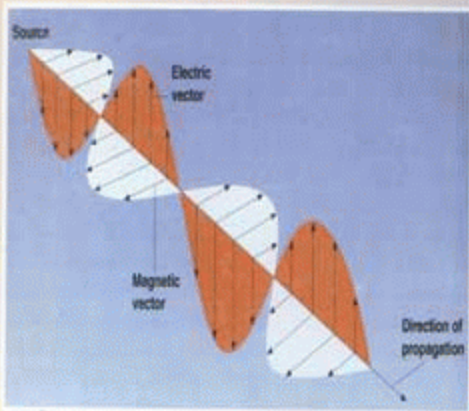


# أساسيات الكيمياء الضوئية

د. عبد العليم سليمان



دار الفجر للنشر والتوزيع

## الباب الأول

### مدى أهمية الكيمياء الضوئية

الكيمياء الضوئية تعتبر إحدى الطرق للتفاعلات الكيميائية، والتي تعتمد فى إنشائها على الجزيئات المثارة إلكترونياً. وهذه الجزيئات المثارة قد تنتج بواسطة امتصاصها لأشعة مناسبة فى طيف الأشعة فوق البنفسجية القريبة والمنطقة المرئية. وتعتبر الكيمياء الضوئية هى البنية الأساسية لهذا العالم الذى يعيش فيه، فالشمس مركز لهذا الفضاء، فالأصل فى الحياة نفسها الكيمياء الضوئية هى الأم لهذه الحياة. والأصل للأشعة فى ظروف هذا الكون الشمس هى المصدر الوحيد للطاقة. فمثلاً غاز الميثان والأمونيا وثانى أكسيد الكربون كأبسط الغازات تتفاعل ضوئياً لتحضير متراكبات عضوية مثل البروتينات وأيضاً الأحماض النيوكليكية وخلال تلك الأعوام، أصبحت الطبيعة ملازمة ميكانيكية للنتبع من تلك الطاقة الضوئية الشمسية لكل ظواهر البيولوجيا الضوئية.

أشياء أخرى وثيقة الصلة بالكيمياء الضوئية أيضاً تقع فى تطبيقاته المختلفة فى العلوم والتكنولوجيا. تخليقات الكيمياء العضوية الضوئية ما هى إلا طرق للصناعة لعديد من الكيماويات حيث تلك التفاعلات لتلك التحضيرات لا تحدث بواسطة التفاعلات الكيميائية فى الظلام علاوة على ذلك كتابة عالية واختباريه لتلك الطرق يمكن أن تضيف أفضلية. بعض من تلك الأمثلة صناعياً قابلة للتطبيق لتحضيرها ضوئياً قد يمكن نكرها هنا:

- 1- تحضير فيتامين  $D_2$  من إرجو سترول المعزول من عدة خمائر.
- 2- تحضير كوبون السام (Cowbone)- الذى يتخذ كعامل مضاد حيوى للفيروسات.
- 3- التحضير الصناعى لأحادى الجزئ للنايلون -6.
- 4- التحضيرات الصناعية للمنظفات، المبيدات الحشرية، المركبات الحلقية الهالوجينية.
- 5- تحضير مضادات الأكسدة بواسطة السلفنة الضوئية.

الضوء أيضاً يعتبر بادئ لعملية البلمرة الضوئية وقد يمكن استخدامها فى التصوير الضوئى الطباعة بالأوفست، الدوائر الطبعة الصناعية للصناعة الإلكترونية. التأثير المؤذى لضوء الشمس على لون القطن كتجربة يومية، والمعاناة الأسوأ لستارة الشباك. فالضوء الممتص كل يوم بواسطة القماش تبدأ بالأكسدة والتفاعل المستمر فى سليلوز القماش، مما يؤدى إلى سهولة الكسر فى المركبات العضوية، وكذلك أيضاً فعل عدم البلمرة الملاحظة فى مادة البلاستيك، ومما تقدم فكان الشغل الشاغل للباحثين والمعامل البحثية فى التوصل إلى ألوان لها صفة الثبات إلى حد ما عند إضافة مادة أخرى

إلى الصبغة أو البلاستيك مما يجعلها تأخذ طاقة إثارة أعلى وتحول هذا إلى عدم التحطيم أو تغييرها مثل هذه الطرق المستخدمة قد تعرف بالمثبتات الضوئية. مثل ذلك المركبات أورثور هيدروكسى بنزوفينول.

الظاهرة الفيزيائية الضوئية للفورسنس والفسفورسنس لها تطبيقات مختلفة فى أنابيب الضوء الفلورسنسية، أشعة أكس (X-ray) وشاشة المرئيات والمزولة الضوئية للساعات البراقة، ألوان الدهان فى الإعلانات عن السلع (لوحة إعلان) حيث تؤدي مثل هذه الإعلانات إلى تجميل العينة ورفع القيمة، للتبنيه عن الإشارات المعينة فى الطريق أو استخدامها لبعض الإشارات الجوية لكشف الطقطة فى أشغال المعادن، الإحساس لسير النيل خلال الأودية والكهوف، أو الكواشف المستخدمة فى التحليلات الدقيقة.

بعض من الكيماويات يتغير لونها، لهذا فلها صفة الامتصاص عند تعرضها لأشعة مناسبة، والعكس عن إزالة المنبع الإشعاعى مثل تلك الظاهرة تعرف بالمواد أحادية الضوء. هذا النوع مثلا مركب إسبيروبيران (spiroyrans). وهذا كثيرا ما يستخدم فى الزجاجات الشمسية الوحيدة الضوء الواضحة، وقد وجد لها تطبيقات فى تخزين المعلومات لأفلام التسجيل والمحو أو الإزالة الذاتية فى كومبيوتر اللمس أيضا، كما أن التجارب الكلية على مثل لأحادية الضوء المستخدمة (للأشعة فوق البنفسجية) لكتابة المعلومات والضوء الخضر للقراءة، والضوء الأزرق للإزالة، كما أن تلك المواد العضوية لسوء الحظ عادة تفنقر الثباتية لعدد كبير للانعكاسات الضوئية أو مؤثرات أخرى خارجية. وهناك تطبيقات أخرى ذات أهمية عالية فى دنيا الضوئيات وهى أشعة تكنولوجيا الليزر، التى أصبحت تأخذ مجالات عديدة فى الطب والصناعة لجميع التخصصات.

فمنذ اكتشاف هذا الضوء فى عام 1960 وله مجال تطبيقي واسع ومن المعلوم أن أشعة الليزر عبارة عن منبع له كثافة شديدة وحيدة الضوء مترابط monochromatic، كما أن له مجال قوى لدراسة ظواهر متنوعة ما بين زلازل الأجرام إلى العمليات الحسابية الدقيقة التى تصل فى بعض الأحيان  $10^{-13}$  للتلاشى التدريجي للإشعاع المنعدم للطاقة المثارة فى الجزيئات وشدة الضوء وكثافته الإشعاعية الملاصقة المزدوجة التركيز للنقطة المتناهية فى الصفر قد تستخدم للجراحات الدقيقة، أيضا قطع المعادن، عمل ثقب فى الماس، وكثير من تلك الاستخدامات والتطبيقات اليومية. وأيضا تعتبر مهمة فى التكنولوجيا والعلوم.

## قواتين الكيمياء الضوئية:

تغيرات الكيمياء الضوئية مثل التلاشي الضوئي للون المراد، التمثيل الضوئي للنبات تغير لون الفضة بفعل الأكسيد ( الأسود ) أو كلوريد المعدن ذاته إلى آخره قد لوحظ ودرس بطريقة كيفية. والتقارب المقدر للكيمياء الضوئية قد بدأت بواسطة جروتثاس ودرابر Grotthus & Draper فى مستهل القرن التاسع عشر، حيث تم تحقيق أن كل شدة الضوء ليست مؤثرة فى مواكبة حول التغير الكيميائى، والقانون الأول للكيمياء الضوئية الذى يعرف الآن بقانون جروتثاس والذى " يتضمن الضوء الممتص بواسطة النظام الذى يؤدى إلى تغير كيميائى " أو الضوء الممتص بواسطة النظام يمكن أن يؤثر فى إيجاد تفاعل كيميائى ضوئى " وكمثال الأستالدهيد يمكن أن يشع بواسطة ضوء عند 366 nm ولا يوجد تفاعل عند تلك النقطة، حيث أن الأستالدهيد لا يمتص إشعاع إلا عند طول موجى 340 nm.

وينص معدل الامتصاص على أن الجزء الممتص للإشعاع بواسطة وسط شفاف لا يعتمد على شدة أو كثافة قوة الإشعاع كما أن كل مستوى سطح متعاقب للوسط يمتص كمية إشعاع متساوية " وهو ما يسمى بقانون لامبرت-بير، وأيضا ينص على أن كمية الإشعاع الممتصة تتناسب لعدد الجزيئات الممتصة للإشعاع.

٢- تركيز الامتصاص وبالتالي يمكن دمج القانونين السابقين كما يلى:

$$d I/I = \alpha_v C d \ell \quad (1)$$

حيث  $(\alpha_v)$  ثابت التناسب واما الكميات  $c d \ell$  مقياس لكمية المادة لكل وحدة مساحة السطح  $d \ell$  كثافة السطح لذلك:

$$C = \frac{\text{mole}}{\text{volume}} = \frac{\text{mole}}{\text{area} \times \text{thickness}}$$

$$C d \ell = \frac{\text{mole}}{\text{area}}$$

وبتكامل المعادلة (١) متخذاً الظروف المحيطة سوف نحصل على  $I = I_0$  فعندما  $I = 0$  وعند  $I = I_0$  نجد أن:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_v C \ell \quad (2)$$

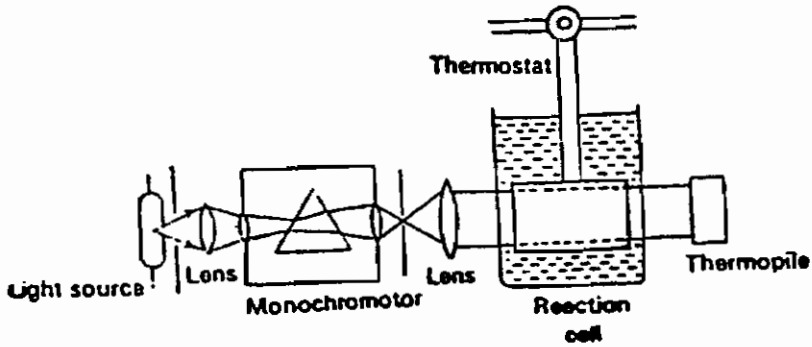
$\alpha_v$  معامل الامتصاص - دالة التردد - طول موجة الإشعاع والتغيير النهائى هو:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon_v C \ell \quad (3)$$

حيث  $\epsilon_v = \alpha_v / 2.305$  . وهو ما يعرف بمعامل الإطفاء المولارى وهو دالة أيضا للتردد كما ذكر سابقا.

٢- التركيز مول/ لتر -I سمك الخلية سم والوحدات القياسية العالمية للقيم  $C, I, \epsilon_v$  هي  $m^2 \text{ mol}^{-1} \text{ nm, mol dm}^3$  على الترتيب ، وأما  $(I, I_0)$  شدة الضوء الساقط على الخلية وكمية الضوء النافذ من الخلية على التوالي كما فى الشكل (١) ، وكمية المقدار  $\log I_0/I$  تعرف عموما بشدة الضوء (OD) أو كثافته أو الممتص (A) ويرسم العلاقة  $\epsilon_v$  معامل طول الموجة أو العدد الموجى تعطى مستويات الامتصاص العائلية، إذا:

$$I = I_0 e^{-\epsilon_v C l} \quad (4)$$



شكل (١) التوزيع الضوئى لتفاعل الكيمياء الضوئية بواسطة مجمع حاجز الإشعاع ذات مساحة مقطع عرضى A. LS- يتبع ضوء L- عدسة F- مرشح S- حجاب واق لخط البصر، C- خلية التفاعل -I طول خط الضوء  $I_0$ - شدة الضوء الساقط -I الضوء النافذ.

وكمية الضوء الممتص  $I_a$  بواسطة النظام هي:

$$\begin{aligned} I_a &= I_0 - I = I_0 - I_0 e^{-\epsilon_v C l} \\ &= I_0 (1 - e^{-\epsilon_v C l}) \end{aligned} \quad (5)$$

بالنسبة لأكثر من مركب، فإن شدة الضوء هي  $\sum \epsilon_{v_i} C_i l$  لكل خلية مستقلة حيث المقدار  $\epsilon_{v_i}$ - الامتصاص المولارى عند تردد  $\nu_i$  لكل مركب له تركيز  $C_i$  وبفرض طول المسار (للخلية) مساويا للوحدة إذا قياس شدة الضوء يعتبر مساويا لكل الخلايا المترابطة: شدة الضوء =  $(\text{شدة الضوء})_1 + (\text{شدة الضوء})_2 + (\text{شدة الضوء})_3 + \dots$

والقانون الثانى فى الكيمياء الضوئية أول من تعرض له (استارك) 1908 وأخيراً اينشتاين (Stark - Einstein 1908-1912) الذى ينص على " امتصاص وحدة كم واحدة لكل جزئ ماص سيؤدى لاختفاء مادة تفاعل". وقد تم إجراء تجارب بواسطة واربورج وبود نشتاين (1912-1925) - حيث وضحا ما قد سبق من فهم الفوتون الممتص والتغير الكيمائى الملحوظ حيث أن الجزيئات الماصة للفوتونات ستصبح فيزيائياً مثارة، كما انها تميز عن النشاط الكيمائى، فربما الجزيئات المثارة تفقد طاقتها بطرق غير كيميائية أو ربما تحدث إطلاق التفاعلات الناتج كيميائى كبير. كما يمكن التعبير عن الكفاءة للتفاعلات الكيميائية، كمية كفاءة الكم ( $\phi$ ) سنعين بواسطة العلاقة الآتية:

$$(7) \phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلات المختفية أو المواد الناتجة لكل وحدة زمن}}{\text{عدد الكم الممتص لكل وحدة زمن}}$$

وعملية تصدر الكم أو كفاءة الكم قد أدخلت بواسطة اينشتاين لأن عملية التردد للفوتونات وناتج الكم الملحوظ يتغير من مليون لأقل جزئية صغيرة جدا للوحدة. فعندما شدة ضوء لمنبع عال الكثافة مثل اللهب الوميضية أو الليزر المستخدمة (كثائية الفوتونية) ستحدث تأثير كيميائى التى تحسن قانون اينشتاين التطبيقى. الجزيئات فى بعض الأحيان تمتص فوتونين معا فى وقت واحد عند شدة كثافة عالية. التأثير الفوتونى المشترك الإضافى الذى له الطول الموجى الأطول الممتص فى مرحلة شبه مستقرة (metastable) سيعطى (شقوق حرة أو حالات ثلاثية) لأيونات هذا بالنسبة لفعل أول فوتون. وخصوصية نواتج الفوتون وناتج الكم هنا تعتمد على شدة الضوء. وتصور ناتج الكم يمكن أن يمتد لأى عمل إما فيزيائى أو كيميائى يتبعه امتصاص ضوء. وناتج الكم هو:

$$(8) \phi = \frac{\text{عدد الجزيئات الواقعة تحت العمليات لتحدث تفاعلات}}{\text{عدد الكميات الممتصة (الفوتونات)}} = \frac{\text{معدل العمليات}}{\text{معدل الامتصاص}}$$

### التحليل الطيفى والكيمياء الضوئية:

مبدئياً فيما مضى العمليات الضوئية ما هى إلا عبارة عن امتصاص فوتونات بواسطة الجزيئات مما يؤدى لخلق جزيئات مثارة، وعليه توجد علاقة بين التحليل الضوئى والكيمياء الضوئية. وميكانيكا الكم قد يكون لها دور حيوى فى وصف حالات الطاقة للجزيئات.

ومن المعلوم أن أى تفاعل كيميائى حيث تكون الطاقة المطلوبة فى اتجاهين أحدهما طاقة تنشيط  $E_a$ ، ثانيها إنتالپى أو حرارة تفاعل  $\Delta H$  وعملية احتياج طاقة التنشيط الناشئة تتوقف على التجارب، وشحنة السحابة الإلكترونية للمواد المتفاعلة المرافقة التى يمكن أن تؤدى إلى عملية التنافر. كما أن المواد المتفاعلة يجب أن تمتلك كمية من الطاقة كافية (طاقة الالتقاء الكافى) للتغلب على هذا التنافر وهو ما نعبر عنه بحاجز الطاقة أو بالطاقة الانتقالية لتعطى ناتج التفاعل أو ما يسمى (بثمرة التفاعل)، كما أن الحرارة أو الإنثالپى ما هى إلا محصلة التغير فى الحرارة المصاحبة لعمليات كسر الرباط للمواد المتفاعلة أو تزواج للمواد الناتجة (الروابط لنواتج التفاعل). ففى التفاعلات الحرارية أو التفاعلات التى تجرى فى الظلام، فطاقة التنشيط قد تعوض كطاقة حرارية، وفى التفاعلات الكيميائية فالطاقة الإنتقالية قد تؤدى إلى إثارة إلكترونية وأحد النواتج ربما يوجد فى الحالة المثارة.

كما أن طاقة تفكك الرباط لكل مول لمعظم الجزيئات تقع بين 150 ك جول و 600 ك جول والواقع بين 800 نانو ميتر، 200 نانوميتر على الترتيب، الذى يقع فى المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية القريبة للطيف الإلكترومغناطيسى كمغير المنطقة للطاقة المطلوبة للإنتقال الإلكتروني لمعظم الذرات والجزيئات. فمثلا الإنتراسين له حزمة ضوء امتصاص عند طول موجى قيمته العظمى 365 نانو ميتر. هذا يعنى أن الفوتون عند هذا الطول الموجى الممتص بواسطة تلك الجزيئات لأخذه من حالة المنطقة الأقل الأرضية إلى الحالة المثارة أى من  $E_1$ - أرضية إلى  $E_2$ - مثارة ومن علاقة بوهر لمكافى الطاقة للفوتون لهذا الطول الموجى يمكن حساب الفرق بين الطاقتين كما يلى:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

وهنا  $h$ - ثابت بلانك ،  $C$ - سرعة الضوء  $\lambda$ - الطول الموجى  $\nu$ - التردد للإشعاع الممتص. وعندما نعبر عن العدد الموجى بمقلوب السم ( $\text{cm}^{-1}$ ) أو الطول الموجى

بالنانوميتر (nm)، أو بالاستبدال بالنسبة لقيم  $h$ ،  $C$  سرعة الضوء نحصل على:

$$E = h\nu = hC\bar{\nu} \quad \& \quad \nu = C\bar{\nu} \quad (10)$$

$$= \frac{hc}{\lambda} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (10)$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}}{313 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$= 5.44 \times 10^{-12} \text{ erg photon}^{-1}$$

$$= \frac{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^{-4}}{6.346 \times 10^{-19}}$$

$$= \frac{5.23 \times 10^{+19} \times 6.345 \times 10^{-19}}{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^4} = 0.17$$

وهذا يعنى أن  $\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفككة}}{\text{عدد الكم الممتص}}$

#### الوحدات والأبعاد:

طبقا للمعاهد الحديثة، للكميات المناسبة والمعبر عنها للوحدات فى الأنظمة القياسية. واستبدال نظام السم جرام/ ثانية فى (cgs). فى هذا النظام وحدة الطول (m) والكيلو جرام kg والزمن (s) وكل الوحدات الأخرى قد تشتق من الوحدات الأساسية، كما أن الطاقة الحرارية بالسعر الحرارى قد يستبدل بالكيلو جول أو بارج وثابت بلانك فيه ثابتة وقيمته  $6.62 \times 10^{-34}$  جول ثابتة. وسرعة الضوء  $3 \times 10^8$  طول الموجة للإشعاع ( $\lambda$ ) يعبر عنها بالنانوميتر  $10^{-8}$  متر.

ولهذا فالوحدات القياسية العالمية.

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ JS} \times 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{365 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.44 \times 10^{-19} \text{ photon}^{-1}$$

هذه الكمية من الطاقة الموجودة فى الفوتون ذو الطول الموجى 365 نانوميتر، وبالتالي فإن عدد أفوجادرو يعرف فى هذه الحالة بالقيمة الذاتية (إنشتاين) وكمية الطاقة

$$\text{الممتصة لنقل واحد مول من الأنتراسين إلى أول حالة إلكترونية مثارة هي:}$$

$$= 5.44 \times 10^{-19} \times \text{phot}^{-1} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ phot. mol}^{-1}$$

$$= 3.27 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} = 327 \times \text{kJ mol}^{-1}$$

هذه الكمية من الطاقة قد تحتوى لواحد مول من المادة أو واحد لإينشتاين فوتون لطول موجى 365 نانوميتر، وقد يعبر عنها بالمقدار نانومتر للطول الموجى ويمكن حسابها من التعبير:

$$\frac{1.196 \times 10^8}{\lambda} \text{ KJ einstein}^{-1} \quad (12)$$



ومعدل الامتصاص قد يعبر بالإنتئين لكل وحدة مساحة لكل ثانية:

$$I_a = \frac{1.196 \times 10^2}{\lambda} \text{ einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (13)$$

وغالبا طاقة الإشعاع قد يعبر عنها بالكيلو سعر حرارى لكل مول (ك سعر/مول) وعموما (١ سعر حرارى = 4.18 جول) وثابت التناسب (hC) يتضمن فى هذا المكان، كذلك وحدات الإلكترون فولت قد يستخدم كطاقة لوحد أو جزئ حدث أو واقع. الجهد الكيميائى لوحد فولت وهذا يعنى لوحد إلكترون لكل جزئ. جدول (١).

بعض القيم الطاقة الإشعاعية فى المنطقة المرئية وفوق البنفسجية:

المنطقة	مدى الطول الموجى بالنانومتر	الطول الموجى سم <sup>-١</sup>	ك جرام	الطاقة بالمول <sup>-١</sup> ك سعر	إلكترون فولت
فوق البنفسجية	٢٠٠	٥٠,٠٠٠	٥٩٨	١٤٢,٩	٦,٢٠
البنفسجية	٤٠٠	٢٥,٠٠٠	٢٩٩	٧١,٤	٣,١٠
الأزرق	٤٥٠	٢٢,٢٢٢	٢٦٦	٦٣,٥	٢,٧٦
الأخضر	٥٠٠	٢٠,٠٠٠	٢٣٩	٥٧,١	٢,٤٨
الأصفر	٥٧٠	١٧,٥٤٤	٢٥٩	٤٩,٩	٢,١٦
البرتقالى	٥٩٠	١٦,٥٤٩	٢٠٣	٤٨,٥	٢,١٠
الأحمر	٦٢٠	١٦,١٢٩	١٥٢	٤٥,٩	٢,٠٠
	٧٥٠	٢٣,٣٣٣	١٥٩	٣٨,٠٠	١,٦

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{C}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}} \text{ cm}^{-1} = 10^{-9} \text{ cm}$$

$$1 \text{ Cal} = 4.186 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2.859 \text{ Cal mol}^{-1} \\ = 0.0135 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ ev mol}^{-1} = 23.06 \text{ K Cal mol}^{-1} \\ = 96.39 \text{ KJ mol}^{-1}$$

كما أن شدة انسياب منبع الضوء يعرف بالقوة وات لكل وحدة مقطع عرض ( $\text{Watt} = \text{Js}^{-1}$ ) إذا القوة لكل وحدة زمن لكل فوتون له طاقة مصاحبة له. شدة الضوء (I) يعبر عنها بالكم م<sup>-2</sup> ثانية<sup>-1</sup>. سنحصل على  $E = nh\nu C$ . كما أن

$$\text{القوة} = \frac{\text{وات}}{\text{م}^2} = \frac{\text{جول}}{\text{م}^2 \text{ ثانية}}$$

أى أن

$$I = \frac{n}{\text{m}^2 \text{ s}} = \frac{E}{h\nu C} = \frac{J}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$$= \frac{\text{Watt}}{hc\nu} = 5.03 \times 10^{24} \times \lambda \text{ (nm)} \times \text{power} \times \text{(watt)}$$

أيضا  $I = \frac{\text{einstein}}{\text{m}^2 \text{ s}} = 8.36 \times \lambda(\text{nm}) \times \text{power} \times \text{watt}$

مثال:

أشعة الليزر مكون من هيليوم- أرجون له قوة مقدارها  $2 \times 10^{-3} \text{ w}$  عند  $632.8 \text{ nm}$  تشع كمية كم مقدارها  $6.27 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  أو اينشتاين قدره  $.66 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

فلو ان منطقة أو مساحة إناء التفاعل معرضة للأشعة هي (A) إذا معدل الإسقاط ستعين بالشدة (I) مضروبة في المساحة (A).

الانبعاث الحرارى والتوهج الضوئى:

يمكن للذرات أو الجزيئات أن تمتص كمية من التردد للإشعاع بواسطة التركيب الإلكتروني لها عند ظروف خاصة يمكنها الفقد لتلك الترددات أو الفقد للإشعاعها. وقد يعرف الامتصاص الكامل أو المثالى لو احد سوف يمتص كل الإشعاع الساقط عليه وأيضا يشع مرة أخرى كل تلك الترددات بكفاءة واحد وكأنه مثل المرآة العاكسة. ويعرف هذا الجسم الماص والفاقد بطاقة واحدة بالجسم الأسود. وقد يعرف عن تلك وهي وجود حالة الاتزان الحرارى مع الوسط المحيط به وهذا يعنى أن معدل الامتصاص ومعدل الإشعاع متساويان بقانون (كريتشوف). هذا الاتزان قد يتغير الطاقة من منبع آخر داخله إليه الجزيئات المثارة إلكترونيا بواسطة الضوء ليست فى حالة أتران حرارى مع الجزيئات الأخرى المجاورة.

إذا مجموع الطاقة الكلية E لكل أطوال الموجات الإشعاعية لكل م<sup>2</sup> ثانية بواسطة الجسم الأسود عند درجة حرارة يكن إيجادها بقانون استيفان-بولتزمان (Stefan-Boltzmann).

$$E = \sigma T^4$$

حيث  $\sigma$  ثابت استيفان وهو يساوى  $5.699 \times 10^{-8}$  جول متر درجة ثانية ومن قانون بلانك للإشعاع الطاقة لكل m<sup>2</sup> للإشعاع أو شدة الإشعاع  $\alpha$  المطوقة الذى لها طول موجى  $(\lambda)$  ما بين  $(\lambda + d\lambda)$  هى  $(\rho_\lambda d\lambda)$  لتصبح:

$$\rho_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hC}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{(e^{hc/\lambda KT} - 1)} = \frac{C_1}{\lambda^5} \left( \frac{d\lambda}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \right) \quad (15)$$

حيث  $C_1$  تساوى  $4.992 \times 10^{-24}$  جول م<sup>-1</sup>،  $C_2 = 1.439 \times 10^{-2}$  م درجة وثابت بولتزمان  $1.38 \times 10^{-28}$  جزي<sup>-1</sup>.

والمقابل شدة الإشعاع خلال مدى التردد من  $(-v)$  وحتى  $(v + dv)$  يكون:

$$\rho_v dv = \frac{8\pi h v^3}{C^3} \frac{dv}{e^{hv/KT} - 1} \quad (16)$$

وبضرب المعادلة (15) بالمقدار  $(C/4)$  حيث  $(C)$  سرعة الضوء وعملية يمكن أن تغير المعادلة لشدة الضوء إلى الطاقة الإنسيابية E الطاقة المشعة فى وحدة الجول (J) لكل ثانية لكل وحدة مساحة خلال وحدة طول الموجة المرتحلة عند طول موجى  $\lambda$  (كما يمكن التعبير بالنانوميتر) بواسطة الجسم الأسود لمساحة السطح A من هنا:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_\lambda d\lambda &= \frac{C}{4} \frac{8\pi hC \times 10^{-7} \times A}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda KT} - 1)} d\lambda \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ \frac{dE}{d\lambda} &= \frac{2\pi hC^2 \times 10^{-7} A}{\lambda^5} \text{ J s}^{-1} \text{ nm}^{-1} \\ &= \frac{3.44 \times 10^{-7} A}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda KT} - 1)} \text{ watt nm}^{-1} \end{aligned} \quad (17)$$

وللتعبير عن وحدة الكم  $\text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$  (متر<sup>-1</sup> ثانية<sup>-1</sup>) ومعادلة بلانك  $h\nu$  التى تقسم بواسطة طاقة لوحد كم.

$$Q_v (\text{quanta/m}^2 \text{ s}) = \frac{\rho_v (\text{J/m}^3)}{h\nu} = \frac{8\pi}{C^3} \left( \frac{v^2}{e^{hv/KT} - 1} \right) \quad (18)$$

حيث  $Q_v$  شدة الكم لكل وحدة تردد لكل ثانية، ومعدل الإشعاع لكل وحدة مساحة لكل وحدة عدد موجى مار سوف نحصل عليه وذلك بالقسمة على المقدار  $(C/4)$ .

معادلة بلانك تطبق بشكل محدد للإشعاع فى الفراغ عند الصفر المطلق، لكن بالنسبة للطول الموجى فى المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية من منبع التوهج. بالنسبة لحرارة منخفضة والتردد فى مدى الضوء  $1 \gg e^{hv/KT}$  وللتيسير يمكن عمل الآتى:

$$\rho_v = \frac{8\pi h v^3}{C^3} e^{-hv/KT} \quad (19)$$

$$Q_v = \frac{8\pi h v^2}{C^3} e^{-hv/KT} \quad (20)$$

ينبعث الضوء من الجسم الأسود كلية كنتاج لحرارة عالية كما فى الانتفاخ الكهربى والذى يعرف بالإشعاع الحرارى أو التوهج الحرارى. وكمية التوهج الحرارى سواء كميا أو بالكيف عبارة عن دالة الحرارة فقط.

والطول الموجى لمعظم الإشعاع المنبعث القوى فى الطيف المتواصل من الجسم الأسود سوف نحصل عليه بقانون وأين للإزاحة (Wien's).  $b = \lambda_{max} T$  حيث  $b$  - ثابت واين ويساوى  $2.88 \times 10^{-3}$  درجة كما فى الانبعاث الفلورسينى للمبات الأنوبية، تعتبر ليست دالة للحرارة ويعرف هذا التوهج الضوئى بالضوء البارد، وهو مميز لهذا النظام الماص.

## الباب العاشر

### التقنيات والوسائل المأخوذة فى القياس

مصادر الضوء وقياسها:

الفعل الأولى فى تفاعل الكيمياء الضوئية هو امتصاص لكم من الأشعة بواسطة جزيئات نشطة ضوئيا فى الدراسة الكيفية. منبع لإشعاع معلوم شدته وخليّة مناسبة التردد للتحليل الضوئى ومكشاف مناسب لشدة الضوء ضرورى لتعيين معدلات التفاعل. لتجنب الأخطاء المعملية الناتجة عن شكل التفاعل للخليّة فأفضل الأمثلة هو أخذ شعاع موازى لسطح الإشعاع الأحادى الساقط على تجويف المسطح مع مقلب مناسب للتوزيع شكل (١) التجستن والزينون يعتبران الأفضل لمصادر الضوء. الإدخال للهالوجين مثل لمبة الكورتز الأيودين تحسن الضوء الخارج وتزيد حياة الللمبة. لمبات التفريغ ذات الضغط العالى الزئبقية تشع خطوط مميزة التردد فى المنطقة المرئية حيث يمكن استخدام الزئبق كمرشح مناسب. الللمبات الزئبقية ذات الضغط المنخفض والمتوسط قد تستخدم بصورة مناسبة لدراسة المنطقة المرئية حيث تشع ضوء ذات طول موجى يتردد عند 253 nm وشدة متوسطة عند 365 nm. أفضل الللمبات فى الكيمياء الضوء التى أشار إليها كل من كلفيرت وبايت 1966 Calvert and Pitte ودراسة المنطقة فوق البنفسجية تستخدم الللمبات كل من الأيدروجين والديوتيريوم كمنبع لضوء مستمر. فى هذه المنطقة يعتبر الكوارتز والعدسات أساسية. منابع الليزر شديدة الكثافة الآن أصبحت متاحة وتستخدم فى أغراض خاصة.

مقياس شدة الضوء:

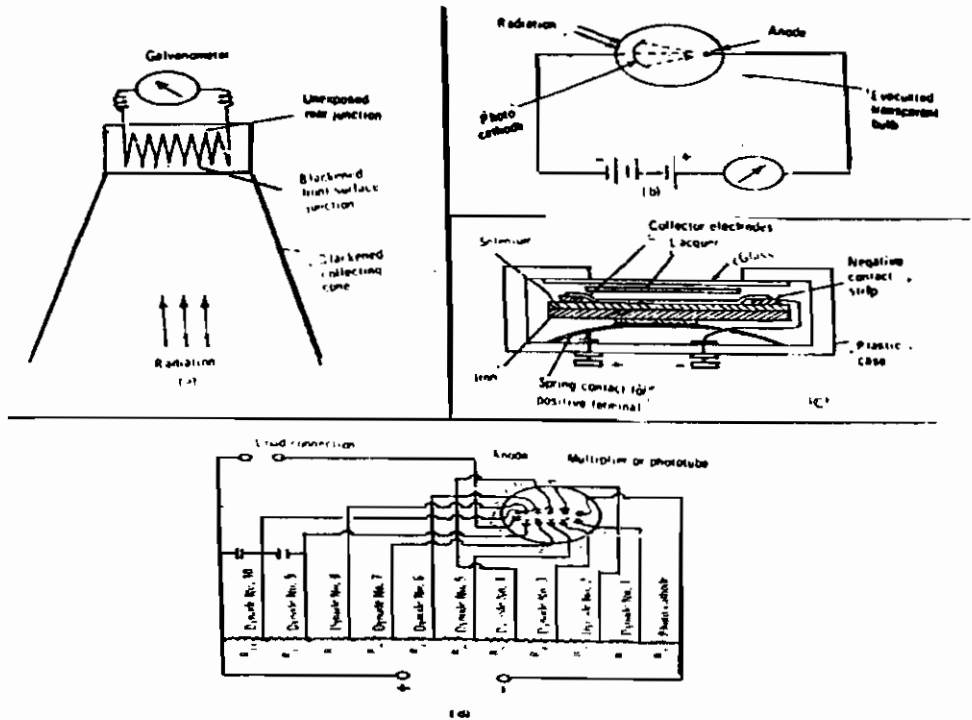
لقياس ناتج الكم، يجب معرفة شدة الضوء الساقط ( $I_0$ )، كذلك معلومية عدد الكم الساقط أو الفوتونات لكل وحدة زمن. طرق عديدة متاحة الآن لقياس المنبع الضوئى. وتعرف قياس شدة الضوء. للمعايرة المطلقة تؤخذ لمبة قياسية معلومة اللون الحرارى، تعين بواسطة قانون بلانك قد يستخدم لمعايرة الكاشف التى ربما. ١- مقياس للتغيرات الطيفية الحرارية- يشترط فيه الحساسية)، ٢- مقياس لطاقة الإشعاعية و٣- مقوى للضوء

فعلى الترتيب للثلاث أدوات المستخدمة ١- ثيرموبايل مزدوج حرارى متصل على التوالي وينتج قوة دفع كهربية (emf). ٢- بولوميتر- شريط رقيق أسود يقاوم تغيرات امتصاص الطاقة ، ٣- مقوى الضوء. وعلى العموم أى من تلك يميز بين نوعين الإشعاع إلا أنه يوحد الطاقة الكلية.

والخلية الضوئية تتكون من قطب كاثود وقطب آخر جامع (جأبى) أنود (الباحث عن الشحنات الموجبة والباحث عن الشحنات السالبة على الترتيب) فى داخل المنتفخ الفراغى، ويكون طاقة كم الضوء أكبر من قيمة بداية الكاثود التى نفذت الإلكترونات عند الأنود، وشدة الضوء تتناسب طرديا مع شدة التيار، كما أن حساسية ضوء الخلية يعتمد على طول الموجة. وأيضا خلايا الضوء المعدن تستخدم لمنطقة الأزرق والأحمر الطيفية.

الجهود الضوئية المتولد يمكن قياسه بواسطة جهاز الفولتامتر مقياس الجهد، مثل تلك الوسيلة (الفلتائية الضوئية) تمتلك مساحة سطح كبيرة وسهلة العمل. وهى أيضا تستخدم فى عدة أغراض شائعة وبسيطة قياس الألوان والفلوريمتر (لقياس الفلوره وهو متعدد الألوان عند يوجد مع معدن آخر) وكمقياس ضوئى للكاميرا (آلة التصوير).

وأما مقوى الضوء، عبارة عن أنبوب مفرغ خلايا ضوئية بسداد أو محكم موضوع للأنود (قطب يقوم بإصدار إلكترونات). كل عملية تولد (دينود) يكون عند فرق جهد ١٠٠ فولت كذلك الإلكترونات الضوئية تشع من سطح الكاثود ومعجلة عند كل خطوة، الإلكترونات المقرونة من آخر الدينود dynode ستجمع بواسطة الأنود وستضاعف لهذا  $10^6 - 10^7$ . مما يجعل القياسات البسيطة لمثل تلك المقياس الصغير لقياس أقل شدة ضوء. الانبعاث الحرارى الخفى يمكن تقليله بواسطة التبريد المضاعف الضوئى. كل هذه الوسائل ومخططاتها يمكن أن تراها فى (١)



شكل (١): وسائل قياسات شدة الضوء.

## قياس قوة الإشعاع كيميائياً:

الطرق المثالية لتقييم منابع الضوء معملياً هو باستخدام تفاعلات لها كيميائية ضوئية بناتج كم مناسب يمكن تعيينه بواسطة منبع قياسي والتعبير الذي يعين ناتج الكم  $\phi$  للتفاعلات الكيميائية الضوئية هي:

$$\phi = \frac{\text{معدل التفاعل}}{\text{معدل الامتصاص}}$$

$$= \frac{\text{عدد المكونات التي تحطمت أو تكسرت لكل ثانية لكل سم}^{-2}}{\text{عدد الكم الممتص لكل ثانية}^{-1} \text{ لكل سم}^{-2}}$$

$$= \frac{-dC/dt \quad \text{or} \quad (+dx / dt)}{I_0 \times \text{الكسر لكمية الضوء الممتصة}}$$

والكسر لكمية الضوء الممتصة يمكن قياسها منفصلة معملياً، بمعرفة  $\phi$ ، وتعيين كمية التفسير بالضغط،  $I_0$ - شدة الشعاع الساقط ويمكن حسابه لكل وحدة أينشتاين سم ثانية الساقط على خلية التفاعل ولتجنب الأخطاء الهندسية الناتجة عن الفرق في امتصاصية مقياس قوة محلول الإشعاع. والعينة ونفس الخلية قد تستخدم لقوة الإشعاع، وللتفاعل تحت عوامل متساوية لشدتي الضوء يوجد عدد من التعاملات الكيميائية الضوئية والتي ظهرت مناسبة كمقياس لشدة الضوء وهي:

١- بورانيل أو كسالات، ملاخيت جرين ليوكو سيانيد، حديدى أكسالات كقياس لقوة الإشعاع.

أولاً: بورانيل أكسالات لها مدى 208-435 nm بقيمة ناتج كم متوسط حوالى ٠,٥.

ثانياً: ملاخيت الأخضر - تأخذ مدى 220-300 nm ناتج كم متوسط ٠,٩١ .

ثالثاً: حديدى أكسالات عملية تكسير ضوئى لهذا المركب وذلك بواسطة باركر وهتشارد (Parker and Hatchard). يعطى طول موجى فى مدى 250-577 nm ناتج الكم

يتغير فى مدى ما بين ١,٢ وحتى ١,١ عند طول موجى طويل (254-365 nm).

رابعاً: ملح رينيك  $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{NCS}$  - هذا الملح يتحول إلى ملح- بوناسيومى والمجال لطول الموجة تتراوح من (400 to 735 nm).

فعمد عملة الإشعاع المتركب سسر على فعد ثوسفاناء. تركيز محلول المقياس لمئل ذلك يمتص على الأقل ٩٩% للضوء الساقط. الأس الأيدرورجيني يتراروح ما بين ٥,٣ -٥,٥. ناءج الكم للآفائل للمنطقة المرئية ما بين ٢٦ و ٠,٣.

قياس الصفاء الممبزة للإشعاع:

الاسنشعاع السفلور، الومبض الفوسفورى، الومبض الكبمبائى: أو التوهج الكبمبائى.

عملة الإشعاع صفة ممبزة لنظام الجزئ يمكن التعببر عنها بواسطه ثلاث قياساء:  
أولا: ملاحظه الانبعاث والطبف المئار.

ئانبا: قياس كفاءه الكم واخبرا آعببن ئابئ الآلاشى أو فآره العمر الإشعاعبه.

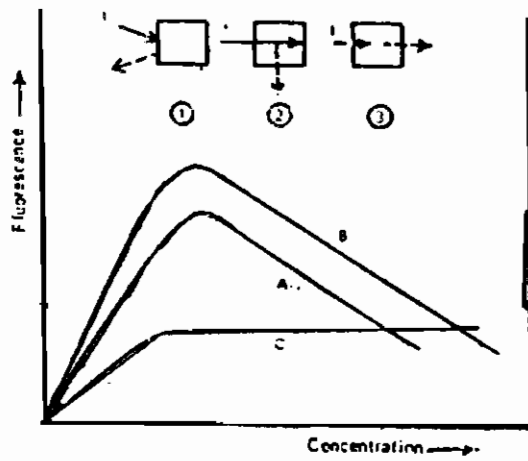
أولا: الطبف المئار: ثلاث توزبعااء هئدسبه مع الاحآفاظ إلى اآباهاء الإئاره وملاحظه الأءوااء المسآءمة عموما للقياساء بزواوبا هب ٤٥، ٩٠، ١٨٠.

شكل (٢) فبالنسبه للمحالبل المآففة الزاوبه القائمه الملاحظه آعببر المآلوبه وببب آببب هئدسبه التركبب واءآآ مرشح مناسب فى آالة الإئاره وقياس الشعاع ببب اسآءامه آآى آآلاشى أبه أآءاء وبالنسبه للمحالبل المركز زاوبئب ٤٥، ١٨٠ آبب بكون الضوء كئبف فالآسوبه آكون مآلوبه ولكب نقاس عملة الطبف الآقبقه وذلك باسآءام لمبه قباسبه معلومه اللون الآرارى لها معلومه الصفة الممبزة للانبعاث والمآمآله من قانون بلانك للإشعاع. مواد كآبره لها انبعاث طبف صآبب معبئه مئلا كبربآاء الكبونبب فى ٠,١ ع آمض كبرببآك والأئراسبب فى البنزببب يمكن اسآءامها كموااء قباسبه الأجهزه المسآءمة لمئل آلك القباسباء كما هو مبببب فى شكل (٣).

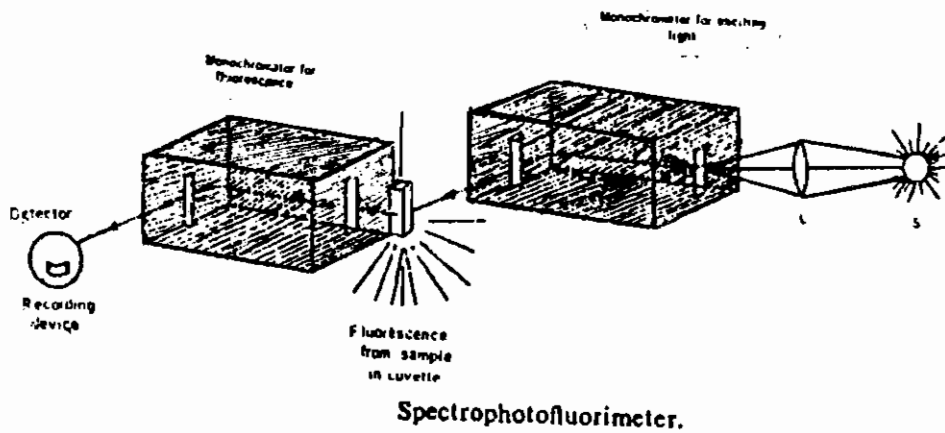
ناءج الكم للانبعاث:

لآعببن نواآج الكم للفلورسببب، المسآحه آآب طبف الانبعاث للمحلول المآفبب (CD  $\approx$  0.03). والئب بعببر عنها بالوآءاء لنسبه الكم لكل وآءه عءء موجب قم بقارن مع آلك المآلبل القباسبه لنفس الكآافه الضوئبه المماآله آآب نفس التركببه للقياساء أو بمعببب آآبب آآب نفس الظروف السابقه من الآبربه، والمحلول المآفبب كما سبب بعببر الأفضل آآى بآفادى أى عملة آآل للطبف. بالنسبه لقياس انبعاث الفوسفور فى ووب الفلورسبس قاطع ءوار أو ساطور يمكن اسآءامه لقطع الانبعاث المسآمر الناءج للفلورسبس شكل ٤ للطبف المئار، فشهء الفلورسبس عءء قبمه عظمى للانبعاث المقاسه كءاله لآول الموجه المآره.

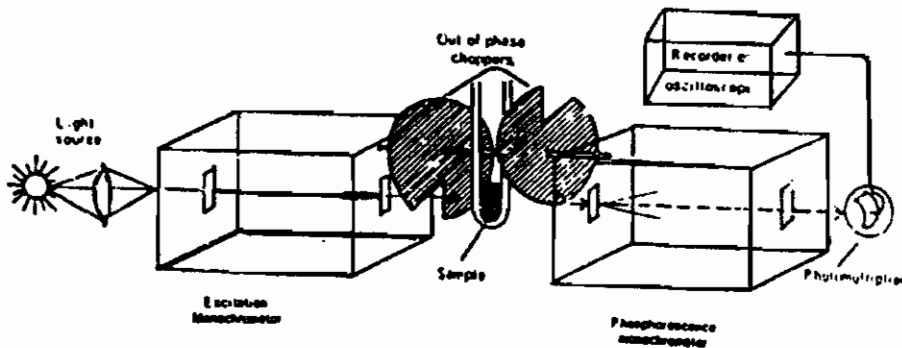




شكل (٢): توزيعات مختلفة الهندسية لقياس شدة الانبعاث (١) زاوية ٤٥°، (٢) زاوية قائمة ٩٠°، (٣) عند نهاية ١٨٠° على الترتيب (C, B, A).



شكل (٣) جهاز قياس طيف فلوروميتر.



شكل (٤) جهاز قياس طيف الفوسفوريمتر.

وللقياس فلو أن  $F_1$ ،  $F_2$  هما شدتا الفلورسنس الملاحظة بالوحدات المحددة للمواد القياسية والعينة،  $\phi_{f_1}$  و  $\phi_{f_2}$  هما نواتج الكم على الترتيب للفلورسنس بالنسبة للامتصاص عند التساوى  $I_a$  وتساوى معامل الهندسية (التركيبية) Geometrical - G.

$$F_1/F_2 = \phi_{f_1}/\phi_{f_2} \frac{I_a G}{I_a G} \text{ and } \phi_{f_2} = \frac{F_2}{F_1} \phi_{f_1} \quad (1)$$

تعيين ثابت التلاشى أو فترة العمر للحالة المثارة:

ثوابت التلاشى وفترة العمر للحالات المثارة عبارة عن حدود مهمة من هنا نشاطية حالات هذه الطاقة المعتمدة على النشاطية. ثابت المعدل للعمليات الفيزيائية الضوئية والكيميائية الضوئية يمكن فقط أن تؤخذ من قيم ناتج الكم لو أن فترة العمر النسبية ( $\tau_0$ ) تعتبر معلومة والعلاقة الآتية:

$$\frac{1}{\tau_0} = k_f = \phi_f/\tau_f \quad (2)$$

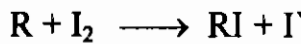
$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + \sum k_e = \frac{1}{\tau_0} + \sum k_e \quad (3)$$

حيث  $k_f$  ثابت معدل لعمليات الانبعاث،  $\sum k_e$  عبارة عن مجموعة ثابت معدل لكل عمليات الفيزيائية الضوئية أو الكيميائية الفيزيائية، أحادي الجزئ، ثنائي الجزئ، بادئ من تلك الحالة والمنافسة مع الانبعاث.

تقنيات لدراسة العناصر المرتحلة في عمليات الكيمياء الضوئية:

لدراسة التفاعلات الكيميائية الضوئية فمن الضروري معرفة تطابقية الحالات النشطة والوسطية الغير ثابتة المتكونة على النشاطية الضوئية، الشقوق الحرة والعناصر غير الثابتة المتكونة كناتج ضوئي أولى في عديد من التفاعلات العضوية وغير عضوية. حيث أن معظم الشقوق تعتبر على طول الخط نشطة.

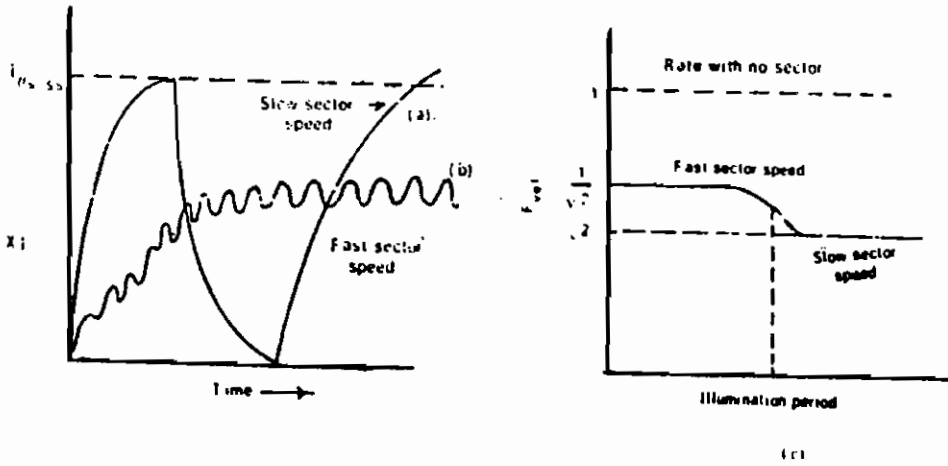
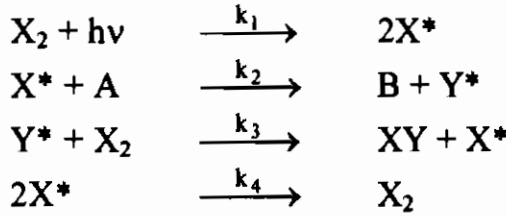
هذه النشاطية المستمرة ربما تكون وسيلة لكشف العناصر وذلك بإضافة مواد ومن خلالها تعرف نشاطية العناصر تجاه تلك الشقوق النشطة. وهكذا تعمل كناشطة. مثال: التحلل الضوئي لعديد من المركبات العضوية مثل الاسترات، بعض الكيتونات الأليفاتية، الأيوديدات وهكذا، تكون شرط ضروري لإحداث شقوق حرة من الألكيل كعملية مهمة أولية. جزئ اليود من السهل الكشف عنه في المعادلة الآتية:



العناصر الوسطية أيضا يمكن أن يعين بواسطة الضوء، أو بالتحليل الطيفي أو بأى طريقة أخرى مناسبة تحت ظروف حالة ثابتة.

## طريقة الحالة غير الثابتة:

ثابت التلاشي للعناصر المرتحلة يمكن قياسه مباشرة باستخدام طريقة الحالة غير الثابتة هذه الطرق أولا يشع النظام بصورة منقطعة لهذه العناصر المرتحلة التي ستتأ في الفترة الضوئية والتلاشي في الفترة المظلمة. الشكل البسيط هو استخدام إطار - عجلة بحيث يوجد عدد من القواطع شكل (٥) الأجزاء القاطعة وغير القاطعة تعتبر متساوية أو ربما متغيرة بنسب متغيرة. حركة تردد الساطور سيعين بواسطة السرعة لحركة دوران العجلة وعدد فتحات القواطع القاطعة. فلنعتبر التفاعل العام الآتي:



شكل (٥): تقنية القاطع لإيجاد أزمنة التلاشي للشق الحر. أ- سرعة بطيئة. ب- سرعة عالية. ج- معدل تكوين الناتج كدالة لزمان التوهج.

من معالجة الحالة الثابتة: تركيز الشق الحر المتولد الوسط  $[X]_{ss}$  قد يعبر عنه  $I_a$  شدة الامتصاص،  $\phi$  - ناتج الكم.

معدل التكوين للشق  $X^0$  معدل الاختفاء للشق  $X^0$

$$2I_a\phi + k_2[y'] [X_2] = k_2[X'] [A] + k_4[X']^2$$

ومعادلة مماثلة يمكن وضعها للشق  $y'$ .

بالمحلل - المطياف نظريا. فلو أن حرارة اللون هي  $5727^\circ\text{M}$  فمن قانون الإشعاع لبلاك يمكن تقدير أن ١٢% ستخفف من شدة الإشعاع الكلي خلال (داخل) 100 nm ممرضة

عند 400 nm إذا لكل طاقة كم عند هذا الطول الموجي هي  $hc/\lambda = 2 \times 10^{-16}/400$  J عدد الكم المتاح من 100 جول وهج هي:

$$\text{Number of quanta} = E/h\nu \lambda$$

$$= 100 \text{ J} \times \frac{0.12 \times 100}{2 \times 10^{-14} \text{ J quanta}^{-1}}$$

$$= 2.5 \times 10^{19} \text{ quanta}$$

ولو أن الضوء قد امتص كاملا في محلول 20 مل  $2.5 \times 10^{-10}$  جزئ فسوف يتحلل ليعطى جسيمات عديدة وسطية وتركيز الوسط هو  $2.1 \times 10^{-3}$  مول لتر<sup>-1</sup>. لذا من السهل اكتشاف الوسط يجب أن يحوز معامل امتداد عال مثال الانتراسين الثلاثي الحزمة الذى له معامل تردد  $7 \times 10^7$  مول<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup> عند طول موجي 424 nm واكتشاف المطياف، 3% تغير في شدة النفاذية هي المطلوبة فلو اعتبرنا أن طول الخلية 20 سم فمن القانون يمكن حساب التركيز.

$$C = \frac{\log(100/97)}{7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 20 \text{ cm}}$$

$$\approx 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$$

طيف الوهج للأنتراسين (الثلاثي الحزمة) يتراخي عند أزمنة مختلفة.

طريقة الحالة غير الثابتة لتعيين فترة العمر للفلورسنت:

هذه الطريقة تنقسم إلى قسمين:

أ- طريقة النبض. ، ب- طريق تغير السطح.

الطريقة الأولى: تثار العينة في وسط الخلية بواسطة منبع ضوئي منقطع وعملية تلاشي الوهج قد يلاحظ في مدى فترة العمر بعد ضبط الأزمنة بعدة تقنيات مختلفة:

مكتشاف الفوسفور لبيكورييل (Becquerel, phosphoroscope) يعتبر هذا الجهاز من أقدم الأجهزة لقياسات الفوسفورسنتس ويتكون من قاطع دولابي الشكل مثبت على مقبض مشترك شكل (3). فتحات القاطع تتدرج على العينة التي فيما بعد تشع والتي ترى خلال الفترات القاطعة. توضح

$$k_2[X^*][A] = k_3[V][X_2]$$

بأخذ تلك العلاقتين لإيجاد تركيز الشحنة X'

$$[X^*]_{ss} = \sqrt{2I_a \phi / k_4} \quad (4)$$

فعند سرعة دوران منخفضة سيؤدي إلى توالي دورات فتح- غلق من فتحات القرص. والشقوق الحرة المتولدة في لحظة فترة الضوء، ستتلاشى في فترة الظلام الناتج عند غلق الفتحات. وحالة التركيز الثابتة للشق تظل ثابتة مع شدة الضوء الساقط والمستمر  $(I_a) - (I_2)$  معدل التفاعل سيختزل في تناسب إلى معدل فترات الضوء وفترات الظلام، عند سرعات عالية كافية، تكون فترات الفتح والغلق ربما ليست طويلة بالقدر الكافي لتولد الشقوق الحرة لتصل لحالة تركيز ثابت فلو أن فترات الضوء والظلام متساوية، فالاختزال ٥٠%، وعلاقة تركيز الشق الحر في غياب القاطع أو غياب فتحة الضوء الساقط هي  $1/\sqrt{2}$  (شكل ٢ ب) والتغير من السرعة العالية إلى السرعة المنخفضة عندما تكون فترة الضوء على الأقل كافية ليصل الشق الحر إلى تركيز حالة الثبات في المعادلة. هذا الانحراف أو الالتواء في الشكل لعلاقة معدل التفاعل بمقابل فترة التوهج شكل ٢ ج. لتعطى فترة العمر للشق الحر، طريقة التقاطع تطبق للتفاعلات السلسلة والتي تبين  $\sqrt{I_a}$  المعتمدة على شدة الضوء.

#### تحليل ضوء الوهج:

تركيز الحالة الثابتة للوسط في النظام الثابت، يعتبر صغير جدا عملية الكشف عنه باستخدام المطياف الشائع. فلو أن وهج الضوء المستخدم عاليا، فيكون تركيز الوسط يمكنه تحمل طاقة أو من السهل تحليله بالمطيافات الشائعة. وطريقة التلاشي أثناء الوهج يجب أن يتناسب ثابت التلاشي للوسط. وهذه التقنية المستخدمة قد أدخلت بواسطة فورنس وبورتر في أوائل الخمسينات من القرن الماضي (Norrish and Porter).

تتكون التقنية للنظام الخاضع من واهج عال الكثافة (محل لضوء الوهج) جهاز تليفيزيوني مستقبل لذلك الضوء، وبواسطة امتصاص شعاع وحيد بالمطياف الوهج المستقبل يضبط ثم يوجه عموديا على محلل الوهج، الضوء الخارج من مستقبل الوهج سيمرر خلال تفاعل الخلية ثم إلى مرشحة المطياف شكل (٣) وطيف الامتصاص للعناصر المارة المؤدية إلى وهج بالطبع سنرسم العينة خلال اسطوانة الدوران مع قاطع خارجي شكل (٤) وأثناء الدوران للاسطوانة عند مواجهة الشباك لمنبع الضوء، فإن العينة تثار وعند مواجه الشباك تسجل القراءة بواسطة المسجل الخارجى الذى يؤخذ إلى مرسوم الذبذبات ومن هنا يمكن تغير سرعة تشعيع العينة بناء على تغير سرعة الدوران ثم يؤخذ المنحنى التلاشى ثم يصور.

ومن الطرق أيضا طريق خلية كير Kerr cell technique وهذه الطريقة تستخدم لتسجيل فترات صغيرة جدا فى مدى نانو ثانية، والقاطع الميكانيكى يستبدل

بواسطة قاطع ضوئي كهربي. وهي تتكون من إناء زجاجي ممتلئة بمركب نقي جدا من النيتروبنزين، وقطبين موضوعين على جانبي الخلية بجهد قدره من ١٠ إلى ٤٠ ك فولت والتجربة تعمل على توجيه الجزينات بحيث تعتبر بلورة أحادية المحور. وعند وضعها بين مادتين مستقطبين للضوء فتصبح الخلية شفافة للضوء الساقط عند فتح المجال وغير منفذة للضوء عند تلك المجال.

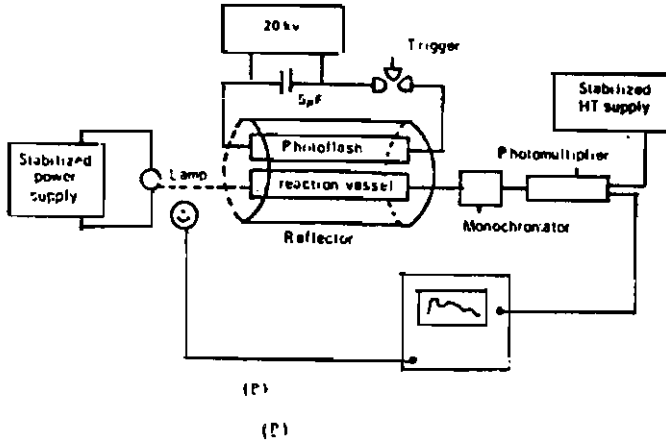
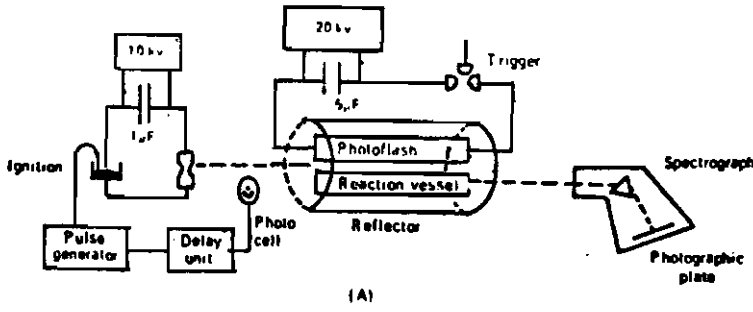
وقاطع الضوء محكم بواسطة هزاز له تردد محكم بواسطة جهد. وبواسطة تغيير المسافات للقاطع وبتبادل وتوافق نحصل في النهاية على منحني ثلاثي. كما توجد أنواع عديدة باستخدام أنظمة نبضات بواسطة لمبات توهجية عند فترات قصيرة جدا، إما باستخدام بوابة أو السرعات الحرة. وأيضا طريقة قياس سرعة الدوران أو التردد Stroboscopic method. وهي طريقة عملية النبضات تأخذ في فترات قصيرة جدا في أزمنة بالنانو ثانية أو جزء من النانو ثانية خلال فترة العمل للضوء.

أو بواسطة العد وحدة الكم الضوئي: هذه الطريقة هي الآن الشائعة لقياس شدة الضوء الخفيف جدا كما هو المطلوب للدراسة الوهجية. أفضل الطرق المتقدمة هي المستخدمة لنزع الخلل المؤدية إلى الضوضاء والخلل في الضوء وهي مستخدمة لقياس زمن انبعاث الفوتونات المستغلة (الفوتون - وحدة كم ضوئي) فالزمن الصفر هو الابتدائي لللمبة للضوء الوميضية، زمن الإحداثيات للوصول لكل فوتون مسجل مقابل مرجع الزمن الثابت وهو الصفر، سيتحول ناتج النبض في الزمن إلى دائرة سعة المحول (TAC) وفعل وحدة زمن لومض اللمبة سيرسل إلى دائرة Time amplitude converter (TAC) ثم يبدأ زمن الحصد. فلو قطع النبض المستقبل من مقوى الضوء خلال زمن القفز أو الدفع فإن TAC سوف يخرج نبض متولد بسعة مناسبة للزمن  $(t_{stop} - t_{start})$  شكل (٦).

وخارج TAC على شكل نبض عال المعلومة سيغذي المحلل العالي الومض عديد القنوات multichannel pulse high analyzer (MCPHA) محلل العقدات يبين الزيادة في الزمن والعد في كل قناة سيتناسب طردي لكل إشعاع فلورسيني من العينة ما بين  $t$ ،  $(t + dt)$ . حيث  $t$ . تحسب بزمن معين لكل ومضة، ومحتوى ذاكرة المحلل يمكن قراءته على شريط تسجيل أو يحول على آلة كافية، معدل العد لا يستحب أن يكون سريعا أو عاليا، ومنحني الثلاثي يمكن ايجاده برسم القيم المعدودة مقابل عدد القنوات.

ب- طريقة تغيير الشكل: هذه الطريقة المستخدمة لتعيين فترة الزمن الفلورسيني قد وضعت بناء على أساس لو ينشط الوسط بواسطة منبع ضوء مناسب (بحيث يعتبر من

حال إلى حال بدون تغيير في الشكل) وانبعث الإشعاع أيضا بالمثل. بمرجع لتشتت المادة، الانبعث من المادة المفلورة سوف تدخل زمن التراخي المؤدى إلى زمن نهائى بين الامتصاص والانبعاث، كما أنها تعرف بواسطة معرفة فترة العمر للحالة النشطة. وفترة التراخي سوف تؤدي لعلاقة تغير الشكل إلى الضوء المثار ويتطلب سطح أو هيئة الفلوريميتري منبع ضوء متغير و سطح كاشف حساس.



شكل (٦): تقنية لحسابات الفوتون الأحادي.

ومعادلة التفاضل شدة الفورسنس التفاضلية هي:

$$dI/dt = k_1 I \quad (5)$$

حيث  $k_1$  ثابت لترتبة التفاعل التي تطفئ فعالية الجزيئ النشط، وعندما يكون التنشيط يتغير في فترات منتظمة فإن المعادلة هي:

$$dI/dt = -k_1 I + k_2 J(t) \quad (6)$$

حيث شدة الضوء  $J(t)$  يمكن التنبؤ عنها بواسطة سلسلة فوريير Fourier series.

$$J(t) = a_0/2 + (a_n \cos n \omega t + b_n \sin n \omega t) \quad (7)$$

$a_0/2$  - متوسط شدة الضوء النشط، الجزء الثانى يعطى التغير الزمنى حول هذا المعدل، زاوية التردد المعدلة و  $k_2$  تعين بواسطة معامل الامتصاص وتركيز الفلور وسمك

المحلوسول المستخدم ، فى أى تجربة تكون ثابتة وبلاستبدال المعادلة (٧) فى (٦) نحصل على:

$$dI/dt + k_1 I = k_2 [a_0/2 + \sum (a_n \cos n \omega t + b_n \sin n \omega t)] \quad (8)$$

وهذه المعادلة معادلة خطية من الدرجة الأولى وحلها بالطرق الآتية:

$$I = k_2/k_1 a_0/2 + k_2 \frac{\sum a_n (k_1 \cos n \omega t + n \omega \sin n \omega t)}{k_1^2 + n^2 \omega^2} + k_2 \frac{\sum b_n (k_1 \sin n \omega t + n \omega \cos n \omega t)}{k_1^2 + n^2 \omega^2} + C e^{-k_1 t} \quad (9)$$

وباستبدال أكثر:

$$\sin \theta_n = \frac{n \omega}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}} \quad \cos \theta_n = \frac{k_1}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}}$$

$$I = k_2/k_1 a_0/2 + k_2 \frac{\sum a_n \cos (n \omega t - \theta_n)}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}} + \frac{\sum b_n \sin (n \omega t - \theta_n)}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}} C e^{-k_1 t}$$

وشدة الفلورسنس الممتلة بواسطة سلسلة أخرى لفرير بجانب إضافة جزء (t)، هذا الجزء على أى حال يهمل كلما كانت t كبيرة بالمقارنة للمقدار  $k_1 (= 1/\tau)$  ويمكن إهمالها. فبالنسبة لمركب له ضوء مثار أو نشط، سنحصل على تركيبه لها نفس التردد فى ضوء الفلورسنس لكنها أعيقت على السطح بزواوية ( $\theta_n$ ) التى تتعلق بثابت المعدل  $k_1$ ، ومتوسط فترة العمر  $\tau$  بواسطة هذه العلاقة

$$\tan \theta = \frac{n \omega}{k_1} = n \omega \tau \quad (10)$$

بالنسبة للزواوية (جيب) المتغيرة الضوء، كل المعاملات مثلا  $a_n$  للمقدار  $n > 1$  تكون بصفر لهذا فالتركيبية الأولى وهى سلسلة فرير موجودة وباختبار مناسب للزمن الأساس، فإما  $a_1$  أو  $b_1$  يمكن وصفهما مساويان للصفر إذا الضوء النشط وهو:

$$J(t) = a_0/2 + a_1 \cos \omega t \quad (11)$$

وشدة الفلورسنس هى:

$$J(t) = k_2/k_1 \frac{C_0}{2} + \frac{k_2}{k_1 (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} a_1 \cos (\omega t - \theta) \quad (12)$$

وعلاقة السطح أو الشكل هى:

$$\tan \theta = \omega \tau = 2 \pi \nu \tau$$

حيث  $\theta$  زاوية السطح بين  $J(t)$ ،  $I(t)$ .



## تقنية دراسة بيكو - ثانية:

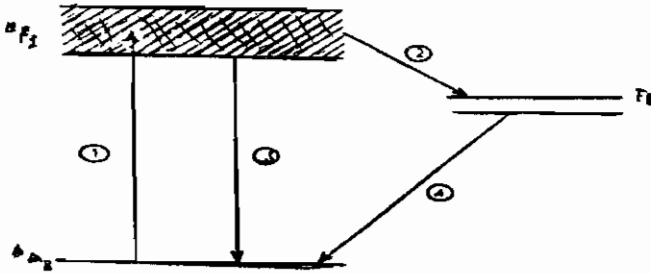
هذه الطريقة أو خلقت لدراسة معدل التلاشى بالبيكو - ثانية مثل تراخي الاهتزاز لفقد الإشعاع الانتقالي ( $\tau = 10^{-12} - 10^{-14}$  s) وذلك باستخدام نبضات ليزر عالية الشدة. (الباب العاشر جز ٤).

### أشعة الليزر في كيناتيكية الكيمياء الضوئية:

حديثاً حدود تحليل أزمنة الوهج قد أخذ في التحسين بواسطة عدة أنظمة للأهمية بواسطة استخدام مفتاح تحويل Q الليزر يعتبر منبع مهم في الأنساع ، بسبب عملية الليزر عادة يحدث على ذرة أو جزيئ انتقال.

قوة الكثافة الموجودة أو المنبعثة  $10^{10}$  وات/سم<sup>2</sup> ومضه الليزر الحادثة في الثانية تقريباً  $10^{-12}$  والعرض ٠,٠٠١ أنجستروم وموجود في حالة دوران اهتزازية إلكترونية أحادية. نبضات الليزر يمكن يعطى معلومات للحدث في مدى البيكو ثانية  $10^{-12}$ .  
ملائمة فعل الليزر:

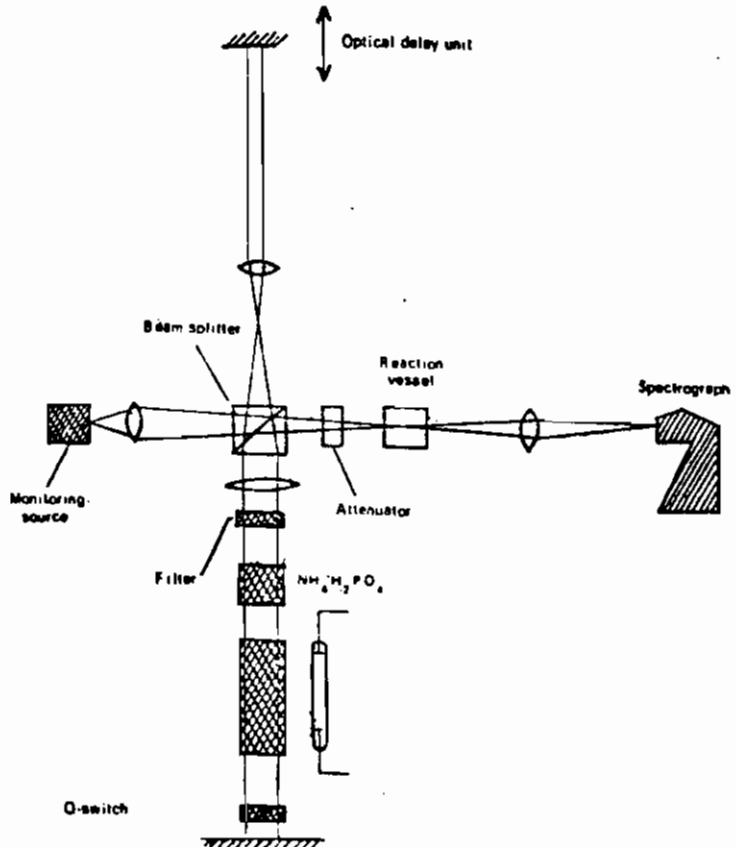
الظروف الأولية هي لخلية انعكاس عام بين مستويات الطاقة المنبعثة لأشعة الليزر وللوصول لهذا الغرض فمن الضروري أخذ نظام لثلاث مستويات للطاقة  $E_1, E_2, E_3$ ، مثل الآتي  $E_1 < E_2 < E_3$  فلو أن منبع ضوئي فوتون قوى له تردد  $\nu_{1,3}$  أسقط على نظام سوف يزحزح الطاقة  $E_1$  إلى  $E_3$  ولو أن  $E_3$  لها فترة عمر قصيرة وازدوجت مع الحالة  $E_2$  ذات فترة العمر الطويلة شبه المستقرة، ففي هذه الحالة الرجوع من  $E_2$  إلى  $E_1$  ستكون ممنوعة إذا الذرات تقذف من  $E_1$  إلى  $E_3$  ثم تنقل من  $E_3$  إلى  $E_1$  ولكن الرجوع من  $E_2$  إلى  $E_1$  صغير جداً. تحت هذه الظروف تاهيل  $E_2$  ربما بأخذ قيمة عالية أكثر من  $E_1$  وظروف عمل ليزر ربما يتم بين هاتين الطاقتين أو هذين المستويين. والآن لو أن تردد الإشعاع  $h\nu_{2,1}$  الساقط على النظام، فإنه يخضع عملية الانبعاث ما بين  $E_2, E_1$  وطاقة الإشعاع  $h\nu^{2,1}$  تعرف بمضخة الإشعاع (قذف إشعاع). ومخطط لتلك الثلاث طاقات كما في ياقوته الكروم (III) في أكسيد الألومنيوم كما في شكل (٧).



شكل (٧): مخطط ياقوته ليزر ١ - مضخة شعاع، ٢ - عبور داخل النظام. ٣ - إشعاع فلورسنس، ٤ - إشعاع ليزر.

تجويف الليزر للحالة الياقوتة الصلبة شكل (٨) تتكون من قضيب ياقوتة مزود بلمبة نشطة مثبتة موازية معها. عند نهاية التجويف يوجد مرآة عاكسة وعلى الناحية الأخرى من الطرف مرآة شبه شفافة فاللمبة المنارة تضخ المواد المتراخية وتؤدي إلى انفجار إنعكاسى عند حالة الانبعاث، طاقة عالية فى هذه الحالة العالية ربما تفقد خلال الفلورسنس العادى معتمدا على فترة العمر للحالة.

فى طريقة المرقاب المطيافية التى أدخلت بواسطة بورتر وتوب Porter and Topp ومضة الفوق بنفسجية ستمر خلال شعاع قاطع حيث سيسمح لجزء صغير ليمر وجزء آخر يوجه إلى إنباء التفاعل والضوء المار سيعكس مرة أخرى للخلف بواسطة المرآة الموضوعه عند مسافة مناسبة التى تنظم فترة التراخي المبنية على سرعة الضوء والضوء المنعكس مرة أخرى يمر خلال الشعاع القاطع وجزء من الضوء سيعكس إلى (يرتد) المحلول الوامض الذى له فلورسنس شريطة استمرار الطيف فى منطقة طول موجة أطول من الضوء المنارة. هذا الومض (الوهج) يحدث له الآن أن يرتحل خلال محلول التفاعل ثم إلى سجل الطيف شكل (٩).



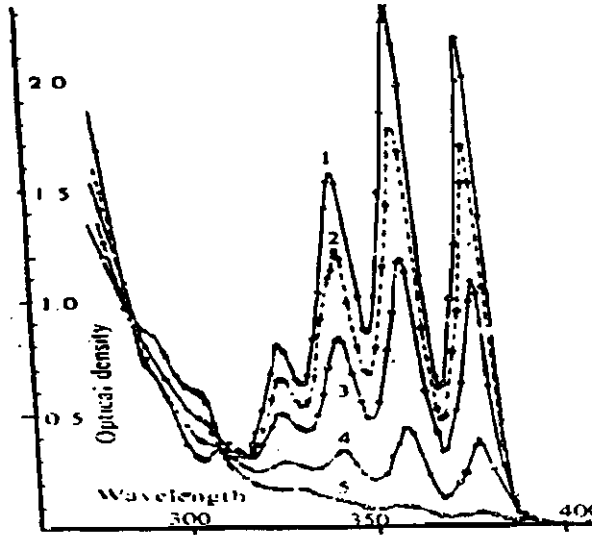
شكل (٨): تجويف الليزر لنظام الحالة الصلبة مع شكل (٩): أجهزة بالتاتو ثانية لبورتر وتوب. تقنية فتح وغلق.

واقع الأحداث لتفاعل الكيمياء الضوئية

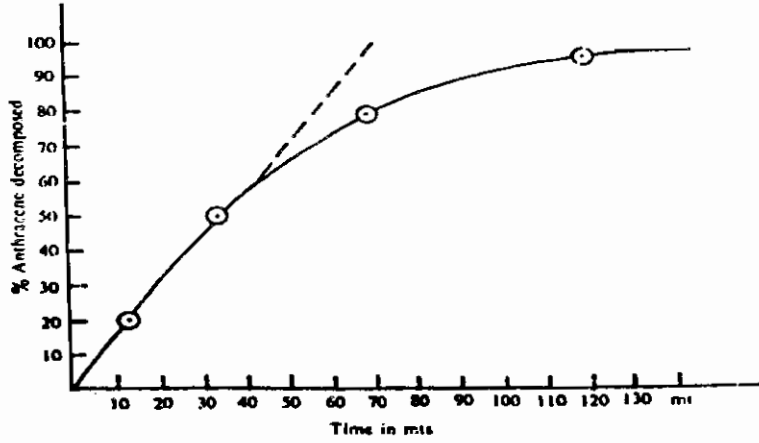
فى هذا الجزء من الكتاب سوف نتناول دراسة تفاعلات الكيمياء الضوئية كيف أدخلت تدريجيا بداية من الملاحظات البسيطة ومن المتوقع أن مثل هذا التقارب سوف يزيد الفهم المطلوب لعلم الكيمياء الحيوية والتقريب لاستخدام الأجهزة العالية التعقيد المطلوبة فى دراسة الكيمياء الضوئية. فكما فى حالة تفاعل الأنثراسين ورابع كلوريد الكربون قد يتخذ كمثال لتفاعل بسيط له تعقيدات عدة وقد تم دراسة هذا التفاعل بعدد لا بأس به من الباحثين بدرجات متفاوتة فى عملية تناول هذا التفاعل.

تفاعل الكيمياء الضوئية بين الأنثراسين ورابع كلوريد الميثان:

لقد تم دراسة تفاعل الأنثراسين ورابع كلوريد الميثان كمنظور كما هو مبين بالشكل (١). ولقد لوحظ أن أقصى ارتفاع للامتصاص عند طول موجى 369 nm وقيمة الامتداد المولارية للانتقال من صفر إلى صفر، ومن صفر إلى واحد هي  $\epsilon_{369} = 7223$ ،  $\epsilon_{360} = 8044$  على التوالي وقد لوحظ عندما يتعرض رابع كلوريد الميثان للإشعاع عند 366 nm من لمبة زئبق مفرغة ترشح خلال مرشح صوف زجاجى، قمم الأنثراسين تدريجيا تختزل مع زمن التعرض الملازم بزيادة شدة الضوء فى منطقة طول موجى قصير شكل (١). نقطة تلاحظ عند 308 nm. من تلك النقطة ربما نستنتج أن ميكانيكية التفاعل ما هى إلا تفاعل إضافة عند تلك التفاعلات الاستبدالية.



شكل (١): اختلاف الحزم الضوئية الممتصة بواسطة الأنثراسين عند أزمنة مختلفة ١، ٢، ٣، ٤، ٥، صفر، ١٥، ٣٠، ٦٠، ١٢٠ دقيقة .



شكل (٢): معدل اختفاء الأنتراسين عند أزمنة مختلفة.

فمع تقدم التفاعل يتغير لون الأزرق - البنفسجي إلى اللون الأزرق السماوي لنتائج التفاعل . وشكل (٢) يعطى معدل نسبة تكسير الأنتراسين مقابل الزمن اللازم للتفاعل. تعيين ناتج الكم للتفاعل:

توجد كميتين متعلقتين لأشعة نحتاج لإيجادها  $I_0$  - العدد الكلي للفوتونات المرحلة لكل وحدة مساحة لكل وحدة زمن ساقطة على خلية القياس للتفاعلات الضوئية،  $(1 - e^{-ECt})$  كمية الضوء الممتصة بواسطة المحلول. كما أن مصدر الضوء يقاس بواسطة مقياس كيميائي حيث يتم خارج التفاعل وذلك لتجنب أى تأثيرات هندسية.

فى تلك الدراسة قد يستخدم يورانيل أوكسالات ولكن قد يؤخذ حديدى أوكسالات قد يكون من الأنسب. حيث يتدفق الفوتون بمقدار  $10 \times 2,88 \times 10^{-10}$  أينشتاين ثانية<sup>-1</sup> سم<sup>-2</sup> سيشع من ناتج كم معلوم للأكسدة الضوئية للحديدوز إلى حديدك (معطياً  $1.2 \approx \phi$ ). والجزء الممتص من الضوء بواسطة المحلول.

٢ - اختفاء ناتج الكم للأنتراسين:

ناتج الكم  $\phi_R$  - المحسوبة من الميل الابتدائى لمعدل المنحنى شكل (٢) هو

$$\phi_R = \frac{-d[A]}{I_0 \times \text{fraction absorption} \times dt} = 0.4$$

حيث  $I_0$  - شدة الإشعاع للتدفق الواقع على التفاعل للخلية، سم<sup>-2</sup>.

٣ - تأثير شدة الضوء:

سنة أضعاف اختلاف فى شدة الضوء يؤدي لعدم تغير فى  $\phi_R$  لإختفاء

الأنتراسين، ولهذا فالتفاعل أحادى الفوتون.

#### ٤- تأثير الأوكسجين:

عند تركيز منخفض للأنتراسين، المعدلات الابتدائية للأنتراسين المختفية لا تتأثر بوجود أو عدم وجود الأوكسجين في المحلول.

#### ٥- تأثير التركيز:

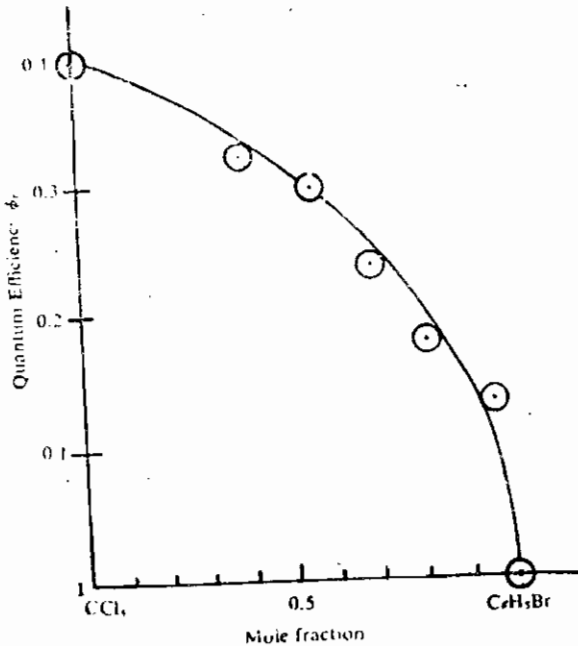
اعتماد الإنتراسين على التركيز قد يهمل لعشرات المرات خلال خطأ التجربة.

#### ٦- تأثير اللزوجة:

ناتج الكم لاختفاء الأنتراسين في محلول مخلوط (٣:١) بالحجم ما بين رابع كلوريد الميثان+ البرافين الطبي، وما بين رابع كلوريد الميثان والإيثير البترولي مماثل، مما يدل على أن مثل هذا التفاعل ليس تحكم انتشار.

#### ٧- تأثير التخفيف عديم النشاطية:

قد تدرس كيناتيكية التفاعل في وجود كميات من البروموبنزين وهذا لا يحدث تفاعل ضوئي للمذيب بين الأنتراسين والبروموبنزين، الأكسدة الضوئية بطيئة جدا. في رسم  $\phi$  مقابل الكسر المولي للبروموبنزين الذي سيعطى كما هو متوقع غير خطي للمذيب الميثالي (الخامل) شكل (٣) ولكن انحراف موجب من الخطية. لربما توجد أفضلية لرابع كلوريد الميثان محوصلة حول كل من جزيئات الأنتراسين، ولو أن الأنتراسين يكون متراكب مع البروموبنزين فقد يلاحظ انحراف سالب عن الخطية كما هو متوقع.



شكل (٣): تغير ناتج الكم للأنتراسين المختفي في وجود البروموبنزين.

## ٨- تأثير السمية:

المحاولات التي بذلت عن الكشف لأى جزئ حر فى المراحل الأولية للتفاعل وذلك بإضافة كحول ميثيلى لا يعطى أى نواتج مقنعة.

## ٩- ناتج الكم لتكوين الحمض:

هذا يكون الحصول عليه وذلك بتعرض المحلول للأنتراسين فى رابع كلوريد الميثان المغطى بواسطة سطح من الماء المحلول المعرض سوف يرج جيدا ثم يعاير بواسطة هيدروكسيد الباريوم بواسطة سحاحة دقيقة: حمض أكثر سيتكون مع الزمن، ولهذا فإن الناتج للمعايرة فى خلال ٥ دقائق بعد عملية التعرض المستخدمة لتعيين ناتج الكم ( $\phi$ ) لتكوين حمض الأيدروكلوريك هى

$$\phi_{\text{HCl}} \text{ formation} \sim 0.53$$

أ- تأثير الأوسوجين: ثلاث أزمنة لتكوين حمض أكثر فى وجود الأوسوجين عن المحلول عديم الأوسجينة.

ب- تأثير التركيز: عشرات المرات زيادة فى تركيز لا يؤثر فى تكوين الحمض.

ج- التفاعل المصمم لتحقيق أن الحمض المتكون لا يؤدي إلى تميؤ النواتج الأولية للتفاعل.

## ١٠- تأثير الحرارة:

فعندما يتعرض المحلول للأنتراسين الموجود فى رابع كلوريد الميثان عديم الأوسجينة للحرارة مع احتياطات لتجنب تفاعلات ضوئية أخرى وفقد مذيب، زيادة محددة فى الحمض للمحلول قد يمكن ملاحظتها وفى نفس الوقت، قمم جديدة سوف تظهر فى امتصاص الضوء.

بالمقارنة مع العينات ٩- كلورو- و ٩- ميثايل أنتراسين، هذه القمم الجديدة متماثلة مع تلك ٩- كلورو- و ٩- ثلاثى كلورو ميثايل- المشتقة المتكونة كناتج للتفاعل.

## ١١- ناتج الكم للأوسوجين المأخوذ:

أدوات الامتصاص المفضلة والمتقدمة لباريروفنت Barerofit ستقوم لعدد المولات للأوسوجين المأخوذة فى جزئية إزاحة سائل المانوميتر. فالفرق بين العمودين سيرسم مقابل دالة الزمن وناتج الكم المعين من المعدلات الابتدائية.

أ- تأثير تركيز الأوسوجين: التجربة قد أجريت سواء فى وجود الأوسوجين أو فى وجود الهواء، خلال خطأ التجربة التغير الضوئى لا يعتمد على تركيز الأوسوجين.

ب- تأثير تركيز الأكسوجين: معدل استهلاك الأكسوجين لوحظ أنه يعتمد على تركيز الأنتراسين والأكسوجين يمكن إهماله عند تركيز منخفض للأنتراسين المستخدم لمذيب التفاعل، ويزداد بشدة مع التركيز، ينهض للوصول لقيمة ذات نهاية مقارنة كفاءة الكم للأكسدة يمكن تمثيلها بواسطة هذا التعبير:

$$\phi_{\text{oxidation}} = \frac{[A]}{[A] + k}$$

أيضا  $1/\phi$  مقابل  $1/[A]$  لا يعطى مستقيم تام للأكسدة الضوئية في المذيبات عديدة التفاعل مثل كبريتيد الكربون. هذا راجع إلى أن بعض الأكسوجين يمكن أخذه بواسطة الشق الحر في الوسط المتكون في التفاعل مع المذيب.

١٢- كفاءة الكم لاستهلاك الأنتراسين في المحلول المركز في وجود الأكسوجين:

معدل استهلاك الأنتراسين في وجود الأكسوجين في مدى تركيز مستخدم للأكسوجين المأخوذ الذي يمكن قياسه في خلية رقيقة (واحد مم سمك).  
جدول (١): تفاعل ضوئي للأكسوجين كدالة لتركيز الأنتراسين.

$A \times 10^2$ ، مول	$\phi_{O_2}$ المأخوذة	$\phi$ - الاستهلاك الأنتراسين
٩,٥	٠,٦٥	٠,٨٢
٦,٩	٠,٦٠	٠,٧٨
٤,٧٦	٠,٥٤	٠,٧٣
٣,٨	٠,٥٠	٠,٦٨
٣,٣	٠,٦٠	٠,٦٧
٢,٥	٠,٣٢	٠,٦٤
٠,٩٥	٠,٣٤	٠,٥١
٠,٧٤	٠,٢٨	٠,٥٠

١٣- قياس ناتج الفلورسنس:

يقاس ناتج الكم للفلورسنس ( $\phi_f$ ) للأنتراسين في لرابع كلوريد الميثان بمرجع في محلول البنزين ٠,٢٤.

$$\phi_f \text{ in } CCl_4 = 0.017$$

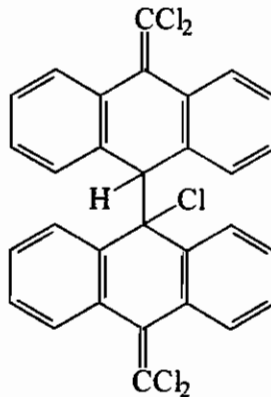
١٤- تحليل ناتج التفاعل:

محلول مشبع للأنتراسين في أنبوبة ضخمة تفرغ تدريجيا بعناية من الأكسوجين تم تلحم أو تغلق، ثم تعرض لضوء الشمس لمدة ٣-٤ أيام يرشح اللون البني الذهبي المتكون

بواسطة مضخة ترشيح. ثم يذاب في كمية من البنزين ثم يجفف عند حرارة منخفضة لعدم تكسير النواتج الناتج المتصلب يعطى كلور ٣٤%، بالتسخين، حمض الأيدروكلوريك متكون بكمية. بإضافة مركب بين الأنتراسين ورابع كلوريد الكربون سيظهر الناتج الصلب المأخوذ في محلول الهكسان ستوضع لعمود الكروماتوجراف من الألومينا. عدد كثير للحزم ستظهر والناتج الأبيض للمادة الصلبة من أحد المواد الموضح للتحليل:

كربون %	هيدروجين %	كلور %	
٦٣,٦٧	٢,٩٣	٣١,٨٥	الراسب الأبيض المتبقى
٦٤,٩٢	٣,٠٦	٣١,٩٤	المحسوبة لمركب ك.بيد.٧كلور.

قيمة التحليل تشير ٢,٥ ذرة للكلور لكل جزئ أنتراسين مما يدل على أن المادة الصلبة ثنائي تركيبية تجريدية  $C_{30}H_{17}Cl_5$ ، عندما كمية صغيرة من المواد الصلبة المتبقية تتسامى تحت ضغط منخفض لمضخة مرشح بمساعدة شعلة صغيرة مفتوحة، حيث يعطى بخار حمضى لورقة عباد الشمس والتركيبية المقترحة هي:



المركب المقترح

عدم ثباتية الناتج الأولى للتفاعل ليؤكد مسئوليته للمترابك الناتج.

