激发态化学物种电极反应的特点

张天蓝　侯益民　李　群　金斗满

（河南化学研究所，郑州 450003）

关键词　激发态电化学、电极过程可逆性、阴极还原、过渡金属配合物

激发态氧化还原电位 $^*E$ 是考察激发态物种参予的电子传递过程所需的重要参数. 虽已有人尝试用电化学法测 $^*E$[1,2]，但迄今未见成功的实测数据报道. 与相应的基态物种相比，激发态物种的电极反应确有其独特之处.

一、电子激发态化学物种电极反应的不可逆性

在非半导体电极上，化学物种总是失去其 HOMO 中的电子，或总是把从阴极得到的电子置入其最低可占轨道（基态的 LUMO，电子激发态的跃迁电子受激前所处的轨道）. 即是说，电子激发态不能直接由基态仅通过电极反应生成（式 1）；而只要动力学允许，相反过程（式 2）却可发生. 因此，电子激发态物种氧化或还原为基态物种的电极反应都是热力学不可逆的.

$$S + ne \longrightarrow {}^*S^{n-} \text{ 或 } S \longrightarrow {}^*S^{n+} + ne, \tag{1}$$

$$^*S^{n-} \longrightarrow S + ne \text{ 或 } {}^*S^{n+} + ne \longrightarrow S. \tag{2}$$

尽管式（1）所示过程在处于特定条件下的半导体电极表面可能发生[3]，但因氧化和还原分别发生在电极的价带和导带，故前述论断仍成立.

二、过渡金属配合物的 d-d 激发态在阴极被还原为激发态的可能性

过渡金属离子的 d 轨道在 O_h 场或 T_d 场中都分裂为两组[4]：反键的 e_g^* 和非键的 t_{2g}（O_h 场）或较强反键的 t_2^* 和弱反键的 e^*（T_d 场）. 为方便计，以下讨论将只考虑这两组轨道，而略去其余分子轨道. 设有外层电子构型为 d^n（n 为正整数，$1 \leqslant n \leqslant 9$）的过渡金属配合物. 若其 d-d 激发态的单电子还原产物具有与 d^{n+1} 的 d-d 激发态相同的电子组态，则表明阴极还原过程可能直接产生 d-d 激发态物种（式 3）：

$$^*S^{n+} + e \longrightarrow {}^*S^{(n-1)+}. \tag{3}$$

对于 d^2 或 d^1 型八面体配合物，d-d 跃迁分别在 t_{2g} 留下了 2 个或 3 个空轨道（表 1）. 根据能量最低原理，该激发态在阴极单电子还原时应有 1 个电子进入空 t_{2g}. 此刻，因 t_{2g} 仍有至少 1 个空 t_{2g}，同时 e_g^* 有 1 个电子，故该物种应为激发态. d^1 和强场 d^2 型过渡金属配合物的双电子还原过程当也可产生激发态物种.

d 电子数为 4 时，Jahn-Teller 效应[4]使弱 O_h 场中的 e_g^* 和强 O_h 场中的 t_{2g} 简并消除（图 1 中 1 和 2），以期得到更多的附加稳定化能. 在强场中，未对电子与成对电子何者较易被激发，须由电子成对能 P 与畸变所致的二次分裂能 Δ_2' 的相对大小确定. 当 $P > \Delta_2'$ 时，成对电子之一将被激发至 e_g^*（图 1 中 3a）. 若该激发态寿命足够长，则其畸变为图 1 中 3b. 由于 t_{2g} 的非键特性使得通常 $\Delta_2' \ll \Delta \sim P$，因此图 1 中 4 所示情形出现的可能性很小. 比较图 1 中 1 和 3 知，d^4 型强 O_h 场配合物的 d-d 激发态与弱 O_h 场配合物的基态具有相似的

