

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Au⁺(¹S, ³D)与 N₂O(¹Σ⁺)反应机理的理论研究

吕玲玲^{1*}王永成²¹天水师范学院生命科学与化学学院, 甘肃 天水 741000; ²西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070

摘要 采用密度泛函 B3LYP 方法, O 和 N 用 6-311+G* 基组, Au⁺用赝势基组(8s7p6d)/[6s5p3d], 研究了 Au⁺(¹S, ³D) 离子和 N₂O(¹Σ⁺)分子的反应机理. 报道了在基态单重态和激发三重态势能面上各反应物、中间体和过渡态的构型特征及能量. 结果表明, 两个主反应通道 Au⁺(¹S)+N₂O(¹Σ⁺)→¹N_A-Complex-1→¹N_A-TS1→¹N_A-Complex-2→¹N_A-Crossing→[³OAuNN]⁺和 Au⁺(¹S)+N₂O(¹Σ⁺)→¹N_B-Complex→¹N_B-Crossing→[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P)]都需经过反应交叉势能面, 出现“系间窜越”. 用内禀坐标单点计算垂直激发态的方法确定了势能面交叉点, 并用含时密度泛函 TD-B3LYP 方法进一步探讨了自旋翻转机理.

关键词: Au⁺(¹S, ³D), N₂O(¹Σ⁺), 密度泛函理论, 反应机理, 系间窜越

中图分类号: O641

Theoretical Studies on the Reaction Mechanism of Au⁺(¹S, ³D) and N₂O(¹Σ⁺)

LÜ, Ling-Ling^{1*}WANG, Yong-Cheng²¹College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741000, P. R. China;²College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, P. R. China)

Abstract The reaction of Au⁺(¹S, ³D) ions with N₂O(¹Σ⁺) are studied by means of B3LYP/6-311+G* (the basis set of Au⁺ is (8s7p6d)/[6s5p3d]). The structures of all reactants, products, complexes, and transition structure have been optimized and characterized at the fundamental singlet and excited triplet electronic states. The calculated results show that two main reaction pathways [Au⁺(¹S) + N₂O(¹Σ⁺)→¹N_A-Complex-1→¹N_A-TS1→¹N_A-Complex-2→¹N_A-Crossing→[³OAuNN]⁺ and Au⁺(¹S) + N₂O(¹Σ⁺)→¹N_B-Complex→¹N_B-Crossing→[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+ O(³P)] must proceed through a crossing point of the singlet and triplet surfaces and appear as “intersystem crossing”. Crossing points are located by means of the intrinsic reaction coordinate single point vertical excited approach. The mechanisms of spin inversion are discussed.

Keywords: Au⁺(¹S, ³D), N₂O(¹Σ⁺), Density functional theory, Reaction mechanism, Intersystem crossing

近年来过渡金属元素与小分子反应在实验和理论上得到人们的广泛关注, 主要源于这些研究能够提供一些键催化信息的本质. 且其侧重于碳氢化合物(CH₄、CH₂、C₂H₄…), NH₃, H₂O和醇类的研究^[1-8]. 另外, 在一些大气污染物(NO、CO、NO₂、N₂O和CO₂)中C—O键和N—O键的活化分解研究也十分活

跃. N₂O是一种温室气体并对臭氧层有一定的破坏作用, 因此, 它与过渡金属原子和离子的反应在实验和理论上已有大量的研究^[9-15], 结果发现, 第一过渡系元素Co和Cu具有很高的活性^[16].

Rodgers^[17]和Pierloot^[16]等人通过实验观察和理论计算得到Cu⁺(¹S, ³D)与N₂O反应有五种产物:

Received: August 8, 2005; Revised: September 22, 2005. *Correspondent, E-mail: lvling100@163.com; Tel: 0938-3681559.

