

电子给受体复合物中电荷转移吸收光谱和溶剂效应

易海波 李象远* 段晓惠*
(四川大学化工学院 成都 610065)

摘要 用 MP2/6-31G* 方法研究了二氯甲烷溶剂分子与电子给体、受体以及电子给受体复合物间的相互作用,结果表明,二氯甲烷与电子受体和电子给受体复合物间有弱氢键相互作用.利用 CIS/6-31++G* 方法研究了溶剂与溶质分子间形成氢键对激发态的影响.自然键电荷分析表明,电子给受体复合物的 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁导致一个电子从电子给体转移到受体.结合非平衡溶剂化处理和自洽反应场方法研究了溶剂分子与复合物间形成氢键时的电荷转移吸收光谱.计算表明氢键作用导致复合物的电荷转移吸收光谱蓝移.

关键词 电荷转移吸收,激发态,溶剂化能,氢键,蓝移

Charge Transfer Absorption and Solvent Effects in Electron Donor-Acceptor Complex

YI, Hai-Bo LI, Xiang-Yuan* DUAN, Xiao-Hui
(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Møller-Plesset second order perturbation calculations for the interaction between the solvent molecule and solute were performed. The theoretical calculations showed that there existed weak hydrogen bonding interaction between the solvent molecule and the cyano group of tetracyanoethylene. CIS calculations and natural bond orbital charge population analysis indicated that the photoexcitation of the electron donor acceptor complex would lead to a charge transfer absorption, and the hydrogen bonding effect yielded a blue shift of this absorption. The equilibrium solvation energy was evaluated by self-consistent reaction field method, and nonequilibrium solvation was considered in the prediction of absorption spectrum.

Keywords charge transfer absorption, excited state, solvation energy, hydrogen bonding, blue shift

在光诱导电荷转移过程中,电子跃迁前后溶质偶极矩发生大的变化,因而极性溶剂对光诱导电子转移吸收光谱的影响很大^[1~3].连续介质模型关注的是溶剂的静电效应,因而忽略了部分色散力和氢键作用对溶剂化的影响.超分子模型^[4,5]则允许我们从微观角度考察溶剂分子与溶质分子的相互作用,但是这种处理计算量大,一般只能考虑溶质与少数几个溶剂分子.超分子方法不能完全包括溶剂化作用,还需用连续介质模型来考虑溶剂极化的影响.

溶剂极化一般分为两部分,一部分与溶剂电荷的重新分布有关,这部分极化是快响应,一般称为电子极化;另一部分是由于在电子跃迁过程中,溶剂的核构型来不及改变引起的.这一部分极化是慢响应,一般称为取向极化^[6,7].光激发

过程涉及到非平衡溶剂化问题. Truhlar, Mataga, Aguilar 等^[2,3,6,7]提出了非平衡溶剂化能处理方法.本文在点偶极和球孔穴近似下,通过自洽反应场 (SCRF) 方法考察垂直激发过程的溶剂效应,结合 Aguilar^[7]最近的非平衡溶剂化模型来估计处理光诱导电荷分离过程中的非平衡溶剂化校正.

用超分子模型研究溶质与溶剂分子间的相互作用时,由于计算量较大,选择一个合适的方法非常重要. HF 方法未考虑相关能校正,而 DFT 方法会低估色散和氢键等弱相互作用,得到的分子间距较大^[8,9]. 本文用 MP2 方法来讨论溶剂与给体和受体间的作用,并只考虑溶质与少数几个溶剂分子间有较强作用的情形. 电子给体四甲基乙烯 (TME) 和电子受体四氰基乙烯 (TCE) 形成的电子给受体 (EDA) 复合物有一个

* E-mail: xyli@scu.edu.cn

Received April 10, 2003; revised October 15, 2003; accepted November 24, 2003.
教育部重点科学技术 (No. 02054) 资助项目.

电荷转移 (CT) 吸收峰^[10,11]. Hubig 等^[10]的实验发现在二氯甲烷 (DCM) 溶剂中, 此 CT 吸收峰对应的跃迁能为 2.296 eV. 本文结合超分子模型和连续介质模型讨论在 DCM 溶剂中 EDA 复合物 CT 吸收光谱的溶剂效应. CIS 方法往往高估激发能, CASPT2 和 EOM-CCSD 等方法能比较精确地计算电子激发能, 但计算量大, 很难用来计算本文研究体系的激发态. 因此在研究较大体系的电子激发态时, CIS 方法仍是比较合适的选择^[9,12]. 本文所有激发态的计算都是在 CIS/6-31++G* 水平上进行的, CIS 计算采用了冻结内核近似. 本文所有计算用 Gaussian 98 完成^[13].

