



论文

分子间电子耦合的简便计算方法—孤立轨道法

杨永梅, 王新辉, 尹世伟*

陕西师范大学化学与材料科学学院, 大分子科学陕西省重点实验室, 西安 710062

*通讯作者, E-mail: yin_sw@snnu.edu.cn

收稿日期: 2009-09-01; 接受日期: 2009-10-10

摘要 在两态模型近似下, 运用不同的计算方法评估了面心放置苯二聚体分子间电子转移耦合矩阵元. 其中, 基于孤立轨道依据二聚体自洽计算得到的单电子 Hamiltonian (Fock 矩阵) 直接求解的电子转移积分的计算方法能方便地考虑孤立轨道的非正交性所带来的影响得到准确的有效电子转移积分的数值解. 在该孤立轨道方法下, 基函数和分子间距对电子耦合积分的影响也被系统研究. 结果表明, 相对基于过渡态理论寻找“两态能量差最小”计算的精确电子耦合值, 基函数 D95V 计算结果表现出最好距离相关性.

关键词电子转移积分
孤立轨道法
基函数

1 引言

由于在有机发光二极管 OLED^[1]、有机场效应管 OFET^[2-4]、有机光伏 OPV^[5]和射频识别卡 RFID 等领域具有潜在的应用价值^[6], π -电子共轭有机材料目前受到来自工业界和科学界的广泛关注. 相对于传统无机半导体材料, 有机材料在器件制作成本、种类多样性和机械柔韧性等方面显示出前者无法比拟的优良品质. 然而由于有机分子间的弱相互作用使得有机材料的电子传输性能强烈地受到分子堆积形貌的影响, 故目前有机材料制备的光电器件性能容易受到制备工艺的影响, 很难保证其功能稳定性. 因此, 深层理解电荷在有序和无序有机材料上的迁移过程有利于合理地设计和制备新型有机光电功能器件. 总体上来讲, 最成功地描述电子在有机材料中迁移的理论框架有两个, 即源于过渡态理论热活化的 hopping 模式^[7]和无机半导体电子传输能带理论框架的 banding 模式^[8-10]. 以上两个理论框架建立的主要基础在于比较价电子能带带宽(电子转移积分)和电子迁移过程结构弛豫所释放的重组能(电声子耦合)的相对强弱. 当价电子的带宽远大于重组能时, 迁移的电子将会离域于整个分子材料, 以平面波的形式

关联迁移, 电子的迁移率显著地表现出导带和价带带宽的相关性, 可以用能带理论很好地解释. 当能带宽度明显小于重组能时, 由于强的电声子耦合局域的孤立单个或几个小分子形成所谓的“小极化子”, 电荷迁移时经过热活化的过程由一个局域格点跳跃到另一个格点的方式来完成电荷迁移, 该种方式的电荷迁移可以由热活化的 hopping 模式(最具代表的是半经验 Marcus-Hush 电子转移理论)加以解释. 然而当能带带宽和重整能二者在数值相当时, 到目前为止仍没有很好的理论模型可以阐述. 但无论电荷在有机分子材料的迁移方式是能带、热活化还是部分考虑相关的活化模式^[11], 分子间电子转移积分量的计算都是至关重要的. 近年来 Voityuk 和 Troisi 等人^[12, 13]通过经典分子动力学记录轨迹文件大量抽样的手段来考察有限温度下分子间的振动对电子转移积分的影响, 这要求发展有准确的且计算代价小的电子转移积分计算方法. 此外, 基函数对电子转移积分影响的报道主要见于 DNA 中碱基间的 HOMO 轨道的电子耦合讨论^[14, 15]. 总体来讲基函数对电子耦合影响不大, 但基函数对 HOMO 耦合的影响与碱基分子构型表现出不一致的现象. 当碱基对以面心相

对平行放置, 面间距较大时, 基函数越大、耦合越强^[16], 但碱基分子以碱基互补配对双二聚体放置时却表现出随基组增大 HOMO 耦合值轻微变小的趋势^[17]. 本文考察了不同计算方法对电子转移积分的影响, 试图寻找一种简便且距离相关性一致的计算方法以期准确地估计不同构型分子间的电子转移积分量.

2 理论方法

关于计算电子转移积分的综述比较多^[14, 18, 19]. 在二聚体分子框架下基于从头算或半经验的计算方法主要有以下三种.

2.1 根据Koopman定理(KT)近似估计分子间的电子转移

主要内容是指中性二聚体分子紧相邻的前线轨道可以近似看作是两个单体分子前线轨道的线性组合, 因而前线轨道的耦合可以由二聚体分子紧相邻前线轨道劈裂值来估算. 具体对电子载流子而言, 其电子转移积分可以近似认为是二聚体分子的两个最低未占据轨道 LUMO 和 LUMO+1 能量的一半, 对于空穴载流子而言则是二聚体分子两个最高占据轨道 HOMO 和 HOMO-1 能量的一半. 该方法通常可以简便而准确地估算出二聚体分子间的电子转移积分^[20]. 但在强电子耦合情况下, 例如面心相距 3.5 Å 的苯二聚体, 在运用 Koopman 定理来估计电子转移积分时一定要注意相邻前线轨道的对称性, 判断该相邻的二聚体的前线轨道是否主要由两个单分子的前线轨道线性组合而来^[21]. 另外, 当二聚体分子由于分子构型轻微不同或者外界极化不同而使得单分子前线轨道能量不一致时, Koopman 定理的使用也会受到限制^[22].

