

## 电子转移溶剂重组能计算的自洽反应场新方法\*

马建毅 李娟琴 何荣幸 傅克祥<sup>1</sup> 李象远(四川大学化工学院, 成都 610065; <sup>1</sup> 四川大学物理学院, 成都 610065)

**摘要** 基于非平衡溶剂化理论, 推导了用于非平衡溶剂化能数值计算的类导体屏蔽模型(COSMO)的相关公式. 在此基础上, 修改了 HONDO99 中 COSMO 模块, 并用以估算了  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}]^+-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  ( $n=1\sim 13$ ) 体系中的电子转移溶剂重组能. 结果表明, 溶剂重组能值与电子转移距离的倒数有很好的线性关系. 根据溶剂重组能数值解结果, 用新的双球模型给出了合理的给受体球半径.

**关键词:** 非平衡溶剂化, 电子转移, 数值计算, 溶剂重组能, 双球模型

**中图分类号:** O641

多数化学反应是在溶液中进行, 溶剂对溶质分子的构型、电子结构和化学反应有着重要影响<sup>[1]</sup>, 因而溶剂效应一直是理论化学中一个十分重要的问题. 溶剂效应包括溶质与溶剂之间的色散作用、诱导作用、排斥作用以及静电相互作用等. 近年来, 溶剂效应引起了人们高度重视<sup>[2-5]</sup>. 人们在研究溶剂和溶质的静电相互作用时, 常使用极化连续介质模型<sup>[6]</sup>. 这种模型假设溶质位于溶剂分子形成的孔穴中, 如将溶剂看成连续、均匀的可极化介质, 由于溶质本身存在一定电荷分布, 孔穴表面将会存在由溶质感应生成的极化电荷. 这样, 极化电荷与溶质电荷之间, 极化电荷之间将会存在静电相互作用, 致使溶液中的溶质-溶剂体系能量与真空中的孤立溶质的能量相比存在差别, 即溶剂化能. 而涉及快过程的溶剂化问题如溶剂重组能、光谱移动等都可以用相关溶剂化状态的溶剂化能差值来表示<sup>[7]</sup>.

量子力学连续介质模型将极化电荷的影响以微扰的形式引入体系哈密顿算符, 并通过自洽场迭代获得溶质波函数和极化电荷分布. 在自洽场迭代过程中, 需要计算在一定溶质电荷分布下极化电荷的分布情况, 类导体屏蔽模型(COSMO)<sup>[8]</sup>由于将介质视为导体, 使溶剂孔穴面成为等势面, 从而简化极化电荷分布的计算. 因此本文选择 COSMO 方法实现电子转移溶剂重组能的程序化.

我们的前期研究表明, 传统的溶剂化理论在描

述非平衡极化态(简称非平衡态)时存在严重缺陷, 进而提出了物理上自洽的非平衡溶剂化理论<sup>[9]</sup>. 为了实现溶剂重组能的数值求解, 本文在本实验室前期的理论工作基础上, 修改了 HONDO99 中相关的程序, 用以实现在 COSMO 近似下的电子转移溶剂重组能计算, 并研究了带正电的  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}]^+-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  ( $n=1\sim 13$ ) 体系. 数值解结果表明, 重组能与电子转移距离的倒数有很好的线性关系, 且与我们最近从理论上给出的双球模型解析解相自洽.

## 1 溶剂化能的数值计算

### 1.1 量子力学连续介质模型和用于数值计算的类导体模型

Gaussian 和 HONDO 等软件包提供了多种计算平衡态溶质波函数的自洽反应场(SCRF)方法, 如 PCM 和 COSMO 等<sup>[6,8]</sup>. 对电子转移反应, 体系在过渡态处发生电子跃迁, 因而溶质孔穴的形状保持不变. 用 PCM 和 COSMO 等方法, 在一定边界条件下解 Poisson 方程, 可实现孔穴表面极化电荷的计算. 让极化面电荷参与溶质电子结构计算的自洽场迭代, 最终使极化电荷与溶质电荷分布达到平衡. 在进行自洽场迭代时, 将极化面电荷的影响作为微扰项, 则溶质体系的哈密顿算符表示为

$$\mathbf{H}=\mathbf{H}^0+\frac{1}{2}\mathbf{H}^{\prime} \quad (1)$$

其中  $\mathbf{H}^0$  是体系在真空中的哈密顿算符,  $\mathbf{H}'$  是由极化电荷在孔穴内  $\mathbf{r}$  处产生的电势, 即

$$\mathbf{H}' = \int_S \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{s} \quad (2)$$