1 计算结果及讨论

1.1 电子给体和受体与溶剂分子的相互作用

TME 和 TCE 的几何结构用 MP2/6-31G* 方法优化得到, 并在同一水平作频率分析. 实验测定多是在 DCM 溶剂中进行, 由于 TCE 的 CN 基团有较强的得电子能力, 因此需要考虑 DCM 分子与 TCE 分子间存在氢键相互作用的可能性. 在搜寻溶剂分子与 EDA 复合物间可能的配位情况时, 我们首先讨论给体或受体与溶剂分子的相互作用. 根据 DCM 氢原子带正电荷, 以及 TCE 的 CN 基团有较强的得电子能力, 本文主要考虑几种相互作用方式. 首先在 MP2/6-31G* 水平上进行初始构象搜索, 然后在同一水平上优化所得溶剂与溶质分子相互作用构象, 并通过频率分析保证优化得到的结果

为局域能量极小构型. 由 MP2/6-31G* 计算, 得到了两种比较稳定的 TCE 与 DCM 形成的复合物构象, 其中一种构象为 DCM 分子位于 TCE 分子平面之上, DCM 的其中一个氢原子比较接近氮原子, $d(\text{H} \cdots \text{N}) = 0.263 \text{ nm}$, 而 Cl 原子分布于 CN 基的两侧, 如图 1(a). 在计算溶质与溶剂分子间的相互作用能时, 本文采用 50% BSSE 方法^[18]对 MP2/6-31++G* 结果进行校正, 得到相互作用能为 $16.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 以同样的方式, 考虑两个 DCM 分子同时与 TCE 作用的情形. 计算结果显示 $d(\text{H} \cdots \text{N}) = 0.258 \text{ nm}$, 比一个 DCM 分子与 TCE 分子作用时的距离稍小 [如图 1(b)], 而 50% BSSE 校正的平均相互作用能为 $16.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 总相互作用能约为 TCE..DCM 的两倍. 由 H 原子和 N 原子间的距离和相互作用能的分析可知, 在这一构象中, 二氯甲烷与 TCE 间有弱氢键形成.

另一种构象是 DCM 分子的氢原子沿着 CN 基接近 N 原子. MP2/6-31G* 方法得到 $d(\text{H} \cdots \text{N}) = 0.283 \text{ nm}$, 如图 1(c). 相互作用能见表 1. 在这一构象中, TCE 与溶剂分子间的相互作用远比前两种情形弱, 可能是由于 N 原子的孤对电子与 H 原子电子云的排斥引起的^[14]. 另外 NBO 电荷分布分析^[15]表明, 这种构象的相互作用较弱. 以同样的方式, 进一步考虑了四个 DCM 分子同时与 TCE 作用的情形. 计算给出 $d(\text{H} \cdots \text{N})$ 为 0.286 nm , 比一个 DCM 分子与 TCE 分子作用时的距离稍小. 另外, 还考虑了 TME 分子与二氯甲烷分子的相互作用. 从计算结果可知, 在图 1(c) 和图 1(d) 的构象中, TCE、TME 与二氯甲烷间的相互作用较弱.

