

量子化学模型方法在机械力化学中的应用

王川^{1,2*} 王晓晶² 郭妍¹

(内蒙古大学¹生态与环境学院,²化学与化工学院 呼和浩特 010021)

摘要 机械力化学作为一种无需溶剂的绿色化学技术得到广泛关注。然而,机械力化学反应机制需从原子和分子尺度上深入理解力诱导的化学反应。在过去的20年中,量子化学模型方法在机械力化学机理研究中得到广泛应用,高精度量化计算可得到外力下变形分子的几何结构、能量、过渡态等诸多性质。本文介绍了目前机械力化学领域的主流量子化学模型的基本原理,同时也关注了这些模型方法在软件上的具体实现,并借助典型的案例阐述了量子化学模型在解释机械力化学机理中的作用与价值。

关键词 机械力化学 量子化学 几何约束模拟外力模型 力修正势能面模型 扩展的净水压力场模型

Application of Quantum Chemical Modeling Methods in Mechanochemistry

Wang Chuan^{1,2*}, Wang Xiaojing², Guo Yan¹

(¹School of Ecology & Environment, ²School of Chemistry & Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot, 010021)

Abstract Mechanochemistry has been widely concerned as a solvent-free green chemical technology. However, mechanochemical reaction mechanism requires a deep understanding of force-induced chemical reactions at atomic and molecular scales. In the past two decades, quantum chemical modeling method has been widely used in mechanochemical mechanism research. High precision calculation can obtain the geometric structure, energy, transition state, reaction rate and many other properties of deformed molecules under external forces. This paper introduces the basic principles of the mainstream quantum chemical methods in the field of mechanochemistry, and also pays attention to the implementation of the model methods with quantum chemistry softwares, and expounds the role and value of the quantum chemical model in explaining the mechanochemistry mechanism with the help of typical reaction cases.

Keywords Mechanochemistry, Quantum chemistry, CoGEF model, FMPES model, X-HCFF model

一部分不能自发或反应很慢的化学反应需要外部能量激发,常见的激发方式包括热激发、电激发、光激发等。除了上述激发方式,机械外力也能有效地激发化学反应,因此机械力化学一般被认为是化学亚类中的第四大分支^[1]。在国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义中,机械力化学是研究外力与化学体系相互作用的化学分支。人类利用机械力化学的历史非常悠久,但同时机械力化学也是当前一个蓬勃发展的学科,尤其是在最近的二十多年中,机械力化学经历了一个复兴发展阶段^[2,3]。在此期间,研究者们利用原子力显微镜(AFM)^[4,5]、分子力钳^[6,7]、超声波^[8,9]

以及球磨^[10-12]等技术方法在机械力化学领域开展了一系列卓有成效的实验研究。目前研究界在机械力化学领域已达成了一些普遍性共识,例如:外力可提高反应物的活性^[13,14]、诱导激发新的反应路径^[15]以及控制反应的选择性^[16]。目前机械力化学在药物化学^[17]、合成化学^[18]、生物化学^[19]、聚合物化学^[20]、催化^[21,22]、环境污染控制化学^[23,24]等领域得到广泛的应用。

量子化学是理论化学的一个分支学科,是应用量子力学的基本原理和方法研究化学问题的一门基础科学。当前主流的量子化学方法基于对薛定谔方程的数值求解,通过对反应体系的势能面、

* 联系人,王川 男,讲师,主要从事污染控制化学相关研究。E-mail: wangchuan437@imu.edu.cn
内蒙古自然科学基金项目(2021MS05054)和高等学校创新团队发展计划项目(NMGIRT2321)资助
2023-01-12 收稿,2023-03-08 接受

