

化学反应机制的电子结构计算和动力学模拟 ——北京师范大学的量子化学*

方业广 丁万见 方维海[†]

(北京师范大学化学学院, 理论及计算光化学教育部重点实验室, 100875, 北京)

摘要 在北京师范大学 120 周年校庆暨化学学科建立 110 周年之际, 本文将结合量子化学群体的研究工作, 概要介绍化学反应理论与机制的研究进展. 一方面简要回顾化学键理论和分子轨道自洽场计算, 重点关注热化学反应途径、能量分解和价轨道势能从头算等; 另一方面围绕激发态电子结构计算和光化学反应机制, 探究其核心科学问题, 即多态交叉和非绝热动力学, 并对量子计算机时代的量子化学的发展前景进行了展望.

关键词 电子结构计算; 非绝热动力学模拟; 反应机制

中图分类号 O644.12; O643.12

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022225

0 引言

在量子力学基本原理确立之后, Dirac^[1] 就强调指出, 整个化学必需的基本物理定律完全已知. 但严格应用这些定律会产生过于复杂的方程, 精确求解极为困难甚至不可能. 因此, 需要以量子力学为基础, 建立不同近似的实用方法和模型. Heitler 和 London^[2] 开创了用量子力学近似处理分子体系, 解决了氢分子的电子结构问题, 同时确立了价键理论的基本概念, 成为量子化学诞生的标志. Pauling^[3] 进一步发展和完善了化学键理论, 提出了广泛使用的杂化轨道理论、离子键和金属键等, 为化学、生物及材料学科的发展做出了极为重要的贡献. 正如 Pauling^[4] 所指出, 他一生的大部分时间都用来研究化学键的本质性质. 目前化学键的概念和理论已经成为化学家手中的“金钥匙”, 为理解复杂化合物的物质结构和生物分子空间构象提供了方便的工具.

1932 年, Mulliken^[5] 提出了分子轨道理论模型, 认为分子中的电子是完全离域的, 每个电子在整个分子区域内都有出现概率. 分子轨道可以表示为原子轨道或其他类型基函数的线性组合^[6]. 虽然在多数情况下, 价键和分子轨道方法可以给出相同的分子波函数, 但 2 种方法各有自己的优势, 如价键方法能直观地描述分子结构图像, 而分子轨道近似易于电子结构计算. 20 世纪 30—60 年代, 化学家们发展和应用不

同近似的分子轨道方法, 研究氢分子、同核或异核双原子分子的电子结构和性质, 可重新产生实验观察结果和解释实验现象, 体现了量子化学的实用性. 随着电子计算机的出现及其硬件和软件技术的发展, 人们可以不依赖实验精确计算一些分子的结构和性质, 有时甚至预示实验结论. 作为这方面工作的初期代表, 1956 年 Boys 等^[7] 在《Nature》报道了如何利用剑桥大学数学实验室的巨型计算机 (electronic delay storage automatic calculator, EDSAC), 编制通用的计算软件, 精确求解 B-H 和 H₂O 分子体系的薛定谔方程. 尤为重要的是, 他们结合 Eyring^[8-9] 创建的活化复合物和绝对反应速率理论, 计算了 $D + H_2 \rightarrow DH + H$ 反应的活化能, 确定了反应的活化复合物, 开创了化学反应过渡态和速率电子结构计算的先河.

1 热化学反应

改革开放伊始, 我国迎来了科学的春天, 刘若庄院士牵头在北京师范大学成立了量子化学研究室. 研究室一方面迎头赶上, 在国内率先开展热化学反应机制的量子化学研究^[10-24], 研究水平处于国际前沿; 另一方面发展半经验的分子轨道和晶体轨道方法^[25-31]. 将分子轨道表示为价原子轨道的线性组合, 编写自己的计算程序, 实现了对应久期方程的求解; 然后应用自己发展的方法和程序, 研究了氧离子注入半导体砷

* 国家自然科学基金资助项目(22288201)

[†] 通信作者: 方维海(1955—), 男, 教授, 院士, 博士生导师. 研究方向: 理论及计算光化学. E-mail: Fangwh@bnu.edu.cn

收稿日期: 2022-07-04

化镓(GaAs, 采用原子簇模型)产生的深能级^[9]。研究结果表明, 无论是n型还是p型半导体GaAs, 氧离子注入都能形成半绝缘层, 合理解释了相关的实验结果, 这是国际上最早开展半导体氧掺杂产生捕获态的电子结构计算工作。本文将主要回顾第一方面的研究工作, 对第二方面工作感兴趣的读者, 可参阅文献[25-31]。

1.1 烯烃加成反应途径驻点结构优化 早在1935年, Eyring^[8-9]就发展了活化复合物的概念和绝对反应速率的统计热力学计算方法, 后来被统称为经典过渡态理论。活化复合物对应为反应体系势能面上的“鞍点”, 是反应物和产物之间的过渡态。在过渡态结构中, 除了一个内部自由度的曲率 < 0 , 其他所有内部自由度的曲率都 > 0 。按照经典过渡态理论, 反应从初始态(反应物)开始, 一旦演化到过渡态, 就只能形成终态产物, 而不会返回初始态, 且这一反应途径需要克服的势垒最小。过渡态理论是化学反应动力学的重要基石, 对化学学科的发展具有推动作用。

基元反应途径上的驻点结构包括反应物分子、过渡态和产物分子。它们是给定分子体系势能面上的极值点, 即对应能量梯度为0的结构。由于这些驻点是定性理解反应机制的关键, 如何确定驻点结构成为反应机制理论研究的首要步骤。烯烃加成涉及旧键的断裂和新键的生成, 是多个化学键协同变化的过程。与分子解离、异构和取代反应相比, 烯烃加成机制一般比较复杂, 因而成为早期电子结构计算的主要对象。在刘若庄院士的指导下, 硕士研究生揭草仙开展了氟化氢(HF)与乙烯($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)加成反应的从头算(*ab initio*)分子轨道研究^[12]。首先在Hartree-Fock/STO-3G和Hartree-Fock/4-31G水平上, 优化了反应复合物 $\text{HF}\cdots\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 和产物分子 $\text{H}_3\text{C}-\text{CFH}_2$ 的结构, 随后在相同的计算水平下, 用逐点优化法得到反应的过渡态。由于反应体系有18个内坐标, 以当时的计算条件, 对过渡态难于实现全优化。因此利用对称性以及一些内坐标之间存在近似的线性关系, 将反应坐标参数简化到2个关键坐标, 即2个反应物分子之间的距离(R)和HF分子的键长(r)。首先采用逐点优化和计算得到二维的反应势能面, 确定近似的过渡态结构, 随后在这个结构附近用正交试验法, 逐步增加结构参数, 进行过渡态结构优化, 逼近给定计算条件下准确的过渡态几何构型。在此基础上, 计算得到反应的活化能。采用这种策略, 考虑了2种可能的反应途径: 一种是经过四中心过渡态的顺式加成; 另一种经过垂直加成, 即HF分子轴垂直于 $\text{C}=\text{C}$ 双键并在其中心点的上方。计算结果表明, 四中心过渡态加成有利,