甘肃省教育厅基金(021-22)资助项目

CuO^+ , CuN_2^+ , OCuN_2^+ , CuN^+ 和 NO^+ . 主反应通道 N_2-O 键的解离对单重态 $\text{Cu}^+(^1S)$ 为自旋禁阻的强吸热反应. Au^+ 与 Cu^+ 处于同一族且具有相同光谱项(1S , 3D), 但它与 N_2O 反应的研究目前未见报道. 本研究采用密度泛函(DFT)方法分别计算了在单重态和三重态势能面上的反应中间体和过渡态结构. 找到单重态和三重态势能面交叉点, 确定了反应通道.

1 计算方法

密度泛函理论(DFT)被证明在几何构型优化和过渡态计算中是非常可靠的^[10], 因此, 我们用密度泛函理论中的B3LYP方法, O和N用6-311+G*基组, Au^+ 用赝势基组(8s7p6d)/[6s5p3d]^[10], 对所有反应物、产物、中间体(Complex)和过渡态(TS)的结构进行了全优化, 用优化过渡态方法QST2(或QST3)在各反应中间体间寻找过渡态, 并通过频率分析证实了各过渡态具有惟一虚频率(各过渡态虚振动模式和虚频率值见图1), 用内禀反应坐标(IRC)方法验证了反应