过渡态、IRC(内禀反应坐标)等属性的计算分析,量子化学有助于研究者获得对化学反应的本质理解,因此在研究反应机理方面得到了广泛应用。将量子化学理论应用于机械力化学领域,能够从微观的原子和分子尺度解释外力对体系的结构及能量等方面的影响。量子化学模型可以定量计算外力作用对反应势能面的改变,进而帮助研究者们利用过渡态理论分析外力对反应路径的影响。近年来,随着量子化学模型在机械力化学领域的应用不断发展,目前已经形成了一个稳定的学科领域——量子机械力化学(quantum mechanochemistry)。本文综述了近年来量子化学模型方法在机械力化学中的发展,介绍了量子化学中力分析工具的理论及其应用,并借助典型案例探讨了量子化学模型在解释机械力化学中的价值和意义。论文按照出现时间的顺序主要介绍了早期理论、定距模型以及显示外力模型。在介绍模型理论的同时也给出了模型的程序实现过程,并例举了模型的部分应用案例。

1 早期的启发理论

1.1 Bell 模型

Bell^[25]在进行生物大分子的研究过程中发现了在外力作用下化学键解离速率增加的现象,进而提出了 Bell 模型。Bell 模型是机械力化学的第一个经验性和描述性的模型,其表达式如下:

$$\Delta E_{\text{Bell}}(F_0) = \Delta E_a - F_0 \Delta \xi \quad (1)$$

式中, $\Delta E_{\text{Bell}}(F_0)$ 是在外力 F_0 作用下的反应活化能, F_0 代表沿反应坐标方向的外力, ΔE_a 是无外力情况下反应的活化能, $\Delta \xi$ 是沿反应坐标方向反应物构型到过渡态构型的距离。Bell 模型成立的前提假设为:在外力作用下的反应物构型和过渡态构型保持不变。在 Bell 模型中,外力通过对系统做功的方式影响活化能(体现在 $F_0 \cdot \Delta \xi$ 项中),但并不能改变反应产物结构或反应路径。Bell 模型忽略了外力作用下反应势能面的相应变化,因此在描述原子间具有较强耦合力的体系时, Bell 模型几乎失效。

1.2 倾斜势能面模型

倾斜势能面模型^[26]是对 Bell 模型的改进,其考虑了外力对反应物、过渡态以及产物的结构影响。倾斜势能面模型基于两个基本假设^[27]:(a) 反应过程由单一反应坐标 ξ 体现;(b) 外力坐标与反应坐标 ξ 相一致。倾斜势能面模型中,在外

力作用下势能面发生显著变化,根据以上两个基本假设可绘出外力作用下沿反应坐标 ξ 的势能变化,如图 1 所示。图中 V_{Bo} 是 Born-Oppenheimer 势能面上沿反应坐标 ξ 的势能。实曲线表示零外力下的势能变化。曲线上标记出的三个极值点分别代表反应物(R)、过渡态(TS)和产物(P),沿反应坐标从反应物到过渡态的距离为 $\Delta \xi$ 。虚线曲线是在外力 F_0 作用下的势能变化。从图中可知,外力显著改变了势能面,因此得名“倾斜势能面模型”。在虚线上的三个极值点 R'、TS'、P' 分别代表外力作用下的反应物、过渡态和产物。可以看出,以上三点在反应坐标中的位置发生显著改变,在本例中反应物与过渡态之间的距离沿 ξ 收缩,过渡态与产物之间距离沿 ξ 延伸。图 1 表明在外力 F_0 作用下,反应物、过渡态和产物结构全部发生改变,即力诱导下的分子结构变形。综上,倾斜势能面模型考虑了力对反应物、过渡态及产物的结构影响,体现出与 Bell 模型相比的优势。然而,倾斜势能面模型仍然是近似模型,因为其假设所有结构变化都发生在反应坐标下,而真实情况下的外力诱导的结构变化发生在 $3N-6$ 维(其中 N 代表体系原子核数量)的势能面体系坐标下。

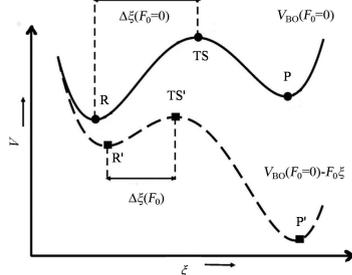


图 1 倾斜势能面模型中外力 F_0 的影响^[26]

