arXiv:2603.01573v1 [physics.chem-ph] 2 Mar 2026

具有对称双势阱势能的精确可解薛定谔方程的 Weiner 理论

A.E. Sitnitsky

喀山 俄罗斯科学院喀山科学中心FRC生物化学与生物物理研究所，邮政信箱30号，420111，俄罗斯 *n.*

摘要

Weiner 理论（WT）基于具有三角函数双阱势（TDWP）的精确可解薛定谔方程发展而来。本文考察 TDWP 的对称情形。WT 的这一修订版本（mWT）能够消除 Weiner 方法原有的一些严重近似，从而获得更准确的结果。本文推导出一个解析公式，借助 Mathematica 中实现的函数即可计算质子转移速率。我们通过计算质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+(H_3N\cdots H^+\cdots NH_3)$ 中氢键的质子转移速率常数，展示 mWT 的应用。该体系的模型参数取自现有红外光谱学和量子化学计算文献数据。此方法揭示了从热激活特有的类阿伦尼乌斯指数温度依赖性向量子隧穿温度依赖性的转变。此外，该方法也非常适合描述振动增强隧穿现象。

关键词：薛定谔 方程、双阱势、氢键、质子转移、氨二聚体阳离子 .

1. 引言

反应速率理论是化学与化学物理学中一个古老但仍在积极发展的分支。其构建有多种途径（过渡态理论、克拉默斯理论、Caldeira–Leggett模型等）。然而，许多问题仍未解决，尤其是在酶促反应领域。特别是，所谓的振动增强隧穿（VET）现象，是描述酶促氢转移（EHT）以及极化激元化学中共振过程的一个有趣且诱人的选择（例如，参见Hammes-Schiffer及其合作者的近期文章 [1]，他们率先在酶学中提出了这一想法，以及其中的参考文献）。将VET应用于EHT，是酶借助动态机制参与反应加速这一更普遍概念的一个特例（通常称为“促速振动”或“门控”）（见 [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15] 及其中的参考文献）。它基于酶的蛋白质支架中各种动态模式日益增多的证据。在EHT领域引入这一概念，是基于氢键（HB）中质子转移（PT）处的VET。它指的是在某一狭窄频率范围内，由耦合振荡引起的反应共振加速效应 [16], [4]。对于执行EHT的酶，反应加速的估计很少（例如， 10^4 针对醇脱氢酶， 10^{12} 针对甲基丙二酰辅酶A变位酶[17] 以及 10^{11} 针对磷酸丙糖异构酶 [18], [19], [20]）。此类实验数据稀缺的原因在于，为这类酶模拟未催化反应存在相当大的困难 [17]。另一方面，对VET现象进行理论建模既构成挑战，也需要新的工具，即便是在高度

电子邮箱：sitnitsky@kibb.knc.ru（A.E. Sitnitsky）

精细化的方法框架之内。本文旨在提出其中一种方法的发展，使其特别适用于上述目的。

Weiner理论（WT） [21], [22], [23] 是描述绝热跨势垒化学反应的一个成熟且富有成效的模型。与Caldeira–Leggett方法（该方法基于对热浴的可靠微观图景）不同，WT从一开始就被构建为将经典过渡态表达式唯象推广到量子区间。其中，温度概念是在对与右行态和左行态相联系的通量和透射系数进行热平均（具体为玻尔兹曼平均）时引入的。 [24]中采用了类似方法。如上所述，WT的主要应用领域是描述跨势垒反应。特别是，氢键中的质子转移是跨势垒的典型过程（例如见 [24], [25], [16], [26], [27], [28], [29], [30], [31] 及其中的参考文献）。对该过程进行理论建模，需要求解具有双势阱势（DWP）的薛定谔方程（SE），该DWP是势能面的一维截面 [25], [26], [27], [28], [32], [33]。DWP是物理学和化学中最重要的势之一（例如见 [34], [35], [36], [37] 及其中的参考文献）。薛定谔方程（SE）存在许多双势阱势（DWP），但并非全都便于在化学中应用。例如，著名的双莫尔斯势属于准精确可解类型，其精确表达式可借助函数Bethe拟设对有限数目的能级导出。遗憾的是，这些表达式很难使用。此外还有一些DWP（依研究者姓氏命名，如Rosen-Morse、Manning、Razavy、Konwent等），它们无法得到薛定谔算符的自然本征函数。因此，作者将SE的解按某些合适的完备函数集展开。所得级数中的系数由相应的递推关系确定。这使得所得解在应用中相当不便。由于这些原因，相应的SE通常用准经典（WKB）近似或数值方法处理，随之带来使用上的不便以及扫描模型参数空间时的不便。因此，在本文中，我们所谓的精确可解DWP，是指那些其SE能够得到薛定谔算符的自然本征函数，从而可通过性质已得到充分研究、并最好已在普遍可及的软件中实现的解析特殊函数来求解的势。此外，化学问题通常要求DWP在空间变量区间的边界处取无穷大。最后，希望DWP是光滑的，即非分段的。用合流超几何函数表示的分段DWP精确解（例如Merzbacher的《量子力学》教材中的情形）可用于教学目的。然而在实际应用中，人为构造此类DWP会使人对其各部分拼接可能引入的误差产生疑虑。满足上述要求的精确可解（按上述定义）DWP只有两种（双曲型与三角型）。特别是，凝聚态物理的需要促成了精确可解双曲双阱势（HDWP）的提出，它们在空间变量区间边界处既可以取有限值 [38], [39], [40], [41] ，也可以取无穷大值 [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48]。对于它们，SE的此类解可通过Maple中实现的合流Heun函数（CHF）得到。大约在同一时期，有人提出了一种方便的三角双势阱（TDWP），其SE具有经由CHF [49], [50] 或Mathematica中实现的球椭函数（SF） [51], [50], [52] 的精确解。SF是一种研究充分的特殊函数（例如见专著 [53]），其本征值谱也在Mathematica中实现。这极大地便利了相应能级的计算，从而使TDWP非常适合化学问题。除质子转移外，该TDWP还被用于其他若干应用[54], [55], [56], [57], [58]。对于HDWP，获得能级是一个具有挑战性的问题，不过应当提到，已发明一种精细的数值算法来克服这一困难（见 [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48]及其中的参考文献）。迄今尚未发表HDWP在化学中的应用。相比之下，对于TDWP，解是通过Mathematica中实现的SF得到的，能级可借助

同样在Mathematica中实现的该特殊函数的本征值谱而轻松计算。迄今TDWP在化学中已有多种应用。它在描述氢键中质子转移时的固有局限在于：目前只能方便地用于对称势（只要其参数能够由红外光谱学的实验数据和/或量子化学计算导出）。非对称双曲正切双势垒的解析解已知可通过广义（库仑）球面函数 [52], [54] 得到，而Falloon [59]很早以前就在Mathematica中为该函数开发了相应程序包。然而遗憾的是，它仍未在该软件的标准版本中实现。另一个局限是其两个参数之一m只能取整数（见下文）。它们与来自量子化学计算数据的真实DWP的两个自然参数（势垒高度和势垒宽度）相联系。然而，如果此类数据提供了更为详细的信息，那么仅对m使用整数就可能出现困难。如果我们改用同样可得的、经由CHF求解含TDWP的SE的解，这一局限便可消除。但在这种情况下，人们会遇到上述在Maple中获取能级的困难。

原始形式的 WT 是针对没有精确解析解的双势阱势（DWP）构建的。因此，在推导概率流和量子透射系数时引入了若干严苛的近似。WT 有两种变体。其中一种 [21] 基于量子散射理论，以相当严格的方式处理质子转移（PT），直至需要考虑 DWP 的细节。此时，作者采用分段二次双势阱，这会导致计算十分繁琐，因为将势的不同部分拼接起来时，必须满足对波函数及其导数的要求。此外，这种 DWP 的人为构造也令人怀疑这一处理过程可能引入的误差。第二种变体 [22] 中，Weiner 采用准经典（WKB）方法，从而无需了解 DWP 的细节，但也带来了自身的困难。具体而言，为了得到式（3.3）和 $J_n \approx J_{n+1}$，采用了以下近似（$\psi_n \approx \psi_{n+1}$；为得到 [22] 的最终结果式（3.8），则采用 $P_n \approx P_{n+1}$）。这些近似非常粗略，几乎无法得到可靠的论证。本文旨在说明，时变波包（TDWP）能够消除 WT 中的这些近似。我们基于 WT 的散射理论方法构建了修正 WT（mWT）。采用 TDWP 使我们能够避免上述分段 DWP 固有的问题，并得到更准确的结果。除了上述纯粹的技术缺陷外，原始 WT 还存在严重的概念性问题 [21], [24]。对于 [21] 中采用的分段二次双势阱，定态以抛物柱函数表示，而向右和向左运动的态各自都不可归一化。因此，在抛物势阱中定义入射和出射边界条件会导致渐近发散的解 [24]。我们认为，采用具有平滑（即非分段）TDWP 的薛定谔方程一致解，虽不能彻底消除 WT 的问题，但至少可以减轻该理论这些缺陷和困难所造成的影响。

为说明这一普遍理论，我们考察质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ ($H_3N\cdots H^+\cdots NH_3$)中分子间氢键的质子转移速率。该体系本身就是一个重要研究对象，量子化学[60] 和红外光谱学 [61], [62], [63]均对其进行了研究。此外，从理论角度看，它也是 Zundel 离子 $H_5O_2^+$（水合氧鎓 $H_2O\cdots H^+\cdots OH_2$）的一个有趣对应物；后者曾在 [32], [33]中运用 WT 理论进行研究。对于其中选取的氧原子间距 R_{OO} = 3.0 Å 和 R_{OO} = 2.8 Å，Zundel 离子的势垒足够高，因此即使在高温下，越垒跃迁对质子转移速率常数的贡献也可以忽略。相比之下，在我们考察的氨二聚体阳离子中，氮原子间距为 R_{NN} = 3.15 Å（势能面一维截面的文献数据取自量子化学从头算 [60]），这是低势垒氢键的一个实例。它生动地展现了体系如何从热激活所特有的类阿伦尼乌斯指数温度依赖性，转变为量子隧穿所呈现的温度依赖性。我们的结果使我们能够讨论 Goldanskii 判据对所谓“交叉”温度 T_c的适用范围。此外，我们还简要探讨振动能量转移这一现象。在.....框架内对其进行考察

.....框架内，mWT 需要采用二维模型，但借助本文的一维模型也能得出一些重要结论。本文的主要目的在于详尽阐述 mWT，而不是探讨其可能的应用。为此，一维模型已足够且具有代表性。我们表明，mWT 为研究振动能量转移提供了一套可行且自洽的方案。我们认为，在 mWT 框架内得到的结果比此前借助 WT 在 [33] 中得出的结果依据更为坚实，但与其一致，因此也为其提供了佐证。

本文结构如下。第2节简要总结了含时变波包的薛定谔方程的结果。第3节在mWT框架内推导了质子转移速率常数的一般表达式。第4节讨论了结果并总结了结论。附录1讨论了有量纲薛定谔方程向其无量纲形式的变换。附录2为方便读者给出了原始Weiner理论的若干公式，并提供了mWT与Weiner理论结果的比较。附录3列出了所用缩写。

