碰撞积分的三个主要步骤，散射角  $\chi$ 、碰撞截面  $Q$  以及碰撞积分  $\Omega$  都可以通过实现 PENG 中的虚类 ChiImpl、QImpl 和 OmegaImpl 的具体类来完成. 尽管我们已经提供了直接可以上手使用的基于 Chebyshev–Gauss 和 Gauss–Laguerre 积分规则的算法，我们还是计划实现更多的算法，我们也欢迎来自社区的贡献. 用户也可以使用 TransportProperties 类轻易地与他们自己的积分代码结合. PENG 为用户提供了计算热物理性质的能力，也为开发者提供了测试他们代码的平台.

当然，当前版本的 PENG 只能计算经典碰撞积分，也只能处理单原子分子的二元混合气. 这些功能在公开发表的程序中尚属罕见. 在将来，我们计划实现更多新的功能，例如计算量子碰撞积分<sup>[171,198]</sup>，处理多原子分子构成的气体<sup>[199]</sup>，以及实现更多更加灵活的积分方案.

## 附录

### 6.A 构建指南

PENG 很容易安装. 对于终端用户, 如果有一台连接到互联网的 GNU/Linux 系统的计算机, 就可以简单地在源代码的根目录下执行 `make -j`, Bash 脚本 `external/prerequest.sh` 就会自动运行, 下载 PENG 所依赖的软件包, 并且在构建 PENG 之前自动构建这些依赖. 对于没有互联网的情况, 可以手动下载以下 C++ 库

1. fmt (<https://fmt.dev/latest/index.html>),
2. JSON for modern C++ (<https://json.nlohmann.me/>),
3. NLOpt (<https://nlopt.readthedocs.io/en/latest/>),
4. Eigen (<https://eigen.tuxfamily.org/>).

并按照上述 shell 脚本中的编译细节来编译依赖.

代码可以在 openSUSE x86\_64 计算机上使用 GCC 12.1.1、Clang 14.0.6 以及 Intel ICC 2021.6.0 编译. 它同样可以在 Android (使用 Termux) 以及 Microsoft Windows (使用 Windows Subsystem for Linux, WSL) 编译.

### 6.B 数学准备

读者们 (尤其是不熟悉气体统计理论的读者) 可能在理解本章工作时遇到困难, 而数学是其中最大的拦路虎. 在本附录中, 我们将给出符号的定义, 以及部分符号的数学性质. 由于篇幅关系, 这里不提供证明.

#### 6.B.1 $\mathcal{D}^{(r)}$ 中的 $\partial_r/\partial t$

函数  $F$  的偏导数的第  $r$  阶微扰量可以使用链锁规则得到

$$\frac{\partial_r F}{\partial t} = \sum_{\lambda \in \{n, c, T\}} \frac{\partial F}{\partial \lambda} \frac{\partial_r \lambda}{\partial t}. \quad (6.74)$$

我们将  $\partial_r \lambda / \partial t$  分别定义为

$$\frac{\partial_r n}{\partial t} = \begin{cases} -\frac{\partial}{\partial r} \cdot (n\mathbf{c}) & (r = 0) \\ 0 & (r > 0) \end{cases}, \quad (6.75)$$

$$\frac{\partial_r \mathbf{c}}{\partial t} = \begin{cases} -\left(\mathbf{c} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\right) \mathbf{c} + \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \mathbf{p}^{(0)} & (r = 0) \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \mathbf{p}^{(r)} & (r > 0) \end{cases}, \quad (6.76)$$

$$\frac{\partial_r T}{\partial t} = \begin{cases} -\mathbf{c} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{2}{3k_B n} \left( \mathbf{p}^{(0)} : \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{c} + \frac{\partial}{\partial r} \cdot \mathbf{q}^{(0)} \right) & (r = 0) \\ -\frac{2}{3k_B n} \left( \mathbf{p}^{(r)} : \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{c} + \frac{\partial}{\partial r} \cdot \mathbf{q}^{(r)} \right) & (r > 0) \end{cases}. \quad (6.77)$$

## 6.B.2 有关 $f^{(0)}$ 的积分

我们再一次写下 Maxwellian 速度分布函数，即对于均匀、稳定气体的描述  
(式 2.171)

$$f_i^{(0)} = n_i \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\{-m_i(\mathbf{C}_i)^2/2k_B T\}.$$

我们设  $F, G, H, K$  等为速度的函数 (我们会用下标来区分不同的物种)，  
我们定义如下的积分.  $I$  定义为

$$\begin{aligned} n_0^2 I_0(F) &\equiv \iiint f_0^{(0)} f^{(0)} (F_0 + F - F'_0 - F') g b \, db \, d\epsilon \, d\mathbf{c}, \\ n_0 n_1 I_{01}(K) &\equiv \iiint f_0^{(0)} f_1^{(0)} (K - K') g b \, db \, d\epsilon \, d\mathbf{c}, \end{aligned} \quad (6.78)$$

很显然， $I$  积分对其自变量成线性关系，并且注意到  $I$  只积分了部分变量，因此  $I_0$  和  $I_{01}$  实际上是  $\mathbf{c}_0$  的函数，类似地， $I_1$  和  $I_{10}$  是  $\mathbf{c}_1$  的函数.

我们也可以对全部的变量积分. 方括号积分  $[F, G]$  定义为

$$[F, G]_0 = [G, F]_0 \equiv \int G_0 I_0(F) \, d\mathbf{c}_0. \quad (6.79)$$

若  $F$  和  $H$  是  $\mathbf{c}_0$  的任意函数而  $G$  和  $K$  是  $\mathbf{c}_1$  的任意函数，我们定义

$$\begin{aligned} [F_0 + G_1, H_0 + K_1]_{01} &\equiv \int F_0 I_{12}(H_0 + K_1) \, d\mathbf{c}_0 + \int G_1 I_{21}(H_0 + K_1) \, d\mathbf{c}_1 \\ &= [H_0 + K_1, F_0 + G_1]_{01}. \end{aligned} \quad (6.80)$$

对于二元混合气体，我们还需要定义下列的花括号积分（ $F$  和  $G$  都是  $\mathbf{c}_0$  和  $\mathbf{c}_1$  的函数）

$$\begin{aligned} n^2\{F, G\} &= n^2\{G, F\} \\ &\equiv n_0^2[F, G]_0 + n_0 n_1 [F_0 + F_1, G_0 + G_1]_{01} + n_1^2[F, G]_1. \end{aligned} \tag{6.81}$$

可以证明， $[F, G]$  和  $\{F, G\}$  也对其自变量  $F$  和  $G$  有线性.

## 第7章 总结与展望

本文集中介绍了以光谱学和统计力学为中心的系列理论研究工作，研究范围涵盖了势能模型、偶极矩函数、经典/量子杂化光谱学和非平衡态统计力学。主要研究方法是模型构建和软件实现。

各章均已进行了小结，文前也有摘要，这里不再重复本文已经达成的“成就”。整体的体系可以用图 7.1 表示。总体而言，本文所发展的理论模型和软件虽然都希望能够解决一类问题，但是理论总有局限性，有些局限性是根植于其前提中的。

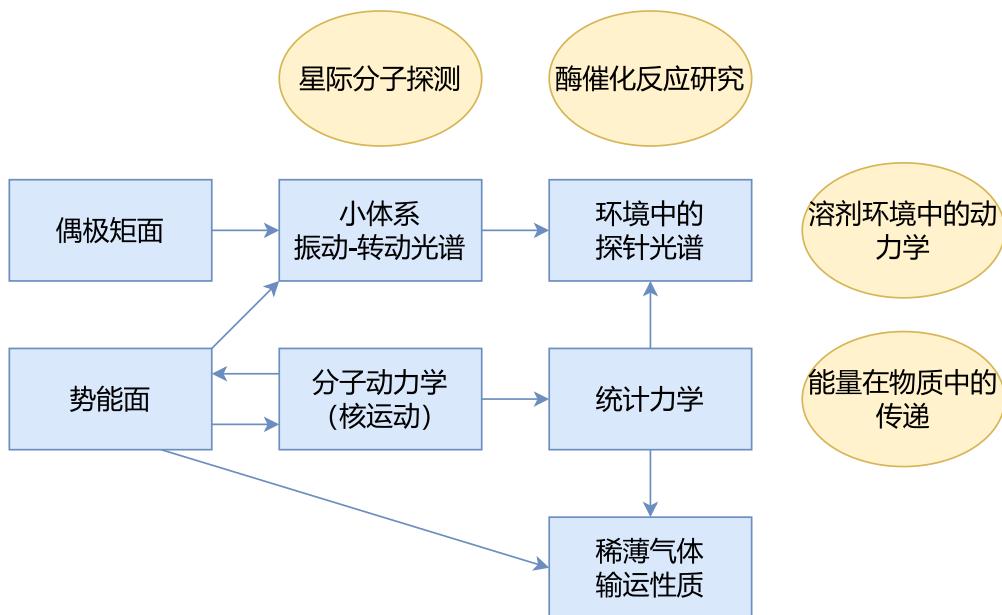


图 7.1 本文整体结构。蓝色是本文发展和使用的方法，黄色是这些方法的潜在应用场景。

——在 mdMLR 模型中，虽然我们希望解决 vdW 体系的分子间相互作用势能面，但终归解决的类型是预先定义的，对于包含分子内运动、分子和大分子（乃至表面）等问题还没有机会研究，对于包含氢键等次级键这类化学中更感兴趣的问题也没有能够给出很好的答案；