Fig. 1 Effect of an external force F_0 in the tilted potential energy profile model^[26]

2 定距模型

2.1 定距模型原理

机械力化学的反应体系通常包含几个至几十个原子,任何具有 N 个原子的非线性分子的势能面都是 $3N-6$ 维超曲面,即使外力仅仅作用在少数几个原子上,也会因为耦合作用导致整个体系的结构和能量变化。因此,必须引入电子结构理论才能精确地处理机械力化学过程中的能量问题。在机械力化学领域中,基于电子结构理论

方法可分为两大类:定距方法和显式外力方法。这里需要注意的是,定距方法和显式外力方法并非严格精确的模型方法,在描述实际的机械力化学反应时都进行了一定程度的理论近似。

定距方法通过体系构型的限制性变化来模拟外力,一般利用 COGEF (constrained geometries simulate external force)^[28] 模型实现。COGEF 模型的基本思想如下:向分子施加外力会导致分子构型的改变,另一方面,如果预先得到变形后的分子构型,则可以利用该几何结构下能量的核梯度计算出外力的大小。在 COGEF 模型下,用一组固定值来限定两个端原子之间的距离,每次给定端原子距离 R_0 后,利用自洽场方法得出能量弛豫后的体系结构(约束性几何优化),进而计算出用于维持端原子距离 R_0 的外力 F 值。

COGEF 模型的具体实现细节如下:为了模拟定距条件下的机械力化学实验,计算模拟过程中首先需要施加距离约束 $R(x) = |x_i - x_j|$,其代表分别位于 x_i 和 x_j 坐标处的两个原子之间的距离。COGEF 势能的计算式如下^[26]:

$$V_{\text{COGEF}}(x, R) = V_{\text{Bo}}(x) - \lambda (R(x) - R_0) \quad (2)$$

其中, $V_{\text{Bo}}(x)$ 是以 x (体系核坐标) 为变量的 Born-Oppenheimer 势能函数, λ 是拉格朗日乘数, R_0 是体系结构坐标变量。施加不同 R_0 值约束,通过拉格朗日乘子法的函数极值求解过程,可以得到一系列 COGEF 势能。不同的 R_0 值对应着不同的体系结构、外力以及 COGEF 势能。COGEF 势能曲线上的每个点都处于力平衡状态下,此时对于单个端原子而言,受力可分为大小相等方向相反的两部分:(1) 体系中其他原子对端原子施加的力(从头算核力);(2) 体系之外的机械力。作用于端原子的从头算核力可通过对 COGEF 势能取一阶导数计算得出,进而得出此时端原子所受的外力 F_0 。相应的计算式如下^[29]:

$$F_0 = - \frac{\partial V_{\text{COGEF}}}{\partial x} \quad (3)$$

值得注意的是,为了维持整个体系的受力平衡,两个端原子的受力都为 F_0 ,但方向相反。

2.2 定距模型的软件实现

COGEF 模型具有简捷的优势,约束性几何优化过程以及 COGEF 势能和原子受力的计算分析可以在几乎所有的主流量子化学程序中实现。对于软件的使用者而言,工作步骤主要如下:(1) 指定需要拉伸(或压紧)的端原子;(2) 设置拉伸的

步长和步数;(3) 运行程序得到 COGEF 势能曲线;(4) 求解 COGEF 势能曲线上每一点的外力。

例如,在应用广泛的量子化学计算程序 Gaussian 中,COGEF 的实现过程如下:利用柔性扫描来实现约束性几何优化,推荐在冗余内坐标下进行柔性扫描, Gaussian 关键字 `opt = modredundant`,在坐标末尾空一行定义被扫描的变量,格式为:“原子 1 原子 2 S 步数 步长”, Gaussian 程序可以通过 `force` 关键词计算原子的受力,并利用 GaussViewer6.0 打开计算结果文件来考察目标原子的受力情况。