其活化能被确定是 $58.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($245.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 与实验观察结果定性一致。相关的研究工作于1982年在《高等学校化学学报》上发表^[11]。

在HF与 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 加成反应自洽场从头算(*ab initio* SCF)基础上, 于建国博士和刘若庄院士一起^[12-14], 发展了基于能量梯度的优化算法, 结合线性内坐标法, 利用最小二乘法优化过渡态的几何构型, 极大地提升了过渡态结构优化的精度和效率。基于Hartree-Fock/STO-3G水平的电子结构计算, 他们完全优化了环氧乙烷和 NH_3 的亲核取代反应的过渡态, 发现 NH_3 是从氧原子的背面进攻环氧乙烷的1个碳原子, 沿弯键方向以协同的方式与环氧乙烷反应。同时反应的活化能被确定为 $10.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($44.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这与该反应易于进行的实验事实很好地一致。该工作在1984年以快报的形式在《科学通报》发表, 同期Fujimoto等报道了他们用从头算方法研究F与环氧乙烷的反应, 得到了完全类似的过渡态和接近的活化能, 佐证了环氧乙烷和 NH_3 反应的计算结果。

1.2 内禀反应坐标 为了深入理解复杂化学反应过程, 需要探究反应途径(反应坐标), 即反应体系的初始核构型是如何演化到不同过渡态、不同中间体或不同产物分子的构型。原则上任一与反应过程相关的变量都可以选择为反应坐标, 但实际上, 只有选择适宜的反应坐标, 才可能清楚地刻画反应过程中核构型的变化。此外, 反应坐标应不依赖反应类型, 具有普适性。诺贝尔化学奖获得者Fukui^[32]于1970年在国际上率先提出了内禀反应坐标(*intrinsic reaction coordinate, IRC*)概念, 并将其定义为通过初始态和过渡态且与不同等势面正交的一条曲线, 即内禀反应坐标与等势面的切向平面都正交。按照这样的定义, 切向平面上的势能值与内禀反应坐标相交的点总是有一个极值, 因此, 内禀反应坐标唯一地连接了对应的反应物、过渡态和产物(它们都是势能面上极值点)。此外, 内禀反应坐标的任一点(对应一个核构型), 核位移的方向始终与势能面在这个核构型受力(能量梯度的负值)方向一致, 即核构型改变沿着势能极值变化的方向。Fukui建立的内禀反应坐标概念, 将反应途径上每一点所受到的作用力与核位移相互关联, 对于不同类型的分子反应具有普适性。一般将内禀反应坐标原点设在过渡态(反应坐标 $s=0$), 向产物的方向 $s>0$, 而向反应物方向 $s<0$ 。

在20世纪80年代初, 尽管Fukui和他的日本同行们将自洽场从头算和内禀反应坐标技术结合, 探究了有机反应的机制, 但由于当时计算条件的限制, 研究的分子体系非常小。刘若庄院士就与博士研究生一

起研讨如何利用内禀反应坐标,从理论探索复杂多原子分子的反应机制.在弄清内禀反应坐标自洽场从头算基本原理的基础上,利用当时开源免费的 Gaussian 软件,发展了基于半经验电子结构计算(MINDO/3)的内禀反应坐标方法,编制了自己的计算机程序,通过大量尝试计算,验证了发展方法的可靠性.初始的研究工作“乙炔至乙炔重排反应途径(内禀反应坐标 IRC)的研究——MINDO/3 法”,1984 年以通讯的形式在《科学通报》上发表^[15],随后发表全文^[16],详细介绍了理论方法、计算细节和计算结果,并讨论半经验方法的计算优势和不足.就我们所知,这是国际首次报道化学反应内禀途径的半经验电子结构计算.引起了国际上许多理论课题组的关注,并应用半经验电子结构计算,解决大分子体系化学反应途径和机制问题.

1.3 能量分解方案和价轨道赝势从头算 分子间相互作用是决定液体、固体结构和性质以及气体性质的关键因素之一,在理解物理、化学和生物过程的微观机制及其环境效应的本质等方面具有重要的作用.因此,依据分子间相互作用的特性,从理论上将分子间相互作用能分解为静电、极化、交换,以及电荷转移和色散能等项,对理解化学和物理变化过程的机制及其溶剂效应、取代基效应和其他因素的影响具有重要意义. Morokuma^[33] 和 Kitaura 等^[34] 在这一方向做出了开创性的理论工作,1971 年就发展并建立了基于自洽场从头算的分子间相互作用能的分解方案,并用以研究水分子双体($\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$)和甲醛-水分子复合($\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}$)的结构和性质.

在化学反应过程中,重原子内层电子状态几乎不变.因此,在理论探索化学反应机制时,重原子的内层电子可与原子核一并考虑作为核实,从而产生了价轨道赝势电子结构计算方法.与全电子从头算相比,价轨道赝势从头算的计算效率可以大幅度提高,同时可以保持计算精度基本不变.在这样的研究背景下,刘若庄与博士研究生金俗谦、于建国一起讨论,如何进一步发展价轨道赝势从头算方法,并将赝势从头算和全电子从头算方法与能量分解方案有效结合,更好地理解化学反应的本质.面临主要难题有:1)赝势从头算方法一般不考虑虚轨道,但在能量分解方案中,虚轨道是一个重要因素.虚轨道直接控制了能量分解的极化项和电荷迁移项的数值计算.因此,需要改变原子赝势表达式和相关的参数,确保赝势从头算能够重新产生全电子自洽场从头算的空轨道能量和性质.2)反应物、过渡态和产物或中间体的结构优化,需要计算赝势 Fock 算符的矩阵元和发展赝势从头算的能量梯度算法.3)由于计算条件的限制,能量的二

阶导数矩阵难以完成,尤其是价轨道赝势从头算方法,无法通过计算振动频率确认优化的结构是否为势能面上的极值点,需要发展合适精度的数值算法.4)除了发展和改进上述理论方法和技术,还需要编制自己的计算程序.

在弄清价轨道赝势从头算方法的基本原理和能量分解方案之后,刘若庄等首先编制了能量分解赝势从头算子程序,同时将自己发展的赝势表达式和相关的参数程序化,并与墨西哥国立自治大学物理研究所提供的 HONDO 程序和从头算程序 MQ-AB80 对接,搭建了简洁、高效的赝势从头算能量分解计算平台^[17-19].利用自己改进的方法和编制的软件,首先对水分子的二聚体(H_2O)₂、2 个 HF 分子的分子络合物(HF)₂ 和分子络合物(FCI-NH_3)₃ 个体系分别进行了全电子从头算和价电子赝势从头算能量分解计算,发现 2 种方法计算得到的 3 个体系的结果非常一致,例如 2 种方法计算能量分解项和电子密度分布完全相同,从而证明了自己发展的价轨道赝势从头算能量分解法的可靠性^[17].此外,由于反应物分子和它们的复合物都实现了价轨道赝势从头算,分子轨道可表示为原子价轨道的线性组合,并获得以原子价轨道为基函数的 Fock 算符,与全电子从头算相比,价轨道赝势自洽场从头算表明,实际计算效率得到了极大提升.

