

编者按 2009 年迎来了《化学进展》创刊 20 周年。在历史的长河中,20 年仅仅是短暂的一瞬间,但就在这短短的 20 年里,《化学进展》从不定期出版的内部刊物发展成为在我国化学界有较大影响的学术评论性期刊。为了庆祝期刊创办 20 周年,我们围绕“化学家能为科学发展和社会进步作些什么?”的主题,从以下几个方面组织化学各相关领域的专家结合他们的研究工作撰写了综述评论性文章,并将其汇集出版纪念专辑:(1) 化学的学科内涵和自身发展方向;(2) 能源——化学家的能力与责任;(3) 改善人类的生存环境——化学家能作些什么?(已出版环境化学专辑,2009 年第 2/3 期);(4) 化学在生命科学中的角色;(5) 化学与材料科学。与此同时,在组织本专辑的基础上,本刊主编王夔院士还申请了主题为“国家战略需求中的化学问题”的第 357 次香山科学会议(参见 <http://159.226.97.16>)。希望本专辑的出版和香山会议的召开能够引起化学界同行的关注,围绕上述主题提出更多更好的见解和观点。

理论化学研究进展以及在可持续发展中的应用^{*}

帅志刚^{1,2,*}

(1. 清华大学化学系 北京 100084; 2. 中国科学院化学研究所有机固体重点实验室 北京 100190)

摘 要 本文先简要介绍近几年国内在理论化学领域所取得的若干重要进展,包括在相对论量子化学、多参考态电子相关方法、气相分子反应动力学、激发态结构与动态过程、光化学反应过程的理论计算、大分子体系线性标度理论、从头算价键理论、新的密度泛函理论、固体表面催化过程、功能材料理论等领域所取得的成就。然后,本文介绍了理论化学及其交叉学科在有机功能材料,特别是在预测有机太阳能电池能量转换效率与理论设计方面的应用,这与社会的可持续发展密切相关。

关键词 理论化学 化学反应动力学 统计力学 交叉学科

中图分类号: O64; O643 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2009)11-2259-12

Theoretical Chemistry and Its Application to Sustainable Development

Shuai Zhigang^{1,2,*}

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract We first give a brief summary on the progress of theoretical chemistry in China, including advances in relativistic quantum chemistry, multi-references electronic structure theory, gas-phase molecular reaction quantum dynamics, excited state structure and its dynamic processes, computational photo-chemistry, linear scaling electronic structure theory, *ab initio* valence bond theory, new and more accurate density functionals for various interactions, surface catalytic reaction theory, and in theoretical studies for functional materials, etc. We then present an example of

收稿: 2009 年 4 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 20833004) 和国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (No. 2006CB806200, 2006CB932100, 2009CB623600) 资助

* *Corresponding author e-mail: zgshuai@iccas.ac.cn

application of theoretical chemistry to the prediction of power conversion efficiency of the solar cells, an issue closely related to the sustainable developments.

Key words theoretical chemistry; chemical reaction quantum dynamics; statistical dynamics; interdisciplinary

Contents

- 1 Introduction
- 2 Progress in theoretical chemistry
- 3 Theoretical chemistry interdisciplinary in application of organic functional materials
- 4 Conclusion

1 引言

化学作为自然科学的基础学科之一,有其自己的理论体系。现代化学的理论是基于量子力学和统计力学建立的。近年来国际上在理论和计算技术两方面都取得了重要进展,使得理论与计算化学在化学学科发展中发挥越来越大的作用。通过理论计算与模拟,可以获得化学问题的微观至宏观诸层次的静态与动态信息,使越来越多的实验现象和数据通过计算手段而重现,从而被正确地解释,并可以起到预测和指导作用。理论与计算化学的主要目标是发展化学学科的理论方法、提出新的概念并解释和预测新的实验现象以及应用于解决生命科学、材料科学、能源科学、环境科学等领域的科学问题。目前的理论化学还处于发展阶段,要解决复杂的实际问题还有相当的距离。

2008年8月8日, *Science* 封面以“Challenges in Theoretical Chemistry”为标题,出版了理论化学专辑。首先,该专辑以 News 的形式告诉大家,蛋白质折叠问题已经得到解决,保守点的话可以说部分解决了(sort of)。通过计算化学,目前已经可以很好地理解折叠过程,Wolynes、Dill 和 Bryngelson 所提出的“漏斗模型”(funnel)很合理地解释了折叠机理^[1]。科学的重大进展往往体现在一件事情的重大突破上,并造成新闻效应,但是蛋白质折叠问题的解决却没有出现某一件轰动事情,而是 20 多年来不断进展的累积。特别是近年来,计算技术和网络技术飞速发展,国际上已经建立了两个自愿者计算网络,即通过网络利用大众平时闲置的机时开展蛋白质结构计算,目前已经有近百万散户自愿参加该计划,充裕的计算机时加上合理的理论模型,使得蛋白质折叠问题在不知不觉中让许多科学家认为已经不是问题了。该专辑重点介绍了 6 个未解决、影响面较广且实用

性强的理论化学问题,即密度泛函理论的新泛函形式、材料性能的第一性计算模拟、原子作用势(力场)、分子自组装模拟与粗粒化、表面散射以及气相分子反应动力学。现进行如下分述。

(1) 密度泛函理论取得了重大成就,实际上,目前合成实验化学家大都会先计算一下目标分子的结构,计算简单的分子电子结构已经不是理论计算化学工作者的任务了。但是在预测化学反应势垒、分子间弱相互作用、激发能隙、非线性响应等方面仍然存在较大误差,美国杜克大学杨伟涛教授将这些问题都归结到 DFT 的电子扩展性和静态关联问题,分别表现为近似泛函在描述分数电荷和分数自旋时,给出与精确解显著的差异。这为进一步改善泛函形式给出了具体的判据^[2]。

(2) 普林斯顿大学 Carter 教授综述了各种量子力学方法描述材料性能的优缺点与挑战^[3]。根据实验给出初始的大致结构(化学成分、对称性、配位等),量子力学就能计算出材料的性能,包括催化性能、抗腐蚀、抗热、磁性、光电、力学等,尽管描述每种性质的方法和近似式不同。她指出,当前理论化学在材料模拟中的挑战来自对分子材料、软物质材料、非定型和非均相材料模拟。此外,虽然 DFT 在描述材料基态性质方面已经很成功,但对于激发态性质以及多功能综合性质仍然存在重要挑战。

(3) 分子间的相互作用势对于动力学或蒙特卡罗模拟分子材料、自组装膜、生物体系等的大规模结构起到关键作用^[4]。对于小分子体系,如 20—30 个原子体系,可以采用拟合第一性原理来得到作用势,分子间的色散力可以通过耦合 Kohn-Sham 微扰法计算分子极化率,从而第一性地确定分子间的相互作用势。2007 年的一个重要进展就是通过该方法在盲测比赛(blind test)时,剑桥大学 Tony Stone 教授从第一性构造力场,准确地预测了 1,3-dibromo-2-chloro-5-fluorobenzene 的晶体结构。重要挑战是分子的柔性和力场的可转移性。分子柔性使得作用势作为原子间距离的函数难以做到统一,如果用泰勒展开或其他形式展开,则所需拟合的参数急剧增加。目前的力场还大量地依赖于原子类型,如根据配位、取代基等简单的碳原子就有十几种类型。增加类型毫无疑问能提高精度,但却受限于有限的实验数据。