2. 薛定谔方程的解

我们考虑含时变波包的一维薛定谔方程（2），以求解能级 ε_q 及相应的波函数 $\psi_q(x)$

$$\psi_q''(x) + \left[\epsilon_q - U(x)\right]\psi_q(x) = 0 \tag{1}$$

进一步，我们将所考虑的正常模等同于氢键中质子的正常模。因此在（1）中，x 为质子坐标。对于势能面 U(x) 的一维截面，我们采用时变波包[49], [52]

$$U(x) = \left(m^2 - \frac{1}{4}\right)\tan^2 x - p^2 \sin^2 x \tag{2}$$

这里 $-\pi/2 \le x \le \pi/2$，m 为整数，p 为实数。时变波包的两个参数 m 和 p 与势能面的两个主要特征相关，即势垒高度和势垒宽度（见附录1）。图1展示了质子束缚氨二聚体阳离子中分子间氢键的时变波包示例。方程 (1) 的精确解析解为 [52]

$$\psi_q(x) = \sqrt{\cos x}\, \bar{S}_{m(q+m)}(p; \sin x) \tag{3}$$

其中 $q = 0、1、2、\ldots\ldots$，$S_{m(q+m)}(p; s)$ 是归一化角扁长球函数 [53]。在 Mathematica 中，它以 SpheroidalPS[(q + m), m, ip, s] 的形式实现，其中 $i = \sqrt{-1}$（注意，该软件包中采用的是未归一化的表示）。能级为

$$\epsilon_q = \lambda_{m(q+m)}(p) + \frac{1}{2} - m^2 - p^2 \tag{4}$$

这里 $\lambda_{m(q+m)}(p)$ 是 $S_{m(q+m)}(p; s)$ 的本征值谱。在 Mathematica 中，它以 $\lambda_{m(q+m)}(p) \equiv$ SpheroidalEigenvalue[(q + m), m, ip] 的形式实现。对于时变波包，右势阱中极小值的位置由以下条件确定

$$\cos x_{min} = \left[\frac{m^2 - 1/4}{p^2}\right]^{1/4} \tag{5}$$

3. 修改后的 Weiner 理论

在 WT [21], [22] （下文使用附录1中定义的无量纲数值）中，粒子位置由具有对称双势阱势的定态一维薛定谔方程 (1) 描述（在本文情形下，该势为式 (2) 所给出的时变波包 U(x),

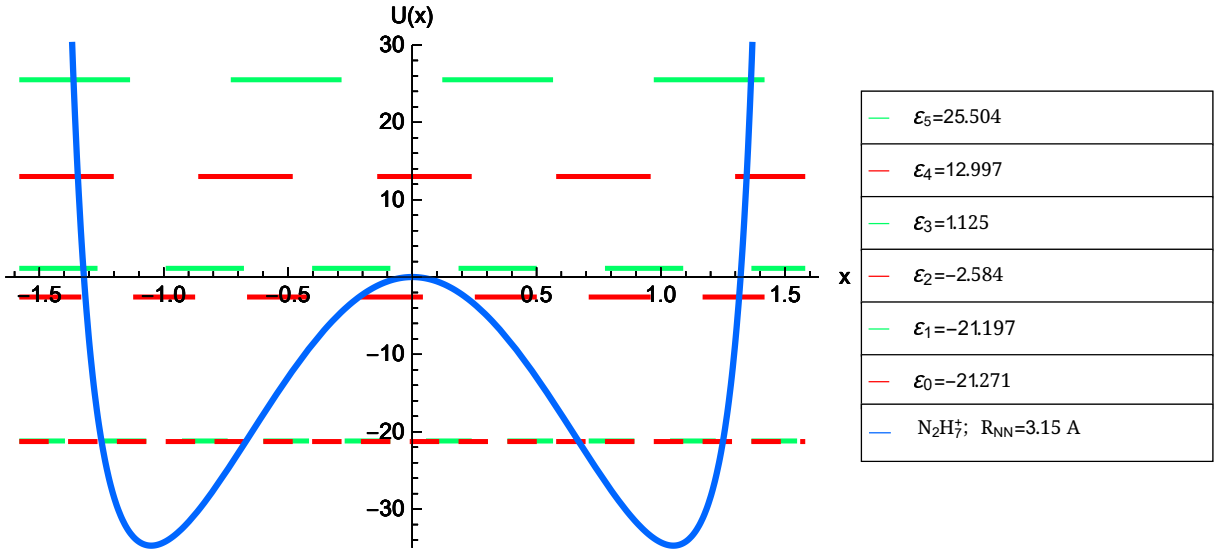

图1：参数取值为 m = 2；p = 7.82971 时的三角双阱势 (2)。参数经过选择，用于描述质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ 中的氢键，取 R_{NN} = 3.15 Å（参数提取自量子化学数据 [60]）。图1右侧给出了能级（由 (4) 给出）。

其解为能级 ε_q 及相应的波函数 $\psi_q(x)$（在本文的时变波包情形下，它们分别由式 (4) 和式 (3) 给出，且已知）。对于任意双势阱势，势垒顶以下的能级均构成双重态。速率常数由隧穿过程和越垒跃迁两部分贡献组成。对于前者，WT 涉及两个重要量。第一个量是粒子处于第 q 个态时，左势阱中粒子向右运动所产生的概率流 $J_{q;r}$。第二个量是量子透射系数，即这些向右运动的粒子中透射到右势阱 $|T_q|^2$ 的比例。这些量针对势垒顶以下的能级定义。我们回顾越垒跃迁对反应速率常数中玻尔兹曼因子 $\exp(E_b/k_BT)$ 的推导（在此情况下，$\Theta(E - E_b)$ 是经典跃迁概率）

$$k = const \int_0^\infty dE\, \Theta(E - E_b) \exp(-E/k_BT)\, dE \propto \exp(-E_b/k_BT)$$

其中 $\Theta(x)$ 是阶跃函数（当 $x \geq 0$ 时，$\Theta(x) = 1$；当 $x < 0$ 时，$\Theta(x) = 0$）。类比地，对于高于势垒顶的能级，我们设 $J_{q;r} |T_q|^2 \equiv 1$。于是，反应速率常数可由乘积 $J_{q;r} |T_q|^2$ 的玻尔兹曼平均得到

$$k(\beta) = \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n}\right]^{-1} \left\{\sum_{q=0}^{N} e^{-\beta\epsilon_q} J_{q;r} |T_q|^2 + \sum_{m=N+1}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_m}\right\} \tag{6}$$

其中 q = 0、1、2、.....、N，因此势垒顶以下有 N 个能级。花括号中的第一个求和项对应于反应速率中隧穿过程的贡献。该求和针对势垒顶以下的能级，在这些能级上，$J_{q;r}$ 和 $|T_q|^2$ 的概念是有意义的。花括号中的第二个求和项对应于越垒跃迁，而 ε_{N+1} 是势垒顶以上的第一个能级。

Weiner 理论的原始版本是针对精确解析解未知的双势阱势情形下的薛定谔方程而发展的。在我们的时变波包情形中，波函数 $\psi_q(x)$ 是已知的，这会带来重要后果。遵循[21]，我们采用散射理论方法，并写出波函数的分解

$$\psi_q(x) = F_q(x)\cos\chi_q(x) = \frac{1}{2}F_q(x)\exp\left(i\chi_q(x)\right) + \frac{1}{2}F_q(x)\exp\left(-i\chi_q(x)\right) \equiv \psi_{q;r}(x) + \psi_{q;l}(x) \tag{7}$$

其中我们引入右行（$\psi_{q;r}$）态和左行（$\psi_{q;l}$）态的定义。在已知 ψ_q(x)（对时变波包由 (3) 给出）的情况下，无需像 Weiner 理论中那样，用两个未知函数 F_q(x) 和 χ_q(x) 来表示这一单一函数，并为它们建立两个独立方程。此外，在时变波包情形下，这种方法不可避免地会导致通量关系中出现积分

$$\int_0^x \frac{dy}{\psi_q^2(y)} \tag{8}$$

这可能会因 ψ_q(x) 的零点而发散。这一困难困扰着原始波穿隧理论框架下的后续分析。下文提出的 mWT 方法消除了通量中的发散积分，并将其替换为 $\tan\chi_q$(x) 表达式中无害的 $1/\psi_q$(x) 项。具体做法是通过适当选择 χ_q(x)，使其满足以下关系：

$$\tan\chi_q(x) = -\frac{\psi_q'(y)}{\psi_q(x)}\left[\frac{\alpha_q(x)}{\psi_q^2(x)+\mu_q^2}\right] \tag{9}$$

其中 μ_q^2 是一个常数，α_q(x) 是下文将定义的 x 的偶函数。需要指出的是，对于任意 q，所得的 χ_q(x) 都是 x 的奇函数

$$\tan\chi_q(-x) = -\tan\chi_q(x); \qquad \chi_q(-x) = -\chi_q(x); \tag{10}$$

事实上，在我们的对称TDWP中，当 q 为偶数时，函数 ψ_q(x) 为偶函数，而 ψ_q'(x) 为奇函数；当 q 为奇数时则恰好相反。我们强调 χ_q(x) 的奇性，因为下文计算 T_q 时将利用这一性质。实际上，根据式 (9) 定义 χ_q(x) 的过程意味着（考虑到 ψ_q(x) 是已知函数），我们用新的未知函数 α_q(x) 替换原来的未知函数 F_q(x) $= \psi_q$(x)/ $\cos\chi_q$(x)。如果 μ_q^2 和 α_q(x) 是以自洽的方式在下文求得的，那么这一过程就是有效的。

该概率　　ty通量$J_{q;r}$对应于右行态 $\psi_{q;r}$，其定义与量子力学中的通常定义相同　　cs

$$J_{q;r}(x) = \frac{i}{2}\left[\psi_{q;r}\psi_{q;r}'^{*} - \psi_{q;r}^{*}\psi_{q;r}'\right] = \frac{1}{4}\chi_q'(x)F_q^2(x) = \frac{1}{4}\chi_q'(x)\frac{\psi_q^2(x)}{\cos^2\chi_q(x)} = \frac{1}{4}\psi_q^2(x)\frac{d\tan\chi_q(x)}{dx} \tag{11}$$

因此，该通量并不像在Weiner 理论中那样是一个常数，而是x的函数。我们认为，自然的做法是将对应于反应产物的右势阱中的通量（即在点x_{min}处）$J_{q;r} \equiv J_{q;r}(x_{min})$定义为待代入反应速率常数表达式(6)中的量。由(9)和(11)，并考虑到由(1)可得ψ_q''(x) $= -\left(\varrho_q - U(x)\right)\psi_q$(x)，我们得到

$$J_{q;r} \equiv J_{q;r}(x_{min}) = \frac{1}{4\left(\psi_q^2(x_{min})+\mu_q^2\right)}\Bigg\{\alpha_q(x_{min})\left(\psi_q'(x_{min})\right)^2 -$$

$$\psi_q(x_{min})\psi_q'(x_{min})\left[\alpha_q'(x_{min}) - \frac{2\psi_q(x_{min})\psi_q'(x_{min})\alpha_q(x_{min})}{\psi_q^2(x_{min})+\mu_q^2}\right] + \alpha_q(x_{min})\psi_q^2(x_{min})\left(\epsilon_q - U(x_{min})\right)\Bigg\} \tag{12}$$