2.2 孤立轨道计算方法

该方法的核心内容是在单电子近似的情况下, 电荷在分子间的迁移主要发生在相邻分子的前线轨道之间. 两轨道之间的电子转移积分可以通过直接耦合 $T_{ij}(\langle \phi_i^{H/L} | \hat{H} | \phi_j^{H/L} \rangle)$ 来近似评估. 对电子载流子则发生在相邻分子的 LUMO 轨道, 空穴则是 HOMO 轨道的迁移. $\phi_i^{H/L}$, 指 i 分子前线轨道; H 指 HOMO 轨道; L 指 LUMO 轨道; $\hat{H}$ 则是二聚体的单电子算符, 对于 Hartree-Fock 近似而言则就是 $\hat{F}$, 对于 DFT 而

言则是 $\hat{H}_{KS}$ ^[23]. 通过这种孤立轨道的计算方法不但可以直接计算出相邻分子的前线轨道耦合强弱, 并且可以给出耦合的符号, 该符号在考虑电子关联迁移时比较重要^[24, 25]. 具体计算时通常首先通过单分子自洽得到孤立分子前线轨道向量, 再构建基于原子轨道的单电子 Hamiltonian 矩阵, 最后运用向量矩阵运算求解而得. 在构建单电子 Hamiltonian 矩阵的过程中, 文献有两种常用方法: (a)完全由各自单分子的孤立轨道作为分子二聚体的初始分子轨道不做自洽场计算而构建的零级微扰单电子 Hamiltonian 矩阵^[26, 27]; (b)进行双分子自洽场收敛得到的二聚体分子单电子 Hamiltonian 矩阵^[23]. 以上两种方法均被大量用于计算电子转移积分量. 当考虑到孤立分子轨道的非正交性即孤立轨道的空间交叠积分 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} \neq 0$ 时, 需要对孤立轨道做对称正交化的 Löwdin 转变得得到所谓有效电子转移积分:

$$T'_{ij} = \frac{T_{ij} - S_{ij}(H_{ii} + H_{jj})/2}{1 - S_{ij}^2} \quad (1)$$

对基函数做正交变化得到的有效电子转移积分 T'_{ij} 就是 Marcus-Hush 半经验电子转移速率公式中的电子耦合. 当前线轨道的交叠积分约等于零时, 常用孤立轨道的直接耦合 T_{ij} 来替代有效耦合 T'_{ij} , $H_{ii} = \langle \phi_i^{H/L} | \hat{H} | \phi_i^{H/L} \rangle$ 表示载流子在 i 分子孤立轨道的位点能, 在孤立轨道方法计算有效电子转移积分时, 有效耦合会受到位点能数值的影响. 以空穴载流子为例, 具体计算过程中为了得到更合理的有效耦合值, 有时使用 i 分子的 HOMO 本征值、实验电离能、计算的垂直或绝热电离能, 甚至 i 分子的氧化还原电位代替孤立轨道的位点能做校正求解有效耦合^[15]. 总之, 在该方法计算中不同的位点能选取方式会显著影响有效转移积分的计算数值. 可参见结果与讨论部分.

2.3 反应坐标寻找两绝热态能量最小的方法

对于给受体分子相同的自交换电子转移反应, 电子转移积分的计算可以用两绝热态能量差值的一半来计算, 当二聚体分子处于电子转移反应发生的共振态(过渡态)几何构型时, 绝热态的能量差最小. 如果给受体不处于共振状态时, 则需要调节几何构型、施加外电场或点电荷的方法来逐步使绝热态的劈

裂达到最小的“共振状态”. 该方法可以比较精确地给出给受体电子转移反应的电子耦合, 但具体计算时必须考虑到诸多环境因素对到达共振态的影响, 且计算量很大, 对于实际的共轭有机分子或非自交换的电子转移反应而言, 寻找“共振状态”是不可操作的. 另外, 当给受体分子不一致时, 该方法不能用来评估分子二聚体的电子转移积分. 尽管如此, 对于苯面心放置的二聚体分子间电子转移积分的计算, 用反应坐标寻找能量最小的方法得到电子转移积分仍然是目前最精确的结论^[28]. 基于以上原因, 这里我们选择了苯面心二聚体体系, 用不同方法来计算苯分子间电荷转移积分, 并考察了基函数等因素对其的影响.

3 计算过程

孤立轨道的计算电子耦合的过程如下.

3.1 单分子孤立轨道的建立

对二聚体中苯单体分子做 Hartree-Fock 电子结构的自洽场计算可以得到单体分子(零阶)孤立轨道, 这里要求单体分子的笛卡尔坐标与二聚体中相应的分子坐标一致.

3.2 二聚体分子原子轨道基的Fock矩阵的计算

首先将单体分子的原子轨道基函数空间增大到与二聚体一致, 保持孤立分子的原子轨道系数不变, 新增的原子轨道系数为零, 并且令电子的占据情况与单体一样, 这样就形成了以孤立轨道为初始占据的二聚体分子轨道系数矩阵 C_0 . 该电子结构占据情况完全保持了各自独立的单分子的电子分布情况, 以此电子排布求得的 Fock 矩阵就成为零阶微扰 Fock 矩阵(H^0). 计算时需要程序计算出原子基函数空间下的交叠积分矩阵 S , 由初始猜测 C_0 得到的一阶分子轨道系数矩阵 C_1 和对角矩阵本征值 E , 零阶 Fock 矩阵可以通过 $H^0 = SC_1EC_1^{-1}$ 矩阵乘法计算求得. 值得注意的是, 这里的一阶分子轨道系数矩阵 C_1 与孤立轨道系数 C_0 会有轻微区别, 并没有达到自洽场收敛. 如果将分子轨道自洽迭代运算继续下去最终可以得到自洽收敛的分子轨道系数为 C_{SCF} , 对角能量本征值矩阵为 E_{SCF} , 则类似可以通过 $H^{SCF} = SC_{SCF}E_{SCF}C_{SCF}^{-1}$ 计算得到二聚体基于原子轨道的单电子 Fock 矩阵.