这些都是对基于原子相互作用势的分子动力学模拟的挑战。

(4) 尽管目前计算技术在发展,几千个 CPU、百万亿次的计算规模已经得到应用,但对于大体系,如 100 万个原子以上体系的轨迹模拟时间通常还是不能超过 100ns,而超分子自组装的结构相变需要上亿个原子在微秒至毫秒尺度转变,假如还是应用原子模型,在可预见的将来是不可能做到的。因此,要研究分子自组装过程,多尺度模拟是必要的,首先从 QM 到 MM,然后从原子作用势到粗粒化(coarse grain),特别需要发展各个尺度间的有效衔接^[5],CG-MD 的目标就是在毫秒量级上模拟微米尺度体系的动力学演化。

(5) 荷兰莱登大学的 Kroes 教授阐述了表面散射问题,如分子在金属表面的化学动力学是理解催化过程的核心。分子在固体表面的非弹性散射可以通过内部振动来积累或耗散碰撞能量,发生键断裂、表面吸附与分子碎片的形成等^[6]。2007 年诺贝尔化学奖授予了 Gerhard Ertl 教授,奖励他揭示了 Haber-Bosch 表面催化过程的机理,这是大规模合成氨、解决肥料问题关键的基础研究。理论上的重要挑战在于当分子在表面碰撞时,通过振动与低激发态的势能面发生交叉时的化学反应,分子与表面的非弹性能量交换,而目前别说是电子激发态,即使电子基态,要在化学精度上(1kcal/mol)预测能量都还存在挑战。

(6) 牛津大学 Clary 教授阐述了化学反应的量子动力学理论进展^[7],指出挑战来自于发展更加有效地处理更多自由度以及非绝热过程的动力学理论,研究进展主要是介绍了大连化物所杨学明和张东辉在气相小分子化学反应过程研究的合作。中国科学家在该领域取得了国际领先的成就。

在国际学术界,中国理论化学工作者在近几年取得了若干令人瞩目的进展,如:帅志刚在理论描述与预测有机功能材料性能方面的工作,包括发光效率、载流子迁移率、非线性吸收截面等,发展了若干新的计算方法,于 2008 年当选为国际量子分子科学研究院院士和英国皇家化学会 Fellow;刘文剑在相对论量子化学和 BDF(Beijing Density Functional)程序的开发方面做出了突出贡献,获得德国洪堡基金会 Bessel 研究奖、2006 年度国际量子分子科学研究院的年度奖和 2006 年度亚太地区理论与计算化学家协会 Pople 奖;黎书华在发展多参考电子结构理论和分子体系的线性标度方法方面取得重要进

展,获得 2008 年度亚太理论与计算化学家协会 Pople 奖。一批科学家在国际理论化学界的两个重要系列国际大会,即国际量子化学大会和世界理论化学家大会做了大会报告和邀请报告。本文第二节,将简要介绍国内近几年理论化学的若干进展,更为详细的内容请参考帅志刚、邵久书等编著的《理论化学原理与应用》^[8]。第三节,将介绍本课题组近期在应用理论化学交叉学科描述有机功能材料的性能,重点内容是用多尺度方法模拟有机太阳能电池能量转换效率的进展,有效利用太阳能是可持续发展的重要途径。

2 理论计算化学进展

现代理论化学的基础是量子力学和统计力学,因此,也经常被称为量子化学。也有许多人将电子结构理论部分称为量子化学,以区分随后发展起来的动力学理论。实际上,无论是电子结构理论还是化学动力学理论,其出发点都是量子力学的薛定谔方程或狄拉克方程。电子结构理论将原子核看成经典粒子,因此其坐标只是经典数;分子(动)力学则应用经典力学处理原子核的运动方程,不考虑电子的量子坐标,电子提供一个势场;动力学理论则处理原子核的量子化运动方程,即处理含时薛定谔方程,在非绝热动力学过程中还将考虑电子态的变化。

2.1 电子结构理论方法

电子结构理论是现代理论化学的基础。对多电子体系精确计算的计算量随电子数目成指数增长,原则上是不可求解的问题。近 80 年发展起来的自洽场方法(Hartree-Fock 从头计算)对多电子相互作用体系做了平均场近似,计算量随体系大小呈 N^4 增长,得到广泛应用,但仍然局限于 100 个重原子左右的中等分子。如果要在平均场的基础上再考虑电子关联效应,则计算量将呈 N^{5-8} 的关系增长,可处理的分子一般都小于 20 个重原子,虽然计算结果比平均场可靠,但是难以得到实际应用。因此,其重要挑战是大力降低计算量随尺度增长的幂次,达到线性标度。近 40 年来发展的密度泛函理论(DFT)取得了重要进展,原则上 DFT 可以给出多电子系统的精确解,但由于交换关联泛函的半经验性,所得到的结果还做不到第一性,但已经远远好于 Hartree-Fock 自洽场,并且计算量还略小些,因此得到了广泛的应用。

对于重原子,电子数目多,相对论效应和关联效应显著、多重态混合、化学键复杂,计算量极大,计算

方法一直没有取得实质性进展。刘文剑小组巧妙地采用“用原子(分子片)合成分子”这一思想,大大简化分子的相对论计算,使得四分量与二分量相对论方法无论在简洁性、计算精度还是计算效率方面达到完全一致,彻底结束了长期以来人们关于四分量、二分量相对论方法到底孰优孰劣的争论^[9,10]。提出了精确二分量哈密顿(X2C, exact two-component Hamiltonians)的概念,所发展的 SESC (symmetrized elimination of the small component) 精确二分量方法^[11,12]比文献中的近似相对论方法还要简单,而且是联系狄拉克方程和薛定谔方程的“无缝桥梁”。发展了国际上第一个可以用于重元素体系激发态及电子多重态精细结构计算的完全相对论含时密度泛函理论和方法,首次提出了非共线(non-collinear)交换相关核的概念^[13]。后来发现,这一概念是发展相对论密度泛函线性响应理论的关键,据此提出了绝热近似下含时密度泛函理论的统一形式^[14]和高精度近似形式^[15],即同时适用于四分量、二分量、单分量相对论以及非相对论含时密度泛函方法。这些工作是国际上相对论量子化学领域近年来最重要的进展。特别要指出的是,刘文剑等自主建立了一套量子化学程序包 BDF (Beijing Density Functional),除了包括一般程序包的功能外,这些最新取得的相对论量子化学进展也都包含进去了。

核磁共振(NMR)技术是测定分子电子结构和几何结构的最重要工具之一,在化学、材料、生命科学等领域得到广泛应用。化学位移(相对屏蔽常数)是 NMR 谱中最重要的参数之一,它反映的是波函数在原子核附近的行为,因此是内禀相对论的。为了处理这个难题,人们在过去 20 多年中付出了极大的努力,相继发展了一些近似而且非常复杂的准相对论方法,但既简单又精确的完全相对论方法却没有得到发展。这与计算电性质的完全相对论方法早已相当成熟形成鲜明的对比。原因是,用 Dirac 方程描述 NMR 屏蔽常数(张量)时只有顺磁项(paramagnetism),而“缺少”了非常容易计算的抗磁项(diamagnetism),导致“Dirac 原子完全顺磁而 Schrödinger 原子完全抗磁”的奇异现象。自 1962 年 Sternheim 提出“抗磁近似”以来,许多杰出科学家曾尝试解决这一问题而没有成功。所谓的“抗磁近似”不仅精度很差,而且导致概念上的困难:“抗磁近似”认为抗磁项源于 Dirac 方程的负能态,但非相对论理论从不涉及负能态!也就是说,按照这种观点,相对论与非相对论需要用不同的机理来解释抗磁项。刘