$S$  表示积分遍及孔穴的表面,  $\sigma(\mathbf{r}')$  表示孔穴表面  $\mathbf{r}'$  处的极化面电荷密度. 当极化电荷分布与总的溶质电荷分布平衡时, 溶质-溶剂体系的总能量可表示为

$$E = \langle \Phi | \mathbf{H}^0 + \frac{1}{2} \mathbf{H}' | \Phi \rangle \quad (3)$$

对应的单电子正则方程为<sup>[2,7]</sup>

$$(\mathbf{F}_i + \mathbf{H}')\phi_i = e_i \phi_i \quad (4)$$

其中  $\mathbf{F}_i$  为 Fock 算符,  $\phi_i$  为分子轨道.

为了写出非平衡态下哈密顿算符中微扰项的表达式, 需要考察非平衡溶剂化体系的响应性质. 我们将极化电荷分为慢极化部分和快极化部分, 前者由于响应速度不能跟上溶质电荷分布的快速变化而保持原平衡态的极化状态不变, 而后者随溶质电荷分布的快速变化而变化, 即快极化与溶质电荷的末态分布达成平衡<sup>[3]</sup>. 因此, 我们用  $\sigma_{\text{slow},1}$  表示原平衡态的慢响应极化电荷,  $\sigma_{\text{fast},2}$  表示与末态溶质电荷达成平衡的非平衡态快响应极化电荷. 这样, 非平衡态下单电子的正则方程为<sup>[7]</sup>

$$(\mathbf{F}_i + \mathbf{H}'')\phi_i = e_i \phi_i \quad (5)$$

$$\mathbf{H}'' = \int_S \frac{\sigma_{\text{slow},1}(\mathbf{r}') + \sigma_{\text{fast},2}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{s} \quad (6)$$

通过自洽反应场处理, 可由(5)式得到非平衡态下的分子轨道. 要实现自洽反应场处理, 需要获得在给定溶质电荷分布  $\rho$  时的极化电荷分布. 本文使用修改后的 HONDO 程序中的 COSMO 计算模块, 解边界元方程来实现 Poisson 方程的求解和获得极化面电荷的离散分布, 进而对快、慢响应两部分极化电荷实施分离.

边界元方法将包围溶质的孔穴表面分割为  $N$  个尽量均等的面元, 并将每个面元编号. 对平衡态(用下标 1 标记), 我们将孔穴内离散化溶质电荷记为  $\mathbf{Q}_1(Q_1(1), Q_1(2), \dots, Q_1(k), \dots)$ , 设第  $i$  个面元带的极化电量为  $q_1(i)$ , 则可将极化电荷  $\mathbf{q}_1(q_1(1), q_1(2), \dots, q_1(N))$  与溶质电荷在孔穴表面产生的电势  $\mathbf{b}_1(b_1(1), b_1(2), \dots, b_1(N))$  之间的关系表示为<sup>[10-11]</sup>:

$$\mathbf{D}\mathbf{q}_1 = -\mathbf{b}_1 \quad (7)$$

其中,  $\mathbf{D}$  称为相互作用矩阵, 即

$$D_{ij} = \left( \frac{\epsilon_s}{\epsilon_s - 1} \right) A_{ij}, A_{ij} = 1.07 \sqrt{4\pi/s_i}, A_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (8)$$

式中  $\mathbf{r}_i$  和  $\mathbf{r}_j$  分别表示第  $i$  和第  $j$  个面元的中心位置,  $s_i$  为面元  $i$  的面积,  $\epsilon_s$  为溶剂的静态介电常数.

非平衡态时极化电荷的快响应部分与溶质末态电荷分布达到平衡, 而慢响应部分则仍保持平衡态时的分布. 这样, 平衡态慢极化电荷可通过原来平衡态的总极化电荷减去快响应部分得到. 将(8)式中的静电介电常数  $\epsilon_s$  换作光介电常数  $\epsilon_{\text{op}}$ , 便得到平衡态极化电荷的快响应部分  $\mathbf{q}_{\text{fast},1}$ , 则慢响应极化电荷由下式给出:

$$\mathbf{q}_{\text{slow},1} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_{\text{fast},1} \quad (9)$$