3.3 分子间电子转移积分的求解

有了二聚体的孤立前线轨道分子轨道系数向量 $\phi_i^{H/L}$, 则可以根据理论部分介绍的孤立轨道方法(a)求解出基于零阶微扰单电子算符的分子间直接电子耦合 $T_{ij}^{H/L} = \langle \phi_i^{H/L} | H^0 | \phi_j^{H/L} \rangle$ 或根据方法(b)求出基于自洽收敛的单电子计算的分子间直接耦合 $T_{ij}^{H/L} = \langle \phi_i^{H/L} | H^{SCF} | \phi_j^{H/L} \rangle$. 有效耦合 T_{ij}' 的计算则是根据公式(1)来计算, 具体内容参见下文计算方法的比较部分.

原子轨道基函数交叠积分 S 矩阵和分子轨道系数矩阵 C_1 和自洽系数矩阵 C_{SCF} 均是由 Gaussian03^[29] 程序包来计算完成. 另外, 对单体和二聚体计算时需要使用 nosymm 关键词抑制 Gaussian03 程序对分子的坐标变换, 以保证单体的孤立轨道波函数系数与二聚体的坐标系一致. 这里我们将基函数对苯分子之间的耦合影响进行系统研究, 所选用的基函数包含有: Pople 类型诸如 3-21G, 3-21G+, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G, 6-311G, 6-311G* 基函数和 Dunning 类型如 D95, D95V, D95V*, D95V**. 在以上所有的基函数水平下均采用 HF 方法计算苯分子间的电子以及空穴转移积分(结果见讨论部分).

4 结果与讨论

4.1 计算方法比较

以平行放置面心距离为 4.0 Å 的苯二聚体分子间的电子转移积分研究对象. 计算时首先选择 HF/6-31G 为计算方法, 分别用 Koopman 近似和孤立轨道法计算了分子间的前线轨道电子转移积分 T_H 和 T_L , T_H 指空穴载流子的转移积分, T_L 指电子载流子转移积分, 结果列于表 1. 从表中可以看出对 Koopman 计算的 T_H 如果按照二聚体分子的 HOMO 和 HOMO-1 的一半计算则约等于零, 远远偏离于两态模型由反应坐标能量劈裂最小方法得到的精确值 0.2821 eV^[28], 这主要是由于对相距 4.0 Å 的二聚体分子 HOMO 和 HOMO-1 并非由苯单体分子 HOMO 线性组合而成. 事实上, 从二聚体分子轨道波函数图 1 很容易看出二聚体 HOMO 和 HOMO-2 才主要是单体分子 HOMO 线性组合的绝热轨道, 其中,

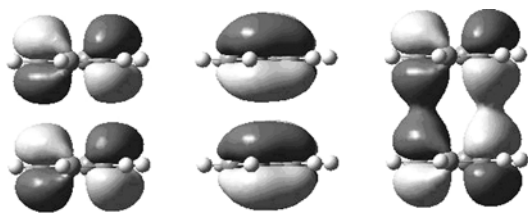


图1 苯二聚体的 HOMO(左)、HOMO-1(中)、HOMO-2(右)轨道的波函数图, 灰度浅的波函数符号为正, 灰度深的波函数符号为负, 上方的单体分子为 mon1, 下方的为 mon2.

$$\phi_{\text{dimer}}^{\text{H}} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_{\text{mon1}}^{\text{H}} + \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_{\text{mon2}}^{\text{H}} \quad \text{两单体的波函数符号相同,}$$

$$\phi_{\text{dimer}}^{\text{H-2}} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_{\text{mon1}}^{\text{H}} - \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_{\text{mon2}}^{\text{H}} \quad \text{这里单体 1 的 HOMO 轨道}$$

波函数符号不变, 单体 2 的 HOMO 波函数符号相反. 因此, 根据 Koopman 定理, 对于面心距离为 4.0 Å 的苯二聚体空穴载流子分子间电荷转移积分应该由二聚体的 HOMO 和 HOMO-2 差值的一半来计算, 类似地, 电子载流子分子间的电荷转移积分由二聚体的 LUMO+2 和 LUMO 轨道能量差值的一半, 此时利用 Koopman 定理求解的空穴与电子转移积分结果分别为 0.2433 和 0.3006 eV, 与能量劈裂最小计算的结果相近, 这些结论四川大学李象远教授研究组已有报道^[28]. 本文主要讨论基于孤立轨道的直接耦合计算方法电子耦合情况, 从表 1 可以看出依据双分子自洽(DC-SCF)和零阶微扰(DC-nonSCF)的单电子 Fock 矩阵计算的 HOMO 轨道的直接耦合值分别为 0.4472 和 0.2377 eV, 而 LUMO 轨道的直接耦合值分别为 0.1808 和 0.1530 eV. 结果表明: 对 HOMO 轨道耦合而言, 由二聚体自洽得到单电子 Hamiltonian 与能量劈裂最小基准值 0.2821 eV 偏差较大, 由双分子非自洽计算的值与能量劈裂最小计算相近. 对 LUMO 来讲, 无论是双分子自洽还是非自洽计算出的直接耦合值均与能量劈裂最小值 0.3084 eV 相比偏小. 文献中可看到用 HOMO 轨道直接耦合数值近似代替空穴的电子转移积分值^[30]. 但一般情况下孤立轨道不能保证其正交性. 因此计算电子转移积分时还需要考虑非正交性的影响, 将直接耦合值(T)按照公式(1)求解有效耦合(T')时, 还需要知道载流子在 i 和 j 分子位置上位点能 H_{ii} 和 H_{jj} . 原则上讲, $H_{ii} = \langle \phi_i^{\text{H}} | \hat{H} | \phi_i^{\text{H}} \rangle$ 可以直接从矩阵运算中求解得到, 由于位点能和孤立