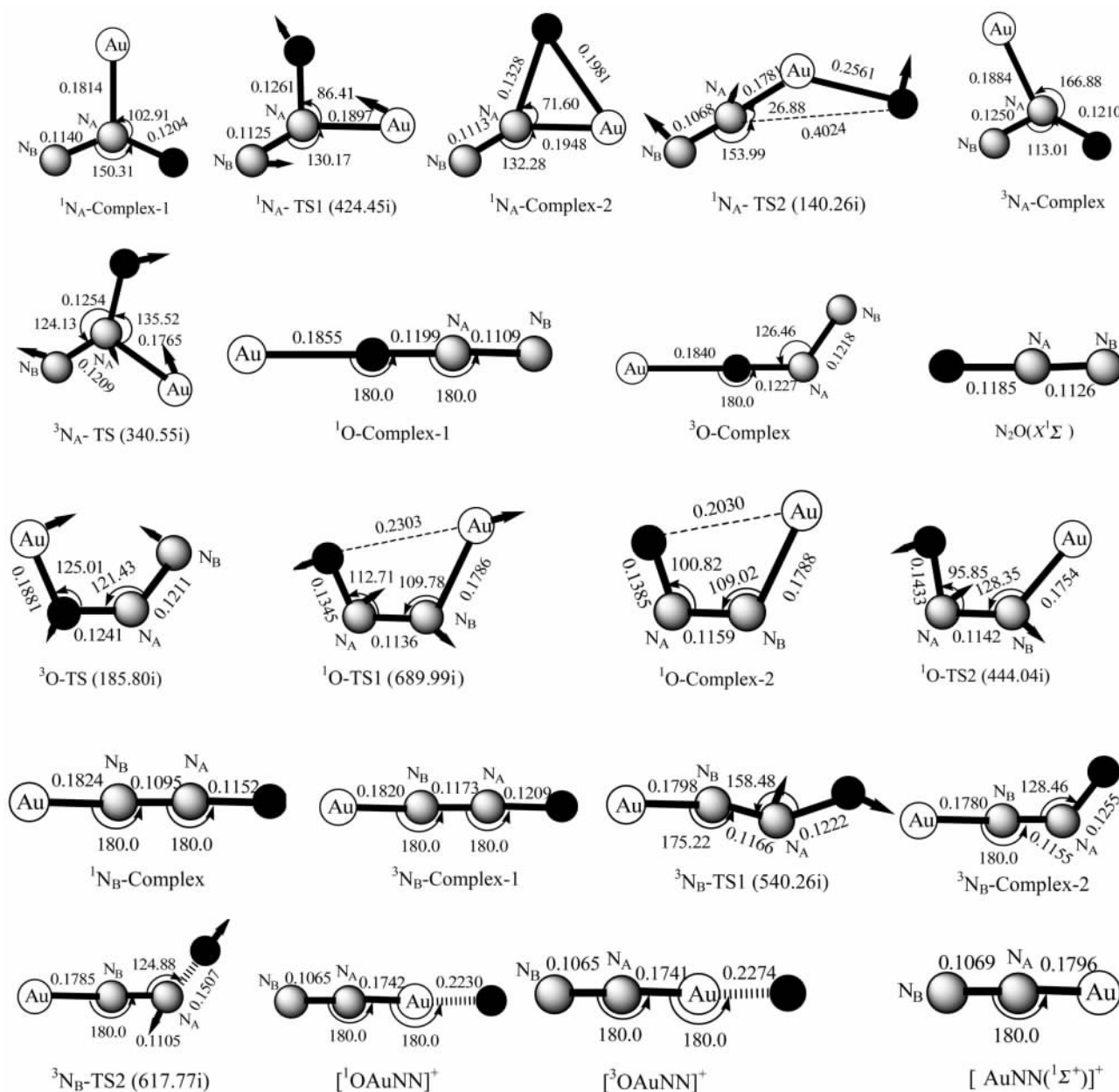


图1 反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型及过渡态虚振动模式和虚频率值

Fig.1 Optimized geometries of reactants, complexes, transition states, and products

bond lengths in nm, bond angles in degree

路径,从过渡态出发,沿 IRC 正、逆两方向分别到达中间体或产物.全部计算工作用 Gaussian98 程序完成.

2 结果与讨论

2.1 反应机理

对于 Au⁺[(5d¹⁰6s⁰, ¹S) (5d⁹6s¹, ³D)]与 N₂O(¹Σ⁺)的反应, Au⁺在不同的方向上可以进攻 N₂O 分子.若进攻 O 原子和末端 N_B 原子,最终形成[AuNN(¹Σ⁺)]⁺和 O(³P)产物.进攻中间 N_A 原子时,导致 Au⁺插入到 O—N₂ 键中生成[³OAuNN]⁺产物.反应物、中间体(Complex)、过渡态(TS)和产物的几何构型,过渡态的虚振动模式和频率(cm⁻¹)均列于图 1.反应途径能量示意图绘于图 2.

2.1.1 产物[³OAuNN]⁺的生成

从图 2A 可以看出, Au⁺(¹S)与 N₂O(¹Σ⁺)结合生成平面结构的中间体 ¹N_A-Complex-1, 释放 228.24 kJ·mol⁻¹ 的能量, 从它出发, 经过过渡态 ¹N_A-TS1, 翻越 26.48 kJ·mol⁻¹ 的势垒, 形成 ¹N_A-Complex-2. 在此期间, Au—N_A 键和 N_A—O 键都逐渐拉长, 分别为 0.1814 nm→0.1897 nm→0.1948 nm 和 0.1204 nm→0.1261 nm→0.1328 nm, 而键角 ∠AuN_AO 逐渐减小, 即 102.91°→86.41°→71.60°, 这将更有利于 Au⁺插入到 O—N₂ 键中. 若要从单重态中间体 ¹N_A-Complex-2 生成三重态产物 [AuNN(¹Σ⁺)]⁺, 因其不在同一个势能面, 必将发生势能面交叉, 电子的自旋态发生改变. 激发三重态基元反应 ³N_A-Complex →³N_A-TS → [AuNN(¹Σ⁺)]⁺ 是强放热反应, 放出 337.61 kJ·mol⁻¹ 的能量, 而 ¹N_A-Complex-2→¹N_A-TS2→[³OAuNN]⁺ 是吸热反应. 根据 Hommond 假设^[20]推测, 势能面交叉将出现在 ³N_A-TS 后, ¹N_A-TS2 之前, 分析结果与后面单点计算垂直激发结果一致. 而且还注意到生成中间体 ¹N_A-Complex-2 是放热过程, 有助于它翻越 22.97

kJ·mol⁻¹ 的系间窜越势垒生成产物[AuNN(¹Σ⁺)]⁺. 综上所述, 基态势能面上的反应容易进行, 放热 497.10 kJ·mol⁻¹.