——在偶极矩函数的计算问题中，实际上我们仅对 vdW 体系的碰撞诱导偶极进行了研究，对于更一般分子的偶极，尤其是对于成键的情况以及键异裂的

情况，直接化用本文结论显然是不合适的；

——在 LQVE 框架中，本文构建了一个针对探针光谱的计算方案，但是对于更一般的光谱的计算，乃至对于计算模拟全频段光谱的希望，还没有完全实现；

——在 PENG 软件的构建方面，对多原子分子气体、量子气体、稠密气体等问题也没有给出回答。

这些局限的原因，有的是一旦我们离开了某些前提假定理论就无法构建，有的是部分数学工具尚不完善，有的则是计算机技术尚不成熟。但是这些模型和软件的确已经解决了部分问题，并且用于很多具体的项目中了，有的则在持续研究中。

我谨对本文相关部分工作的未来发展做出展望。

其一，在势能和偶极矩函数发展部分，除了更精确、尺度更大以外，我们也要注意到势能面构建的上下游理论：我们当然会希望电子结构理论方法变得又快又准，另一方面，动力学和光谱计算作为势能面的下游理论，有时需要特殊形式的势能。针对这些形式的势能定制势能面构建方案也许是未来一个有趣的课题。

其二，在理论光谱学，尤其是本文提到的 LQVE 框架方面，我们可以进一步的考虑多维或多个振子的高效表示方法。现在我们采用的线性坐标应该是理解成本最低而表示效果较差的方案。当然要进行这方面的研究必须彻底研究分子的振动理论及其计算方法，并且需要有较为扎实的数理知识储备。

其三，在统计理论方面，非平衡统计整个领域都极具挑战性。本文所完成的工作是其中较为成熟的部分。而当多原子分子的内部自由度在气体或其他状态的物质的输运性质中占据重要地位时，我们还是需要构建更高效的理论框架和计算软件来处理。除了量子效应等常见难题，实际上对输运性质而言，高温已经是一个不小的挑战。此外，真实体系中的输运问题不只是本文介绍的一阶微扰那么简单。Boltzmann 方程的高阶微扰项也有待进一步研究。

希望本文介绍的工作对读者自身的研究有所裨益，也热烈欢迎读者进一步完善本文的理论方法。

## 参考文献

- [1] 中国社会科学院语言研究所词典编辑室. 现代汉语词典[M]. 7 版. 北京: 商务印书馆, 2016.
- [2] Lewens T. The meaning of science[M]. [S.l.]: Basic Books, 2016: 254.
- [3] 弗里德里希·恩格斯. 自然辩证法[M]. 北京: 人民出版社, 2015.
- [4] Boltzmann L. Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen[M/OL]//Kinetische Theorie II. Vieweg+Teubner Verlag, 1970: 115-225. DOI: 10.1007/978-3-322-84986-1\_3.
- [5] Gibbs J W. On the equilibrium of heterogeneous substances : first [-second] part[M/OL]. Published by the Academy, 1874. DOI: 10.5479/sil.421748.3 9088007099781.
- [6] Klein M J. The historical origins of the van der Waals equation[J/OL]. Physica, 1974, 73(1):28-47. DOI: 10.1016/0031-8914(74)90224-9.
- [7] Dirac P A M. The principles of quantum mechanics[M]. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 1982: 314.
- [8] Einstein A. Relativity[M]. [S.l.]: Gramercy, 1988: 208.
- [9] Dirac P A M. Quantum mechanics of many-electron systems[J/OL]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1929, 123(792):714-733. DOI: 10.1098/rspa.1929.0094.
- [10] Hehre W J, Lathan W A, Ditchfield R, et al. Gaussian 70[Z]. [S.l.: s.n.], 1970.
- [11] Karimi-Varzaneh H A, Qian H J, Chen X, et al. IBIsCO: a molecular dynamics simulation package for coarse-grained simulation[J/OL]. Journal

- of Computational Chemistry, 2011, 32(7):1475-1487. DOI: 10.1002/jcc.21717.
- [12] Lyubartsev A P, Laaksonen A. Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: a reverse Monte Carlo approach[J/OL]. Physical Review E, 1995, 52(4):3730-3737. DOI: 10.1103/physreve.52.3730.
- [13] Hoffmann R, Malrieu J P. Simulation vs. understanding: a tension, in quantum chemistry and beyond. Part A. Stage setting[J/OL]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(31):12590-12610. DOI: 10.1002/anie.201902527.
- [14] Hoffmann R, Malrieu J P. Simulation vs. understanding: a tension, in quantum chemistry and beyond. Part B. The march of simulation, for better or worse[J/OL]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(32):13156-13178. DOI: 10.1002/anie.201910283.
- [15] Hoffmann R, Malrieu J P. Simulation vs. understanding: a tension, in quantum chemistry and beyond. Part C. Toward consilience[J/OL]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(33):13694-13710. DOI: 10.1002/anie.201910285.
- [16] Chapman S, Cowling T G. The mathematical theory of non-uniform gases [M]. [S.l.]: Cambridge University Press, 1991.
- [17] Sakurai J J, Napolitano J. Modern quantum mechanics[M/OL]. 3rd ed. Cambridge University Press, 2020. DOI: 10.1017/9781108587280.
- [18] Azumi T, Matsuzaki K. What does the term “vibronic coupling” mean? [J/OL]. Photochemistry and Photobiology, 1977, 25(3):315-326. DOI: 10.111/j.1751-1097.1977.tb06918.x.
- [19] IUPAC. Born–Oppenheimer (BO) approximation[M/OL]//The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014. DOI: 10.1351/goldbook.bt07008.

- [20] Han S y, Zhou L s, Xie D q. State to state photodissociation dynamics of vibrationally excited D<sub>2</sub>O in B band[J/OL]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, 28(4):396-402. DOI: 10.1063/1674-0068/28/cjcp1506138.
- [21] Tully J C. Perspective: nonadiabatic dynamics theory[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 137(22):22A301. DOI: 10.1063/1.4757762.
- [22] Grigera J R. An effective pair potential for heavy water[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 114(18):8064-8067. DOI: 10.1063/1.1359183.
- [23] Chen Z, Yang Y. Incorporating nuclear quantum effects in molecular dynamics[J]. 2021.
- [24] Liu J. Path integral Liouville dynamics for thermal equilibrium systems [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(22):224107. DOI: 10.1063/1.4881518.
- [25] Braams B J, Bowman J M. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality[J/OL]. International Reviews in Physical Chemistry, 2009, 28(4):577-606. DOI: 10.1080/01442350903234923.
- [26] Xie Z, Bowman J M. Permutationally invariant polynomial basis for molecular energy surface fitting via monomial symmetrization[J/OL]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009, 6(1):26-34. DOI: 10.1021/ct9004917.
- [27] Shao K, Chen J, Zhao Z, et al. Communication: fitting potential energy surfaces with fundamental invariant neural network[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 145(7):071101. DOI: 10.1063/1.4961454.
- [28] Zhang L, Han J, Wang H, et al. Deep potential molecular dynamics: a scalable model with the accuracy of quantum mechanics[J/OL]. Physical Review Letters, 2018, 120(14):143001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.143001.