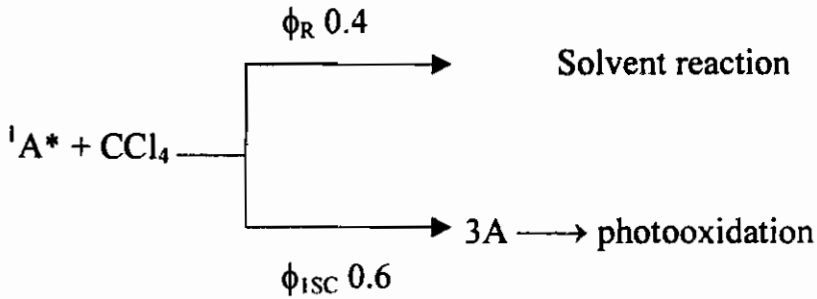
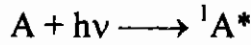
اشتقاق ميكانيكية من الملاحظات المعملية للتفاعلات الضوئية:

بالملاحظة للإشعاع عند 366 nm حيث الأنتراسين سينتقل إلى أول حالة أحادية نشطة ونوع الانتقال هو  $\pi \rightarrow \pi^*$  وكفاءة الفلورسنس للأنتراسين فى رابع كلوريد الميثان تعتبر منخفضة جدا ٠,٠١٧. ويمكن توضيح ذلك بواسطة نظرية لويس- كاشا Lewis Kasha للسداخل المدارى المغزلى من المدارات الثقيلة المحتوية على مذيب. حيث بواسطة المرور إلى الحالة الثلاثية تكون ميسرة. والسؤال الآن هو كيف تتغير الكيمياء الضوئية للملاحظة إلى حد بعيد. يمكن أن يعود إلى مثل الحالة الثلاثية، وكيف إذا إلى الحالة الأحادية النشيطة الأصلية. فالحالة الأحادية لها ٧٧ كيلو مول من الطاقة بينما



الحالة الثلاثية لها ٤٢ ك مول. فالأول طاقة عالية لكن الأخير يعتبر أكثر نشاطية ثنائي الشقية- مثل التركيب كما أنه متوسط طويل العمر.

دراسة المعدل لنشير إلى أن كفاءة الكم الابتدائي للتفاعل مع المذيب لا يعتمد على تركيز الأكسوجين أو الأنتراسين لكن الأكسدة الكيميائية الضوئية تعتمد على تركيز الأنتراسين وضئيل على تركيز الأكسوجين ولا يوجد إذا منافسة بين تفاعل المذيب والأكسدة الضوئية. إذا الحالة الأرضية ما هي إلا حالة ثلاثية وحدثت الأكسدة الضوئية تكون سريعة جدا في المذيبات وثاني كبريتيد الكربون والكلورفورم والجزء المتبقى للجزيئات الأحادية المثارة قد يمكن افتراض تحلله إلى حالة ثلاثية  $\phi_{ISC} = 0.6$ ,  $\phi_f$  و  $\phi_{IC}$  يمكن إهمالها.



هذا التفاعل لا يظهر ليعطى ميكانيكية سلسلة في حقيقة أن كفاءة الكم تضاف للوحدة. ميكانيكية الأكسدة الضوئية:

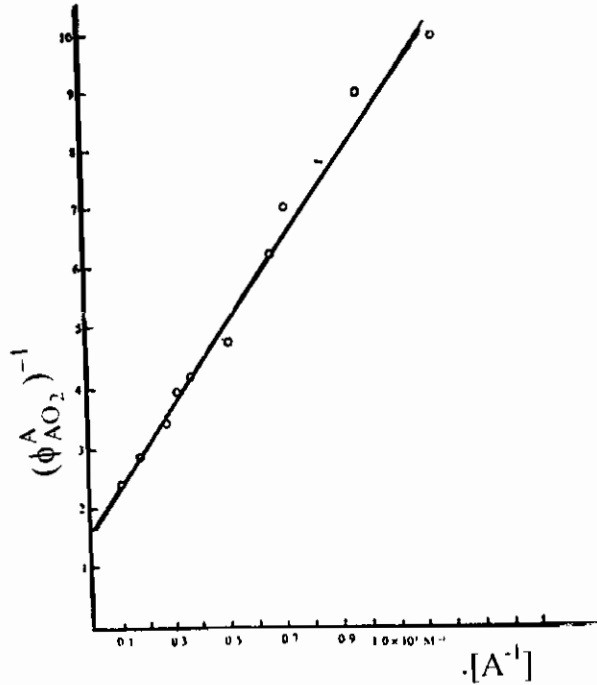
ميكانيكية الأكسدة الضوئية للمذيبات عديمة التفاعل تقريبا مستقلة لتركيز الأكسوجين واعتماد تركيز الأنتراسين [A] يمكن التعبير عنه بواسطة تلك الدالة.

$$\phi_{\text{oxidation}} = \frac{k[A]}{[A] + K}$$

ويرسم مقلوب  $\phi$  مقابل  $[A^{-1}]$ . فالمتوقع يعطى خط لمتلك الحالة.

بالنسبة للأنتراسين في رابع كلوريد الميثان لا يعطى خط مستقيم بسبب أن الأنتراسين في رابع كلوريد الميثان بسبب أن الأنتراسين يستهلك لكل من الأكسدة الضوئية وتفاعل المذيب. حيث  $\phi_R$  - ناتج الكم لتفاعل المذيب، سيطرح من  $\phi_{O_2}$  - ناتج الكم للأكسوجين المأخوذ لسلسلة من تركيزات الأنتراسين جدول (٢) والناتج المتبقى لنواتج الكم لأكسدة يعطى خط مستقيم، عندما رسم  $\phi^{-1}$  مقابل  $[A^{-1}]$  شكل (٤) المقدار  $\phi_{AO_2}^A = (\phi_{O_2} - \phi_R)$  يعبر عنه بواسطة هذه العلاقة.

$$\phi_{AO_2}^A = \frac{0.6[A]}{[A] + 4 \times 10^{-3}}$$



شكل (٤): رسم  $(\phi_{AO_2}^A)^{-1}$  مقابل  $[A]^{-1}$ .

القيمة ٠,٦. تضاف مع ٠,٤ ليعطى مجموع الوحدة المقترحة لعدم فقد للمركب  $\phi_R =$  التحويل الداخلي هذه القيمة المحددة ربما تعين مع ناتج الكم لتكوين الثلاثي.

$$\phi_{AO_2}^A = \phi_{3A} = \phi_{ISC}$$

جدول (٢): ناتج الكم للأنتراسين المستهلك

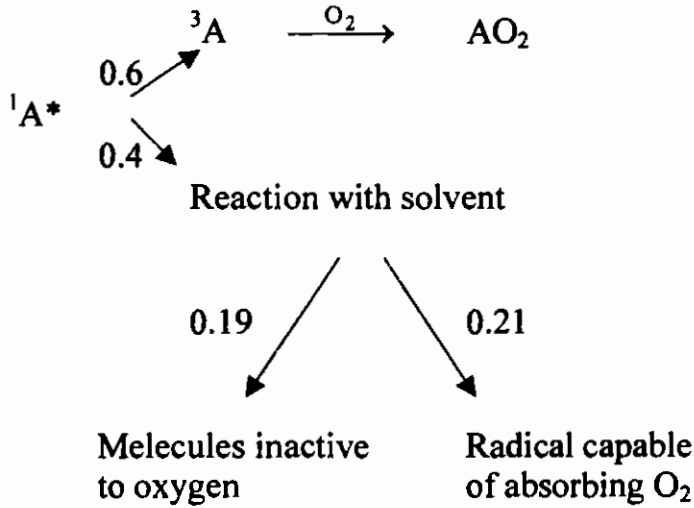
نظريا	أقل تفاعل المذيب	معمليا	$[A] \times 10^3$ مول
٠,٤٢	٠,٤٢	٠,٨٢	٩,٥
٠,٣٨	٠,٣٨	٠,٧٨	٦,٩
٠,٣٣	٠,٣٣	٠,٧٣	٤,٧٥
٠,٢٩	٠,٢٨	٠,٦٨	٣,٨
٠,٢٣	٠,٢٤	٠,٦٤	٢,٥
٠,١١	٠,١١	٠,٥١	٠,٩٥
٠,٠٩	٠,١٠	٠,٥٠	٠,٧٤

ناتج الكم للأكسوجين المأخوذ  $\phi_{O_2}^{O_2}$  المقابلة لتركيز الأنتراسين كما في جدول (٣) عمود ٢ والعمود ٣- يعطى الفرق بين الملاحظ والنظري كما هو مبين في الجدول (٢).

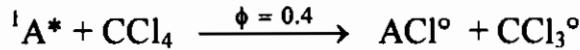
جدول (٣): ناتج الكم للأكسوجين المأخوذ  $\phi_{O_2}^{O_2}$ .

نظريا $(\phi_{O_2}^{O_2} - \phi_{AO_2}^A)$	عمليا	$[A] \times 10^2$ مول
٠,٢٣	٠,٦٥	٩,٥
٠,٢٢	٠,٦٠	٦,٩
٠,٢١	٠,٥٤	٤,٧٥
٠,١٢	٠,٥٠	٣,٨
٠,١٨	٠,٤٢	٢,٥
٠,٢٣	٠,٣٤	٠,٩٥
٠,١٨	٠,٢٨	٠,٧٤

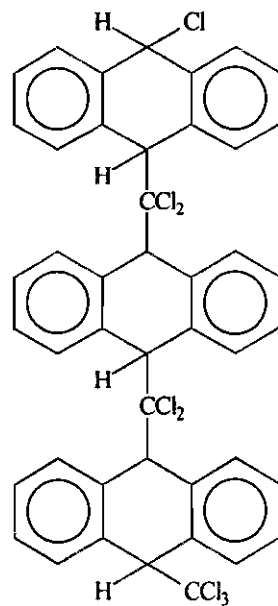
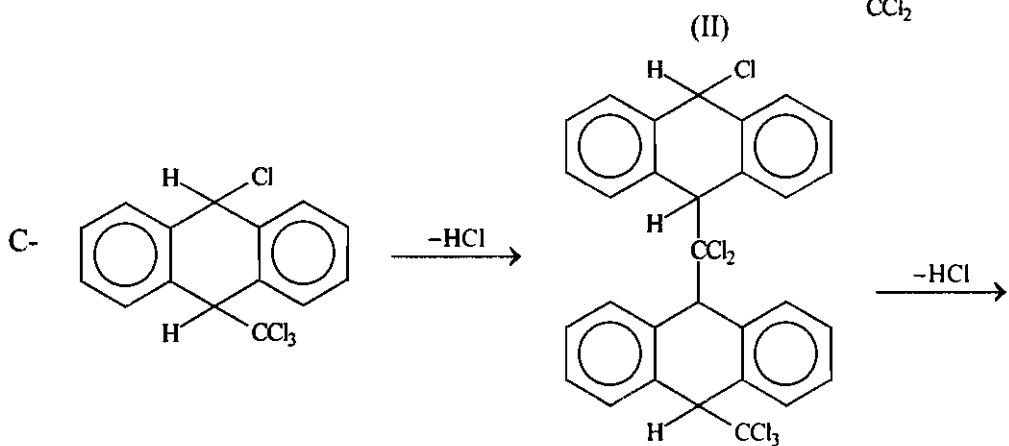
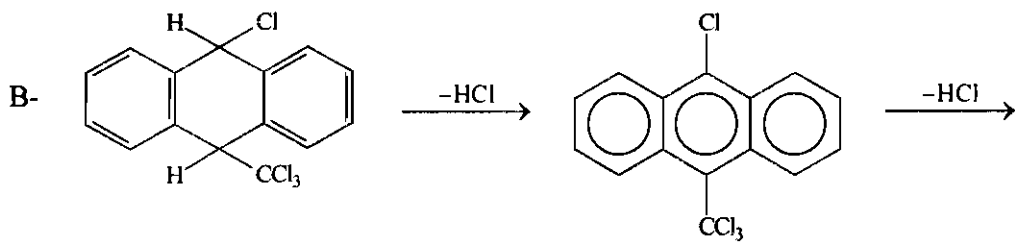
والآن الميكانيكية ربما يمكن تمثيلها أكثر تفصيلا بهذه الطريقة:



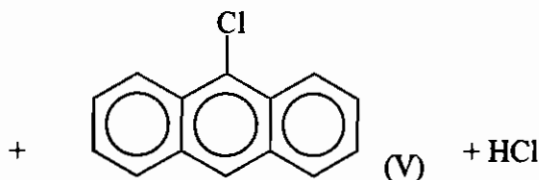
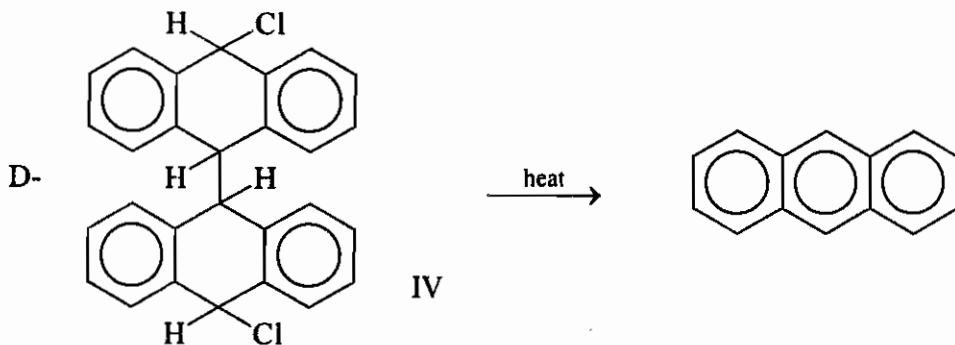
طبيعة التفاعل مع المذيب: الناتج المعقد يبرهن التركيب الأولى للشق. المخطط البسيط الذي يغطي هذه الحقائق كما يلي:



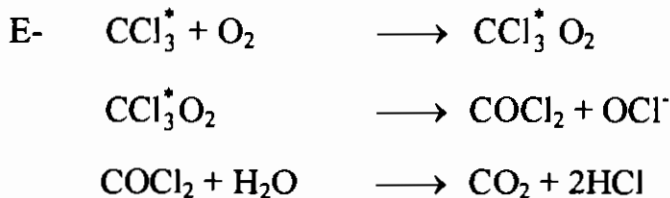
في هذا التفاعل جزئ الأنتراسين المثار يقترح طرح كلور من رابع كلوريد الكربون. كما أن طاقة  ${}^1A^*$  هي ٧٧ ك سعر مول. طاقة الرباط كربون-كلور ٧٠ ك سعر مول وهي كافية لمرور التفاعل. ولقد افترض أن في غياب الأكسوجين، كمية كبيرة من  $CCl_3$  سوف تعاد مرة أخرى بناءا على تأثير فجوات المذيب لتعطي مركبات إضافية لثلاثي كلورو ثنائي هيدرو أنتراسين (I) هذا المركب من المتوقع غير ثابت وينتزع حمض الأيدروكلوريك في عدة خطوات.



من هنا HCl كمية أكبر منه تتكون بحفظ درجة البلمرة كم هو مبين في الخطوة (٢).

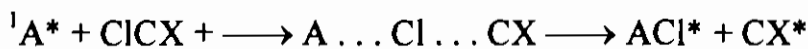


من هذا التفاعل نرى أن كلورو ثنائي هيدرو أنتراسين (ACl) ربما يعطى ثنائي الجزيئية ليعطى ثم يتكسر بالحرارة ليعطى كميات متكافئة من الأنتراسين، ٩-كلورو أنتراسين (V) ويدكل و هذا التفاعل يعطى حوالي ١١%. ناتج بعض من ٩، ١٠ ثنائي كلورو أنتراسين ربما يترسب المركب (V) وذلك في مذيب التفاعل.



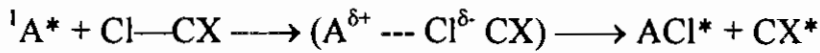
تفاعل الأنتراسين مع هالوجينات أخرى:

ناتج الكم  $\phi_R$  للأنتراسين المستهلك في عدد من مركبات كلورو الكان (مذبيبات هالوجينية مشبعة)، ومركبات كلورو الكين (مذبيبات هالوجينية غير مشبعة) كما في جدول (٤) الفعل الأولى للمذبيبات الأخرى الهالوجينية ربما يمكن اعتبارها كذرة كلور قد تفصل خلال تكوين الوسط للمترابك في الحالة النشطة بين الأنتراسين النشط والمترابك ClCX



عدد ذرات الكلور لكل ذرة كربون	φ لتفاعل المذيب		المذيبات
	في عدم وجود أكسوجين	في وجود أكسوجين	
٤	٠,٤	٠,٤	رابع كلوريد الكربون
٢,٥	--	٠,٢٨	خامس كلوريد الإيثان
٢,٠٠	٠,٠٧١	٠,٠٦٣	رابع كلوريد إيثايلين
١,٥	٠,٠١٥	٠,٠٣٩	ثلاثي كلورو إيثيلين
٣,٠٠	٠,٠٠٥	٠,٠٢٠	ثنائي كلورو إيثاين
١,٠٠	٠,٠١	٠,٠١	برومو بنزين

بالوقوف إلى هذا التقارب فيما عدا مركب الكلوروفورم  $CHCl_3$ ، فإن النشاطية تقل مع النقص في النسبة  $(Cl/C)$ ، ويمكن أن نقترح أن أكبر نسبة الأقل شحنة كثافة على ذرات الكلور وأكبر لتلك بناء على ميلها الإلكتروني. وفي كل الاحتمالات فإن تفاعل الوسط يدخل انتقال جزئي للإلكترون من الأنتراسين المثار إلى أحد ذرات الكلور عند مسافة حرجة لكي يعطى في النهاية تكسير لذرة الكلور-كربون.



حيث يتكون وسط مترابك في حالة نشطة، والذي يعرف بالمترابك النشط ثم ما يبدو سريعا ما يتحول إلى التفكك ليعطى ناتج ناتجة عن تأثير فجوة فرانك-رابينو ويتش، ومن المحتمل انخفاض الكفاءة لتفاعل المذيب.

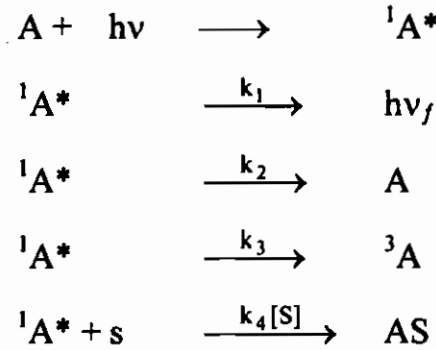
نشاطية رابع كلوريد الكربون مع استبدال للأنتراسين:

حزمة الامتصاص الطويلة الموجة للأنتراسين تكون محور الاستقطاب القصير.

فالاستبدال في المواضع ٩، ١٠ يؤدي إلى انحراف وحيد Pathochromic في هذه الحزمة وفترة العمر الثقيلة ستتاسب للمقدار  $\int \epsilon_v d\nu$  كما يمكن إيجاده من المساحة المحصورة تحت منحنى الامتصاص. ومعامل المولارى هو ٩، ١٠ ثنائي كلورو  $A < 9$  - كلورو  $A < A$ . وفترة العمر تقل مع زيادة الامتصاص وفي نفس الوقت كفاءة الفلورسنس  $\phi_f$  تزداد وقيمة  $\phi_f$  للأنتراسينات المختلفة في رابع كلوريد الميثان وكفاءة الكم لتفاعلاتها مع المذيب في وجود وعدم وجود الأكسوجين كما في جدول ٥.

$\phi_f + \phi_R$	$\phi_R$	$\phi_f$	المركبات
٠,٤١	٠,٤	٠,٠١	الانتراسيين
٠,١٣	٠,٠٨	٠,٠٥	١- كلورو أنتراسين
٠,٢٤	٠,١٨	٠,٠٦	٩- كلورو أنتراسين
٠,٥٤	٠,٠١	٠,٥٣	٩, ١٠ ثنائي كلورو أنتراسين
٠,٢٣	٠,٢٢	٠,٠١	٩- ميثيل أنتراسين
٠,٢٠	٠,١٦	٠,٠٤	٩- فينيل أنتراسين
٠,١٩	٠,١٥	٠,٠٤	٩, ١٠ ثنائي فينيل أنتراسين

العمود الأخير يعطى مجموع للعمليات للتفاعل المقترح التالي كما يلي:



ومن الملاحظ من جدول (٥) أن الزيادة في كفاءة التفاعل يقابلها نقص في كفاءة الفلورسنس. وكما أن المتبقى للجزيئات المثارة إما أن تحلل لتعطى حالة ثلاثية بواسطة المرور الداخلي للنظام أو تتحول إلى الحالة الأرضية بواسطة التحول الداخلي. ومن مخطط التفاعل السابق نجد أن  ${}^1A^*$ ،  ${}^3A$ ،  $s$  عبارة عن حالات أحادية، ثلاثية وجزيئات المنضب على التوالي  $k_1$ ،  $k_2$ ،  $k_3$ ،  $k_4$  عبارة عن ثوابت للتفاعلات المتواليّة [S] عبارة عن كمية كبيرة وقد تكون ثابتة، وفترة العمر المقابلة للجزيئات المثارة كما يلي:

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4[S]} = \frac{\phi_f}{k_1} = \tau_0 \phi_f$$

هذه الاستبدالات للأنتراسين تتفاعل مع رابع كلوريد الميثان كما في طريقة الأنتراسين، ويتعرض المحلول بالتسخين، وسوف يظهر عند ترددات مختلفة  $\bar{\nu} \Delta = 780 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  من اهتزاز صفر إلى صفر قمة لحزمة طول موجة، الناتج

للفوتوكلسورة. فيما عدا في ٩- ميثايل أنتراسين لا يظهر قمم ولكن الطول الموجي يتزحزح ٢- ٣ نانو ميتر. ولربما عملية الكلورة تظهر في مجموعة  $\text{CH}_2$ - واستبدال ذرة الكلور ليس كتغير الطيف الواضح.

التفاعل في وجود الأوكسوجين:

من المعلوم أن الأوكسوجين يعتبر مطفى قوى للفلورسنس لكن بالنسبة للمحاليل في رابع كلوريد الميثان ما عدا مركب ٩، ١٠ ثنائي كلورو الأنتراسين الإطفاء عمليا تام. جدول (٦) يعطى قيم كفاءة الفلورسنس  $\phi_f$  في وجود الأوكسوجين، متضمنا مع كفاءة تفاعل المذيب  $\phi_R$  وكفاءة الكم المحددة للأوكسوجين المأخوذ  $\phi_{\text{O}_2}^{\text{max}}$ .

جدول (٦):

المجموع	$\phi_{\text{O}_2}^{\text{max}}$	$\phi_R$	$\phi_f$	المواد
١,١٦	٠,٧٥	٠,٤	٠,٠١	الأنتراسين
٠,٥٦	٠,٤٥	٠,٠٧	٠,٠٤	١- كلورو أنتراسين
٠,٩٠	٠,٦٣	٠,١٨	٠,٠٩	٩- كلورو أنتراسين
١,١٣	٠,٨٩	٠,٠١	٠,٢٣	٩، ١٠ ثنائي كلورو أنتراسين
٠,٥٣	٠,٣٠	٠,٢٢	٠,٠١	٩- فيثايل أنتراسين
١,٠٤	٠,٨٥	٠,١٦	٠,٠٣	٩، ١٠ ثنائي فيثايل أنتراسين
٠,٩٣	٠,٧٥	٠,١٥	٠,٠٣	

جميع القيم تقع بالقرب أو حول الوحدة، حيث من المقترح لتفاعلات عديمة السلسلة فالقيم عالية طفيفة في بعض الحالات، ولربما تعود إلى الأوكسوجين المأخوذ بواسطة الشقوق المتكونة خلال التفاعل مع المذيب. والقيم المنخفضة يرجع إلى التحلل المباشر الداخلى للجزئ المثار إلى الحالة الأرضية. يمكن أيضا للضوء عمل بلمرة لحمض ميثايل ميثا أكرليك عند تعرضها لطول موجى 365 nm.

اتخاذ رابع كلوريد الميثان لإطفاء فلورسنس الأنتراسين:

هذه العملية ربما تسير على طريقتين:

الطريقة الأولى: طريقة الحالة الساكنة، طبيعة انتقال الشحنة للتفاعل الداخلى بين الأنتراسين ورابع كلوريد الميثان قد أكد بتجربة إطفاء الفلورسنس في مذيبات ميثالية. ثابت إسترن- فولمر Stern - Folmor  $K_{sv}$  للإطفاء في عدة مذيبات دونت في الجدول

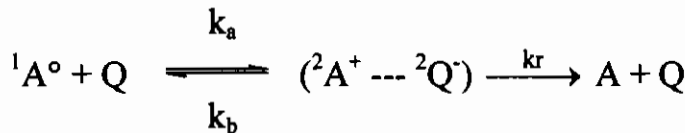
(٧).



جدول (٧): بعض التجارب التي أجريت على إطفاء الفلورسنس للأنتراسين في بعض المذيبات العضوية.

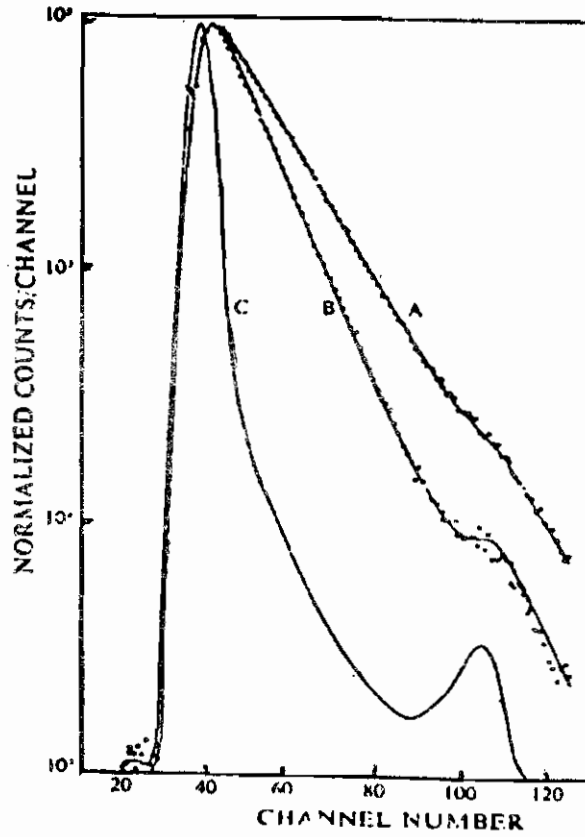
المذيب	المطفئ	$K_{sv} M^{-1}$	الميل الإلكتروني	$-E_{1/2} (eV)$
الهكسان الحلقي	كلوروفورم	٠,٠٧	٢,١٧	١,٦٧
الهكسان الحلقي	رابع كلوريد الميثان	٠,٩٢	١,٨٢	٠,٧٨
الكحول الأيثيلي	رابع كلوريد الميثان	١٤,٣	--	--

وكما هو ملاحظ من الجدول أن ثابت الإطفاء يزداد مع ثابت العزل الكهربى للمذيب (الهكسان الحلقي = ٢)، (الكحول الأيثيلي = ٢٦). هذا التأثير لثابت العزل الكهربى على التفاعل فى حالة الإثارة بحيث أن الهيدروكربونات تعمل كإلكترون مانح. كما أن الميل الإلكتروني لكل من الكلوروفورم ورابع كلوريد الميثان ٢,١٧، ١,٨٢ على التوالي. وكما هو ملاحظ والتي تأكد من  $E_{1/2}$  (نصف موجة الجهد) وهذا يبين أن تفاعل الإطفاء يحدث خلال تكوين المتراكب النشط الوسطى.



بعض التأكيدات بالنسبة للحالة الأرضية لمركب المتراكب. أعطيت من بعض تجارب الإطفاء عندما تثار عند مستوى الإطفاء الثانى عند نهاية عظمى 260 nm قد تلاحظ فى الشكل ٥.

الطريقة الثانية: طريقة الحالة غير الساكنة قد أجريت على قياس فترة العمر بواسطة فترة لأحادى الضوء المحققة تقنيا. بوابة لمبة الديوتيريوم والتي تمتلك أقصى إتساع عند منتصف- قيمة عظمى حوالى (2 ns) وزمن تلاشى (1 ns) (ns = nano second) قد يستخدم برنامج وهو أن اختلاف فترة العمر حتى مجموع مربع الانحرافات بين الملاحظ والمحسوب لمنحنى التلاشى بنهاية صغرى شكل (٥).



شكل (٥): عدد القنوات

فلو أن  $\tau_0$  - الفلورسنس عديم الإطفاء (الابتدائي) فترة العمر صفر.  $\tau$  - فترة العمر للإطفاء فبرسم  $\tau_1/\tau$  مقابل (Q) هو شكل (٦).

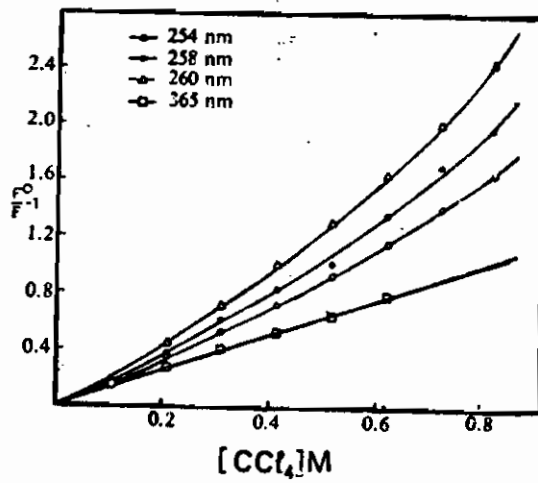
$$[\Delta I/\tau/\Delta[Q]]\tau_0 = k_q \tau_0 = K_{sv}$$

وهذه العلاقة قد تقارن مع العلاقة في الحالة الأولى - طريقة الحالة الساكنة والنتيجة كما في جدول (٨).

شكل (٥) قياس فترة العمر للأنتراسين في محلول بواسطة فوتون أحادي مع الزمن. منحنى التلاشي للفلورسنس  $8 \times 10^{-4}$  مول أنتراسين في هكسان حلقي في وجود (A) في عدم وجود B رابع كلوريد الكربون ٤١ ومول. C - التركيز الزمني.

ثابت الاتزان لتكوين المترابك كما هو مبين عند تركيزات مختلفة.

$$\begin{aligned} K[M]^{-1} &= 0.02 & , & & 357 \text{ nm} \\ &= 0.4 & , & & 258 \text{ nm} \\ &= 0.9 & , & & 260 \text{ nm} \end{aligned}$$



تركيز رابع كلوريد الميثان

شكل (٦): رسم ثابت استيرن- فولمر لغياب الأنتراسين بتفاعله مع رابع كلوريد الميثان كدالة لطول الموجة.

جدول (٨): الإطفاء للأنتراسين من كيناتيكية التلاشي:

$k_{sv} M^{-1}$	$k_0 \tau_0 M^{-1}$	$\tau_0$ ns	$\Delta I/\tau$ $/\Delta G$ $m^{-1} s^{-1}$	$\lambda$ nm	التركيز بالمول	المنيب
١,٢	١,٢	٤,٨	٢,٥	٣٦٥	$^{-1} \cdot 10 \times 8$	الهكسان الحلقى
١,٤٨	١,٢٦	٤,٨	٢,٦	٢٥٤		
---	١,١٠	٥,٢	٢,٦	٢٥٤	$^{-1} \cdot 10 \times 2$	
١٥,٧				٣٥٧	$^{-1} \cdot 10 \times 4$	الإيثانول
	١٤,٨	٥,٠	٢٩,٧	٣٦٥	$^{-1} \cdot 10 \times 2$	
	١٤,٧	٥,٠	٢٩,٥	٢٥٤		

إطفاء رابع كلوريد الميثان للأنتراسين في الهكسان الحلقى يبين حرارة موجبة اعتمادية، مما يوجب إحتياجه لطاقة تنشيط. ويلاحظ أن التأثير في الهكسان الحلقى أكبر منه في الإيثانول.

تقنية فوق الأكسدة الضوئية:

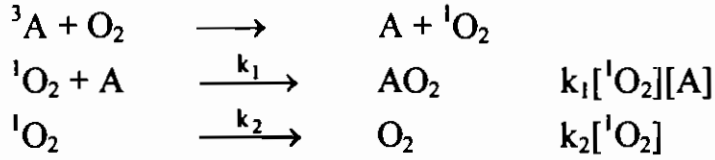
يمكن التعبير عن ناتج الكم للأنتراسين في تفاعل فوق الأكسدة الضوئية في رابع كلوريد الميثان بالعلاقة الآتية:

$$\phi_{AO_2} = \frac{k[A]}{[A] + K}$$

هذا التعبير يتبع لثلاث تقنيات لتفاعل مفترضا أن

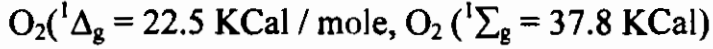
مخطط واحد

المعدل



هذا الافتراض قد يتخذ على أن تكوين الوسط للأكسوجين الأحادي  $[{}^1O_2]$  وهذه التقنية

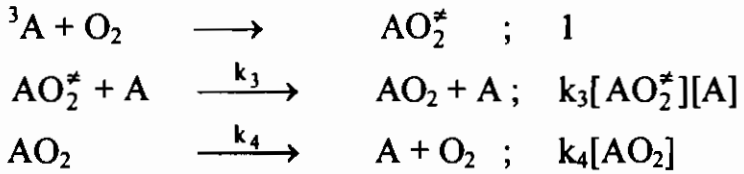
مبدئيا قدمت بواسطة كاوتسكى Kautsky. ومستوى الطاقة للأكسوجين الأحادي هو:



حالة  ${}^1O_2$  نسبة قد تكون متكونة في خطوة طاقة انتقال.

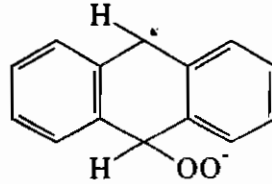
مخطط ٢:

المعدل



هذه التقنية وضعت بواسطة كوبلنتر وتشينك والوسط الافتراضى  $AO_2^*$  عبارة عن أكسيد

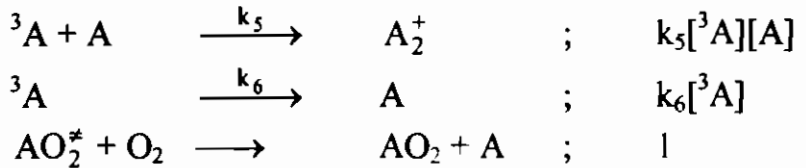
جزئ moloxide وربما يكون المترابك.



فاندرفال. ويمكن تمثيله بواسطة أيونات عنصرية كما يلي  $[A^+][O_2^-]$

مخطط ٣:

المعدل



كما أن معدل فوق الأوكسدة الضوئية كما يلي:

$$\phi_{AO_2} = \frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_2} \quad \text{مخطط واحد}$$

$$\phi_{AO_2} = \frac{k_3[A]}{k_3[A] + k_4} \quad \text{مخطط إثنين}$$

$$\phi_{AO_2} = \frac{k_5[A]}{k_5[A] + k_6} \quad \text{مخطط ثلاث}$$

ففى المخطط الثالث مواد الوسط الافتراضية تتفاعل فى الحال مع الأوكسوجين. ففى غياب الأوكسوجين فلربما تكوين ثنائى الأنتراسين هو المتوقع. وقد توقع دوفرايس Duiffraise أن تكوين ثنائى الأنتراسين لا يتم ولكن سريعا حدوث أكسدة للمركب لهذا، وهذا المخطط مرفوض.

ليس من الممكن التفرقة أو التعرف بين المخطط واحد وأثنين حيث أن كلا منهما يعطى نفس المركب [A]. كما أن المطفئ ربما أن يكون منافس ( ويكون نوع تفاعل) أو يطفى التفاعل ليحدث تثبيط لمواد الوسط. ( نوع فيزيائى).

( ملحق ١ )

المعادلات الرياضية للربط بين سطحين

لأشعة مستقطبية

تعتبر الإشعاعات ما هي إلا تكوين لحركة توافقية بسيطة، ويمكن التعبير عنها تحليليا كما يلي:

$$x = a \cos \theta \quad (1)$$

حيث (x) إزاحة الموجة من الوضع الرئيسي،  $\theta$  زاوية السطح -a السعة. وزاوية السطح  $\theta = \omega t$ ، حيث  $\omega$  - السرعة الزاوية ويعين بعدد النصف قطرية لكل وحدة زمن ولو أن  $\nu$  تردد الدوران ولو لكل دورة تعطى زاوية نصف قطرية  $2\pi$  إذا:

$$\omega = 2\pi\nu, \theta = 2\pi\nu t$$

$$x = a \cos 2\pi\nu t \quad (2)$$

أ- تركيبه لموجتين يتحرك في نفس الاتجاه ولكن بسعات مختلفة وكذلك بزاوية سطح حيث يكون التعبير عن كل منها كما يلي:

$$x_1 = a \cos \theta \quad (3)$$

$$x_2 = b \cos (\theta + \delta) \quad (4)$$

ولكن يتحركان في اتجاه واحد وعليه فيكون المجموع كما يلي:

$$x = x_1 + x_2$$

$$= a \cos \theta + b \cos (\theta + \delta)$$

$$= a \cos \theta + b \cos \theta \cos \delta - b \sin \theta \sin \delta$$

$$= (a + b \cos \delta) \cos \theta - b \sin \theta \sin \delta \quad (5)$$

ولندع التساوى الآتى:

$$(a + b \cos \delta) = c \cos \gamma ; b \sin \delta = c \sin \gamma$$

بالاستبدال فى المعادلة (٥) لتعطى:

$$X = C \cos \gamma \cos \theta - C \sin \gamma \sin \theta$$

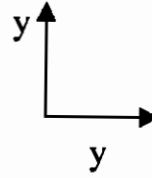
$$= C \cos (\theta + \gamma) \quad (6)$$

والنواتج النهائى يلاحظ أن مرة أخرى للحركة التوافقية البسيطة، (C) - السعة،  $(\theta + \gamma)$  زاوية سطح، حيث  $\gamma$  فرق السطح بين الموجة الناتجة وأول موجة بادئة.

ب- تركيب موجتين يتحركان فى فترة متساوية عند زاوية قائمة لكل منها، مختلفين فى السعة والسطح.

ولندع

$$\begin{aligned}x &= a \cos \theta \\y &= b \cos (\theta + \delta)\end{aligned}$$



(7)

الإزاحة لكل من  $x$  و  $y$  عند زاوية قائمة لكل منها والآن:

$$y/b = \cos \theta \cos \delta - \sin \theta \sin \delta$$

$$= \frac{x}{a} \cos \delta - \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}} \sin \delta$$

$$y/b - x/a \cos \delta = -\sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}} \sin \delta$$

بالتربيع

$$\frac{y^2}{b^2} - \frac{x^2}{a^2} \cos^2 \delta - \frac{2xy}{ab} \cos \delta \sin^2 \delta - \frac{x^2}{a^2} \sin^2 \delta$$

وترجمه لما سبق

$$\frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ab} \cos^2 \delta + \frac{x^2}{a^2} = \sin^2 \delta \quad (9)$$

هذه المعادلة (9). المعادلة العامة للقطع الناقص:

حالات مهمة - الضوء المستقطب

الحالة الأولى:

الموجات عند زوايا قائمة ولكن السطوح نفس الشيء

$$\delta = 0, \sin \delta = 0, \cos \delta = 1$$

والمعادلة العامة تصبح

$$\frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ab} + \frac{x^2}{a^2} = 0$$

$$(y/b - x/b)^2 = 0 \quad y = b/a x \quad (10)$$

والمعادلة (10) معادلة الخط المستقيم ويميل يساوى  $(b/a)$ .

الحالة الثانية:

الموجات عند زوايا قائمة مع اختلاف في السطوح  $\delta = \pi$ . وفرق السطوح ١٨٠.

$$\sin \delta = 0, \cos \delta = -1$$

$$y = -b/a x \quad (11)$$

هاتين الحالتين يتضمنان أن الموجات المستقطبة للخطين عند زاوية قائمة لكل منهما، مختلفان في السعة ومختلفان في السطح بالرموز  $0$ ،  $\pi$  أو المضاعف للمقدار  $\pi$ . مركب يعطى ناتج لموجة حيث أيضا مستقطبة خطيا لكن سطح الاستقطاب تقع عند زاوية ظلًا<sup>1</sup>  $(b/a)$  أو ظلًا<sup>1</sup>  $(-b/a)$  لأحد منهما معتمدة على فرق السطح إما يكون زوجي أو فردي.

**الحالة الثالثة:**

عندما الرموز تأخذ الصيغ الآتية:

$$\delta = \pi/2, \sin \delta = 1, \cos \delta = 0 \text{ and } a \neq b$$

والمعادلة العامة تصبح

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (12)$$

حيث تعتبر المعادلة (12) معادلة القطع الناقص، وتعبّر عن السعات المختلفة وزوايا السطح تختلف بالمقدار  $\pi/2$  أو مضاعف المقدار  $\pi/2$  ناتج الموجة فيما بعد لمعادلة القطع الناقص عندما تكون السطوح متساوية بمعنى أن  $a = b$  فإن المعادلة تختزل إلى تلك المعادلة:

$$x^2 + y^2 = a^2 \quad (13)$$

وتمثل تلك المعادلة بمعادلة الدائرية الاستقطابية.

**تحليل المعادلة الخطية الاستقطابية:**

تحليل موجة الاستقطاب الخطية تعتبر عكس التركيب للموجات المستقطبة لسطحين لها نفس زاوية السطح ( $\delta = 0$ ) معتمدة على مقلوب الظل  $(b/a)$  أو الميل، والسعات  $a$ ،  $b$  للموجتين سوف يختلفان ويمكن حسابهما بالنسبة لدراسة الفلورسنس عديم الاستقطاب هذه السعات سوف تقابل للمكونات  $1_1$ ،  $1_2$  للإشعاع المنبعث.



## مسائل محلولة عن الكيمياء الضوئية

توجد بعض القوانين : يجب علينا أن نسردها حتى نتذكرها بعد قراءتنا للكتاب، وهي:

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda}$$

حيث C - سرعة الضوء، h، ثابت بلانك،  $\lambda$  = الطول الموجي.

قانون بيير - لامبرت :

$$I_a = I_0 e^{-ECX}$$

حاصل الكم : يمكن أن يقاس بمقدار حاصل الكم بالصورة الآتية:

$$\phi = \frac{\text{حاصل عدد الجزيئات المتغيرة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}} = \frac{I_f}{I_a}$$

حيث أن كلا من  $I_f$  - شدة الضوء المنبعث من الجزيئات،  $I_a$  - شدة الضوء الممتص بواسطة الجزيئات.

**مثال :** احسب طاقة الإشعاع الذي يبلغ طولاه الموجي 254 نانوميتر لكل من الوحدات الآتية: أ - إرج / كوانتا، ب - ك جول / اينشتاين، ج - ك سعر حراري / اينشتاين.

### الحل

باستخدام القانون

$$E = h\nu = h \frac{C}{\lambda}$$

$$= \frac{6.025 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-27} \times 3.0 \times 10^{10}}{2540 \times 10^{-8}}$$

$$= \frac{1.1929 \times 10^8}{2540 \times 10^{-8}} = \text{erg / Einstein}$$

$$= \frac{1.1966 \times 10^8}{2540 \times 10^{-8} \times 4.184 \times 10^{-7}}$$

$$= 1.125 \times 10^{19} \text{ cal / Einstein}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^8}{2540 \times 10^{-11}} = \frac{1.196 \times 10^{19}}{2540} \text{ KJ/E}$$

من المعلوم أن  $1 \text{ erg} = 10^{-11} \text{ K joule}$

**مثال:** في أحد التفاعلات كان طول الموجة المستخدمة هو ٤٣٥٨ عند ٣٠,٦ م، وكانت شدة الضوء ١٤٠٠ إرج/ثانية، والمحلول يمتص ٨٠,١% من الضوء المار خلال المحلول. احسب ناتج الكم. إذا علم أن النقص في أحد المواد ٠,٠٧٥ ملليجول خلال فترة زمنية ١١٠٥ ثانية.

### الحل

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4.358 \times 10^{-3}}$$

$$= 4.55 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

عدد كمية الكونتا (الكم الممتصة):

$$= \frac{14.000 \times 80.1 \times 1105}{4.55 \times 10^{-12}}$$

$$= 2.719 \times 10^{17}$$

عدد الجزيئات المتفاعلة:

$$= 7.5 \times 10^{-7} \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$= 45.2 \times 10^{17}$$

كفاءة الكم ( $\phi$ )

$$\phi = \frac{45.2 \times 10^{17}}{2.719 \times 10^{17}} = 1.66$$

**مثال:** تتحطم الأكسالات عند طول موجي ٣٦٥,٥ ، ٤٣٥,٨ ، ٤٣٥,٨ نانومتر فكان الكسر المولي ٠,٠٥٩٢ ، ٠,٠٢٤٢ ، و ٠,٠٢٠٨ ، الجزيئات المتحطمة هي: ٥,١٨ ، ٢,١٠ ، ١,٧٩ وكمية الفوتونات الممتصة ١٠,٥٨ ، ٣,٦٤ ، ٣,١٠ على الترتيب. احسب كفاءة الكم عند كل طول موجي :-

### الحل

كفاءة الكم  $\phi$

$$\phi_1 = \frac{5.18 \times 10^{18}}{10.58 \times 10^{18}} = 0.490$$

$$\phi_2 = \frac{2.10 \times 10^{18}}{3.64 \times 10^{18}} = 0.567$$

$$\phi_3 = \frac{1.79 \times 10^{18}}{3.10 \times 10^{18}} = 0.577$$

**مثال :** عندما يتحلل الأستون ضوئياً عند درجة حرارة ٥٦ °م بطول موجي ٣١٣ نانومتر لجزيئات ١٠ × ٥,٣٢<sup>١٩</sup> لمدة ٢٣ ثانية، فلو ١٠ × ٥,٥٢<sup>٢</sup> للإمتصاص قد امتص ١٥. إحسب ناتج الكم.

### الحل

الطاقة لواحد كم

$$E = hc/\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{313 \times 10^{-9}}$$

$$= 6.345 \times 10^{-19}$$

عدد الكم الممتص لكل ثانية :

$$= \frac{8.25 \times 10^{-3}}{6.345 \times 10^{-19}}$$

$$= 1.298 \times 10^{16}$$

وخلال فترة التفاعل :

$$= \frac{8.52 \times 10^3 \times 2.3 \times 10^4}{6.345 \times 10^{-19}}$$

$$= 3.07 \times 10^{26}$$

$$\phi = \frac{6.345 \times 10^{-19} \times 5.23 \times 10^{19}}{8.52 \times 10^3 \times 2.30 \times 10^4} = 0.17$$

**مثال :** إحسب الطاقة الكيناتيكية للإلكترونات التي من سطح معدن إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجي ٢٤٠ نانومتر. علماً بأن الطاقة اللازمة لإنبعاث الإلكترونات من سطح المعدن لها طول موجي ٣٥٠ نانومتر.

### الحل

من المعلوم أن الطاقة الحركية هي :  $E = \frac{1}{2} mV^2$

وطاقة الفوتون  $h\nu$

حيث  $E = h\nu - \frac{1}{2} mV^2 + W_0$  الطاقة اللازمة لإزاحة الإلكترون  $W_0$

إذا الطاقة اللازمة للإزاحة من سطح المعدن =

$$W_0 = \text{طاقة الإزاحة} = E = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{-10}}{3500 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 5.6 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}$$

$$E = \text{طاقة الفوتون} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{-10}}{2400 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 8.25 \times 10^{-2} \text{ erg/quanta}$$

$$K. E = \text{طاقة الإزاحة} - \text{طاقة الفوتون}$$

$$= (8.25 - 5.6) \times 10^{-12} = 2.6 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}$$

مثال : محلول يمتص ٥٠% من الضوء الساقط عليه من مصدر أحادي اللون، إذا علم أن الخلية طولها ١ سم والتركيز ٠,١ مولار. احسب معامل الإمتصاص (ε).

### الحل

من قانون بيير - لامبرت

$$I/I_0 = e^{-\epsilon Cl}$$

بالتعويض من المسألة حيث أن قيمة الممتص بواسطة ٥٠%

$$\log \frac{100 \times 100}{50 \times 100} = \epsilon \times 0.1 \times (1) \text{ cm} \times \text{lit} \times \text{mol}$$

$$\therefore \epsilon = 3.01 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

مثال : احسب كمية الأستون المتحطمة لكل جول إشعاعي ممتص إذا علم أن الطول الموجي ٢٥٤ نانوميتر. وأن حاصل ١ كم عند جميع الأطوال الموجية للإشعاع عند ١٥٠ م° واحدة.

### الحل

حاصل الكم (φ)

كمية الأستون المتحطمة لكل سم<sup>٢</sup> / ثانية

عدد الأينشتاين الممتص لكل سم<sup>٢</sup> لكل ثانية

كمية الأستون المتحطمة

عدد الأينشتاين الممتص

$$\therefore E = \frac{hC}{\lambda} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \text{ erg/sec. quant} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}}{2540 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 0.07795 \times 10^{-10} \text{ erg / quanta}$$

ومن المعلوم أن واحد جول = واحد إرج  $\times 10^7$  وأن واحد سعر حرارى ٤,١٨ جول. وهذه القيمة من الأرج أو الجول تمثل مجموع الطاقة الممتصة أثناء عملية التشعع.

وبالتالى فإن الفوتونات يمكن إيجادها وهى (الكوانتا)، تأخذ كل القيمة الممتصة وتقسّم على كمية الطاقة الممتصة أثناء إجراء التفاعل.

$$\text{No. of photon (quanta)} = \frac{10^7 \text{ erg}}{7.795 \times 10^{-12} \text{ erg/quanta}}$$

$$= 1.2828 \times 10^{19} \text{ quanta}$$

$$\frac{\text{عدد الفوتونات أو الكم}}{\text{عدد أفوجادرو}} = \text{وعليه عدد اينشتاين}$$

$$= \frac{1.2828 \times 10^{19} \text{ quanta}}{6.02 \times 10^{23} \text{ erg/quanta/Ein.}} = 2.13 \times 10^{-5} \text{ Ein}$$

إذا فما هى عدد جزيئات الأسيتون المتحطمة بواسطة هذه الطاقة الإشعاعية الممتصة ؟

$$\phi = \frac{\text{عدد جزيئات الأسيتون المتحطمة}}{\text{عدد الإينشتاين}} = 1$$

وهذا فرضاً من المسألة وهو حاصل الكم يساوى واحد عن جميع الأطول وعند ١٥٠ م°.

$$1 = \frac{\text{عدد المولات}}{2.13 \times 10^{-5} \text{ Ein}}$$

عدد المولات = ٢,١٣ مول ، إينشتاين

ويمكن اشتقاق معادلات أخرى مثلاً إيجاد عدد الجرامات.

عدد الجرامات = المول  $\times$  الوزن الجزيئى

$$= 10 \times 12,35 \text{ - جرام}$$

مثال : إذا كان طول المسافة لخلية العمل 1/2 سم، شدة الضوء الخارج من الخلية هو 25% من كمية الضوء الساقط على الخلية. فما هي الإمتصاصية المولارية ؟

### الحل

هذه المسألة تعنى بقانون بيبير -- لامبرت

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \times l$$

$$\text{Log} \frac{100}{25} = \epsilon (x) \times 0.5$$

$$\text{Log} 4 = \epsilon 0.01 \times 0.5$$

$$0.602 = \epsilon \times 0.01 \times 0.5$$

$$\therefore \epsilon = 120.41$$

مثال : إذا كان حاصل الكم لتحطيم يوديد الأيدروجين هو (2) (ϕ) لأشعة بطول موجى مقداره 253,7 نانومتر. إحسب عدد المولات من الحمض عند إمتصاصها لو احد كيلو جول من الأشعة.

### الحل

باستخدام القانون العام للطاقة:

$$E = h \nu = h C/\lambda$$

$$= \frac{6.03 \times 10^{23} \times 6.62 \times 10^{-24} \times 3 \times 10^8}{2537 \times 10^{-8}}$$

$$= 4.72 \times 10^{15} \text{ KJ / m. } l$$

$$1 \text{ KJ} \quad \text{واحد كيلو إرج}$$

$$\frac{1 \text{ KJ}}{\text{K mol}^{-1} \times 4.72 \times 10^{15}} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{وبالنسبة لعدد اينشتاين}}$$

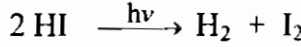
وحيث أن حاصل 1 كم لتحطيم يوديد الأيدروجين هو (2).  
ومن قانون :

$$\frac{\text{عدد جزيئات المولات المتحطمة}}{\text{عدد الإينشتاين}} = \text{حاصل الكم } (\phi)$$

$$\text{عدد المولات} = \text{حاصل الكم } (\phi) \times \text{عدد الإينشتاين}$$

$$2 \times \frac{1}{4.72 \times 10^{15}} = 4.237 \times 10^{-16}$$

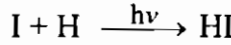
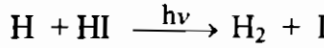
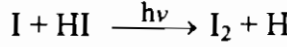
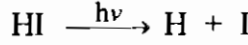
مثال : إذا علم أن حاصل الكم لتحطيم غاز يوديد الأيدروجين عند  $150^\circ \text{م}$  هو (٢) طبقاً للمعادلة التالية :



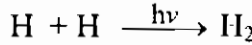
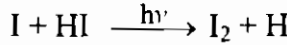
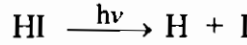
كيف يمكن عمل ميكانيكية لهذا التفاعل ؟

### الحل

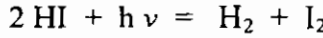
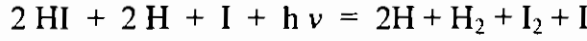
أولاً يمكن إجراء هذه التفاعل بالتسلسل الآتى :



ومن حاصل جمع هذه المعادلات ينتج أنها مساوية صفر. ولكن إذا كان حاصل ١ كم (كوانتا) هو (2) فيكون التفاعل يجرى على هذا التسلسل :



ويكون حاصل الجمع هو :



وعليه أن كل واحد فوتون يحطم واحد مول من يوديد الأيدروجين ويكون الحاصل ١ كم هو (2).

أى :

عدد الجزيئات المتحطمة 2

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتحطمة}}{\text{عدد الفوتونات}} = (2)$$

مثال : إحسب الطول الموجى عندما تعود الذرة إلى حالتها المستقرة (الأيدروجين)، إذا كانت الذرة فى حالة إلكترونية لمستوى طاقة يساوى  $10.2$  إلكترون فولت.

## الحل

من القانون العام :

$$E = h \nu = h C / \lambda$$

أو

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hC}{\lambda}$$
$$= 10.2 \text{ e.v} = 10.2 \times 1.6 \times 10^{-19}$$

علما بأن واحد إلكترون فولت =  $1.6 \times 10^{-19}$  جول

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10.2 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ m}}$$
$$= 1.213 \times 10^{-6}$$
$$= 1213 \text{ nm}$$

مثال : ما هي السلسلة التي يعود إليها خط طيف لنزرة الأيدروجين إذا كانت في حالة إثارة عند خط طيف هو  $636,3$  نانوميتر ؟

## الحل

توجد عدة احتمالات لوجود الأيدروجين في الحالة المثارة مثل سلسلة بالمر، باشن، بفوند، وهكذا ....  
ومن معادلة بالمر

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

الطول الموجي ،  $\lambda$  ،  $\nu$  - العدد الموجي

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right)$$

$$\frac{1}{656.3 \times 10^{-9}} = 1.09678 \times 10^7 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(1+1)^2} \right]$$

$$1.523 \times 10^5 = 1.09678 \times 10^7 \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right)$$

$$= 1.09678 \times 10^7 \left( \frac{4-1}{4} \right)$$

$$15.23 \times 10^6 = 8.2253 \times 10^6$$



والملاحظ أنه من سلسلة خطوط ليمان ليست صحيحة في هذه المعادلة لذا يجب إتخاذ سلسلة أخرى غير تلك وهى سلسلة بالمر.

$$15.23 \times 10^6 = 1.09678 \times 10^7 \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(3)^2} \right]$$

$$= 1.09678 \times 10^7 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right)$$

$$15.23 \times 10^6 = 15.23 \times 10^6$$

وعليه فإن سلسلة خطوط بالمر هى المطلوبة.

**مثال:** احسب عزم القصور الذاتى لشعاع بروميد الهيدروجين الذى يعطى سلسلة لخطوط الطيف تحت الأشعة الحمراء البعيدة وهذه السلسلة بين كل واحدة والأخرى مسافة تقدر ١٦,٩١ سم<sup>-١</sup>. ثم احسب المسافة بين الأنوية إذا علمت أن البروم وزنه الجزيئى تقريباً ٨٠ والأيدروجين واحد.

### الحل

يمكن حساب (I) من العلاقة الآتية حيث I – عزم القصور الذاتى

$$E = \frac{h^2}{8 \times \pi^2 \times I}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad \text{وتبعاً لقاعدة الإختبار}$$

$$\Delta E = 2 h B J \quad \text{وبالتالى فإن}$$

$$\Delta E \text{ حيث}$$

$$\Delta E = h B [J (J + 1) - J (J + 1)]$$

$$\Delta E = h \nu = 2 h B J$$

$$\therefore \nu = 2 B J$$

$$1694 \times 3 \times 10^8 = \frac{2 \times 6.6 \times 10^{-34}}{8(3.14)^2 \times I}$$

$$\therefore I = 3.037 \times 10^{-46}$$

وكما أن (I). عزم القصور الذاتي

$$I = \text{الكتلة} \times \text{مربع المسافة} = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) d^2$$

حيث الكتلة،  $d^2$  - المسافة

$$3.037 \times 10^{-46} = \frac{(1 \times 8 \times 10^{-3}) \times d^2}{(1+80) \times 6.02 \times 10^{23}}$$

$$6.02 \times 10^{23} \quad \text{عدد أفوجادرو}$$

$$\therefore d^2 = 1.846 \times 10^{-18}$$

$$d = 1.36 \times 10^{-9} \text{ m}$$

قيمة نصف القطر (r).

$$d = 0.13 \times A^\circ$$

مثال : يمكن لنا أن نحصل على الطول بين الأنوية (الرابطة) وذلك من خطوط الطيف للدوران ما بين ٢٩٢٧ سم<sup>-١</sup> ، ٢٩٠٦ سم<sup>-١</sup> . بفرض أن العدد الموجى (m).

### الحل

فمن العلاقة :

$$v = \bar{v}_o + \frac{h}{4 \pi^2 I C} m$$

وبالتعويض لكل من هذه الثوابت فمثلاً للدورة الأولى:

$$2906 \times 10^5 = \bar{v}_o + \frac{6.6 \times 10^{-34}}{4 (3.14)^2 \times 1 \times 3.0 \times 10^8}$$

وبالنسبة للدورة الثانية :

$$2927 \times 10^5 = \bar{v}_o + \frac{6.6 \times 10^{-34}}{4 (3.14)^2 \times 1 \times 3.0 \times 10^8}$$

وبأخذ هاتين القيمتين وبالتعويض من واحد لآخر نحصل على هذه القيم لكل من  $v_0$ ، والعزم القصور الذاتي (I).

نجد أن :

$$\bar{v}_0 = 2.8 \times 10^5 /m$$

$$I = 2.6 \times 10^{-47} \text{ Kg m}^2$$

ومن المعلوم بأن

$$I = m d^2$$

حيث (m) – الكتلة ، d – المسافة.

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$2.6 \times 10^{-47} = \frac{1 \times 35}{1 + 35} \times \frac{1.969 \times 10^{-26}}{12} d^2 \text{ Kg m}^2$$

$$d^2 = 1.629 \times 10^{-20}$$

$$d = 1.2766 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = 1.2766 \text{ \AA}$$

مثال : احسب نصف قطر لأول مدار لبوهر إذا علم أن ثابت بلانك  $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$  ، شحنة الإلكترون  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  ، كتلة الإلكترون  $9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$  ،  $n=1$  ،  $\pi = 3.14$  ، ثابت كولوم  $9 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$  .

### الحل

من المعادلة :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 e^2 m e}$$

$$r = \frac{(1)^2 (0.663 \times 10^{-33} \text{ J s})^2}{4 \times (3.14)^2 (0.16 \times 10^{-18} \text{ C}) (0.211 \times 10^{-30} \text{ Kg})}$$

$$r = 0.475 \text{ J}^2 \text{ Kg}^{-1} \text{ S}^{-2} \text{ C}^{-2}$$

$$= 0.475 \text{ Kg m}^4 \text{ S}^{-2} \text{ C}^{-2}$$

$$r = 0.475 \times 1.112 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ \AA}$$

$$0.160 \times 10^{-18} \text{ C} = 4.803 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ g}^2 \text{ e.s.u}^{-1}$$

مثال: احسب سرعة إلكترون قدرها  $6 \times 10^7$  متر/ ثانية . احسب طول موجي بروجلي.

الحل

$$\lambda = \frac{h}{m_e C} \quad \text{باستخدام العلاقة}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{0.663 \times 10^{-33} \text{ J}^5}{0.91 \times 10^{30} \text{ Kg} \times 6 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}} \\ &= 1.21 \times 10^{-10} \text{ m} \\ &= 1.21 \text{ \AA} \end{aligned}$$

مثال: لو علمنا أن وضع الإلكترون  $0.001$  انجستروم. احسب العزم.

الحل

$$\Delta X = 10^{-18} \text{ m}, \quad h = 0.66 \times 10^{-33} \text{ J.S}$$

$$\Delta P = ?$$

$$\Delta X \cdot \Delta P = h \quad \text{من القانون}$$

$$\Delta P = \frac{2. \times 0.66 \times 10^{-33}}{10^{-18}} = 13.2 \times 10^{-21} \text{ Kg m s}^{-1}$$

جدول (١) بعض الثوابت الفيزيائية التي يستفاد بها في مسائل الكيمياء

الفيزيائية وهذه الثوابت هي :

Acceleration of gravity (g)	= 980.7 cm. Sec. <sup>-2</sup> 980.7 dyne g <sup>-1</sup>
Density of mercury at 0°C.	= 13.5955 g/cm <sup>3</sup>
Density of mercury at 25°C.	= 13.5340 g/cm <sup>3</sup>
1 Litre (l)	= 1000.028 cm <sup>3</sup>
1 Calorie (cal.)	= 4.184 Joules
1 Joule	= 10 <sup>7</sup> erg.
1 Faraday (F)	= 96500 coulombs equiy. <sup>-1</sup> = 96500 cal. Volt <sup>-1</sup> equiy. <sup>-1</sup>
Avogadro's Number (N)	= 6.025 x 10 <sup>23</sup> mole <sup>-1</sup>
Universal gas constant	= 8.314 Joules. deg <sup>-1</sup> mole. <sup>-1</sup> = 1.987 cal. deg <sup>-1</sup> mole. <sup>-1</sup> = 0.0821 atm. deg <sup>-1</sup> mole. <sup>-1</sup>
Boltzmann constant (k) = (R/N.)	= 1.38 x 10 <sup>-16</sup> erg <sup>-1</sup> mole. <sup>-1</sup>
Planck's constant (h)	= 6.62 x 10 <sup>-27</sup> erg <sup>-1</sup> sec
Velocity of light (c)	= 2.998 x 10 <sup>10</sup> cm. sec <sup>-1</sup>
Electronic charge (e) = (F/N)	= 1.6 x 10 <sup>-19</sup> coulomb. = 1.6 x 10 <sup>-29</sup> e.m.u.
Specific charge of electron (e/m)	= 5.27 x 10 <sup>-17</sup> e.s.u/g.
Electron rest mass (m)	= ( $\frac{e}{e/m}$ ) = 9.1 x 10 <sup>-28</sup> g.
Ratio $\frac{\text{mass of electron}}{\text{mass of hydrogen atom}}$	= $\frac{9.1 \times 10^{-28}}{1.673 \times 10^{-25}} = \frac{1}{1837}$
Ratio $\frac{\text{Physical At. Wt.}}{\text{Chemical At. Wt.}}$	= $\frac{16.0044}{16.0000} = 1.00027$
1 Electron volt (eV)	= 1.6 x 10 <sup>-12</sup> erg. molecule <sup>-1</sup>
Ionic product of water (K <sub>w</sub> )	= 10 <sup>-14</sup> at 25°C
1 Watt	= 1.00 Joule sec. <sup>-1</sup> = 1.00 Joule sec. <sup>-1</sup>
1 Atmosphere	= 760 mm Hg = 1.01325 x 10 <sup>-6</sup> dyne cm <sup>-2</sup> = 1033.3 gm cm <sup>-2</sup>

جدول (٢) بعض وحدات الكيمياء الفيزيائية ووحداتها :

Physical quantity	name	SI equivalent
Length	Angstrom (Å)	$10^{-10}$ m
	Inch (in)	0.0254 m
	Foot (ft)	0.3084 m
	Mile	1.609 m
Volume	Litre	$10^{-3}$ m <sup>3</sup>
Mass	Pound (lb)	0.4535924 kg
Force	Dyne (dyn)	$10^{-5}$ N
	Poundal	0.138255 N
Pressure	atmosphere (atm)	$101.325$ N m <sup>-2</sup>
	torr (mm Hg)	$133.322$ N m <sup>-2</sup>
	Bar	$10^5$ N m <sup>-2</sup>
Energy	Erg	$10^{-7}$ J
	Calorie (cal) = 4.3 ml.atm	4.1840 J
	Electron volt (eV)	$0.16021 \times 10^{-18}$ J
Power	Horsepower (hp)	745.700 W
Viscosity	Poise	$10^{-1}$ kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Dipole moment	debye	$3.338 \times 10^{-30}$ m C
Surface tension	Dyne cm <sup>-1</sup>	$10^{-3}$ N m <sup>-1</sup>

جدول (٣) الكسور ومضاعفتها بالرموز الخاصة بها :

Multiples and submultiples	Prefix	Symbol
$10^{12}$	tetra	T
$10^9$	giga	G
$10^6$	mega	M
$10^3$	kilo	k
$10^{-1}$	deci	d
$10^{-2}$	centi	C
$10^{-3}$	milli	m
$10^{-8}$	micro	$\mu$

Note that in the case of units of mass, the prefix is to be placed in front of the symbol for gram (g). Thus  $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$ ,  $1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$ .

جدول (٤) المتسلسلة التقريبية :

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ litre} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ eV} = 0.16022 \times 10^{-18} \text{ J}$$

جدول (٥) تحويلات الطاقة :

	$\text{J molecule}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{erg molecule}^{-1}$	$\text{Kcal mol}^{-1}$	$\text{eV}$
$1 \text{ J molecule}^{-1}$	1	$0.16603 \times 10^{-20}$	$1 \times 10^7$	$1.4395 \times 10^{20}$	$6.2420 \times 10^{16}$
$1 \text{ kJ mol}^{-1}$	$6.0229 \times 10^{20}$	1	$0.16603 \times 10^{-13}$	0.23900	0.010363
$1 \text{ erg molecule}^{-1}$	$1 \times 10^{-7}$	$6.0229 \times 10^{-13}$	1	$1.4395 \times 10^{13}$	$0.02420 \times 10^{11}$
$1 \text{ Kcal mol}^{-1}$	$0.69498 \times 10^{-20}$	4.1840	$0.69408 \times 10^{-13}$	1	0.043361
$1 \text{ eV}$	$0.16022 \times 10^{-18}$	96.4905	$0.16022 \times 10^{-11}$	23.0618	1

جدول (٦) بعض الوحدات ورموزها :

Physical quantity	Name of unit	Symbol
Length	metre	m
Mass	kilogram	kg
Time	second	s
Electric current	ampere	A
Thermodynamic temperature	degree kelvin	K
Amount of substance	mole	mol

جدول (٧) بعض الثوابت المستخدمة في الكيمياء الفيزيائية ووحداتها:

Physical quantity	SI name or special Name and symbol	SI Symbol
Area	Square metre	$m^2$
Volume	Cubic metre	$m^3$
Density	Kilogram per cubic metre	$kg\ m^{-3}$
Velocity	Meter per second	$m\ s^{-1}$
Angular velocity	Radian per second	$rad\ s^{-1}$
Acceleration	Metre per second squared	$m\ s^{-2}$
Force	Newton (N)	$kg\ m\ s^{-1} = J\ m^{-1}$
Pressure	Newton per square metre	$N\ m^{-2}$
Energy	joule (J)	$kg,\ m^2,\ s^{-2} = N\ m$
Power	Watt (W)	$kg,\ m^2\ s^{-3} = J\ s^{-1}$



جدول (٨) خصائص الاحماض غير العضوية

Reagent	Per-cent by weight	Specific gravity	Normality
Hydrochloric acid	35	1.18	11.3
Nitric acid	69	1.41	15.4
	70-71	1.42	16.0
Sulphuric acid	96	1.84	36.0
Perchloric acid	70	1.66	11.6
Hydrofluoric acid	46	1.15	26.5
Phosphoric acid	85	1.69	44
Acetic acid	99.5	1.05	17.4
Ammonium hydroxide	27 (NH <sub>3</sub> )	0.90	14.3

جدول (٩) الرقم الأيدروجيني للأحماض والقواعد عند تركيزات ثابتة

Reagent	Approximate pH
<b>Acids:</b>	
Hydrochloric acid N	0.1
Hydrochloric acid 0.1 N	1.1
Hydrochloric acid 0.01 N	2.0
Sulphuric acid N	0.3
Sulphuric 0.1 acid N	1.2
Sulphuric 0.01 acid N	2.1
Orthophosphoric acid 0.1 N	1.5
Oxalic acid 0.1 N	1.6
Citric acid 0.1 N	2.2
Tartaric acid 0.1 N	2.2
Formic acid 0.1 N	2.3
Acetic acid N	2.4
Acetic 0.1 acid N	2.9
Acetic 0.01 acid N	3.4
Boric acid 0.1 N	5.2
<b>Bases:</b>	
Sodium (or potassium) hydroxide N	14.0
Sodium hydroxide 0.1 N	13.0
Sodium hydroxide 0.01 N	12.0
Sodium carbonate 0.1 N	11.6
Ammonium hydroxide N	11.6
Ammonium hydroxide 0.1 N	11.1
Ammonium hydroxide 0.01 N	10.6
Borax 0.1 N	9.2
Sodium bicarbonate 0.1 N	8.4

جدول (١٠) قيم حاصل الإذابة لبعض المواد

Substance	Formula	Constant
Aluminum Hydroxide	Al (OH) <sub>3</sub>	1.0 x 10 <sup>-33</sup>
Barium carbonate	Ba CO <sub>3</sub>	8.1 x 10 <sup>-9</sup>
Barium chromate	Ba CrO <sub>4</sub>	2.4 x 10 <sup>-10</sup>
Barium fluoride	BaF <sub>2</sub>	1.73 x 10 <sup>-6</sup>
Barium iodate	Ba (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	6.5 x 10 <sup>-10</sup>
Barium oxalate	Ba C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.2 x 10 <sup>-7</sup>
Barium sulphate	Ba SO <sub>4</sub>	1.08 x 10 <sup>-10</sup>
Cadmium oxalate	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	1.53 x 10 <sup>-8</sup>
Cadmium sulphide	CdS	7.8 x 10 <sup>-27</sup>
Calcium carbonate	Ca CO <sub>3</sub>	8.7 x 10 <sup>-9</sup>
Calcium fluoride	Ca F <sub>2</sub>	3.45 x 10 <sup>-11</sup>
Calcium hydroxide	Ca (OH) <sub>2</sub>	5.8 x 10 <sup>-6</sup>
Calcium iodate	Ca (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	6.44 x 10 <sup>-7</sup>
Calcium oxalate	Ca C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	2.57 x 10 <sup>-9</sup>
Calcium sulphate	Ca SO <sub>4</sub>	3.24 x 10 <sup>-4</sup>
Cupric iodate	Cu (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.4 x 10 <sup>-7</sup>
Cupric sulphide	Cu S	8.5 x 10 <sup>-45</sup>
Cuprous iodide	Cu I	5.06 x 10 <sup>-12</sup>
Cuprous sulphide	Cu <sub>2</sub> S	2 x 10 <sup>-47</sup>
Cuprous thiocyanate	Cu SCN	1.6 x 10 <sup>-11</sup>
Ferric hydroxide	Fe (OH) <sub>3</sub>	1.1 x 10 <sup>-36</sup>
Ferrous hydroxide	Fe (OH) <sub>2</sub>	1.64 x 10 <sup>-14</sup>
Ferric sulphide	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4 x 10 <sup>-17</sup>
Lead bromide	Pb Br <sub>2</sub>	4.6 x 10 <sup>-6</sup>
Lead carbonate	Pb CO <sub>3</sub>	3.3 x 10 <sup>-14</sup>
Lead chloride	Pb Cl <sub>2</sub>	1.7 x 10 <sup>-5</sup>
Lead chromate	Pb CrO <sub>4</sub>	1.77 x 10 <sup>-14</sup>
Lead fluoride	Pb F <sub>2</sub>	3.7 x 10 <sup>-8</sup>
Lead iodate	Pb (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.6 x 10 <sup>-13</sup>
Lead iodide	Pb I <sub>2</sub>	8.3 x 10 <sup>-9</sup>
Lead sulphate	Pb SO <sub>4</sub>	1.06 x 10 <sup>-8</sup>
Lead sulphide	Pb S	8.4 x 10 <sup>-29</sup>

تابع جدول (١٠)

Magnesium ammonium phosphate	Mg NH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.5 x 10 <sup>-15</sup>
Magnesium carbonate	Mg CO <sub>3</sub>	1.0 x 10 <sup>-5</sup>
Magnesium hydroxide	Mg (OH) <sub>2</sub>	1.2 x 10 <sup>-11</sup>
Magnesium oxalate	Mg C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.57 x 10 <sup>-5</sup>
Mercuric sulphide	Hg S	3 x 10 <sup>-53</sup>
Mercurous bromide	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1.3 x 10 <sup>-22</sup>
Mercurous carbonate	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9 x 10 <sup>-17</sup>
Mercurous chloride	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.1 x 10 <sup>-18</sup>
Mercurous iodide	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	4 x 10 <sup>-29</sup>
Mercurous sulphide	Hg <sub>2</sub> S	1 x 10 <sup>-45</sup>
Nickel sulphide	Ni S	1.8 x 10 <sup>-21</sup>
Silver acetate	Ag C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4 x 10 <sup>-5</sup>
Silver bromate	Ag Br O <sub>3</sub>	5.77 x 10 <sup>-5</sup>
Silver bromide	Ag Br	7.7 x 10 <sup>-13</sup>
Silver carbonate	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8.2 x 10 <sup>-12</sup>
Silver chloride	Ag Cl	1.56 x 10 <sup>-10</sup>
Silver chromate	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	9 x 10 <sup>-12</sup>
Silver cyanide	Ag [Ag (CN) <sub>2</sub> ]	2.2 x 10 <sup>-12</sup>
Silver dichromate	Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2 x 10 <sup>-7</sup>
Silver hydroxide	Ag OH	1.52 x 10 <sup>-8</sup>
Silver iodate	Ag IO <sub>3</sub>	1.0 x 10 <sup>-8</sup>
Silver iodide	Ag I	1.5 x 10 <sup>-16</sup>
Silver sulphide	Ag <sub>2</sub> S	1.6 x 10 <sup>-49</sup>
Silver thiocyanate	Ag SCN	1.16 x 10 <sup>-12</sup>
Strontium carbonate	Sr CO <sub>3</sub>	1.6 x 10 <sup>-9</sup>
Strontium fluoride	Sr F <sub>2</sub>	2.8 x 10 <sup>-9</sup>
Strontium oxalate	Sr C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	5.6 x 10 <sup>-8</sup>
Strontium sulphate	Sr SO <sub>4</sub>	3.81 x 10 <sup>-7</sup>
Zinc hydroxide	Zn (OH) <sub>2</sub>	1.8 x 10 <sup>-14</sup>
Zinc sulphide	Zn S	1.1 x 10 <sup>-21</sup>

جدول (١١) ثابت التآين لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة

Acid Base	Formula	Constant
Acetic	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1.75 \times 10^{-5}$
Benzoic	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	$6.3 \times 10^{-5}$
Boric	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$6.4 \times 10^{-10} (\text{K}_1)$
Carbonic	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$3.8 \times 10^{-7} (\text{K}_1)$
Carbonic	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.4 \times 10^{-11} (\text{K}_2)$
Formic	$\text{HCHO}_2$	$1.77 \times 10^{-4}$
Hydrocyanic	$\text{HCN}$	$7.2 \times 10^{-10}$
Hydrogen sulphide	$\text{H}_2\text{S}$	$9.1 \times 10^{-8} (\text{K}_1)$
Hydrogen sulphide	$\text{H}_2\text{S}$	$1.2 \times 10^{-15} (\text{K}_2)$
Hypochlorous	$\text{HClO}$	$3.7 \times 10^{-8}$
Iodic	$\text{HIO}_3$	$2.0 \times 10^{-1}$
Nitrous	$\text{HNO}_2$	$4 \times 10^{-4}$
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.5 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.1 \times 10^{-5} (\text{K}_2)$
Phosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$1.1 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Phosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-8} (\text{K}_2)$
Phosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$4.8 \times 10^{-13} (\text{K}_3)$
Sulphuric	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Sulphurous	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$2.0 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Sulphurous	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$5.0 \times 10^{-6} (\text{K}_2)$
Ammonium hydroxide	$\text{NH}_4\text{OH}$	$1.8 \times 10^{-5}$
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4.6 \times 10^{-10}$
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$5.6 \times 10^{-4}$
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$5 \times 10^{-4}$
Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1.5 \times 10^{-14}$

## المراجع

- 1) C. H. J. Wells, introduction to Molecular Photochemistry. London: Chapman & Hall, 1972.
- 2) K. R. S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, New York: Wiley, 1969.
- 3) P. G. G. Guilbault, Fluorescence. Theory, Instrumentation and Practice. New York: Marcel Dekker, 1967.
- 4) Q. E. C. Lim, Molecular Luminescence. New York: W. A. Benjamin, 1969.
- 5) J. M. Fitzgerald (ed.). Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis. New York : Marcel Dekker, 1971.
- 6) E. C. Lim (ed), Excited States, Vol. 1 (1974), Vol. 2 (1975). New York: Academic Press.
- 7) R. K. Clayton, Light and Living Matter, Vol. 1. New York: McGraw-Hill, 1971.
- 8) Scientific American, 219, Sep. 1968—an issue devoted to light and its interaction with matter.
- 9) G. Herzberg, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. New York: Van-Nostrand, 1966.
- 10) F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed. New York: Wiley, 1971.
- 11) M. Orchin and H. H. Jaffe, "Symmetry, point groups and character tables, "parts I, H and III", J. Chem. Edu. 47, 1970, 246.
- 12) G. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy. New York: McGraw-Hill, 1962.
- 13) M. Kasha, M.A. El Bayoumi and N. Rhodes, J. Chem. Physique 1961. 916, Lasers

- 14) A. L. Schawlow, "Optical masers", *Scien. Amer.*, June 1961; July 1963.
- 15) M. Kasha, "Ultraviolet radiation effects" in M. Burton, J. S. Kirby-Smith and J. L. Magee, *Comparative Effects of Radiation*. New York: Wiley, 1960.
- 16) W. L. Peticolas, "Multiphoton spectroscopy", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 18, 1967, 233.
- 17) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Vol. I, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Van-Nostrand, 1950.
- 18) E. Teller, *1. Phys. Chem.*, 41, 1937, 109.
- 19) J. Czekella, *Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 64, 1960, 1221.
- 20) Th. Forster, "Elementary processes in solution". Reference U, p. 10; also *Phys. Chem.*, 1959.
- 22) G. Jackson and G. Porter, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A260, 1961, 13.
- 23) L. I. Grossweiner and A.G. Kepka, *Photochem. and Photobio.*, 16, 1972, 307.
- 24) G. Websr, "Polarization of the fluorescence of solution". Reference J, Ch. 8.
- 25) K Dorr, "Polarized light in spectroscopy and photochemistry". Reference T.
- 26) K. K. Innes, "Geometries of molecules in excited electronic states". Reference Y, 2, Ch. 1.
- 27) G. Porter, "Flash spectroscopy", *Angew Chem. Int. Edit*, 80, 1968, 852.
- 28) E. J. Bowen, " Photochemistry of aromatic hydrocarbons in solutions". Reference W, 1, 1963, 21.

- 29) E. Lippert, "Photophysical primary steps In solutions of aromatic compounds", *Ace. Chem. Res.*, 3, 1970, 74.
- 30) A.T. Gradyashko, A. N. Sevchenko. K. N. Solovyov and M. P. Tsvirko, "Energetics of photophysical processes", *Photochem. Photobio.*, II, 1970, 387.
- 31) C. M. O' Donnell and T. S. Spencer, "Some considerations of photochemical reactivity", *J. Chem. Edu.*, 49, 1972, 822.
- 32) G. W. Wilson, "Molecular electronic radiationless transitions". Reference Y, I, 1974,1.
- 34) N. J. Turro, "The triplet state", *J. Chem. Edu.*, 46, 1969, 2.
- 35) P. J. Wagner and G. S. Hammond, Reference W, 5, 1968, 21.
- 36) A. A. Lamola and N. J. Turro, "Energy transfer and organic photochemistry", in A. Weissberger (ed.), *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. 14. New York: Wiley, 1969.
- 37) W. A. Noyes and I. Unger, "Singlet and triplet states: benzene and simple aromatic compounds". Reference W, 4, 1966, 49.  
Delayed Fluorescence
- 38) C. A. Parker, "Phosphorescence and delayed fluorescence in solution". Reference W, 2, 1964, 305.
- 39) E. J. Bowen and J. Sahu, "The effect of temperature on fluorescence of solutions", Reference U, p. 55.
- 40) B. Stevens, "Molecular association in aromatic systems". Reference W, 8. 1971, 161.
- 41) S. Nagakura, "Electron donor-acceptor complexes in their excited states", Reference Y, 1, 1975, 321,
- 42) Th. Forster, "Excitation transfer", in M. Burton, J. S. Kirby-Smith and J. L. Magee (eds.). *Comparative Effects of Radiation*. New York: Wiley, 1960.



- 43) P. J. Wagner. "Energy transfer kinetics in solution". Reference T, Ch. 4.
- 44) K. H. Grellmann. A. R. Watkins and A. Weller, "The electron transfer mechanism of fluorescence quenching in polar solvents", *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, 469, 3132.
- 45) M. Kleinerman, "Energy transfer and electron transfer in some lanthanide complexes". Reference Q, p. 281.
- 46) E. G. McRae and M. Kasha in *Physical Processes in Radiation Biology*, L. Augenstein, B. Rosenberg and R. Mason (eds.). New York: Academic Press, 1964, p. 22.
- 47) G. Porter, "Reactivity radiationless conversion and electron distribution in the excited state" in *Reactivity of Photoexcited Organic Molecules*, Proc Thirteenth Conf. on Chem. at the Univ. of Brussels, October 1965. New York: Wiley, 1967, p. 80.
- 48) Th. Forster, "Photochemical reactions", *Pure & Appl. Chem.*, 24, 1970, 443.
- 49) H. E. Zimmerman, "A new approach to mechanistic organic photochemistry", Reference W, I, p. 183, 1963.
- 50) W. O. Dauben, L. Salem and N.J. Tutio, "A classification of photochemical reactions". *Ace. Chem. Res.*, 8, 1975, 1.
- 51) J. Michi, "Physical basis of qualitative MO arguments in organic photochemistry", in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 46, Photochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1971.
- 52) J. R. McNesby and H. Okabe, "Vacuura ultraviolet photochemistry". Reference W, 3, 1964, 157.
- 53) G Quinkert, "Thermally reversible photoisomerization", *Angew Chem. Int. Edit.* 11, 1972, 1072.

- 54) K. Golnick, "Type II photooxygenation reactions in solution". Reference W, 6, 1968, 1.
- 55) B. Stevens, "Kinetics of photoperoxidation in solution". Ace. Client. Res., 6. 1973, 90.
- 56) D. R. Kearns, "Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen", Chem. Rev., 71, 1971, 395.
- 57) D. L. Kearns and A. U. Khan, "Sensitized photooxygenation reactions and the role of singlet oxygen", "Photochem. Photobiol.", 10, 1969, 193.
- 58) A. J. Bard, K. S. B. Santhanam, S. A. Cruser and L. R. Faulkner, "Electrogenerated chemiluminescence". Reference P, Ch. 14.
- 59) M. Orchin and H. H. Jaffe, importance of Antibonding Orbitals. Boston: Houghton Mifflin, 1967.
- 60) V. Balzani and V. Carasati, Photochemistry of Coordination Compounds. New York: Academic Press, 1970.
- 61) W. L. Waltzer and R. G. Sutherland, "The photochemistry of transition metal coordination compounds—a survey", Chem. Soc. Rev., 1, 1972, 241.
- 62) P. Grutch and C. Kutal, "Mechanistic inorganic photochemistry Part II—application of intermolecular energy transfer", 1. Chem. Edu., 53, 1976, 437.
- 63) M. Wrighter, "Photochemistry of metal carbonyls", Chem. Rev., 14, 1974, 401.
- 64) R. E. Bozak, Photochemistry of the metallocenes". Reference W, 8, 1971, 227.
- 65) J. C. Burr, "Advances in photochemistry of nucleic acid derivatives". Reference W, 6, 1968, 193.

- 66) O. K. Radda and G. H. Dodd, "Luminescence in biochemistry".  
Reference L, Ch. 10.
- 67) G. Oerischer, "Electrochemical cell for energy conversion",  
Israel S. Chem., 14, 1975, 150.
- 68) E. I. Rabinowitch and Govindjee, Photosynthesis. New York:  
Wiley, 1969.
- 69) M. Calvin, "Photosynthesis as a resource for energy material",  
Ame. Scientist, 64, 1976, 270.

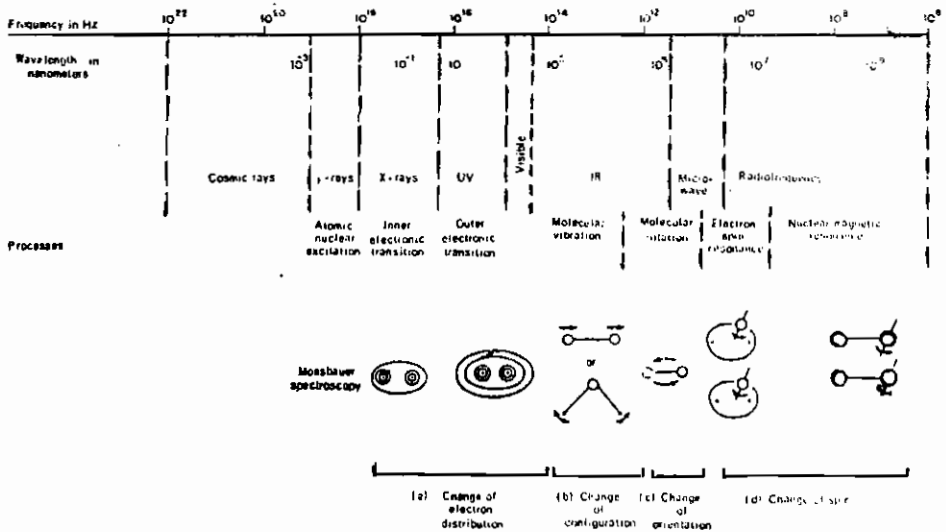
## الفصل الثانى

### خصائص الضوء والمادة

#### التفاعل بين المادة والضوء

يعتبر التفاعل بين الضوء والمادة هو الأساس للحياة فى هذا العالم. كذلك معلوماتنا لطبيعة العالم تكون موضوعة على مثل تلك التفاعلات، ولكى نفهم المادة نحن تحدث استعمال الضوء ولفهم الضوء يجب إدخال المادة. فبواسطة الضوء نحن نقصد الطيف العامل للأشعة الكهرومغناطيسية من شعاع الفاعلية إلى موجات الراديو، من هنا كلا من الضوء والإشعاع يستخدمان كمتراصفان شكل (1).

فمثلا نحن نستخدم أشعة (X)، وذلك لتفسير التركيب للجزيئات فى حالتها البلورية وكذلك استخدامه للمساعدة فى أنواع أخرى مختلفة لطرق التحليل المطيافية ولأجل فهم الشكل المعقد البنائى للذرة والجزيء. وبمعنى آخر. فلو رغبتنا لدراسة طبيعة الضوء، لذا فإننا سوف نسلطه على المادة حيث ينعكس أو ينفذ أو يشتت أو يمتص ثم بعد ذلك نفهم سلوكه. فمثلا: حزم الضوء لا تراها إلا إذا اعترها اجسام أخرى لكى ننعكس هذا الضوء فتشنته. كما فى تجربة تددال. والمجهر سوف يبين الجسم فقط عندما يشتت الضوء الساقط وذلك بواسطة وضعه كصورة من خلال فتحة الإدراك العينية. وكل القياسات الضوئية توضع على مثل تلك التفاعلات، فى بعض لتلك التفاعلات الضوئية يمكن أن يسلك مسلك الجسم وفى البعض الآخر يأخذ سلوك حركة الموجة. لهذا للحصول لفهم الأساس لتفاعل المادة والضوء فيجب أول أن نفهم طبيعة الإشعاع وطبيعة المادة.



شكل (1): الطيف الكامل للإشعاع المغناطيسى

## طبيعة الموجة للإشعاع:

من نظرية ماكسويل للإشعاع الكهرومغناطيسى نعلم أن سريان الضوء فى الفراغ فى شكل مجال كهربي متذبذب. هذا المجال يتولد بواسطة إما بتعجيل أو عدم تعجيل الجسيمات المشحونة التى تعمل كمنبع للإشعاع. ولو ان الجسيمات تتحرك بسرعة ثابتة. فالمجال الناتج عن الشحنة سوف يدفع الحركة والوسط سوف لا يشع الضوء. لكن لو وجد تعجيل، فإن المجال سوف لا يستطيع تتبع التغير وسوف يحدث خلل ويتوالد فى الفراغ وتتغير شدة المجال كدالة للزمن وسوف يعطى الوسط بهذا التعبير.

$$E_y = E_0 \sin 2\pi \left( vt - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (1)$$

حيث  $E_y$  شدة المجال الكهربي فى اتجاه المحور  $y$  - ثابت بالنسبة للزمن والفراغ يعين بسعة الذنبية واتجاه المجال الكهربي يوجه على طول اتجاه الإزاحة لمتجه الموجة والذى يعرف باتجاه الاستقطاب كما أن السطح المشتمل لمتجه الإزاحة هو سطح الاستقطاب والإشعاع. المنبعث من جسم متوهج أو منبع آخر عادة ما يكون عديم الاستقطابية وباستخدام وسيلة مناسبة يمكن لنا أن نوجه الإشعاع فى اى اتجاه، كما أن الربط لاقفلة لموجتين تستقطب فى مسطحات مختلفة سينشأ عنها خطوط خطية أو بيضاوية أو دائرية لأشعة مستقطبة.

شكل (٢) فى هذا الشكل تتولد الأشعة على طول المحور (x) بسرعة (C)

م/ثانية. والوحدات الأخرى التى نعين حركة الموجة هي:

$\lambda$  طول الموجة (نانو ميتر) =  $10^{-9}$  متر

$\nu$  التردد أو عدد الذبذبات لكل ثانية بالهرتز Hz-

$\Lambda$  سعة الذنبية عند أى نقطة x.

$-\Lambda_{\max}$  - عكس العقدة.

C- السرعة م/ ثانية وهي (C $\lambda$ ) ثابتة.

T- الفترة الزمنية بالثانية وهي تساوى 1/ $\nu$

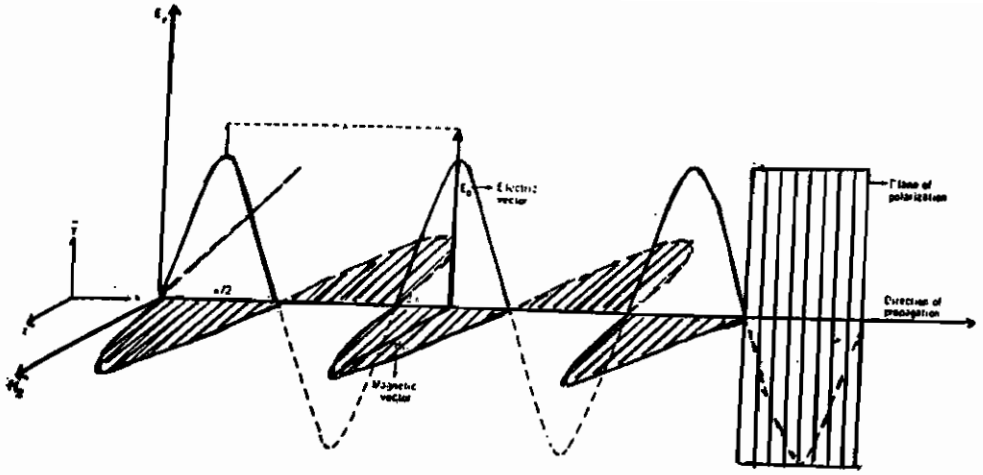
$\nu$  العدد الموجى سم<sup>-1</sup> وهي تساوى 1/ $\lambda$

$\phi$  السطح او الموجة وهو يساوى x/ $\lambda$

$2\pi\phi = 2\pi x/\lambda = 2\pi$  زاوية السطح أو الزاوية جا التى تعطى الإزاحة عند أى نقطة.

