

黄金规则用于 $N_3^- + N_3$ 体系电子转移的研究*艾洪奇¹ 步宇翔^{1,2}¹ 曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165; ² 山东大学理论化学研究所, 济南 250100

摘要 基于 B3P86/6-311 + G* 优化的 N_3 与 N_3^- 分子几何, 确定了 $N_3 + N_3^-$ 基态电子转移体系的六种不同的耦合机理, 及各种形式耦合络合物的几何性质、活化能、稳定化能、耦合矩阵元和态密度, 并利用黄金规则计算了电子转移速率, 讨论了各耦合方式对电子转移速率的影响.

关键词: N_3/N_3^- 体系, 密度泛函理论, 黄金规则, 耦合矩阵元, 电子转移速率

鉴于目前对电子转移问题的诸处理方法存在的局限性和不完善, 步宇翔等人在详细研究半经典电子转移理论的基础上^[1-6], 将黄金规则理论应用于电子转移及氢迁移反应性的研究, 取得了一定的成功^[7,8]. 该方案对电子转移问题的处理与传统的处理有两个主要的不同. 首先, 该方案是基于非绝热表示而不是绝热表示, 也不是量子修正的绝热表示. 它实际考虑了上部位能面及其对下部位能面的耦合. 尽管这种非绝热耦合对诸类电子转移络合物来说较弱, 但忽略也是不合理的. 在本文的非绝热处理中, 两自由交叉势能面间存在一定的耦合. 若这种耦合足以弱到能用一微扰来表示的话, 则完全也可用此黄金规则理论来处理^[7]. 具体方法是不直接采用离域或定域的反应物或产物态函数来计算耦合积分, 而是直接利用电子隧道转移前后反应体系的能量变化来确定. 第二个不同是, 它隐含地包括了电子转移的所有自由度. 在传统的粒子转移隧道模型中, 通常采用一维表示. 因其复杂性, 包括多于二维表示的表示理论还未曾有新发展. 而该“黄金规则”从另一新的角度, 利用能量的形式来间接考虑了精确的态-态耦合和电子的空间运动. 该黄金规则方案曾对氢隧道转移^[8]及 $O_2 + O_2^-$ 电子自交换^[7]进行了成功的处理, 证实了其可应用性.

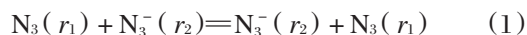
N_3^- 及 N_3 是有机体系、大气和环境科学等领域的一个重要物种, Ram 和 Stanbury^[9]对 $N_3^- + N_3$ 电

子自交换速率进行了实验测定, 然而准确的理论计算尚未见报导. 本文准备在这方面做一些详细的探讨.

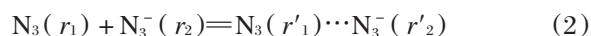
1 理论简述

对 $N_3^- + N_3$ 电子自交换体系, 其黄金规则处理方案分三个方面分别予以简述^[1].

1.1 热电子自交换过程



其授体 ($N_3^-, X^1\Sigma_g^-$) 与受体 ($N_3, X^2\Pi_g$) 间电子转移可分为下列五个基本步骤来实现.



显然, 方程(2)为预平衡方程, 其能量变化对应于将反应物带到一起所作的静电功与稳定化能的加和. 方程(2)的产物是遭遇络合物, 可以具有各种不同的形式. 方程(4)的能量变化对应于活化能.

假定基元电子转移步骤是速率控制步骤, 总表现外氩电子转移反应速率常数 k_{obsd} 可表示为^[10-15]

$$k_{\text{obsd}} = K_p k_{\text{et}} \quad (7)$$

其中 K_p 是先驱络合物(遭遇络合物)形成的平衡常

数, k_{et} 是电子转移(ET)步骤的单分子速率常数. 黄金规则对 ET 速率描述为^[7]

$$k_{et} = (4\pi^2/h) |H_{if}|^2 \delta(E_f) \quad (8)$$

H_{if} 代表始、终态相互作用积分, 即耦合矩阵元. E_f 为终态能量(下同). H_{if} 实际上也表示非绝热活化态(交叉点)与绝热活化态(实际过渡态)的能量差, 因此可被表示为

$$H_{if} = E_d - E_a \quad (9)$$

$\delta(E_f)$ 函数代表能量守恒. 在实际计算中可表示为 Gaussian 或 Lorentzian 线型函数 $\rho(E_f)$. 这样, $\rho(0)$ 实际代表具有与始态 $|i\rangle$ 相同能量的终态 $|f\rangle$ 的态密度(在测不准原理范围内). 因此方程(8)可改写为

$$k_{et} = (4\pi^2/h) |H_{if}|^2 \rho(E_f) \quad (10)$$

显然, 耦合矩阵元 H_{if} 是计算电子转移速率的关键量.