- [29] Zhang Y, Hu C, Jiang B. Embedded atom neural network potentials: efficient and accurate machine learning with a physically inspired representation[J/OL]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(17): 4962-4967. DOI: 10.1021/acs.jpclett.9b02037.
- [30] Le Roy R J, Dattani N S, Coxon J A, et al. Accurate analytic potentials for  $\text{Li}_2(X^1\Sigma_g^+)$  and  $\text{Li}_2(A^1\Sigma_u^+)$  from 2 to 90 Å, and the radiative lifetime of  $\text{Li}(2p)$ [J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(20):204309. <https://doi.org/10.1063/1.3264688>.
- [31] Xu X, Zhen Z, Jin S, et al. Study of ultrafast Rabi flopping in colloidal quantum dots at room temperature[J/OL]. *Communications Physics*, 2021, 4(1). DOI: 10.1038/s42005-021-00724-y.
- [32] Atzori M, Tesi L, Morra E, et al. Room-temperature quantum coherence and Rabi oscillations in vanadyl phthalocyanine: toward multifunctional molecular spin qubits[J/OL]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7):2154-2157. DOI: 10.1021/jacs.5b13408.
- [33] Bernath P F. Spectra of atoms and molecules[M]. [S.l.]: OXFORD UNIV PR, 2015.
- [34] Stone A. The theory of intermolecular forces[M]. [S.l.]: OXFORD UNIV PR, 2013.
- [35] Kaplan I G. Intermolecular interactions[M]. [S.l.]: Wiley, 2006.
- [36] Wilson E B, Howard J B. The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules. I. mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules [J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 1936, 4(4):260-268. DOI: 10.1063/1.1749833.
- [37] Eckart C. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules [J/OL]. *Physical Review*, 1935, 47(7):552-558. DOI: 10.1103/physrev.47.52.

- [38] Shimanouchi T. Tables of molecular vibrational frequencies. consolidated volume II[J/OL]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1977, 6(3):993-1102. DOI: 10.1063/1.555560.
- [39] Irikura K K, Johnson R D, Kacker R N. Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational frequencies[J/OL]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(37):8430-8437. DOI: 10.1021/jp052793n.
- [40] Kilpatrick J E, Sass R L. Structure of the  $x^p$  matrices in the simple harmonic oscillator representation[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1965, 42 (7):2581-2586. DOI: 10.1063/1.1696335.
- [41] Bloino J, Baiardi A, Biczysko M. Aiming at an accurate prediction of vibrational and electronic spectra for medium-to-large molecules: an overview [J/OL]. International Journal of Quantum Chemistry, 2016, 116(21):1543-1574. DOI: 10.1002/qua.25188.
- [42] Nielsen H H. The vibration-rotation energies of molecules[J/OL]. Reviews of Modern Physics, 1951, 23(2):90-136. DOI: 10.1103/revmodphys.23.90.
- [43] Bowman J M, Carter S, Huang X. MULTIMODE: a code to calculate rovibrational energies of polyatomic molecules[J/OL]. International Reviews in Physical Chemistry, 2003, 22(3):533-549. DOI: 10.1080/0144235031000124163.
- [44] Bowman J M, Carrington T, Meyer H D. Variational quantum approaches for computing vibrational energies of polyatomic molecules[J/OL]. Molecular Physics, 2008, 106(16-18):2145-2182. <https://doi.org/10.1080/00268970802258609>.
- [45] Tan J A, Kuo J L. Multilevel approach for direct VSCF/VCI MULTIMODE calculations with applications to large “zundel” cations[J/OL]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2018. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00679.
- [46] Huang Q R, Nishigori T, Katada M, et al. Fermi resonance in solvated  $\text{H}_3\text{O}^+$ : a counter-intuitive trend confirmed via a joint experimental and the-

- oretical investigation[J/OL]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(20):13836-13844. DOI: 10.1039/c8cp02151a.
- [47] Watson J K G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian[J/OL]. Molecular Physics, 1968, 15(5):479-490. DOI: 10.1080/002689 76800101381.
- [48] Watson J K G. The vibration-rotation Hamiltonian of linear molecules [J/OL]. Molecular Physics, 1970, 19(4):465-487. DOI: 10.1080/0026897700 0101491.
- [49] Mátyus E, Czakó G, Sutcliffe B T, et al. Vibrational energy levels with arbitrary potentials using the eckart-watson hamiltonians and the discrete variable representation[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127 (8):084102. DOI: 10.1063/1.2756518.
- [50] Light J C, Hamilton I P, Lill J V. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 82(3):1400-1409. DOI: 10.1063/1.448462.
- [51] Colbert D T, Miller W H. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the *S*-matrix Kohn method [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(3):1982-1991. DOI: 10.1063/1.462100.
- [52] Littlejohn R G, Cargo M, Carrington T, et al. A general framework for discrete variable representation basis sets[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 116(20):8691-8703. DOI: 10.1063/1.1473811.
- [53] Echave J, Clary D C. Potential optimized discrete variable representation [J/OL]. Chemical Physics Letters, 1992, 190(3-4):225-230. DOI: 10.1016/0009-2614(92)85330-d.
- [54] Thomas M. Theoretical modeling of vibrational spectra in the liquid phase [M/OL]. Springer International Publishing, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319 -49628-3.

- [55] Lehn J M. Supramolecular chemistry: where from? where to?[J/OL]. Chemical Society Reviews, 2017, 46:2378-2379. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00115K>.
- [56] Liu Z, Nalluri S K M, Stoddart J F. Surveying macrocyclic chemistry: from flexible crown ethers to rigid cyclophanes[J/OL]. Chem. Soc. Rev., 2017, 46:2459-2478. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00185A>.
- [57] Born M, Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Moleküle[J/OL]. Annalen der Physik, 1927, 389(20):457-484. DOI: 10.1002/andp.19273892002.
- [58] Behler J. Neural network potential-energy surfaces in chemistry: a tool for large-scale simulations[J/OL]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(40):17930. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21668F>. DOI: 10.1039/c1cp 21668f.
- [59] Mahendran A, Vedaldi A. Understanding deep image representations by inverting them[J/OL]. arXiv:1412.0035 [cs.CV], 2014. <http://arxiv.org/abs/1412.0035>.
- [60] Bukowski R, Sadlej J, Jeziorski B, et al. Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1999, 110(8):3785-3803. DOI: 10.1063/1.479108.
- [61] Jeziorski B, Moszynski R, Szalewicz K. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes[J/OL]. Chemical Reviews, 1994, 94(7):1887-1930. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00031a008>.
- [62] Mas E M, Szalewicz K, Bukowski R, et al. Pair potential for water from symmetry-adapted perturbation theory[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1997, 107(11):4207-4218. DOI: 10.1063/1.474795.
- [63] Jankowski P, Surin L A, Potapov A, et al. A comprehensive experimental

- and theoretical study of H<sub>2</sub> – CO spectra[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 138(8):084307. DOI: 10.1063/1.4791712.
- [64] Jankowski P, McKellar A R W, Szalewicz K. Theory untangles the high-resolution infrared spectrum of the *ortho*-H<sub>2</sub> – CO van der Waals complex [J/OL]. Science, 2012, 336(6085):1147-1150. DOI: 10.1126/science.1221000.
- [65] Beneventi L, Casavecchia P, Vecchiocattivi F, et al. Improved potential energy surface for He – CO<sub>2</sub>[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1988, 89(8):4671-4679. DOI: 10.1063/1.455687.
- [66] Yan G, Yang M, Xie D. Ab initio potential energy surface and rovibrational spectra of He – CO<sub>2</sub>[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 109 (23):10284-10292. <http://dx.doi.org/10.1063/1.477724>.
- [67] Keil M, Parker G A. Empirical potential for the He<sup>+</sup>CO<sub>2</sub> interaction: multiproperty fitting in the infiniteorder sudden approximation[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 82(4):1947-1966. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448378>.
- [68] Atkins K M, Hutson J M. The potential energy surface of He–HCN determined by fitting to highresolution spectroscopic data[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 105(2):440-450. <http://dx.doi.org/10.1063/1.471897>.
- [69] Hutson J M. Vibrational dependence of the anisotropic intermolecular potential of Ar–HF[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(9): 6752-6767. DOI: 10.1063/1.462563.
- [70] Le Roy R J, Hutson J M. Improved potential energy surfaces for the interaction of H<sub>2</sub> with Ar, Kr, and Xe[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1987, 86(2):837-853. DOI: 10.1063/1.452284.
- [71] Hutson J M. Intermolecular forces from the spectroscopy of van der Waals molecules[J/OL]. Annual Review of Physical Chemistry, 1990, 41(1):123-154. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.001011>.

