

电子转移溶剂重组能的单球模型及其应用

周重文 朱 权 傅克祥 李象远*

(四川大学化工学院, 成都 610065. * 联系人, E-mail: xyli@scu.edu.cn)

摘要 基于非平衡溶剂化理论方面的推导, 更正了传统 Marcus 理论在建立溶剂重组能计算模型方面存在的错误, 给出了电子转移溶剂重组能计算的单球模型的理论推导和正确表达式. 对 7,7,8,8-四氰代二甲基苯醌与其负离子间的电子转移体系, 采用密度泛函方法计算了内重组能, 用新的单球模型估算了溶剂重组能, 解释了这一分子体系过去采用传统的理论模型不能解释的实验结果.

关键词 非平衡溶剂化 电子转移 溶剂重组能 单球模型

电子转移是所有氧化还原反应的基元步骤, 理解和控制这些反应是人们一直关注的问题. 随着实验手段和计算技术的不断发展, 电子转移反应的研究取得了很大的进展. 7,7,8,8-四氰代二甲基苯醌(TCNQ)作为电子受体与Cu或Ag等金属原子电子给体所构成的电荷转移配合物显示出一维有机半导体特性, 更重要的是它们的电导和光电导存在一个阈值. 在电场和光作用下, 有开关和记忆特性, 可作为优良的光电分子器件. Ganesan等^[1]利用测定反应体系光谱变化的方法, 对TCNQ及其阴离子所形成的晶体结构进行了研究, 并考察了自交换电子转移反应体系(TCNQ)₂⁻¹的构型及在溶液中反应的溶剂重组能.

对于任意溶剂化态, 总的溶剂极化可以划分为取向极化和电子极化两种, 其中电子极化是快响应, 可以根据溶质电荷分布的突然变化瞬间调整达到与新溶质电荷分布平衡, 而取向极化是慢响应, 不能够随溶质电荷的变化而迅速改变. 对于在极性溶剂中发生的电子转移反应或者光谱吸收和发射这类超快过程, 在 Franck-Condon 跃迁发生前, 溶质的电荷分布与总的溶剂极化达成平衡, 此时体系处于平衡溶剂化态; 在 Franck-Condon 跃迁瞬间, 溶质构型保持不变, 电荷分布发生改变. 此时溶剂的电子极化迅速调整以达到与新的溶质电荷分布相平衡, 而取向极化短时间内仍保持跃迁发生前的值不变, 体系处于非平衡溶剂化态; 随着时间的增加, 取向极化逐渐弛豫最终与跃迁后的溶质电荷分布达成静电平衡, 体系达到一个新的平衡溶剂化态. 目前, 平衡溶剂化理论已经发展得比较完善, 建立了许多模型和方法, 一些平衡溶剂化能的计算方法已经在量子化学程序中得以实现. 非平衡溶剂化理论在 20 世纪 50 年代已经

建立, 其后又得到进一步发展, 但是由于溶质和溶剂分子间相互作用的复杂性, 非平衡溶剂化理论仍然不够成熟.

连续介质模型能够准确考虑远程静电相互作用并有效地降低计算成本, 因此该模型在处理非平衡溶剂效应时仍居于主导地位^[2]. Marcus基于其非平衡静电自由能表示, 导出了计算溶剂重组能的著名双球模型即^[3,4]

$$\lambda_0 = \Delta q^2 \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{d} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right), \quad (1)$$

式中 Δq 为转移电荷数, r_D , r_A 和 d 分别表示电子给体和受体的半径以及两球中心间的距离, ϵ_s 为静电介电常数, ϵ_{op} 为光介电常数. 双球模型是在球半径相对于电子转移距离很小的条件下推导的, 在电子转移距离不大时, 双球模型失效, 因此基于点偶极近似, 人们根据传统的非平衡溶剂化理论提出了溶剂重组能的单球模型, 即^[5,6]

$$\lambda_0 = \frac{3}{a^3} \frac{\epsilon_s - \epsilon_{op}}{(2\epsilon_s + 1)(2\epsilon_{op} + 1)} \Delta \mu^2, \quad (2)$$

其中 a 为单球孔穴半径, $\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1$ 为反应前后溶质偶极矩之差.

近年来, 作者对非平衡溶剂化理论进行了论证, 发现目前的非平衡溶剂化理论存在基础性错误, 而导致最关键的物理量——非平衡态静电自由能的错误表示. 进一步的研究更正了Marcus等人在建立非平衡溶剂化理论时对静电能及其变化的不正确认识, 推导出与积分途径无关的非平衡态静电自由能的正确表达式, 并在此基础上建立了新的溶剂重组能双球模型和光谱移动的计算公式以及相关的数值解方法^[7-11]. 考虑到在电子转移距离较小时双球模型的限制性, 本文利用点偶极近似导出溶剂重组能的

单球模型,并结合理论计算研究TCNQ及其阴离子之间的自交换电子转移反应.