2.3 定距模型应用

COGEF 模型可用于评估共价键的机械强度^[30,31]。通过利用 COGEF 模型计算键断裂力,可以帮助研究者们判断分子机械强度和确定键断裂点。在 COGEF 模型中,化学键在外力下的断裂可用以下两个参数来表征:(1) 断裂点在反应坐标下的距离 R_{bp} (COGEF 势能曲线的拐点);(2) 断裂力 F_{max} (COGEF 势能曲线拐点处的一阶导数)。

Beyer 等^[31] 利用 COGEF 模型考察了 $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子的拉伸过程。过程中 $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子势能的变化如图 2 所示。图中横坐标 $r(\text{H-H})$ 是末端 H 原子之间的距离,通过增加 $r(\text{H-H})$ 来模拟 $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子的拉伸。图中包含了处于三个不同拉伸阶段的 $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子:(1) 初始态(外力为 0 时)、(2) 断裂点时(外力达到最大时)和(3) 断裂后(外力比断裂点处显著下降)。COGEF 势能曲线斜率代表着对应点处的外力大小,键断裂点处对应着最大外力,因此键断裂点是 COGEF 势能曲线的拐点。在拐点前, $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子中在主骨架方向的 4 个共价键(H—Si, Si—C, C—C, C—H) 都被不同程度地拉伸。在拐点处,分子中最弱的 Si—C 键被破坏,因此通过拐点后,只有 Si—C 的距离还在延长,而未被破坏的 H—Si, C—C, C—H 键长有减小趋势,因为放松这些键在能量上更有利。

Iozzi 等^[32] 列出了拉伸数个分子的 COGEF 模型结果,如表 1 所示。可以看出,强键和短键的断裂需要较大的外力。例如, $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的破坏力高达 26.27 nN,而 H—H 键对应为 8.31 nN。同时,化学环境也能影响键断裂力大小,例如 H—O 键在 H_2O 分子和 HOCl 分子中具有不同的键断裂

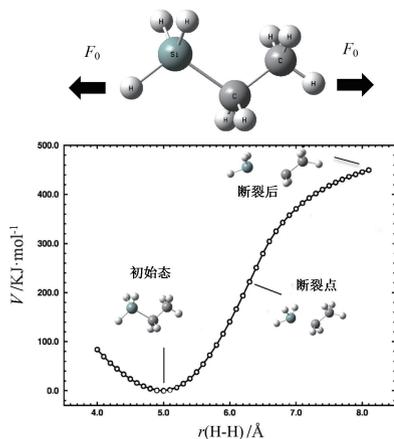


图 2 $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子的 COGEF 势能随端原子距离的变化^[31]

Fig. 2 Change of COGEF potential of $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ with distance between end atoms^[31]

力,分别为 9.77nN 和 9.18nN。

表 1 利用 COGEF 模型计算的不同分子中不同键的键断裂力 F_{max} ^[32]

Tab. 1 Bond breaking force F_{max} of different bonds in different molecules calculated by COGEF model^[32]

键	分子	F_{max}/nN
H—H	H_2	8.31
O=O	O_2	14.89
N≡N	N_2	26.27
O—H	H_2O	9.77
O—H	HOCl	9.18

3 显式外力模型

3.1 显式外力模型的原理

在定距模型中,预先给定了结构中两个端原子间的距离 R_0 。但在现实情况下,往往先给定施加在端原子上的外力,然后考察此外力作用对反应体系的影响,此时则需要使用显式外力模型。显式外力方法可以显式地引入外力变量,进而计算在给定外力作用下精确的分子结构变形,从而分析反应物、过渡态和产物的几何结构,并对外力下的反应能垒进行精确计算。显式外力方法的核心概念是力修正势能面,因此显式外力模型一般也被称为 FMPES 模型(force-modified potential energy surface)^[33]。值得注意的是,少数文献中提到的 EFEI 模型(external force explicitly included)^[27,34]在原理上与 FMPES 模型基本一致,区别主要在于使用了不同的外力引入方式。如图 3 所示,FMPES 模型中通过引入拉点和牵引

