

# 直链烷烃体系电子转移的价键方法研究

林永辉<sup>1</sup>, 宋凌春<sup>1</sup>, 莫亦荣<sup>1,2</sup>, 吴玮<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学系, 理论化学研究中心, 固体表面国家重点实验室, 厦门 361005;

2. 西密歇根大学化学系, Kalamazoo 49800)

**摘要** 应用价键理论研究直链烷烃体系的电子转移过程, 直接计算得到的耦合能与实验值以及其它的理论计算结果一致. 对于阳离子系列, BOVB方法和VBCIS方法都给出了与实验相符的计算结果, 但对于阴离子系列, VBCIS方法的 $\beta$ 值基本一致, 而BOVB方法的 $\beta$ 值较大. 计算结果表明, 价键理论可以应用于电子转移的理论研究, 而VBCIS方法是研究电子转移问题的一种合适的价键计算方法.

**关键词** 电子转移; 价键理论; 直链烷烃

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)01-0092-04

电子转移反应(ET)普遍存在于化学和生命科学领域的各种基本过程中, 是当今化学研究的前沿课题之一<sup>[1,2]</sup>. 自从Marcus<sup>[3,4]</sup>建立了著名的电子转移理论以来, 理论化学家利用各种分子动力学和量子力学模型对电子转移反应进行了大量的研究, 探讨了电子转移的机理, 揭示了各类与电子转移相关的微观规律<sup>[5,6]</sup>. 对全反式直链烷烃进行了许多实验和理论研究工作, 所得结果有助于人们理解电子转移的基本原理<sup>[7-10]</sup>. 在Marcus-Hush的双态模型<sup>[6,7,11,12]</sup>中, 电子转移过程可直观地用两个非绝热态来描述, 真实体系的基态可由两个非绝热态相互作用获得. 研究电子转移过程的最重要参量是电子转移耦合矩阵元 $V_{AB}$ . 它直接与电子转移速率相关. 虽然目前已有不少计算转移矩阵元 $V_{AB}$ 的近似方法, 但是更严格的计算是直接计算两个非绝热交叉点与基态的能量差值. 基于离域分子轨道的分子轨道理论无法直接描述体系的非绝热态, 为此, Newton等<sup>[8]</sup>提出了电荷定域自洽场方法. 近来, 我们将块定域波函数(BLW)方法应用于电子转移的研究<sup>[13]</sup>. 在价键理论方法中, 非绝热态对应于特定的价键结构, 它可以通过严格计算得到.

本文应用价键方法研究全反式直链烷烃的阳离子自由基 $[\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_2^+]$ 和阴离子自由基 $[\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_2^-]$ 的电子转移反应, 计算并讨论体系的电子转移耦合矩阵元和电子转移能量下降参数.

## 1 理论与计算方法

在价键理论中, 体系的多电子波函数表示为价键函数的线性组合:

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K \quad (1)$$

式中 $\Phi_K$ 为对应价键结构的价键函数. 常用的价键计算方法有VBSCF方法<sup>[14]</sup>, BOVB方法<sup>[15]</sup>和VBCI方法<sup>[16]</sup>. 在VBSCF方法中, 组合系数 $C_K$ 和构成价键函数的价键轨道同时优化, VBSCF方法类似于MCSCF方法, 考虑了电子的静态相关能, 但对电子的动态相关能则描述得不好. BOVB对不同的价键结构采用不同的价键轨道来描述, 较好地描述了电子的动态相关能, 提高了计算精度. VBCI方法是在VBSCF方法的基础上, 应用组态相互作用技术来描述电子的动态相关能. 在本文中采用BOVB方法和VBCI方法. 出于对计算效率的考虑, VBCI计算采用截断至单重激发的VBCIS方法.

在价键理论方法中, 电子转移体系(DBA)可以用两个共振价键结构来描述(图1), 其中一个结构

收稿日期: 2005-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20373052, 20225311, 20403013)资助.

