

化学动力学中的非绝热过程及其理论研究

胡德平^{①②}, 谢宇^{①*}, 黄静^{①②}, 杜利凯^①, 郑杰^{①②}, 兰峰岗^{①②*}

① 中国科学院生物基材料重点实验室; 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

② 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: xieyu@qibebt.ac.cn; lanzg@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2015-04-07; 接受日期: 2015-05-11; 网络版发表日期: 2015-07-28

doi: 10.1360/N032015-00050



摘要 伴随着原子核的运动出现的电子态之间的跃迁, 被称为非绝热过程。近年来, 实验结果表明, 非绝热过程广泛存在于多种化学体系中。从理论上理解这一过程极具挑战性, 因为该过程中电子和原子核的运动耦合在一起, 量子化学的基本假设“波恩-奥本海默近似”被打破。本文介绍通过理论化学方法模拟非绝热过程的现状, 讨论所涉及的非绝热动力学(量子和半经典动力学)和量子化学计算方法(高精度电子相关方法、半经验方法和 TDDFT 方法), 同时也介绍一些典型的非绝热过程(生物分子的光稳定性、光异构化、自旋翻转、激发态电子和能量转移)。尽管目前非绝热动力学领域已经取得了很大进展, 但处理复杂体系仍然面临诸多挑战。解决这一问题需要动力学理论、量子化学方法和计算机技术等领域的共同发展。

关键词
非绝热过程
势能面交叉
光化学与光物理
激发态

1 引言

化学是研究物质的组成、结构、性质以及变化规律的科学。化学科学研究的根本任务之一就是理解化学反应, 因此, 以反应机理和动力学为研究对象的化学动力学, 在整个化学学科内扮演了举足轻重的角色。近年来, 利用理论与计算化学手段, 在原子和分子层次上, 理解化学动力学的微观过程和机理变得越来越重要。在理论层面上, 其研究内容和课题已经拓展为从不同的时间(从阿秒到秒)和空间(从电子、原子到宏观)尺度, 理解不同对象(从气相到凝聚相, 从简单体系到复杂体系)中发生的各种化学过程。该类研究涉及对与化学反应相关的各种现象和问题的理解, 包括反应的网络和速率、基元反应过程、中间体、分子运动、能量和电子转移、环境影响等。

在化学动力学和理论化学的发展中, 有一个领

域多年来一直受到研究人员的广泛关注, 即非绝热动力学。近年来, 通过理论方法(动力学和电子结构方法)的发展, 结合计算机模拟, 人们对各种非绝热过程的理解大大加深, 但是该领域依旧面临诸多挑战。在某种程度上, 描述非绝热动力学过程中面临的问题也代表了化学动力学和理论化学的重要挑战。本文希望回顾理论化学研究非绝热过程的进展, 同时讨论未来研究中可能面对的挑战。

本文首先介绍了非绝热过程的基本概念, 以及处理该类问题的理论方法, 包括动力学理论和量化方法; 然后讨论了一些实际分子体系中发生的非绝热现象; 最后对整个领域的发展进行了展望。由于本文旨在向有兴趣的读者介绍该领域内的科学问题, 因此尽量采用描述的方式阐述相关概念, 讨论相关问题, 而没有涉及太多的数学和理论细节。此外需要

说明, 非绝热过程的研究是一个极其庞大的领域, 由于笔者的知识有限, 因此文中仅仅探讨了一些个人的理解, 有遗漏或不完善之处敬请原谅.

2 非绝热过程的理论描述

2.1 非绝热过程

在很多分子体系中, 伴随着原子核的运动(如分子振动), 不同电子态可能会相互靠近, 由此出现势能面交叉或避免交叉. 在接近交叉的区域, 由于不同电子态之间强烈的相互作用, 分子体系会快速地从一个电子态“跳跃”到另外一个电子态, 即发生超快的非绝热跃迁^[1,2]. 几十年前, 传统观点认为, 交叉或者避免交叉只偶尔存在于分子体系中, 所以势能面交叉引起的超快非绝热跃迁很少受到关注. 然而近年来, 随着研究的深入, 研究人员发现, 超快的非绝热跃迁广泛存在于各类化学体系中^[1~8], 即从最简单的有机小分子, 到中等大小的化合物, 再到复杂的生物和材料体系, 都存在非绝热过程. 在一定意义上, 没有非绝热过程就没有大千世界中很多奇妙的化学和物理过程, 更不会有生命的存在和演化. 因此近年来, 这方面的研究已成为国际上的研究热点.

实验上, 随着超快时间分辨光谱技术的发展, 人们可以观测到许多快速的激发态过程以及势能面交叉引起的非绝热现象^[3~5,8]. 理论上, 研究人员通过理论计算, 可以确定势能面交叉点的分子结构^[1,2,9,10], 估计非绝热跃迁的速率^[11~15]. 研究表明, 非绝热动力学会诱发很多光化学与光物理现象^[1~4,16], 如非辐射跃迁、荧光淬灭、电子与能量转移、内转换和系间窜越, 甚至打开新的化学反应通道. 因此, 非绝热动力学在理解很多光化学和光物理过程中扮演了重要角色.

我们经常碰到的势能面交叉往往分为三种类型: (1) 锥形交叉(conical intersection, 出现在分子体系的光化学中); (2) 不同自旋态的交叉(出现在一切与自旋翻转相关的进程中); (3) 避免交叉(出现在与电子和能量转移中).

势能面交叉中, 两个交叉的电子态可能是同自旋的^[1,2], 这时会形成锥形交叉. 在交叉点附近, 两个电子态间强烈的耦合会诱发超快的非绝热过程. 锥形交叉在很多光化学反应中起了举足轻重的作用. 生物体(DNA 和蛋白质)的光稳定性^[17~19]、一些功

能蛋白体系(荧光蛋白、视觉神经蛋白、某些植物体中生物钟功能蛋白)的光反应^[8,20]、有机共轭分子的光异构化^[7,20~22]、萤火虫的发光机制^[23~25]等, 都与锥形交叉引起的超快非绝热过程息息相关.

两个不同自旋的电子态也可能形成势能面的交叉. 在交叉点附近, 由于存在自旋-轨道耦合, 体系可能发生自旋翻转^[16,26~29], 从一个自旋态跃迁到另外一个自旋态. 这种系间窜越过程也广泛存在于多种反应过程中, 如过渡金属配合物(特别是后过渡金属元素)的光反应^[30,31]、催化过程中氧气在贵金属表面的吸附和活化等^[32,33].

近年来, 光能的利用和转化获得了越来越多的关注. 大量研究表明, 无论是光合作用中光吸收体间的能量转移^[34,35], 还是光伏材料中的光电转换过程^[36~41], 其本质上都与不同电子态的交叉或避免交叉引起的非绝热过程有关. 所以, 想提高光能利用和转化的效率, 就必须深入认识非绝热过程.

总之, 非绝热过程由于其广泛存在于自然界, 因此一直是理论化学领域研究的热点.

2.2 非绝热动力学方法

理解超快的非绝热过程必须求解分子体系的动力学, 但这是一个极具挑战的问题. 理论上, 非绝热过程涉及电子-原子核耦合的运动, 意味着量子化学中的基本假设之一“波恩-奥本海默近似(BO 近似)”被打破. 因此, 需要发展适当的理论方法来处理这类非绝热动力学问题.

动力学方法大致可以分为全量子动力学方法(传统量子动力学方法、多组态含时 Hartree (MCTDH) 方法、多层 MCTDH (ML-MCTDH) 方法、基于高斯波包的动力学方法等)^[7,42~46]、半经典动力学方法(Ehrenfest 平均场方法和面跳跃方法^[1,2,47~52]、混合量子经典刘维尔方程^[1,53]、半经典初值表象理论^[1,54,55]等)和量子耗散动力学方法^[56,57].

2.2.1 全量子力学

全量子力学本质上就是求解含时薛定谔方程, 原则上是将核和电子都采用量子力学来进行处理. 首先写出核和电子耦合的运动方程, 即核的波函数在耦合势能面上的演化方程, 然后再进行求解. 全量子力学可以对非绝热动力学给出精确描述^[1,2].

传统的波包动力学是将波函数展开到一组不含

时的基函数上，再求解随时间演化的系数即可。缺点是计算量随体系自由度数的增加呈指数增长，即所谓的“维度灾难”，因此在现有计算条件下，根本无法应用于多原子体系。为了解决这一问题，Meyer 等^[43]发展了 MCTDH 方法，将含时的波函数用一组含时的基来展开，再把含时的基组用时间无关的基组展开，通过变分方法就同时得到了展开系数和含时基组的运动方程。这种方法对于特定的哈密顿，可以处理几十个自由度的体系^[43]。王浩斌等^[44]在 MCTDH 的基础上，进一步发展了多层 MCTDH 方法，即 ML-MCTDH。该方法的实质是在 MCTDH 的基础上将含时基组继续用含时基组展开，将该过程重复多次后，就形成了树形多层结构，最底层的每个含时基函数代表一个(或多个)自由度。最后，把最底层的基展开到一组不含时的基上。MCTDH 为严格处理上千个自由度体系的全维量子动力学带来了可能性^[44]。他们将 ML-MCTDH 发展到 4 层，并将该方法用于研究在染料敏化太阳能电池中的电子转移，取得了不错的进展^[58]。后来，Manthe^[45]在 ML-MCTDH 方法中采用递归算法，原则上使展开可以拓展到无穷多层。近两年来，Meyer 等^[46]将基于递归的 ML-MCTDH 方法植入原有的 MCTDH 软件包，初步测试表明，该方法可以严格处理上千个自由度的量子力学。但是需要注意，ML-MCTDH 方法也对哈密顿的形式有一定的要求，因此需要对研究体系进行合理的近似，得到恰当的哈密顿才能进行动力学演化。

在量子力学的处理方法中，另外一个简化计算的思路是将含时的波包用高斯函数展开，高斯波包和展开系数同时随时间演化。对于单个高斯波包而言，如果只考虑其所处的势能面的一阶和二阶导数，就可以不解薛定谔方程，而通过更简单的运动方程获得高斯波包的演化，这样就大大减少了求解的计算量。在基于高斯波包的动力学中，Martínez 等^[7,20]发展的 Full Multiple Spawning (FMS) 方法实用性较强。该方法的基本思路如下：在远离锥形交叉时，体系演化用含时高斯波包在单一势能面上传播描述；通过锥形交叉区域时，在另外的势能面上产生新的高斯波包来描述量子跃迁。这种方法对于非绝热跃迁本身可以给出较好的描述，但是对于单一势能面的演化部分，最基本的 FMS 方法没有考虑高斯函数的劈裂和宽度变化。此外，如果出现多次穿过交叉点的情况，高斯波包数目的大幅增长会导致计算量加大，并存在

收敛问题，因此推广到复杂体系也面临一些困难。

综上，尽管传统的全量子波包动力学可以精确描述非绝热过程，但是无法用于处理复杂体系。ML-MCTDH 方法确实能处理复杂体系的动力学，但是只适合求解具有特殊哈密顿形式的模型体系。FMS 实用性强，但是它是一种高度近似的高斯波包方法，其结果往往取决于其近似条件是否符合真实的动力学过程。

2.2.2 半经典动力学

众所周知，经典动力学中的运动方程远比量子动力学简单。因此为了处理复杂体系的演化，一个自然的想法是将量子力学进行“经典化”处理。为了实现这一目的，研究人员发展了各种半经典动力学方法。在理论上，从量子力学过渡到经典力学的近似方式并不唯一，不同的半经典近似方式就会给出不一样的半经典动力学方法。

作为一种常见的半经典近似，混合-量子经典动力学是将一部分自由度用牛顿力学处理，另一部分自由度用量子力学处理，这样就实现了对两者“分而治之”的方案。例如，对非绝热动力学，将核和电子分别使用经典和量子处理。Ehrenfest 平均场方法和面跳跃方法(surface hopping method)^[1,2,47,48,59]实用性强，可以处理复杂体系，但这些理论方法本身存在缺陷，只能对非绝热跃迁给出定性的描述。例如，Ehrenfest 平均场方法中原子核的演化是在不同电子态构成的“平均”势能面上进行，很多时候无法给出化学过程中反应通道的信息。特别是不同通道差异较大时(如解离态和束缚态并存时)，平均势能面的概念本身就存在着严重缺陷。面跳跃动力学方法，则采取了另外一种策略^[47]。首先该方法考虑核的运动是经典的，用经典轨迹在当前所处的势能面上的演化进行描述，而电子运动则用含时的薛定谔方程描述。非绝热跃迁由轨迹在不同势能面间的跳跃描述，其跳跃几率和电子演化有关。由于数学处理相对简单，面跳跃方法可以比较好地给出反应通道等信息，因此作为一种实用性很强的方法获得了很大的关注^[59~65]。但是面跳跃动力学方法存在许多问题^[49,51,63,66,67]，如不能正确处理电子的量子相干、面跳跃前后引起动量突然改变、无法处理量子隧穿等。因此，它对非绝热动力学的描述也只能是高度定性的。

一种更为严格的理论处理方法是基于 Wigner 表

象的混合量子-经典方法^[53,68]. 该方法从整个体系的密度算符和刘维尔方程出发, 进行部分的 Wigner 变换形成一个混合量子-经典密度, 即对电子保留密度矩阵的信息, 而对核则成相空间的分布函数. 这一混合量子-经典密度的演化满足量子-经典混合的刘维尔方程. 由于该方法是从 Wigner 变换中得到, 其动力学演化比平均场或面跳跃严格, 特别是对电子的演化给出比较合理的描述. 能正确描述电子运动中的量子相干, 避免了上面两种方法的问题. 但是由于其计算量大, 数值稳定性也存在很大问题, 很难用于实际体系的计算.