计算非平衡态快响应极化电荷  $\mathbf{q}_{\text{fast},2}$  时, 只需将(8)式中静态介电常数  $\epsilon_s$  换作光介电常数  $\epsilon_{\text{op}}$ , 而将平衡态溶质电荷  $\mathbf{Q}_1$  产生的电势  $\mathbf{b}_1$  改为非平衡态溶质电荷  $\mathbf{Q}_2^*(Q_2(1)^*, Q_2(2)^*, \dots, Q_2(k)^*, \dots)$  在孔穴表面产生的电势  $\mathbf{b}_2^*$  即可. 这样即可得到与末态溶质电荷  $\mathbf{Q}_2^*$  对应的非平衡溶剂化态的总极化电荷, 即

$$\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_{\text{slow},1} + \mathbf{q}_{\text{fast},2} \quad (10)$$

(10) 式即为基于量子力学连续介质模型用 COSMO 方法获得极化面电荷的计算公式.

## 1.2 非平衡溶剂化能及电子转移溶剂重组能

按 Marcus 电子转移理论, 重组能取正逆反应的平均值, 因而考虑图 1 所示的 4 个溶剂化状态<sup>[7]</sup>. 根据自洽反应场处理, 可获得每个溶剂化态的电子波函数和极化电荷, 进而得到溶剂化能. 根据我们的前期理论工作<sup>[3,7]</sup>, 可知反应物态极化平衡时体系总能量为

$$U_1^{\text{eq}} = \langle \Psi_1^{\text{eq}} | \mathbf{H}^0 + \frac{1}{2} \mathbf{H}' | \Psi_1^{\text{eq}} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_1(i)Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + E_N \quad (11)$$

其中  $\Psi_1^{\text{eq}}$  为反应物平衡溶剂化态电子波函数,  $q_1(i)$  为

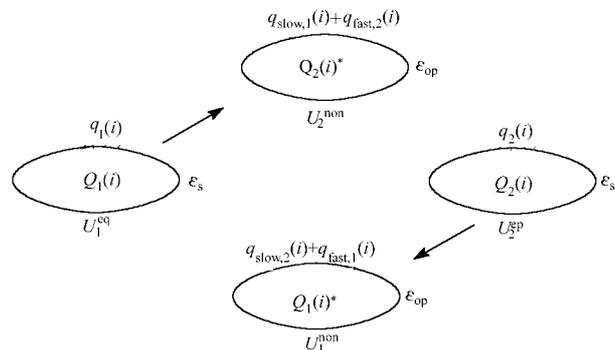


图 1 电子转移反应的四个溶剂化状态

Fig.1 Four solvation states included in an electron transfer

离散化的极化面电荷分布,它对应于平衡态时的  $\sigma(\mathbf{r}_i)ds_i$  ( $\sigma(\mathbf{r}_i)$ ,  $ds_i$  分别为面元  $i$  处的平均极化面电荷密度和面元面积). (11)式右端第二项为核与极化电荷间的相互作用能,其中  $Z_j$  是位于  $\mathbf{R}_j$  处原子核的核(或原子实)电荷数,第三项为溶质的核排斥能.

我们近期理论研究<sup>[3, 7-9]</sup>表明,非平衡溶剂化条件下体系的总能量应具有如下的简单形式,即

$$U_2^{\text{non}} = \langle \Psi_2^{\text{non}} | \mathbf{H}^0 + \frac{1}{2} \mathbf{H}'' | \Psi_2^{\text{non}} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_{\text{slow},1}(i) + q_{\text{fast},2}(i) Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + E_N \quad (12)$$

其中  $\Psi_2^{\text{non}}$  表示非平衡态时的溶质波函数,  $\mathbf{H}''$  表达见(6)式,右端第二项是极化电荷与核电荷的相互作用能. 我们的研究表明,其他几乎所有作者根据不正确的可逆功方法<sup>[12]</sup>和对极化自能的错误处理<sup>[10-11, 13-14]</sup>给出的非平衡态能量表达式都是不正确的(见参考文献[11]的(27)式,参考文献[13]的(31)式和参考文献[15]的(9)式). 平衡态对应的溶剂化能为:

$$\Delta F_1^{\text{eq}} = U_1^{\text{eq}} - U_1^{\text{gas}} = \langle \Psi_1^{\text{eq}} | \mathbf{H}^0 + \frac{1}{2} \mathbf{H}'' | \Psi_1^{\text{eq}} \rangle - \langle \Psi_1^{\text{gas}} | \mathbf{H}^0 | \Psi_1^{\text{gas}} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_1(i) Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (13)$$