- [72] Buckingham A D, Fowler P W, Hutson J M. Theoretical studies of van der Waals molecules and intermolecular forces[J/OL]. *Chemical Reviews*, 1988, 88(6):963-988. DOI: 10.1021/cr00088a008.
- [73] Xie D, Ran H, Zhou Y. Potential energy surfaces and predicted infrared spectra for van der Waals complexes: dependence on one intramolecular vibrational coordinate[J/OL]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2007, 26(3):487-520. DOI: 10.1080/01442350701437926.
- [74] Zeng T, Li H, Roy P N. Perspective: potential generation and path-integral Monte Carlo in study of microscopic superfluidity[J/OL]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115:535-540. DOI: 10.1002/qua.24815.
- [75] Li H, Ma Y T. An intramolecular vibrationally excited intermolecular potential for He–OCS: globally tested by simulation of vibrational shifts for OCS in  $\text{He}_n$   $n = 1 - 100$  clusters[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(23):234310. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4772186>.
- [76] Li H, Blinov N, Roy P N, et al. Path-integral Monte Carlo simulation of  $\nu_3$  vibrational shifts for  $\text{CO}_2$  in  $\text{He}_n$  clusters critically tests the He –  $\text{CO}_2$  potential energy surface[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(14):144305. DOI: 10.1063/1.3109897.
- [77] Le Roy R J, Huang Y, Jary C. An accurate analytic potential function for ground-state  $\text{N}_2$  from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data [J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(16):164310. DOI: 10.1063/1.2354502.
- [78] Le Roy R J, Henderson R D E. A new potential function form incorporating extended long-range behaviour: application to ground-state  $\text{Ca}_2$ [J/OL]. *Molecular Physics*, 2007, 105(5-7):663-677. DOI: 10.1080/00268970701241656.
- [79] Čížek J. Advances in chemical physics: volume 14 On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects

- in atoms and molecules[M/OL]. Hoboken, NJ, USA.: John Wiley & Sons, Inc., 1969: 35-89. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470143599.ch2>.
- [80] Čížek J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 45(11):4256-4266. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1727484>.
- [81] Čížek J, Paldus J. Correlation problems in atomic and molecular systems. III. rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical methodst[J/OL]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1971, 5(4):359-379. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.560050402>.
- [82] Dunning T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 1989, 90(2):1007-1023. DOI: 10.1063/1.456153.
- [83] Tao F M, Pan Y K. Møller–plesset perturbation investigation of the He<sub>2</sub> potential and the role of midbond basis functions[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(7):4989-4995. DOI: 10.1063/1.463852.
- [84] Adler T B, Knizia G, Werner H J. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(22): 221106. DOI: 10.1063/1.2817618.
- [85] Knizia G, Adler T B, Werner H J. Simplified CCSD(T)-F12 methods: theory and benchmarks[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(5): 054104. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3054300>.
- [86] Ajili Y, Ben Abdallah D, Mogren Al-Mogren M, et al. Explicitly correlated three-dimensional potential-energy surface of the thiazyl-hydride–helium weakly bound system and implications for HSN detection[J/OL]. *Physical Review A*, 2016, 94:012512. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.94.012512>.

- [87] Ajili Y, Hammami K, Jaidane N E, et al. On the accuracy of explicitly correlated methods to generate potential energy surfaces for scattering calculations and clustering: application to the HCl – He complex [J/OL]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15:10062-10070. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP44708A>.
- [88] Kalugina Y N, Buryak I A, Ajili Y, et al. Explicit correlation treatment of the potential energy surface of CO<sub>2</sub> dimer[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(23):234310. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4882900>.
- [89] Nasri S, Ajili Y, Jaidane N E, et al. Potential energy surface of the CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> van der Waals complex[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142(17):174301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4919396>.
- [90] Wang L, Zhang X L, Zhai Y, et al. Explicitly correlated ab initio potential energy surface and predicted rovibrational spectra for H<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> complexes[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(5):054303. DOI: 10.1063/5.0009098.
- [91] Hou D, Zhai Y, Sun T T, et al. vibrationally excited intermolecular potential energy surfaces and the predicted near infrared overtone ( $v_{\text{oh}} = 2 \leftarrow 0$ ) spectra of a H<sub>2</sub>O–Ne complex[J/OL]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(21):12937-12949. DOI: 10.1039/d2cp01407f.
- [92] Le Roy R J, Haugen C C, Tao J, et al. Long-range damping functions improve the short-range behaviour of ‘MLR’ potential energy functions[J/OL]. *Molecular Physics*, 2010, 109(3):435-446. DOI: 10.1080/00268976.2010.527304.
- [93] Le Roy R J, Pashov A. betaFIT: a computer program to fit pointwise potentials to selected analytic functions[J/OL]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 186:210-220. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.03.036.
- [94] Le Roy R J. dPotFit: a computer program to fit diatomic molecule

- spectral data to potential energy functions[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017, 186:179-196. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.06.002.
- [95] Li H, Le Roy R J. Analytic three-dimensional ‘MLR’ potential energy surface for CO<sub>2</sub> – He, and its predicted microwave and infrared spectra [J/OL]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10:4128-4137. <http://dx.doi.org/10.1039/B800718G>.
- [96] Whittaker E T, Watson G N. A course of modern analysis[M]. [S.l.]: Cambridge University Press, 1927: 616.
- [97] Ma Y T, Zeng T, Li H. Analytical Morse/Long-Range model potential and predicted infrared and microwave spectra for a symmetric top-atom dimer: a case study of CH<sub>3</sub>F – He[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(21):214309. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4879956>.
- [98] Ma Y T, Li H. An accurate potential energy surface and predicted infrared and microwave spectra for CH<sub>3</sub>F – Ar complex[J/OL]. Scientia Sinica Chimica, 2015, 45(12):1345. DOI: 10.1360/N032015-00103.
- [99] Ma Y, Zhao Y, Hou D, et al. Free rotor model or rigid rotor model for CH<sub>3</sub>F – Ne complex and comparison with other CH<sub>3</sub>F - rare gas systems [J/OL]. Chemical Research in Chinese Universities, 2016, 32(5):818-826. <http://dx.doi.org/10.1007/s40242-016-6109-3>.
- [100] Leggett A J. Superfluidity[J/OL]. Reviews of Modern Physics, 1999, 71: S318-S323. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.S318>.
- [101] Li H, Le Roy R J, Roy P N, et al. Molecular superfluid: nonclassical rotations in doped para-hydrogen clusters[J/OL]. Physical Review Letters, 2010, 105(13). DOI: 10.1103/physrevlett.105.133401.
- [102] Kawasaki H, Mizoguchi A, Kanamori H. Alignment of CH<sub>3</sub>F in *para*-H<sub>2</sub> crystal studied by IR quantum cascade laser polarization spectroscopy

- [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144(18):184306. DOI: 10.1063/1.4948633.
- [103] Zhang X L, Ma Y T, Zhai Y, et al. Analytic Morse/Long-Range potential energy surfaces and adiabatic-hindered-rotor treatment for a symmetric top-linear molecule dimer: a case study of  $\text{CH}_3\text{F}-\text{H}_2$ [Z]. [S.l.: s.n.], 2017.
- [104] Liu J M, Zhai Y, Li H. Explicit correlation treatment of the six-dimensional potential energy surface and predicted infrared spectra for  $\text{OCS}-\text{H}_2$ [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 147:044313. DOI: 10.1063/1.4996086.
- [105] Wang L, Xie D, Le Roy R J, et al. A new four-dimensional ab initio potential energy surface for  $\text{N}_2\text{O}-\text{He}$  and vibrational band origin shifts for the  $\text{N}_2\text{O}-\text{He}_N$  clusters with  $n = 1-40$ [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 137(10):104311. DOI: 10.1063/1.4749248.
- [106] Hou D, Ma Y T, Zhang X L, et al. A full-dimension intra- and intermolecular *ab initio* potential energy surface and predicted infrared spectra for  $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ [J/OL]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2016, 330:217-227. DOI: 10.1016/j.jms.2016.07.009.
- [107] Hou D, Ma Y T, Zhang X L, et al. The origins of intra- and intermolecular vibrational couplings: a case study of  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  on full and reduced-dimensional potential energy surface[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144(1):014301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4939089>.
- [108] Liu X, Hou D, Thomas J, et al. Ro-vibrational spectrum of  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ne}$  in the  $\nu_2$   $\text{H}_2\text{O}$  bending region: a combined ab initio and experimental investigation [J/OL]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2016, 330:236-247. DOI: 10.1016/j.jms.2016.08.011.
- [109] Li H, Roy P N, Le Roy R J. Analytic Morse/Long-Range potential energy surfaces and predicted infrared spectra for  $\text{CO}_2-\text{H}_2$ [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(21):214309. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3428619>.