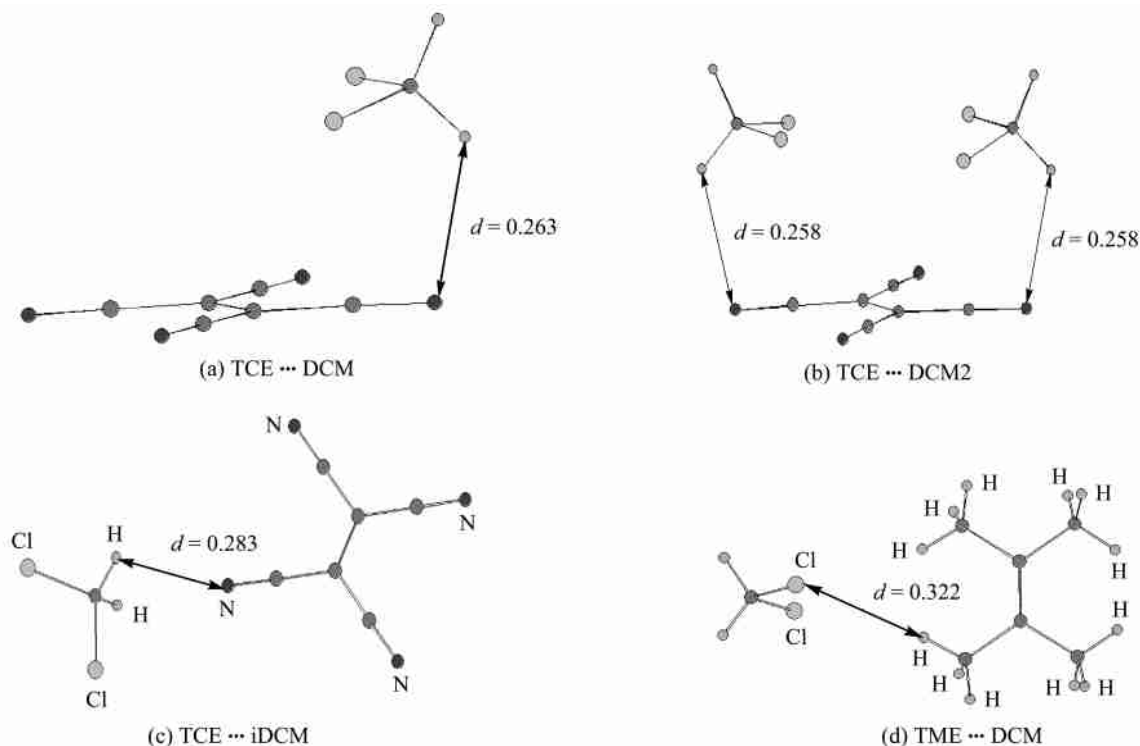


图 1 受体或给体分子与二氯甲烷分子间的相互作用 (单位为 nm)

Figure 1 Interaction between acceptor or donor molecule and dichloromethane molecule (distance d in nm)

表 1 用 MP2/6-31++G** 方法计算给体和受体与二氯甲烷分子的相互作用能^a

Table 1 Interaction energies between D or A and solvent molecules using MP2/6-31++G** method^a

	$d(X\cdots H)^b/\text{nm}$	E_N/n	E_B/n	E_H/n
TCE...DCM	0.263	21.38	12.47	16.93
TCE...DCM2	0.258	20.84	12.20	16.52
TCE...iDCM	0.283	8.88	6.59	7.74
TCE...iDCM4	0.286	7.51	6.76	7.14
TME...DCM	0.332	7.43	3.24	5.34

^a DCM 分子与给体或受体间的相互作用能, E_N 未作 BSSE 校正, E_B 为 100% BSSE 校正, E_H 为 50% BSSE 校正, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. n 为 DCM 分子数. ^b 对 TCE $X=\text{N}$, 对 TME $X=\text{Cl}$.

用 CIS/6-31++G** 方法计算 DCM 与 TCE 分子间形成的超分子复合物的激发态, 计算结果列于表 2. 结果表明, [TCE...DCM2] 的 S_1 激发态源于 TCE 的 π 局域激发, 其激发能和 TCE 单体的激发能相近. S_1 态的 NBO 电荷分布分析显示, TCE 部分的电荷为 -0.019, DCM 部分的电荷为 0.019. 其基态 TCE 部分的电荷为 -0.006, DCM 部分的电荷为 0.006. 由以上 NBO 电荷分布分析可知, 对于 [TCE...DCM2] 的基态和 S_1 激发态, TCE 与 DCM 分子间没有电荷转移, DCM 与 TCE 分子间的弱氢键作用对 TCE 的基态和 S_1 激发态影响也很小.

表 2 气相中激发态的 CIS/6-31++G** 计算结果^a

Table 2 Low-lying excited states in gas phase using CIS/6-31++G** method

		E_g/eV	f	μ/D	$E_{\text{expt}}^b/\text{eV}$
TCE	$^1B_{1u}$	4.865	0.569	0.00	4.592
[TCE...DCM2]	$^1B_{1u}$	4.848	0.490	1.37	
[TCE...DCM4]	$^1B_{1u}$	4.855	0.589	0.54	

^a E_g 为气相跃迁能. μ 和 f 分别为偶极矩和振子强度. ^b E_{expt} 为实验测得 TCE 最大吸收跃迁^[16].