2.1.2 产物[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P)的生成

从图2B可知, 生成产物[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P)的路径有三条:(1) Au⁺(¹S) + N₂O(¹Σ⁺) →¹N_B-Complex →¹3N_B-Crossing → [AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P), (2) Au⁺(³D)+N₂O(¹Σ⁺) →³N_B-Complex-1 →³N_B-TS1 →³N_B-Complex-2 →³N_B-TS2 → [AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P), (3) Au⁺(³D)+N₂O(¹Σ⁺) →³O-Complex →³O-TS →³N_B-Complex-2 →³N_B-TS2 → [AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P). 计算结果表明, 通道(1)中, 首先形成极为稳定的直线型单重态中间体 ¹N_B-Complex, 然后经势能面交叉翻越系间窜越势垒 360.12 kJ·mol⁻¹ 生成产物[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P). 当反应在激发三重态势能面进行时, 即通道(2). 直线型三重态中间体 ³N_B-Complex-1 极不稳定, 很快地经过一个势垒仅为 0.88 kJ·mol⁻¹ 的过渡态 ³N_B-TS1 生成 ³N_B-Complex-2, 然后, 再经势垒为 15.11 kJ·mol⁻¹ 的过渡态 ³N_B-TS2 形成终产物[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P). 两通道相比, 虽然通道(2)很容易生成[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P), 但从单重态反应物激发到三重态需 548.94 kJ·mol⁻¹ 高激发能, 因而通道(1)较易进行. 对于通道(3), ³O-Complex 要经势垒 137.15 kJ·mol⁻¹ 的过渡态 ³O-TS. 显然, ³O-TS 的活化能很高, 沿此通道反应有一定的困难, 与通道(2)相比得到产物的比例很小. 另外, 中间体 ¹O-Complex-1 首先需经过一个势垒高达 486.89 kJ·mol⁻¹ 的过渡态 ¹O-TS1, 最终生成产物[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(¹D). 我们也设法去找生成产物 AuO⁺ 和 N₂ 的通道, 结果均未成功, 这与 Cu⁺ 的情况偏差很大. 综上所述, 要得到产物[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P), 常温下较难实现, 高温下进行方可, 这为实验研究提供一定的依据.

2.2 势能面交叉

根据前文计算结果分析, 从单重态中间体 ¹N_A-

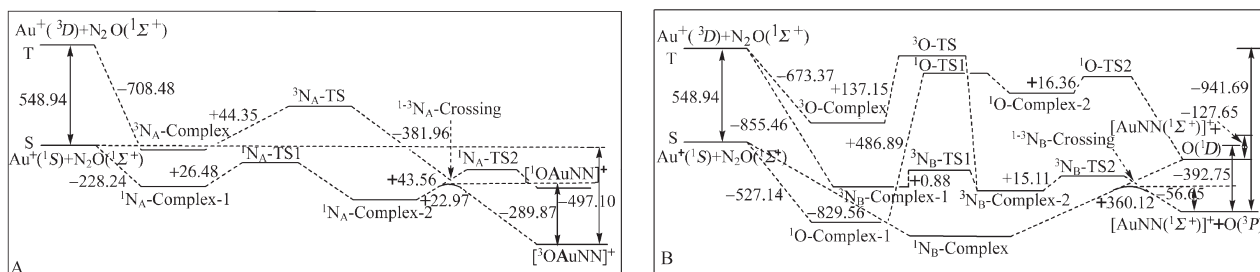


图 2 Au⁺(¹S, ³D)与 N₂O(¹Σ⁺)反应途径能量(kJ·mol⁻¹)变化示意图

Fig.2 Energy change of the reaction path channels for Au⁺(¹S, ³D) and N₂O(¹Σ⁺)