从路径积分出发, 通过各种近似也可以获得一系列半经典动力学理论方法, 如半经典初值表象方法(SC-IVR 和其衍生出来的各种方法^[54,55,69,70]). 这类方法可以较严格地描述非绝热动力学. 它们不光对电子运动给出较严格的理论描述, 也可以部分描述核动力学中出现的量子效应. 但是该类方法的数值计算量大, 目前更多的用于理解模型哈密顿的动力学, 难以在真实体系中使用.

半经典近似也可以通过波姆动力学^[71~73]获得. 其基本思想是通过将波函数写成振幅和相位的表达方式, 然后求出振幅和相位的演化方程, 即量子的哈密顿-雅可比方程. 对比经典的哈密顿-雅可比方程, 就很容易获得量子和经典的直接对应. 从理论上, 该方法提供了一个非常完善的半经典近似方法, 但是由于该方案中数值稳定性的问题极大, 很难具有实用性.

2.2.3 量子耗散

对于复杂体系的非绝热过程, 研究人员也考虑使用量子耗散动力学中的各种方法进行处理, 如 Redfield^[56,74]、级联运动方程(HEOM)^[56,75~78]和各类随机微分方程方法^[57,79~81]等. 在这些工作中, 常见的处理是将复杂体系分为“系统”(包含有限的自由度)和“环境”(包含大量其他自由度), 然后定义体系-环境的相互作用, 从而获得整个体系的哈密顿, 并推导出“体系”约化后的运动方程. 作为从微扰理论推出的方法, Redfield 方法只适合于处理体系与环境弱耦合以及马尔可夫动力学过程. 相比之下, HEOM 的适用范围更广, 可以用于处理系统和环境中等强度的耦合和非马尔可夫的动力学过程, 因此该方法近年来获得了广泛关注^[56,75~78]. 但是在理论模拟中该方法

所需的计算量较大. 基于随机过程的各类方法, 通常都会面临数值稳定性的问题.

需要指出的是, 耗散动力学方法的理论模拟, 都需要预先构建出特定形式的哈密顿模型(如体系-环境模型). 通常这些方法更适用于理解整个反应过程的物理原理, 定性探讨各种因素的影响, 而非获得实际体系的动力学细节.

2.3 绝热态与透热态

2.3.1 绝热态与透热态的定义

对于非绝热过程的描述至少涉及两个或两个以上的电子态, 因此在全量子处理中, 需要将总体函数展开到一组基函数上. 基函数的选择方式通常有两种: 绝热态(adiabatic state, 图 1(a))和透热态(diabatic state, 图 1(b)). 混合量子-经典动力学中, 电子波函数需要进行类似展开, 在绝热态和透热态基下表述.

所谓绝热态, 就是电子哈密顿的本征态. 在这种表象中, 电子态按照能量大小从高到低排列, 如图 1(a)所示. 在这种情况下, 两个电子态的耦合被称作非绝热耦合. 在严格的量子力学中, 非绝热耦合分为一阶耦合矢量和二阶耦合标量. 正是非绝热耦合导致了非绝热跃迁的发生, 即体系从一个电子态(本征态)跃迁到另外一个电子态(本征态). 例如, 图 1(a)中体系从高能态跳跃到低能态, 就是非绝热跃迁的一种. 当两个电子态靠近的时候, 电子波函数随核坐标变化很快, 导致非绝热耦合急剧增大. 在势能出现严格交叉点(如锥形交叉)的时候, 非绝热耦合甚至会变成无穷. 所以锥形交叉本质上是一个奇点.

为了解决以上绝热态中的问题, 可以通过对绝热电子态进行幺正变换定义一组透热态电子波函数^[1,2], 这组波函数随核坐标缓慢变化, 这种表象下动能耦合项为零, 而且不同透热态之间可以发生交叉. 在这种情形下, 透热态之间的非绝热耦合项消失, 而势能部分出现耦合, 但是该耦合随核坐标光滑变

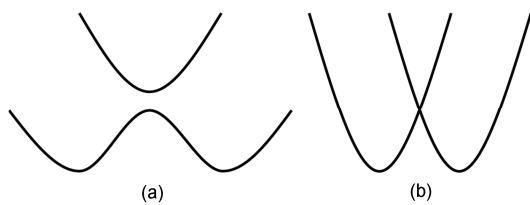


图 1 绝热态(a)和透热态(b)势能面示意图

化，因此不会趋于无穷大。

对于锥形交叉或避免交叉引起的非绝热过程，有时需要采用透热表象来进行计算。但是由于量化计算给出的是绝热电子态，因此需要对其进行变换获得透热态，而该变换并不简单。理论上，除了双原子分子和包含了全部电子态(完备)的情况，是无法通过对有限个绝热态进行幺正变换定义严格的透热态^[1,5,82]。换言之，任何变换方法都只能给出近似的透热态。

常用的透热态的建立(diabatization)方法主要可以分为三类^[1]：第一类方法是基于在透热态中的动能耦合项消失的特点，直接通过线积分求解两者间的变换矩阵。原则上这是获得透热态较精确方法，但是，由于需要计算积分路径上各个构型的绝热态耦合，计算量非常大，很难处理稍大一点的体系。当体系中有多个电子态耦合时候，这种处理方法会变得更加复杂。第二类方法是通过使波函数本身或者特定的物理量变得平滑，构建近似透热态波函数。这种方法的计算量小于第一类方法，但是方法本身依赖于体系的物理性质。第三类方法是基于势能面本身，首先给出透热态势能模型的形式，将其进行矩阵对角化，对比电子结构的计算结果，通过拟合相关参数来得到透热态。第三类方法的实用性很强，但是需要假设透热态势能哈密顿矩阵中矩阵元的表达式。

2.3.2 绝热态与透热态的选择

一般来说处理实际问题时，选择绝热还是透热表象，往往取决于研究的问题和选择的动力学方法。

对于大多数基于全量子力学的方法，如量子力学、MCTDH、ML-MCTDH等，以及从量子耗散中衍生出来的各种方法，其量子波函数和密度矩阵在坐标空间上都是非局域的，因此为了避免交叉点附近耦合过大的问题，往往使用透热态模型进行动力学演化。此时，就需要先构建体系的势能模型。对于小的分子体系，构建多维准确的势能模型，再进行量子力学计算往往可以得到精确的结果。而对于多自由度的复杂体系，往往无法建立全维准确的势能面，只能构建近似的模型哈密顿用于量子力学模拟理解相应问题。有人建议进行 Ehrenfest 平均场动力学计算时应该使用透热态^[1,2]，因为这种处理方式会给出更好的数值稳定性。

对于面跳跃动力学，特别当引入了最少面跳跃

算法的时候，一般推荐使用绝热态进行动力学模拟^[1,2,47]。这时候，预先建立势能模型或者使用直接动力学都是很好的选择。此处，直接动力学是指不预先建立势能面，直接在动力学计算中的每个时间点上调用量化计算，来获得相应的势能、梯度和非绝热耦合等信息，进而进行动力学演化。近年来随着计算机的进步，越来越多的动力学工作采用了直接动力学的策略^[52,61,62,64,65,83,84]。该方法允许我们在全原子尺度上，直接模拟中等大小分子体系的非绝热动力学，给出相应的反应时间和反应通道。同时该类计算不需要对势能引入任何近似，可以在全原子水平上描述任意形式的分子运动，因此受到了广泛关注。国内^[52,83-85]和国际^[28,59,61,62]上很多研究组都在发展结合面跳跃动力学与直接动力学的程序，或在已有程序中植入相应功能。

尽管对于更严格的半经典动力学方法(如基于 Wigner 表象的混合量子-经典方法或者半经典初值表象方法)，原则上两种表象应该均可使用，但是由于计算量大，这类研究大多局限在模型体系，还缺少与直接动力学对接的工作。

Martínez 等^[7]发展的 FMS 方法，由于是一种局域波包的方法，原则上在两种表象中均可工作，因此它也可以与直接动力学结合，用于模拟非绝热动力学。

2.4 激发态电子结构计算方法

非绝热过程涉及分子的电子激发态，因此理解它们的第一步就是进行激发态量化计算。电子结构计算能给出大量有用的信息，包括光吸收和发射、激发态势能面、反应路径以及激发态的能量最低点、势能面交叉点和中间产物的结构^[1,2,9,16]。这些信息可以定性描述非绝热过程。

在量子化学发展的过程中，尽管出现了各种处理电子激发态的方法，但是每种方法都存在局限性。换言之，激发态的电子结构比基态的电子结构计算要复杂很多，其本身就是量子化学的重要挑战之一。这个领域的核心任务在于发展高效、高精度的理论方法来处理复杂体系。

既然对于激发态电子结构问题无法选择“标准”的理论方法，那么对于一个给定的体系进行研究时，就必须首先选择合适的理论方法。因此，我们需要理解各种激发态电子结构计算方法，特别是了解其精确定性、适用性、计算量和存在的问题等^[16,86-89]。下面

简单介绍几种常见的激发态电子结构计算方法.

2.4.1 组态相互作用

组态相互作用(CI)^[90]是指将波函数写成多个电子组态的线性组合, 每个电子组态可以用 Slater 行列式或者自旋匹配的组态函数描述, 然后代入电子的薛定谔方程, 通过变分法^[90], 即可求出本征值(电子态能量)和本征矢量(电子态波函数).

在基于单参考态的组态方法中, 所有的激发态都是从一个参考态中产生. 一般情况下, 是将 Hartree-Fock(HF)理论出发得到的基态 Slater 行列式作为参考态, 然后通过把电子从占据分子轨道激发到空轨道上得到不同的组态, 进而将组态进行线性组合获得电子态的波函数. 全组态(FCI)方法, 考虑了所有可能的激发态组态, 因此在给定基组的情况下, 这种处理方式得到的结果相当准确. 然而, 由于计算中产生了大量组态, 即使对于很小的体系, FCI 计算量也是特别大^[90], 所以需要通过近似来减少 CI 展开时组态的数量. 一种典型的做法是在特定的激发水平上做截断. 例如, 如果只考虑单激发或者同时考虑单/双激发, 就分别得到流行的 CIS 和 CISD 方法. CIS 是一种高效的方法, 可用于处理中等尺度大小的分子体系. 如果所研究的问题只涉及单激发, CIS 方法无疑能给出较为合理的描述. 然而 CIS 往往会严重高估体系的激发能, 特别是当体系中出现电荷转移态时, 这种高估会更明显^[16,91]. 当然, CIS 无法描述电子态中包含双激发或更高阶激发的情况.

2.4.2 多组态和多参考态方法

普通的组态相互作用方法, 往往用 HF 方程给出的分子轨道来构建电子组态, 只对组态系数进行变分. 当分子电子态出现简并或者准简并时, 基于单 Slater 行列式的理论如 HF 无法给出准确的结果. 为了得到激发态电子波函数一个合理的零阶近似, 就需要同时对分子轨道和组态系数进行变分, 这种理论处理称作多组态自治场理论(MCSCF). 在此情况下, 波函数在预先定义好的组态中进行展开, 与此同时, 分子轨道和组态展开系数同时被优化^[92~95].

在 MCSCF 方法中, 一种常见的做法是定义一个包含若干分子轨道的活性空间(包括占据和非占据轨道), 然后在这个活性空间中考虑所有可能的激发, 进行全组态处理就得到了完全活性空间自治场

(CASSCF)方法^[92~94]. 在此基础上一个简化的方案是限制活性空间的自治场方法(RASSCF)^[96,97], 它只考虑活性空间内一些特定的激发. CASSCF 是一种处理激发态较为流行的方法, 也是许多更精确方法的基础. CASSCF 方法的计算量随着活性空间的增大而迅速增大. 对于现有的 CASSCF 方法, 活性空间的选取非常重要, 如果丢失了相关轨道就会出现严重错误. 由于活性空间大小的限制, CASSCF 只包含少部分的电子动态相关能, 这样在计算激发态能量时就可能会出现比较大的误差.

为了更准确地考虑动态相关能, 需要采用组态相互作用、微扰理论等理论方法. 其中, 多参考态 CI (MRCI)方法^[95]可以较好地描述电子动态相关作用. 在该方法中, 需要把很多预先指定的组态作为参考态, 然后在多参考态基础上再考虑电子激发, 获得了更多组态, 进行变分就形成了 MRCI 方法. 在实际计算中, 有时将 CASSCF 产生的所有组态作为参考态, 再进行 CI 计算. 此外, 从 CASSCF 波函数进行二级微扰产生的 CASPT2 方法^[98,99], 也是计算动态相关能的重要方法, 它相对于 MRCI 具有更好的计算效率. 一般认为, 该方法能较为准确地计算有机分子电子激发能.