1.2 活化能

在活化态, 电子转移前活化络合物 $N_3(r_1^*) \cdots N_3^-(r_2^*)$ 的能量可表示为

$$E_i = E_{N_3}(r_1^*) + E_{N_3^-}(r_2^*) \quad (11)$$

电子转移后, 其能量变为

$$E_f = E_{N_3^-}(r_1^*) + E_{N_3}(r_2^*) \quad (12)$$

其中 $E_j(r^*)$ 代表活化络合物中第 j 分子片组分的能量. 根据跃迁过程中能量守恒原理, 则有

$$E_{N_3}(r_1^*) + E_{N_3^-}(r_2^*) = E_{N_3^-}(r_1^*) + E_{N_3}(r_2^*) \quad (13)$$

此式描述了活化态时两反应物组分活化参数 r_1^* 和 r_2^* 的依赖关系. 因此, 活化态时反应体系的能量为

$$E_a^* = E_{N_3}(r_1^*) + E_{N_3^-}(r_2^*) \quad (14)$$

则方程(14)代表电子转移始终态两非绝热位能面交叉处的能量曲线. 极小化可得到有关的活化参数.

绝热活化能(E_a)可通过过渡态体系的能量与初始“遭遇”络合物能量之差而获得, 即

$$E_a = E_{N_3 \cdots N_3^-}(r_1^*, r_2^*) - E_{N_3 \cdots N_3^-}(r_1, r_2) \quad (15)$$

实际上, 此态正是电子转移易于发生的几何状态.

类似地, 非绝热活化能 E_d 也可通过反应体系在交叉点处的能量与两孤立组分 $N_3^-(X^1\Sigma_g)$ 和 $N_3(X^2\Pi_g)$ 在各自平衡几何时的能量之差而求得.

$$E_d = E'_{N_3}(r_1^*) + E'_{N_3^-}(r_2^*) - E_{N_3}(r_1) - E_{N_3^-}(r_2) \quad (16)$$

1.3 电子耦合矩阵元

耦合矩阵元实际上是由于电子转移始终态耦合而产生的能量降低, 故可表示为

$$H_{if} = E'_{N_3}(r_1^*) + E'_{N_3^-}(r_2^*) - E_{N_3 \cdots N_3^-}(r_1^*, r_2^*) + E_s \quad (17)$$

$$E_s = E_{N_3 \cdots N_3^-}(r_1, r_2) - E_{N_3}(r_1) - E_{N_3^-}(r_2) \quad (18)$$

2 计算细节

在 Pentium III/550MHz 微机利用 Gaussian94 微机版本 E. 1 程序包, 在 Becke 三参数混合交换函数^[16]和 Perdew 相关函数^[17, 18]的密度泛函理论及 6-311 + G* 基组(B3P86/6-311 + G*)水平上, 先对分子 N_3 及 N_3^- 进行了几何全优化计算(见表 1), 然后对其基态进行耦合. 本文共设计了六种可能的络合物结构形式, 如图 1. 并在给定的对称性下, 通过交替改变两遭遇络合物接触距离及 N_3 及 N_3^- 分子片中 N-N 距离, 分别进行了几何优化. 有关参数、遭遇络合物 $N_3 \cdots N_3^-$ 及其孤立组分 $N_3^-(X^1\Sigma_g)$ 和 $N_3(X^2\Pi_g)$ 列于表 2 中.

对遭遇络合物的稳定化能定义为遭遇络合物和孤立组分 $N_3^-(X^1\Sigma_g)$ 和 $N_3(X^2\Pi_g)$ 的能量差. 而过渡态则定义为, 沿着由两个分别对应于电子转移始终态的非绝热位能面, 所形成的交叉线中最稳定的鞍点. 活化能对应于在方程(14)限制条件下优化的能量(即反应体系在过渡态的能量)与其初始络合物的能量差.