文剑等最近提出了三种精确计算方案(ODA: orbital decomposition approach; EFUT: external field-dependent unitary transformation at operator level; FFUTm: full field-dependent unitary transformation at matrix level)及其统一理论形式^[16-18],从根本上解决了这一困扰人们长达 45 年之久的难题。他们有效地考虑磁平衡条件并巧妙地消除算符奇异性,非常自然地得到了抗磁项。计算表明,用常规有限基组即可得到近乎收敛的结果,从而大大降低了计算量。这些方法可以很容易地推广到其他磁性物质(如 NMR 光谱中的间接自旋-自旋耦合张量 J、EPR/ESR 光谱中的 Zeeman 张量 g、超精细结构张量 A、磁化率张量等),使得对磁性物质的相对论计算变得与电性质同样容易。这是刘文剑小组近年来取得的又一项重要突破,基本解决了磁性物质的相对论计算问题。

在电子相关方法如 MP2 和 CC 的线性标度化理论发展方面,国际和国内的主要进展是基于局域分子轨道或原子轨道的方法得到了进一步的完善^[19,20]。以前发展的局域相关方法虽然实现了计算量的线性标度化,但需要的内存和存储量也随体系增大而线性增长。黎书华等提出的局域相关方法则克服了内存和存储量需要线性增长的计算瓶颈,真正实现了含几百个原子体系的 MP2 或 CC 单点能量计算。他们还根据分子片的能量在同系化合物中的可迁移性,提出了一种基于分子片的基态能量的简便计算方法^[21,22],该方法将大分子体系的基态能量计算简化为对一系列子体系的能量计算,可适应于多种从头算方法。经过马晶和黎书华的发展,基于能量的分子片方法现在既能研究电中性体系,也能研究带电荷体系^[23,24]。该方法已能在从头算水平上对大分子体系进行单点能量、结构优化、红外和拉曼振动光谱^[25],及分子性质等多种计算,在普通的计算机集群上就可实现含几千个原子体系的高精度量子化学计算,大大拓宽了计算量子化学的研究范围。这方面的工作引起了国际同行的关注,黎书华等在英国皇家化学会年度化学进展上撰写了这方面的综述^[26]。

对处于平衡结构的分子,基于 Hartree-Fock 自洽场之上的从头算电子相关方法和密度泛函理论(DFT)已取得相当成功,但对于一些反应中间体和过渡态结构,则两类方法的精度都还不能令人满意。这是因为这些中间体或过渡态结构在平均场近似下将出现一些能量近简并的轨道,从而使体系的电子结构呈现明显的多参考态特征。发展能定量描

述多参考态特征的电子结构方法是当前从头算量子化学方法的核心课题。这方面的工作, 尽管已经研究多年, 但理论方法一直没有取得重大进展。对小分子体系, 多参考微扰理论(如 CASPT2)和多参考组态相互作用(MR-CISD)虽被广泛使用, 然而它们的精度仍有待提高。在发展多参考电子相关方法方面, 黎书华等发展了基于 CASSCF 波函数的块相关耦合簇方法(CAS-BCCC)^[27, 28]。通过引入“块电子态”作为波函数的构造单元, 块相关耦合簇方法既能处理非简并电子态, 也能处理简并电子态。该方法已被用于研究单键和多重键解离势能面、自由基的单-叁态能隙、异构化反应能垒^[29], 及低激发态计算^[30]。计算表明该方法具有比常用的 CASPT2 和 MR-CISD 更高的精度, 因而是一种有前途的多参考电子相关方法。文振翼等长期坚持发展多参考组态相互作用的计算程序, 充分应用了酉群和置换群的对称性来提高计算效率, 并改进了前人的外收缩组态算法, 研发了一套具有自主知识产权的高效率、高精度量子化学程序包: Xi 'arr-CI^[31]。

价键理论是量子化学的源头, 化学键更是化学的核心, 概念清晰。基于原子轨道的价键理论方法是与分子轨道理论并行的电子结构理论, 构成化学的核心概念, 特别是不用平均场, 从而原则上可以准确处理电子相关。然而由于采用非正交原子轨道产生的计算困难, 价键理论方法的发展与应用远落后于分子轨道理论。由于在计算实际体系所受到的限制, 量子化学被分子轨道理论以及后来居上的密度泛函理论占领了。近年来随着计算机技术的快速发展, 吴玮等致力于从头计算价键理论的研究, 发展了一系列适用于不同研究目标的价键理论新计算方法, 包括直接的 VBSCF 计算方法^[32], 精确计算的 VBCI 方法和 VBPT2 方法^[33], 以及可极化连续介质模型的 VBPCM 方法和 VBSM 方法^[34]等。直接的 VBSCF 计算方法将 VBSCF 方法的计算量降到与 Hartree-Fock 方法相当, 极大地提高了价键理论方法的计算效率和应用范围, VBCI 和 VBPT2 方法的计算精度达到了分子轨道理论的 CCSD 和 CASPT2 方法的水平。研发的价键程序——XMVB(厦门价键)^[35]已成为国际上最好的价键计算程序之一。在国际上包括许多著名理论化学家在内的 30 多个小组使用 XMVB 程序, 开展多种课题的研究。特别要指出的是, 吴玮等应用 XMVB, 阐述了一种新型化学键——电荷移动(charge shift, CS)键的微观本质。CS 键是由共价键与离子键之间的共振作用获得, 这种新的

双电子键已被人们认可^[36]。这些研究进展是国际价键理论领域几十年以来的重要突破, 为 20 年来国际价键理论研究的复苏做出了重要贡献, 使得价键理论朝着定量化、实用化方向迈进了一大步。

电子结构理论在近十几年来已经被密度泛函理论所统治。密度泛函理论方法已成为处理复杂体系电子结构的基于第一性原理的、最重要的研究手段, 在物理、化学以及材料、能源、环境和药物与生命等学科和领域广泛应用。虽然 DFT 理论上可以处理任何多电子体系, 但其精确的泛函形式迄今未知, 所以寻找越来越逼近精确泛函的近似泛函是 DFT 研究的中心任务之一。目前 DFT 理论已取得了长足的进步, 以 B3LYP 为代表的 DFT 方法对于小体系共价键的描述可以逼近化学精度, 解决了大量的化学问题。但是 B3LYP 的误差随体系增大而增大, 不能很好地描述(低估)氢键和范德华力, 严重限制了其应用范围。对于长程以 Gauss 形式衰减的密度, 徐昕等推导了其交换能密度的精确表达式。在此基础上, 他们发展了一个扩展的密度泛函(X3LYP)^[37, 38]。新泛函不但可以显著地改进 B3LYP 泛函对于氢键和范德华力的描述, 而且进一步提高了在生成热、电离能、电子亲和能等方面的计算精度。目前 X3LYP 已在 Gaussian03, Jaguar, ADF, Crystal 03 以及 NWChem, Gamess, MondoSCF, CPMD 等国际通用软件中程序化, 供同行使用。他们进一步构造了遗传算法的神经网络, 提出 X1 方法。X1 极大程度上消除了现有密度泛函对于体系尺寸的依赖性, 并基本达到基于从头算的 G2, G3 理论的计算精度^[39, 40]。最近, 他们又提出了新一代的高精度普适泛函 XYG3, 其特点是不但包括占据轨道信息, 而且包括非占据轨道信息, 在绝热近似的框架下, 提出了交换和关联双杂化。新泛函克服了目前通用泛函在共价分子生成热、反应能垒和弱相互作用等各个方面的缺陷, 取得了可以和高等级从头算相媲美的结果, 是目前国际上最准确和最普适的泛函。新泛函将显著地拓宽目前 DFT 的应用领域, 并显著地提高其计算精度^[41]。该系列工作拓宽了密度泛函的应用范围, 引起国内外同行的关注。