与 CASSCF 相比, CASPT2 和 MRCI 都极其耗时.

2.4.3 半经验方法

在基于从头算的 Hartree-Fock 理论中, Fock 矩阵的构造需要进行大量多中心双电子积分的计算. 这一步对于大体系非常耗时. 半经验方法则是通过将这些积分用带有参数的表达式代替, 这样就可以大大减少计算量. 这些参数往往是通过实验或更高精度计算得到的. 而不同近似方式就产生不同的半经验方法^[100]. 流行的半经验方法包括 AM1、INDO、MNDO、PMx ($x=3\sim 7$) 和 OMx ($x=1\sim 3$). 原则上来讲, 任何一个半经验的哈密顿, 都可以在其产生的轨道基础上进行 CI 计算, 从而描述激发态, 如 ZINDO/S^[101] 和 AM1/CI^[102] 方法.

通常的半经验方法往往对占据和空轨道给出错误的能量差, 因此在预测分子激发能的时候导致错误, 无法描述激发态. 针对激发态的再参数化可以弥补该不足, 如 ZINDO/S 可以针对激发态进行不同的参数化来再现电子光谱. 但这样又无法正确描述基态. 而近年来, OMx 方法^[103]通过修正半经验哈密顿,

引入明确的重叠矩阵贡献，可实现对占据和空轨道能量近似的正确描述，因此将其结合 MRCI 方法，就可能比较好地处理电子激发态波函数。由于存在参数，半经验的哈密顿中包含了一部分电子动态相关。因此，有时较少的参考态以及小的活性空间的基础上的 OMx/MRCI 往往可以给出较好的结果。计算展示了 OM2/MRCI 方法对于很多有机分子的激发态问题都能给出一个相当可信的描述^[104]。

2.4.4 密度泛函理论

由于可靠性和高效性^[105]，密度泛函理论(DFT)现在被广泛用于基态计算中。它的时间相关版本(TDDFT)^[86,106]往往被用于计算激发态。由于高效性和其“黑箱子”操作方式，TDDFT 方法已经成为处理激发态最流行的单参考态方法^[106]。但是需要注意的是，该方法不是一个真正的“黑箱子”方法，使用 TDDFT 处理实际体系往往面临很多问题和陷阱，不当的使用会导致完全错误的结果^[16,86]。一般情况下，TDDFT 方法在描述价电子激发态时表现很好，能把激发能偏离正确值的方差控制在 0.3~0.5 eV^[86]。对于电荷转移激发态，TDDFT 则面临很多问题。如果使用很多标准泛函(不管是纯泛函还是杂化泛函)，都会严重低估电荷转移态^[16,86]。近年来，长程矫正的杂化泛函(如 CAM-B3LYP^[107] 和 LC-PBE0^[108,109])被发展出来，通过在长程和短程包括不同比重的 HF 交换项，可以较好地描述电子转移态的能量。Minnesota 系列的 M06-HF 和 M06-2X^[110]泛函对于电荷转移态有较好的描述。作为线性响应理论，TDDFT 无法描述双激发以及更高阶的电子激发态。此外，TDDFT 对于里德堡态，复杂而庞大的共轭体系，以及复杂的自旋态有时也无法给出正确的描述^[16,86]。

也有研究人员提出，可以通过 DFT 计算获得轨道来构造 Slater 行列式，然后结合 CI 方法处理激发态，如 DFT/MRCI^[111]。该类方法具有一定的实用性，但可用的泛函(如 BHandHLYP)比较少。因为 DFT 计算本身只给出密度而非波函数信息，加上只有占据轨道具有意义，所以通过该方法构造的电子组态在理论上不严格。其次，DFT 本身和 MRCI 的处理方法都包含了一些动态相关，因此该类方法往往会对动态相关进行两次考虑。

2.4.5 耦合簇理论和传播方法

近年来，一些其他的单组态方法也被用于处理激发态，如基于耦合簇的 CC2^[87,112]和 EOM-CCSD^[113]方法，以及基于格林函数的 ADC 类方法^[114]。

原则上讲，在所有基于单参考态方法中，耦合簇(CC)方法是将波函数用各种电子组态展开，并假设其高阶展开系数可以通过低阶的系数直接获得。因此该展开中自动包含了所有高阶激发的贡献。实际上往往用考虑了单激发和双激发的 CCSD 方法，考虑了三重激发并在此基础上通过微扰得到的 CCSD(T)方法被认为是基态计算的“黄金标准”。对于电子激发态，往往使用近似的 CC 方法进行处理，如 CC2 或者 CC3^[87,112,115,116]。当体系的激发态主要由单激发引起时，CC2 的方法尤其高效而准确^[87]。还有一种基于运动方程耦合簇方法(EOM-CC)^[113,117]，也可对激发态给出较好的描述，且该方法支持大规模并行计算。

基于响应理论和格林函数的 ADC 类方法^[114]近年也获得了很大进展，如 ADC(2) 和 ADC(3) 方法^[118,119]。一般情况下，ADC(2)被认为是 MP2 在激发态上的变种。它拥有和 CC2 类似的准确性，其计算量也低于 CC2，因此非常具有实用性，特别是它对于电荷转移态可以给出正确的结果。

2.4.6 量化方法处理非绝热过程时需注意的问题

当使用以上方法处理非绝热过程或进行直接动力学模拟的时候，需要注意如下问题：

(1) 需考虑交叉点类型。在基态-激发态交叉点附近，CIS、CC、ADC、TDDFT 等方法都失效^[2]，因此这些方法只能用于处理反应路径中远离基态和激发态交叉的区域。尽管一些工作试图使用这些方法描述回到基态的内转换过程^[65]，但这些方法对于基态-激发态交叉的描述都是高度近似的。正确处理这类交叉需要使用 CASSCF、MRCI 或是半经验基础上的 MRCI。近期也有工作指出，SPIN-FLIP TDDFT 也可用于处理该区域^[2]。而对于激发态间的交叉，以上提及的方法原则上都可以给出较合理的结果。

(2) 需考虑计算量。高精度的多参考态方法的计算量非常大，如 MRCI 等高精度方法很难用于处理 30 个原子以上体系的构型优化以及直接动力学模拟。EOM-CCSD 方法尽管可以处理更大的分子体系，但是需要极其庞大的计算量。CC2、ADC(2)通常可以处

理几十个原子体系的激发态计算。而 TDDFT 原则上可以处理上百个原子的体系。基于半经验的 OM2/MRCI, 尽管 OM2 计算速度快, 但是因为 MRCI 使用了活性空间, 也无法真正描述极其庞大的分子体系。

(3) 需考虑精度并注意各种方法的问题。如 CASPT2 往往对于有机体系给出很好的结果, 但是计算量大。CASSCF 可以比较好地描述交叉点本身, 但是缺少动态相关, 不能用于预测激发能和光谱等。此外, 活性空间的使用必须小心。TDDFT 计算则需要小心电荷转移态问题。处理不同自旋态时, 泛函选择也会对各种自旋态的能量造成影响。DFT/MRCI 较为实用, 但是可用的泛函较少, 并且在理论上不严格。

(4) 需考虑是否求非绝热耦合适量。在锥形交叉问题中, 如果在绝热表象中进行动力学计算, 特别是采用直接动力学方法, 就需要求两个电子态间的非绝热耦合矢量。这一问题是电子结构领域的挑战。目前已经有若干量化程序可以实现不同电子态间非绝热耦合矢量的计算, 但都局限在特定的方法, 如 MOLPRO 程序中的 CASSCF、GAUSSIAN 程序中的 CASSCF、COLUMBUS 程序中的 MRCI 及 MNDO99 程序中的 OM2/MRCI。近年来, 也有一些研究人员试图在 TDDFT 水平上获得非绝热耦合矢量^[120~126]。对于无法获得该矢量的情况, 一些工作采用了数值差分方法进行求解^[65,85,127]。

(5) 需考虑是否求旋轨耦合。对于不同自旋态交叉, 量化计算大部分都是在限制了自旋多重度的情况下进行, 因此获得的是透热态哈密顿。不同自旋态的能量对应哈密顿矩阵的对角元, 而旋轨耦合给出了非对角元。动力学演化可以基于该透热态进行。也可以通过将哈密顿矩阵对角化获得绝热波函数和非绝热耦合矢量, 再进行动力学计算。当然, 如果在相对论条件下严格求解电子的运动方程, 就得到了考虑自旋后的真正本征态, 此时一切就回到了绝热态表象下。

(6) 需考虑能否直接通过量化计算直接获得近似的透热态。对于一类特殊的问题(电荷和能量转移), 如果我们将整个体系进行电子结构计算, 就获得了整个体系的绝热态, 这时后续的动力学计算需要面对与锥形交叉中相似的问题, 即求解非绝热耦合矢量或构建透热态。但是, 对于分子间能量和电荷转移问题, 一些近似的方法可以不通过透热-绝热转换, 而直接获得透热态势能面和耦合。代表性方法有基于

跃迁密度静电作用的方法^[128~130]、广义 Mulliken-Hush, (GMH)的变体方法^[128]、定域透热态化算法^[131]和块定域密度泛函(block localized DFT)方法^[132]。

(7) 需考虑处理拓展体系的近似方法。近年来, 也有很多理论工作试图处理拓展体系中的非绝热动力学过程, 如材料中的电荷转移。此时, 由于计算量的限制, 所有的激发态量子化学方法都无法使用, 这时, 往往使用单电子图象, 即分子轨道来描述这类问题^[52,58,133,134], 对非绝热过程给出定性的理解。这时, 非绝热耦合矢量中电子波函数就用单电子的轨道波函数近似表示。而透热态中的势能耦合就变成了各种局域轨道之间的相互作用。

一句话, “黑箱”操作不适用于激发态量化计算, 应该根据研究的问题, 小心选择合适的电子结构方法。

3 代表性问题

近年来, 由于以上动力学方法(从全量子到半经典)、模拟工具(直接动力学)和相应程序的出现, 使得人们可以开始深入理解不同尺度分子中的非绝热动力学, 同时对复杂体系(凝聚相、生物环境、材料体系)中的相应过程也有了一些初步的研究, 这些工作推进了我们对于该领域的理解。下面我们介绍该领域的一些代表性工作。

3.1 生物分子的光稳定性与锥形交叉

生物分子(DNA 和蛋白质)会强烈地吸收来自太阳的紫外光, 但是之后, 这些分子往往只有很低的荧光产率, 也很少发生光化学反应。这就意味着体系存在一种特定的机制, 可以淬灭荧光, 同时减少后续的化学反应。这个机制称作生物分子的“光稳定性”^[17,18]。显然, 光稳定性是至关重要的, 因为很多生命的演化过程都是在太阳光的照射下进行, 如果不具备光稳定性, 生物体中就会出现各种有害的光反应。换言之, 没有光稳定性就没有生命的存在和演化。作为生物分子的内秉性质, 光稳定性一定是生命进化和自然选择的最终结果。过去 20 年中, 通过大量超快光谱实验和理论模拟, 可以初步理解生物分子光稳定性的来源。简单来说, DNA 或蛋白质分子体系受到光激发后, 在激发态上会运动到势能面交叉附近, 然后通过锥形交叉跳回到基态。之后, 周围环境和其发生相

互作用，体系能量被环境吸收，完成光能→电子能量→环境热能的转化，这样的过程最终稳定了生物分子本身，导致了“光稳定性”^[17,18,135]。

对DNA光稳定性的研究中，实验工作大多数只能给出激发态衰减的时间，个别工作可以进一步分辨出存在不同时间尺度的动力学过程。如果想进一步理解实验中给出的信息，就需要用理论对实际分子体系进行模拟，从原子分子层次上揭示光稳定性的机理。近年来，通过理论和实验结合，研究人员对DNA的光稳定性有了一些初步认识^[17,18,136]。

(1) 作为DNA的基本组成单元，单个碱基的动力学自然首先受到关注^[6]。实验上，研究人员发现，无论是在气相还是水溶液中，单个碱基的激发态寿命都比较短(皮秒或者亚皮秒)。因此这些工作推测单个碱基受光照后，其激发态的超快衰减过程是通过基态和激发态的势能面交叉实现的^[137~139]。大量理论研究工作也在关注这一问题^[6,60,140~149]，研究人员试图在不同的量化(从半经验到高精度)水平上，建立起激发态反应路径理解可能的反应通道，然后通过从头算面跳跃动力学模拟非绝热动力学，进而深入理解整个过程。通过这一系列理论工作，已经确定嘌呤碱基(腺嘌呤A和鸟嘌呤G)的激发态寿命处于亚皮秒量级，该时间尺度与实验结果取得了很好的一致性。但是对于反应细节存在一定争议，如不同量化水平上进行动力学模拟的结果对于不同通道所占的比例并不一致^[16,60,140~143,145,149]。对于嘧啶碱基(C、T、U)而言，通过模拟也确定其激发态会快速衰减，但是对于具体反应通道，如通过哪些锥形交叉起的作用，是否存在三重态的贡献等问题也具有一定争议^[17,26]。对于碱基在溶液中的激发态动力学，理论工作也有所涉及。研究表明，溶液环境对碱基的激发态动力学只存在微弱的影响^[145,150]，不会改变反应机理。

