

1992年诺贝尔化学奖获得者——R·A·Marcus 及其电子转移过程的理论

张宝文 佟振合 吴世康

(中国科学院感光化学研究所)

[摘要] 本文扼要地介绍了1992年诺贝尔奖获得者 Marcus 教授所提出的电子转移理论。对该理论的重要意义及基本概况作了简要的说明。

1992年10月14日瑞典皇家科学院宣布1992年诺贝尔化学奖授予美国科学家 Rudolph A·Marcus 教授,以表彰他在1956—1965年期间所提出的有关“电子转移过程理论”这一重要贡献。

对于这一理论意义的认识并非一帆风顺。50年代 Marcus 提出电子转移速度取决于过程的电子势垒和核势垒两种因素的观点,并用经典方法推导出电子转移过程的热力学驱动力和过程的活化自由能间存在着抛物线关系^[1-3]。即预示电子转移的速度会随反应变得更加放热而加快,并在达到一定 ΔG 值后速度将会降低。但这一理论预示的实验证据长期未能得到,直到最近十余年来 Marcus 理论才被成功地获得实验证实。加上人们对电子转移过程普遍性和重要性越来越充分的理解,使人们认识到 Marcus 理论的提出,确为研究多种多样的光诱导电子转移反应提供了一个最有价值的理论基础。

电子转移过程发生于众多的研究体系和对象,包括诸如:在溶液中或在胶体中的有机分子;在不同的界面如金属/液体、半导体/液体以及液体/液体界面的电子转移过程;还可发生于绿色植物的光合作用和生命体系内蛋白质的氧化还原反应等。近年来发展得极其迅速的分子内共轭及非共轭的电荷转移化合物问题的研究,使人们对电子转移过程的重大意义有了更清晰的了解。这类化合物不仅是一系列重要材料如有机导体、超导体、非线性光学材料以及光/电转换和储存材料的基础,而且由于地球上所有生命形式都直接间接和电荷分离过程有关,因此这类体系就成为极其重要的模型化合物,在阐明复杂的生物化学反应中起到重要的作用。在解释这些大量的实验事实中,由 Marcus 所提出的这一模型为人们提供了一个有力的理论工具,使我们在丰富的实验事实海洋中,有了一个正确的指南。事实上,和电子转移有关的研究工作至少已有两项已较早地获得了诺贝尔奖:一项是1983年授予 H·Taube 的,以表彰他在无机体系中氧化还原反应机制的开创性研究,其结果是直接与 Marcus 理论相关的;另一项则是1988年授予 H·Michel, J·Deisenhofer 及 R·Huber 三位的诺贝尔奖,以表彰他们在阐明细菌光合作用反应中详细结构的贡献,而这一过程所涉及的机制显然也与光诱导的电子转移过程相关。

Marcus 提出的电子转移模型认为:电子转移反应速度取决于电子给体与受体间的距离、反应自由能的变化以及反应物与周围溶剂重组能的大小。电子转移反应速度常数 k_{it} 可由式

本文于1993年1月29日收到。

(1)表示。

$$k_{it} = \frac{2\pi}{h} H_{DA}^2 \left\{ \frac{1}{4\pi\lambda RT} \right\}^{1/2} \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_0 + \lambda)^2}{4\lambda RT} \right\} \quad (1)$$

式中 H_{DA} 为电子转移前后的电子轨道偶合常数, 一般取决于给体与受体间的中心距离, 与介质的性质无关。在电子转移前后, 电子给体、受体的内部结构及周围溶剂分子的取向都需调整重组。重组能 λ 可由两部分组成:

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{ex} \quad (2)$$

λ_{in} 相应于电子转移前后电子给体、受体“内部”结构调整的能量, 它与周围介质无关; λ_{ex} 则相应于“外部”溶剂分子定向极化作用的能量, 由式(3)给出:

$$\lambda_{ex} = \frac{l^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{r_{DA}} \right] \left[\frac{1}{\epsilon_{OP}} - \frac{1}{\epsilon_S} \right] \quad (3)$$

(3)式中 ϵ_{OP} 为光学介电常数, 等于折射率的平方, ϵ_S 为静电介电常数, 式(1)中的 ΔG_0 为电子转移反应的 Gibbs 能量变化。通过对电子转移反应速度的研究, Marcus 推导出一个极简单的公式用以描述电子转移反应活化能变化 ΔG^\ddagger 与反应中自由能变化 ΔG_0 即反应驱动力间的关系:

