

## 假正交电子定域态间电子转移矩阵元的计算

李象远\* 田安民 何福城 鄢国森

(四川联合大学化学系 成都 610064)

**关键词** 电子转移矩阵元, 电子定域态 UHF-SCF 分子轨道, 假正交

电子转移矩阵元  $V_{BA}$  在电子转移动力学研究中是一个极为关键的量<sup>[1,2]</sup>, 其值定义为两绝热势能面避免交叉处能级分裂的一半, 可通过解久期方程<sup>[2]</sup>获得

$$V_{BA} = \left(1 - S_{BA}^2\right)^{-1} \left| H_{BA} - S_{BA}(H_{BB} + H_{AA})/2 \right| \quad (1)$$

式中 A, B 标记电子转移前后两个电子定域态  $\Phi_A$  和  $\Phi_B$ ,  $S_{BA} = \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle$  为重叠积分  $S_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$  ( $i, j = A, B$ ),  $H$  为  $N$  电子体系的 Hamilton 算符. 将两态的 UHF-SCF 分子轨道集合  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_N)$ , 和  $\mathbf{b} = (b_1, b_2, \dots, b_N)$  作正交变换<sup>[3]</sup>, 即  $\mathbf{a} = \mathbf{a}V$ ,  $\mathbf{b} = \mathbf{b}U$ , 可获得对角化重叠积分矩阵  $\mathbf{d} = U^+ (\mathbf{b}^+ \mathbf{a} d\tau) V$ , 因而有

$$S_{BA} = \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle = (\det U)(\det V^+) \prod_{i=1}^N \hat{d}_{ii} \quad (2)$$

而式 (1) 中的  $H_{BA} = \Omega_{BA}^{(1)} + \Omega_{BA}^{(2)}$ ,  $\Omega_{BA}^{(1)}$  和  $\Omega_{BA}^{(2)}$  分别表示为{文献[3]之式 (22) 和 (23)}

$$\Omega_{BA}^{(1)} = (\det U)(\det V^+) \prod_{i=1}^N \langle \hat{b}_i | \mathbf{h}(1) | \hat{a}_i \rangle = \left( \prod_{j \neq i} \hat{d}_{jj} \right) \quad (3)$$

$$\Omega_{BA}^{(2)} = (\det U)(\det V^+) \sum_{i < j} \left( \prod_{k \neq i, j} \hat{d}_{kk} \right) \langle \hat{b}_i \hat{b}_j | \mathbf{W}(1,2)(1 - \mathbf{P}_{12}) | \hat{a}_i \hat{a}_j \rangle \quad (4)$$

式中,  $\mathbf{P}_{12}$  为置换算符,  $\mathbf{h}(1)$  和  $\mathbf{W}(1,2)$  分别为单电子算符和双电子算符. 一般说来,  $\Phi_A$  和  $\Phi_B$  是非正交的, 即  $S_{BA} \neq 0$ , 这时, 利用两套分子轨道  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$  向原子基轨道集合  $\chi$  ( $\chi = \chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M$ ) 展开, 即

$$\mathbf{a} = \chi A, \quad \mathbf{b} = \chi B$$

(这里,  $A$  和  $B$  为变换矩阵), Farazdel, Clementi 等<sup>[2]</sup>定义一个广义密度矩阵  $P = \hat{A} T \hat{B}$  ( $\hat{A} = AV$ ,  $\hat{B} = BU$ ,  $T$  为对角阵,  $T_{ii} = \prod_{j \neq i} \hat{d}_{jj}$ ) 和乘积因子  $prod = \prod_{i=1}^N \hat{d}_{ii}$ , 将式 (3) 和 (4) 的单、双电子积分贡献表示为{文献[2]之式 (A-7) 和 (A-8)}

$$\Omega_{BA}^{(1)} = (\det U)(\det V^+) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \omega_{\mu\nu} \quad (5)$$

$$\Omega_{BA}^{(2)} = (1/2)(\det U)(\det V^+) (prod)^{-1} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle) \quad (6)$$

式中,  $\omega_{\mu\nu}$  和  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  分别为单电子积分和双电子积分.

Farazdel, Clementi 等将式 (5) 和式 (6) 相应的计算程序模块联入了 90 年版的 HONDO-8 软件包中<sup>[4]</sup>. 我们在最近的电子转移研究中发现<sup>[5,6]</sup>, 当电子受-授体处于一些特殊几何构型时, 两电子定域态正交, 我们称这种两电子定域态不需通过标准正交化而只取决于几何构型的正交为假正交 (pseudo-orthogonality)<sup>[6]</sup>. 这时, 式 (6) 中的  $prod$  因子为 0, Farazdel 等建立的方法导致病态计算, HONDO-8 给出  $V_{BA}$  值为  $\infty$ .