(2) 研究人员认为，DNA链的光解动力学^[17]，并非单个碱基的动力学的简单叠加，而需要考虑氢键和堆积效应的影响。首先，在双螺旋的DNA中，存在由氢键连接的A-T和G-C复合物，量化计算和动力学理论工作曾预言G-C中会出现光诱导的氢转移(电子驱动的质子转移或质子耦合的电子转移)，该超快过程导致了体系生成电荷转移态。氢转移发生后，体系会通过电荷转移态和基态的锥形交叉回到基态，最终导致了激发态的快速衰减。实验工作后来证明了这一理论预言。

(3) DNA链中相邻碱基之间存在堆积效应。越来越多的理论和实验结果都表明，堆积的碱基在DNA的光化学中扮演了至关重要的角色^[17]。光激发后，堆积碱基中产生的激发态可能具有离域性。关于该离域电子态到底涉及多少个碱基现在还是一个具有争议的问题。此外，Kohler等^[17]研究了DNA中的非绝热动力学，他们的研究发现，DNA体系的激发态动力学不依赖于链的长度、单链或双链，以及DNA链的组成。根据这些现象，他们提出了如下机理：光照后激发态会迅速(在飞秒量级)发生定域化，然后通过势能面交叉，在相邻的两个堆积的碱基上产生电荷转移态，即两个堆积的碱基一个带正电荷，另一个带负电荷。接下来DNA的光化学就由电荷转移态主导了，而该电荷转移态的寿命是在皮秒量级。另一种观点则认为，整个过程要复杂得多，涉及多个能量和电子转移过程，电子态不一定会发生定域化。由于体系的复杂性，理论上对该过程的研究相对滞后。在理论上，有量化计算发现，相邻的两个堆积的碱基之间应该会形成电荷转移态^[17]，但是对该结果也存在一些争议。因此对该问题的理解还需要进一步动力学模拟。

(4) 当相邻堆积的碱基都是相同的嘧啶基，光诱导动力学过程会出现一种特殊的现象，即两者间以面对面方式生成嘧啶的二聚体^[17,146,151~155]。该二聚体的出现是皮肤发生光损伤的主要原因，过多的嘧啶二聚体最终会导致皮肤癌的发生。实验上已经发现该二聚体的形成也是在亚皮秒量级的，理论上，模拟计算给出二聚体形成的时间尺度，指出该二聚体的形成也与势能面交叉和电荷转移态有关系^[17,152]。因此，研究DNA体系中势能面交叉引起的非绝热过程不仅对化学动力学有着重要的意义，对医学的发展也会产生积极的影响。通常情况下，二聚体很容易生成。因此生物体必须形成一种防卫机制(即光修复)抵御光损伤。因此作为理解光损伤的延伸问题，光修复机制自然也获得了极大关注^[146,151]。研究发现，人体内存在的酶(FADH)和二聚体之间会发生电子转移反应，进而打开嘧啶二聚体，DNA的光损伤进行自行修复。不管是堆积碱基间的电荷转移态的生成，还是嘧啶面对面的二聚体的产生，以及光修复机制的氧化还原过程，都涉及空穴和电子的分离。在合适的条件下，两者之间的束缚可能被减弱，就可能导致电子在DNA链上继续发生传递，进而和周围物质发生氧化还原反应，造成其他问题。

显然, 研究 DNA 体系光稳定性, 需要寻找合适的电子结构理论处理势能面交叉, 选择合适动力学方法模拟其非绝热动力学过程, 合理的考虑环境的影响, 以及正确描述离域的电子激发态和电荷转移激发态. 而这些挑战都代表了处理复杂体系非绝热动力学的基本困难.

3.2 光诱导异构化反应

光诱导的异构化反应广泛存在于自然界中. 无论是一些功能蛋白体系(荧光蛋白、视觉神经蛋白、生物钟功能蛋白)^[8], 还是有机共轭分子^[7,20]的光反应中, 光异构化都无处不在. 所以对于光异构化的研究一直受到广泛关注.

(1) 对最简单的共轭分子乙烯, 其光诱导的动力学过程也与非绝热现象有关^[7,20,21,59]. 光照后, 激发态上会发生异构化现象, 同时体系会沿着激发态势能面, 走向基态与激发态的交叉点. 在这一过程中, C=C 双键一端的 C 会同时发生金字塔化运动, 使 C 的杂化状态从 sp^2 变成 sp^3 , 这种现象由所谓的“突然极化”效应^[7]引起. 事实上, 双键两端的 C 之间形成了双自由基和电荷转移态, 这才导致了突然极化效应的出现. 这种金字塔化运动, 在许多共轭分子的光异构化动力学中都曾被观测到^[20].

(2) 最早被研究的光开关分子之一, 偶氮苯和它们的衍生物也会发生光异构化现象^[22,156~159]. 这类化合物通常含有通过 N=N 双键相连的两个苯基, 所以存在 E 和 Z 两种构型. 该类分子被光照激发之后, 可以在两种构型之间发生相互转换. 已经有很多非绝热动力学模拟工作对这种光异构化机理, 以及激发态回到基态的细节进行了深入研究, 详细讨论了四种可能的途径: 旋转、反转、协同反转、反转与旋转并存.

(3) 此外, 生物体体系也存在很多光异构化现象, 如视觉神经蛋白中的生色团(视网膜紫质素)^[160,161]和荧光蛋白的生色团^[20], 都曾经受到研究人员的关注, 这些工作探讨了其光异构化机理和势能面交叉引起的非绝热动力学.

3.3 不同自旋态间的交叉(自旋翻转与系间窜越)

不同自旋多重度的电子态之间也会形成交叉. 在交叉点附近, 不同电子态间的自旋轨道耦合导致了自

旋翻转力学的发生, 即体系从一种自旋态变成另外一种自旋态. 这一现象也广泛存在于各种化学过程中. 超快的系间窜越过程往往出现在比较复杂的体系中, 因此很多研究往往只基于简化的模型, 对体系的动力学也只能给出定性的理解. 近年来随着理论方法的进展和计算水平的提高, 人们可以对实际体系中发生的超快系间窜越动力学做出更实际的描述. 下面介绍三个典型的反应.

(1) 过渡金属配合物在材料和催化过程中扮演着重要角色. 特别是含有后过渡金属的配合物, 由于其特殊的电子结构, 被广泛用于制造各种光电材料(如有机发光二极管(OLED)), 因此理解该类配合物的光反应过程至关重要. 实验发现, 该类分子的光诱导过程涉及不同自旋电子态之间跃迁, 即系间窜越过程. 由于这类体系所含电子数较多, 因此处理其激发态困难, 电子结构计算也非常耗时. 另外, 中心金属与配体之间可能会存在电荷转移情况. 反应过程也可能会涉及非常多的具有不同自旋的电子态. 因此需要同时处理内转换和系间窜越的动力学. 此外, 该类体系动力学过程可能本身也会受周围环境(如溶剂)的影响. 这一系列因素使得理论模拟计算的研究非常困难. 早年对这类问题的处理中, 往往只考虑有限的自由度, 建立低维的势能面模型, 然后进行动力学演化, 获得对系间窜越过程的定性描述, 如 Daniel 等^[162]曾经用量子力学研究过金属簇基配合物的光解. 近年来, 将 Surface Hopping 动力学和从头算动力学, 甚至和 QM/MM 结合, 为理解这类问题带来了希望. 但是, 这种计算模拟的复杂性, 导致我们仅对个别体系有了一些初步的认识, 如 Tavernelli 等^[29]针对联吡啶钌, 模拟了光诱导反应过程. 该计算证明了体系被光激发到低自旋态上后, 通过多次内转换和系间窜越过程, 最终形成高自旋态, 整个过程发生在几十飞秒内. 尽管这些先驱性的工作推进了我们的认识, 但是对这类问题的处理依然面临很多挑战. 因为该类研究需要发展动力学模拟方法, 也涉及量化方法的发展、动力学程序的编写、溶液环境影响的描述等. 同时这种模拟涉及庞大的计算量, 必须通过大规模并行技术才能完成. 为了解决这些问题, 就需要发展实用性强的动力学方法, 使用高效的算法和编程技巧, 同时编写通用性强可用于处理实际分子体系的程序.

(2) 自然界中 O₂ 参与的氧化反应是一类最基本

的化学反应。尽管 O_2 极其活泼，其参与的很多反应也往往发生得很剧烈，甚至伴有燃烧爆炸等，但是很多时候， O_2 参与的反应，往往需要在初期进行加热才能发生。造成这种矛盾的原因之一是 O_2 分子在通常情况下为三重态，而很多与其反应的分子都是单重态，所以在反应初期两者自旋无法匹配。近年来，研究发现，当 O_2 吸附在贵金属表面后，会被活化，进而很容易和别的分子之间发生氧化还原。这就给理论提出了重要的问题，即 O_2 吸附到金属表面后三重态是否立刻转化成单重态？该转化是在吸附过程还是在之后的反应中发生的？这个问题因为涉及金属的能带结构和自旋翻转等问题，所以很具有挑战性。Scheffler 等^[32] 基于减维模型，用面跳跃动力学研究了 O_2 在金属表面发生的吸附过程，指出了该过程中 O_2 会从三重态快速变为单重态。换言之，吸附后 O_2 在金属表面是以单重态存在，这就解释了 O_2 被金属活化导致其反应活性大幅度提高的根本原因。当然，这些初步的研究仅仅基于低维的动力学模型，该模型中金属原子也是固定的，更没有考虑振动弛豫的影响。所以，对这类复杂体系的模拟依然存在很多挑战，对该问题的进一步理解必然有助于推进我们对于催化反应过程的理解。

(3) 自旋翻转和系间窜越现象也广泛存在于生物体内，已有相关研究指出，DNA 的光稳定性可能也多少与系间窜越有关。在过去几年中，已有工作对 DNA 中的自旋翻转机理进行了研究^[26]。例如，Gonzalez-Vazquez 等^[26] 对 DNA 碱基进行了非绝热动力学模拟，结果表明，对于嘧啶体系，在几十飞秒的时间尺度下，系间窜越和自旋翻转是相互竞争的。而且单重态和三重态之间接近简并，因此微小的自旋耦合也会导致有效的系间窜越。但是因为三重态的量子产率也太少，所以，对系间窜跃过程是否存在进行实验验证依旧困难。这些发现有助于我们进一步理解 DNA 的光稳定性，以及其他有机分子的光化学过程。

3.4 光诱导激发态电荷和能量转移

在很多分子聚集体或者大分子内部，往往存在不同的生色团单元。很多时候，这些单元可以被当作给体(D)或受体(A)。光照后，电子跃迁首先从给体开始形成 D^*A ，然后有可能发生激发态的能量转移过程形成 DA^* ，或者电子转移过程形成 D^+A^- 。尽管电子和能量转移的问题已经被研究了几十年，但是早期研究大

都关注发生在纳秒时间尺度上的反应，理论上对于该问题的研究也大多数采用模型估算其反应速率，如利用 Marcus 公式估计电子转移速率和利用 Förster 模型估计能量转移速率。而这些模型应用的前提就是 D-A 之间的耦合比较弱。

越来越多的研究表明，除了以上的电子转移过程，超快的光诱导能量和电子转移也广泛存在^[36~41]。在这种情况下，D-A 之间的耦合往往比较强，因此不能采用传统的近似模型来理解这类超快过程。事实上，这些过程也与势能面交叉或者避免交叉有关，也是非绝热动力学的重要研究内容。为此就需要发展合适的数据力学方法，用于模拟激发态能量和电子转移。

3.4.1 光伏材料中的电荷和能量转移

由于传统的硅基太阳能电池存在高污染、高能耗等问题，有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池等新型太阳能电池这些年受到了广泛的关注。对于染料敏化太阳能电池、染料和半导体(TiO_2)间往往存在光诱导的电子转移^[36,134]。对于有机太阳能电池，在其光电转化中，存在光激子在给体材料中的扩散(即激发态能量转移过程)、电子给体材料和受体材料间发生的光诱导的电子转移^[37~39]，以及给体材料和受体材料间的能量转移^[163]。近年来，越来越多的实验证明，这类高效的电池体系中存在超快的激发态能量和电子转移^[36~41]。诺贝尔奖得主 Heeger 等^[38]甚至认为，有机太阳能电池中激发态能量转移过程和光合作用中对应的过程很类似，也存在很强的量子相干效应。