可以看出，在特殊情形 $\psi_q(x_{min}) \to 0$ 下，我们得到

$$\lim_{\psi_q(x_{min})\to 0} J_{q;r}(x_{min}) \approx \frac{\left(\psi_q'(x_{min})\right)^2}{4}\left[\frac{\alpha_q(x_{min})}{\psi_q^2(x_{min})+\mu_q^2}\right] + O\left(\psi_q(x_{min})\right) \tag{13}$$

这种形式的通量使其在 $\psi_q^2(x_{min}) \to 0$ 处急剧增大，只要μ_q^2 足够小，而这正是振动能量转移现象所必需的。项μ_q^2 （它可以很小但不为零）消除了因分母中 $\psi_q(x_{min})$的零点而导致$J_{q;r}$ 可能出现的发散。

由式（7）可得

$$\frac{F_q'(x)}{F_q(x)} = \frac{\psi_q'(x)}{\psi_q(x)} + \frac{\tan\chi_q(x)}{1+\tan^2\chi_q(x)}\frac{d\tan\chi_q(x)}{dx} \tag{14}$$

对于我们的对称TDWP，我们通过以下条件定义常数 $\pm a_q$（位于势垒上的内部点，而非势外侧翼上的外部点）：

$$U(\pm a_q) = \epsilon_q \tag{15}$$

为求得 $\alpha_q(x)$，我们还需要作一些额外假设。回顾一下远离转折点 a_q 时成立的 WKB 表达式，例如在 x_{min} 附近（参见例如 [64]）

$$\psi_q^{WKB}(x) = \frac{const}{\left(\epsilon_q - U(x)\right)^{1/4}} \cos\left(\int_{a_q}^{x} dy\ \sqrt{\epsilon_q - U(y)} - \pi/4\right) \tag{16}$$

将其与式（7）比较可知，对于 WKB 表达式

$$F_q^{WKB}(x) = \frac{const}{\left(\epsilon_q - U(x)\right)^{1/4}}; \qquad \frac{d\chi_q^{WKB}(x)}{dx} = \sqrt{\epsilon_q - U(x)} \tag{17}$$

存在如下关系

$$\frac{dF_q^{WKB}(x)}{dx}\left[F_q^{WKB}(x)\right]^{-1} = -\frac{d^2\chi_q^{WKB}(x)}{dx^2}\left[2\frac{d\chi_q^{WKB}(x)}{dx}\right]^{-1} \tag{18}$$

我们假设，对于我们的 $F_q(x)$ 和 $\chi_q(x)$，同样的关系也成立

$$\frac{dF_q(x)}{dx}\left[F_q(x)\right]^{-1} = -\frac{d^2\chi_q(x)}{dx^2}\left[2\frac{d\chi_q(x)}{dx}\right]^{-1} \tag{19}$$

将其代入式（14），可得一个更复杂的关系，其中（在 x_{min} 附近）归并于 $\psi_q'(x)$ 的项给出了关于 $\alpha_q(x)$ 的方程

$$\frac{d^2\alpha_q(x)}{dx^2} - \frac{2\left(\psi_q'(x_{min})\right)^2}{\psi_q^2(x_{min}) + \mu_q^2}\alpha_q(x) = 0 \tag{20}$$

在适当选取边界条件后，其解为

$$\alpha_q(x) = C\left[\exp\left(\frac{\sqrt{2}\mid \psi_q'(x_{min})\mid x_{min}}{\sqrt{\psi_q^2(x_{min}) + \mu_q^2}}\right)\right]^{-1} \exp\left(\frac{\sqrt{2}\mid \psi_q'(x_{min})\parallel x\mid}{\sqrt{\psi_q^2(x_{min}) + \mu_q^2}}\right);\ \alpha_q(x_{min}) = C;\ \alpha_q'(x_{min}) = \frac{C\sqrt{2}\mid \psi_q'(x_{min})\mid}{\sqrt{\psi_q^2(x_{min}) + \mu_q^2}} \tag{21}$$

这里，C 是任意常数；在理论分析中，我们进一步令 $C = 1$。不过，为了将无量纲的理论 PT速率常数与一些有量纲的实验值进行比较，可能有必要选择另一个值（见附录1）。上述关系式中在 x_{min} 处归于 $\psi_q(x)$ 的项给出了一个用于求 μ_q^2 的三次方程

$$\left[\epsilon_q - U(x_{min})\right]\left\{2\left(\psi_q^2(x_{min}) + \mu_q^2\right)^{3/2} - 3\sqrt{2}\psi_q(x_{min})\left(\psi_q^2(x_{min}) + \mu_q^2\right)\right\} +$$

$$2\left(\psi_q'(x_{min})\right)^2\left\{\left(\psi_q^2(x_{min}) + \mu_q^2\right)^{1/2} - 2\sqrt{2}\psi_q(x_{min})\right\} = 0 \tag{22}$$

已知 ϱ_q 和 $\psi_q(x)$ 时（我们的情况正是如此），利用 Mathematica 可以轻松求解该方程。因此，借助 WKB (18) 的提示而作出的上述附加假设，为计算 $\alpha_q(x_{min}) = 1$、$\alpha_q'(x_{min})$ 和 μ_q^2 提供了一套封闭且自洽的过程，并可将这些结果代入 (12)。

为了求出透射系数 $|T_q|^2$ 的值T_q（从而得到反射系数的$R_q = 1 - T_q$），我们按照 [21] 通过定义引入散射态 ϕ_r 和 ϕ_l

$$\phi_{q;r}^{(1)}(x) = \psi_{q;r}(x) + R_q\psi_{q;l}(x) \qquad x \le -a_q \tag{23}$$

$$\phi^{(1)}_{q;l}(x) = T_q\psi_{q;l}(x) \qquad x \le -a_q \tag{24}$$

$$\phi^{(3)}_{q;r}(x) = T_q\psi_{q;r}(x) \qquad x \ge a_q \tag{25}$$

$$\phi^{(3)}_{q;l}(x) = \psi_{q;l}(x) + R_q\psi_{q;r}(x) \qquad x \ge a_q \tag{26}$$

$$\phi^{(2)}_{q;r}(x) = A_1\psi_q(x) + A_2\psi_q(-x) \qquad -a_q \le x \le a_q \tag{27}$$

$$\phi^{(2)}_{q;l}(x) = B_1\psi_q(x) + B_2\psi_q(-x) \qquad -a_q \le x \le a_q \tag{28}$$

常数T_q（$R_q = 1 - T_q$）、A_1, A_2, B_1和B_2由如下要求确定：散射态及其导数在$x = \pm a_q$处连续，即 $\phi^{(1)}_{q;r}(-a_q) = \phi^{(2)}_{q;r}(-a_q)$，$\phi^{(1)}_{q;r}{}'(-a_q) = \phi^{(2)}_{q;r}{}'(-a_q)$等。由此我们得到一个代数方程组，经过繁琐但直接的计算后，我们得到

$$T_q = \frac{\left[\psi_q(a_q) + \psi_q(-a_q)\right]\psi'_q(-a_q) - \left[\psi'_q(a_q) + \psi'_q(-a_q)\right]\psi_q(-a_q)}{\left[\psi_{q;r}(a_q) - \psi_{q;l}(-a_q)\right]\left[\psi'_q(a_q) + \psi'_q(-a_q)\right] - \left[\psi'_{q;r}(a_q) - \psi'_{q;l}(-a_q)\right]\left[\psi_q(a_q) + \psi_q(-a_q)\right]} \tag{29}$$

对于奇数 $q = 2n + 1$ (n=0,1,2,...,N)，我们有 $\psi_{2n+1}(-a_q) = -\psi_{2n+1}(a_q)$、$\psi'_{2n+1}(-a_q) = \psi'_{2n+1}(a_q)$，以及

$$T_{2n+1} = \frac{\psi_{2n+1}(a_{2n+1})}{\psi_{2n+1;r}(a_{2n+1}) - \psi_{2n+1;l}(-a_{2n+1})} \tag{30}$$

对于偶数 $q = 2n$ (n=0,1,2,...,N)，我们有 $\psi_{2n}(-a_{2n}) = \psi_{2n}(a_{2n})$、$\psi'_{2n}(-a_{2n}) = -\psi'_{2n}(a_{2n})$，以及

$$T_{2n} = \frac{\psi'_{2n}(a_{2n})}{\psi'_{2n;r}(a_{2n}) - \psi'_{2n;l}(-a_{2n})} \tag{31}$$

已知 $\chi_q(x)$，并考虑到 (7)，经过繁琐但直接的计算，我们得到

$$|T_{2n+1}|^2 = T_{2n+1}T^*_{2n+1} = \frac{1}{1 + (\tan\chi_{2n+1}(a_{2n+1}))^2} \tag{32}$$

对 T_{2n} 进行类似的考察可得

$$|T_{2n}|^2 = \frac{\left[\psi'_{2n}(a_{2n})\right]^2\left[1 + (\tan\chi_{2n}(a_{2n}))^2\right]}{\left\{\psi'_{2n}(a_{2n})\left[1 + (\tan\chi_{2n}(a_{2n}))^2\right] + \psi_{2n}(a_{2n})\tan\chi_{2n}(a_{2n})\tan'\chi_{2n}(a_{2n})\right\}^2 + \psi^2_{2n}(a_{2n})(\tan'\chi_{2n}(a_{2n}))^2} \tag{33}$$

在式（32）和式（33）中，$\tan\chi_q(x)$ 的值由式（9）给出，其中 μ_q^2 和 $\alpha_q(x)$ 分别由式（22）和式（21）求得。因此，我们将所需的组合 $J_{q;r}|T_q|^2$ 表示为可计算的已知函数$\psi_q(x)$（由式（3）给出）以及能级 ε_q（由式（4）给出），并在 Mathematica 中实现。我们引入无量纲逆温度 β（见附录1）。将上述所得表达式代入式（6），即可得到一个便于在该软件中编程实现的表达式

$$k(\beta) \approx \left\{ \sum_{m=M}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_m} + \frac{1}{4} \sum_{n=0}^{N} \frac{e^{-\beta\epsilon_{2n+1}}}{\left[1 + (\tan\chi_{2n+1}(a_{2n+1}))^2\right]\left(\psi_{2n+1}^2(x_{min}) + \mu_{2n+1}^2\right)} \right\} \left\{ \alpha_{2n+1}(x_{min}) \left(\psi'_{2n+1}(x_{min})\right)^2 - \psi_{2n+1}(x_{min}) \times \right.$$

$$\psi'_{2n+1}(x_{min}) \left[\alpha'_{2n+1}(x_{min}) - \frac{2\psi_{2n+1}(x_{min})\psi'_{2n+1}(x_{min})\alpha_{2n+1}(x_{min})}{\psi_{2n+1}^2(x_{min}) + \mu_{2n+1}^2} \right] + \alpha_{2n+1}(x_{min})\psi_{2n+1}^2(x_{min})(\epsilon_{2n+1} - U(x_{min})) \Big\} +$$

$$\frac{1}{4} \sum_{n=0}^{N} \left\{ \frac{e^{-\beta\epsilon_{2n}} \left[\psi'_{2n}(a_{2n})\right]^2 \left[1 + (\tan\chi_{2n}(a_{2n}))^2\right]}{\left\{\psi'_{2n}(a_{2n})\left[1 + (\tan\chi_{2n}(a_{2n}))^2\right] + \psi_{2n}(a_{2n})\tan\chi_{2n}(a_{2n})\tan'\chi_{2n}(a_{2n})\right\}^2 + \psi_{2n}^2(a_{2n})(\tan'\chi_{2n}(a_{2n}))^2} \right\} \times$$

$$\left\{ \alpha_{2n}(x_{min}) \left(\psi'_{2n}(x_{min})\right)^2 - \psi_{2n}(x_{min})\psi'_{2n}(x_{min}) \left[\alpha'_{2n}(x_{min}) - \frac{2\psi_{2n}(x_{min})\psi'_{2n}(x_{min})\alpha_{2n}(x_{min})}{\psi_{2n}^2(x_{min}) + \mu_{2n}^2} \right] + \right.$$

$$\left. \alpha_{2n}(x_{min})\psi_{2n}^2(x_{min})(\epsilon_{2n} - U(x_{min})) \right\} \frac{1}{\left(\psi_{2n}^2(x_{min}) + \mu_{2n}^2\right)} \left\{ \left(\psi'_{2n}(x_{min})\right)^2 - \psi_{2n}(x_{min})\psi'_{2n}(x_{min}) \times \right.$$

$$\left. \left[\frac{\alpha'_{2n}(x_{min})}{\psi_{2n}^2(x_{min}) + \mu_{2n}^2} - \frac{2\psi_{2n}(x_{min})\psi'_{2n}(x_{min})\alpha_{2n}(x_{min})}{\left(\psi_{2n}^2(x_{min}) + \mu_{2n}^2\right)^2} \right] + \psi_{2n}^2(x_{min})(\epsilon_{2n} - U(x_{min})) \right\} \Bigg\} \left[\sum_{q=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_q} \right]^{-1} \tag{34}$$

