

Co(H₂O)₆^{2+/3+} 体系电子转移反应动力学的理论研究*

张冬菊 胡海泉 刘永军 步宇翔 刘成卜

(山东大学理论化学研究所, 济南 250100)

关键词: 电子转移, 活化模型, 微扰理论, 从头算

学科代码: B031001, B031002

电子转移过程在化学、生命科学、材料科学等领域普遍存在,几十年来一直受到国际学术界的广泛关注,是当前化学研究的前沿课题之一^[1-6]。过渡金属络合物间的电子转移是一类重要的电子转移过程,其动力学行为是理论和实验研究的热点^[7-12]。根据过渡态理论,这类自交换反应速率可表示为

$$k_{et} = \kappa_e Z_{eff} \exp(-\Delta E^*/RT) \quad (1)$$

其中, Z_{eff} 为核频率因子,对于溶液中的双分子反应其值约为 $10^{11} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[13]; ΔE^* 是活化能; κ_e 称为电子因子,对于绝热反应 $\kappa_e = 1$ 。显然,活化能和电子因子是影响电子转移速率的两个关键因素。根据络合物的结构特点,一般将活化能划分为内、外层两部分。外层贡献可根据 Marcus 经典连续介质模型进行计算或从光电子发射实验间接获得。关于内层活化能的计算,从五十年代 George-Griffith 提出谐振子键伸缩模型以来,各种改进模型相继产生^[13-16]。在这些模型中,力常数的计算必须依赖精确的振动光谱数据。对于过渡金属络合物,这些数据是缺乏的且不精确的。本文通过建立活化模型,利用量子化学从头算精确求算反应体系的内层活化能。对于电子因子 κ_e , Khan 曾利用 Fermi 黄金规则对金属在电极上的反应进行了研究,后又根据 Landau-Zener(LZ)公式分别用半经验分子轨道理论(INDO/II)^[17]和改进的偶极子平均力场方法(IADO)^[18]进行了计算。两种方法都基于一个基本假定,即电子转移过程中氧化型和还原型组分有相同的核构型变化。本文利用从头算结果通过精确拟合反应体系的位能面得到交差点斜率,直接利用 LZ 公式求算 κ_e 。

1 理论方法

1.1 活化模型

根据改进的自交换模型^[16],将反应体系在电子转移前后的能量分别表示为:

$$E_i = E_r(q_{r1}, q_{r2}, \dots, q_{rn}) + E_o(q_{o1}, q_{o2}, \dots, q_{on}) \quad (2)$$

$$E_f = E_o(x_1 - q_{r1}, x_2 - q_{r2}, \dots, x_n - q_{rn}) + E_r(x_1 - q_{o1}, x_2 - q_{o2}, \dots, x_n - q_{on}) \quad (3)$$

i, f 分别表示始、终态, r, o 分别表示还原型和氧化型组分, q_{rj}, q_{oj} 是 n 维坐标空间中相应的第 j 个核位移, x_j 是从反应物到产物第 j 个核位移. 根据 Frank-Condon 原理, 考虑到自交换体系势能面的对称性, 从始态到过渡态两组分的核位移应满足下列关系:

$$q_{rj} = x_j - q_{oj}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

体系在过渡态的能量为:

$$E^* = E_r(q_{r1}^{\ddagger}, q_{r2}^{\ddagger}, \dots, q_{rn}^{\ddagger}) + E_o(x_1 - q_{r1}^{\ddagger}, x_2 - q_{r2}^{\ddagger}, \dots, x_n - q_{rn}^{\ddagger}) \quad (5)$$

$q_{rj}^{\ddagger} (j = 1, 2, \dots, n)$ 是还原型组分在过渡态的核位移. 由此得到反应体系的活化能:

$$\Delta E^* = E_r(q_{r1}^{\ddagger}, q_{r2}^{\ddagger}, \dots, q_{rn}^{\ddagger}) - E_r(q_{r1}^e, q_{r2}^e, \dots, q_{rn}^e) + E_o(x_1 - q_{r1}^{\ddagger}, x_2 - q_{r2}^{\ddagger}, \dots, x_n - q_{rn}^{\ddagger}) - E_o(q_{r1}^e, q_{r2}^e, \dots, q_{rn}^e) \quad (6)$$

q_{rj}^e, q_{oj}^e 分别是两组分的平衡构型参数.