点来定义外力的作用点及其方向,力作用在拉点上,并且指向牵引点。需要注意的是,FMPES 方案沿实空间中的固定方向对原子施加外力,可能会对分子施加净扭矩。而在 EFEI 模型中,外力的方向通过两个原子间矢量来定义,沿着两个原子连线方向施加外力,EFEI 方案可确保外力不会对体系分子施加净扭矩。

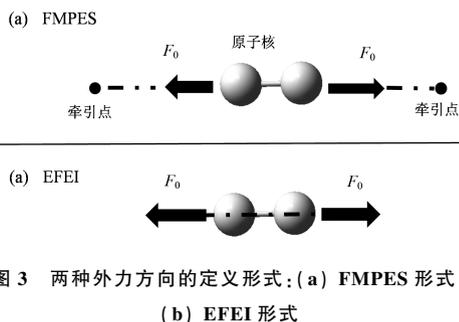


图 3 两种外力方向的定义形式:(a) FMPES 形式;
(b) EFEI 形式

Fig. 3 Two forms to define the direction of external force:
(a) FMPES mode; (b) EFEI mode

在恒定外力 F_0 的情况下,显式外力方法中的力修正势能面的计算式为^[35]:

$$V_{\text{FMPES}}(x, F_0) = V_{\text{BO}}(x) - F_0 R(x) \quad (4)$$

其中, $V_{\text{BO}}(x)$ 是以 x (体系核坐标) 为变量的 Born-Oppenheimer 势能函数, $V_{\text{FMPES}}(x, F_0)$ 是 F_0 诱导下产生的新势能面,通常称为力修正势能面。通过求解 V_{FMPES} 的驻点,可以精确计算体系在外力 F_0 作用下的一系列属性,例如:反应物结构 $x^{\text{R}}(F_0)$ 、过渡态结构 $x^{\text{TS}}(F_0)$ 、产物结构 $x^{\text{P}}(F_0)$ 等。利用式(5)^[35]可以计算出外力作用下的反应活化能,从而定量地评估外力对化学反应的影响。

$$\Delta E_{\text{a}}(F_0) = V_{\text{FMPES}}(x^{\text{TS}}, F_0) - V_{\text{FMPES}}(x^{\text{R}}, F_0) \quad (5)$$

3.2 显式外力模型的软件实现

目前只有少数量子化学软件支持显式地引入外力,主要包括:ORCA、TeraChem 以及 Q-Chem 等。因此,显式外力模型主要劣势之一在于缺乏主流软件支持。但需要补充的是,近年来一些小众的开源代码项目可帮助研究者在量子化学计算过程中引入外力。例如由 Chavez 等开发的 OpenMechanochem 程序^[29],其中包含了多种外力输入接口,可以实现 FMPES 和 EFEI 等模型下的外力输入形式。OpenMechanochem 程序由 python 语言编写,已经在 Python 库的索引网站 PyPI 上注册,可以通过 pip 方式直接获取并安装。关于 OpenMechanochem 程序的更多详细信息,请参阅

文献[29]及其附加文档。

3.3 显式外力模型的应用

Ong 等^[33]利用 FMPEs 模型研究了不同外力下环丁烯开环势能面的变化,如图 4 所示。图中的蓝色圆点代表外力牵引点,黄色箭头则表明了外力作用原子及方向。可以看出,无外力作用下,对旋反应能垒高于顺旋反应能垒。按图 4(a)方式施加外力,则随着外力增大,对旋