轨道交叠积分乘积与直接耦合值相当, 因此位点能的选择方式会强烈地影响有效电子转移积分量^[23], 在实际操作时经常会发现使用不同的方法来替代位点能以期得到准确的有效耦合值. Torisi 计算 DNA 碱基对间空穴的有效电子转移积分分别运用了电离能或者氧化还原电位等来替代 HOMO 轨道位点能^[15]. 在本文中对零阶微扰 Hamiltonian 求解 HOMO 轨道有效耦合时, 我们也分别使用孤立轨道位点能 $\langle \phi_i^{\text{H}} | \hat{H}^0 | \phi_i^{\text{H}} \rangle$ (H_{ii}^{H})、垂直电离能(E_{vIP})和单体分子的

HOMO 能量($E_{\text{mon}}^{\text{H}}$)作为位点能校正. 根据公式(1)计算了面心距离为 4 Å 苯二聚体有效电子耦合值, 结果分别为 0.0000, 0.0551, 0.0303 eV. 对 LUMO 轨道有效耦合计算则依次采用孤立轨道位点能 $\langle \phi_i^{\text{L}} | \hat{H}^0 | \phi_i^{\text{L}} \rangle$ (H_{ii}^{L})、垂直电子亲和能(E_{vAF})和单体分子的 LUMO 本征值($E_{\text{mon}}^{\text{L}}$)作为空穴载流子的位点能求得有效空穴耦合分别为 0.0000, 0.0632, 0.2686 eV. 由此可见, 对于面心放置苯二聚体非自洽直接耦合来讲, 无论采用哪种位点能对直接耦合校正都得不到与能量劈裂最小的方法相当的有效耦合值. 运用二聚体非自洽方法计算电子转移耦合值时, 对于 HOMO 和 LUMO 没有一致较好的校正方法, 因此通常使用零阶微扰求得的直接耦合值替代有效耦合值^[12, 31], 而不做正交化的校正.

对于通过二聚体分子自洽求解得到的单电子 Hamiltonian 的方法求解的直接耦合, 直接采用孤立

表1 距离为 4.0 Å 时不同方法计算的直接耦合 T 和校正的有效耦合(T')^{a)}

Method	T_{H} (eV)	T'_{H} (eV)	T_{L} (eV)	T'_{L} (eV)
孤立轨道法 DC-SCF	0.4472	0.2438(H_{ii}^{H})	0.1808	0.3014(H_{ii}^{L})
		0.0000(H_{ii}^{H})		0.0000(H_{ii}^{L})
孤立轨道法 DC-nonSCF	0.2377	0.0303($E_{\text{mon}}^{\text{H}}$)	0.1530	0.2686($E_{\text{mon}}^{\text{L}}$)
		0.0551(E_{vIP})		0.0632(E_{vAF})
KT ($E_{\text{H/L+1}} - E_{\text{H-1/L}}$)/2	—	0.0008	—	0.0008
KT ($E_{\text{H/L+2}} - E_{\text{H-2/L}}$)/2	—	0.2433	—	0.3006
能量劈裂最小法(TM)	—	0.2821	—	0.3084

a)孤立轨道法中 T' 栏中括号内表示正交化校正时公式(1)中位点能使用的数值, H_{ii} 表示孤立轨道的位点能, E_{mon} 指单体前线轨道本征值, E_{vIP} 和 E_{vAF} 分别指单体分子的垂直电离能和电子亲和能.

轨道的位点能 $H_{ii}^{H/L} = \langle \phi_i^{H/L} | \hat{H}^{SCF} | \phi_i^{H/L} \rangle$ 作为正交化校正公式(1)中的位点能求解有效电子转移积分, 计算得到有效电子和空穴转移积分分别为 0.2438 和 0.3014 eV 均与能量劈裂最小求得的相应值 0.2821 和 0.3084 eV 比较相近^[28], 在数值上与 Koopman 定理 HOMO/HOMO-2 和 LUMO/LUMO+2 劈裂的一半几乎完全相同. 该种孤立轨道计算的有效耦合除了在数值上与 Koopman 相当外, 还直接给出有效耦合的相位符号, 而后者在考虑电子关联时很有意义^[11, 24, 25]. 通过不同面间距苯二聚体电子耦合的计算结论可以证实根据二聚体自洽 Fock 矩阵计算的有效耦合均可以直接使用孤立轨道位点能校正得到与能量劈裂相一致的结论, 详见下文.