杨金龙等提出了一系列基于密度泛函理论电子结构计算的线性标度算法。通常的线性标度都只针对自旋限制体系, 这就限制了线性标度算法在单分子磁体、自旋输运体系等方面的应用。他们新发展的方法将线性标度算法扩展到自旋极化体系^[42], 扩大了其应用范围。另外, 传统的线性标度算法只能

给出总能量,这样,通过计算所获得的化学直观很少。化学中一个重要的概念是前线轨道,新的线性标度算法可以直接计算前线轨道^[43],有利于加深对研究体系的理解。另外,新方法还可以线性标度地计算 Wannier 函数^[44]。最后,线性标度算法还被扩展到外加电场体系。周期性边界条件下的外电场体系很难处理,通过利用密度矩阵的一些有用性质所发展的线性标度方法可以计算这类体系的电子结构^[45]。

2.2 化学反应动力学与统计力学

化学反应中的共振态是短暂束缚于反应过渡区附近的量子态。由于共振态对所描述的化学反应势能面异常敏感,它提供了一种从实验上直接探测反应势能面的手段,而它的研究也就成为动力学领域的一个重要课题,也是世界公认的难题。张东辉等针对氟加氢分子的三原子反应的共振现象,得到了与实验高度一致的结果,其成果与杨学明合作在 *Science* 发表,并得到高度评价^[46];对于四原子化学反应过程,首次给出了准确的态-态微分截面,表明气相反应的问题已经基本得到解决^[47]。张东辉和徐昕发展应用理论化学动力学方法,与杨学明的实验紧密结合,对 $F + H_2$ 反应体系中 $HF(v=3)$ 前向散射的机理进行了详细研究,发现 $HF(v=3)$ 前向散射并不是由于这一体系的反应共振态所引起的,而是由于反应体系通过离心势垒时放慢通过所造成的^[48],与李远哲等早先的推测大不相同。他们进一步又合作开展了对 $F + HD$ 反应的高精度实验和理论的研究。杨学明利用自行研制的交叉分子束-氢原子里德堡态标识探测的新装置,首次在不同碰撞能量下获得了 $F + HD \rightarrow HF + D$ 反应全量子态分辨的反应微分截面,并在实验中观测到在 0.3kcal/mol 的反应能量范围内,该反应的微分截面发生了剧烈的变化。该实验达到了前所未有的光谱精度(几个 cm^{-1}),为高精度的理论研究提供了难得的实验数据。动力学理论研究表明,由张东辉和南京大学谢代前合作构造的势能面能精确地描述 $F + H_2$ 反应中共振态的动力学现象,但对 $F + HD$ 反应中共振态的描述不够理想。为此,张东辉和徐昕等合作重新构建了该反应的一个高精度的势能面,并在该势能面上获得了同时与 $F + H_2$ 和 $F + HD$ 实验高度吻合的理论结果,从而首次实现了通过反应动力学实验直接以前所未有的光谱精度探测化学反应势能面的目标。这项成果发表在 *PNAS* 上,并被选为该期的封面文章^[49]。

如何观测无辐射跃迁涉及的“暗结构”(dark structure)一直是困扰实验化学家的难题。方维海等采用 CASSCF 方法,系统研究了芳香族羰基化合物的激发态结构和反应特性^[50]。对所有研究的芳香族羰基化合物,都得到三个势能面的极小能量交叉点,且这些交叉点具有类似的几何和电子结构。研究发现三个势能面交叉是芳香族羰基化合物的共同特性。这一发现很好地解释了为什么芳香族化合物羰基的性质明显不同于脂肪族羰基化合物,即芳香族羰基化合物激发态的寿命短、磷光强、光诱导的反应总是沿最低三态途径进行。值得指出的是方维海等从理论上准确预示了芳香族羰基化合物 T_2 “暗态”的结构信息,随后被 Zewail 等用超快电子衍射实验测量证实。正是由于这方面的工作,2008 年方维海应邀为刊物 *Acc. Chem. Res.* 撰写“暗态”结构从头计算研究综述论文^[51]。方维海等发展了激发态直接从头算动力学方法,在经典动力学理论的基础上,利用从头计算激发态能量、能量梯度和力常数矩阵,发展了 Hessian 基础上的二级近似积分方法^[52]。该方法能描述光激发后分子体系激发态的初始振动弛豫动力学,发现了乙酸波长依赖和构型记忆的光解离特性^[53],使光化学反应过程的定量化研究向前迈进了一步。

密度泛函理论在预言分子基态特性方面是非常成功的。在含时的多体理论框架下它已经被发展起来用于研究分子的激发态能级和性质。但是如何将其用于描述复杂的大分子的动态物理特性,解释经常发生于共轭分子中强的电子-核的耦合效应、描述电子重排等超快的电子动力学过程及描述光诱导的分子间电荷转移等方面还需要大量的工作和探索。梁万珍和赵仪等应用含时密度泛函理论结合相关函数方法,建立了一套能处理谐振子和非谐振子模型的计算模型及程序,并用其研究了柔性的有机高聚物的吸收和发射谱,以及激子的分布区域和激发态动力学等^[54]。同时在 TDDFT 框架下,发展了快速的传播子方法去求解含时的 Kohn-Sham 方程^[55],所发展的 TDDFT 不仅能够计算吸收光谱,也能用于研究强场作用下的复杂分子体系的性质,模拟电子的超快动力学过程等。新的方法应用于研究强场作用下的几种不同碳团簇的高阶谐波产生机理、谐波波谱与分子尺度、几何构形及激光偏振方向间的关系等^[56]。

近年来超短激光脉冲取得了重大突破,其突出的标志是阿秒 (10^{-18} s) 脉冲激光的产生、测量和应

用,标志着人们已从对原子、分子瞬态动力学的研究深入到对原子内部电子瞬态动力学行为的认识。描述电子在激光场运动的阿秒动力学理论在最近两年也取得了一些进展,但还没有一个成熟的理论为大家公认。韩克利等发展了一种可用于描述电子和原子核波包运动的、阿秒分辨的精确量子力学方法,并采用此法首次计算了在强激光场下,电离电子与离子(D_2^+)再碰撞几率,与实验结果符合^[57]。此前,他们成功地把含时波包方法用于处理含有多个电子态非绝热化学过程^[58]。与非含时方法相比较,含时方法物理概念简单明了、物理图像清晰,既具有经典的直观性又具有量子力学的准确性,而且计算量小,易于推广到较大的反应体系。他们应邀将该方法用于研究含有多个势能面的非绝热反应动力学、非绝热光解动力学,以及非绝热传能动力学等方面的进展,并撰写了综述^[59],最近他们又将这种精确的非绝热量子动力学方法推广到四原子反应体系^[60]。