1 溶剂重组能的单球模型

在Marcus电子转移理论中,溶剂对反应活化能的影响通过溶剂重组能反映出来.由于电子转移的本质是在过渡态处电子态的跃迁,体系从反应物的电子态跃迁到产物电子态时,溶剂的取向极化响应不能跟上溶质电荷分布的变化,从而产生了非平衡态.在近期研究中,作者纠正了传统的非平衡溶剂化理论中存在的问题.基于新理论,电子转移溶剂重组能计算的电荷密度-电势表达式为^[7-11]

$$\lambda_0 = -1/4 \int \Delta\rho(\Delta\phi_{op} - \Delta\phi_s) dV, \quad (3)$$

式中 $\Delta\rho$ 表示电子转移前后溶质电荷分布的变化, $\Delta\phi_s$ 表示溶剂完全响应(对应于静电介电常数 ϵ_s)时 $\Delta\rho$ 引起的极化电势(平衡极化电势差),而 $\Delta\phi_{op}$ 为溶剂取向极化保持不变时 $\Delta\rho$ 在只有快响应(对应于光介电常数 ϵ_{op})时电子极化电势(快极化电势).作者在前期工作中已经推导出不同于Marcus结果的双球模型,但双球模型是假设球孔穴半径与球心距相比很小时的结果.因此,本文考虑电子转移距离较小的情形,推导点偶极近似下电子转移溶剂重组能计算的单球模型.如图1所示,在电子转移反应中,假设溶质被溶剂形成的球孔穴所包围,其孔穴半径为 a ,则在溶剂完全响应条件下,根据Onsager模型^[12],溶剂极化在球内 r 处产生的极化场为

$$e_1^{eq} = -\nabla\phi_1^{eq} = R\mu_1, \quad (4)$$

其中

$$R = (1/a^3)[2(\epsilon_s - 1)/(2\epsilon_s + 1)], \quad (5)$$

$\phi_1^{eq} = -R\mu_1 \cdot r$ 为反应物态平衡极化电势.在非平衡态,极化场 e_2^{non} 为初始平衡极化电场 e_1^{eq} 和 $\Delta\mu$ 在快响应条件下引起的极化电场 Δe_{op} 的叠加,即

$$e_2^{non} = e_1^{eq} + \Delta e_{op} = R\mu_1 + R_{op}\Delta\mu. \quad (6)$$

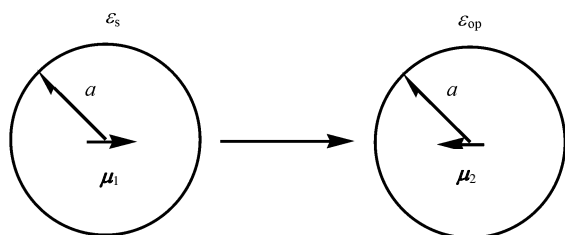


图1 单球孔穴内的电子转移

式(4)和(6)中 e_i 的下标 $i=1$ 和 2 分别对应于反应物和产物的溶质电荷分布,上标“eq”和“non”分别表示平衡和非平衡态, R_{op} 为快响应参数,即

$$R_{op} = (1/a^3)[2(\epsilon_{op} - 1)/(2\epsilon_{op} + 1)]. \quad (7)$$

根据点偶极定义 $\mu = \lim_{\substack{L \rightarrow 0 \\ q \rightarrow \infty}} qL$,我们可获得电荷密度-电势表达式和偶极-极化场表达式之间的一般关系式如下

$$\int_V \rho_i \phi_j dV = [-q_i \phi_j(+0) + q_i \phi_j(-0)] \\ = \lim_{\substack{L \rightarrow 0 \\ q \rightarrow \infty}} q_i L \cdot \nabla \phi_j = -\mu_i \cdot e_j \quad (i, j = 1, 2), \quad (8)$$

式中+0和-0表示从两侧趋近坐标原点.将式(5)~(8)代入式(3)可得电子转移溶剂重组能在单球孔穴和点偶极近似下的表达式为

$$\lambda_0 = \frac{1}{4}(R - R_{op})\Delta\mu^2 = \frac{3}{2a^3} \frac{\epsilon_s - \epsilon_{op}}{(2\epsilon_s + 1)(2\epsilon_{op} + 1)} \Delta\mu^2, \quad (9)$$

和传统理论式(2)相比,式(9)给出的溶剂重组能是传统单球模型的1/2.