光诱导的电荷转移过程是光能转化过程中的关键一步，近年来，大量的理论工作试图从不同角度来理解这一过程。例如，对于染料敏化太阳能电池，王浩斌等^[58] 使用 ML-MCTDH 方法对染料敏化太阳能电池中的电子注入问题做了大量研究，他们指出电子注入在几十飞秒内完成，该过程中存在的量子相干效应会很快被电子和核之间的耦合淬灭。此外，Prezho 等^[133,134] 和 Batista 等^[164,165] 分别利用面跳跃动力学和 Real-Time 电子动力学也理解了类似的问题，指出了该电子注入过程发生于飞秒的时间尺度内。对于有机体系，Burghardt 等^[166~170] 使用 MCTDH 和 HEOM 等不同方法，研究了对聚 3-正己基噻吩(P3HT)/C60 体系中 D-A 间电子转移动力学。他们的结果表明，该超快的电子转移发生在几十飞秒内，反应初期有很强的量子相干效应，并且温度对电子转

移过程几乎没有影响。赵仪等^[171]发展了含时波包扩散方法，并用该方法理解有机太阳能电池体系电子和空穴的分离过程，他们指出，多余的能量和较窄的初始波包有助于电子和空穴的分离。李晓松等^[172,173]使用 Real-Time TDDFT 方法来理解聚合物电池中的电子转移过程，指出 DMA/C₆₀ 体系电荷转移过程在 60 fs 内完成。通过结合理论和实验方法，朱晓阳等^[174]指出，有机太阳能电池中激子的形成和分离在 100 fs 内完成。本研究组^[175]也针对蒽和 C₆₀ 体系，使用 ML-MCTDH 研究了其光诱导电子转移的动力学，特别探讨了不同分子振动对电子转移的影响。

此外，有机光电材料中也存在着分子内和分子间的超快能量转移，其对应的激子动力学也是研究热点。例如，Kühn 等^[130,176]使用激子模型和 MCTDH 方法研究了花酰二亚胺 J 型二聚体的能量转移过程，很好地解释了相关试验结果。Aspuru-Guzik 等^[177]用耗散的电子动力学研究了 Dithia-Anthracenophane 等若干分子二聚体的光诱导能量转移问题。

作为光伏材料中具有广泛应用前景的有机树形分子，近年来受到了广泛关注。所谓“树形分子”是指分子具有多枝权结构。对于连接点为亚苯基且枝权不等长的树形分子，实验上发现，从分支到中心基团存在高效的分子内激发态能量转移。深入理解该过程，需要进行非绝热动力学模拟。近年来，Tretiak 等^[178]在半经验 AM1/CIS 水平上结合面跳跃动力学，研究了树形分子激发态的非绝热动力学。他们发现，该分子体系内的能量转移通常是单向的，即从短的分支传向长的分支。本研究组^[179]从高精度的电子结构理论(SCS-ADC(2)、TDDFT、TDHF 和 DFT/MRCI)和跃迁密度矩阵的角度也讨论了类似问题。另一类有趣的有机树形分子是中心为 N 元素，分叉单元是相同长度的线性共轭体系。实验研究发现，其不同枝权间存在超快的激发态能量转移^[41]。本研究组^[180]在 TDDFT 水平上，利用面跳跃动力学理解了该分子内的能量转移过程。研究发现，该能量转移过程与 Jahn-Teller (JT) 效应引起的分子对称性破缺有关。

近年来，越来越多的超快实验在关注有机太阳能电池和有机半导体。随着实验研究的深入，必然会出现更多有趣的光物理和光化学问题，需要使用非绝热动力学对这些现象进行模拟。这一领域无疑是今后若干年的重要发展方向。

3.4.2 光合作用过程中的电荷和能量转移

光合作用的起点是光系统 II (PSII)，该蛋白质包含多个生色团(卟啉环)。光照后，边缘的卟啉环被激发，然后激发态能量在不同的卟啉环间传递，最终达到中心卟啉环，完成光的捕获和收集过程。接下来，中心的卟啉和周围的醌类化合物之间会发生电子传递，开始光解水制氢的过程。因此激发态的能量传递在光合系统中扮演了极其关键的角色。大量研究表明，该激发态能量传递过程超快，并且有很强的量子相干效应^[34,35,129,181]。该现象意味着光合体系可以进行高效的光能收集和传递，这种高效性应该是生命长时间演化的结果。同时，这是一个非常有趣的物理现象。因为通常情况下，如此庞大的体系中，电子态和环境之间应该有很强的耦合，很难存在长时而明显的量子相干效应。所以要理解这一奇特现象，就需要在动力学角度指出高效能量转移的原因。

近年来，出现了大量研究光合作用体系能量转移的理论工作。例如，郑原忠等^[181]利用 Redfiled 方程研究了光合作用蛋白中光吸收体间的激发态能量转移，理解了能量转移的途径和初步机理，并解释了二维光谱的实验结果。严以京等^[75,182]发展了更准确的 HEOM 方法，研究了同样的过程，对该过程中出现的量子相干现象给出了更为准确的描述；随后的理论工作中，有研究人员结合分子动力学和 QM/MM 方法探索了光系统 II 中蛋白质构象对能量转移过程的影响。Abramavicius 等^[183]用紧束缚模型来分析光系统 II 反应中心的二维光谱结果。此外，Aspuru-Guzik 等^[177,184,185]将光合作用光吸收体组合成复杂的分子聚集，结合多种理论方法，如混合量子经典动力学、郎之万方程和量子耗散力学，从多尺度上模拟了该类体系发生的激发态能量转移。

在这一领域发展中，通过量子统计和耗散动力学推导出的级联方程方法，已经可以较好处理这类问题。但是如何将复杂的耗散动力学公式和实际的蛋白质体系联系起来，进行更真实的模拟，仍是该领域发展的重要问题。

4 挑战与展望

随着超快时间分辨的光谱技术的发展，越来越多的研究表明，非绝热过程广泛存在于各类体系中。

理解超快的非绝热过程必须求解动力学，但这是一个极具挑战性的任务。近年来，由于各种动力学方法、模拟工具和相应程序的出现，使得人们可以开始深入理解各类体系的非绝热动力学。尽管如此，该领域的发展依然面临如下挑战。

(1) 动力学方法的不完善。如前所述，现有动力学方法和理论要么不够严格，要么计算量太大，难以处理较大体系。这些问题的解决必须依靠理论方法的进一步发展。

(2) 真实体系长时动力学的模拟困难。真实体系中包括各种运动方式，因此基于直接动力学的面跳跃动力学往往是不错的选择。但针对今天的计算水平而言，该类动力学方法仅仅能模拟短时间的动力学。如果在直接动力学中采用高精度电子结构方法，皮秒尺度的动力学计算都很困难。但是很多反应，如溶液中的反应往往都发生在皮秒量级，所以发展可以进行长时动力学模拟的方法，用于处理真实体系，也是目前需要重点解决的问题之一。

(3) 体系的复杂度。面对复杂体系(如凝聚相、生物环境)时，理论计算需要考虑大量的自由度，自旋翻转(过渡金属配合物和催化过程)和连续电子态(半导体和金属)等问题。但是，复杂体系的量化计算本身非常困难。大量自由度也对动力学模拟方法提出了挑战。因此体系的复杂度也是非绝热动力学的难题之一。为了解决这一问题，发展更恰当的理论方法无疑至关重要。

面对这些挑战与困难，近几年来的一些理论学家一直在试图发展新的动力学方法，更好地处理复杂体系。在利用MCTDH进行全量子动力学处理的研究方案中，除了ML-MCTDH方法外，也有研究人员提出将MCTDH与高斯波包结合，试图实现基于直接动力学的全量子动力学演化^[186,187]，用于代替基于面跳跃的直接动力学方法。此外，Shalashilin等^[188]发展的从头算多态Ehrenfest方法、Takatsuka等^[189]提出的相空间轨线平均和自然分叉(phase-space averaging and natural branching)动力学方法、基于Wigner表象的混合量子-经典方法和SC-IVR^[53-55,68,70]动力学方法的进展，以及李新奇等^[190]希望通过量子测量理论推导出面跳跃动力学的方法等，为处理复杂真实体系的动力学带来了希望。

在复杂体系(生物、溶液、材料体系)中，环境往

往会影响甚至改变动力学过程。因此需要在模拟中考虑环境的影响。很多时候，特别是生物体系，光化学反应往往发生在反应中心的生色团上。这时，我们可以采用QM/MM策略来处理这类体系^[191]。对光化学反应中心，使用QM方法(从头算或者半经验方法)进行电子结构计算，环境部分使用MM(分子力场)方法进行描述，同时考虑QM部分和MM部分的相互作用。目前，发展结合半经典动力学、直接动力学和QM/MM的模拟方法是走向理解复杂体系光化学的重要一步，也是该领域中的重要课题。同时，是否能突破现有的QM/MM框架，在其他多尺度层面上来模拟非绝热过程也是很有趣的课题。

处理真实体系的动力学，自然离不开电子结构计算。而对于复杂体系，如何更快速而准确地描述其激发态一直是量化领域面临的挑战。随着该领域的进步，出现了大量新奇的加速算法。例如，将Cholesky分解方法用于处理双电子积分^[192-195]，更有可能大幅度提高双电子积分的计算效率。各种线性标度方法用于激发态处理^[196]，以及密度矩阵重整化群的应用^[197]，也为处理复杂体系的激发态带来了希望。此外，很多量化方法本身就是对体系的一个片段进行描述，如高加力等^[132]发展的块局域密度泛函方法。对于电子和能量转移问题，这些方法本身就给出了透热态而非绝热态，从而为理解复杂体系带来了另外一种研究思路。

计算机科学的发展，也为复杂体系的动力学研究带来极大的帮助。例如，计算机硬件的发展、GPU技术在科学计算中的应用，以及大规模并行技术的出现等都大大提高了我们对复杂体系的处理能力。研究人员也在不断开发适应于这些新计算机技术的算法。Martínez等^[198-201]发展了基于GPU加速算法的量化计算程序TERACHEM，可以处理100~500个原子的大体系的激发态。初步的非绝热动力学研究也指出了GPU强大的计算效率^[202]。Kramer等^[203]和Aspuru-Guzik等^[204]均试图在HEOM求解中引入GPU提高其效率。此外，Ceotto等^[205]试图利用GPU来加速SC-IVR的计算。近年来，Intel也发布了CPU的协处理器XEON PHI，为大规模科学计算带来了新的希望。近期，Schulten等^[206]和Aspuru-Guzik等^[204]已经开始利用其加速量子耗散动力学的计算。

综上所述，非绝热动力学理论模拟方法的发展

必然建立在以上领域的进展之上。希望在未来的5~10年时间里,会出现更完善的动力学和量化理论,借助计算机技术的进步,使得我们更深入地理解各类非绝热过程。

5 结论

势能面交叉引起的非绝热过程广泛存在于各种生物化学体系中,对其的理论处理是世界性难题。在超快的非绝热过程中,电子和原子核的运动耦合在一起,“波恩-奥本海默近似”被打破,因此理解这一过程需要发展非绝热动力学方法。现有的非绝热动力学方法在理论的严格性、实用性、对复杂体系的处理能力、数值稳定性等方面有着各自的优势和局限;标准的量子动力学方法最精确但只能处理小分子体系,ML-MCTDH可以处理上千个自由度的大体系,但对哈密顿形式有一定的要求。实用性强的半经典方法,Ehrenfest和面跳跃动力学方法可以处理很大体系,但方法本身存在理论缺陷。而较严格的各类半经典方法,如混合量子刘维尔方程、SC-IVR则受限于计算量和数值稳定性。各类量子耗散动力学方法,更多地被用于理解物理原理而非模拟实际体系的动力学细节。因此,发展能合理处理复杂体系非绝热动力学的理论方法仍然是这一领域的挑战。

非绝热过程涉及电子激发态,理解这类过程先要进行激发态的电子结构计算。尽管现在已经出现了各种处理电子激发态的量子化学方法,但都存在诸多局限。这一领域的核心任务之一仍在于发展高效高精度的量化方法来处理大体系。

近些年来,各类体系中出现的非绝热动力学(生物分子的光稳定性与锥形交叉、有机共轭分子光异构

化、不同自旋态间的系间窜越、光诱导激发态电荷和能量转移等),都获得了广泛关注,也取得了一些研究进展。但是,处理复杂体系仍然面临很多挑战。解决这一问题无疑需要动力学、量子化学、计算机技术等领域的结合发展。

非绝热过程尽管一开始看上去只是化学动力学里面一个很窄的研究课题,但是随着理论的发展和人们认识的深入,对该问题的研究自身已经发展成为一个高度交叉的课题,涵盖了理论化学的不同分支,包括量子化学、动力学理论和统计;同时也涉及其他学科内容,包括应用数学(泛函、张量、变分、微分方程)和计算机科学(GPU、大规模并行、程序编写)。由于非绝热现象广泛存在于自然界,与化学、生物、物理和材料科学中的很多过程都有关联,因此对其研究本身又推动了我们对这些学科的认识。

从理论上讲,新的动力学和量化方法的出现,必然将推动这一领域的发展。作为从发展理论方法到模拟实际体系的重要一环,发展有效的模拟程序也同样重要。只有这样,才能使研究人员理解更广泛的问题。此外,如果这些程序包足够易用,能被其他领域的研究人员(如实验学家)使用,必然可以大大拓展我们对非绝热动力学的理解。同时新的实验技术也会大大深入我们对非绝热过程的研究。在理论方法和实验技术的各个方面进行全面推进,才能真正有助于对非绝热动力学的更好理解,并推动其他相关学科的发展。