化学反应与催化过程历来就是化学的核心问题之一。尤其近年来,理论化学研究在固体表面催化化学反应上取得了长足进展。这体现在理论研究领域已经不局限在单晶金属表面,而是拓展到氧化物以及金属/氧化物负载型复杂催化体系,同时在理论计算方法上也有新的发展^[61-65]。一方面,在计算方法上,刘智攀等^[64]提出了一个结合 Quasi-Newton Broyden 方法与限制性约束条件的快速过渡态寻找方法,该算法可以很好地结合纯密度泛函理论计算,使得寻找过渡态的效率可以与寻找初始或终态相接近。这使得目前研究复杂催化网络已成为可能。如刘智攀等^[63]研究了在 Pt 基表面的乙醇燃料电池选择性问题,预测了 Pt{100} 开放表面较之密堆积的 Pt{111} 和阶梯表面 Pt{211} 具有更好的表面催化性能,即能完全氧化乙醇而不产生乙醛和乙酸等副产物。另外一方面,理论化学研究化学反应已经不简单局限于关注反应的微观机理,而是更注重与实验研究的比较与进一步的预测,如考察反应的动力学行为。这就要求量化计算与不同层次上的理论方法紧密结合,如热力学、宏观动力学和统计力学。刘智攀等^[65]结合巨正则蒙特卡罗方法与密度泛函理论,系统地研究了费-托合成过程中长碳链与甲烷生成的选择性问题,很好地解释了为什么 Ru 是比 Rh 更好的费-托合成催化剂。低碳烷烃(低烷)是天然气的主要成分,其资源丰富、价格低廉,但由于 C—H 键的相对惰性,且活化过程中的选择性难以控制,目前以低烷为原料气的工业过程还为数不多。因此,如

何设计新的催化过程实现烷烃的选择氧化是催化乃至整个化学领域的一个重要挑战,甚至被誉为化学研究中的“圣杯”。以氧化物特别是高价过渡金属端氧($M=O$)化合物为媒介的烷烃选择氧化反应是非常活跃的一个领域,无论在均相反应、多相催化和生物酶催化中都发挥着举足轻重的作用,引起了实验和理论上的极大兴趣,但其微观反应机理目前尚不清楚。徐昕与万惠霖合作,采用理论化学方法,系统地研究了 C—H 键在端氧上的活化和转化,以氧化物小簇模拟负载的氧化物催化剂,研究了甲烷和丙烷的选择氧化反应,和相关实验进行对比,提供了丰富的机理信息,提出 H 提取自由基路径可能是广为存在的机理^[66,67]。

侯中怀等利用非平衡统计力学方法研究了介观化学反应体系的动力学行为和热力学性质。在介观尺度下,化学反应可以用随机过程来描述,内涨落是其内禀属性。他们理论研究了纳米表面催化和细胞钙信号传导等体系的非线性动力学,发现内涨落可以诱导产生化学振荡,其信噪比随着体系尺度变化出现极大值,表现出多种统计动力学尺度效应^[68-70];他们建立了描述介观化学振荡体系的普适性随机范式方程,成功解释了最佳尺度效应的机理^[71,72]。最近他们将小体系非平衡热力学的最新进展推广到介观化学体系中,发展了介观化学振荡体系的涨落定理,并发现在动力学分岔点前后,随机熵产生和体系尺度的标度关系发生突变,揭示了介观非平衡相变和随机热力学性质之间的关联^[73]。

3 理论化学交叉学科在有机功能材料中的应用

在上一节本文就作者的研究兴趣和知识面介绍了国内几个研究组所取得的若干进展,包括在电子结构和动力学统计方面的成就。实际上,对于有机功能材料,人们感兴趣的性能包括从导电到发光、半导荷载流子传输、非线性光吸收截面、光伏转换效率等。1977 年,导电聚合物的发现导致了人们对传统塑料材料的全新认识,即公认的绝缘体能够实现比铜还高的导电率。1990 年,剑桥大学 Richard Friend 小组的一个意外实验,导致了高分子电致发光现象的发现和大型平板与柔性显示器的应用。由于对发光现象和光学非线性的探索,激发态问题成为了基础研究的核心。为深入研究有机高分子材料的激发态结构与过程,国际上于 1992 年在美国盐湖城发起了著名的高分子光探测系列会议,到 2009 年首次在

中国举办,已经召开了 8 届,所讨论的热点问题有(按时间顺序):激子束缚能、偶宇称激发态与三次谐波、超辐射与有机激光、高分子电致发光的内量子效率是否遵从 25% 的自旋统计规则、光致电荷转移与光伏过程、碳纳米管中的激子、高分子自组装结构的光学和电学特征等。作者在 20 世纪 90 年代中期,研究了高分子激子束缚能与光学非线性响应,指出电子关联效应是非常重要的,实际上:平均场近似中,电子与空穴在各自的能带中运动,不会感受到彼此的束缚,只有电子关联才导致束缚;另一方面,平均场中的电子对外光场的响应,特别是非线性响应比关联电子要大得多,更为重要的是,关联电子的非线性光谱和 pump-probe 超快谱线与单电子图像完全不同。作者在 1997 年采用当时凝聚态物理新发展的密度矩阵重整化群方法,给出了高分子激子束缚能的范围是 0.22—0.45eV,而当时不同的实验给出从 0.05eV 至 1eV 相差甚远的值,该理论结果为澄清实验的争论提供了重要依据^[74]。作者与合作者率先将密度矩阵重整化群方法推广到长程相互作用的 PPP 模型^[75],被认为是在量子化学领域内建立了密度矩阵重整化群方法^[76-78]。作者还针对高分子的电致发光过程提出了一种新的电子关联效应,即在高分子链间电荷转移过程中的 bond-charge 关联导致单线态激子的形成速率要比三线态大^[79]。我们知道,量子化学已经表明,分子间的单线态激子的 Forster 能量转移是由于 charge-charge 关联主导,即 $[\mu|\mu]$, μ 和 分别属于不同分子的原子轨道,而三线态激子是 Dexter 能量转移,具有 bond-bond 关联形式,即 $[\mu|\mu]$, 通常很弱,但也还是能在实验中观察到三线态激子的迁移。作者所提出的 bond-charge 关联具有 $[\mu|\mu|\mu]$ 形式,无论是用简单的分子轨道表象还是用耦合簇运动方程描述电荷状态^[80],都得到电荷复合过程所产生的单线态激子比例要大于三线态。这样,在大量的电荷注入下,电荷首先形成具有一定寿命的、确定自旋的链间极化子对,根据量子化学耦合簇运动方程计算,链间极化子交换能只有几 meV,并得到 Kadashchuk 等的实验证实^[81]。链间极化子进一步演化,发生链间电荷复合形成束缚态激子,由于形成速率的差别才导致单线态的比例超过 25% 的自旋统计极限^[82],这就为高分子发光显示与照明指出了更为广阔的前景。