I = الكثافة أو الشدة عند أى نقطة x وهي تساوى مربع الإزاحة عند تلك النقطة.

العقدة = نقطة حيث السعة عندها تساوى صفر.



شكل (٢): طبيعة وتوليد اشعاع الكهرومغناطيسي للسطح المستقطب.

كما ان تردد المجال الكهربى (E) يحدث مجال مغناطيسى لزاوية قائمة عليها كما لو كانت فى اتجاه الامتداد. وتردد المجال المغناطيسى على السطح مع المجال الكهربى وموجة اتجاه المغناطيسية عمودية على اتجاه المجال الكهربى وعلى العموم فإن تغير المجال المغناطيسى قد يعطى على الصورة الآتية:

$$H_2 = H_0 \sin 2\pi (vt - x/\lambda) \quad (2)$$

ومدى الاتساع للمجالين تكون العلاقة بينها هي:

$$E_0/H_0 = \sqrt{\mu/\epsilon}$$

حيث  $\mu$  النفاذية المغناطيسية  $\epsilon$  ثابت العزل الكهربى للوسط من حيث تولد الإشعاع. كما ان المجال الكهربى والمجال المغناطيسى يمكن أن يسلط معطيا عديد من مركبات للمجال

مجال كهربى ثنائى القطبية + كهربى رباعى القطبية + . . . + مجال مغناطيسى ثنائى القطبية

$10^{-6}$

$5 \times 10^{-6}$

1

حيث الشكل يبين علاقة تلك الكثافات. وكما هو ملاحظ أن أهم المجال هو ثنائى القطبية الكهربى الداخلى فى تفاعلات بين الضوء والمادة.

خواص جسيمات الإشعاع:

الجسيمات قد نرمز لها بالكتلة (m) ويكون لها عزم (p) كمية التحرك أو بالطاقة

E، طبيعة الجسيمات الضوئية قد يمكن تخيلها على شكل حزم ضوئية أو كمية إشعاع لها

طاقة مقدارها hv وهذه القيمة تساوى E. حيث h- ثابت بلانك وعدديا  $6.62 \times 10^{-34}$

جول ثانية كما أن واحد كم إشعاعى يساوى الفوتون. وطاقة الفوتون كما حددها اينشتاين

بالعلاقة  $E = mc^2$  حيث  $m$  الكتلة،  $c$  سرعة الضوء فى الفراغ وقيمتها  $10^8 \times 2.997925$  ثانية<sup>-1</sup> وكتلة الإلكترون ( $m$ ) قيمته  $0.91096 \times 10^{-30}$  ك جرام. وبالربط بين المعادلتين نحصل على:

$$mc^2 = hv \quad (4)$$

$$mc = h \frac{v}{c} \quad \text{عزم الفوتون}$$

ومن علاقة النظرية النسبية أن الكتلة الساكنة تكون صفر. وتصور الكم الذى أدخل بواسطة ماكس ماكسويل فى أواخر القرن الثامن عشر عن شرح توزيع الطاقة المشعة من الأسود فى حالة إتزان حرارى مع الوسط المحيط مع الجسم. كما أن الضوء ينتقل على هيئة فوتونات وقد اشتق هذا الفانون بواسطة اينشتاين فى أوائل القرن التاسع عشر.

### طبيعة المادة المزدوجة:

الفهم الأساسى لطبيعة المادة قد أنهى بواسطة بمبدأ عدم التاكيد لهيسنبرج Heisenberg's والذى ينص على قياس الوضع وكمية التحرك لجسيم صغير جدا ذات كتلة أصغر من الذرة أو دون الذرة، ما يكون فهمنا خاطئ عندما نستخدم الإشعاع لدراسة تلك المادة: والنص الكامل فى هذه المواضيع أنه لا يمكن بأى حال من الأحوال معرفة مكان الوضع وكمية التحرك لجسيم دون الذرة فى وقت واحد. وهذا يعنى أن  $\Delta x$  - عبارة عن خطأ فى موضع الجسيم، وفى نفس الوقت التجربة  $\Delta p$  عبارة عن التلازم الخطئى فى القياسات لكمية التحرك أو العزم. وهذه النتيجة  $\Delta x \Delta p \approx h$  فلو أن  $\Delta x$  صغيرة جدا فإن  $\Delta p$  تصبح كبيرة والعكس. وبالمثل الطاقة والزمن  $t$  - التبادلية الأزواجية  $\Delta E \Delta t \approx h$  هذه القاعدة لها تأثير أكبر فى دراستنا لتكوين المادة وقد تصدر بوهر المدارات والسبيل الوحيد لتعبير الحركية أو ديناميكية حركة الإلكترون فى الذرات لتعبير دوال احتمالية التوزيع والذى تعرف بالمدارات. وضرورة دالة إحصائية التوزيع نقترح فكرة ثلاث محاور للموجة القائمة. وفى عام (1924) اقترح دى بروجلى de-Broglie الطبيعة الأزواجية للمادة فى التعبير لطول الموجة  $\lambda$  لموجة الإلكترون والذى تعتبر متعلقة للعزم  $p$  للجسيم بالثابت بلانك  $h$  والتعبير  $p$  فى مصطلح طاقة النظام هو:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}}$$

حيث  $E$  الطاقة الكلية  $V$  - طاقة الوضع.

والتعبير لوصف حركة الموجة يمكن إيجاده بواسطة شرودنجر Schrodinger عام 1925 حيث أن معادلة شرودنجر تعتبر معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية. ولحل الطاقة وهو ما يعبر عنه بالطاقة الكلية لكل من الطاقة الحركية والوضعية.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] \psi + V\psi = E\psi \quad (5)$$

$$\left[ -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \bar{v} \right] = E\psi \quad (6)$$

حيث  $V$  معامل طاقة الوضع وهى تساوى  $V_x + V_y + V_z$ ،  $\nabla^2$  معامل لابلاس وتساوى

$$= \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

واما معامل هاميلتون Hamiltonian operator وتعادل المعادلة:

$$\equiv -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \bar{v}$$

فى هذه المعادلة  $\psi$  تعرف دالة (اين) (eign) أو الدالة الذاتية وكذلك  $E$ - دالة ذاتية أو قيمة خاصة للطاقة، وبحل هذه المعادلة للدالة  $\psi$  كما يلى:  $\psi_0, \psi_1, \dots + \psi_n$  التى يمكن إيجادها وبالمطابقة لكل دالة ذاتية حيث يوجد صفات للطاقات وهى  $E_0 + E_1 + \dots + E_n$  إذا الإلكترون عندما يتحرك مقيد فى مجال جهد يمكنه فقط امتلاك طاقة واحدة لتلك الحركة ومقيد بظرف وهو أن الحركة توصف بواسطة الموجة القائمة.

حالات الطاقة الإلكترونية للذرات:

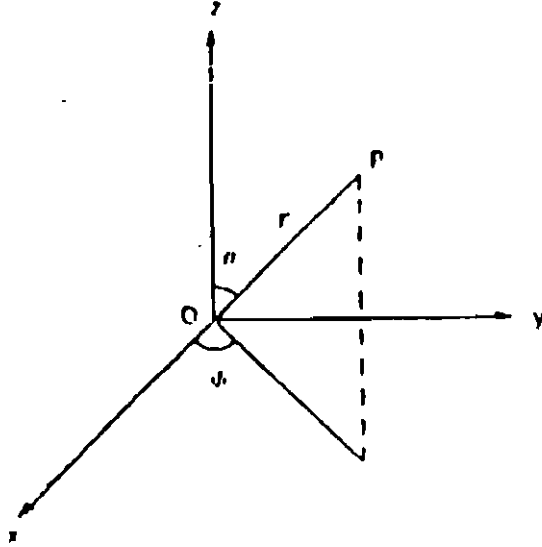
تعتبر ذرة الإيدروجين أقل الذرات فى الجدول الدورى أو هى أقل بنية ذرية وعليها بنيت جميع الذرات حيث تحتوى لإلكترون وحيد ويجوار النواة بواسطة مجال وضعى  $v$  والتى تعطى بواسطة المعادلة  $-e^2/r$  والحل الأمثل لمعادلة شرودنجر لتلك الحالة قد يكون ممكنا لو أن المعادلة قد يعبر عنها بالمحاور القطبية ( $r, \theta$  and  $\phi$ ) وعليه يمكن حل المعادلات (المحاور القطبية) إلى ثلاث معادلات مستقلة كل معادلة تحتوى فقط على متغير واحد فقط.

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \theta(\theta) O(\phi)$$

والحل لتلك المعادلات الثلاث  $R(r) \theta(\theta) O(\theta\phi)$  تدخل أعداد الكم  $n, l, m$  والتى تأخذ قيم عددية صحيحة مثل تلك المطلوبة فى نظرية الكم هذه الأعداد هى:



$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$



شكل (٣): المحاور القطبية  $r, \theta, \phi$ ، والتحليل لدوال الموجه الكلية.

$n$ - عدد الكم الأساسي: يبين حالة الطاقة للنظام ومتصلة بأبعاد المدارات وكل مدار له عدد  $(n)$  الذي يأخذ عقدة تشتمل واحد عند لا نهاية.  $n$ - تأخذ القيم من واحد إلى ما لانهاية  $(\infty)$ .

$\ell$  عدد الكم الجانبي أو الثانوي أو مدار العزم الزاوي: وينشأ عدد الكم الذي يرجع إلى حركة الإلكترون في مداره. العزم الزاوي هو عبارة عن قيمة لمتجه لقيمة ناتج عن المعادلة  $\sqrt{\ell(\ell+1)}h/2\pi$ . هذا العدد متصل للشكل الهندسي أو شكل المدار حيث تأخذ الرموز  $s, p, d, f, \dots$  والمقابل للحد  $(\ell)$  لتلك القيم  $0, 1, 2, 3, \dots$  على التوالي. والقيمة للحد  $(\ell)$  محكومة بواسطة عدد الكم الأساسي  $(n)$  مثل تلك القيمة تأخذ المقدار  $(n-1)$  فمثلا عندما

$$n = 1, \ell = 0; n = 2, \ell = 0, 1; n = n, \ell = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

فالذرة  $(H)$  فمجموعة قيم  $\ell$  لأجل إيجاد مدار  $(n)$  بأخذ نفس الطاقة بمعنى أنهم متساوون والعزم كمية التحرك يعطى قيم ذاتية لمعامل العزم الزاوي  $(L^2)$ .

$$L^2 \psi_{n,\ell} \pm m = \ell(\ell+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \psi_{n,\ell} \pm m \quad (8)$$

$m$  عدد الكم المغناطيسي ويوضح اتجاه المدار في الفراغ وهو مؤثر في وجود مجال مغناطيسي خارجي والمعروف بمجال زيمان أو تأثير زيمان (Zemann effect) ويقابله مكون العزم الزاوي ( $L_x$ ) في اتجاه المجال ففي عدم وجود المجال كل مدار له القيم  $(\ell, n)$  هو  $(2\ell+1)$  وهي مجموعة متساوية تأخذ القيم الآتية:

$0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$  فعدد الكم المغناطيسي للعزم عبارة عن دالة ذاتية أو مميزة للمعامل ( $L_z$ ) مثل ذلك:

$$L_z \psi = \pm m \frac{h}{2\pi} \psi \quad (9)$$

الرسم يبين لنصف القطر ودالة التوزيع الدائري للقيم  $n = 1, 2, 3$  كما في الشكل (٤). مفهوم آخر أساسي مهم سوف ينضم للنظام وذلك لنظام يحتوي لأكثر من الإلكترون وعدد الكم المغزلي ( $s$ ).

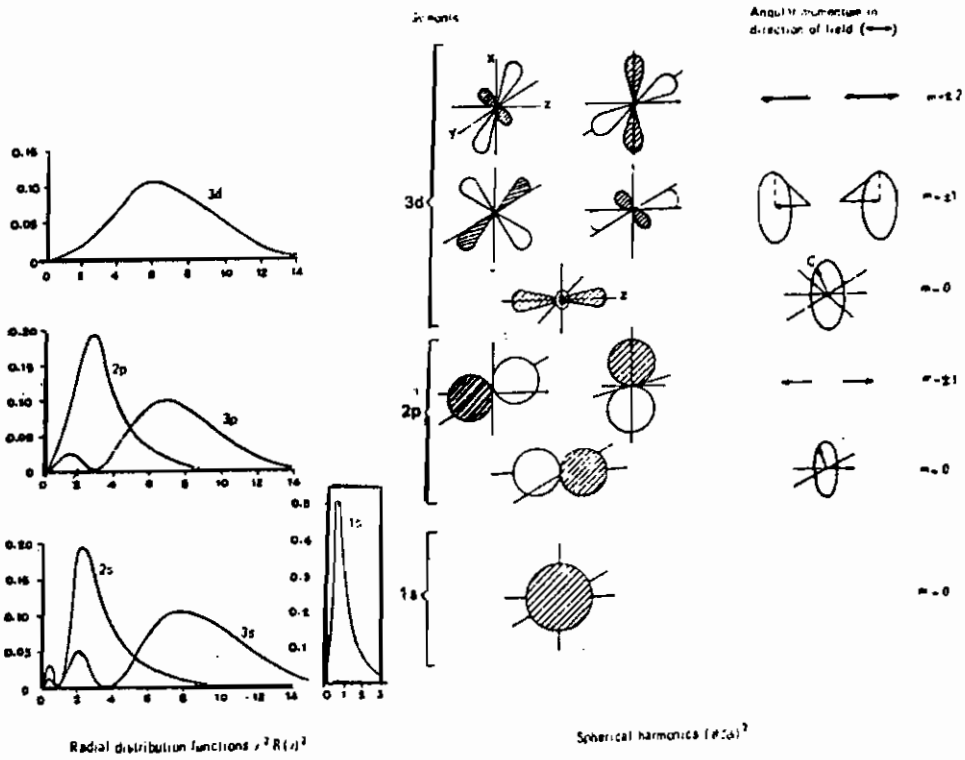
$S$ - عدد الكم المغزلي: وينشأ عن الإلكترون على المحور الموضح في وجود مجال مغناطيسي وهذا الشكل يولد عزم زاوي ويقابله كمية مقدارها المعادلة  $\sqrt{s(s+1)}h/2\pi$  والرمز ( $s$ ) يأخذ قيمتين فقط أحدهما  $1/2$  والثانية  $-1/2$  حيث من المفترض أنها صفة جوهرية للإلكترون، وهذه الصفة لا يمكن اشتقاقها من معادلة شرودنجر ولكنها تشتق أو توف بشكل تجريبي بواسطة ألين- بيك وجود سميت Goudsmit & Uhlenbeck لتفسير التركيب المزدوج للطيف المنبعث للمعادن القلوية. عدد الكم المغزلي يؤكد بواسطة مبدأ عدم الاستثناء لباولي، والذي ينص على لا يمكن لإلكترونين لها نفس القيمة من أعداد الكم الأربع ( $n, \ell, m$  and  $s$ ) وهذا يعني أنه يمكن لإلكترونين أن يأخذ ( $n, m$  and  $\ell$ ) ولكن يختلفا في عدد الكم المغزلي.

فمثلا غاز الهليوم - يأخذ إلكترونين لهما نفس عدد الكم  $\ell = 0, n = 1, m = 0$  ولكن أحد الإلكترونات  $+1/2$  والآخر  $-1/2$ .

وعليه فإن دالة الموجة للغزل الإلكتروني لهذا يمكن أن تكتب كما يلي:

$$\Phi = \psi_{n,\ell,m,s} \sigma_s$$

حيث  $\psi$  عبارة عن دالة للفراغ،  $\sigma$  معتمدة على محاور الغزل فقط وعدديا  $(+1/2)$   $\sigma$  قد تدل بتلك  $\alpha$ ،  $(-1/2)$   $\sigma$  معدل بتلك  $\beta$



أنصاف أقطار دوال التوزيع

$$r^2 R(r^2)$$

شكل (4): دوال التوزيع أنصاف أقطار والدوائر للمدارات الذرية

الدوائر التناسقية

$$(\Phi, \phi)^2$$

تفاعل مدارات العزم الزاوي والغزل:

العزم الزاوي (كمية التحرك) والغزل للإلكترون من المتوقع التفاعل مع بعضها. ويمكن التنبؤ عن ناتج العزم الزاوي وذلك بواسطة قاعدة الاتجاه الإضافية والذي يمكن أن يأخذ عدة احتمالات كما في التوجيه الكمي بمدارات والمعينة بواسطة القيم للرمز  $m$ . فمع واحد إلكترون في مدار غير ممثلي الطاقة، فالعزم الزاوي المداري  $\sqrt{\ell(\ell+1)}h/2\pi$  والعزم الزاوي المغزلي  $\sqrt{j(j+1)}h/2\pi$  حيث  $j$  مجموع العزم الزاوي لعدد الكم. بالنسبة لواحد إلكترون نجد فقط قيمتين للرمز  $(j)$  لأي قيمة معينة للحالة  $(\ell)$   $(j = \ell + 1/2)$  أو  $(j = \ell - 1/2)$  زما عدا بالنسبة  $\ell = 0$  وبمعنى بالنسبة للإلكترون  $(s)$  فالقيمة المطلقة للرمز  $(j)$ ،  $j = 1/2$  وبالنسبة لذرة الصوديوم للإلكترون أحادي في مدار التكافؤ وقيمة إمكانية  $J$  هي  $1/2, 3/2, 5/2$ .

وعندما يكون عدد الإلكترونات أكثر من واحد، حيث يوجد أكثر من احتمالية لمثل هذا التفاعل، وبالنسبة للمدار الكامل الطاقة أو المكتمل للإلكترونات فإن الإسهامات الفردية

للإلكترونات تفقد بعضها البعض وعليه فإن مجموع العزم الزاوي صفر. وبالنسبة للإلكترونين لمدار غير مكتمل حيث مدار العزم الزاوي سوف نرسم لها بالرمز  $l_1, l_2$  والعزم الزاوي للمدار  $S_1, S_2$  ويكون التفاعل كما يلي:

1-  $l_1$  مع  $l_2$  تعطى  $L, S_1$  مع  $S$  تعطى  $L, S$  ويتبعه بواسطة التفاعل بين  $S, L$  لتعطى  $J$ .

2-  $l_1$  مع  $S_1$  تعطى  $J_1, l_2$  تعطى  $J_1$  يتبعه بواسطة التفاعل بين  $J_1, J_2$  لتعطى  $J$ .

فالتفاعل للنوع (١) يعرف L-S الأزواجى (المزدوج) روسيل - ساوندرز الأزواجى Russell - Saunder, Coupling ومن قاعدة الإضافة الاتجاهية القيم يجب أن تختلف بواحد فى وحدة  $h/2\pi$  والقيم الممكنة للحد (L) والحد (S) هما.

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |L_1 - L_2| \quad (11)$$

$$S = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), \dots, |S_1 - S_2| \quad (12)$$

$$J = (L + S), L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (13)$$

فبالنسبة لعدد من الإلكترونات (N) فإن متجه الإضافة سيقود إلى واحد بواحد ليعطى المجموع L. وبنفس الطريق يمكن إيجاد S وأخيرا فإن عملية الأزواج ستعطى (J) حيث المقدار  $(2S + 1)$  قيمة للحد J عند  $L > S$  وقيم  $(2L + 1)$  عند  $L < S$ .

كما أن لعدد الإلكترون فالرمز لقيمة (L) تكون

$$S(L = 0), P(L = 1), D(L = 2), F(L = 3),$$

مشابه لتلك الرموز الآتية f, p, d, s, بالنسبة لواحد إلكترون. فالرمز S عن  $L = 0$  أو S وعندما  $l = 0$  سوف لا يحدث تعارض مع عدد الكم المغزلى S بالنسبة لأنظمة عديدة الإلكترون، S بالنسبة لعدد الكم المغزلى الفردى.

النوع الثانى (٢) تفاعل المدار المغزلى يعرف بالمزدوج Z، فلكل إلكترون Z تأخذ

القيم  $L + S > L - S$  علوة على ذلك فإن قيم Z هذه تزوج لتعطى مجموع J. فالأزواج (j - j) سيكون ملاحظ فى الذرات الثقيلة ( $Z > 30$ ).

$$J_1 = (l_1 + S_1), (l_1 + S_1 - 1), (L_1 + S_1 - 2), \dots, |L_1 + S_2| \quad (14)$$

$$J = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), \dots, |j_1 - j_2| \quad (15)$$

حيث  $S_1, L_1$  عبارة عن مدار لإلكترون واحد وأعداد العزم الزاوي المغزلى على

التوالى بالنسبة لأول إلكترون وأن Z يمكن أن تكون ١، ٢، ٣، ٤، الخ.

فى هذه الحالات حيث الأزواج الملاحظ هو (j - j)، فربما تكون حالة الطاقة يمكن تمثيلها بالقيمة J فقط وهى الآن عدد الكم المضبوطة.

تفاعلات بين الغزل والمدار سيؤدي القفز لحالات الطاقة إلى القيم  $(1 + 2S)$  والتي تعرف بالتعددية لكل حالة طاقة معينة فبالنسبة لواحد - إلكترون يمكن للذرات تتزاوج حالتها. وبالنسبة لذرات ثنائي- الإلكترون يمكن الذرات أن تكون أحادية أو ثلاثية. وبالنسبة لذرات ثلاثية الإلكترون- ازدواجية ورباعية يمكن حدوثها وبالنسبة لذرات رباعية الإلكترون ثلاثية وخماسية يمكن أن تتوالد وهكذا.. فالعدد الفردي للإلكترون تنشئ عدد زوجي، بينما العدد الزوجي للإلكترون ينشئ عدد فردي. والوصف التام لحالة الطاقة للذرة قد يمكن تمثيله بالرمز التالي:

$$(n^{2S+1} L_j)$$

كمثال  $(6^3 \rho_1)$  - حالة الزئبق تعني أن الطاقة الكلية للحالة المقابلة للعدد  $n = 6$  والعزم الزاوي المداري هو  $L = 1$  والتعددية تصبح ثلاثة، إذا هي طاقة ثلاثية والغزل لتكافؤ الأثنين الإلكترون يجب أن يكون موازيا  $(S = 1)$  والقيمة التخصصية للحد  $J$  هو  $\ell(j+1)$ ، إذا ذرة الزئبق العادية لها إلكترونات زوجية مع غزل معاكس لكل منها في المدار  $S$  وتكون حالة طاقة مثارة، حيث  $6S$ - إلكترون سوف ترحل إلى  $6P$ .

بنفس الطريق ذرة الصوديوم يمكن تنتقل إلى مستويات ازدواجية  $3^2P_{1/2}$  or  $3^2P_{3/2}$  حيث يكون القفز يؤدي إلى مدار غزل ازدواجي. وعندما مثل تلك الذرات تعود إلى الحالة الأرضية الثابتة. حيث يوجد الخطوط المعلومة  $D$  للصديوم شكل (٥) المخطط لمستوى الطاقة المناسب والذي قدمه هوند والمسمى بقاعدة هوند Hund's rule كما يلي:

القاعدة الأولى: فبالنسبة لإلكترونات متساوية، مع تلك التعددية العالية تكون الأكثر ثباتا. القاعدة الثانية: من بين المستويات التي تحتوي نفس التركيب الإلكتروني تعتبر الأكثر ثباتا هي واحدة فقط مع أكبر قيمة  $(L)$ .

القاعدة الثالثة: ينشأ موضعين من الحالات مع القيم المعطاة  $(L)$ ،  $(S)$  وهما (i) لو أن المدار الفرعي يحتوي على عدد أقل من نصفه من الإلكترونات، فهذه الحالة مع أقل قيمة  $(L)$  هي الأكثر ثباتا، (ii) لو أن المدار الفرعي يكون نصفه أو أكثر من النصف. إذا تلك الحالة مع قيمة عظمى  $(J)$  تكون الأكثر ثباتا فالتعددية السابقة تعرف بالتعددية العادية والأخير مقلوب التعددية.

مثال: التفاعل بين اثنين من الإلكترونات في المدار  $P$  لذرة كربون.

من المعلوم أن التركيب الإلكتروني للكربون هو  $1S^2, 2S^2, 2P^2$  وكما هو ملاحظ أن المدارات مكتملة المدار وبالتالي لا يساعد تجاه مجموع العزم الزاوي (كمية التحرك) ولكن فقط يمكننا هنا اعتبار المدار P المحتوى على اثنين من الإلكترونات.

$$\text{إذا } \ell_1 - 1, \ell_2 - 1$$

$$L = (\ell + 1), (\ell + 1 - 1), (L + 1 - 2) = 2, 1, 0$$

والتركيب الأخير هو

$$\ell_1 - \ell_2 \text{ or } (\ell - \ell) \text{ or } (1 - 1) = 0$$

وبالنسبة لاتجاه العزل

$$S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad \text{and} \quad S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

غزل غير مزدوج

غزل ازواجي

وقيم J الممكنة المشتقة

$L = 2$	$L = 1$	$L = 0$
$S = 1$	$S = 1$	$S = 1$
$J = 3, 2, 1$	$J = 2, 1, 0$	$J = 1$

حالات الطاقة

${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1,$	${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0,$	${}^3S_1$
$L = 2$	$L = 1$	$L = 0$
$S = 0$	$S = 0$	$S = 0$
$J = 2$	$J = 1$	$J = 0$
${}^1D_2,$	${}^1P_1$	${}^1S_0$

حالة الطاقة

كما هو ملاحظ وجود عشرة إمكانيات لمبدأ الاستثناء لباولي لكل الثلاث حالات  ${}^3D$  فيما بعد يعينون للتركيب  $\ell_1 = \ell_2 = 1 (L = 2)$  ومن هنا يجب أن يختلف الغزل لإيجاد الحالة الفردية Singlet state. والحالات المسموح بها لذرة الكربون هي  ${}^1D_2, {}^1P_0, {}^2P_1, {}^2P_2, {}^1S_0$ . ومن قاعدة هوند الترتيب لمستوى الطاقة هو ( ${}^2P$  - أكبر تعددية) أقل  ${}^1D$  (أكبر عزم زاوي) أقل  $S^{-1}$ . هذه التخطيطية ترى في الشكل (6).

في وجود المجال المغناطيسي مزيد من القفز إلى  $(2J + 1)$  حيث يحدث تساوى فراغى لمستويات الطاقة. هذه يقابلها لعدد للقيم التي يكن حسابها بواسطة عدد الكم المغناطيسي  $M$  للمدى من  $-J > M > +J$  تأثير زيمان.

قفز مماثل يمكن حدوثه في وجود المجال الكهربى بالضبط لشدة أكبر من  $10^5$  فولت سم<sup>-1</sup> (تأثير استارك) (Stark effect). ويكون أقصى قفز فى شكل الطاقة سوف يتناسب لمربع شدة المجال الكهربى.

٢- التفاعل بين (d, P):

$$\begin{aligned} \ell_1 = 1 \quad \text{and} \quad \ell_2 = 2 \\ L = 3, 2, 1, \quad S = 1, 0 \\ J = 4, 3, 2 \quad \text{when } L = 3 \text{ and } S = 1 \end{aligned}$$

٣- التفاعل بين إلكترونين:

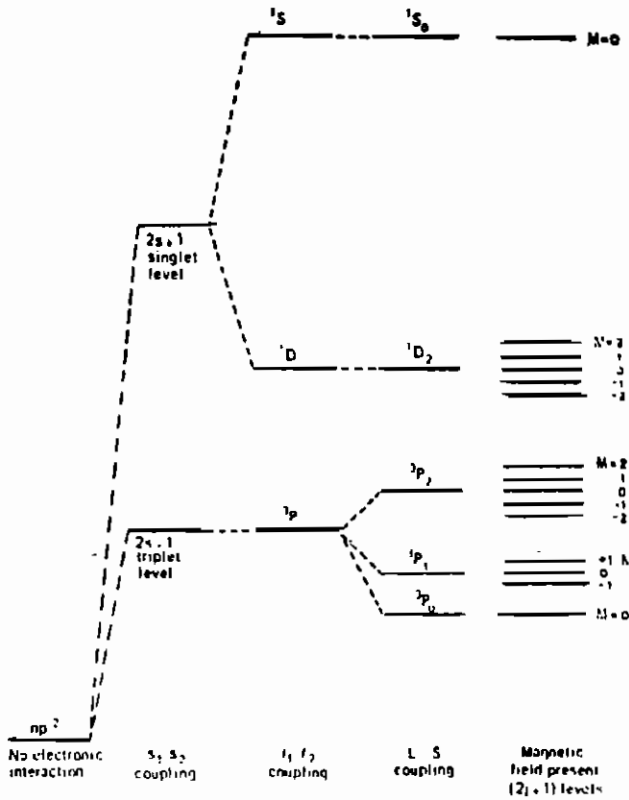
$$\begin{aligned} \ell_1 = 2, \ell_2 = 2, L = 4, 3, 2, 1, 0 \\ S = 1, 0; \quad J = 5, 4, 3 \text{ when } L = 4 \text{ and } S = 1 \end{aligned}$$

٤- مدارات الطاقة للأيونات الأرضية النادرة:

في أيونات الأرضية النادرة أو اللانثينيدات، المدار الإلكتروني  $f$  كما واضح يبني

تدريجياً. وعدد الإلكترونات  $f$  لأول تسعة من العناصر من السلسلة كما يلي:

No. of $f$ electron	Co <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Pm <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9



شكل (٥): مدارات الطاقة للتركيب الإلكتروني  $(nP)^2$  مثل الكربون.

(f) المدار ( $\ell = 3$ ) فإنه يحتوى ١٤ إلكترون القيم ( $m$ ) هي  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$  فلنتخذ الحارلات  $Eu^{3+}$ ,  $Th^{3+}$  على الجانب الآخر لأيون  $Gd^{3+}$  بحيث أن المدار الجانبى تقريبا ملئى للنصف. وبالنسبة لأيون  $Eu^{3+}$  فى الحالة الأرضية يحتل 6 إلكترونات وحالات  $m$

منفصلة وكل عمليات الغزل متوازية.

$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$+3$	$+2$	$+1$	$0$	$-1$	$-2$	$-3$

وعليه فإن  $y = \sum m_l$  وهذا يعنى أن  $L_x = 3$  ولذلك الحالة الأرضية للحالة F هي  $\sum S = 6/2 = 3$  ويكون أقصى تعددية  $V = (1 + 3 \times 2)$  وكذلك

$$J = 3 + 3, 3 + 3 - 1, \dots \quad 3-3$$

$$= 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

وبالتالى فإن الحالة الأرضية لعنصر  $Eu^{3+}$  هو ( ${}^7F_7$ ) وأدنى مستوى لتعدد المستوى هو  ${}^7F_0$  طبقا لقاعدة هوند. وبالنسبة لعنصر  $Tb^{3+}$  يحتوى ٨ إلكترون فى الحالة الأرضية مرة أخرى هي ( ${}^7F_7$ ) لكن يعكس المدار الثانوى أو الجانبى يزيد عن نصف الإمتلاء للإلكترونات تعددية المستوى الموجودة. وأدنى مستوى يصبح  ${}^7F_6$  شكل (٦) يعطى مخطط مستوى الطاقة لكل من  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  هذه الأيونات قابلة للمغطة (Paramagnetic).

معكوس تعددية المستويات:

ذرة الأكسوجين تحتوى  $P^4$  ذات تركيب إلكترونى مؤثر تشبه مثل ما هو متواجد فى ذرة الكربون  $P^2$  للتأثير التركيبى، لكن المدار الجانبى لذرة الأكسوجين يحتوى أكثر من النصف فى عدد الإلكترونات كما هو واضح تنوع تعددية المستوى يعكس  ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$  وبالنسبة لذرة الصوديوم المستوى  ${}^3P_{1/2}$  يقع أدنى  ${}^3P_{3/2}$  لكن بالنسبة لذرة الكلور فيكون العكس. الحالة بالنسبة لأيون  $Tb^{3+}$  كما سبق شرحه. قاعدة الاختيار:

عملية الانتقال بين حالات الطاقة الإلكترونية الممكنة قد تحكمها قاعدة الاختيار

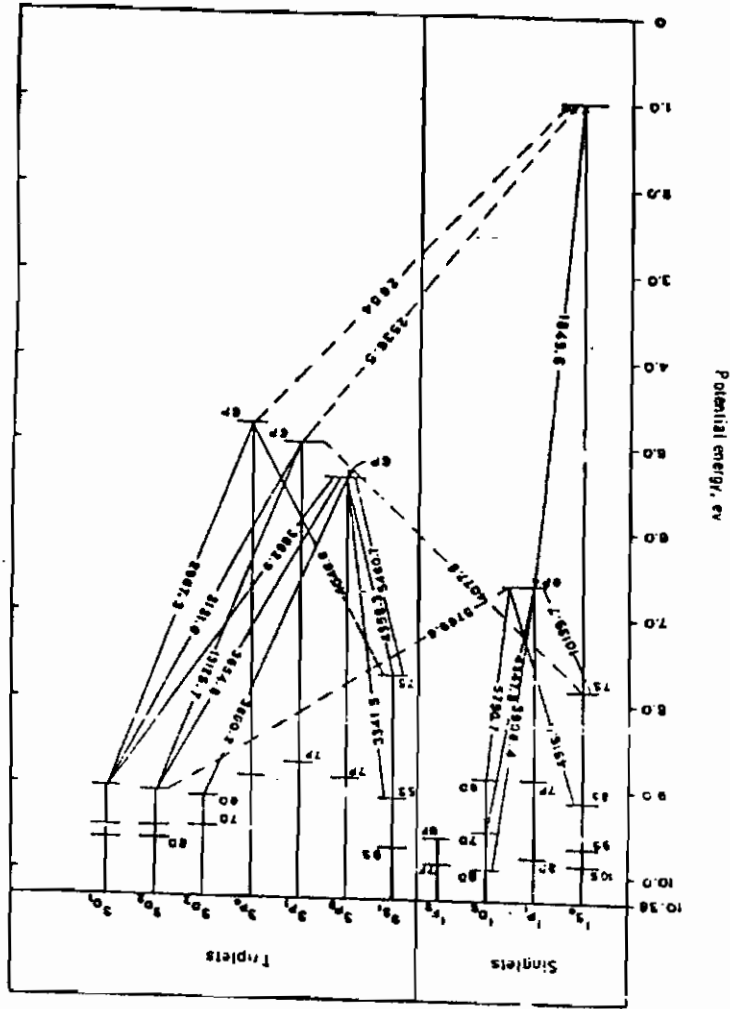
المشتقة تجريبيا التى تكون:

فى الانتقال الإلكتروني:

- ١- لا يوجد قيد على التغيرات فى ( $n$ ) حيث  $\Delta n =$  أى قيمة .
- ٢-  $S$  يمكن الارتباط مع قيمتها  $\Delta S = 0$ .
- ٣-  $L$  يمكن تتغير بواسطة وحدة الضغط أو  $(\pm 1)$ ,  $\Delta L = 0, \pm 1$ .
- ٤-  $J$  يمكن تتغير بواسطة صفر أو  $\pm 1$  ما عدا أن  $J = 0$  إلى  $J = 0$  والانتقال ليس مسموح،  $\Delta J = 0, \pm 1$  ما عدا  $(0 \rightarrow 0)$ .







شكل (٧): مخطط جروتان لذرة الزنق الأطوال الموجية وحداته بالأنجستروم.

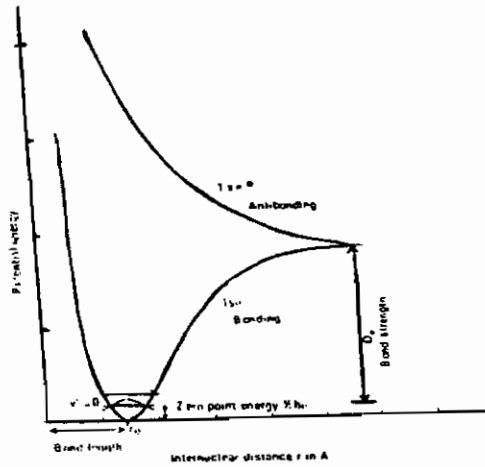
### الذرات الثنائية والجزيئات العديدة الذرية:

تختلف الجزيئات عن الذرات حيث أنها تملك أكثر من ذرة هذه الأنوية يمكن لها أن تهتز مع الاحتفاظ كل واحد عن الآخر، كما أنها أيضا تدور حول محاور الجزيء، وعليه نجد أن الاهتزازية والدورانية لهما طاقة كم. وأنها تعطى لمستويات طاقة أعلى والتي يمكن حسابها من معادلة شرودنجر. والفروق في مستويات الطاقة المكممة بالنسبة لطاقة الاهتزاز وطاقة الدوران على التوالي تعتبر صغيرة بقيمة مقدارها  $10^2$ ،  $10^4$  أكثر من تلك لمستويات الطاقة الإلكترونية.

ولهذا يلاحظ التغير المصاحب مع الانتقال الدوراني في المنطقة المرئية البعيدة وبالنسبة للاهتزازية والدورانية معا في الأشعة تحت الحمراء القريبة وعموما فإن

الانتقالات الإلكترونية تتطلب طاقات تقع في المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية للإشعاع الكهرومغناطيسي ويصاحبها تغيير مستمر في عدد الكم الاهتزازي والدوراني. في الأساس، من الممكن إيجاد مستويات الطاقة الإلكترونية للجزيئات كحل لمعادلة شرودنجر، فلو التفاعل الداخلي الإلكتروني والتفاعل الداخلي النووي الكولومبي - العرضي يعتبر مشتمل في طاقة الوضع بالنسبة هاميلتون. ولكن المعادلة يمكن حلها فقط لو أنها قسمت إلى معادلات التي تعتبر دوال لكل واحد متغير مع الزمن والتبسيط المفهوم وهو أن حركة الإلكترونات يمكن معالجتها باستقلالية عن الأنوية، وذلك بالنسبة للجزيئات العالية الكتلة وهو ما يعرف بتعريف بورن - أوبنهايمير Born - Oppenheimer وغالبا ومع هذا التبسيط يعتبر الحل التام ممكن فقط بالنسبة للجزيئات البسيطة كما في النسبة لذرة أيون الأيدروجين ( $H_2^+$ ).

والتغير لمجموع الطاقة للنظام على عملية التقارب لذرتين تجاه كل منها لتكوين جزئ ذري عند رسمهما كدالة لتفاعل المسافة ( $R$ ) كما هو مبين في شكل (٨).



شكل (٨): منحنى طاقة الموضع لجزئ ثنائي الذرية. أ- تجاذب، ب- تنافر.

$r_e$  سيكون التجاذب الكهرو استاتيكي موازن لعملية التنافر هذا الاتزان يعرف بأنه طول الرباط للجزئ والمنحنى يعرف بمخطط طاقة الموضع شكل (٩).

السدالات الموجية للأنظمة الجزيئية توصف في شكلين للمدارات المدارية لمكون الذرات. والمدارات الذرية (MOs) يمكن تعيينها كمجموع جبرى للارتباط الخطى للمدارات الذرية (LCAO)

LCAO = Linear Combination Atomic orbital. Mo = Molecular orbital  
بواسطة متجهات وزنية مناسبة.

$$\psi_{MO} = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + \dots = \sum C_v\phi_v$$

حيث  $C_v$  معامل التردد الذرى (vth) لذلك المدار الذرى الذى يوصف بواسطة الدالة  $\phi_v$ . بالنسبة للجزئ البسيط  $H_2^+$ . حيث يوجد شكلين ممكنين للربط بينهما للمدارين 1S وهما:

$$\psi_+ = C_1\phi_A + C_2\phi_B$$

فى السطح

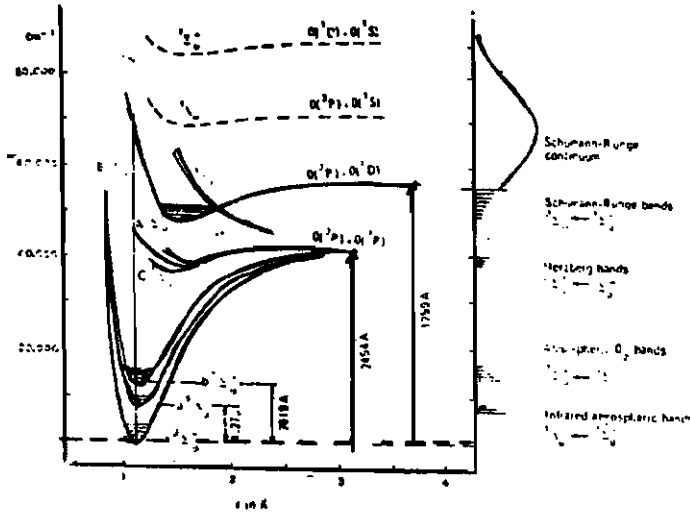
$$\psi_- = C_3\phi_A + C_4\phi_B$$

أعلى عن السطح

فبالنسبة لحالة ثنائى الذرية المتجانس القطبى  $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$  ومستويات الطاقة سوف تساوى إما أعلى أو أدنى من مستوى الطاقة الذرية. وبالنسبة للجزئيات غير متجانسة قطبية فتكون عملية الفلق غير متجانسة.

المدارات الجزيئية العالسية (HMO) المتكونة بواسطة الاتحاد داخل السطح أو خارجه للمدارات الذرية العالسية. وناتج المدارات الجزيئية بواسطة صفاتها التماثلية مع الاحتفاظ لتماثلية العنصر. المكون للعزم الزاوى فى الاتجاه للرباط الذى يعتبر الآن مهم بالنسبة للإلكترون المفرد ويمثل بواسطة  $\lambda$  ويمكن أخذ القيم  $\pm 2, \pm 1, \pm 0$  الخ على التوالى بالرموز  $\sigma, \pi, \delta$  الخ.  $\lambda$  تأخذ نفس المعنى كعدد الكم (n) فى الحالة الذرية كما هو مبين باتحاد أنويه ذرة الأيدروجين لقاته ما لغاية تودى لالتحام ليعطى  $H_2^+$ ، ذرة الهيليوم ذات كتلة ٢. شكل (٩) يوضح تركيب المدارات الجزيئية بواسطة اتحاد الرباط وعكس اتحاد الرباط للمدارات الذرية S, P والمدار S- متناسق، يعتبر متناسق مع الاحتفاظ للانعكاس على السطح المار خلال محور الجزئ،  $\pi$  تعتبر غير متناسق وله سطح ذو عقدة عمودى على محور الرباط والرموز (g, u) دالة للتناسق وعدم التناسق على التوالى فبالنسبة لـ (g) دالة الموجة لا تتغير علاقتها لو يتحرك مركز الانعكاس للجانب الآخر للنقاط (x, y, z) وبالنسبة للمدار (u) فإنها تتغير من  $\psi_x \rightarrow \psi_{-x}$ . عند الاحداثيات (-x, -y, -z) فبالنسبة لجزئ الأوكسجين (16) الذى يمكن تمثيل الحالة الأرضية الساكنة (للربط وعدم الربط الإلكتروني) وعكس الربط.

	Non bonding				Bonding		Anti bonding
Mulliken Notation	$(1\sigma_g)^2$	$(1\sigma_u)^2$	$(2\sigma_g)^2$	$(2\sigma_u)^2$	$(2p\sigma_g)^2$	$(2p_{x,y}\pi_u)^4$	$(2p_{x,y}\pi_g)^2$
	K	K	$z\sigma_g^2$	$y\sigma_u^2$	$x\sigma_g^2$	$w\pi_u^4$	$v\pi_g^2$



شكل (٩): تكوين المدارات الجزيئية من المدارات الذرية

### شرط التحليل الطيفي للحالات الإلكترونية:

يمكن إيجاد التحليل الطيفي للحالة الجزيئية كما في حالة الذرات وذلك بواسطة المجموع الكلي لحالة الجزيء ( $\lambda_g$ ) أطوال الموجات ليعطى العدد الكلي للعزم الزاوي في اتجاه محور الرباط  $\Lambda = \sum \lambda_i$  ومجموع العزم الزاوي المغزلي  $S = \sum S_i$ . هاتين القيمتين تتحدان ليعطيا ناتج عدد العزم الزاوي  $\Omega = |\Lambda + S|$  ومجموع التعددية من ناحية أخرى تعطى بواسطة  $(2S + 1)$  والرموز الخاصة  $A = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  وهكذا على الترتيب هي  $\Sigma, \pi, \Delta$  وهكذا وشرط الطيف يمكن تمثيله كما يلي:

$$|2S + 1_{\Lambda\Omega}|$$

كمثال، حد الرمز للإلكترون  $1s$  في أيون جزيء الأيدروجين  $H_2^+$  مع  $\lambda = 0$ ،  $\Lambda = \sum \lambda_i = 0$ ،  $S = \sum S_i = 1/2$  هو  $^2\Sigma$ . وبالنسبة لجزيء الأوكسجين  $[O_2]$  بالتركيب الإلكتروني كما أعطى آنفا، الإلكترونات المدارية الداخلية عديمة الرباط والإلكترونات المعدة للرباط لا تساهم تجاه ناتج العزم الزاوي لأنهم يشكلوا مدار جانبي تام. وتكون المساهمة المهمة فقط لأثنين إلكترون مدار  $P$  في المدار الجزيئي النصف

ممتلئ الرباط المعتاد. لأن الانحلال لهذا المدار ممكن أكثر توحيد واحد أو تركيب واحد لمتجه عزم زاوى فبالنسبة لإلكترون  $P-1 \lambda = ++1$ ,  $\Lambda = \sum \lambda_i = 0, \pm 2$  طبقا مثل متجه العزم يكون فى عكس الاتجاه أو نفس الإتجاه. عندما  $\Lambda = 2$ , قيمة الغزل الكلى يمكن أن تكون فقط صفر من مبدأ باولى ووجود انحلال مزدوج  ${}^1\Delta_g$ . عندما  $S = \sum S_i = 0$ ,  $A = 0$  يمكن أن تكون صفر أو واحد معطية حدود التحليل الطيفى  ${}^1\Sigma_g^+$ ,  ${}^3\Sigma_g^+$  فعندما الحالة ( $\Sigma$ ) تعين من الارتباط للحد  $\lambda > 0$  كمثال  $(\rightarrow\leftarrow) - \Lambda = +1$  أو  $(\leftarrow\rightarrow) - \Lambda = -1$  سيحتطم الانحلال للحالة بواسطة التفاعل ليعطى الحالات  $\Sigma^+$ ,  $\Sigma^-$  على الترتيب حيث يشير الرمز (+) إلى أن المدار الجزيئى الذى يعتبر مماثل مع الاحتفاظ لعملية الانحراف من السطح المحتوى لمحور الجزئى بينما العلاقة (-) لتشير إلى عدم التماثل. وشرط أن دالة الموجة الكلية المشتملة للغزل يجب أن تكون مضاد التماثل أو عدم التماثل فقط وجود الحالات  ${}^3\Sigma_g^-$  و  ${}^3\Sigma_g^+$  ومن قاعدة الحالة الأرضية للأكسوجين ( $O_2$ ) ستكون  ${}^3\Sigma_g^-$  والحالتين الأخرين هما  ${}^1\Delta_g$  و  ${}^1\Sigma_g^+$  على الترتيب 22.5 ك سعر / مول و 37.7 ك سعر / مول قبل ذلك.

فبالنسبة للمدار الجزيئى ( $MO_s$ ) عدد الكم الأساسى (n) ليس له مدلول فطبقا للاتفاق، الحالة الثابتة (الأرضية) نرسم بالرمز  $\bar{x}$ ، الحالات الأعلى المثارة لنفس التعددية مثل الحالة الأرضية بالرموز A, B, C، وهكذا، وبالنسبة للتعددية المختلفة بالرموز الصغيرة بالرموز a, b, c، وهكذا. إذا الحالة الأرضية للأكسوجين فى الحد ( $\bar{x}^3\Sigma_g^-$ ) والحالات العليا المثارة هي  $a^1\Delta_g$  و  $b^1\Sigma_g^+$  والإلكترونات مزدوجة (الفردية) فى الحالة الأرضية توصف للصفة المغناطيسية لجزئ الأكسوجين. القاعدة للأكسوجين المثار الأحادى  ${}^1\Delta_g$  و  ${}^1\Sigma_g^+$  حراريا وأكسدة كيميائية ضوئية بواسطة جزئ الأكسوجين تكون مخففة تدريجيا.

على العموم يمكن إيجاد الحالة الإلكترونية للجزئ من الناتج المباشر للمدارات المحتملة المماثلة (الممثلة المماثلة). المدار الممتلئ المضاعف دائما بأخذ التماثل  $\Sigma$ . تركيبات أخرى ممثلة بالجدول (١).

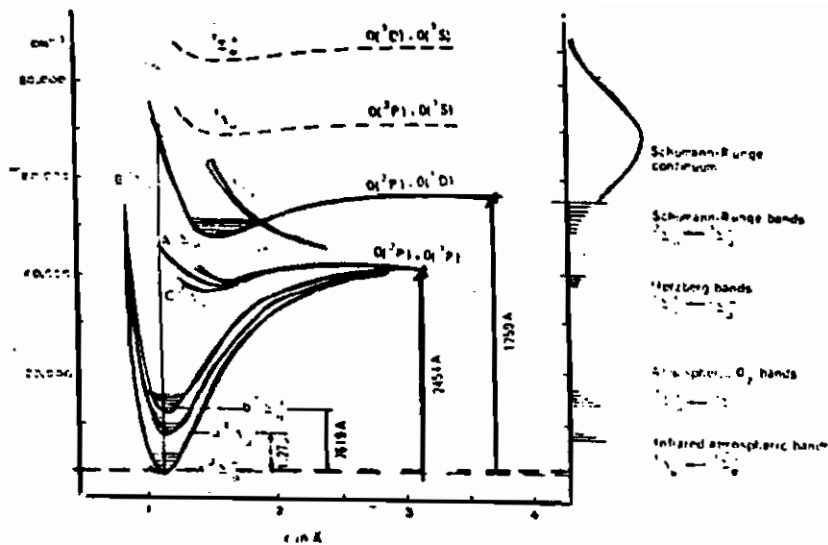
جدول (١): قاعدة الحاصل المباشر لتحديد الجزئ المتماثل من المدار المتماثل.

الجزئ المتماثل	$A = \lambda_1 + \lambda_2$	المدار المتماثل
$\Sigma^+$	$0 + 0 = 0$	$\sigma\sigma$
$\Pi$	$0 \pm 1 = 1$	$\sigma\pi$
$\Delta$	$0 \pm 2 = 2$	$\sigma\delta$
$\Sigma^+, \Sigma^-, \Delta$	$\pm 1 \pm 1 = 0 \pm 2$	$\pi\pi$
$\Pi, \phi$	$\pm 1 \pm 2 = \pm 1 \pm 3$	$\pi\delta$
$\Sigma^+, \Sigma^-, \Gamma$	$\pm 2 \pm 2 = 0 \pm 4$	$\delta\delta$

وعندما يكون الجزئ متماثل المركزيه، خاصية (g) أو (u) للنواتج ستعين بواسطة  
 $g = u \times u = g \times g$  (1) ,  $u = g \times u = u \times g$  (2) عند هذه النقطة، من المهم أن  
نفرق بين حدود الحالة الإلكترونية والمدارات الإلكترونية. كما أن المدار الإلكتروني  
يعرف بالآتي: حجم الفراغ للعنصر من حيث وجود احتمالية عالية تقدر %99.9  
لاكتشاف الإلكترون. وقد يحسب من دالة موجة لواحد إلكترون ويفترض أن تكون مستقلة  
لكل الإلكترونات الأخرى في الجزئ وتفيد الحالات الإلكترونية بالصفات لكل الإلكترونات  
في كل المدارات بعد ذلك التفاعلات بين الإلكترونات ستكون ذات معنى تماما، والانتقال  
لإلكترون من مدار آخر سوف ينتج في تغير في الحالة الإلكترونية للجزئ لهذا من المهم  
أن تفيد الحالات للجزئ المتورطة مثل زحزة الإلكترون. كمثال تعتبر مرة أخرى جزئ  
الأكسوجين ( $O_2$ ). حيث يمتلك ٤ إلكترونات في المدارات  $\pi_u$  ،  $2P_{x,y}$ . فلو أثير إلكترون  
من مدار  $2P\pi_u$  إلى مدار آخر جزئيا ممثلي  $2P\pi_g$  فكل مدار سوف يمتلك إلكترون  
فردى. والحالة الإلكترونية المحتملة المصاحبة لهذا التركيب الآن سوف يأخذ  
التمائلات،  $\Delta_u$  ،  $\Sigma_u^-$  ،  $\Sigma_u^+$  بعد ذلك ستحتل الإلكترونات الفردية مدارات  
منفصلة كما تشير قاعدة هوند على أن كل الحالات الأحادية والثلاثية للتماثل السابق بعالية  
والحدود  $\Delta_u^3$  ،  $\Sigma_u^-^3$  ،  $\Sigma_u^+^3$  ،  $\Delta_u^1$  ،  $\Sigma_u^-^1$  ،  $\Sigma_u^+^1$  تكون كلها ممكنة الامتصاص  
القوى لفوق البنفسجية للأكسوجين، التي تشير البداية لمنطقة " فوق البنفسجية الفراغى"  
للطيف تكون مستمرة مصاحبة مع الانتقال الإلكتروني.

$$B^3 \Sigma_u^- \leftarrow \bar{x}^3 \Sigma_g^-$$

لأن جزئ الأكسوجين ( $O_2$ ) المهم في مجال الكيمياء الضوئية، له حالات طاقة مختلفة  
ودوال طاقة الوضع المناظرة كما في الشكل (١٠).



شكل (١٠): مخطط طاقة الوضع لجزئ الأوكسجين - لحالات الطاقة الإلكترونية وطيف الامتصاص لجزئ الأوكسجين.

### تمائل المدار وتمائل الجزئ:

كما هو واضح من الباب السابق: أن الصات المتماثلة للجزئ تعتبر مهمة لفهم السلوك الكيميائي والفيزيائي للجزئ عموماً والمطيافية والكيمياء الضوئية بالأخص. وقاعدة الاختبار التي تحكم عملية الانتقال بين حالات الطاقة للذرات والجزئيات يمكن وضعها على اعتبار عملية سلوك الذرات والجزئيات تحت ظروف خاصة متماثلة. فكل نوع متناسق، يوحد مجموعة عمليات ولهذا تعالج بواسطة نظرية المجموعة (group theory) - الفرع الرياضى.

تعتبر الفعالية التماثلية التي تترك إطار العمل للجزئ لا يتغير الشكل الهندسى للجزئ قد يحكم بواسطة هندسية المدارات المستخدمة أو المستغلة بواسطة مكونات الذرة لتكوين الجزئ كما يوجد خمسة أنواع مختلفة من العمليات المتماثلة التي تعتبر مطلوبة لتقسيم نقطة المجموعة:

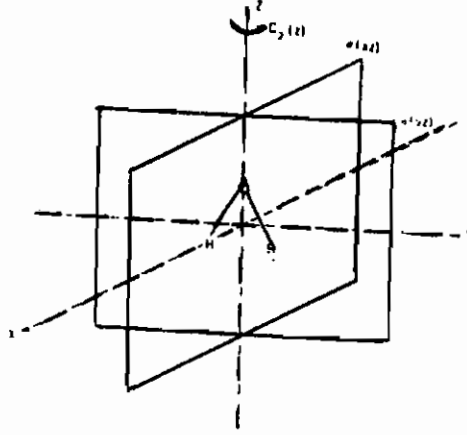
- ١- دوران حول محور متمائل  $C_p$
- ٢- انعكاس فى سطح المتمائل  $\sigma$
- ٣- انقلاب خلال المركز للمتمائل  $i$



٤- دوران حول المحور يلاحقه بواسطة انعكاس في سطح عمودي عليه ( وأيضاً يسمى دوران خاطئ).

٥- عملية ذاتية أو ترك الجزئ لا يتغير I

وقد يعرف كل من، المحور، السطوح ومركز التماثل بعناصر التماثل، وكل هذه العناصر كلها تتقاطع عند نقطة واحدة. ومركز النقل في الجزئ لا يتغير خلال تلك العمليات ومن هنا نقطة التماثل المرسومة مقارنة للتناسق الانتقالي لاحظ في البلورات. ولتأخذ جزئ بسيط لفهم مثل تلك المصطلحات وليكن الماء شكل (١١).



شكل (١١) عناصر التماثل لجزئ الماء

ويأخذ جزئ الماء مضاعف الأثنين بمعنى ( $P = 2$ ) لدوران المحور على طول محور الاتجاه للمحور (2) والدوران الكامل للجزئ خلال  $360^\circ$  ويتعذر تمثيله هندسيا عند موضعين هما  $180^\circ$  و  $360^\circ$  ويأخذ سطحين لإنعكاس مرآة متمائل  $\sigma_{yz}$  مار خلال السطح للجزئ والآخر  $\sigma_{yz}$  قاطعا زاوية الرابطة HOH إذا العمليات الثلاث معا مع عملية التطابق I تشكل نقطة المجموعة  $C_{2v}$  إلى أي الأمرين يلائم جزئ الماء.

ولسندع تفسير سلوك مدار  $P_y$  في جزئ الماء للعملية المتمائلة لنقطة المجموعة  $C_{2v}$  شكل (١٣). فالدوران حول المحور (z) يغير علاقة دالة الموجة، من ذلك فيما دون المدار  $P_y$ ،  $C_2^z$  يعتبر مضاد التماثل ويأخذ الرمز (-1). بالمثل الإنعكاس على  $\sigma_y^{xz}$  يغير العلامة وتكون (-1)، بينما  $\sigma_y^{yz}$  تحول المدار إلى ذاته وهنا تأخذ الرمز (+) والعملية الذاتية أيضا تترك المدار لا يتغير وأيضا بأخذ الرمز (+) ومن جهة أخرى المدار  $P_2$  يتحول مثل  $1+, 1+, 1+, 1+$  للعمليات I،  $C_2^z$ ،  $\sigma_y^{xz}$  و  $\sigma_y^{yz}$ . والارتباطات الأخرى

الممكنة هي  $1+$ ،  $1-$ ،  $1+$  و  $1-$ . فكل هذه المعلومات يمكن وضعها فيما بعد في جدول. والذي يعرف بالجدول المميز بالنسبة لنقطة المجموعة  $C_{2v}$ .

جدول (٢): جدول الرموز لنقطة المجموعة  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	I	$C_2^x$	$\sigma_y^{xy}$	$\sigma_y^{yz}$	T	R
$a_1 A_1$	+1	+1	+1	+1	$T_z$	
$a_2 A_2$	+1	+1	-1	-1		$R_z$
$b_1 B_1$	+1	-1	+1	-1	$T_x$	$R_y$
$b_2 B_2$	+1	-1	-1	+1	$T_y$	$R_x$

العمود (١) - بالاتفاق حروف صغيرة تمثل لإلكترون مدار التماثل، والحروف

الكبيرة للجزيئات المتناسقة. فمثلا تماثل ذرة الأكسجين المدارية هي:

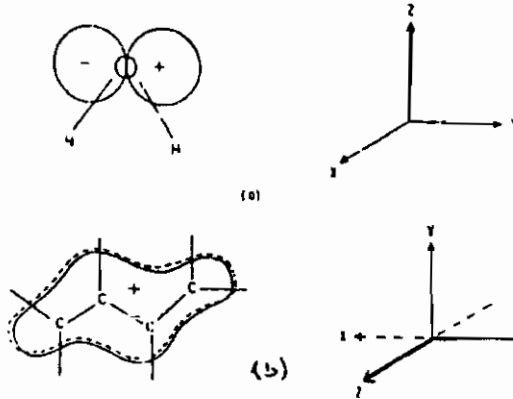
$$2S(a_1), 2P_x(b_1), 2P_y(b_2), 2P_z(a_1)$$

إذا مجموعة المدارات الجزيئية المتولدة أخذ نجد اعتبار تماثلية المدارات الجزيئية والذرية لتكوينهم. حاصل التماثل المعين بواسطة المنتج المباشر لعنصر التماثل للمدارات الملية (المشغولة). إذا

$$a_1 \times a_1 = (+1)^2 (+1)^2 (+1)^2 (+1)^2 = a_1$$

$$b_1 \times b_1 = (+1)^2 (-1)^2 (+1)^2 (+1)^2 (-1)^2 = a_1$$

$$b_1 \times a_1 = (+1)^2 (+1)^2 (-1)^2 (+1)^2 (+1) (-1) = b_1$$



شكل (١٢) أ- تماثلية للمدار  $P_y$  على ذرة الأكسجين في جزئ الماء: مجموعة التماثل  $C_{2v}$ ، b- تماثلية المدار  $2P\pi$  للتناسق  $C_{2h}$  لمركب S ترانس ببيوتايبين.

كل المدارات المزدوجة تأخذ التناسق ( $a_1$ ) ولو كل المدارات تمتلك إلكترونات زوجية لأي شكل جزيئي الحالة تعتبر كلية متماثلة وتخص العنصر  $A_1$  العنصر  $A$  يعتبر متماثل مع احتفاظ للدوران حول المحور  $Z$ - والعنصر ( $B$ ) مضاد التماثل فلو أنه يأخذ أكثر من واحد ( $A$ ) و( $B$ ) حيث يوجد أكثر لأعداد من رمز.

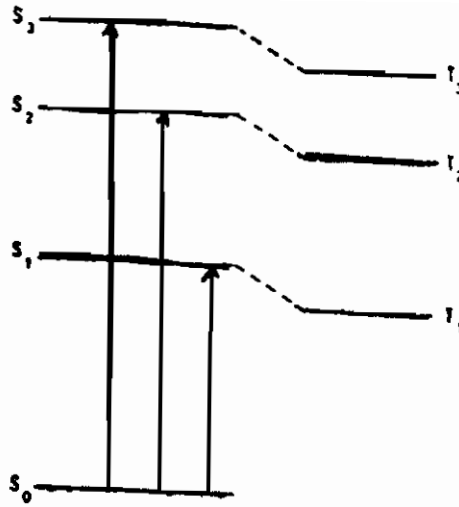
فبالنسبة لأنظمة مركزية متماثلة مع مركز الانقلاب ( $i$ ) الرمز ( $g$ ) التماثلية والرمز ( $u$ ) مضاد التماثلية أيضا تؤخذ للتعرف للسلوك مع الاحتفاظ لعملية الانقلاب الجزيئي (ترانس - بيوتاديين) يخص لنقطة المجموعة  $C_{2h}$  (شكل ١٣ ب) عند هذه النقطة العمليات المتماثلة تعتبر  $I, C_2^Z, \sigma_h$  و ( $i$ ). وكل هذه العناصر كما هو مدون بالجدول (٣).

شكل (٣) الرموز لنقطة المجموعة  $C_{2h}$ .

$C_{2h}$	$I$	$C_2^Z$	$\sigma_h$	$i$
$A_g$	+1	+1	+1	+1
$A_u$	+1	+1	-1	-1
$B_g$	+1	-1	-1	+1
$B_u$	+1	-1	+1	-1

ونظام الرباط ( $\pi$ ) في مركب البيوتاديين كما هو واضح توجد عقده في سطح الجزيئي عند اتحاد الربط وأيضا يحتوى السطح  $\sigma_h$  الأفقى ( $\sigma_{xy}$ ) للمحور  $Z$ . ففي شكل (١٣ ب) حيث تعتبر سطح الجزيئي هو سطح الورقة. ولو أعتبرنا الفلقتين (الفصوص)  $P\pi$  فوق الورقة ودون الورقة (أسفل)، المحور ( $Z$ ) عموديا على سطح الورقة، فالمدار  $P\pi$  لمركب البيوتاديين الموجود يخص عنصر التماثل  $A_u$ . تدوين حالة الإثارة للجزيئات العضوية:

بالنظر لكل الجزيئات المتماثلة، التي تستخدم كأفضل طريق لتصميم حالات الطاقة للجزيئات عديدة الذرة. والتقسيمات بواسطة تركيب مكم للعزم الزاوى المدارى على خط المراكز  $\Delta, \pi, \Sigma$  تعتبر ممكنة فقط للجزيئات الخطية (السلسلة). فعندما نتناول تركيب إلكترونى لحالات غير معلومة أو ليست ضرورية، فأفضل الطرق الشائعة يكون الإشارة إليها بواسطة تعدديتها  $S$  (أحادية) أو  $T$  (ثلاثية). والحالة الأرضية قد نرسم إليها بالمثل  $S_0$  والحالات الأعلى إثارة بالرموز  $S_1, S_2, S_3, T_1, T_2$  وهكذا شكل (١٣).



شكل (١٣): العلاقة النسبية بين مستويات الطاقة للحالات الأحادية والثلاثية للمركبات العضوية.

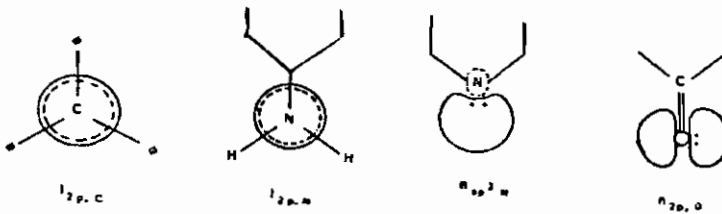
كما لاحظ كاشا Kasha نظام آخر وهى ملاحظة الحالات والتي عبر عنها بالمدارات الابتدائية والنهائية الداخلة فى الانتقال. هذا التصور فى حد ذاته ليس ذات أهمية عن الملاحظة المتماثلة التى تعتبر أهم فى الأغراض الكيميائية الضوئية، وخصوصا بالنسبة لمستويات الطاقة للمركبات العضوية عديدة الذرة. وعموما يوجد أربع أنواع يمكننا التعرف عليها وهى:

- ١- مركبات مشبعة بمدارات جزيئية  $\sigma$  المركبات البرافينية.
  - ٢- مركبات مشبعة عديمة الرابطة  $\sigma$  مثل المدارات الجزيئية الماء الأمونيا، يوديد الميثيل.
  - ٣- مركبات غير مشبعة بمدارات جزيئية برابطة  $\pi, \sigma$  مثل ثانى أكسيد الكربون، الإيثيلين، المركبات العطرية الحلقية.
  - ٤- مركبات غير مشبعة برابطة  $\sigma, \pi$  بمدارات جزيئية مثل الذهب، الكيتون، البيريدين، الأمينات والمركبات غير مشبعة غير متجانسة الحلقة المحتوية على ذرات مختلفة على الذرات المكونة الأساسية فى الحلقة مثل الأوكسوجين، النتروجين والكبريت وهكذا.
- المدارات الجزيئية نوع الرابطة  $\sigma$  مع تماثل محورى. ويتكون هذا بواسطة التداخل للمدار (S) أو (P) أو المدارات المهجنة مثل  $Sp, Sp^2, Sp^3$  وهكذا على طول الاتجاه للرباط. ويكونوا رابطة أحادية قوية بوجود إلكترونات مزدوجة الغزل موضوعة بين الذرات المرتبطة.

المدارات الجزيئية لنوع الرابطة  $\pi$  حيث توجد سطحية للجزيء وهذا النوع يتكون بواسطة التداخل للمدار  $P_x, P_y$  أو المدارات المهجنة والمدارات المساهمة التي تحدث في الرابطة الثنائية كما في الإثيلين أو الثلاثية-الاستيلين، وذلك باستخدام زوج من الإلكترونات مع غزل متوازي وبعض من تلك المدارات الجزيئية تكون غير موضوعة على عدد من الذرات كما في الجزيئات المحتوية على روابط لأنظمة متوالية للرابطة الثنائية-مركب البيوتاديين أو حلقات البنزين مثلا. وكما هو معلوم بأن الروابط ( $\pi$ ) أقل قوة عن الرابطة ( $\sigma$ ) ولكن تعطى تحكم في الجزيء فقط ولا تجعله حر الحركة.

كما ان  $\sigma^*, \pi^*$  ليست متكافئة للروابط  $\sigma, \pi$  على التوالي والمدارات الجزيئية العادية هي على العموم مدارات ذرية خالصة ولا تأخذ جزء في بناء المدارات الجزيئية، من هنا نوصف مثل ( $n$ ) أو عديمة الرابطة. والزوج الإلكتروني الموجه ولهذه المدارات تعرف مثل ( $n$ ) أو عديمة الرابطة الإلكترونية أو الإلكترونات الفريدة. الإلكترونات الفريدة لا تتناول أهمية في تكوين الرابطة H-المعينة، مثال الصفات الاستثنائية للماء والمسئولة للتركيب العام للجزيئات الثنائية مثل مركب DNA دى أكس حمض ريبونوكليك deoxyribonucleic acid كما أنها أيضا تدخل في تكوين لتسويق الرابطة.

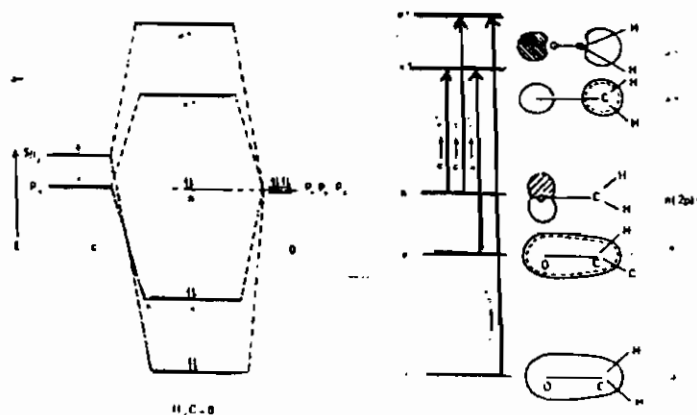
يمكن أن تختلف صفات الإلكترونات الزوجية لو العقد السطحية لها تأخذ أشكال هندسية مناسبة للتبادل مع الأربطة  $\pi$  للجزيئات المتبادلة الساكنة. من هنا المدارات الزوجية ليست طويلة عديمة الربط، وفي هذه الحالات تعرف بالمدار  $\ell$ . الأنواع المختلفة للإلكترونات المزدوجة في الجزيئات غير متجانسة الذرة قد وضعها كاشا كما في الشكل (١٤).



شكل (١٤): الأنواع المختلفة للإلكترونات الزوجية أ-  $\ell$  مدار (زوج متوحد) ب-  $n$  مدار عديم الربط (الربط).

والصورة الواضحة لكل هذه الأنواع المختلفة للمدارات الجزيئية يمكن إيجادها من منافسة جزيء الفورمالدهيد  $H_2C=O$ . الكربون يستخدم  $Sp^2$ -مدار مهجن ليؤكد تكوين

رابط  $\sigma$  مع مدار (1S) لذرتين هيدروجين، المدار  $2P_z$  للأكسوجين (المدارات الذرية  $2S$  يعتبر أن تكون مركز على الأكسوجين). المدارات الذرية  $P_x$  الخالصة لذرة الكربون (C) وذرة الأكسوجين تكون الرابطة  $\pi$ ،  $2P_y$  للأكسوجين يعتبر عديمة الربط. التكوين للرباط  $C=O$  يمكن تمثيلها بواسطة مستوى الطاقة التخطيطي للشكل (١٥). الست إلكترونات: أربعة منهم يساهموا بواسطة الأكسوجين وإثنين بواسطة الكربون يلتحموا في الثلاث مستويات الطاقة الأقل. للرموز  $\sigma$ ،  $\pi$  و  $n$ .

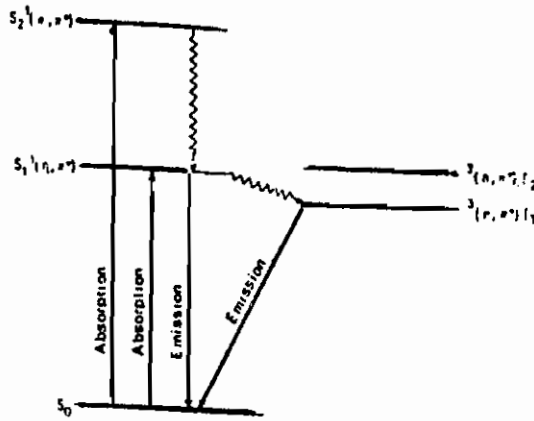


شكل (١٥): المدار الجزيئ، ومستويات الطاقة التقريبية، وأنواع الانتقالات في جزئ الفورمالدهيد.

فأى إلكترون في أى مدار يستطيع أن يحتل مستوى أعلى عند امتصاصه كمية مناسبة من الأشعة أو الطاقة. فعندما تنثار إلى المدارات الجزيئية  $\pi^*$  والتي نرسم لها بالشكل  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  فمثل هذا الانتقال في الإيثيلين وهذا الانتقال يمكن تمثيله  $(\ell \rightarrow a_\pi)$  وعندما يحدث تحرر لإلكترون من مدار  $\pi$  فإنه يأخذ الشكل  $(\pi \rightarrow \pi^*)$  أو  $(\pi \rightarrow \sigma^*)$  معتمدا على مستوى الطاقة النهائي. والانتقالات  $(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  أيضا ممكنة ولكن تحتاج تلك الانتقالات لكمية من الطاقة عالية وربما تظهر في منطقة فوق البنفسجية البعيدة.

المتحرك من إلكترون من أى مدارات مليئة، فحالة الطاقة للجزئ تتغير هذه الحالات ونرمز لها بالرموز  $(\sigma, \pi^*)$ ،  $(\sigma, \sigma^*)$ ،  $(n, \sigma^*)$ ،  $(\pi, \pi^*)$ ،  $(n, \pi^*)$ ، وهكذا وربما تأخذ أحادية أو ثلاثية الصفة في الحالة الأرضية عندما كل أربطة المدارات الجزيئية مليئة إزدواجية. فعليه يشير فقط مبدأ باولي: الحالة الأحادية. أى إن الإلكترونات

المدارية تفقد الازواجية عند الاثارة، عملية تحكم الغزل سيهمل بمعنى الغزل يمكن أن يأخذ أى اتجاه وعملية التحكم تلك بناء على وجود إلكترون آخر بجانبه كلا الفردى (S) (غزل مزدوج) والثلاثية (T) الغزل متوازي وكل هذه الأمور ممكنة. إذا حالات الطاقة الممكنة هي  $^1(n, \pi^*)$ ،  $^3(n, \pi^*)$ ،  $^1(\pi, \pi^*)$ ،  $^3(\pi, \pi^*)$ ، وهكذا وتبين طاقتها بطبيعة الجزئ وطبقا لقاعدة هيوند، الحالة الثلاثية هي أقل طاقة كحالة إثارة مخطط الطاقات يكن تمثيلها مع كل المدارات الحادية ويعبر عنها بخطوط أفقية واحد فوق الثانى وأما الثلاثية فإنها ترسم بزحزحة بسيطة فى الفراغ. محتفظا بدرجة قيم الطاقة. والحالة الأرضية نرسم لها بالرمز قيمة الطاقة الصفر. المخطط الثانوى أو الجانبى يعرف بمخطط جابلونسكى (Jablonski) شكل (١٦) الذى قد يستخدم فى التمثيل للعمليات المختلفة الفيزيائية الضوئية، التى تحدث بعد أى تأثير ابتدائي لإمتصاص الأشعة.



شكل (١٦): مخطط جابلونسكى بالنسبة للحالات  $(\pi, \pi^*)$ ،  $(n, \pi^*)$  الأحادية والثلاثية.

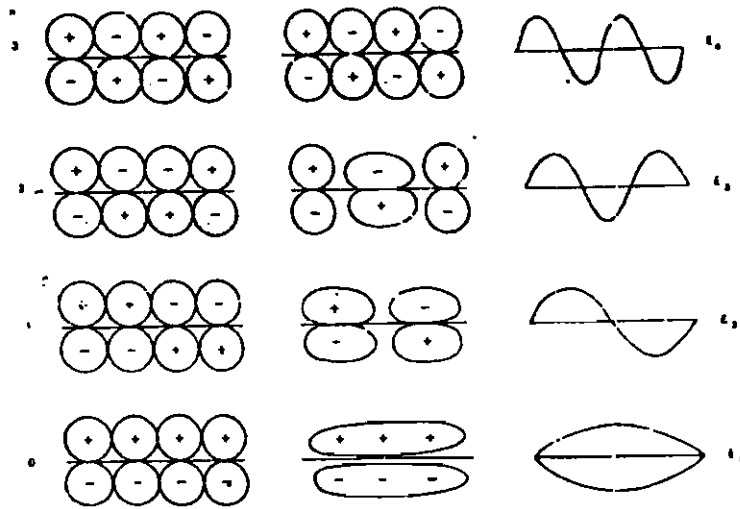
وتقوم حالة  $(n, \pi^*)$  بدور مهم جدا فى الكيمياء الضوئية لمركبات الكربونيل والأنظمة الحلقية الغير متجانسة وفى المركبات التبادلية الهيدروكربونية  $(\pi, \pi^*)$  هى الأفضل أهمية حيث تعطى صفة محددة للحزم الضوئية، لأن بعض التداخلات شكلا ممنوعة، الانتقال  $(n, \pi^*)$  بأخذ احتمالية منخفضة وبالتالي يأخذ حزم امتصاصية ضعيفة.

جزيئات غير مشبعة بأنظمة تبادلية للرابطة المزدوجة:

فى المركبات الهيدروكربونية البسيطة، يستخدم الكربون المدارات المهجنة  $Sp^2$  لتكون رابطة ( $\sigma$ ) والمدار  $P_x$  الخالص ليعطى المدارات الجزيئية  $\pi$  من هنا الشكل البنائى للمركبات الهيدروكربونية تكون عمودية لدالة الموجة للمدارات الجزيئية  $\pi$ ، والمدارات الجزيئية فقط  $P_x$  تحتاج لدراسة تكوين المدارات الجزيئية  $\pi$  المهمة للكيمياء المتخصص فى علم الضوء. ولندع حالة البيوتاديين بالمدار الجزيئى  $P_x$  تساهم بأربع ذرات كربون. التركيبات الممكنة يمكن ايجادها فى الشكل (١٧) وتزداد الطاقة مع عدد العقد ولهذا  $E_1$  أقل  $E_2$  أقل من  $E_3$  أقل من  $E_4$  وهكذا.

حاليا: واحد يمكن ملاحظة المماثلة لدوال الموجة المعطاة مع تلك الجسيمات الحرة فى الصندوق وقيم الطاقة يمكن حسابها وذلك باستخدام العلاقة الآتية: شكل (١٧).

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m\ell^2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$



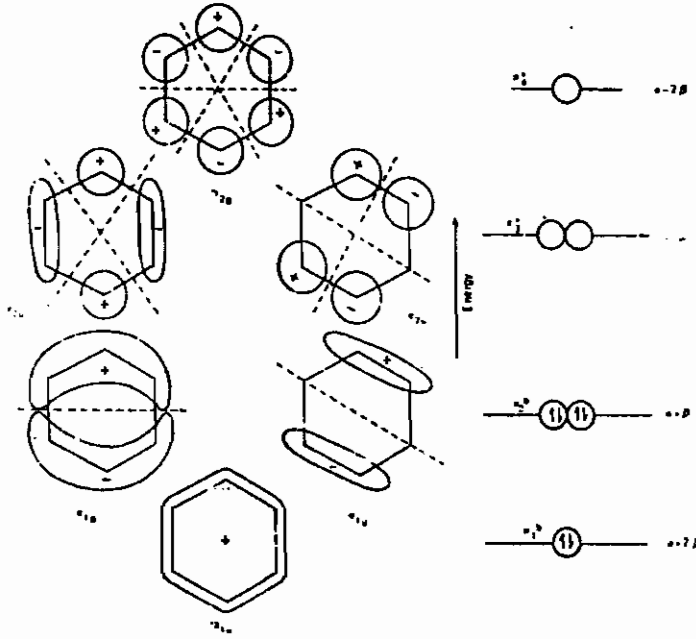
شكل (١٧): الصفات العقدية ومستويات الطاقة فى مركب البيوتاديين

فلو أن طول الجزيئ يمكن استنتاجه من الرابطة  $-C=C-$  ففى الحالة الأرضية للبيوتاديين، الأربعة كربون سوف يحتل المدارين الأقل وتطلب الطاقة لانتقال الطاقة الأقل سبعين بواسطة.



$$\Delta = (3^2 - 2^2) \frac{h^2}{8m\ell^2}$$

كل الحالات الأحادية والثلاثية تعتبر متولدة بواسطة زحزحة المدار للإلكترون، الانتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  كلها مسموحة وقيم هذا الطاقة يمكن إيجادها المدار الجزيئي لهيكل (Huckel) (HMO). فبالنسبة للبنزين الإلكترون الحرة محيط الشكل يمكن أخذه مستويات الطاقة، والصفات العقدية لجزئ البنزين يمكن تمثيلها في الشكل (١٨).

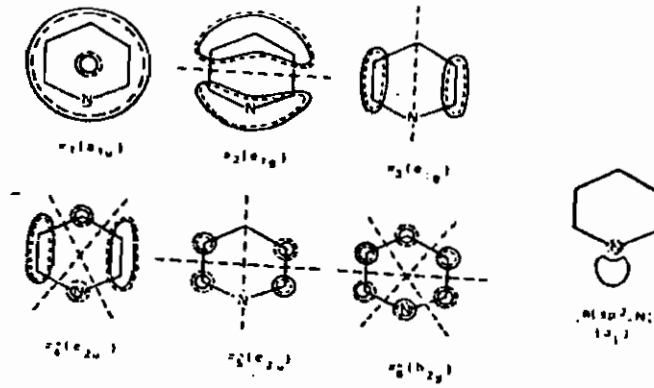


شكل (١٨): الصفات العقدية ومستويات الطاقة للبنزين

يتساوى إلكترونية البيريدين مع البنزين من حيث C-H تستبدل بواسطة (N) الإلكترونين المكونين للرابطة ( $\sigma$ ) في مجموعة CH- الآن مأكثة في المدار المهجن عديم الرباط ممرکز على ذرة النتروجين والاستبدالات لذرة النتروجين تقلل كل التماثل للجزئ من  $D_{6h}$  إلى  $C_{2v}$  وفقد لطاقة  $e_{1g}$ ،  $e_{2a}$  المدارية ستقفز إلى  $a_1$ ،  $b_2$  المدارية. والمدارات الجزيئية للبيريدين تعطى في الشكل (١٩).

إلكترونات التكافؤ لأيون المعدن مع المدارات الذرية أو المدارات الجزيئية للكلابيات بالنسبة للمترابك الثماني الأسطح، نظير المدارات المعدنية والمدارات الستة الكلابية نرمرز لها بالرمز  $\phi_1 \dots \phi_6$ ، للرباط  $\sigma$ . كما هو مبين بالجدول (٤) لمستويات الطاقة التخطيطي للمترابك  $ML_6$  لتماثل السطح الثاني كما في الشكل ٢١. المدار S له تماثليه  $a_g$  المدارات الثلاثية P المتساوية الطاقة تبين التماثل المضاد لعمل الانقلاب وتمثل

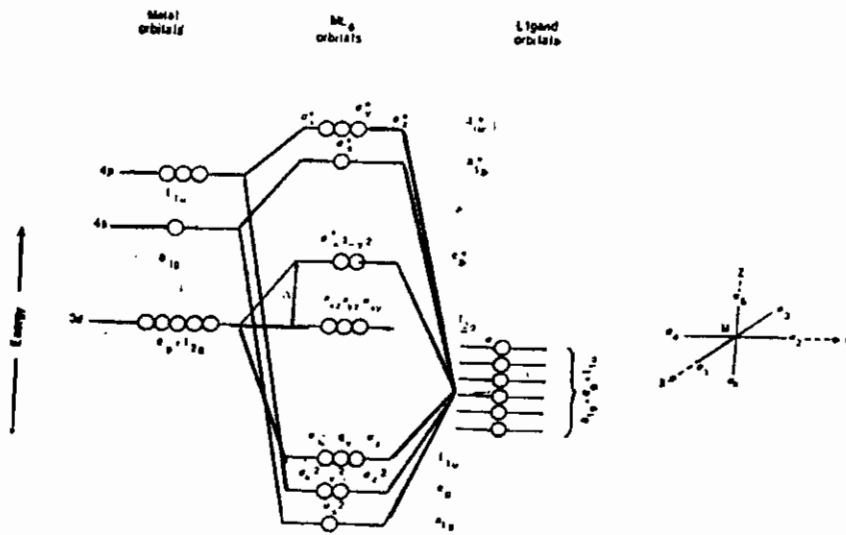
بالرمز  $t_{2u}$ . المدار d- له يعتبر مماثل لانقلاب وهنا التماثل (g). وقد نرسم  $(e_g)$  عدم الطاقة المزدوج  $t_{2g}$  بالثلاثي عديم الطاقة.



شكل (١٩): الصفات العقدية للبيريدين.

جدول (٤): الأربطة المناسبة للمعدن (M) والكلابي (L) والمدارات الجزيئية للأربطة  $\sigma$  في المترابك الثماني الأسطح لانتقال المعدن  $(ML_6)$ .

عناصر التماثل	الارتباطات الكلابية (L)	المدارات الجزيئية للمعدن (M)
$a_{1g}$	$1/6(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$	4S
	$1/2(\phi_1 - \phi_2)$	4P <sub>x</sub>
$t_{1u}$	$1/2(\phi_3 + \phi_4)$	4P <sub>y</sub>
	$1/2(\phi_5 + \phi_6)$	4P <sub>z</sub>
$e_g$	$1/12(-\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$	3dz <sup>2</sup>
	$1/4(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)$	2dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>
	--	3dyx
$t_{2g}$	--	3dyz
	--	3dzx



شكل (٢٠): الطاقة النسبية لمتراكب المدار الثماني  $ML_g$  (مدار الرباط  $\sigma$ - مع الكلابي).

## الباب الثالث

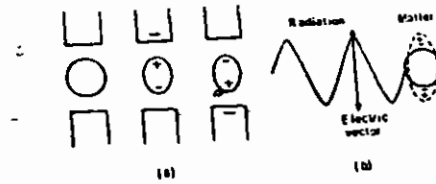
### ميكانيكية الامتصاص والإنبعاث الإشعاعي للكيمياء العضوية

#### العزم الكهربى الإنتقالى

عند إسقاط أشعة كهرومغناطيسية على ذرة أو جزئ فالمجال الكهربى للإشعاع يحدث تشويش لسحابة الشحنة حول الذرة أو الجزئ. مثل هذا الوضع يعتبر مماثل لحالة وهى عندما الجسم يحتوى لشحنات موجبة وأخرى سالبة سوف يجذبها بقرب المجال الكهربى.

فعندما يسلط المجال من الجانب الأعلى كما فى شكل (1). فإن الشحنات الموجبة ستجذب ناحيتها (الأعلى) وكثافة الشحنة السالبة ستكون لأسفل بناءا على عملية التناظر، مولدة عزم ازواج ثنائى للجسيمات. ولو الآن فرضنا أن المجال سيزود من الجانب الأسفل فسوف يحدث العكس فى اتجاه ثنائى الاستقطاب ولو اعتبرنا حدوث ذبذبة ما بين المواضع من أسفل ومن أعلى، فإن ذلك يحدث لثنائى الاستقطاب تردد فى ذبذبة المجال. فذبذبة المجال الكهربى للإشعاع الكهرومغناطيسى يعمل بالمثل طريقة لخلق حركة ذبذبية ثنائية الاستقطاب للذرة أو للجزئ معا حيث يكون التفاعل. ويتولد الثنائى القطبى فى اتجاه المتجه الكهربى للأشعة الساقطة.

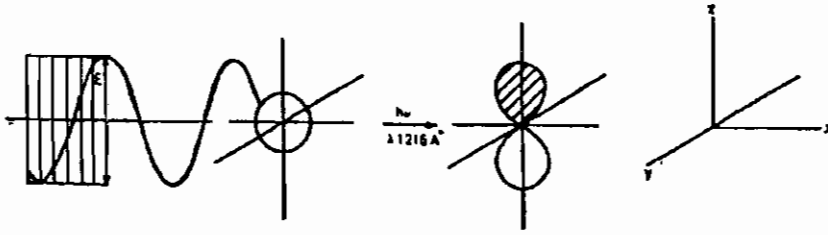
إننا نعلم من الحركة الكهربائية أنه عندما تنذب الشحنة السالبة والموجبة مع الاحتفاظ لكل واحدة عن الأخرى فإنهما يصبحا كمنبع للإشعاع الكهرومغناطيسى. الإشعاع المنبعث من المنبع سينتشر فى كل الاتجاهات مثل موجة الصوت من رنين الجرس.



شكل (1): تخليق لذبذبة ثنائية القطبية بواسطة تفاعل بين السحابة الإلكترونية للذرة.

مثل هذا الوضع يمكن تطبيقه لجزئ غير منتظم الذى قد يصبح مصدر لأشعة كهرومغناطيسية له نفس التردد مثل التردد الموجود. هذه عملية تفيد ميكانيكية أو تقنية لقطع الأشعة بواسطة جسيمات أقطار. والأشعة الثانوية إذا تقطع بانتظام فى كل الاتجاهات وتتداخل مع الإشعاع الساقط الابتدائى. كأن الناتج لموجات الأشعة ستلغى بعيدا

بواسطة التحطيم المتداخل في كل الاتجاهات، ما عدا ذلك الشعاع المنحرف بالمثل تردد الأشعة الساقطة ( $v_e$ ) ليست متقاربة لتلك الترددات الطبيعية للجزئ ( $v_n$ ) كما هو مبين من حالات الطاقة، حيث الترددات ستؤدي إلى تشويش إضطراري للجزئ بواسطة الموجات الكهرومغناطيسية. لكن عندما تكون الأشعة الساقطة مساوية للترددات الطبيعية للجزئ أى أن ( $v_e = v_n$ ) وظروف الرنين ثابتة بين أجزاء المتفاعلات وهما (الفوتون والجزئ)، فالتذبذب يصبح تقليديا حر. تحت تلك الظروف، إشعاع الكم أو الفوتون قد يمتص بواسطة الذرة أو الجزئ الذى سوف يدفعه إلى حالة من حالات الطاقة الأعلى. تذبذب عزم الثنائى القطبى ( $U$ ) -  $J$  يعين بواسطة ناتج الشحنة مضروبا فى المسافة الفاصلة ( $r$ ) بين مراكز الشغل للشحنات الموجبة والسالبة. قد تعين ويدل عليها بعزم الانتقال وهذه التقنية يمكن شرحها كما يلى بالنسبة لذرة الأيدروجين شكل (٢). متجه المجال للمستقطب للأشعة الحادثة تشوه ذرة الأيدروجين العادية فى الحالة ( $S$ ) المتمائلة المدارية من حالة إلى حالة أخرى التى تحدث بعد ذلك أقطاب ثنائية فى اتجاه متجه المجال. وبالنسبة للمدار ( $P$ ) بوضوح مع عقده سطح عمودية للمتجه الكهربى.



شكل (٢): ميكانيكية امتصاص أشعة بواسطة ذرة الأيدروجين تحت ظروف الرنين، انجذاب إلى الحالة العليا للإمتصاص المناسب للإشعاع.

### معالجة اينشتاين لظاهرة الامتصاص والانبعاث:

طبقا لنظرية الكهرومغناطيسية التقليدية، الأنظمة المعجلة بجسيمات مشحونة تبعث طاقة إشعاعية. وعندما تعرض لأشعة حرارية عند درجة حرارة ولتكن  $T$  أيضا تمتص طاقة إشعاعية. فمعدل الامتصاص والانبعاث قد تعين بواسطة القوانين التقليدية العادية. وكما هو ملاحظ بأنها عمليات انعكاسية أى تصل إلى حالة اتزان. اينشتاين 1916 عالج المشكلة للأنظمة المكمه مثل الذرات والجزئيات بالطريق الآتى:

فلندع الحالات الثابتة (n, m) بطاقات  $E_n, E_m$  حيث  $E_m > E_n$  فطبقاً لنظرية بوهر، التردد للأشعة الممتصة تعطى بواسطة.