4.2 距离和基函数对有效电子转移积分的影响

鉴于二聚体自洽单电子 Hamiltonian 的孤立轨道计算方法容易找到计算有效电子耦合位点能并得到与能量劈裂最小法相近的结论, 我们选择该方法考察了基函数与二聚体面心距离对电子耦合的影响. 这里我们分别计算了面心距为 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 Å 的苯二聚体有效电子耦合, 对于距离为 3.5 Å 的电子耦合, 由于缺少基准没有计算^[28]. 基函数分别选取了 Pople 价轨道劈裂的高斯类函数, 诸如 3-21G, 6-31G 和 Dunning 双- ζ 类型 D95 系列. 计算结果表明大部分基于自洽单电子 Hamiltonian 的孤立轨道方法计算有效耦合结果与能量劈裂最小法得到的相应面间距二聚体电子和空穴耦合绝对数值上比较接近, 尤其是当分子距离大于 5.0 Å 的弱耦合情况. 为了更清楚地表明基函数与距离对空穴和电子转移积分量的影响, 我们选择了孤立轨道计算有效耦合值与该距离情况下耦合的文献^[28]基准值的相对偏差作为考察指标. 图 2 和 3 分别表明了在不同距离和基函数下, 苯二聚体 HOMO 和 LUMO 轨道的电子转移积分相对偏差的二维对应图, 其中灰度栏代表了计算值与基准值的相对偏差的大小. 对于 Pople 类型基函数而言, 当考察距离对相对偏差的影响时, 容易看出相对偏差随距离变化比较显著(尤其是小基函数), 总体上来说分子面间距越长, 相对偏差越大. 如以基函数 3-21G 为例, 当分子间距为 4.0 Å 时, 计算的空穴有效耦合与基准值的相对偏差约 18%, 随距离逐渐增大(颜色逐渐加深)到距离为 6.0 Å 时, 相对偏差增大到

90%以上(见表 2); 计算的电子载流子有效耦合在 4.0 Å 时相对偏差大约 15%, 直到 6.0 Å 时相对偏差也增加到 93%左右(表 2). 当基函数个数增大时, 明显看出 6-31G 类的计算结果整体上要优于小基组 3-21G 系列, 三- ζ 基函数(6-311G)要优于双- ζ (6-31G)基组, 主要体现在有效耦合的相对偏差对距离的一致性上.

从图 2 和 3 可以看出无论是空穴还是电子载流子的有效耦合, 对于更多高斯函数拟合的原子类型轨道(如 6-31G)计算有效耦合的相对偏差在 10%~60%, 明显优于 3-21G 基函数的 10%~100%. 面间距比较大时计算的电子耦合值与基准偏差较大的主要原因可以从多个高斯类型基函数拟合的 Slater 原子轨道(电子密度随距离呈 $e^{-\alpha \cdot r}$ 衰减)过程得到解释. 目前 G03 程序中使用的高斯型原子轨道(χ_b)主要有若干个归一化的高斯函数线性组合而成, 表示式如下:

$$\chi_b = \sum_u d_{ub} g_u = \sum_u d_{ub} N_u x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha_u \cdot r_b^2}$$

这里下标 b 表示原子核以 b 原子为中心, 高斯函数的组合系数 d_{ub} 称为收缩系数, g_u 称为基本高斯函数. 非负整数 i, j, k 表明轨道的类型, N_u 则是基本高斯函数(g_u)的归一化因子. 由于高斯轨道电子密度与距离呈 $e^{-\alpha \cdot r^2}$ 关系, 其长程衰减现象严重. 实际操作时, 通常用这样若干个不同指数因子 α 的基本高斯函数来组合成一个高斯原子轨道 χ_b , 再由一个或若干个 χ_b 拟合一个真实的原子轨道(即所谓单- ζ 或多- ζ 方法). 大指数因子 α_u 表明电子紧束缚在原子核周围, 小 α_u 则起到拟合长程电子密度作用. 基本高斯函数的个数和指数因子 α_u 的大小会显著影响高斯原子轨道的长程作用. 通常多个基本高斯函数或更多的高斯型原子轨道能更好地描述原子核外电子的长程密度分布情况, 然而更多高斯型原子轨道将增大基函数个数, 显著增加 SCF 计算代价. 以 C 原子为例, 对于价轨道劈裂 3-21G 基组, 内层 1s 原子轨道由 3 个基本高斯函数拟合而成, 价层 2s2p 电子由两个高斯型的原子轨道(类似的双- ζ)来描述, 其中一个高斯型原子轨道是由 2 个基本高斯函数组层, 另一个由 1 个基本高斯函数组成. 在计算分子间前线轨道的电子耦合时, 前线价轨道电子的分布尤其是长程电子密度会显著影响计算的耦合值. 描述相同价电子分布, 对于相同数目的高斯型原子轨道, 基本高斯函数越多越

表 2 部分不同基组计算苯二聚体 HOMO 和 LUMO 轨道有效耦合 $T'_{H/L}$, D 表示二聚体的面间距(单位 Å), S_{HL} 表示孤立轨道的交叠积分