A: the product is [³OAuNN]⁺ or [³OAuNN]⁺; B: the products are O(³P) or [AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P); energy in kJ·mol⁻¹

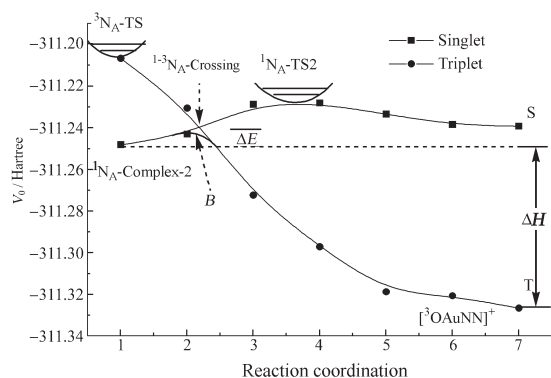


图3 不同自旋态势能面交叉图

Fig.3 Potential energies curve-crossing diagram for state correlation between triplet and singlet in $^{1-3}N_A$ -Crossing

B: interaction energy

Complex-2 和 1N_B -Complex 到相应的三重态产物. 它们不在同一势能面上, 依据 Wigner^[21]势能面相交与不相交规则, 两个不同自旋态的势能面必在反应坐标的某处相交, 为了考察势能面相交情况, 采用单点计算垂直激发态^[22-23]的方法, 计算了两个不同自旋态的势能面交叉情况, 结果绘于图 3 和图 4. 从图 3 和图 4 可以看出, 两个不同自旋态的势能面的确发生交叉, 交叉点 $^{1-3}N_A$ -Crossing 和 $^{1-3}N_B$ -Crossing 可视为过渡态点. 实际上在交叉点附近, 有四个对称性相同而能量相近的态, 它们之间发生相互作用, 这种作用相当于对称性相同的组态发生混合(交叉点附近为混合态), 作用的结果是两能量较低的态直接相关联, 从而发生“系间窜越”, 反应在不同的势能面上进

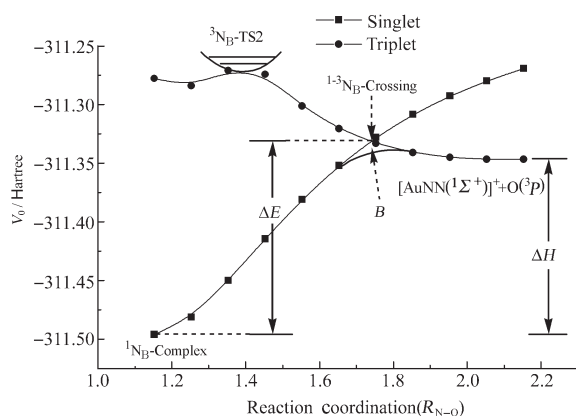


图4 不同自旋态势能面交叉图

Fig.4 Potential energies curve-crossing diagram for state correlation between triplet and singlet in $^{1-3}N_B$ -Crossing

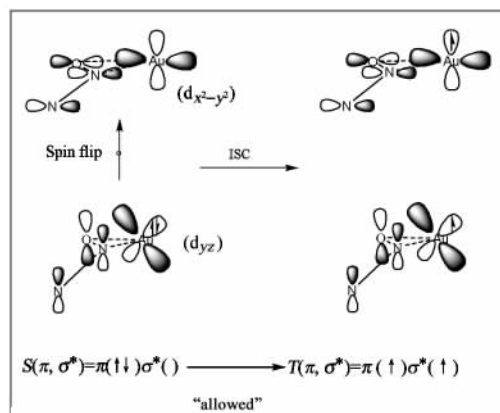


图5 势能面交叉点 $^{1-3}N_A$ -Crossing 处“系间窜越”允许的定性轨道描述

Fig.5 Qualitative orbital description of the allowed intersystem crossing for $^{1-3}N_A$ -Crossing

行. 由于相互作用的存在, 反应活化能 ΔE^\ddagger 要小于交叉点与相应中间体的能量差 ΔE . 若用 B 表示相互作用能, 则活化能为 $\Delta E^\ddagger = \Delta E - B$ ^[24]. 为了进一步探讨交叉点处“单重态-三重态”之间的相互转化机理, 用含时密度泛函 TD-B3LYP 方法对 1N_A -Complex-2 和 1N_B -Complex 进行计算, 得到主要跃迁组态见图 5 和图 6 并讨论如下.