为了获得每个组分的位能面, 采用了单点扫描

表 1 N_3 及 N_3^- 在不同多重度下的构型参数及总能 (E_T)

Table 1 Structure parameters and total energies (E_T) of N_3 and N_3^- in different multiplicities

Mol.	Multi.	Optimized structures and corresponding parameters	EXPT
N_3^-	1	Fig. 2A: $r = 128.47$, $\theta = 84.0$ $C_{2v}(^1A_1)$, $E_T = -164.5403$	Fig. 2B: $r = 118.01$, $D_{\infty h}(^1\Sigma_g)$, $E_T = -164.6688$
	3	Fig. 2C: $r = 139.28$, $\theta = 60.0$ $D_{\infty h}(^3A_2^1)$, $E_T = -164.5523$	Fig. 2D: $r = 125.45$, $\theta = 127.8$ $C_{2v}(^3B_2)$, $E_T = -164.1256$
N_3	2	Fig. 2B: $r = 117.47$, $D_{\infty h}(^2\Pi_g)$, $E_T = -164.5485$	$R = 118.15^b$

^afrom ref[19], ^bfrom ref[20]. E_T in a. u., $R(r)$ in pm, θ in degree($^\circ$).

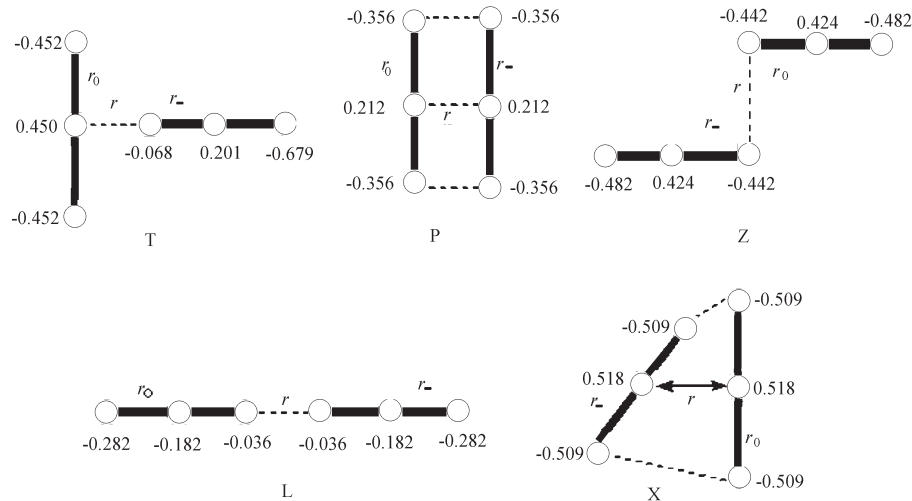


图 1 各遭遇络合物的几何构型及电荷分布

Fig. 1 Geometrical structure and charge population of each encounter complex

r_0 and r_- denote the bond N-N distances of N_3 and N_3^- , respectively. r is the coupling distance of N_3 and N_3^- in each structure.

计算法. 基于全优化几何, 每个分子片的势能曲线, 可通过固定接触距离 (r) 及另一个分子片几何为优化值而扫描获得. 为了获得对应的连续势能曲线, 使用了多项式拟合法. 将计算的单点值拟合于一个 8 阶多项式, 同时也拟合于一个 6 阶多项式作为因拟合所带来的误差大小的估算. 所得结果并没有明显的变化. 其拟合曲线的形式为

$$E(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \cdots + a_7 r^7 \quad (19)$$

对终态密度 $\rho(E_f)$, 必然在受体组分中存在着三个与初始态能量在测不准原理条件下等同的终态, 其能量分别为 $E_f + \Delta E$, E_f , $E_f - \Delta E$. 因此每

$2\Delta E$ 将有三个态, 态密度的极大值为

$$\rho(E_f) = dN/dE = 3\Delta E/2 \quad (20)$$

其中 ΔE 为始终态能量差, 并可取为电子能量的测不准度, $\Delta E = (\Delta P)^2/2m_e$. 故

$$\rho(E_f) = 3m_e/(\Delta P)^2 = 3m_e(\Delta x)^2/h^2 \quad (21)$$

其中 Δx 为电子穿过界面的位置不确定量, 近似等于接触距离.

