

ROZDZIAŁ 14. SUPLEMENT 2

SPEKTROSKOPOWE PARAMETRY PRZENIESIENIA ELEKTRONU

Opracowano teoretycznie szereg uproszczonych modeli, które pozwalają ustalić doświadczalnie parametry termicznego i optycznego przeniesienia elektronu. Warto o tym wiedzieć.

Przypuśćmy, że zidentyfikowaliśmy pasmo optyczne, które przenosi elektron od sytuacji takiej jak w reagentach do sytuacji takiej jak w produktach. Okazuje się, że liczba falowa (wszystkie wielkości wyrażone w cm^{-1} ; $1 \text{ cm}^{-1} = 1,23977 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$) odpowiadająca maksimum pasma, $\bar{\nu}_{\text{max}}$, to:

$$\bar{\nu}_{\text{max}} = \lambda + \Delta G^0, \quad (1)$$

Z widma znajdziemy też z łatwością szerokość pasma w połowie jego wysokości, jest to tzw. szerokość połówkowa pasma $\Delta\bar{\nu}$. Otóż, ta szerokość połówkowa (wyrażona w cm^{-1}) jest związana bezpośrednio z energią reorganizacji:

$$\lambda = \frac{(\Delta\bar{\nu})^2}{16kT \ln 2}, \quad (2)$$

Po podstawieniu równ. (1) do wzoru na barierę termiczną dostajemy

$$\Delta G^* = \frac{(\bar{\nu}_{\text{max}})^2}{4(\bar{\nu}_{\text{max}} - \Delta G^0)}. \quad (3)$$

A więc na podstawie znanej szerokości połówkowej pasma $\Delta\bar{\nu}$ i $\bar{\nu}_{\text{max}}$ z równ. (1) i (2) znajdujemy ΔG^0 , a potem z równ. (3) barierę reakcji ΔG^* .

Istnieje również przybliżony wzór na V_{SP} :

$$V_{\text{SP}} = 2,06 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{max}} \bar{\nu}_{\text{max}} \Delta\bar{\nu}}}{R}, \quad (4)$$

w którym ε_{max} oznacza molowy współczynnik absorpcji (w $\text{cm}^{-1}/\text{mol}$), a R jest odległością przeniesienia elektronu między donorem i akceptorem¹.

¹D. H. Oh, M. Sano, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 6880.