

·成果简介·

# 理论与计算化学方法相关结题重点项目 研究进展介绍

杨俊林<sup>1</sup> 高飞雪<sup>1</sup> 邵久书<sup>2</sup>

(1 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085; 2 北京师范大学化学学院, 北京 100875)

[关键词] 科学基金, 重点项目, 理论与计算化学方法, 研究进展

国家自然科学基金重点项目是国家自然科学基金项目系列的重要类型, 其设立目的在于促进学科均衡协调和可持续发展。该类项目重在支持科技工作者结合国家需求, 针对我国已有较好基础和积累的重要研究领域、对学科发展具有重要推动作用的领域或新学科生长点开展深入、系统的创新性研究工作。通过重点项目的支持, 希望科学家在国家自然科学基金明确的优先发展领域中立足于国际前沿, 整合创新资源, 取得重点突破<sup>[1]</sup>。

20 世纪化学理论研究的重大进展和计算技术的广泛应用使整个化学正在经历着一场革命性变化。同时, 化学计算方法已经成为化学、物理和生物等基础学科研究以及药物、材料工业研发等不可或缺的组成部分。计算机模拟实际化学体系的微观结构及变化过程正在发展成为一种科学家通用的研究手段和实用工具。基于上述事实, 2002 年底黎乐民院士、张存浩院士、徐光宪院士等 12 位理论化学家建议国家自然科学基金委员会成立理论化学专项基金。随后委务会做出相应决定, 从 2003 年开始, 为加强对理论化学的支持, 每年向该领域倾斜 300 万元, 连续资助 5 年。化学科学部在具体实施中, 充分考虑到学科的均衡发展并瞄准国际前沿开展研究的均等重要性, 将倾斜基金一部分用于资助面上项目, 另一部分用于资助重点项目。希望通过对理论化学的重点支持, 使我国理论化学的方法学研究能跻身于国际行列。目前第一批资助的重点项目已结题。本文就两个项目中有关理论化学的方法学研究进展综述如下。

## 1 相对论量子化学理论计算方法

传统的量子化学方法建立在 Schrödinger 方程,

即非相对论性量子力学基础上。它是由 Dirac 方程描述的相对论量子力学的近似结果。对于由轻元素构成的分子体系, 相对论效应在低能过程并不明显, 这也是为什么大多数量子化学工作者不应用 Dirac 方程的原因。然而, 对于重元素如稀土元素构成分子体系和一些涉及电子自旋(本身就是相对论效应的结果)的过程, 相对论效应可能起重要作用。因此, 发展有效的相对论量子化学方法并用于解决实际问题十分重要。Dirac 方程是一个四分量方程。四分量实际上是具有自旋  $-1/2$  的两对, 即正负电子态, 其中正电子态对应于负能级, 在化学中没有意义。因此, 传统的思想是将算符形式的四分量 Dirac 方程投影到化学家感兴趣的两分量态上, 得到包含非常复杂算符的准相对论方程。对此算符做近似则得到不同程度的近似相对论量子化学计算方法。北京大学刘文剑教授和德国科学家 Kutzelnigg 近年来直接从矩阵表示的 Dirac 方程出发, 通过变换得到正负电子对态的耦合矩阵, 进而提出精确的准相对论性矩阵形式。之前, Dyall 也得到类似的结果, 但当时未受到重视。与其算符形式相比, 准相对论矩阵形式的优点是易于在计算机上实现。在国家自然科学基金重点项目(项目批准号: 20333020)等的资助下, 刘文剑研究组将此方法拓展到密度泛函理论中并将其包括在他们发展的程序包 BDF 中。此外, 在核磁共振谱理论计算方面, 他们提出轨道分解方法并将 Kutzelnigg 么正变化方法推广, 从而明显包括了磁平衡与动能平衡条件, 大大提高了分子的核磁共振谱学参数计算的稳定性。刘文剑教授因为其出色的研究工作得到 2006 年度“Pople Medal”和用于授予在理论化学基础研究方面做出突出贡献的 40 岁以下青年科

