

[Invited Comment]

www.whxb.pku.edu.cn

把握物理化学研究前沿, 完善科学基金重点项目领域立项与管理工

高飞雪* 杨俊林

(国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085)

摘要: 通过分析日本学术振兴会调研中有关物理化学的光谱学、界面化学和理论化学研究的发展趋势, 总结我国大陆地区科学基金资助的部分重点项目研究领域及其研究进展, 旨在提出今后国家自然科学基金物理化学重点研究领域资助的策略及思考。

关键词: 物理化学; 前沿; 国家自然科学基金; 重点项目; 管理策略

中图分类号: O64

Improving the Management of NSFC-sponsored Key Programs for Research into the Frontiers of Physical Chemistry

GAO Fei-Xue* YANG Jun-Lin

(Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, P. R. China)

Abstract: Based on the investigation from Japan Society for the Promotion of Science, we present an up-to-date account of research trends in physical chemistry especially in sub-areas such as spectroscopy, interfacial chemistry and theoretical chemistry. We also analyzed the recent research progress of some key programs that are funded by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) in mainland China in detail with the aim of shaping our future strategies to screen for key programs in physical chemistry and to better their management.

Key Words: Physical chemistry; Frontiers; National natural science fund; Key program; Management strategies

21 世纪, 随着学科交叉、渗透与融合不断深入的同时, 人们更加注重从电子-原子-分子水平探究物质的变化及其动力学, 这不仅是物质循环领域, 而且是信息通讯、生命科学、纳米技术、材料等全部科学技术领域研究的原理, 同时它又成为各领域研究的驱动力^[1]. 化学是在原子分子水平研究物质的组成、结构、性能和反应的科学, 无疑, 化学在各领域研究中的地位举足轻重. 物理化学为化学提供核心方法、研究手段和理论基础, 当前, 材料物理化学及生物物理化学等领域中许多令人兴奋的研究方向显示了物理化学不仅在化学, 而且还在生命、材料、能源和环境等重大科学领域中发挥着越来越不可替代的作用^[2,3].

当今, 综合国力的竞争很大程度上决定于科学技术水平的竞争. 世界上众多国家在各自的科学技术规划中都加大了对上述生命、材料、能源和环境等重大科学研究领域的研究和资助力度. 日本文部科学省专门成立科学技术与学术审议部门和学术研究推进部门, 并于 2007 年委托日本学术振兴会学术研究中心对包括物理化学在内的 9 个学科领域的研究动向进行了调研和分析, 提出了今后日本面对全球各学科发展动向而采取的对策和资助发展策略^[4]. 光谱学、界面化学和理论化学是物理化学的主要框架, 也是人们从电子-原子-分子水平研究物质的变化及其动力学的有效方法、手段和坚实的理论基础. 切实把握物理化学研究发展动向, 加强重点研究领

Received: February 27, 2009; Revised: March 6, 2009; Published on Web: March 12, 2009.

*Corresponding author. Email: gaofx@nsfc.gov.cn; Tel: +8610-62327035.

域的资助管理,对相关学科领域的发展具有重要的意义.

1 光谱学

长久以来,光谱学的目标之一是通过光谱的测定,明确分子的几何结构、独特的电、磁性质.超短脉冲激光技术(飞秒-阿秒)的出现、超快时间分辨方法和强场化学的发展使光谱学在近十年间取得了革命性的成就.脉冲激光光源的引入,使人们可以运用泵浦-探测法研究分子的动态行为和动力学.研究人员先后运用纳秒脉冲激光,通过荧光检测和离子化后离子检测,研究分子的电子激发态振动耦合和解离反应过程;特别是将分子束技术、超音速喷射技术与激光光谱技术相组合,不仅仅对分子还可对分子的聚集体簇合物的动态行为进行研究;运用从皮秒到阿秒脉冲激光进行分子动力学的动态行为的实时监测.频率分辨激光光谱和时间分辨激光光谱可以分别提供分子动态过程的辅助信息,以此深刻理解物质结构及其变化.在强场光化学方面,强光电场和分子相互作用后,光缀饰态(dressed state)对光脉冲的形状和相位的响应非常灵敏,因此,根据强场设计,对化学反应可进行有选择性地阻断.强激光照射固体靶标产生的皮秒脉冲硬 X 射线,结合时间分辨的 X 线衍射法,就能够追踪固体内超快过程.强场光化学与脉冲整形技术的共同发展,利用光脉冲尝试控制分子的动力学行为,特别是,适当地控制脉冲激光的脉冲形状和相位,或者通过泵浦-倒空(pump-damp)法可能控制化学反应.日本今后十年计划实施新光源(自由电子激光等)设施建设,通过分子动态(振动、反应、结构)变化的实验研究取得质的进展,促进新的动力学理论的发展^[1].

目前,我国(本文均指大陆地区,不包括港澳台地区)有几个研究小组一直致力于阿秒脉冲激光的实验研究.国家自然科学基金物理化学学科有关阿秒激光脉冲的研究曾得到面上项目的支持.值得一提的是,在阿秒分辨的量子动力学理论研究方面,韩克利研究组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,并采用此法计算了在强激光场下,电离电子与离子(H_2^+ , D_2^+)再碰撞几率^[4,5],并阐明了 D^+ 离子的产生机制,从而给出了 D_2^+ 分子在强场中量子纠缠的清晰物理图像,证明了 D^+ 离子主要来源于第一光周期内第一次电子返回引起的 D_2^+ 的解离,该项工作得到了国际同行的高度

关注.2008年这一方法被编写成可以供国内外同行使用的计算机程序^[6].