1839 年,法国科学家贝克热尔将插入电解液中的电极暴露在阳光下,发现电极的电势随之变化,首次表明将光转化成电是可能的。1905 年,爱因斯坦

提出了光量子的概念,从而克服了经典物理不能解释光电效应的困难,导致了量子论的诞生,奠定了光电转换的理论基础。虽然说地球上一切能源都来自太阳,化石能源也是经过几亿年自然演化而储存的太阳能,但直到半导体科学技术发展才真正实现了将太阳光转换成电能:Chapin 等于 1954 年得到转换效率 6% 的太阳能电池。太阳能是取之不尽用之不竭的清洁(绿色)能源,近年来随着世界各国对能源问题和环境问题的重视,将太阳能转换成电能的太阳能电池成为各国科学界研究的热点。有机太阳能电池的初始发展其实只比无机太阳能电池晚了 4 年,即在 1958 年,美国加州伯克利大学化学系的 Kearns 和 Calvin 制作了层状有机光伏 pn 结,一层是 magnesium phthalocyanine,一层 tetramethyl parphenylenediamine,观察到了光伏现象,但转换效率非常低,导致长期以来该领域被冷落,仅仅当作深入理解分子器件光电过程来研究。由于有机材料的激子扩散长度比较短(通常在 10nm 左右),导致在距离异质结界面较远处因吸收光子而产生的激子不能有效地到达给-受体的界面分离形成电荷,即使分离的电荷也难以传输到电极,因为当时有机材料迁移率非常低,只有 10^{-4} — 10^{-7} cm^2/Vs ,因此有机器件的光电功率转换效率非常低。随着薄膜技术的发展,有机光电器件得到了飞速发展。1986 年,柯达公司的邓青云制成了由电子给体酞菁铜和电子受体花 酞衍生物组成的双层有机薄膜太阳能电池,在 AM2.0 模拟太阳光 $75\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射下,功率转换效率接近 1%^[83]。1992 年,Heeger 等发现了共轭高分子与富勒烯之间的光致电荷转移只有 50fs^[84],掀起了聚合物光伏研究的新篇章,目前由高分子与富勒烯共混结构的光伏器件能量转换效率已经超过 6%,纯的高分子共混结构光伏效率达到 1.7%^[85]。人们还在探索新的有机分子与高分子材料体系。

本节应用理论化学的基本知识,通过动力学蒙特-卡罗模拟,探讨纯高分子给-受体共混体系的光伏能量转换效率到底能达到多高。高分子本体异质结光伏的基本过程为:太阳光通过透明电极(TIO)照在高分子中产生单线态激子,激子通过 Förster 过程迁移而抵达给-受体界面,激子发生电荷分离,即电子从给体克服束缚能跳到受体材料,在给体材料留下空穴,在内电场的驱动下(阴极阳极的电位差),电子和空穴分别在由各自的传输体所形成的互穿网络中漂移,直到被电极收集。高分子给-受体在微观尺度上的形貌是个关键因素:增大接触面积,即减小区

域的尺度,使得激子在衰变前就能达到界面,从而可以提高激子的分离效率,但却不利于电荷传输,因为产生的电子(空穴)容易被陷在空穴(电子)传输体中。提高载流子迁移率,也是一个关键因素。

首先构造一个三维格点阵列,每个点代表直径 3nm 的高分子团,如果相邻是同类,则能量不增加,如果为异类,则增加一个 $J/2$ 值,用 Ising 模型则表示为式(1)。

$$H = - J/2 \sum_{ij} S_i S_j \quad (1)$$

这里, δ_{ij} 是克罗内克函数, S_i 和 S_j 则为位点 i 和 j 上占据的自旋,对应指标 j 的求和是位点 i 的第一和第二近邻位点。同时假设位点间的相互作用能与距离成反比,因此第二近邻位点对位点 i 能量的贡献需要乘以因子 $1/\sqrt{2}$ 。为了使体系向相分离状态转化,相互作用能 J 需要被设置为 $+1$ 。使用自旋交换动力学来弛豫体系能量,即随机从体系中选择临近成对位点,根据一定概率决定是否交换它们的自旋占据。自旋交换概率依赖于交换自旋所引起的体系能量变化(式 2):

$$P(\delta E) = \frac{\exp(-\delta E/k_B T)}{1 + \exp(-\delta E/k_B T)} \quad (2)$$

在模拟执行过程中,将会出现大量的自旋交换企图,而被选择的交换趋向于降低体系的整体能量。电子/空穴导体间接触面积将会减小,两相间混合的尺度将会粗化。因此具有不同接触面积的一系列形貌可以被产生和储存,作为下一步光伏电池效率计算研究的基础。具体参数如下:体系温度为 298K,体系尺寸在 x, y, z 三方向上分别为 $60 \times 60 \times 30$ 个格点,格点间距离为 3nm,电极平行于 xy 平面(位于 $z=0$ 以及 $z=90$ nm),在 x, y 平面上应用周期性边界条件。

Walker 等首先应用第一反应方法的算法(first reaction method, FRM)^[86] 来模拟有机光伏过程^[87]。FRM 算法基本思想是将一组离散事件按暂时的顺序存储成队列。按计算机学术语,该队列是一个具体的数据结构,所存储的每个事件都是体系的构象改变方式。队列中的事件按等待时间的大小排序,等待时间是该事件实际发生所需的时间。等待时间按照式(3)计算

$$= - \frac{1}{W} \ln(X) \quad (3)$$

这里, X 是平均分布在 $(0, 1)$ 区间内的随机数, W 是某个特定事件发生的速率。

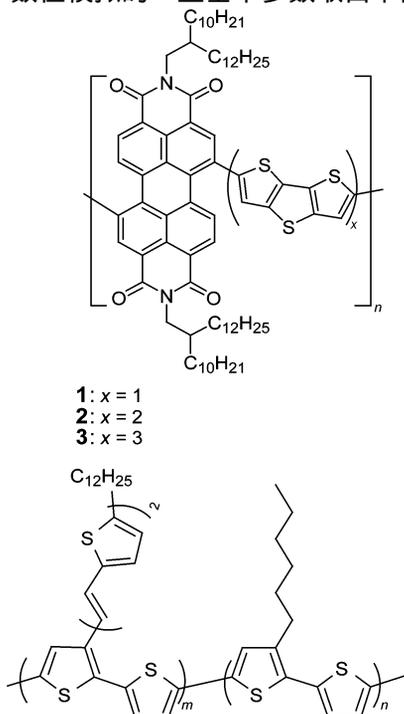
FRM 算法的具体执行过程是:(1) 初始化,在模拟时间 $t_{\text{sim}} = 0$,指定一些体系初始构型。计算每个可能事件的等待时间,该事件将完成 $c \rightarrow c'$ 的体系变化。(2) 所有事件按等待时间递增的顺序存储在队列中。选择一个反应或事件。选择队列开始的事件(因此带有最小的等待时间)。如果事件是可执行的,跳到算法第(3)步;如果事件不可执行,跳到算法第(4)步。在某个给定时间步,可执行事件是体系允许的构型改变,而不可执行事件是由于其他先前事件的发生造成此事件被体系禁止。(3) 实现事件所规定的体系构象改变。执行被选择事件 $c \rightarrow c'$ 所涉及的体系构象改变。模拟时间增加该事件发生所消耗的等待时间,即 $t_{\text{sim}} = t + \tau_q$,而队列中其他事件的等待时间均减小该等待时间 τ_q 。然后算法执行到第 5 步。(4) 不可执行反应或事件。如果队列开始的事件执行被体系所禁止,那么不执行该事件并将其从队列中清除,然后执行算法第(2)步。(5) 添加新事件。某一给定事件的发生执行还可能使一组其他事件的发生成为可能。为每一个新事件计算并分配其等待时间 τ_q (这里的 τ_q 是相对于当前模拟时间的事件发生时间)。按照 τ_q 值的大小将这些新事件插入到队列的合适位置处,然后执行算法第(2)步。

将 FRM 算法具体应用到有机光伏电池的模拟中:在当前的光伏电池体系中,三种可移动粒子(激子、空穴和电子)将会以一定的浓度出现在材料中。在第一反应方法中,每个粒子将被一个事件(一个体系构象改变)描述,而每个事件将有一个等待时间 τ_q 。体系中所有可能的事件将按等待时间增加的顺序存储形成一个临时的序列。随着体系的演化,这一系列事件将不断的更新以反映体系演化时间的推进。在每个特定时刻,事件序列的头一个事件将被执行然后从队列中被清除,接着系统模拟时间将增加该事件执行所消耗的等待时间,所有队列中剩余事件的等待时间也要同时减少该等待时间。按照一些特定的规则,当前事件的执行可能阻止后续事件的发生,例如,格点的单粒子占据性,也有可能要求产生新的事件并插入到队列中。对于体系内的每个粒子,只有一个首先发生的事件需要被插入到队列中。因此需要为每个粒子计算所有可能事件的等待时间,然后选择带有最小等待时间的事件作为该粒子的粒子而被插入到事件队列中。