1.2 电子转移吸收光谱

我们用超分子方法讨论这种弱氢键作用对 EDA 复合物 CT 吸收光谱的影响. EDA 复合物的几何结构在 MP2/6-31G** 水平上优化得到, 其稳定化能为 $38.91\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 层间距为 0.326 nm , 如图 2(a). 根据上一部分的计算结果, 考虑两个 DCM 分子同时与 EDA 复合物中 TCE 作用的情形, EDA-DCM2. EDA 复合物与 DCM 分子间的相互作用能为 $34.53\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d(\text{H}\cdots\text{N})=0.265\text{ nm}$, 如图 2(b). 在 EDA 与 DCM 分子形成的超分子 EDA-DCM2 中, TCE 与 TME 间的相互作用能为 $34.63\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 略小于不考虑与溶剂分子作用时两者的相互作用能, 这说明 EDA 复合物与 DCM 分子的氢键作用对 TCE 与 TME 间的相互作用影响不大.

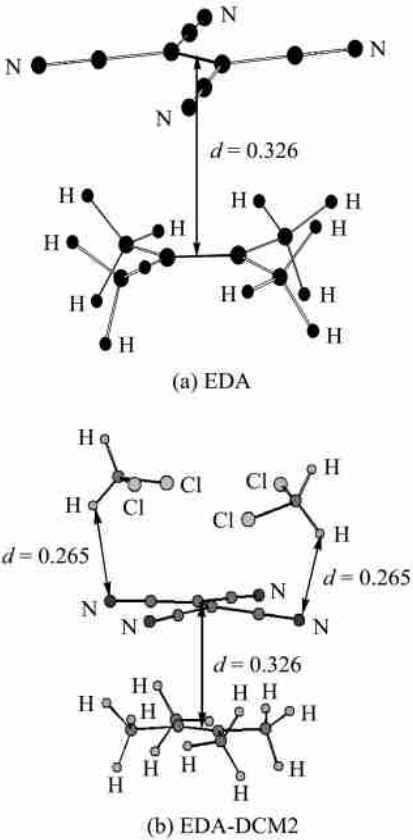


图 2 EDA 和 EDA-DCM2 复合物的构象
层间距单位为 nm

Figure 2 Conformers of EDA and EDA-DCM2 complexes
Distance is in nm

用 CIS/6-31++G** 方法计算 EDA 和 EDA-DCM2 复合物的电子激发态, 结果见表 3. EDA 和 EDA-DCM2 复合物的 NBO 电荷分布分析表明两者的基态 S_0 均为电荷均衡态, EDA-DCM2 复合物有少量电荷从 DCM 分子转移到给体和受体部分, $q_0=0.019$. EDA 的 S_1 态是电荷分离态, 给体部分的净电荷为 0.914 , 受体部分为 -0.914 . EDA-DCM2 的 S_1 态也是电荷分离态, 给体部分的净电荷为 0.902 , 受体部分为 -0.915 , 溶剂部分为 0.013 . 与 EDA 复合物的气相 CT 吸收光谱相比, EDA-DCM2 的气相 CT 吸收光谱发生了蓝移. EDA-DCM2 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁能比 EDA 的升高了约 0.1 eV . 与 EDA 复

表 3 复合物低激发态的 CIS/6-31++G** 计算结果

Table 3 Low-lying states of complexes using CIS/6-31++G** method

		E_g/eV	f^a	m^b/D	μ/D
EDA	S_1	3.292	0.015	1.08	12.46
	S_2	4.903	0.419	4.75	1.84
	S_3	5.323	0.000	0.06	0.89
EDA-DCM2	S_1	3.396	0.015	1.08	10.61
	S_2	4.904	0.349	4.33	0.07
	S_3	5.347	0.000	0.02	0.80

^a f 振子强度, ^b 跃迁矩.

合物的低激发态计算结果相比,EDA-DCM2 的跃迁矩,振子强度以及偶极矩变化不大.EDA 和 EDA-DCM2 的 S_2 和 S_3 均为局域激发态.