2 界面化学

界面与化学反应、催化作用、器件连接、发光元件、光电器件等许多化学问题相关联,是基础和应用研究有机结合并能促进其发展的典型领域.界面化学领域的研究涉及诸多有关界面化学和物理现象,如界面结构或/和电子结构,粒子和能量转移等错综复杂的界面过程等.十年来,该领域的进展是以界面的新制作法(LB法、自组装膜法、电沉积法、外延生长法、摩擦转移法等)、半导体微细加工技术(在实验室加工的器件水平达到10 nm)、测定方法(原子力显微镜、扫描隧道显微镜及各种探针技术,低能电子显微镜和光电子显微镜、非线性激光光谱和双光子光电子谱,近场光学显微镜和表面等离子体共振,软 X 射线光谱法)的研究为龙头,快速发展.更令人关注的是,以薄膜为研究对象的表面化学逐渐转移到固体-固体、固体-液体、分子体系界面以及介观纳米尺度和单分子尺度物质界面等.固-液界面研究方面包括与环境/能量相关的电池(包括燃料电池)、光催化和染料敏化太阳能电池等与电极有关的内容;在固-固界面研究方面包括有机分子器件及其相关的电极界面、薄膜生长等研究;生物分子界面研究也逐渐增加.在以界面为研究对象的基础理论研究方面,开展了有机器件研究和有机分子与电极界面电子结构的研究.特别是,界面上电子能级的匹配机理是器件应用的基础课题.为克服微加工技术的瓶颈,分子器件的研究方兴未艾,人们在实验和理论两方面进行单分子导电的研究.高分辨的光电子能谱不仅用于界面电子结构测定,还有助于观测分子体系的振动结构,进而开展认识有机分子体系中载流子输运关键特性的分子-振动耦合研究.此外,人们利用光电子显微镜和微区光电子能谱等,开展了微区电子结构的研究.研究人员使用反光电子能谱观测光电子能谱探测不到的空能级,但是需要解决的问题是,必须提高分辨率,并且开发出一种用于分子体系材料研究的非损伤型电子束探针方法.以前,电子结构的测定要求在真空条件下进行;为了能够观测实际界面,现在实现了在大气等非真空气氛下对电子结构的测定.作为探针显微镜的方法之一,扫描隧道显微镜可对单分子进行振动激发和操作,通过与发光和光激发相结合开展了表面单分子的识别.在理论计

算方面,密度泛函理论的广泛使用使得人们可以进行超高精度的计算,推进了各种吸附体系的结构和电子结构的研究和分子-电极界面电子结构的计算模拟^[1].

然而,接触技术、接触点结构的直接观察、精细电子状态的掌握、测量数据的解析等基础理论方面的研究基本上没有展开,因此,从实验和理论两方面开发新的方法、建立相关基础理论以及开展面向实际应用的研究,是今后重要的课题^[1].

今后十年,界面化学的研究方向涉及到方法的开发、计算方法和理论的建立以及体系的开发^[1].在方法的开发方面,在 0-1 eV 的低能或 1000 eV 以上高能电子技术(光电子能谱、软 X 射线吸收光谱、电子能量损失谱等)和软 X 射线发光光谱等技术基础上,建立被覆盖界面的观测方法,以期在界面研究中取得实质性突破.也就是说,对被覆盖界面本身的认识对于了解实际界面具有直接的作用.以前研究的薄膜体系属于准界面,作用十分有限.在非均匀界面上,为了研究其局域电子结构,需要将光谱方法显微化或将局域电子结构谱图化,以及利用探针显微镜进行单分子物性的观测.了解界面能级、缺陷能级、杂质能级等是认识界面物性的关键,为此人们正设法提高光电子能谱的高能分辨率和灵敏度.作为一项尖端的研究课题,“直接观测工作状态下的电子器件的行为”显得尤为重要.确立水蒸汽、大气和液体等环境下的界面电子结构测定法(非真空环境测定法)和探测空能级的普适方法(空能级测量法)是十分迫切的.在计算方法和理论的建立方面,确立可以再现包括范德华相互作用的吸附体系和界面体系、完全独立于实验的第一性原理来计算电子结构的方法(分子体系界面电子状态计算),开展界面电荷迁移动力学研究(界面电荷迁移动力学),以及建立以化学为基础的纳米介观理论是非常重要的.在体系的确立方面,有必要进一步广泛地开展分子体系-金属界面、分子体系-半导体界面、分子体系-绝缘体界面、与生物相关的界面相互作用的认识与控制方面的研究,其中单分子与电极界面接触(分子器件问题、界面问题)的研究十分重要^[1].

近年来,我国多个研究小组先后开展了有关表/界面的实验及理论研究.国家自然科学基金委员会(以下称基金委)物理化学学科根据学科发展前沿和“十一五”优先资助领域,在组织相关领域专家多次研讨的基础上,结合目前我国科研队伍在表/界面研

究方面的水平和规模,先后在表界面领域设立了重点基金项目予以资助(具体立项情况见第4部分),研究成果初见端倪.

在界面自组装方面,针对分子间相互作用及其协同效应是分子自组装与有序薄膜的本质,也是该领域需要解决的关键科学前沿.物理化学学科从 2005 年开始先后以“界面的有序分子组装及组装体的功能研究”、“溶液中两亲分子有序组合体的构筑规律及其在生命科学相关领域中的应用”和“分子自组装组织中非共价键的形成、结构及作用规律的基础研究”等为题进行立项资助.万立骏项目组结合在扫描隧道显微技术(STM)上的优势和在有机分子自组装研究中的基础,开展了一系列有关金属配合物分子表面纳米结构的研究工作,在固体表面成功实现了对配体、配合物分子的高分辨 STM 成像、原位配合以及分子识别,设计和构筑了多种功能配合物分子纳米结构,并从原子/分子水平上揭示了分子尺寸、构象、基底材料、手性等因素对配合物组装结构的影响,探讨了金属配合物分子体系在固体表面上的组装结构形成规律,揭示了组装过程中的影响因素,为实现以配合物超分子为结构基元的功能性纳米结构的构筑提供了依据^[1].

在外延生长法等界面的新制作方法方面,北京大学、复旦大学、中国科学院物理所等单位的研究组都在积极开展这方面的研究工作.其中,王远教授承担的“光诱导电荷分离过程的化学调控及应用”重点项目中,应用界面反应生长方法,制备了大面积的 ZnO 纳米网光子晶体,成功地观测到了激光效应;另外根据配体电子推-拉效应,设计、合成了新型双光子敏化稀土金属(Eu^{III})发光配合物,将双光子激发作用截面值提高到 85 GM.利用超快光谱技术揭示了此类配合物的激发态能量传递途径.发现 [Eu(tta)₃dpbt] 类配合物形成纳米簇后可显著扩展其激发窗口,提高其长波可见光和近红外光激发发光性能^[9].