随后他们将能量分解方法用于研究乙烯亲电加成反应的取代基效应^[18].按照分子间相互作用的物理意义,把相互作用能分解成 5 个分量:交换项(EX)、静电项(ES)、极化项(PL)、电荷迁移项(CT)和耦合项(MIX).在全电子从头算水平上,实现了乙烯亲电加成反应环状中间体 $\text{C}_2\text{H}_3\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3$) 能量分解计算,发现 F 取代 H 后对反应的阻碍作用起源于静电项,而极化项的增加导致了 CH_3 取代 H 后反应加速.在系统研究不同取代基烯烃的加成反应的基础上,重点分析了相关过渡态和中间体的能量分解各项的性质,发现取代基团在化学反应中的主要作用并不是传统上认为的改变了反应物的电荷分布,而是改变了反应物之间的作用本质.通过改变过渡态或中间体几何结构,从而影响反应机制,进而明确提出了取代基团对反应的主要作用表现在改变了反应物间的作用能本质的新概念,加深了人们对化学反应的认识.

人们对卤素和乙烯双键的亲电加成反应进行了许多实验和理论研究.这些早期的研究发现,反应的第一步为决速步骤,可生成环状中间体卤化物离子(I)或开环的卤化物碳正离子(II).如果环状中间体卤化物离子(I)是关键中间体,那么将导致立体选择性的反式加成,形成反式的 1,2-二卤乙烷.另一方

面, 如果反应中间体是开环的卤化物碳正离子(II), 则可形成顺式和反式 1, 2-二卤乙烷的混合物. 早期的理论研究集中在 Cl_2 和 Br_2 分子与乙烯的反应, 预示了不同机制, 得到不同的产物. 作为价轨道赝势从头算方法和程序的应用, 刘若庄和金俗谦用该方法研究了 I_2 分子与乙烯亲电加成反应^[19]. 为了检验方法和程序的可靠性, 价轨道赝势从头算方法也被用于 Cl_2 和 Br_2 分子与乙烯的亲电加成反应. 首先比较了价轨道赝势从头算和全电子从头算方法优化的 2 个中间体(I 和 II)的结构和它们的能量差, 发现 2 种计算方法计算的 2 种反应中间体能量差几乎相等, 优化中间体键参数也非常好地一致, 验证了赝势计算方法和计算程序的可靠性.

随后用自己发展的方法和编制的程序, 在价轨道赝势自洽场从头算的水平上, 优化了 I_2 分子与乙烯亲电加成反应物复合物、过渡态、2 个不同的中间体和不同产物的几何结构, 计算所有驻点的能量, 确定了该反应的详细机制^[19]. 值得指出的是, 在早期的全电子从头算研究中, 环状中间体(I)和开环中间体(II)的结构优化分别保持了 C_{2v} 和 C_s 对称性. 这种限制性优化获得的结构不能保证是能量的极小点. 因此, 在用价轨道赝势从头算方法研究 I_2 分子与乙烯亲电加成反应时, 采用逐点优化方法, 得到 2 个中间体之间相互转化的线性内坐标途径. 计算结果表明, 环状中间体(I)比开环中间体(II)稳定得多, 它们之间能量差被计算为 $37.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($154.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 一旦取消对称性限制, 优化开环中间体(II)的结构会自动收敛到环状中间体(I). 实际上, 早期报道了中间体(II)不是真正的极小能量结构, 从而证明了 I_2 分子与乙烯亲电加成反应只能经过环状中间体(I), 立体选择性地得到反式 1, 2-二碘乙烷. 核磁共振研究表明, 含有溴和碘的阳离子是环状的. 理论计算结果与实验观察很好地一致. 仔细分析卤素 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 和 I_2 和乙烯双键的亲电加成反应的计算结果, 清楚地发现环状中间体离子的稳定性依照 $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ 顺序逐渐增加^[19].

北京师范大学量子化学研究室在国内率先开展了热化学反应的从头算研究, 水平一直处于国际前沿, 为我国量子化学的发展作出了突出贡献. 在发展基于过渡态理论、能量分解方案和价轨道赝势从头算方法和解决热化学反应机制方面的贡献得到了国际同行的认可. 1984 年刘若庄应邀在夏威夷举行的量子化学会议上作大会报告, 引起了来自美国、加拿大和日本的知名学者的高度关注. 随后与美国印第安纳大学 Davison 教授、加拿大多伦多大学 Sizmadia

教授和日本分子科学所的 Morokuma 教授建立了良好的合作关系.

2 光化学反应

自然界中发生的化学变化主要包括热化学和光化学反应, 这 2 类反应都是化学学科永恒的研究主题, 其基础性和重要性不言而喻. 不同于热化学过程, 光化学反应总要涉及电子激发态, 其寿命短, 且可能是暗态, 常规的光谱实验难以观察. 光激发产生的电子激发态一般处于高振动和转动态, 具有过剩的内部能量. 因此, 紫外或可见光诱导的反应有多种能量可及的途径, 且可能在不同的电子态上进行. 光化学反应一般是非平衡、非绝热、超快的物理化学过程. 振动弛豫、内转换和系间窜跃等光物理过程与不同类型的反应相互竞争. 很显然, 光化学反应过程是错综复杂的, 对理论和实验研究都极具挑战性. 在过去的 30 多年里, 北京师范大学量子化学研究群体围绕光化学反应理论研究的核心科学问题, 发展了激发态电子结构理论, 探索光化学、光生物和光催化过程的微观机制; 建立了多尺度、非绝热动力学模拟方法, 模拟光诱导的化学和生物过程以及材料的光响应、载流子的分离和复合, 弄清其微观本质; 取得了一系列基础性和创新性的研究成果; 同时将理论计算和模拟与实际应用结合, 开展了大数据、机器学习、计算模拟、实验制备和性能测试多向互动的研究范式, 助力企业实现了一些电致发光显示材料的国产化.

2009 年, 北京师范大学量子化学研究群体被批准“理论及计算光化学”教育部重点实验室; 2015 年被国家自然科学基金委批准为“理论及计算光化学”创新研究群体; 2016 年被国家外专局批准为“高等学校创新引智基地”; 2017 年成为国家自然科学基金委批准的“动态化学科学中心”项目的 4 个承担单位之一. 在 2019 年教育部组织的化学类重点实验室评估中, “理论及计算光化学”重点实验室被评为“优秀”, 目前正在努力争取成为国家级的实验室.