3 结果讨论

根据分子轨道电子填充理论, N_3^- 可能的自旋多重度为 1 和 3, N_3 的为 2 和 4. 优化的结果表明, N_3

表 2 优化的 $N_3 \cdots N_3^-$ 遭遇络合物的几何性质及耦合矩阵元、活化能、稳定化能、态密度和电子转移速率

Table 2 The optimized geometrical properties for encounter complexes and coupling matrix elements, activity energies, stabilization energies, final-state density and the electron-transfer rate for the $N_3^- + N_3$ system

Encounter complexes	$T_1(^2B_2)$	$T_2(^2B_2)$	$Z(^2B_u)$	$P(^2B_2)$	$X(^2A_2)$	$X^*(^2A_2)$	$L(\pi_g^2)$
R/pm	270.9	271.4	252.23	280.4	317.65	302.48	183.92
r_0/pm	117.45	117.73	117.64	117.64	117.56	119.95	121.95
r_-/pm	117.75	117.45	117.64	117.65	117.56	119.95	121.95
$E_a/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	90.42	89.89	19.92	18.87	66.57		
$E_s/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	89.76	89.72	85.96	103.60	76.42	100.22	83.82
$H_{if}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	57.92	58.44	117.93	129.47	81.77		
$10^{-17} \rho(E_f)/\text{J}^{-1}$	4.568	4.582	3.957	4.890	6.276		
$10^{-11} k_{et}/\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	1.019	1.040	9.256	11.639	6.310		

Notes: The L-type is energetically the highest, while the X-type is the next. X-type is also optimized using the same basis 6-311G as for L-type. For comparison, X^* is cited.

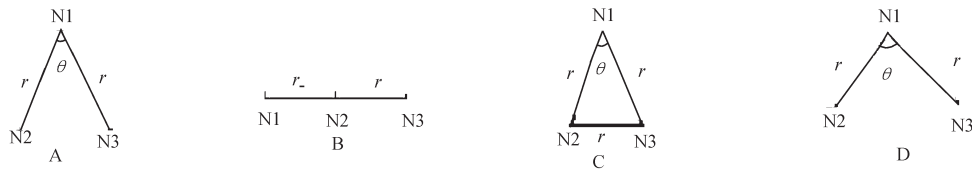


图 2 优化 N_3^- 所得到的四种稳定构型

Fig. 2 Four optimized stable structures of N_3^-

只有一个二重稳定态(图 2B), N_3^- 有四个稳定构型(图 2), 其中单重态的 $D_{\infty h}$ 构型最稳定. 而且所计算的直线型分子键长数据与实验值也非常吻合, N_3 亦是如此(表 1). 故选择 N_3^- 单重态的 $D_{\infty h}$ 构型与 N_3 的二重态的 $D_{\infty h}$ 构型来讨论 $N_3^- + N_3$ 耦合机理. 对遭遇络合物其可能的耦合为二重态和四重态耦合. 初步计算表明, 二重态比四重态有更低的稳定化能. 图 1 中的六个络合物分别是两个 T 型(T_1 和 T_2 , T_2 为 T_1 图即 T 图中 N_3 与 N_3^- 交换位置所得, 它对应于 T_1 - 型络合物的产物几何), 平行型(P), 交错型(Z), 共线型(L)及交叉型(X). 前五种均为平面型的. 由于轨道对称性的要求, 当六个 N 原子在同一平面时, N_3^- 的 π^* 轨道与 N_3 的 π^* 轨道间重叠最大, 即 N_3 与 N_3^- 易于平面内“遭遇”. 故对每种组分分别采用 π_{\parallel}^* 与 π_{\perp}^* 代表 π^* 的平面平行组分和平面外的垂直组分. 在电子转移过程中, 寻找先驱络合物乃至过渡态络合物各种可能的几何构型是非常重要的. 因此, 本文就上述六种耦合情况只限于二重态分别进行了计算(表 2)和分析(图 3).