这里，第 2N 个能级是势垒顶以下最后一个偶数能级，而第 M 个能级是势垒顶以上的第一个能级。图1给出了这种情况的一个例子：双重态中最后一个奇数能级位于势垒顶之上，因此 M = 2N + 1。

4. 结果与讨论

我们以氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ 为例，说明模型的应用，其中氮原子间距 R_{NN} = 3.15 Å。按照我们的术语，这一距离就是维度 2L（见附录1）。该体系势能面一维截面的量子化学从头算结果见 [60]中的图1。势垒高度为 ΔE ≈ 1.3 kkal/mol，势能极小值的位置为 X_{min} = 1 Å。根据附录1中的公式，这些数据可以唯一确定 p 和 m 的参数拟合，前提是满足 m 为整数的要求。根据上述数据，我们得到 TDWP 的参数为 m = 2；p = 7.82971。通常，由于 m 必须为整数，B 和 W（取自量子化学计算的文献数据）中的误差肯定会传递至 m 和 p，并最终影响质子转移速率常数。在我们的例子中，量子化学计算数据给出了精确的势垒宽度值，但边界限值（即氮原子间距 R_{NN}）仍未确定。这使我们能够选取可调参数 L = R_{NN}/2，从而严格满足 m 为整数的要求。在我们的方法中，必须拟合距离 R_{NN} = 3.15 Å（即选择 L = R_{NN}/2 = 1.575），才能得到整数 m = 2。事实上，无法从 [60]中的图1精确确定这一数值。空间坐标中只有 X_{min} = 1 Å是可靠值，因此势垒宽度 W = 2x_{min} = 2πX_{min}/(2L) = 1.995，由此得到 R_{NN} = 2π/W Å = 3.15 Å，并使 m = 2为整数。如果量子化学计算数据同时给出了这两种空间特征，则条件会更加严格，因此有必要对参数提取过程进行系统误差分析。对于 [60] 中关于 $N_2H_7^+$ 的少量文献数据，提取 m 和 p 的过程没有歧义。取 m = 2；p = 7.82971 时，势垒顶以下有一个完整的双重态（基态）以及第二双重态的偶数能级（见图1）。这意味着在式（37）中，N = 1，M = 3。计算速率常数时，我们还将势垒顶以上的许多能级纳入考量，并留有安全余量（即将式（37）中的 ∞ 替换为 M_{max} = 10），以确保充分计入越垒跃迁的贡献。作为求和收敛性检验的示例，我们给出了质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ 中质子转移速率常数随 M_{max} 的变化计算结果

在 m = 2；p = 7.82971、$\beta = 0.0345$ 条件下，以数对 {M_{max}；k(0.0345)}表示：{3；0.848841}，{4；0.931103}，{5；0.984536}，{6；1.0161}，{7；1.03339}，{8；1.04219}，{9；1.04635}，{10；1.04818)}。图1中的势是低势垒氢键的一个例子。

图2展示了不同势垒形状情况下反应速率常数对逆温度的依赖关系。在上文讨论的中间情形 m = 2; p = 7.82971 中，第二双重态的偶数能级 q = 2 低于势垒顶，而奇数能级 q = 3 高于势垒顶（见图1）。模型情形 m = 2, p = 7对应于势垒极低的氢键，此时势垒顶以下只有一个基态双重态。模型情形 m = 2; p = 12 对应于势垒相对较高的氢键，此时势垒顶以下有三个完整的双重态。人们长期以来一直对从热激活特有的类阿伦尼乌斯指数温度依赖性向量子隧穿（低温平台）转变的问题感兴趣 [65],[66]。人们认为，这种转变发生在相当狭窄的温度范围内。1959年，Goldanskii 提出了这一所谓“交叉”温度 T_c 的判据

$$T_c = \frac{const\,\hbar}{dk_B}\sqrt{\frac{E_b}{2M}} \tag{35}$$

其中，E_b 为势垒高度，d 为其宽度，对应于初始态中的零点能；const 为一个量级为 1 的常数，具体取决于势垒形状（对于抛物线势垒为 $2/\pi$，矩形势垒为 1/2，三角形势垒为 3/4）。这一粗略判据已在大量实验中得到验证，并被证明能够给出定性上正确的估计。从指数温度依赖转变至弱得多的幂律依赖的过程足够陡峭，并一直延续至反应速率常数的低温极限。在此极限下，速率常数与温度无关。戈尔丹斯基判据将隧穿特征温度确定为隧穿跃迁相对于阿伦尼乌斯跃迁占主导地位的温度上限。该判据指出，在足够低的温度下（热激发能级的布居消失时），反应通量唯一的贡献来自基态隧穿。因此，这一方法考虑到了零点振动在真实条件下形成低频极限中的决定性作用。文献中的实验数据（见 [65], [66] 及其中的参考文献）表明，许多系统中都会发生这种转变，不论其势垒高度如何，而且该判据大致仍然成立。在我们所讨论的氢键中质子转移的情形下，这意味着正常氢键和低势垒氢键都会发生这种转变。图2表明，对于从极低势垒（m = 2，p = 7 ）到高势垒（m = 2，p = 12）的各种模型情形，mWT 确实能够呈现这一现象。遗憾的是，我们并未发现 $N_2H_7^+$ 中质子转移速率常数的实验数据。事实上，我们的计算结果（见图2和图3）表明，T_c 这一概念相当依赖具体情形，因为转变区域很大程度上取决于势垒形状。对于 p = 12 的足够高势垒，这一转变区域或多或少界定明确；而对于较低势垒，T_c 则变得模糊不清。后一种情况下，转变发生在相当宽的温度范围内，因此从较大尺度看，T_c 并无明确界定。然而，图3表明，即使在这种情况下，从较小尺度观察，转变区域仍可或多或少地清晰确定，并生动呈现从阿伦尼乌斯温度行为向量子隧穿行为的转变。对于 $R_{NN} = 3.15$ Å（p = 7.82971），我们的计算得出 $T_c \approx 60$ K（见附录1），由式（35）可得 $T_c \approx 50$ K。考虑到式（35）中系数 const 存在相当大的不确定性，我们认为，在交叉温度概念适用的范围内，我们的结果与该判据相当吻合。有研究认为，根据实验曲线得出的 T_c 与一维模型的量子隧穿计算结果不符[65], [66]。这些一维模型的不足被归因于其量纲，并认为在多维模型中可以消除。在后一种情况下，动力学效应（称为振动能量转移，或振动辅助隧穿、振动促进隧穿等）会产生相较于静态势垒而言定性上全新的特征。自 20 世纪 80 年代初以来，人们一直在积极研究这些效应（例如，见 [65], [66], [67], [68], [1] 及其中的参考文献）。我们认为，前述一维模型存在的问题，根源在于所采用的反应速率理论，而非其量纲。

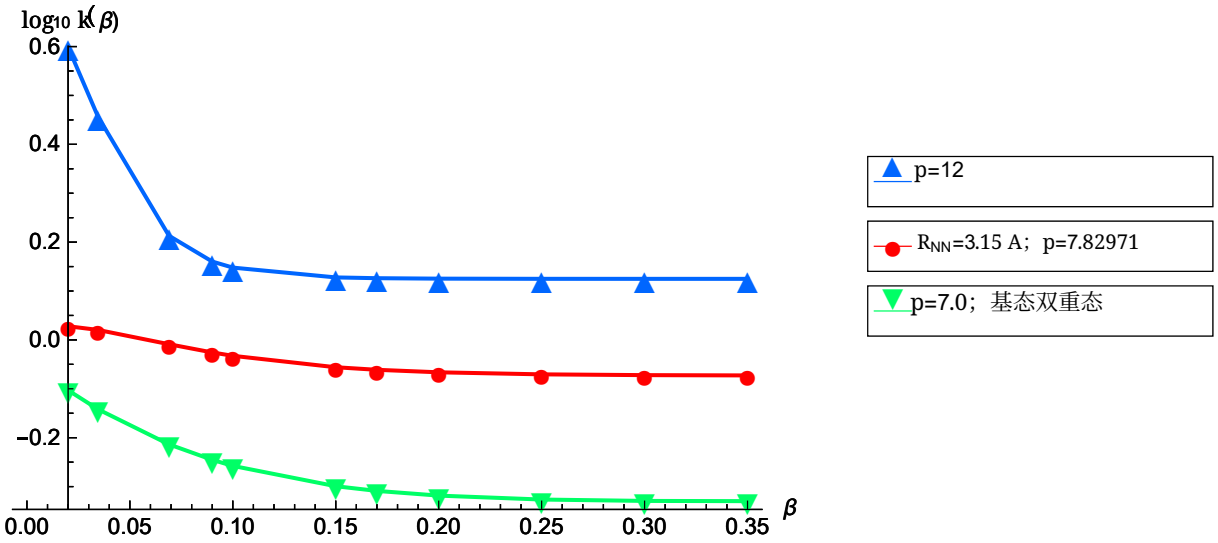

图 2：在 m = 2时，质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ 中，质子转移速率常数随逆温度的变化，展示参数 p 的不同取值情形。