基组	D (Å)	S_H	T'_H (eV)	S_L	T'_L (eV)	绝对偏差 HOMO	绝对偏差 LUMO	相对偏差 HOMO	相对偏差 LUMO
3-21G	3.5	-0.0481	0.4998	-0.0528	0.5298	-0.0431	—	8%	—
	4.0	-0.0165	0.2313	-0.0183	0.2604	-0.0509	-0.0480	18%	16%
	4.5	-0.0047	0.0916	-0.0052	0.1064	-0.0471	-0.0713	34%	40%
	5.0	-0.0011	0.0294	-0.0012	0.0346	-0.0398	-0.0655	57%	65%
	5.5	-0.0002	0.0078	-0.0002	0.0090	-0.0262	-0.0435	77%	83%
	6.0	0.0000	0.0015	0.0000	0.0018	-0.0136	-0.0243	90%	93%
6-31G	3.5	-0.0583	0.5087	-0.0722	0.5602	-0.0342	—	6%	—
	4.0	-0.0228	0.2438	-0.0292	0.3014	-0.0383	-0.0070	14%	2%
	4.5	-0.0091	0.1195	-0.0102	0.1425	-0.0192	-0.0352	14%	20%
	5.0	-0.0032	0.0545	-0.0031	0.0578	-0.0148	-0.0423	21%	42%
	5.5	-0.0005	0.0131	-0.0007	0.0187	-0.0209	-0.0338	61%	64%
	6.0	-0.0001	0.0038	-0.0002	0.0060	-0.0113	-0.0201	75%	77%
6-311G	3.5	-0.0747	0.5143	-0.1050	0.5714	-0.0285	—	5%	—
	4.0	-0.0334	0.2568	-0.0496	0.3408	-0.0254	0.0323	9%	10%
	4.5	-0.0131	0.1237	-0.0202	0.1904	-0.0150	0.0127	11%	7%
	5.0	-0.0045	0.0552	-0.0072	0.0932	-0.0140	-0.0069	20%	7%
	5.5	-0.0014	0.0220	-0.0022	0.0386	-0.0120	-0.0138	35%	26%
	6.0	-0.0004	0.0075	-0.0006	0.0134	-0.0076	-0.0127	50%	49%
D95V	3.5	-0.0895	0.5110	-0.1480	0.5722	-0.0319	—	6%	—
	4.0	-0.0466	0.2550	-0.0844	0.3610	-0.0272	0.0526	10%	17%
	4.5	-0.0218	0.1249	-0.0426	0.2268	-0.0137	0.0491	10%	28%
	5.0	-0.0092	0.0607	-0.0192	0.1366	-0.0086	0.0365	12%	36%
	5.5	-0.0036	0.0288	-0.0078	0.0704	-0.0052	0.0180	15%	34%
	6.0	-0.0013	0.0124	-0.0028	0.0354	-0.0027	0.0092	18%	35%

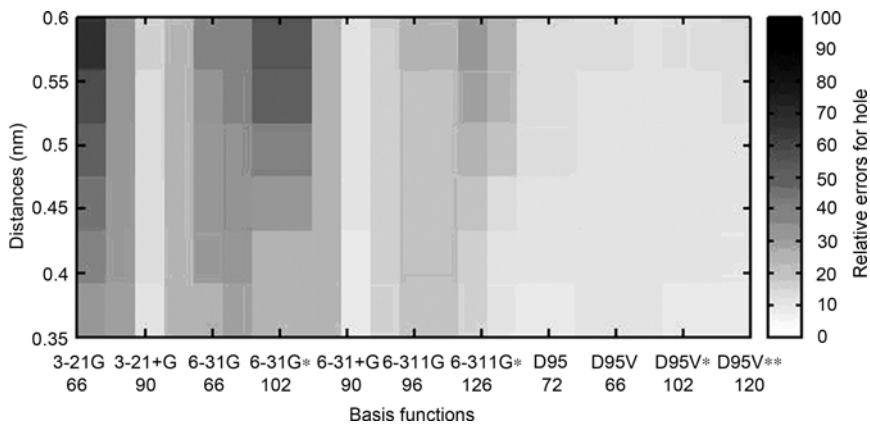


图 2 不同距离与基函数计算的空穴转移积分的相对偏差. 右: 相对偏差, 基组下方数据分别代表单个苯分子的基函数个数)

可以更好描述外层电子密度, 所以 6-31G 要优于 3-21G. 此外, 高斯型的原子轨道越多也会越好地描述电子密度, 因此 6-311G(三- ζ 类型)计算结果要优于