2 结果及讨论

本文研究的(TCNQ)₂⁻¹体系电子转移是Marcus理论不能正确描述实验结果的一个典型例子.Ganesan等^[11]通过动力学数据拟合出电子转移重组能为30.12 kJ·mol⁻¹,同时,根据电子转移吸收光谱 $\nu_{CT} = 4600$ cm⁻¹,给出重组能为56.43 kJ·mol⁻¹.因此可见实验上从不同角度获得了相差较大的重组能值.实验测定的重组能包含内重组能和溶剂重组能两部分,Gramp等^[13]通过理论计算给出内重组能的理论计算值为26.75 kJ·mol⁻¹.对于溶剂重组能的讨论,Formosinho等^[14]用式(1)对该体系进行了计算,通过给体(或受体)分子体积的计算,他们给出双球孔穴半径 r 为0.384 nm(本文作者通过分子体积的计算重复了他们的结果),从而取 $d = 2r$,得到的溶剂重组能为93.73 kJ·mol⁻¹,这样的结果使得重组能(内重组能和溶剂重组能之和)为120.48 kJ·mol⁻¹,与实验结果相去甚远,这样的处理实际上包含了两个问题.首先是由于Marcus的非平衡溶剂化理论本身存在问题,所以基于此理论得到的双球模型是不正确的.其次是双球模型不适用于本文的体系,因为双球模型在球孔穴半径对于两球心距离非常小的情况下才适用,而对于本文体系而言,单个分子的半径即利用双球模

表 1 阴离子体系(TCNQ)₂⁻¹的电子转移重组能(kJ·mol⁻¹)

	<i>r</i> /nm	<i>d</i> /nm	<i>a</i> /nm	λ_i^{theor}	λ_o^{theor}	λ^{theor}	$\lambda_{\text{exp}}^{\text{a)}$	$\lambda_{\text{exp}}^{\text{b)}$
双球模型	0.384 ^{c)}	0.768 ^{c)}		26.75 ^{d)}	93.73 ^{e)}	120.48		
本工作			0.441	18.85 ^{e)} , 15.23 ^{f)}	25.35	42.39	30.12	56.43

a) 动力学数据拟合值^[11]; b) 根据电子转移吸收光谱得到^[11]; c) 参考文献^[14]; d) 参考文献^[13]; e) B3LYP/6-31++G**; f) BECKE88/6-31++G**

型时相应的球孔穴半径*r*为 0.384 nm, 从而将电子转移距离*d*取为 2*r*是不正确的, 以上两个原因导致文献^[11,14]结果的错误.

采用Hondo99 软件包进行研究. 在C_{2v}对称性下, 采用B3LYP/6-31++G**和BECKE88/6-31++G**分别优化给体和受体的几何构型, 对于体系的计算仅讨论稳定的平面重叠构型, 如图 2 所示. Ganesan等的晶体结构^[11]也给出了这种平行重叠结构. 对于图 2 所示构型, 我们取晶体结构层间距*d*=0.32 nm^[11]进行研究. 在采用单球模型时, 需要首先确定孔穴半径*a*. 从式(9)可见, 此参量的选择显著影响重组能的计算值, 作者采用Hyperchem计算络合物的van der Waals体积, 得到溶质孔穴的等效半径*a*为 0.441 nm, 所用乙腈的静电介电常数和光介电常数分别为 36.64 和 1.81^[15]. 根据电子转移距离, 本文直接用(10)式计算电子转移前后偶极矩变化值, 即

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = ed. \quad (10)$$

偶极矩的方向规定从给体中心指向受体中心. 理论计算所得的溶剂重组能列于表 1.

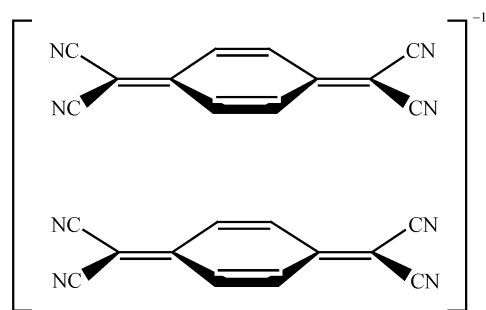


图 2 电子转移中给体和受体的平面重叠构型

为了比较基组和密度泛函的影响, 作者采用 B3LYP 和 BECKE88 两种泛函结合 6-31+G*, 6-31++G*和 6-31++G**基组, 对该体系的内重组能进行了计算, 即

$$\lambda_i = E_{B^-}(B) + E_B(B^-) - E_{B^-}(B^-) - E_B(B), \quad (11)$$

式中 $E_X(Y)$ 表示在 X 的优化构型下计算得到的 Y 的总能量. 结果表明, 3 种基组对内重组能的计算值影

响很小, 而 B3LYP 的所给结果比 BECKE88 泛函高约 3.5 kJ·mol⁻¹. 表 1 列出了两种泛函的 6-31++G** 结果, 由于内重组能对电子转移活化能的贡献为 $\lambda_i/4$, 因而改变泛函和基组对电子转移活化能的影响很小, 表 1 中取两种泛函计算的平均值来计算重组能. 从表 1 可以看出, 理论计算结果 42.39 kJ·mol⁻¹ 接近于实验所得的结果, 并且介于两者之间.