2.1 异氰酸的热解和光解 本文作者之一方维海在攻读博士学位期间, 在导师刘若庄的指导下, 开始了非绝热光化学反应机制的电子结构计算, 在国际上率先从理论上探索异氰酸(HNCO)自旋禁阻脱羰反应: $\text{HNCO}(^1\text{A}') \rightarrow \text{CO}(^1\Sigma) + \text{HN}(^3\Sigma)$ ^[35-36]. 在这个理论工作之前, 人们对 HNCO 光解离反应进行了大量的实验研究, 公认的结论是激发态势能面是排斥的. 一旦光激发使 HNCO 分子布居在电子激发态, 就直接解离为产物分子. 然而理论计算给出了相反的结论, 即 HNCO 的激发单态和三态都是束缚态. 同时发现自旋-轨道

相互作用在 HNCO 热解过程中起着决定性的作用。随后又有许多实验和理论化学家重新研究了 HNCO 光解离,证实了理论预示的正确性。这一工作的创新点包括 2 个方面:1)发展了两态势能面极小能量交叉结构的优化方法。2)两个态势能面的极小能量交叉点是 2 个势能面交叉面的能量极小点,这对应为数学上条件极值问题,可直接利用不定乘子 Lagrangian 函数求解。在基于 Hartree-Fock 计算的二级微扰(MP2)水平上,采用逐点优化并结合 MR-SDCI(多参考单双激发组态相互作用)单点能量计算,精准确定了基态和最低激发三态的势能面的极小能量交叉结构。2)发展了单、三态自旋-轨道耦合矩阵元从头算方法。将分子中原子近似和有效单电子自旋-轨道耦合算符相结合,利用 MR-SDCI 单态和三态波函数,求算自旋-轨道耦合矩阵。将行列式组态逐层展开为自旋轨道,积分消去自旋部分后,进一步把分子轨道表示为原子轨道的线性组合。最后将单、三态自旋-轨道耦合矩阵元计算转化为一组原子轨道耦合积分计算。单、三态自旋-轨道耦合常数有 3 个分量,定义它们的均方根作为自旋-轨道耦合常数。时至今日,报道的分子体系自旋-轨道耦合作用的电子结构计算,基本采用我们当年使用的计算策略,且电子相关效应的处理仍没有超越 30 年前采用的 MR-SDCI 方法。

2.2 脂肪族羰基化合物光解离: Norrish I 型反应 自从分子光化学作为一门学科出现以来,羰基化合物一直被作为模型分子来探索这门学科的基本过程和一般规律。因此,羰基化合物的光物理和光化学研究可能比其他官能团都要详细。就我们所知,在经典的光化学教科书中,都有专门一章介绍羰基化合物的光解离,其中光诱导 α -键断裂(Norrish I 型反应)的选择性是最重要的一方面内容。在这些教科书中,公认的判据是化学键的强弱,即化学键的强弱决定了不对称取代脂肪族羰基化合物 Norrish I 型反应的选择性。然而,在许多羰基化合物光解离实验中,仅仅观察到强的 α -键断裂的产物,与光化学教科书中给出的判据不一致。

针对这一基础科学问题,我们首先发展了轨道定域化-组态优先的完全活化空间自洽场(CASSCF)计算策略,确保对羰基化合物的激发态计算接近或达到化学精度的要求。在此基础上,对不饱和、不对称取代、脂肪族羰基化合物的光解离机制,开展了系统的理论研究。发现键的强弱仅仅是 Norrish I 型反应选择性的一个因素。实际上,化学键断裂选择性完全取决于光解离的机制。利用对称群的表示和态的简并性,结合定量计算结果,得到了 Norrish I 型反应选择的一

般规律;提出了用激发态振动弛豫、非绝热效应、电子态相关图和化学键的强弱,判断键选择性解离的定性方法。我们提出的 Norrish I 型反应选择性新规则得到了国际同行的广泛认可^[37-41]。2019 年的文献检索证明,相关的工作已经被《光化学》系列丛书连续 6 卷(2005、2007、2010、2013、2015 和 2017)收录和评述。

溴代乙酰氯(BrCH_2COCl)的羰基具有 α -C-C、 α -C-Cl 和 β -C-Br 键,是研究化学键选择性解离的理想分子体系。高精度的电子结构计算、直接从头算动力学模拟和非绝热的速率理论被用来研究 BrCH_2COCl 在基态(S_0)、第 1 和第 2 激发单态(S_1 和 S_2)以及激发三态(T_1)解离过程,计算和模拟的结果进一步证实我们提出的 Norrish I 型反应选择性判据的合理性和可靠性^[42-43]。由于 BrCH_2COCl 的 α -C-C 和 α -C-Cl 键能(强度)非常接近,如果仅仅考虑 2 个键的强度,C-C 和 C-Cl 键解离产物应该具有相同分支比。然而,由于解离产物态的性质不同,2 个反应的态相关图不同;按照我们提出的判据规则, α -C-C 键解离反应难以发生;定量的电子结构计算表明,光激发 BrCH_2COCl 到 S_1 态, α -C-Cl 键解离仅有 $6.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($28.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)的能垒,而 α -C-C 键解离的能垒是 $33.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($140.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), α -C-Cl 键解离有极为明显的优势;计算的反应速率预示 α -C-Cl 键解离是超快过程。这些定量的结果与定性态相关图完全一致。

应该指出的是, β -C-Br 键沿着 S_1 态解离几乎没有能垒,按照经典的过渡态理论,相对于 α -C-Cl 键, β -C-Br 键解离更容易。然而,在 β -C-Br 键解离过渡态区域 S_1 和 S_2 态的能量差非常小。通过分析 2 个激发态的性质,发现 S_1 的过渡态起源于 2 个激发态弱的避免交叉。由于 S_1 和 S_2 态之间的非绝热跃迁和重新交叉, β -C-Br 键的解离速率变慢了。尽管如此,计算的 β -C-Br 键非绝热解离的速率常数与 α -C-Cl 键的相当,表明 β -C-Br 键解离也是超快的过程。进一步的直接从头算动力学模拟预示分子内能量优先传递到 α -C-Cl 键,使其处于高振动态,解离容易发生,而在皮秒的时间尺度内, β -C-Br 键基本振动基态,限制了 β -C-Br 键的断裂。发现分子内能量弛豫的距离依赖性是影响 α -C-Cl 键和 β -C-Br 键解离选择性的另一个重要因素。

美国 Chicago 大学 Butler 教授课题组对 BrCH_2COCl 光解离进行了深入的动力学实验研究,确定了 α -C-Cl 和 β -C-Br 键解离产物的分支比为 5:2。同时也观察到了 α -C-C 键解离的产物,但分支比非常小。尽管这些实验结果与理论计算的结论完全一致,但在

论文中我们强调指出, 电子结构计算和动力学模拟并不支持 Butler 等建议的机制. 后来 Butler 教授主动与我们联系, 邀请我们做一些计算模拟, 帮助他们解释实验观察的结果, 并合作发表了相关的论文^[44]. 在一篇有关丙烯醛光动力学研究论文的引言中, Butler 教授用近 300 字评论我们的理论研究工作, 且该论文的讨论部分基本上是在我们理论研究基础上的. 近年来的光谱动力学实验研究进一步证实我们发展并建立的羰基化合物 Norrish I 型反应选择性判据的可靠性.