在分子电子学领域,许多有机分子器件的材料制备都是通过表面自组装过程来实现的.除了分子与分子间相互作用,衬底的电子结构和性质是影响分子自组装行为的另一主要因素.当衬底的厚度减小到可以与其费米波长相比拟时,量子尺寸效应会显现出来,将会对分子自组装过程产生重要的影响.有时这个作用甚至是决定性的.针对表面化学反应量子效应这一需要探讨的重要科学问题,物理化学

学科于2007年设立“二维金属薄膜表面催化的量子调控”重点项目。马旭村项目组在此重点基金项目的资助下,开展了表面化学反应活性量子效应的实验研究、量子效应诱导的磁性有机分子的选择性自组装生长的实验研究以及与金属薄膜表面上分子吸附和化学反应的量子调控相关的理论研究^[9]。她们对Si衬底上生长的平顶楔状Pb岛(厚度2–6 nm)表面的氧气吸附和氧化反应行为进行了研究。利用扫描隧道显微镜观察到了分子吸附和氧化反应随着厚度变化时的振荡现象。分析表明,这个振荡是由于电子的受限运动导致的量子阱态对电子结构的调制造成的,量子阱态的形成使不同厚度的Pb薄膜在费米能级附近的电子态密度出现了高低振荡的变化。在此基础上,她们建立了量子阱态、功函数和表面反应活性的内在对应关系。该工作给出了量子尺寸效应对表面反应活性调控的直接实验证明,对开展以量子受限的金属薄膜为基础的表面吸附、异相催化等纳米材料的设计和应用具有重要的意义。同时,该研究组在以往工作的基础上进一步开展了磁性有机分子CoPc的吸附行为研究,观察到吸附过程对Pb薄膜的厚度存在着强烈的选择性。根据这个现象,她们完全排除了扩散等动力学过程对吸附行为的影响,证明此行为完全是量子尺寸效应的结果。该工作是利用量子效应调制薄膜表面反应活性研究的又一进展,也对于设计磁性分子的表面吸附结构、理解磁性分子与衬底的耦合作用,以及利用量子尺寸效应调控分子自组装薄膜的磁性具有重要意义^[9]。

在单分子选键化学研究领域,利用单分子化学反应来实现特殊物理性质一直是该领域的前沿难题。本着面向国际前沿,基金委物理化学学科设立重点基金“表面吸附的基础理论研究”,侯建国、杨金龙研究组巧妙地对吸附于金属表面的钴酞菁分子进行“单分子手术”,成功实现了单分子自旋态的控制,在国际上首次实现单个分子内部的化学反应,并利用局域的化学反应来改变和控制分子的物理性质,从而实现重要的物理效应,为单分子功能器件的制备提供了一个极为重要的新方法,揭示了单分子科学研究的新的广阔前景,得到国际同行的高度评价^[10]。近年来,在该方向取得的研究成果成为我国物理化学理论与实验研究有机结合的最成功的范例之一。

在固/固界面和单分子电导测量等研究方面,田中群、毛秉伟研究组在重点项目“纳米电化学体系的构筑与应用研究”的资助下,发展了在电化学环境下

研究各类金属纳米线的量子电导和分子结量子输运性质的电化学扫描隧道显微镜裂结技术(STM-BJ: STM-Break Junction)方法^[11]。

2008年和2009年针对学科国际前沿,结合专家的建议,物理化学学科又设立了“多功能分子电子器件的设计、微纳加工和应用研究”和“表面、界面行为及功能调控的关键物理化学问题”及“纳米粒子的组装效应及其物理化学基础”的重点项目领域,希望通过持续的重点资助,取得突破性进展。

3 理论化学

理论化学在经过了量子化学-化学键理论、分子轨道方法、反应前线轨道理论和化学反应选律、非经验电子结构理论后,目前人们最为关注的研究焦点和对象为时/空间高精度、大分子体系、动态过程、激发态、实际分子体系。国内外正在迅速开展的相关研究包括电子-核非绝热动力学、动态极端强场理论、超快阿秒理论化学、纳米-介观理论、多体量子理论等课题^[1]。

高精度计算(考虑电子相关性)、相对论效应(多电子相对论、自旋轨道相互作用)、大分子体系(空间分割法、FMO法、ONIOM等)、高振动激发态和混沌、非绝热转移理论和BO近似的再探讨、皮秒超快动力学和波包动力学及其观测、相干(coherent)反应控制、溶液结构和动力学以及光谱学的观测、溶剂效应和溶液中的反应(RISM、模拟)、蛋白质和生物相关分子动力学及其模型和模拟、极值探索问题(蛋白质的折叠问题等)一直是国际上理论化学研究的重要课题。

物理化学学科一直重视理论化学重点研究领域的立项和资助工作。多次组织理论化学前沿和发展战略研讨。在专家们建议加强理论化学在相对论效应、大分子体系、非绝热动力学理论以及基于自主知识产权软件包创制的大分子体系理论化学计算方法等方面应重点支持的基础上,物理化学学科针对国际前沿和我国理论化学研究队伍及研究基础,加大理论化学重点项目的资助力度(具体立项情况见第4节),使科学基金理论化学重点项目研究领域基本上覆盖了国际前沿的主要领域,并取得了一些国际同行肯定的研究成果。

3.1 高精度计算(考虑电子相关性)方面

过去,人们一直特别关注基态以及低激发态的电子结构理论。对于小分子体系,理论计算已经达到

了化学精度的水平(误差的绝对值在 $4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以内).

高精度计算一直是物理化学学科持续资助的重点领域. 张东辉、谢代前与杨学明等合作进行了 $\text{F}+\text{H}_2\rightarrow\text{HF}(v'=3)+\text{H}$ 反应中前向散射现象和 $\text{Cl}+\text{H}_2$ 非绝热态-态动力学等的研究. 针对 $\text{F}+\text{H}_2\rightarrow\text{HF}(v'=3)+\text{H}$ 反应中前向散射现象研究, 他们的实验结果与理论结果吻合得很好, 他们在新构造的 FXZ 势能面上计算表明 $\text{HF}(v'=3)$ 前向散射主要是由于生成物放慢, 通过由离心势场在 $\text{HF}(v'=3)-\text{H}'$ 振动绝热通道上所形成的势垒而产生的^[12]. 他们还发展了一套含时波包法在态-态水平研究旋轨耦合作用下的三原子非绝热动力学问题, 并利用该方法对 $\text{Cl}+\text{H}_2$ 反应中的非绝热动力学进行了研究. 发现在很低反应能条件下, 由于旋轨耦合作用, $\text{Cl}(^3P_{1/2})$ 态比 $\text{Cl}(^3P_{3/2})$ 态具有更高的反应活性, 意味着 Born-Oppenheimer 近似的失效^[13]. 张东辉研究小组还发展了一种有效的高维插值势能面的计算方法. 该方法把势能面的计算速度提高了几十倍, 同时具有很高的精度, 从而使在高维插值势能面上进行高维量子动力学研究成为可能. 并对 $\text{H}+\text{CD}_4$ 反应进行了 7 维的量子动力学研究. 初步的理论结果与实验吻合的事实标志着理论分子反应动力学研究的一个新的突破.