6-31G(双- ζ 类型). 正是由于高斯型原子轨道电子长程衰减要快于真实 Slater 型原子轨道, 故孤立轨道法计算面间距较大的二聚体耦合时会低估分子间的

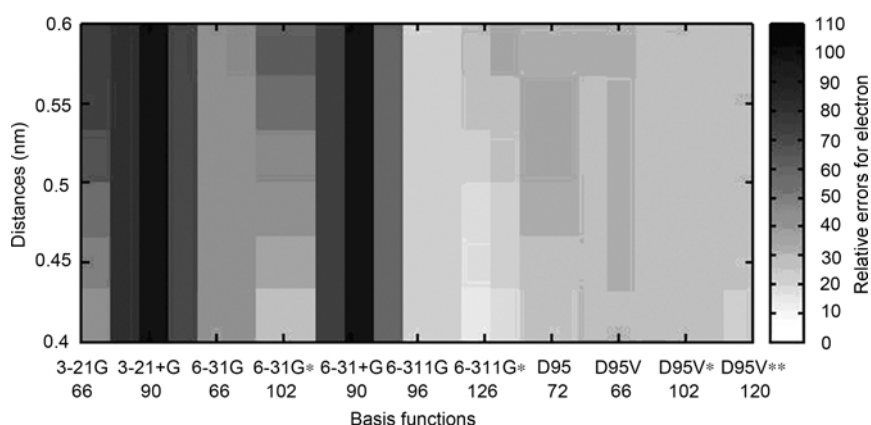


图 3 不同距离与基函数计算的电子转移积分的相对偏差. 右: 相对偏差, 基组下方数据分别代表单个苯分子的基函数个数

耦合值. 长程衰减越快, 计算的有效耦合与基准值的绝对偏差($|T'_{H/L} - |T_{\text{benchmark}}|$)越小. 这些都可以从表 2 看出. Pople 轨道计算的分子间耦合的绝对偏差大部分为负数(除了价电子三- ζ 类型 6-311G 计算分子间距小于 4.5 Å 的 LUMO 轨道耦合值), 以上表明 Pople 类型的高斯型原子轨道会低估分子间的弱耦合值. 除 Pople 类型的原子轨道外, 我们还考察了 Dunning 类的双- ζ 型原子轨道 D95(全电子双- ζ)和 D95V(价电子双- ζ)对计算电子耦合的影响. 从图 2, 3 可以看出, D95 和 D95V 的计算结果几乎相同, 这也说明前线轨道耦合计算的精确程度主要取决于苯分子中 C 原子 p 价层电子密度的描述情况, 而内层 s 电子无需做更精确的双- ζ 描述. 另外, Dunning 类中价电子双- ζ D95V 类型计算的有效耦合在距离的一致性上要明显优于 Pople 价电子双- ζ 的 6-31G, 甚至略优于 Pople 三- ζ 的 6-311G 计算结果. 这主要由于苯二聚体分子间的前线轨道耦合主要体现在 C 原子的 2p 轨道电子相互作用. C 原子在 D95V 基组中含有表示价层 p 电子的 5 个 p 型基本高斯函数, 与 6-311G 中的 5 个数目相当, 但多于 6-31G 中的 4 个 p 型基函数. 此外, D95V 的 5 个 p 型基本高斯函数中指数因子最小为 0.1146000, 小于 6-31G 中的 0.1687144, 甚至略小于三- ζ 6-311G 中指数因子最小 0.1455850 (参见: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>). 无论是从表示 p 电子 p 型高斯基本函数的个数还是从代表长程扩散的最小指数因子来看, 均可以看出 Dunning 双- ζ 轨道在表示 C 原子 p 电子长程作用上要优于 Pople 型的轨道. 因此在计算分子间 p 电子耦合时 D95V 要优于 Pople 的价电子劈裂的基组.

同时, 我们还考察了极化函数和扩散函数对计算有效耦合的影响. 从图 2 和 3 计算的结果可以看出, 无论是对于 Pople 基组还是 Dunning 基组, 给 C 原子增加 d 型极化函数与对不加极化函数的相应基组计算的结果几乎相同, 由此可以判断极化的 d 轨道不影响 C 原子的 p 电子分布. 另外, 由于增加一个 d 型极化基组将会使一个苯分子增加 36 个基函数, 显著增加 SCF 计算成本, 故在计算苯以及类似的不含有重原子体系的分子间耦合时, 不建议使用含有极化函数的基组. 由于现有的 G03 程序中 Pople 基组均是增加一个指数因子很小的(0.04380) p 型基本高斯函数来组合成为扩散基组, 根据以上的讨论, 说明该扩散基组将显著增强电子的长程作用, 因此扩散函数将明显改善 HOMO 轨道的有效电子耦合值(见图 2), 甚至 3-21+G 也可以得到很好的 HOMO 有效耦合. 但当考察扩散函数对电子载流子(LUMO)有效耦合时(图 3), 发现结果含有扩散函数的基组不能正确地评估电子的有效耦合. 事实上这点还可以从计算的有效耦合与距离的关系看出, LUMO 有效耦合与距离完全不能呈现出随距离指数衰减的特征. 这可能是由于 HF 主要准确描述电子的基态电子结构特征, 使用扩散函数可以明显改善占据轨道的电子分布, 但却不能很好描述未占据轨道的波函数分布情况, 这点与 Datta 等人计算结论相似^[32].

总之, 无论是空穴转移还是电子转移, 基函数 3-21G 与 6-31G 系列相对偏差较大且随着距离的增大相对偏差明显变化, D95 系列的相对偏差均较小且随距离改变相对偏差变化不大. 增加扩散函数可以明显

改善分子间 HOMO 轨道的有效耦合, 但包含扩散函数的基组却不能正确地计算分子间 LUMO 轨道的耦合. 极化函数几乎不改变苯分子之间的电子耦合量. 鉴于基函数 D95V 所包含的基函数个数较少, 相对计算代价较小, 且 HOMO 和 LUMO 轨道耦合在各自距离范围内均能保持比较小的相对偏差, 综合以上因素, 我们选出了通常计算共轭有机分子耦合的最优基函数 D95V. 因此, 在计算苯二聚体的电子转移或者是空穴转移积分使用 D95V 基组, 运用孤立轨道法, 根据二聚体自洽收敛的 Fock 矩阵求解直接耦合, 再通过位点能校正可以得到较为准确的分子间有效耦合.

5 结论

基于二聚体自洽 Fock 求解双分子间的电子耦合的孤立轨道方法, 在选择恰当表示分子长程电子密度基函数(如 D95V)条件下, 可以简便求得在不同距离范围与过渡态能量劈裂最小法相近的分子间有效耦合值. 该方法除了能给出分子间的直接耦合数值外, 同时还给出分子间两态空间交叠积分和位点能, 便于进一步计算两态非正交变化得到有效耦合和有效位点能(本文并未提及), 为更简便准确地计算分子间的电子转移参数奠定基础.