- [110] Li H, Zhang X L, Le Roy R J, et al. Analytic Morse/Long-Range potential energy surfaces and predicted infrared spectra for CO – H<sub>2</sub> dimer and frequency shifts of CO in (*para*-H<sub>2</sub>)<sub>N</sub> N = 1–20 clusters[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(16):164315. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4826595>.
- [111] Wang L, Xie D, Le Roy R J, et al. A new six-dimensional potential energy surface for H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O and its adiabatic-hindered-rotor treatment[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(3):034312. DOI: 10.1063/1.4813527.
- [112] Jacquinet-Husson N, Armante R, Scott N, et al. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database[J/OL]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2016, 327:31-72. DOI: 10.1016/j.jms.2016.06.007.
- [113] Gordon I, Rothman L, Hill C, et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017, 203:3-69. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
- [114] Conway E K, Kyuberis A A, Polyansky O L, et al. A highly accurate ab initio dipole moment surface for the ground electronic state of water vapour for spectra extending into the ultraviolet[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 149(8):084307. DOI: 10.1063/1.5043545.
- [115] Perakis F, Marco L D, Shalit A, et al. Vibrational spectroscopy and dynamics of water[J/OL]. Chemical Reviews, 2016, 116(13):7590-7607. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00640.
- [116] Idrobo J C, Lupini A R, Feng T, et al. Temperature measurement by a nanoscale electron probe using energy gain and loss spectroscopy[J/OL]. Physical Review Letters, 2018, 120(9):095901. DOI: 10.1103/physrevlett.120.095901.
- [117] Evans M J, Medwell P R. Understanding and interpreting laser diagnostics in flames: a review of experimental measurement techniques[J/OL]. Frontiers in Mechanical Engineering, 2019, 5. DOI: 10.3389/fmech.2019.00065.

- [118] Hickey A L, Rowley C N. Benchmarking quantum chemical methods for the calculation of molecular dipole moments and polarizabilities[J/OL]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(20):3678-3687. DOI: 10.1021/jp502475e.
- [119] Hait D, Head-Gordon M. How accurate is density functional theory at predicting dipole moments? an assessment using a new database of 200 benchmark values[J/OL]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2018, 14(4):1969-1981. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01252.
- [120] Sarkar R, Boggio-Pasqua M, Loos P F, et al. Benchmarking TD-DFT and wave function methods for oscillator strengths and excited-state dipole moments[J/OL]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(2): 1117-1132. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c01228.
- [121] Dawes R, Jiang B, Guo H. UV absorption spectrum and photodissociation channels of the simplest criegee intermediate ( $\text{CH}_2\text{OO}$ )[J/OL]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 137(1):50-53. DOI: 10.1021/ja510736d.
- [122] Li J, Carter S, Bowman J M, et al. High-level, first-principles, full-dimensional quantum calculation of the ro-vibrational spectrum of the simplest criegee intermediate ( $\text{CH}_2\text{OO}$ )[J/OL]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(13):2364-2369. DOI: 10.1021/jz501059m.
- [123] Cacheiro J L, Fernández B, Marchesan D, et al. Coupled cluster calculations of the ground state potential and interaction induced electric properties of the mixed dimers of helium, neon and argon[J/OL]. *Molecular Physics*, 2004, 102(1):101-110. DOI: 10.1080/00268970410001668606.
- [124] Meyer W, Frommhold L. Interacting He and Ar atoms: revised theoretical interaction potential, dipole moment, and collision-induced absorption spectra[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(11):114313. DOI: 10.1063/1.4931377.

- [125] Boys S, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors [J/OL]. Molecular Physics, 1970, 19(4):553-566. DOI: 10.1080/00268977000101561.
- [126] IUPAC. Electric dipole moment[M/OL]//The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014. DOI: 10.1351/goldbook.e01929.
- [127] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. Molpro, version 2015.1, a package of ab initio programs[Z]. Cardiff, UK: [s.n.], 2015.
- [128] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package[J]. WIREs Computational Molecular Science, 2012, 2:242-253.
- [129] Jäger B, Hellmann R, Bich E, et al. State-of-the-art ab initio potential energy curve for the krypton atom pair and thermophysical properties of dilute krypton gas[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144(11): 114304. DOI: 10.1063/1.4943959.
- [130] Hellmann R, Jäger B, Bich E. State-of-the-art ab initio potential energy curve for the xenon atom pair and related spectroscopic and thermophysical properties[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 147(3):034304. DOI: 10.1063/1.4994267.
- [131] van Mourik T, Wilson A K, Dunning T H, Jr. Benchmark calculations with correlated molecular wavefunctions. XIII. potential energy curves for He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub> and Ar<sub>2</sub> using correlation consistent basis sets through augmented sextuple zeta[J/OL]. Molecular Physics, 1999, 96:529-547. DOI: 10.1080/00268979909482990.
- [132] van Mourik T, Dunning T H, Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VIII. standard and augmented sextuple zeta correlation consistent basis sets for aluminum through argon[J/OL].

- International Journal of Quantum Chemistry, 2000, 76:205-221. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(2000)76:2<205::AID-QUA10>3.0.CO;2-C.
- [133] Dattani N. H<sub>2</sub>O atomization energy with an aug-cc-pV10Z basis set [C/OL]//Proceedings of the 74th International Symposium on Molecular Spectroscopy. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2019. DOI: 10.15278/isms.2019.fa06.
- [134] Tao F M. A new approach to the efficient basis set for accurate molecular calculations: applications to diatomic molecules[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 100(5):3645-3650. DOI: 10.1063/1.466352.
- [135] Kong L, Bischoff F A, Valeev E F. Explicitly correlated R12/F12 methods for electronic structure[J/OL]. Chemical Reviews, 2011, 112(1):75-107. DOI: 10.1021/cr200204r.
- [136] Dutta N N, Patkowski K. Improving “silver-standard” benchmark interaction energies with bond functions[J/OL]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2018, 14(6):3053-3070. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00204.
- [137] Watson J K G. Hönl–London factors for multiplet transitions in Hund’s case a or b[J/OL]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2008, 252(1):5-8. DOI: 10.1016/j.jms.2008.04.014.
- [138] Le Roy R J. LEVEL: A computer program for solving the radial schrödinger equation for bound and quasibound levels[J/OL]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017, 186:167-178. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.05.028.
- [139] Hynes J T. Chemical reaction dynamics in solution[J/OL]. Annual Review of Physical Chemistry, 1985, 36(1):573-597. DOI: 10.1146/annurev.pc.36.100185.003041.
- [140] Cho M. Coherent two-dimensional optical spectroscopy[J/OL]. Chemical Reviews, 2008, 108(4):1331-1418. DOI: 10.1021/cr078377b.

- [141] Charan S M, Huang Y, Seinfeld J H. Computational simulation of secondary organic aerosol formation in laboratory chambers[J/OL]. Chemical Reviews, 2019, 119(23):11912-11944. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00358.
- [142] Cong Y, Zhai Y, Chen X, et al. The accuracy of semi-empirical quantum chemistry methods on soot formation simulation[J/OL]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(21):13371. DOI: 10.3390/ijms232113371.
- [143] Yang D, Chai S, Xie D, et al. ABC+D: a time-independent coupled-channel quantum dynamics program for elastic and ro-vibrational inelastic scattering between atoms and triatomic molecules in full dimensionality[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2023, 158(5):054801. DOI: 10.1063/5.0137628.
- [144] Hutson J M, Sueur C R L. BOUND and FIELD: programs for calculating bound states of interacting pairs of atoms and molecules[J/OL]. Computer Physics Communications, 2019, 241:1-8. DOI: 10.1016/j.cpc.2019.02.017.
- [145] Hutson J M, Sueur C R L. MOLSCAT: a program for non-reactive quantum scattering calculations on atomic and molecular collisions[J/OL]. Computer Physics Communications, 2019, 241:9-18. DOI: 10.1016/j.cpc.2019.02.014.
- [146] Littlejohn R. The semiclassical evolution of wave packets[J/OL]. Physics Reports, 1986, 138(4-5):193-291. DOI: 10.1016/0370-1573(86)90103-1.
- [147] Lorenz-Fonfria V A. Infrared difference spectroscopy of proteins: from bands to bonds[J/OL]. Chemical Reviews, 2020, 120(7):3466-3576. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00449.
- [148] Zhang Q, Pan Z, Zhang L, et al. Ion effect on the dynamics of water hydrogen bonding network: a theoretical and computational spectroscopy point of view[J/OL]. WIREs Computational Molecular Science, 2018, 8(6). DOI: 10.1002/wcms.1373.
- [149] Schwartz R N, Slawsky Z I, Herzfeld K F. Calculation of vibrational relax-

- ation times in gases[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(10): 1591-1599. DOI: 10.1063/1.1700221.
- [150] Lawrence C P, Skinner J L. Vibrational spectroscopy of HOD in liquid D<sub>2</sub>O. II. infrared line shapes and vibrational stokes shift[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(19):8847-8854. DOI: 10.1063/1.1514652.
- [151] Skinner J L, Pieniazek P A, Gruenbaum S M. Vibrational spectroscopy of water at interfaces[J/OL]. Accounts of Chemical Research, 2011, 45(1): 93-100. DOI: 10.1021/ar200122a.
- [152] Mukamel S. Principles of nonlinear optical spectroscopy[M]. [S.l.]: Oxford University Press, 1995.
- [153] Breuer H P. The theory of open quantum systems[M]. [S.l.]: Oxford University Press, 2002: 625.
- [154] Lawrence C P, Skinner J L. Vibrational spectroscopy of HOD in liquid D<sub>2</sub>O. I. vibrational energy relaxation[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(12):5827-5838. DOI: 10.1063/1.1502248.
- [155] McQuarrie D A. Statistical mechanics[M]. [S.l.]: Scion Publishing, 2000.
- [156] Wilson E B, Decius J C, Cross P C. Molecular vibrations[M]. [S.l.]: Dover Pubn Inc., 1980.
- [157] Li H, Jensen J H. Partial hessian vibrational analysis: the localization of the molecular vibrational energy and entropy[J/OL]. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), 2002, 107(4):211-219. DOI: 10.1007/s00214-001-0317-7.
- [158] Ghysels A, Neck D V, Waroquier M. Cartesian formulation of the mobile block hessian approach to vibrational analysis in partially optimized systems - 1.2789429[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 127(16):164108. <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.2789429>.