本文用 SCRF/ Onsager 方法和 CIS/ 6-31 + + G^{**} 方法计算电子转移激发态的跃迁能,并在球孔穴和点偶极近似下结合 Aguilar 非平衡溶剂化处理计算非平衡溶剂化能.DCM 的介电常数为 9.08,折射率 n 为 1.425^[17].在 EDA 和 EDA-DCM2 复合物的计算中采用相同的溶剂孔穴体积,由气相体积得到孔穴半径 a 为 0.505 nm. DCM 溶剂中跃迁能的计算结果见表 4. 与其气相中的跃迁能相比,EDA 和 EDA-DCM2 复合物的 CT 吸收光谱都发生了大的红移.忽略氢键影响,DCM 溶剂中 EDA 吸收光谱的跃迁能为 2.784 eV.考虑氢键影响,EDA 吸收光谱的跃迁能为 2.880 eV,两者相差约 0.1 eV,可见氢键作用使得 EDA 的吸收光谱发生了较小的蓝移.考虑氢键影响时 EDA 吸收光谱的跃迁能与实验结果相差约 0.6 eV.由于 CIS 方法高估其跃迁能^[9,12],因此本文的溶剂处理方法仍是合理的.

表 4 复合物 CT 激发态的 SCRF/ CIS/ 6-31 + + G^{**} 计算结果^a

Table 4 CT excited state of complexes using SCRF/ CIS/ 6-31 + + G^{**} method

		h_0	$(h)_{\text{neq}}$	E_{sol}	E_{expt}
EDA	S_1	2.595	0.189	2.784	2.296
EDA-DCM2	S_1	2.725	0.155	2.880	

^a 能量单位为 eV. E_{expt} 为电荷转移吸收对应的跃迁能实验值^[10].

2 结论

本文用超分子方法结合 MP2 计算考察溶剂与溶质分子间的相互作用.通过相互作用能计算发现,DCM 与 TCE 分子间的相互作用较强.MP2 的计算结果显示 TCE 与 DCM 间有弱氢键形成,但 CIS 计算结果表明 DCM 与 TCE 分子间的弱氢键对 TCE 的低激发态影响很小.DCM 与 TME 分子间的相互作用比较弱,很难得到比较稳定的构象.

MP2 的计算表明 EDA-DCM2 复合物中溶剂与溶质分子间有弱氢键作用,EDA 和 EDA-DCM2 的 S_1 态都是电荷分离态.计算表明溶剂分子与溶质分子间的弱氢键对电荷转移吸收光谱的影响是不可忽略的,与 EDA 复合物的 CT 吸收光谱相比,EDA-DCM2 的 CT 吸收光谱发生了较明显的蓝移.由 CIS 计算结果可知,溶剂分子与溶质分子间的弱氢键作用使我们研究体系的 CT 吸收光谱蓝移了约为 0.1 eV.考虑到 CIS 方法对其跃迁能的高估,本文的溶剂处理方法仍能较好地估计 CT 跃迁的溶剂化能.

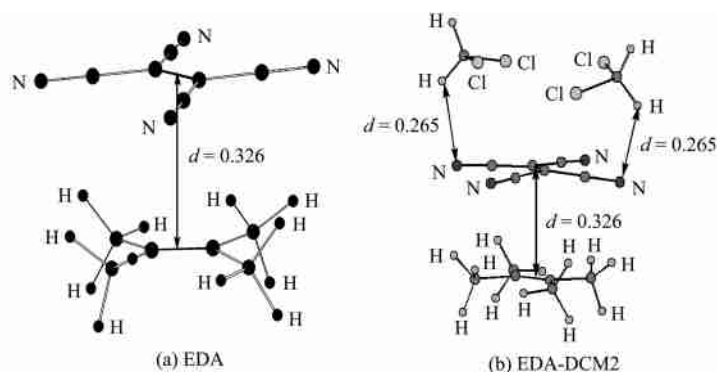
References

- (a) van Hal, P. A.; Beckers, E. H. A.; Peeters, E.; Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, 4.