1.2 电子发射因子 κ_e

根据 LZ 公式, 将 κ_e 表示为:

$$\kappa_e = 2P_0 / (1 + P_0) \quad (7)$$

P_0 是反应体系通过交叉点的几率, 可表示为: $P_0 = 1 - \exp[-4\pi^2 H_{if}^2 (h\nu_s | S_2 - S_1 |)]$, 其中 H_{if} 称为耦合矩阵元, 其值大小标志着电子转移反应的绝热程度; h 是 Planck 常数; $\nu_s = (2RT/\pi\mu)^{1/2}$, 是体系通过交叉点的热平均速率 (μ 是体系的约化质量); S_1 和 S_2 分别是反应物和产物在势能面交叉点处的斜率.

1.2.1 势能面的斜率

势能面斜率与反应体系的能量及反应座标的关系为

$$S = -dE(q)/dq \quad (8)$$

对于过渡金属络合物间的电子转移, 反应物和产物内配位层核构型的变化通常归结为内层半径的变化, 可将反应坐标简化为中心离子和配体之间的距离. 将 (5) 式代入 (8) 式, 即得到交叉点处反应物和产物势能面的斜率, 即

$$S_1 = -dE_i/dq_r = -dE_r(q_r)/dq_r + dE_o(x - q_r)/d(x - q_r) = S_r - S_o \quad (9)$$

$$S_2 = -dE_f/dq_o = -dE_r(x - q_o)/d(x - q_o) - dE_o(q_o)/dq_o = -S_r + S_o \quad (10)$$

式中 S_r, S_o 分别为还原型、氧化型组分势能面的斜率. 内层络合物对 (8) 式的贡献为:

$$|S_2 - S_1|_{in} = 2|S_r - S_o| \quad (11)$$

外层贡献则可通过下式^[4]求得

$$|S_2 - S_1|_{out} = 8\nu_{out} (\pi RT \Delta E^*)^{1/2} / \nu_s \quad (12)$$

反应体系总的势能面斜率之差为

$$|S_2 - S_1|_{total} = |S_2 - S_1|_{in} + |S_2 - S_1|_{out} \quad (13)$$

1.2.2 耦合矩阵元 H_{if}

根据双态模型可将 H_{if} 表示为

$$H_{if} = \frac{\langle \psi_f | H_{el} | \psi_i \rangle - \langle \psi_i | \psi_f \rangle \langle \psi_f | H_{el} | \psi_i \rangle}{1 - \langle \psi_i | \psi_f \rangle^2} \quad (14)$$

其中 ψ_i, ψ_f 分别为始、终态波函数, H_{el} 为相互作用哈密顿. 在弱耦合情况下, $\langle \psi_i | \psi_f \rangle$ 值较小, 上式简化为

$$H_{if} = \langle \psi_f | H_{el} | \psi_i \rangle \quad (15)$$

2 计算方法

对 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ 体系, 取 $\text{Co}-\text{O}$ 框架保持 O_h 对称性, H 原子对称地分布其周围, 整个体系有 T_h 对称性^[8], 使用 Gaussian 94 程序分别对两组分进行势能面扫描计算. 为获得一光滑能量曲线以及计算势能面斜率的需要, 对 *ab initio* 结果进行了 9 次幂的多项式曲线拟合, 即:

$$E(r) = c_0 + c_1 r + c_2 r^2 + \dots + c_9 r^9 \quad (16)$$

式中 $E(r)$ 是 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 或 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的能量, r 是 $\text{Co}-\text{O}$ 距离, $c_k (k=1, 2, \dots, 9)$ 是拟合参数. 在 H_{it} 的计算中, 取中心离子自由态的双 Zeta-Slater 型函数为基, 将配体及周围溶剂形成的势场视为微扰, 根据微扰理论确定溶液中水合离子的微扰 STO 波函数, 利用数值积分法求解. 使 (16) 式极小化, 可得 $\text{Co}-\text{O}$ 平衡距离 r_e ; 使 (5) 式极小化得过渡态时 $\text{Co}-\text{O}$ 距离 r_t , 代入上述有关公式分别得到活化能、势能面斜率、电子因子以及电子转移速率常数.