- [159] Cullum J K, Willoughby R A. Lanczos algorithms for large symmetric eigenvalue computations volume 1[M]. [S.l.]: SIAM: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2002: 273.
- [160] Kudin K N, Dymarsky A Y. Eckart axis conditions and the minimization of the root-mean-square deviation: two closely related problems[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(22):224105. DOI: 10.1063/1.1929739.
- [161] Dymarsky A Y, Kudin K N. Computation of the pseudorotation matrix to satisfy the eckart axis conditions[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(12):124103. DOI: 10.1063/1.1864872.
- [162] Kabsch W. A solution for the best rotation to relate two sets of vectors [J/OL]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5):922-923. DOI: 10.107/s0567739476001873.
- [163] Kabsch W. A discussion of the solution for the best rotation to relate two sets of vectors[J/OL]. Acta Crystallographica Section A, 1978, 34(5):827-828. DOI: 10.1107/s0567739478001680.
- [164] Lin C C, Swalen J D. Internal rotation and microwave spectroscopy[J/OL]. Reviews of Modern Physics, 1959, 31(4):841-892. DOI: 10.1103/RevModPhys.31.841.
- [165] Grimme S. Exploration of chemical compound, conformer, and reaction space with meta-dynamics simulations based on tight-binding quantum chemical calculations[J/OL]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2019, 15(5):2847-2862. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00143.
- [166] Xue R J, Grofe A, Yin H, et al. Perturbation approach for computing infrared spectra of the local mode of probe molecules[J/OL]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2016, 13(1):191-201. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00733.

- [167] Olson C M, Grofe A, Huber C J, et al. Enhanced vibrational solvatochromism and spectral diffusion by electron rich substituents on small molecule silanes[J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(12): 124302. DOI: 10.1063/1.5003908.
- [168] Yin H, Li H, Grofe A, et al. Active-site heterogeneity of lactate dehydrogenase[J/OL]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5):4236-4246. DOI: 10.1021/acscatal.9b00821.
- [169] Cong Y, Zhai Y, Yang J, et al. Quantum vibration perturbation approach with polyatomic probe in simulating infrared spectra[J/OL]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(2):1174-1182. DOI: 10.1039/d1cp04490g.
- [170] Lawrence C P, Skinner J L. Vibrational spectroscopy of HOD in liquid D<sub>2</sub>O. III. spectral diffusion, and hydrogen-bonding and rotational dynamics [J/OL]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(1):264-272. DOI: 10.1063/1.1525802.
- [171] Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B. Molecular theory of gases and liquids[M]. New York: Wiley, 1954.
- [172] Myatt P T, Dham A K, Chandrasekhar P, et al. A new empirical potential energy function for Ar<sub>2</sub>[J/OL]. *Molecular Physics*, 2018, 116(12):1598-1623. DOI: 10.1080/00268976.2018.1437932.
- [173] Maitland G. Intermolecular forces: their origin and determination[M]. Oxford New York: Clarendon Press Oxford University Press, 1981.
- [174] Barker J A, Fock W, Smith F. Calculation of gas transport properties and the interaction of argon atoms[J/OL]. *Physics of Fluids*, 1964, 7(6):897. DOI: 10.1063/1.1711301.
- [175] Taylor W L. Algorithms and Fortran programs to calculate classical collision integrals for realistic intermolecular potentials[R/OL]. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 1979. DOI: 10.2172/5842372.

- [176] O'Hara H, Smith F J. Transport collision integrals for a dilute gas[J/OL]. Computer Physics Communications, 1971, 2(1):47-54. DOI: 10.1016/0010-4655(71)90014-2.
- [177] McCourt F R W. Handbook of molecular physics and quantum chemistry: volume 3[M]. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd., 2003: 712.
- [178] Chapman S. VI. On the law of distribution of molecular velocities, and on the theory of viscosity and thermal conduction, in a non-uniform simple monatomic gas[J/OL]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1916, 216(538-548):279-348. DOI: 10.1098/rsta.1916.0006.
- [179] Courant R, Hilbert D. Methods of mathematical physics, vol. 1[M]. [S.l.]: Wiley-VCH, 1953: 560.
- [180] Enskog D. The numerical calculation of phenomena in fairly dense gases[J]. Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, 1921, 16:1.
- [181] Tompson R V, Tipton E L, Loyalka S K. Chapman-Enskog solutions to arbitrary order in Sonine polynomials IV: summational expressions for the diffusion- and thermal conductivity-related bracket integrals[J/OL]. European Journal of Mechanics - B/Fluids, 2009, 28(6):695-721. DOI: 10.1016/j.euromechflu.2009.05.002.
- [182] Kestin J, Knierim K, Mason E A, et al. Equilibrium and transport properties of the noble gases and their mixtures at low density[J/OL]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1984, 13(1):229-303. DOI: 10.1063/1.555703.
- [183] Tompson R V, Tipton E L, Loyalka S K. Chapman-Enskog solutions to arbitrary order in Sonine polynomials V: summational expressions for the viscosity-related bracket integrals[J/OL]. European Journal of Mechanics - B/Fluids, 2010, 29(2):153-179. DOI: 10.1016/j.euromechflu.2009.10.002.

- [184] Lippman S B. Essential C++[M]. [S.l.]: Addison-Wesley Professional, 1999: 304.
- [185] Lippman S B. C++ primer[M]. [S.l.]: Addison-Wesley, 2013.
- [186] Metcalf M, Reid J, Cohen M. Modern fortran explained incorporating fortran 2018[M]. [S.l.]: Oxford University Press, 2018: 544.
- [187] Eastman P, Swails J, Chodera J D, et al. OpenMM 7: rapid development of high performance algorithms for molecular dynamics[J/OL]. PLOS Computational Biology, 2017, 13(7):e1005659. DOI: 10.1371/journal.pcbi.1005659.
- [188] Tribello G A, Bonomi M, Branduardi D, et al. PLUMED 2: new feathers for an old bird[J/OL]. Computer Physics Communications, 2014, 185(2): 604-613. DOI: 10.1016/j.cpc.2013.09.018.
- [189] Abramowitz M, Stegun I A. Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables[M]. [S.l.]: Wiley, 1972: 1046.
- [190] Burkardt J. Gen\_laguerre\_rule[EB/OL]. 2010. [https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/cpp\\_src/gen\\_laguerre\\_rule/gen\\_laguerre\\_rule.html](https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/cpp_src/gen_laguerre_rule/gen_laguerre_rule.html).
- [191] van Heesch D. Doxygen: generate documentation from source code[EB/OL]. <https://doxygen.nl/>.
- [192] Nethercote N, Seward J. Valgrind: a framework for heavyweight dynamic binary instrumentation[C/OL]//Proceedings of the 2007 ACM SIGPLAN conference on Programming language design and implementation - PLDI '07. ACM Press, 2007. DOI: 10.1145/1250734.1250746.
- [193] Przybytek M, Cencek W, Komasa J, et al. Relativistic and quantum electrodynamics effects in the helium pair potential[J/OL]. Physical Review Letters, 2010, 104(18):183003. DOI: 10.1103/physrevlett.104.183003.
- [194] Liu J, Zhai Y, Li H, et al. Ab initio Morse/Long-Range potential energy functions plus spectroscopic and thermophysical properties of heteronuclear diatomic complexes of xenon with the rare gases[J/OL]. Journal of

Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2022, 285:108169. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108169.

- [195] Kestin J, Khalifa H, Wakeham W. The viscosity and diffusion coefficients of the binary mixtures of xenon with the other noble gases[J/OL]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1978, 90(2):215-228. DOI: 10.1016/0378-4371(78)90110-3.
- [196] Storwick T S, Mason E A. Determination of diffusion coefficients from viscosity measurements: effect of higher Chapman–Enskog approximations [J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1966, 45(10):3752-3754. DOI: 10.1063/1.1727396.
- [197] Hurly J J, Taylor W L, Menke D A. Thermal diffusion factors for equimolar He – Ar from 80 to 640 K and equimolar He – Xe from 140 to 270 K[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 94(12):8282-8288. DOI: 10.1063/1.460113.
- [198] Taylor W L. Algorithms and Fortran programs to calculate quantum collision integrals for realistic intermolecular potentials[J/OL]. 1986. <https://www.osti.gov/biblio/6042549>.
- [199] McCourt F R W, Beenakker J J M, Köhler W E, et al. Nonequilibrium phenomena in polyatomic gases: volume 1[M]. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 1990: 600.