联系人简介: 吴玮(1962年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事量子化学研究. E-mail: weiwu@xmu.edu.cn

A 描述反应物, 另一结构 B 描述产物. 电子转移的过程是体系从结构 A 到结构 B 的转换过程, 电子耦合能可以定义为过渡态的共振能, 即基态和单个结构之间的能量差:

$$V_{AB} = E(\Psi) - E(\Phi_A) \quad (2)$$

对于本文研究的体系, 一个价键结构的 VBSCF, BOVB 和 VBCIS 计算得到的体系能量相同<sup>[14-16]</sup>, 所以可以得到

$$V_{BOVB} = E_{2BOVB} - E_{1VBSCF} \quad (3)$$

$$V_{VBCIS} = E_{2VBCIS} - E_{1VBSCF} \quad (4)$$

利用电子转移体系的  $V_{AB}$  与给体与受体间有效距离  $R$  的指数衰减关系<sup>[17]</sup>

$$A_{AB} \propto e^{-\beta R/2} \quad (5)$$

可以计算拟合得到指数下降系数  $\beta$

## 2 计算结果与讨论

本文对反式直链烷烃的阳离子自由基  $[\dot{\text{C}}\text{H}_2 - (\text{CH}_2)_{n-2} - \text{CH}_2^+]$  和阴离子自由基  $[\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{n-2} - \dot{\text{C}}\text{H}_2]$  进行价键计算. 几何结构由 Gaussian 98 程序<sup>[18]</sup> 中的 HF 方法优化得到, 碳链端基上的氢原子保持和骨架上的碳原子在同一个平面内. 过渡态的几何构型保持  $C_{2v}$  对称 (奇数个碳原子) 或  $C_{2h}$  对称 (偶数个碳原子). 采用 XMVB 程序<sup>[19]</sup> 进行价键计算. 在价键计算中, 对体系采用芯价分离的处理, 对于内层电子和价层的  $\sigma$  电子采用 HF 方法计算, 与反应相关的价层  $\pi$  电子采用 6-31G 和 6-31G(d) 基组用 VB 方法计算. 对反式直链烷烃体系的电子转移, 采用了如图 1 所示的两个价键结构, 电子完全定域在各自的端基或桥上.

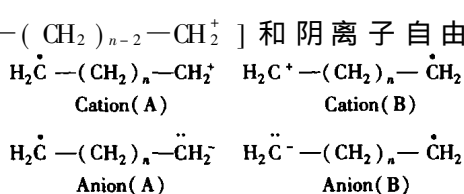


Fig 1 The VB structures for the alkyl chain system

表 1 列出了在 6-31G 基组下不同方法计算得到的阳离子系列的体系能量、耦合能以及耦合能随距离指数下降的因子  $\beta$  值. 由表 1 可见, BOVB 和 VBCIS 计算的体系总能量基本一致, BOVB 的能量比 VBCIS 的略高, 这与我们以往的 VBCIS 应用一致. 除了对于  $\text{C}_3\text{H}_6^+$  体系外, BOVB 方法和 VBCIS 方法的耦合能基本相同, 其它体系的 VBCIS 耦合能比 BOVB 耦合能高 1~2 kJ/mol. 对于  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}^+$  体系, VBCIS 的耦合能值为 2.88 kJ/mol 而 BOVB 的耦合能值为 1.67 kJ/mol. 由于在长距离时的耦合能下降较缓慢, VBCIS 的  $\beta$  值也比 BOVB 的  $\beta$  值小. VBCIS 和 BOVB 计算得到的  $\beta$  值分别为  $1.00 \text{ nm}^{-1}$  和  $0.92 \text{ nm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[9]</sup> ( $0.9 \pm 0.1$ )  $\text{nm}^{-1}$  相符.