在非绝热动力学领域的发展中,我国的科学家已经做出了卓越的贡献。希望在未来能够进一步推进该领域的研究,使我们能够真正走在世界学术的前沿,拥有更多原创性的研究成果。我们有理由相信,这一领域的发展必将促进其他相关领域如生物学、材料学等的进步。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21103213, 91233106)和中国科学院百人计划资助,特此一并致谢。

参考文献

- Domcke W, Yarkony DR, Köppel H. *Conical Intersections I: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*. Singapore: World Scientific, 2004
- Domcke W, Yarkony DR, Köppel H. *Conical Intersections II: Theory, Computation and Experiment*. Singapore: World Scientific, 2011
- Matsika S, Krause P. Nonadiabatic events and conical intersections. *Annu Rev Phys Chem*, 2011, 62: 621–643
- Domcke W, Yarkony DR. Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics. *Annu Rev Phys Chem*, 2012, 63: 325–352
- Baer M. The electronic non-adiabatic coupling term in molecular systems: a theoretical approach. *Role Degenerate State Chem*, 2002, 124:

39–142

- 6 Barbatti M, Aquino AJA, Szymczak JJ, Nachtigallova D, Hobza P, Lischka H. Relaxation mechanisms of UV-photoexcited DNA and RNA nucleobases. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 21453–21458
- 7 Ben-Nun M, Martínez TJ. *Ab initio* quantum molecular dynamics. *Adv Chem Phys*, 2002, 121: 439–512
- 8 Sundstrom V. Femtobiology. *Annu Rev Phys Chem*, 2008, 59: 53–77
- 9 Yarkony DR. Diabolical conical intersections. *Rev Mod Phys*, 1996, 68: 985–1013
- 10 Bearpark MJ, Robb MA, Bernhard Schlegel H. A direct method for the location of the lowest energy point on a potential surface crossing. *Chem Phys Lett*, 1994, 223: 269–274
- 11 Xie W, Xu Y, Zhu L, Shi Q. Mixed quantum classical calculation of proton transfer reaction rates: from deep tunneling to over the barrier regimes. *J Chem Phys*, 2014, 140: 174105
- 12 Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1932, 137: 696–702
- 13 Landau LD. Zur theorie der energieübertragung. II. *Phys Soviet Union*, 1932, 2: 46–51
- 14 Zhu CY, Nikitin EE, Nakamura H. Semiclassical analysis of resonance states induced by a conical intersection. *J Chem Phys*, 1996, 104: 7059–7067
- 15 Wittig C. The landau-zener formula. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 8428–8430
- 16 González L, Escudero D, Serrano-Andrés L. Progress and challenges in the calculation of electronic excited states. *Chem Phys Chem*, 2012, 13: 28–51
- 17 Middleton CT, de La Harpe K, Su C, Law YK, Crespo-Hernandez CE, Kohler B. DNA excited-state dynamics: from single bases to the double helix. *Annu Rev Phys Chem*, 2009, 60: 217–239
- 18 Crespo-Hernández CE, Cohen B, Hare PM, Kohler B. Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids. *Chem Rev*, 2004, 104: 1977–2020
- 19 Sobolewski AL, Domcke W. Relevance of electron-driven proton-transfer processes for the photostability of proteins. *Chem Phys Chem*, 2006, 7: 561–564
- 20 Levine BG, Martínez TJ. Isomerization through conical intersections. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 613–634
- 21 Ben-Nun M, Martínez TJ. *Ab initio* molecular dynamics study of *cis-trans* photoisomerization in ethylene. *Chem Phys Lett*, 1998, 298: 57–65
- 22 Schultz T, Quenneville J, Levine B, Toniolo A, Martínez TJ, Lochbrunner S, Schmitt M, Shaffer JP, Zgierski MZ, Stolow A. Mechanism and dynamics of azobenzene photoisomerization. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8098–8099
- 23 Chen SF, Liu YJ, Navizet I, Ferre N, Fang WH, Lindh R. Systematic theoretical investigation on the light emitter of firefly. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 798–803
- 24 Yue L, Lan ZG, Liu YJ. The theoretical estimation of the bioluminescent efficiency of the firefly via a nonadiabatic molecular dynamics simulation. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 540–548
- 25 Yue L, Liu YJ, Fang WH. Mechanistic insight into the chemiluminescent decomposition of firefly dioxetanone. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11632–11639
- 26 Richter M, Marquetand P, Gonzalez-Vazquez J, Sola I, Gonzalez L. Femtosecond intersystem crossing in the DNA nucleobase cytosine. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 3090–3095
- 27 Cui GL, Thiel W. Intersystem crossing enables 4-thiothymidine to act as a photosensitizer in photodynamic therapy: an *ab initio* QM/MM study. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2682–2687
- 28 Richter M, Marquetand P, González-Vázquez J, Sola I, González L. Shar: *ab initio* molecular dynamics with surface hopping in the adiabatic representation including arbitrary couplings. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 1253–1258
- 29 Tavernelli I, Curchod BFE, Rothlisberger U. Nonadiabatic molecular dynamics with solvent effects: a LR-TDDFT QM/MM study of ruthenium(II) tris(bipyridine) in water. *Chem Phys*, 2011, 391: 101–109
- 30 Eng J, Gourlaouen C, Gindensperger E, Daniel C. Spin-vibronic quantum dynamics for ultrafast excited-state processes. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 809–817
- 31 Chergui M. Ultrafast photophysics of transition metal complexes. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 801–808
- 32 Behler J, Delley B, Lorenz S, Reuter K, Scheffler M. Dissociation of O-2 at Al(111): the role of spin selection rules. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 036104
- 33 Carbogno C, Behler J, Gross A, Reuter K. Fingerprints for spin-selection rules in the interaction dynamics of O(2) at Al(111). *Phys Rev*

- Lett*, 2008, 101: 096104
- 34 Brixner T, Stenger J, Vaswani HM, Cho M, Blankenship RE, Fleming GR. Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis. *Nature*, 2005, 434: 625–628
- 35 Fleming GR, Scholes GD. Physical chemistry—quantum mechanics for plants. *Nature*, 2004, 431: 256–257
- 36 Anderson NA, Lian TQ. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface. *Annu Rev Phys Chem*, 2005, 56: 491–519
- 37 Hwang IW, Xu QH, Soci C, Chen B, Jen AKY, Moses D, Heeger AJ. Ultrafast spectroscopic study of photoinduced electron transfer in an oligo(phenylenevinylene): fullerene composite. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 563–568
- 38 Kaake LG, Zhong C, Love JA, Nagao I, Bazan GC, Thuc-Quyen N, Huang F, Cao Y, Moses D, Heeger AJ. Ultrafast charge generation in an organic bilayer film. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2000–2006
- 39 Banerji N, Cowan S, Leclerc M, Vauthey E, Heeger AJ. Exciton formation, relaxation, and decay in PCDTBT. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17459–17470
- 40 Baxter JB, Richter C, Schmuttenmaer CA. Ultrafast carrier dynamics in nanostructures for solar fuels. *Annu Rev Phys Chem*, 2014, 65: 423–447
- 41 Goodson T. Time-resolved spectroscopy of organic dendrimers and branched chromophores. *Annu Rev Phys Chem*, 2005, 56: 581–603
- 42 Meyer HD, Manthe U, Cederbaum LS. The multi-configurational time-dependent hartree approach. *Chem Phys Lett*, 1990, 165: 73–78
- 43 Beck MH, Jackle A, Worth GA, Meyer HD. The multiconfiguration time-dependent hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys Rep*, 2000, 324: 1–105
- 44 Wang HB, Thoss M. Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent hartree theory. *J Chem Phys*, 2003, 119: 1289–1299
- 45 Manthe U. A multilayer multiconfigurational time-dependent hartree approach for quantum dynamics on general potential energy surfaces. *J Chem Phys*, 2008, 128: 164116
- 46 Vendrell O, Meyer HD. Multilayer multiconfiguration time-dependent hartree method: implementation and applications to a henon-heiles hamiltonian and to pyrazine. *J Chem Phys*, 2011, 134: 044135
- 47 Tully JC. Molecular-dynamics with electronic-transitions. *J Chem Phys*, 1990, 93: 1061–1071
- 48 Hammes-Schiffer S, Tully JC. Proton transfer in solution: molecular dynamics with quantum transitions. *J Chem Phys*, 1994, 101: 4657–4667
- 49 Zhu CY, Jasper AW, Truhlar DG. Non-Born-Oppenheimer liouville-von neumann dynamics. Evolution of a subsystem controlled by linear and population-driven decay of mixing with decoherent and coherent switching. *J Chem Theory Comput*, 2005, 1: 527–540
- 50 Webster F, Rossky PJ, Friesner RA. Nonadiabatic processes in condensed matter—semiclassical theory and implementation. *Comput Phys Commun*, 1991, 63: 494–522
- 51 Schwartz BJ, Bittner ER, Prezhdo OV, Rossky PJ. Quantum decoherence and the isotope effect in condensed phase nonadiabatic molecular dynamics simulations. *J Chem Phys*, 1996, 104: 5942–5955
- 52 Gao X, Geng H, Peng Q, Ren JJ, Yi YP, Wang D, Shuai ZG. Nonadiabatic molecular dynamics modeling of the intrachain charge transport in conjugated diketopyrrolo-pyrrole polymers. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6631–6640
- 53 Kapral R, Ciccotti G. Mixed quantum-classical dynamics. *J Chem Phys*, 1999, 110: 8919–8929
- 54 Sun X, Wang HB, Miller WH. Semiclassical theory of electronically nonadiabatic dynamics: results of a linearized approximation to the initial value representation. *J Chem Phys*, 1998, 109: 7064–7074
- 55 Wang HB, Song XY, Chandler D, Miller WH. Semiclassical study of electronically nonadiabatic dynamics in the condensed-phase: spin-boson problem with debye spectral density. *J Chem Phys*, 1999, 110: 4828–4840
- 56 Schröter M, Ivanov SD, Schulze J, Polyutov SP, Yan Y, Pullerits T, Kühn O. Exciton-vibrational coupling in the dynamics and spectroscopy of frenkel excitons in molecular aggregates. *Phys Rep*, 2015, 567: 1–78
- 57 Tanimura Y. Stochastic lionville, langevin, fokker-planck, and master equation approaches to quantum dissipative systems. *J Phys Soc Jpn*, 2006, 75: 082001
- 58 Kondov I, Čížek M, Benesch C, Wang HB, Thoss M. Quantum dynamics of photoinduced electron-transfer reactions in dye-semiconductor systems: first-principles description and application to coumarin 343-TiO₂. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 11970–11981
- 59 Barbatti M, Granucci G, Persico M, Rückenbauer M, Vazdar M, Eckert-Maksic M, Lischka H. The on-the-fly surface-hopping program system NEWTON-X: application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems. *J Photochem Photobiol*