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (1)$$

ولنفترض أن النظام فى الحالة الأقل (n) له كثافة أشعة  $\rho(\nu)$  وتعين بانها الطاقة الإشعاعية لكل وحدة حجم بين الترددات  $(\nu), (\nu + d\nu)$  الاحتمالية لكل وحدة زمن التى سوف تمتص الإشعاع والتي بها تدفع إلى الحالة العليا (m) وتتاسب لعدد الجسيمات  $N_n$  فى الحالة (n) وكثافة أشعة التردد  $\nu_{mn}$  إذا:

$$\text{معدل الامتصاص} = B_{nm} N_n \rho(\nu_{nm}) \quad (2)$$

حيث  $B_{nm}$  ثابت التناسب، ويعرف بمعامل اينشتاين للامتصاص. وأما احتمالية العودة من (m) إلى (n) تتألف من جزئين، الجزء الأول يعتبر تلقائى ولا يعتمد على كثافة الإشعاع والآخر يتناسب معها فلو أن  $N_m$  هى عدد الجسيمات فى حالة العليا (m) عند أى فترة t إذا.

$$\text{معدل الامتصاص} = A_{mn} N_m + B_{nm} N_n \rho(\nu_{nm}) \quad (3)$$

حيث  $A_{mn}$  يعرف بمعامل اينشتاين للانبعث التلقائى  $B_{mn}$  معامل اينشتاين للحث الانبعثى. فعند حالة الاتزان فإن المعدل لكل منهما متساويان ونحصل على:

$$B_{nm} N_n \rho(\nu_{nm}) = A_{mn} N_m + B_{mn} N_m \rho(\nu_{mn}) \quad (4)$$

وبعمل تعديلات نحصل على:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu_{mn})}{B_{nm} \rho(\nu_{nm})} \quad (5)$$

النسبة لعدد الجسيمات فى الحالات (n), (m) بالطاقة  $E_n, E_m$  على الترتيب وأيضا تعين من قانون بولترمان للتوزيع

$$N_n/N_m = e^{-(E_n-E_m)/kT} = e^{h\nu/kT} \quad (6)$$

بحل للكثافة  $\rho(\nu_{nm})$  والاستبدال بالنسبة  $N_n/N_m$  من المعادلتين (٥)، (٦) نحصل

على:

$$\rho(\nu_{mn}) = \frac{A_{mn}}{B_{nm} e^{h\nu/kT} - B_{mn}} \quad (7)$$

ومن ناحية أخرى ومن اشتقاق بلانك للكثافة لطاقة الجسم الأسود المشع عند

حرارة T ومن الباب الأول نعلم أن:

$$\rho(\nu_{mn}) = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \left( \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad (8)$$

بمقارنة المعادلة (٧) والمعادلة (٨) نحصل على:

$$B_{n \rightarrow m} = B_{m \rightarrow n} \quad (9)$$

$$A_{m \rightarrow n} = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} B_{m \rightarrow n} \quad (10)$$

احتمالية الانبعاث المستحث وتطبيقاته لأشعة الليزر:

من ظروف حالة الاتزان بين معدل الامتصاص ومعدل الانبعاث، من المعادلة

٥، ٦ نحصل على:

$$\begin{aligned} \frac{N_n}{N_m} &= \frac{A_{mn} + B_{mn} \rho(\nu_{mn})}{B_{nm} \rho(\nu_{mn})} \\ &= \frac{A_{mn}}{B_{mn} \rho(\nu_{mn})} + 1 \end{aligned}$$

بفرض أن  $B_{mn} = B_{nm}$

$$= e^{h\nu/kT} - 1$$

عندما  $h\nu/kT$ ،  $I$ ،  $e^{h\nu/kT}$   $\rho(\nu)$   $B_{mn}$   $A_{mn} \gg B_{mn}$ . لهذا، عند

منطقة لها تردد عال مثل المنطقة المرئية، والمنطقة فوق البنفسجية القريبة يحدث انبعاث

تلقائي له احتمالية عالية وعملية الانبعاث المستحث صغير جدا. بمعنى آخر عندما

$h\nu \ll kT$ ،  $e^{h\nu/kT}$  يمكن وضعها كامتداد متسلسل ولنعتبر فقط الجزئين الأولين.

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn} \rho(\nu_{mn})} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots \quad 1 \simeq \frac{h\nu}{kT} \quad (12)$$

إذا  $h\nu/kT$  تعتبر صغيرة، النسبة لاحتتمالية الانتقالية تعتبر صغيرة

و  $A_{mn} \ll B_{nn} \cdot \rho(\nu_{mn})$  وتعين هذه الظروف في منطقة موجة كهرومغناطيسية قصيرة

وتستخدم في تركيب "المازر" وهي أداة لتصميم النبضات الكهربائية (تكبير الموجة القصيرة

بواسطة إثارة الانبعاث للإشعاع).

تعتبر عملية الانبعاث التلقائي عشوائية يخضع قانون معدل الأحادى الجزئية

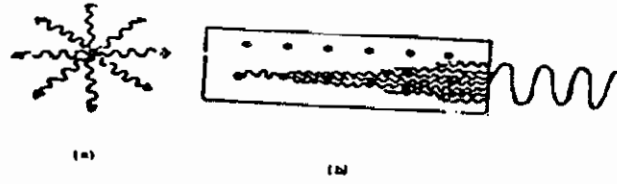
والانبعاث الإشعاعى غير مترابط شكل (٣) التشعب للإشعاع فى جميع الاتجاهات يودى

إلى فقد شدة الضوء ضد التولد لكن لو ضوء الإشعاع يتولد بكل موجات الفوتونات تتذبذب

فى نفس السطح شكل (٣ ب) طاقة الإشعاع ستوضع فى زاوية صغيرة وشدة الإشعاع

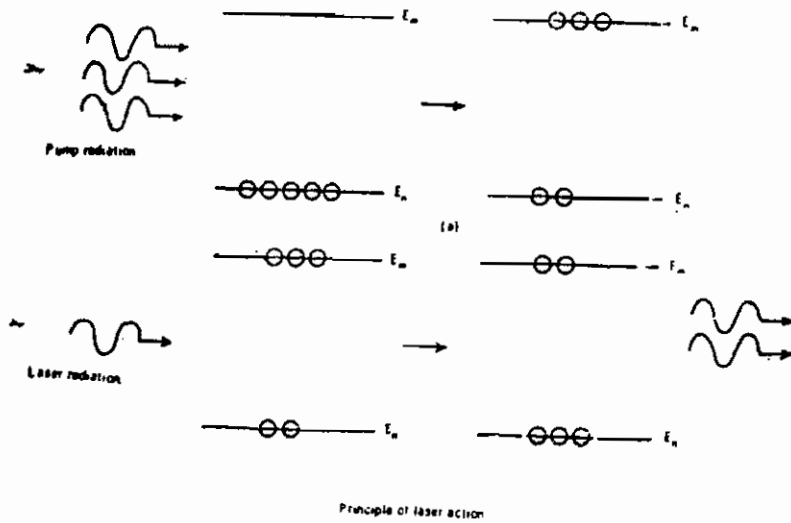
تستمر على التوالد لمسافة طويلة. هذه الصفة لإثارة الانبعاث وجدت تستخدم بشكل ضخم

للتصميم فى تكنولوجيا المازر والليزر.



شكل (٣): إشعاع من نبع عادي ضوء مشتت أ، ب، إشعاع من نبع ليزر ضوء متجمع.

من ناحية أخرى، لو بأى وسيلة تحدث إثارة أكثر، الفوتونات تصطدم بأكثر تشبه لتلقى جسيمات مثارة أكثر من ذى قبل، بتلك الوسيلة حث الإشعاع للفوتون بالأخرى عن تلك الامتصاص الأول لكل فوتون مصطدم على النظام، فوتون إضافي سيضاف إلى الإشعاع. تحت تلك الدائرة ستصبح كثافة الإشعاع أكثر عن تلك الشدة الساقطة. وهذا ما يعرف بتأثير الليزر كما أن الإشعاع الذى يجذب الجزيئات إلى حالة طاقة أعلى يعرف بمضخة الإشعاع، والإشعاع الذى يحفز الانبعاث يعرف بإشعاع الليزر. شكل (٤).



شكل (٤): التحول التأهيلي وتأثير الليزر.



## معادلة شرودنجر - توقف على الزمن

ظاهرة الإشعاع الانبعاث يمكن معالجتها رياضيا بواسطة زمن التوقف ومعادلة شرودنجر فقط يمكن تمثيلها بأحد الأبعاد كما يلي:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x,t) = \frac{-\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \quad (13)$$

أو

$$H\psi(x,t) = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \quad (14)$$

حيث  $\psi$  دالة وضع المحور  $(x)$ ، والزمن  $t$  والمقدار  $(-h/2\pi i)$  عبارة عن معامل ميكانيكية الكم لمجموع الطاقة  $E$  لنظام غير معتدل. ولو رمزنا  $\psi(x)$  كدالة للمحور  $(x)$  فقط والمقدار  $\phi(t)$  كدال للزمن  $(t)$  فقط إذا.

$$\psi(x,t) = \psi(x) \phi(t)$$

بالاستبدال

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} \phi(t) + v(x) \psi(x) \phi(t) = \frac{-\hbar}{2\pi i} \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}$$

بفصل المتغيرات، نحصل على:

$$-\frac{1}{\psi(x)} \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + v(x) = \frac{-\hbar}{2\pi i} \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} \quad (15)$$

كل جانب يجب أن يساوى لثابت حيث يطابق مع الطاقة  $E$  ونحصل على :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + v(x) \psi(x) = E\phi(x) \quad (16)$$

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t) \quad (17)$$

وبالتالى يمكن حساب وحل زمن - التوقف.

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = -\frac{2\pi i}{\hbar} E dt$$

$$\phi(t) = e^{-2\pi i E t / \hbar} \quad (18)$$

مجموع دالة الموجة بالنسبة لمحور واحد فى معادلة شرودنجر لعدد حالة طاقة  $(nth)$

التي يمكن كتابتها كما يلي:

$$\int \psi_n^*(x,t) \psi_n(x,t) dx = \int \psi_n^*(x) \psi_n(x) e^{2\pi i E_n t / \hbar} e^{-2\pi i E_n t / \hbar} \quad (19)$$

$$= \int \psi_n^*(x) \psi_n(x) dt \quad (20)$$

هذا الجزء من الزمن المتوقع يمكن اختفاؤه، لو اعتبرنا احتمالية التوزيع لنفس حالة الطاقة هذا سيبين تصور الحالات الساكنة. مثل هذه الحالات يمكن لها أن تعتبر كحل لمعادلة شرودنجر - لزمن التوقف.  
نظرية التشويش لزمن التوقف:

فعند الامتصاص أو الانبعاث للأشعة، فالنظام سوف يحدث له تغير في الحالة إما لأعلى أو لأسفل تحت تأثير شدة الأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة لهذا، من الضروري بحث كيف يشوش النظام ولهذا يستحسن النظام للانتقال.

ولتغيير حالتين ساكنين  $n, m$  لنظام غير مشوش (منتظم) ويمثل بدالة الموجة  $\psi_n, \psi_m$  مثل أن  $E_m > E_n$  ولنفرض أن عند  $t = 0$  والنظام عند الحالة  $(n)$  عند تلك الفترة الزمنية، والنظام يأتي تحت تأثير التشويش للأشعة لمدى تردد في الرابطة المحاور للتردد  $\nu_{mn}$  لشدة مجال  $E$ .

كما أن الوصف للنظام المنتظم (غير مشوش) سيبين بواسطة دالة الموجة مشتملة الزمن:

$$H^{\circ} \psi^{\circ} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi^{\circ}}{\partial t} \quad (21)$$

حيث  $H^{\circ}$  معامل هاميلتون Hamiltonian للنظام غير المشوش.  
والحل الأمثل لهذه المعادلة العامة هي:

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n^{\circ} \quad (22)$$

في هذا التغيير  $a_n$  ثابت أو معامل الإتران، التي تعتبر ليست دالة للمحور  $x$  ولكن ربما تعتبر دالة للزمن. إضافة لذلك  $\sum a_n^* a_n = 1$  المتطلبة أو المطلوبة للنظام العادي  $\psi_n^{\circ}$  دوال الموجة للحالات الموجه المقابلة لقيم الطاقة  $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$  وهكذا. وعندما النظام يحضر تحت تأثير التشويش للمجال لأشعة الكهرياء المغناطيسية، طاقة الوضع للنظام تتغير بناء لعملية التفاعل.

هذا التغيير يمكن الإشارة إليه بواسطة إضافة الجزء  $H$  في نظام هاميلتون المنتظم كما أن هاميلتون لتلك الحالة لا يعتمد على  $(t)$  بينما جزء النظام المشوش ربما يعتبر دالة للزمن وأيضاً لمحاور النظام.

كمثال  $H$  ربما تكون صفر ما عدا الفترة  $t_1 < t < t_2$  التشوش يظهر مؤثر فقط خلال هذه الفترة.

وزمن التوقف التشوش لمعادلة شرودنجر يعطى بواسطة:

$$(H^{\circ} + H') \psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{d\psi}{dt} \quad (23)$$

تؤكد دالة الموجة هذه المعادلة كدالة للزمن ومحاور النظام لأى قيمة معطاة للزمن  $t$  فرضا  $t'$ ,  $\psi(t')$  كدالة محاور فقط. الحل العام يمكن تمثيله كما يلي:

$$\psi(x_1 \dots x_n, t') = \sum_n a_n(t) \psi_n^{\circ}(x_1 \dots x_n, t) \quad (24)$$

والكميات  $a_n(t)$  دوال للزمن فقط مثل ذلك تؤدي إلى  $\psi$  لتؤكد معادلة شرودنجر

للنظام المشوش بالاستبدال المعادلة (٢٤) فى المعادلة (٢٣) نحصل على:

$$(H^{\circ} + H') \sum_n a_n(t) \psi_n^{\circ} = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \sum_n a_n(t) \psi_n^{\circ} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \sum_n a_n(t) H^{\circ} \psi_n^{\circ} + \sum_{an}(t) H^{\circ} \psi_n^{\circ} &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \sum_{an}(t)}{\partial t} \psi_n^{\circ} - \frac{h}{2\pi i} (t) \frac{\partial \psi_n^{\circ}}{\partial t} \\ &= -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \sum_n(t)}{\partial t} \psi_n^{\circ} + \sum_{an}(t) H^{\circ} \psi_n^{\circ} \end{aligned} \quad (26)$$

بعملية تبسيط وإعادة توزيع المعادلة ٢٦، نحصل على:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \sum_{an}(t)}{\partial t} \psi_n^{\circ} = \sum_n a_n(t) H^{\circ} \psi_n^{\circ} \quad (27)$$

بالضرب بالدالة  $\psi_n^{\circ*}$  وبالتكامل على المنطقة الفراغية التركيبية للمعادلة (٢٧) لتصبح:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \sum_n(t)}{\partial t} \int \psi_m^{\circ*} \psi_n^{\circ} d\tau \sum_{an}(t) \int \psi_m^{\circ*} H^{\circ} \psi_n^{\circ} d\tau \quad (28)$$

كل هذه الأجزاء على الجانب الأيسر تنتهى فيما عدا بالنسبة  $n = m$  عائدا إلى صفة التعامدية لدالة الموجة وكذلك من ظروف التعادل.

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h} \sum_n a_n(t) \int \psi_m^{\circ*} H^{\circ} \psi_n^{\circ} d\tau \quad (29)$$

هذه إذا حقيقة معادلات التفاضل المستمرة للدالة  $a_m(t)$  فلو اعتبرنا الحالة البسيطة المتكونة من حالتين وهما  $m, n$  ثم بفك المعادلة

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h} \int \psi_m^{\circ*} H^{\circ} \psi_n^{\circ} d\tau - \frac{2\pi i}{h} a_m(t) \int \psi_m^{\circ*} H^{\circ} \psi_m^{\circ} d\tau \quad (30)$$

إذا مبدئيا النظام يعتبر فى أدنى حالات الطاقة، ونحصل على عند  $t = 0$ ,  $a_m = 0$ ,  $a_n = 1$  وبالتالى فالجزء الأخير كما هو ظاهر لا يساهم مبدئيا، ونحصل على:

$$\frac{da_m}{dt} (the) = -\frac{2\pi i}{h} \int \psi_m^{\circ*} H^{\circ} \psi_n^{\circ} d\tau \quad (31)$$

هذه المعادلة تعطى المعدل عندما يتغير النظام من حالة ثابتة إلى حالة أخرى تحت تأثير تشوش للإشعاع. وطاقة الوضع للجزئ تشتت بواسطة نذبذة المجال الكهربى للأشعة. وتقذفه من الحالة الابتدائية الساكنة (n) والمعدل فى هذه الحالة مع المعامل (a<sub>m</sub>) يزداد أو يتغير بناءا على التغير السابق لوضع النظام من  $\psi_n^0$  إلى  $\psi_m^0$ .

ولتقييم المعادلة يجب أن نوجد طبيعة التشويش الواقع على النظام للجزئيات عندما الأشعة الكهرومغناطيسية بتفاعل مع الجزئيات المكونة للشحنات الموجبة والسالبة، اتجاه المجال الكهربى للأشعة الساقطة تحدث عزم ثنائى الاستقطابية (er) فى الجزئيات على طول الاتجاه وبالتالى طاقة التشويش على طول المحور x كما هى أعطيت بواسطة هاميلتون للتشويش H تكون:

$$H' = E_x \sum e_j x_j \quad (32)$$

حيث  $E_x$  شدة المجال الكهربى فى الاتجاه x,  $e_j$  تبين الشحنة و  $x_j$  المكون x للإزاحة لعدد جسيمات النظام (jth) والتعبير  $\sum e_j x_j$  ككل يعرف بالعزم الكهربى الاستقطابى للنظام على طول المحور x ويعبر عنه  $\mu_x$  وعندما يتغير الزمن للمجال ويتدخل فإن H تصبح.

$$H' = E_x^0(v) (e^{2\pi i v t} + e^{-2\pi i v t}) \sum e_j x_j \quad (33)$$

بالاستبدال قيمة فى المعادلة (٣١)

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h} \int \psi_m^{0*} [E_x^0(v) (e^{2\pi i v t} + e^{-2\pi i v t}) \sum e_j x_j] \psi_n^0 dt \quad (34)$$

وبفصل السنة أجزاء زمن التوقف (المعادلة (١٩) والمعادلة (٣٤) تصبح:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a_m(t) &= -\frac{2\pi i}{h} E_x^0(v) \int \psi_m^0 \frac{e^{2\pi i E_m t}}{h} \{e^{2\pi i v t} + e^{-2\pi i v t}\} \sum e_j x_j \\ &\psi_n^0 \frac{e^{-2\pi i E_n t}}{h} dx \\ &= -\frac{2\pi i}{h} E_x^0(v) \int \psi_m^0 \sum e_j x_j \psi_n^0 dt \left[ \frac{e^{2\pi i}}{h} (E_m - E_n + hv)t \right. \\ &\left. + \frac{e^{2\pi i}}{h} (E_m - E_n - hv)t \right] \\ &= -\frac{2\pi i}{h} E_x^0 |\mu_{xnm}| \left[ \frac{e^{2\pi i}}{h} (E_m - E_n + hv) + \frac{e^{2\pi i}}{h} (E_m - E_n - hv)t \right] \end{aligned} \quad (35)$$

حيث  $|\mu_{xnm}|$  كما ذكر سابقا بأنها تساوى  $\int \psi_m^0 \sum e_j x_j \psi_n^0 dt$  وتعرف بأنها مكون  $x$  ويتكامل عزم الانتقال المقابلة للانتقال  $(n \rightarrow m)$  ويتكامل المعادلة (35) والحصول على ثابت التكامل من الظروف وهى عندما  $t = 0, a_m(0) = 0$  ونحصل على:

$$a_m(t) = |\mu_{xnm}| \left[ \frac{1 - e^{2\pi i/n(E_m - E_n + hv)t}}{E_m - E_n + hv} + \frac{1 - e^{2\pi i/h(E_m - E_n - hv)t}}{E_m - E_n - hv} \right] \quad (36)$$

لو أحد الجزئين فى المعادلة هو الأهم عند أى زمن واحد وأيضا فقط عند حدوث تردد يقع قرب المعادلة  $\nu = |E_m - E_n|/h$  فالنسبة لتردد أحادى فالجزء  $|u_{xnm}| E_x^0(\nu)$  دائما صغير والتعبير يكون صغير حتى المقام يكون أيضا صغير ولو أن  $E_m > E_n$  المقابلة لضوء للامتصاص. فالمقام الثانى يؤول للصفر للظروف  $h\nu \simeq E_m - E_n$  وهذه هى علاقة تردد بوهر.

وعندما  $E_m < E_n$  المقابلة لضوء الانبعاث فالجزء الأول فى المقام تقريبا للصفر وهنا  $E_m, E_n$  يدلان على الطاقات كبدية ونهاية الحالة ولهذا تبين أن لوجود المقام المعروف بالرنين  $(E_m - E_n - hv)$  فالمعامل  $a_m(t)$  لطاقة النهائية سوف بأخذ قيمة كبيرة فقط تحت ظروف قاعدة بوهر. للتردد لهذا، فإهمال الجزء الأول، احتمالية الامتصاص لكل وحدة زمن المعينة بواسطة الحاصل  $a_m^*(t)a_m(t)$  وبالنسبة لتردد أحادى سنحصل على:

$$a_m^*(t) a_m(t) = 4|\mu_{xnm}|^2 E_x^0(\nu) \frac{\text{Sin}^2\{\pi/n(E_m - E_n - hv)t\}}{(E_m - E_n - hv)^2} \quad (37)$$

حيث اللوغاريتم التصورى يستبدل بواسطة الدالة جا- الزاوية هذا التعبير يشتمل فقط على الجزء المؤدى إلى التردد الوحيد. وبالتالي سيتم ادخال مدى التردد ويمكن كفاية  $E_x^0(\nu+d\nu)$  والخاص  $E_x^0(\nu)$  ويتكامل المعادلة فى المدى من سالب ما لا نهاية إلى موجب ما لانهاية أى من  $-\infty$  إلى  $+\infty$  كما يلى:

$$a_m^*(t) a_m(t) = 4|\mu_{xnm}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} E_x^0(\nu+d\nu) \frac{\text{Sin}^2 \pi/n(E_m - E_n - hv)t}{E_m - E_n - hv} \quad (38)$$

ولنفترض أن

$$x = \frac{\pi}{h} (E_m - E_n - hv), \quad d_x = \pi t d\nu$$

فمع الاستبدال

$$a_m^*(t) a_m(t) = 4|\mu_{xnm}|^2 E_x^{o2} (v_{nm}) \frac{\pi t}{h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx$$

وبأخذ العلاقة:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \frac{xdx}{x^2} = \pi$$

نحصل على

$$a_m^*(t) a_m(t) = \frac{4\pi^2}{h^2} |\mu_{xnm}|^2 E_x^{o2} (v_{nm}) t \quad (40)$$

نرى أن ناتج التكامل في مدى الترددات، احتمالية الانتقال إلى الحالة (n) في الزمن (t) تصبح مناسبة مع الزمن t. ومعدل احتمالية النقل لكل وحدة زمن سيعين بواسطة:

$$d/dt a_m^* a_m = \frac{4\pi^2}{h^2} \mu_{xnm} E_x^o (v_{nm}) \quad (41)$$

والآن يمكننا إدخال دالة أخرى وهي كثافة الطاقة  $\rho(v_{nm})$  ولنقل هذه النتيجة إلى معامل اينشتاين للامتصاص، بمعنى أن احتمالية الجزئ أو الذرة سوف تمتص وحدة كم لكل وحدة زمن لكل وحدة كثافة إشعاعية. وبالتالي احتمالية الامتصاص في تعبير اينشتاين سيعين بواسطة  $B_{nm}(v_{nm})$  تحت تأثير الإشعاع والاستقطابية في اتجاه المحور x. والعلاقة بين شدة المجال  $E_x$  للمحور x وكثافة الإشعاع يمكن اشتقاقها كما يلي:

$$\rho(v_{nm}) = \frac{1}{4\pi} \bar{E}^2 (v_{nm}) \quad (42)$$

حيث  $\bar{E}^2 (v_{nm})$  هي متوسط مربع شدة المجال، وبالنسبة لأشعة موحدة الخواص أى أن

$$\bar{E}_x^2 = \bar{E}_y^2 = \bar{E}_z^2$$

فإن

$$1/3 \bar{E}^2 (v_{nm}) = \bar{E}_x^2 (v_{nm}) = \bar{E}_y^2 (v_{nm}) = \bar{E}_z^2 (v_{nm}) \quad (43)$$

إذا

$$\rho(v_{nm}) = \frac{3}{4\pi} \bar{E}_x^2 (v_{nm})$$

$$\frac{3}{4\pi} [2\bar{E}_x^o (v_{nm}) \cos 2\pi vt] \quad (44)$$

متوسط القيمة  $\cos^2 2\pi\nu t = 1/2$  يعطى:

$$\rho(\nu_{nm}) = \frac{3}{2\pi} \bar{E}_x^{o2}(\nu_{nm}) \quad (45)$$

وكذلك

$$\bar{E}_x^{o2}(\nu_{nm}) = \frac{3\pi}{3} \rho(\nu_{nm}) \quad (46)$$

بالاستبدال للمقدار  $\bar{E}_x^{o2}(\nu_{nm})$  فى المعادلة ٤١ إذا احتمالية الانتقال

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi^2}{h^2} |\mu_{xnm}|^2 \frac{2\pi}{3} \rho(\nu_{nm}) \\ &= \frac{8\pi^2}{3h^2} |\mu_{xnm}|^2 \rho(\nu_{nm}) \end{aligned} \quad (47)$$

تعبير مماثل يمكن ايجاده لمكون عدد عزم الانتقال فى الاتجاهات  $y$ ,  $z$  لهذا بالنسبة للإشعاع الموحد الخواص للتردد  $\nu_{nm}$  فاحتمالية الانتقال تعطى كالتى:

$$\frac{d}{dt}(a_m^* a_m) = \frac{8\pi^3}{3h^2} [\mu_{xnm}^2 + \mu_{ynm}^2 + \mu_{znm}^2] \rho(\nu_{nm}) \quad (48)$$

ومن معادلة اينشتاين

$$= B_{nm} \rho(\nu_{nm})$$

مقارنة نحصل:

$$B_{nm} = \frac{8\pi^2}{3h^2} [\mu_{xnm}^2 + \mu_{ynm}^2 + \mu_{znm}^2] \quad (49)$$

بواسطة معالجة تامله من حيث  $a_m(0) = 1$ ,  $a_n(0) = 0$  قد تستخدم لمعامل اينشتاين للانبعاث  $B_{mn}$  يمكن ايجادها بالمعادلة

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} [\mu_{xnm}^2 + \mu_{ynm}^2 + \mu_{znm}^2] \quad (50)$$

وبفرض أن  $B_{mn} = B_{nm}$  كما يجب وأن

$$A_{mn} = \frac{8\pi h \nu_{mn}^3}{C^3} B_{mn} \quad (10)$$

$$= \frac{64\pi^4 h \nu_{mn}^3}{3hC^3} [\mu_{xnm}^2 + \mu_{ynm}^2 + \mu_{znm}^2] \quad (51)$$

$$= \frac{64\pi^4 h \nu_{mn}^3}{3hC^3} |M_{mn}|^2 \quad (52)$$

والمقدار  $|M_{mn}|^2$  مجموع مربع المكونات فى الاتجاهات  $(z, y, x)$  بمعنى

$$|M_{mn}|^2 = [\mu_{xnm}^2 + \mu_{ynm}^2 + \mu_{znm}^2] \quad (53)$$

الربط للكميات العملية:

التعيين معمليا لشدة الامتصاص بالطبع يوضع على قانون بيير لامبرت (الباب واحد) والذي يمكن اعادته هنا بالمناسبة. عندما تردد إشعاعي ( $\nu$ ) قد يسقط على نظام ماص مكونا لذرات أو جزيئات الكسر الجزئي تقل الشدة بالمرور خلال محلول له تركيز مولار ( $C$ ) وسمك سطح  $dl$  والتي يعبر عنه كما يلي:

$$-\frac{dI}{I} = \alpha_{\nu} c dl$$

حيث ( $\alpha_{\nu}$ ) ثابت التناسب وهي تعتبر دالة للتردد  $\nu$  بالتكامل على طول المرور  $l$

فالتعبير يصبح:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_{\nu} Cl$$

حيث  $I_0$  شدة الضوء عنده  $l = 0$ ,  $I$  شدة النفاذية، عند  $l = l$  شكل (1). من هنا ( $\alpha$ ) يعبر عنها بالاحتمالية للامتصاص لكل وحدة زمن لكل وحدة تركيز لكل وحدة طول لمرور الضوء. وعندما يحول إلى لوغاريتم الأساس عشرة

$$\epsilon_{\nu} = \frac{\alpha_{\nu}}{2.305}$$

$$\epsilon_{\nu} = \frac{1}{Cl} \log \frac{I_0}{I} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (54)$$

بالنسبة لمدى التردد:

$$\int_{\nu_{nm}} \epsilon_{\nu} d\nu = \frac{1}{Cl} \int_{\nu_{nm}} \log \frac{I_0}{I} d\nu = A \quad (55)$$

وتساوى شدة التكامل المولارى على مستوى الامتصاص ففى أجزاء الأعداد الموجية.

$$A = C \int_{\nu_{nm}} \bar{\epsilon}_{\nu} d\nu = C \bar{A}, \quad \bar{A} = A/C \text{ x } l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2 \quad (56)$$

حيث ( $C$ ) سرعة الضوء.

بالنظر للمشكلة عند مستوى الجزئ، الامتصاص لكل كم للامتصاص للتردد  $\nu_{nm}$  يحول كمية للطاقة  $h\nu_{nm}$  من الإشعاع. فلو وجد عدد ( $N^1$ ) جزئ لكل سم، ولو احتمالية الامتصاص لكل وحدة زمن لكل وحدة كثافة إشعاع ستعطى بواسطة  $B_{nm}$ ، إذا النقص فى الشدة لكل وحدة زمن عندما شعاع الإشعاع لكثافة  $\rho(\nu_{nm})$  تمر خلال " طول طريق"  $dl$  الذى يمكن التعبير عنه.



$$- dl = B_{nm} N h \nu \rho(\nu_{nm}) dl \quad (57)$$

حيث (I) كثافة الإشعاع هي طاقة التدفق لكل وحدة مساحة لكل وحدة زمن، وهي تتعلق

لشدة الإشعاع  $\rho(\nu_{nm})$  بالمعامل (C) سرعة الضوء:

$$I = \rho(\nu_{nm})C$$

وأن

$$-dI = B_{nm} N' h \nu_{nm} \left(\frac{I}{C}\right) dl$$

وبالتعبير لجزء التركيز (C) مول لتر<sup>-1</sup>،

$$C = \frac{N'}{N} \times 1000$$

وأن

$$-\frac{dI}{I} = B_{nm} \frac{N h \nu_{nm}}{1000C} C dl \quad (58)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = B_{nm} \frac{N h \nu_{nm}}{1000C} C l = \alpha_v C l \quad (59)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = B_{nm} \frac{N h \nu_{nm}}{2303C} C l = \epsilon_v C l \quad (60)$$

بالمقارنة مع تعبير قانون بير (٥٤) Bear, law

$$\epsilon_v = B_{nm} \frac{N h \nu_{nm}}{2303C}$$

لهذا

$$B_{nm} = \frac{2303C}{N h \nu_{nm}} \times \epsilon_v$$

وبالنسبة لمدى الترددات

$$\int B_{nm} dv \equiv B_{nm} = \frac{2303C}{N h} \int \frac{\epsilon_v dv}{\nu} = \frac{2303C}{N h \nu_{max}} \int \epsilon_v dv \quad (61)$$

ولو اعتبرنا ( $\nu$ ) متوسط التردد بالحزمة القصوى ( $\nu_{max}$ ) باستبدال  $B_{nm}$  من المعادلة ٤٩

ثم إعادة التوزيع نحصل على تكامل شدة الامتصاص.

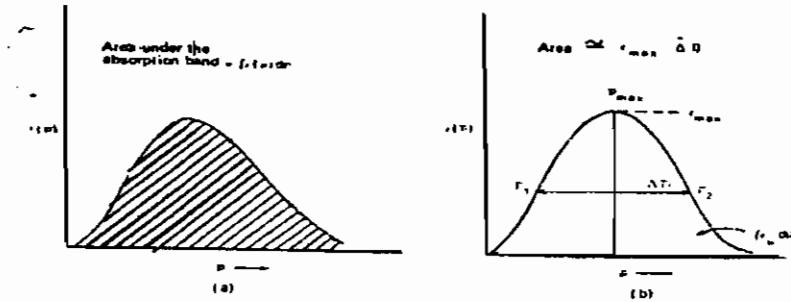
$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_v dv = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{N h \nu}{2303C} |M|^2 \quad (62)$$

إذا تكامل شدة الامتصاص كما هو ملاحظ يعتمد على مربع العزم للانتقال التام كما يلي:

$$|M_{nm}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m, \hat{\mu}_{nm} \psi_n d\tau \quad (63)$$

حيث  $\mu_{nm}$  عبارة عن معامل العزم للانتقال.

عملياً: كثافة الامتصاص تقاس بجهاز شدة الضوء لمدى طول موجي مناسب قيمة الامتداد المولارى عند كل طول موجي ترسم كدالة للعدد الموجي شكل (15) المساحة الكلية تحت المنحنى تعطى كثافة الامتصاص النكاملية  $\int \bar{\epsilon}_v d\bar{\nu}$  معامل اينشتاين للامتصاص ويمكن حسابها في التعبير (61) فى جزء عدد الموجة.



شكل (5): منحنى الامتصاص: أ- معامل الامتداد المولارى  $\bar{\nu}$  مقابل  $\epsilon_{\bar{\nu}}$  ،  
ب-  $\int \bar{\epsilon}_v d\bar{\nu} \approx \epsilon_{\max} \Delta\bar{\nu}$  ، حيث  $\Delta\bar{\nu}$  يعتبر إتساع  $\frac{1}{2}$  الحزمة الضوئية

شدة الانتقال الإلكتروني:

١- شدة الامتصاص نظرياً:

كثافة الامتصاص للانتقال الإلكتروني عبارة عن احتمالية الامتصاص بين حالتين من حالات الطاقة حيث من الممكن حسابها نظرياً وذلك باستخدام تعبير عزم الانتقال التام  $|M_{01}|$  ويعتبر وهو ما يمثل الحالة الأرضية والحالة المثارة. ويعبر عنها:

$$|M_{01}| = \psi_0, \bar{\mu} \psi_1 d\tau \quad (64)$$

حيث أن كلا من  $\psi_0$  و  $\psi_1$  دوال الموجة للحالتين  $\bar{\mu}$  ومعامل عزم الاستقطاب (=er) فلو أن افتراض تم ادخاله للإلكترون الضوئى، بمعنى الإلكترون الذى تم إثارته إلى طاقة أعلى حالة سينجذب إلى مركز الجزيء بقانون هوك (Hock's) بقوة " نوع قانون هوك" فإنه قد يمكن استخدام التذبذب التوافقى لدالة الموجة لتقييم  $|M_{01}|$ .

بإستبدال القيم بالنسبة  $\psi_{v=1}$ ,  $\psi_{v=0}$  على الترتيب فى مسألة التذبذب التوافقى:

$$\psi^0 = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha\pi^2/2} \quad (65)$$

$$\psi_1 = (\alpha/\pi)^{1/4} \sqrt{2\alpha} \pi e^{-\alpha\pi^2/2} \quad (66)$$

وتركيبه عزم الانتقال التام في الاتجاه المحور x هو:

$$|u_{01x}| = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} (ex) (\alpha/\pi)^{1/4} \sqrt{2\alpha} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx$$

$$= (\alpha/\pi)^{1/2} e^{-\sqrt{2\alpha}} \int x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{2\alpha^2}{\pi}} e^{1/2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \frac{e}{\sqrt{2\alpha}} \quad (67)$$

بالاستبدال بالنسبة

$$\alpha = \frac{4\pi^2 u \text{ red } \bar{v}c}{h} \quad (u \text{ red} = \text{reduced mass} = m \text{ electron})$$

$$|M_{01}|^2 = |\mu_{01x}|^2 + |\mu_{01y}|^2 + |\mu_{01z}|^2 \quad (68)$$

إذا

$$\int \epsilon_{\bar{v}} d\bar{v} = B_{nm} \frac{Nh\bar{v}_{01}}{2303C} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M_{01}|^2 \frac{Nh\bar{v}_{01}}{2303C} = \frac{N\pi e^3}{2303mC^2} \quad (69)$$

$$= \frac{6.02 \times 10^{32} \times 3.14 (4.8 \times 10^{-10} \text{ esu})^2}{9.1 \times 10^{-28} \text{ g} \times (2303 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2} = 2.303 \times 10^8 \ell \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

هذه القيمة العددية لشدة التكامل، للامتصاص تعتبر متوقعة، عندما كل N الجزيئات تنتقل إلى حالة الطاقة العليا، كل امتصاص كم للإشعاع. وهذه القيمة تعتبر كمرجع (مقياس) لتعبير شدة الامتصاص الحقيقي.

٢- شدة الانتقال الإلكتروني: شدة المذبذب:

قد نعبر عموماً على شدة الانتقال الإلكتروني في جزئية الكمية يشده المذبذب f ويعين بنسبة احتمالية الانتقال المعملى لتلك الحالة المثالية للمذبذب التوافقي، كذلك أن:

$$f = \frac{[\int \epsilon_{\bar{v}} d\bar{v}]_{\text{expt}}}{[\int \epsilon_{\bar{v}} d\bar{v}]_{\text{ideal}}} = \frac{\int \epsilon_{\bar{v}} d\bar{v}}{2.31 \times 10^9} = 4.33 \times 10^{-9} \int \epsilon_{\bar{v}} d\bar{v} \quad (70)$$

بالنسبة لواحد إلكترون نقل القيمة المثالية للوحدة وتعتبر معينة عندما كل الجزئيات تنتقل إلى حالة الطاقة العليا، بمعنى عندما تكون احتمالية الانتقال الوحدة. شدة المذبذب يمكن أيضاً التعبير عنها بالتالي:

$$f = \frac{|M_{nm}|^2}{|M_{01}|_{\text{ideal}}^2} = \frac{|M_{nm}|^2}{3e^2 h / 8\pi^2 m v_{nm} c} = \frac{8\pi^2 m \bar{v}_{nmc}}{3he^2} |M_{nm}|^2$$

$$= 4.704 \times 10^{29} \bar{v}_{nm} |M_{nm}|^2 \quad (72)$$

الحد  $|M_{nm}|^2$  فى بعض الأحيان يكتب كما يلى  $|R_{nm}|^2$  الذى يعرف منشأ العنصر للعزم الاستقطابى الكهربى، ويأخذ نفس المعنى وهو عزم الانتقال التام وتوجد بعض الكميات الأخرى متصلة والتي قد تستخدم للتعبير عن شدة الانتقال الإلكتروني. شدة الاستقطاب للانتقال:

$$D = |M_{nm}|^2 \text{ or } |R_{nm}|^2 = e^2 Q^2 \quad (73)$$

$$Q = \int \psi_n^* r \psi_m dt = \text{شدة الاستقطاب} \quad (74)$$

حيث مفهوم شدة المذبذب قد يمكن اشتقاقه من النظرية التقليدية للتشتت وهو يتصل للانكسار المولارى R للمادة بواسطة

$$R = \frac{M n^2 - 1}{d n^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3\pi M} \sum \frac{f_{mn}}{v_{nm}^2 - v^2} \quad (75)$$

حيث M الوزن الجزيئى للمادة، d الكثافة، n مرجع الانكسار،  $\nu$  تردد الإشعاع المجالى  $f_{mn}$  شدة المذبذب للانتقال بين الحالة n والحالة m الذى ينص التردد المقابل للتردد  $\nu_{nm}$  والمجموع يكون أعلى كل حالات الطاقة لتلك الانتقالات التى يمكن أن تأخذ مكان من الحالة الأرضية n مشتملة السلسلة.

القواعد التى تحكم الانتقال بين حالتى الطاقة:

١- الأساس لقواعد الاختيار:

فكما نوقش عن التفاعل للإشعاع الكهرومغناطيسى مادة تؤدي للامتصاص فقط فلو أن العزم الاستقطابى سينشأ كنواتج لذلك التفاعل. فخلال عملية الانبعاث ستتحطم الاستقطابية وهذه ربما ينص عليها رمزياً مثل  $d\mu/dt \neq 0$ .

وتتعلق شدة أو كثافة الامتصاص لشدة الاستقطاب للانتقال D أو مربع لعزم الانتقال التام  $|M_{nm}|^2$ ، ويعبر فى جزئية شدة المذبذب f أو امتداد التكامل المولارى  $\int \epsilon_v d_v$ ، الانتقال مع  $f = 1$ . وقد يعرف الانتقال الكلى المسموح لكن الانتقالات بين كل حالات الإلكترونى، الاهتزازى أو الدورانى ليست متساوية الفرصة. وبعضها يكون ممنوع الذى كان مسموح تحت بعض الظروف وبعد ذلك يظهر كحزم امتصاص ضعيفة. والقواعد التى تحكم تلك الانتقالات قد تعرف بقواعد الاختيار. فبالنسبة لمستويات الطاقة الذرية هذه القواعد الاختيارية يكن تعيينها تجريبياً من المقارنة بين عدد الخطوط المتوقعة نظرياً فى الطيف المبين من الذرة وتلك المعينة عملياً، "الباب الثانى". والقواعد هكذا تشتق الحالة  $\Delta m = 0, \pm 1$ ،  $\Delta l = \pm 1$ ، حيث (m)، (l) أعداد الكم المغناطيسى والعزم

الزواى المدارى على الترتيب ولا يوجد مثل ذلك التقيد مقترح بالنسبة للحد (n). هذه القواعد الاختيارية يكن أن تسوغ من ميكانيكية التفاعل بين المادة والإشعاع. فعندما سطح يستقطب إشعاع مع قوة موجهه كهربية على طول المحور z بفرض أن على ذرة الأيدروجين فى حالتها الأرضية ( $\ell = 0$ )، الإشعاع يشوش الجزئى فى اتجاه المحور z مثل ذلك التذبذب الثنائى الاستقطابى قد يكون ضرورى إحدائه كما هو مبين تخطيطه للشكل (٢).

فعند انتقال من مدار 1S إلى  $2P_x$  فسوف يحدث امتصاص، إذا إشعاع المزدوج القطبى يمكن وجوده حول التغير فقط من المدار (S) إلى (P). P إلى d أو d إلى P كل انتقال يدخل يحدث إنشاء عقدة عند زاوية قائمة إلى اتجاه الاستقطاب لمتجه الكهرباء، والتغير فى عدد الكم للزواى  $\Delta\ell = 1$  لكل حالة. فعندما الذرة تتحول إلى حالتها الأصلية أى أن من P إلى (S)،  $\Delta\ell = -1$ ، مثل هذا الانتقال يمتلك احتمالية ضعيفة جدا، شده مكون الرباعى الكهربي فى مجال الإشعاع يكون فقط  $10^{-10}$  لذلك المكون المزدوج القطبى أيضا الانتقال من (1S) إلى (2S) أو من (2P) إلى (3P) يكون ممنوع كذلك لا يوجد عزم انتقال قد ينشأ أو يتحطم يطابق لقاعدة الاختبار  $\Delta\ell \neq 0$ . نفس الاستنتاج يمكن تخطيطه من ظروف ميكانيكا الكم وهو أن مربع عزم الانتقال التام  $|M_{nm}|^2$  لا يمكن أن يكون بصفر لإنتقال استحدث بواسطة إشعاع كهرومغناطيسى: وهذا يكون

$$|M_{nm}|^2 = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \bar{\mu}_{nm} \psi_m d\tau \right]^2 \neq 0 \quad (76)$$

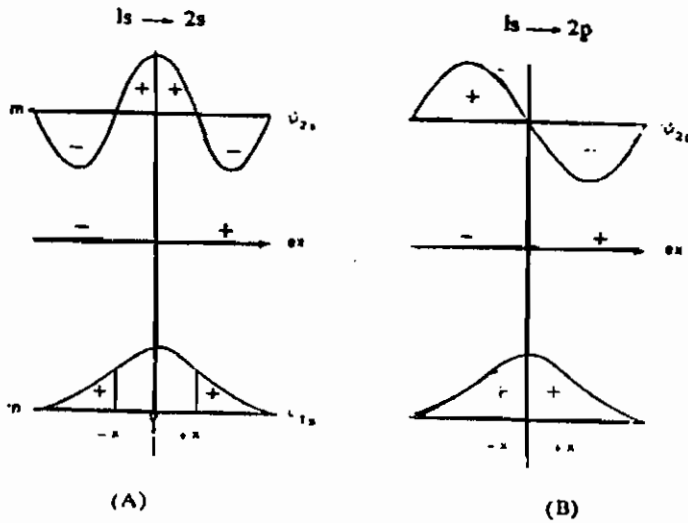
حيث  $\bar{\mu}_{nm}$  معامل عزم الأزواج القطبى. لفهم قواعد الاختيار، لنا أن نعتبر صفات التماثل لثلاث دوال وهى  $\psi_n$ ،  $\mu_{nm}$ ،  $\psi_m$  خلال نهايتى التكامل. تصور كيفية للمسألة يمكن ايجادها، لو اعتبرنا دالة موجة لوحد إلكترون تكون موضوعة مع النواة كمركز والشغل خارج التماثل لكل دالة فى جزء الصفة الثنائية والفردية. بالنسبة لأحد المحاور فى اتجاه المحور (x) دالة مفردة، تتغير العلاقة على تغير المحور من (-) وحتى (+).

فمع هذا المقياس سيكون متجه عزم الأزواج القطبى دائما فردى حيث تغيره عن الأصل. أحد الإلكترونات ستكون دالة موجية إما فردية (-) أو زوجية (+). ولنتصور نوعين من الانتقالات الممكنة مثلا من 1S إلى 2S، 1S إلى 2P بواسطة التمثيل المدارى (S, P) (شكل ٦) وللمناسبة سنقسم فراغ التركيب إلى جزئين

أحدهما من  $(-\infty)$  إلى صفر ومن صفر إلى  $(+\infty)$  والتعبير للعزم الإنتقالي يكن كتابته كما يلي:

$$|\mu_{mnx}| = \int_{-\infty}^0 \psi_n (ex) \psi_m dx + \int_0^{+\infty} \psi_n (ex) \psi_m dx \quad (77)$$

بالرجوع للشكل (٦) نقسم الأمكنة لتقسيمات جانبية لكل نقطة بواسطة نقط عديدة لدوال فردية وزوجية. ونلاحظ أن قيمة ليست بصفر لعزم انتقال عينت فقط عندما دالة الموجة الذرية الزوجية S، ترتبط مع الدالة الفردية P. بجانب ثبات قاعدة الاختبار  $\Delta \ell = 1$  ويمكن أن نقول أن الانتقال مسموح به بين الحالة الأرضية والحالة العليا فقط. علما بأن الانتقال بين (g)، (g) ممنوع ويمكن الرموز لمثل تلك الانتقالات الممنوعة أو المسموحة كما يلي  $(\rightarrow)$  أو  $(\rightarrow)$ .



شكل (٦): تكامل تخطيطي لعزم الانتقال خاصة للتحويل 1S إلى 2S، 1S إلى 2P لتؤكد قاعدة الاختيار  $|M| \neq 0$  للانتقال المسموح.

أ- بالنسبة من 1S وحتى 2S

$$|M_{nm}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{1s}^* (ex) \psi_{2s} dx = \int_{-\infty}^{-\alpha} (+)(-)(-) + \int_{-\alpha}^0 (+)(-)(+) + \int_0^{+\alpha} (+)(+)(+) + \int_{+\alpha}^{+\infty} (+)(+)(-) = (+) + (-) + (+) + (-) = 0$$

ب- بالنسبة من 1S وحتى 2P

$$|M_{nm}| = \int_{-\alpha}^{+\alpha} \psi_{1S}^* (ex) \psi_{SP} dx = \int_{-\infty}^0 (+) (-)(+) + \int_0^{+\alpha} (+) (+) (-)$$

$$= (-) + (-) \neq 0$$

هذه الملاحظات يمكن أن تعمم أكثر لدوال الموجة الذرية s, p, d, f, وهكذا فيما بعد بالتمائل (S) وعدم التماثل (A) بالاحتفاظ للعمل للتحويل حول أصل النظام.

فبالنسبة للإشعاع الكهربى المزدوج القطبى

1S → 2P, 3P, 4P	يعتبر مسموح به	S.A.A. = S, symmetric
1S → 3d, 4d, 5d	غير مسموح	S.A.S. = A, Anti-
3d → 4f, 5f, 6f	مسموح	S.A.A. = S, Symm-
2P → 4f, 5f, 6f	غير مسموح	A.A.A. = A, Anti-

وبالنسبة لإشعاع رباعى القطبية الكهربى

1S → 2P, 3P, 4P	غير مسموح	S.A.S. = A, Anti-
1S → 3d, 4d, 5d	مسموح	S.A.A. = S, Symm-

قواعد الاختيار للانتقال الجزيئى:

القواعد التى تحكم الانتقال بين حالات الطاقة بالنسبة للجزيئات هي:

أ- ( $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ ) تحول مسموح فى تركيبه لها مجموع مدار العزم الزاوى فى اتجاه محور الجزيئ.

ب- ( $\Delta S = 0$ ) قاعدة بقاء الغزل.

ج- صفة التماثل لحالات الطاقة يجب أن تبقى.

ولو أن مجموع دوال الموجة ( $\psi$ ) وإلكترون واحد لمدار ( $\phi$ ) تم استخراجه من الدالة الاهتزازية ( $\alpha$ ) والدالة المغزلة (S) سوف نحصل على:

$$\psi_1 = \phi_1 X_1 S_1 \quad (78)$$

$$|M_{nm}| = \int \psi_n (er) \psi_m d\tau = \int \phi_n x_n S_n (er) \phi_m X_m S_m d\tau$$

$$= \int \phi_n er \phi_m d\tau_e \int X_n X_m d\tau_v \int S_n S_m d\tau_s \quad (79)$$

حيث أن كلا من  $d\tau_s, d\tau_v, d\tau_e$  سعة التركيب للدوال الآتية الإلكترونى، الاهتزازى والمغزلى، بالافتراض أن هذه الدوال الثلاث مستقلة كل واحد عن الآخر. التحليل ممكن لأن الدالة الإلكترونية هي الوحيد أو المسنولة لإحداث انتقال المزدوج القطبى (تقريب بورن- أوبن هيمر) (Born Oppenheimer approximation). الحركة السنوية أو العزل للإلكترون ليس لهما تأثير. فأول تكامل يفيد عزم الانتقال الإلكتروني

الذى تم مناقشته سابقا والتعبير الثانى يعطى التداخل المطلوب للتركيب الاهتزازى للجزئ  
 وأيضاً يعتبر ميكانيكا الكم لمبدأ فرانك كوندون والتكامل الثالث يشير ويعرف بقاعدة  
 التحول المغزلى، تلك القاعدة تعتبر قاعدة الغزل القائمة. هذه القاعدة لتغيير المطلب الشديد  
 ويعطى من خلال الانتقال الإلكتروني، مجموع غزل العزم الزاوى الذى يجب أن يظل  
 قائم. إذا كلا دوال الغزل ( $\alpha$ ) و ( $\beta$ ) عموديان والتكامل ليس بقيمة صفر فقط لو أن كلا  
 منهما متماثلان والانتقال الناتج المسموح يعتبر فقط بين الحالات أحادى - أحادى، ثلاثى -  
 ثلاثى.

كما أن الانتقال بين الأحادى - الثلاثى ممنوع، لغاية ما يحدث تغير يطرأ خارجى  
 ليحدث تشوش وبهذا التغير الحادث يحدث تغير فى سلوك الأحادى فى حالة الطاقة له.  
 كما أن شدة الهزاز الملاحظ لأى انتقال يعتبر وجوده نادر كما أنه مساويا للوحدة.  
 والدرجات المحدودة للمنع عنها لكل عامل التى تؤدي إلى انحراف عن قواعد الاختيار.  
 وشدة الهزاز لأى انتقال يمكن التعبير كنتاج المتجهات التى تختزل القيمة من ذلك الانتقال  
 التام المسموح.  
 وهكذا

$$f = f_m f_a f_s f_p$$

حيث  $f_m$  ممانعة ناشئة عن قاعدة الغزل التعددية  $10^{-5} - 10^{-6}$

$f_a$  ممانعة ناشئة عن مقياس التداخل  $10^{-2} - 10^{-4}$

$f_s$  ممانعة ناشئة عن التماثل الاعتبارى (كما أنها ممنوعة مداريا)  $10^{-1} - 10^{-2}$

$f_p$  ممانعة ناشئة عن اعتبار جزئى (دالة احادية - زوجية)  $10^{-2} - 10^{-1}$  وعندما تكون كل

هذه الدوال الأربع متساوية أى أن  $f_p = f_a = f_s = f_m$  وبالتالي فإننا نحصل على  $f = 1$   
 وعليه فالانتقال مسموح كليا.

وبالرغم من أن شدة المذبذب تتناسب طرديا مع تكامل شدة الامتصاص  $\int \epsilon_{\bar{\nu}} d\bar{\nu}$ ،  
 سيوجد علاقة جيدة يبين  $f$ ،  $\epsilon_{\max}$  معامل الامتصاص المولارى عند أقصى مستوى  
 للامتصاص. هذه العلاقة تعتبر صحيحة لو فرضنا شكل لورنزيان Lorentzian لحزمة  
 الامتصاص واستبدال القيم الصحيحة بالمدار  $\Delta \bar{\nu}$   $\epsilon_{\max}$  حيث  $\Delta \bar{\nu}$  نصف اتساع المستوى  
 للامتصاص شكل (10). ونصف اتساع المستوى يعرف بما يلي: الاتساع لحزمة

الامتصاص معبرا عنها سم<sup>-1</sup> حيث القيمة  $\epsilon = \frac{1}{2} \epsilon_{\max}$  إذا:

$$f = 4.31 \times 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta \bar{\nu} \quad (80)$$

فلكل شدة انتقال تلاحظ لجزئ صيغة،  $\Delta \bar{\nu}$  هى تساوى 2000 سم<sup>-1</sup> حيث تشير:



$$\epsilon_{\max} \simeq \frac{f \times 10^9}{4.31 \times 1000} \simeq 10^5$$

حيث بالنسبة

$$\epsilon_{\max} \simeq 10^2, f = 0.01, \epsilon \simeq 10^4, f = 0.1, \epsilon_{\max} \simeq 10^5, f = 1$$

$$\epsilon_{\max} \simeq 10^2, f = 0.001$$

تعديل قاعدة الاختيار :

أ- تفاعل غزل المدار: القاعدة التي تحكم الانتقال بين الحالات لمثل التعدديات مطاعة إلى حد كبير. الانتقالات بين الحالة المثالية الأحادية والحالة الثلاثية ممنوعة تماما. لكن تلك الانتقالات يمكن حدوثها تحت تأثير التشويش الموجودة بين الجزيئات وضمن الجزيئات التي يمكن خلط الحالات الأحادية الخالصة والثلاثية. هذه التشويشات تكون دالة للمجال المغناطيسي قرب النواة وأيضا دالة للكتلة الذرية (تأثير الذرة الثقيلة). ومعامل هاميلتون، حيث يؤدي خلط الحالات لعدم التشابه التعددية ويعبر عنها كما يلي:

$$\mathcal{R}_{so} = K \xi (L.S) \quad (82)$$

حيث  $\xi$  دالة تعتمد على المجال للنواة (L.S) وهي حاصل عددي للمدار ومتجه العزم الزاوي المغزلي على التوالي  $L.S = \alpha \cos \theta$  حيث  $\theta$  الزاوية بين المتجهين -K ثابت الجزئ. وتعطى دالة الموجة على تلك غزل المدار للتفاعلات الأزواجية التي تؤدي

للخلط للموجة الثلاثية الخالصة  $\psi_T^0$  والأحادية  $\psi_S^0$  المعبر عنها:

$$\psi_{so} = \psi_T^0 + \psi_S^0 \quad (83)$$

حيث  $\lambda$  تشير لدرجة الخلط وتعطى بواسطة:

$$\lambda = \frac{\int \psi_S^0 \mathcal{R}_{so} \psi_T^0 d\tau}{|E_S - E_T|} \simeq \frac{V_{so}}{|E_S - E_T|} \quad (84)$$

حيث  $E_T, E_S$  الطاقات للحالات الثلاثية والحادية  $V_{so}$  طاقة التفاعل حيث تقلب الغزل الإلكتروني. وهكذا فجوة طاقة صغيرة بين الحالات الثلاثية والأحادية، الأكبر تفيد لمعامل الخلط  $\lambda.V_{so}$  أيضا كبيرة أيضا لو الجزئ قابل المغناطيسية.

لهذا؛ تحت التفاعل الأزواجي لغزل المدار عزم الانتقال (M) للانتقال من الحالة

الأرضية الأحادية إلى الحالة المثارة المختلطة يمكن إيجاده كما يلي:

$$\begin{aligned}
|M| &= \int \psi_{so} \hat{\mu} \psi_1 d\tau \\
&= \int (\psi_T^0 + \lambda \psi_S^0) \mu^0 \psi_1 d\tau \\
&= \int (\psi_T^0 \hat{\mu} \psi_1 d\tau + \lambda \int \psi_S^0 \hat{\mu} \psi_1 d\tau
\end{aligned} \tag{85}$$

بالنسبة للحالة الأرضية الأحادية، الجزء الأول صفر ولكن الجزء الثانى يساهم فى الحالة الأرضية الأحادية. كما أن شدة الانتقال تتناسب مع  $\lambda$  ومن التعبيرات ٨٢، ٨٤ نحصل على: وقد نرى أنها

$$|M| \propto \frac{\xi \int \psi_S^0 L - S \psi_T^0 d\tau}{|E_S - E_T|} \tag{86}$$

تكون متعلقة مباشرة للحد  $\xi$  وعكسيا لطاقة الفصل بين الحالات الثلاثية والأحادية.  $\xi$  دالة مجال الوضع قرب النواة ولها قيمة عالية لمدار يمكنه ينفذ قرب النواة للذرة الثقيلة مثل اليود. قيم لعديد من الذرات يمكن حسابها من جدول أو من معطيات الطيف الذرى كما فى الشكل (١).

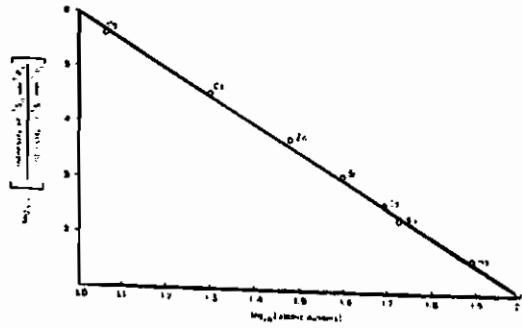
جدول (١): قيم  $\xi$  دالة مجال الوضع لذرات أعطيت من معلومات الطيف

$\xi - \text{سم}^{-1}$	الذرة
٢٨	كربون
٧٠	نتروجين
١٥٢	أكسوجين
٥٨٦	كلور
٢٤٦٠	بروم
٥٠٦٠	يود
٧٢٩٤	رصاص

الارتباط الخطى مع العدد الذرى (z) للانتقال  $^1S \rightarrow ^3P_1$  فى الجرمانيوم الذرى

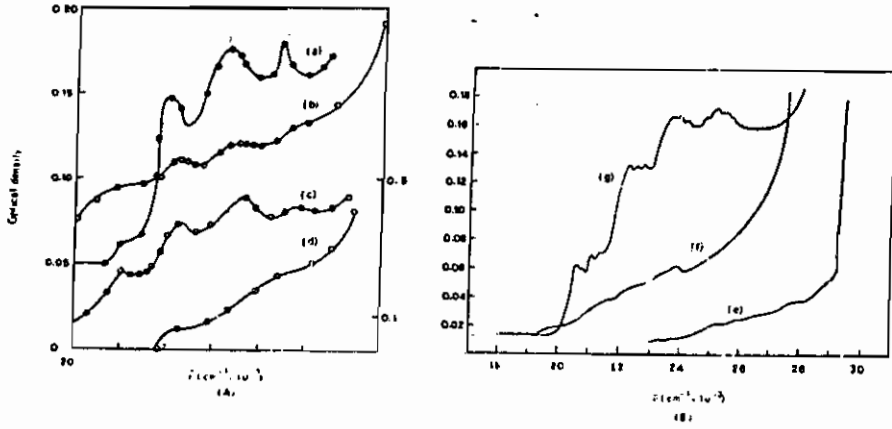
(II) كما هو مبين فى الشكل (٧)، الذرة الثقيلة Hg لها كثافة اعتبارية للانتقالات الاتحادية المتبادلة.

والتأثير يمكن ملاحظته عندما تستبدل الذرة الثقيلة في الجزيء ( تأثير ضمن الجزيء) أو متشكل بالتفاعل بين مختلف أجزاء الجزيء كما أيضا عندما يصطدم الجزيء بذرة ثقيلة متضمنة مؤثر (تأثير خارجي). الزيادة المثيرة للانتقال  $S \rightarrow T$  يؤدي إلى تفاعل ضمن الجزيء تفاعل بين مختلف أجزاء الجزيء للذرة الثقيلة المشوشة على الترتيب كما هو



شكل (٧): العلاقة الخطية بين العدد الذري z والنسبة للكثافة الانتقالية بين كل من  $S_0 \rightarrow P_1$ ،  $S_0 \rightarrow P_1$  في ذرة الجرمانيوم (II).

مبين في الشكل (٨) لمركب الكلورونفتالين في يوريد الإيثيل ومشوشات أخرى. جزيء الأكسوجين له تأثير تشويش على طيف الامتصاص ما بين  $S \rightarrow T$  للجزيئات العضوية في المحلول تحت ضغط ١٠٠ جوى للأكسوجين الذي سوف يعين طيف الامتصاص ما بين  $S \rightarrow T$  يعين للمركبات العضوية، الحلقية غير المتجانسة، الأوليفينات والاسيتيلين. ويمتص الانتقال بعد إزالة الأكسوجين، ولقد اقترح أن شحنة الانتقال المترابك ( $A^+O_2$ ) سيتكون حيث يحرر تقييد الغزل المتعدد.



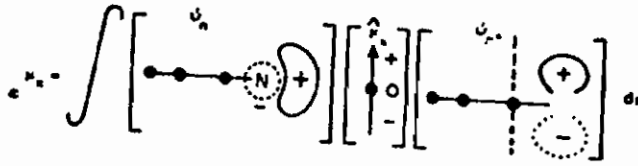
شكل (٨) تأثير الذرة الثقيلة في الانتقال  $T \rightarrow S_0$  في هالونات نفتالين (A) تأثير الذرة الثقيلة الخارجية: كلورونفتالين مع أ- يوديد الايثايل، ب- زينون جـ أكسوجين، (B) تأثير الذرة الثقيلة الداخلية. د- كلورونفتالين، هـ- ٢- كلورونفتالين، و- ١- أيودونفتالين.

ب- انتقالات تناسقية ممنوعة: انتقالات اهتزازية: يمكن أن ترى من الاعتبارات لنظرية المجموعة (الباب الثالث) أن انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  في الفورمالدهيد لا تحدث وهذه التداخلية له ممنوعة بعد ذلك المدارات عديمة الرباط لذرة الأكسوجين تعتبر عمودية مباشرة نحو السطح للمدار المضاد للرباط  $\pi^*$  في مجموعة  $C=O$  (شكل ٩). في البيريدين، الزوج الحر للإلكترون على ذرة النيتروجين تأخذ مدار مهجن  $SP^2$  وبسبب سلوك المدار S مثل هذا الانتقال يكتسب في الكثافة وعندما يحدث هذا الانتقال على الرغم مع كثافة قليلة فإنه يمكن القول إحداه بواسطة اهتزازات جزيئية غير متماثلة.

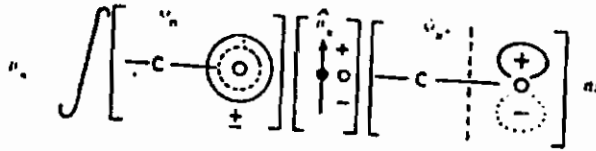
$$M = \int_{-\alpha}^{+\alpha} \psi_G^* (\hat{\mu}_{x,y,z}) \psi_E d\tau$$

$n \longrightarrow n^*$  on azo-nitrogen

$n \rightarrow \pi^*$  on  $\text{N}=\text{O}$  - NITROGEN



$n \rightarrow \pi^*$  on carbonyl - OXYGEN

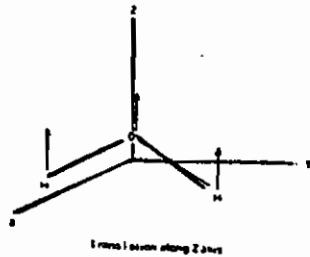


شكل (٩): شكل تخطيطي يمثل عزم انتقال تام في البيريدين والفورمالدهيد.

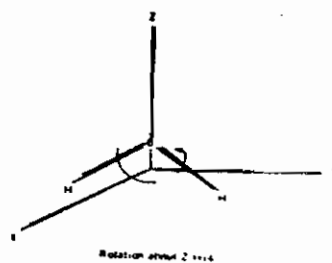
القيد لقاعدة الاختبار التماثلية يمكن أن تفقد ماهيتها بواسطة تفاعل الاهتزاز الإلكتروني. الاهتزاز الجزيئي الذي يمكنه تغيير التماثل الجزيئي للانتقال 260 nm في البنزين يرمز له بالرمز  $E_{2g}$ .

مطابقة المجموعة النظرية لقواعد الاختيار:

لو رسمت أسهم لمحاور الاحداثيات لجزيئ متناسق كأنه مرجع هذه الصفات الانتقالية لمتجهات هذا الانتقال تحت عمليات متماثلة للمجموعة هي نفسها تلك المتجهات لعزم الثنائي القطبي الكهربى الحادث للجزيئ بواسطة امتصاص الضوء.



انتقال على طول المحور Z



دوران حول المحور Z

إحداث عزم ثنائى القطبية (الاستقطابية) المغناطيسى له صفة الانتقالات مشابه للدوران حول  $R_z$ ,  $R_y$ ,  $R_x$  المحورية. هذه التحولات تعتبر مهمة فى إحداث شدة فى الانتقالات الإلكترونية، وشدة الدوران النظرى للانتقال الإلكتروني على الترتيب. فلو أن  $R$ ,  $P$  هما الاحتمالية الانتقالية الكهربائية والمغناطيسية على التوالى إذا:

$$|P| \approx (\int \psi_n \hat{E}_{x,y,z} \psi_m d\tau)^2 \quad (87)$$

$$|R| \approx (\int \psi_n \hat{E}_{x,y,z} \psi_m d\tau) (\int \psi_n \hat{H}_{x,y,z} \psi_m d\tau) \quad (88)$$

حيث أن  $\psi_m$ ,  $\psi_n$  هما نوال الموجة للأرضية والإثارة على الترتيب، وأن  $H_{x,y,z}$ ,  $E_{z,y,z}$  عبارة عن مجموع معاملات ثنائى القطبين الكهربى ومعاملات ثنائى القطبى المغناطيسى على الترتيب للمحاور  $x$ ,  $y$ ,  $z$  والاحتمالية للانتقال لا يكون بصفر فقط عندما التكامل ويعتبر متماثل مع الاحتفاظ لكل العوامل المتماثلة، من حيث أن التكامل يعتبر متماثل مع الاحتفاظ لكل العوامل المتماثلة، من حيث أن التكامل الغير متماثل يعطى صفر القيمة لتكامل بين نهاية سالبة إلى نهاية موجبة. إذا لتحقيق ما إذا كان الانتقال الإلكتروني مسموح به بين حالتى الطاقة، فمن الملائم نرى أن التكامل العام يلائم لكل عناصر التماثل. فلندع أخذ جزئ الفورمالدهيد كمثال.

حالات التماثل للفورمالدهيد يمكن أن يشتق من اعتبارات المجموعة النظرية، نوال الموجة للمدارات  $\pi$ ,  $n$ ,  $\pi^*$  يمكن تمثيلها صوريا فى الشكل (11) بمحاور إحداثيات قد تستخدم للجزئ.

مثل الماء، يكون له تماثل لنقطة مجموعة  $C_{2v}$ . عندما المدارات الجزيئية لجزئ الفورمالدهيد كما مبين فى الشكل تعتبر موضوعة لعمليات التماثل لهذه المجموعة، وأن المدار  $\pi$  يظهر لتحول مثل المدار  $b_1$  والمدار  $n$  مثل  $b_2$  الذى يرى أسفل.

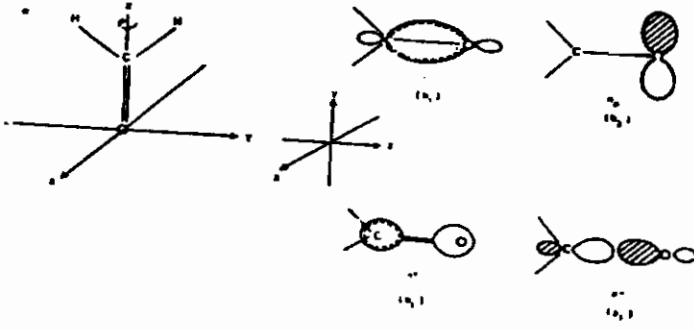
$$E(\pi) = +1 (\pi) \quad E(n) = +1(n)$$

$$C_2(\pi) = -1 (\pi) \quad C(n) = -1(n)$$

$$\sigma_v^{x2} (\pi) = +1 (\pi) \quad \sigma_v^{x2} (n) = -1(n)$$

$$\sigma_v^{y2} (\pi) = -1 (\pi) \quad \sigma_v^{y2} (n) = +1(n)$$

$$b_1 \text{ أى أن تتحول } (\pi) \text{ مثل } b_1 \quad b_2 \text{ أى أن تتحول } (n) \text{ مثل } b_2$$



شكل (١١): التماثل وتوزيع الشحنة في المدارات الجزيئية للفورمالدهيد:  $\pi^*(b_1)$ ،  $\pi(b_1)$ ،  $n(b_1)$ ،  $\sigma^*(a_1)$ .

بالمثل  $\pi^*$ ،  $\sigma^*$  تتحول مثل عناصر التماثل  $a_1$ ،  $b_1$  على التوالي:  
 التركيب الفراغي الإلكتروني للفورمالدهيد تحت أنواع مختلفة للانتقالات الإلكترونية يمكن أن تمثل في أجزاء احتلال الإلكترون جدول (٢).

لنأخذ الانتقال  $n \leftarrow \pi^*$  في الفورمالدهيد، دالة مجموع الموجة للحالة الأرضية التماثلية  $A_1$  وتحول متجه الاحداثيات  $x$ ،  $y$ ،  $z$  كمثل  $B_1$ ،  $B_2$ ،  $A_1$  على الترتيب وتحول الحالة المثارة مثل عناصر التماثل  $A_2$  فالحاصل المباشر إذا هو:

$$\text{بالنسبة لتحول المستقطب } x, B_2 = A_2 \times B_1 \times A_1, \text{ ممنوعة}$$

$$\text{بالنسبة لتحول المستقطب } y, B_1 = A_2 \times B_2 \times A_1, \text{ ممنوعة}$$

$$\text{بالنسبة لتحول المستقطب } z, A_2 = A_2 \times A_1 \times A_1, \text{ ممنوعة}$$

وحقيقى أن الانتقال  $n \leftarrow \pi^*$  يعتبر ممنوع لاعتبارات التماثل ومن ناحية أخرى زحزحة  $n \leftarrow \pi^*$  تعتبر مسموحة بالنسبة  $y$  لأشعة الاستقطاب الساقطة لتردد مناسب. هذا التحول للحالة المثارة كعنصر التماثل  $B_2$  ولهذا:

$$\text{بالنسبة لانتقال } x \text{ المستقطب } A_2 = B_1 \times B_1 \times A_1 \text{ ممنوعة}$$

$$\text{بالنسبة لانتقال } y \text{ المستقطب } A_1 = B_1 \times B_2 \times A_1 \text{ مسموحة}$$

$$\text{بالنسبة لانتقال } z \text{ المستقطب } B_2 = B_2 \times A_1 \times A_1 \text{ ممنوعة}$$

نفس التنبؤات يمكن قراءتها مباشرة من أسلوب الجدول من الصفات لمتجه الانتقال.

جدول (٢): حالة الطاقة، التركيب الفراغى الإلكتروني، حالة الجزئ التماثل و طبيعة الانتقال فى جزئ الفورمالدهيد.

قاعدة الاختبار لاستقطاب انتقال الثنائى القطبية	حالة التماثل الجزئية	التركيب الفراغى الإلكترونى	حالة الطاقة
تداخل ممنوع	$A_1$ $b_2 \times b_1 = A_2$	$\sigma^2 \pi^2 n^2$ $\sigma^2 \pi^2 n^1 n^1$	$S_0$ $S_{\pi\pi^*}$
انتقال مستقطب z-	$b_1 \times b_1 = A_1$	$\sigma^2 \pi^1 n^2 n^1$	$S_{\pi\pi^*}$
انتقال مستقطب y-	$b_2 \times a_2 = B_2$	$\sigma^2 \pi^2 n^1 \sigma^1$	$S_{\pi\sigma^*}$

### الاتجاه الطبيعى لامتناص الضوء:

من حيث الاتجاه الكهربي للأشعة الساقطة هى المسئولة لخلق عزم ثنائى القطبية خلال فعل الامتناص، والفرق فى شدة الامتناص يعتبر متوقع لفرق التكيف وفقا لظروف الجزئ المتباين الخواص. وطيف الامتناص المعطى ولكن مع ضوء عادى لايعطى مثل هذه المعلومات وإيجاد اتجاه الاستقطاب المتذبذب وامتصاص الطيف سيحتاج لتقنية مع الطيف المستقطب فى الأنظمة المتماسكة للجزئيات المتألقة لحد يعيد مثل البلورات. الاتجاه الطبيعى لامتناص الطيف يمكن تفسيره من اعتبارات صفة التناسق لمستويات الطاقة الداخلية فى الانتقال والأفضل للفهم شرح أمثلة بسيطة كما يلى:

مثال ١:

ولنفترض الجزئ البسيط ( $H_2$ ) فى الحالة الأرضية يمثله أثنين من الإلكترون فى مستوى الطاقة الأول للتساوى  $\Sigma_g^+$  بعد ذلك الجزئ يكون مباين فى الخواص لأثنين ممكنين هما: لو أخذنا سطح ضوء مستقطب فالمتجه الكهربي للضوء إما أن يكون موازيا لمحور الجزئ أو عموديا عليه، شكل (١٢). ففى كل حالة x اتجاه الثنائى القطبية سوف يكون على طول اتجاه متجه الكهربي (ev) وسوف تحدث عقدة جديدة تتكون عند الزوايا القائمة لمتجه الكهربي (ev). التناسقية لحالات الإثارة الأدنى لجزئ الأيدروجين المقابلة للآتى  $\Sigma_u$  و  $\pi_u$  على الترتيب. وعندما الأشعة الساقطة تستقطب موازية لمحور الجزئى، فالانتقال الثنائى القطبى المنشأ أيضا موازيا للاتجاه مع عقدة سطحية عمودية اليه. ولو أن



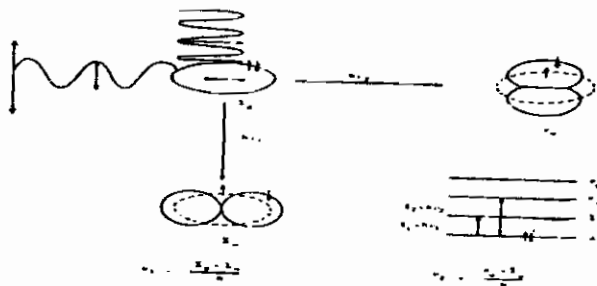
التردد للإشعاع ( $\nu_1$ ) تختار بدقة، فالإلكترون سوف ينتقل من  $\Sigma_g$  إلى  $\Sigma_u$  أى من المدارات الأرضية إلى الحالة المثارة. من ناحية أخرى، عندما سطح الاستقطاب يوجه اتجاهية الكهربي عموديا لمحور الجزئ، وشدة الشحنة يمكن أن تتغير فقط فى الاتجاه العمودى مع عقد السطح على طول محور الجزئ. والانتقال يعتبر للحالة  $\pi_u$  لو اعتبرنا التردد  $\nu_2$  صحيح. وبالتالي نفترض أن الجزئ يكون مثبت فى تكيف وفقا للظروف.

مثال ٢:

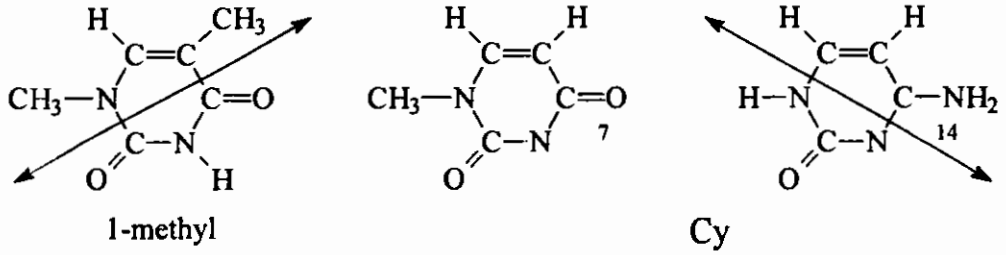
يمتص الأنتراسين عند إثنين من الطول الموجى عند ٣٦٠ نانوميتر، ٢٦٠ نانوميتر. سطح الجزئ يعتبر متباين الخواص، ويملك محور طويل على طول إحداثى x- وقصير على طول إحداثى y- الامتصاص عند ٣٦٠ نانوميتر يعتبر قصير المحور المستقطب ( $L_a$  - type). الاستبدال عند المواضع ٩، ١٠ أو ١، ٤، ٥، ٨ ربما يساعد أو يثبط إحداثى لثنائى القطبية فى هذا الاتجاه بناءا عليه الشدة أو الوضع لهذا الامتصاص ربما يتأثر بمثل هذه الاستبدالات. والامتصاص عند ٢٦٠ نانو ميتر يعتبر طويل المحور المستقطب ( $L_b$  - type) ويعتبر مشوش بواسطة الاستبدال عند المواضع ٢، ٣، ٦، ٧ مثل هذا الاستبدال بتأثر وبعض الأحيان يستخدم لتعيين اتجاهات الاستقطاب للانتقال الإلكتروني المطلوب.

الاتجاهات الاستقطابية للانتقال فى بعض جزيئات البيريمدين كما هو مبين فى

شكل (١٣).



شكل (١٢): طبيعة الاتجاه لامتصاص الضوء فى جزئ الأيدروجين.



شكل (١٣): اتجاه الاستقطاب للانتقال في بعض البيريميدين.

فترة العمر للحالات الإلكترونية المثارة للذرات والجزيئات:

عندما أحد الإلكترونات ينتقل إلى حالة الطاقة العليا بواسطة الامتصاص لكم الإشعاع، والسؤال الطبيعي ينشأ كالاتى لماذا الطول يظل ثابت في الحالة المثارة قبل الرجوع إلى الحالة الأرضية. فترة الزمن المستخدمة في الحالة الإلكترونية المثارة في الحالة العالية الطاقة للذرة أو الجزيء، لو ترك غير مشوش بواسطة مؤثرات عليه هذا ما يعرف بزمن العمر الطبيعي الإشعاعي للذرة أو للجزيء. وبعد مدة معينة فالنظام تلقائيا يتحول إلى أصله وذلك بواسطة انبعاث أشعة مناسبة. ففي نظام عديد الجسيمات الكبيرة، فإن معدل الانحلال سيتبع الرتبة الأولى ويمكن التعبير عنه كما يلي:

$$I = I_0 e^{-kt} \quad (89)$$

حيث  $I_0$ ,  $I$  شدة الانبعاث الإشعاعي على التوالي عند الزمن صفر وعند أى فترة زمنية أخرى بعد إشعاع الإثارة يقطع  $k$ - ثابت المعدل لعملية الانبعاث وبأخذ وحدات مقلوب الزمن.

فلو أن

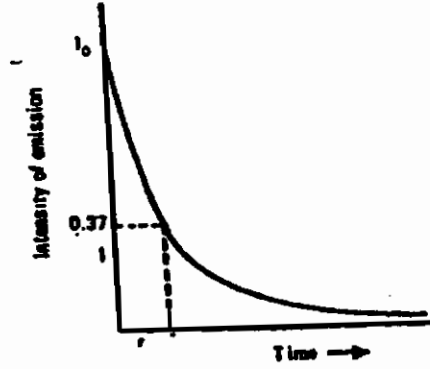
$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{إذا} \quad K = 1/\tau \quad (90)$$

ولأى فترة

$$I = I_0 e^{-1} = I_0 / e \quad (91)$$

إذا فترة الزمن تعرف كما يلي: مثلما الزمن المأخوذ لشدة الإشعاع للانحلال لعدد  $\frac{1}{2}$  القيمة الأصلية شكل (١٤). إذا الإشعاع الطبيعي لفترة الزمن  $\tau_N$  تتناسب عكسيا لثابت المعدل للعمليات التلقائية للانبعاث.

الشكل الأخير يماثل مع اينشتاين لاحتتمالية الانبعاث التلقائي من حالة الطاقة العليا للنظام إلى الحالة الأرضية للطاقة.



شكل (١٤): منحنى الانحلال لشدة الانبعاث وإيجاد فترة الزمن  $\tau$ .

ومن المعادلة (١٠).

$$K = A_{mn} = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} B_{mn} \quad (92)$$

بالاستبدال للحد  $B_{mn}$  من المعادلة (٦١) نحصل على:

$$K = 8\pi \bar{\nu}_{\max}^2 C \frac{2303}{N} \int \epsilon_{\nu} d\bar{\nu} \quad (93)$$

أو

$$\frac{1}{\tau_N} = \frac{2303}{N} 8\pi \bar{\nu}_{\max}^2 C \int \epsilon_{\nu} d\bar{\nu} \quad (94)$$

$$\tau_N = \frac{3.47 \times 10^8}{\bar{\nu}_{\max}^2} \frac{1}{\int \epsilon_{\nu} d\bar{\nu}} \frac{1.5}{\bar{\nu}_{\max}^2 f} \quad (95)$$

التعبير الأكثر عموماً للجزيئات المذبذبة في وسط له مؤشر انكساري (٨) يكون:

$$\tau_N = \frac{3.47 \times 10^8}{n^2 \bar{\nu}_{\max}^2} \frac{g_m}{g_n} \frac{1}{\int \epsilon_{\nu} d\bar{\nu}} \quad (96)$$

حيث أن  $g_m$ ,  $g_n$  معامل التصحيح العددي، ويستخدم لانتقال الرباط الداخلى بين

الحالة الأحادية والثلاثية  $g_m$ ,  $g_n$  هما معاملات الغزل الرياضى للحالات العليا والأدنى

للطاقة على التوالي. فبالنسبة للانتقال من أحادى إلى أحادى  $g_n = 1$ ,  $g_m = 1$  بالنسبة

للانتقال الثلاثى إلى الأحادى  $g_m = 3$ ,  $g_n = 1$  التعبير (٩٥) يطبق حقيقة للانتقال الذرى فقط لكن يعطى ناتج جيد لحالة الجزئ أيضا.

والتعبير المعطى على نحو ملائم بواسطة فورستر.

$$\frac{1}{\tau_N} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \int \frac{(2\bar{v}_v - \bar{v})^2}{\bar{v}} \int \epsilon_v d\bar{v} \quad (97)$$

حيث  $\bar{v}$  العدد الموجى للصورة التقريبية للمرآة العاكسة للامتصاص ورسم طيف الامتصاص كدالة  $\bar{v}$  معامل الإحصاء للغزل يجب تضمينه للارتباطات الداخلية الانتقالية. والقاعدة النظرية لعلاقة للمرآة التجريبية التماثلية بين طيف الامتصاص والانبعث للجزئيات الكبيرة تعتمد على الطبيعة التقريبية الموازية لطاقة الوضع السطحى للحالات الأرضية والمثارة للجزئ، مثل الصبغات حيث طول الرباط تأثيره بسيط، وبسبب عدم وضع الطاقة الإلكترونية. مثل هذه العلاقة ربما لا توجد للجزئيات البسيطة.

ويرسم القيمة أو المقدار  $\epsilon_{\bar{v}}$  مقابل  $\bar{v}$  لو أخذنا المعادلة (٩٦)، والمقدار  $\epsilon_{\bar{v}} / \bar{v} (2\bar{v}_v - \bar{v})^3$  مقابل  $\bar{v}$  لو أخذنا المعادلة (٩٧)، طرق تجارب معملية دقيقة تبين فى الباب ١٠. وبالنسبة للسماح الكلى للانتقال من المعادلة (٩٦).

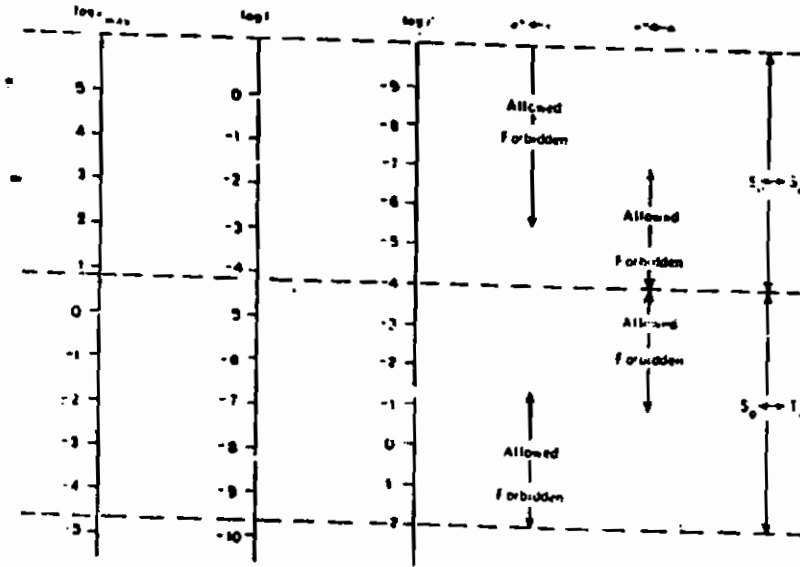
$$\tau_N = \frac{1.5}{\bar{v}_{\max}^2 f} \simeq 10^{-9} \text{ S} \quad (98)$$

فالقيمة  $\tau_N$  تكون كبيرة للانتقال الممنوع الذى له عدد  $f$  أقل من الوحدة. بسبب ذلك، حزم ضعيفة الامتصاص تظهر طول فترة من الزمن والعكس بالنسبة للامتصاص القوى. فى الجدول (٣) بعض قيم التجارب ومقارنتها مع تلك المحسوبة من المعادلة (٩٦). والمعامل  $g_m/g_n$  مساوى للوحدة، ٣ بالنسبة للانتقالات الأحادية والثلاثية:

جدول (٣): قيم عملية وحسابية لفترة الزمن لبعض الانتقالات:

الانتقالات	حسابيا بالثانية	التجربة الثانية	المركب
S-S $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 16$	$10^{-1.0} \times 2.0$	الأنتراسين
S-S $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 5.6$	$10^{-1.0} \times 5.1$	بيريلين
S-S $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 8.8$	$10^{-1.0} \times 8.9$	٩، ١٠ ثنائي فينيل أنتراسين
S-S $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 15.4$	$10^{-1.0} \times 11$	٩، ١٠ ثنائي كلور أنتراسين
S-S $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 5$	$10^{-1.0} \times 4.7$	فلورسين
S-S $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 6$	$10^{-1.0} \times 6$	رودامين B
S-T $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-2.0} \times 0.1$	$10^{-2.0} \times 9$	أنتراسين
S-T $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-2.0} \times 0.7$	$10^{-2.0} \times 1.5$	ثنائي أسيتايل
S-T $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-2.0} \times 0.3$	$10^{-2.0} \times 8$	أسيتوفينون
S-T $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-2.0} \times 0.3$	$10^{-2.0} \times 2$	٢-أيودو نفتالين

جدول الارتباط لكل من  $f$ ،  $\epsilon$ ،  $\tau_N$ ، مبين في الشكل (١٥).



شكل (١٥): حساب بين شدة المذبذب  $f$ ، ومعامل الامتداد المولاري  $\epsilon$  وفترة الزمن  $\tau$  لأنواع مختلفة من الانتقالات.

## الأنواع المختلفة للانتقالات في الجزيئات العضوية:

كما شرحنا سابقا في الباب الثاني، للأنواع المختلفة للمدارات الإلكترونية الموجودة في الجزيئات العضوية هي  $\sigma$ ،  $\pi$ ،  $n$ ،  $\pi^*$  و  $\sigma^*$  فيما يتعلق بالطاقة، تتوزع كما مبين في شكل (١٧) الباب الثاني. الكيمائيين الضوئيين يحسم هذه العلاقة وذلك بوضع علامة لسهم من الأقل طاقة إلى الأعلى في الطاقة كذلك  $n \rightarrow \pi^*$  وهكذا. مثل هذه الانتقالات تظهر في مناطق الطيف مثلا  $n \rightarrow \pi^*$ ،  $\pi \rightarrow \pi^*$  فعادة تظهر في منطقة فوق البنفسجية القريبة والمناطق المرئية والتي تعتبر صفة للانتقالات. العالم كاشا (Kasha) أدخل علاقة للتعرف لهذه الأنواع المختلفة، لتلك المذيبات التشويشية والتي تعتبر ملائمة. اختبارات كاشا لتحديد الانتقالات  $n \rightarrow \pi^*$ ،  $\pi \rightarrow \pi^*$ :

تقنية تشوش المذيب قد يستخدم للانتقالات مثل  $n \rightarrow \pi^*$  أو  $\pi \rightarrow \pi^*$  للجزيئات المترابطة في حين مقارنة الحزم للأنواع المدارية المختلفة الإزاحة في المذيبات الهيدروكسيلية مثل الماء والايثانول مع تلك الهيدروكربونية أو المذيبات عديمة الاستقطابية. فلو أن الحزمة زحزحت تجاه التردد العالي أو أن طول الموجه تغير اتجاه الأزرق، إذا الانتقال يعتبر ممكن للتحويل  $n \rightarrow \pi^*$ . ولو وجد اتجاه للأحمر، الانتقال يشبه  $\pi \rightarrow \pi^*$ . تأثير المذيبات على الانتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  في الأستون والبيريميدين يبين في الجدول (٣).

جدول (٣) تأثير المذيب على انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  في الأستون.

مذيب	هكسان	كلورفورم	إيثانول	ميثانول	ماء
$\lambda_{max} nm$	٢٧٩,٥	٢٧٧	٢٧٢	٢٧٠	٢٦٦,٥

تأثير المذيب على انتقال في  $n \rightarrow \pi^*$  في البيريدين

مذيب	أيزوأوكتان	إيثير	أستونيتريل	ميثانول	ماء
$\lambda_{max} nm$	٢٩٢	٢٩٠,٥	٢٨٧	٢٨٠	٢٧١

## اختيارات أخرى:

١- مقارنة طيف لنظير الهيدروكربون للجزئ المختلف الذرى: الفورمالدهيد مع الإيثيلين، البيريدين مع البنزين، الكينو أكسالين مع النفثالين. لو لوحظ حزمة امتصاص طول موجى لشدة ضعيفة فلربما يحدث انتقال من  $n$  إلى  $\pi^*$ .

٢- فى الوسط الحمضى القوى. حزمة انتقال من  $n$  إلى  $\pi^*$  ستخفى بناء على زحزحة الزوج الحر. وربما الزحزحة تزيد طاقة الإثارة لمدى أن الحزمة ربما تنقل بعيدا إلى منطقة فوق البنفسجية ولا تلاحظ.