式中  $\Psi_1^{\text{gas}}$  为真空条件下的溶质电子波函数. 需要说明的是,如果不作 SCRF 计算,  $\Psi_1^{\text{gas}}$  和  $\Psi_1^{\text{eq}}$  相同<sup>[3, 9]</sup>, 通过量子力学模型的 SCRF 处理,  $\langle \Psi_1^{\text{eq}} | \mathbf{H}^0 | \Psi_1^{\text{eq}} \rangle$  和  $\langle \Psi_1^{\text{gas}} | \mathbf{H}^0 | \Psi_1^{\text{gas}} \rangle$  有所区别. 与平衡态相类似,可将非平衡态溶剂化能表示为:

$$\Delta F_2^{\text{non}} = \langle \Psi_2^{\text{non}} | \mathbf{H}^0 + \frac{1}{2} \mathbf{H}'' | \Psi_2^{\text{non}} \rangle - \langle \Psi_2^{\text{gas}} | \mathbf{H}^0 | \Psi_2^{\text{gas}} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{(q_{\text{slow},1}(i) + q_{\text{fast},2}(i)) Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (14)$$

$\Psi_2^{\text{gas}}$  为在产物态电子定域状况时孤立溶质的波函数. 这样,考虑正逆反应的平均值时,电子转移溶剂重组能  $\lambda$  可表示为<sup>[7]</sup>

$$\lambda = (\Delta F_1^{\text{non}} - \Delta F_2^{\text{eq}} + \Delta F_2^{\text{non}} - \Delta F_1^{\text{eq}}) / 2 \quad (15)$$

## 2 计算结果及讨论

将上述理论应用于  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}]^+-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  阳离子体系中的电子转移溶剂重组能计算. 首先在 HF/6-31G\* 水平上优化中性分子构型,用同样方法得到  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  阳离子构型,然后去掉  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$  基团,从而获得正电荷定域在  $-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  基团(电子受体)上的核构型. 用阳离子中的一  $\text{C}(\text{CH}_2)_2$

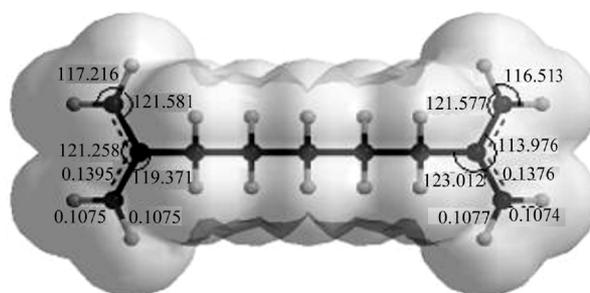


图2  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}]^+-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  阳离子构型及其溶剂可接近面

Fig.2 Geometric parameters and the solvent accessible surface of radical cation  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}]^+-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{CH}_2)_2$

bond length in nm, bond angle in degree

构型替换优化中性分子  $(\text{CH}_2)_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  构型中的一个相应基团,获得反应物构型. 图2为  $n=5$  时溶质分子构型. 孤立分子计算的 Mulliken 集居数分析表明,图2右端  $-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  所带电荷为 +0.82,左端为 +0.03. 而在平衡溶剂化条件下,右端为 +0.86,左端为 0.00,我们认为电荷定域结果基本满意. 取水溶剂 ( $\epsilon_s=78.6$ ,  $\epsilon_{\text{op}}=1.78$ ) 进行溶剂化能计算,孔穴表面取溶质分子的溶剂可接近面(见图2),即在 van der Waals 面上滚动的刚性球球心形成的表面<sup>[6]</sup>. 对孔穴的处理和平衡溶剂化处理相同,即令滚球半径为 0.05 nm.

本研究应用修改后的 HONDO99 程序包计算  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}]^+-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_2)_2$  体系自交换反应的溶剂重组能. 取溶质反应物态和产物态构型几何参数的平均值作为过渡态构型参数,桥链  $(\text{CH}_2)_n$  长度  $n$  取 1~13. 用前述计算方法,得到不同亚甲基数目  $n$  时的  $\lambda$  值用和不同溶剂化状态时电荷定域状况见表 1.