本文于 2008 年 2 月 28 日收到。

学家的“Annual Prize of the International Academy of Quantum Molecular Science”等奖项。

## 2 线性标度量子化学计算方法

所有已知的实验都表明,物质的微观运动遵从量子力学规律,即 Schrödinger 方程(当相对论效应可以忽略时)。化学家一般感兴趣的是分子的几何结构和动力学。如果只考虑分子结构问题,则需要采用波恩-奥本海默近似。这一近似认为,由于电子的质量比原子核的质量低的多,因此电子的运动极为迅速以至于一旦原子核的位置固定,电子瞬间达到其最稳定状态。因此,分子体系的所有静态物理、化学性质原则上都可以通过求解在给定分子结构中电子的 Schrödinger 方程获得。随着计算机技术的快速发展,无需借助任何经验参数的从头算量子化学方法目前可以准确地用于计算小分子的电子结构和性质。然而,当体系的电子数  $N$  增大时,一般的理论方法所需的计算时间以正比于  $N^{3-7}$  的速度增长<sup>[2]</sup>。因此,对于大分子体系,必须采取有效的近似方法才能完成准确的理论计算。本质上,这一计算困难的根源在于电子在实空间运动的非局域性以及在不同区域运动的相关性。否则,只需对各个局部进行处理,最后结果相加,从而计算时间随体系的大小(一般与电子数  $N$  成正比)线性增加。有趣的是,分子所表现出的许多特征如化学键、官能团等都是局域性质的表现。因此,如何充分利用分子性质的局域性来改进量子化学算法,从而使得计算用时与分子尺度呈线性关系即线性标度是非常重要的课题。中国科学技术大学梁万珍研究组在国家自然科学基金(项目批准号:20333020)等的资助下,利用单电子密度矩阵在原子轨道基组表象下的局域性,重新推导出耦合微扰的自洽场方程。为了有效地求解这一线性方程组,她们提出新的算法,即采用常用的共轭梯度优化方法和她们与合作者发展的稀疏矩阵乘积技术。这些方法实现了线性标度的计算分子的偶极矩、极化率、振动频率等一系列的静态物理量。此外,她们还利用密度矩阵的局域性,发展了含时 Hartree-Fock 和密度矩阵方程的线性标度算法并应用该方法探讨和预测硅团簇、碳纳米管、掺杂的碳纳米管以及  $C_{60}$  复合物等体系的电子结构与光谱性质。

## 3 电子转移反应速率理论计算方法

电子转移是化学中基本且重要的反应。揭示电子转移反应的微观机制是理解许多重要的物理、化

学和生物过程,如分子导电、催化、光合作用的关键。当电子转移的两个态之间的相互作用或非绝热耦合比较弱时, Marcus 建立了以其名字命名的理论用以计算速率常数。然而,目前还没有适用于计算任意耦合强度的电子转移速率常数的理论方法。针对这一重要问题,中国科学技术大学赵仪研究组在其承担的国家自然科学基金资助研究项目(项目批准号:20333020)中,将严格的绝热反应速率常数理论,即流量-流量相关函数方法推广到非绝热反应。通过引入非绝热跃迁几率,成功地将电子转移反应速率计算公式表示为过渡态理论的形式,从而得到了一个改进的 Marcus 理论方法。Marcus 公式没有以明显的方式考虑溶剂效应。明显处理溶剂效应的 Sumi-Marcus 方法也是局限于弱绝热耦合的电子转移过程。赵仪研究组提出的理论方法覆盖了从弱到强整个耦合强度范围。

## 4 非绝热过程动力学方法

超快激光技术的发展特别是阿秒技术的兴起使得直接观测电子的运动成为可能。已往,化学家并不直接研究电子的运动,他们只关心分子结构的变化也就是原子核运动。化学中研究分子的微观运动一般采用波恩-奥本海默近似,即假设电子的运动随着核的运动瞬时完成。然而,如果化学过程涉及电子态改变,则波恩-奥本海默近似或绝热近似不再有效。由于电子与原子核的整体运动包含了不同的时间尺度和多个变量,因此非绝热过程动力学十分复杂。目前还没有有效的理论与计算方法准确求解包含多电子和原子核耦合的微观运动方程。韩克利研究组在国家自然科学基金重点项目(项目批准号:20333050)等资助下,在已有的关于原子核运动的含时波包演化方法基础上,提出含时电子-核波包演化方法,并用于研究  $D_2$  的电离和解离过程。他们的计算很好地解释了已有的实验结果。