٢- شدة حزمة الامتصاص للانتقال من ( $n$ ) إلى ( $\pi^*$ ) غالبا عندما يعتبر سماح التماثل صغير أكثر عن الانتقال من  $\pi$  إلى  $\pi^*$  هذا بسبب التداخل الضعيف لدوال الموجة للحالة الأرضية والحالة المثارة فى الانتقال من  $n$  وحتى  $\pi^*$ .

٤- يوجد فروق واضحة فى اتجاه الاستقطابية للامتصاص وطيف الانبعاث لنوعين للانتقال. فى حالة المركبات الحلقية، مثل البيريدين، اتجاهات الانتقال تقع فى سطح الجزئ للانتقال من  $\pi$  وإلى  $\pi^*$  لكن عموديا عليها للانتقال من  $n$  وحتى  $\pi^*$ .

فى تحول التحليل الطيفى حالة الطاقة العليا أولا تكتب طبقا لحالة الطاقة الأدنى، فالسهم يبدأ من اليسار إلى اليمين، مثل انتقال الطاقة الأقل فى البنزين عند 260 nm، فى الامتصاص  $^1A_{1g} \leftarrow ^1B_{2u}$  وفى الانبعاث  $^1B_{2u} \rightarrow ^1A_{1g}$  بعض التسميات العامة كما فى جدول (٤).

جدول (٤): تسميات عامة مختلفة لبعض الانتقالات المهمة فى الجزيئات عديدة الذرية.

الفورمالدهيد	البنزين	الإيثيلين	
$\lambda_{\max} = 304 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} \sim 18$	$\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} \sim 1.6 \times 10^2$	$\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} \sim 1.5 \times 10^4$	
$^1A_2 \leftarrow ^1A_1$ Q ← N $^1U \leftarrow ^1A$ $\sigma^2\pi^2P_4^2 \rightarrow$ $\sigma^2\pi^2P_4\pi^*$ n → n	$^1B_{2v} \leftarrow ^1A_{1s}$ V ← N $^1L_b \leftarrow ^1A$ $(a_{1u})^2(e_{1g})^2(e_{2u})^1$ $\leftarrow (a_{1u})^2(e_{1g})^4$ degenerate $\pi \rightarrow \pi^*$	$^1B \leftarrow ^1A$ V ← N $^1B \leftarrow ^1A$ $\sigma^2\pi^2 \rightarrow \sigma^2\pi\pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	النظرية النظرية حالة ميليكان بلات المدارات الجزيئية كاشا

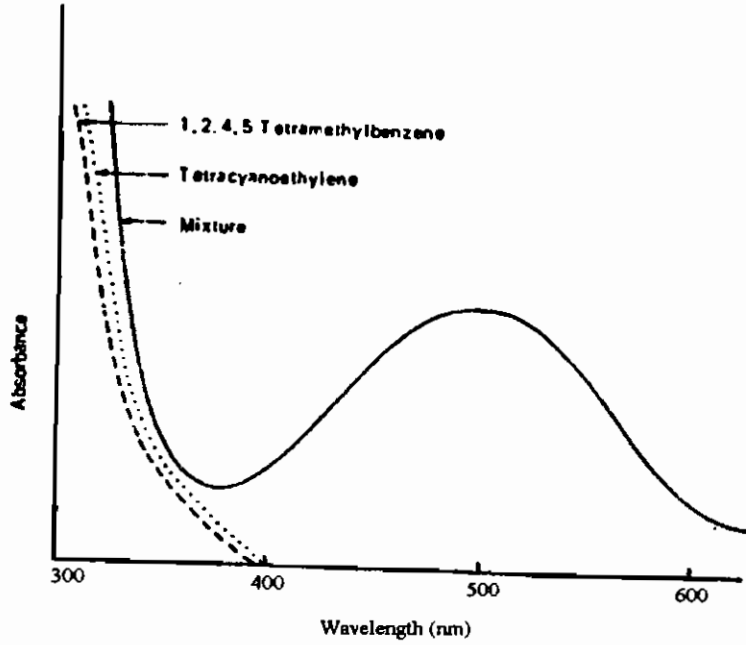
## انتقال تحول الشحنة:

عند خلط جزئين لها نفس تكوين مترابكات غير ثابتة، غالبا ما يظهر حزمة ضوئية جديدة شكل (١٦).

$D + A \xrightleftharpoons{h\nu} (D^+ - A^-)_{\text{complex}}$

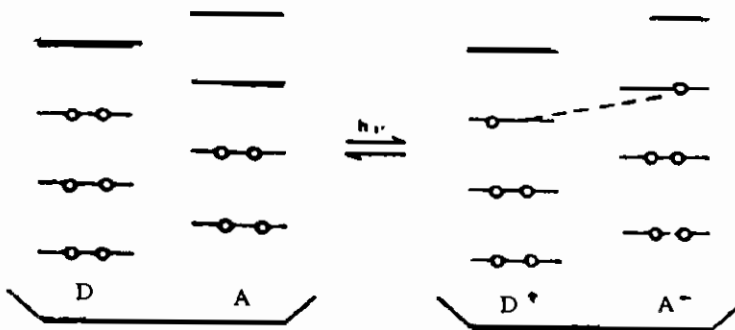
تظهر هذه الحزمة الضوئية بناءا على انتقال الإلكترون من جزئ الحامل للشحنة العالية الشدة (مانح) للجزئ الأقل كثافة (مستقبل).

مخطط يبين انتقال الشحنة (CT) كما في الشكل (١٧).



## الطول الموجي

شكل (١٦): انتقال حزمة الشحنة للمترابك بين كل من (١)، (٢)، (٤)، (٥) رباعي إيثايل بنزين، (٢) رباعي سياتو إيثايلين.



شكل (١٧): انتقال الشحنة.



وعملية تكوين المترابك تبدأ من تفاعل الإلكترون المانح والمستقبل كأنها عملية تهجين رنيني للمركبات، أو المركبين، أحدهما تركيب لا رباطي (DA) من حيث الجزئين يرتبطا ببعضهما فقط بقوى فاندرتال والآخر يعتبر لوجود رابطة أيونية بينها أي بين المانح والمستقبل على هذا الشكل ( $D^+ - A^-$ ) والمساهمة الأساسية للحالة الأرضية هي تكوين التركيبية عديمة الأيونية ويمكن تمثيل الدالة الموجبة كما يلي:

$$\psi_G = a\psi_{(DA)} + b\psi_{(D^+A^-)} \quad (99)$$

والمعامل  $a$ ,  $b$  هما صفة المساهمة لكل تركيب والنسبة للحالة الأرضية  $a \gg b$  وفي حالة تكوين الحالة المثارة، حيث الإلكترون ينتقل من المانح إلى المستقبل، وكأنها تتفاعل أو تتابع الشكل الأيوني ليصبح المساهم الدائم في الحالة المثارة.

حيث هنا

$$\psi_e = a^*\psi_{(DA)} - b^*\psi_{(D^+A^-)} \quad a^* \ll b^* \quad (100)$$

ومن هنا حزمة الانتقال للشحنة (CT) (charge transfer) تبدأ من انتقال الإلكترون من المانح إلى المستقبل، والطاقة في هذه الحالة قد تغيرها طاقة تأين (IP) للمانح وميل إلكتروني (EA) للمستقبل. ولقد وجد تجريبيا أن الطاقة للتجربة الخاصة بانتقال الشحنة (CT)،  $h\nu_{CT}$  تسلسله موانح ونفس المستقبل يكن التعبير عنها كما يلي:

$$h\nu_{CT} = IP - EA + \Delta \quad (101)$$

حيث أن  $\Delta$  ثابت وتخص عملية نزع سلسلة الإلكترونات المانحة:

فشدة انتقال الشحنة ما بين  $S_0$  إلى  $S_1$  تعين تقريبا بواسطة.

$$f = 1.093 \times 10^{-4} S^2 d^2 \bar{\nu} \quad (102)$$

حيث (S) تكامل التداخل ويعين بواسطة  $S = \int \psi_n \psi_m d\tau$ ،  $\psi_m$ ،  $\psi_n$ ، هما المدارات المانحة والمستقبلة على التوالي،  $d$  هي المسافة بين مركزي المانح والمستقبل بوحدات الانجستروم  $\text{\AA}$ ،  $\bar{\nu}$  الطاقة الانتقالية في العدد الموجي سم<sup>-1</sup> العدد  $f$  يمكن أن يتغير على المدى الكبير وهو حساس للقيم  $S$ ,  $d$ .

توجد أنواع عديدة للجزيئات المستقبلية، بعضها غير عضوية وهي الهالوجينات، معادن الهاليدات مثل  $Ag^+$  وهكذا، وغيرها من العضوية المانحة تحتوى مستبدلات عالية السالبة الإلكترونية مثل رباعي سيانو إيثيلين، ثلاثي نيتروبنزين. والمركبات غير العضوية مثل  $[Co(NH_3)X]^{3+}$  حيث  $X$  عبارة عن  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  وهكذا وكلها هاليدات كلابية.

خصائص الانتقال من  $\pi$  إلى  $\pi^*$ ،  $n$  إلى  $\pi^*$  وتحول الشحنة الانتقالية:

تظهر المركبات العضوية الكربونيل كمثال من حيث حزم الامتصاص ويمكن تعيينها أو تحديدها كما هي ناتج للانتقال  $\pi$  إلى  $\pi^*$ ،  $n$  إلى  $\pi^*$  وتحول الشحنة الانتقالية.

مبدئياً وبصورة تقريبية لتحديد إيجاد الحزمة الناتجة عن أى انتقال والصفات لحالات الطاقة المطابقة يمكن تدوينها فى الجدول (٥).

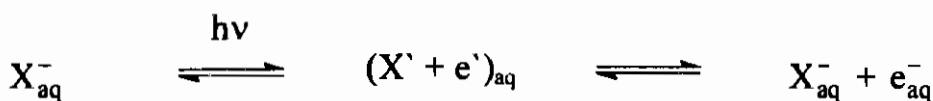
جدول (٥):

CT	$\pi, \pi^*$	$(n, \pi^*)$	الحالة
٤ - ٣	٤ - ٣	٢	١- الشده (لوغاريتم E)
٣٠,٠٠٠	٤٠,٠٠٠	٣٠,٠٠٠	٢- مدى الطاقة سم <sup>-١</sup>
٢٣٠٠	٦٠٠	٨٠٠	٣- زحزحة المذيب سم <sup>-١</sup>
٣,٠٠٠	٨,٠٠٠	٣,٠٠٠	٤- S-T قفز سم <sup>-١</sup>
أكبر من ٠,١	أكبر من ٠,١	أقل من ٠,٠٢	٥- فترة العمر الثلاثية عن ٧٧ فرنيهيت (ثانية).
$\delta^+ \delta^-$ C=O	C=O	$\delta^- \delta^+$ C=O	٦- التوزيع الإلكتروني حول مجموعة الكربونيل.
			٦- استقطابية العزم الانتقالي.
صفر	٠,١	١	٧- النشاطية أو نزع - الهيدروجين من الأيزوبروبانول.

### نقل الشحنة إلى المذيبات الانتقالية:

طيف الامتصاص للأنيونات تعتبر حساسة لتركيبية المذيب من حيث أنه المطوق أو الموجودة فيه الأنيونات والمحوط عليه، وعلى العموم، حيث أنها محاطة بمدار من المذيبات. فى هذا الانتقال الإلكترون لا يقفز إلى المدارات للجزئ المفرد أو المفرد، لكن لوضع سوف يعين بواسطة مجموعة الجزيئات فى المدار المحيط. مثل تلك الانتقالات تعرف بانتقال الشحنة إلى المذيب (CTTS).

المثال التقليدى هو امتصاص الطيف لأيونات بوريدات القاعدية التى وجدت معتمدة على طبيعة المذيب لكن ليست على طبيعة القاعدة كما أن الطيف يتكون من امتصاصين عظيمين عند طاقات ١٢٦,٥ ك سعر، ١٤٨ ك سعر حرارى، حيث أنها تطابق فرق الطاقة ٢١,٥ ك سعر حرارى، بين  $^1(5^2P_{3/2} - 5^2P_{1/2})$  لذرات اليود فى الحالة الغازية. كما أن خطوات العملية للانتقال يمكن تمثيلها كما يلى:



ففي الحالات السائلة، لنا أن نرى أن الإلكترون  $e_{aq}^-$  يدور في مدار الإمهاء عندما تحدث عملية استيلاء بواسطة جزئ اليود ليعطى أيون جزئ اليود  $I_2^-$  حيث في النهاية يصل إلى حالة الثبات  $I_2^-$ . والإلكترونات المماهة قد تميز الامتصاص لها بحزمة طيف قرب ٧٠٠ نانو ميتر، التي يكن الكشف عنها بالدراسات التحليل الضوئية التومضية بمحلول يوريد البوتاسيوم.

مثيل لطيف انتقال الشحنة إلى المنيب قد يمكن ملاحظته لمحلول مائي لسيانيد الحديدوز  $Fe(CN)_6^{2-}$  لأيونات الفينات وبعض أيونات غير العضوية بعض الأمثلة يمكن توينها في الجدول (٦).

جدول (٦): عمليات الانتقال في المحاليل المائية.

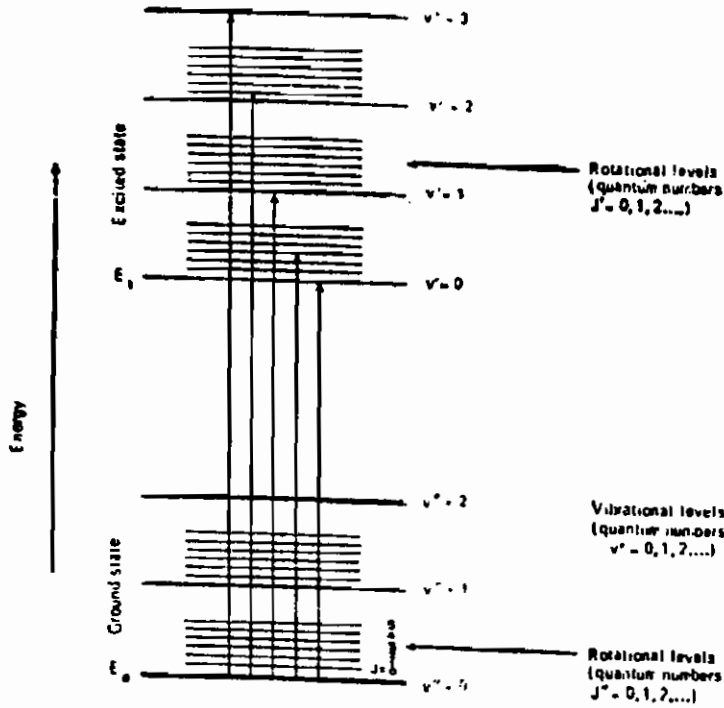
العملية	الطول الموجي $\lambda_{nm}$	أيون
$I^- + e_{aq}^-$	٢٥٣,٧	$I^-$
$X^- + e_{aq}^-$	١٨٤,٩	$(Br^-, Cl^-) X^-$
$OH^- + e_{aq}^-$	١٨٤,٩	$OH^-$
$SO_4^{2-} + e_{aq}^-$	١٨٤,٩	$SO_4^{2-}$
$CO_3^{2-} + e_{aq}^-$	١٨٤,٩	$CO_3^{2-}$
$Fe(CN)_6^{2-} + e_{aq}^-$	٢٥٣,٧	$Fe(CN)_6^{2-}$
$Fe^{3+} + e_{aq}^-$	٢٥٣,٧	$Fe^{2+}$

## الباب الرابع

### الصفات الفيزيائية الكيميائية للجزيئات المثارة إلكترونياً

طبيعة التغيرات على الإثارة الإلكترونية:

الجزئ في الحالة الإلكترونية المثارة يمكن أن يختلف كاملاً كيميائياً مع دالة الموجة والشكل الهندسي النووي. بعد ذلك كثافة الشحنة تعتبر مختلفة كما ترى مختلفة الكيميائية عن الحالة الأرضية العادية للجزئ. إضافة لذلك بسبب امتلاكه لطاقة زائدة وروابط ضعيفة. بعض الصفات الأخرى الفيزيائية مثل العزم الثنائي القطبي، لوغاريتم ثابت التفكك، جهد الأكسدة والاختزال، أيضاً مختلف في المقارنة لقيم الحالة الأرضية. الحالات المثارة، على العموم تمتلك أقل عمق أدنى في طاقة الوضع السطحي لها. دلالة لضعف تجانب التفاعلات. عادة تزداد مسافة الاتزان التفاعل النووي. بعض الحالات ربما تتأخر تماماً، مؤدية لتفكك مباشر على الانتقال لها.



شكل (1): مستويات الطاقة الإلكترونية مع اهتزازية مصاحبة ومستويات دوران.

فالانتقال من رباط مدار إلى مدار مضاد الرباط يمكن أن يؤدي الرابطة الثلاثية لتصبح ثنائية، رابطة ثنائية لتصبح رابطة منفردة ورابطة منفردة إلى مفككة. مسافة الرابطة ربما فى هذه الحالات تزداد بحوالى ١٥% أو أكثر. وزاوية الرباط ربما تتغير بواسطة أكثر ٨٠ درجة بسبب التغير فى درجة تهجين (SP) وبالنسبة للجزيئات عديدة الذرية التى لها نفس التركيب الفراغى الإلكتروني ولكن مختلفة فى الغزل العدى، فالفرق فى جزئية تتافر الإلكترون فى الحالات الفردية والثلاثية، ربما يعطى حدث لفرق الشكل الهندسى والصفات الرابطة، هذه التغيرات فى الشكل الهندسى تعكس فى حزم الامتصاص الخاصة وفى شكل التغير فى الاهتزاز والكثافة.

طاقة الدوران، الاهتزاز والإلكترونية:

لكل طاقة إلكترونية تعتبر مصاحبة مع دوراتها ومستويات الدوران لها. شكل (١) يبين طاقة الكم الاهتزازية بواسطة العلاقة الآتية:

$$E_v = (v + 1/2)hv \quad (1)$$

كما بالنسبة للذبذبة التوافقية البسيطة حيث  $v$  عدد الكم الاهتزازى وله القيم ١، ٢، ٣... وهكذا. ودالة الوضع  $v(r)$  للحركة التوافقية البسيطة مثلما تشتق من قانون هوك التى تعطى بواسطة.

$$V(r) = 1/2 k(r - r_e)^2 \quad (2)$$

حيث  $(r)$  الازاحة من موضع الاتزان  $(r_e)$ ،  $k$  ثابت القوة. طاقة الدوران  $E_J$  يمكن التعبير عنها بالعلاقة

$$E_J = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (3)$$

مثل الدوار المتماسك حيث  $J$  هى العزم الزاوى أو الدورانى للعدد الكمى ولها القيم صفر، ١، ٢... وهكذا،  $I$  - عزم القصور الذاتى ومجموع الطاقة الكلية للنظام هى مجموع:

$$E = E_e + E_v + E_J$$

ك ١٤٠-٤٠      ك ٤٠-٢٠      ك  $2 \times 10^{-2}$

سعر حرارى      سعر حرارى      سعر حرارى

بالإشارة الإلكترونية، التغيرات فى الاهتزازية وأعداد الكم الدورانية معطية لتركيبية دقيقة فى طيف الامتصاص. باستخدام اتفاقية التحليل الطيفى لكثافة حالة الطاقة الأعلى أو لا مشيراً كسهم من اليمين إلى اليسار هكذا من صفر إلى ٢، من صفر إلى ١، أو من صفر إلى صفر وهكذا. التركيب الدقيق الدورانى يمكن ملاحظته لجزيئات بسيطة على الأرجح فى السطح الغازى عند حرارة منخفضة فقط. عملية التحليل للتركيب الدورانى الدقيق فى

طيف الامتصاص والإشعاع يساعدنا لثبات التماثلية للجزئ في الحالة المثارة، حيث انتران الشكل الهندسى لكن فى النظام المكثف وبالنسبة للجزيئات الكبيرة تركيبة الدوران ليست واضحة وطيفه الحالة المثارة يمكن استنتاجها من تحليل اهتزاز الشكل لو عرف مثل ذلك.  
مخطط طاقة الوضع:

الأشكال المصاحبة لحزمة الامتصاص مع كثافة الانتقال الاهتزازية تعتبر دوال حساسة لطول رابطة الاتزان حول حدوث تلك الاهتزازات التوافقية المتذبذبة التقريبية لمنحنيات طاقة الوضع للجزئ ثنائى الذرية شكل (٢) الممثل بواسطة معادلة مورس .Morse equation

$$V(r) = D_e \{1 - e^{-a(r-r_e)}\}^2 \quad (4)$$

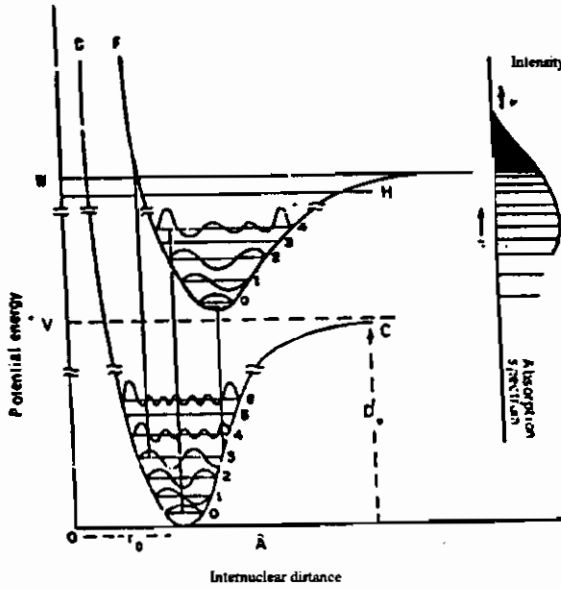
حيث أن  $D_e$  طاقة التفكك وتساوى مستوى العمق للوضع المقاسة من مستوى اهتزاز صفر؛  $a$  ثابت والمقدار  $(r-r_e)$  الإزاحة من مسافة الاتزان داخل النوى  $r_e$  من الواضح أن فى الجزيئات الحقيقية أن ذبذبة الاهتزاز ليست توافقية ما عدا مستويات الاهتزازات الأقل  $v = 0$  وعند قيمة طاقة عليا يلاحظ أن الاهتزاز ليس توافقيا ومستوى الطاقة ليست متساوية والمسافة كما هو مبين للحركة التوافقية البسيطة المعادلة (١). هذا التصور كما هو بسبب الزيادة فى الطاقة الاهتزازية قوة التعويض تعتبر ضعيفة عند قيمة معينة، والجزئ يتفكك إلى مكوناته الذرية. كما أن طاقة التفكك  $D_e$  تعين كما يلى  $D_e = D_0 - \frac{1}{2} h\nu$  حيث  $\frac{1}{2}h\nu$  تعرف بطاقة نقطة الصفر وتوجد كنتيجة مبدأ عدم التأكد لهيسينبرج . (هيزنبرج)  $[\Delta x. \Delta P \simeq h]$ .

مستوى طاقة الاهتزاز كما هو مبين كأنها خطوط أفقية مارة بمنحنيات طاقة الوضع ومعامل التوزيع كما عين من حل معادلة شرونجر لعدة قيم اهتزازية (تردد)  $v$  التى يمكن تمثيلها فى الشكل (٢)، ولكل حالة طاقة  $E_v$ . وهذه الطاقة الكلية ثابتة  $E_v$  عند أى قيمة اهتزازية والعلاقة النسبية المساهمة للطاقة الحركية والطاقة الوضعية معتمدا على ذبذبة الرباط لوضع الاتزان. وتعتبر الطاقة حركية كلية عند المركز، ووضعية كلية عند وصولها لنقطة الأصل. ولهذا بالطبع عملية الذبذبة للجزئ بغزل معظم كل وقته عند الوضع الابتدائى هذا الوضع يعتبر حقيقة لمستويات الاهتزازات العالية ولكن بالنسبة لاهتزاز صفر فالوضع يعتبر انعكاسى.

والفصل بين الذرات المحتمل هو اتزان مسافة التفاعل النووى الذى يعتبر محدد مع طول الرباط. وكل حالة مثارة لها أو تمتلك منحنى طاقة وضع وكذلك بمسافة اتزان تفاعل نووى (تفاعل بين الأنوية). ويعتبر أدنى عمق اشارة على شدة الرباط وقيمتى طاقة

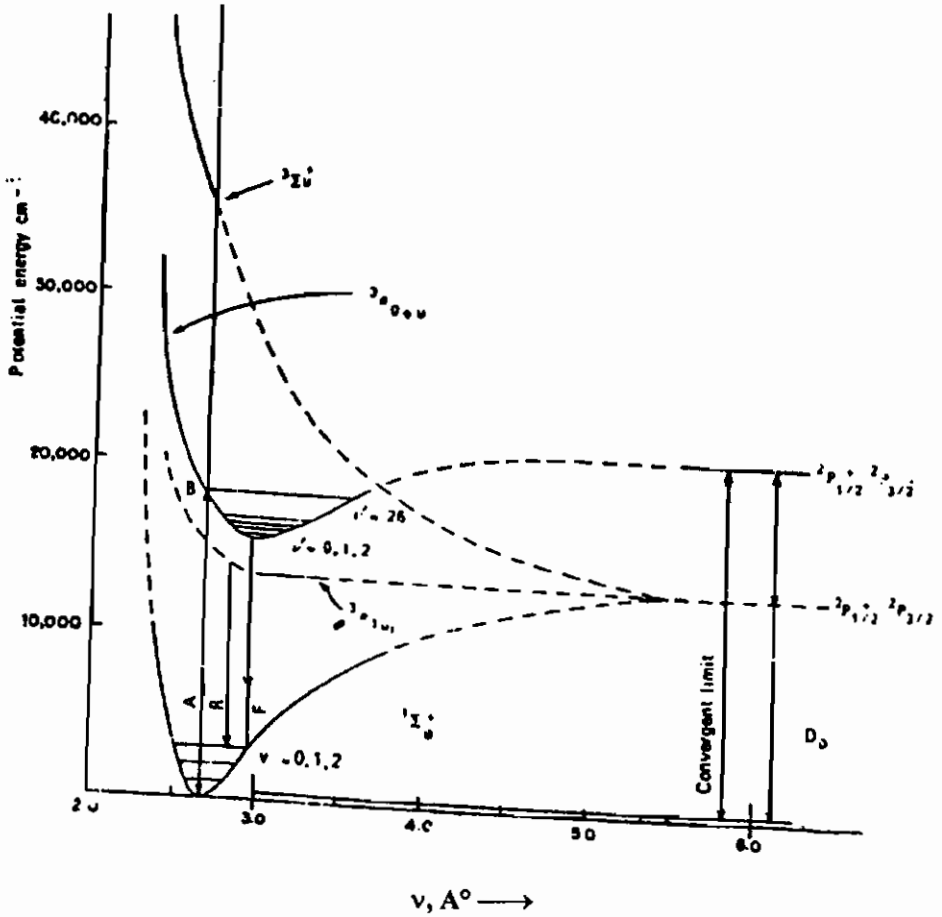
الوضع PE في الحالة المثارة لليود  $I_2$  وفي الحالة الأرضية. وبعض الحالة المثارة كما هو مبين في الشكل (٣).

ومخطط طاقة الوضع الممثلة لبعدين يعتبر بسيط لجزئ ثنائي الذرية. لكن للجزيئات عديدة الذرية، الحركة الاهتزازية تعتبر أكثر تعقيدا فلو افترض أن الاهتزازات لحركة توافقية بسيطة، وحركة الاهتزاز لجزئ عديد الذرية (N نره) قد يمكن حلة إلى



شكل (٢): الامتصاص الإلكتروني ومبدأ فرائك كونون.

مكون  $3-6$  ويعرف بالحالة العادية للاهتزاز ( $3$  ن  $6$  للجزيئات الخطية) ولتمثيل التغير لطاقة الوضع كدالة لنظام الاحداثي العادي  $3-6$  نحن نحتاج  $3-5$  محاور أسطح عالية (محور واحد إضافي يمثل طاقة الوضع) لكن مثل هذا السطح وارد نطاق التصور. لهذا أفضل من ذلك يمكن عمله باعتبار واحد أو شكلين عند زمن معتبرا أحد الأشكال تلجى واستخدام التمثيل البسيط لسطح طاقة الوضع وفي الدراسات الكيميائية الضوئية حيث الأعداد الكثيرة للحالات المثارة ستدخل كمؤثر وحيد. مبينة التجنب بواسطة طاقة الوضع السطحية.



شكل (٣): منحنيات الوضع لجزئ اليود في الحالة الأرضية والإثارة.

### أشكال الامتصاص ومبدأ فرانك كوندون:

معظم الجزيئات تعتبر ساكنة والاهتزاز بصفر في مستوى الحالة الأرضية عند درجات حرارة عادية. هذه المعلومة أشتقت من قانون ماكسويل للتوزيع.

$$N/N_0 = e^{-\Delta E/RT} \quad (5)$$

حيث أن  $N$ ,  $N_0$  هما مواقع الحالات الأدنى والأعلى،  $\Delta E$  هي طاقة الفرق بين هاذين الموقعين فمن الواضح أن الموقع يعتبر محكم بالنسبة  $\Delta E/RT$  حيث  $RT$  الطاقة الحرارية فبالنسبة للمستويات الإلكترونية  $\Delta E$  هي ٤٣,٥ اك سعر حرارى مول والحالة الإلكترونية المثارة ليست متوقعة وواقعة عند درجة الحرارة العادية (الغرفة). ولو أن كمية كبيرة من الطاقة الحرارية قد أضيفت فإنه فقط حدوث زيادة حركات اهتزازية ودورانية لمدى أن الجزئ ربما بعد ذلك يتفكك، قبل الوصول إلى الحالة الإلكترونية العالية المثارة. والفرق في هذه الحالة في الطاقة الحرارية ٦,٢٩ اك سعر حرارى مول<sup>-١</sup> والطاقة الحرارية تحت ظروف التجربة تقريبا بقيمة اك سعر حرارى مول<sup>-١</sup>. مرة



أخرى مستوى اهتزاز صفر تقريبا واقع مع جزيئات قليلة فقط تحتل الحالات الاهتزازية العليا.

دالة الموجة لمستوى الاهتزاز الصفر يأخذ أكبر أو أقصى قيمة عند المركز مشيراً إلى المنطقة الاحتمالية العظمى شكل (٢) لهذا، الاحتمالية العظمى للانتقال خلال فعل امتصاص الضوء وهي التي تبدأ من المركز  $v=0$  مستوى الاهتزاز كما أن الزمن المتداول للانتقال الإلكتروني  $10^{-10}$  ثانية، مقلوب تردد الإشعاع على الأصح فترة الزمن للاهتزاز تقريبا  $10^{-13}$  ثانية التي تقريبا ١٠٠ مرة بسبب التأخر. نتيجة لذلك، المسافة البينية (بين الأنوية) لا تتغير خلال فعل امتصاص الضوء من تلك العملية الانتقالية يمكن تمثيلها بالخط العمودي الذي يعتبر موازيا لمحور طاقة الوضع وتبدأ من منحنى الجهد الأدنى إلى المنحنى الأعلى هذه الحقيقة تشكل الأساس لصيغة الأساس لفرانك - كوندون حيث ينص كما يلي: الانتقالات الإلكترونية تعتبر سريعة  $10^{-10}$  ثانية بالمقارنة لحركة الأنوية  $10^{-13}$  ثانية.

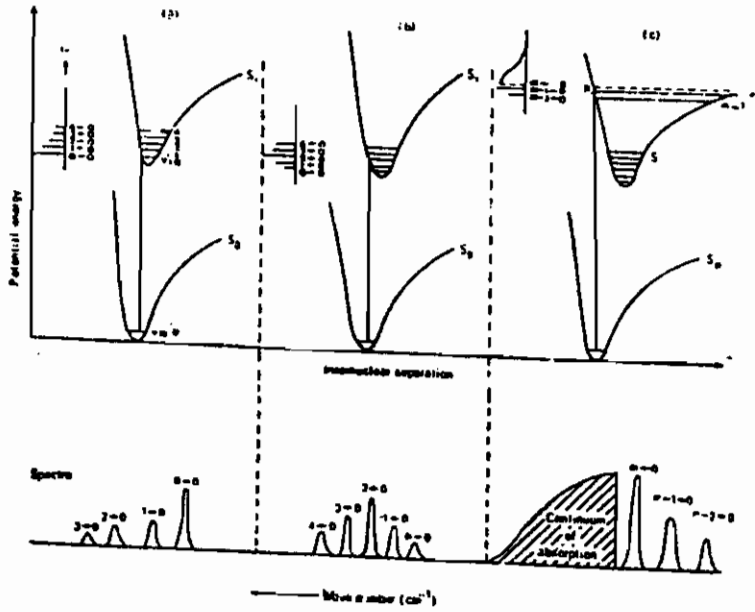
وبالنسبة للشكل الهندسى للأنوية الداخلية كما هو مبين بواسطة طاقة الوضع للحالات الأرضية والإلكترونية المثارة في الشكل ٤ ب. الاهتزاز المثار إلى المستوى  $v'=2$  سيقترن مع الانتقال الإلكتروني، معطياً نموذج لكثافة التوزيع كما هو مبين عند الجانب الأيسر الأعلى للشكل. إذا الشكل لمحيط الامتصاص المحدد بواسطة كثافات الامتصاص تعتبر محددة بواسطة الشكل وتنظيم دالة طاقة الوضع مع الاحتفاظ لدالة الحالة الأرضية شكل (٤).

صيغة ميكانيكا الكم لمبدأ فرانك - كوندون:

بالنسبة للانتقال من حيث الانتقالات الإلكترونية المزوجة مع الانتقالات الاهتزازية تماماً، وعزم الانتقال المتمم يجب أن يشتمل أيضاً الإحداثيات النووية (إحداثيات الدوران قد تهمل).

$$|M|_{e,v} = \int \Psi_{(e,v)_2}^* \hat{\mu} \Psi_{(e,v)_1} d\tau_e d\tau_v \quad (6)$$

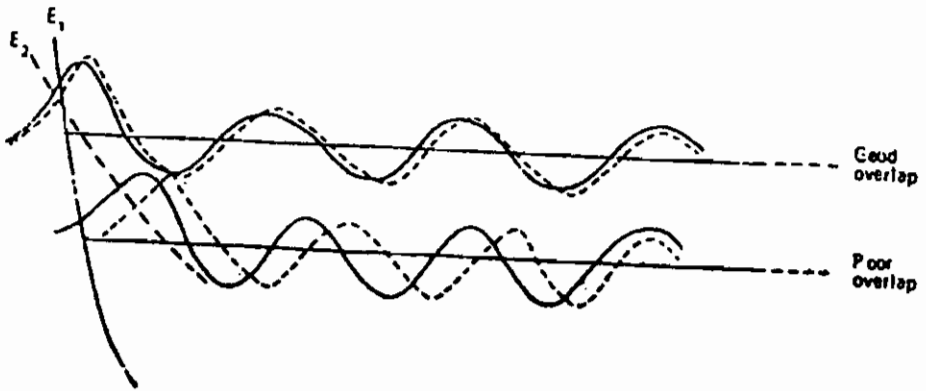
حيث يمكن فصل الاحداثيات النووية والإحداثيات الإلكترونية (تقريب بورن - أوبن هايمر)، وانتقال الثنائي القطبي الكهربى يدخل إحداثيات الإلكترون فقط، والعوامل المحللة السابقة تغير مسافة، والكثافة الانتقالية يمكن ملاحظتها وتعتمد على التكامل  $\int x_2 \bar{x}_1 d\tau_v$ . أيضاً هذا التكامل قد يعرف بتكامل فرانك - كوندون ويتطلب تداخل جدير بالاهتمام لدوال الموجة للحالتين المرتبطتين. والانتقال لحالة الطاقة سوف تكون محتملة لتلك النهاية



العدد الموجي سم<sup>-1</sup>

شكل (٤): التركيب الفراغي النووي الداخلي ومستوى الامتصاص.

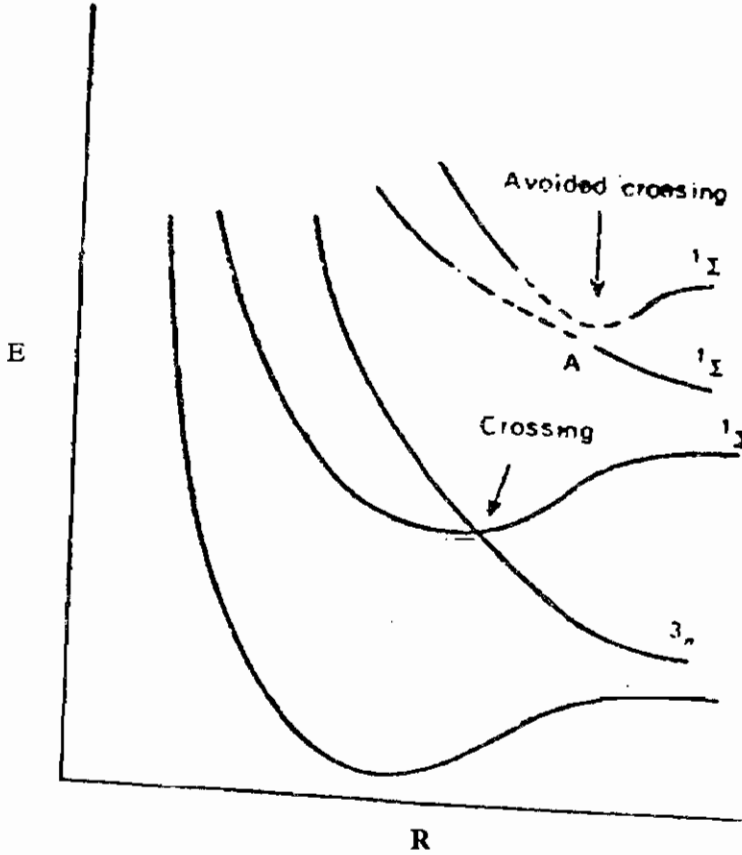
العظمى لدالة موجة الطاقة العليا إلى أقصى حد، الطبقة الفوقية الأفقية أعلى الحد الأقصى للتردد  $v=0$  للحالة الأرضية. الأتساع لتقدم الاهتزاز قد يحدد أساسا بواسطة مدى القيم التي تعطى بواسطة المذبذب في مستوى  $v=0$  التي في التحليل المقيدة المحكمة بواسطة مبدأ عدم التأكد ( $\Delta E \times \Delta t \simeq h$ ) التداخل لفرانك - كوندون المقياس يعتبر مهم لفهم فقد الإشعاع أو الانتقال للإشعاع مثلما في الباب الثامن. وشكل (٥) يوضح جيدا والتداخل الضعيف لدوال الموجة.



شكل (٥): تداخل حيز وتداخل غير متوافق لدوال الموجة لطاقتين من الوضع.

## عبور سطح طاقة الوضع

المطلع لسلسلة امتصاص الطيف للجزيئات البسيطة في السطح الغازي يتضمن، التفكك للرباط في مسألة الشكل (٣) في بعض الجزيئات لا وضوح يظهر للطيف قبل تفكك السلسلة مقترحا التفكك عند أدنى طاقة متطلبة وهذا ما يعرف بالتفكك الأولي. والفهم لأصل طيف التفكك الأولي يمكن أن يساعدنا لتقييم أهمية عبور سطح طاقة الوضع التي تلعب دور كبير في كشف السلوك الكيميائي والفيزيائي للجزيئات الاهتزازية المثارة. ويمكننا هنا إيجاد قاعدة عدم العبور لتيللور عندما منحنيات طاقة الوضع للجزيء قد ترسم. لا تماثل لأثنين من المستويات محددتين تايين بالاحتفاظ لكل عمليات التماثل يمكنها الاجتياز. شكل (٦): يفسر طاقة الوضع للسطح التي تجتاز والتي تجنب الاجتياز.



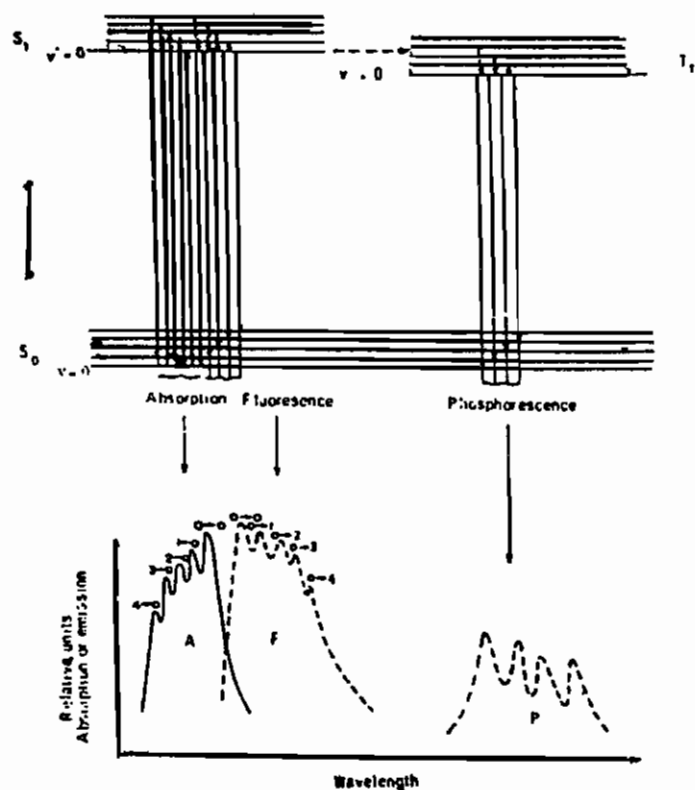
شكل (٦): قواعد عدم الاجتياز لطاقة الوضع للسطح.

## طيف الانبعاث:

الانبعاث للأشعة أيضا يقيد بواسطة مبدأ فرانك-كوندون وفيما بعد ذلك ما هو الاحتمال للامتصاص الواجب للانبعاث ففي الذرات أو الجزيئات البسيطة عند ضغط منخفض حيث الاصطدام المشوش يكون غائب، العناصر المثارة ربما تعود إلى الحالة

الأرضية مباشرة بواسطة انبعاث نفس تردد الإشعاع مثلما امتصت وهذا هو ما يعرف بالإشعاع الرنيني. الإشعاع الرنيني للزئبق عند ٢٥٣,٧ نانوميتر يؤدي لمثل تلك الانتقالات.

بالنسبة لجزيئات عديدة الذرية والجزيئات في الحالة المكثفة الطاقة الاهتزازية الزائدة تكتسب في الاهتزاز المكتسب الانتقال الإلكتروني، يعتبر سريع الفقد للوسط المحيط في فترة زمنية  $10^{-13}$  ثانية حيث يصل الجزيء إلى مكان مستوى الاهتزاز صفر لأول حالة مثارة لحوالي  $10^{-10}$  ثانية لانتقال مسموح وأكثر لانتقال جزئي ممنوع. ولو حدث مثل ذلك فإنه يحدث إشعاع فلورسيني ويمكن ملاحظته. مرة أخرى يعتمد الانتقال المسموح على شكل الجزيء الهندسي في الحالتين والانتقال الاهتزازي المصاحب مع الانتقال الانعكاسي للإلكترون، يمكن كتابته على أن يكون رأس السهم من اليسار إلى اليمين بدلا من اليمين إلى اليسار شكل (٧).



### الطول الموجي

شكل (٧): مخطط يبين حركة الامتصاص والانبعاث الضوئي في الجزيئات.

من الواضح حينما الفراغ بين حزم الاهتزاز في طيف الامتصاص المقابل للفرق لطاقة الاهتزاز  $\Delta E_v$  في الحالة المثارة، التي في الانبعاث تعكس الفرق في الطاقة في الحالة الأرضية  $\Delta E_v$ ، التردد سوف يقع على السطح لصورة المرآة المتماثلة سيحدد كما يلي:

$$v_0 = \frac{1}{2}(v_a + v_r)$$

حيث  $v_a$ ،  $v_r$  ترددات كل من الامتصاص والانبعاث في الحالة البخارية  $v_0 = v_r = v_a$  في المحاليل  $(v_a - v_r) > 0$  مدى التداخل يعتمد على طاقة الوضع للسطح للحالة العليا والحالة الأدنى النسبية.

**تأثير الوسط الخارجي على طيف الامتصاص والانبعاث:**

بسبب الاختلاف لكثافة الإلكترون في الحالات الإلكترونية المختلفة، تفاعلات مع تأثيرات الوسط الخارجي تغير الحالات الإلكترونية المتنوعة للجزئ، ربما تنتج زحزة في الطيف بناء على تلك الفروق للحالتين المتاخمين أو المتحددين فمن المهم لتحقق أن منشأ الإلكتروني أو حزمة O—O المتوقعة المختلفة التأثير من أقصى حزمة لو هي ليست تقريبا متطابقة. وهنا يوجد نوعين من تفاعلات المذاب- المذيب: ١- تفاعلات عامة أو شاملة، ٢- تفاعلات خاصة.

**التفاعلات العامة:**

وهذا يرجع إلى تأثير كلى لمذيب مثل العزل الكهربى للوسط وتعتمد على ثابت العزل الكهربى D والانكسار الضوئى (n) للمذيب، تشويش خارجى كبير ربما يأتى من فاندرفال الثنائى القطبى أو المجال الأيونى فى المحلول، فى السائل، الصلب أو الغازات عند ضغط عال. ففي الغازات، السوائل التشوش يجب أن يغطى التردد الجزيئى.

ويشتمل تفاعل فان درفال:

أ- تفاعلات قوى تشتت لندن.

ب- تفاعلات الحث ثنائى القطبية.

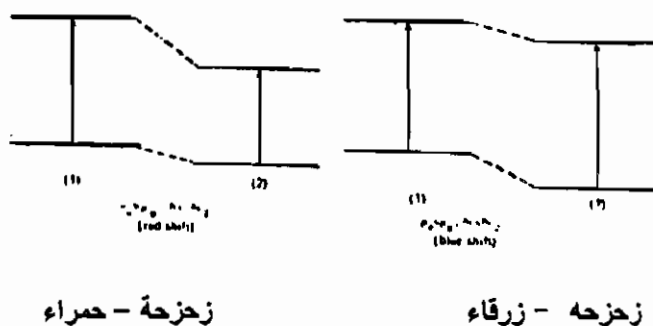
ج- تفاعلات ثنائى القطبية - ثنائى القطبية.

وتكون هذه تفاعلات تجانب وتفاعلات قوى التشتت تعتمد على استقطابية الجزئ التى تزيد مع كثافة الإلكترون فى الجزئ. ففي الجزيئات الكبيرة، الاستقطابية المحلية (الموضوعية)، مثل رابطة هيدروجين- كربون الاستقطابية فى مركبات الاستبدال - الهالوجينية، تعتبر مهمة عن كل الجزيئات الاستقطابية فى تفسير زحزة الطيف. تفاعلات قوى التشتت تعتبر موجودة غالبا فى المذيبات عديمة القطبية.

تفاعلات التنافر مبدئياً تشتق من قوى التبادل كما في إلكترونات واحد جزئى تقرب المدارات الممتلئة للمادة على العموم، كلا من التفاعلات التجاذب والتنافر لها معاملات عالية فى الحالة المثارة، المذكورة آنفاً، بسبب استقطابية عالية والأخير، بسبب الزيادة فى حجم المدار. التفاعلات التجاذبية تؤدي إلى ثبات حالة الطاقة المثارة على الاحتفاظ للحالة الأرضية، بينما تفاعلات التنافر A لها تأثير معاكس. وناتج الزحزحة فى الطاقة  $\Delta E$ ، عبارة عن مجموع لذلك التأثيرين الانعكاسيين.

$$\Delta E = \sum \left( \frac{\Delta A}{r^{12}} - \frac{\Delta B}{r^6} \right) \quad (7)$$

حيث  $\Delta A$ ،  $\Delta B$  هما الفرق بين معاملات التنافر والتجاذب فى الحالات الإلكترونية  $r$ - المسافة بين تفاعلات الجزيئات مع خصائصهم الأسيية والمجموع يكون على كل المجاورين والزحزحة الطيفية تجاه منطقة التردد المنخفضة، عندما  $\Delta E$  سالبة (زحزحة حمراء) وتجاه منطقة تردد عالية عندما  $\Delta E$  موجبة (زحزحة زرقاء) شكل (٨).



شكل (٨): امتصاص الطيف لزحزحة حمراء وزرقاء.

٢- تفاعلات عديدة لمذاب - مذيب خاصة بعض الأحيان ( إلى حد ما) معقدة كثيراً وخصوصاً غير الذى شرح سابقاً، لو كان يوجد مدارات غير ممتلئة كاذبة فى المذيب، من المحتمل امتلاك ميل قوى للإلكترونات، لو أن المذيب يكتسب إلكترونات من جزيئات المذاب انتقال شحنات إلى المذيب (Charge transfer to solute (CTTS)، سوف يتكون قنطرة مترابكات انتقال الشحنة البينية بين مترابكات فاندرفال الضعيفة وارتباط الجزيئات بواسطة قوى التكافؤ القوية.

والآن باستخدام تقنية تشويش المذيب لتحديد الانتقالات لكل من  $n$  إلى  $\pi^*$  ومن  $\pi$  إلى  $\pi^*$  يمكن تعميمها على العموم توزيع شحنة الإلكترون للحالة المثارة  $\pi^*$ ،  $\pi$  قد يمكن

تمتد أكبر عن تلك الحالة الأرضية والحالة الأرضية، لها استقطابية أكثر. التغير من مذيب عديم القطبية إلى مذيب قطبي يزيد من تفاعل المذيب مع كلا الحالتين لكن المقابل بعض من الطاقة يكون أكبر للحالات المثارة في الزحزحة إلى الأحمر.

وبمعنى آخر في انتقال من  $n$  إلى  $\pi^*$  الزوج الإلكتروني الحر عديم الرباط على الذرة غير المتجانسة في رابطة الأيدروجين في الحالة الأرضية. هذه نتيجة في النقص الكبير في طاقة الحالة الأرضية للمذيب القطبي أكبر والرباط الأيدروجيني. والانخفاض ليس شديدا في الحالة المثارة كما أن الزحزحة الانتقالية للإلكترون  $n$ - إلى المدار  $\pi^*$  تقلل قوى الرباط الأيدروجيني في الحالة المثارة، والنتيجة زحزحة إلى الأزرق كما هو مبين في الشكل (٨). وحالة انتقال الشحنة له عزم ثنائي القطبية كثيرا ما يكون أكبر عن الحالة الأرضية، ولهذا التغير إلى المذيب القطبي ينتج إلى حد بعيد زحزحة كبيرة حمراء. إضافة لذلك إلى الزحزحة الطيفية التركيبية الاهتزازية لطيف الامتصاص والفلورسنس سيتأثر بواسطة التفاعل على محيط المذيب خط الطيف عند حرارة منخفضة في الحالة البخارية عادة ما تكون مفلطحة وفي بعض الأحيان حدود اهتزازها تعتبر مفقودة تماما في المذيبات التي يمكن أن تتفاعل معها خصوصا. بعض تلك المعرضات أيضا تنتج بناء للاهتزازات الحرارية.

الحالة المثارة لعزم ثنائي القطبية:

تأثير المذيب على طيف الامتصاص والانبعاث ربما يعطى معلومات مفيدة مشيرا لمثل الصفات الفيزيائية كتغير عزم الثنائي القطبية، والاستقطابية للجزئ في الحالتين المرتبطتين. نظريات عملت في جزيئات نظرية أونساغر للعزل الكهربى ومبدأ فرانك-كوندون. تبعا لتلك، لزحزحة الطاقة بين حزمة (O-O) في الامتصاص والانبعاث تعتبر متعلقة لثابت العزل الكهربى  $D$  والانكسار الضوئى ( $n$ ) للمذيب. والفرق في عزم ثنائي القطبية لجزيئات المذاب في حالتى الطاقة المتوحدة. وتفاعلات المدى القصير مثل الرباط الأيدروجيني قد يهمل.

$$\Delta E = h\nu_a - h\nu_f = 2 \left\{ \frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2-1} \right\} \frac{(\mu_g - \mu_f)^2}{a^3} \quad (8)$$

$$\bar{\mu}_{nm} \Delta \bar{\nu} \bar{\mu}_g \bar{\mu}_e$$

حيث أن  $\bar{\mu}_g$ ،  $\bar{\mu}_e$  عزم ثنائي القطبي للجزيئات للحالة الأرضية والمثارة على التوالي،  $a$  نصف القطر للتجويف في جزئ المذيب الساكن. الأخير يمكن تحديده بواسطة مجال تفاعل أونساغر مفترضا أن المذيب دائم العزل الكهربى.

الانحراف أو الزحزحة في انتقال O-O ناشئ عن تفاعل المذيب في الحالتين المختلفتين القطبية ويمكن تفسيرها بمساعدة مبدأ فرانك-كوندون شكل (9) لعمليات الامتصاص والانبعاث.

ففي الحالة الأرضية جزئ المذيب له عزم ثنائي القطب ساكن في الفجوة الدائرية لنصف القطر (9) في وسط ساكن ثابت العزل الكهربى D مستقطب الوسط. ومجال التفاعل  $R_0$  ممتد على تلك التفاعلات هو:

$$R_0 = \frac{2\mu_g}{a^2} \left\{ \frac{D-1}{2D+1} \right\} \quad (9)$$

فلو  $S_0$  عدم تشوش مستوى طاقة سطح البخار للجزئ في الحالة الأرضية، ففي المحلول ينخفض بكمية تناسب لمجال التفاعل  $R_0$ .

بالإثارة فالجزئ يرتفع إلى حالة الإثارة لفرانك-كوندون \* (FC) في الحالة المثارة، عزم ثنائي القطب ربما لا يمتلك فقط قيم مختلفة  $\mu_e$ ، لكن اتجاه مختلف أيضا. إذا الانتقال الإلكتروني يعتبر أكثر سرعة عن فترة تراخى العزل الكهربى، الحالة الأرضية للمذيب التوجيهية سوف لا تمتلك فترة لتغير في النغمة أو الموقف مع الوضع الجديد، في الحال تتأثر الاستقطابية الإلكترونية بالإثارة ومجال التفاعل في حالة فرانك - كوندون \* (FC) هي:

$$R_{FC*} = \frac{2\mu_g}{a^3} \left\{ \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right\} \quad (10)$$

حيث n دليل الانكسار  $n^2$  مساوية لتأثير العزل الكهربى العالى التردد عند تردد الامتصاص. وطاقة الامتصاص على ذلك هي:

$$h\nu_a = (h\nu_a)_0 + (R_{FC*} - R_0) (\mu_e - \mu_g) \quad (11)$$

حيث  $(h\nu_a)$  الطاقة في الحالة الغازية.

ولو أن متوسط فترة العمر  $\tau_r$  للحالة المثارة أكثر من فترة التراخى للعزل الكهربى  $\tau_D$  إذا حالة الإثارة العزم ثنائي القطب  $\mu_e$  تستقطب المذيب وبعد ذلك جزيئات المذيب تتكيف للوضع الجديد. مجال التفاعل

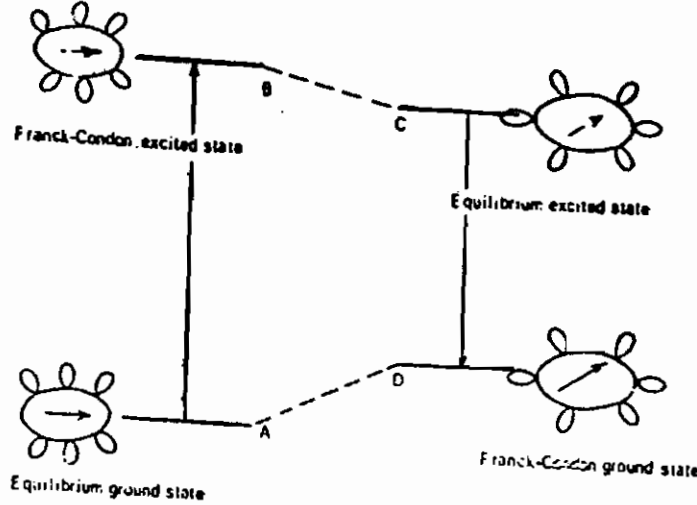
$$R^* = \frac{2\mu_e}{a^3} \left\{ \frac{D-1}{2D+1} \right\} \quad (12)$$

سيتمد أكثر ما ينبغي وحالة النشاط (FC)- فرانك كوندون \* (FC) تعتبر ثابتة بواسطة هذه القيمة لتعطى حالة ثبات الاتزان  $S_1$  ويحدث انتقال الفلورسنس O-O من حالة الطاقة هذه ومجال أونساجر هو.



$$R_{FC} = \frac{2\mu_e}{a^3} \left\{ \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right\} \quad (13)$$

وهذه هي الحالة الأرضية المتوترة الناتجة. طبقاً لمبدأ فرانك-كوندون في ذلك المذيب لا يأخذ زمن ليحدث تغير.



شكل (٩): تأثير الانكسار وثابت العزل الكهربى للمذيب على انتقالات O-O للجزيئ القطبى.

الطاقة الانتقالية للمركب O-O فى الانبعاث يمكن ايجاده كما يلى:

$$h\nu_f = (h\nu_f)_v + (R_{FC} - R^*) (\mu_e - \mu_g) \quad (14)$$

والفرق بين الامتصاص والفلورسنس يتحدد من العلاقتين ١١، ١٤ بفرض أن

$$(h\nu_a)_o \approx (h\nu_f)_o$$

$$\Delta hc \Delta \bar{\nu} = hc (\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_b)$$

$$= (R_{FC}^* - R_o - R_{FC} + R^*) (\mu_e - \mu_g) \quad (15)$$

بالاستبدال القيم لمجال التفاعل من ١٢، ١٣، ١٥، ١٦، التعبير الأخير (١٦) بالنسبة  $\Delta \bar{\nu}$ ،

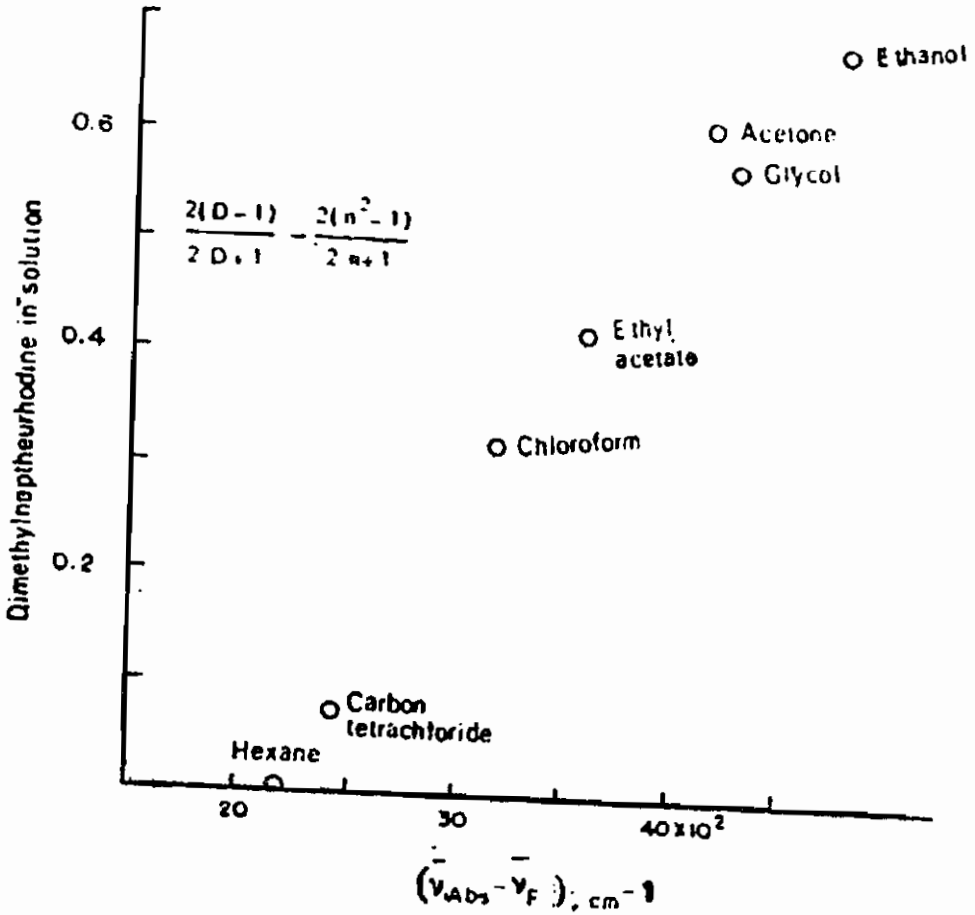
الفرق فى طاقة O-O فى الامتصاص والانبعاث وتحدد بالشكل:

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{2(\mu_e - \mu_o)^2}{hca^3} \left\{ \frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right\} \quad (16)$$

$$= \frac{2(\mu_e - \mu_g)}{hca^3} \Delta f \quad (17)$$

فبالنسبة للمذيب عديم القطبية  $D \approx n^2$  وطاقة التفاعل بصفر.

فعندما الكمية  $\Delta \bar{v}$  ترسم كدالة للمقدار  $\Delta f$  للمذيب والميل يعين بواسطة  $2(\mu_e - \mu_g)/hca^3$  من تلك  $(\mu_e - \mu_g)$ ، الفرق في العزم للحالتين الداخلة في الانتقال، يمكن حسابها كما يلي:



شكل (١٠) يرسم العلاقة  $(\bar{\nu}_b - \bar{\nu}_p)$  مقابل  $\Delta f$

لو افترض معقول حول نصف القطر لفجوة أونساجر (abc) المقدره ولو الحالة المثارة ثنائي القطب أكبر من الحالة الأرضية التي تكون الحالة موجبة الميل عادة وتعين من الشكل ١٠. والميل السالب قد يعين في الحالة الانعكاسية إذا هذه هي الطريقة المستخدمة لإيجاد عزم ثنائي القطبية للحالة المثارة والنتائج يوافق مع حسابات دقيقة.

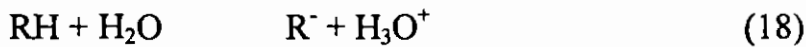
جدول (١):

المركب	A(ln Å)	$\Delta\mu$ ديبى	$\mu_g$ ديبى	$\mu_e$ ديبى
بارا-ثنائى ميثيل امينو-بارا-نيترواستالين	٨	٢٤	٧,٦	٣٢
بارا-ثنائى ميثيل امينو-بارا-سيانواستالين	٨	٢٣	٦,١	٢٩
ثنائى ميثيل امينو نافثوأيورين	٧	١٠	٢	١٢
بارا أمينو-بارا نيتروفيثيل			٦,٠٠	٢٢,٢
بارا أمينو-بارا-نيترو إستالين			٦,٠٠	١٣,٠٠

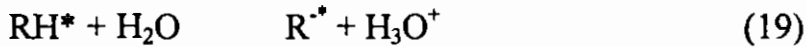
عند لزوجة عالية أو حرارة منخفضة، فترة تراخى العزل الكهربى ربما تكون أكبر من متوسط فترة الزمن الإشعاعية  $\tau_f$  للجزئ. ثوابت الحالة المثارة الحمضية  $pK^*$

الإنتران بين الحمض RH والقاعدة المقارنة  $R^-$  فى الحالة الأرضية يمكن تمثيلها

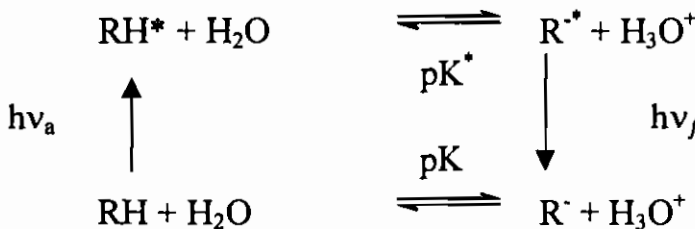
كما يلى:



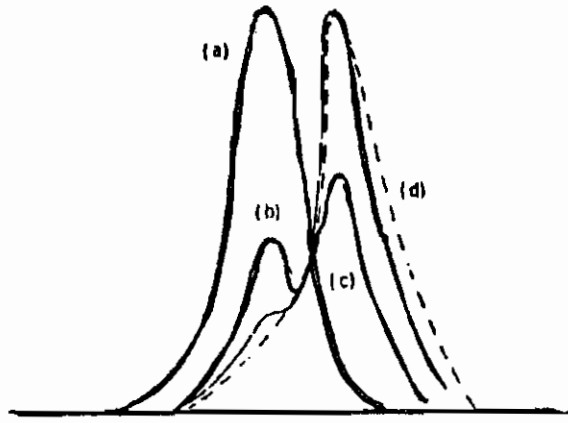
وثابت الاتزان  $pK_a$  يعبر عنه بالقيمة  $(-\log k_a)$  فى الحالة المثارة وتمثل كما يلى:



ويرمز للثابت كما  $-pK^*$  فلو  $pK^* < pK$ ، نقترح أن الاتزان يزج تجاه اليمين على الأثر.



الجزئ الذى لم يتفكك فى الحالة الأرضية عند أس أيروجينى سيتفكك عند الزحزحة إلى حالة طاقة عليا. فلو ان  $R^{*-}$  تعتبر قابلة لانبعاث فلورسنس. لهذا خلال مدى أس أيروجين معين انبعاث فلورسنس بناء لكل من  $RH^*$ ،  $R^{*-}$  تلاحظ فى الشكل (١١). قيمة الأس الأيدروجين عند كثافتين تقريبا متساويان ليعطى قيمة متقاربة للمقدار  $pK^*$ . بعد ذلك طول موجة الامتصاص للحمض وأيونه أيضا مختلف، الحالة الأرضية  $pK$  يمكن حسابها من دراسات الامتصاص. ومميزات الامتصاص والانبعاث للحمض RH وأيون  $R^-$  أيضا مختلفة لتخدم هذه الطريقة لتقييم  $pK^*$  و  $pK$ .



شكل (١١): طيف الفلورسنس بينا - نافتول كدالة للأس الأيدروجين.

أ- ١٣، ب = ٩، ج = ٧، د = صفر

والطريقة العامة المقترحة بواسطة فورستر وهي حساب ديناميكية حرارية

موضوعة على دورة سميث شكل (١٢) فلو أن  $\Delta H$ ،  $\Delta H^*$  انتالبي البروتون المتفكك في الحالة الأرضية والحالة المثارة على الترتيب. إذا

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (20)$$

$$\Delta H' = \Delta G' + T\Delta S^* \quad (21)$$

$$\Delta S^* = \Delta S \text{ بفرض}$$

إذا

$$\begin{aligned} \Delta H - \Delta H^* &= \Delta G - \Delta G^* \\ &= -RT (\ln K - \ln K^*) \end{aligned} \quad (22)$$

حيث أن  $K$ ،  $K^*$  ثوابت الاتزان للتحويل البروتوني في الحالة الأرضية والحالة المثارة على الترتيب وبعملية إعادة توزيع نحصل على:

$$\Delta pK^* = pK - pK^* = \frac{\Delta H - \Delta H^*}{2.303 RT} \quad (23)$$

$pK^*$  أكثر من أو أقل من  $pK$  بناء على حالتى الانتالبي للحالة الأرضية والحالة المثارة ومن الشكل (١٢) نجد أن

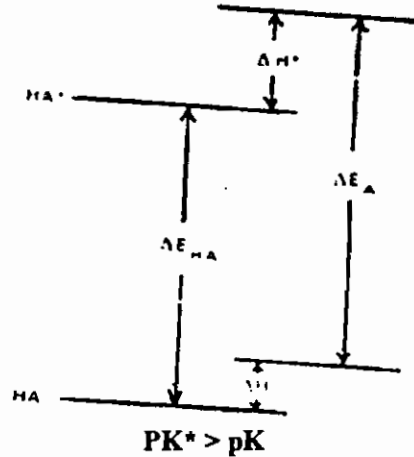
$$E_1 + \Delta H^* = E_2 + \Delta H \quad (24)$$

$$E_1 - E_2 = \Delta H - \Delta H^* \quad (25)$$

حيث أن  $E_1$ ،  $E_2$  هما طاقتى الامتصاص للحمض وأيونه  $R^-$  على الترتيب إذا

$$pK - pK^* = \frac{E_1 - E_2}{2.303 RT} = \frac{hc \Delta \bar{\nu}}{2.303 RT} \quad (26)$$

حيث أن  $\Delta \bar{v}$  الفرق في ترددات الانتقال الإلكترونية سم<sup>-1</sup> للحمض والمقارن له (القاعدة) الافتراض  $\Delta S \approx \Delta S^*$  قد يدرس لمساعدة حقيقية بسبب  $pK^*$  المحسوبة من معطيات الانبعاث ومعطيات الامتصاص خلال تجارب محددة. بالمقارنة للكحولات، أحماض الكربوكسيل العضوية تكتسب نقص في الحامضية في حالة الإثارة المنفردة المتعلقة للحالة الأرضية ومثال حمض البنزويك يمكن أن يأخذ البروتون فقط عند أس أيروجيني.



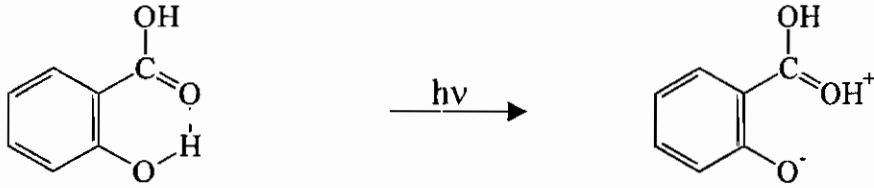
شكل (١٢): دورة فورستر للحدود  $pK^*$ ،  $pK$ ، HA - الحمض. A - القاعدة.



(٧،٣) الموضحة كدالة حمضية هاممت  $H_0$  (Hammett's) هاممت لكن في الحالة المثارة تحلل البروتون سيتم عند أس أيروجيني صفر مقترحا أن حمض البنزويك يكون أكثر قاعدية أو أقل حمضية في الحالة المثارة. على العموم، الفينولات والثيولات والأحماض الأمينية أكثر حمضية عند الإثارة، بينما الأحماض الكربوكسيلية، الالدهيدات، الكيتونات تصبح أكثر قاعدية.

وانتقال بروتون بين الجزئ يمكن ملاحظته في الجزيئات مثل حمض الساليساليك هذا المركب يكتسب زحزحة استوكس كبيرة، (Stokes). لكن بمقارنة الأثير الزحزحة صغيرة. زحزحة كبيرة غير عادية في حمض الساليساليك مقبولة لو فرضنا أنه عند الإثارة، مجموعة الكربوكسيل تصبح أكثر حمضية، وكذلك بناء على حدوث انتقال بروتون داخلي عندما الكربوكسيل ومجموعة الهيدروكسيل يرتبطا برابطة هيدروجينية

داخلية. لكن في الأثير مثل هذه الرابطة قد لا تحدث هذه الظاهرة قد لا تظهر في مواضع أخرى لحمض الساليساليك في الأورثو والبارا.



الحالة الثلاثية الحامضية  $pK_a^T$ ، يمكن إيجادها بواسطة بورتر من دراسات الفوسفورسنس باستخدام تقنية التحليل الضوئي الوميضي. ثابت الحالة المنفردة والثلاثية الحامضية لبعض الجزيئات العضوية أعطيت بالجدول (٢).

جدول (٢):

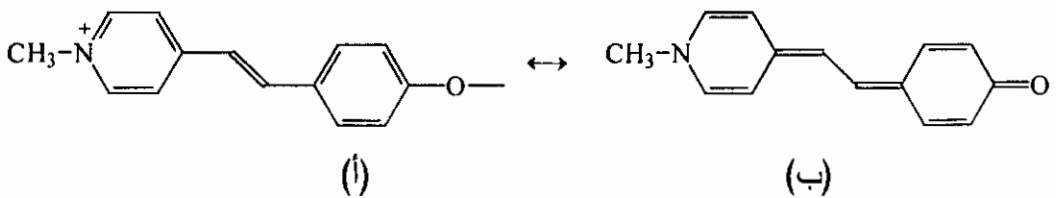
$pK_a^T$ فوسفورسنس	$pK_a^T$ تحليل طيفي	$pK_a^T$	$pK_a$	المركب
٨,٥	---	٤	١٠	الفينول
٧,٧	٨,١	٣,١	٩,٥	٢- نافتول
٤,٢	٤,٠٠	١٢-١٠	٤,٢	٢- حمض النافثويك
٤,٦	٣,٨	١٢-١٠	٣,٧	١- حمض النافثويك
---	٥,٦	١٠-٦	٥,٥	أيون الأكرينونيوم
٥,٨	٦,٠٠	---	٥,١	أيون الكينولينيوم
٣,١	٣,٣	٢	٤,١	٢- أيون نافثايل أمونيوم

والقيم  $pK^*$  للقبول في الحالات المنفردة والثلاثية دليل نو قيمة لتأثير الاستبدال في الحالة المثارة خصوصا للهيدروكربونات العضوية.

مثال:

بالنسبة لصبغة ميروسيانين ٤' هيدروكسي-١-ميثايل استيلبازوليوم بيتان،

التركيب الرنين الممكن هو.



أعداد الموجة للامتصاص وأقصى انبعاث عند حمضية مختلفة هي:

أس أيديروجين (v <sub>b</sub> ) <sub>a,a</sub>	(H <sup>+</sup> ) في الحمض (v <sub>a</sub> )	
١٠ <sup>-٢</sup> سم <sup>-١</sup>	١٠ <sup>-٢</sup> سم <sup>-١</sup>	
٢٢,٦	٢٦,٩	أقصى امتصاص
١٧,٢	١٩,٤	أقصى كلورسنس
١٩,٢	٢٣,١	المتوسط من دورة فورستر

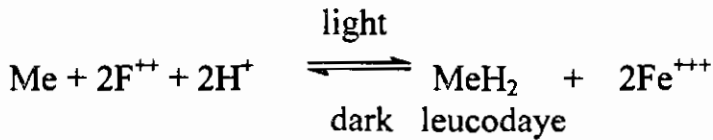
$$\Delta pK_a^* = pK_a - pK_a^* = \frac{hc(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_b)}{2.303 RT}$$

عند درجة حرارة ٢٥°م المحسوبة من معطيات الامتصاص والانبعاث

$\Delta pK_a^* = 9.03$	من معطيات الامتصاص
$\Delta pK_a^* = 4.62$	من معطيات الفلورسنس
$\Delta pK_a^* = 6.72$	متوسط القيمة

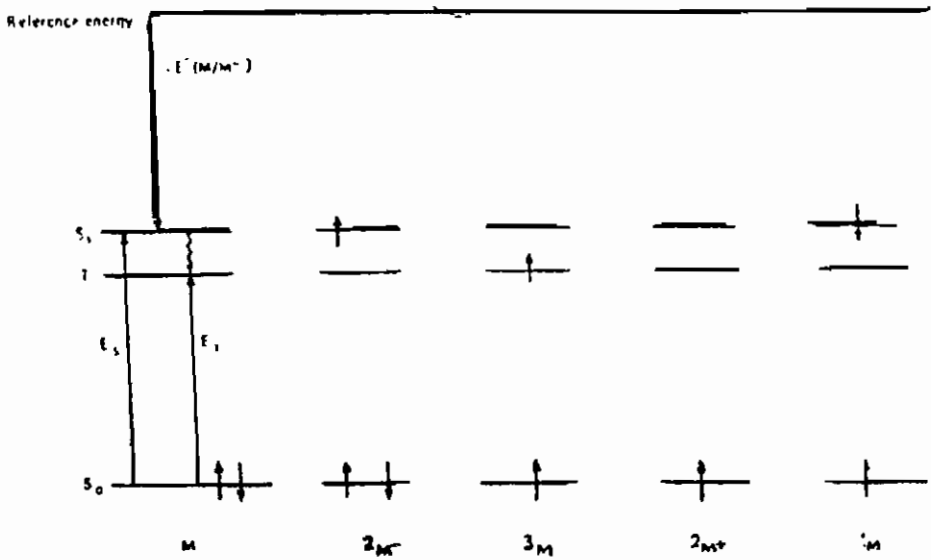
هذا الفرق في قيمة  $\Delta pK_a^*$  كما عينت من معطيات الامتصاص والانبعاث المنشأة من الفروق في طاقات الماء للحالات الأرضية والمثارة. فلو أن الحالة الأرضية  $pK_a = 8.57$  إذا بأخذ قيمة المتوسط فالحالة المثارة هي  $pK_a^* = 1.85$ .  
جهد الأكسدة والاختزال للحالة المثارة:

الأمثلة للفروق الملفتة في جهد الأكسدة واختزال بين الحالة الأرضية والحالة الثلاثية الأولية يمكن ملاحظتها في قوى الأكسدة لأزرق الميثيلين والثيونين. ففي الحالة الأرضية، الصبغات لا تستطيع الأكسدة للحديدوز إلى الحديدك، لكن عندما تثار في وجود الحديدوز فإن لون الصبغة سيزول. واللون يعود مرة أخرى عند إزالة منبع الإثارة. الحالة الثلاثية في المدى الطويل جهد الأكسدة للصبغة يزداد وأيون الحديدوز يؤكسد إلى حالة الحديدك، الصبغة نفسها يلاحظ اختزالها إلى اللون الأبيض.



نظام مشابه، يشتمل محاليل غير عضوية مثل  $I_2/I^- + Fe^{2+}/Fe^{3+}$  في مثل هذه الحالة ينتقل إلكترون، المستقبل يمتلك ميل إلكترون قليل في الحالة الأرضية أكثر من المانح، إذا تفاعلات الأكسدة والاختزال على الإثارة يذهب مقابل التدرج لجهد السلسلة الكهروكيميائية  $\Delta G > 0$ . تفاعلات الأكسدة والاختزال للكيمياء الضوئية تعتبر الأساس لميكانيكية التخليق الضوئي في النبات، حيث بواسطة الإلكترونات تذهب إلى مستوى أعلى بواسطة الامتصاص لضوء الشمس وذلك بواسطة جزيئات الأخضر الكلوروفيل للأوراق المصنعة لتحضير نواتج النبات المترابك من الجزيئات البسيطة مثل ثاني أكسيد الكربون والماء.

التركيب الفراغي الإلكتروني للصبغة في الحالات المثارة المنفردة والثلاثية وفي الأشكال المؤكسدة والمختزلة كما في الشكل ١٣. القيمة المحسوبة لجهد الأكسدة لبعض الصبغات كما في الجدول (٣) الجهود (E) بالفولت المقابلة للأس الأيدروجيني ٧ المرجع لقطب الأيدروجيني القياسي له قيمة -٤٢،٠٠، عبارة عن  $E^*(S/S)$



شكل (١٣): التركيب الفراغي الإلكتروني للصبغة في الحالة الأرضية، المثارة المنفردة، الثلاثية في الشكل المختزل والمؤكسد  $M$  أرضي منفردة  $(^2M)$  شكل مختزل  $(^3M)$  حالة ثلاثية، شكل مؤكسد  $(2M^+)$ ،  $(^1M)$  حالة منفردة مثارة.

جهود  $1/2$  الموجة للبولاروجرافيا  $E_S$ ،  $E_T$  على التوالي حالة الثلاثية والمنفردة للطاقتان معبرا عنها بالكيلو سعر حرارى.

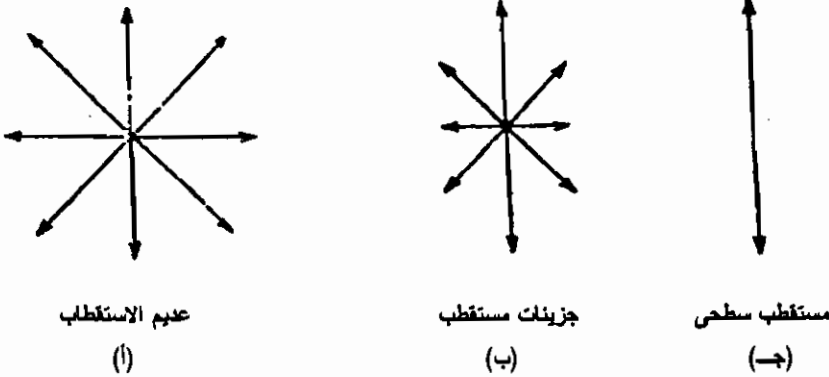


جدول (٣):

$E_{(S+T)}$ فولت	$E_{(S+/-)}$ فولت	$E_{(T/S)}$ فولت	$E_{(S/S)}$ فولت	$E_S$ ك سعر حرارى	$E_T$ ك سعر حرارى	الصيغة
٠,٠٦٤	٠,٢٢٩	٠,٣٨	٠,١٤٥	٥٩,٠٠	٥١,٢	اكريفلايين
٠,٠٨٨	٠,٣٠	٠,٣٥	٠,١٦٠	٥٦,٠٠	٤٩,٣	اكريدين برتقالى
٠,٠٨٨	٠,٤٠	٠,٣٢	٠,٦٧	٥٥,٠	٤٧,٢	فلورسنس
٠,٠٦	٠,٣٩	٠,٣٢	٠,١٤٥	٥٢,٦	٤٥,٥	ايوسين واى
٠,١٢٦	٠,٥٢	٠,٤٢	٠,٠١٩	٤٨,٠٠	٣٩,٠٠	ثيونين

## الانبعاث للمضى المستقطب :

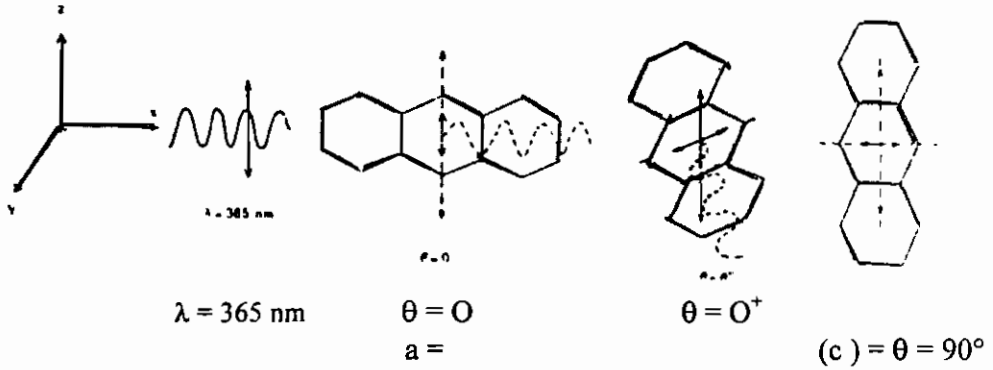
ضوء الإشعاع قد يقال أنه غير مستقطب لو الاتجاه الكهربى يوجه فى كل الاتجاهات فى الفراغ شكل (١٤ أ) عموديا على الاتجاه التولد جزئيا للضوء المستقطب، معظم الموجات تهتز مع متجه الكهرباء على سطح واحد سطح شكل ١٤ ب. وأخيرا ضوء مستقطب كاملا، كل الاهتزازات غير موجهة مع الاحتفاظ لإيجاد إحداث النظام شكل ١٤ جـ.



شكل (١٤): متجه الكهرباء يعين كاملا عديم الاستقطاب (أ) جزئيا مستقطب (ب) وكاملا مستقطب الإشعاع.

لسندع نظام الإحداثى مثل تلك كما فى الشكل ١٥ المتجه الكهربى لإشعاع سطح الاستقطاب يتذبذب على طول  $OZ$  فى السطح  $OX, ZX$ ، يكون الاتجاه للتولد لسطح مستقطب الموجة وعندما محلول لجزئيات متباينة الخواص يكون معرض لسطح هذا الإشعاع، المستقطب، متجه الكهرباء سوف يعين جزئيات المذاب فى المتجهات العشوائية وهذه الجزئيات فقط تمتص باحتمالية عظمى، حيث يمتلك عزم انتقال موجة مواز للمحور

(oz) اختيار ضوئي، هذه الجزيئات التي توجه بزواوية  $\theta$  لهذه الاتجاه لها احتمالية امتصاص تختزل بواسطة وكثافة الامتصاص بالمقدار جتا<sup>2</sup>  $\theta$  أخيرا. الجزيئات التي توجه عموديا على اتجاه الكهرباء سوف لا تمتص كلية. هذه الإفادة تكون مباشرة نتيجة لطبيعة التوجيه لامتصاص الضوء ويمكن تفسير لجزئ الانتراسين شكل (١٥).



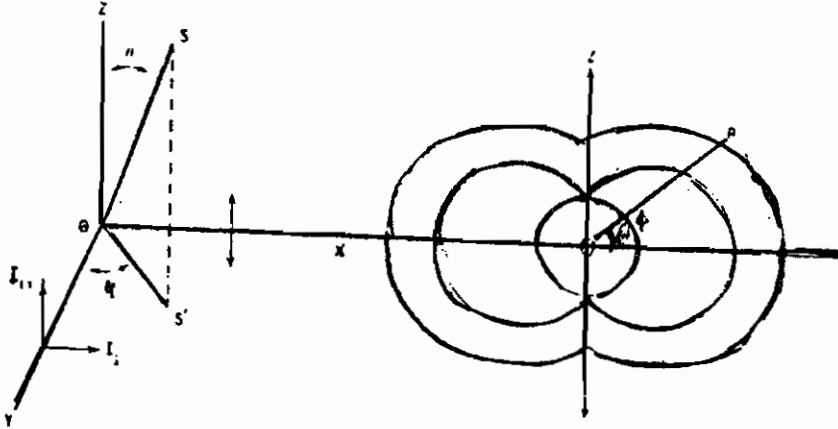
شكل (١٥): احتمالية الامتصاص والانبعاث بواسطة جزيئات الانتراسين المختلف التوجيهات، المتجه المنقط يبين اتجاه الإشعاع المنبعث.

ينشئ الإشعاع بالقيمة ٣٦٥ نانوميتر انتقال ثنائي القطب على طول المحور القصير لجزئ الانتراسين. فالجزئ (a) سوف يمتص باحتمالية عظمى A وشدة امتصاص هي  $A^2$  والجزئ (b) سوف تكون له احتمالية قليلة للامتصاص  $A \cos \theta$  ويقابلها شدة  $A^2 \cos^2 \theta$  والجزئ (٢) لا يمتص بالمرّة لأن  $\theta$  زاوية قائمة  $90^\circ$ . تحت هذه الظروف هذه الجزيئات المثارة أخيرا تعود إلى الحالة الأرضية بواسطة عملية الانبعاث مرة أخرى للإشعاع الممتص. متجه الكهرباء للأشعة المنبعثة سوف تكون موازية لعزم الانتقال لمذبذب الإشعاع ولو الجزيئات المثارة لاتدور خلال فترة الزمن لها، علاقة الزاوية بين مذبذب الامتصاص ومذبذب الانبعاث سوف تظل ثابتة ولهذا، فمتجه الكهرباء للجزئ (a) في حالة الانبعاث سيكون موازيا لمتجه الكهرباء للأشعة الساقطة، وللجزئ (b) سوف تثبت الزاوية والجزئ (c) سوف لا يبعث إشعاع حيث أنه في الأصل لا يمتص شكل (١٦). الانبعاث سيأخذ شكل موحد حول كل الجزئ كمركز اطلاق أو تشويش فلو أن كل الجزيئات تأخذ شكل (أ) فيكون انبعاث الإشعاع كاملا مستقطب لكن الجزيئات المتألفة تدخل بعض التأثيرات الاستقطابية والمدى لهذا التأثير يمكن تقييمه، وذلك بواسطة تحلل انبعاث الاتجاه الكهربى إلى موازيات وعموديات  $(I_{\parallel})$ ،  $(I_{\perp})$  على التوالي شكل (١٦).

فلو أن الانبعاث الملاحظ على طول الاتجاه OY المكون العمودى  $I_{\perp}$  (عمودى) اتجاه الكهرباء الساقط) سوف يدخل فى الإشعاع المنبعث مؤديا اختزال فى درجة الاستقطابية، وكلما تكون الزاوية  $\theta$  كبيرة، فالمكون العمودى كبير فى الإشعاع المنبعث مؤديا لعدم استقطابية ودرجة الاستقطابية تعين على أنها نسبة ما بين  $I_{11}/I_{\perp}$  وهذه الدرجة الاستقطابية والمتباينة فى الخواص ( $r$ ) تعين كما يلي:

$$P = \frac{I_{11} - I_{\perp}}{I_{11} + I_{\perp}}, r = \frac{I_{11} - I_{\perp}}{I_{11} - 2I_{\perp}}, P = \frac{3r}{2+r} \text{ and } r = \frac{2P}{3-P} \quad (27)$$

حيث أن  $I_{\perp}, I_{11}$  هما كثافتنا مكونات الإشعاع، الموازى والعمودى لإتجاه الكهربي الساقط المباشر على التوالى.



شكل (١٦): منحنى القطبى  $(r, \theta, \phi)$  لكثافة الاشعاع الفلورسنس من الاتجاه للجزيئات المتألفة العشوائية المثارة بواسطة الإشعاع المستقطب. اتجاه الاستقطاب oz اتجاه التوالد ox.

التأثير لكل الجزيئات سوف تنتج فى منحنى القطبى المعطاه فى الشكل ١٦ حيث  $\theta, \phi$  يمكن تعيينها كما يلي:

$$I_{11} = \cos^2 \theta \quad (28)$$

$$I_{\perp} = \sin^2 \theta \cos^2 \phi \quad (29)$$

فى الشكل العينة تحت الدراسة الموضوعه عند O. المنحنى الداخلى المقابل لشدة التوزيع للمكون العمودى ( $I_{\perp}$ ) المنحنى الثانى هو بالنسبة للمكون الموازى ( $I_{11}$ ) والمنحنى الخارجى يعطى الكثافة الكلية عند أى اتجاه معين للملاحظة إذا فى اتجاه  $\theta$  لاتجاه الإثارة OR الكثافة الكلية هى الحاصل للمقادير  $OP + OQ = I_{\perp} + I_{11}$  والمكونين يمكن تحليلها بواسطة وسيلة مناسبة مثل منشور نيكول وجلان- ثومبسون- منشور، فلكل القيم الممكنة للزاويا  $\theta, \phi$ ، أقصى درجة استقطابية  $P_0$ ، فى عدم أى عوامل أخرى لإزالة القطبية

لوسط نو لزوجة نهائية، عندما يلاحظ عند زاوية قائمة لإتجاه الإثارة، إجراء عملي قد يكون (1/2) للضوء العمودي المستقطب (الرأسي).

$$P_0 = \frac{I_{11} - I_{\perp}}{I_{11} + I_{\perp}} = 1/2 \quad (30)$$

فلو الضوء المثار غير مستقطب ( $P_0 = 1/2$ ).

فلو أن الجزيئات تثار إلى حالة طاقة عالية لكن الانبعاث يكون من حالة طاقة أدنى مثال  $S_1 \leftarrow S_0$  امتصاص  $S_1 \rightarrow S_0$  (انبعاث) أو  $S_1 \leftarrow S_0$  امتصاص  $T_1 \rightarrow S_0$  انبعاث، نذبسة الامتصاص والانبعاث ربما يكون مختلف الانتقال وقيمة السالبة لدرجة الاستقطابية يمكن ملاحظتها والقيمة  $P_0$  تعين بواسطة.

$$P_0 = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{\cos^2 \beta + 3} \quad (31)$$

بالنسبة للضوء المستقطب الرأسي حيث  $\beta$  هي الزاوية بين عزم الانتقال للامتصاص والانبعاث وبالنسبة لضوء مثار عديم الاستقطاب.

$$P_0 = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{7 - \cos^2 \beta} \quad (32)$$

ومع ضوء مثار مستقطب رأسي  $P_0 = 1/2$  عندما  $\beta = 0$  لكن عندما  $\beta = \pi/2$ ،  $P_0$  تصبح سالبة وتساوي  $-1/3$ . والقيم  $1/3$  و  $-1/7$  للإشعاع عديم الاستقطاب إذا هذه السالبة تظهر عندما تكون  $\theta$  صغيرة.

