

·“双清论坛”专题:理论化学家视角中的仪器创制·

量子轨迹平均场非绝热动力学方法

方维海*

(北京师范大学化学学院,北京 100875)

[摘要] 在量子—经典混合的理论框架下,我们建立了基于量子测量的量子轨迹平均场(QT-MF)非绝热动力学方法。它兼具目前流行的面间跃迁和平均场方法的优点,且在处理多电子态非绝热效方面,有其独特的优势。但 QTMF 方法的推广和应用要依赖我国自主知识产权的软件和程序包。

[关键词] 非绝热动力学;量子轨迹平均场方法;光化学

光合作用是地球生物的能量之源,为人类和其他动物生存提供了适宜的生态环境,而它涉及系列复杂的光化学、光物理和光生物过程。DNA 的光损伤和光修复关系到人类的生存和繁衍,其中蕴藏着大量光化学和光生物的奥妙。光催化反应和光电功能材料的性能无不与复杂的光化学和光物理过程紧密相关。因此,探索光化学反应的微观本质将为生命过程研究提供重要的理论基础,将在新材料和新能源的研发中发挥不可替代的作用。光诱导的化学和生物过程始于电子激发态,随后的无辐射跃迁、电子转移、能量传递或化学反应很可能是非绝热的过程。因此,非绝热效应是光化学、光物理和光生物过程机理研究的核心内容。

非绝热电子跃迁本质上具有量子属性,必须使用全量子的动力学方法,才可能严格准确地描述非绝热过程。由于高精度势能面计算和“维度灾难”的限制,量子动力学模拟只能解决小分子体系内的非绝热效应问题。考虑到原子核的质量远大于电子,作为一种好的近似,量子—经典混合的非绝热动力学方法引起了人们的广泛关注。将原子核作为经典粒子,用牛顿力学描述其运动状态,而薛定谔方程被用来处理电子态随时间的演化。量子—经典混合的动力学方法的精度和准确性在很大程度上依赖于如何处理核和电子的耦合作用。目前流行的是面间跃

迁(Surface hopping)处理方法^[1]。面间跃迁动力学模拟不需要事先拟合势能面,数值运算简单易行,物理图像清晰直观,可以处理光化学和光物理过程中多通道竞争并存的情况。然而,面间跃迁方法采用了非严格的理论方案,即使当体系处于波恩—奥本海默(Born-Oppenheimer, B-O)近似失效的势能面交叉区域,面间跃迁方法仍然用单一势能面描述核运动的状态。此外,面间跃迁方法过高估计了电子的相干效应。

近年来,我们提出了一种基于量子测量的量子—轨迹平均场(QTMF)非绝热动力学方法^[2,3,4]。QTMF方法在量子—经典混合的理论框架下,处理电子和核的运动状态,但克服了面间跃迁的不足。它应用准确的量子测量方法,超越波恩—奥本海默近似,严格处理非绝热跃迁过程。将经典的核视为电子运动的观察者,将经典核的运动视为对电子运动叠加态的连续测量,测量的“强弱”决定了电子是处于叠加态运动,还是退相干在单一势能面上运动。一方面,QTMF方法保留了面间跃迁的长处,即数值运算简单易行,物理图像清晰直观。另一方面,QTMF方法具有一般平均场方法的优点。尤为重要是QTMF方法具有普适性,可以精确有效地处理多个电子态间的非绝热跃迁过程。在任意给定的

收稿日期:2017-10-10;修回日期:2017-10-21

* 通信作者,Email: fangwh@bnu.edu.cn

核构型,求解 QTMF 运动方程,可得到所有相关绝热电子态的波函数展开系数,从而得到电子密度矩阵。在此基础上,容易确定核是在叠加态或单个电子态中运动。对于涉及三个或更多电子态的非绝热过程,面间跃迁方法难以确定相关的跃迁态,且涉及电子态越多,计算误差越大。

我们将 QTMF 运动方程数值化,在高精度的从头算或含时密度泛函水平上程序化,实现 on-the-fly 的非绝热动力学模拟。首先应用 QTMF 方法,探索了四原子体系(N_2CO)光解离的机理^[3]。将 QTMF 模拟的结果与精确解的一维模型体系、可用的实验值和量子动力学模拟结果进行比较,清楚地证明了 QTMF 方法的可靠性。乙酰丙酮光异构是大量超快光谱和动力学实验研究的课题。但不同实验给出了不同的激发态失活过程,同一失活过程的时间尺度也不尽相同。由于乙酰丙酮的光异构至少涉及三个低能的电子态,是合适的例子开展多态非绝热动力学模拟。因此,我们进一步应用 QTMF 方法,探索乙酰丙酮光异构的机理。QTMF 模拟给出了新的机理途径,合理地解释了实验观察的差异,并得

到一些实验化学家的认可,证实了 QTMF 方法的普适性^[4]。

QTMF 运动方程是一种合理可靠的量子—经典混合的非绝热动力学方法,兼具面间跃迁和平均场方法的优点,在解决多电子态非绝热效应方面,有其独特的优势。但 QTMF 动力学模拟的精度依赖高精度的电子相关方法,其推广和应用要依赖我国自主知识产权的软件和程序包。

参 考 文 献

- [1] TullyJC. Molecular dynamics with electronic transitions. *Journal of Chemical Physics*, 1990, 93(2):1061—1071.
- [2] FengW, Xu LT, Li XQ, et al. Nonadiabatic molecular dynamics simulation: An approach based on quantum measurement picture. *AIP Advances*, 2014, 4(7): 077131.
- [3] Xie BB, Liu L, Cui G, et al. Ab Initio implementation of quantum trajectory mean-field approach and dynamical simulation of the N_2CO photodissociation. *The Journal of chemical physics*, 2015, 143(19): 194107.
- [4] Xie BB, Liu L, Cui G, et al. Multiple-state nonadiabatic dynamics simulation of photoisomerization of acetylacetone with the direct ab initio QTMF approach. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2017, 13(6): 2717—2729.

Quantum trajectory mean-field nonadiabatic dyanmics approach

Fang Weihai

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Quantum-trajectory mean field (QTMF) approach has been introduced to treat with nonadiabatic dynamic processes within the mixed quantum-classical framework, which has advantages of surface-hopping and Ehrenfest mean field methods. In principle, the QTMF approach is more suitable for simulating nonadiabatic processes that involve more than two electronic states. For practical application, the QTMF approach has to be numerically implemented at the level of high-accuracy ab initio calculation, which is dependent on the packet of programs developed by ourselves.

Key words nonadiabatic dynamics; quantum-trajectory mean field approach; photochemistry