A-Chem, 2007, 190: 228–240

- 60 Barbatti M, Lan ZG, Crespo-Otero R, Szymczak JJ, Lischka H, Thiel W. Critical appraisal of excited state nonadiabatic dynamics simulations of 9H-adenine. *J Chem Phys*, 2012, 137: 22A503
- 61 Doltsinis NL, Marx D. Nonadiabatic car-parrinello molecular dynamics. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 166402
- 62 Fabiano E, Keal TW, Thiel W. Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods. *Chem Phys*, 2008, 349: 334–347
- 63 Granucci G, Persico M. Critical appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping. *J Chem Phys*, 2007, 126: 134114
- 64 Granucci G, Persico M, Toniolo A. Direct semiclassical simulation of photochemical processes with semiempirical wave functions. *J Chem Phys*, 2001, 114: 10608–10615
- 65 Tapavicza E, Tavernelli I, Rothlisberger U. Trajectory surface hopping within linear response time-dependent density-functional theory. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 023001
- 66 Bittner ER, Rossky PJ. Quantum decoherence in mixed quantum-classical systems: nonadiabatic processes. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8130–8143
- 67 Fang JY, Hammes Schiffer S. Improvement of the internal consistency in trajectory surface hopping. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 9399–9407
- 68 Ando K, Santer M. Mixed quantum-classical liouville molecular dynamics without momentum jump. *J Chem Phys*, 2003, 118: 10399–10406
- 69 Cotton SJ, Igumenshchev K, Miller WH. Symmetrical windowing for quantum states in quasi-classical trajectory simulations: application to electron transfer. *J Chem Phys*, 2014, 141: 084104
- 70 Stock G, Thoss M. Classical description of nonadiabatic quantum dynamics. *Adv Chem Phys*, 2005, 131: 243–375
- 71 Bohm D. A suggested interpretation of the quantum theory in terms of hidden variables. 1. *Phys Rev*, 1952, 85: 166–179
- 72 Bohm D. A suggested interpretation of the quantum theory in terms of hidden variables. 2. *Phys Rev*, 1952, 85: 180–193
- 73 Curchod BF, Tavernelli I. On trajectory-based nonadiabatic dynamics: Bohmian dynamics versus trajectory surface hopping. *J Chem Phys*, 2013, 138: 184112
- 74 Renger T, May V, Kühn O. Ultrafast excitation energy transfer dynamics in photosynthetic pigment-protein complexes. *Phys Rep*, 2001, 343: 138–254
- 75 Chen LP, Zheng RH, Shi Q, Yan YJ. Optical line shapes of molecular aggregates: hierarchical equations of motion method. *J Chem Phys*, 2009, 131: 094502
- 76 Chen LP, Zheng RH, Shi Q, Yan YJ. Two-dimensional electronic spectra from the hierarchical equations of motion method: application to model dimers. *J Chem Phys*, 2010, 132: 024505
- 77 Tanimura Y, Kubo R. Time evolution of a quantum system in contact with a nearly gaussian-markoffian noise bath. *J Phys Soc Jpn*, 1989, 58: 101–114
- 78 Xu RX, Tian BL, Xu J, Shi Q, Yan YJ. Hierarchical quantum master equation with semiclassical drude dissipation. *J Chem Phys*, 2009, 131: 214111
- 79 Gaspard P, Nagaoka M. Non-markovian stochastic schrodinger equation. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5676–5690
- 80 Shao J. Decoupling quantum dissipation interaction via stochastic fields. *J Chem Phys*, 2004, 120: 5053–5056
- 81 Strunz WT, Diosi L, Gisin N. Open system dynamics with non-markovian quantum trajectories. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 1801–1805
- 82 Mead CA, Truhlar DG. Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular-systems. *J Chem Phys*, 1982, 77: 6090–6098
- 83 Cui GL, Fang WH. *Ab initio* trajectory surface-hopping study on ultrafast deactivation process of thiophene. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 11544–11550
- 84 Cui GL, Fang WH. *Ab initio* based surface-hopping dynamics study on ultrafast internal conversion in cyclopropanone. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 1547–1555
- 85 Du L, Lan Z. An on-the-fly surface-hopping program jade for nonadiabatic molecular dynamics of polyatomic systems: implementation and applications. *J Chem Theory Comput*, 2015, 11: 1360–1374
- 86 Dreuw A, Head-Gordon M. Single-reference *ab initio* methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chem Rev*, 2005, 105: 4009–4037

- 87 Schreiber M, Silva-Junior MR, Sauer SPA, Thiel W. Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3. *J Chem Phys*, 2008, 128: 134110
- 88 Silva-Junior MR, Schreiber M, Sauer SPA, Thiel W. Benchmarks for electronically excited states: time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. *J Chem Phys*, 2008, 129: 104103
- 89 Silva-Junior MR, Schreiber M, Sauer SPA, Thiel W. Benchmarks of electronically excited states: basis set effects on CASPT2 results. *J Chem Phys*, 2010, 133: 174318
- 90 Shavitt I. *The Method of Configuration Interaction. Methods of Electronic Structure Theory*. New York: Plenum, 1977. 189–275
- 91 Subotnik JE. Communication: configuration interaction singles has a large systematic bias against charge-transfer states. *J Chem Phys*, 2011, 135: 071104
- 92 Knowles PJ, Werner HJ. An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions. *Chem Phys Lett*, 1985, 115: 259–267
- 93 Roos BO. The complete active space SCF method in a fock-matrix-based super-CI formulation. *Int J Quantum Chem*, 1980, 17: 175–189
- 94 Roos BO. *The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and Its Applications in Electronic Structure Calculations. Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II*. Chichester: Wiley, 2007. 399–445
- 95 Szalay PG, Müller T, Gidofalvi G, Lischka H, Shepard R. Multiconfiguration self-consistent field and multireference configuration interaction methods and applications. *Chem Rev*, 2012, 112: 108–181
- 96 Bearpark MJ, Ogliaro F, Vreven T, Boggio-Pasqua M, Frisch MJ, Larkin SM, Morrison M, Robb MA. Casscf calculations for photoinduced processes in large molecules: choosing when to use the rasscf, oniom and mmvb approximations. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2007, 190: 207–227
- 97 Malmqvist PA, Rendell A, Roos BO. The restricted active space self-consistent-field method, implemented with a split graph unitary group approach. *J Phys Chem A*, 1990, 94: 5477–5482
- 98 Andersson K, Malmqvist PA, Roos BO, Sadlej AJ, Wolinski K. Second-order perturbation theory with a casscf reference function. *J Phys Chem A*, 1990, 94: 5483–5488
- 99 Andersson K, Malmqvist PA, Roos BO. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1218–1226
- 100 Thiel W. Semiempirical quantum-chemical methods. *Wiley Interd Rev: Comput Mol Sci*, 2014, 4: 145–157
- 101 Ridley J, Zerner M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: pyrrole and the azines. *Theoret Chim Acta*, 1973, 32: 111–134
- 102 Granucci G, Toniolo A. Molecular gradients for semiempirical CI wavefunctions with floating occupation molecular orbitals. *Chem Phys Lett*, 2000, 325: 79–85
- 103 Weber W, Thiel W. Orthogonalization corrections for semiempirical methods. *Theor Chem Acc*, 2000, 103: 495–506
- 104 Silva-Junior MR, Thiel W. Benchmark of electronically excited states for semiempirical methods: Mndo, AM1, PM3, OM1, OM2, OM3, INDO/S, and INDO/S2. *J Chem Theory Comput*, 2010, 6: 1546–1564
- 105 Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W. Challenges for density functional theory. *Chem Rev*, 2011, 112: 289–320
- 106 Casida ME, Huix-Rotllant M. Progress in time-dependent density-functional theory. *Annu Rev Phys Chem*, 2012, 63: 287–323
- 107 Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem Phys Lett*, 2004, 393: 51–57
- 108 Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J Chem Phys*, 1999, 110: 6158–6170
- 109 Adamo C, Scuseria GE, Barone V. Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: assessing the PBE0 model. *J Chem Phys*, 1999, 111: 2889–2899
- 110 Zhao Y, Truhlar D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Acc*, 2008, 120: 215–241
- 111 Grimme S, Waletzke M. A combination of Kohn-Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J Chem Phys*, 1999, 111: 5645–5655
- 112 Christiansen O, Koch H, Jørgensen P. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chem Phys Lett*,

- 1995, 243: 409–418
- 113 Stanton JF, Bartlett RJ. The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. *J Chem Phys*, 1993, 98: 7029–7039
- 114 Trofimov AB, Krivdina IL, Weller J, Schirmer J. Algebraic-diagrammatic construction propagator approach to molecular response properties. *Chem Phys*, 2006, 329: 1–10
- 115 Christiansen O, Koch H, Jorgensen P. Response functions in the CC3 iterative triple excitation model. *J Chem Phys*, 1995, 103: 7429–7441
- 116 Christiansen O, Koch H, Jorgensen P. The 2nd-order approximate coupled-cluster singles and doubles model CC2. *Chem Phys Lett*, 1995, 243: 409–418
- 117 Kowalski K, Valiev M. Application of high-level iterative coupled-cluster methods to the cytosine molecule. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 5538–5541
- 118 Schirmer J. Beyond the random-phase approximation: a new approximation scheme for the polarization propagator. *Phys Rev A*, 1982, 26: 2395–2416
- 119 Trofimov AB, Stelter G, Schirmer J. A consistent third-order propagator method for electronic excitation. *J Chem Phys*, 1999, 111: 9982–9999
- 120 Send R, Furche F. First-order nonadiabatic couplings from time-dependent hybrid density functional response theory: consistent formalism, implementation, and performance. *J Chem Phys*, 2010, 132: 044107
- 121 Tavernelli I, Curchod BF, Rothlisberger U. On nonadiabatic coupling vectors in time-dependent density functional theory. *J Chem Phys*, 2009, 131: 196101
- 122 Tavernelli I, Tapavicza E, Rothlisberger U. Nonadiabatic coupling vectors within linear response time-dependent density functional theory. *J Chem Phys*, 2009, 130: 124107
- 123 Tavernelli I, Curchod BF, Laktionov A, Rothlisberger U. Nonadiabatic coupling vectors for excited states within time-dependent density functional theory in the tamm-dancoff approximation and beyond. *J Chem Phys*, 2010, 133: 194104
- 124 Li Z, Liu W. First-order nonadiabatic coupling matrix elements between excited states: a lagrangian formulation at the CIS, RPA, TD-HF, and TD-DFT levels. *J Chem Phys*, 2014, 141: 014110
- 125 Hu C, Hirai H, Sugino O. Nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory: formulation in the casida formalism and practical scheme within modified linear response. *J Chem Phys*, 2007, 127: 064103
- 126 Chernyak V, Mukamel S. Density-matrix representation of nonadiabatic couplings in time-dependent density functional (TDDFT) theories. *J Chem Phys*, 2000, 112: 3572–3579
- 127 Barbatti M, Pittner J, Pederzoli M, Werner U, Mitrić R, Bonačić-Koutecký V, Lischka H. Non-adiabatic dynamics of pyrrole: dependence of deactivation mechanisms on the excitation energy. *Chem Phys*, 2010, 375: 26–34
- 128 Hsu CP. The electronic couplings in electron transfer and excitation energy transfer. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 509–518
- 129 Scholes GD. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu Rev Phys Chem*, 2003, 54: 57–87
- 130 Ambrosek D, Kohn A, Schulze J, Kühn O. Quantum chemical parametrization and spectroscopic characterization of the frenkel exciton hamiltonian for a J-aggregate forming perylene bisimide dye. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 11451–11458
- 131 Subotnik JE, Cave RJ, Steele RP, Shenvi N. The initial and final states of electron and energy transfer processes: diabatization as motivated by system-solvent interactions. *J Chem Phys*, 2009, 130: 234102
- 132 Cembran A, Song LC, Mo YR, Gao JL. Block-localized density functional theory (BLDFT), diabatic coupling, and their use in valence bond theory for representing reactive potential energy surfaces. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 2702–2716
- 133 Duncan WR, Prezhdo OV. Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized TiO₂. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 143–184
- 134 Akimov AV, Neukirch AJ, Prezhdo OV. Theoretical insights into photoinduced charge transfer and catalysis at oxide interfaces. *Chem Rev*, 2013, 113: 4496–4565
- 135 Gustavsson T, Improta R, Markovitsi D. DNA/RNA: building blocks of life under UV irradiation. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2025–2030
- 136 Chen XB, Fang WH, Wang HB. Slow deactivation channels in UV-photoexcited adenine DNA. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 4210–4219
- 137 Canuel C, Mons M, Piuzzi F, Tardivel B, Dimicoli I, Elhanine M. Excited states dynamics of DNA and RNA bases: characterization of a stepwise deactivation pathway in the gas phase. *J Chem Phys*, 2005, 122: 074316