从能量的观点, 较大的稳定化能将产生较大的预平衡常数. 表 2 各种数据显示, 较有利的结构为 $P(^2B_2)$. 对几种结构, 计算的稳定化能次序为 $P(^2B_2) > T_1(^2B_2) = T_2(^2B_2) > Z(^2B_u) > X(^2A_2) > L(\pi_g^2)$. T_1 型络合物的稳定化能等于 T_2 型络合物. 遭遇络合物的这种稳定化作用起源于两组份间的耦合作用. 耦合不仅降低了反应体系在初始态的能量, 也同时降低了该体系在活化态的能量, 对活化能并未产生较大改变. 这种活化能微量变化对反应的影响要小于稳定化能所产生的影响. 因此先驱络合物的稳定性实际上有利于电子转移反应. 六种不同的遭遇络合物意味着体系可能经历六种不同的过渡态. 过渡态的活化几何参数列于表 2 中(见 r_0, r, r_{\perp}). 对六种过渡态, 其耦合矩阵元分别为 129.47(P)、117.93(Z)、76.42(X)、58.44(T_2) 及 57.92(T_1) $J \cdot mol^{-1}$. 最为有利的是平行 P- 型过渡态, 其耦合作用最大. 最为不利的是 T- 型过渡态. 这种现象可用授受体间轨道重叠作用来解释. 对 P 型过渡态, 接触距离处于其它结构的平均位置, 但 N_3

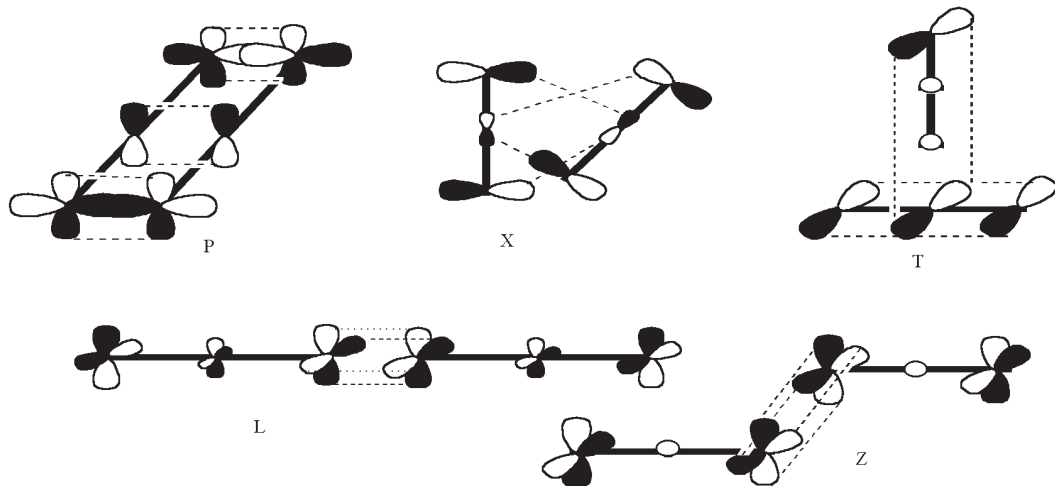


图 3 六种构型耦合示意图

Fig. 3 Six coupling figures

与 N_3^- 分子片上的两端 N 原子的 π_{\perp}^* 与 π_{\parallel}^* 均能发生重叠, 且中间 N 原子上亦有 π_{\perp}^* 重叠, 故其耦合矩阵元最大(见图 3). 对 Z 型结构中两分子片上的交错端 N 原子均有 π_{\perp}^* 与 π_{\parallel}^* 轨道重叠, 而且接触距离最短, 因此有仅次于 P- 型的耦合效果. 对于交叉的 X- 型, 接触距离较大, 每个分子片上的两端 N 原子仅是一个 π_{\perp}^* 与对方的中间 N 原子上一个 p 轨道有弱的相互作用, 故其耦合的程度小于 Z 型大于 T 型. 表 2 数据表明: T_1 , T_2 二者几乎完全相同, 故统一以 T 表示. 由于轨道相空间对称性限制两组份仅有 π_{\perp}^* 轨道重叠. 即一 N_3^- 片上的最远离另一分子片 N 原子与另一 N_3^- 分子片上三原子进行 π_{\perp}^* 轨道重叠, 且耦合距离巨大 ($r + 2r_{\perp} = 625.9$ pm). 故 T 型过渡态应有最小的耦合作用. 图 1 中各构型的电荷集居情况亦证明了上述分析.

