[Recommendation]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201805311

www.whxb.pku.edu.cn

分子激发态非绝热动力学的理论模拟

杨金龙

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

Theoretical Simulation of Nonadiabatic Dynamics on Molecular Excited States

YANG Jinlong

School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China.

Email: jlyang@ustc.edu.cn

轨线面跳跃方法及适用范围

光诱导反应过程是今天物理化学研究的中心问题之一。光吸收导致分子跃迁到电子激发态, 发生一系列复杂的光诱导反应, 如荧光、磷光、电子和能量转移、光化学反应等。当分子体系处于激发态上时, 伴随着原子核的运动, 不同电子态之间可能会出现势能面交叉。在交叉区域体系会从一个电子态“跳跃”到另外一个电子态, 发生非绝热跃迁^{1,2}。该过程广泛的存在于自然界中。从简单的有机小分子, 到复杂的生物和材料体系, 其光诱导反应都存在非绝热过程³⁻⁵。生物体系(DNA 和蛋白质)的光稳定性、一些功能蛋白体系(视觉神经蛋白、生物钟功能蛋白)的光反应、有机链状共轭分子的光异构化、萤火虫的发光机制、过渡金属络合

物的光反应、催化过程中氧气在过渡金属表面的活化、光合作用中激发态能量转移、光伏材料和光催化中的激子动力学等, 都与非绝热动力学有关。因此, 非绝热动力学是激发态研究的重点, 也是整个光化学和光物理研究的重点。

非绝热过程涉及电子-原子核之间的耦合运动, 意味着量子化学基本假设之一玻恩-奥本海默近似(BO 近似)被打破, 需要发展适当的理论化学方法来处理这类问题。近年来, Tully 发展的最少面跳跃方法获得了广泛关注⁶。该方法本质是一种混合量子-经典动力学方法。其中, 核的运动用经典轨线在当前所处的势能面上的演化进行描述, 电子运动用含时的薛定谔方程描述, 非绝热跃

迁由轨线在不同势能面间的跳跃描述, 其跳跃几率和电子演化有关。该方法不仅在数学处理上相对简单, 还可以给出激发态寿命、反应通道等重要信息。特别通过将其与电子结构计算结合, 建立面跳跃直接动力学模拟方法, 可以在全原子水平上, 处理实际分子体系的非绝热动力学⁷。鉴于此研究领域的重要性, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所兰峥岗等人对于基于直接动力学的最少面跳跃理论方法和其在实际分子体系的应用进行了综述。

该工作已在**物理化学学报**上在线发表 (doi: 10.3866/PKU.WHXB201801042)⁸。该综述主要讨论了利用最少面跳跃直接动力学方法研究非绝热动力学的进展。文章首先梳理了动力学的基本理论, 特别关注将最少面跳跃方法和直接动力学结合的数值实现细节, 然后讨论将该方法用于研究实际分子体系的一些例子, 并对其发展进行展望。该工作对于梳理该研究领域近年的发展历程和理解今后可能的研究方向具有重要的启发意义。

References

- (1) Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*. World Scientific: Singapore, 2004.
- (2) Domcke, W.; Yarkony, D. R.; Köppel, H. *Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment*. World Scientific: Singapore, 2011.
- (3) Levine, B. G.; Martínez, T. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 613. doi: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104612
- (4) Crespo-Hernández, C. E.; Cohen, B.; Hare, P. M.; Kohler, B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1977. doi: 10.1021/cr0206770
- (5) Chergui, M. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 801. doi:10.1021/ar500358q
- (6) Tully, J. C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1061. doi: 10.1063/1.459170
- (7) Barbatti, M. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 620. doi: 10.1002/wcms.64
- (8) Peng, J. W.; Xie, Y.; Hu, D. P.; Du, L. K.; Lan, Z. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, *35* (1), 28. [彭佳伟, 谢宇, 胡德平, 杜利凯, 兰峥岗. *物理化学学报*, **2019**, *35* (1), 28.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201801042