致谢 陕西师范大学理论与计算化学组各位老师同学在工作中给予帮助, 本工作得到国家自然科学基金(20833004)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Tang CW, Vanslyke SA. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913—915
- 2 Murphy AR, Fréchet JMJ. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1066—1096
- 3 Reese C, Bao ZN. Organic single-crystal field-effect transistors. *Mater Today*, 2007, 10(3): 20—27
- 4 Gershenson ME, Podzorov V, Morpurgo AF. Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors. *Rev Mod Phys*, 2006, 78: 973—989
- 5 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1324—1338
- 6 Saragi TPI, Spehr T, Siebert A, Fuhrmann-Lieker T, Salbeck J. Spiro compounds for organic optoelectronics. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1011—1065
- 7 Marcus RA. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev Mod Phys*, 1993, 65(3): 599—610
- 8 McConnell HM, Hoffman BM, Metzger RM. Charge transfer in molecular crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1965, 53(1): 46—50
- 9 Schein LB, McGhie AR. Band-hopping mobility transition in naphthalene and deuterated naphthalene. *Phys Rev B*, 1979, 20(4): 1631—1639
- 10 Silbey R, Munn RW. General theory of electronic transport in molecular crystals. I. Local linear electron-phonon coupling. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2763—2773
- 11 Troisi A. Prediction of the absolute charge mobility of molecular semiconductors: the case of rubrene. *Adv Mater*, 2007, 19(15): 2000—2004
- 12 Cheung DL, Troisi A. Modelling charge transport in organic semiconductors: from quantum dynamics to soft matter. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 5941—5952
- 13 Voityuk AA, Siriwong K, Rösch N. Environmental fluctuations facilitate electron-hole transfer from guanine to adenine in DNA π -stacks. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(5): 624—627
- 14 Rösch N, Voityuk AA. Quantum chemical calculation of donor-acceptor coupling for charge transfer in DNA. *Top Curr Chem*, 2004, 237: 37—72
- 15 Troisi A, Orlandi G. The hole transfer in DNA: Calculation of electron coupling between close bases. *Chem Phys Lett*, 2001, 344(5-6): 509—518
- 16 Alexander AV, Notker R, Bixon M, Joshua J. Electronic coupling for charge transfer and transport in DNA. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 9740—9745
- 17 Alexander AV, Rösch N. Fragment charge difference method for estimating donor-acceptor electronic coupling: Application to DNA π -stacks. *J Chem Phys*, 2002, 117: 5607—5616
- 18 Newton MD. Quantum chemical probes of electron-transfer kinetics—the nature of donor-acceptor interactions. *Chem Rev*, 1991, 91(5): 767—792
- 19 Brédas JL, Beljonne D, Coropceanu V, Cornil J. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chem Rev*, 2004, 104(11): 4971—5003
- 20 Jordan KD, Paddon-Row MN. Long-range interactions in a series of rigid nonconjugated dienes. 1. Distance dependence of the π_+ , π_- and π_+ , π_- splittings determined by *ab initio* calculations. *J Phys Chem*, 1992, 96: 1188—1196

- 21 Li XY, Tang XS, He FC. Electron transfer in poly(*p*-phenylene) oligomers: effect of external electric field and application of Koopmans theorem. *Chem Phys*, 1999, 248: 137—146
- 22 Valeev EF, Coropceanu V, da Silva Filho DA, Salman S, Brédas J-L. Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9882—9886
- 23 Kubař T, Woiczikowski PB, Cuniberti G, Elstner M. Efficient calculation of charge-transfer matrix elements for hole transfer in DNA. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 7937—7947
- 24 Troisi A, Orlandi G. Band structure of the four pentacene polymorphs and effect on the hole mobility at low temperature. *J Phys Chem B*, 2005, 109(5): 1849—1856
- 25 Cheng YC, Silbey RJ, da Silva Filho DA, Calbert JP, Cornil J, Brédas JL. Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation. *J Chem Phys*, 2003, 118(8): 3764—3774
- 26 Yin SW, Yi YP, Li QX, Yu G, Liu YQ, Shuai ZG. Balanced carrier transports of electrons and holes in silole-based compounds-A theoretical study. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 7138—7143
- 27 Yang XD, Wang LJ, Wang CL, Long W, Shuai ZG. Influences of crystal structures and molecular sizes on the charge mobility of organic semiconductors: Oligothiophenes. *Chem Mater*, 2008, 20(9): 3205—3211
- 28 Lu SZ, Li XY, Liu JF. Molecular orbital analysis in evaluation of electron-transfer matrix element by Koopmans' theory. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 4125—4131
- 29 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven JrT, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA. Gaussian 03, Revision C. 01. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc, 2003
- 30 Yin SW, Lv YF. Modeling hole and electron mobilities in pentacene ab-plane. *Org Electron*, 2008, 9: 852—858
- 31 Yang XD, Li QK, Shuai G. Theoretical modelling of carrier transports in molecular semiconductors: Molecular design of triphenylamine dimer systems. *Nanotechnology*, 2007, 18: 424029—424034
- 32 Datta A, Mohakud S, Pati SK. Electron and hole mobilities in polymorphs of benzene and naphthalene: Role of intermolecular interactions. *J Chem Phys*, 2007, 126: 144710—144717

A simple way to calculate the intermolecular electron transfer integral — the isolated orbital method

YANG YongMei, WANG XinHui & YIN ShiWei

Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

Abstract: Under the two-state model approximation, we estimated the intermolecular electron transfer integrals of the face-to-face benzene dimers with different methods. Among these methods, the isolated orbital method based on the self-consistent field (SCF) single electron Hamiltonian (Fock matrix) can readily do the Löwdin's symmetric transformation to get reasonable coupling values. The basis set and distance dependent electron transfer integrals were systemically investigated by isolated orbital method. Compared with the accurate values from the searching minimum splitting between the two state based along the reaction coordinates, the isolated orbital method with D95V basis set show very good performance in distance dependence.

Keywords: electron transfer integral, isolated orbital method, basis set