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G_0 + \lambda)^2 / 4\lambda \quad (4)$$

以 ΔG_0 相对于 ΔG^\ddagger 作图(图1)可分为 Marcus 的电子转移正常区及反转区两个部分。考虑到电子转移反应与反应距离 R 及 ΔG_0 的关系, 可作出反应的势能图(图2)。图2表明, 电子转移反应

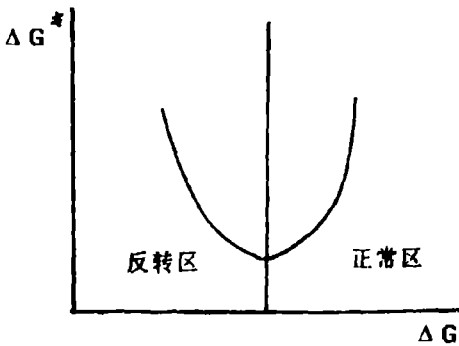


图1 ΔG_0 和 ΔG^\ddagger 间的关系

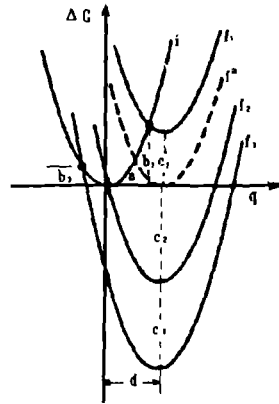


图2 Marcus 电子转移反应的势能图

i : 反应始态势能面
 f : 反应终态势能面

终态与始态势能面交叉点的位置随着反应自由能变化 ΔG 值的降低, 先是下降, 但当 ΔG 降到一定值时交叉点位置又升高。这与图1所示 ΔG 与 ΔG^\ddagger 间的关系相一致。因此, 它预示着电子转移反应速度随 ΔG 的降低会相应地先增大后减慢, 使整个过程呈抛物线形, 其减慢部分相应于 Marcus 的电子转移反转区 (inverted Region)。这里要注意的是, 当 ΔG 变化时, 电子给体与受体间的距离 (d) 必须保持不变, 式(4)方是正确的。

Marcus 电子转移理论发表后的20多年里，科学家们在电子转移方面进行了大量的实验，都没有观察到反转区的存在。其中最具有影响的工作是 Rehm 和 Weller 的研究^[5]。他们通过60多个体系的电子转移荧光猝灭实验，提出一个经验性的数学式来描述 ΔG^\ddagger 与 ΔG 之间的关系：

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G/2 + [\Delta G^\ddagger + (\Delta G/2)^2]^{1/2} \quad (5)$$

其势能变化表示在图3中。从图3中可看出，电子转移反应终态与始态势能面的交叉点位置随反应自由能 ΔG 的降低而降低，但当 ΔG 降低到一定值时，交叉点位置不再改变。实际上这是通过改变电子转移的距离，使反应的 ΔG 在高度负值时，活化能不再增加。因此预示着电子转移反应速度随 ΔG 的降低而加快，当 ΔG 降到一定值时，反应速度达到扩散控制而保持不变，不出现反转区。

根据 Marcus 的理论及 Rehm-Weller 经验公式，用电子转移反应速度相对于 ΔG 作图可得到图4结果。在 Rehm-Weller 的理论曲线中不出现电子转移反转区。对此，最合理的解释是，