而有机光伏体系中所有可能的事件为:(1) 激子产生:激子可以在任意空的电子或空穴导体格点

上产生,模拟体系中激子生成的分布可以选取不同形式,例如,沿电极方向平均分布或呈高斯分布等,下面的模拟中使用的是平均分布形式,根据材料的吸收光谱,可以推算激子产生速率。(2) 激子跳跃:激子可以从空穴导体跃迁到非占据的临近空穴导体,或从电子导体跃迁到非占据的临近电子导体,跳跃速率就是 Förster 能量转移速率。程序实现时,激子跃迁涉及到一点的激子消失,而另一点的激子插入。(3) 激子失活:具体的程序实现为激子被从当前位置去掉。(4) 激子分解:当激子位于电子/空穴导体界面处时,空穴导体上的激子将留一个空穴在原位置,而传输一个电子到邻近电子导体格点上,电子导体上的激子将留一个电子在原位置,而传输一个空穴到邻近空穴导体格点上。(5) 电子跳跃:电子从电子导体格点跃迁到非占据的临近电子导体格点上。(6) 空穴跳跃:空穴从空穴导体格点跃迁到非占据的临近空穴导体格点上,电子和空穴迁移均以 Marcus 理论描述。(7) 电子/空穴复合湮灭:电子与空穴在给-受体界面处相遇,程序实现为同时去掉电子和空穴。(8) 电子/空穴在电极处导出:电子在负极处,或空穴在正极处被电极导出,程序实现为去掉该电荷,计算对外电路的贡献。(9) 电子/空穴在电极处注入:电子在空的负极格点处,或空穴在空的正极格点处被电极注入,程序实现为添加电荷,计算对外电路的贡献。

数值模拟的一些基本参数取自下面两种高分子



的实验结果。

实验发现,由这两种高分子共混(4作为给体)的光伏器件能量转换效率是 1.3%^[85],这是迄今为止纯高分子材料的最高效率。先前介绍的~6%效率来自共轭高分子与富勒烯的共混结构,是经过 10 多年的优化才达到的。我们通过计算模拟,发现纯高分子的共混体,只要能调控形貌达到均匀分散的 10nm 左右的尺寸时,能量转换效率可以达到 4.4%,而如果实现棋盘状自上而下的均匀排布,当尺度在 9nm 时,转换效率可以达到 5.4%。要制备这种棋盘状纳米结构在实验上是非常困难的,理论模拟指出,其转换效率比随机均匀共混的结构只高出 1%。

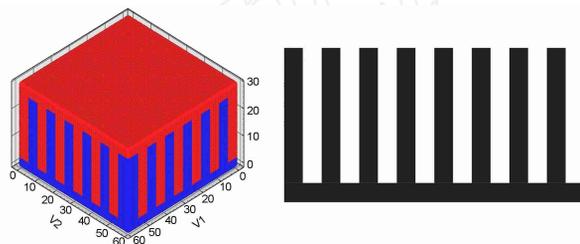


图 1 棋盘状给-受体纳米结构

Fig. 1 Checkerboard pattern of nano acceptor/donor

4 结论

中国的理论与计算化学事业是唐敖庆先生和徐光宪先生在艰苦的岁月中开创的,曾经在配位场理论和分子轨道图形理论方面进入世界一流行列,并培养了一大批优秀人才。如何进一步发扬光大,并在新的领域进入国际一流行列是对中国所有理论计算化学工作者的重要挑战。近年来的发展已经表明,我国年轻一代理论化学工作者正在朝着整体进入国际一流的方向上积极地迈进。但是,我们也要清醒地看到,我们只是在某些局部领域做出创新性工作,离整体进入国际一流还有很大的距离。今后,需要进一步加强从激发态结构到激发态动力学的研究,希望能在国际上还没有多少好方法的领域做些原创性工作:根据 *Science* 理论化学专辑所提出的挑战,激发态在电子结构、材料设计、表面散射等方面都是核心难题,尽管我国科学家已经注意到这些问题的重要性,在激发态上的(光化学)反应、耦合簇运动方程与非线性响应的大规模程序化等方面已经取得一些成果,但还没有在更基本的层次上出现重要的系统性成果。我国科学家在分子反应量子动力学领域取得国际领先的成就,今后的发展目标应该朝着复杂体系动力学(即统计力学)和(电子激发

态)多势能面交叉的非绝热过程努力。在表面化学反应研究方面,我国正在形成国际一流的研究小组,如厦门大学、复旦大学、大连化学物理所、中国科技大学等单位的理论研究已经形成规模,但仍需在发展新的有效的计算方法方面继续努力。密度泛函的基础理论和自组装模拟是理论结构化学研究的前沿热点,但还没有引起国内理论化学界的足够重视。

国内的计算化学队伍很大,覆盖领域分支较广,这是令人鼓舞的现象,说明理论化学经过长期的积累,已经得到广泛的应用,可以为支撑社会的可持续发展做出重要贡献。但是,在目前许多实验小组都可以应用程序包开展计算辅助实验的条件下,如何做出自己的特色,需要从解释走向预测、从解释总结规律并提出新的概念上下功夫。开展理论化学交叉学科是一条途径,要大力开展理论化学与凝聚态物理、纳米科学、材料科学、生命科学、环境科学等领域的广泛交叉,从大量的新问题出发,总结新的规律,同时为理论化学提出挑战性课题。

致谢:作者感谢江元生先生对本文的推荐,感谢与黎乐民先生就国内理论化学研究进展多次有益的交流。作者感谢刘文剑、黎书华、吴玮、徐昕、杨金龙、梁万珍、张东辉、方维海、韩克利、刘智攀、侯中怀(按文中内容出现顺序)等教授对于理论化学研究进展所提供资料,感谢我课题组李启楷老师和孟令一同学对高分子光伏模拟的贡献,感谢李永舫老师和肖卫老师对聚合物光伏材料的讨论。