3 结果和讨论

根据上述方案计算得到的结果分别列于表 1-3. 为便于比较, 相应的实验值以及其它理论方法的结果也一并列出.

表 1 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ 的结构参数 (nm)

Table 1 Structural parameters of $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ system (in nm)

	$r_{z,e}^a$	$r_{z+1,e}^a$	Δr^b	r_t^c	$-\Delta r_z^d$	Δr_{z+1}^d	$\Delta r_z/\Delta r_{z+1}$
UHF/6-311G	0.2135	0.2011	0.0124	0.2064	0.0071	0.0053	1.34
UMP2/6-311G	0.2118	0.2008	0.0110	0.2056	0.0062	0.0048	1.29
Expt. ^e	0.212	0.195	0.017				

^a the $\text{Co}-\text{O}$ distance in the equilibrium state; ^b $\Delta r = r_z - r_{z+1}$; ^c the $\text{Co}-\text{O}$ distance in the transition state;

^d the nuclear configuration displacements from the equilibrium state to the transition state; ^e ref. [17].

表 2 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ 理论活化能与准实验值的比较 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Table 2 Theoretical and experimental activation energy for $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ redox pairs (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\Delta E^*_{\text{UHF}}^a$	$\Delta E^*_{\text{UMP2}}^a$	$\Delta E^*_{\text{expt.1}}^b$	$\Delta E^*_{\text{expt.2}}^c$	$\Delta E^*_{\text{Born}}^d$
52.97	48.83	48.41	61.92	66.94

^a solvent contribution, $\Delta E^*_{\text{out}} = 28.79$ from ref. [18] is involved; ^b ref. [19]; ^c obtained by assuming $\kappa_e = 1$;

^d ref. [18].

表 3 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ 势能面斜率 ($\times 10^{-9} \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)、电子发射因子 κ_e 与速率常数 k_{et}

Table 3 Values of the slope of potential energy surface, electronic factor and rate constant

for $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ system

	UHF/6-311G ^a	UMP2/6-311G ^a	Morse ^b
$-S_r$	6.623	6.011	7.889
S_o	6.629	6.008	5.044
$ S_2 - S_1 _{in}$	26.504	24.038	25.866
$ S_2 - S_1 _{total}^c$	27.594	25.128	26.959
κ_e	0.042	0.0473	0.0434
$k_{et}/\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$2.27(3.3)^d$	$13.19(3.3)^d$	

^a this work; ^b ref. [21]; ^c $|S_2 - S_1|_{out} = 1.09$ from ref. [11]; ^d experimental value in parentheses, ref. [22].

从表 1 看出,本文计算的 $\text{Co}-\text{O}$ 平衡键长与实验值符合较好。注意到,实验值是在晶体中测定的,且随阴离子不同而有一定差异。表 1 中还给出 $\Delta r = r_t - r_e$ 的结果,显然两组分从平衡态到过渡态的核构型变化是不同的,还原型组分约是氧化型的 1.3 倍。由此可见,在 INDO/II 和 IADO 两种方法中,Khan 的假定不够合理。表 2 中, ΔE^*_{UMP2} 与 $\Delta E^*_{\text{expt.1}}$ 符合很好,而 $\Delta E^*_{\text{expt.2}}$ 偏高。 $\Delta E^*_{\text{expt.2}}$ 是假定 $\kappa_c = 1$ 由实验速率常数反推得到的,这与该类电子转移反应的真实情况即 κ_c 约为 0.01^[19] 的经验值不符,造成活化能过估。 $\Delta E^*_{\text{expt.1}}$ 考虑了 κ_c 的校正,应视为较可靠的准实验值。