3.2 在相对论效应(多电子相对论、自旋轨道相互作用)方面

发展直接处理 4 分量多电子的相对论理论, 已成为人们关注的课题^[1].

我国理论化学家在相对论效应方面有着相当不错的研究背景和研究基础. 针对理论化学这一领域的重要课题, 物理化学学科在 2003 年就立项资助有关“含重元素复杂大分子体系的理论与计算化学研究”, 项目负责人刘文剑及其研究组发展了可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方法, 提出了含时密度泛函理论的普遍形式. 他们发展的含时密度泛函理论不仅适用于完全相对论, 而且可以直接约化到二分量、单分量相对论以及非相对论. 他又与 Kutzelnigg 教授一起发展了一个全新的精确相对论方法, 该方法不仅简单、计算量小, 而且与 Dirac 方程具有相同的计算精度.

3.3 在大分子体系(空间分割法、FMO法、ONIOM等)方面

FMO 是将蛋白质等分子分成多个碎片, 然后分

别计算碎片的电子结构从而得到整体电子结构的方法. 由于化学上重要的部分需要高精度计算, 而其他部分用粗略的近似方法计算即可, 从而发展出以 ONIOM 为典型的分而治之的整合计算手段. 这类方法在研究生命体系分子的化学方面是非常有效的. 密度泛函法(DFT)经过不断发展, 业已成为计算大分子体系电子结构的有效方法. DFT 计算目前已经达到了可以实用的精度. 然而, 对准确的密度泛函形式还十分不清楚, 而只能在具体的实际应用中不断提出和改进^[1].

我国在大分子体系理论计算方法的研究方面近几年来一直很活跃, 重点项目在该领域也针对共轭分子体系、生物分子体系和凝聚相体系等进行了多方面的立项和资助(具体立项题目见第 4 部分). 在重点项目的资助下, 南京大学、中国科学院化学研究所、中国科学技术大学等研究组在这方面的工作得到了国际同行的肯定. 黎书华研究组发展了线性标度的局域电子相关方法, 使大分子体系的多体微扰和耦合簇计算的计算时间达到了线性标度, 并且提出了一种有效计算大分子体系的 HF 或 DFT 能量及二阶导数的新算法^[14].

帅志刚研究组在重点基金“共轭分子体系电子关联与激发态理论研究”的资助下, 建立了新的激发态无辐射跃迁理论方法, 充分考虑了 Duschinsky 转动效应, 突破了简单的提升模近似, 提高了大分子体系发光效率的计算精度. 发展了激发态电子结构和非线性响应及动力学过程的理论方法, 数值计算表明了电子关联的重要性. 将理论方法应用于分子光学材料的设计, 取得了重要进展^[15].

杨忠志研究组在重点项目“生物分子水溶液体系中非共价相互作用的理论研究”的资助下, 建立了水体系的 ABEEM 势函数模型, 研究了水团簇的结构和结合能以及围绕氢键的局域势能面, 从理论上论证了液态水中存在大的空穴. 建立了 ABEEM 浮动电荷分子力场, 并对大量有机和生物分子(多肽、蛋白质、核酸等)进行 ABEEM/MM 研究, 表明 ABEEM 浮动电荷分子力场有望成为高效的新一代分子力场^[16].

吴玮研究组在重点项目“凝聚相体系的理论计算方法与应用”的资助下, 发展了平衡和非平衡从头算溶剂化价键方法(VBSM), 研究了溶液中甲醛和丙酮分子的垂直激发过程, 发现该方法具有高的计算精度. 将价键理论和分子力学(MM)相结合, 提出了

DE-VB/MM 组合方法,该方法在从头算水平上处理静电相互作用,具有更高的计算精度^[17].

3.4 高振动激发态和混沌

分子的高振动激发态被认为是化学反应统计性的根源.到90年代初,测量高振动激发态的工作一直持续不断.从较小的多原子分子光谱研究得知,分子能谱的复杂性取决于化学键的非谐性.一个重要的问题是,它如何与经典力学的混沌相关联.化学键振子的非谐性是在经典力学运动中表现出混沌现象的原因.研究在某些能量范围经典运动中显示混沌的体系的量子行为,被称为量子混沌学.由于它被认为是化学统计理论的基础,因而备受瞩目.因此,在分子光谱学,分子内能量转移和分子高激发态研究方面,需要阐明的是是否分子的确定性动力学或统计力学行为起主导作用.自爱因斯坦以来,具有混沌运动体系的量子化一直是理论上具有挑战性的课题^[18].

我国化学界的非线性动力学理论的研究队伍并不大,但考虑到这一方向的重要性和前沿性,物理化学学科始终保持着该方向上项目的培育资助,并根据该方向的研究进展于2004年立项进行重点项目的支持.辛厚文、侯中怀项目组在重点项目“复杂体系中重要非线性化学问题的研究”的资助下,运用非平衡统计力学和非线性科学的理论方法,以纳米粒子表面催化、细胞钙信号传导、生理时钟振荡、神经网络信号传导等过程为主要对象,系统研究了内外涨落、空间及拓扑无序等动力学和结构的复杂性因素,对化学振荡、时空斑图、混沌同步等非线性动力学行为的影响.

3.5 非绝热转移理论和 BO 近似的再探讨

2006年以前,我国科学家一直尝试进行非绝热转移理论和 BO 近似的探索.随着该领域研究积累的加强和学科本身发展的迫切需求,在此背景下,物理化学学科在2006年设立重点项目予以支持.中国科学院大连化学物理研究所的韩克利、王利研究组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^[18],这个方法发表后引起国际同行的广泛关注.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,它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.含时波包方法已经广泛地用于研究单个绝热势能面的三原子和四原子体系动力学,但对含有多个势能面的非绝热反应的研究鲜有报道.他们把这个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.2008年他们又把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^[18].