2.3 芳香族羰基化合物光化学: 三态交叉与暗态的动力学 绝大多数芳香族羰基化合物激发态的寿命短、磷光强、荧光弱、Norrish I 和 II 型反应总是发生在最低三态, 这些光物理和光化学性质明显不同于对应的脂肪族羰基化合物. 为了弄清芳香族和脂肪族羰基化合物性质差异的微观本质, 方维海课题组应用自己发展的自旋-轨道耦合矩阵元计算方法, 结合 CASSCF 轨道定域化和组态优先数值技术, 系统研究了芳香族羰基化合物的光化学^[45-51]. 尤其是三态交叉和暗态动力学的理论研究具有开创性.

光诱导的化学和生物过程, 不仅始于电子激发态, 而且初始激发态的行为对随后的物理和化学过程至关重要, 因此分子光化学也常被称为“激发态化学”. 然而有一类特殊性质的电子激发态, 它们与光仅有非常弱的相互作用, 以至于常规的吸收和发射光谱难以直接观察其存在, 因而被称为“暗态”. 如何探测暗态的结构和性质及其态相关的动力学过程, 是光谱和动力学领域长期存在的一个难题. 实验研究表明, 芳香族羰基化合物光化学至少涉及最低 5 个电子态, 即 S_0 、 $S_1(^1n\pi^*)$ 、 $S_2(^1\pi\pi^*)$ 、 $T_1(^3n\pi^*)$ 和 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 态, 但对暗态 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 的电子结构和性质及动力学行为知之甚少. 暗态 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 的电子结构计算也少见报道, 原因是高精度的电子相关方法可以准确描述最低激发单态和三态, 但对于高激发电子态, 难以获得收敛的结果. 我们发展了基于活化轨道定域化和组态优先的 (CASSCF) 计算策略, 优化得到 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 的几何结构, 发现了 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 酮式的电子结构特性, 其电子分布不同于 $S_1(^1n\pi^*)$ 、 $T_1(^3n\pi^*)$ 和 $S_2(^1\pi\pi^*)$ 态^[41-42]. 理论预示的暗态结构和性质随后被超快电子衍射实验证实^[52].

在光诱导的化学反应和生物过程中, 必然伴随着不同电子态之间的非绝热跃迁, 而非绝热跃迁在势能面交叉区域发生的概率最大. 因此, 势能面的交叉结构和性质是理解非绝热效应的关键因素. 然而, 光谱实验能给出势能面交叉的信息是非常少的, 尤其是多

电子态势能面的交叉结构和性质, 实验上无法直接确定. 对于芳香族羰基化合物, 尽管 $S_2(^1\pi\pi^*)$ 和 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 态都起源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 但 2 个态的平衡结构和电子分布差异很大, 这使得 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 态的能量明显低于 $S_2(^1\pi\pi^*)$ 态. 然而, $S_1(^1n\pi^*)$ 和 $T_1(^3n\pi^*)$ 态的几何结构和电子分布基本相同, 2 个态的能量差很小. 这些激发态电子结构性质的异同, 导致了 $S_1(^1n\pi^*)$ 、 $T_1(^3n\pi^*)$ 和 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 态的能量相近. 利用活化轨道定域化和组态优先的 (CASSCF) 计算策略, 优化得到 $S_1(^1n\pi^*)$ 、 $T_1(^3n\pi^*)$ 和 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 三态势能面的极小能量交叉结构, 在国际上率先发现了 3 个电子态在宽的结构范围内同时交叉 (后来被称为“三态交叉”或“三面交叉”), 且这是系列芳香族羰基化合物共有的电子结构特性^[41-47].

$S_1(^1n\pi^*)$ 和 $T_1(^3n\pi^*)$ 态的主要差别是 2 个未配对电子的自旋取向不同, 它们之间的系间窜跃是自旋禁阻的过程, 且缺乏一级自旋-轨道相互作用. 三面交叉的存在, $T_2(^3\pi\pi^*)$ 作为暗态可以扮演桥梁作用, 极大地提升了 $S_1(^1n\pi^*)$ 和 $T_1(^3n\pi^*)$ 之间系间窜跃的效率, 可以很好地解释为什么芳香族羰基化合物的光化学反应总是起源于三态, 为什么芳香族羰基化合物具有强磷光和弱荧光等光物理性质. 有关暗态、三态交叉和它们的非绝热动力学的详细讨论, 可参阅 2008 年发表的综述论文^[49].

上述理论工作引起了国际同行关注, 并给予了高度评价. 法国马赛大学 Ferre 教授主要从事分子激发态和光物理过程的理论研究, 在发展理论方法和解决实际问题 2 个方面都有突出的贡献, 是国际知名的理论化学家. 苯乙酮是芳香族羰基化合物的典型代表, Ferre 课题组在研究其激发态和光物理过程的论文中作出如下评述^[53]: 方维海等在芳香族羰基化合物三态交叉动力学方面, 做出了开创性的工作; 理论计算得到的新结论只有被实验证实, 才能成为真正有用的科学发现, 这也是理论和计算化学家梦寐以求的最高境界. 理论上发现三态交叉和暗态的动力学作用, 已经被多个实验课题组反复引用, 不仅完全证实了理论上的新发现, 而且被用于指导实验和解释实验. 例如, 诺贝尔化学奖获得者 Zewail 课题组用自己发展的超快电子衍射技术, 重新研究了前人完成的理论模拟体系. 实验得到的暗态结构和性质与理论预测的完全一致; 更为重要的是, 实验发现 $^3n\pi^*$ 是光解离反应的前驱态, 且反应发生极为高效, 从而证实了 $^1n\pi^*$ 、 $^3\pi\pi^*$ 和 $^3n\pi^*$ 3 个态的简并性 (三态交叉) 和暗态 ($^3\pi\pi^*$) 在系间窜跃过程的桥梁作用. 应该指出的是, 没有理论计算结果作为参考, 仅仅依靠电子衍射实验不足以得到暗态结

构的所有信息. Zewail 等在一篇论文中都以理论计算结果为基础展开讨论, 解释实验观察, 支持实验结论.

具有热活化延迟荧光(TADF)的纯有机分子材料, 有望实现 100% 发光量子效率, 这可能导致有机电致发光材料领域的一场革命. T_1 和 S_1 之间的能隙(ΔE_{ST})和自旋-轨道耦合(SOC)常数是决定 TADF 效率 2 个关键因素. 虽然可以通过改变分子结构、调整环境极化效应和调节电子跃迁的离域性, 控制 $\Delta E_{ST} < 0.1$ eV, 但纯有机分子的 SOC 常数都很小, 不能满足有机发光二极管(OLED)发光材料的要求. 然而, 在三态交叉区域, 暗态 $T_2(^3\pi\pi^*)$ 可作为桥梁, 极大地提升 SOC 作用和 $S_1(^1n\pi^*)$ 和 $T_1(^3n\pi^*)$ 之间的系间窜跃速率. 依据三态交叉和暗态的动力学机制, 许多实验室发展了新的设计策略, 获得纯有机 TADF 材料作为 OLED 发光体^[54].