**دوران عديم الاستقطاب للفلورسنس:**

في كل المناقشات السابقة، لقد فرض أن الجزيئات مثبتة الموضع، على الرغم من التوزيع العشوائي، الوسط لإنهائي للزوجة، فلو استخدمنا وسط قليل للزوجة. هذه الظروف لا تكون طويلة الاحتفاظ. مكون الانتقال للتقليب الحراري لا يمتلك تأثير على درجة الاستقطاب للأشعة الانبعاثية. لكن مكون الدوران سوف يغير الإتجاه النسبي لعزم الانتقال خلال الانبعاث من تلك لحظة الامتصاص. ومن هنا استقطابية الفلورسنس والواضح مدى الدوران خلال فترة الزمن للجزيئ المثار فقط سيكون المؤثر.

دوران المتردد في وسط قليل للزوجة تقريبا  $10^{11}$  ثانية بينما فترة الزمن للجزيئ المثار  $10^{-10}$  إذا لمثل الوسط كل جزيئ مثار بالمتوسط يمكن يدور 1000 مرة قبل عملية الانبعاث الفلورسيني. لكن لو أن الدوران يعاق بواسطة وضع الجزيئ في وسط لزج مثل الجليسرين أو محاليل سكر. فإن عملية الانبعاثي للإشعاع ربما لا يكون كاملا الاستقطابية لو أن فترة المدار تعتبر أكبر من فترة الزمن  $\tau$  للجزيئ.

طبقا للنظرية المطورة بواسطة اسموليشوسكى وبواسطة اينشتاين لو الجسم كريا بنصف قطر (r) يدور فى سائل لزج  $\eta$  فى زمن قصير  $\Delta t$  بزواوية  $\Delta\alpha$  إذا متوسط القيمة للدوران الزاوى  $\Delta\alpha^2$  يمكن أن تعين بواسطة معادلة براونيان (Brownian) للحركة الدورانية.

$$\Delta\alpha^2 = \frac{KT}{4\pi r^2 \eta} \Delta t = \frac{RT}{3\eta V} \Delta t = \frac{\Delta t}{P} \quad (33)$$

حيث أن  $V = 4/3\pi r^3 N$  الحجم المولارى P مساوية  $3\eta V/RT$  متوسط فترة الدوران أو فترة زمن الدوران المتراخى، بواسطة استبدال كاف فترة زمن قصير  $\tau$  للمقدار  $\Delta t$  فى هذه المعادلة، درجة الاستقطاب الملاحظة P، التى تنتج من دوران لكل المذبذبات المستقلة حول محور احصائى الموجه، المعين بواسطة برين Berrin بالنسبة للضوء المنثار الرأسى المستقطب كما:

$$\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{3}\right) = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{3\tau}{\rho}\right) \quad (34)$$

وبإعادة التوزيع والاستبدال نحصل على:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{RT}{3\eta V} \tau \quad (35)$$

معطية علاقة خط مستقيم بين  $1/P$  وسيولة وسط المذيب. إذا لو استقطابية المحلول قد تحسب كدالة للحرارة تحت الظروف حيث فترة الزمن لا تختلف مع الحرارة، الرسم للمقدار  $1/P$  مقابل  $T/\tau$  يجب أن يعطى خط مستقيم ومن الجزء المقطوع  $1/P_0$  والميل  $RT(1/P_0 - 1/3)V$  فترة الزمن يمكن حسابها لو الحجم المولارى V معلوم والحجم المولارى يمكن حسابه لو أن معلومة من أى مصدر آخر. مثل هذا الرسم يعرف برسم برين ويمكن ايجاده عند حرارة ثابتة باستخدام المذيبات مثل الماء والجليكول ليعطى سلسلة محاليل مختلفة للزوجة. دوال أخرى تميز حالة الاستقطاب للإشعاع المتألق وهى درجة الخواص المتباينة R وتعين:

$$R = \frac{I_{11} - I_{\perp}}{I_{11} + 2I_{\perp}} \quad (36)$$

ففى جزء الزاوية  $\beta$  بين مذنب الامتصاص والانبعاث:

$$R = 1/3 (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (37)$$

## تركيز إزالة الاستقطابية:

علاوة على ذلك معامل إزالة الاستقطابية ستدخل في المحاليل المركزة للزوجة

η. العلاقة التجريبية الموجودة بواسطة سفيشنكوف وفيوفيلوف تكون:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + A\tau c \quad (38)$$

حيث A ثابت ، C التركيز للمحلول.

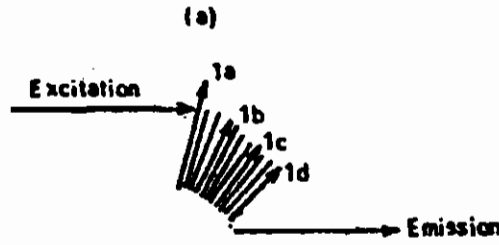
إزالة الاستقطابية المركزية قد تلاحظ عند تركيز أقل من  $10^{-3}$  مولار حيث الجزيئات تكون منعزلة بواسطة مسافة  $\gamma$  نانو ميتر أو أكثر، السبب لذلك التأثير المزيل للاستقطابية يعتبر التفاعل الثنائي القطبي - الثنائي القطبي بين الجزيئات المجاورة الذى به الطاقة الإلكترونية المثارة تنتقل من الجزيء المثار مبدئيا إلى المجاور له عند مسافات كبيرة كافية. فلو الجزيء المستقبل له اتجاهات مختلفة عن الجزيء المانح، فيكون الإشعاع المنبعث سوف يكون مزال الاستقطابية مثل انتقال الطاقة الطويلة المدى بواسطة تقنية ثنائي القطبية يمكن أن يؤدي لطاقة يحول من جزيء إلى جزيء حتى أنه يشع فى النهاية شكل (١٨) بهذه الطريقة يفقد كاملا خاصيته الاستقطابية الابتدائية. تركيز إزالة الاستقطابية والإزالة الاستقطابية الذاتية يكون مستقل للزوجة للوسط. السائل ومحلول الصلب يأخذ المشابهة على أى حال هذا التأثير يختزل فترة الزمن  $\tau$  للحالة المثارة المختزلة. التعبيرات لدرجة الاختزال للاستقطاب تؤدي لإزالة استقطابية ذاتية وتعين بواسطة:

$$\left( \frac{1}{P} - \frac{1}{3} \right) = \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \left[ 1 + \frac{4\pi NR_0^6 \times 10^{-3}}{15(2a)^2} C \right] \quad (39)$$

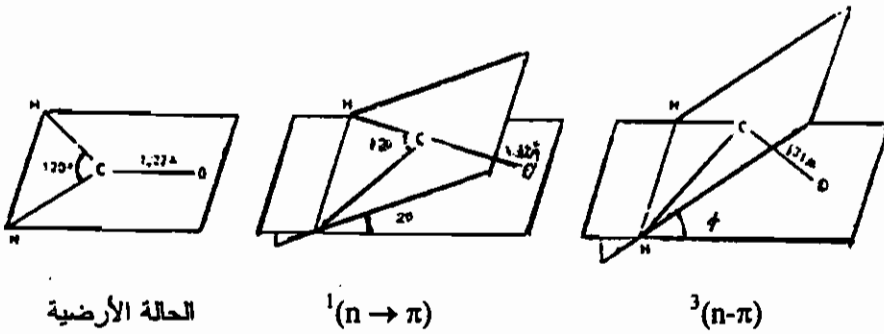
حيث (2a) عبارة عن قطر الجزيء، C- التركيز بالمول لتر،  $R_0$  عبارة عن المسافة الحرجة بين ثنائي القطب الموازي من حيث الاحتمالية للانبعاث وتساوى الاحتمالية للطاقة الانتقالية مثل هذه الدراسة للاستقطابية يمكن استخدامها لحساب  $R_0$ .

التركيب الهندسى لبعض الجزيئات المثارة إلكترونيا:

متلما نتصور بسهولة من شكل (١٨) جزيء الفورمالدهيد له تركيبه هندسية سطحية فى الحالة الأرضية وبواسطة الإثارة إلى  $(n, \pi)$  الإلكترون الموضوع على ذرة O (الأكسوجين) تنتقل إلى الرابطة المقابلة  $\pi$ -MO التى لها عقدة بين الكربون والأكسوجين هذه تحطم التماسك للجزيء والآن يمكن أن تلتوى على طول الرباط C-O.



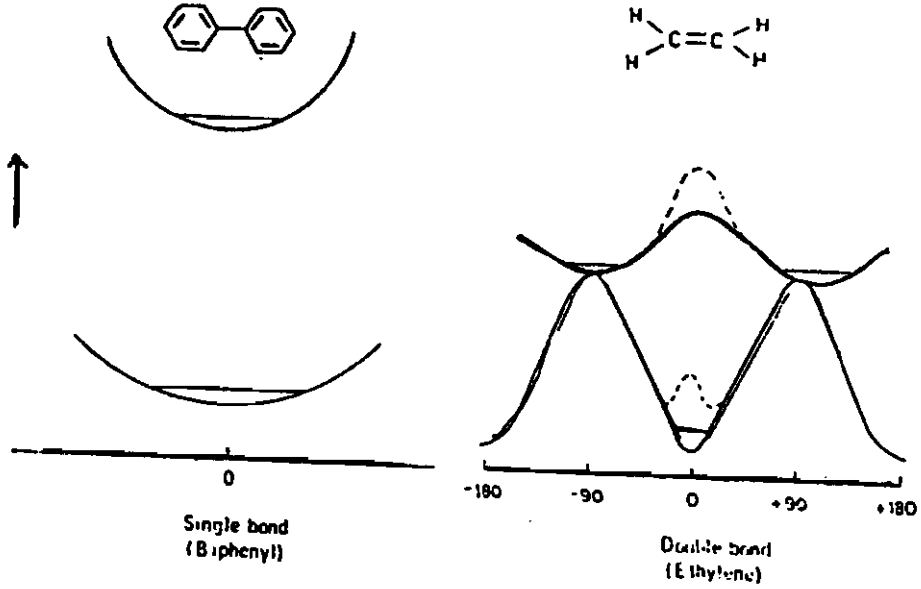
(a)  
شكل (17): أ- تركيز إزالة الاستقطابية  
ب- دوران إزالة الاستقطابية



شكل (18): الحالة الأرضية المثارة الهندسية لجزئ الفورمالدهيد.

وضع مماثل ممكن لأنظمة مقارنة مثل الإيثيلين أو البيوتاديين دوران حر في الحالة المثارة حيث يؤدي إلى ما وراء على الجانب الآخر (Cis-trans) الأيسوميري، الظاهرة التي تكون مستخدمة بواسطة طبيعية لأجل العمليات الانعكاسية مثل الطيف أو الخيال، بحيث تغير في الشكل الهندسي كنتاج طبيعي لشبكة العين على امتصاص الضوء، تستطيع اقامها لتفاعلات سلسلة. فعلى امتصاص الإشعاع تلك تخضع الأيسوميرية للجزئ إلى كل أشكال ما وراء الشكل (trans) ويكون منفصل من البروتين. جزيئات مثل ثنائي أكسيد الكربون، ثنائي كبريتيد الكربون، حمض السيانيد، الاسيتيلين، تعتبر خطية في الحالة الأرضية وتكون ملتوية في الحالات المثارة الأدنى. على ناحية أخرى الشقوق مثل الأمين مجموعة HCO، وأيضا NO<sub>2</sub> جزئ أيضا ملتوية

في الحالة الأرضية لهم ولكن تعتبر خطية في الحالة المثارة الأدنى، مثل تلك الاختلافات لنظام الرابطة الأحادية أو المزدوجة يمكن إيجادها في الشكل (١٩).



شكل (١٩): اختلاف لدالة طاقة الوضع للحالات الأرضية والمثارة لمركب ثنائي فينيل (رابطة حادية)، الايثيلين (رابطة ثنائية).

### قاعدة التحويل لغزل فينير (Wigner's spin)

في أي عملية إلكترونية مسموحة لطاقة لننتقل كل العزم الزاوي المغزلي للنظام يجب أن لا يتغير هذا النص يعرف بنص فينير. قاعدة التحويل لغزل فينير هذه القاعدة تطبق حينما يحدث الانتقال. بين ذرات مثارة أو جزيئات أخرى في الحالة الأرضية أو في الحالة المثارة ففي الانتقال الإلكتروني بين حالات الطاقة للجزيئات المتماثلة أيضا الغزل من الضروري يتحول. لكن الظاهرة تكون مقيدة بواسطة قواعد بالنسبة لانتقالات ثنائية القطبية - ثنائية القطبية. وهذه القاعدة يجب أن ترتبط بالغزل مابين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة فمثلا الغزل للمركب A والغزل للمركب B يمكن تحديدها بواسطة قاعدة عامل الإضافة مثل  $(S_A - S_B)$  و  $(S_A + S_B - 1)$  و  $(S_A + S_B)$ .

ففي هذا التفاعل يحدث تقارب للمواد المتفاعلة أساسا. قاعدة فينير تنص على أن مجموع الغزل للنوع  $(\alpha)$  والنوع  $(\beta)$  بالسهم  $(\downarrow \uparrow)$ ،  $(\downarrow)$  على التوالي في بدء الارتباط ثم الحالة النهائية للنظام تظل كما هي. وفي الأمثلة المقاومة يمكن ارتباطها.



ارتباط الحالة النهائية	ارتباط الحالة الابتدائية
أحادي - أحادي $(\uparrow\downarrow) + (\uparrow\downarrow)$	أحادي - أحادي $(\uparrow\downarrow) + (\uparrow\downarrow)^*$
مزوج - مزوج $(\downarrow) + (\uparrow\downarrow\uparrow)$	
فردى - مزوج $(\downarrow\uparrow) + \uparrow + \uparrow$	
فردى + مزوج $(\uparrow\uparrow)^* + (\uparrow\downarrow)$	ثلاثى أحادي $(\downarrow\uparrow) + (\uparrow\uparrow)^*$
	B A B A
ثلاثى + مزوج $(\uparrow) + (\uparrow\uparrow\downarrow)$	
ثلاثى + مزوج + مزوج $(\uparrow\uparrow) + (\downarrow) + \uparrow$	
مزوج	
مزوج + مزوج $(\downarrow\uparrow) + \uparrow + \uparrow$	
فردى	
ثلاثى $+(\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow)^*$	
ثلاثى + مزوج + مزوج $\uparrow + \uparrow + \uparrow\uparrow$	ثلاثى - ثلاثى $(\uparrow\uparrow) + (\uparrow\uparrow)^*$
مزوج	
رباعى + مزوج $\uparrow + \uparrow\uparrow\uparrow$	
خماسية $(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)^*$	
مزوج + مزوج $\uparrow\uparrow\uparrow + \downarrow(\uparrow\uparrow)^*$	$(\uparrow\uparrow) \times (\uparrow\uparrow)^*$
فردى + فردى $\uparrow\downarrow + \uparrow\downarrow$	

هذه القواعد تشير أيضا إلى طبيعة النواتج الضوئية المتوقعة فى التفاعلات التحضيرية المعدنية. من هذا الحصر المفترض بواسطة تحويل الغزل. نتوقع نواتج مختلفة لتحضير أحادى، تحضير - ثلاثى - تفاعلية.

## الباب الخامس

### العمليات الفوتوفيزيائية فى الجزيئات المثارة إلكترونيا

أنواع الطرق للكيمياء الفيزيائية الضوئية:

الجزئ المثار عند حالة طاقة عليا، يجب أن يعود إلى الحالة الأرضية عند إطفاء المؤثر عليه، لغاية تورطه فى تفاعلات ضوئية كيميائية ويفقد هويته. ففى الغازات الأحادية الذرية عند ضغط منخفض وحرارة، سيحدث انتقال انعكاسى مع انبعاث أشعة ويشبه فى هذه الحالة حالته الأولى. ولكن فى الأنظمة المكثفة مثل المحاليل، الصلبة عديدة الذرية وأيضا فى الغازات ولكن عند ضغط معتدل، فإنه يوجد أكثر من طريق ممكن لإثارة الجزئ لتشتيت الطاقة أو إثاراتها. هذه الطرق المختلفة أو المتنوعة تتدرج تحت العمليات الكيميائية الضوئية فى الجزيئات المثارة إلكترونيا. بعض من هذه التحويلات واضحة الصفات للجزئ وتكون أحادية الجزئ، بينما البعض الآخر يعتمد على التشويش الخارجى وربما تدخل التصادمات الثنائية الجزئ كل هذه العمليات الفيزيائية الضوئية يجب أن تحدث فى فترة زمنية أقل من الفترة الزمنية الإشعاعية الطبيعية للجزئ والأولية تعتبر محققة بواسطة ثوابت معدل الإشعاع لها:

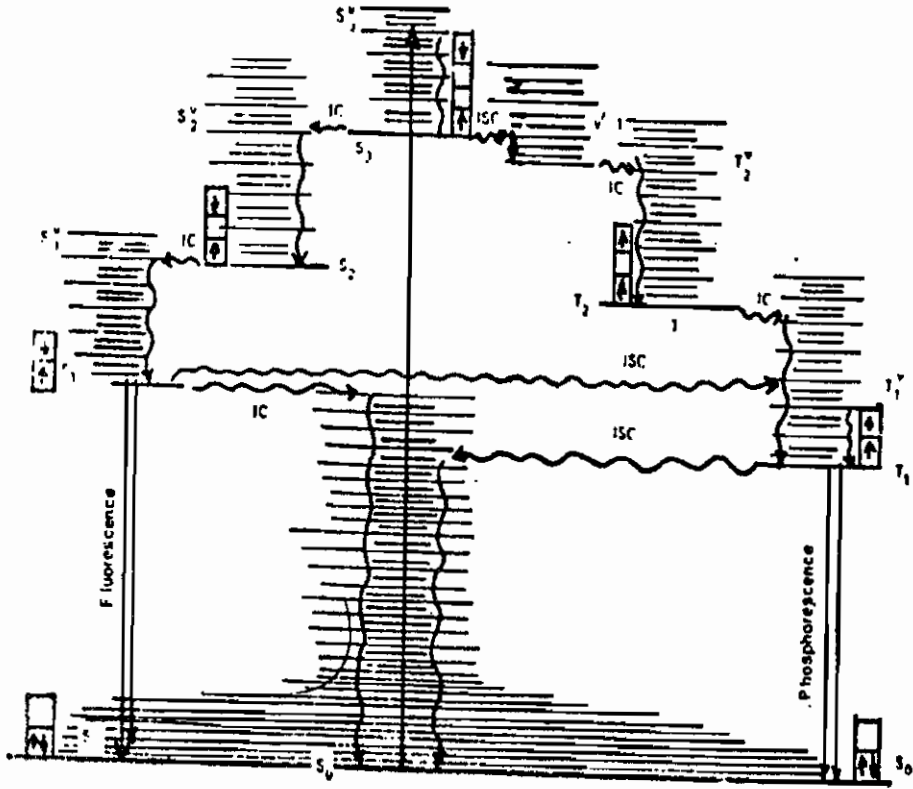
بعد الفعل الابتدائى للامتصاص:



١- حيث المركب  $A^*$  إما الجزئ المثار إلكترونيا بكمية طاقة اهتزازية فى الحالة  $S_1$  أو الجزئ المثار إلى حالات طاقة عليا  $S_1$ ،  $S_2$  وهكذا والعمليات الفيزيائية الضوئية المختلفة تلك يمكن حدوثها فى الجزئ وهى:

	$A^* \rightarrow A^* + \text{heat}$	تحول داخلي	(1C) $S_n \rightleftharpoons S_1$	(2)
	$A^* \rightarrow A + \text{heat}$	تحول داخلي	(1C) $S_1 \rightleftharpoons S_0$	(3)
	$A^* \rightarrow A + h\nu_f$	انبعاث	(-) $S_1 \rightleftharpoons S_0$	(4)
جزئيات أحادية	$A^* \rightarrow {}^3A + \text{heat}$	فلورسيني عبور داخل	(1SC) $S_1 \rightleftharpoons T_1$	(5)
	${}^3A^* \rightarrow A + h\nu_f$	النظام انبعاث	$T_1 \rightleftharpoons S_0$	(6)
	${}^3A \rightarrow A + \text{heat}$	فوسفور سنس عبور داخل	(ISC) $T_1 \rightarrow S_0$	(7)
		النظام انعكاسي		
ثنائي الجزئية	$A^* + S \rightarrow A + \text{heat}$	إطفاء بالمذيب	(Sq)	(8)
	$A^* + A \rightarrow 2A + \text{heat}$	إطفاء ذاتي	(Sq)	(9)
	$A^* + Q \rightarrow A + Q + \text{heat}$	إطفاء شوائب	(Iq)	(10)
	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	طاقة إلكترونية منقولة	(Et)	(11)

حيث أن  $A^*$ ،  ${}^3A$ ،  $A$  الجزئيات في الحالة المثارة الأولية، الثلاثية أو في الحالة الأرضية على الترتيب. وفي العمليات لفقد الإشعاع مثل التحويل الداخلي أو العبور داخل النظام فالطاقة الزائدة سوف تفقد في الوسط الخارجي على هيئة طاقة حرارية. بعض من تلك العمليات الأحادية الجزئية يمكن تمثيلها بواسطة مخطط جابلونسكي شكل (1). الاستقالات الإشعاعية يمكن ترميزها بواسطة الأسهم المستقيمة، بينما العملية عديمة الإشعاعية يمكن ترميزه بسهم موج. كما هو مبين في المعادلات ٧، ٢، ٣، ٤، ٥، ٦ على التوالي.

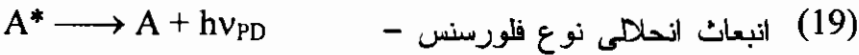
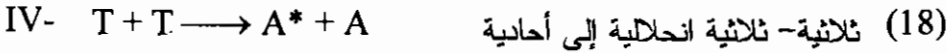
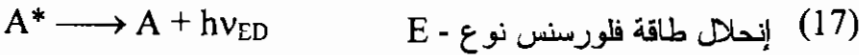


Schematic

شكل (١) مخطط جابلونسكى لأنواع المختلفة للفيزيائية الضوئية.

$S_n^V$ ،  $S_n$  عدد حالة الطاقة الفردية، حالة الاهتزازية الإلكترونية المثارة.  
 $T_n^V$ ،  $T_n$  عدد حالة الطاقة الثلاثية، وحالة الاهتزازية الإلكترونية المثارة.  
 $1 = IC$  = التحول الداخلي،  $ISC$  = عبور داخلي للنظام،  $F$  = إنبعاث فلورسيني،  
 $P$  = إنبعاث فلورسيني.

العملية المهمة وهي عملية فقد النشاطية أو إزالة النشاطية للجزيئات الثنائية هي انتقال الطاقة الإلكترونية (ET). في هذه العملية الجزئ مبدئيا يثار بواسطة امتصاص أشعه، تنتقل طاقته المثارة بواسطة تقنية فقد الطاقة إلى جزئ آخر. الجزئ الثاني، إذا تمت إثارته، سيأخذ بعد ذلك عدة عمليات كيميائية ضوئية، فيزيائية ضوئية طبقا للصفة المحتفظ بها تحت ظروف خاصة، عمليات أخرى قليلة يمكن أن تبدأ مثل:



نوع P

الخطوة III، IV المبينة للأنواع (E)، (P) للانبعاث الاضمحلالى لها طيف إشعاعى انبعاثى مشابه لتلك الفلورسنس العادية، لكن مع فترة زمنية طويلة إشعاعية. تلك الفترة الطويلة تعنى أن الحالة الثلاثية متورطة كوسط E- فلورسنس الانحلالية تعرف  $\alpha$  فوسفورسنس من لويس.

هذه العمليات الفيزيائية الضوئية، ما تقرر غالبا سلوك الكيمائية الضوئية للجزئ وتختزل ناتج الكم لتفاعل الكيمياء الضوئية لأقل بكثير من الوحدة. الجزئ فى الحالة الأحادية يكون مختلف عن الحالة الثلاثية وكذلك البدء فى عمليات تفاعلية مختلفة، ولهذا للفهم الكامل لتفاعل الكيمياء الضوئية، يجب معرفة واضحة للعمليات المختلفة للفيزيائية الضوئية، بحيث يكون كيف يمتص الكم جزئيا إلى طرق مختلفة أساسا. ولمعرفة كل هذه الأمور سوف نشرح كل خطوة على حدة كما يلي:

انتقالات عديمة الإشعاع- التحول الداخلى والعبور داخل النظام:

عندما يثار الجزئ عديد الذرية فى الأنظمة المكثفة إلى مستوى اهتزاز عال لأول حالة مثارة ( اول مستوى) يفقد الزيادة من الطاقة الاهتزازية إلى الوسط المحيط فى زمن قدره تقريبا  $10^{-13}$  ثانية، وهى فترة اهتزاز الجزئ، هذه العملية فى فقد الطاقة تعرف بالتحول الداخلى، لو الإثارة لحالة طاقة أعلى من  $[S_1]$  أول مستوى، حيث الجزئ يعود للأندى سريعا إلى مستوى الاهتزاز صفر لأول مستوى اهتزاز مثار  $(S_1)$  فاقتدا كل حالات الطاقة الزائدة الإلكترونية والاهتزازية خلال  $10^{-12}$  ثانية. الناشئة عن الفجوة العالية فى الطاقة، الانتقال من  $S_1$  إلى  $S_0$  ليس دائما مناسب بواسطة تقنية فقد الإشعاع. تحت تلك الظروف الدائرية فإن الجزئ يأخذ أى الأمرين وهما:

- ١- العودة إلى الحالة الأرضية بواسطة الانبعاث الفلورسينى أو  
 ٢- العبور إلى أعلى حالة ثلاثية أدنى بواسطة فقد الإشعاع أو عدم الإشعاع. هذا الانتقال لعدم الإشعاع من الأحادى المثار إلى الحالة الثلاثية قد يعرف بالعبور داخل النظام. وبالتالي: يوجد نوعان أساسيين للانتقالات عديمة الإشعاع أو فقد الإشعاع:  
 ١- تحول داخلى.

٢- عبور داخل النظام. التحول الداخلى على ذلك يعرف بسبب الفقد الإشعاعى للطاقة وهو حدوته بين الطاقة الإلكترونية لنفس نوع الغزل: أحادى- أحادى أو ثلاثى- ثلاثى  $S_j \rightarrow S_k$  أو  $T_j \rightarrow T_k$  وبالنسبة للحالة الثانية ألا وهى العبور داخل النظام وهو فقد طاقة الإشعاع بين حالتى طاقة لها غزل مختلف للتحول الداخلى وبالنسبة لمعدل العبور داخل النظام  $K_{ISC}$  وهو ثابت المعدل:

$$\begin{array}{ll} 1a- & S_j \xrightarrow{\text{~~~~~}} S_i; & K_{IC} \simeq 10^{12} - 10^{13} S^{-1} \\ 1b- & S_o \xrightarrow{\text{~~~~~}} S_o; & K_{IC} \simeq 10^8 S^{-1} \\ 2a- & S_i \xrightarrow{\text{~~~~~}} T_i; & K_{ISC} \simeq 10^{11} - 10^6 S^{-1} \\ 2b- & T_i \xrightarrow{\text{~~~~~}} T_o; & K_{TSC} \simeq 10^4 - 10^{-2} S^{-1} \end{array}$$

#### نظرية الانتقالات اللاإشعاعية

انتقال لا إشعاع بين حالتى إلكترونيين يمكن تمثيله كحدوث عند نقطة للمقطع اسطح طاقة الوضع. الظاهرة تعتبر مشابهة لأحد التلاقى فى طيف التفكك المسبق للجزيئات الثنائية الذرية. ففى جزئ عديد الذرية -N بأشكال اهتزازية 3N-6 سوف يوجد 3N-6 عديد الأبعاد العالية الأسطح واصفاً دوال طاقة الوضع لكل شكل.

وسوف يوجد عدة نقاط للعبور أو نقاط قريبة لمكان العبور فيما بينها ونقطة العبور هى نقطة مساوية لطاقة كل المحنات ويحدث الانتقال انعكاسيا عند نقطة متساوية الطاقة (isoenergetic) لأعلى مستوى اهتزاز لأدنى حالة طاقة والزيادة فى الطاقة الاهتزازية تتسبب بسرعة لأدنى اهتزاز متنوع. إذا تحويل اللاإشعاعى للطاقة تدخل لنوعين:

- ١- الانتقال الرأسى للطاقة عند نقطة تساوى الطاقة من مستوى نقطة - صفر للحالة الإلكترونية العالية إلى حالة الاهتزاز العالية للحالة الإلكترونية الأدنى.  
 ٢- الفقد السريع فى فقد طاقة الاهتزاز بعد الانتقال والحالة الثانية الأخيرة ما هى إلا فقط ارتخاء اهتزازى.

نظريات عديدة قد قدمت للانتقال الأفقى عند نقطة التساوى للطاقة فقد اعتبر جوتّرمان نظام مكثف وحاول لتفسيرها بنفس الطريق بواسطة تقنية التشعع، ففى انتقال

التشعع، حالتى الطاقة سيرتبطان بواسطة فوتون أو مجال إشعاع. ففى انتقال عدم الإشعاع، الارتباط سيأتى حول بواسطة مجال الفوتون الشبكية البلورة لكن هذه النظرية تعتبر متضاربة مع الملاحظة أن حدوث التحول الداخلى أيضا فى الجزينات عديدة الذرية مستقلة مثل البنزين. فى مثل هذه الحالات الوسط لا يساهم بنشاط ما عدا كمنبع حرارة أو مستودع حرارة. وبالتالي هذا يؤخذ فى الاعتبار فى النظريات المقترحة بواسطة روبنسون وفروسن.

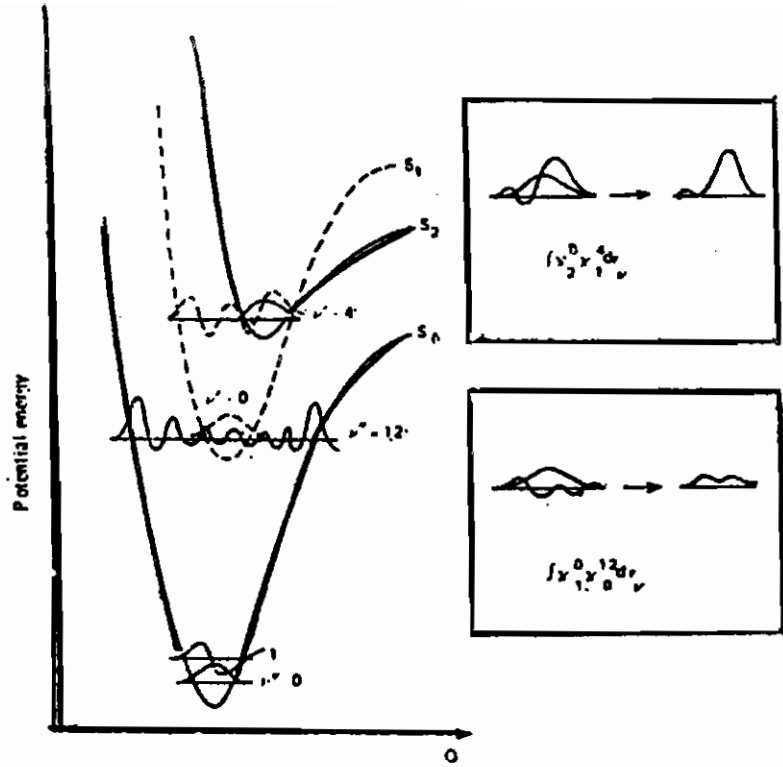
ففى نظرية انتقال الإشعاع، معامل عزم الثنائى القطبى  $\hat{\mu}$  تربط حالتى الطاقة الإلكترونية وتكامل التداخل لفرانك- كوندون احتمالية الانتقال الرأسى  $(\int \psi_f \hat{\mu} \psi_i d\tau)^2$  بين دوال الموجة الاهتزازية الإلكترونية (vibronic) للحالتين. ففى نظرية انتقال عدم الإشعاع (عدم التشعع)، الحالتين يرتبطا بواسطة معامل يسمى معامل الطاقة الحركية النووية  $\hat{J}_N$  وتكامل التداخل لفرانك- كوندون تحدد احتمالية الانتقال الأفقى بين دوال طاقة الوضع لحالتى الإلكترونية. ومعامل  $\hat{J}_N$  له تأثير على حالة بورن- أوبن هيمر فقط بحيث الحركة النووية والإلكترونية يمكن فصلها من هنا لو أن  $\psi_i$ ،  $\psi_f$  دوال الموجة للحالتين المرتبطتين الابتدائية والنهائية، إذا تحت ظروف التشويش  $\hat{J}_N$  احتمالية انتقال الطاقة بين تلك الحالتين هى:

$$\begin{aligned} \text{الاحتمالية} &= [\int \psi_f^* \hat{J}_N \psi_i d\tau]^2 \\ &= [\int \psi_f \hat{J}_N \psi_i d\tau_e \int \chi_f^v \int \chi_i^v d\tau_v \int S_f S_i d\tau_s]^2 \end{aligned} \quad (20)$$

حيث أن  $d\tau_e$ ،  $d\tau_v$ ،  $d\tau_s$ ، التركيب الفراغى للحركة الإلكترونية والاهتزازية والمغزلية على التوالى وفعل التشوش على دالة موجة الإلكترونية فقط، وهو أول جزء فى المعادلة، الجزء الأخير تكامل الغزل. وهو يساوى الوحدة عندما دوال الغزل للحالتين مثل بعضهما بطريقة أخرى تكون بصفر ولكن لا تكون بصفر تحت غزل- مدار تفاعل مزدوج، الجزء الأوسط يعين تداخل الفيصل لدوال موجة الاهتزاز للحالتين المرتبطتين وهو تكامل فرانك- كوندون الشائع، أكبر تكامل للتداخل يشير إلى أعلى كفاءة انتقال وللفهم كفيًا للتصور يمكن تحديدها من طاقة السطح الوضعية للحالة الأرضية وأعلى اثنين للحالات الإلكترونية  $S_1$ ،  $S_2$  لجزئ بسيط ثنائى الذرية شكل (٢).

فرق الطاقة بين  $S_1$ ،  $S_2$  عموما أعلى بكثير من حالة الطاقة العليا  $S_1$ ،  $S_2$ ،  $S_n$  وهكذا. لهذا مستوى اهتزاز صفر  $S_1(v''=0)$  يمكن أن يتداخل فقط مع مستوى عال الاهتزاز للحالة الأرضية  $S_0$ . فى هذا المخطط  $v''=12$ . وتكامل فرانك - كوندون هو:

$$\int \chi_i^{v''=0} \int \chi_i^{v''=12} d\tau_v$$



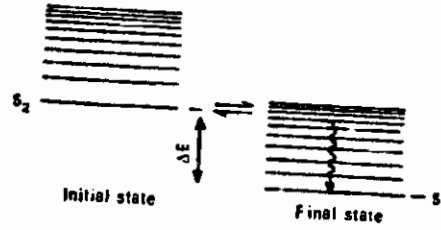
شكل (٢): طاقة الوضع السطحي للحالات  $S_0$ ،  $S_1$  و  $S_2$  وتكامل تداخل فرائك كوندون (A): تداخل تكامل بين  $S_0^{v=0}$ ،  $S_1^{v=0}$ ،  $S_1^{v=4}$  (B)،  $S_2^{v=0}$  و  $S_1^{v=4}$  طاقة الانتقال الأفقية.

كما هو ملاحظ أن المنحنيات تقريبا متوازية ويتداخل قرب إتزان الشكل الهندسي الفراغي النووي حيث الطاقة الحركية كبيرة. بمعنى آخر تخلص طاقة الوضع السطحي للحالات  $S_1$ ،  $S_2$  تكون مثل تقاطع المنحنيين عند نقطة  $v=0$ ،  $v=4$ . عند نقطة التقاطع أسفل المنحنى يكون عند موضع نهائى للذبذبة الاهتزازية حيثما الطاقة تكون كل الوضع ودالة الاحتمالية تكون كبيرة وتكامل التداخل هو:

$$\int \chi_2^{v=0} \int \chi_1^{v=4} d\tau_v$$

الانتقال على العموم اللا انعكاسى يتبعه مباشرة ظاهرة انحلال اهتزازى سريع جدا. الانتقال اللا انعكاسى لا يكون ناتج عن أى فرق فى الاحتماليات للأمام  $S_2 \rightarrow S_1$  والانعكاسية  $S_2 \leftarrow S_1$  انتقال لا إشعاعى ولكن ناتج عن الفرق فى كثافة حالات الطاقة فى الحالة النهائية والابتدائية وكثافة حالة الطاقة ( $\rho E$ ) تحدد بعدد مستويات الاهتزاز لكل وحدة طاقة مرتحلة ( $\text{سم}^{-1}$ ) عند طاقة الحالة الإبتدائية من الشكل (٣). فإننا نلاحظ أن من الحالة الإبتدائية تكون عند أو طاقة نقطة الصفر تكون  $S_2$  مستويات الطاقة متفرقة جدا بمسافة واسعة.





شكل (٣) معدل الانتقال الأفقى من الابتدائى إلى النهائى كدالة لكثافة حالة الطاقة.

فمن نظريات التفاعلات أحادية الجزيئية نحن نعرف أن فى أى لحظة عندما تنتقل الطاقة إلى أشكال اهتزازية مختلفة، من الصعب تجميع تلك إلى حالة الطاقة الاهتزازية الابتدائية للجزيئ المترابك.

مثيل التحلل الطاقة المتساوية الفعالية E توصف بواسطة

$$E = \Delta E + \frac{1}{2} \rho E \quad (21)$$

حيث  $\Delta E$  تكون فرق طاقة (O-O) بين  $S_1$  ،  $S_2$  والطاقة  $E = \sum_n v_n h v_n$ ، حيث  $v_n$  عدد كم الاهتزازى  $v_n$  مقابل تردد الاهتزاز فى الحالة النهائية ( إلكترونية أدنى) وهذا يعنى زيادة فى  $\Delta E$ .

تؤكد أن مستوى الاهتزاز عال لحالة إلكترونية أدنى تكون متساوية الفعالية بطاقة صفر للحالة العليا.

للجمع، انتقالات لا إشعاع تكون مفيدة بواسطة ثلاث عوامل:

- ١- كثافة الحالات  $\rho E$  مستويات الطاقة الاهتزازية.
- ٢- اتساع فجوة الطاقة  $\Delta E$  بين الحالات الإلكترونية المتفاعلة.
- ٣- تداخل الاهتزازات أو عامل فرانك- كوندون.

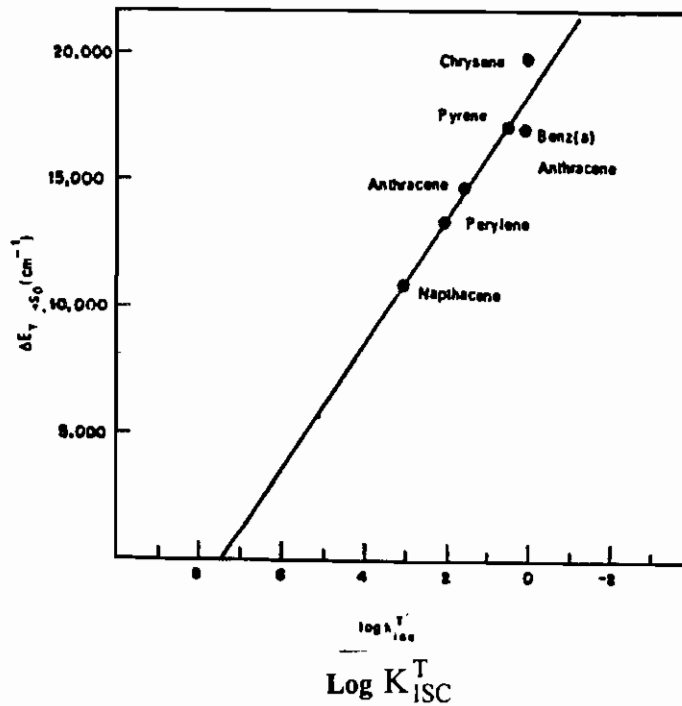
هذه العوامل الثلاثة تشتمل فى تعبير مشتق بواسطة روبنسون وفروش من نظرية زمن- الستوقف التشوش، بالنسبة لعدم إشعاع انتقال الطاقة أو احتمالية انتقال اللاإشعاع  $K_{NR}$  لكل وحدة زمن.

$$K_{NR} = \frac{4\pi^2}{h} \rho E V^2 \quad (22)$$

$$= \left[ \frac{4\pi^2}{h} \rho E \right] [\beta^2] \left[ \int \chi_f^{v'} \chi_i^{v'} d\tau_v \right]^2 \quad (23)$$

هنا  $\beta^2$  تفاعل الطاقة بين الحالتين، ويشتمل تفاعل مع كل مستويات الاهتزاز في الحالة النهائية تقترب إلى الحالة الابتدائية وبعد ذلك يعتمد على فرق الطاقة O-O ( $\Delta E$ ). هذه المناقشة تعطى شرح لحقيقة أن الانبعاث الفلورسينى عادة يلاحظ من مستوى الاهتزاز صفر لأول حالة إثارة للجزئ (قاعدة Kasha كاشا).

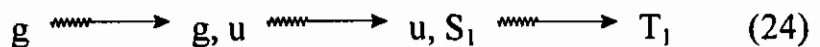
يوجد فرق كبير فى ثابت المعدل  $(S_1 \xrightarrow{k_{ISC}} T_1)$ ،  $(S_1 \xrightarrow{k_{ISC}} S_0)$  والنسبة بين المعدلين ربما تكون عالية  $10^9$  فى عدة جزيئات. هذا يؤدي إلى الفرق فى طاقة نقطة الصفر  $\Delta E_{ST}$  بين الربط لحالات الفردية والثلاثية. الانتقال الكلى  $S_1$  إلى  $T_1$  ربما لبعض الحالات الآتية  $S_1 \xrightarrow{k_{ISC}} T_j \xrightarrow{k_{ISC}} T_1$ ، حيث  $\Delta E_{S_1 T_j}$  معامل التحكم حساسية معدلات العبور على فجوة الطاقة بلطف موضحة فى شكل (٤).



شكل (٤) رسم  $\Delta E_{T_1, S_0}$  مقابل  $\log k_{ISC}^T$  لعدد من المركبات العضوية الهيدروكربونية.

قواعد الاختيار للانتقال للإشعاعى:

هذه العملية هى عكس لتلك الانتقالات الإشعاعية. الجزيئات العضوية المتناسقة عادة تمتلك حالة أرضية متناسقة وحالة مثارة نقيض التناسقية. لهذا الانتقالات المسموحة تكون:



وبالنسبة للانتقالات الممنوعة

$$u \xrightarrow{\text{ممنوع}} g, S_1 \longrightarrow S_0 \text{ and } T_1 \xrightarrow{\text{ممنوع}} S_0 \quad (25)$$

فى الأنظمة غير متجانسة، الانتقالات بين  $(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^1(n, \pi^*)$  وكذلك  ${}^1(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^3(n, \pi)$  تحدث عادة لو علاقات الطاقة المرتبطة لمثل هذه الانتقالات جيدة  ${}^1(n, \pi^*) \rightarrow {}^3(n, \pi^*)$  و  ${}^1(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^3(\pi, \pi^*)$  أقل احتمالية وبطيئة كما رآها بعض الباحثين.

### الانبعاث الفلورسينى:

ميكانيكية الانبعاث الفلورسينى نوقش سابقا. الانبعاث الفلورسينى عادة يلاحظ من الحالة الأحادية المثارة الأولى للجزئ بل لو الانتقال الإلكتروني يعزز الجزئ إلى حالة طاقة أعلى أكثر من  $S_1$  فالطاقة الزائدة فى الأنظمة المكثفة يرسله بعيدا إلى الوسط المحيط كطاقة حرارية والجزئ يأتى ليمكث فى الحالة المثارة الأدنى. فى هذه الحالة له فترة عمر مقيدة بواسطة احتماليات الانتقالية للامتصاص. ففى غياب أى إزالة نشاط للتشويش فالجزئ يمتلك فترة زمنية إشعاعية طبيعية،  $\tau_N$  عكسيا تتعلق لتكامل شدة الامتصاص كما فى المعادلة ٩٧- الباب الثالث. هذه العوامل التى تؤثر فيما بعد تغير فترة زمن الإشعاع تكون نفس لتلك التى تسبب الاختلاف فى شدة تذبذب فى الإشعاع ثابت المعدل للإشعاع الفلورسينى  $k_f$  يمكن تعيينه كما يلى:

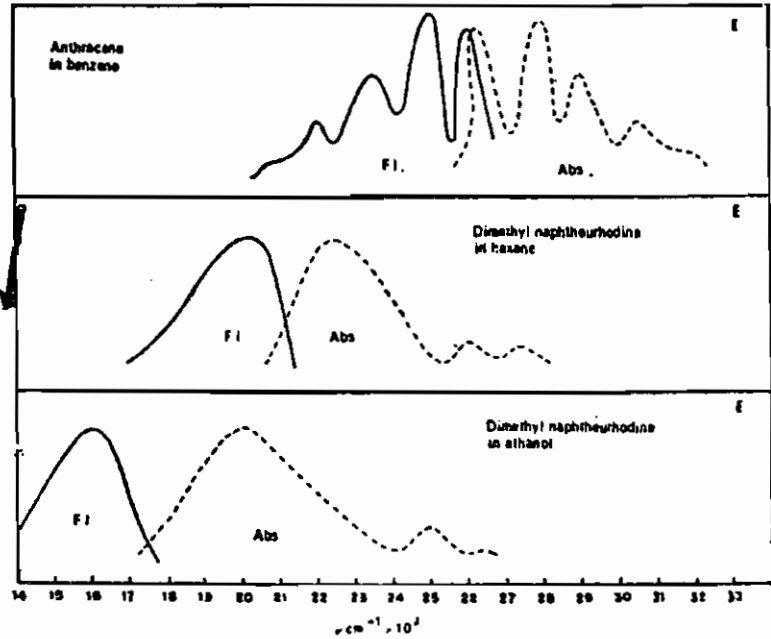
$$k_f = \frac{1}{\tau_N} = \frac{1}{\tau_f^0} \quad (26)$$

ففى وجود عمليات أخرى منافسة إزالة النشاط، متوسط فترة الزمن تكون أكثر اختزالا وفترة الزمن الكلية  $\tau_f$  تكون:

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + \sum k_i} \quad (27)$$

حيث  $\sum k_i$  ثابت المعدل لأول عملية منافسة (ith) يفترض أن تكون أحادية الجزئ. بناءا على شعل مقدم من مبدأ فرانك- كوندون. وتراخى الحرارى لأشكال الاهتزاز، طيف الفلورسينى يكون دائما ملاحظته على الجانب الآخر لطيف الامتصاص، هذه الزحزحة الحمراء للفلوروسينى تؤكد أن وحدة الكم المشعة تعتبر أقل عن وحدة الكم الممتصة بمعنى  $h\nu_f < h\nu_a$  زحزحة ستوكس تحت ظروف معينة عند حرارة عالية. عند مستويات للاهتزاز عالية للحالة الأرضية حراريا تكون ساكنة، وأما عكس استوكس  $h\nu_f > h\nu_a$  ربما يمكن ملاحظته.

عموماً، يوجد منطقة تداخل بين طيف الامتصاص والانبعاث شكل (٥) كثافة التوزيع في طيف الفلورسينى يكون مستقل أو لا يعتمد لطول موجة الامتصاص كما أن حدوث الانبعاث من حالة الاهتزاز المتراخية العليا. لتؤكد توزيع بولترمان للجزئ في حالة الانبعاث. علاقة صورة المرآة (قاعدة ليفيشن) في طيف الامتصاص لا يلاحظ لو حالة الإثارة لها اختلاف شكل هندسى عن تلك الحالة الأرضية كما في حالة بالنسبة للجزيئات غير المقابلة أو (المترافقة).



شكل (٥) منطقة تداخل بين طيف الامتصاص والانبعاث.

$$\phi_f = \frac{\text{عدد الكم المنبعث ثانية}^{-1} \text{سم}^{-2}}{\text{عدد الكم الممتص} / \text{ثانية} / \text{سم}^2} = \frac{n_f(h\nu_f)}{n_a(h\nu_a)} = \frac{\text{كثافة الانبعاث}}{\text{كثافة الامتصاص}}$$

$$\frac{F \text{ ايشتاين / ثانية} / \text{سم}^2}{I_a \text{ ايشتاين / ثانية} / \text{سم}^2} = \quad (28)$$

$$\frac{\text{معدل الانبعاث}}{\text{معدل الامتصاص}} = \frac{k_f[S_1]}{I_a} \quad (29)$$

[S<sub>1</sub>] تركيز الجزيئات المثارة الأحادية الأدنى. وأنها لا تعتمد لطول الموجة المثارة ما عدا عندما يحدث تغير كيميائي يمكن تعتبر أدنى وذلك بواسطة منافسة العمليات، إزالة النشاط كما وصف في الباب الخامس. في الأنظمة المكثفة طرق المرور للإشعاعية هي الشائعة في عملية تقنية إزالة النشاط إذا هذه العمليات إزالة النشاط. أيضا تختزل فترة زمن الإشعاع. قياس فترة زمن تتعلق بكفاءة التبعث  $\phi_f$  خلال للفترة الزمنية  $\tau_p^0$  الأساسية والأصل لفترة الزمن تكون:

$$\tau_f = \tau_f^0 \phi_f \quad (30)$$

لأن عدم اعتماد كفاءة الكم على طول الموجة فمن الممكن إيجاد طيف الفلوروسنس المثارة، والذي يعين الاشتقاق التالي: شدة الفلوروسنس F تتغير مثل امتصاص الجزئي للضوء I<sub>a</sub> وهي أن:

$$F = \phi_f I_a \quad (31)$$

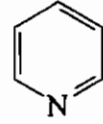
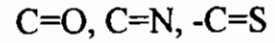
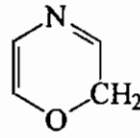
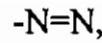
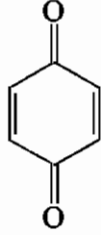
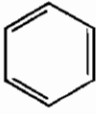
$$= \phi_f I_0 (1 - e^{-2.303\epsilon CI}) \quad (32)$$

حيث أن  $\phi_f$  كفاءة فلوروسنس الكم؛ I<sub>0</sub> شدة الضوء الساقط ، -2 معامل الإمتداد المولارى، -ε التركيز بالمول/ لتر I- طول المسار البصرى: وبالنسبة لامتصاص جزئى صغير، فإن  $e^{-2.303\epsilon CI}$  يمكن تمتد لتكون:

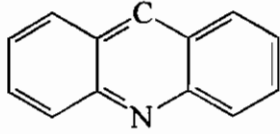
$$F = \phi_f I_0 (1 - 1 + 2.303\epsilon CI + \text{higher power}) \\ = \phi_f I_0 2.303\epsilon CI \quad (33)$$

حيث  $\phi_f$  تعتبر مستقلة عن طول الموجة، لو F تقاس كدالة لطول الموجة للضوء المثارة الثابت الشدة I<sub>0</sub>، فنتائج الاختلاف في شدة الفلوروسنس تعرف بطيف الفلوروسنس المثارة الذى سوف يعكس الاختلاف في -ε معامل الامتداد المولارى والتي تعتبر كدالة لطول الموجة أو العدد الذرى ومن المعادلة السابقة أن شدة الفلوروسنس تتناسب طرديا مع التركيز إذا ذلك يبرهن كطريقة حساسة للقياس للقلورة كيميا. الفلوروسنس وعلاقته بالتركيب:

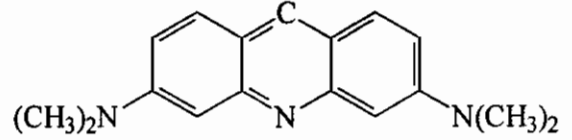
برغم أن كل الجزيئات تعتبر قابلة للامتصاص، لا يلاحظ أن الفلوروسنس في عدد كبير من المركبات، وأن الفلوروسنس قد يلاحظ لبعض المركبات التى تأخذ شكل متماسك في المركبات العضوية والتركيبات الآتية تعرف بالتحلل الفلورى بالتماثل بالتحليل اللوني والتي تكون جزء للجزيئات بالأنظمة المتقارنة للرباط الزوجى، مثل ذلك:



بعض الاستبدالات تؤدي إلى تعزيز الفلورسنس والتي تعرف بالفلوروكروم بنفس الاحساس كما الأوكسوكروم auxochrome، على العموم يوجد إلكترون مانح مثل  $NH_2$ ،  $-OH$  وهكذا، التي تزيد في احتمالية الانتقال أو شدة اللون مثل الأكردين، الأكردين البرتقالي.

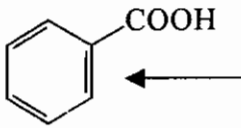


الأكردين برتقالي  
(لافلورسنس)

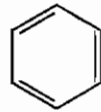


أكردين برتقالي  
(فلورسنس)

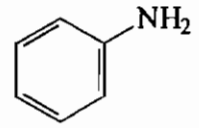
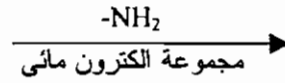
من ناحية أخرى الإلكترون- سحب الاستبدالات يؤدي لتقليل أو يمنع الفلورسنس كاملاً. في المحاليل المخففة بالماء، الأنيلين يكون حوالي ٤٠ مرة أكثر فلورسيني أكثر من البنزين بينما حمض البنزويك يعتبر غير مشع فلورسيني.



حمض البنزويك  
(عديم الفلورسنس)

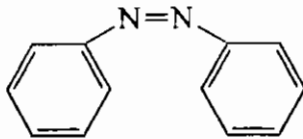


البنزين  
(فلورسيني)

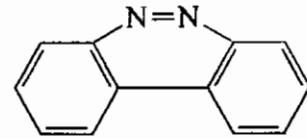


الأنيلين  
عالي الفلورسنس

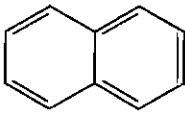
بالمثل الأزوبنزين عديم الفلورسنس، بينما الديازوفينانثرين



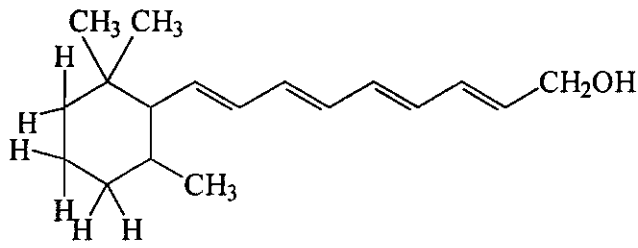
الأزوبنزين  
لافلورسيني



أزوفينانثرين  
فلورسنس



نفتالين  
فلورسينس

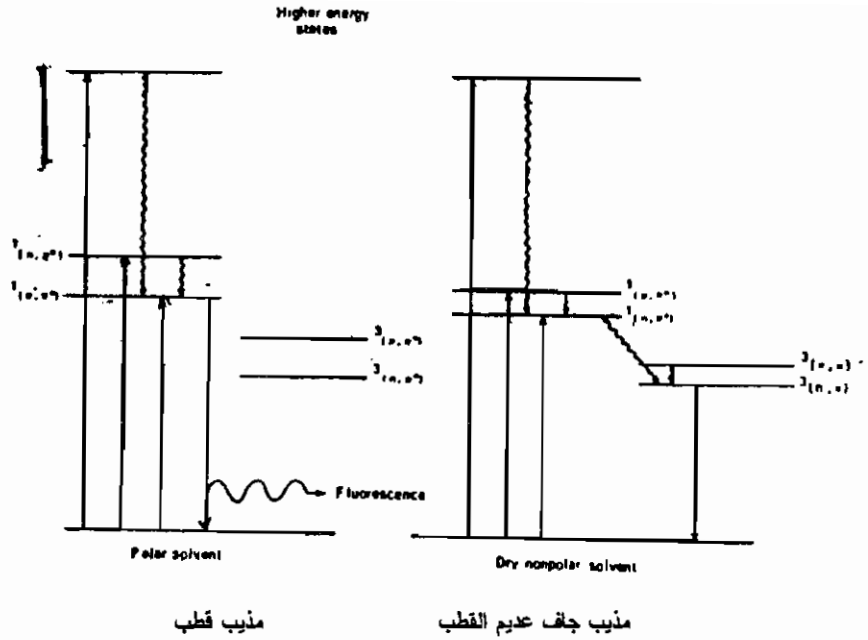


فيتامين (A)  
يعطى فلورسنس  $\frac{1}{0}$  النفثالين

معظم الجزيئات العضوية فلورسنت (تضع) وهو النظام المحتوى على أربطة ثنائية في تركيبه الحلقية السطحية. مثل تلك المركبات المتماسكة لها دور في تركيبه الجزيئي وتزحزح الامتصاص والانبعاث في منطقة المرئية. المركبات التي تمتص عند طاقات عالية أكثر من الأربطة الضعيفة لها لا تعطي فلورسنس. تحت هذه الظروف تفكك سبق هو المفضل.

	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\phi\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\phi$
	بيوتاديين	١، ٤ ثنائي فنانيل بيوتاديين
$\lambda_{\text{max}}$ كحول	210 nm (141 KCal mol <sup>-1</sup> )	350 nm (80 KCal mol <sup>-1</sup> )
	125 KCal mol <sup>-1</sup>	125 KCal mol <sup>-1</sup>
الرابطه الثابتة	لافلورسنس	فلورسنس
الأخيرة انقسام		
الطاقة (في		
الكحول)		

الاستبدالات لها تأثير اعتباري على خصائص الانبعاث للمركبات العضوية. كما أن المذيبات العضوية القطبية لها تأثير على مستويات الطاقة لجزيئات الكلوروفيل شكل (٦). كما أن الذرات الثقيلة المستبدلة تؤدي إلى خفض ناتج الكم الفلورسيني  $\phi_r$  بالتالي تفرز الانبعاث الفوسفورسنس  $\phi_p$ . في سلسلة الهالوجين ويلاحظ أن التأثير يزداد في هذه السلسلة اليود أكثر من البروم وهكذا مع زيادة الوزن الجزيئي للاستبدال. والجدول (١) يعطي المعطيات العملية للمواد الاستبدالية الهالوجينية للنفتالين.



شكل (٦): مستويات للكوروفيل (a) في مذيب قطبي وفي مذيب جاف غير قطبي.

جدول (١) تأثير الاستبدالات الهالوجينية على خصائص الامتصاص للنفثالين.

$\tau_p$	$\nu_p \text{ cm}^{-1}$	$\nu_f \text{ cm}^{-1}$	$\phi_p/\phi_f$	المركب
٢,٥	٢١٢٥٠	٣١٧٥٠	٠,٠٩٣	النفثالين
١,٤	٢١١٥٠	٣١٦٠٠	٠,٠٦٨	١- فلورو نفثالين
٠,٢٣	٢٠٧٠٠	٣١٣٦٠٠	٥,٢	١- كلورونفثالين
٠,٠١٤	٢٠٦٥٠	٣١٢٨٠	٦,٤	١- برومونفثالين
٠,٠٠٢٣	٢٠٥٠٠	لايلاحظ	اكبر من ١٠٠٠	١- أيودونفثالين

في بعض المركبات الصبغة برغم أن الاستبدالات الهالوجينية تقلل كفاءة الكم للفلورسنس، كفاءة الفوسفورسنس لا تزداد تناسيباً. وفترة الزمن للفوسفورسنس تقل مع  $\phi_f$ . ولقد اقترح أن هذه الصبغات، بجانب عملية التقرير لمعدل العبور الداخلي في النظام  $S_1 \rightarrow S_0$ ,  $S_1 \rightarrow T_1$  الانتقال اللاإشعاعي سيأخذ مستوى أعلى بواسطة الاستبدال للذرة الثقيلة.



## الانبعاث الفوسفورسنس والحالات الثلاثية:

الحلقات غير المتجانسة مثل البيريدين، الكينولين، الأكريدين برغم أنها لا تعطى انبعاث فلورسينى عند درجة حرارة الغرفة، تشع عند طول موجى طويل مع زيادة معدل الاضمحلال عند درجة حرارة النتروجين ٩٦٠م. ولقد اقترح مسبقا من جابلونسكى أن حالة طاقة الانبعاث لطول الموجة تعتبر حالة ثبات شبه مستقرة واقعه تماما تحت حالة  $S_1$  الاحادية. هذه الحالة الشبه مستقرة فيما بعد تحدد مع الحالة الثلاثية بواسطة لويس، التحديد لحالة الفوسفورسنس مع الحالة الثلاثية ثبتت تتابعيا بهم بالنسبة لصبغة الفلورسنس الحمضية فى حمض البوريك الزجاجى. عديد للجزيئات تنتقل إلى الحالة الثلاثية بواسطة العبور داخل النظام من حالة أولية مثارة باستخدام منبع على الشدة الإثارية.

الاحتمالية الانتقالية يمكن أن تعزز بواسطة التفاعلات الازدواجية لمدار - الغزل وتحقق بواسطة عدد من التقنيات المشار إليها فيما بعد.

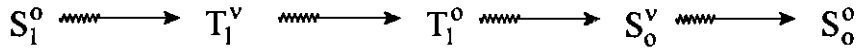
### ١- تشويش ذرات ثقيلة خارجية:

هذا التأثير اكتشف مسبقا بواسطة كاشا حيث لاحظ أن مخلوط: ١- كلورونفثالين ويويد الايثيل كل منهما على انفراد لا لون له. يكون أصفر وأن هذا اللون يؤدي إلى زيادة فى شدة الامتصاص للانتقال  $T_1 \rightarrow S_0$ ، هذه الزيادة فى شدة الامتصاص تؤدي إلى زيادة فى مدارها لغزل المزدوج عندما الإلكترونات -  $\pi$  للنفثالين تخترق بقرب المجال السنوى الكبير للبيود. وشدة الانتقال تزداد مع العدد الذرى للاستبدال الهالوجينى فى المذيب. وهكذا تشويش الذرة الثقيلة الخارجى يمكن تصوره حول الزيادة المنتظمة فى الفوسفورسنس إلى الفلورسنس للنفثالين شكل (٨).

ثانيا: الطريقة الثانية فى الانتقالات الأحادية- الثلاثية يمكن أن تتأكد للجزيئات القابلة للمغناطيسية مثل الأوكسوجين وأكسيد النتريك. كما أن أيفان لاحظ أن الانتقال  $T_1 \rightarrow S_0$  لعدد كبير للجزيئات العضوية يمكن ملاحظته، لو أن تركيز المحلول للمواد المشبع بالأوكسوجين عند ضغط عال. هذا التقرير يلاحظ فى وجود الأوكسوجين يختفى عندما الأوكسوجين يزاح.

كفاءة الكم للفلورسنس والفوسفورسنس للمركبات الهيدروكربونية العضوية فى حرارة منخفضة مثل (EPA) كفاءة الفلورسنس والامتصاص (إيثير: أيزوبرانول: إيثايل الكحول فى النسبة ٥:٢:٢).

هذا يقترح أن الاضمحلال للإشعاع المباشر من  $S_1 \rightarrow S_0$  يكون احتمالته قليلة جدا. كل طرق الاشعاع إلى الحالة الأرضية تعتبر مزدوجة مثل الحالة الثلاثية. والانتقال التتابعى المقترح هو:



حيث أن  $T_1^v$ ،  $S_0^v$  الاهتزازية المثارة لحالات  $T_1$ ،  $S_0$  على الترتيب. الانتقال المزدوج فى الاتجاه الأفقى عند نقطة متساوية الطاقة وهى تلك خطوة معدل التعيين، يتبعها إتران حرارى سريع. فى مثل هذه الحالات:

$$\phi_f + \phi_p + \phi_{ISC}^T (T_1 \xrightarrow{\text{}} S_0) \simeq 1 \quad (34)$$

فلو أن كفاءة الكم أقل من الوحدة، غالبا فى غياب تفاعل الكيمياء الضوئية. تحول داخلى مباشر من  $S_1 \rightarrow S_0$  مثل مستوى الاهتزاز العالى للحالة الأرضية.

فلو أن حالة الطاقة الأولى تتقاطع عند نقطة أكبر من مستوى اهتزازى صفر لحالة الانتقال، والمعامل الخاضع للحرارة  $e^{-w/KT}$  ربما يدخل فى ثابت معدل العبور داخل النظام. جزء من الطاقة ( $w$ ) المقابلة لطاقة التنشيط تحتاج لرفع الجزيء من نقطة الصفر إلى نقطة التقاطع.

حاصل الكم للفوسفورسنس  $\phi_f$  يبين كما يلى:

$$\phi_f = \frac{\text{عدد الكم المنبعث لكل ثانية لإشعاع فوسفورسنس فى انتقال } T_1 \rightarrow S_0}{\text{عدد الكم الممتص لكل ثانية فى الانتقال } S_1 \rightarrow S_0}$$

$$\phi_f = \frac{\text{معدل الفوسفورسنس}}{\text{معدل الامتصاص}} = \frac{k_p [T_1]}{I_a} \quad (35)$$

$$= \frac{\text{شدة اينشتاين للفوسفورسنس}}{\text{شدة الامتصاص}} = \frac{P \text{ einstein } S^{-1}}{I_a \text{ einstein } S^{-1}} \quad (36)$$

$[T_1]$  تركيز الجزيئات الحالة الثلاثية.

ولأن الطبيعة الانتقالية للانتقال  $T_1 \rightarrow S_0$ ،  $T_1$  تعتبر طويلة الفترة الزمنية وتخضع لتصادم سريع لإزالة النشاطية وتراخى حرارى. وكما أن ناتج أو حاصل الفوسفورسنس لا يلاحظ عند درجات حرارة الغرفة ما عدا لعدة حالات. فقد لوحظ فقط عند حرارة منخفضة فى محلول متماسك زجاجى.

الفترة الزمنية الحقيقية للحالة الثلاثية  $\tau_p^0 T_1$  تعتبر مقلوب لثابت المعدل  $k_p$  لانبعاث الفلورسنس. وفترة الزمن الفعلية  $\tau_p$  عبارة عن مقلوب مجموع كل الخطوات التي تزيل نشاط الثلاثية.

$$\tau_p^0 = \frac{i}{k_p}; \tau_p = \frac{1}{k_p + k_{ISC}^T} \quad (37)$$

$$\therefore \tau_p / \tau_p^0 = \frac{k_p}{k_p + k_{ISC}^T} = \frac{k_p / I_a}{(k_p + k_{ISC}^T) / I_o} = \frac{\phi_p}{\phi_T} \quad (38)$$

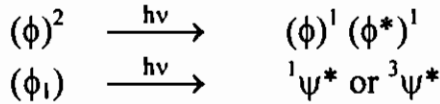
حيث  $k_{ISC}^T$  ثابت معدل عبور داخل النظام من الثلاثية إلى الأرضية،  $\phi_T$ ،  $\phi_p$  هما مكافئ الكم لانبعاث الفوسفورسنس وتكوين الثلاثية على التوالي.  $\phi_T$  تتشابه مع مكافئ العبور داخل النظام  $\phi_{ISC}$  بفرض أن كل هذه الجزيئات التي لا تحدث فلورسنس تنتقل إلى الحالة الثلاثية، أي أن:

$$\tau_p^0 = \tau_p \frac{\phi_T}{\phi_p} = \tau_p \cdot \frac{1 - \phi_f}{\phi_p} \quad (39)$$

وبالتالي فترة الزمن للفوسفورسنس تتغير من  $10^{-10}$  ثانية إلى أكثر من ثانية.

#### التركيب الفراغي الإلكتروني وخاصية الانبعاث

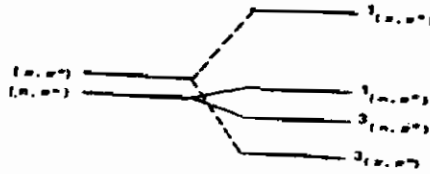
معظم جزيئات الحالة الأرضية أحادية وتحتوى لزوج من الإلكترونات مع غزل غير موازى. وبالإثارة الإلكترونية، الحالة الأرضية والتركيب الإلكتروني المثار يفقد الرباط والحالة الأحادية والثلاثية يعتبر ممكن.



حيث  $\phi_s$  عبارة عن دالة موجة المدار الإلكتروني  $\psi_s$  وهما دوال الحالة الأحادية والثلاثية ولهما طاقات مختلفة بسبب تنافر إلكترون - إلكترون في الحالة الثلاثية. النطاق لشطر الأحادي - الثلاثي سوف يحكم بواسطة طاقة التفاعل كما حسب من تكامل التبادل الآتى:

$$\begin{aligned} K &= \iint \phi \phi^* \frac{e^2}{r_{12}} \phi \phi \, d\tau_1 \, d\tau_2 \\ &= \iint \frac{(\phi \phi^* e)(e \phi^* \phi)}{r_{12}} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \end{aligned} \quad (40)$$

وهذا يكافئ لتفاعل التناثر الكولومبي بين إثنين متساويا كثافة الشحنة  $(\phi\phi^*e)$ . وطاقة الانشطار (S-T) وهي  $\Delta E_{ST}$  تساوى للمقدار  $2K$ . والقيمة  $K$  تعتمد على التبادل بين  $\phi$ ،  $\phi^*$  حيث أن  $K$  تتناسب مع عملية التداخل، بمعنى كلما كان التداخل أكبر كلما كانت  $K$  أكبر. مثال المدارات  $n, \pi^*$  لا يحدث لها تداخل كبير مثلما تقع في سطح تعامدى، بعد ذلك طاقة فصل  $\Delta E_{ST}$  بين  $(n, \pi^*)$  و  $(n, \pi^*)$  تكون صغيرة بمعنى آخر فى الانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$ ، المدارات  $\pi$ ،  $\pi^*$  تحل أكثر أو أقل لنفس فراغ التركيب الفراغى. تفاعل داخلى أكثر ينتج فى النسبية الكبيرة  $\Delta E_{ST}$ . على العموم الحالات الثلاثية والأحادية سوف تتبع السلسلة الآتية: شكل (٧).

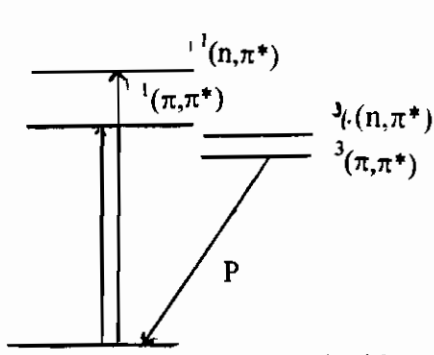


شكل (٧): انشطار حالات الطاقة الأحادية والثلاثية للحالات  $(\pi, \pi^*)$ ،  $(n, \pi^*)$ .

بعض التحويلات الممكنة (فى الوضع) للحالات  $(n, \pi^*)$ ،  $(\pi, \pi^*)$  تعطى فى الشكل (٨) لتمثيل بعض الجزيئات.

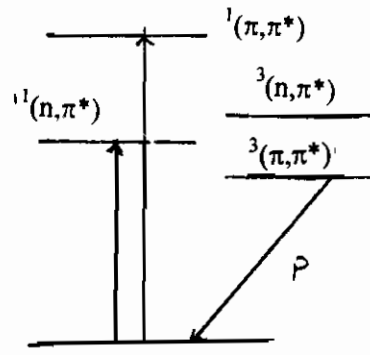
أقل قيمة لفرق الطاقة يمكن تسهل العبور داخل النظام. ونتوقع الحالة الأحادية تكون سريعة النفاذ على طول هذا الطريق لو حالة الإثارة أدنى تكون للنوع  $(n, \pi^*)$ . هذا الطريق يعزز أكثر يودى إلى حقيقة أن  $\tau_{\pi\pi^*} > \tau_{n\pi^*}$  بمقدار قيمة عشرة بناء على الانتقال الممنوع  $(n \rightarrow \pi^*)$ . الفلورسنس فى معدل الانبعاث الصعيق لا يستطيع كفاءته المنافسة مع العبور داخل النظام، هذا يفسر غياب انبعاث حرارة الفرقة فى المركبات الحلقية غير متجانسة مثل البنزوفينون، الاسيتوفينون الكينولين، الأكردين وهكذا عملية الفوسفورسنس عند حرارة الغرفة فقط.

وفى المركبات العضوية، الفترة القصيرة  $(\pi, \pi^*)$  تعتبر أقل حالة إثارة S وفجوة الطاقة بين الحالات  $(\pi, \pi^*)^1$ ،  $(\pi, \pi^*)^3$  تعتبر كبيرة. كلا من هذين العاملين لهما تأثير لعملية الانبعاث الفلورسنس وعلى العموم الهيدروكربونات العضوية تعتبر جيدة الفلورسنس.

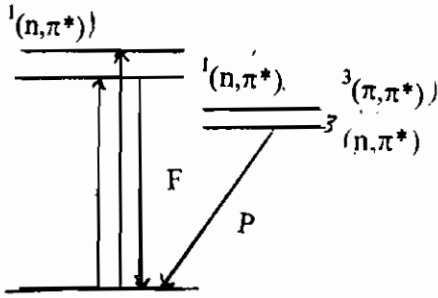


(ا)

عضوية كربوكسيلية وبازين

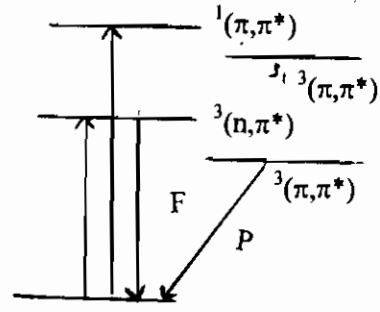


(ب)



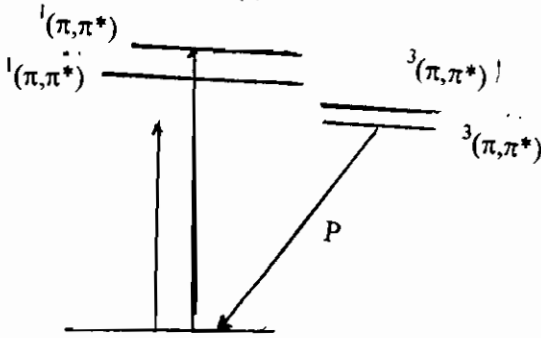
(ج)

كينولين - في مذيب



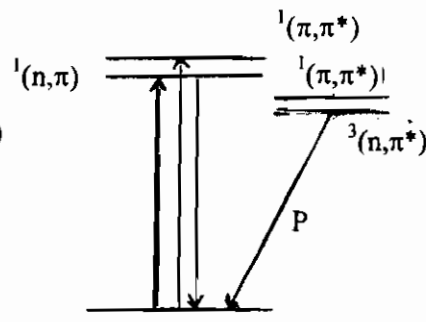
(د)

بعض الصبغات



(هـ)

كينولين - فينازين



(و)

عدم الاحتمالية عال

شكل (٨): انتقال الوضع  $(\pi, \pi^*)$  و  $(n, \pi^*)$  حالات أحادية وثلاثية الطاقة لبعض الجزيئات وخصائص الانبعاث لها.

بعض المعطيات تحقق الفرق في الطاقة  $\Delta E_{ST}$ ،  $\phi_{ISC}$  العبور داخل النظام مسجلة

في الجدول (٢).

$\phi_{ISC}$	$\Delta E$ KCal mol <sup>-1</sup>	المركب
		الحالات ( $\pi, \pi^*$ )
٠,٢٤	٣٠,٠٠	البنزين
٠,٤٠	٢٩,٢	نفتالين
٠,٧٦	١٩,٠٠	فينانثراسين
٠,٩٦	١٥,٠٠	ثلاثي فينيلين
		حالات ( $n, \pi^*$ )
١,٠٠	٥,٠٠	بنزوفينون
٠,٩٩	٥,٩	ثنائي أسيتايل
٠,٣٢	٢٩,٢	كينولين

### الحركية الفيزيائية الضوئية للعمليات أحادية الجزيئية:

ثابت معدل العمليات الأحادية الجزيئية يمكن تعيينها من معطيات الطيف وباستخدام عوامل في ميكانيكية الكيمياء الضوئية. غالبا طبيعة نواتج الضوء ربما تختلف مع تغير تلك العوامل بناء على بعض المشوشات. وفي عدم وجود جزيئات ثنائية مثبطة وتفاعلات كيميائية ضوئية، فخطوات التفاعل الآتية تعتبر مهمة في إزالة نشاط الجزيئات المثارة العائدة إلى الحالة الأرضية.

المعدل	الخطوة
$I_a$	إثارة
$k_{IC}[S_1]$	تحول داخلي
$k_{ISC}[S_1]$	عبور داخل النظام
$k_f[S_1]$	فلورسنس
$k_p[T_1]$	فوسفورسنس
$k_{TSC}[T_1]$	عبور داخل النظام إنعكاسي

حيث أن  $k_s$  ثوابت المعدل على التوالي.  $[S_1]$ ،  $[T_1]$  تركيز كل من جزيئات في الحالة الحادية والثلاثية.

تحت ظروف اتزان الضوئية الساكنة بمعنى أن معدل التكوين  $[S_1]$  = معدل إزالة

النشاط  $[S_1]$

$$I_a = (k_{IC} + k_{ISC} + k_f) [S_1] \quad (41)$$

وكذلك

$$[S_1] = \frac{I_a}{(k_{1C} + k_{1SC} + k_f)} \quad (42)$$

إذا ناتج الكم للفلورسنس  $\phi_f'$  في غياب أي مؤثر خارجي يكون من المعلومات.

$$\phi_f' = \frac{k_f[S_1]}{I_a} = \frac{k_f}{k_{1C} + k_{1SC} + k_f} \quad (43)$$

بالمثل بالنسبة  $[T_1]$

$$K_{1SC} [S_1] = (k_{1SC}^T + k_p) [T_1] \quad (44)$$

بالاستبدال للمادة  $S_1$

$$T_1 = I_a \left( \frac{k_{1SC}}{k_{1C} + k_{1SC} + k_f} \right) \left( \frac{1}{k_{1SC}^T + k_p} \right) \quad (45)$$

إذا ناتج الكم للفسفورسنس  $\phi_p$  من المعادلة (٣٥)، ٤٥ نحصل على

$$\phi_p = \frac{k_p[T_1]}{I_a} \quad (35)$$

$$= \left( \frac{k_{1SC}}{k_{1C} + k_{1SC} + k_f} \right) \left( \frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p} \right) \quad (46)$$

$$= \phi_T \frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p}$$

فلو ان  $k_{1SC} \gg (k_{1C} + k_f)$  مثلما عموما حالة للمركبات العضوية خصوصا

الهيدروكربونات المركبات غير المتجانسة، كفاءة الفوسفورسنس الحقيقية تعطى بواسطة

$$\phi_f' = \frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p} = k_p \tau_p \quad (47)$$

معدل كفاءة الانبعاثين هو:

$$\phi_p/\phi_f = \frac{k_p[T_1]}{k_p[S_1]} = \frac{k_{1SC}}{k_f} \left( \frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p} \right) \quad (48)$$

كما توجد تقنيات ثابتة لتحديد  $\phi_p^0$ ،  $\phi_f^0$  في هذا التعبير  $k_f$ ،  $k_p$  هما مقلوب علاقة

الفترة الزمنية لحالات الفلورسنس والفوسفورسنس  $k_f$  يمكن إيجادها عمليا من تكامل

المساحة تحت منحنى الامتصاص، كما أن  $k_p$  يمكن تعيينها من معدل الاضمحلال المقاس

للفوسفورسنس عند ٢٩٦م في EPA.

ناتج الكم للعبور داخل النظام يعبر كما يلي:

$$\phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_{IC} + k_{ISC} + k_f} \quad (49)$$

قيمة النهاية للمقدار  $k_{IC}$  يمكن ايجادها وذلك بعمل عدة تقريبات كمثال:

١- لو أن  $\phi_p$  تكون أكبر  $1 \approx \phi_p + \phi_f$  إذا  $k_p \ll k_{ISC}^T$  وفي المعادلة (٤٨).

$$k_p/k_f = k_{ISC}/k_f = k_{ISC} \tau_f^0 \quad (49a)$$

هذا يعطينا تقييم للمقدار  $k_{ISC}$  من معلومته لكل من  $\phi_p, \phi_f, \tau_f^0$  في التجربة الحقيقية الظروف  $\phi_p + \phi_f \approx 1$  لا تساعد.

٢- لو التحول الداخلى  $S_1 \rightarrow S_0$  يهمل لكن  $k_{ISC}^T$  تكون مقبولة إذا

$$\phi_f + \phi_p + \phi_{ISC}^T \approx 1$$

وناتج الكم للاضمحلال الاشعاعى للثلاثى:

$$\phi_{ISC}^T = 1 - (\phi_p + \phi_f) \quad (50)$$

وكذلك

$$\frac{\phi_{ISC}^T}{\phi_p} = \frac{k_{ISC}^T}{k_p} \quad (51)$$

ولهذا

$$k_{ISC}^T \approx k_p \frac{1 - (\phi_p + \phi_f)}{\phi_p} \quad (52)$$

بمعنى أنها تساوى:

$$\left[ \frac{\text{الجزئية المضمحلة الاشعاعية}}{\text{الجزئية المضمحلة المشعة}} \right] \times (\text{ثابت المعدل لإضمحلال الفوسفورسنس})$$

قيمة  $k_{ISC}^T$  الآن يمكن حسابها من معلومية  $\phi_p, \phi_f, k_p$  علاوة على ذلك إذا:

$$\phi_p/\phi_f = \frac{k_f}{k_{ISC}^T} = \frac{k_p}{k_{ISC}^T + k_p} \approx \tau_f^0 k_{ISC} \frac{\phi_p}{1 - \phi_f},$$

$$k_{ISC} = \frac{1}{\tau_f^0} \frac{(1 - \phi_f)}{\phi_f} \quad (53)$$

مثال: حساب الانتقال الاشعاعى فى البنزين:

$$\phi_f \quad \text{عند} \quad \text{للبنزين} \quad -77^\circ\text{C} = 0.2$$

$$\phi_p \quad \text{عند} \quad \text{للبنزين} \quad -77^\circ\text{C} = 0.2$$

$k_f$  - محسوبة من مساحة التكامل تحت امتصاص الطيف.



$$k_f = \frac{1}{\tau_N} = \frac{1}{\tau_f^0} = 2 \times 10^5 \text{ S}^{-1}$$

$k_p$  - محسوبة من إضمحلال الفوسفورسنس

$$k_p = 3.5 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1} \quad \text{من المعادلة ٣٩}$$

$$k_{sc} = \frac{1 - \phi_f}{\phi_f} k_f = \frac{1 - 0.2}{0.2} \times 2 \times 10^5 \text{ S}^{-1} = 8 \times 10^6 \text{ S}^{-1}$$

$$k_{isc}^T = 3.5 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1} \times \frac{1 - (0.2 + 0.2)}{0.2} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1}$$

ثابت المعدل للعمليات أحادية الجزيئية الفيزيائية الضوئية لبعض الجزيئات

العضوية كما في الجدول ٤.

جدول (٤) ثوابت المعدل لبعض المركبات العضوية للعمليات الكيميائية الفيزيائية الضوئية. أحادية الجزيئية.

المركب	$\phi_f$	$\phi_p$	$k_f$ ١٠ <sup>-١</sup> ثانية <sup>-١</sup>	$k_p^0$ (١) ثانية <sup>-١</sup>	$k_{isc}^T$ (ب) ثانية <sup>-١</sup>	$k_{isc}$ (ج) ثانية <sup>-١</sup>
١- فتالين	٠,٥٥	٠,٠٥	١	٠,٤٤	٠,٣٠	$٦١٠ \times ١$
١- كلوروفتالين	٠,٠٦	٠,٥٤	٣	١,٧	١,٤	$٧١٠ \times ٥$
١- بروموفتالين	٠,٠٠٢	٠,٥٥	٣	٢٨	٠,٢٢	$٩١٠ \times ٢$
١- أيودوفتالين	٤-١٠	٠,٧٠	٢	٣٥٠	١٥٠	$١٠١٠ \times ٣$
بنزوفينون	٤-١٠	٠,٩٠	١	١٦٠	١٨	$١٠١٠ \times ١$
أستوفينون	٤-١٠	٠,٦٣	٠,٤	٧٦	٥٠	$٩١٠ \times ٥$
ثنائي أسيتايل	٣-١٠	٠,٢٥	٠,١	١٢٥	٣٧٥	$٧١٠ \times ٢$
كينولين	١-١٠	٠,٢٠	١٠	٠,١٥	٠,٥	$٧١٠ \times ٨$

أ- من المعادلتين (٣٩)، (٣٧)، ب- المعادلة (٥٢)، ج- المعادلة (٥٣).

## الباب السادس

### الميكانيكية الفيزيائية الضوئية لعمليات الجزيئات الثنائية

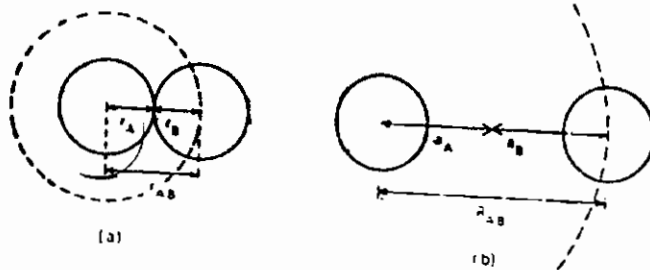
#### ١- حركية الصدمات والضدمات الضوئية

الظروف الأولية لعمليات الجزيئات الثنائية وهو التقارب بين الجزيئات والتي تعرف بعملية الصدمات، أو المدخل أو الممر الضيق في حد ذاته يعتبر متغير ويعتمد على طبيعة التفاعل بين الجزيئات المتصادمة ويمكن تعريف الصدمات بالنسبة للحالة الأرضية الثابتة بناء على النظرية الحركية، وهو أن الجزيئات من المفترض لها إطار خارجي له سمك وذلك بفرض تخطيطي. وعدد الصدمات بعد ذلك لكل جزيئين بفرض غير متماثلين كما قد نرسم إليها بالرمز [A] جزيء، الرمز [B] جزيء أو بين جزيئين متماثلين على الترتيب كما يلي لكل ثانية:

$$\sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} r_{AB}^2 [A] [B] \text{ and } 2\sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}} [A] r_A^2 \quad (1)$$

حيث الرمز ( $\mu$ ) يعرف بالكتلة المختزلة وهو يساوى المقدار  $M_B M_A / (M_A + M_B)$  والوزن الجزيئي لأى منهما،  $r$  - نصف القطر للجزيئات الداخلة فى الصدمات بالسنتيمتر، وهي تساوى مجموع أنصاف الأقطار أو المتوسط وهي  $r_{AB} = (r_A + r_B)$ ، والمقطع العرضى للصدمة  $\sigma_k = \pi r_{AB}^2$  سم<sup>2</sup> وهو المدار أو الإطار الخارجى لهما، عدد الصدمات أو التردد لكل من  $Z_{AA}$   $Z_{AB}$  يعين لكل وحدة تركيز لكل من الجزيئات المختلفة أو الجزيئات المتشابهة الأقطار والأوزان وهي تتراوح فى المدى  $10^9 - 10^{10}$  عند الظروف العادية لدرجات الحرارة.

وبالنسبة لجزيء فى الحالة النشطة المثارة، ربما عملية الاتصال المباشر بين الجزيئات المؤثرة فى التفاعل ليست ضرورية وتأثير المقطع العرضى بالنسبة للصدمات الفوتو بصرية ربما يكون أكبر بكثير عنه بالنسبة للحركية كما فى الشكل (١).



شكل (١) مخطط يمثل أ- حركية الصدمات. ب- حركية الصدمات الضوئية.

وتأثير المقطع العرضي  $\sigma = (\pi r_{AB}^2)$  بالنسبة للصددمات الضوئية كما هو أنه يتناسب تناسباً طردياً مع مربع المسافة  $R_{AB}$  فوق ذلك الجزئ المثار ليتفاعل مع جزئ آخر لتعطى حول التغير الفيزيائي أو الكيميائي. ويكون مختلف أو متغير للأشكال المختلفة. وتستخدم بالنسبة للغازات الذرية والأبخرة والتي سوف نتعرض لها أولاً لأن برهنة تلك غنية بالمعلومات حول شكل أو هيئة حالة التفاعلات الوسطية المثارة. (للتفاعل الداخلي).

- صدمات الجزيئات في الحالة الغازية والبخارية وميكانيكية الاحباط للفلورسنس

تمت دراسة عملية الكبت للإشعاع الرنيني لعنصر الزئبق من الحالة  $6^3P_1$  المثارة وذلك بإضافة عدد كبير من الغازات، هذه الحالة مختلفة في المنطقة خلال التغير من  $6^1P_0$  إلى  $6^0P_1$  لذرات الزئبق والذي له إشعاع قوى في المنطقة  $253.7 \text{ nm}$  وله فترة عمر طويلة ( $\tau = 110 \text{ ns}$ ) كما أن حركته المغزلية ممنوعة.

كما أن عملية أو ميكانيكية الكبت أو الإطفاء ليست متساوية أو متشابهة لجميع الغازات المضافة كما يمكن تقدير الأساس الميكانيكي بإحدى الوسائل الآتية:

أ- حدوث انتقال للطاقة الإلكترونية إلى جزيئات الغاز المضافة محدثة إثارة لتلك الجزيئات:

ربما مثل ذلك الانتقال ينشأ من الغاز المضاف مع ملازمة الإطفاء لخطوط الطيف الترددية للزئبق. مثل ذلك الخليط الزئبق- والتيتانيوم والزنك- الصوديوم. تحول هذه الطاقة التفاعلية تمتلك مقطع عرض كبير أو قطاع كبير للإطفاء وهذا الصفة سوف نتناولها فيما بعد.

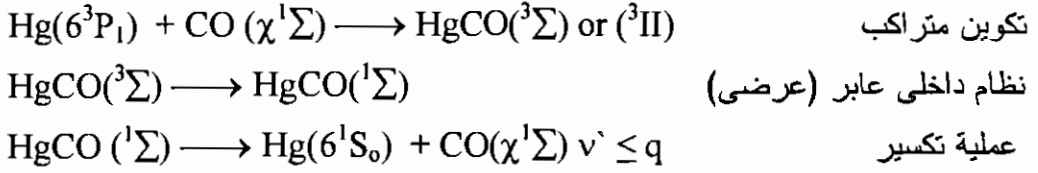
ب- طاقة تتحول على أشكال اهتزازية كابثة ( $E \rightarrow V$ ) في التجربة التقليدية والتي أجريت بواسطة زيمانسكي (Zeemansky). وارتباط وثيق الصلة بين كل من المقطع العرضي للكبت والتلائم المتشابه لفرق الطاقة  $Hg(6^3P_0) - Hg(6^3P_1)$  وسعة أو اتساع الطاقة الاهتزازية ( $\Delta v$ ) لتلك  $v = 0 \rightarrow v = 1$  الانتقالية في الكابت.

الجزيئات البسيطة مثل كل من أكسيد النتروجين ( $NO$ )،  $CO$ ،  $N_2$  وجد لها معامل كبت عالي جداً جدول (1).

جدول (1): كبت مقطع لبعض الغازات بالنسبة للإشعاع الرنيني للزئبق.

الغاز	الماء	الماء الثقيل	الأمونيا	أكسيد النتروجين	ثاني أكسيد الكربون	النتروجين	الأيدروجين
$\sigma \text{ ln cm}^2$	1,43	0,46	4,2	30,3	3,04	0,20	8,6

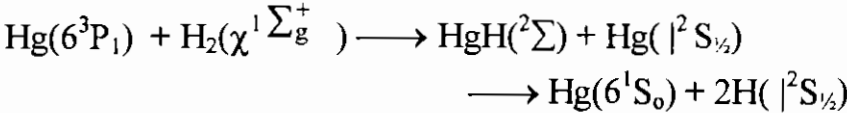
ولكن التجربة الأكثر حداثة هي باستخدام إثارة متوهجة كما ترى أن  $Hg(6^3P_0)$  ربما ليست تعتبر في الحالة النهائية لكل الحالات بالنسبة للنتروجين، ولكن أول أكسيد الكربون CO عملية كبت أو إخماد الزئبق من الحالة المثارة إلى الحالة الأرضية الثابتة  $Hg(6^1P_0)$  حيث ينتقل ذاته إلى أعلى مستوى اهتزازي ( $v = q$ ) خلال أو أثناء تكوين مترابك كربونيل الزئبق في الوسط.