Table 1 The total energies, coupling energies and the exponential dependence  $\beta$  of  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2^+$  systems with the 6-31G basis set

n	E/a.u.		$V_{AB}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		n	E/a.u.		$V_{AB}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	1VBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB		VBCIS	1VBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB	VBCIS
3	-116.58703	-116.60824	-116.608241	55.69	55.69	7	-272.68194	-272.682997	-272.683449	2.76	3.95
4	-155.62257	-155.63334	-155.633666	28.28	29.15	8	-311.70107	-311.701862	-311.702332	2.09	3.32
5	-194.64041	-194.64521	-194.645635	12.62	13.72	9	-350.72015	-350.720816	-350.721279	1.74	2.96
6	-233.66180	-233.66241	-233.663096	1.59	3.39	10	-389.73966	-389.740298	-389.74076	1.67	2.88

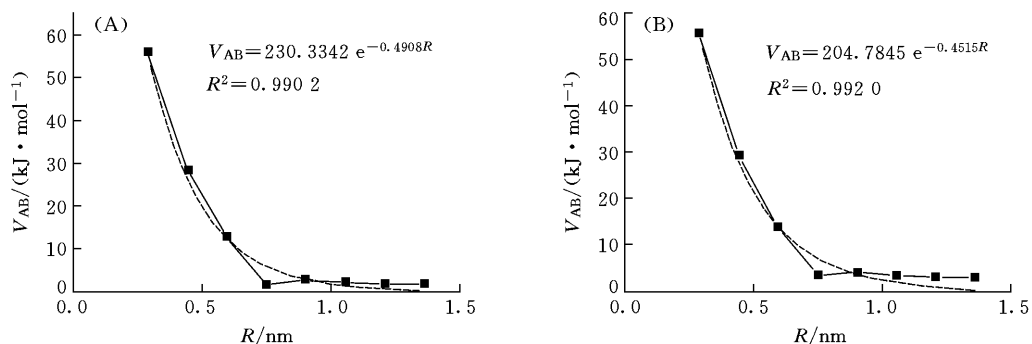
$\beta/\text{nm}^{-1}$ : 1.00(BOVB); 0.92(VBCIS)

为了考察基组对耦合能计算的影响, 表 2 列出了采用 6-31G(d) 基组计算得到的阳离子系列的耦合能  $V_{AB}$  和耦合能随距离指数下降因子  $\beta$  值. 与表 1 相比可知, 虽然体系的能量随基组的增大而下降, 但基组大小对电子转移耦合能和  $\beta$  值的计算影响很小, 含极化的基组 6-31G(d) 的耦合能略大. Newton 等<sup>[8]</sup> 也证明基组对体系的耦合能和  $\beta$  值的影响很小. 对于  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}^+$  体系, VBCIS 的耦合能值为 3.07 kJ/mol 而 BOVB 的值为 1.79 kJ/mol. 这个结果也比我们用 BLW 方法<sup>[13]</sup> 计算得到的  $V_{AB}$  值 0.049 kJ/mol 大, 与 Miller 等<sup>[10]</sup> 用分子轨道方法计算的结果接近. 采用 VBCIS 和 BOVB 方法计算得到的  $\beta$  值分别为  $0.98$  和  $0.92 \text{ nm}^{-1}$ , 与采用 6-31G 基组计算得到的  $\beta$  值几乎相同. 图 2 给出了耦合能  $V_{AB}$  随给体-受体间有效距离指数下降的拟合曲线, 与 BLW 的结果相同, 我们发现在  $n=6$  时, 电子的耦合能出现反常.

**Table 2 The total energy, coupling energy and the exponential dependence  $\beta$  of  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2^+$  system with the 6-31G(d) basis set**

$n$	$E/a.u.$			$V_{AB}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$n$	$E/a.u.$			$V_{AB}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	IVBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB	VBCIS	BLW		IVBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB	VBCIS	BLW
3	-116.625637	-116.647847	-116.64794	58.31	58.56	33.97	7	-272.78784	-272.788913	-272.789399	2.82	4.09	1.182
4	-155.679869	-155.690909	-155.691362	28.99	30.17	27.84	8	-311.823085	-311.823884	-311.82438	2.10	3.40	0.356
5	-194.713527	-194.718374	-194.718881	12.73	14.06	9.77	9	-350.858289	-350.85897	-350.859447	1.79	3.04	0.027
6	-233.751284	-233.752117	-233.752623	2.19	3.52	0.107	10	-389.893261	-389.893944	-389.89443	1.79	3.07	0.049

$\beta/\text{nm}^{-1}$ : 0.98(BOVB); 0.90(VBCIS); 1.36(BLW)