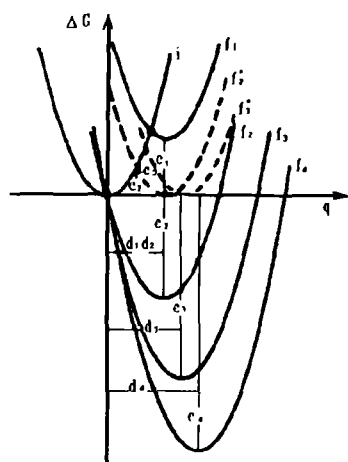


图3 Rehm-Weller 电子转移反应势能图

i : 反应始态势能面

f : 反应终态势能面

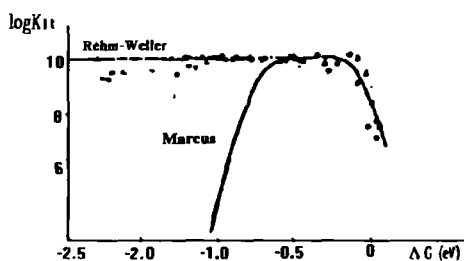


图4 Marcus 和 Rehm-Weller 电子转移反应理论曲线

由于他们所研究的是分子间的电子转移反应，它包括扩散及电子转移两步，曲线的平台部分相应于反应速度达到扩散控制速度，所测到的不再是电子转移速度而是扩散速度，因此观测不到反转区的存在。直到1984年，Miller 与 Closs^[6]在研究一系列电子给体与受体用刚性间苜基团（距离固定在10 Å）连接的化合物分子内电子转移反应，才避开了扩散的掩盖作用，首次证实了 Marcus 电子转移反转区的存在(图5)。几乎与 Miller 和 Closs 报道 Marcus 电子转移反转区同时，1984年 Wasielewski 等^[7]在研究一系列固定距离的卟啉-醌化合物光诱导分子内电荷转移反应时，也证实了 Marcus 反转区的存在，从而使 Marcus 的理论问题真正得到了实验证实。

从上面简单的讨论中可以看出，由 Marcus 提出的这一理论的发展与证实，经过了许多科学工作者的长期努力，方得以完成的。当然，还应当看到，要使这一理论达到充分完备还需要科学工作者的长期不懈的努力。瑞典皇家科学院授予电子转移理论的奠基者 R·A·Marcus 教

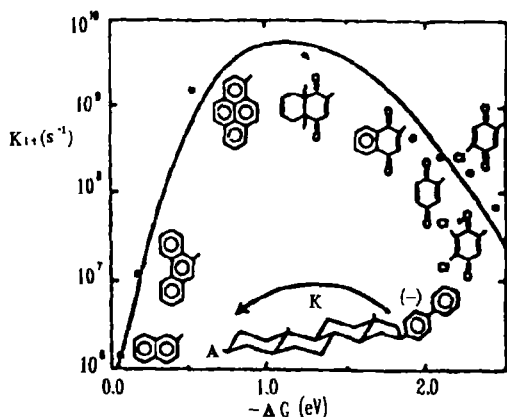


图5 在2-甲基四氢咪唑中 (296K) 分子内电子转移速度常数 k_{it} 与 ΔG 的关系

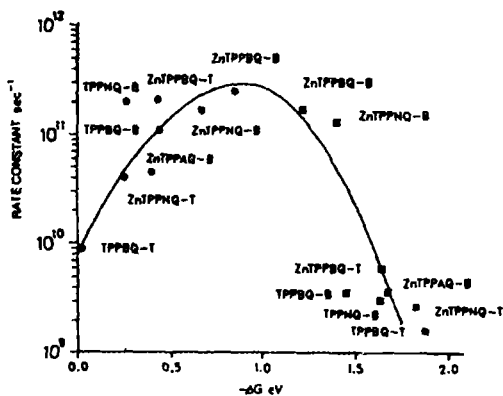


图6 电子转移反应速度常数与 ΔG 的关系
T: 在甲苯中; B: 在丁腈中

授以1992年诺贝尔化学奖是十分有意义的, 这不仅表彰了这位杰出学者的重要贡献, 而且定将推进电子转移理论的进一步发展, 在促使人们进一步地去研究和认识这一重要的化学问题上起到积极的作用。

参 考 文 献

- [1] R·A·Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 966(1956).
- [2] R·A·Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, 679(1965).
- [3] R·A·Marcus, *J. Phys. Chem.*, 90, 3453(1986).
- [4] H·Rar, R·Frank and G·Greiner, *J. Phys. Chem.*, 90, 2476(1986).
- [5] D·Rehm and A·Weller, *Isr. J. Chem.*, 8, 259(1970).
- [6] J·R·Miller, L·T·Calcaterra and G·L·Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3047(1984).
- [7] M·R·Wasielewski and M·P·Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5043(1984).

1992 NOBEL PRIZE WINNER — PROFESSOR R·A·MARCUS AND THE THEORY OF ELECTRON TRANSFER PROCESS

Baowen Zhang Chenhe Tung Shikang Wu
(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

In this paper, the theory of electron transfer process proposed by prof. R·A·Marcus—1992 Nobel prize winner, is introduced briefly. Some fundamental aspects and the importance of this theory are emphasized.