3.6 皮秒超快动力学和波包动力学及其观测

通过泵浦-探测技术,使用皮秒至飞秒激光跟踪分子的动态过程,能够实时地观测分子中原子核位置的变化、光电子角度分布的时间变化以及化学反应过程中的电子态的变化过程.为了阐明被观测到的现象,需要在飞秒时间尺度进行不懈的理论研究^[19].

我国在超快动力学研究方面,中国科学院化学所、物理所、数学与物理研究所、中国人民大学等单位都在开展有关方面的探索.物理化学学科对超快动力学某一方面进展明显的领域进行了重点资助.

中国科学院物理所翁羽翔研究组基于荧光单光子非线性光学晶体放大原理,实现了激光染料分子荧光的非线性光学晶体激光放大,并测得了飞秒时间分辨荧光光谱及近红外荧光的上频变换测量.实现了 CdSe_xS_{1-x} 纳米带的飞秒时间分辨荧光光谱的测量,观察到了在皮秒时间尺度内的延迟荧光现象.同时,他们开展了半导体纳米带 CdSe_xS_{1-x} 光生载流子弛豫动力学的单光子荧光放大飞秒时间分辨瞬态荧光光谱研究,揭示了该半导体材料能带的精细结构,为阐明其发光机理提供了条件.他们又通过与山东大学李希友小组合作,应用飞秒时间分辨瞬态吸收光谱研究了茈四甲酰二亚胺三体分子中单体向二聚体的传能过程^[19].

在重点项目“凝聚态复杂分子体系的反应动力学实验与理论研究”的资助下,中国科学院化学所夏安东研究组在凝聚相复杂分子激发态动力学研究方面取得了国内外同行的肯定.发展了飞秒时间分辨的各向同性和各向异性的荧光亏蚀方法,赋予飞秒荧光亏蚀全新的诠释.提出利用飞秒受激荧光作为探针探测激发态分子的“暗态”的形成过程的概念,将传统飞秒探测方法中对暗过程的间接探测转换成有特色的对暗过程的直接探测^[20].王建平研究组在仪器基金“飞秒二维红外双色时频光谱干涉仪系统”资助下进行了凝聚相分子动态结构特征基团的一维和二维红外光谱模拟研究.

赵新生研究组在重点项目的持续资助下,开展了系列的有关生物大分子识别研究.传统的反应动力学以两态模型为基础解释 DNA 杂交与解链的实验现象.但是,其详细过程显然应该以一个一个碱基的方式进行.该研究组巧妙地将荧光共振能量传递

(FRET)的效率随距离的变化用碱基解开的个数表达,应用单分子水平的荧光相关光谱(FCS)详细探测了这一过程,得到单个碱基结合和打开的热力学和动力学数据,描绘出双链 DNA 解链开始时沿反应坐标的势能变化^[21].

3.7 溶液结构和动力学以及光谱学的观测、溶剂效应和溶液中的反应(RISM、模拟)

液体和溶液的研究是在不失去分子个性的基础上,如何在分子力学上描述其多体效应和大振幅波动是人们倍加关注的.水是一个重要的研究对象,既是最普通的液体,同时又具有特殊的性质.研究分子的电子结构需要考虑溶剂效应^[1].

物理化学学科一直关注该领域的进展,并较早地根据我国的理论化学有关溶液结构和动力学及溶剂效应方面研究情况,于2005年开始设立重点项目资助.王鸿飞项目组在重点项目“非线性激光化学的实验和理论基础问题研究”的资助下,发展了非线性光谱中的光学二次谐波(SHG)界面研究中定量处理和分析方法,阐明了和频振动光谱定量偏振分析中的实验构型依赖和光谱相位相干效应.在二阶非线性光学方法的基础上,对有序分子体系的三阶和四阶非线性光学方法进行了统一的描述^[22].他们还建立了相界面分子单球模型,用于研究界面分子溶剂效应,讨论实验光谱受溶剂影响;提出了界面分子溶剂效应的数值解方法,指出了界面分子的取向角是表面能和静电能竞争的结果.李象远课题组提出了非平衡态的外场控制方法,实现了非平衡自由能的可逆功计算.

3.8 蛋白质和生物相关分子动力学及其模型和模拟、极值探索问题(蛋白质的折叠问题等)

给定一个对蛋白质适合的力场,就可以用经典力学方法对其进行模拟.过去的研究一直如此.最近,在DNA和蛋白质、气相动力学和团簇等研究方面,发展并使用了光谱学的方法来得到更准确的力场信息^[1].近十年来,国内外投入了大量的精力探索有关蛋白质折叠和蛋白质最稳定结构的计算方法^[1].

基金委物理化学学科近几年来在这方面的资助还仅局限于面上项目的支持,值得提到的是翁羽翔研究组在国家自然科学基金支持下,建成了具有接近纳秒时间分辨率的脉冲升温—时间分辨红外光谱仪,用于蛋白质动态结构的研究.其突出的优势在于不仅能够测定单一波长的动力学,而且还能够测定中红外区酰胺 I 带的时间分辨光谱,对于蛋白质

动态结构的解析提供了更丰富及可靠的信息^[23].

未来十年,理论化学需要开拓非绝热化学动力学领域的研究^[1],与之相对应的研究领域是,超越BO近似的限制而建立起来的理论方法,即电子-核非绝热动力学.建立将分子置于强激光场、超强磁场、高电压电极表面等极端环境下分子动力学的理论(强动态极端场理论)是十分迫切和必要的.因为电子波包运动的时间尺度为阿秒量级,所以,如果能够控制电子波函数,就实现了化学反应量子控制从飞秒到阿秒的飞跃(面向阿秒化学的理论挑战).纳米科学必须尽早地进入以原理和概念为基础的设计阶段.应该考虑投入较大力量研究纳米尺度电子动力学,即纳米化学理论.在凝聚相体系或多体系统的统计和动力学方面,应该考虑量子效应,特别是需要探索包含实时量子效应的理论(多体量子动力学理论).由于氢键在生物分子体系中具有重要作用,阐明其微观机理有待于有效多体量子理论的发展^[1].

4 重点项目资助领域的立项策略与思考

4.1 概述

重点项目是国家自然科学基金研究项目系列中的重要类型之一,该类项目的定位是在促进学科均衡协调和可持续发展的基础上,根据国家自然科学基金优先发展领域,通过指南引导,更加注重瞄准国际前沿,整合创新资源,孕育重点突破^[24].