**Fig 2 Correlation between the electronic coupling energy  $V_{AB}$  and the effective donor-acceptor length  $R$  for  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2^+$  systems ( $n=3-10$ ) calculated with 6-31G(d) basis set**

(A) BOVB method (B) VBCIS method

表 3和表 4分别列出了采用 6-31G 基组和 6-31G(d)基组计算得到的阴离子系列的能量、耦合能  $V_{AB}$ 和耦合能随距离指数下降因子  $\beta$ 值. 与阳离子相似, VBCIS 计算得到的体系能量比 BOVB 的低, 耦合能也比 BOVB 的略大. 耦合能随链长增加的行为也与阳离子相似, 但是对 6-31G(d)基组,  $\beta$ 值分别为  $1.65$ 和  $1.28\text{ nm}^{-1}$ , 分别比其相应的阳离子的  $\beta$ 值大, 这与 Newton<sup>[8]</sup>一致. 但这些值都比 Newton 的计算结果 ( $\beta=1.00\text{ nm}^{-1}$ )大, 也比 Miller<sup>[10]</sup>的计算结果大. 在阴离子中同样也出现了  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ 体系上的反常, 耦合能异常小.

**Table 3 The total energies, coupling energies and the exponential dependence  $\beta$  of  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2^-$  systems with the 6-31G basis set**

$n$	$E/a.u.$			$V_{AB}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$n$	$E/a.u.$			$V_{AB}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	IVBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB	VBCIS		IVBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB	VBCIS
4	-155.81275	-155.82725	-155.82815	38.08	40.43	8	-311.89064	-311.89116	-311.89216	1.37	4.00
5	-194.83248	-194.83667	-194.83765	10.98	13.55	9	-350.90944	-350.90988	-350.91084	1.14	3.67
6	-233.85315	-233.85379	-233.85478	1.68	4.27	10	-389.92490	-389.92531	-389.92626	1.08	3.59
7	-272.87177	-272.87260	-272.87358	2.19	4.77						

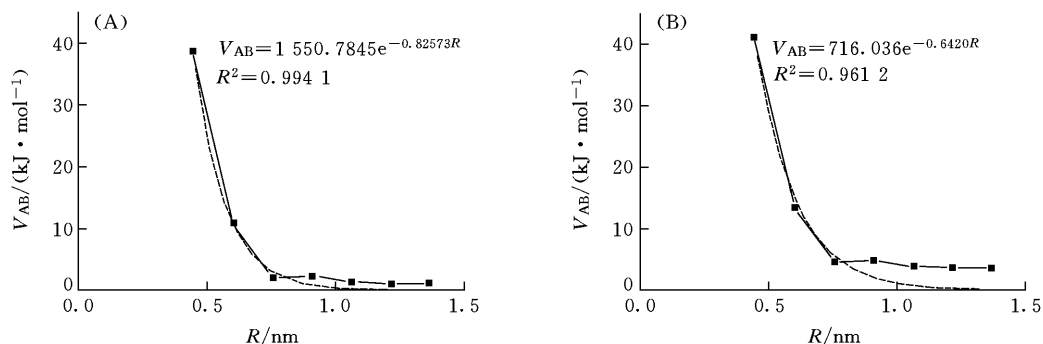
$\beta/\text{nm}^{-1}$ : 1.63(BOVB); 1.27(VBCIS)

**Table 4 The total energies, coupling energies and the exponential dependence  $\beta$  of  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2^-$  systems with the 6-31G(d) basis set**

$n$	$E/a.u.$			$V_{AB}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$n$	$E/a.u.$			$V_{AB}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	IVBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB	VBCIS		IVBSCF	2BOVB	2VBCIS	BOVB	VBCIS
4	-155.86410	-155.87884	-155.87974	38.71	41.08	8	-312.00339	-312.00392	-312.00489	1.39	3.92
5	-194.90002	-194.90414	-194.90512	10.82	13.40	9	-351.03826	-351.03870	-351.03966	1.14	3.66
6	-233.93673	-233.93748	-233.93850	1.98	4.65	10	-390.07300	-390.07344	-390.07437	1.16	3.61
7	-272.96838	-272.96925	-272.97021	2.29	4.80						

$\beta/\text{nm}^{-1}$ : 1.65(BOVB); 1.28(VBCIS)

图 3给出阴离子耦合能随有效距离增长的指数下降关系. 从图 3可见, 在长距离时, BOVB 方法的耦合能更小, 因而指数下降较快,  $\beta$ 值比 VBCIS 方法的大. 对比与 Miller 等<sup>[10]</sup>的工作和实验值, 我们认为 VBCIS 的结果更合理.