本文计算的势能面斜率与文献^[21]基本一致(表 3),比 Khan 的结果稍大。INDO/II 方法采用间略微分重叠近似考虑中心离子和配体之间的轨道作用,而 IADO 方法仅从偶极子极化角度只考虑其近距离的静电相互作用,均不能精确地考虑中心离子和配体之间的轨道相互作用。尽管本文从头算方案将耦合氧化还原对进行孤立处理,但对于弱耦合体系,这是一种合理近似,不会引起大的误差。

由于多电子波函数的复杂性,耦合矩阵元 H_{if} 的精确计算非常困难。一般将其划分为内配位层和溶剂介质两部分,后者影响较小且较为复杂可予以忽略。本文以微扰理论为基础,既考虑了中心离子 d 轨道的主要作用,也适当考虑了外层溶剂介质的影响,所得结果(60 cm^{-1})与文献值(50 cm^{-1})基本一致。本文计算的电子因子和速率常数也分别与其经验值(0.01)和实验值符合较好。

4 结 论

基于 Marcus 理论和外层电子转移反应的特点,提出了一种研究自交换反应的理论方案,改进了活化能和电子因子的计算方法。该方案应用到 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ 体系,获得了与实验较为一致的结果。该体系在溶液中的电子转移是一个非绝热过程,活化能约为 $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其电子因子约在 10^{-2} 数量级。本文理论方案可推广到其他类似体系。

参 考 文 献

- 1 Barbara P F, Meyer T J, Ratner M A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 13148
- 2 Fukuzumi S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, **70**: 1
- 3 Logan J, Newton M D. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **78**: 4086
- 4 Newton M D, Sutin N. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1984**, **35**: 437
- 5 Li Xiangyuan, Xiao Shunqing, He Fucheng. *Sci. China, Ser. B*, **1999**, **29**: 396
[李象远,肖顺清,何福城. 中国科学, B 辑(*Zhongguo Kexue, B*), **1999**, **29**: 396]
- 6 Zhai Yufeng, Jiang Hualiang, Zhu Weiliang, et al. *Acta Chimica Sinica*, **1998**, **56**: 1087
[翟宇峰,蒋华良,朱维良等. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1998**, **56**: 1087]
- 7 Newton M D. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **1980**, **14**: 363
- 8 Jafi J A, Logan J, Newton M D. *Isr. J. Chem.*, **1980**, **19**: 340
- 9 Newton M D. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 3049
- 10 Brunschwig B S, Creutz C, Macartney D H, et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1982**, **74**: 113
- 11 Khan S U M, Zhou Z. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**: 8808

- 12 Libby W F. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **56**: 863
- 13 Marcus R A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1964**, **15**:155
- 14 Bu Y X. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 2290
- 15 Khan S U M, Wright P, Bockris J O' M. *Electrochim*, **1977**, **13**: 914
- 16 Bu Y X, Song X Y. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:5049
- 17 Noyes R M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, **84**: 513
- 18 Khan S M U, Bockrls J O'M. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 4012
- 19 Bu Y X, Deng C H. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **101**:1198
- 20 Marcus R A. *J. Phys. Chem.*, **1963**, **67**: 853
- 21 Bu Y X, Deng C H. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**:18093
- 22 Habib H S, Hunt J P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, **88**:1668

Theoretical Study of Self-Exchange Electron Transfer Reactions for $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ System *

Zhang Dongju Hu Haiquan Liu Yongjun Bu Yuxiang Liu Chengbu
(*Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

Abstract A theoretical scheme is presented which is based on an activation model for calculating the rate of the electron-exchange reaction between transition metal complexes in aqueous solution and applies to $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$ electron transfer system. The activation parameter and activation energy of the system are obtained via the activation model. The slopes of the potential energy surfaces (curves) of the reacting system at the separated reactants are calculated from the fitted potential energy curves. The coupling matrix element is determined by using the perturbation theory and numerical integral method. Theoretical rate constants are obtained for the system at both UHF/6-311G and UMP2/6-311G levels. The agreement of the theoretical results with experimental values is excellent. This fact indicates the scheme proposed is feasible and accurate in studying the self-exchange electron transfer reaction.

Keywords: Electron-transfer, Activation model, Perturbation theory, *Ab initio*