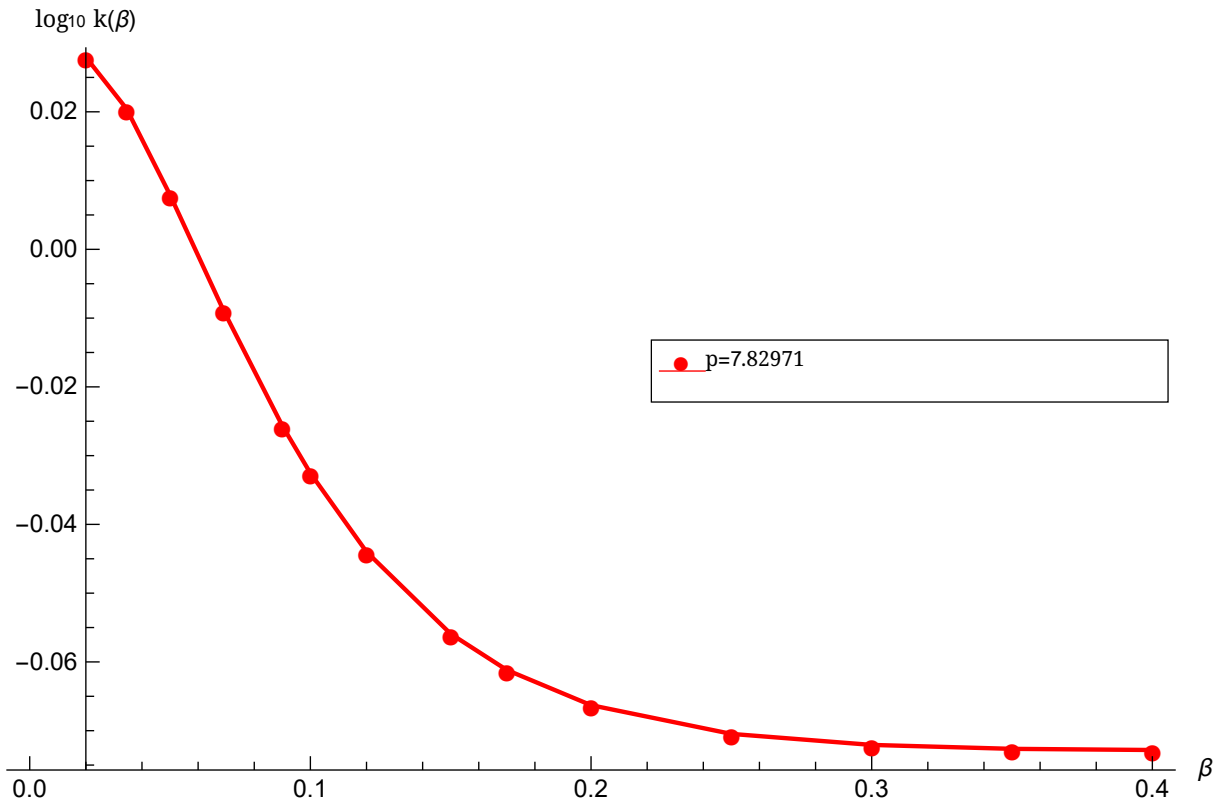

图 3：在 m = 2、对应于 R_{NN} = 3.15 Å 时，质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ 中质子转移速率常数随逆温度的变化，参数 p 取值为 = 7.82971。

mWT 为这一问题提供了一种相当严格的处理方法，而我们的一维模型则提供了多种可能性，可用于恰当地描述实践中遇到的实验曲线。需要指出的是，已有针对二维模型并采用时变波包的 WT [32], [33]，且其中考察了 VET 现象。不过，本文仅讨论一维情形，并在 mWT 框架内对这一问题作简要综述。事实上，二维模型可以化简为有效一维平均薛定谔方程 [33]。当反应坐标与外部振子耦合时，波函数和能级取决于其频率 ω。在由此得到的近似一维薛定谔方程中，它们分别由相应的有效量 $\psi_q(\mathrm{x}) \longrightarrow \psi_q(\mathrm{x},\omega)$ 和 $\varrho_q \longrightarrow \varrho_q(\omega)$ 取代。

$$\psi_q''(x,\omega) + \left[\epsilon_q(\omega) - U(x)\right]\psi_q(x,\omega) = 0 \tag{36}$$

在我们的 mWT 框架内，通量（12）的形式自然地与 VET 的可能性相容（事实上，正如上文所强调的，它正是为此目的而构造的）。这一现象所需的条件是通量急剧增加。在某个特殊的共振频率 ω_{res} 处，对于某个能级（具体而言，记为 $\mathrm{q} = 2\bar{\mathrm{n}}$），可能满足条件 $\psi_{2\bar{n}}(\mathrm{x}_{min},\omega_{res}) \to 0$，此时通量 $\mathrm{J}_{2\bar{n};r}$（取式（13）的极限形式）会显著增大。图4给出了根据文献 [32], [33]中研究的 Zundel 离子 $H_5O_2^+$ 的相应数据计算得到的 $\mathrm{J}_{2;r}(\omega)$ ($\bar{\mathrm{n}} = 1$) 结果。在此情形下，$\omega_{res} = 0.01148149240963$，$\mu_2^2(\omega_{res}) = 2.471 \cdot 10^{-21}$，且在任意频率下均有 $|\mathrm{T}_2|^2(\omega) = 1$。我们得出结论，通量确实表现出巨大的共振增强，使得相应的质子转移速率常数在频率 ω_{res} 处相比非共振平台提高了 26 个数量级。可以将 Zundel 离子中氢键的高势垒视为酶促氢转移中势垒的粗略模型。由此，我们的结果表明，VET 效应引起的反应速率加速具有充足的安全裕度，其数值足以解释酶促氢转移领域现有的实验数据（见引言）。此外，这种反应加速与酶催化中最高水平的反应加速实例相当（最高效的体系可达到超过 10^{20} [17], 倍，例如 10^{21} （磷酸水解酶）或 10^{26} （硫酸单酯））。这一点值得一提，因为“质子转移是最常见的酶催化反应，在远超一半的催化机制中都会出现” [18]。在 mWT 框架内得到的结果与借助原始波穿隧理论在文献 [33] 中得到的结果一致，但其依据更充分、基础更扎实。因此，我们认为，mWT 为获得 VET 提供了一种可行且自洽的方案。

本文首次将 mWT 应用于质子束缚氨二聚体阳离子和 Zundel 离子中的氢键。不过，时变波包此前已用于研究 $KHCO_3$ [49], in 亚铬酸（CrOOH）和磷酸二氢钾（KH_2PO_4） [54] 中的氢键，这些都是分子内氢键的实例。这表明 mWT 同样可以应用于此类体系。目前，应用 mWT 的主要要求是能够获得相应双势阱势的可靠红外光谱实验数据和／或量子化学计算数据。这些数据可为不同氢键体系的模型参数 p 和 m 提供必要的调整依据。

所提出的 mWT 能够消除 WT 中因原始 WT 所采用的分段双势阱势而产生的近似。mWT 处理的是由光滑时变波包对应的薛定谔方程得到的均匀波函数。此外，时变波包定义在有限空间区间内，精确解析波函数在其边界处自然衰减。因此，与原始 WT 中采用抛物势阱的双势阱势不同，无需考虑波函数在无穷远处的渐近行为。最后，WT 处理势垒顶以下的完整双重态。对于 $N_2H_7^+$，$\mathrm{m} = 2$；$\mathrm{p} = 7.82971$ 这一情形（其中第二双重态的偶数能级 $\mathrm{q} = 2$ 低于势垒顶，而奇数能级 $\mathrm{q} = 3$ 高于势垒顶），WT 难以处理。mWT 分别处理各个能级，因此这一情形对该理论而言并不困难。我们认为，mWT 至少减轻了 WT 某些缺陷和困难所带来的影响。然而，mWT 并不能彻底消除 WT 的主要概念问题，而且遗憾的是，关键近似仍未得到改进。也就是说，右行态和

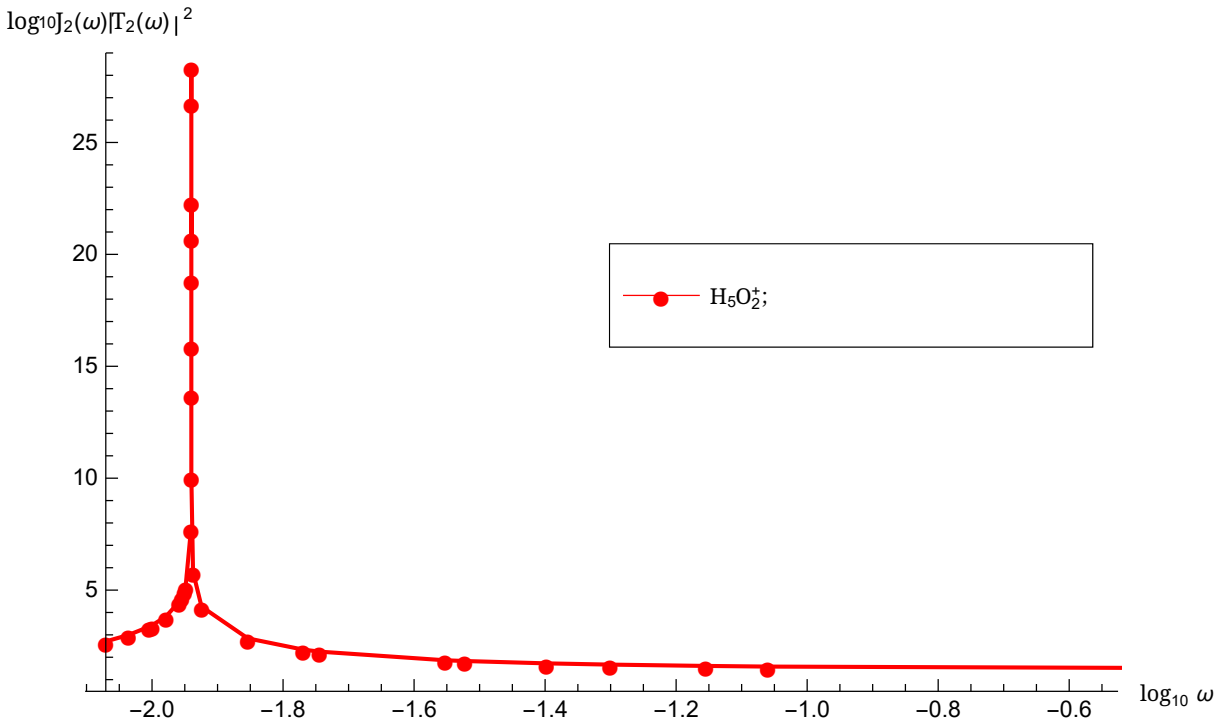

图 4：Zundel 离子 $H_5O_2^+$（水合氧鎓）中，第三能级（q = 2，即 $\bar{}$n = 1）的概率流与量子透射系数乘积随外部振子频率变化的关系，R_{OO} = 3.0 A（TDWP 的参数值为 m = 57；p = 76）。质子坐标与振子坐标之间的耦合常数为 $\alpha = 5$，质子质量与振子质量之比为 $\delta = 1$（详情见 [33]）。

左行态以及波函数 $\psi_q(x) = \psi_{q;r}(x) + \psi_{q;l}(x)$ 分解中的散射态各自都不可归一化。只有 $\psi_q(x)$ 是归一化函数。因此，对透射系数 $|T_q|^2$ 中的 T_q 要求 $R_q = 1 - T_q$，以及对反射系数 $|R_q|^2$ 要求 R_q，在物理上的合理性不如标准的 $|R_q|^2 = 1 - |T_q|^2$ 条件。事实上，只有要求 $R_q = 1 - T_q$，才与 WT 对右行态、左行态及散射态 $\psi_q(x) = \psi_{q;r}(x) + \psi_{q;l}(x) = \phi_{q;r}(x) + \phi_{l;r}(x)$ 的主要假设相容。若尝试采用 $|R_q|^2 = 1 - |T_q|^2$，就需要对波函数进行倾斜分解，其结果肯定不会是本文标题所说的 Weiner 理论。