关于重组能的计算, Marcus 理论被广泛应用了 50 年. 特别是以解析形式给出的双球表示是理论和实验科学家们在研究电子转移时最常采用的模型. 当电子转移距离较近时, 双球模型失效, 从而人们建立了单球模型. 但是, 由于 Marcus 在对非平衡溶剂化自由能推导时错误地使用了可逆功方法, 使得目前使用的几乎所有非平衡溶剂化理论模型和数值方法都存在严重错误. 本文在前期工作的基础上, 推导了正确的电子转移溶剂重组能计算的单球模型. 从目前的理论推导看, 传统的 Marcus 理论高估了溶剂重组能达一倍. 尽管一些作者采用调整孔穴半径等方法来解释实验结果, 但这样的处理并不能掩盖其理论缺陷.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20473054 和 20572073)资助项目.

参 考 文 献

- Ganesan V, Rosokha S V, Kochi J K, et al. Isolation of the latent precursor complex in electron-transfer dynamics. Intermolecular association and self-exchange with acceptor anion radicals. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(9): 2559~2571 [\[DOI\]](#)
- Marcus R A. Electrostatic free energy and other properties of states having nonequilibrium polarization. *J Chem Phys*, 1956, 24(5): 979~989
- Basilevsky M V, Chudinov G E, Rostov I V, et al. Quantum-chemical evaluation of energy quantities governing electron transfer kinetics: applications to intramolecular processes. *J Mol Struct (Theo Chem)*, 1996, 371:191~203 [\[DOI\]](#)
- Marcus R A. Free energy of nonequilibrium polarization systems. 4.A formalism based on the nonequilibrium dielectric displacement. *J Phys Chem*, 1994, 98(29): 7170~7174 [\[DOI\]](#)
- Brunschwig B S, Ehrenson S, Sutin N, et al. Solvent reorganization in optical and thermal electron-transfer process: solvatochromism and intramolecular electron-transfer barriers in spher-

- oidal molecules. *J Phys Chem*, 1987, 91(18): 4714~4723[DOI]
- 6 Aguilar M A, Delvalle F J O, Tomasi J, et al. Nonequilibrium solvation: An abinitio quantum-mechanical method in the continuum cavity model approximation. *J Chem Phys*, 1993, 98(9): 7375~7384[DOI]
- 7 Li X Y, Fu K X. Continuous medium theory for nonequilibrium solvation: . How to correctly evaluate solvation free energy of nonequilibrium. *J Comput Chem*, 2004, 25(4): 500~509[DOI]
- 8 傅克祥, 李象远, 朱权, 等. 非平衡溶剂化理论的比较修正和应用. *科学通报*, 2003, 48 (11): 1152~1157
- 9 Zhu Q, Fu K X, Li X Y, et al. Continuous medium theory for nonequilibrium solvation: . Solvation shift by monopole approximation and multipole expansion in spherical cavity. *J Comput Chem*, 2005, 26(4): 399~409[DOI]
- 10 Fu K X, Li X Y, Bao Z M, et al. New formulation for nonequilibrium solvation: A consistent expression of electrostatic free energy by different methods and its application to solvent reorganization energy and spectral shift in solution. *J Mol Struct (Theo Chem)*, 2005, 715(1-3): 157~175
- 11 Tang J, Li X Y, Fu K X, et al. Intramolecular electron transfer in cyclopeptide involving tryptophan and tyrosine and corrected two-sphere model for solvent reorganization energy. *Chem Phys*, 2005, 312(1-3): 21~29[DOI]
- 12 Onsager L. Electric moments of molecules in liquids. *J Am Chem Soc*, 1936, 58(8): 1486~1493
- 13 Grampp G, Jaenicke W. Kinetics of diabatic and adiabatic electron exchange in organic-systems comparison of theory and experiment. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1991, 95(8): 904~927
- 14 Formosinho S J, Arnaut L G, Fausto R, et al. A critical assessment of classical and semi-classical models for electron transfer reactions in solution. *Prog React Kinet Mec*, 1998, 23(1): 1~90
- 15 Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill Book Co, 1999

(2005-08-03 收稿, 2005-11-25 接受)