为了实现假正交时  $V_{BA}$  的正常计算, 作者进行了如下推导. 从式 (2) 可见, 在假正交时, 对角化后的重叠积分矩阵元  $\{\hat{d}_{ii}\}$  中, 必有一个元素为  $\hat{d}_{zz} = \langle \hat{b}_z | \hat{a}_z \rangle = 0$ . 注意到  $\hat{b}_z$  和  $\hat{a}_z$  不是  $H$  的本征函数, 可将式 (3) 和式 (4) 表示成

$$\begin{aligned}\Omega_{BA}^{(1)} &= (\det U)(\det V^+) \left[ \sum_{i \neq z}^N \langle \hat{b}_i | h(1) | \hat{a}_i \rangle \left( \prod_{k \neq i, z}^N \hat{d}_{kk} \right) \hat{d}_{zz} + \langle \hat{b}_z | h(1) | \hat{a}_z \rangle \left( \prod_{k \neq z}^N \hat{d}_{kk} \right) \right] \\ &= (\det U)(\det V^+) \left( \prod_{k \neq z}^N \hat{d}_{kk} \right) \sum_{\mu\nu}^M \hat{B}_{z\mu}^+ \hat{A}_{\nu z} \omega_{\mu\nu}\end{aligned}\quad (7)$$

$$\begin{aligned}\Omega_{BA}^{(2)} &= (1/2)(\det U)(\det V^+) \left[ \sum_{i \neq z}^N \sum_{j \neq z}^N \left( \prod_{k \neq i, j, z}^N \hat{d}_{kk} \right) \hat{d}_{zz} \langle \hat{b}_i \hat{b}_j | W(1,2)(1-P_{12}) | \hat{a}_i \hat{a}_j \rangle \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_i^N \left( \prod_{k \neq i, z}^N \hat{d}_{kk} \right) \langle \hat{b}_i \hat{b}_z | W(1,2)(1-P_{12}) | \hat{a}_i \hat{a}_z \rangle \right] \\ &= (\det U)(\det V^+) \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M \sum_{\lambda}^M \sum_{\sigma}^M \sum_i^N \left( \prod_{k \neq i, z}^N \hat{d}_{kk} \right) \\ &\quad \hat{B}_{i\mu}^+ \hat{B}_{z\nu}^+ \hat{A}_{\lambda i} \hat{A}_{\sigma z} \langle \mu\nu | W(1,2)(1-P_{12}) | \lambda\sigma \rangle\end{aligned}\quad (8)$$

记  $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \langle \mu\nu | W(1,2) | \lambda\sigma \rangle = \langle \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(2) | (1/r_{12}) \chi_{\lambda}(1)\chi_{\sigma}(2) \rangle$ ,

则式 (8) 可表示为

$$\begin{aligned}\Omega_{BA}^{(2)} &= (\det U)(\det V^+) \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M \sum_{\lambda}^M \sum_{\sigma}^M \left[ \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \sum_i^N \left( \prod_{k \neq i, z}^N \hat{d}_{kk} \right) \right. \\ &\quad \left. \hat{B}_{i\mu}^+ \hat{B}_{z\nu}^+ (\hat{A}_{\lambda i} \hat{A}_{\sigma z} - \hat{A}_{\sigma i} \hat{A}_{\lambda z}) \right]\end{aligned}\quad (9)$$

在式 (7) 和式 (9) 中,  $\Sigma$  求和遍及 UHF-SCF 分子轨道的  $\alpha$  集合和  $\beta$  集合, 在假正交条件下,  $S_{BA} = S_{BA}^{\alpha} S_{BA}^{\beta} = 0$ , 根据式 (1) 可知这时有  $V_{BA} = H_{BA}$ , 即

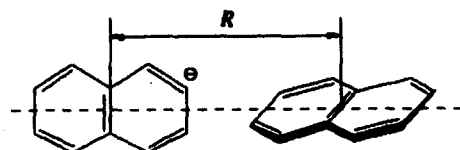
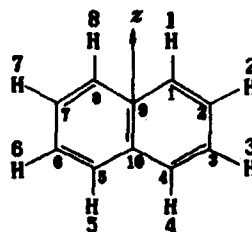
$$\begin{aligned}V_{BA} &= (\det U)(\det V^+) \left\{ \left( \prod_{k \neq z}^N \hat{d}_{kk} \right) \sum_{\mu\nu}^M \hat{B}_{z\mu}^+ \hat{A}_{\nu z} \omega_{\mu\nu} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M \sum_{\lambda}^M \sum_{\sigma}^M \left[ \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \sum_i^N \left( \prod_{k \neq i, z}^N \hat{d}_{kk} \right) \hat{B}_{i\mu}^+ \hat{B}_{z\nu}^+ (\hat{A}_{\lambda i} \hat{A}_{\sigma z} - \hat{A}_{\sigma i} \hat{A}_{\lambda z}) \right] \right\}\end{aligned}\quad (10)$$

作者根据式 (10) 设计了子程序并接入 HONDO-8 的电子转移计算程序包中, 实现了  $V_{BA}$  的正常计算.