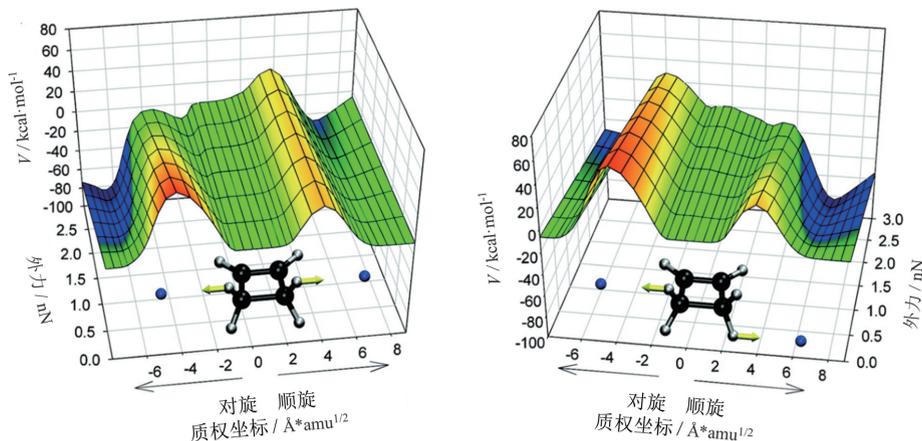


图 4 外力对环丁烯开环反应中势能面的影响^[33]

Fig. 4 Effect of external force on potential energy surface in ring opening reaction of cyclobutene^[33]

4 其他模型

近年来,高压化学领域取得了巨大的进展。巨大的净水压力所引起的分子结构、反应速率、平衡上的变化为一些特殊的反应提供了新途径。与上述模型(例如 CoGEF 模型)不同的是,净水压力同时作用在体系中所有的外层原子上,且方向则指向分子质心。在 FMPEs 模型的基础上,Stauch 等先后提出了用于模拟净水压力的 HCFF^[36]和 X-HCFF^[37-39]模型。他们借助 X-HCFF 模型成功地预测了高压对分子结构的影响,并精确地计算出分子晶体在压力下的光谱数据。X-HCFF 模型为高压下的化学反应机制(例如超临界反应)提供了强有力的计算工具。有关 X-HCFF 模型的详尽信息,请参阅文献^[37-39]。

5 结语

机械力化学是当前一个活跃的化学领域,近二十年来,除了传统的球磨技术,原子力显微镜、分子力钳、超声波化学等技术得到了迅猛发展,这些分支极大地拓展了机械力化学的学科范畴,体现了丰富的多样性。但在过去相当长的时间里,研究者们主要依靠直觉来设计机械

反应的能垒显著降低。然而如果按图 4(b)方式施加外力,则随着外力增大,则顺旋反应的能垒显著降低。这个反应案例充分表明了外力作用对反应势能面的复杂影响,体现了力修正势能面在阐释反应机理方面的积极意义。同时,这个例子也充分证明了通过对分子体系施加不同的外力,就可以实现对反应选择性和反应路径的有效控制。

力化学实验,并依靠经验来解释实验结果。当量子化学模型被引入机械力化学领域,研究者们终于摆脱了对机械力化学的直觉经验性的研究模式。通过定距模型和显式外力模型等方法,实现了一系列变形分子性质的精确计算,在原子和分子水平上获得了对力诱导化学反应的本质性理解。

尽管机械力化学中的量子化学模型方法发展迅速,已经在基本的微观分子层面上促进了对机械力化学过程的理解,但目前理论方法与现实实验之间仍存在鸿沟。例如,在球磨和超声机械力化学过程中,化学反应受到太多因素的影响,例如力效应、局部热点效应、共晶效应等等。将以上多种因素包含到模型中将是极大的挑战。为了更好地阐释某些反应现象,我们需要综合微观、介观乃至宏观尺度上对物理化学变化的理解。多尺度模型有助于将微观效应与宏观观察联系起来。因此,含有时间概念的分子动力学、第一性原理分子动力学等计算工具将是对现有量子机械力化学模型方法的有力补充。将同一研究体系的不同尺度下的模型计算结果有机地结合,将大大加深我们对这一反应体系的理解。