目前, 人们认为旋轨耦合能提供自旋电子翻转的磁转矩是实现“系间窜越”的普遍机制. 旋转的电子不仅有自旋角动量, 同时还有磁矩. 在单重态和三重态跃迁中, 电子的磁矩方向要发生变化, 因此旋轨耦合作用使得自旋角动量与轨道角动量不断地相互转换, 以保持体系的总角动量守恒. 也就是说, 由于

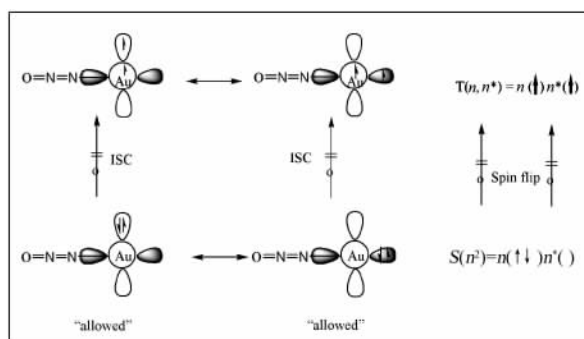


图6 势能面交叉点 $^{1-3}N_B$ -Crossing 处“系间窜越”禁阻的定性轨道描述

Fig.6 Qualitative orbital description of the forbidden intersystem crossing for $^{1-3}N_B$ -Crossing

旋轨偶合作用的存在,使得电子的自旋态不一定是“单纯”的单重态或三重态,可以处于二者之间的混合态. Au⁺作为重原子,当进行旋转的电子靠近它时,必将发生“重原子单中心”效应,尽可能使自旋翻转的可能性最大,交叉点 ¹⁻³N_A-Crossing,经 NBO 分析发现, Au⁺(¹S)空的 6s 轨道与 N₂O(¹Σ⁺)的 O 原子的孤对电子形成配键,电子从 20 号轨道向 21 号轨道跃迁将发生如图 5 机理,即 $d_{yz} \rightarrow d_{yx}$,相当于 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,旋轨偶合使轨道 d_{yz} 与轨道 d_{yx} 发生了角动量交换,实现了自旋翻转“允许”过程,这样很容易翻越 22.97 kJ·mol⁻¹ 系间窜越势垒. 对于交叉点 ¹⁻³N_B-Crossing 处电子跃迁机理列于图 6, 19 号轨道(Au⁺的 $d_{xz,yz}$ 组成的孤电子对轨道)向 22 号轨道(Au⁺的 s 组成的孤电子对轨道)跃迁,即 Au⁺的 $d_{xz,yz}$ 向 s 跃迁,电子组态由 5d¹⁰ 转化为 6s¹5d⁹. 旋轨偶合要求角动量交换,这样 s 轨道的电子虽然有旋轨偶合作用,但它不能引起有效翻转. 20 号轨道向 23 号轨道跃迁同样没有发生角动量的交换($d_{yz} \rightarrow d_{yz}$)(图 6 中未画出). 因而,交叉点 ¹⁻³N_B-Crossing 的两个跃迁都是“禁阻”的,只有通过振动与电子耦合才发生弱的跃迁,这样系间窜越势垒与交叉点 ¹⁻³N_A-Crossing 相比很高,为 360.12 kJ·mol⁻¹.