“十一五”期间,化学科学部对重点项目的支持在数量和资助强度上都将有较大的增长和提高,鼓励研究基础好的研究小组或团队参与竞争,鼓励强强合作申请交叉领域重点项目.实际资助的领域数和项目数将少于公布的领域数,因此,重点项目的遴选原则是择优支持、宁缺勿滥.

物理化学学科近年来高度重视并加强了重点项目研究领域的研讨和立项工作,不断改进重点项目立项过程中不利于源头创新、学科均衡协调发展和公平竞争的做法,形成了多渠道并行的研讨立项方式,奠定了重点项目立项程序的科学合理性.过去,重点项目的立项主要来自于专家的建议,这些专家的建议也多数仅基于本组研究工作的基础之上,结合国际前沿发展趋势,向学科提交重点项目立项建议书.近年来,我们完善了重点项目专家建议立项的方式,首先专家的立项建议应对拟立项领域充分调研和组织相关专家调研的基础上,结合国际学科前沿发展趋势而提出的.该立项建议书在学科评审会

期间,以匿名的方式提交专家评审组讨论,最后投票获半数的条件下,可作为候选重点项目立项领域。其次,借助物理化学学科各研究方向的全国学术会议之际,召开基金管理及学科发展战略研讨会,是物理化学学科掌握重点项目立项建议的另一渠道。2008年重点项目指南中“环境催化”这一领域的确定就是参考“第13届全国催化学术会议”上召开的基金管理及学科前沿研讨会上,众多专家建议基础上提出的,最后在学科评审会期间讨论投票通过的。另外,学科根据学部五年规划中的优先资助领域,提出重点项目资助领域建议,最后由学科评审组讨论,这也是重点项目立项建议的一种方式,以充分体现科学基金的引领作用。不过这种方式提出的建议数量在整个学科资助领域数目中不宜过多。

在重点项目指南的撰写形式上,物理化学学科重点项目从原来对立项领域的研究内容、研究方法及手段详细的描述,转变为只提出重点项目立项领域的名称;为了进一步体现科学基金“鼓励竞争、择优支持”的评审原则,提高重点项目的竞争力度,打消科研工作者对以往重点项目申请可能有“对号入座”的顾虑,激励研究团队进行基础性、系统性和前瞻性的研究工作,使更多的研究团队勇于竞争重点项目的资助领域,物理化学学科将重点项目立项领域的题目进行调整,使重点项目立项领域的题目相对宽泛,例如:2008年重点项目立项领域中的“生物电化学”或“电化学领域的新方法和新技术”、“环境催化”研究方向,和2009年重点项目领域的“化学电源中的关键物理化学问题”、“理论与计算化学的新方法”、“结构化学前沿与关键科学问题”、“团簇物理化学”和“大气物理化学领域提出的自由申请重点项目”。

4.2 重点项目研究领域的立项分析

根据国家自然科学基金重点项目的定位和立项原则,重点项目更注重源头创新和国际前沿,鼓励交叉学科领域的研究。鉴于上述光谱学、界面化学和理论化学三方面的研究趋势的调研结果,比较近几年来我国物理化学学科重点项目立项资助及进展情况,有必要进一步分析物理化学学科重点资助领域与国际前沿学科的异同,提出今后五至十年间重点项目的立项策略和管理方式,使重点项目的资助真正成为有益于提高国家原始创新能力的基础研究的重要支撑。

近十年来物理化学学科重点项目资助领域如下。

(一) 超快光谱

- 1) 光电转换过程的超快光谱(2009年)

(二) 界面化学

- 1) 光诱导电荷分离过程的化学调控及应用(2004年)
- 2) 纳米电化学体系的构筑与应用研究(2004年)
- 3) 界面的有序分子组装及组装体的功能研究(2005年)
- 4) 溶液中两亲分子有序组合体的构筑规律及其在生命科学相关领域中的应用(2006年)
- 5) 分子自组装组织中非共价键的形成、结构及作用规律的基础研究(2007年)
- 6) 二维金属薄膜表面催化的量子调控(2007年)
- 7) 多功能分子电子器件的设计、微纳加工和应用研究(2008年)
- 8) 表面、界面行为及功能调控的关键物理化学问题(2009年)
- 9) 纳米粒子的组装效应及其物理化学基础(2009年)

(三) 动力学

- 1) 核酸电荷传递超快过程的微观机理研究(2001年)
- 2) 多原子分子体系动力学研究(2004年)
- 3) 非线性激光化学的实验和理论基础问题研究(2005年)
- 4) 碳氢化合物及汽油添加剂的燃烧反应动力学(2005年)
- 5) 化学反应的非绝热过程中的超快动力学及其理论研究(2006年)
- 6) 基于化学反应高维、耦合势能面的态-态动力学(2007年)
- 7) 态态分子反应动力学的实验与理论研究(2008年)
- 8) 凝聚态复杂分子体系的反应动力学实验与理论研究(2008年)

(四) 理论化学

- 1) 光化学反应的基础理论研究(2002年)
- 2) 含重元素复杂大分子体系的理论与计算化学研究(2003年)
- 3) 大气污染瞬变物种的理论和实验研究(2003年)
- 4) 线性标度量子化学方法及应用研究(2004年)
- 5) 复杂体系中重要非线性化学问题的研究

(2004 年)

6) 共轭分子体系电子关联与激发态理论研究

(2004 年)

7) 凝聚相体系的理论计算方法与应用(2005 年)

8) 表面吸附的基础理论研究(2005 年)

9) 原子分子系统量子动力学有效近似理论方法及其应用研究(2005 年)

10) 生物分子水溶液体系中非共价相互作用的理论研究—探讨其分子识别机理及质子和能量传递过程(2006 年)

11) 生物大分子分子识别与质能传递过程的理论研究(2006 年)

12) 发展一类可适用于不同等级的量子化学方法的线性标度和 QM/MM 方法及对于大的和超大生物分子的研究(2007 年)

13) 块相关耦合簇方法和量子化学方法的线性标度算法(2008 年)

14) 复杂体系电子转移理论与有机功能材料迁移率预测(2008 年)

15) 理论与计算化学的新方法(2009 年)

16) 理论化学在多相催化反应过程中的应用(2009 年)