ميكانيكية أخرى مماثلة قد تقترح لعملية الإطفاء أو الكبت بواسطة أكسيد النتروجين NO، وعليه فإن التفاعل القوي بين الذرات المثارة وبين الكابت وبدء أو ظهور الكابت أساسا لحدوث عملية الإطفاء.

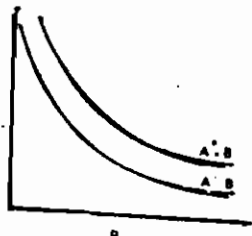
ج- إطفاء أو كبت قد يحدث وذلك باستخدام الغازات الميثالية مثل الأرجون والزينون (الغازات الخاملة). مثل هذه الغازات مكتملة المدار الخارجي لها، لذا فإنها تعتبر جيدة الإطفاء للحالات المثارة، ومن المتوقع أن لمثل تلك الحالات تكون الطاقة الإلكترونية المثارة يكون حدوثها فقط مثل الطاقة الانتقالية ( $E \rightarrow T$ )، لأن مستويات الطاقة أعلى بكثير من  $Hg(6^3P_1)$  عملية تحول كمية كبيرة للطاقة الإلكترونية إلى طاقة إنتقالية ليست عملية فعالة كما هو مستتبط في مبدأ فرانك-كوندون Franck-condon Principle. ويلاحظ أن الزينون للكبت بواسطة تكوين مترابك حيث يتفكك على ابتعاث الطيف.

د- كبت أو إطفاء يؤدي إلى استخلاص لذرة الأيدروجين أو فصل لذرة الأيدروجين: ناتج مثل تلك العمليات في تكوين الشقوق الحرة ويتبعه تفاعل كيميائي تفاعلات الزئبق الضوئية الحساسة يعتبر حالة مهمة لتفاعلات السطح الغاز. أبسط العناصر ولنرمز لها (z) تكبت بواسطة الأيدروجين ( $H_2$ ) حيث ربما يتم بالشكل الآتي:



كلا من المركبات العضوية المشبعة وغير المشبعة وجودها يعتبر جيد للإطفاء في حالات عديدة. فصل ذرة الأيدروجين، ربما تعتبر تقنية مناسبة جدا. على الجانب الآخر، شكل لعملية التجميع مستخدمة الإلكترون  $\pi$ - إلى المدار الذري الفراغي للزئبق تبدو محتملة. أيضا يوجد إمكانية انتقال الطاقة إلى مستوى ثلاثي للكابت.

يمكن تفسير بعض من تلك التقنيات وذلك بواسطة سطح طاقة الوضع وذلك بالتفاعل بين الجزيئات المثارة A والكابت P، حيث يمكن أن تأخذ تلك الأوضاع شكل (٢) أ، ب، ج، د.



$R_{A \cdot B}$   
No quenching

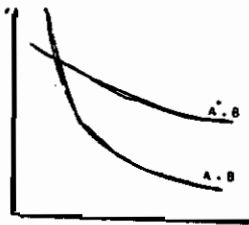
عديم الكبت

(أ)



$R_{A \cdot B}$   
 $E \rightarrow E, T$  transfer  
 $E \rightarrow E, T$  transfer

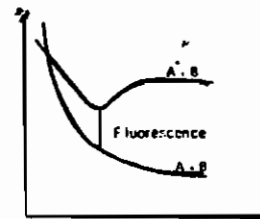
(ب)



$R_{A \cdot B}$   
 $E \rightarrow T$  transfer

$E \rightarrow T$  انتقال

(ج)



$R_{A \cdot B}$   
Radiative quenching

إشعاع كبت

(د)

شكل (٢): سطح طاقة وضع التفاعل بين الحالة المثارة والأرضية الثابتة للجزيئات (A) الإشعاعية والخامد (B). أنظر الأوضاع للأشكال أ، ب، ج، د.

الشكل (أ) حالة كل الجزيئات الأرضية تقترب واحد من الآخر ولا يوجد تفاعل كيميائي أو حدوث تكوين مترابكات، أي يحدث تنافر طول الوقت المصاحبة للطاقة المتغيرة. التفاعل بين جزئ مثار وآخر غير مثار أي عادي في الحالة الأرضية أيضا يوجد حدوث تنافر والقيمة (PE) - Potential energy تجدها موازية لكل منهما. الشكل (ب) يميل كل من الشكلين للتقريب كل واحد من الآخر حيث يوجد ميكانيكية انتقال إلكترون أو اهتزازي وهذا ممكن ( $E \rightarrow E$ ,  $E \rightarrow V$ ) بعد عملية التصادمات المثمرة لطاقة زائدة والتي يمكن تحويلها إلى طاقة انتقالية لأي المتفاعلين. الشكل (ج) كلا المنحنين المتنافرين ربما يتقابلان عند نقطة. الطاقة الحركية للصدمات بين المركب الحامل للطاقة أو المثار ( $A^*$ ) والمركب (B) المشاركان للتصادم عند تلك النقطة للتصادم، وأخيرا ينفصلان ويعودا إلى الحالة الأرضية الثابتة بانتقال كمية من الطاقة عالية. الشكل (د)

ظهور انحراف بسيط في السطح الأعلى (PE) يتبعه تكوين مترابك بين المركب ( $A^*$ )،  
B. وتقنية الإشعاع تؤدي إلى تكسير المترابك، كما أن عملية التكسير للمترابك يمكن  
تعينها. لمثل تلك الحالة سوف نشرح فيما بعد.

الدراسة للخميد مشابهة لأنظمة مترابكة كثيرة قد قيدت وتفيد أن الإطفاء يعتبر  
فعال عندما الطاقة الإلكترونية تنتقل كطاقة إلكترونية، والطاقة الاهتزازية على هيئة طاقة  
اهتزازية والطاقة الدورانية على هيئة طاقة دورانية، بأقل كمية تحويل إلى طاقة حركية  
للانتقال. هذا يمكن اعتباره تعبير مبدأ فرانك-كوندون. الجزئ العديد الذرية له أشكال  
متعددة الاهتزازات قد يعتبر الأفضل لاتخاذها للخميد عن الجزيئات البسيطة، والسبب في  
ذلك واحدة من تلك الأشكال ربما تكون في طاقة الرنين معها بعض مستوي طاقة  
الاهتزازية للجزئ المثار سهلة الكبت بانتقال الطاقة. صدمات عديدة ضرورية لعدم تنشيط  
الجزئ بطاقة اهتزازية عالية لأنه فقط واحد أو اثنين كم اهتزازي يكن تحويلها عند زمن  
( $\Delta v \pm 1$ ) بالنسبة لتوافق المنبذب، وأكبر من واحد بالنسبة لمذبذب عديم التوافق، أخيرا  
يصل النظام لحالة اتزان حراري عندما كل الطاقة الزائدة تنتشر إلى المحيط أو الإطار -  
ليست دائما، تحتاج التصادمات في السطوح الغازية تؤدي عملية كبت فلورسنس،  
لو ممكن وجود تكسير يؤدي إلى مرور سطح التناثر (PE) مع تلك الحالة المثارة الأولى  
عند مستوى اهتزازي عالي طفيف، ربما يمنع عدم التنشيط انتقال الجزيئات إلى الحالة  
التناثرية. في الحال تدعه إلى مستوى اهتزازي صفر للحالة الأولى الفردية، وعليه تسهل  
عملية انبعاث الفلوروسنس.

بيننا - نافنايل أمين تعتبر نقطة اقتراح، حيث في السطح الغاز يلاحظ انبعاث  
فلورسنس في وجود غازات عديمة التنشيط.

#### - الصدمات في المحاليل:

نظرية الصدمات في الغازات لا تستطيع تطبيقها على المحاليل السائلة بسبب تأثير  
شبكة أو فراغ فرانك-رابينووتش Franck-Rabinowitch. حدوث عدة من الصدمات  
لملحين قريبين مع بعضهما ومطوقين بواسطة جزيئات المذيب قبل الاندفاع بعيدا. هذه  
العملية تعرف بالمقابلة وعادة ما تحدث ضربات من 20-100 صدمة. جزيئات المذاب  
مبدئيا تصبح في حالة انفرادية بعيدا، يمكن فقط الاقتراب من بعضهما بواسطة عملية  
انتشار بطيئة نسبيا. لو عدد الصدمات للجزيئين المحتاجة للعمل قبل التفاعل صغيرة مقارنة  
مع عدد عملهم في فراغ المذيب، فالمعدل للتثنائي الجزيئية يحدد بواسطة معدل التكوين  
للمصادمات الجديدة خلال الانتشار. وعليه فإن لزوجة السائل  $\eta$  تعتبر عامل منظم للتفاعل

وبموازنة العوامل. فالسائل الأقل لزوجة على العموم، فإن معدل التفاعل يحدث في نفس المدى لمثل مخلوط الغاز  $k_2 \approx 10^9 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$  تلك النظرية لمثل تلك التفاعلات الانتشارية المنظمة تشتق بواسطة ديبياي Debye من معادلة سموليوشويسكى Smoluchowski بالنسبة للتجلط السريع للغرونيات، والتي تكون مبنية على قانون فيكس للانتشار، (Fick, low) وطبقا لتلك النظرية، ثابت معدل بالنسبة لتفاعل خمد (كبت) ثنائي الجزيئية  $k_2$  قد تعطى على النحو الآتى:

$$k_2 = P \frac{4\pi R_{AB} N (D_A + D_B)}{1000} \text{ l mol}^{-1} \text{ S}^{-1} \quad (2)$$

هذه المعادلة تشمل معامل الانتشار لكل من  $D_A, D_B$  للمشاركين في التفاعل وأنصاف الأقطار  $R_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$ ، معامل الاحتمالية لكل تصادمية ومعامل الانتشار يمكن إيجاده بواسطة قانون استوكس- اينشتاين [Stokes - Einstein law].

$$D = kT/6\pi\eta r$$

حيث أن  $k$ - ثابت بولتزمان  $r$ - نصف قطر جزيئات الانتشار، وبما أن  $r_A, r_B$  هما أنصاف أقطار الجزيئات المشاركة في التفاعل:

$$D_A + D_B = \frac{kT}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (3)$$

فلو عندنا أن أنصاف الأقطار متساوية  $a_A = a_B$  ولهذا فإن  $R_{AB} = 2r$  وبالإستبدال نحصل على:

$$k_2 = P \frac{8RT}{3000\eta} a/r \text{ l mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

وبافتراض آخر إذا اعتبرنا أن نصف قطر التفاعل وأنصاف أقطار الحركة متساوية وهو  $a = r$  ومعامل الاحتمالية  $P = 1$  فإننا نحصل على المعادلة في الشكل النهائي وهو:

$$k_2 = \frac{8RT}{3000\eta} \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1} \quad (4)$$

إذا كان ثابت معدل التفاعل للمواد الجزيئية الثنائية فقط يعتمد على اللزوجة ودرجة الحرارة، فإن ثابت المعدل المحسوب للتفاعلات الثنائية الجزيئية المنظمة للانتشار في المحلول يضع الحد الأقصى لتلك التفاعلات. على أى حال لو أن جزيئات الانتشار صغيرة جدا عن جزيئات المذيب، فيكون معامل احتكاك الانزلاق بصفر، وهذا يعنى أن جزيئات المذاب لها أن تتحرك بسهولة ويسر بالاتصال مع جزيئات المذيب، ولمثل تلك الحالة فإن ثابت التفاعل  $k_2$  يعين على النحو التالى:

$$k_2 = \frac{8RT}{2000\eta} \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1} \quad (5)$$

أكسوجين كبت المركبات الحلقية الهيدروكربونية في السوائل اللزجة من الأفضل أن نعبر عنها بهذا التعبير، وبالنسبة للمحاليل الأيونية ذات الشحنة  $Z_A, Z_B$ . وفى الوسط الذى له ثابت عزل كهربى  $\epsilon$  جزئية التفاعل الكولومبى  $f$  سوف تشتمل فى المقام.

$$f = \frac{\delta}{e^5 - 1} \text{ and } \delta = \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon k T r_{AB}}$$

كيناتيكية الكبت التصادمية، معادلة إسترن- فولمر:

عملية الإطفاء (الكبح) هى إحدى العمليات التى تتنافس مع عملية الانبعاث المستمر وبستلك الوسيلة تقصر فترة العمر للجزئ المشع. الأساس فى هذه العمليات الإطفائية (الكابتة) تعتبر عمليات انتقال طاقة أو انتقال إلكترون فى بعض الحالات يحدث تكوين متراكب فى الحالة النشطة - تكوين متراكب نشط *exciplex formation* هذه الحالة الانتقالية النشطة المترابطة ربما أو ليست تعطى الصفة الإشعاعية الانبعاثية، التى قد تكون لا تشبه تلك الجزيئات الأصلية أو الأولية فى التفاعل فى المحاليل تعتبر احتمالية تكوين المتراكب فى الحالة الأرضية ربما تكون موجودة فى هذا المدى ويمكن وجود الجزيئات المشعة والكابحة للجزيئات المشعة كمتراكبات داخل شبكية المذيب عند لحظة الإثارة، وربما يؤدي هذا إلى فقد الطاقة الإلكترونية وتعرف فى هذه الحالة بحالة الإطفاء أو الكبح. بعد ذلك لا توجد عمليات مع الانبعاث، ولا تتأثر فترة العمر كما أن تكوين المتراكبات الأرضية الثابتة تختزل شدة الفلورسنس وذلك بواسطة الجزيئات المفردة لامتصاص الأشعة الساقطة وهذه العملية تعرف بتأثير المصفاة الداخلة مشابهه لوجود جزيئات أخرى ماصة مضافة.

فعند التوهج الثابت، فيكون معدل الجزيئات الماثرة  $A^*$ ، مساوية لتلك لمعدل عدم التنشيط (أو الفقد)، ويكون معدل الجزئ النشط  $A^*$  يظل ثابت:

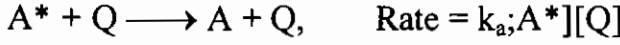
$$d = \frac{[A^*]}{dt} = 0 \quad (6)$$

وعليه فإن تركيز الجزئ النشط فى عدم وجود أى خطوة إطفاء جزيئات ثنائية كما ذكر سابقا فى الباب الخامس.

$$[A^*]^0 = \frac{I_a}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} = \frac{I_a}{k_f + \sum k_i} \quad (7)$$



حيث أن كلا من  $k_f$ ،  $k_2$  على الترتيب معدل الامتصاص أو معدل تكوين الجزيئات المثارة، ثابت معدل الفلورسنس ومجموع ثابت المعدل لكل خطوات الجزيئات غير المثارة مثل التحول الداخلى  $k_{IC}$  والأنظمة الداخلية العابرة [Internal conversion] أو [Inter system crossing] التى تنشأ من حالة الطاقة. فلو فرض إضافة جزئ آخر Q إلى جزئ فى المحلول الذى يطفى الفلورسنس كخطوة إطفاء ثنائية الجزئ.



وعليه يكون تكوين أو تركيز الفلورسنس فى وجود خطوة الإطفاء كما يلى:

$$[A^*] = \frac{I_a}{k_f + \sum k_1 + k_q(Q)}$$

فلو أن  $[A^*]^\circ$ ،  $[A^*]$  هما تركيزا الفلورسنس فى وجود وعدم وجود الكابح، وبالتالي يكون ناتج الكم كما يلى على التوالى:

$$\phi_f^\circ = \frac{k_f[A^*]^\circ}{I_a} = \frac{k_f}{k_f + \sum k_1} \quad (8)$$

$$\phi_f = \frac{k_f[A^*]}{I_a} = \frac{k_f}{k_f + \sum k_1 + k_q(Q)} \quad (9)$$

وتكون النسبة بين الناتج كم يلى:

$$\begin{aligned} \phi_f^\circ/\phi_f &= \frac{k_f + \sum k_1 + k_q(Q)}{k_f + \sum k_1} = 1 + \frac{k_q(Q)}{k_f + \sum k_1} \\ &= 1 + k_q \tau(Q) = 1 + k_{sv}(Q) \end{aligned} \quad (10)$$

هذه المعادلة الأخيرة تعرف بمعادلة إسترن- فولمر، الحد  $(k_{sv})$  بثابت إسترن- فولمر.  $k_{sv}$  ثابت التخميد للجزيئات الثنائية إلى ثابت التلاشى للجزيئات الأحادية، ووحداتها لتر/مول ويأخذ هذا الثابت صفة ثابت الاتزان. كما أن ثابت إسترن- فولمر يعتبر خطى ويعين من ميل المنحنى برسم  $\phi_f^\circ/\phi_f$  مقابل Q بفرض أن ميكانيكية الإطفاء فعالة وتعتبر  $\tau$  فترة العمر الحقيقية لجزيئات الفلورسنس فى عدم وجود جزيئات الإطفاء ونعبر عنها كما يلى:

$$\tau = \frac{1}{k_f + \sum k_1}$$

فلو أن  $\tau$  قياسها مستقل إذا من معرفة أو معلومية  $K_{sv}$ ، ثابت معدل  $k_q$  الجزيئات خطوة الإطفاء يمكن قياسها. وبالنسبة لإطفاء وفعال  $K_{sv} \approx 10^2 - 10^3 \text{ l mol}^{-1}$  ولو أن  $\tau \approx 10^{-8} \text{ s}$ ، إذا:

$$k_q = \frac{K_{sv}}{\tau} = \frac{10^2}{10^{-8}} = 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

حيث تكون نفس الرئية مثل التردد المصانف. في تلك الحالة، الإطفاء يعتبر منظم الانتشار، ويعين مباشرة من المعادلة (4)، ولهذا فإن نهاية المنطقة العليا بالنسبة  $k_q$  يكن أيضا إيجادها- (جدول ٢).

جدول (٢): قيم المقدار  $k_q \times 10^{-10}$  لفلورسنس (الفرنسة الانثراين) A- للأكسوجين الخامد، لتركيز الإطفاء، (C) التركيز ويحسب من المعادلة (٤).

المذيب	اللزوجة عند ٢٥ م	A	B	C
البنزين	٠,٦٥	٤,٠	٠,٩٣	١,٠٠
الكلوروفورم	٠,٥٤	٣,٤	٠,٩٧	١,٢٠
الكيروسين	٢,٠٠	٢,٩	١,١٧	٠,٣١

كما يمكن حساب ثابت التخميد أيضا من ظروف التجربة عند ٥٠% إطفاء لو أن

$[Q]_{1/2}$  تركيز الإطفاء عندما يكبت المحلول لمقدار النصف إذا.

$$\phi^\circ/\phi = 2 = 1 + K_{sv} [Q]_{1/2}$$

$$K_{sv} = k_q \tau = \frac{1}{[Q]_{1/2}} = \frac{1}{C_h} \quad (12)$$

$K_{sv}$ - تعتبر مقلوب  $1/2$  تركيز الإطفاء أو نصف حجم تركيز الحجم  $C_h$ ، ولو أن  $k_q$  فرضا منظم للانتشار، وفترة العمر  $\tau$  للجزيئات المطفاة يمكن إيجادها من معلومية  $K_{sv}$  فبالنسبة لمحلول قوى الامتصاص لفترة العمر للفلورسنس تساوى أو تقترب من  $10^{-8} \text{ s}$  وبفرض منظم انتشار الإطفاء،  $1/2$  تركيز الإطفاء،  $[Q]_{1/2}$  هي رتبة التركيز  $0.01 \text{ M}$  وبفرض وبالنسبة لإطفاء 10% إذا  $0.001 \text{ M} = [Q]_{10\%}$  ولكن لو أن  $\tau = 10^{-2} \text{ s}$   $[Q]_{50\%} = 10^{-3} \text{ M}$  هذا يفسر حساسية طول حياة الحالة الفلورسنسية.

فبالنسبة لإطفاء ضعيف، كل ما هو مصانف ليس بمثمر، وعليه فإن كفاءة

صدمة الإطفاء  $p$  تكون أقل من الوحدة ولهذا في تلك الأنظمة حيث أن

$$K_{sv} = q \tau k_q$$

عملية الإطفاء تكون أقل بكثير من المتوقعة أو الملاحظة بواسطة منظم الانتشار للترددات المقابلة، والسبب في ذلك يعود للكفاءة التي ربما تكون من حرارة التنشيط أو إنتروبي التنشيط المطلوبة أو الضرورية وعليه فإن الثابت  $K_{sv}$  المعتمد على لزوجة السائل آنذاك تختفى. مثال: البروموبنزين يعتبر عامل إطفاء ضعيف بالنسبة لفلورسنس هيدروكربون العضوي، وثابت الإطفاء تقريبا مساو في الهكسان كما في لزوجة البرافينات.

بالنسبة للمحاليل الأيونية، القوة الأيونية، قد تعتبر حد مهم مؤثر على ثابت الإطفاء. ثابت معدل صدمات الإطفاء لجزيئات ثنائية يجب أن تكون قيم صحيحة لقيمة نهائية  $k_q^0$  طبقا لنظرية برونستد Bronsted theory.

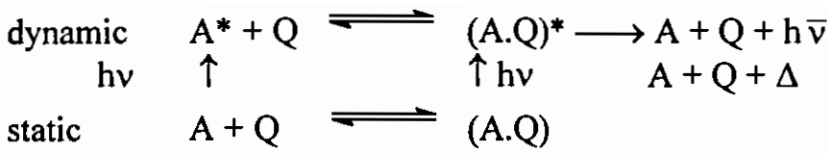
$$\log k_q = \log k_q^0 + 0.5 \Delta z^2 \sqrt{u} \quad (13)$$

حيث  $\mu$  القوة الأيونية  $\Delta z^2 = (z_A^2 + z_C^2)$ ، حيث أن كلا من  $z_B$ ،  $z_n$ ،  $z_{QA}$  عدد شحنات الأيونات في المترابك الوسطى  $AQ$ ، والفلورسنس وعامل الإطفاء  $Q$  على التوالي، ومع زيادة القوة الأيونية فإن تأثير الإطفاء ربما يزداد أو يقل أو يظل ثابت مبنيا على العلاقة  $\Delta z^2$ ، بمعنى آخر لو أن ثابت الإطفاء (ثابت معدل) أكثر مما هو متوقع لعملية منظم الانتشار diffusion - controlled، في تلك الحالة تعديلات الحدود تعتبر معينه في ديباي. أى أن معامل الانتشار  $D$  كما هو مبين بواسطة معادلة استوك-اينشتاين ليست مطبقة، لأن لسزوجة الوسط تعتبر مختلفة عن للسزوجة البالغة الصفر والمعينة بالتجربة بواسطة معامل الإطفاء (مثل عملية إطفاء المركبات الهيدروكربونية بواسطة الأكسوجين في مذيبات البرافين) أو القطر  $R_{AB}$  - الذى يعتبر أكبر بكثير عن قطر التصادم للغازات الحركية.

ففى الحالة الأخيرة يوجد مدى واسع لتفاعل عملية إطفاء مثل انتقال الطاقة الإلكترونية، لذا توجد تجارب إطفاء بسيطة يمكن برهنتها باستخدام معلومات تشير إلى ميكانيكية الإطفاء. من ذلك قد تعتبر وسيلة قوية لدراسة ميكانيكية التفاعلات الكيميائية الضوئية.

انحرافات عن معادلة إسترن- فولمر

١- الانحرافات عن علاقة إسترن- فولمر ربما تأتي من حالة الإطفاء الساكنة الموجودة. وحالة الإطفاء المتحركة والساكنة ربما يمكن التعرف عليها بواسطة تأثير الحالة التي تكون فيها حالة الإطفاء ومن العلاقة الآتية:



فلو اعتبرنا  $K_0$  عبارة عن ثابت الاتزان لتكوين المترابك في الحالة الساكنة الأرضية.

$$K_0 = \frac{[AQ]}{[A][Q]} \quad (14)$$

وأن  $(\alpha)$  الكسر لشدة الضوء الممتص بواسطة المترابك AQ الذي قد يعين بواسطة:

$$\alpha = \frac{\varepsilon' K_0 [Q]}{\varepsilon + \varepsilon' K_0 [Q]} \quad (\text{if } \varepsilon = C) \quad (15)$$

حيث أن كلا من  $\varepsilon$ ،  $\varepsilon'$  معامل الامتداد المولارى لكل من (A)، (AQ) على الترتيب لامتداد الطول الموجى، ولو أن المترابك (AQ) عديم الفلورسنت (غير فلورسنسى)، والكسر  $(1-\alpha)$  فقط يعتبر مؤثر للإستخدام للانبعاث الفلورسنى وبالنسبة لقيمة صغيرة  $(\alpha)$ ، و  $\varepsilon = \varepsilon'$ .

$$F_0 - F/F = (K_{sv} + K_0) [Q] + K_{sv} K_0 [Q]^2$$

ولهذا فإن

$$\frac{F_0 - F}{F} / [Q] = (K_{sv} + K_0) + K_{sv} K_0 [Q]$$

حيث أن  $F_0$ ،  $F$  - هما شدنا الفلورسنس في عدم وجود وفي وجود عامل الإطفاء على الترتيب. في هذا التعبير، القيمة على اليسار تعتبر ثابت الإطفاء الظاهرى، وتتغير خطيا مع  $[Q]$  مع الميل المعطى بواسطة ناتج الصدمات  $K_{sv}$  والحالة الساكنة  $[K_0]$  لثابت الإطفاء، والتي تعتبر مماثلة لثابت الاتزان. الجزء المقطوع المقابل لمجموعهما. فالتعبير يصبح أكثر اتفاقا لو الحالة الأرضية للمترابك تشع أيضا بعد الإثارة أو المترابك الفلورسنى الذى قد يتكون في الحالة المثارة ( أى تكوين مترابك إشعاعى ثم يحدث إنبعاث).

٢- وفي عدم وجود الإطفاء الاستاتيكي، انحراف بسيط موجب عن معادلة استرن- فولمر، ربما يأتى من طريق المكونات الإطفاء المتحركة فلو أن جزيئات معامل الإطفاء موجودة بجانب جزيئات الفلورسنس عند لحظة الإثارة، الإطفاء الابتدائى يتم قبل حالة الثبات، ويؤدى إلى عدم ثبات حالة فى تعبير الإطفاء. منطقة محيط الإطفاء للحجم  $(v)$ ، ربما يعين كالتالى:

$$v = 4\pi (\rho R)^2 \sqrt{D\tau} \quad (17)$$

حيث R - عبارة عن المسافة المقابلة (ρ) احتمالية الإطفاء، τ - فترة عمر الفلوروسنس و  $D = D_A + D_B$ . على هذا الشكل.

$$F/F_0 = e^{-K'[Q]} \quad (18)$$

حيث

$$K' = vN = 4\pi N (\rho R)^2 \sqrt{D\tau} \times 10^{-3}$$

مجموع الإطفاء المتكون للعابر والحالة الساكنة المساهمة يمكن إيجادها بواسطة

المعادلة الآتية:

$$F/F_0 = \frac{e^{-K'[Q]}}{1 + K_{sv}[Q]} \quad (19)$$

بالنسبة للإطفاء الضعيف، فالتعبير قد يختزل إلى علاقة إسترن- فولمر

$$F/F_0 = \frac{1}{1 + K''[Q]} \quad K'' = K_{sv} + K'$$

وأن

$$\begin{aligned} F_0 - F/F &= K''[Q] = (K_{sv} + K')[Q] \\ &= \frac{4\pi NR_{AB}D\tau}{1000} \left(1 + \frac{R_{AB}}{\sqrt{D\tau}}\right) [Q] \end{aligned} \quad (20)$$

وبفرض أن  $\rho = 1$  التخمين العابر المحسوب والمشتق من علاقة إسترن- فولمر بنفس الأسلوب المتبع للإطفاء الساكن، لكن  $K'$  تتناسب للحد  $\sqrt{D}$  وتتغير فترة العمر مع الإطفاء برغم بساطة العلاقة، فإن  $F_0/F = \tau_0/\tau$  لا تتغير. وبالنسبة لثابت الإطفاء الساكن تكون مستقل عن D وفترة العمر لجزيئات الإطفاء لا تتأثر.

- تركيز كل من الإطفاء وتكوين المترابك النشط:

شدة الفلوروسنس F لكل وحدة حجم تتناسب طرديا مع الكسر الضوئي للامتصاص  $I_a$  لكل وحدة حجم لكل وحدة زمن.

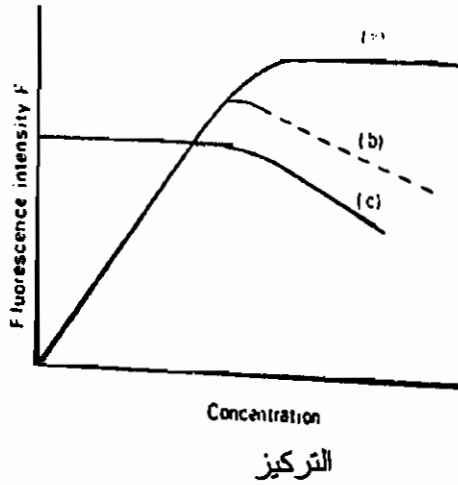
$$\begin{aligned} F &= \phi_f I_a \\ &= \phi_f I_0 (1 - e^{-2.3\epsilon Cl}) \end{aligned} \quad (21)$$

حيث  $\phi_f$  مصطلح ثابت التناسب كنتاج الكم للفلوروسنس. في التجربة العملية، الحد G الذي يعبر لتأثير الشبكية للتجربة المعاقة على شدة قياسات الفلوروسنس والامتصاص الذي يجب أخذها في الاعتبار، وبالنسبة للمحلول المخفف، الحدود داخل القوس يمكن حلها، لو أن ظروف العملية متشابهة أو متماثلة وتكون شدة الفلوروسنس والتركيز ثابتة، في تلك الحالة تكون متعلقة خطيا طبقا لتلك العلامة

$$F = \phi_f 2.3 I_0 \varepsilon C l \quad (22)$$

حيث أن تلك الرموز عادية ومعروفة.

فعلى الجانب الآخر، عند تركيز عال حيث كل الضوء الساقط يمتص كاملاً والأس في التعبير (21) قد يصبح مهملاً وعليه فإن  $F = \phi_f I_0$ ، شدة الضوء الفلورسنس سيظل ثابت عند زيادة أخرى في التركيز. ورسم (F) مقابل (C)، سيعطى الشكل (٦-٣ أ) ولعدة مكونات تبدأ القوة في النقص بعد الوصول لتركيز حرج غالباً لو التأثير الهندسي يمكن تجنبه في التجربة القائمة شكل (٦-٣ ب). ناتج الكم ( $\phi_f$ ) الاعتبارية تكون مستقلة عن التركيز، تبدأ تقل عند نفس التركيز شكل (٦-٣ ج) يؤدي النقص إلى تخميد الفلورسنس بواسطة الجزيئات لنفس النوع والذي يعرف بتركيز الإطفاء، [Q] تشير إلى تركيز الفلورسنس ذاته باتباع معادلة إسترن- فولمر.



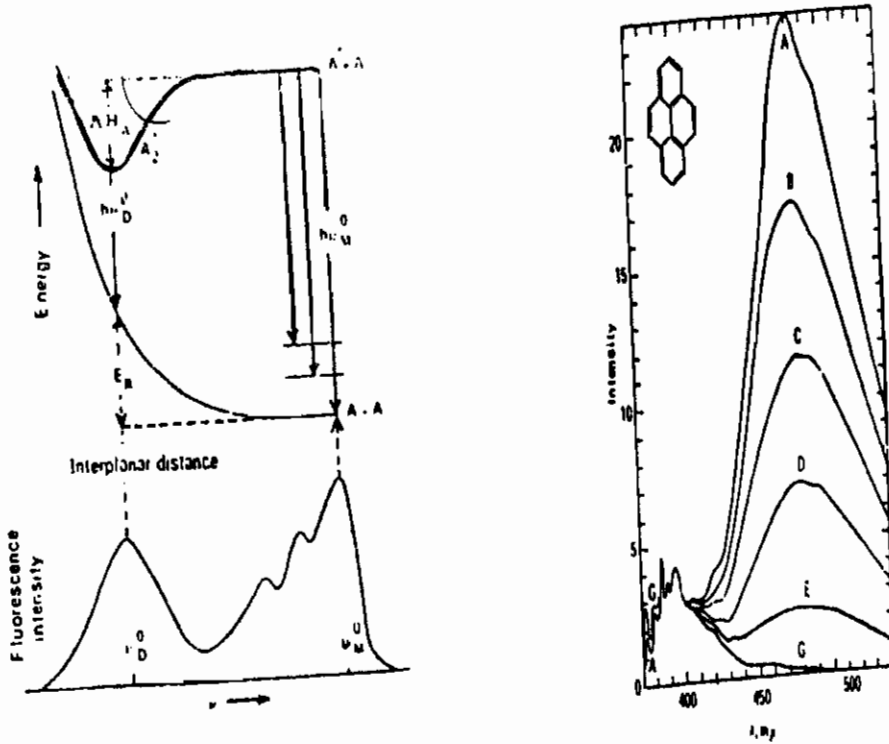
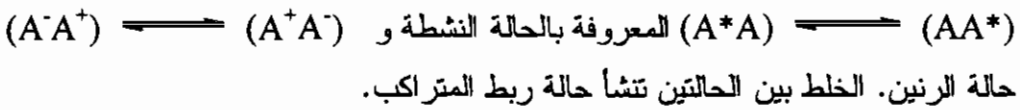
شكل (٣): رسم علاقة F مقابل التركيز أ- المنحنى النظري ب- الخطأ الهندسي، ج- علاقة  $\phi_f$  مقابل [C].

في بعض الحالات: استمرارية بإطفاء فلورسنس عادى يظهر انبعاث عديم التركيب جديد عند ٦٠٠ سم<sup>-1</sup> إلى الجانب الأحمر لطيف الفلورسنس المونيمر (شكل ٤). هذه الظاهرة أول من أكتشفت في محلول البيريدين بواسطة فورستر Forster وفسرها بناءاً لتكوين مترابك ثابت بين كل من جزئى في الحالة الأرضية وآخر في الحالة المثارة، من هذا لا يتعدل طيف الامتصاص بواسطة زيادة التركيز. أبعد من ذلك. تعطى الصفة التجريبية نواتج سالبة بسبب وجود ثنائى الجزئية في الحالة الأرضية.

هذه الفترة القصيرة للحالة المثارة للجزئى الثنائى قد يعرف بالمترابك النشط excimers. وللتفريق بينهما من العناصر المثارة إلكترونيا وعناصر الحالة الأرضية للمترابك النشط يحدث له عملية تفكك عندما يتحول مرة أخرى إلى الحالة الأرضية وذلك

بواسطة عملية الانبعاث، مؤدية إلى إطار عديم التركيب لطيف الانبعاث. وهذا يمكن رؤيته وهو في الحالة الأرضية (PE) المتنافرة الوجود. في شكل (5). الوضع قد يفسر حجميا وذلك بواسطة طاقة الوضع بيانيا.

والانبعاث المترابك يلاحظ غالبا من الجزيئات المستوية عند وضع الجزيئين في هيئة متوازية. الظروف هي أن: ١- الجزيئين المستويين يحدث لها تقارب خلال مسافة  $0.35 \text{ nm}$  لكل منهما. ٢- هذا التركيز يكون عاليا بالقدر الكافي لحدوث التفاعل خلال فترة النشاط. ٣- وهو أن طاقة التفاعل بين الجزيئات النشطة والعادية تكون جانبية مثل تلك الحالة النشطة الانتالبي  $\Delta H$  تكون أكبر من الطاقة الحرارية  $RT$ . طاقة الربط للمترابك يكون مطابقا مثل ميكانيكية الكم للتفاعل بين الشكلين وهما:



شكل (٤): تغير الشدة لأحادى الجزيئ وطيف الانبعاث للمترابك النشط مع التركيز.  
 شكل (٥): طاقة وضع السطح لأحادى الجزيئ واتسبعات المترابك.  $V_D^0$ ،  $V_M^0$  الترددات للأحادى والمترابك النشط،  $A_2^0$ ،  $\Delta H^0$  لتكوين المترابك.

في بعض الجزيئات: تستطيع التفاعلات إدخال قوى شديدة والمسافة بين الجزيئات تختزل أكثر لتكوين جزئ ثنائي ضوئي ثابت من خلال أربطة التكافؤ. مثال: الانتراسين يكون ثنائي ضوئي وليس مترابك مشع كما هو ملاحظ. بينما بعض من تلك المشتقات مع مستودع الاستبدال حيث يعوق التقارب ليعطى مترابك فلورسنسي في مركب ٩-ميثايل أنتراسين، كلا من تكوين الثنائي الضوئي وانبعاث المترابك النشط يمكن ملاحظتها. ولكن بالنسبة ٩، ١٠ ثنائي فينابل الانتراسين لا يحدث ثنائي ضوئي أو انبعاث فلورسنسي مترابك نشط مؤديا إلى وجود إعاقة هذه الظاهرة يمكن وجود النهائي في جدول (٣). الذي يبين طبيعة الحالة النشطة المهمة.

جدول (٣): طبيعة حالة الطاقة الأقل وإحتمالية انبعاث المترابك النشط.

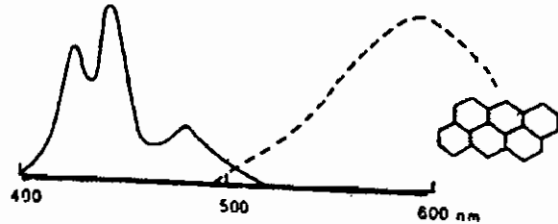
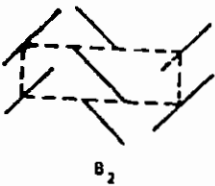
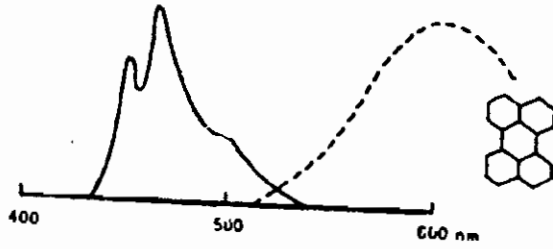
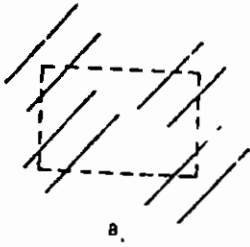
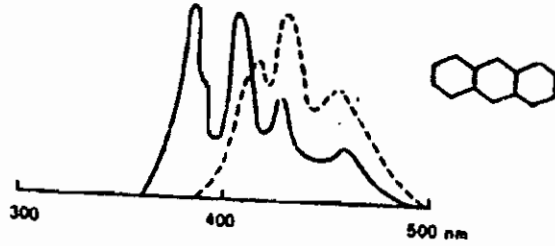
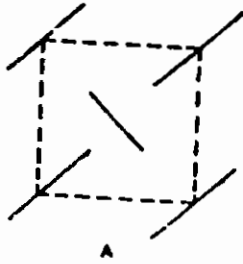
المادة	المترابك النشط	الضوء الثنائي الجزيئات الكبيرة	أقل طاقة ممكنة حالة نشطة
بيرين	نعم	لا	${}^1L_b$
نفتالين	نعم	لا	${}^1L_b$
أنتراسين	لا	نعم	${}^1L_a$
نفتاسين	لا	//	${}^1L_a$
٢-ميثايل أنتراسين	لا	نعم	${}^1L_a$
٩-ميثايل أنتراسين	لا	نعم	${}^1L_a$
٩، ١٠ ثنائي فينابل أنتراسين	لا	نعم	${}^1L_a$

كما يوجد نوع آخر مشابه للانبعاث يمكن ملاحظته من بعض البلورات الهيدروكربونية. مثل بلورة البيرين يأخذ حزمة واسعة عديمة البنية في المنطقة المرئية، مشابه لذلك تماما كما يلاحظ في المحاليل المركزة. من المعلوم أن الشبكة البلورية للبيرين تتكون من جزئين متشابهين (كما هو مرئي في شكل ٦-ب) فلو اعتبرنا أن التشابك صغير جدا كما في الانتراسين، فيكون تركيبه فلورسنس الأحادي الجزيئية الملاحظ في شكل (٦-أ) ولو أسطح الجزيئات تشكل جزء على نحو موافق كما ينبغي لنظام جزئي (موجة) (oriented) (كسطح مرآة)، فسوف يظهر حزمة ضوئية عديمة التركيبة مغيرة اتجاهها- للأحمر غالبا عند تركيز منخفض. شكل (٦ ب، ٦ ب) يخرج انبعاث لمركب عديد الجزيئات الحيوى حمض دي أوكس رايبو نيوكليك



biopolymer deoxyribonucleic acid (DNA) ناتج عن تكوين مترابك نشط (excimer) بين المكونات الأساسية. الانبعاث للمترابك النشط يكون معلوم الحدوث في الغازات الخاملة مثل الهيليوم والزينون أيضا. استخدام الزينون كقوس لمنبع إشعاع مستمر عال القوة أو الشدة يعود إلى هذا الانبعاث.

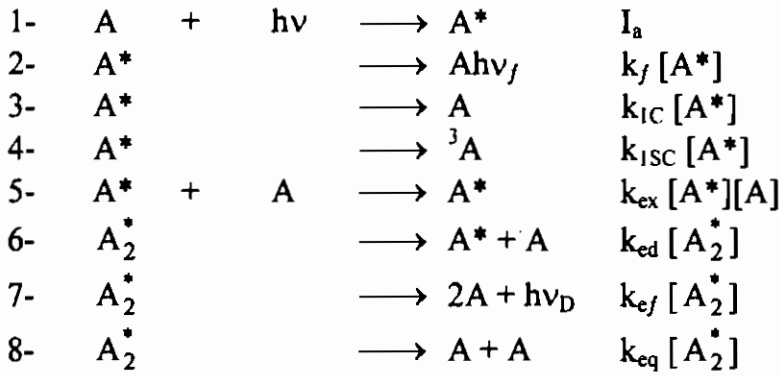
بجانب انبعاث المترابك النشط كوسط حيث ربما يتفكك إلى أحادي نشط وحالة أرضية أحادية. تلتشى الانبعاث للمترابك النشط تعتبر عملية ثنائية الفوتون بالمقارنة للمترابك النشط الإشعاعي العاجل حيث يكون أحادي الفوتون.



شكل (٦): انبعاث مترابك نشط من الهيدروكربونات البلورية السطحية وأنواع الشبكة البلورية.

قد يفترض من الضروري تكوين المترابك النشط كخطوة ضرورية في تركيز الإطفاء كما أنه ليس أساسيا أن المترابك النشط دائما يحدث فلورسنس (خطوة ٧- راجع أسفل). ولربما تحدث عمليات فقد إشعاع من داخل الجزيئ (خطوة ٨ أسفل) نحن الان في

وضع المتراكب (تذييله -III) والعمليات الداخلة المنفصلة في مخطط الحركة الضوئية هي:



كما هو ملاحظ من المخطط السابق في حالة تكوين المتراكب النشط في الخطوة (٥) والخطوة (٦) ما هي إلا عمليات إنعكاسية. بمعنى حدوث تفكك وتكوين للمتراكب النشط. ومن الحالة التقريبية الساكنة وهي  $d[A_2^*]/dT = 0$  ،  $d[A^*]/dT = 0$  ، التعبير لتركيز حالتي  $[A^*]$  ،  $[A_2^*]$  ، يكن إثنائية كما يمكن لنا إيجاد كفاءة كم الانبعاث من المحاليل  $\phi_E$  ،  $\phi_M$  ،  $\phi_M'$  المخففة والمركزة للاطفاء ومتراكب الإشعاع على الترتيب.

$$\phi_M' = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} , \phi_M = \frac{k_f a}{ab - k_{ex} k_{ed} [A]} , \phi_E = \frac{k_f k_{ex} [A]}{ab - k_{ex} k_{ed} [A]}$$

حيث

$$a = \frac{1}{\tau_E^0} = k_{ed} + k_{ef} + k_{eq} , b = \frac{1}{\tau_M} = k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_{ex} [A]$$

وأخيرا

$$k_f + k_{IC} + k_{ISC} = \frac{1}{\tau_M^0}$$

ومن العلاقات السابقة سوف نحصل على:

$$\phi_E/\phi_M = \frac{k_{ef} k_{ex} [A]}{k_f (k_{ed} + k_{ef} + k_{eq})} = K[A]$$

$$\phi_M^0/\phi_M = 1 + \left( \frac{k_{ex}}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} \right) \left( 1 - \frac{k_{ed}}{k_{ed} + k_{ef} + k_{eq}} \right) [A]$$

$$= 1 + k_{ex} \cdot \tau_M^0 (1 - k_{ed} \tau_M^0) [A] \quad (24)$$

والتعبير الأخير يفيد في شكل معادلة إسترن- فولمر، حيث أن فترة العمر للمونيمر في المحلول المخفف  $\tau_E^0$  فترة العمر للمتراكب عند تخفيف لا نهائى، وبالنسبة لإطفاء .%٥٥.

$$C_h = [A]_{50\%} = \frac{1}{k_{ex} \tau_M^0 (1 - k_{ed} \tau_E^0)} \quad (25)$$

$$\frac{1}{C_h} = k_{ex} \tau_M (1 - k_{ed} \tau_M^0)$$

حيث  $C_h$  تعبر عن نصف التركيز، ومن معادلة إسترن- فولمر التى يمكن كتابتها كما يلي:

$$\begin{aligned} \phi_M^0 / \phi_M &= 1 + C/C_h \\ \phi_M &= \phi_M^0 \left( \frac{1}{1 + C/C_h} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

وأيضاً

$$\phi_E = \phi_E^0 \frac{1}{1 + C_h/C} \quad (28)$$

حيث  $\phi_E^0$  أعلى كفاءة للفلورسنس للمكون عند تركيز عال والمقدار  $1/2$  وجدت بأن تكون اللزوجة المتوقفة وتحقق أن  $k_{ex}$  هى الانتشار المحدود. وبسبب منظم حركية الانتشار للمترابك النشط غير الملاحظ فى المحاليل المخففة، كما أن مخلوط المترابك النشط ( $AB^*$ ) يكتشف فى محاليل السوائل.

بالمقارنة للمركبات العطرية الهيدروكربونية المنبسطة، بعض منها تكون على هيئة جزيئات ثنائية حالة أرضية والبعض الآخر عبارة عن جزيئات مترابكة عالية أو كبيرة. فى مثل تلك الحالات، يحدث تعديل لطيف الامتصاص ليؤخذ مكان يعتبر كدالة للتركيز ولا يطبق قانون بير Bear's low ولكن طيف الفلورسنس لا يتغير بالرغم الانخفاض فى كثافته التفاعلات المثارة التى تعبر عن جزيئية طاقة الرباط للمترابك وهى أيضاً مسئولة عن عملية التغير للامتصاص فى الحالة الأرضية للصبغات ثنائية الجزيئية. كما أن ثابت تركيز الإطفاء يمكننا حسابه من معادلة إسترن- فولمر من حيث الامتصاص الجزئى وذلك بواسطة وحيدة المونيمر التى تعتبر عالية. بعض صبغات السيانين، ١-ثنائى إيثايل-٢-٢-بيريدوسيانين الأيوديد. يمكن أن يكتسب إبتعاث سواء أكان أحادى أو ثنائى المونيمر. عموماً عملية التجميع للصبغة تحدث إخماد أو إطفاء لإنبعاث الفلورسنس، ولكن تزيد فى درجة الحرارة المنخفضة (77 K) للفوسفورسنس، مثل هذه الزيادة تؤدي إلى زيادة فى احتمالية مرور النظام الداخلى الناتج عن الاختزال فى فجوة النظام ( $S_1-T_1$ ) المحتوية نحوه بواسطة قفر الإلكترون النشط (exciton) للحالة ( $S_1$ ) المفردة.

بعض الصفات المميزة للمترابكات والحالة الثنائية الجزيئية المثارة جدول (٤). فالمتراكب النشط كان حجر الزاوية والمسجل بواسطة إستيفن Stevens - B للتفرقة بينه وبين الحالة النشطة للعناصر الثنائية الجزيئية جدول ٤ الصفات المميزة للمترابك النشط والجزيئي الثنائي.

حالة ثنائي الجزيئية العالية النشطة	المترابك النشط
- ثابت فى الحالة الأرضية عند درجة حرارة الغرفة.	١- يتفكك إلى الحالة الأرضية النشطة.
- عملية الديمةرة يسبقها فعل امتصاص ضوء $A + A \xrightarrow{h\nu} (AA^*)$	٢- الديمةرة تتبعها عمل امتصاص ضوء $A + A \xrightarrow{h\nu} A^* + A \rightarrow (AA^*)$
- الانتقال الإشعاعى قوى.	٣- الانتقال الإشعاعى ضعيف.
- شدة امتصاص للثنائى الجزيئية تزداد مع التركيز.	٤- لا يلاحظ امتصاص.
- عادة عديم الفلورسنس، إن وجد: أ- يعطى انبعاث قوى على طول جانب الموجة المقابل لامتصاص الثنائى الجزيئية. ب- عادة مستقل عن التركيز.	٥- الصفة الانبعاثية. أ- حزمة عديمة التركيب واسعة ترحزح إلى حوالى ٦٠٠ سم <sup>-١</sup> أحمر لحزمة الفلورسنس لأحادى الجزيء. ب- يعتمد الانبعاث على التركيز.
٦- يلاحظ للأشكال الأيونية للصبغة فى المنذبات عالية ثابت العزل.	٦- يلاحظ للمركبات المسطحة للمركبات الهيدروكربونية.

الإطفاء بإضافة المواد:

الإطفاء الفيزيائى الناتج عن إضافة مواد أخرى يحدث على طريقتين وكل طريقة

لها ميكانيكية خاصة:

١- بواسطة ميكانيكية انتقال الشحنة.

٢- أو بواسطة انتقال الطاقة.

١- الطريقة الأولى: انتقال الشحنة (عملية تكوين مترابك نشط ثم يتلاشى) عملية تكوين المترابك بين الحالة الأرضية والحالة النشطة من نفس الجزيئات قد نوقشت. وعندما يحدث تصادم لجزيئين أحدهما مخالف عن الآخر، فعملية التجانب بينهما يعتبر كبير، معتمدا على الصفات القطبية والاستقطابية. تفاعلات تورط بعض درجات لانتقال الشحنة

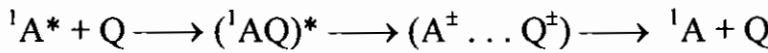
وتكوين المتراكبات المتكررة بين الجزيئات المثارة الفلورنسية وإضافة جزيئات أجنبية وهو ما يعرف بالمتراكبات النشطة (exciplexes). طيف الامتصاص يظل ثابت لا يتغير بالعكس لتفاعلات الحالة الأرضية، بسبب قصر فترة العمر للمتراكبات، باستثناء التركيزات العالية يمكن أن تنشأ تدريجياً لأعلى باستخدام ضوء شدته مطلقة.

والجزيئات ذات الذرات العالية تعمل كعامل إطفاء بواسطة ميكانيكية المتراكبات النشط. ويحدث الكم من حيث أنها تسهل تغير الغزل للإلكترون، ولهذا فإن المتراكبات النشط يحدث له تفكك بطاقة انحلال مستوى ثلاثي:



والأمثلة لتلك الجزيئات الإطفاء مثل الزينون، بروموبنزين، البروم، اليود وكذلك بعض عناصر الأرضية النادرة.

وفى عدم تأثير الذرة الثقيلة، وحيث يكون مدى انتقال الشحنة أكبر بكفاية، فإن فترة العمر للمتراكبات النشط ربما تكون أكبر بكفاية للتلاشي بواسطة انبعاث الضوء. وعلى العموم حدوث التفكك عن طريق متراكبات أيون المزدوج كما هو تم افتراضه مسبقاً بواسطة فيس Weiss.



حيث تعتبر المذبيبات كعامل مهم مؤثر لتلك التفاعلات. فى بعض الأنظمة أيونات الممّاه الحرة يمكن إدراكه ربما يمكن إكتشافه مثلما محلول البيريلينين عديم الأكسوجين perylene فى المذبيبات القطبية الذى يحتوى على تركيز كاف لمركب ثنائى ميثايل أمين يعطى ٨٠% إطفاء. الذى يعتبر موضوع التحليل الطيفى التوهجى. وكفاءة الإطفاء تزداد مع النقص فى جهد التأين للأمينات جدول ٥.

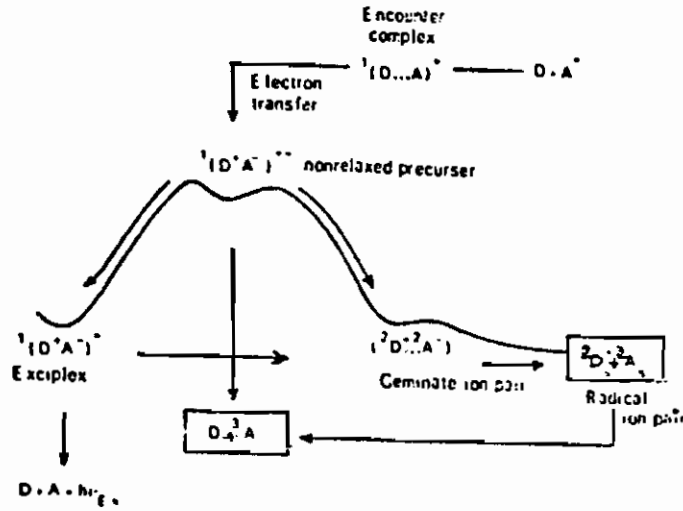
جدول (٥): إطفاء فلورسنة الأكردين فى محلول مائى (٠,٠٢ عيارى هيدروكسيد الصوديوم عند ٢٥م.

المطفئ	جهد التأين	$Da \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$K_{sv} (l \text{ mol}^{-1})$	$P^R (A^*)$
نشادر	١٠,١٦	٣,١٠	٠,٣٨	٠,٠١٢
ميثايل أمين	٨,٩٧	٢,٣٥	٢,٤٥	٠,١
١- بروبايل أمين	٨,٧٢	١,٨٠	٢,٤٠	٠,١٣
ثنائى ميثايل أمين	٨,٢٤	٢,٠٠	٢١,٥	١,٠٧
ثلاثى ميثايل أمين	٧,٨٤	١,٨	٢٥,٢	١,٤٠

حيث الرمز (a) معامل الانتشار لكل من عاملى الإطفاء والفلورسنتس

$$\Delta\theta = [E(D/D^+) - E(A^-/A) - e^2/\epsilon_a] - \Delta E_\infty \quad (29)$$

والحدود  $E(D/D^+)$ ،  $E(A^-/A)$  على الترتيب جهد التأكسد البولاروجرافي المانع وجهد الاختزال للمكتسب،  $-e^2/\epsilon_a$  التغيير في الطاقة الحرة الزائدة بواسطة إحضار لأثنين شق أيونى إلى المسافة (a) فى المذيب الذى له ثابت عزل كهربى  $\epsilon$  و  $-\Delta E_\infty$  طاقة الإثارة الإلكترونية فعندما ينتقل بسرعة بروتون ثم يتبعه إلكترون ثم يطفأ، تعرف تلك الحالة توريط انتقال ذرة أيروجين والعملية الحركية لتكوين وتحلل المترابك المنار أو النشط يمكن أن يبين بالمخطط كما فى الشكل (٧).

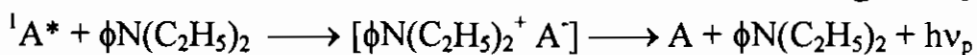


شكل (٧): العمليات الحركية لتكوين وتحلل للمترابك النشط بواسطة ميكانيكية الكترول ماتيح - مكتسب.

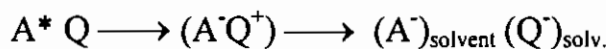
حالة انتقال إلكترون غير متراخى (نشط) لوسط  $(D^+A^-)$  قد تكونت بواسطة انتقال إلكترون إلى حالة المترابك النشط بعد إعادة توافق الإحداثى واتجاهات المذيب. وجود تكوين كل من الثلاثى وأيون الزوجى فى منافسة لتكوين المترابك وأيضا كما الأسلوب للمترابك المتراخى. الازدواجية (أيون- زوجى)  $(^2A^+ \dots ^2A^-)$  يؤدي إلى شق أيون- زوجى الذى بالتالى يتلاشى بواسطة الحالة الثلاثية.

مثال عملية انبعاث المترابك (الانتراسين أو الثنائى فينيل) من السهل أكسدة الأمين مثل المركب ن- ن- ثنائى إيثيل أمين. ففى المذيبات غير القطبية- فلورسنس المركبات الهيدروكربونية قد تستبدل وذلك بواسطة طيف انبعاث كانب عديم التركيب عند

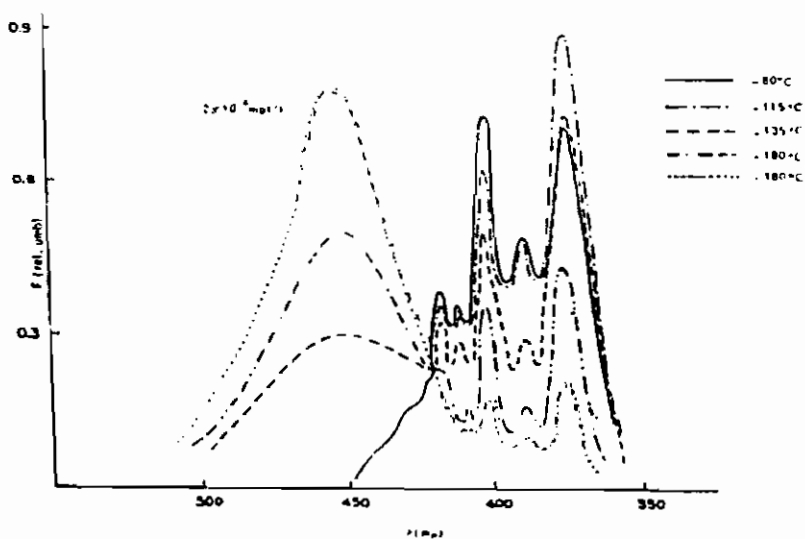
طول موجى طويل فى مدى واسع ويكون مصاحب مع عملية تكوين شحنة انتقال فلورسنت للمترابك فى الحالة النشطة. وهنا لا يتغير طيف الامتصاص مبينا عدم وجود مترابكات فى الحالة الأرضية.



وفى المذيبات القطبية (أسيتو نيترايل). وجود الفلورسنت قد يختص بناء على عملية مماء (أيون - زوج) لتكوين مذيب شق أيون منفصل وفى المذيبات قوية القطبية عملية تكوين (زوج- أيون) تعتبر سريعة جدا ومعدل الإطفاء للفلورسنت هو المحكم للنظام وعملية الانتشار.

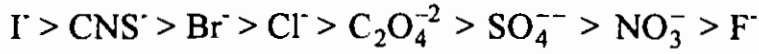


من الأمثلة المهمة التى سجلت وهى تكوين المترابك النشط داخل الجزيء وذلك بالنسبة ٩- ميثايل - ١٠- فينانسرين كربوكسينيل - مجموعة الأثيلين ليست ضرورية تتحد استوائيا مع نصف أو شطر الفينانسرين ولكن يمكن أن توجه عموديا عليه. الرابطة  $\pi$ -الإلكترونية على الذرة  $\pi$ - له تتفاعل مع نظام (N) إلكترون المثارة وتدخل جزيء المترابك النشط مع تركيبه أصل أو نوع T- الأصل (العمود الفقري) ومكون فى وسط متماسك الذى به تكون حركة الدوران متماسكة. درجة الحرارة المعتمدة للفلورسنت لهذا المركب فى ميثايل الهكسان الحلقي - أيزوبنتين بنسبة (3:1) مذيب تبين نقطة انبعاث متساوية (isoemissive) شكل (٨) كلما يظهر المذيب وحركته التى تعاد تحويلها إلى الجزيء، وسيظهر تركيبه فلورسنت.



شكل (٨): اعتماد الحرارة لانبعاث الفلورسنت من ٩-ميثوكسى - ١٠ فينانسرين كربوكسينيل.

تأثير بعض الأيونات على إطفاء عدد من الصبغات

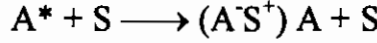


هذه العلاقة المتبادلة مع زيادة جهد التأين والتي تبين كفاءة إطفاء الفلورسنس لتلك

الأيونات بناء على سهولة انتقال الشحنة من على الأنيون.

تأثير الإطفاء يمكن أن يكون إنتاجه بواسطة المذيبات في غياب إضافة أى عامل

إطفاء المذيبات البولارية (القطبية) يمكن أن تدخل تفاعل كيميائي داخلي للنوع الآتي:



حيث (S) المذيب، كما أن معظم الطاقات المتلاشية وذلك عن طريق الحالة

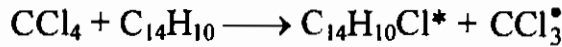
الثلاثية خلال تكوين المتراكب المحدد. والتفاعلات القوية التي لها كمية فقد في الطاقة

أكبر وفي المذيبات غير القطبية قوى التفاعلات هي الأهم، والعكس في تلك الحالة هي

انتقال الإلكترون من عامل الإستشعاع إلى المذيب.

بعض المذيبات المحتوية على بعض الأيونات مثل يوديد الإيثايل يحدث تحول

لانعكاسي إلى نواتج أيونية وظهور شقوق غالبا تسبب زيادة في الفلورسنس. مثال:



وقد يلاحظ أن التفاعل يتغير (النظام) مع الزمن والعملية في حد ذاتها يجب أن تعطى

كتفاعل كيميائي ضوئي.

معظم أحد المواد المستخدمة في عملية الإطفاء في المحلول هو الأكسوجين

المذاب وأكسيد النتروجين وأيونات المعادن القابلة للمغنطة. جزيئات المواد العضوية

المثارة إلكترونيا في الغالب تفقد نشاطها وذلك بواسطة عملية الضربات التي تحدث مع

جزيء الأكسوجين، وفي بعض الأحيان تتأكسد المواد بينما حالات أخرى يلاحظ لها تغير

كيميائي والكفاءة العالية الناتجة عن قدرة الأكسوجين  $O_2^3$  للإطفاء بناء على الصفة

المغناطيسية له. حقيقة هذه الظاهرة توجد في  $NO^2$  معدلات التأثير هي بناء على إنشاء

تفاعل عابر  $T_1 \longrightarrow S_1$ ,  $S_1 \longrightarrow T_2$  كما أن عملية الامتصاص  $S_0 \longrightarrow T_1$  ممنوعة

وذلك عند وجود ضغط عال من الأكسوجين (الباب الثالث).

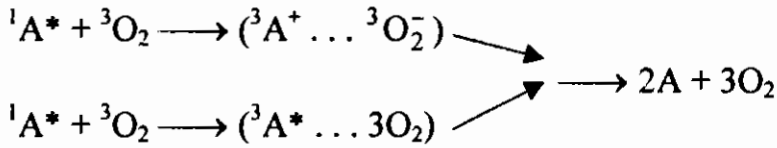
نوعان من الميكانيكية يتم إجراؤها:

١- تفاعل بانتقال - شحنة.

٢- تفاعل غزل - رباط داخلي.

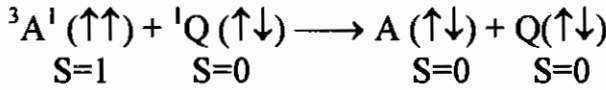


حيث يخلط صفات كل من الثلاثى والأحادى:

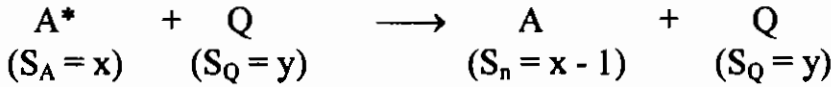


بسبب عملية التبادل المغزلى يتطلب، تقارب للفلورسنس وعامل الإطفاء تكون مطلوبة. من ذلك أكسوجين الإطفاء فى تلك الحالة يعتبر محكم للانتشار (منظم). كما أن الزيادة فى معدلات عبور التفاعل يمكن ملاحظته بالنسبة للأيونات المغناطيسية مثل أيون النيكل ( $Ni^{++}$ )، الكوبلت ( $Co^{++}$ ) وبعض الأيونات الأرضية النادرة. الإطفاء لحالات الطاقة الثلاثية:

الإطفاء للحالات الثلاثية تحدث بعملية التصادم:



على أى حال فلو أن عامل الإطفاء فى حالة الغزل أكبر من الصفر أى ان  $S_0 \gg 0$  وهذا يعنى له صفة المغناطيسية، وعامل الفلورسنس فى حالة الغزل ( $S_A > 1$ ) إذا عملية الصدمات هى:



وعملية الغزل مسموحة الصفة المغناطيسية للجزيئات أو الأيونات تساعد فى حفظ الغزل الكلى، وهو ما يعرف بقاعدة التحكم المغزلى لفيجنير .Wigner's spin conversion rule

وكفاءة الإطفاء بواسطة انتقال الإلكترون تبين مع النقص فى إنتاجية الإلكترونات فى عامل الإطفاء لفقد الرباط فى المترابك مثل ذلك العامل الإطفاء حيث ينقسم إلى ثلاثة مجموعات كما فى جدول (٦).

جدول (٦): أنواع الإطفاء وثابت معدل للإطفاء لحالة الطاقة الثلاثية.

أنواع المطفئ	ثابت المعدل للإطفاء $K_Q \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$	
الأكسوجين، النتروجين، العطرية الثلاثية	$\approx 10^7$	$Q_r \text{ I}$
أيونات المعادن للسلسلة الأرضية	$\approx 5 \times 10^6$	$Q_r \text{ II}$
الأيونات لسلسلة اللانثيدات	$\approx 2 \times 10^6$	$Q_r \text{ III}$

حيث التقسيم السابق يتبع مدى تداخل السحابة الإلكترونية لمعامل الإطفاء مع جزيئات الفلورسنس. تداخل المدار p- للأكسوجين O<sub>2</sub> أكبر من مدارات d للأيونات المماهة للمعادن الانتقالية أكبر من مدارات f أيونات معادن الأرضية النادرة المماهة. الطاقة الإلكترونية- ميكانيكية الانتقال:

ميكانيكية انتقال الطاقة الإلكترونية باتت الآن أحد الطرق المهمة المستخدمة في الكيمياء الضوئية، حيث له تطبيقات واسعة ميكانيكية والتحضيرات في الكيمياء الضوئية. وهى تخص متغيرات الكيمياء الفيزيائية في الجزيئات المستقبلية (الأخذة) المكتسبة إلكترونيا بواسطة جزئ مانح نشط وتلك العملية ربما تعين بواسطة الخطوات الآتية:



تلك العملية تتم وذلك بواسطة تنشيط (D) حيث تمتص كمية من الضوء ثم يتوالى امتصاص أو انتقال إلكترونى إلى مستقبل آخر مناسب (A)، وتستمر تلك العملية للإطفاء ويحدث الانتقال الإلكتروني لتنشيط A إلى A\*. وعليه تحدث عمليات كيميائية كيميائية ضوئية وفيزيائية مختلفة. وهذه العمليات ما تعرف بالعمليات الضوئية التحضيرية (التخليقية) أحد الأمور المهمة فى عملية امتصاص الضوء والتفاعلات الكيميائية فى النبات (التخليق الضوئى) جزيئات اليخضور الأخضر فى النباتات الورقية (الكلوروفيل) هى الأساس فى عملية امتصاص الضوء. مبدئيا يبدأ التفاعل بين كل من الماء وثانى أكسيد الكربون لعمل كربوهيدرات كمنتج ثابت. مثل تلك العملية التحضيرية الضوئية يمكن مشاهدتها فى الحيوية الضوئية والكيمياء الضوئية. عملية التحضير الضوئية لأكسدة البروتين وحمض النيوكليك والتي تعرف "تأثير الحركية الضوئية". قد أدخلت تقنية بواسطة هموند (Hammond) تستخدم جيدا وذلك باستخدام مبدأ انتقال الطاقة بين الجزيئات، ولدراسة الميكانيكية فى الكيمياء الضوئية العضوية.

والانتقال للطاقة عديمة الفعالية يجب أن يفرق بينها وبين الانتقال الفعال حيث تتم عمليات الانبعاث عادية بواسطة المانح وبالتالي يحدث امتصاص للفوتون (وحدة الكم) أو امتصاص للإشعاع بناء على قانون بيرز (Beer's law) ويلاحظ اعتماد على المسافة بين الجزيئات (r<sup>-2</sup>).

وبالنسبة للإطفاء بواسطة ميكانيكية لطاقة انتقالية فإنه يلزم حمل مستويات طاقة مناسبة للجزئ أحادية أو ثلاثية قريبة أو أقل لمستوى طاقة الجزئ المانح. هذا الانتقال أعلى احتمالية تحدث لو أن هناك تقارب مرتين لمستويات طاقة المانح والمستقبل.

وعلى العموم توجد عدة تقنيات مختلفة لظاهرة الطاقة عديمة الفعالية:

١- انتقال مدى طويل بواسطة ازواج ثنائي القطبية- ثنائي القطبية للتفاعل.

٢- انتقال مدى قصير بواسطة تفاعلات التبادل الداخلية.

تفاعلات المانع- المستقبل في عمليات انتقال الطاقة.

الانتقال بعدم التشعع يحدث فقط عندما  $(A + D^*)$  في الحالة الابتدائية تكون في

أو تردد قريب مع  $(D^* + A)$  الحالة النهائية ووجود تفاعل مناسب لكل من الأخذ- المانع

معدل الانتقال  $A \rightarrow k_{D^*}$  ويعين بواسطة نظرية تشوش اعتماد الزمن (time-  
 dependent perturbation theory).

$$k_{D^*} \rightarrow A = \frac{4\pi^2}{h} P_E v^2 = \frac{4\pi^2}{h} P_E B_{CI}^2 F \quad (30)$$

الشق الأخير (F) - معامل التداخل لفرانك- كوندون.

هذا القانون يمكن أن يكون مشابه لمعدل انتقال تفاعلات عديمة التشعع للتحويل

الداخلي والنظام العابر الداخلي. الباب الخامس والخاص بحالة الجزيئات الداخلية.

$$F = \sum (\int \chi_D \cdot \chi_D d\tau_v \int \chi_A \cdot \chi_A d\tau_v)^2 \quad (31)$$

حيث أن  $\chi_A, \chi_{A^*}, \chi_D, \chi_{D^*}$  دوال موجة اهتزازية لكل من  $A, A^*, D$  and

$D^*$  على الترتيب  $P_E$  - كثافة الطاقة. ومن هنا فإن  $P_E F$  تتعلق للتداخل بين طيف

الامتصاص وطيف الإشعاع  $\beta_{el}$  مجموع حدود الطاقة للتفاعلات وتشتمل لكل التفاعلات

الكهربية الساكنة للإلكترونات والنواة electrostatic. إذا مجموع التفاعل الداخلي يمكن

التعبير عنه بأنه مجموع الرموز "الكولوم" و "التبادل". ورموز الكولوم يحدث انتقال طويل

المدى بينما في التبادل قصير المدى.

ولو أن  $\psi_i, \psi_f$  هو دوال الموجة الابتدائية والنهائية،  $\mathcal{R}$  - هو معامل التشوش

$\beta_{el}$  طاقة التفاعل الإلكتروني الذي يمكن ايجاده

$$\beta_{el} = \int \psi_i \mathcal{R} \psi_f d\tau = \int \psi_{D^*} \psi_A \mathcal{R} \psi_{A^*} d\tau \quad (32)$$

على نحو مناسب عندما يحدث عدم تناسق فقط للإلكترونين، حالات البداية والنهائية يمكن

التعبير عنها كما يلي:

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) = \psi_{D^*}(2) \psi_A(1) \}$$

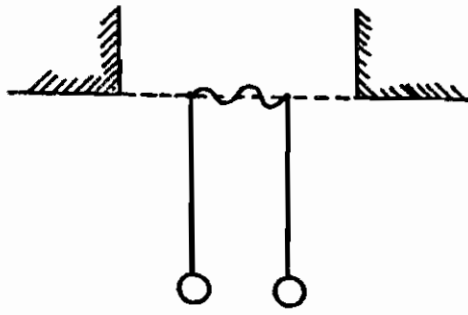
$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_D(1) \psi_{A^*}(2) - \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) \}$$

وأن

$$\begin{aligned}\beta_{ee} &= \int \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) - \psi_{D^*}(2) \psi_A(1) \Re \psi_D(1) \psi_{A^*}(1) - \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) dt \\ &= \int \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) - \psi_{D^*}(2) dt - \int \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) \Re \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) dt \\ &= \text{Coulomb term} + \text{exchange term}\end{aligned}$$

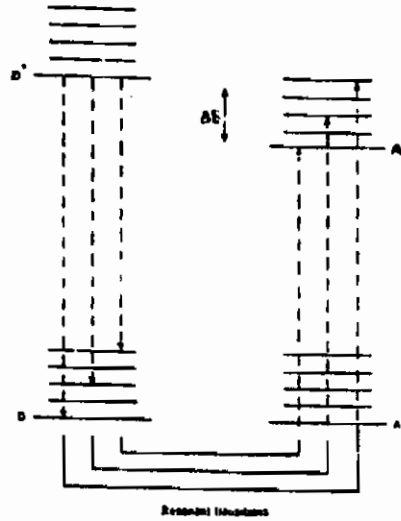
انتقال طويل المدى بواسطة التفاعل الكولومبي:

ملاحظات سابقة على انتقال طاقة لمدى طويل قد قيمت بواسطة فرانك وكاريو في مخلوط بخار من زئبق- ثاليوم، والمخلوط يتكون بنسبة 0.2 mm زئبق 0.25 mm ثاليوم وقد تم تشييع هذا المخلوط البخارى بطاقة قدرها 253.7 nm الامتصاص الحادث كان بواسطة نرة الزئبق وتم النقل إلى مستوى طاقة  $\text{Hg}(6^3P_1)$ . كما أن الإشعاع المنبعث بالإضافة إلى خطوط الانبعاث للزئبق يتكون أيضا من عدة خطوط للثاليوم (Tl). بالمثل بخار زئبق - صوديوم، حيث خط - الصوديوم عند 442 nm، والذي يعتبر ضعيف، الذى يغرز جيدا فى وجود بخار الزئبق وعند إضافة كمية صغيرة من النتروجين، حيث أنه يحدث انتقال للزئبق من  $\text{Hg}(6^3P_1)$  إلى  $\text{Hg}(6^3P_0)$ ، وخط 475 nm للصوديوم سيزيد هذه الظاهرة ويمكن تعميمها وذلك بمساعدة مخططات مستوى الطاقة. حيث أن عملية انتقال من  $(6^3P_1 \rightarrow 6^3P_0)$  تتطلب طاقة قدرها 111 K.Cal/mole. هذا بالنسبة للزئبق والذى تعتبر مساوية للطاقة الانتقالية للصوديوم. فعند ضغط مستمر وسائد فى المخلوط، متوسط المسافة بين المانح- المستقبل ربما تكون مساوية أو اكثر من 100 أنجستروم، ولربما تظهر مثل تلك فى طول مسافة الانتقال التى تكون ممكنه عند كل خلال فترة العمر القصيرة للجزيئات المثارة وتأخذ عادة رتبة  $10^{-10}$  ثانية. ولكن إذا فرضنا أن حركة المدار هى  $10^{-10}$  ثانية فتكون فترة عمر  $10^{-10}$  ثانية ونسبيا طويلة عملية التفاعل الضعيف ونسبيا بين الذرات أو الجزيئات وربما تعتبر كافية لانتقال التنشيط شريطة بعض أنواع عوامل الزئبق تكون موجودة تجربة لمثل ذلك وهى تجربة غير محققة وهو عمل مبذول لذرات متماثلة (اعتبارهما) ومعلق كل منها بسلك عمودى، فالتردد لأحد البنولين سيروح إلى الناحية الأخرى بحركة صغيرة مؤثرة على السلك شكل (9) ثم لننظر إلى بعض الاعتبارات النظرية حيث أن المسافة الحرجة هى  $R = \lambda/2\pi$  = 1000 أنجستروم للإشعاع المرئى ربما يمكن تعيينه لعملية انتقال الطاقة فى البنول المزوج المثالى.



شكل (٩): زوج لبيدول زوجي في الرنين.

حيث تلك هي مسافة كبيرة لمخطط نرى ويقابل لتركيز حوالي  $5 \times 10^{-10}$  مول<sup>-١</sup>.  
 . وفكرة انتقال الرنين بين الذرات يمكن الآن تعميمها لأنظمة الجزيئات وأما عن تصور انتقال الطاقة في المدى الطويل لمحلول فقد اقترح بواسطة برين لشرح عدم استقطابية التركيز للفلورسنس. كما أن الجزيئات لها صفات مستويات طاقة اهتزازية أيضا، ومن هنا قد تعطى عدد كبير لطرق رنين. فالعدد الكبير لمثل تلك طرق الرنين، فيكون احتمالية الانتقال كبيرة شكل (١٠) ولهذا فالاحتمالية لانتقال تعتبر دالة للتداخل المترامي بين كل من طيف الانبعاث للجزئ المانح وطيف الامتصاص للمستقبل.



شكل (١٠): مخطط مستوى الطاقة لانتقال طاقة الرنين بين المانح  $D^*$  والمستقبل  $A$ .

ففى الغازات عند ضغط منخفض، الانتقال بأخذ مكان من بداية مستويات الطاقة العالية الاهتزاز للجزئ المانح، لو أن معدل الانتقال يكون أكبر عن معدل فقد طاقة الاهتزاز لكن عند ضغط عال عند صدمات فقد الطاقة يكون الخطوة السريعة وفى الأنظمة المكثفة حيث تراخى الاهتزاز يعتبر فعال، زيادة الطاقة الاهتزازية سوف يفقد

بسرعة إلى الوسط المحيط. والجزيئات المانحة الموجودة في حالة إثارة متزنة حراريا مع توزيع بولترمان. لمثل تلك الحالة، التداخل الطيفي سنعتبر عنه بواسطة التكامل.

$$J = \int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (34)$$

حيث  $F_D(\bar{\nu})$  التوزيع الطيفي لانبعاث المانح معبرا بعيدا بعدد الكم المنبعث لكل وحدة عدد موجة مرتحلة ويقاس للوحدة على مقياس مدرج لعدد الموجة.

$$\int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1$$

والحد  $\varepsilon_A(\bar{\nu})$  هي الامتداد المولاري للمستقبل كدالة لعدد الموجة واما شق الكولوم لهاميلتون سوف يؤدي لمعامل طاقة الوضع الكهرو- استاتيكية العاملة للتفاعل لكل من الإلكترونات والنواة للجزئ المانح مع المستقبل. هذه الطاقة الساكنة يمكن تمتد إلى أجزاء عديدة.

$$V \simeq \frac{e^2}{R^2} (\text{di-dipole}) + (\text{di-quadrupole}) + \text{dipole} - \text{octapole}) + \text{etc.}$$

في هذه المعادلة جزئية (di-di) هي السائدة، لو أن المسافة R بين المانح والمستقبل ليست أيضا صغيرة. ومربع تلك الأجزاء سيتناسب مع شدة الاهتزاز  $\{f_D, f_A\}$  بالنسبة للانتقالات الاشعاعية في الجزيئات المستقلة لكل من المانح والمستقبل (المعادلة في الباب الثالث ٧٣).

وأما بالنسبة للحالة النشطة المتراخية الاهتزازية حيث الحالة الابتدائية والنهائية تكون الأزواج ضعيفة خلال التفاعل (di-di)، ومعدل ثابت إنتالبي الطاقة سيعين بواسطة هذه العلاقة.

$$k_D^* \longrightarrow A (\text{dipole} - \text{dipole}) = k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} C_f \left\{ \frac{M_D \cdot M_A}{R} \theta(\theta) \right\}^2 \sum (\int \chi_D \cdot \chi_D d\tau_v \int \chi_A \cdot \chi_A d\tau_v)^2 \quad (35)$$

حيث الشق الأخير هو معامل فرانك- كوندون، والمجموع هو لكل الحالات الترددية النهائية الممكنة، C- ثابت  $\theta(\theta)$ - الزاوية المعتمدة لتفاعل ثنائي القطبية. تعديلات مناسبة للمعادلة تؤدي إلى تعبير، من حيث أن كل أجزاء الحدود تتعلق مع بعضها المعينة معمليا كما يلي:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} C' \frac{f_D f_A}{R^6 \bar{v}^2} \theta(\theta)^2 J \quad (36)$$

حيث  $C'$  ثابت،  $\bar{v}$  متوسط عدد الموجه للانتقال،  $f_D$ ،  $f_A$  شدة المانح والمستقبل (التردد). في حالة الإشعاع الابتعاث والامتصاص،  $J$  تكامل الطيف المتداخل في هذا التعبير

$$F_D \propto \phi_D / \tau_D \bar{v}^2$$

والشكل النهائي للتعبير لثابت المعدل  $k_{ET}$ ، والخاص بانتقال الطاقة (الانتقالية) في المحلول سوف نعبر بالوحدات لتر/مول/ثانية هو:

$$k_{ET} = \frac{9000 \ln 10}{128\pi^5 N} \frac{k^2 \phi_D}{n^2 \tau_D R^6} \int_0^{\infty} F_D(\bar{v}) \epsilon_A(\bar{v}) \frac{d\bar{v}}{\bar{v}^4} \quad (37)$$

حيث  $(N)$  - عدد أفوجارو،  $\theta_D$ ،  $\theta_A$ ، كفاءة الفلورسنس، فترة العمر الانتقالي الكلى على التوالي للجزئ المانح،  $k$  - معامل التحور المرتبط بالشكل التركيبي للقضية الثنائية للمانح - المستقبل،  $n$  - تدل على الفعالية للوسط لتصحيح تأثير المجال كما أن هذا يطبق جيدا على الجزيئات المانحة والمستقبلة بشرط أن تكون المسافة بينها ٢٠ أنجستروم وبفرض ثبات هذه المسافة المعامل  $k$  الذي يمكن تعيينه كما يلي للشكل الثابت.

$$k^2 = \cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A \quad (38)$$

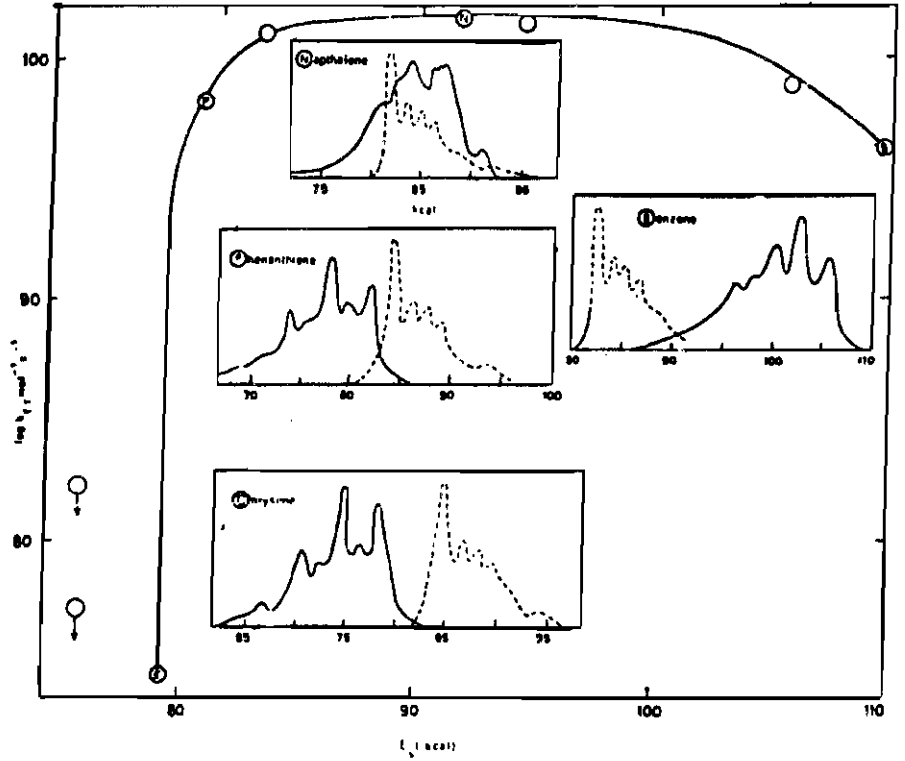
حيث أن  $\theta_{DA}$  - الزاوية بين المتجهين وأن  $\theta_D$ ،  $\theta_A$  الزاوية المجاورة للمتجهين  $k^2 = 2/3$  للأشكال الهندسية العشوائية كما عينت في المحلول وفي الحالة الغازية وفي الحالة الصلبة البلورية، حيث يعتمد المتجه على الاتجاهات للجزئ في الشبكة البلورية. وبالتالي فإن الشبكة البلورية يمكن صياغتها كما يلي:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} (R_0/R)^6 \quad (39)$$

حيث  $R_0$  - المسافة الانتقالية الحرجة، وتصور زوج من مانح - مستقبل وتعتبر دالة للصفات الطيفية لها:

$$R_0^* = \frac{9000 \ln 10 k^2 \phi_D}{128\pi^5 n^4 N} \int F_D(\bar{v}) \epsilon_A(\bar{v}) d\bar{v} / d\bar{v}^4 \quad (40)$$

ويمكن حسابها من معرفة تكامل التداخل  $J$ ، وناتج الكم  $\phi_D$  لفلورسنس المانح. الكفاءة تكون أكثر وذلك لانتقال الطاقة عندما تكون قيمة عليا لتداخل الطيف شكل (١١).



شكل (١١): معدل طاقة الانتقال  $k_{ET}$  كدالة للتداخل بين طيف الانبعاث للمانح وطيف الامتصاص للمستقبل. المانح خط منقط (البنزين) المستقبل (خط ثقيل) المركبات الهيدروكربونية) - لحالة أحادية  $E_a$ . ووحدة الطاقة بالسعر حرارى لكل مول.

وبالتالى يجب أن يكون امتصاص المستقبل على نهاية انبعاث المانح، ويعبر عن كفاءة الطاقة الانتقالية كما يلى:

$$E = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_f + k_l} = \frac{1}{1 + (R/R_0)^5} \quad (41)$$

$R_0$  - تعبر عن المسافة بين كلا المركبين المانح والمستقبل، عندما احتمالية تكون مساوية لاحتمالية التلاشى للأخذ.

$$k_{ET} [D^*][A] = k_D [D^*] = \frac{1}{\tau_D} [D^*]$$

وكذلك

$$k_{ET} = \tau_D = \frac{1}{[A]^0}$$



ويعتمد متوسط المسافة بين المواد المتفاعلة الجزيئية على التركيز المحلول.

والتركيز الحرج للمستقبل  $[A_0]$  المتعلقة للحد  $R_0$  بواسطة هذه المعادلة

$$\frac{1}{[A]_0} = 4/3 \pi R_0^2 \quad (43)$$

$[A]_0$  - جزئ لكل سم<sup>3</sup>  $R_0$  - تعين نصف قطر الإطار مع D فى المركز وتحتوى واحد جزئ للمركب A فقط. قيمة  $R_0$  عمليا (Å) أنجستروم، ويمكن حساب نصف تركيز الإطفاء المحسوبة  $[A]_{1/2}$ . وهذا يعنى التركيز للمستقبل عندما يكون محلول المانح تقريبا أطفأ ٥٠% وهو متعلق عكسيا لثابت  $k_{sv}$  (سيترن - فولمر) ( $= k_{ET} \tau_D$ ) بالتعبير التركيز بالمول لكل لتر. نأخذ الشكل.

$$R_0 = \left[ \frac{3 \times 1000}{4 \pi N [A]_{1/2}} \right]^{1/2} = \frac{7.35}{[A]_{1/2}^{1/3}} \text{ Å} \quad (44)$$

بالنسبة للأنظمة الاهتزازية المتراخية قد يحدث انحراف (ويكون معدل الانتقال أصغر من معدل الاهتزاز المتراخى)، والانتقال بين جزيئات متشابهة أو متماثلة يكون أقل كفاءة من تلك الجزيئات الغير متماثلة، عندما يكون المستقبل عند مستوى طاقة أقل، الأمر الذى يؤدي إلى انتقال طارد للحرارة. وكما هو متوقع لا يحدث انتقال عندما يكون مستوى طاقة المستقبل أكبر من مستوى طاقة المانح فلو أن مثل هذه الأمور متوقعة وهى:

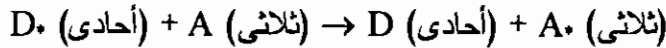
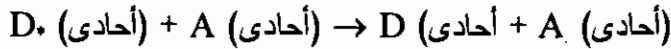
- ١- انتقال المستقبل يكون قوى بمعنى  $\epsilon_{max}$  تقريبا مساوية ١٠,٠٠٠.
- ٢- حيث يوجد طيف متداخل له معنى. وأخيرا،
- ٣- ناتج انبعاث المانح فى المنطقة ما بين (١ - ١,٠)، ثم قيمة  $R_0$  تتراوح ما بين ٥٠ - ١٠٠ أنجستروم.

قواعد اختيارية لانتقال الطاقة الإلكترونية بواسطة جزيئات ثنائية القطبية هى نفس الطريقة مثلما لتلك المقابلة للجزيئات المنعزلة، وقاعدة الاختبار المغزلية تتطلب أن مجموع التعددية للمانح والمستقبل قبل الانتقال وبعد الانتقال أن يظل ثابت، وهذا يعنى أن

$$M_A = M_{A_0}, M_{D_0} = M_D$$

حيث M تشير إلى تعددية الحالات: كما أن عملية الغزل المسموح بها للإثنين معا هى:

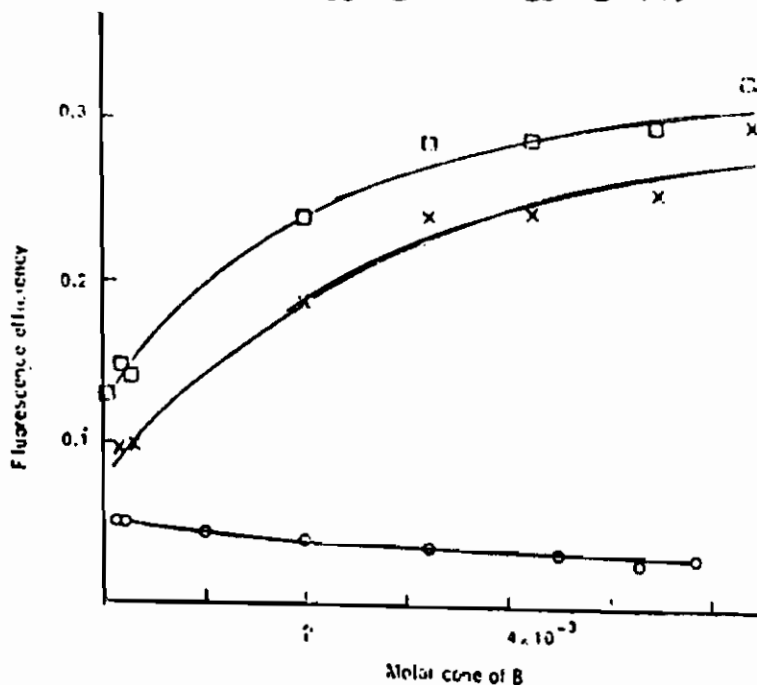
فبالنسبة للانتقال لمفرد - ومفرد أو مفرد - ثلاثى كما يلى:



على الترتيب.

وقد وضح بووين (Bowen) المقدمة المنطقية للتعبير عن معادلة فورستر Forster حيث صمم بعناية تجربة تتضمن جميع الأساليب الأخرى للانتقال مثل العمليات العشوائية، إعادة الامتصاص، تكوين مترابك لكل منهما، انتقال الصدمات، هجره الإثارة بين جزيئات المانح التي كانت ألغيت شكل (١٢). حاجتین مهمتین يعتبران المعيار لعمليات انتقال الطاقة لمدى طويل وهما:

- ١- يجب حدوث الانتقال لمسافات أكبر بكثير عن نصف قطر التصادم.
- ٢- كفاءة الانتقال يجب أن تكون مستقلة عن اللزوجة.