在近期工作中,我们用正确的能量积分方法获得非平衡溶剂化态的静电自由能表达式,进而重新推导出电子转移溶剂重组能计算的双球模型. 当采用正逆反应的平均值时,我们的双球模型给出的溶剂重组能是 Marcus 双球模型的  $1/2$ <sup>[7, 9, 17]</sup>, 即:

$$\lambda = \frac{1}{2} \Delta q^2 \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{op}}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{d} \right) \quad (16)$$

其中  $r_D$ ,  $r_A$  和  $d$  分别表示给受体球半径和给受体距离,对图2所示体系,  $r_D=r_A=r$ . 从我们数值解结果看,  $n=1\sim 13$  时电荷转移量  $\Delta q$  变化不大,因此,按(16)式,  $\lambda$  与  $1/d$  应成线性关系. 对于  $d$  的取值,我们通过给受体  $\text{C}(\text{CH}_2)_2$  中原子所带净电荷  $\{Q_D(i)\}$ ,  $\{Q_A(i)\}$  来确定给受体电荷中心位置  $\mathbf{R}_D$  和  $\mathbf{R}_A$ , 进而确定距离  $d$ , 即

表 1 不同(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>桥链长度下的电荷定域状况和溶剂重组能  
Table 1 Charge localization levels and solvent reorganization energies at different (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> bridge lengths

<i>n</i>	<i>Q<sub>D</sub></i>	<i>Q<sub>A</sub></i>	<i>Q<sub>D</sub><sup>*</sup></i>	<i>Q<sub>A</sub><sup>*</sup></i>	<i>d/nm</i>	$\Delta q$	$\lambda/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	0.88	0.08	0.11	0.85	0.45	0.76	43.13
2	0.85	0.04	0.07	0.82	0.61	0.78	60.83
3	0.85	0.01	0.04	0.82	0.70	0.80	70.32
4	0.85	0.01	0.03	0.82	0.85	0.81	78.58
5	0.85	0.00	0.02	0.82	0.95	0.82	86.92
6	0.85	0.00	0.02	0.83	1.10	0.83	93.42
7	0.85	0.00	0.01	0.83	1.21	0.83	96.68
8	0.85	0.00	0.01	0.83	1.35	0.83	99.58
9	0.85	0.00	0.01	0.83	1.47	0.84	103.80
10	0.85	0.00	0.00	0.83	1.61	0.84	107.25
11	0.84	0.00	0.01	0.82	1.72	0.83	108.28
12	0.85	-0.01	0.00	0.83	1.86	0.84	108.81
13	0.85	-0.01	0.00	0.83	1.98	0.84	111.72

*Q<sub>D</sub>*, *Q<sub>A</sub>*, *Q<sub>D</sub><sup>\*</sup>* and *Q<sub>A</sub><sup>\*</sup>* are the net charges of donor and acceptor in the equilibrium and nonequilibrium states respectively,  $\Delta q$  is the value of transferred charge. *d*: distance of electron transfer

$$\mathbf{R}_D = (1/Q_D) \sum_{i=1}^7 Q_{D,i}(i) \mathbf{r}_D(i), \quad \mathbf{R}_A = (1/Q_A) \sum_{i=1}^7 Q_{A,i}(i) \mathbf{r}_A(i) \quad (17)$$

$$d = |\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_A| \quad (18)$$

式中 *Q<sub>D</sub>* 和 *Q<sub>A</sub>* 为给体和受体在平衡态时所带的静电荷. 对数值解结果进行的线性拟合表明,  $\lambda \sim 1/d$  有很好的线性关系. 我们将不同 *n* 值条件下得到的数值解结果代入(16)式, 得到几乎一致的给(受)体球半径. 图 3 是关于  $\lambda \sim 1/d$  的关系图. 取  $\Delta q = 0.83$  时, 得到 *r* 值为 0.21 nm. 另一方面, 我们常通过分子体积来获得等效球半径. 用 QSAR 计算出 C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的体积

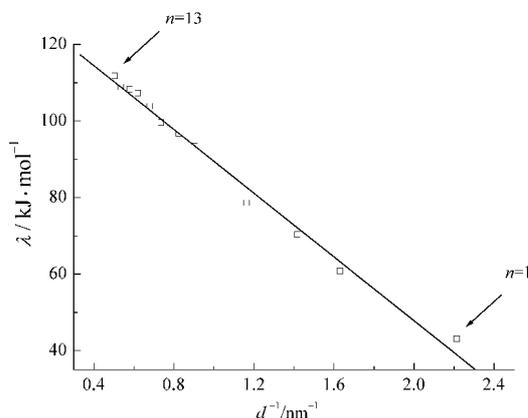


图 3 溶剂重组能  $\lambda$  与电子转移距离倒数(1/*d*)的关系

Fig.3 Dependency of solvent reorganization energy  $\lambda$  on 1/*d*

$V_{\text{QSAR}}$ , 用  $V_{\text{QSAR}}$  获得的给、受体的等效球半径为 0.20 nm, 图 3 拟合结果与此值相吻合. 说明我们得到的溶剂重组能计算值的合理性.