从上述四方面的立项领域看,近十年来物理化学学科立项的项目,在理论化学包括动力学理论研究领域方面,基本上与国际发展趋势相当,基本覆盖了国际前沿领域和热点方向,根据重点项目的进展情况,理论化学在某些研究方面得到了国际同行的肯定.在界面化学研究领域,2004 年开始有关界面化学方向的立项,特别是近两三年,界面化学的研究无论从立项数目还是从研究成果方面有了进一步的加强,象界面自组装、单分子选键化学和分子电子学等方面,但尚需从基础上和系统性方面有一定的提升.基金委物理化学学科除了要加强该方向的资助,更应注意与其它学科的交叉,特别是与数学学部的交叉,鼓励从事物理学研究人员与化学家开展实质性的合作.在超快光谱的立项方面,虽然前几年有与光谱相关的几个仪器基金(按重点项目管理)立项支持,但仅涉及超快光谱仪的研制.2009 年,学科根据物理化学国际前沿发展趋势,设立了“光电转换过程的超快光谱”重点项目领域,可见在超快光谱领域的研究上,无论是实验方面还是理论方面有必要进一步加强.

4.3 体会与思考

物理化学学科的资助领域涉及面广,简单地按照基金委申请领域代码来划分,包括十个领域,即:结构化学、理论和计算化学、催化化学、化学动力学、胶体与界面化学、电化学、光化学和辐射化学、热力学、生物物理化学、化学信息学学科领域.其中催化化学、电化学、胶体与界面化学和理论与计算化学在每年的申请数量中所占的比例相应的要多些,分别为 1/3, 1/4, 1/6 和 1/6.从学科均衡发展角度来讲,每年重点项目的立项领域,特别是 2005 年以后能够大部分涵盖主要的学科领域.这样,每个领域中的关键基础科学前沿问题,就可能成为重点项目的重要内容.

在“十一五”期间,物理化学学科重点项目的经费有了大幅提高,从“十五”的 5380 万元提高到 1 亿元左右,这既有利于重点项目资助强度的提高,也有利于重点项目资助可促使学科均衡发展,更有利于重点项目的资助领域能瞄准国际前沿,鼓励我国科研人员发挥勇于探索前沿课题的精神.2006 年来,物理化学学科承担在研重点项目负责人的平均年龄在 47 岁(2006 年平均 48.9 岁,2007 年 50.7 岁,2008 年 43.9 岁),与“九五”、“十五”期间的重点项目负责人的平均年龄相比呈现明显的年轻化趋势,这虽然与我国科研人员由于历史原因而形成的年龄断层有关,但也说明我国年轻科学家近年来在快速成长.从近几年化学论文发表的文章数和引用数的大幅增长、在国际期刊任编委的人数的增多、获得国际奖项以及在国际大会上作特邀报告的数量上也能够体现出来.目前需要注意的问题是,我国物理化学基础研究科研人员的体量虽然很大,但是还缺乏更多的具有一定国际影响力的领军人物.根据基金委的限项规定,物理化学学科各研究方向研究基础厚实、研究能力强,且有一定国内外影响力的学术带头人基本上都承担过或正在承担重点项目.因此,有时会出现重点项目立项后,申请重点项目负责人的实力和研究能力不足以承担重点项目,在项目评审过程中遭到淘汰,而使所立重点项目的研究领域空置.因此,加强面上项目的培育和人才的培养,特别是青年人才的培养是当务之急.正如日本学术振兴会在调研报告中提出^[1],在今后十年加强的资助策略中包括教育和人才的培养以及构建科学的业绩评价体系.科学的业绩评价体系是引导科学研究又快又好发展的基础,是培养人才、激发人才创造能力的关键因素之一.目前包括我国在内很多国家都非常重视科学

评价体系的研究和构建方法。

如前所述,物化学科重点项目的立项方式主要有三种,那么如何使重点项目的立项能够更好地发挥它在基础研究中的作用,充分发挥科学家群体进行系统的、前瞻的基础性研究的积极性、主动性,是我们基金管理人员不断思考的问题。其中,进一步完善重点项目立项、申请及评审过程的规范性、科学性和公正透明性是一项最基本的工作。探索重点项目立项方式,切实加强学科研讨,通过学科发展战略研讨会等方式进行立项管理是重点项目立项科学和有效的方式,也是科学基金引领作用和实践科学发展观的具体体现。另外,重点项目中期检查和结题验收过程中注重交流、淡化检查的理念和同期批准的项目集中进行评议和交流的管理方式,也一直是我们工作中不断探索的内容,最终目的是为了能够更好地实现重点项目的定位和人才队伍培养的目标,有利于进一步加快我国自主创新能力提高的进程。