- (b) van Hal, P. A.; Beckers, E. H. A.; Peeters, E.; Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, 403.
- Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2161.
- Orozco, M.; Luque, F. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4187.
- Daudel, R.; Pullman, A.; Salem, L.; Veillard, A. *Quantum Theory of Chemical Reactions II*, D. Reidel Publishing Company, **1981**.
- Stace, A. *Science* **2001**, 294, 292.
- Mataga, N.; Kaifu, Y.; Masao, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 155.
- (a) Aguilar, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10393.
- (b) Aguilar, M. A.; Olivares del Valle, F. J.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 7375.
- Kim, K. S.; Tarakeshwar, P.; Lee, J. Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4145.
- Yi, H.-B.; Duan, X.-H.; Lee, J. L.; Lee, H. M.; Li, X.-Y.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 8854.
- Hubig, S. M.; Bockman, T. B.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3842.
- Li, X.-Y.; Zhou, C.; Li, Z.-R.; Qiu, L. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 189 (in Chinese).
- (李象远,周春,李泽荣,裘丽,化学学报, **2000**, 58, 189.)
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E. Jr.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- Desiraju, G. R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 8999.
- Dixon, D. A.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 109, 3656.
- Lange's *Handbook of Chemistry*, 15th ed., Ed.: Dean, J. A., McGraw-Hill, New York, **1999**.
- Broo, A.; Holm, A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3589.

Charge Transfer Absorption and Solvent Effects in Electron Donor-Acceptor Complex

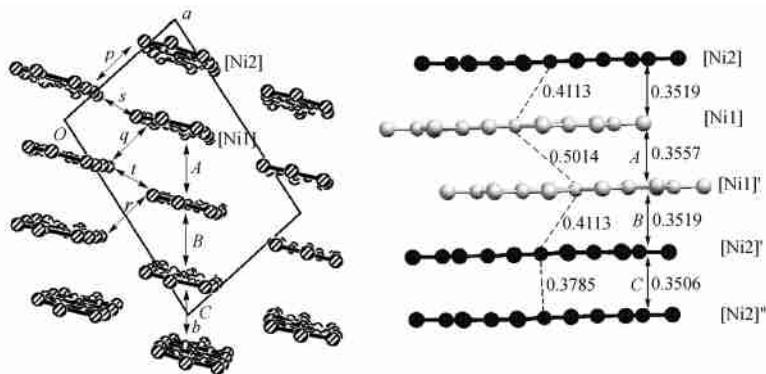
YI, Hai-Bo; LI, Xiang-Yuan; DUAN, Xiao-Hui
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 583



MP2 calculations showed that there existed weak hydrogen bonding interaction between the solvent molecule and the cyano group of tetracyanoethylene. CIS calculations indicated that the photoexcitation of the electron donor-acceptor complex would lead to a charge transfer absorption, and the hydrogen bonding effect yielded a blue shift of this absorption. Nonequilibrium solvation was considered in the prediction of absorption spectrum.

Synthesis, Structure and Conductivity of Molecular Conductor (PyMe)[Ni(dmit)₂]₂

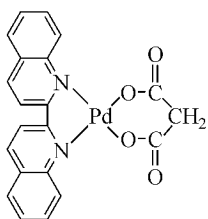
XU, Wen; FANG, Qi; XUE, Gang; YU, Wen-Tao; LIU, Guo-Qun; LEI, Hong
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 587



A new molecular conductor (PyMe)[Ni(dmit)₂]₂ has been prepared and its conductivity was measured to be $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Structure analysis reveals that fourfold [Ni(dmit)₂]^{0.5-} units stack to form columns along [- 110] direction, and these columns further form 2-D conducting sheet by S...S intermolecular contacts.

Study on Synthesis and Biological Reactivity of Ternary Complex Palladium(II)-biquinoline-malonate

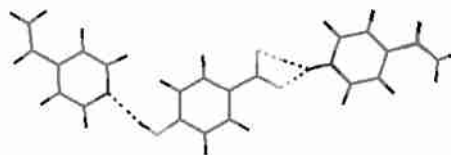
GAO, Er-Jun; ZHAO, Shu-Min; LIU, Qi-Tao; XU, Rui
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 593



The IC₅₀ of ternary complex [Pd(biqu)(mal)] · H₂O against lung cancer cell is 21.9 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ and its binding constant (K_M) with sperm DNA is 2.03×10^8 , showing that the complex interacted with DNA mainly by intercalative mode.

Experimental and Theoretical Study of *p*-Hydroxybenzoic Acid Imprinted Polymers with Different Functional Monomers

SUN, Bao-Wei; WU, Li-Qing; LI, Yuan-Zong
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(6), 598



HPLC evaluation and computational approach were made on MIPs with *p*-hydroxybenzoic acid (*p*HB) as template and with different monomers. Computational approach showed a positive correlation between the binding energy of the pre-polymerization complex and the retention factor of the *p*HB in HPLC experiments.