### 3 结 论

本文根据作者近期的理论工作, 更正了传统的理论和方法长期以来在理论基础方面的基本错误, 提出了非平衡溶剂化能在离散电荷条件下的正确表达形式. 基于 COSMO 方法, 建立了电子转移溶剂重组能的 SCRf 数值解方法, 并用于任意孔穴极化面电荷和溶剂化能的计算. 通过 [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C]<sup>+</sup>—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 电子转移模型体系在不同桥体长度下的非平衡溶剂效应计算, 考察了电子转移溶剂重组能的双球模型解析结果和 SCRf 数值解结果的自洽性. 结果表明, 将我们的数值解结果用双球模型拟合得到的给、受体球半径和其他方法得到的结果相吻合, 而溶剂重组能的数值解结果对电子转移距离倒数的线性依赖关系也证明我们的非平衡溶剂化新理论和在 COSMO 基础上进行的程序化工作是成功的. 由于 COSMO 在溶剂介电常数较小时的面电荷分布计算需要进行参数化校正<sup>[8]</sup>, 而 PCM 也是利用边值关系解 Poisson 边界元方程求得极化面电荷分布的方法, 但其精度不受介电常数影响, 因而我们将进一步报道我们在 PCM 水平上开展的非平衡溶剂化能的 SCRf 计算的工作.

### References

- Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.*, **1990**, *11*: 700
- Cramer, J. *Essentials of computational chemistry: Theories and models*. England: John Wiley & Sons Ltd., 2002: 347-410
- Li, X. Y.; Fu, K. X.; Zhu, Q.; Shan, M. H. *J. Comput. Chem.*, **2004**, *25*: 835
- Zhu, Q.; Fu, K. X.; Li, X. Y.; Gong, Z.; Ma, J. Y. *J. Comput. Chem.*, **2005**, *26*: 399
- Tang, J.; Li, X. Y.; Fu, K. X.; Liu, J. F.; Lu, S. Z. *Chem. Phys.*, **2005**, *312*: 21
- Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.*, **1981**, *55*: 117
- Li, X. Y.; Fu, K. X. *J. Theor. Comput. Chem.*, (In press)
- Klamt, A.; Schuurmann, G. *J. Chem. Soc. Perkins Trans.*, **1993**, *2*: 799
- Li, X. Y.; Fu, K. X. *J. Comput. Chem.*, **2004**, *25*: 500
- Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*: 2427
- Cossi, M.; Barone, V. *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*: 10614
- Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*: 979
- Aguilar, M. A.; Olivares del valle, F. J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*: 7375
- Kim, H. J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*: 6818
- Klamt, A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 3349

- 16 Cossi, M.; Mennucci, B.; Cammi, R. *J. Comput. Chem.*, **1996**, **17**:57 (Theochem), **2004**, **671**:239  
17 Li, X. Y.; Fu, K. X.; Zhu, Q.; Shan, M. H. *J. Mole. Struc.*

## New SCRF Method for Solvent Reorganization Calculation in Electron Transfer \*

MA, Jian-Yi LI, Juan-Qin HE, Rong-Xing FU, Ke-Xiang<sup>1</sup> LI, Xiang-Yuan

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065;

<sup>1</sup>College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** Base on the nonequilibrium solvation theory, the numerical calculation formulas for the conductor-like-screening-model(COSMO) have been established. Some new routines have been coded and added into the COSMO module in HONDO99 package, and accordingly the solvent reorganization energy has been evaluated for electron transfer in the radical cations  $[(\text{CH}_2)_2\text{C}]^+(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{CH}_2)_2$  ( $n=1\sim 13$ ). The numerical results indicate a good linear relationship between the reorganization energy and the reciprocal of the electron transfer distance. According to the numerical results, the sphere radius of the donor (or acceptor) has been fitted with the novel two-sphere model. The value is consistent with that by other methods.

**Keywords:** Nonequilibrium solvation, Electron transfer, Numerical calculation, Solvent reorganization energy, Two-sphere model