1991-06-18 收稿，1992-03-02 收修改稿

表 1 八面体过渡金属配合物的 d 电子组态

n	场强[a)]	基态	激发态	产物	注
1		$(t_{2g})^1(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^0(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^1(e_g^*)^1$	激发态
2		$(t_{2g})^2(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^1(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^2(e_g^*)^1$	激发态
3	弱	$(t_{2g})^3(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^2(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^3(e_g^*)^1$	基态
	强	$(t_{2g})^3(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^2(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^3(e_g^*)^1$	激发态
4[b)]	弱	$(t_{2g})^3(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^2(e_g^*)^2$	$(t_{2g})^3(e_g^*)^2$	基态
	强	$(t_{2g})^4(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^3(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^4(e_g^*)^1$	激发态
5	弱	$(t_{2g})^3(e_g^*)^2$	$(t_{2g})^2(e_g^*)^3$	$(t_{2g})^3(e_g^*)^3$	激发态
	强	$(t_{2g})^5(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^4(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^5(e_g^*)^1$	激发态
6	弱	$(t_{2g})^6(e_g^*)^2$	$(t_{2g})^5(e_g^*)^3$	$(t_{2g})^6(e_g^*)^3$	激发态
	强	$(t_{2g})^6(e_g^*)^0$	$(t_{2g})^5(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^6(e_g^*)^1$	基态
7	弱	$(t_{2g})^5(e_g^*)^2$	$(t_{2g})^4(e_g^*)^3$	$(t_{2g})^5(e_g^*)^3$	激发态
	强	$(t_{2g})^6(e_g^*)^1$	$(t_{2g})^5(e_g^*)^2$	$(t_{2g})^6(e_g^*)^2$	基态
8		$(t_{2g})^6(e_g^*)^2$	$(t_{2g})^5(e_g^*)^3$	$(t_{2g})^6(e_g^*)^3$	基态
9		$(t_{2g})^6(e_g^*)^3$	$(t_{2g})^5(e_g^*)^4$	$(t_{2g})^6(e_g^*)^4$	基态

a) 未注明时表示在强或弱场中情形相同， b) Jahn-Teller 效应的影响见正文

电子组态(二者 d 轨道分裂能和高能电子的自旋不同)。这表明 d^3 型配合物激发态的单电子

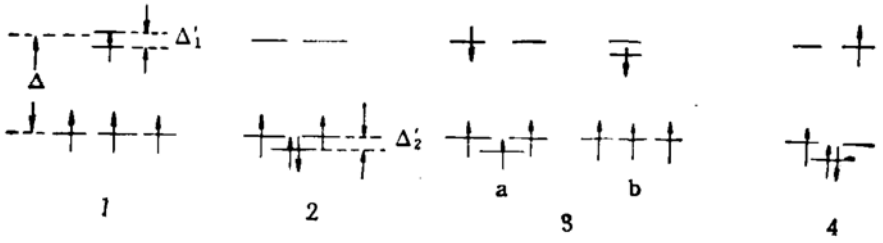


图 1 Jahn-Teller 效应对 d^4 型过渡金属八面体配合物的基态及 d-d 激发态的 d 轨道的影响
1——弱场、基态，2——强场、基态，3——强场、激发态，$P>\Delta_2'$，4——强场、激发态，$P<\Delta_2'$

还原产物和d^2型配合物激发态的双电子还原产物既可能是激发态(强场)，也可能是基态（弱场)。此后将只讨论在忽略 Jahn-Teller 效应条件下的单电子阴极过程。

其余八面体配合物的基态、激发态及其单电子还原产物的 d 电子组态也列入表 1。四面体配合物的 d 电子组态示于表 2。

设 d 电子数为 n，在配位场中分裂后的高、低能 d 轨道分别为 d_h、d_l，其数目分别为 N_h、N_l。表 1 和 2 所示现象呈如下规律性(表 3)：(1) 若 $n < 2N_l$(强场，d_l全满)，或 $n < N_l$(弱场，d_l半满)和 $5 \leqslant n < N_l + 5$(弱场，d_l 全满)，则配合物 d-d 激发态的阴极单电子还原产物可能为激发态；(2) 无论 O_h 场还是 T_d 场，无论强场还是弱场，配合物 d-d 激发态的阴极单电子还原产物必为基态的情形数为 $2N_h$，可能为激发态的情形数为 $2N_l - 1$。值得一提的是，某些环多烯及广义芳烃也表现出与强场配合物类似的规律性。