- 138 Satzger H, Townsend D, Zgierski MZ, Patchkovskii S, Ullrich S, Stolow A. Primary processes underlying the photostability of isolated DNA bases: adenine. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 10196–10201
- 139 Ullrich S, Schultz T, Zgierski MZ, Stolow A. Direct observation of electronic relaxation dynamics in adenine via time-resolved photoelectron spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2262–2263
- 140 Barbatti M, Lischka H. Can the nonadiabatic photodynamics of aminopyrimidine be a model for the ultrafast deactivation of adenine? *J Phys Chem A*, 2007, 111: 2852–2858
- 141 Barbatti M, Lischka H. Nonadiabatic deactivation of 9H-adenine: a comprehensive picture based on mixed quantum-classical dynamics. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6831–6839
- 142 Perun S, Sobolewski AL, Domcke W. *Ab initio* studies on the radiationless decay mechanisms of the lowest excited singlet states of 9H-adenine. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6257–6265
- 143 Serrano-Andrés L, Merchán M, Borin AC. Adenine and 2-aminopurine: paradigms of modern theoretical photochemistry. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 8691–8696
- 144 Lan Z, Fabiano E, Thiel W. Photoinduced nonadiabatic dynamics of pyrimidine nucleobases: on-the-fly surface-hopping study with semiempirical methods. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 3548–3555
- 145 Heggen B, Lan Z, Thiel W. Nonadiabatic decay dynamics of 9H-guanine in aqueous solution. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8137–8146
- 146 Wang HJ, Chen XB, Fang WH. Excited-state proton coupled electron transfer between photolyase and the damaged DNA through water wire: a photo-repair mechanism. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 25432–25441
- 147 Dou YS, Wang ZS, Li FL, Allen RE. Dynamics in photoexcited DNA bases and related molecules. *Int J Photoenergy*, 2015, 501: 501028
- 148 Guo XG, Lan ZG, Cao ZX. *Ab initio* insight into ultrafast nonadiabatic decay of hypoxanthine: Keto-N7H and Keto-N9H tautomers. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 10777–10782
- 149 Lei YB, Yuan SA, Dou YS, Wang YB, Wen ZY. Detailed dynamics of the nonradiative deactivation of adenine: a semiclassical dynamics study. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 8497–8504
- 150 Lan Z, Lu Y, Fabiano E, Thiel W. QM/MM nonadiabatic decay dynamics of 9H-adenine in aqueous solution. *Chem Phys Chem*, 2011, 12: 1989–1998
- 151 Faraji S, Dreuw A. Physicochemical mechanism of light-driven DNA repair by (6–4) photolyases. *Annu Rev Phys Chem*, 2014, 65: 275–292
- 152 Wu WF, Yuan S, She JJ, Dou YS, Allen RE. Bonded excimer in stacked cytosines: a semiclassical simulation study. *Int J Photoenergy*, 2015, 2015: 937474
- 153 Yuan S, Shen Z, Zhang WY, Dou YS, Lo GV. Thymine dimer splitting in the T<>T-G trinucleotide model system: a semiclassical dynamics and TD-DFT study. *Int J Biol Macromol*, 2014, 66: 267–272
- 154 Yuan SA, Zhang WY, Liu LH, Dou YS, Fang WH, Lo GV. Detailed mechanism for photoinduced cytosine dimerization: a semiclassical dynamics simulation. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 13291–13297
- 155 Dou YS, Liu ZC, Yuan S, Zhang WY, Tang H, Zhao JS, Fang WH, Lo GV. Dynamics of laser-excited stacked adenines: semiclassical simulations. *Int J Biol Macromol*, 2013, 52: 358–367
- 156 Pederzoli M, Pittner J, Barbatti M, Lischka H. Nonadiabatic molecular dynamics study of the *cis-trans* photoisomerization of azobenzene excited to the S1 state. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 11136–11143
- 157 Cusati T, Granucci G, Persico M. Photodynamics and time-resolved fluorescence of azobenzene in solution: a mixed quantum-classical simulation. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5109–5123
- 158 Weingart O, Lan Z, Koslowski A, Thiel W. Chiral pathways and periodic decay in *cis*-azobenzene photodynamics. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1506–1509
- 159 Shao J, Lei Y, Wen Z, Dou Y, Wang Z. Nonadiabatic simulation study of photoisomerization of azobenzene: detailed mechanism and load-resisting capacity. *J Chem Phys*, 2008, 129: 164111
- 160 Sinicropi A, Martin E, Ryazantsev M, Helbing J, Briand J, Sharma D, Leonard J, Haacke S, Cannizzo A, Chergui M, Zanirato V, Fusi S, Santoro F, Basosi R, Ferre N, Olivucci M. An artificial molecular switch that mimics the visual pigment and completes its photocycle in picoseconds. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 17642–17647
- 161 Polli D, Altoe P, Weingart O, Spillane KM, Manzoni C, Brida D, Tomasello G, Orlandi G, Kukura P, Mathies RA, Garavelli M, Cerullo G.

- Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision. *Nature*, 2010, 467: 440–443
- 162 Heitz MC, Ribbing C, Daniel C. Spin-orbit induced radiationless transitions in organometallics: quantum simulation of the intersystem crossing processes in the photodissociation of HCo(CO)₄. *J Chem Phys*, 1997, 106: 1421–1428
- 163 Kandada ARS, Grancini G, Petrozza A, Perissinotto S, Fazzi D, Raavi SSK, Lanzani G. Ultrafast energy transfer in ultrathin organic donor/acceptor blend. *Sci Rep*, 2013, 3: 2073
- 164 Rego LGC, Batista VS. Quantum dynamics simulations of interfacial electron transfer in sensitized TiO₂ semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7989–7997
- 165 Batista VS. *Energy Research: Computational Challenges. Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Weinheim: John Wiley & Sons, Ltd., 2006
- 166 Chenel A, Mangaud E, Burghardt I, Meier C, Desouter-Lecomte M. Exciton dissociation at donor-acceptor heterojunctions: dynamics using the collective effective mode representation of the spin-boson model. *J Chem Phys*, 2014, 140: 044104
- 167 Tamura H, Burghardt I. Potential barrier and excess energy for electron-hole separation from the charge-transfer exciton at donor-acceptor heterojunctions of organic solar cells. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 15020–15025
- 168 Tamura H, Burghardt I. Ultrafast charge separation in organic photovoltaics enhanced by charge delocalization and vibronically hot exciton dissociation. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16364–16367
- 169 Hughes KH, Cahier B, Martinazzo R, Tamura H, Burghardt I. Non-markovian reduced dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene-fullerene heterojunction. *Chem Phys*, 2014, 442: 111–118
- 170 Tamura H, Burghardt I, Tsukada M. Exciton dissociation at thiophene/fullerene interfaces: the electronic structures and quantum dynamics. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 10205–10210
- 171 Han L, Zhong X, Liang W, Zhao Y. Energy relaxation and separation of a hot electron-hole pair in organic aggregates from a time-dependent wavepacket diffusion method. *J Chem Phys*, 2014, 140: 214107
- 172 Petrone A, Lingerfelt DB, Rega N, Li X. From charge-transfer to charge-separated state: a perspective from the real-time TDDFT excitonic dynamics. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 24457–24465
- 173 Chapman CT, Liang W, Li X. Ultrafast coherent electron-hole separation dynamics in a fullerene derivative. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1189–1192
- 174 Jaijalaev AE, Willard AP, Tritsch JR, Chan WL, Sai N, Gearba R, Kaake LG, Williams KJ, Leung K, Rossky PJ, Zhu XY. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics. *Nat Mater*, 2013, 12: 66–73
- 175 Xie Y, Zheng J, Lan Z. Full-dimensional multilayer multiconfigurational time-dependent hartree study of electron transfer dynamics in the anthracene/C₆₀ complex. *J Chem Phys*, 2015, 142: 084706
- 176 Schröter M, Kühn O. Interplay between nonadiabatic dynamics and frenkel exciton transfer in molecular aggregates: formulation and application to a perylene bismide model. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 7580–7588
- 177 Parkhill JA, Tempel DG, Aspuru-Guzik A. Exciton coherence lifetimes from electronic structure. *J Chem Phys*, 2012, 136: 104510
- 178 Nelson T, Fernandez-Alberti S, Roitberg AE, Tretiak S. Nonadiabatic excited-state molecular dynamics: modeling photophysics in organic conjugated materials. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1155–1164
- 179 Huang J, Du L, Hu D, Lan Z. Theoretical analysis of excited states and energy transfer mechanism in conjugated dendrimers. *J Comput Chem*, 2015, 36: 151–163
- 180 Huang J, Du LK, Wang J, Lan ZG. Photoinduced excited-state energy-transfer dynamics of a nitrogen-cored symmetric dendrimer: from the perspective of the jahn-teller effect. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 7578–7589
- 181 Cheng YC, Fleming GR. Dynamics of light harvesting in photosynthesis. *Annu Rev Phys Chem*, 2009, 60: 241–262
- 182 Xu J, Zhang HD, Xu RX, Yan YJ. Correlated driving and dissipation in two-dimensional spectroscopy. *J Chem Phys*, 2013, 138: 024106
- 183 Gelzinis A, Valkunas L, Fuller FD, Ogilvie JP, Mukamel S, Abramavicius D. Tight-binding model of the photosystem II reaction center: application to two-dimensional electronic spectroscopy. *New J Phys*, 2013, 15: 075013
- 184 Fujita T, Brookes JC, Saikin SK, Aspuru-Guzik A. Memory-assisted exciton diffusion in the chlorosome light-harvesting antenna of green sulfur bacteria. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2357–2361
- 185 Fujita T, Huh J, Aspuru-Guzik A. A stochastic reorganizational bath model for electronic energy transfer. *J Chem Phys*, 2014, 140: 244103
- 186 Burghardt I, Nest M, Worth GA. Multiconfigurational system-bath dynamics using gaussian wave packets: energy relaxation and

- decoherence induced by a finite-dimensional bath. *J Chem Phys*, 2003, 119: 5364–5378
- 187 Worth GA, Burghardt I. Full quantum mechanical molecular dynamics using gaussian wavepackets. *Chem Phys Lett*, 2003, 368: 502–508
- 188 Saita K, Shalashilin DV. On-the-fly *ab initio* molecular dynamics with multiconfigurational ehrenfest method. *J Chem Phys*, 2012, 137: 22A506
- 189 Yonehara T, Hanasaki K, Takatsuka K. Fundamental approaches to nonadiabaticity: toward a chemical theory beyond the Born–Oppenheimer paradigm. *Chem Rev*, 2012, 112: 499–542
- 190 Feng W, Xu LT, Li XQ, Fang WH. Quantum trajectory approach to molecular dynamics simulation with surface hopping. *Commun Theor Phys*, 2013, 60: 303–307
- 191 Senn HM, Thiel W. QM/MM methods for biological systems. *Top Curr Chem*, 2007, 268: 173–290
- 192 Koch H, de Mera AS, Pedersen TB. Reduced scaling in electronic structure calculations using cholesky decompositions. *J Chem Phys*, 2003, 118: 9481–9484
- 193 Delcey MG, Freitag L, Pedersen TB, Aquilante F, Lindh R, Gonzalez L. Analytical gradients of complete active space self-consistent field energies using cholesky decomposition: geometry optimization and spin-state energetics of a ruthenium nitrosyl complex. *J Chem Phys*, 2014, 140: 174103
- 194 Bostrom J, Aquilante F, Pedersen TB, Lindh R. *Ab initio* density fitting: accuracy assessment of auxiliary basis sets from cholesky decompositions. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 1545–1553
- 195 Aquilante F, Lindh R, Pedersen TB. Analytic derivatives for the cholesky representation of the two-electron integrals. *J Chem Phys*, 2008, 129: 034106
- 196 Yokojima S, Chen GH. Linear scaling calculation of excited-state properties of polyacetylene. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7259–7262
- 197 Chan GKL, Sharma S. The density matrix renormalization group in quantum chemistry. *Annu Rev Phys Chem*, 2011, 62: 465–481
- 198 Ufimtsev IS, Martínez TJ. Quantum chemistry on graphical processing units. 1. Strategies for two-electron integral evaluation. *J Chem Theory Comput*, 2008, 4: 222–231
- 199 Ufimtsev IS, Martínez TJ. Quantum chemistry on graphical processing units. 2. Direct self-consistent-field implementation. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 1004–1015
- 200 Ufimtsev IS, Martínez TJ. Quantum chemistry on graphical processing units. 3. Analytical energy gradients, geometry optimization, and first principles molecular dynamics. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 2619–2628
- 201 Isborn CM, Luehr N, Ufimtsev IS, Martínez TJ. Excited-state electronic structure with configuration interaction singles and tamm-danoff time-dependent density functional theory on graphical processing units. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 1814–1823
- 202 Sisto A, Glowacki DR, Martínez TJ. *Ab initio* nonadiabatic dynamics of multichromophore complexes: a scalable graphical-processing-unit-accelerated exciton framework. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2857–2866
- 203 Kreisbeck C, Kramer T, Rodriguez M, Hein B. High-performance solution of hierarchical equations of motion for studying energy transfer in light-harvesting complexes. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 2166–2174
- 204 Kreisbeck C, Kramer T, Aspuru-Guzik A. Scalable high-performance algorithm for the simulation of exciton dynamics. Application to the light-harvesting complex II in the presence of resonant vibrational modes. *J Chem Theory Comput*, 2014, 10: 4045–4054
- 205 Tamascelli D, Dambrosio FS, Conte R, Ceotto M. Graphics processing units accelerated semiclassical initial value representation molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2014, 140: 174109
- 206 Strumpfer J, Schulten K. Open quantum dynamics calculations with the hierarchy equations of motion on parallel computers. *J Chem Theory Comput*, 2012, 8: 2808–2816

Theoretical studies on nonadiabatic process in chemical dynamics

Deping Hu^{1,2}, Yu Xie^{1*}, Jing Huang^{1,2}, Likai Du¹, Jie Zheng^{1,2}, Zhenggang Lan^{1,2*}

1 Key Laboratory of Biobased Materials of Chinese Academy of Sciences; Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: xieyu@qibebt.ac.cn, lanzg@qibebt.ac.cn)

Abstract: Electronic transitions induced by nuclear motions are called nonadiabatic processes. In recent years, numerous experimental studies showed ultrafast nonadiabatic processes widely exist in molecular systems. The theoretical treatment of nonadiabatic dynamics is extremely challenging, because electron-nuclei coupled motions induce the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation. We try to summarize the state-of-art theoretical understanding of nonadiabatic dynamics in recent years. Particularly, we wish to briefly discuss the development of theoretical methods (nonadiabatic dynamics approaches and electronic-structure methods) and review the theoretical understanding of nonadiabatic dynamics of various typical systems (photostability of biological molecules, photoisomerization, intersystem crossing, excited-state energy and electron transfers). Although the great progress has been achieved in the theoretical treatment of nonadiabatic dynamics, it is still very challenging to investigate complex systems with large number of degrees of freedom. In the future, the further development in this field should largely rely on the joint progress of dynamics theory, quantum chemistry and computer technology.

Keywords: nonadiabatic process, potential energy surface crossing, photochemistry and photophysics, excited state