2.4 量子轨迹平均场非绝热动力学方法及应用 如前所述, 通过电子结构计算, 确定基态和激发态的驻点和交叉点的结构和相对能量, 可定性地理解决热化学和光化学反应的机制. 然而, 对于光化学反应, 初始的反应物分子一般处于高能的激发态, 具有大量过剩的内部能量. 在这种情况下, 需要通过非绝热动力学模拟, 才可能定量可靠地描述光反应的机制. 虽然量子动力学方法能精确处理电子和原子核的运动, 但量子动力学模拟目前仅能解决小分子体系的问题. 综合考虑到计算效率和计算精度, 人们发展了多种多样的混合量子-经典(MQC)的非绝热动力学方法, 研究复杂体系的非绝热过程, 核心的科学问题之一是如何精确有效地处理核与电子的相互作用. Ehrenfest 平均场和 Tully 的面间跳跃方法是现时流行的 2 种 MQC 非绝热动力学处理方案, 但这 2 种方法都有致命的弱点. 在势能面的交叉区域, Tully 的方法仍然用单一绝热电子态的势场描述核运动, 违背了量子力学的基本原理, 缺乏严格的量子力学基础, 不能正确描述非绝热效应的量子属性. 虽然 Ehrenfest 平均场方法可以合理描述核构型在势能面交叉区域的演化, 但是由于经典框架的限制, 该方法在远离交叉区域难以正确处理退相干过程, 模拟轨迹很难与化学直觉相对应.

近年来, 我们将量子测量的思想引入量子-经典杂化的动力学, 从量子测量主方程出发, 推得了量子轨迹方程, 建立了量子轨迹平均场(QTMF)非绝热动力学方法^[55-62]. 该方法的基本思路是将经典的核视为观测者, 将经典的核运动视为量子体系(电子)的连续测量, 在绝热表象下建立了 QTMF 电子密度矩阵的演化方程. 利用投影算符, 自动实现密度矩阵的对角化, 体系自动退相干到单一绝热态, 既可避免人为引

入经验性的判断标准, 又为后续分析动力学轨迹的化学含义带来了便利. QTMF 方法不仅兼具 Ehrenfest 平均场和 Tully 的面间跳跃方法的优点, 而且克服了它们的不足. 尤其是 QTMF 方法可实现密度矩阵自动对角化, 在处理多个电子态之间的非绝热效应时, 有其独特的优势. 我们编写了自己的程序, 并与商业软件对接, 可在不同精度的从头算水平上, 数值实现直接从头算 QTMF 非绝热动力学模拟, 将旋轨耦合作用添加到体系的哈密顿算符中, 使之可同时处理非绝热内转换和系间窜跃过程. 进一步将复杂体系分而治之, 采用量子力学和分子力学结合的方式(QTMF/MM), 发展了复杂化学和生物体系 QTMF/MM 非绝热动力学模拟方法; 在解决实际问题时, 多态交叉结构优化和 QTMF/MM 非绝热动力学模拟紧密结合, 交叉互验, 为复杂体系非绝热过程的探究, 建立了普适、可靠的理论方法和工具.

应用团队发展的 QTMF/MM 非绝热动力学方法和编制软件, 首先成功模拟了 N_2CO 气相光解离反应^[61]. 结合的电子结构计算和非绝热 QTMF 动力学模拟表明, N_2CO 分子的光解离有协同同步和协同非同步 2 条途径, 但解离主要以协同非同步的方式进行. 定性来看, QTMF 动力学模拟的结果与准确的 AIMS 模拟和 Tully 的最小面间跃迁(FSSH)模拟结果完全一致; 但从定量的角度分析, QTMF 与 AIMS 模拟的分支比、第 1 和第 2 个 C-N 键断裂的时间常数和激发态寿命基本一致, 而 QTMF 和 AIMS 模拟的结果明显优于 FSSH 模拟的. 数值模拟的结果进一步证明, 我们发展的 QTMF 方法可精确有效地处理复杂体系的非绝热动力学过程. 随后, 我们又用该方法, 处理多态非绝热过程. 选择了乙酰丙酮光反应作为对象, 开展了直接从头算非绝热 QTMF 动力学模拟^[67]. 发现 UV 光激发到 S_2 态后, 体系有 3 种可能的途径、经历三态非绝热的光异构和光解离产生基态产物. 在 QTMF 模拟的基础上, 拟合得到不同激发态过程的时间常数和不同产物的分支比, 与一部分可用的实验结果非常好地一致, 但与另一部分已有的实验结果完全不同. 对乙酰丙酮光化学反应, 结合电子结构计算和 QTMF 非绝热动力学模拟给出全新的机制, 解决了实验研究长期争议的问题, 并被后来的超快 X 射线吸收光谱实验证实.

在一篇综述展望论文中, 英国 Bristol 大学 Ashfold 教授强调指出, 大量的实验研究确定, $^1\pi\sigma^*$ 激发态在含杂原子环状分子的光解离动力学中起到关键作用. 作为含杂原子环状小分子的代表, 我们选取噻吩酮的 CH_3CN 溶液作为研究对象, 对其光致开环过程开

展了直接从头算 QTMF/MM 非绝热动力学模拟^[61]。模拟的结构表明, 噻吩酮初始分布在 $^1\pi\pi^*$ 态, 且开环反应也主要沿 $S_2(^1\pi\pi^*)$ 路径进行, 预测开环反应是超快过程, 具有的时间常数为 228 fs。溶质-溶剂相互作用对开环过程少有影响, 然而通过 $^1\pi\sigma^*/^1\pi\pi^*$ 锥型交叉点的 $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1\pi\sigma^*$ 非绝热跃迁发生的可能性很小, $^1\pi\sigma^*$ 激发态在开环反应中起的作用很小。这些模拟结论与前期 Ashfold 等报道的机制完全不同。相关的论文在投稿时, 我们建议 Ashfold 教授作为审稿人, 他不仅推荐我们的论文发表, 而且发电子邮件与我们联系, 希望用我们的模拟结果解释他们正在做的实验。在随后发表该实验的论文中, Ashfold 教授用我们的模拟结果支持了他们的实验结论。

在最近的一个工作中, 我们将量子轨迹平均场方法拓展到可同时模拟内转换和系间窜跃过程, 进一步探讨了噻吩酮的光致开环和随后的重排反应^[62]。发现 C-S 键在 $^1\pi\pi^*$ 态, 断裂是超快过程, 这与前期模拟结果一致, 但过程的时间常数变得更小了。一旦 C-S 键断裂, 形成了开环双自由基, 最低 2 个激发单态和 2 个激发三重态是准简并的。因此, 随后的重排、异构化反应伴随着单、三态的系间窜跃过程。由于激发三态和相关系间窜跃的作用, 与实验结果相比, 最终形成基态产物的分支比得到明显改进。从一个方面证明, 拓展的 QTMF 方法能够平衡地处理内转换和系间窜跃过程。系列不同条件和环境下 QTMF 模拟的结果, 以及与实验结果比较, 都清楚地表明, 直接从头算 QTMF 方法具有普适性和可靠性, 尤其是对处理多态非绝热动力学过程具有自己的特色和优势, 已经得到国际同行的认可, 应邀在中国化学物理和美国物理化学刊物发表 QTMF 方法和应用的综述性论文^[58-60]。