3 结论

采用密度泛函 B3LYP 方法, O 和 N 用 6-311+G* 基组, Au⁺用赝势基组(8s7p6d)/[6s5p3d], 研究了 Au⁺(¹S, ³D)离子和 N₂O(¹Σ⁺)分子的反应机理. 报道了在基态单重态和激发三重态势能面上各反应物、中间体和过渡态的构型特征及能量. 通过对反应全过程进行分析, 得出以下结论

(1) 计算结果表明, 两个主反应通道 Au⁺(¹S)+N₂O(¹Σ⁺)→¹N_A-Complex-1→¹N_A-TS1→¹N_A-Complex-2→¹N_A-Crossing→³OAuNN⁺和 Au⁺(¹S)+N₂O(¹Σ⁺)→¹N_B-Complex→¹N_B-Crossing→[AuNN(¹Σ⁺)]⁺+O(³P)都需经过反应交叉势能面, 出现“系间窜越”.

(2) 用内禀反应坐标单点计算垂直激发态的方法确定了势能面交叉点, 且与 Hommond 假设推测结果一致.

(3) 用含时密度泛函 TD-B3LYP 方法和相关电子跃迁机理进一步探讨了自旋翻转过程, 结果表明, 交叉点 ¹⁻³N_A-Crossing 自旋翻转允许, 系间窜越势垒

很小, 为 22.97 kJ·mol⁻¹; 而交叉点 ¹N_B-Complex 自旋翻转属于禁阻过程, 势垒高达 360.12 kJ·mol⁻¹.

References

- 1 Homma, K.; Nakamura, M.; Clemmer, D. E.; Koyano, I. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*:13286
- 2 Ritter, D.; Carroll, J. J.; Weisshaar, J. C. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*: 10636
- 3 Campbell, M. L.; Kölsch, E. J.; Hooper, K. L. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*: 11147
- 4 Thomas, J. L. C.; Bauschlicher, C. W.; Hall, M. B. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*: 8530
- 5 Hendrickx, M.; Ceulemans, M.; Gong, K.; Vanquickenborne, L. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*: 8640
- 6 Kushto, G. P.; Zhou, M.; Andrews, L.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*:1115
- 7 Sodupe, M.; Branchadell, V.; Rosi, M.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*: 7854
- 8 Bauschlicher, C. W.; Zhou, M.; Andrews, L.; Johnson, J. R. T.; Panas, I.; Snis, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*: 5463
- 9 Plane, J. M. C.; Rollason, R. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*: 4371
- 10 Futerko, P. M.; Fontijn, A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*: 8065
- 11 Ritter, D.; Weisshaar, J. C. *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*: 1576
- 12 Ritter, D.; Weisshaar, J. C. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*: 4907
- 13 Narayan, S. A.; Futerko, P. M.; Fontijn, A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*:290
- 14 Campbell, M. L.; McClean, R. E. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*: 7942
- 15 Stirling, A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*: 6565
- 16 Delabie, A.; Pierloot, K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*: 5679
- 17 Rodgers, M. T.; Walker, B.; Armentrout, P. B. *Int. J. Mass Spectrom.*, **1999**, *99*: 182
- 18 Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*: 4229
- 19 Kuechle, V.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.*, **1991**, *74*: 1245
- 20 Schröder, D.; Shalk, S.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*: 139
- 21 Zhao, C. D. Quantum theory of chemical reactions. Changchun: Northeast Normal University Press, 1989: 109 [赵成大. 化学反应量子理论. 长春: 东北师范大学出版社, 1989: 109]
- 22 Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Safont, V. S.; Calatayud, M.; Beltrán, A.; Andrés, J. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*: 3107.
- 23 Wang, Y. C.; Geng, Z. Y.; Zhao, C. Y. *Acta Chimica Sinica*, **2001**, *59*: 826 [王永成, 耿志远, 赵存元. 化学学报(Huaxue Xuebao), **2001**, *59*: 826]
- 24 Maitre, P.; Hiberty, P. C.; Ohanessian, G.; Shaik, S. S. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*: 4089