另外,吉林大学孙家钟、李泽生等在重点项目(项目批准号:20333050)支持下利用辛群链和不可约张量方法构造多电子基组,提出了新的多组态自洽场理论方法并编制程序。

目前,理论与计算化学的发展正朝着定量地模拟真实、复杂分子体系的目标迈进。当然,达到此目标还面临许多困难和挑战。例如,对于一般的多原子分子体系,有效的电子结构计算方法仍有待建立;多时间尺度、长时间动力学模拟问题有待解决;有效量子动力学近似方法急需探索。在理论化学的应用

方面,药物和功能材料的合理设计尚需进一步完善。也正是因为这些问题的存在,理论与计算化学研究才充满希望和活力。从上述结题的重点项目的简要介绍可以看出,我国理论化学工作者正在这些前沿方向不断地耕耘和收获。

### 参 考 文 献

- [1] 国家自然科学基金委员会. 2008年度国家自然科学基金(项目指南).
- [2] 黎乐民. 化学理论计算的现状及发展趋势. 中国基础科学, 2001, 2, 16—21.

## A SUMMARY OF KEY PROGRAMS FOR CONCLUDED THEORETICAL AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY: METHODOLOGICAL DEVELOPMENT

Yang Junlin<sup>1</sup> Gao Feixue<sup>1</sup> Shao Jiushu<sup>2</sup>

(1 Department of Chemical Sciences, Natural Science Foundation of China, Beijing 100085;

2 Faculty of Chemical Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Key words** natural science foundation, key program, theoretical and computational chemistry, research progress

·资料·信息·

## 国家自然科学基金委员会—云南省人民政府设立联合基金

国家自然科学基金委员会—云南省人民政府联合基金(简称 NSFC—云南联合基金)协议书签字仪式于 2008 年 4 月 20 日在昆明举行。云南省省委副书记、省长秦光荣出席签字仪式,国家自然科学基金委员会主任陈宜瑜院士、云南省政府罗正富常务副省长分别致辞,国家自然科学基金委员会副主任孙家广院士、云南省人民政府和段琪副省长代表双方在协议书上签字。

云南省是继广东省之后,第二个与国家自然科学基金委员会设立联合基金的省份。根据协议,联合基金总额为每年 3000 万元,由国家自然科学基金委员会与云南省人民政府在协议期内每年分别出资 1500 万元。联合基金根据云南省及周边区域经济社会发展需求,结合国家战略发展布局,重点选择以生物多样性保护、矿物资源综合利用与新材料、资源与环境、人口与健康等相关领域,吸引和集聚全国范围的科学家,与云南的科技人员相结合,开展基础研究。该项联合基金的设立不仅是为了云南省稳定、吸引、培养和集聚一批全国一流的科技人才,努力解决云南省经济、社会和科技未来发展中的重大科学问题和关键技术问题,也是为了满足国家科技发展的需要,推进相关学科领域的进步与突破,促进区域乃至国家自主创新能力的提升,为科学进步和创新型国家建设做出贡献。

协议规定,联合基金是国家自然科学基金的组成部分,双方设立联合基金管理委员会,负责联合基金资助领域、项目指南、资助计划及其他重大事项的决策。联合基金立足云南,面向全国,体现公平竞争。项目指南制定、项目申请、项目评审以及检查与验收等各项工作应当符合《国家自然科学基金条例》的规定,按照自然科学基金运行机制和有关项目管理办法执行。

罗正富常务副省长在致辞中强调,要深刻认识基础研究的重要性,充分发挥联合基金对云南经济、社会和科技的引领作用,把解决发展中的问题和培养创新人才作为联合基金的核心任务。国家自然科学基金委员会陈宜瑜主任在致辞中说:联合基金是发挥科学基金导向作用的重要形式,利用自然科学基金平台,按照科学基金制的运作方式,面向全国,自由申请,引导全国科学家围绕特定领域的科学前沿和国家、区域发展战略需求,从国家层面上凝练科学问题,遴选和支持优秀的学术思想和项目,资助科学家进行自由探索和创新研究。

国家自然科学基金委有关局室负责人,云南省省级有关部门、有关科研院所、高等学校的领导参加了签字仪式。

(委办公室宣传处)