图 1 所示的萘分子和萘负离子间的电子转移具有上述假正交性, 在此体系中, 受体和授体两平面扭转  $90^\circ$ , 作者在 3-21G 水平上和  $D_{2h}$  (图 2) 对称性限制下分别优化了萘分子和萘负离子的几何构型, 所得几何参数示于表 1. 在图 1 构型的电子转移计算中, 作者取中心距离  $R$  (图 1) 为 1.5nm 时得到电子定域 UHF-SCF 分子轨道, 并用以进行初始猜测诱导 SCF 计算, 用线性协同反应坐标, 取两透热电子态势能面交叉处的体系构型参数为

$$Q_i = (Q_i^B + Q_i^A) / 2$$

式中  $Q_i$  为第  $i$  个核坐标, B 和 A 表示电子左定域和右定域两个电子定域态. 按此方法即可获得具有相同几何结构和不同电子定域位置而能量简并 ( $H_{BB} = H_{AA}$ ) 的电子态  $\Phi_A$  和  $\Phi_B$ . 作者注意到, 在这种  $90^\circ$  扭转构型下, 电子受-授体距离  $R$  取各种值时  $\Phi_A$  和  $\Phi_B$  的重叠积分均为零, 且这种假正交问题不依赖于计算所用基组. 本文将  $R$  取为 0.8 nm 时所得电子转移各参量在 3-21G 水平上的计算值列于表 2.

图1 萘分子和萘负离子间电子转移的  $90^\circ$  扭转结构图2 萘的  $D_{2h}$  构型 (主轴  $z$ )表1 萘分子 (NA) 和萘负离子 ( $NA^-$ ) 的 3-21G 优化键长 (nm) 及键角 ( $^\circ$ )

| 键长         | NA     | $NA^-$ | 键角                     | NA    | $NA^-$ |
|------------|--------|--------|------------------------|-------|--------|
| C(1)—C(2)  | 0.1357 | 0.1404 | $\angle C(1)C(9)C(10)$ | 119.0 | 117.9  |
| C(1)—C(9)  | 0.1410 | 0.1411 | $\angle C(2)C(1)C(9)$  | 120.8 | 121.4  |
| C(9)—C(10) | 0.1409 | 0.1453 | $\angle H(1)C(1)C(9)$  | 118.8 | 118.7  |
| C(2)—C(3)  | 0.1414 | 0.1372 | $\angle H(2)C(2)C(1)$  | 120.3 | 119.5  |
| C(1)—H(1)  | 0.1073 | 0.1075 | $\angle C(1)C(2)C(3)$  | 120.3 | 120.4  |
| C(2)—H(2)  | 0.1072 | 0.1076 |                        |       |        |

表2 萘分子和萘负离子间电子转移的计算结果

| $E_i^a)$   | $P_D^b)$ | $P_A$ | $S_{BA}^z$ | $S_{BA}^\beta$ | $V_{BA}^{(c)}$ | $V_{BA}^{(d)}$ |
|------------|----------|-------|------------|----------------|----------------|----------------|
| -762.36083 | -1.0     | 0.0   | 0.0        | 0.96           | $\infty$       | 0.0            |

a) 总能量 (a.u.); b) 授体 ( $P_D$ ) 和受体 ( $P_A$ ) 净电荷; c) 电子转移矩阵元, 用 Farazdel 等的方法计算; d) 用作者改进后的 HONDO-8 程序计算.

值得指出的是, 假正交的存在取决于体系构型, 实际上, 这种假正交还存在于  $90^\circ$  扭转的  $O_2 - O_2^- \rightarrow O_2^- - O_2$  等电子转移体系中<sup>[5]</sup>. 本文的方法实现了假正交情况下  $V_{BA}$  的正常计算, 发展了 Farazdel, Clementi 等工作.

## 参考文献

- 1) a) C. Liang, M.D. Newton, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3199.  
b) C. Liang, M.D. Newton, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2855.
- 2) A. Farazdel, M. Dupuis, E. Clementi, A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4206.
- 3) H.F. King, R.E. Stanton, H. Kim, R.E. Wyatt, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 1936.
- 4) E. Clementi, "Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90", IBM Co., Kingston, **1990**, p. 324.
- 5) Xiang-Yuan Li, An-Min Tian, Fu-Cheng He, Guo-Sen Yan, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 233, 227.
- 6) Xiang-Yuan Li, An-Min Tian, Fu-Cheng He, Guo-Sen Yan, *J. Comput. Chem.*, in Print.

## Procedure for Calculation of Electron Transfer Matrix Element in the Case of Pseudo-orthogonality

LI Xiang-Yuan\*    TIAN An-Min    HE Fu-Cheng    YAN Guo-Sen

(Department of Chemistry, Sichuan Union University, Chengdu, 610064)

**Abstract** One example for which the two electron-localized states have a zero-overlap was described in this article. In the case of “pseudo-orthogonality”, the computational algorithm developed by Farazdel, Clementi, et al. caused an abnormal computation and an infinite  $V_{BA}$  emerged. To achieve a normal computation of  $V_{BA}$ , some derivation was done and modification necessary to HONDO-8 was suggested by the authors. Rational results were obtained.