VET 现象很大程度上取决于 TDWP 的形状，以及质子坐标与外部振子之间的耦合类型。本文考虑受极化激元化学启发的振动强耦合情形。其主要特点是，相互作用强度与振子频率的平方根成正比，而非如对称耦合情形那样为常数（见下文）。因此，这种耦合类型考虑到了这样一种物理要求：频率降低时，相互作用强度应随之减小。哈密顿量中的相互作用项为（详情见 [33]）

$$\alpha \sqrt{\omega_z} \sin^2 x \tag{37}$$

其中，x 为质子坐标，z 为频率为 ω 的振子（例如由腔体电磁场产生的振子）的坐标，α 为耦合常数，即表征相互作用强度的参数。当振子的频率足够高时（例如 $\omega > \omega_c$，其中 ω_c 为某个临界频率），可以对

二维薛定谔方程关于变量 z 求平均。有效的平均一维薛定谔方程形式如下（详情见 [33] ）

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\epsilon_q(\omega)-\left(m^2-\frac{1}{4}\right)\tan^2 x+\left(p^2+\frac{\alpha c_q(\omega)}{\omega}\right)\sin^2 x\right\}\psi_q(x,\omega)=0 \tag{38}$$

其中（用 δ 表示质子的约化质量与振子质量之比）

$$c_q(\omega)=\alpha\int_{-1}^{1}d\eta\,\eta^2\left[\bar{S}_{m(q+m)}(p;\eta)\right]^2+\sum_{l=0,l\neq q}^{\infty}\exp\left\{-\frac{\alpha^2}{2\sqrt{2\delta}\omega^2}\left(\int_{-1}^{1}d\eta\,\eta^2\left[\bar{S}_{m(l+m)}(p;\eta)\right]^2-\right.\right.$$

$$\left.\left.\int_{-1}^{1}d\eta\,\eta^2\left[\bar{S}_{m(q+m)}(p;\eta)\right]^2\right)^2\right\}\int_{-1}^{1}d\eta\left[\gamma\eta+\alpha\eta^2\right]\bar{S}_{m(q+m)}(p;\eta)\,\bar{S}_{m(l+m)}(p;\eta) \tag{39}$$

其波函数 $\psi_q(\mathrm{x},\omega)$ 的精确解析解为

$$\psi_q(x,\omega)=\sqrt{\cos x}\,\bar{S}_{m(q+m)}\left(\sqrt{p^2+\frac{\alpha c_q(\omega)}{\omega}};\sin x\right) \tag{40}$$

能级由以下关系确定

$$\epsilon_q(\omega)=\lambda_{mq}\left(\sqrt{p^2+\frac{\alpha c_q(\omega)}{\omega}}\right)+\frac{1}{2}-m^2-p^2-\frac{\alpha c_q(\omega)}{\omega} \tag{41}$$

对于 Zundel 离子中 $\mathrm{m}=57;\mathrm{p}=76$ 的 HB 第二双重态，存在比值 $\mathrm{R}=\alpha\mathrm{c}_q(\omega_r)/\omega_r=422.4559341491942$，它使共振频率 ω_r 处的通量 $\mathrm{J}_{2;r}$ 大幅增加。通常，无量纲的 $\omega<<1$ 很小，因此 $\mathrm{c}_q(\omega)$ 表达式中的指数项也很小，可以近似写作 $\mathrm{c}_q(\omega)\approx\alpha$ const. 由此可得耦合常数的要求

$$\alpha>\sqrt{\frac{R\omega_c}{const}}=\alpha_c \tag{42}$$

因此，存在一个由临界频率 ω_c确定的 α_c 极限值。低于该极限值时，考虑耦合常数是不合理的，因为基于对二维薛定谔方程取平均并要求满足 $\omega>\omega_c$ 的整个理论在此处均不成立。但高于该极限值时，不存在耦合强度阈值，而满足对 R 的要求。质量比的无量纲参数 δ 和无量纲频率 ω 为

$$\delta=\frac{M}{\mu};\qquad\omega=\frac{4\sqrt{2}ML^2}{\sqrt{\delta}\hbar\pi^{3/2}}\Omega \tag{43}$$

其中，M 是氢键中质子的质量，μ 是频率为 Ω 的振子的有效质量。在酶促氢转移中，相应酶的反应坐标大概与其蛋白质支架的某种动力学模式耦合，其频率为 $\Omega\geq100\ \mathrm{cm}^{-1}$。因此，为留有充分的安全余量，可以假设 $\Omega_c=1\ \mathrm{cm}^{-1}$。在这种情况下，我们有$\alpha_c\approx4$，且 $\omega_c\approx0.0075$。我们的模型取值 $\delta=1,\alpha=5$，得到 $\omega_r=0.0114815$，符合上述要求。然而，为酶促氢转移中的 α 构建物理模型，本身是一项重要但独立的问题，超出了本文的讨论范围。

实际氢键系统中的耦合常数 α 取决于外部振子的具体模型。例如，对于 Zundel 离子中的氢键，质子与重原子的内伸缩模式耦合。针对这一体系，通过量子化学从头算[29], [69]，得到了若干 R_{OO} 对应的势能面。二维薛定谔方程的哈密顿量包含空间变量 Z（在氢键体系中对应重原子的约化质量；对于 Zundel 离子，该模式为 O–O 伸缩振动模式），以及频率为 Ω 的谐势 $\Omega\mathrm{Z}^2/2$。在这种情况下，采用另一种耦合形式（称为对称耦合） $\lambda\mathrm{ZX}^2$ （ [25] 中证明这种形式适用于 Zundel 离子）。这里， λ 是该情形下的有量纲耦合常数

，对应于对称模式耦合项；μ 是氢键体系中重原子的约化质量，$A_1 - H \cdots A_2$。对于 Zundel 离子，$\mu = M_O/2$。因此，$\delta = M/\mu = 2M/M_O$。取质子质量 $M = 1$ a.u.、氧原子质量 $M_O = 16$ a.u.，可得 $\delta = 1/8$。对称模式耦合的无量纲耦合常数 α 以及与质子坐标耦合的振子频率（详情见 [32] ）为

$$\alpha = \frac{2^6 \lambda M L^5}{\hbar^2 \pi^5}; \quad \omega = \frac{4\sqrt{2M\mu}L^2\Omega}{\hbar\pi^2}; \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \tag{44}$$

对于 Zundel 离子中氢键的情况，当 $R_{OO} = 2.5$ Å、$R_{OO} = 2.6$ Å 和 $R_{OO} = 2.7$ Å 时， [25]的作者给出的有量纲耦合常数 λ (a_{21}，见其表 1) 的估值分别为 0.1 a.u.、0.1 a.u. 和 0.05 a.u.。对于有量纲频率 Ω/2 (a_{02}，见其表 1)，他们给出的数值在这三个距离下均为 0.039 a.u.。由此，我们得到 $R_{OO} = 2.5$ Å 时 $\alpha = 0.6$ 的值，以及 $R_{OO} = 2.7$ Å 时 $\alpha = 0.3$ 的值。遗憾的是，氢键中重原子的内伸缩模式频率并非实验可调参数，因此相应数据无法用于振动能量转移的研究。

我们得出结论，我们的方法（此处称为修正的 Weiner 理论）能够提供一种可靠的理论工具，用于描述氢键中质子转移速率随温度的变化。该方法基于具有三角双势阱势的一维薛定谔方程的精确解析解。我们推导出一个便于解析处理的质子转移速率常数表达式。作为应用实例，该方法用于计算质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ 分子间氢键中的质子转移速率常数。$N_2H_7^+$ 模型的参数取自现有红外光谱学和量子化学计算文献数据。特别是，该方法展现了从热激活所特有的类阿伦尼乌斯指数温度依赖性向量子隧穿特性的转变。此外，该方法也非常适合描述振动增强隧穿现象。

5. 附录1

我们考虑定态薛定谔方程的有量纲形式 $(H - E)\psi(X) = 0$，其中哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + V(X) \tag{45}$$

我们选取空间变量 $-L \le X \le L$ 的有限区间，并假设 V(X) 为一个双势阱势，在边界 $X = \pm L$ 处取无穷大。我们将正常模 X 与氢键中质子的正常模对应起来，其质量为 M。坐标 x 和势 U(x) 的无量纲值定义如下

$$x = \frac{\pi X}{2L}; \qquad U(x) = \frac{8ML^2}{\hbar^2\pi^2}V(X); \qquad \epsilon = \frac{8ML^2}{\hbar^2\pi^2}E \tag{46}$$

其中 $-\pi/2 \le x \le \pi/2$。因此，我们得到无量纲薛定谔方程 (1)。对于三角双势阱 (2)，参数 {m、p} 与 {B、W} 之间的变换公式（B 为势垒高度，W 为势垒宽度）为 [54]

$$p = \frac{\sqrt{B}}{1 - [\cos(W/2)]^2}; \qquad m^2 - \frac{1}{4} = \frac{B[\cos(W/2)]^4}{\left\{1 - [\cos(W/2)]^2\right\}^2} \tag{47}$$

式 (6) 和 (34) 中的无量纲逆温度 β 定义为

$$\beta = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ML^2 k_B T} \tag{48}$$

遗憾的是，目前我们尚未掌握 $N_2H_7^+$ 中氢键质子转移的实验数据，因此无法验证我们的理论评估。在此，我们只能提出一个获取质子转移有量纲数值的抽象方案

速率常数。我们认为，针对特定实验将无量纲速率常数转换为有量纲速率常数，需要借助以下系数。无量纲速率常数与相应的有量纲速率常数 Γ(T) 之间通过经验系数 C 联系起来（见式 (21) 及下文）。在我们的模型计算中，C 取值为 = 1。现在我们将 k 写为 (β, C)，使得

$$\frac{\Gamma(T)}{k(\beta, C)} = \frac{\hbar}{ML^2} \sim 10^{13}\ s^{-1} \tag{49}$$

若取质子质量 M $\sim 10^{-24}$g，距离 L $\sim$ 1 Å，则至少需要一个参考温度 T_{ref} 下的实验值，才能通过拟合过程确定 C。

$$\Gamma\left(T_{ref}\right) = \frac{\hbar}{ML^2} k\left(\beta_{ref}, C\right) \tag{50}$$

若没有这样的参考点，我们就保留 C = 1这一数值。对于 $N_2H_7^+$，有 L $\approx$ 1.57 Å。在室温 T $\approx$ 300 K 下，我们得到 β = 0.0724。我们的计算得出 k(0.0724) $\approx$ 0.973328。对于有量纲速率常数，我们得到

$$\Gamma(300) = k(0.0724)\frac{\hbar}{ML^2} \approx 2.36 \cdot 10^{12}\ s^{-1}$$

类似地，在 T = 100 K 下，我们有 β = 0.217，且 k(0.217) $\approx$ 0.85471，因此 Γ(100) $\approx 2.08 \cdot 10^{12}$ s^{-1}。在 T = 70 K 下，我们有 β = 0.31，且 k(0.31) $\approx$ 0.847，因此 Γ(70) $\approx 2.057 \cdot 10^{12}\ s^{-1}$。在 T = 60 K 下，我们有 β = 0.362，且 k(0.362) $\approx$ 0.846，因此 Γ(60) $\approx 2.054 \cdot 10^{12}\ s^{-1}$。在 T = 50 K 下，我们有 β = 0.434，且 k(0.434) $\approx$ 0.846，因此Γ(50) $\approx 2.054 \cdot 10^{12}\ s^{-1}$。因此，本例中的交叉温度为 T_c = 60 K。室温与低温下速率常数数值的微小差异，自然可以用我们考虑的是低势垒氢键情形这一事实来解释。当然， Γ(T)的实际数值应按照上述过程进行修正，即根据 $N_2H_7^+$中氢键质子转移的实验数据选取实际的 C。不过，无论如何选择，我们关于 T_c = 60 K数值的结论都应成立。我们的估算值与戈尔丹斯基判据给出的 $T_c^G \approx 50$ K 相符，这也支持了这一结论。