参 考 文 献

- [1] Cagnetta G, Huang J, Yu G. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2018, 48(7-9): 723~771.
- [2] Do J-L, Frišćić T. *ACS Cent. Sci.*, 2016, 3(1): 13~19.
- [3] James S L, Friscic T. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(18): 7494~7496.
- [4] Zhang Y, Zhao D, Tan X, et al. *Langmuir*, 2010, 26(14): 11958~11962.
- [5] Duvez A-S, Cuenot S, Jerome C, et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2006, 1(2): 122~125.
- [6] Liang J, Fernandez J M. *ACS Nano*, 2009, 3(7): 1628~1645.
- [7] Beedle A E M, Mora M, Davis C T, et al. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3155.
- [8] Li Y, Niu Z, Burdynska J, et al. *Polymer*, 2016, 84: 178~184.
- [9] 徐波, 王树林, 李来强, 等. *物理学报*, 2012, 61(09): 1~5.
- [10] Takacs L. *Mater. Sci. Forum*, 1998, 359: 269~272.
- [11] Garcia-Oliva C, Merchan A, Perona A, et al. *New J. Chem.*, 2022, 46(14): 6389~6393.
- [12] 杨世迎, 刘俊琴, 李乾风, 等. *化学进展*, 2021, 33(10): 1741~1755.
- [13] Delogu F, Garroni S, Mulas G. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(9): 4375~4381.
- [14] Li H, Yang Y, Famulari A, et al. *CrystEngComm*, 2019, 21(29): 4354~4362.
- [15] Schneidermann C, Jaeckel N, Oswald S, et al. *ChemSusChem*, 2017, 10(11): 2416~2424.
- [16] Hernandez J G, Macdonald N A J, Mottillo C, et al. *Green Chem.*, 2014, 16(3): 1087~1092.
- [17] Zhang Q, Polyakov N E, Chistyachenko Y S, et al. *Drug Deliv.*, 2018, 25(1): 198~209.
- [18] James S L, Adams C J, Bolm C, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(1): 413~447.
- [19] Kushwaha V S, Peterman E J G. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2020, 529(3): 812~818.
- [20] Nikiforov L A, Okhlopova T A, Kapitonova I V, et al. *Molecules*, 2017, 22(12): 2149.
- [21] Groote R, Jakobs R T M, Sijbesma R P. *Polym. Chem.*, 2013, 4(18): 4846~4859.
- [22] 莫文龙, 郜宪龙, 高峰, 等. *应用化工*, 2019, 48(11): 2636~2640.
- [23] Ren Y, Kang S, Zhu J. *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, 2015, 17(4): 607~615.
- [24] 陈惠超, 李雪, 梁潇, 等. *化工进展*, 2021, 40(11): 6332~6346.
- [25] Bell G I. *Science*, 1978, 200(4342): 618~627.
- [26] Ribas-Arino J, Shiga M, Marx D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(23): 4190~4193.
- [27] Ribas-Arino J, Shiga M, Marx D. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(48): 13331~13335.
- [28] Beyer M K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42(40): 4913~4915.
- [29] De Chavez D, Hasegawa J-Y. *SoftwareX*, 2021, 16: 100879.
- [30] Bartłomiejszyja, Pidko E, Groote R, et al. *Procedia. Comput. Sci.*, 2011, 4(C): 1167~1176.
- [31] Beyer M K. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(17): 7307~7312.
- [32] Iozzi M F, Helgaker T, Uggerud E. *Mol. Phys.*, 2009, 107(23-24): 2537~2546.
- [33] Ong M T, Leiding J, Tao H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(18): 6377~6379.
- [34] Pill M F, Holz K, Preusske N, et al. *Chem. Eur. J.*, 2016, 22(34): 12034~12039.
- [35] Stauch T, Dreuw A. *Chem. Rev.*, 2016, 116(22): 14137~14180.
- [36] Stauch T, Chakraborty R. *ChemPhysChem*, 2019, 20(21): 2742~2747.
- [37] Scheurer M, Dreuw A, Epifanovsky E, et al. *J. Chem. Theory Comput.*, 2020, 17(1): 583~597.
- [38] Stauch T. *J. Chem. Phys.*, 2020, 153(13): 134503.
- [39] Stauch T. *Int. J. Quantum Chem.*, 2021, 121(3): e26208.