对此体系的气相电子转移过程, 实验结果还未曾有报导. 许多基于 Marcus-Hush 交叉关系, 利用经典修正给出气相过程的准实验值大约为 $10^{11} - 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 本文对五种机理的计算结果分别为 1.019×10^{11} (T_1)、 1.040×10^{11} (T_2)、 9.256×10^{11} (Z)、 11.639×10^{11} (P) 及 6.310×10^{11} (X) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 其统计平均值为 $5.858 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 此结果与准实验值是比较吻合的, 也与用其它方法计算的理论值非常一致 ($10^8 - 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$). 显然此结果是合理的. 这是因为本处理方法利用了黄金规则, 已考虑了反应体系到达活化态之前的电子转移几率.

4 结 论

综上所述, 本文对六种选择的耦合结构: 两个 T 型、交错型、共线性、平行型及交叉型, 利用 B3P86/6-311 + G* 方法及黄金规则, 详细探讨了二重态 $N_3 + N_3^-$ 电子转移反应体系结构性质及电子转移反

应性. 比较了六种遭遇络合物的稳定性, 计算了耦合矩阵元. 并表明了耦合矩阵元在确定电子转移速率方面的重要性. 这种荷负电的遭遇络合物一般是低自旋的, 具有较大的接触距离和弱的授受体间耦合相互作用, 在结构上是不稳定的, 不易于实验观察. 所以在一般的分析中, 需用包含电子相关的高质量的计算处理. 对此体系电子转移较易采用 P 型 Z 型过渡态. 体系稳定化能是形成遭遇络合物的驱动力, 它暗示了有利的遭遇络合物的平衡成份.

稳定性越大越利于电子转移反应.

References

- 1 Bu YX. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 2290
- 2 Bu YX. Song XY. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 5049
- 3 Bu YX. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 11650
- 4 Bu YX. Deng CH. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 18093
- 5 Bu YX. Deng CH. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **101**: 1198
- 6 Bu YX. Song XY, Liu CB. *J. Phys. Chem.*, **1999**, **103**: 4485
- 7 Bu YX. Zhou D, Zhou QZ, Deng CH. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1999**, **459**: 177
- 8 Bu YX, Cao ZH, Song XY. *Int. J. Quantum Chem.*, **1996**, **57**: 95
- 9 Ram M S, Stanbury D M. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 3691
- 10 Marcus R A, Sutin N. *Biochem. Biophys. Acta*, **1985**, **811**: 265
- 11 a. Brown G M, Sutin N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**: 883
b. Sutin N, Brunschwing BS. *ACS, Symp. Ser.*, **1982**, **198**: 105
- 12 Marcus R A. *Int. J. Chem. Kinetics*, **1981**, **13**: 865
- 13 Hupp J T, Weaver M J. *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, **152**: 1
- 14 Weaver M J. *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, **93**: 231
- 15 Perlmutter-Hayman B. *Prog. React. Kinet.*, **1971**, **6**: 239
- 16 Becke A D. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **98**: 5648
- 17 Perdew J P. *Phys. Rev. B*, **1986**, **33**: 8822
- 18 Perdew J P. *Phys. Rev. B*, **1996**, **34**: 7406
- 19 Polak M, Gruebele M, Saykally R J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**: 2884; Polak M, Gruebele M, Saykally R J. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **89**: 110
- 20 Douglas A E, Jones W J. *Can. J. Phys.*, **1965**, **43**: 2216

Study on the Electron Transfer of $N_3^- + N_3$ System by the Golden-rule*

Ai Hong-Qi¹ Bu Yu-Xiang^{1,2}

(¹ Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165;

² Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract On the basis of the N_3 and N_3^- molecular geometries optimized at the B3P86/6-311 + G* level, six different coupling mechanism have been determined for the $N_3 + N_3^-$ electron transfer system in the ground state, the corresponding geometrical properties, activation energy, stabilization energy, the coupling matrix elements and the density of the electronic state also have been predicted for the various coupling encounter complexes, the electron transfer rates have been calculated by using the Golden-rule scheme, the effect of the coupling pathways on the electron transfer rate has been discussed.

Keywords: N_3/N_3^- system, Density functional calculations, Golden-rule, Coupling matrix element, Electron transfer rate