3 展望: 量子计算机时代的量子化学

量子化学的核心内容是电子结构理论和应用。虽然量子化学利用量子力学基本原理, 探索物质结构、性能及其转化规律的微观本质, 但其所用计算和模拟技术仍然是经典的。与此不同, 量子计算机时代的量子化学(简称为量子计算化学), 不仅利用量子力学的基本原理, 而且使用源于量子力学的量子技术。由于经典和量子技术的差异, 有很多复杂的计算问题, 在经典计算机上难以完成, 而一旦使用了量子计算机, 则可迎刃而解。数学家 Shor 发展的素数分解量子算法和 Grover 建立的量子搜寻算法, 已经证明了量子计算具有明显的优越性。

近年来国内外物理学家的努力, 推动了量子计算机技术的快速发展, 使量子计算成为自然科学、信息技术和社会经济诸多领域关注的热点。在超导量子处理器和光子模拟器上, 已经实现了玻色采样问题的量子计算优势。国际上已有一些化学研究群体, 发展和应用量子相位估计(QPE)和变分量子本征值求解器(VQE)等量子算法, 实现了 H_2 、LiH 和 BeH_2 等小分子基态能量的计算, 验证了量子计算处理分子基态结构的可行性。

针对激发态、光谱和光化学, 北京师范大学理论及计算光化学实验室在国际上率先发展了变分量子线性响应(VQLS)量子算法, 通过引入辅助量子态, 将分子光响应性质经典计算的不对称响应方程, 转化为适合量子计算的对称表达式, 并从理论上证明 VQLS 量子算法具有多项式增长的计算标度。相比于现有的电子结构方法, 实现了指数加速, 证明量子计算化学是实现量子优势的一个重要领域。进一步应用 VQLS 量子算法, 设计量子线路, 已经在超导量子处理器上实现了多并苯的紫外/可见吸收光谱和 CO 分子的 X 射线吸收谱的量子计算。

上述数学、物理和化学家的努力, 已经证明量子计算具有巨大的计算潜力和优势。目前已经有众多的国家和企业投入巨资, 致力于发展量子计算机相关的技术, 抢占量子计算的制高点。随着量子计算机硬件技术和量子算法的快速发展, 人们估计 20 年后, 电子结构计算和反应动力学模拟都可以在通用量子计算机完成。在确保化学和光谱精度的条件下, 计算和模拟的效率可以千倍、万倍甚至亿倍地提升, 许多化学、生物和材料体系的结构和性能, 都可以通过计算模拟准确确定, 而毋需进行实验研究, 理论和计算化学家的梦想将变为现实。

4 参考文献

- [1] DIRAC P A M. Quantum mechanics of many-electron systems [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1929, 123 (792): 714
- [2] HEITLER W, LONDON F. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik[J]. Zeitschrift Für Physik, 1927, 44(6/7): 455
- [3] PAULING L C. The nature of the chemical bond [J]. Journal of the American Chemical Society, 1931, 53(4): 1367
- [4] PAULING L C. The nature of the chemical bond-1992[J]. Journal of Chemical Education, 1992, 69(7): 519
- [5] MULLIKEN R S. Electronic structures of polyatomic molecules and valence: II. general considerations[J].

- Physical Review, 1932, 41(1): 49
- [6] MULLIKEN R S. Self-consistent field atomic and molecular orbitals and their approximations as linear combinations of slater-type orbitals[J]. Reviews of Modern Physics, 1960, 32(2): 232
- [7] BOYS S F, COOK G B, REEVES C M, et al. Automatic fundamental calculations of molecular structure[J]. Nature, 1956, 178(4544): 1207
- [8] EYRING H. The activated complex in chemical reactions[J]. Journal of Chemical Physics, 1935, 3(2): 107
- [9] EYRING H. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions[J]. Chemical Reviews, 1935, 17(1): 65
- [10] 李占柄, 严士健, 刘若庄. 非平衡系统Master方程的稳定性[J]. 物理学报, 1981, 30(4): 448
- [11] 张建成, 刘新厚, 武尉, 等. 芳杂环亲电取代活性的研究[J]. 高等学校化学学报, 1981, 2(1): 122
- [12] 揭草仙, 刘若庄. 氟化氢与乙烯加成反应的ab Initio分子轨道研究[J]. 化学学报, 1982, 40(12): 1094
- [13] 于建国, 刘若庄. 环氧乙烷与胺基离子反应的过渡态的量化研究[J]. 科学通报, 1984, 29(6): 383
- [14] 于建国, 刘若庄. 环氧乙烷与胺基负离子反应过渡态的量子化学研究[J]. 化学学报, 1986, 44(8): 755
- [15] 于建国, 刘若庄. 乙叉至乙炔重排反应途径(内禀反应坐标IRC)的研究: MINDO/3法[J]. 科学通报, 1984, 29(13): 832
- [16] 刘若庄, 于建国. 乙叉到乙炔重排反应的反应途径的理论研究[J]. 物理化学学报, 1985, 1(1): 49
- [17] 金俗谦, 于建国, 刘若庄. 分子间相互作用的研究-价轨道模型势从头算能量分解法[J]. 化学学报, 1983, 41(11): 1067
- [18] LIU R Z, YU J G. Theoretical study of the effect of substituents on electrophilic addition to olefins: ab initio MO approach with energy decomposition [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1983, 23(2): 491
- [19] JIN S Q, LIU R Z. Quantum-chemical study of electrophilic addition reaction of iodine to ethylene [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1984, 25(4): 699
- [20] 刘若庄, 马思渝, 李宗和. CH与H₂分子反应动力学及选态反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 1993, 9(2): 155
- [21] 马思渝, 刘若庄. CH₃ + H₂O → CH₄ + OH的反应途径及动态学理论研究[J]. 中国科学: B辑, 1995, 25(8): 816
- [22] 吴立明, 陈光巨, 黄河河, 等. 芳香族多硝基类化合物电子结构的量子化学研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1995, 31(3): 367
- [23] 马思渝, 刘若庄. CH₃与H₂O反应过程的振动解析[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1996, 32(1): 106
- [24] 曹晓燕, 李宗和, 刘若庄. H₂O(HOD)+Cl→HCl(DCl)+OH(OD)反应动态学的理论研究[J]. 化学学报, 1997, 55(5): 448
- [25] LIU R Z, FENG W L. LCAO-MO treatment for deep levels produced by ion implantation of oxygen in gallium arsenide[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1980, 18(2): 601
- [26] 金俗谦, 冯文林, 刘若庄. 群分解EHMO计算机程序的编制及GaN晶体能谱的计算[J]. 结构化学, 1982, 1(1): 31
- [27] ZHANG H Q, HUANG Y H, LIU R Z. Deformation potential approach to the estimation of the Peierls phase transition temperature[J]. Physica Status Solidi B: Basic Research, 1993, 178(1): 151
- [28] 张红群, 刘若庄. 具有金属性质的螺旋Bucky管稳定性研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1995, 31(1): 119
- [29] HUANG Y H, CHEN G J, LIU R Z. Self-consistent field crystal orbital study on one-dimensional C₆₀ polymer[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1997, 13(2): 186
- [30] 李成, 刘华, 马兴科, 等. 聚螺戊二烯及其衍生物的理论研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1997, 33(3): 399
- [31] HUANG Y H, CHEN G J, LIU R Z. Theoretical study on intermolecular coupling in a one-dimensional C₆₀ polymer[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998, 59(9): 1365
- [32] FUKUI K. Formulation of the reaction coordinate[J]. Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(23): 4161
- [33] MOROKUMA K. Molecular orbital studies of hydrogen bonds: III. C=O···H—O hydrogen bond in H₂CO···H₂O and H₂CO···2H₂O[J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 55(3): 1236
- [34] KITAURA K, MOROKUMA K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1976, 10(2): 325
- [35] 方维海, 刘若庄. 异氰酸(HNCO)自旋禁阻脱羰反应中的旋-轨耦合效应[J]. 中国科学: B辑, 1994, 24(8): 793
- [36] FANG W H, YOU X Z, YIN Z. Theoretical studies on photolysis and pyrolysis of isocyanic acid[J]. Chemical Physics Letters, 1995, 238(4/5/6): 236
- [37] CHEN S L, FANG W H. Insights into mechanistic photodissociation of acetyl chloride by *ab initio* calculations and molecular dynamics simulations[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111(38): 9355
- [38] FANG W H. A CASSCF study on photodissociation of acrolein in the gas phase[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(36): 8376