图2—图5展示的不是实验数据点（实验数据点通常自然且必须标注误差棒），而是根据解析表达式进行计算机计算所得的结果。这些计算具有百分之百的可重复性，因此在我们的情况下无法标出误差棒。

6. 附录2

在 Weiner 理论中， [21], [22] 粒子位置由具有对称双势阱 V(X) 的定态一维薛定谔方程描述，该方程对能级 E_q 及相应的波函数 ψ_q(X)给出解

$$\frac{\hbar^2}{2M}\psi_q''(X) + \left[E_q - V(X)\right]\psi_q(X) = 0 \tag{51}$$

速率常数包含隧穿过程的贡献。关于这一点，Weiner 理论涉及两个重要量。第一个是粒子处于左势阱第 q 个状态时向右的概率流 J_q。第二个是量子透射系数，即其中向右运动且透射到右势阱的粒子所占的比例 $|T_q|^2$。根据 [21], [22] 该理论，反应速率常数是对势垒顶以下完整双重态中计算得到的乘积 $J_q|T_q|^2$ 进行玻尔兹曼平均的结果

$$k = \left[\sum_{q=0}^{\infty} e^{-E_q/(k_B T)}\right]^{-1} \left\{\sum_{n=0}^{N} e^{-E_{2n}/(k_B T)} J_{2n} \mid T_{2n} \mid^2\right\} \tag{52}$$

其中 n = 0, 1, 2, ..., N， E_{2n} 是由波函数 ψ_{2n}(X) 描述的第 2n 个能级的能量。在 Weiner 理论中，量子透射系数是针对由偶能量计数的双重态计算的

能级。因此，n 固定为偶数（参见 [22] 第 III 节公式 (3.1) 下方的正文）。花括号中的求和对应于隧穿过程对反应速率的贡献。求和范围是势垒顶以下、且 J_{2n} 和 $|T_{2n}|^2$ 的概念有意义的能级。在 (43) 中，Weiner 提出，双重态中较低能级的量子透射系数由该双重态内能级的劈裂决定。因此，$N+1$ 是势垒顶以下双重态的数量，而 E_{2N} 是该区域最后一个双重态中的较低能级。由此，最后只剩下对双重态（即偶数能级 $q=2n$）的求和。Weiner 理论基于薛定谔方程 [22] 解的准经典近似

$$\psi_{2n}(x) = \frac{B_{2n}}{\sqrt{P_{2n}(x)}} \cos \frac{1}{\hbar}\left(\int_0^x d\xi\, P_{2n}(\xi) + S_{2n} \right) \tag{53}$$

对于 $x \geq 0$。[22]中的 (3.8) 和 (2.17) 给出了 $|T_{2n}|^2$ 的表达式

$$|T_{2n}|^2 = \left[\frac{E_{2n+1} - E_{2n}}{4\hbar J_{2n}} \right]^2 \tag{54}$$

[22]中的 (2.14) 给出了 J_{2n} 的表达式

$$J_{2n} = \frac{B_{2n}^2}{4M} \tag{55}$$

将结果代入 (52) 得

$$k = \left[\sum_{q=0}^{\infty} e^{-E_q/(k_B T)} \right]^{-1} \left\{ \frac{M}{4\hbar^2} \sum_{n=0}^{N} e^{-E_{2n}/(k_B T)} \frac{[E_{2n+1} - E_{2n}]^2}{B_{2n}^2} \right\} \tag{56}$$

应当强调，在 $E > V(X)$ 的区域内（$X > X^{(0)}$，其中 $X^{(0)}$ 是转折点），波函数的教科书中的准经典表示具有如下形式（例如参见 [64]）

$$\psi(x) = \frac{B}{\sqrt{P(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{X^{(0)}}^{X} d\xi\, P(\xi) - \pi/4 \right) \tag{57}$$

其中

$$P(X) = \sqrt{2M\,[E - V(X)]} \tag{58}$$

$P(X)$ 的量纲为 $\hbar/L$，其中 L 是空间长度。由 (57) 可知，B 的量纲为 $\sqrt{P(x)}$，因为由 (46) 给出的无量纲 x 处的波函数 $\psi(x)$ 是无量纲量。因此，为使 (55) 中的 J_{2n} 具有 s^{-1} 的量纲（从而使速率常数 k 具有 s^{-1} 的量纲），实际上应将 (55) 和 (56) 中的 M 视为 ML。

在时变波包（$0 \leq x$）的右侧势阱中有两个转折点 $x_{2n}^{(0)}$ 和 $x_{2n}^{(1)}$（$0 < x_{2n}^{(0)} < x_{min} < x_{2n}^{(1)} < \pi/2$）。它们由下列方程的解确定

$$\epsilon_{2n} = U(x) \tag{59}$$

为了采用 Weiner 方法，我们需要将已知的波函数 $\psi_{2n}(x)$（由式（3）给出）表示为准经典形式。我们将其写成 Weiner 公式（47）与教科书公式（48）的混合形式

$$\psi_{2n}(x) = \frac{B_{2n}}{\sqrt{P_{2n}(x)}} \cos\left(\int_{x_{2n}^{(0)}}^{x} d\xi\, P_{2n}(\xi) - \pi/f_{2n} \right) \tag{60}$$

对于 $x_{2n}^{(0)} < x < x_{2n}^{(1)}$。这里 f_{2n} 是 Weiner 理论中的一个可调常数。用无量纲形式的记号表示，$P_{2n}(x)$（49）的 WKB 表达式为

$$P_{2n}^{WKB}(x) = \sqrt{\epsilon_{2n} - U(x)} \tag{61}$$

对于时变波包的底部（$x = x_{min}$），由此可得

$$\psi_{2n}(x_{min}) = \frac{B_{2n}}{[\epsilon_{2n} - U(x_{min})]^{1/4}} \cos\left(\int_{x_{2n}^{(0)}}^{x_{min}} d\xi \ [\epsilon_{2n} - U(\xi)]^{1/2} - \pi / f_{2n} \right) \tag{62}$$

因此，最终对于偶数 q（$q = 2n$，其中 $n = 0$、1、2、.....），我们得到

$$B_{2n}^2 = \psi_{2n}^2(x_{min}) [\epsilon_{2n} - U(x_{min})]^{1/2} \cos^{-2}\left(\int_{x_{2n}^{(0)}}^{x_{min}} d\xi \ [\epsilon_{2n} - U(\xi)]^{1/2} - \pi / f_{2n} \right) \tag{63}$$

其中 $\psi_{2n}(x)$ 和 ϱ_{2n} 分别由式（3）和（4）给出。因此，所需的乘积为

$$J_{2n} \mid T_{2n} \mid^2 = [\epsilon_{2n+1} - \epsilon_{2n}]^2 / B_{2n}^2 =$$

$$[\epsilon_{2n+1} - \epsilon_{2n}]^2 \psi_{2n}^{-2}(x_{min}) [\epsilon_{2n} - U(x_{min})]^{-1/2} \cos^2\left(\int_{x_{2n}^{(0)}}^{x_{min}} d\xi \ [\epsilon_{2n} - U(\xi)]^{1/2} - \pi / f_{2n} \right) \tag{64}$$

因此，我们通过 Mathematica 中实现的可计算值来表示 $J_{2n} \mid T_{2n} \mid^2$ 的值。

我们引入无量纲逆温度 β（见附录1）。此外，我们仅考虑玻尔兹曼统计的情形。将越垒跃迁的可能性考虑在内后，式（56）中的速率常数可推广为（见式（6）及上文）：

$$k(\beta) \approx \left\{ \sum_{n=0}^{N} e^{-\beta\left(\lambda_{m(2n+m)}(p)\right)} \left[\left(\lambda_{m(2n+1+m)}(p)\right) - \left(\lambda_{m(2n+m)}(p)\right) \right]^2 \cos^{-1} x_{min} \ \bar{S}_{m(q+m)}^{-2}(p; \sin x_{min}) \times \right.$$

$$\left[\left(\lambda_{m(2n+m)}(p) + \frac{1}{2} - m^2 - p^2 \right) - U(x_{min}) \right]^{-1/2} \cos^2\left(\int_{x_{2n}^{(0)}}^{x_{min}} d\xi \left[\left(\lambda_{m(2n+m)}(p) + \frac{1}{2} - m^2 - p^2 \right) - U(\xi) \right]^{1/2} - \pi / f_{2n} \right) +$$

$$\left. \sum_{l=2N+2}^{\infty} e^{-\beta\left(\lambda_{m(l+m)}(p)\right)} \right\} \left[\sum_{q=0}^{\infty} e^{-\beta\left(\lambda_{m(q+m)}(p)\right)} \right]^{-1} \tag{65}$$

对 $n = 0$、1、2、.....、N 求和，即对势垒顶以下的 $N + 1$ 个双重态求和。

图5展示了在 $m = 2$时，参数 $p = 12$ 这一模型情形下 mWT（34）和 WT（65）的结果对比。对于 $m = 2$ 时 $p = 7.82971$ 的质子束缚氨二聚体阳离子 $N_2H_7^+$ 这一实际情形，WT 的应用存在问题，因为式（65）仅适用于势垒顶以下的完整双重态，而对于分裂的双重态，目前尚不清楚应如何处理：其中偶数 $q = 2$ 位于势垒顶以下，而奇数能级 $q = 3$ 位于其上。可以看出，在能够应用 WT 的情形下，两种理论的结果吻合良好。不过，从概念上讲，mWT 更为合理，且比 WT 包含更少的可调参数（在我们的例子中，mWT 中为 $C = 1$，而 WT 中为 $f_0 = 0.000021$、$f_2 = 0.1$ 和 $f_4 = 0.095$）。我们认为，只有通过对某种对象的实验数据进行处理，才能确定 mWT 相较于 WT 的精度提升。遗憾的是，目前尚无 $N_2H_7^+$ 的此类数据。