**Fig 3** Correlation between the electronic coupling energy  $V_{AB}$  and the effective donor-acceptor length  $R$  for  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2^-$  systems ( $n = 4-10$ ) with 6-31G (d) basis set  
(A) BOVB method (B) VBCIS method

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Nelsen S E., Pladziewicz J R. Acc. Chem. Res [ J ], 2002 **35** (4): 247-254
- [ 2 ] Jordan K. D., Paddon-Rov M. N. Chem. Rev. [ J ], 1992 **92** 395-410
- [ 3 ] Marcus R. A. J. Chem. Phys [ J ], 1956 **24** 966-978
- [ 4 ] Marcus R. A. J. Chem. Phys [ J ], 1965 **43** 679-701
- [ 5 ] Newton M. D. Chem. Rev [ J ], 1991 **91** 767-792
- [ 6 ] Shephard M. J., Paddon-Rov M. N. Chem. Phys Lett [ J ], 1999 **301**: 281-286
- [ 7 ] Hoffmann R., Inamura A., Hehre W. J. J. Am. Chem. Soc [ J ], 1968 **90** 1499-1509
- [ 8 ] Newton M. D. Int J. Quant. Chem. [ J ], 2000 **77**: 255-263
- [ 9 ] Curtiss L. A., Nakeway C. A., Miller J R. J. Phys. Chem. [ J ], 1993 **97** 4050-4058
- [ 10 ] Curtiss L. A., Miller J R. J. Phys. Chem. A [ J ], 1998 **102** 160-167
- [ 11 ] Hush N. S. Coord. Chem. Rev [ J ], 1985 **64** 135-157
- [ 12 ] Hush N. S. J. Phys. Chem. [ J ], 1986 **90** 3657-3862
- [ 13 ] Mo Y., Wu W., Zhang Q. J. Chem. Phys [ J ], 2003 **119** 6448-6456
- [ 14 ] Van Lenthe J H., Balint-Kurti G. G. Chem. Phys Lett [ J ], 1980 **76** 138-142
- [ 15 ] Liberty P. C., Humbel S., Ardirel P. J. Phys. Chem. [ J ], 1994 **98** 11697-11705
- [ 16 ] Wu W., Song L. C., Cao Z. X. et al. J. Phys. Chem. A [ J ], 2002 **106** 2721-2726
- [ 17 ] McConnell H. J. Chem. Phys [ J ], 1964 **35** 508-515
- [ 18 ] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian 98 [ M ], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998
- [ 19 ] Song L., Wu W., Mo Y. et al. XMVB, An Ab Initio Spin-free Valence Bond Program [ CP ], Xiamen Xiamen University, 2000

## A Valence Bond Study of Electron Transfer Process in Alkane Systems

LI Yonghui<sup>1</sup>, SONG Ling-Chun<sup>1</sup>, MO Yirong<sup>1,2</sup>, WU Wei<sup>1\*</sup>

(1. Center for Theoretical Chemistry, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005 China)

2. Department of Chemistry, Western Michigan University, Kalamazoo 49800 USA)

**Abstract** The electron transfer process in *trans*-alkyl chain systems was studied by valence bond theory at BOVB and VBCIS levels. For the cation systems, the results obtained with the two methods are both in good agreement with experimental values. For the anion systems, the results obtained with VBCIS method matches fairly the experimental values, while the  $\beta$  value of BOVB was higher than that of experiment. The results obtained from our study show that the valence bond theory provides a potential tool for studying the electron transfer process.

**Keywords** Electron transfer; Valence bond theory; Alkane with straight chain (Ed: I X)