## 作者简介及在学期间所取得的科研成果

### 作者简介

翟羽，男，汉族。1993年11月生于江苏淮安。

2011年—2015年：吉林大学化学学院，化学专业学习，获理学学士学位。

2015年至今：吉林大学理论化学研究所，物理化学专业学习。

### 学术论文

1. **Yu Zhai**, You Li, Hui Li, Frederick R.W. McCourt. PENG: A program for transport properties of low-density binary gas mixtures. *Computer Physics Communications* **2023**, *287*, 108712.
2. Yang Cong<sup>#</sup>, **Yu Zhai<sup>#</sup>**, Jitai Yang, Adam Grofe, Jiali Gao, Hui Li. Quantum vibration perturbation approach with polyatomic probe in simulating infrared spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24*, 1174–1182.
3. **Yu Zhai**, Hui Li. Basis sets dependency in constructing spectroscopy-accuracy *ab initio* global electric dipole moment functions. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2022**, *35*, 52–57.
4. **Yu Zhai**, Hui Li, Robert J. Le Roy. Constructing high-accuracy intermolecular potential energy surface with multi-dimension Morse/Long-Range model. *Molecular Physics* **2018**, *116*, 843–853.
5. 翟羽, 李佳芮, 李辉. 非键体系中计算红外光谱学的发展与应用: 量子与经典体系. *科学通报* **2018**, *63*, 3396–3402.
6. Dan Hou, Xiao-Long Zhang, **Yu Zhai**, Hui Li. The role of high excitations in constructing sub-spectroscopic accuracy intermolecular potential of He–HCN: critically examined by the high-resolution spectra with resonance states. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2017**, *30*, 776–788.
7. Jing-Min Liu, **Yu Zhai**, Hui Li. Explicit correlation treatment of the six-dimensional potential energy surface and predicted infrared spectra for OCS–H<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *147*, 044313.

8. Jing-Min Liu, **Yu Zhai**, Xiao-Long Zhang, Hui Li. Intermolecular configurations dominated by quadrupole–quadrupole electrostatic interactions: explicit correlation treatment of the five-dimensional potential energy surface and infrared spectra for the CO–N<sub>2</sub> complex. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 2036–2047.
9. Jing-Min Liu, Xiao-Long Zhang, **Yu Zhai**, Hui Li. Theoretical Study of Infrared Spectra of OCS–(pH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, OCS–(oD<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, OCS–(HD)<sub>2</sub>, and Mixed OCS–pH<sub>2</sub>–He Trimers. *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122*, 2915–2926.
10. Xiao-Long Zhang, Yong-Tao Ma, **Yu Zhai**, Hui Li. Analytic Morse/Long-Range potential energy surfaces and “adiabatic-hindered-rotor” treatment for a symmetric top-linear molecule dimer: A case study of CH<sub>3</sub>F–H<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 124302.
11. Xiao Wei, Hanfei Gao, Jiangang Feng, Yueyang Pi, Bo Zhang, **Yu Zhai**, Wen Wen, Mingqian He, James R. Matthews, Hongxiang Wang, Yang Li, Shimei Jiang, Lei Jiang, Yuchen Wu. Highly Ordered Semiconducting Polymer Arrays for Sensitive Photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 15829–15836.
12. Xiao-Long Zhang, Yong-Tao Ma, **Yu Zhai**, Hui Li. Full quantum calculation of the rovibrational states and intensities for a symmetric top-linear molecule dimer: Hamiltonian, basis set, and matrix elements. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *151*, 074301.
13. Lu Wang, Xiao-Long Zhang, **Yu Zhai**, Marcel Nooijen, Hui Li. Explicitly correlated ab initio potential energy surface and predicted rovibrational spectra for H<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>O–N<sub>2</sub> complexes. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *153*, 054303.
14. Dan Hou, Ji-Tai Yang, **Yu Zhai**, Xiao-Long Zhang, Jing-Min Liu, Hui Li. Analytic intermolecular potential energy surface and first-principles prediction of the rotational profiles for a symmetric top ion-atom complex: A case study of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> – Ar. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 214302.
15. Yue Geng, Yingjie Zhao, Jinjin Zhao, **Yu Zhai**, Meng Yuan, Xue-Dong

- Wang, Hanfei Gao, Jiangang Feng, Yuchen Wu, Lei Jiang. Optical and electrical modulation in ultraviolet photodetectors based on organic one-dimensional photochromic arrays. *SmartMat* **2021**, *2*, 388–397.
16. You Li, Jingmin Liu, Jiarui Li, **Yu Zhai**, Jitai Yang, Zexing Qu, Hui Li. A new permutation-symmetry-adapted machine learning diabatization procedure and its application in MgH<sub>2</sub> system. *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *155*, 214102.
17. 李辉, 钱虎军, 曲泽星, 朱有亮, 李延春, 翟羽. 基础理论纵贯化学学科: 吉林大学“统计力学与分子模拟”课程建设. 化学教育(中英文) **2022**, *43*, 86–89.
18. Jia Liu, **Yu Zhai**, Hui Li, Frederick R.W. McCourt. Ab initio Morse/Long-Range potential energy functions plus spectroscopic and thermophysical properties of heteronuclear diatomic complexes of xenon with the rare gases. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2022**, *285*, 108169.
19. Yurong Hu, **Yu Zhai**, Hui Li, Frederick R. W. McCourt. Ab initio potential energy functions, spectroscopy and thermal physics for krypton-contained rare gas dimers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2022**, *288*, 108244.
20. Dan Hou, **Yu Zhai**, Ting-Ting Sun, Xiao-Long Zhang, Hui Li. vibrationally excited intermolecular potential energy surfaces and the predicted near infrared overtone ( $v_{\text{OH}} = 2 \leftarrow 0$ ) spectra of a H<sub>2</sub>O–Ne complex. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24*, 12937–12949.
21. Yang Cong, **Yu Zhai**, Xin Chen, Hui Li. The accuracy of semi-empirical quantum chemistry methods on soot formation simulation. *International Journal of Molecular Sciences* **2022**, *23*, 13371.
22. You Li, **Yu Zhai**, Hui Li. MLRNet: Combining the physics-motivated potential models with neural networks for intermolecular potential energy surface construction. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2023**, *19*, 1421–1431.
23. Liangyu Hu, Jitai Yang, **Yu Zhai**, Jing Yang, Hui Li. Charge fluctuation

drives anion rotation to enhance the conductivity of  $\text{Na}_{11}M_2\text{PS}_{12}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) superionic conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25*, 7634–7641 .

## 软件著作权

1. 翟羽; 李由; 李辉. 有能量的气体计算平台 [简称: Peng] V1.0.0. 国家版权局计算机软件著作权登记证书: 软著登字第 10412813 号. 登记号: 2022SR1458614. 2022 年 11 月 03 日.
2. 吉林大学 (设计人: 李辉; 张晓龙; 马永涛; 翟羽). 构建非线性分子-线性分子复合物多维莫斯长程势能面的拟合程序软件 V1.0. 国家版权局计算机软件著作权登记证书: 软著登字第 4572624 号. 登记号: 2019SR1151867. 2019 年 11 月 14 日.
3. 吉林大学 (设计人: 李辉; 张晓龙; 马永涛; 翟羽). 全量子力学计算非线性分子-线性分子复合物的振转光谱程序软件 V1.0. 国家版权局计算机软件著作权登记证书: 软著登字第 4572637 号. 登记号: 2019SR1151880. 2019 年 11 月 14 日.
4. 吉林大学 (设计人: 李辉; 杨积泰; 翟羽). 基于量子振动微扰理论的界面和频光谱计算软件 [简称: qSFG] V1.0. 国家版权局计算机软件著作权登记证书: 软著登字第 6985206 号. 登记号: 2021SR0260889. 2021 年 02 月 20 日.
5. 杨积泰; 翟羽; 李辉. 量子振动投影计算平台 V1.0. 国家版权局计算机软件著作权登记证书: 软著登字第 10796937 号. 登记号: 2023SR0209766. 2023 年 02 月 08 日.