- [39] CHEN X B, FANG W H, FANG D C. An *ab initio* study toward understanding the mechanistic photochemistry of acetamide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(32): 9689
- [40] FANG W H, LIU R Z, ZHENG X M, et al. Photodissociation of acetic acid in the gas phase: an *ab initio* study[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(24): 8407
- [41] CHEN X B, FANG W H. Norrish I vs II reactions of butanal: a combined CASSCF, DFT and MP2 study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 361(5/6): 473
- [42] DING W J, FANG W H, LIU R Z, et al. Selectivity of the α and β bond fissions for bromoacetyl chloride upon $n \rightarrow \pi^*$ excitation: a combined complete-active-space self-consistent field and multireference configuration interaction study[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(19): 8745
- [43] ZHANG F, DING W J, FANG W H. Combined nonadiabatic transition-state theory and *ab initio* molecular dynamics study on selectivity of the alpha and beta bond fissions in photodissociation of bromoacetyl chloride[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(18): 184305
- [44] WOMACK C C, FANG W H, STRAUS D B, et al. Assessing an impulsive model for rotational energy partitioning to acetyl radicals from the photodissociation of acetyl chloride at 235 nm[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(50): 13005
- [45] FANG W H, PHILLIPS D L. The crucial role of the S1/T2/T1 intersection in the relaxation dynamics of aromatic carbonyl compounds upon $n \rightarrow \pi^*$ excitation[J]. *Chem Phys Chem*, 2002, 3(10): 889
- [46] WANG Y W, HE H Y, FANG W H. An accurate prediction of adiabatic excitation energies to the low-lying electronic states for acetophenone and the related carbonyl compounds[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2003, 634(1/2/3): 281
- [47] HE H Y, FANG W H, PHILLIPS D L. Photochemistry of butyrophenone: combined complete-active-space self-consistent field and density functional theory study of norrish type I and II reactions[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(25): 5386
- [48] CHEN X B, FANG W H. Insights into photodissociation dynamics of benzamide and formanilide from *ab initio* calculations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29): 8976
- [49] FANG W H. *Ab initio* determination of dark structures in radiationless transitions for aromatic carbonyl compounds[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(3): 452
- [50] DING L N, SHEN L, CHEN X B, et al. Solvent effects on photoreactivity of valerophenone: a combined QM and MM study[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(23): 8956
- [51] DING L N, FANG W H. Exploring photoinduced decarboxylation mechanism of o-acetylphenylacetic acid from the combined CASSCF and DFT studies[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75(5): 1630
- [52] PARK S T, FEENSTRA J S, ZEWAİL A H. Ultrafast electron diffraction: excited state structures and chemistries of aromatic carbonyls[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(17): 174707
- [53] HUIX-ROTLANT M, SIRI D, FERRÉ N. Theoretical study of the photochemical generation of triplet acetophenone[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(44): 19293
- [54] CHEN X K, KIM D, BRÉDAS J L. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) path toward efficient electroluminescence in purely organic materials: molecular level insight[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(9): 2215
- [55] FENG W, XU L T, LI X Q, et al. Nonadiabatic molecular dynamics simulation: an approach based on quantum measurement picture[J]. *AIP Advances*, 2014, 4(7): 077131
- [56] XIE B B, LIU L H, CUI G L, et al. *Ab initio* implementation of quantum trajectory mean-field approach and dynamical simulation of the N_2CO photodissociation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(19): 194107
- [57] XIE B B, CUI G L, FANG W H. Multiple-state nonadiabatic dynamics simulation of photoisomerization of acetylacetone with the direct *ab initio* QTMF approach[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2017, 13(6): 2717
- [58] GAO L H, XIE B B, FANG W H. Theories and applications of mixed quantum-classical non-adiabatic dynamics[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2018, 31(1): 12
- [59] SHEN L, TANG D D, XIE B B, et al. Quantum trajectory mean-field method for nonadiabatic dynamics in photochemistry[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(34): 7337
- [60] SHEN L, XIE B B, LI Z W, et al. Role of multistate intersections in photochemistry[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(20): 8490

- [61] XIE B B, FANG W H. Combined quantum trajectory mean-field and molecular mechanical (QTMF/MM) nonadiabatic dynamics simulations on the photoinduced ring-opening reaction of 2(5H)-thiophenone[J]. *Chem Photo-Chem*, 2019, 3(9): 897
- [62] XIE B B, LIU B L, TANG X F, et al. Nonadiabatic dynamics simulation of photoinduced ring-opening reaction of 2(5H)-thiophenone with internal conversion and intersystem crossing[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(16): 9867

Electronic structure calculations and dynamics simulations in chemical reactions: quantum chemistry at Beijing Normal University

FANG Yeguang DING Wanjian FANG Weihai

(Key Laboratory of Theoretical and Computational Photochemistry, Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing , China)

Abstract This review is for the occasion of 120th anniversary of Beijing Normal University (BNU) and 110th anniversary of the school of chemistry at BNU. We outline the major works done by the BNU group of quantum chemistry, specifically in the field of theoretical and computational chemistry. Chemical bond theory and self-consistent field molecular orbitals are reviewed, with emphasis on pathways of thermochemical reactions, energy decomposition scheme, as well as ab initio molecular orbital calculations with pseudo-potential approximation. Multi-state intersections and related nonadiabatic effects, key issues in theoretical and computational photochemistry are described, with photo-dissociation of carbonyl compound as an example. We speculate on the future of quantum chemistry in the age of quantum computers.

Keywords electronic structure calculation; non-adiabatic dynamics; mechanism of chemical reactions

【责任编辑:武 佳】