参 考 文 献

- [1] Service R F. *Science*, 2008, 321: 784—786
- [2] Cohen A J, Mori-Sanchez P, Yang W T. *Science*, 2008, 321: 792—794
- [3] Carter E A. *Science*, 2008, 321: 800—803
- [4] Stone A J. *Science*, 2008, 321: 787—789
- [5] Klein M L, Shinuda W. *Science*, 2008, 321: 798—800
- [6] Kroes G J. *Science*, 2008, 321: 794—797
- [7] Clary D C. *Science*, 2008, 321: 789—791
- [8] 帅志刚(Shuai Z G), 邵久书(Shao J S)等. 理论化学原理与应用(Theoretical Chemistry: Principles and Applications), 北京: 科学出版社(Beijing: Science Press), 2008
- [9] Liu W J, Peng D. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125(4): art. no. 044102
- [10] Peng D, Liu W J, Xiao Y, Cheng L. *J. Chem. Phys.*, 2007, 127: 104106
- [11] Kutzelnigg W, Liu W J. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123(24): art. no. 241102
- [12] Liu W J, Kutzelnigg W. *J. Chem. Phys.*, 2007, 126: art. no. 114107
- [13] Gao J, Liu W J, Song B, Liu C. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 6658—6666
- [14] Gao J, Zou W, Liu W J, et al. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123(5): art. no. 054102
- [15] Peng D, Zou W, Liu W J. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123(14): art. no. 144101
- [16] Xiao Y, Peng D, Liu W J. *J. Chem. Phys.*, 2007, 126: art. no. 081101
- [17] Xiao Y, Liu W J, Cheng L, Peng D. *J. Chem. Phys.*, 2007, 126: art. no. 214101
- [18] Cheng L, Xiao Y, Liu W J. *J. Chem. Phys.*, 2009, 130: art. no. 144102
- [19] Li S, Shen J, Li W, et al. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125(7): art. no. 074109
- [20] Christiansen O, Manninen P, Jorgensen P, et al. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124(8): art. no. 084103
- [21] Li S H, Li W, Fang T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(19): 7215—7226
- [22] Li W H, Li S H. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122(19): art. no. 194109
- [23] Jiang N, Ma J. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124: art. no. 114112
- [24] Li W, Li S H. *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111: 2193—2199
- [25] Hua W, Fang T, Li W, Yu J, Li S H. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112: 10864—10872
- [26] Li S H, Li W. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 2008, 104: 256—271
- [27] Fang T, Li S H. *J. Chem. Phys.*, 2007, 127: art. no. 204108
- [28] Fang T, Shen J, Li S H. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128: art. no. 224107
- [29] Shen J, Fang T, Li S H, Jiang Y. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112: 12518—12525
- [30] Fang T, Shen J, Li S H. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: art. no. 234106
- [31] Wang Y B, Zhai G H, Suo B B, Gan Z J, Wen Z Y. *Chem. Phys. Letters*, 2003, 375: 134—140
- [32] Song L, Song J, Mo Y, Wu W. *J. Comput. Chem.*, 2008, 30: 399—406
- [33] Song L, Wu W, Zhang Q, Shaik S. *J. Comput. Chem.*, 2004, 25: 472—478
- [34] Song L, Wu W, Zhang Q, Shaik S. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108: 6017—6024
- [35] Song L, Mo Y, Zhang Q, Wu W. *J. Comput. Chem.*, 2005, 26: 514—521
- [36] Wu W, Gu J, Song J, Shaik S, Hiberty P C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48: 1407—1410
- [37] Xu X, Zhang Q E, Muller R P, et al. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122(1): art. no. 014105
- [38] Xu X, Goddard III W A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, 101(9): 2673—2677
- [39] Wu J, Xu X. *J. Chem. Phys.*, 2007, 127: art. no. 214105
- [40] Wu J, Xu X. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: art. no. 164103

- [41] Zhang Y, Xu X, Goddard W A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2009, 106: 4963—4968
- [42] Xiang H J, Liang W Z, Yang J L, et al. J. Chem. Phys., 2005, 123: art. no. 124105
- [43] Xiang H J, Yang J L, Hou J G, et al. J. Chem. Phys., 2007, 126: art. no. 244707
- [44] Xiang H J, Li Z Y, Liang W Z, et al. J. Chem. Phys., 2006, 124: art. no. 234106
- [45] Xiang H J, Yang J L, Hou J G, et al. Phys. Rev. Lett., 2006, 97: art. no. 266402
- [46] Qiu M, Ren Z, Yang X M, et al. Science, 2006, 311: 1440—1443
- [47] Zhang D H. J. Chem. Phys., 2006, 125: art. no. 133102
- [48] Wang X G, Dong W R, Qiu M H, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2008, 105: 6227—6231
- [49] Ren Z F, Che L, Qiu M H, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2008, 105: 12662—12666
- [50] He H Y, Fang W H, Phillips D L. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 5386—5392
- [51] Fang W H. Acc. Chem. Res., 2008, 41: 452—457
- [52] Lin L, Zhang F, Ding W J, et al. J. Phys. Chem. A, 2005, 109(4): 554—561
- [53] He H Y, Fang W H. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 16139—16147
- [54] Liang W Z, Zhao Y, Sun J, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 9908—9915
- [55] Sun J, Song J, Zhao Y, et al. J. Chem. Phys., 2007, 127: art. no. 234107
- [56] Sun J, Guo Z Y, Liang W Z. Phys. Rev. B, 2007, 75: art. no. 195438
- [57] Hu J, Han K L, He G Z. Phys. Rev. Lett., 2005, 95(12): art. no. 123001
- [58] Xie T X, Zhang Y, Zhao M Y, Han K L. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5: 2034—2038
- [59] Chu T S, Zhang Y, Han K L. Int. Rev. Phys. Chem., 2006, 25: 201—235
- [60] Zhang P Y, Lu R F, Zhang A J, Chu T S, Han K L. J. Chem. Phys., 2008, 128: art. no. 091103
- [61] Fu H, Liu Z P, Li Z H et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 11114—11123
- [62] Liu Z P, Wang C M, Fan K N. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45(41): 6865—6863
- [63] Wang C M, Fan K N, Liu Z P. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 2642—2647
- [64] Wang H F, Liu Z P. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 10996—11004
- [65] Chen J, Liu Z P. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 7929—7937
- [66] Fu G, Xu X, Lu X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(11): 3989—3996
- [67] Fu G, Chen Z N, Xu X, Wan H L. J. Phys. Chem. A, 2008, 112: 717—721
- [68] Hou Z H, Xin H W. ChemPhysChem, 2004, 5: 407—410
- [69] Zhang J Q, Hou Z H, Xin H W. ChemPhysChem, 2004, 5: 1041—1045
- [70] Wang M S, Hou Z H, Xin H W. ChemPhysChem, 2004, 5: 1602—1605
- [71] Hou Z H, Xiao T J, Xin H W. ChemPhysChem, 2006, 7: 1520—1524
- [72] Xiao T J, Ma J, Hou Z H, Xin H W. New. J. Phys., 2007, 9: art. no. 403
- [73] Xiao T J, Hou Z H, Xin H W. J. Chem. Phys., 2008, 129: art. no. 114506
- [74] Shuai Z G, Pati S K, Su W P, et al. Phys. Rev. B, 1997, 55: art. no. 15368
- [75] Shuai Z G, Bredas J L, Pati S K, Ramasesha S. Proc. SPIE, 1997, 3145: 293—302
- [76] Hachmann J, Cardeon W, Chan G K L. J. Chem. Phys., 2006, 125: art. no. 144101
- [77] Zgid D, Nooijen M. J. Chem. Phys., 2008, 128: art. no. 14415
- [78] Zgid D, Nooijen M. J. Chem. Phys., 2008, 128: art. no. 14416
- [79] Shuai Z G, Beljonne B, Silbey R J. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 131—134
- [80] Ye A, Shuai Z G, Bredas J L. Phys. Rev. B, 2002, 65: art. no. 045208
- [81] Kadashchuk A, Vakhnin A, Blonski I, et al. Phys. Rev. Lett., 2004, 93: art. no. 066803
- [82] Beljonne D, Ye A, Shuai Z G, Bredas J L. Adv. Funct. Mater., 2004, 14: 684—692
- [83] Tang C W. Appl. Phys. Lett., 1986, 48: 183—185
- [84] Sariciftci N S, Smilovitz L, Heeger A J, Wudl F. Science, 1992, 258: 1474—1476
- [85] Zhan X W, Tan Z A, Marder S R, et al. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 7246—7247
- [86] Gillespie D T. J. Comput. Phys., 1976, 22: 403—434
- [87] Watkins P K, Walker A B, Verschoor G L B. Nano Lett., 2005, 5: 1814—1818