References

- 1 Japanese Scientific Monthly, Japan Society for the Promotion of Science, 2007, 60(7): 40 [日本学术振兴会《学术月报》, 2007, 60(7): 40]
- 2 Annual Review of Physical Chemistry, Preface, 2007 May, Vol 58
- 3 Annual Review of Physical Chemistry, Preface, 2008 May, Vol 59
- 4 Hu, J.; Han, K. L.; He, G. Z. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, **95**: 123001
- 5 Hu, J.; Wang, M. S.; Han, K. L.; He, G. Z. *Phys. Rev. A*, **2006**, **74**: 063417
- 6 Lu, R. F.; Zhang, P. Y.; Han, K. L. *Phys. Rev. E*, **2008**, **77**: 066701
- 7 Wang, L.; Chen, Q.; Pan, G. B.; Wan, L. J.; Zhang, S. M.; Zhan, X. W.; Northrop, B. H.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130** (40): 13433
- 8 a) Wang, Y.; Wu, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 9686
b) Wang, Y.; Liao, Q.; Lei, H.; Zhang, X. P.; Ai, X. C.; Zhang, J. P.; Wu, K. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**: 943
c) Liao, Q.; Wang, Y.; Li, J. L.; Wu, K.; Ai, X. C.; Zhang, J. P. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 041103
d) Wang, F.; Wang, Y.; Yu, J. F.; Xie, Y. C.; Li, J. L.; Wu, K. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 13121
- 9 a) Jiang, P.; Ma, X. C.; Ning, Y. X.; Song, C. L.; Chen, X.; Jia, J. F.; Xue, Q. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**, 7790
b) Ma, X. C.; Jiang, P.; Qi, Y.; Jia, J. F.; Yang, Y.; Duan, W. H.; Li, W. X.; Bao, X. H.; Zhang, S. B.; Xue, Q. K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, **2007**, **104**: 9204
- 10 Zhao, A.; Li, Q.; Chen, L.; Xiang, H.; Wang, W.; Pan, S.; Wang, B.; Xiao, X.; Yang, J.; Hou, J.; Zhu, Q. *Science*, **2005**, **309**: 1542
- 11 Zhou, X.; Wei, Y.; Liu, L.; Chen, Z.; Tang, J.; Mao, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 13228
- 12 Qiu, M.; Ren, Z.; Che, L.; Dai, D.; Harich, S. A.; Wang, X.; Yang, X.; Xu, C.; Xie, D.; Gustafsson, M.; Skodje, R. T.; Sun, Z.; Zhang, D. *Science*, **2006**, **311**: 1440
- 13 Wang, X. G.; Dong, W. R.; Xiao, C. L.; Che, L.; Ren, Z. F.; Dai, D. X.; Wang, X. Y.; Casavecchia, P.; Yang, X. M.; Jiang, B.; Xie, D. Q.; Sun, Z. G.; Lee, S. Y.; Zhang, D. H.; Werner, H. J.; Alexander, M. H. *Science*, **2008**, **322**: 573
- 14 (a) Li, S.; Shen, J.; Li, W.; Jiang, Y. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 074109
(b) Li, W.; Fang, T.; Li, S. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **124**: 154102
- 15 a) Li, Q. X.; Chen, L. P.; Li, Q. K.; Shuai, Z. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, **457**: 276
b) Yi, Y. P.; Zhu, L. Y.; Shuai, Z. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 164505
c) Yi, Y. P.; Li, Q. X.; Zhu, L. Y.; Shuai, Z. *J. Phys. Chem.*, **2007**, **111**: 9291
d) Chung, S. J.; Zheng, S. J.; Odani, T.; Beverina, L.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Biesso, A.; Hales, J. M.; Zhan, X. W.; Schmidt, K.; Ye, A. L.; Zojer, E.; Barlow, S.; Hagan, S. J.; Stryland, E. W. V.; Yi, Y. P.; Shuai, Z.; Pagani, G. A.; Brédas, J. L.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**: 14444
e) Zheng, S. J.; Leclercq, A.; Fu, J.; Beverina, L.; Padilha, L. A.; Zojer, E.; Schmidt, K.; Barlow, S.; Luo, J. D.; Jiang, S. H.; Jen, A. K. Y.; Yi, Y. P.; Shuai, Z.; Stryland, E. W. V.; Hagan, D. J.; Brédas, J. L.; Marder, S. R. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 432
f) Barlow, S.; Zojer, E.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Fink, C.; Kwon, O.; Yi, Y. P.; Shuai, Z.; Stryland, E. W. V.; Hagan, D. J.; Brédas, J. L.; Marder, S. R. *Chem. Commun.*, **2007**: 1372
g) Coe, B. J.; Samoc, M.; Samoc, A.; Zhu, L. Y.; Yi, Y. P.; Shuai, Z. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 472
h) Yi, Y. P.; Zhu, L. Y.; Shuai, Z. *Macromolecular Theory and Simulation*, **2008**, **17**: 12
- 16 a) Yang, Z.; Cui, B. *J. Chem. Theory Comput.*, **2007**, **3**: 1561
b) Guan, Q.; Yang, Z. *J. Theor. Comput. Chem.*, **2007**, **6**(4): 731
c) Yang, Z.; Qi, S.; Zhao, D.; Gong, L. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, **113**: 254
d) Qian, P.; Yang, Z. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2007**, **50**(2): 190
e) Li, X.; Gong, L.; Yang, Z. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2008**, **51**: 1221
- 17 Song, L.; Wu, W.; Hiberty, P.; Shaik, S. *Chem-Eur. J.*, **2006**, **12**: 7458
- 18 a) Xie, T. X.; Zhang, Y.; Zhao, M. Y.; Han, K. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, **5**: 2034
b) Zhang, P. Y.; Zhang, R. F.; Zhang, A. J.; Chu, T. S.; Han, K. L. *J. Chem. Phys.*, **2008**, **128**: 091103
- 19 a) Chen, X. H.; Han, X. F.; Weng, Y. X.; Zhang, J. Y. *Applied Physics Letter*, **2006**, **89**: 061127
b) Han, X. F.; Weng, Y. X.; Wang, R.; Chen, X. H.; Luo, K. H.; Wu, L. A.; Zhao, J. *Applied Physics Letter*, **2008**, **92**: 151109
c) Han, X. F.; Chen, X. H.; Weng, Y. X.; Zhang, J. Y. *Journal of Optical Society of America B*, **2007**, **24**(7): 1633
d) Han, X. F.; Weng, Y. X.; Pan, A.; Zou, B.; Zhang, J. Y. *Applied*

- Physics Letter*, **2008**, **92**: 032102
- e) Wang, Y.; Chen, H.; Wu, H.; Li, X.; Weng, Y. X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(1): 30
- 20 a) : Huang, Z. X.; Ji, D. M.; Xia, A. D.; Koberling, F.; Patting, M.; Erdmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 8064
- b) Huang, Z. X.; Ji, D. M.; Wang, S. F.; Xia, A. D.; Koberling, F.; Patting, M.; Erdmann, R. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 45
- c) Jia, K.; Wan, Y.; Xia, A. D.; Li, S. Y.; Gong, F. B.; Yang, G. Q. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 1593
- d) Guo, X. M.; Wang, S. F.; Xia, A. D.; Su, H. M. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 5800
- 21 Chen, X. D.; Zhou, Y.; Qu, P.; Zhao, X. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(50): 16947
- 22 a) Bian, H.; Feng, R.; Xu, Y.; Guo, Y.; Wang, H. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, **10**: 4920
- b) Zheng, D.; Wang, Y.; Liu, A.; Wang, H. *International Reviews in Physical Chemistry*, **2008**, **27**: 629
- 23 Ye, M.; Zhang, Q. L.; Li, H.; Weng, Y. X.; Wang, W. C.; Qiu, X. G. *Biophysical Journal*, **2007**, **93**: 2756
- 24 Guide to Programs 2009, NSFC [2009年国家自然科学基金项目指南]