

有机共轭体系电子转移反应的溶剂重组能

闵玮; 孙琳

北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871

摘要:

应用Marcus双球模型计算溶剂重组能 λ_s 时,在AM1法优化给受体几何构型基础上,提出了共轭体系电子云分布的扁球模型,并用统计的方法求出了 r_D/A .同时依照Miller等的处理办法,结合其他理论及实验证据将电子转移交叉反应中联苯分子的扭转能计入溶剂重组能 λ_s 中,从而用实验速率常数拟合出含扭转能的 λ_s 值.此实验拟合值与扁球法得到的 λ_s 计算值吻合得很好.通过比较理论值与实验值,发现了给受体间距的大小、受体分子的变化、溶剂的不同对 λ_s 计算值相对 λ_s 实验值的偏差的影响,直接证实了电子给受体的耦合作用,溶剂分子参与的超交换电子转移及溶质溶剂分子表面相互作用等量子因素造成的实际反应体系对溶剂经典连续介质模型的偏离.

关键词: 溶剂重组能 电子给受体半径 共轭分子 Marcus理论 电子转移

收稿日期 2001-03-21 修回日期 2001-07-02 网络版发布日期 2001-10-15

通讯作者: 闵玮 Email: minjinweizi@chinaren.com

本刊中的类似文章

1. 马建毅; 李娟琴; 何荣幸; 傅克祥; 李象远. 电子转移溶剂重组能计算的自洽反应场新方法[J]. 物理化学学报, 2005, 21(08): 829-833
2. 涂喆研; 李象远; 傅克祥; 何福城. 溶剂-导体界面电子转移溶剂重组能的球-界面模型[J]. 物理化学学报, 2009, 25(01): 1-5

Copyright © 物理化学学报

扩展功能

本文信息

PDF(1747KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 溶剂重组能

▶ 电子给受体半径

▶ 共轭分子

▶ Marcus理论

▶ 电子转移

本文作者相关文章

▶ 闵玮

▶ 孙琳