综上所述，基态化学物种的电极反应通常不直接产生电子激发态物种，这使得激发态物种

表2　四面体过渡金属配合物的 d 电子组态

n	场强[a)]	基态	激发态	产物	注
1		$(e^*)^1(t_2^*)^0$	$(e^*)^0(t_2^*)^1$	$(e^*)^1(t_2^*)^1$	激发态
2	弱	$(e^*)^2(t_2^*)^0$	$(e^*)^1(t_2^*)^1$	$(e^*)^2(t_2^*)^1$	基态
	强	$(e^*)^3(t_2^*)^0$	$(e^*)^1(t_2^*)^1$	$(e^*)^2(t_2^*)^1$	激发态
3[b)]	弱	$(e^*)^2(t_2^*)^1$	$(e^*)^1(t_2^*)^2$	$(e^*)^2(t_2^*)^2$	基态
	强	$(e^*)^3(t_2^*)^0$	$(e^*)^2(t_2^*)^1$	$(e^*)^3(t_2^*)^1$	激发态
4	弱	$(e^*)^2(t_2^*)^2$	$(e^*)^1(t_2^*)^3$	$(e^*)^2(t_2^*)^3$	基态
	强	$(e^*)^4(t_2^*)^0$	$(e^*)^3(t_2^*)^1$	$(e^*)^4(t_2^*)^1$	基态
5	弱	$(e^*)^2(t_2^*)^3$	$(e^*)^1(t_2^*)^4$	$(e^*)^2(t_2^*)^4$	激发态
	强	$(e^*)^4(t_2^*)^1$	$(e^*)^3(t_2^*)^2$	$(e^*)^4(t_2^*)^2$	基态
6	弱	$(e^*)^3(t_2^*)^3$	$(e^*)^2(t_2^*)^4$	$(e^*)^3(t_2^*)^4$	激发态
	强	$(e^*)^4(t_2^*)^2$	$(e^*)^3(t_2^*)^3$	$(e^*)^4(t_2^*)^3$	基态
7		$(e^*)^4(t_2^*)^3$	$(e^*)^3(t_2^*)^4$	$(e^{*\ 4/}t_2^*)^4$	基态
8		$(e^*)^4(t_2^*)^4$	$(e^*)^3(t_2^*)^5$	$(e^*)^4(t_2^*)^5$	基态
9		$(e^*)^4(t_2^*)^5$	$(e^*)^3(t_2^*)^6$	$(e^*)^4(t_2^*)^6$	基态

a) 未注明时表示在强或弱场中情形相同，b) 忽略 Jahn-Teller 效应的影响

表3　阴极单电子还原直接产生过渡金属配合物的 d-d 激发态的可能性与 d 电子数的关系

	弱场				强场	
d 电子数	$n<N_l$	$N_l\leqslant n<5$	$5\leqslant n<N_l+5$	$N_l+5\leqslant n\leqslant 9$	$n<2N_l$	$2N_l\leqslant n\leqslant 9$
填充轨道	d_l	d_h	d_l	d_h	d_l	d_h
八面体场	d^{1-2}	d^{3-4}	d^{5-7}	d^{8-9}	d^{1-5}	d^{6-9}
四面体场	d^1	d^{2-4}	d^{5-6}	d^{7-9}	d^{1-3}	d^{4-9}
产物状态	激	基	激	基	激	基
状态数	N_l-1	N_h	N_l	N_h	$2N_l-1$	$2N_h$

生成基态物种(氧化或还原)的电极反应都是不可逆的;某些过渡金属配合物的 d-d 激发态的阴极单电子还原产物可能是激发态物种，该现象出现的可能性与中心离子的 d 电子数及配位体的场强有关;因相应的阳极过程不能发生，故由 d-d 激发态还原得到激发态产物的电极反应也是不可逆的。

参　考　文　献

[1] Maricle, D. L., Maurer, A. H., *Chem. Phys. Lett.*, **2**(1968), 8:602—604.

[2] Clark, W. D. K., Sutin, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1977), 14:4676—4682.

[3] Gerischer, Von H., *Ber. Bunsengers. Phys. Chem.*, **77**(1973), 10/11: 771—782.

[4] Murrell, J.N., Kettle, S.F.A., Tedder, J. N. (文振翼、姚惟馨等译),原子价理论,第二版,科学出版社,1978,第十三章.