7. 附录3

本文列出了文中使用的缩写。VET——振动增强隧穿
EHT—— 酶促氢转移 SE—— 薛定谔方程 WT——
Weiners理论 mWT——修正Weiners理论

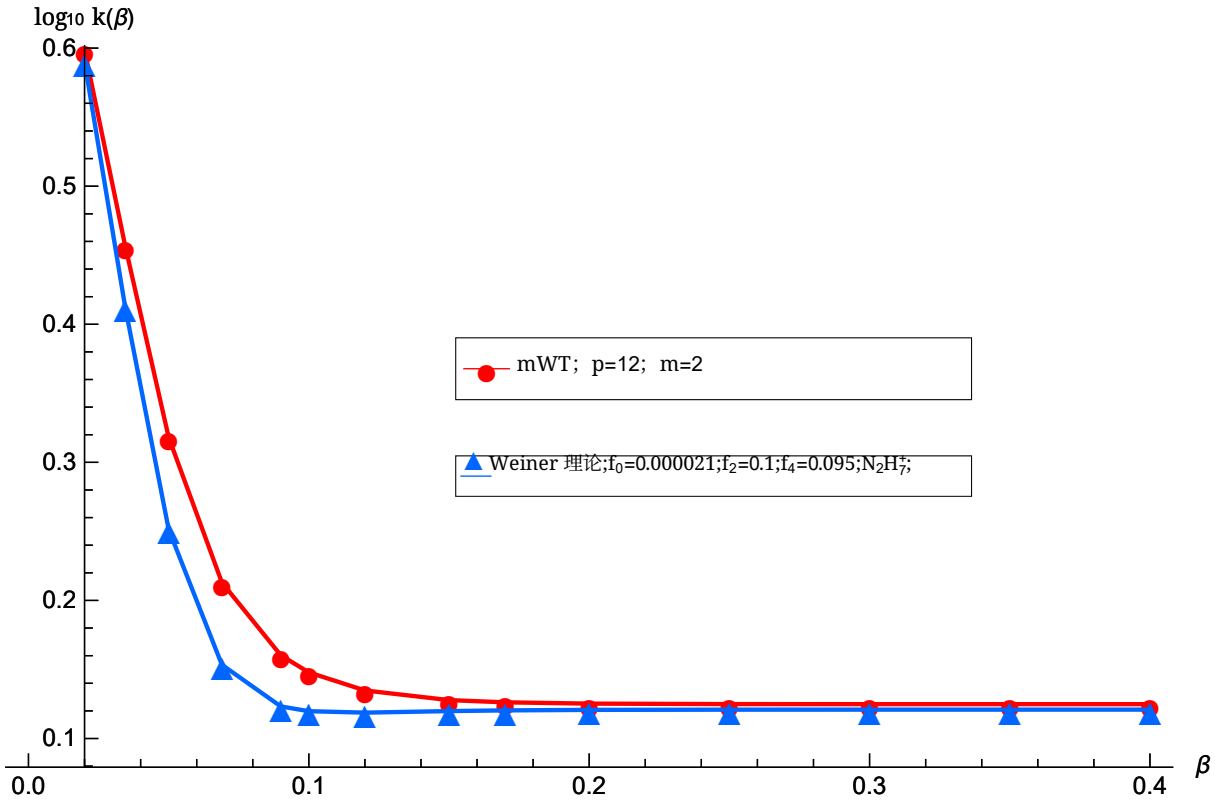

图5：在模型情形p = 12、m = 2下，质子束缚氨二聚体阳离子$N_2H_7^+$中质子转移速率常数对逆温度的依赖关系，该结果在Weiners理论（Weiner 理论）和修正Weiners理论（mWT）的框架内计算得到。(65)中Weiner 理论的参数为$f_0 = 0.000021$、$f_2 = 0.1$和$f_4 = 0.095$。

HB - 氢键 PT - 质子转移 DWP - 双阱势 HDWP - 双曲双阱势 TDWP - 三角双阱势 WKB - Wentzel-Kramers-Brillouin方法或准经典近似 IR - 红外 CHF - 合流Heun函数 SF - 椭球函数

致谢

作者感谢Yu.F. Zuev教授的有益讨论。本工作由俄罗斯科学院喀山科学中心FRC的政府任务资助。

参考文献

[1] S.M. Garner, X. Li, S. Hammes-Schiffer, 《化学物理杂志》163 (2025年) 134113。[2] C.R. Welsh（编）, 《涨落酶》, Wiley, 1986年。[3] W.J. Bruno, W, Bialek, 《生物物理学杂志》63 (1992) 689-699。[4] S.Hammes-Schiffer, J.C. Tully, 《物理化学杂志》99 (1995) 5793-5797。[5] A.E. Sitnitsky, 《化学物理快报》240 (1995) 47-52。[6] J. Basran, M.J. Sutcliffe, N.S. Scrutton, 《生物化学》38 (1999) 3218-3222。[7] A. Kohen, J.P. Klinman, 《化学生物学》6 (1999) R191-R198。[8] D. Antoniou, S.D. Schwartz, 《物理化学杂志B辑》105 (2001) 5553-5558。[9] K.O. Alper, M. Singla, J.L. Stone, C.K. Bagdassarian, 《蛋白质科学》10 (2001) 1319-1330。[10] P.K. Agarwal, 《美国化学学会志》127 (2005) 15248-15256。[11] A.E. Sitnitsky, 《物理学A辑》371 (2006) 481-491。[12] A.E. Sitnitsky, 《物理学A辑》387 (2008) 5483-5497。[13] A.E. Sitnitsky, 《化学物理》369 (2010) 37-42。[14] A. Kohen, 《化学研究述评》48 (2015) 466-473。[15] S. Jevtic, J. Anders, 《化学物理杂志》147 (2017) 114108。[16] N.D. Sokolov, M.V. Vener, 《化学物理》168 (1992) 29-40。[17] R.L. Schowen, 载于：R.K. Allemann, N.S. Scrutton（编）, 《酶催化反应中的量子隧穿》第13章, RSC出版公司, 2009年。[18] T.P. Silverstein, 《蛋白质科学》30 (2021年) 735-744。[19] W.J. Albery, J.R. Knowles, 《生物化学》15 (1976年) 5627-5631。[20] W.J. Albery, J.R. Knowles, 《生物化学》15 (1976年) 5631-5640。[21] J.H. Weiner, 《化学物理杂志》68 (1978) 2492-2506。[22] J.H. Weiner, 《化学物理杂志》69 (1978) 4743-4749。[23] J.H. Weiner, 《化学物理杂志》74 (1981) 2419-2426。[24] S. Garashchuk, B. Gu, J. Mazzuca, 《理论化学杂志》2014卷, 文章编号240491。

[25] R. Janoschek, E.G. Weidemann, G. Zundel, 《化学学会志：法拉第汇刊2：分子化学物理》69 (1973年) 505-520。[26] M.V. Vener, J. Sauer, 《化学物理快报》312 (1999) 591-597。[27] M.V. Vener, O. Kühn, J. Sauer, 《化学物理杂志》114 (2001) 240-249。[28] Q. Shi, L. Zhu, L. Chen, 《化学物理杂志》135 (2011年) 044505。[29] Q. Yu, J.M. Bowman, 《物理化学快报》7 (2016年) 5259-5265。[30] L. Nanni, 《化学物理》597 (2025年) 112771。[31] J. Gamper, F. Kluibenschedl, A.K. H. Weiss, T.S. Hofer, 《物理化学与化学物理》24 (2022年) 25191。[32] A.E. Sitnitsky, 《化学物理快报》813 (2023年) 140294。[33] A.E. Sitnitsky, 《计算与理论化学》1252 (2025年) 115320。[34] V. Jelic, F. Marsiglio, 《欧洲物理学杂志》33 (2012年) 1651-1666。[35] A.V. Turbiner, 《物理学报告》642 (2016年) 1-71。[36] A. Ibrahim, F. Marsiglio, 《美国物理学杂志》86 (2018年) 180-185。[37] N. Wine, J. Achtymichuk, F. Marsiglio, 《AIP进展》15 (2025年) 035330。[38] Qiong-Tao Xie, 《物理学杂志A：数学与理论》45 (2012年) 175302。[39] C. A. Downing, 《数学物理杂志》54 (2013年) 072101。[40] Bei-Hua Chen, Yan Wu, Qiong-Tao Xie, 《物理学杂志A：数学与理论》46 (2013年) 035301。[41] R.R. Hartmann, 《数学物理杂志》55 (2014年) 012105。[42] Q. Dong, F.A. Serrano, G.-H. Sun, J. Jing, S.-H. Dong, 《高能物理进展》（2018年）9105825。[43] S. Dong, Q. Dong, G.-H. Sun, S. Femmam, S.-H. Dong, 《高能物理进展》（2018年）5824271。[44] Q. Dong, G.-H. Sun, J. Jing, S.-H. Dong, 《物理快报》A383 (2019年) 270-275。[45] Q. Dong, S.-S. Dong, E. Hernández-Márquez,R. Silva-Ortigoza, G.-H. Sun, S.-H. Dong, 《理论物理通讯》71 (2019年) 231-236。[46] Q. Dong, A.J. Torres-Arenas, G.-H. Sun, Camacho-Nieto, S. Femmam, S.-H. Dong, 《数学化学杂志》57 (2019年) 1924-1931。[47] Q. Dong, G.-H. Sun, M. Avila Aoki, C.-Y. Chen, S.-H. Dong, 《现代物理快报A辑》34 (2019年) 1950208。[48] G.-H. Sun, Q. Dong, V.B. Bezerra, S.-H. Dong, 《数学化学杂志》60 (2022年) 605-612。[49] A.E. Sitnitsky, 《化学物理快报》676C (2017年) 169-173。[50] A.E. Sitnitsky, 《振动光谱学》93 (2017年) 36-41。[51] A. Schulze-Halberg, 《欧洲物理学杂志Plus》131 (2016年) 202。[52] A.E. Sitnitsky, 《计算与理论化学》1138 (2018年) 15-22。[53] I.V. Komarov, L.I. Ponomarev, S.Yu. Slavaynov, 《球面函数与库仑球面函数》，莫斯科，科学出版社, 1976年。[54] A.E. Sitnitsky, 《计算与理论化学》1160 (2019年) 19-23。[55] A.E. Sitnitsky, 《分子光谱学杂志》372 (2020年) 111347。[56] C.M. Porto, N.H. Morgon, 《计算与理论化学》1187 (2020年) 112917。[57] A.E. Sitnitsky, 《计算与理论化学》1200 (2021年) 113220。[58] C.M. Porto, G.A. Barros, L.C. Santana, A.C. Moralles, N.H. Morgon, 《分子建模杂志》28 (2022年) 293-301。[59] P.E. Falloon，理学硕士论文，澳大利亚，2001年。[60] P. Garcia-Fernández 等, 《化学物理杂志》129 (2008年)124313。[61] J.M. Price, M.W. Crofton, Y.T. Lee, 《物理化学杂志》95 (1991年) 2182-2195。

[62] K.R. Asmis 等，《应用化学国际版》46（2007）8691-8694。[63] T. Asada、H. Haraguchi、K. Kitaura，《物理化学杂志 A》105（2001）7423-7428。[64] L. D. Landau、E. M. Lifshitz，《量子力学》，Pergamon，纽约，1977年，第3版。[65] V.A. Benderskii、V.I. Goldanskii、D.E. Makarov，《物理报告》233（1993）195-339。[66] V.A. Benderskii、D.E. Makarov、C.A. Wight，《低温化学动力学：化学物理进展》，约翰·威立，Sons，纽约、奇切斯特，1994年。[67] M. Grifoni、P. Hänggi，《物理报告》304（1998）229-354。[68] Y. G. Ahmed、G. Gomes、D.J. Tantillo，J.Am.Chem.Soc. 147（2025年）5971-5983。[69] Z.-H. Xu，《气相与凝聚相中质子传输的原子模拟：光谱学、反应动力学与格罗特胡斯机制》，博士论文，巴塞尔，2018年。