## 口头报告

1. **Yu Zhai**, Hui Li, Robert J. Le Roy. Fit point-wise *ab initio* calculation potential energies to a Multi-Dimension Morse/Long-Range Model. The 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, Urbana-Champaign, University of Illinois Urbana-Champaign, **2016**.
2. **Yu Zhai**, Hui Li, Robert J. Le Roy. High-accurate intermolecular potential energy surface of  $\text{HCN} - \text{H}_2$  complex with intramolecular vibrational mode of  $\text{HCN}$  included. The 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy, Urbana-Champaign, University of Illinois Urbana-Champaign,

2016.

3. **Yu Zhai**, Hui Li, Intermolecular potential energy surfaces for HCN – H<sub>2</sub> van der Waals complex and their applications in the research of HCN–(pH<sub>2</sub>)<sub>N</sub> clusters. The 1st Asian Workshop on Molecular Spectroscopy, Kyoto, Kyoto University, **2017**.
4. **Yu Zhai**, Adam Grofe, Rui-Jie Xue, Yang Cong, He Yin, Ji-Tai Yang, You Li, Jia-Rui Li, Zexing Qu, Jiali Gao, Hui Li. Quantum Vibration Perturbation: a systematic way to simulate vibrational spectra. The 3rd Asian Workshop on Molecular Spectroscopy, Hefei, University of Science and Technology of China, **2019**.
5. **Yu Zhai**, Hui Li. VibraTo.jl: A high performance software package calculating molecular vibration written in Julia. 第十三届吉林大学博士生学术论坛, 长春, 吉林大学, **2020**.
6. 翟羽, 李辉. 基组对范德华体系电偶极矩从头算的影响: 以 Ar...He 为例, 首届“唐敖庆”博士生学术论坛暨吉林大学第十四届博士生论坛化学分论坛, 长春, 吉林大学, **2021** (口头报告二等奖) .
7. **Yu Zhai**, Yang Cong, Jitai Yang, Adam Grofe, Jiali Gao, Hui Li. Quantum vibration perturbation for IR spectra: from diatomic chromophores to normal modes. International Conference on Theoretical and High Performance Computational Chemistry 2021, 线上, 中国科学院计算机网络信息中心, **2021**.
8. **Yu Zhai**, Yang Cong, Jitai Yang, Adam Grofe, Jiali Gao, Hui Li. Quantum vibration perturbation for IR spectra: from diatomic chromophores to normal modes. ACS Fall 2022, 线上, American Chemical Society, **2022**.
9. 翟羽, 丛阳, 杨积泰, 李由, 李辉. 局域量子振动嵌入方法计算探针分子的振动光谱, 第四届物理化学研究生前沿论坛, 线上, 北京大学, **2022**.



## 致谢

我来长春求学已经十余年了。吉林大学是一所有趣的学校，我衷心地希望吉林大学也认为我是个有趣的学生。

这篇论文是在我的导师李辉教授的指导下完成的。千篇一律的赞美导师的话在其他人的学位论文中并不少见，这里无需重复。我想李辉教授最为难能可贵的一点是他没有所谓的“教授架子”，为了科研工作，我们常常言辞激烈、针锋相对。我们都有一些天马行空的想法，我们也都勇于面对失败。如果说我们做出了一点新东西，大概和这一点是分不开的。李辉教授研究组的成员们在这些年与我相处融洽，他们是马永涛博士、侯丹博士、张晓龙博士、刘静敏博士、薛瑞杰先生、丛阳先生、杨积泰先生、李佳芮女士、王璐女士、李由先生、祝乾先生、胡良宇女士、刘佳女士、胡玉蓉女士、刘小霞女士、李珂先生。他们中有很多人和我合作发表过论文。

我们和 University of Waterloo 的已故荣誉教授 Robert J. Le Roy 共同发表了一篇论文。李辉和 Le Roy 共同发展的 mdMLR 势能模型很棒，2016 年我们想是不是要总结一下，于是很高兴能和 Le Roy 教授一同在美国的国际分子光谱研讨会做了口头报告，2018 年应 *Molecular Physics* 邀请写了一篇文章。Le Roy 教授在 74 岁高龄，还是认真修改了我的草稿。我们在美国 2016 年的国际分子光谱研讨会上见面时，他很细心地教我各种编译器的差异，提到可以试试 Sun 公司的编译器，错误提示更详尽些。现在 Le Roy 教授已经离开我们了，很可惜。他的在生命的最后几年总结了他的核心工作，现在被视为分子光谱领域标杆的几个计算机程序。我也是受他影响重视程序开发。

我们发展的量子振动微扰（现在本文中已经扩展为 LQVE），是基于高加力和李辉两位教授工作的基础上的。高加力教授和我们有愉快的合作，他在很多领域都比我们看得深，看得远。和他合作我们受益匪浅。高加力教授研究组和我们的合作是全方位的。我特别要感谢 Adam Grofe 博士和我们在量子振动微扰方面的合作。

我也要感谢 Nikesh Dattani 博士。他来我们这里访问过一段时间。我们尝试做一个多维的多原子分子的 MLR 模型，我们建立了很好的友谊。Dattani 博

士建立了叫做 MatterModeling 的 Stack Exchange 网站. 后来我在这个网站和世界各国的同行交流讨论, 收获很多.

台北的原子与分子科学研究所的郭哲来研究员在我访学期间给予我很好的指导, 并提供了很好的工作环境. 郭哲来研究员在分子振动光谱的研究方面是很杰出的专家, 他们的项目关于从头算的多原子分子振动光谱, 我从他们的研究中获得很好的思路, 并对 DVR 方法、“物理模型”理解更加深入了. 在我访问台北期间, 邱政超博士给予了我很多帮助, 黄千睿博士和洪于玉博士和我展开了非常有益的讨论, 在此一并表示感谢.

日本お茶の水女子大学的平野恒夫荣休教授访问长春期间和我有很长时间的交流. 他的很多工作非常基础, 并且对 AIMD 有很深入的研究. 他热心地告诉我们如何用 Maple 做符号运算, 他实事求是、精益求精的学术精神和生活态度让我很有启发. 有一次我们的服务器宕机了, 我邮件通知他, 平野教授很热心地告诉我如何用 S.M.A.R.T. 来检测修复硬盘. 在此感谢他对我们工作的帮助.

University of Waterloo 的 Frederick R. W. McCourt 荣休教授和我们合作做了很多非平衡态统计力学的工作. 我们本来比较会做势能面, 和 McCourt 教授合作让我们学会了不少统计理论. McCourt 教授在我们做量子振动微扰的时候就帮助我们修改过论文, 他改得很细致. 和我们合作统计理论的论文时, 他实际上身体已经很不好了. 但是他还是坚持工作在科研一线. 有这样的科学家为榜样, 我们年轻一代又如何能松懈呢?

中国科学院化学研究所史强研究员、北京大学刘剑教授、中国科学院福建物质结构研究所庄巍研究员、加拿大 University of Waterloo 的 Marcel Nooijen 教授、日本京都大学馬場正昭教授、吉林大学吕中元教授、张文科教授、张凯教授、陈亚坤副教授、曲泽星副教授、钟荣林副教授、翟起龙副教授等老师也在不同方面直接或间接地帮助过我的工作, 这里一并致谢.

承蒙我的老同学、“另外一个理化所”的高寒飞博士垂青, 找我合作过两篇论文, 并且在公开场合感谢过我, 让我的朋友圈多了一堆赞.

我的另一位老同学, University of New Mexico 的杨东铮博士提醒我构建分子间势能面的时候可以将显相关方法和键函数结合起来. 这是我在 van der Waals 复合物方面很多工作的一个要点. 因为这件事我邮件联系了 University of Maryland 的 Jacek Kłos 博士, 他好心地把他的 Molpro 输入文件发给我. 这里对这两位表达谢意.

本文的写作使用了 L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X，并且使用了我自己改过的 GitHub 上的模板。当然我的工作也长期使用了很多自由软件，这里对自由软件社区表达敬意。其中我还为 Veusz 出过视频教程、提过议题，给 Julia 的 Vim 插件、One Dark Vim 配色方案贡献过代码。科学社区和自由软件社区是共生的。

感谢我的国家。重点感谢教育部、科学技术部和国家自然科学基金委三个部门对我们的资金支持。因为我攻读博士学位期间的所有工作都是在公共资源的支持下进行的，相应的，本文的原稿会在我的个人网站上对公众开放获取。如果有任何的修正和改进，也相应地更新。

感谢本文的预答辩委员会各位老师给论文提出的宝贵意见和建议。提前感谢答辩委员会各位老师以及评审专家的指教。

感谢我的家人。但如果要把我的感谢按照上面的写法全写出来，就太长了，很浪费纸。我的家人们鼓励我对社会多做贡献，而不要急于追求金钱和地位，这让我能够更加轻松愉快地投身于科学事业。

最后，如果我有遗漏谁，一定是由于记忆力衰退，而不是不感谢他们。



二〇二三年三月，长春。