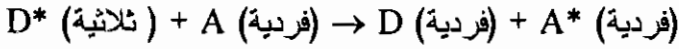


التركيز المولارى  $4 \times 10^{-3}$

شكل (١٢) ترددات طاقة انتقالية تؤدي إلى تعزيز الفلورسنس لنظام البيربلين-كلوروانثراسين. كما أن عملية الانتقال يمكن الكشف عنها وذلك بواسطة حساسية فلورسنس المستقبل وكذلك بالنسبة لإطفاء فلورسنس المانح (والتي تعطى أو تدخل للحالات الأحادية لكل من المانح والمستقبل كما هو مبين في جدول (٧)).  
جدول (٧): إنتقال أحادى - أحادى بواسطة تقنية الرنين.

المانح		$K_{ET} \times 10^{11}$	$R_0(A^\circ)$
١-كلورو أنثراسين	بيربلين	٢	٤١
١-كلورو أنثراسين	روبرين	٢	٣٨
١-كلورو أنثراسين	روبرين	٣	٨٤

ثابت المعدل  $k_{ET}$  كما هو واضح مستقل عن اللزوجة، المسافة الحرجة  $R_0$  -  
 للاستقال كبيرة جدا، كما حسب تركيز الإطفاء مما يؤكد نظرية فورستر ولو أن  
 الامتصاص للمستقبل ضعيف مثل  $(n - \pi^*)$  الانتقال في ثنائي الإسيثايل، وعليه  $R_0$  -  
 تصبح متقاربة أو مساوية للمسافة لنصف القطر للتصادم في الحركة.  
 كما أن طاقة الانتقالية الفردية- الفردية تصبح محدودة الانتشار، تعبير فورستر  
 متوقف على تلك المسافة القصيرة والتفاعل الداخلى ربما يصبح مؤثر.  
 وعملية الانتقال في المدى الطويل (ثلاثية- فردية) أيضا يمكن ملاحظته ولها تأثير على  
 الرغم من أن عملية الغزل ممنوعة.



حيث أن كفاءة هذا المدى قليلة، حيث له فترة حياة طويلة. كما أن انتقال داخلى  
 للجزيئات يمكن حدوثه بمعدل معتدل، وهذا يعنى لو ان شكل آخر لفقد الطاقة للثلاثى أقل  
 تأشيراً والمعدل البطئ لطاقة الانتقال ليست متعددة مع القيمة الكبيرة  $(R_0)$  - للانتقال  
 بواسطة ميكانيكية الرنين. جدول (٨).

جدول (٨): مسافة الطاقة الانتقالية الحرجة  $R_0$  من ثلاثى مانح إلى أحادى مستقبل.

$R_0$	مستقبل	مانح
٣٥	فلوروسنس	فينانسرين
٥٤	كلوروفيل	ثلاثى فينائل أمين
٢٤	٩ ميثايل أنتراسين	ن، ن-ثنائى إيثايل أمين

حيث  $R_0$  - مسافة الطاقة الحرجة الانتقالية (ثلاثية- أحادية)

هذه الانتقالات يمكن الكشف عنها بإحدى الوسائل الآتية:

- ١- الاختزال لفترة العمر الفوسفورينى للمانح فى وجود المستقبل.
- ٢- ظهور الفلوروسنس للمستقبل.
- ٣- الحساب العملى لقيمة المسافة الحرجة لطاقة الانتقال  $R_0$  ومقارنتها مع القيمة النظرية  
 المعطاة من معادلة فورستر.  
 لمثل هذا الانتقال ضرورة تداخل الفوسفورينى للمانح مع طيف الامتصاص  
 للمستقبل (الأحادى- أحادى).

وصيغة فورستر تشير على أن  $R^{-6}$  - تعتمد على المسافة الفاصلة، وبالتالي فإن معدل الانتقال متوقع زيادته بحددة متى تختزل المسافة الفاصلة. والعكس فعندما  $R = R_0/2$  فإن معدل الانتقال

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R_0/2} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D} (2)^6$$

أى أن احتمالية الانتقال تزداد بمقدار 64 مرة.

الانتقال في مدى قصير بواسطة تفاعل تبادلي:

التفاعل التبادلي ما هو إلا تأثير ميكانيكا الكم وينشأ بسبب متطلبات التناسق لدوال الموجة الإلكترونية مع الاحتفاظ لتبادل الفراغ وإحداثيات الغزل لأى إثنين من الإلكترونات في متراكب المانح أو المستقبل، فمن المعادلة (33) لكل التفاعلات المانحة والمستقبلية يكون هذا التعبير.

$$B_{\text{exch.}} = \int \psi_{D^*}^*(1) \psi_A(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) d\tau \quad (45)$$

حيث  $(r)$  - المسافة بين الإلكترونين هي تكون لنفس النوع للتفاعل الذى يؤدي إلى قفر بين كل من أحادى- ثلاثى. الهيئة الشكلية لطاقة التفاعل التبادلي يمكن وصفها فى عدة نقاط وهي:

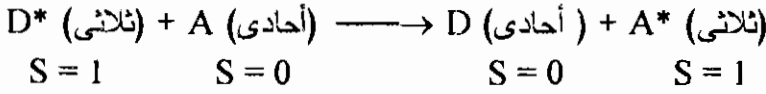
1- تفاعل الكهربائية الساكنة بين شحنة السحابتين سوف تكون كبيرة عندما يوجد فقط تداخل فضائى للمانح والمستقبل لدالة الموجة، وهذا يعنى عندما يصطدم الإثنين فى حركة ميكانيكية فعلية- وبالتالي قد يؤدي هذا إلى حدوث انتقال عند معدل انتشار- منتظم.

2- من المعروف أن قيمة التفاعل التبادلي ليست معتمدة أو متعلقة على حساسية التنذب للانتقال لكل منها ويكون التفاعل التبادل هو السائد عند مسافة قصيرة. والانتقال ممنوع مثل تلك الحالة أحادى- ثلاثى وإن وجد مثل هذا الانتقال فإن الانتقال يكون فقط للازدواج القطبية. وقد اشتق ديكستر Dexter لأنظمة الذنبية الاسترخائية على النحو التالى:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} e^{-2RL} \int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (46)$$

حيث  $(L)$  - نصف القطر الفعال لكل منهما.

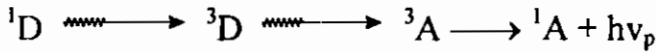
( $\bar{v}$ )<sub>D</sub>, ( $\bar{v}$ )<sub>A</sub> تقاس بالوحدة. معدل الانتقال يكون مستقل للسماح أو المنع الانتقال للمستقبل. والمعادلة الآتية تعطينا شكل الانتقال بين كل من أحادي - ثلاثي.



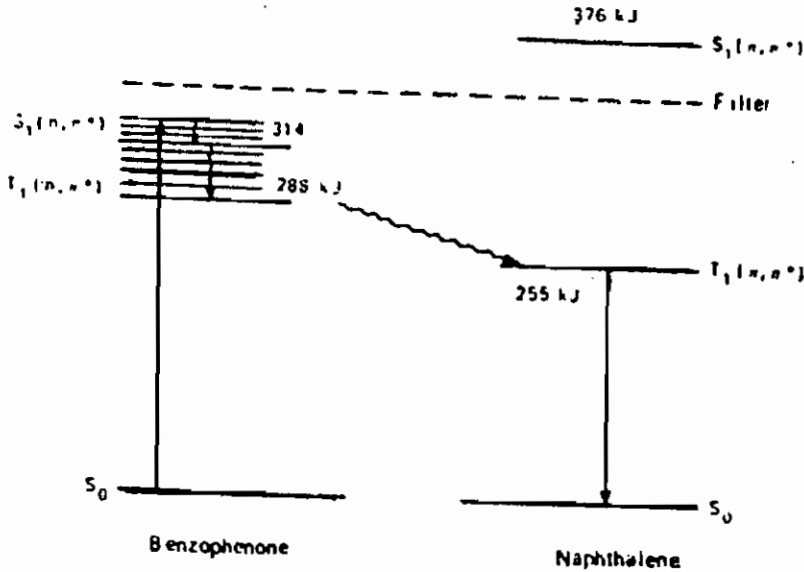
يكون مثل ذلك ممنوع على نحو مضاعف بواسطة قواعد الغزل الإلكترونية وهذا يحدث بواسطة تفاعل كولومبي، لكن مسموحة كاملاً بواسطة قاعدة فيجنيرز Wigner's rule وعليه فإن مجموع الغزل الابتدائي ثابت. (S) - مجموع الغزل الكلي لدالة الموجة.

وأول من وضع ثلاثي - ثلاثي هو العالم تيرنينايد Terenin and Ermolaev.

حيث تم دراسة حساسية الانبعاث من النفثالين في وسط زجاجي عند درجة حرارة ٧٧ فهرنهايت وذلك مع وجود طيف إشعاعي 365 nm في وجود مانع - له طاقة ثلاثية E<sub>iD</sub> أكبر من E<sub>TA</sub> للنفثالين المستقبل، E<sub>SD</sub> أقل من E<sub>SA</sub>، بواسطة مثل التقنية توصلنا إلى إمكانية إثارة مباشرة للمستقبل وقد استخدم مرشح ضوء لقطع طيف الامتصاص للمستقبل شكل (١٣). كما لو لاحظنا العملية تأخذ هذا الطريق



وقد وجد أن المسافة الفاصلة الحرجة المبينة من الحسابات من الإطفاء كانت ١٣ أنجستروم وهي نفس القيمة من فاصل فاندرفال. وهذه القيمة تظل ثابتة مع وجود استبدالات هالوجينية.



شكل (١٣): إنتقال طاقة ثلاثية - ثلاثية بين النفثالين والبروموبنزين.

الإطفاء الفوسفورسنس المانع يعتبر دلالة على تركيز المستقبل في الأوساط

المتماسكة ويتبع هذا التعبير

$$\phi_0/\phi = e^{\alpha} C_A \quad (47)$$

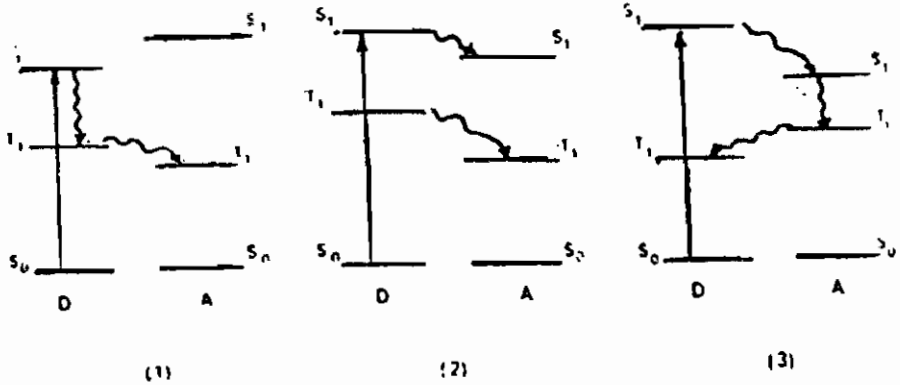
حيث أن قيمتي  $\phi_0$ ،  $\phi$  هما شدة الفلورسنس في غياب وفي وجود المستقبل A. عند تركيز له  $C_A$ ،  $\alpha$  - إطار فعل الإطفاء (الإطار المؤثر للإطفاء) - وقد اقترح بواسطة بيرين (Perrin) للإطفاء الساكن للفلورسنس. ويحدد هذا الإطار لمثل ذلك في إيجاد نصف القطر R - الذى خلاله المستقبل داخله (داخل المحيط)، يكون الاحساس مستمر. لكن خارجه ليس له تأثير على انبعاث المانع.

$$\alpha = 4/3 \pi R^3$$

وتعين من قيم الإطفاء بعد التغير من كل جزئ لكل وحدة مول.

$$V_c (\text{cm}^3) = \frac{1000 \ln (\phi_0/\phi)}{NC_A (\text{mole/liter})} \quad (48)$$

$V_c$  - الحجم الحرج - تعين عن  $R_c$ ، N - عدد أفوجادرو C - التركيز مول/ لتر. قيمة المسافة الحرجة ما بين 11 - 15 أنجستروم كما هو متوقع من الصدمات المترابطة لكل منها وفي الوسط المتماسك كما أن ثابت معدل الانتقال لا يمكن حسابه من تقنية التبادل كما أن ثابت معدل ثنائى الجزيئية بالنسبة لطاقة الانتقال ثلاثى - ثلاثى يمكن قياسه فى المحاليل السائلة فقط، حيث ثابت الإطفاء يرجع إلى ثلاث حالات منفصلة كما فى شكل (14).



شكل (14): ثلاث مستويات لطاقة مائع - مستقبل للإطفاء بواسطة طاقة إنتقالية (1) بنزوفينون

(D) + نفتالين مستقبل (A) (2) - نفتالين (D) + ثنائى أسيتايل (A)، (3) - كيومارين

(D) + بروموبنزين.

١-  $E_{TD} > E_{TA}$  طارد للحرارة والانتقال يحدث لكل صدمة وهو انتشار منظم.

٢-  $E_{TD} = E_{TA}$  معدل الإطفاء يسقط فجأة، ويؤدي إلى إمكانية انتقال انعكاس والطاقة

$\Delta E \approx kT$  الطاقة الحركية.

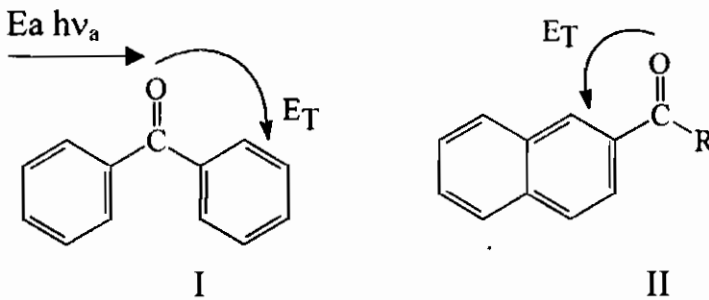
٣-  $E_{TD} < E_{TA}$  معدل الإطفاء بطئ جدا ويعتبر أقل من معدل الانتشار- المنظم بمليون

مرة (طاقة ٣-٤ سعر حرارى كبير).

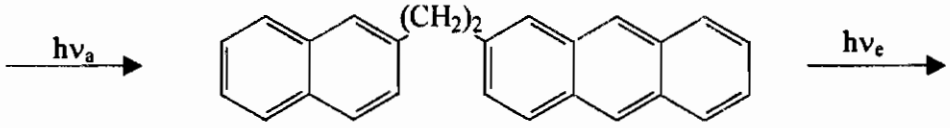
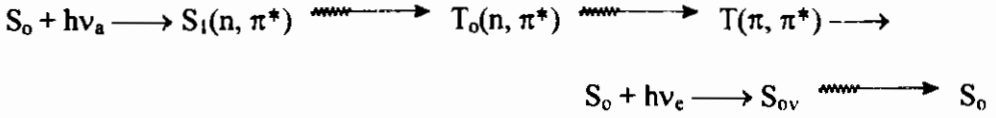
وتأثير الطاقة الانتقالية للإطفاء تعين من موضع مستوى ثلاثى أقل وليست من تركيبته الجزيئية والمركبات العضوية الكربونيلية- ذات حساسية جيدة للحالة الثلاثية وذلك بسبب إنشطار بسيط بين أحادى- ثلاثى. كما أن المركبات العضوية الهيدروكربونية والاليفاتية مناسبة كعامل إطفاء جيد للثلاثى أو المستقبل.

### انتقال الطاقة العاملة بين الجزيئات

كل أنواع التحول الداخلى أو عملية العبور داخل النظام هى عبارة عن انتقال طاقة بين الجزيئات خلال المجموعة المسئولة عن الألوان والتي تسمى Chromophoric group طاقة الانتقال النشطة خلال الجزيء من مجموعة إلى مجموعة أخرى يمكن حدوثها غالبا عندما المجموعات المسئولة تفصل بواسطة مجموعات عازلة. طيف الامتصاص لتلك المركبات ما هو إلا عبارة عن مجموع المجموعات الفعالة المسئولة عن الألوان، التي تبين أن وجودها صغير مما يدل على أن التفاعل فى الحالة الأرضية. مثال: فى مركب ٤- بنزويل ثنائى فينابل (I) حيث الامتصاص مشابه لمركب البنزوفينون ولكن انبعاث الفوسفوروسنس يكون مميز لثنائى الفينابل مشابه لتلك الحالة بالنسبة نافثايل كيتون (II).

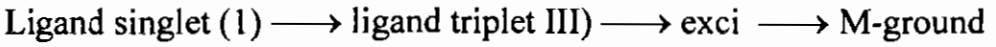


هذه المركبات فى الشكل ١٤ أقل طاقة نشطة هى  $S(n, \pi^*)$  والنشطة مأكثة على مجموعة الكربونيل ولكن  $T(\pi, \pi^*)$  لثنائى الفينابل تعتبر أقل من  $T_1(n, \pi^*)$  للبنزوفينون  $S(n, \pi^*)$  لمجموعة الكربونيل،  $T(\pi, \pi^*)$  لثنائى الفينابل وتوالى الحدث هو:



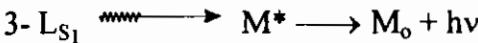
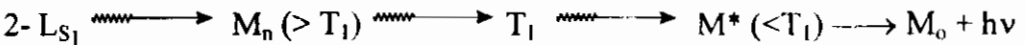
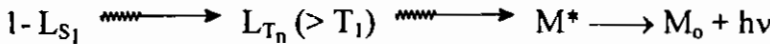
عملية تغيير المسافة بواسطة زيادة في عدد مجموعة الميثيلين  $-\text{CH}_2-$  ليس لها تأثير على كفاءة الانتقال ولو أن مجموعة النفثاليل المتصلة للبنزوفينون، فيكون كل أنواع الانتقال تعتبر ممكنة (S-S)، (T-T)، كما في شكل (٤) للنوع الثالث. انتقال الطاقة في عناصر الأرضية النادرة الكلايية:

أيونات العناصر الأرضية النادرة مثل  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$  ذات التركيب الإلكتروني ( $f^5$  وحتى  $f^9$ ) لها طيف إشعاعي مميز عن حالات التركيبية  $4f$ ، طاقة الانبعاث لتلك العناصر منخفضة تقريبا، لذا فإن أيونات تلك المجموعة يمكن استخدامها كعناصر للكشف للحالة الثلاثية في المحلول، طاقة الانتقال لها تتبع معادلة استرن- فولمر، من المعادلة يمكن إيجاد فترة العمر لها  $\tau_D$ . فعندما تتراكم تلك العناصر مع مواد عضوية مناسبة كلايية، فالطاقة الممتصة لتلك الكلاييات تظهر كخطوط انبعاث لمركز تلك الأيونات لو الحالة الثلاثية الكلايية تقع فوق مستوى طاقة الانبعاث للأيون. وطريق انتقال الطاقة هو:



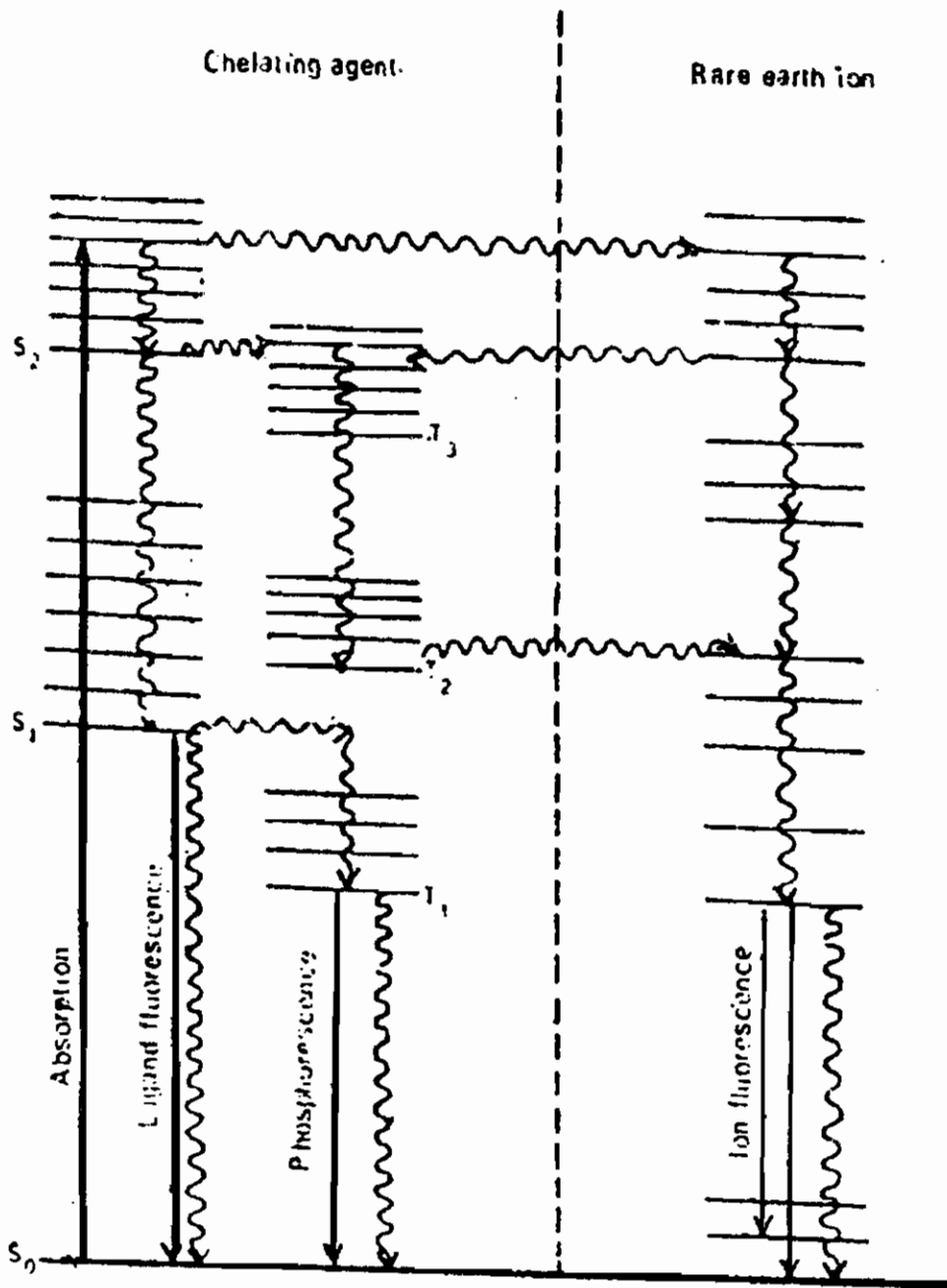
قلو أن الطاقة الكلايية ما بين ٢-٣ ك سعر حرارى أى أقل من مستوى الانبعاث

للأيونات حيث الطاقة لا تنتقل، يلاحظ فوسفورسنس واضح مميز للكلايية. مخطط آخر تخيلي معتمدا على نسبة مستويات الطاقة الكلايية وأيونات المعادن.



مخطط مستوى الطاقة يتضمن احتمالية الطرق التي تسلكها طاقة الانتقال خلال الكلايية كما في شكل (١٥) في هذه الحالة تنتقل الطاقة بواسطة تقنية استبدال طاقة الانتقال والتي تتراوح ما بين  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  ثانية.





شکل (١٥): طريق طاقة الإنتقال في العناصر الأرضية النادرة.

### عمليات انتقال الطاقة المحدثة مركبات تناسقية:

عملية انتقال الطاقة من حالة إلى حالة أخرى لبعض المركبات العضوية، يمكن أن يؤدي إلى إثارة لمركز أيون المعدن في المركبات التناسقية. والحساسية الضوئية لمتراب الكروم (III) بواسطة ثنائي أسيتايل يؤدي إلى تفاعل أيون  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})^{2+}$ . وتفاعل الأمونيا أكثر من الثيوسيات مائة مرة لحساسية التفاعل، بينما يكون فقط ٦٦ مرة

على الإثارة المباشرة للكروم (III)، هذا يبين حدوث انتقال من حالة ثلاثية لثنائي أسيتايل إلى الحالة رباعية للكروم (III) والتي تؤيد المعادلة الضوئية للأمونيا. ولقد ثبت لأيون السيانيد من المعادلة الضوئية من الحالة الرباعية المثارة  ${}^4T_{22}$ ، بينما حالة  ${}^2T_g$  تعتبر كيميائية ضوئية غير نشطة ويكون مركز الإشعاع الفوسفورسنس، وعملية التغير الداخلي للنظام الرباعي إلى الثنائي ليست دائما سريعة.

مثل تلك التعاملات الحساسة للتفاعلات الأكسدة- الأختزال لوحظت بالنسبة لمترابكات للكوبلت، البلاتين.

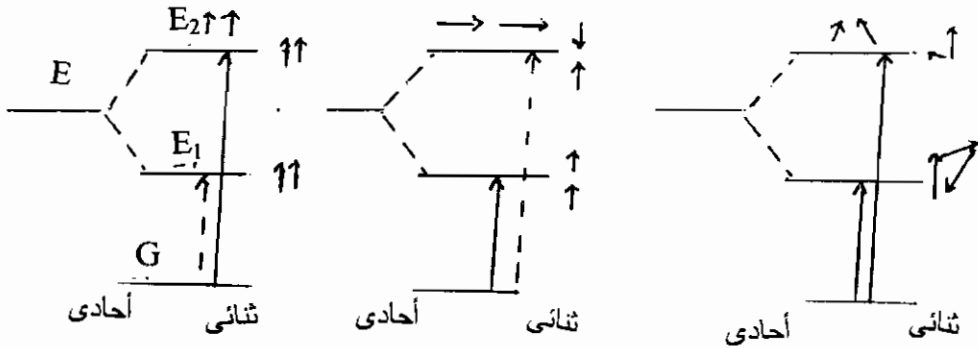
### هجرة الخطوات التعديدية السريعة للطاقة النشطة:

أولا: انتقال الإلكترون المثار عند فصل جيد لكل من الجزيئات المانحة والمستقبلة. فقد يلاحظ أن ثنائي- ثنائي الاستقطاب عملية انتقال الترددات سريعة جدا. وفي الحالات البلورية المحددة أو المحاليل المركزة، فإن معدل الانتقال أيضا عال وعملية الإثارة ليست طويلة كان حدوثه عند زمن محدد، كما أن معدل الانتقال يتناسب مع المسافة  $R^{-3}$ .

في الأنظمة ذات الجزيئات المحدودة المترابطة وكأنها مجموعات متجمعة، جزيئات بلورية أو عديدة الجزيئات خطية، مجموعة مستويات الطاقة المتحللة يمكن إيجادها من أي واحد للعدد  $N$ - جزيئات يمكن اعتبارها مثارة ويلاحظ أن التفاعل الثنائي القطبي لتلك يتبع حالات الرتبة الصفرية. مثال بالنسبة للثنائي (AA). حالة الانتقال يمكن أن توصف كما يلي (AA') أو (A\*A). التفاعل للأشكال الهندسية العالية، وفرق الطاقة  $\Delta E$  بين مستويات الإلكترون المثار يعطى بهذه العلاقة

$$\Delta E = \frac{2[M]^2}{R^3} G$$

$G$  - تمثل الشكل الهندسي شكل (١٦) الطاقة تتغير وتتراوح ٢٠٠٠ سم<sup>-١</sup> للحالة القوية الازواجية، ١٠<sup>-١</sup> للحالة الضعيفة.



شكل (١٦): حفز نشط أيوني وهندسية ورتبة منتظمة للجزيئات المسطحة.

على الرغم من كل مستويات الإثارة ليست متساوية التخصص وتكون مهمة لهجرة الطاقة أو إزالة الإثارة وباستخدام معادلة الغلق التوقعية بأن الفترة الزمنية للانتقال  $\tau_{Tr}$  تعين بهذه المعادلة:

$$\tau_{Tr} \frac{h}{2\Delta E} = \simeq 10^{14} \text{ s}^{-1} (\Delta E \simeq 1500 \text{ cm}^{-1}) \quad (49)$$

والمعدل السريع يمكن التنبؤ به بأى تقنية، فعندما يكون القفز حوالى  $10^4$  اسم<sup>-1</sup> سيكون معدل هجرة الإثارة غالبا عال وأعلى بكثير عن تلك المحسوبة لمعدل الانتشار المنظم. والمثال المعلوم لتلك العملية وهى هجرة الإثارة فى المخلوط البلورى للأنتراسين المحتوى لكمية صغيرة لتركيز النفثاسين  $\simeq 10^{-4}$  ppm.

ثانيا: السوائل الوامضية- المتلاكنة: لو خفف محلول من الأنتراسين أو باراثلثى فيثايل ينشط بواسطة أشعة (X) أكس أو أشعة ( $\gamma$ ) جاما. يحدث انبعاث قد يلاحظ من كمية صغيرة لمذاب تلك الأنظمة للطاقة المثارة والمزودة بواسطة التأين الإشعاعى تفضل التفاعل مع المذيب وأخيرا تمكث منخفضة فى أقل حالة أحادية مثارة لجزيئات المذيب، هذه الجزيئات تصبح فى تلك الحالة مركز للانبعاث بكفاءة عالية. وهذا ما يعرف بالسائل الوماض وقد يستخدم فى كثير عن التنبؤ الأشعاعى. هذه المحاليل مثل مشتقات أوكسازول. والمذيبات مثل المركبات غير المشبعة مثل البنزين وخلافه.

## الباب السابع

### العمليات الأولية للكيمياء الضوئية

تقسيم التفاعلات الكيميائية الضوئية:

تنقسم التفاعلات الضوئية الكيميائية إلى قسمين أحدهما أدياباتيك - عند ثبوت الحرارة أو غير ثابت الحرارة - داياباتيك (adiabatic or diabatic) معتمدا على سير طول طاقة الوضع للسطح كدالة لإحداثيات التفاعل. فلو حدث تغير كيميائي على نفس طاقة الوضع للسطح مستمرة فالتفاعل يعرف بأنه تفاعل يتم عند حرارة ثابتة. ولو حدث تورط عبور طاقة الوضع للسطح فإن مثل هذه الحالة تعرف بالحالة داياباتيك - غير فجائية، فبناء لهذا المقياس العملية الأولى حيث يحدث التفاعل للكيمياء الضوئية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة في حالة اصطدام مع الحالة الانتقالية.

والنواتج في تلك الحالة سوف يكون في الحالة المثارة إلكترونيا وبناءا على تلك الصفات التي اكتسب من حالة الاصطدام يمكن تعيينها بواسطة التوهج أو بواسطة الصفات الكيميائية الضوئية. فمثلا التكسير الضوئي للجزيئات الصغيرة في الحالة التجارية كما  $Cl_2 + hv \rightarrow Cl^- + Cl$ . وانتقال بروتون في الحالة النشطة المثارة يكن تقسيمه كتفاعل أدياباتيك. لكن معظم التفاعلات الكيميائية الضوئية في السطح المكثف تحدث من ناتج الجزيئات في الحالة الأرضية، مشيرا لذلك عن عدم انتقال إشعاع من أسطح الطاقة العليا إلى طاقة الوضع للسطح الأدنى للنظام قبل أن يتم التفاعل الكيميائي، أى قبل الوصول إلى إتمام الناتج. هذه العملية تعتبر كحالة وسطية كما هو مبين الشكل (1). ففي بعض الحالات الوسطية التفاعل حيث بعض من تلك المواد المتفاعلة ربما يحدث هروب لفقد الطاقة ويكون كاف للوصول للناتج النهائي. وهذه العملية قد تحكم بواسطة طاقة التحويل، كمية التحرك، التناسقية وقواعد اختيارية لتلك العملية عديمة الإشعاع ويمكن تطبيقها. هذه القواعد ربما تتأثر بواسطة قوى محلية عند نقطة التقاطع الداخلي التي تشمل:

١- تفاعلات التركيب الإلكتروني.

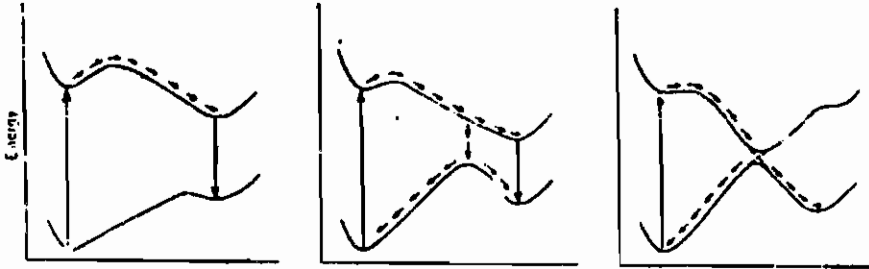
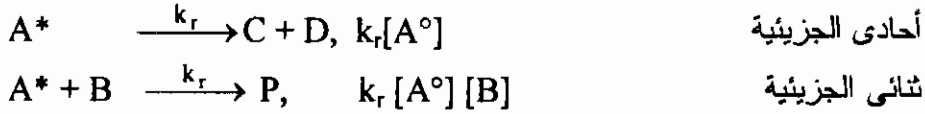
٢- معامل فرانك-كوندون أو التفاعل الاهتزازي.

٣- التفاعلات المغناطيسية مثل ازدواج غزل - الرباط.

ثوابت معدل التفاعل وفترة العمر لحالات الطاقة النشطة:

الزمن المسموح لكي يتم التفاعل هو درجة الفترة الزمنية للحالة النشطة أو أقل من ذلك عندما تتنافس خطوة التفاعل مع عمليات ضوئية أخرى. والتفاعل الضوئي يمكن أن يكون أحادي الجزيئية، أو ربما تحتاج إلى جزئ آخر إما أن يكون لنفس المواد

المتفاعلة أو تختلف كما في حالة التكسير الضوئي أو الأزمرة. العمليات الأولية ربما تولد شقوق حرة ثانوية. ومعادلة الحاضة لتلك العمليات هي:



احداثيات التفاعل

شكل (١): تقسيمات تفاعلات الكيمياء الضوئية بناء على طبيعة طاقة السطح الوصفية أو طاقة الوضع للسطح أ- ناتج حالة نشطة، حالة وسطية وناتج لطاقة أرضية.

التفاعلات الضوئية الكيميائية يلاحظ حدوثها من حالات أقل نشاطية أو إثارة أحادية أو ثلاثية. علما بأن الحالة الحادية تمتلك طاقة عالية ولكن فترة زمنية قصيرة  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  ثانية ولكن العكس للحالة الثلاثية حيث تأخذ طاقة أقل وفترة زمنية طويلة  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  ثانية. والدراسة المهمة هو دراسة الكيمياء الضوئية التي تؤدي في النهاية إلى تفاعل.

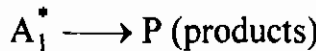
كفاءة تفاعل الكيمياء الضوئية يمكن تعيينها من ناتج الكم  $\phi_R$ .

$$\phi_R = \frac{\text{معدل التفاعل}}{\text{معدل امتصاص الإشعاع}} = \frac{+ d[P]/dt \text{ or } - d\chi/dt}{I_0 \times \text{fractional absorption s}^{-1} \text{cm}^{-3}}$$

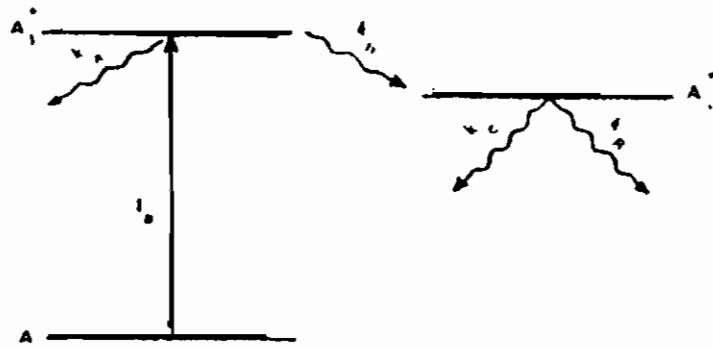
كمية المول المتكونة أو كمية المول المستهلكة سم<sup>-3</sup> ثانية<sup>-1</sup>

امتصاص اينشتاين سم<sup>-3</sup> ثانية<sup>-1</sup>

فنواتج الكم للتفاعل يعتبر متعلق لفعالية الحالة فقط، فلنعتبر التفاعل التالي:



حيث  $A_1^*$  ليست الحالة المثارة، وهذه الحالة تأتي بعد عدة تصادمات ضوئية ولو أن  $A_1^0$  هي الجزيئات المثارة مبدئيا وفي هذه الحالة يمكن وضع مخطط لتلك العملية شكل (٢).



شكل (٢): شكل تخطيطي يبين حالة التفاعلات الضوئية التي لاتحدث من المواد المتفاعلة من الحالة الابتدائية النشطة.

ويمكن تفسير بعض الرموز الموضوعه على الشكل وهى كالتالى:

$-k_a$  - مجموع ثوابت المعدل لعملية تلاشى الطاقة للمركب  $A_i^*$  عدا الانتقال بواسطة  $A_i^*$ .

$-k_b$  - ثابت معدل المرور إلى الجانب الآخر للمركب  $A_i^*$ .

$-k_c$  - مجموع ثوابت المعدل لتلاشى الطاقة للمركب  $A_i^*$  عدا عملية التفاعل الضوئى.

$-k_R$  - ثابت معدل تكوين النواتج.

$-I_a$  - معدل الامتصاص = معدل تكوين المادة  $A_i^0$ .

وفترة العمر للحالات النشطة تعتبر صغيرة وبتطبيق الحالة الثابتة التقريبية لإيجاد التركيز النشط.

$$[A_i^*] = \frac{I_a}{I_a + k_b} \quad (1)$$

$$[A_i^*] = \frac{k_b[A_i^*]}{k_c + k_R} = \frac{k_b I_a}{(k_c + k_R)(k_a + k_b)} \quad (2)$$

ومعدل تكوين الناتج

$$d[P]/dt = k_R [A_i^*] \quad (3) \text{ تفاعل أحادى}$$

$$d[P]/dt = k_R [A_i^*] [B] \quad (4) \text{ تفاعل ثنائى}$$

بالنسبة لأحادى الجزيئية نحن نحصل

$$\text{Rate} = k_R [A_i^0] = k_R \frac{k_b}{k_c + k_R} \frac{1}{k_a + k_b} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \phi_R &= \frac{k_R [A_i^0]}{I_a} = \frac{k_R k_b}{(k_c + k_R)(k_a + k_b)} \quad (6) \\ &= (k_R \tau_{A_i^0}) (k_b \tau_{A_i^*}) \end{aligned}$$

حيث  $\tau_{A_i^0}$ ،  $\tau_{A_i}$  فترة العمر للحالة النشطة والحالة الابتدائية المثارة تحت كل الظروف

المعملية. والفعالية يمكن تعيينها بواسطة ناتج الكم  $\phi_R$  بالعلاقة الآتية:

$$\phi_R = k_R \tau_{A_i^0} \pi, k_j, \tau \quad (8)$$

(ثابت التفاعل) (ثابت التفاعل)

(ثابت معدل الناتج وفترات

العمر لكل الحالات العالية المثارة)

وثابت معدل  $k_R$  يكون

$$k_R = \frac{\phi_R}{\tau_{A_i^0} \pi k_j \tau_j} \quad (9)$$

من الواضح إذا إيجاد النشاطية النوعية للحالة النشطة وذلك من معرفة المعلومات

للثوابت التالية  $k_a$ ،  $k_b$ ،  $k_c$  وهكذا. والتي لها مغزى فى عمليات الإشعاع وعدم الإشعاع،

الإطفاء الكيميائى، الإطفاء الفيزيائى. ويمكن إيجاد الحالات الخاصة الآتية:

١- لو التفاعل الداخلى من حالة آتية بواسطة الامتصاص.

$$A_i^0 = A_i^0, k_R = \phi_R / \tau_{A_i} \quad (10)$$

٢- لو أن ناتج الكم للتفاعل هو الوحدة وبالتالي يكون التفاعل بسيط.

$$k_R = \frac{1}{\tau_{A_i}} \quad (11)$$

٣- فى الحالة العامة لتفاعل الرئية الأولى حيث لا يحدث من الحالة الابتدائية المثارة وناتج

الكم ليست مساوية للوحدة.

٤- وبالنسبة لتفاعل ثنائى الجزيئية، فيكون المطلوب هو معرفة تركيز الناتج B

$$\phi_R = \frac{k_R [A^*][B]}{I_a} = \frac{k_R k_b [B]}{(k_c + k_R)(k_a + k_b)} \quad (12)$$

وحيث أن نشاطية الحالة المثارة يمكن إيجادها ببساطة وذلك من قياسات فترة العمر لحالة

عند تركيزات مختلفة [B].

$$k_R = \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) / ([B_2] - [B_1]) \quad (13)$$

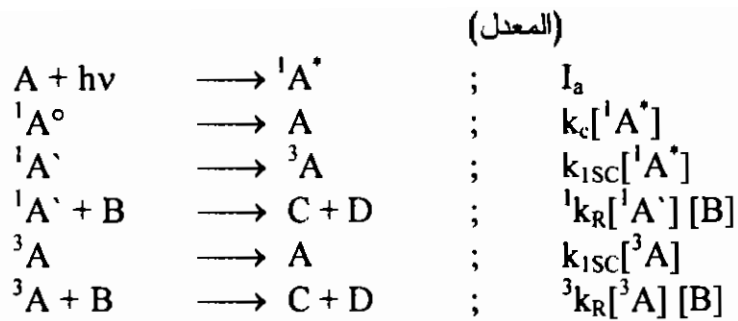
لهذا، فالقيم المحدودة فى كل الدراسات النشاطية هى الفترة الزمنية للحالة الجديرة

بالذكر، كما أن الفترة الزمنية القصيرة للحالة النشاطية العالية، ربما تكون أقل كفاءة فى

تكوين الناتج للفترة الزمنية الطويلة، لحالة أقل نشاطية. ولندع لعمل مخطط حالات التفاعل

التي تحدث إما من الحالة النشطة الأحادية أو تتابعيا لحالات ثلاثية بفرض عدم انبعاث من

الحالة الأحادية أو الثلاثية، فنحن نحصل على:



وبالنسبة لتفاعل أحادي فيكون ناتج الكم  $^1\phi_R$  يعطى بهذه المعادلة الآتية:

$$^1\phi_R = \frac{^1k_R[B]}{k_{Ic} + ^1k_R[B] + k_{ISC}} = ^1k_R \tau [B] \quad (14)$$

حيث فترة العمر  $\tau$  لكل الحالات الأحادية وبالمثل للحالة الثلاثية  $^1\phi_R$  ناتج الكم كما يلي:

$$^3\phi_R = \frac{^3k_R[B]}{k_{ISC}^T} + 1 \cdot \frac{k_{ISC}}{k_{Ic}} + 1 = ^3k_R [B]^3 \tau \phi_{ISC} \quad (15)$$

بالنسبة لحدوث تفاعل في المحاليل عند معدل انتشار - منظم، فلو أن  $^1k_R \approx 10^9$

$\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  ويهمل الحد  $k_{Ic}$ ، والحد  $k_{ISC} \approx 9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  والتركيز  $[B] = 0.1 \text{ M}$ . إذا

كفاءة الحالة الفردية في المعادلة (١٤) هي

$$^1\phi_R = \frac{10^9(0.1)}{9 \times 10^9 + 10^8(0.1)} = 10^{-1}$$

ولو فرض في الحالة الثلاثية مع نشاط تقريبا  $10^4$  أقل من الحالة الفردية ففي هذه الحالة

$^3k_R \approx 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  وبفرض أن  $\phi_{ISC} = 1$ ،  $k_{ISC}^T \approx 9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  ففي هذه الحالة

نجد أن:

$$^3\phi_R = \frac{10^5(0.1)}{9 \times 10^4 + 10^5(0.1)} = 0.1 = 10^{-1}$$

في هذه الحالة وبفرض أن الحالة الثلاثية أقل نشاطية عن الحالة الفردية تقريبا

بعشرة آلاف مرة، نجد أن حاصل الكفاءة واحد. والزمن الكلي أو فترة العمر  $^1\tau$ ، والشغل

الخارجي هو  $10^{-9} \text{ s}^{-1}$  وأما بالنسبة للحالة الثلاثية فتكون القيمة والخاصة بالفترة

العمرية هي  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  الجزيئات النشاطية الابتدائية ربما تؤدي لبدء تفاعل سلسلة ثم

يؤدي إلى عدد كبير لناتج الجزيئات وكل الوصول إلى السلسلة في النهاية. وبالنسبة

لتفاعلات عديمة السلسلة فإن ناتج الكم لتلك العمليات للكيميائية الضوئية والفيزيائية

الضوئية يجب تضم إلى الوحدة وذلك بالنسبة لعمليات أحادية الفوتون (وحدة الكم

الضوئي) لو أن العملية تحدث فقط لحالة أحادية فقط.



$$\phi_R + \phi_f + \phi_{IC} + \phi_{ISC} \simeq 1.0$$

وبالتالى فإن ناتج الكم لعملية أولية ضوئية كيميائية تختلف عن تلك للناتج النهائى عند حدوث تفاعل جانبي (ثانوى). والتفاعلات الوسطية (المرحلة الانتقالية) يمكن دراستها وذلك بواسطة تقنية خاصة فمثلا بالتحليل الضوئى المتوهج، بوسيلة القاطع الدوار أو الماسح الذرى وأيضا تستخدم الأجهزة العلمية لذلك وهى أجهزة فوق البنفسجية، تحت الحمراء، الرنين المغناطيسى النووى وعند الحصول على ناتج قليل، يجب إعادة تركيب النواتج بناءا على تأثير فجوات المذيب.

إيجاد ثابت معدل المتفاعلات:

دائما وأبدا من المعلوم لإيجاد ثابت معدل التفاعل فإننا نتوقف على حالة النظام للمواد الأولية والنهائية أو المختفية والتي سوف تظهر كناتج تفاعل. وإذا فرضنا أن التفاعلات قد تحدث فى الحالة الثلاثية فإن التفاعلات قد تبنى على خطوة الانبعاث الفلورسينى.

$$\begin{aligned} \phi_R^0 &= - \frac{I_a}{I_a} \frac{d[X]}{dt} = \frac{k_{ISC}}{k_{IC} + k_{ISC} + k_f} \cdot \frac{k_R[B]}{k_{ISC}^T + k_R[B]} \\ &= \phi_{ISC} \frac{k_R[B]}{K_{ISC}^T + k_R[B]} = \frac{1}{\phi_{ISC}} + \frac{1}{\phi_{ISC}} \frac{k_{ISC}^T}{k_R[B]} \end{aligned} \quad (16)$$

فى هذه المعادلات البسيطة، فبرسم مقلوب  $[\phi_R^0]$  مقابل مقلوب  $[B]$  فإنها تعطى خط مستقيم، قاطع للمحور الصادى الأمر الذى من الجزء المقطوع يعطى  $\phi_{ISC}$ ، ويكون ميل/ الجزء المقطوع هى كنسبة المقدار  $k_{ISC}^T/k_R$  وثابت المعدل  $k_R$  يمكن تعيينها بواسطة طريقة الترجيح أو التباديل والتوافق. ويمكن إجراء التفاعل فى وجود مادة ثالثة والتى عليها إطفاء التفاعل فيزيائيا أو كيميائيا وذلك بواسطة تنافس التفاعلات الوسطية الداخلية وفى هذه الحالة الثلاثية للمواد المتفاعلة تعتبر الوسطية للتفاعل وأن خطوة الإطفاء هى:



ويصبح تعبير ناتج التفاعل الكمى هو:

$${}^3\phi_R = \phi_{ISC} \frac{k_R[B]}{k_{ISC}^T + k_R[B] + k_Q[Q]}$$

وتصبح نسبة الكم فى وجود وعدم وجود عامل الإطفاء هو:

$$\phi_R^0 / \phi_R = 1 + \frac{k_Q[B]}{K_{ISC}^T + k_R[B]} = 1 + k_Q[Q] \quad (17)$$

وقد يعين تعبير استرن- فولمر Stern - Volmer وذلك عند ثبوت تركيز [B] ويرسم المقدار  $\phi_R^0 / \phi_R$ ، يلاحظ خط مستقيم، والميل يساوي ثابت الإطفاء  $K_Q$ .  
ولسو كررنا التجربة عند عدة تركيزات [B] ستعطى خط مستقيم مساويا للوحدة للجزء المقطوع والميل [K<sub>Q</sub>] يعتبر دالة للمقدار [B].

$$k_Q = \frac{k_Q}{k_{ISC}^T + k_R[B]} = k_Q \tau$$

فى هذه الحالة  $\tau$  - فترة العمر للحالة الثلاثية  $A^3$  فى وجود عامل الإطفاء ولو فرضنا أن  $(k_Q)$  - انتشار منظم فبالنالى  $\tau$  تعين كما يلى:

$$\frac{1}{k_Q} = \frac{k_{ISC}^T}{k_Q} + \frac{k_R[B]}{k_Q} \quad (18)$$

ويرسم  $1/k_Q$  مقابل [B] فإن الميل هو  $k_{ISC}^T$  والجزء المقطوع هو  $k_R$   
تأثير شدة الضوء:

الكم الواحد عندما يمتص لجزئ واحد تبدأ عملية التفاعل، ومعدلات التفاعل تتناسب طرديا مع شدة الضوء. والتفاعلات الجانبية لا ينظر إليها مبدئيا، وعلى أى حال تغير التناسب يعتمد على عملية التفاعل النهائى للسلسلة مثل الصدمات مع الجدار أو جزئ آخر ليعطى نسبيا ناتج ثابت. ومعدل التفاعلات ستتاسب لشدة (I) ولكن لو الذرات أو المجموعات النشطة تعود مرة أخرى لتعطى تركيب ثنائى الجزيئية، فإن معدل التفاعلات يتغير مع تغير الجذر التربيعى للشدة (I)، فى هذه الحالة فإن فترة العمر للوسط يمكن تعيينها من تغير المعدلات عندما الضوء الساقط يشتت وذلك بواسطة فرض قاطع دوار بسرعات مختلفة (الباب العاشر).

وعند ضوء شدته عالية، سيحدث تفاعلات ثنائية الكم. سيمتص بواسطة جزئ أو أكثر وعلى العموم. التفاعل يتم باثنين من الجزيئات (الباب الخامس) وبالتالي فإن معدن التفاعل يعتمد على مربع I.

تفاعلات الكيمياء - أنواعها

من المعلوم بأن الرباط الضعيف هو الذى يسبب التفاعل، وحيث أن الجزئ وهو فى الحالة المثارة بالطبع يختلف عن تلك الحالة الأرضية مع الاحتفاظ لكل من الطاقة ودالة الموجة لكل جزئ، ولكن يختلف من حيث الحالة الكيميائية التى لها إشعاعات لإنتاج حالة إلكترونية مثارة حيث تغير فعالية الجزيئات فى عدة طرق التى تعزز طبيعة أى تفاعل كيمياء ضوئية:

١- من حيث النواة غالبا ما تكون ضعيفة النطاق بشدة في الحالة النشطة عن الحالة الأرضية، وبالتالي ربما الجزئ يحدث له تفكك سريع. وحالة النشاط تؤدي إلى حالة تتأخر فإن التفكك سوف يحدث بكفاءة الوحدة. (تفكك ضوئي).

٢- حالات مختلفة الاهتزاز والدوران ربما تثير الجزيئات وربما تكون في حالة التفاعل حيث لمثل تلك الحالات لا تحدث مطلقا في الحالة الأرضية وذلك بناء على قاعدة فرانك-كوندون (تكافؤ أزمنة).

٣- الإلكترونات المدارية تعتبر في الحالة النشطة ضعيفة، وغالبا ما ينشر على منطقة فراغ واسعة، وبالتالي من السهل إزالته أو تحوله بواسطة كاشف كهربي (أى عملية أكسدة) electrophilic.

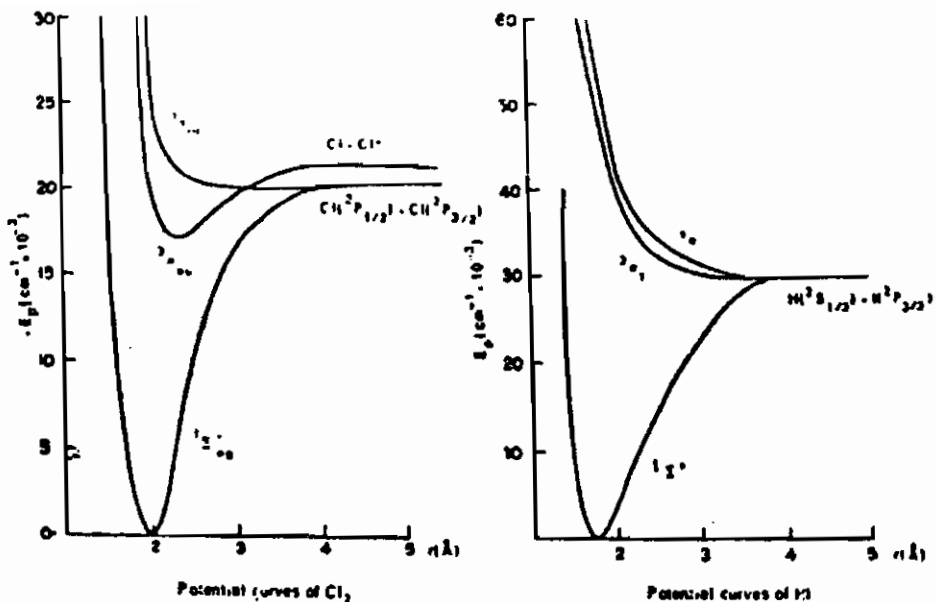
٤- الإلكترونات الخارجية المسثارة من السهل أن تتفاعل مع إلكترونات أخرى سواء زوجية أو أحادية لتكون رباط، وفي الحال تبدأ التداخل وتتوافق مع الجزئ المثار، فردية لزيادة في الميل الإلكتروني.

٥- في المركبات غير العضوية أو المركبات المترابطة ذات الأنظمة التكافؤ المتغيرة التي تؤدي لتفاعل أكسدة- اختزال وذلك بناء على عمليات انتقال إلكترون إما بواسطة داخل الجزيئات أو خارج الجزيئات (تفاعلات أكسدة- اختزال).

#### الجزيئات الضوئية أو التفكك الضوئي:

عملية حدوث التفكك المباشر للجزئ وذلك عند امتصاص طاقة إشعاعية تصبح احتمالها واقع وذلك عندما تكون الطاقة الممتصة أكبر أو مساوية لطاقة كسر الرباط. كما في شكل (٣). كما في تفكك جزئ الكلور، حمض الأيوديك. حيث يثار الجزئ إلى منطقة متصلة بمنطقة طيف الامتصاص ليتفكك حالا بوحدة كفاءة كم.

فعندما يتفكك الجزئ لمثل هذه الحالة فإنه يعرف بحالة التحلل الضوئي. وهذا يعنى من الممكن على الأقل واحد من الذرات يصبح في الحالة النشطة (المثارة) وأى زيادة فى الطاقة سوف تظهر كطاقة حركية، وربما تلعب فى زيادة نشاطية كيميائية الذرات مما يجعل الذرات بعيدة عن بعضها بمسافات كأنها فى حالة غازية.



منحنى الجهد لجزئ الكلور

منحنى الجهد لحمض الأيوديك

شكل (٣): حالة تفكك جزئ الكلور وجزئ حمض الأيوديك.

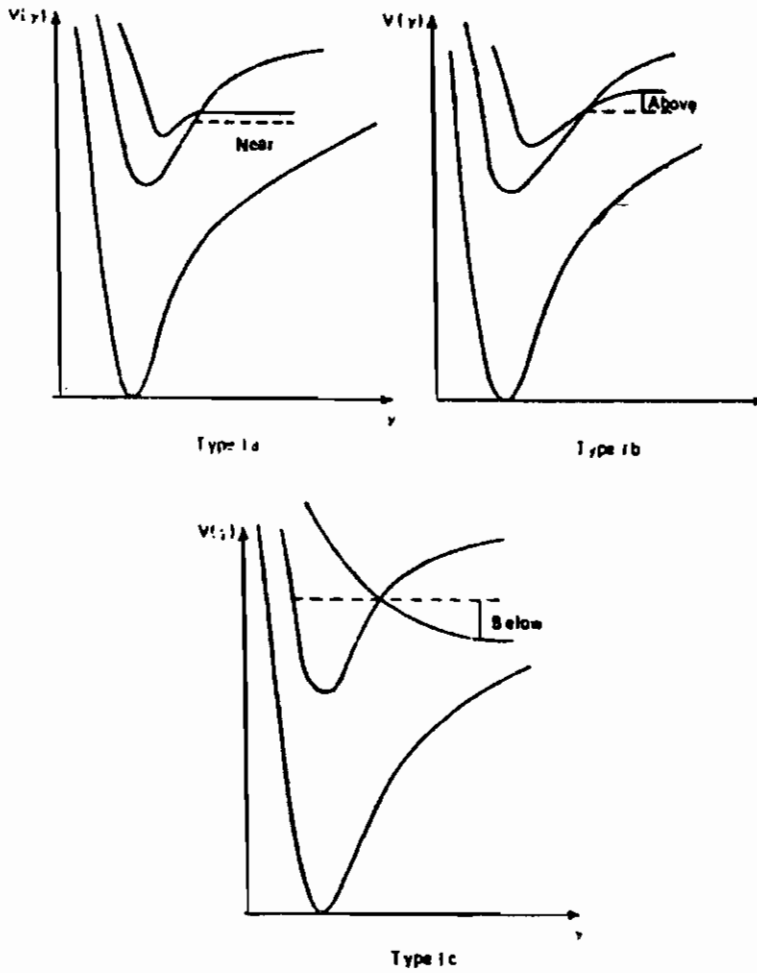
كما أنه توجد علاقة تساعدنا على إشارة الطاقة لحالة الجسيمات الناتجة. هذه

العلاقة هي:

- ١- التناسقية المتواجدة في المواد الناتجة يجب أن ترتبط بحالة المواد المتفاعلة.
  - ٢- وضع تلك الأربطة المتناسقة للمواد المتفاعلة والناتجة ليس من الممكن ترك حالة الطاقة الأقل للنظام المتناسق غير مترابط.
  - ٣- حالات الطاقة لنفس التناسق لا تعارض القاعدة.
- إذا يجب على المواد المتفاعلة والناتجة تقع على نفس طاقة الوضع السطحي والتفكك الضوئي ربما يحدث غالبا على إثارة أدنى منطقة الطيف المتلاصقة، لو أن حالة الطاقة العالية تقطع المنحنى عند نقطة مناسبة بحيث تؤدي إلى تفكك شكل (٣).
- التحليل الضوئي للغاز:

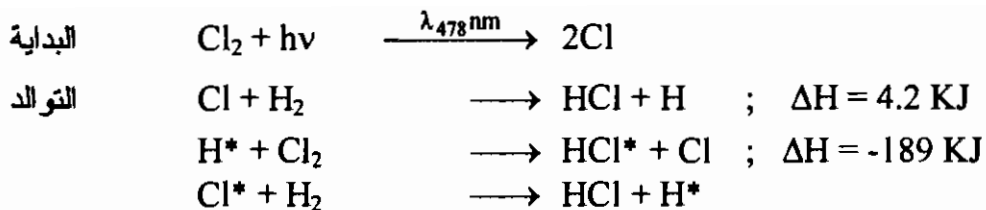
تمتص الهالوجينات والهالوجينات الحامضية ضوء في المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية يرافقها انتقال نوعه  $\sigma_{R-X} \rightarrow \pi_X$  حيث أن R ربما تكون ذرات هالوجينية أو ذرات هيدروجينية أي يحدث انتقال للإلكترون غير المرتبط الموضوع على ذرة الهالوجين (X) إلى مستوى الطاقة المقابلة للجزئ R-X. الطاقة العالية الانتقالية تكون

$^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_{1u}$  وتكون مستمرة على كل الأطوال الموجية وعملية الانتقال تؤدي إلى تفكك إلى ذرات غير نشطة  $X(^3P_{3/2})$  والعملية  $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Pi_{ou}$  الانتقالية ستركب جزئيا وتميل إلى سلسلة ثانية صف واحدة من الذرات تنتج في الحالة المثارة  $^3P_{1/2}$  شكل (٤).

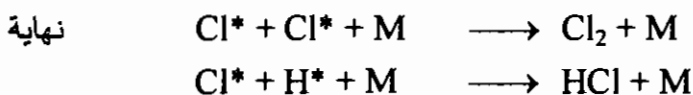


شكل (٤): وضع للتفسير الفوقى لجزئ ثنائي الذرية بواسطة الإثارة الضوئية.

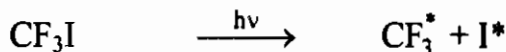
الحزمة الضوئية لحمض الأيوديك تبدأ عند  $360 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 218 \text{ nm}$ ) وتكون مستمرة ومن الواضح أن الجزيئات تنثر إلى نقطة التناثر للحالة الإلكترونية العالية ناتج عن التفكك لكفاءة وحدة الكم ففي الحالة الغازية لمخلوط من الأيدروجين والكلور ذرة الكلور تتولد بواسطة التفكك الضوئي تبدأ في تفاعل سلسلة بفصل ذرة الأيدروجين من جزئ الأيدروجين.



نهاية التفاعل لتلك السلسلة يعتبر حساس جدا لظروف التجربة. فلو أن التفاعل هبط (يكبت) بواسطة جزيئات أخرى مثل الأوكسوجين في النظام، وعليه فإن المعدلات تتغير مباشرة مع شدة الضوء I. ففي الغازات النقية أو الإناء الكبير، سلسلة التفاعل ربما تكون طويلة  $\phi_{\text{HCl}} \simeq 10^5$ . وتنتهي السلسلة بواسطة جزيئات ذرية تكون مرتبطة بجزئ ثالث لنزع الطاقة الزائدة، هذه المعدلات تتغير  $\sqrt{I}$ .



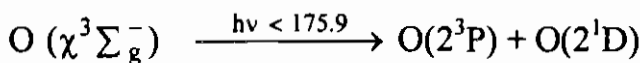
نظام آخر من حيث تأثير اللازر ( أداة لتضخيم إشعاع الترددات) قد يلاحظ على تحلل الإشعاعي لمركب  $\text{CF}_3\text{I}$  عند  $1.315 \mu\text{m}$ .



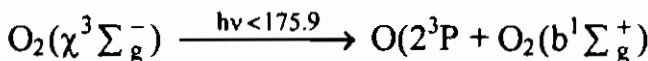
تأثير الليزر من الذرات المثارة إليكترونيا  $\text{I}^*$  - هذا النوع يعرف بالتفكك الضوئي الليزر. من هنا لا يوجد حالات اهتزازية ودورانية في ذرة اليود (I)، كفاءة إنتاج  $(\text{I}^*)$  ربما تكون 100% هذه الأنظمة تشع في منطقة الأشعة تحت الحمراء.

### التحليل الضوئي الجوى (الفضائى)

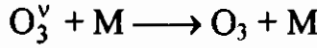
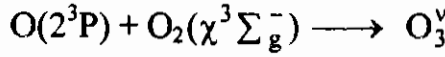
التفكك الضوئي للأوكسوجين فى ضوء الشمس ما هى إلا عمليات كيميائية ضوئية تحدث فى الفضاء الكونى. فأول انتقالية تحدث عند  $202 \text{ nm}$  للأوكسوجين على هذا الشكل  $\chi^3 \Sigma_g^- \leftarrow B^2 \Sigma_a^-$ ، والتي تعرف بحزم شومان - رانج (باب ٢) Schumann and Runge النظامية- حيث يندمج إلى سلسلة متصلة إلى ما بعد  $175.9 \text{ nm}$  ويرتبط مع أحد ذرة الأوكسوجين  $2^3\text{P}(\text{O})$  فى الحالة الأرضية والآخر فى الحالة النشطة  $(2^1\text{D})\text{O}$ .



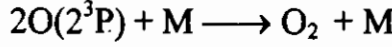
الحالة النشطة الذرية هى الحالة غير مستقرة لفترة زمنية عمرية طويلة جدا فى الغلاف الرقيق الفضائى العالى. والذرات ربما تفقد نشاطها بواسطة انتقال تلك الطاقة بعملية الصدمات مع جزيئات أوكسوجين مولدة لجزئ أوكسوجين فردى.



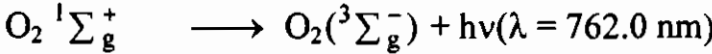
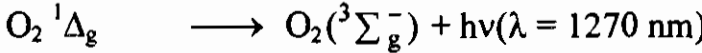
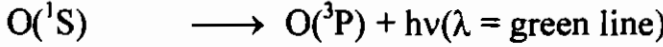
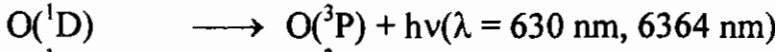
الأكسوجين الذرى فى الحالة الأرضية سيتفاعل مع جزئى الأكسوجين ليعطى أوزون فى حالة نشطة اهتزازية، حيث تحدث له عملية ثبات وذلك بواسطة فقد تلك الطاقة بواسطة جسم آخر ثالث (M) فى خطوة ثالثة:



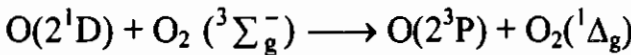
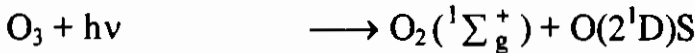
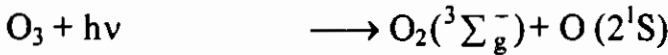
أيضا نرتين من الأكسوجين تعيد التركيب ليعطينا جزئى أكسوجين:



وعليه الانبعاث من تلك الحالة الإلكترونية الذرية النشطة وجزئيات الأكسوجين يؤدي إلى الوهج الليلي الهوائى (night air glew) الوهج الفضائى. حيث الضغط يكون منخفض مما يحدث تلالشى إشعاعى.



وحيث يوجد فرق واضح فى فترة النهاية وفى الليل لشدة هذه الحزم مقترحين منظم الكيمياء الضوئية للتركيز لتلك العناصر (species). وعليه تكوين وتكسير الأوزون يعتبر أحد تلك التقنيات المهمة حالة التركيز الثابتة للأوزون فى الفضاء الخارجى التى تعتبر صغيرة جدا ولكن قد يمتص بشدة فى منطقة فوق البنفسجية الغريبة، حيث يلاشى أو يتخيل الفضاء الخارجى من الضوء ذات الطول الموجى  $\leq 290 \text{ nm}$ ، حيث يعتبر مؤذ للمياه، فبدون هذا الغطاء فالحياء على الأرض مستحيلة والأوزون يعتبر ضعيف الامتصاص طوال المنطقة المرئية وغالبا قريب تحت الحمراء. الامتصاص فى المنطقة المرئية يكسر الأوزون إلى أكسوجين نرى وجزئى أكسوجين كلاهما عند المنطقة الأرضية ولكن عند  $\lambda = 264 \text{ nm}$  ذرات الأكسوجين المثارة يمكن إنتاجه كما فى التفاعل المتسلسل التالى.

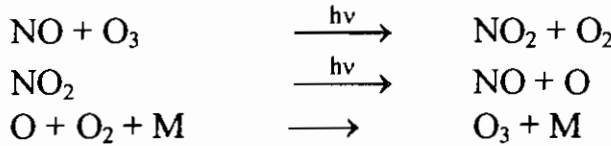


كمية ناتج الكم العظمى لحاصل تكسير الأوزون عند ضغط منخفض تعتبر قيمتها أربعة. وبالرغم من أن الأكسوجين فى الفضاء يتكون من العمليات الضوئية التحضيرية فى النبات بعض التحضيرات للأكسوجين وذلك من التحلل الضوئى لبخار الماء فى منطقة

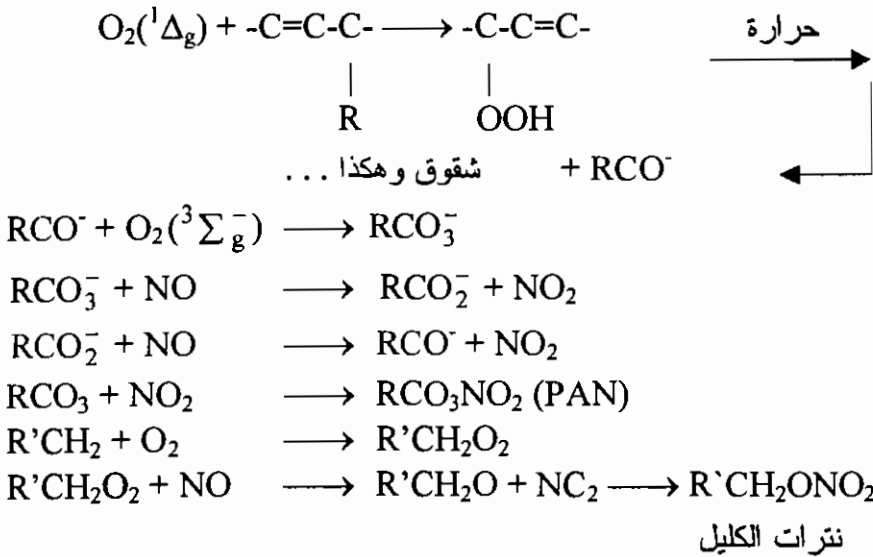
فوق البنفسجية في الفراغ حيث طول الموجة  $\lambda < 200 \text{ nm}$  عملية التحلل الضوئي لبعض المركبات مثل النتروجين أكسيد النتروجين، الأمونيا، أول وثاني أكسيد الكربون وبعض الهيدروكربون - (الكان) - واضح أنها تفاعلات معقدة في الفضاء الخارجي العالى.

الكيمياء الضوئية لتكوين الضباب والدخان:

في المدن المكتظة بعدد من المصانع كما في بعض المناطق الصناعية لدول العالم أو وجود السيارات في المدن أو العواصم العالمية فإننا نلاحظ أن الجو ملوث بواسطة الدخان القائم من مداخل المصانع والسيارات المستهلكة. والتركيب الأساسي للدخان عبارة عن مركبات هيدروكربونية غير مشعة، أكسيد النتروجين و ( $O_2$ ) وبعض مركبات الكبريت. ففي الصباح الباكر يكون تركيز NO يعتبر عال وبعد ارتفاع الشمس (NO) يقل التركيز ويظهر مركب ثاني أكسيد النتروجين، أي أن ( $NO_2$ ) يتكون بفعل الكيمياء الضوئية بين NO والأوزون ويعاد بناء الأوزون مرة أخرى بواسطة هذا التفاعل ويعاد إنتاجه بواسطة تفاعله مع الأوكسجين الذرى.



كما يوجد مركبات مهيجة للعملية يمكن تعيينها في الكيمياء الضوئية للضباب - دخان، الفورمالدهيد، الأكرولين، فوق أكسي أسيتابل النترات (PAN). والتفاعل الممكن كما يلي:

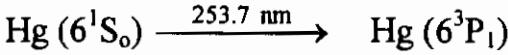


فالمدن مسئولة مسئولية كاملة عن ظروف الحياة وتغيرها.



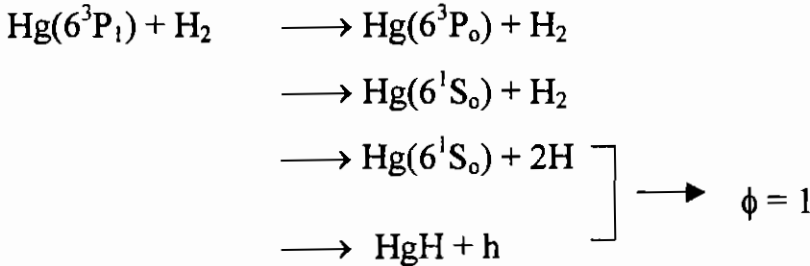
- تفاعل للتحويل الضوئي للزئبق:

نرات الزئبق كثيرا ما تستخدم كمحضر ضوئي في تفاعلات السطوح الغازية وإمكانية التفاعل كما يلي:

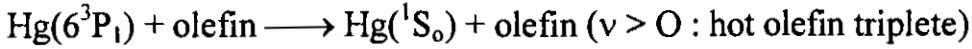


مركب  $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$ ، لا يمكن إعادته إلى الحالة الأرضية  $\text{Hg}(6^1\text{S}_0)$  بواسطة الإشعاع أو الانبعاث، إذا عملية التحول أو الانتقال ممنوعة على مرحلتين بناء على قواعد الاختبار أي أن  $J = 0 \rightarrow J = 0$  و  $\Delta S \neq 1$ . من هذا نجد أن  $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$  يمتلك فترة عمر إشعاع طويلة جدا و فقط يفقد هذه الطاقة عند حالة واحدة بواسطة الصدمات.

وحسابية الزئبق للانبعاث (خطوة ب) - وهذه من بخار كل من الصوديوم ( $Tl$ ) وقد شرح في الباب السادس الجزء السادس والإطفاء ( $6^3\text{P}_0$ ) (عملية خطوة d) وذلك بواسطة مركب آخر مثل الأمونيا، النتروجين، أول أكسيد الكربون كما مبين في الباب السادس جزء اثنين ففي وجود الأيدروجين فيكون التفاعلات الممكنة للكيمياء الضوئية كما يلي:

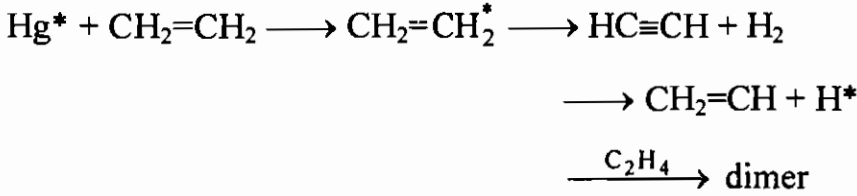


أول خطوتين من تلك السلسلة غير مهمتين ولكن مع الأوليفينات

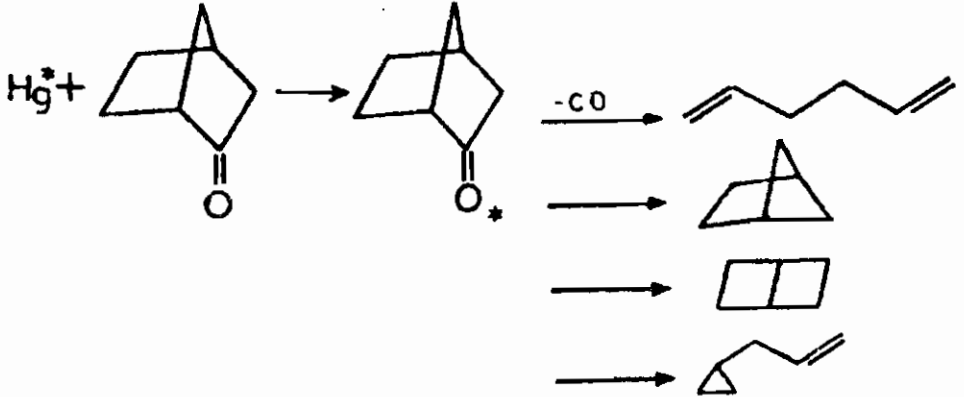


علاقة النشاطية للمواد المختلفة نحو الزئبق الثلاثي يكون التعبير عندما يطفى القساطع العرضي لفوسفورسنس الزئبق 2537 nm. وهذا الإطفاء يكون كبير لبعض المركبات التي تمتلك حالات منخفضة كاذبة. وقيمة الطاقة الاهتزازية الكبيرة المصاحبة

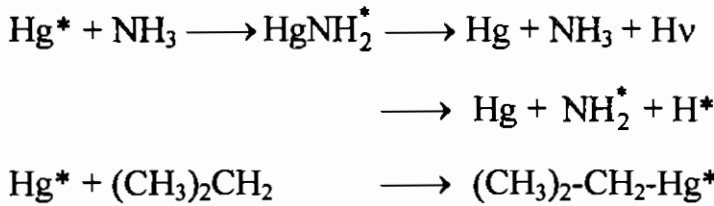
للانتقال من تلك المكونات النشطة فإنها تنتج ثلاثية حارة فإنها تحشد حالات مهمة لتكسير عادي لا تلاحظ للثلاثية المتراخية.



or



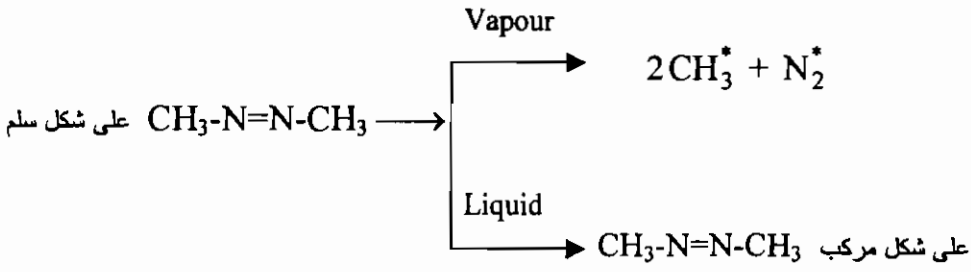
مع المركبات الاليفاتية المشبعة والنشادر فالنتقال يسير خلال تكوين مترابك وسطي كما يلي:



التجزئة الضوئية في الأسطح المائية:

يحدث التفكك الضوئي في الأسطح المائية عند إنتاج كم منخفض بسبب إمكانية إعادة تكوين داخل فجوة المذيب، علاوة على ذلك تكوين الناتج يختلف بسبب فقد طاقة عن عملية الصدمات لناتج الاهتزاز المبني لجزيئات المادة النشطة، حيث CT الممتصة تعطى شق أيوني.

فعندما بخار الأزوبنزين يتجزأ ضوئياً، فيحدث إنتاج نتروجين وشق حر ولكن في السطح السائل التفاعل الأساس يعطى أزمرة.



### الانحلال الضوئي لعدد الجزيئية:

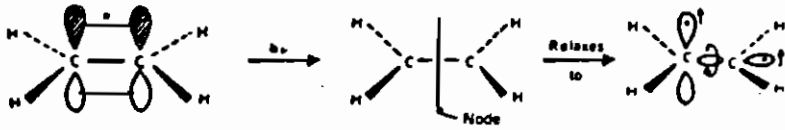
الانحلال الضوئي لعدد الجزيئية من المفترض أنه مهم في منطقتين مختلفتين:

- ١- إشعاعات فوق البنفسجية والمرئية مضرّة للبلمرات الحيوية مثل (DNA) و عديد السكريات، البروتينات... الخ. والفهم لتلك الظاهرة مهم في عمليات الحياة.
- ٢- الاستعمال الزائد والعالي لمواد البلاستيك لكل يوم في الحياة وعملية العادم أو الاستخلاص منه.

الانحلال يمكن ضوئيا إحداث:

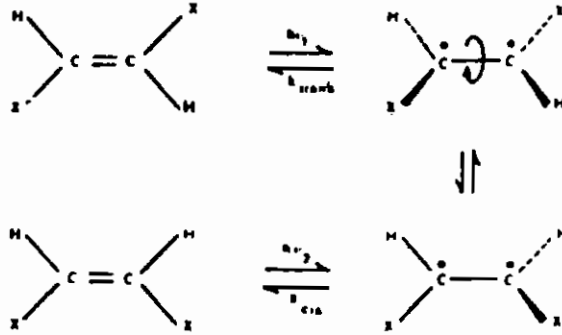
- أ- تحلل المركب إلى جزيئين متساويين.
  - ب- إنشقاق غير متجانس عند الرابطة الضعيفة.
- والتحلل للنوع الأول أ- ربما يؤدي إلى إزالة تفاعلات، والنوع الثاني ب- أو ربما يؤدي إلى تكوين شقوق حرة. نقطة كسر الرباط ليست مركز لامتماص الضوء. الطاقة يمكن أن تهجر من وحدة إلى وحدة أخرى حتى تجد لنفسها مقصد للتفاعل.
- ففى وجود الأوكسوجين ( $\text{O}_2$ )، خيوط القطن تعاني التجزئة الضوئية بتفاعلات متراكبة أخرى. الأوكسوجين الفردى المتكون كمركب وسطى كعنصر نشط.
- الأيسوميرية والتفاعلات وإعادة التوزيع مرة أخرى:

الجانب - الجانب الآخر - الأيسوميرية- التجازئية: أبسط الجزيئات التي تعطى هذا النوع تشتق من الإيثلين  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . وأقل حالة نشاط للإيثلين تنتج من إثارة الرابطة الثنائية  $\pi$ - الإلكترونية إلى الرابطة الثنائية  $\pi^*$ - المضادة وناتج الرابطة (C-C) رابطة أحادية تكون حقيقية، وبالتالي ناتج الرابطة الأحادية دوران حر حولها يصبح ممكن. والمركب الناتج النشط من فرانك- كوندون Franck - Condon يتراخي لتركيبه من حيث المجموعات الميثيلين ( $-\text{CH}_2$ ) يكونا عموديان على بعضها وتعطى فى النهاية شقوق حرة ثنائية. شكل (٥).



Franck-Condon  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitation of ethylene and subsequent relaxation

(a)

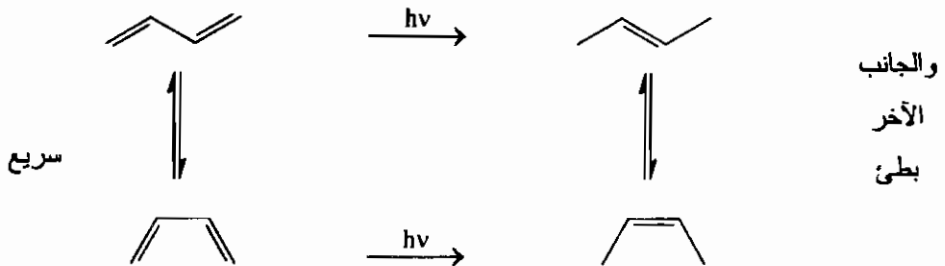


cis

(b)

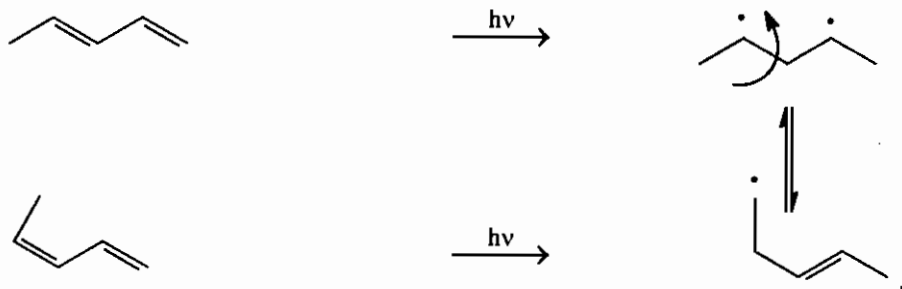
شكل (٥): أ- فرانك- كوندون  $\pi \rightarrow \pi^*$  النشط للإيثيلين ويتبعه تراخي. ب- الجانب- الجانب الآخر أيسومرية في الحالة المثارة.

وبالنسبة لعدد الجزيئات العالية ١، ٤- بيوتاديين يعتبر الدوران معقد في الحالة  $(\pi^*, \pi)$  وذلك بسبب هجرة الرابطة الثنائية للمركز في الترتيب الشكل الثنائي للشقوق الحرة، ولكن في الحالة الأرضية يتحول إلى حالة إتران سريع.

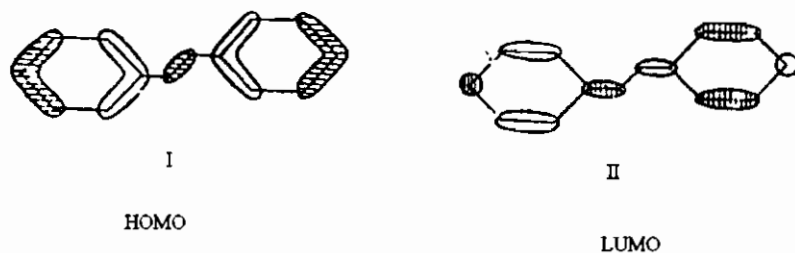


١، ٣- الاستبدالية للبيوتاديين معلومة جيدا لتعطى الجانب والجانب الآخر

الأيسوميرية كعمليات ضوئية كيميائية أولية: كما يلي:



فى استبدال الفينيل بمجموعة الإيثيلين، مركب الاستلين ( $\phi\text{CH}=\text{CH}\phi$ ) لهذه مادة تستخدم فى صناعة الأصباغ، مركز النظام  $\pi$ - يمكن تبادله مع أربطة  $\pi$ - الفينيل. الحالة الأرضية (I) والحالة الأقل طاقة (II) المدارات الجزيئية فى الاستلين- الجانب الآخر (transibene) يبين وكأنه HOMO- أعلى احتلال مدارات جزيئية - LUMO, highest occupied molecular orbital أقل مدار جزيئى غير محتل (lowest unoccupied molecular orbit) كما هو مبين فى شكل (٦).



احتلال عال المدار الجزيئى

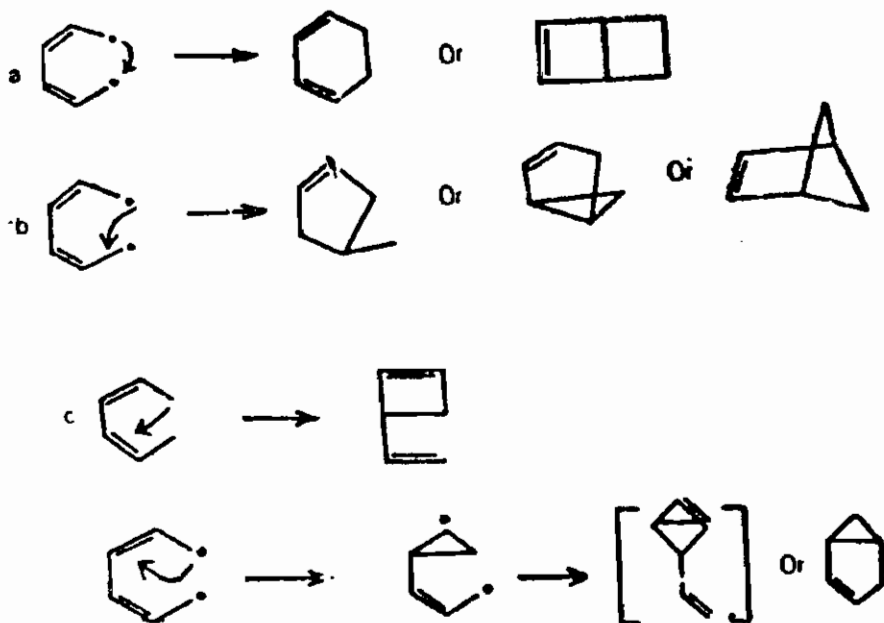
أقل عدم احتلال المدار الجزيئى

شكل (٦)

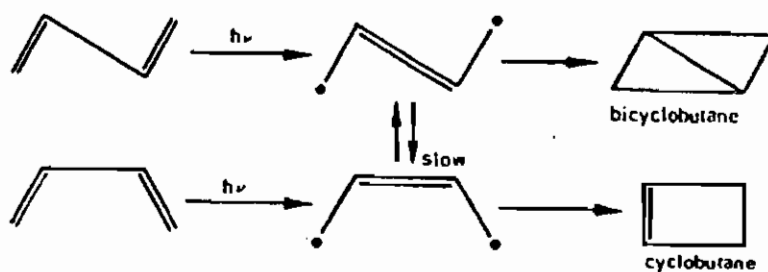
- أيسوميرية التكافؤ:

عديدة الأربطة الثنائية التبادلية فى حالتها ثنائية الشقوق المثارة يمكن أن يودى إلى حلقيه داخل الجزيئات بعدة طرق لعدة نواتج. فى تلك الحلقيات تعرف الروابط بدون هجرة الذرات أو المجموعات لكن بهجرة الإلكترونات  $\sigma$ ,  $\pi$  فقط.

عند إثارة البنثادايين النواتج الملاحظة الآتية:



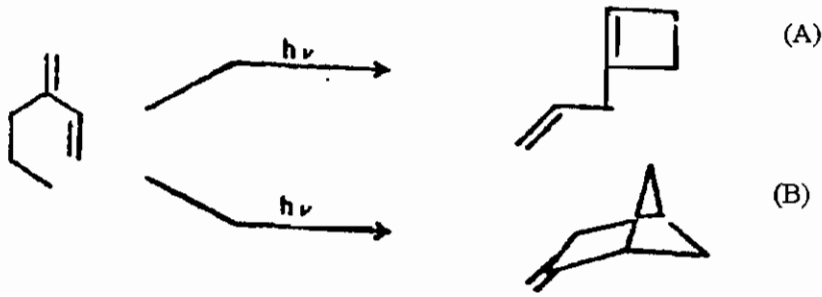
بالنسبة لمركب البيوتادايين، مركبين ناتجين عن أثنين من الكيمياء الضوئية البيوتين الحلقى أو ثنائى البيوتان الحلقى.



فى بعض الأحيان طبيعة الناتج الناشئ عن التحليل الضوئى للدايين ثنائى الرابطة أو الترايين (ثلاثى الرابطة) يعتمد على ما إذا كان التفاعل يحدث من الحالة الفردية النشطة (المثارة) أو من الحالة الثلاثية. الحالة يمكن تحلل على وجه الحصر بواسطة حساس مناسب.

مثال:

٣- ميثايلين-٥،١-هكسادايين يعطى مشتقات البيوتين الحلقى (A) من الحالة الفردية ومركب ثلاثى دائرى الحلقة (B) من الحالة الثلاثية.



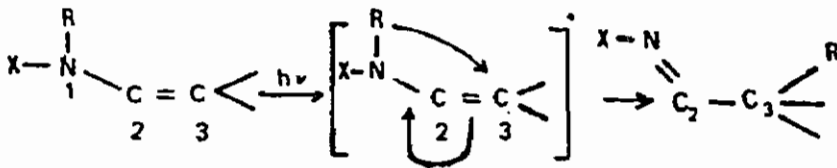
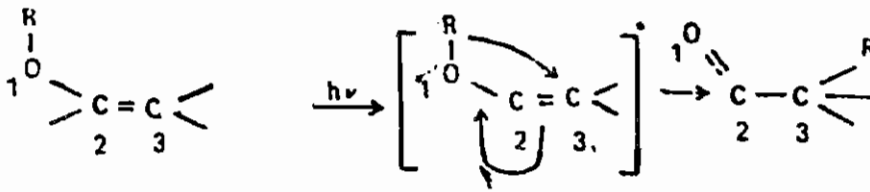
3-methylene  
1,5-hexadiene

Sons.

إعادة تنظيم فريز الضوئية:

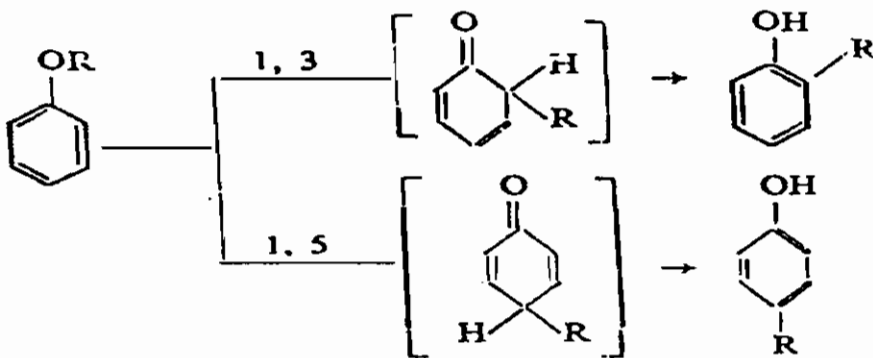
إعادة توزيع أو تنظيم فريز الضوئية عبارة عن هجرة مجموعة عبر الرابطة

الثنائية (١، ٣ هجرة) في التركيبة الآتية:

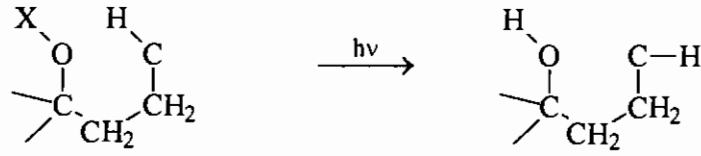


مثل هذا التوزيع في الأنظمة العضوية- العطرية تؤدي لهجرة ١، ٣ و ١، ٥

للمجموعة R.



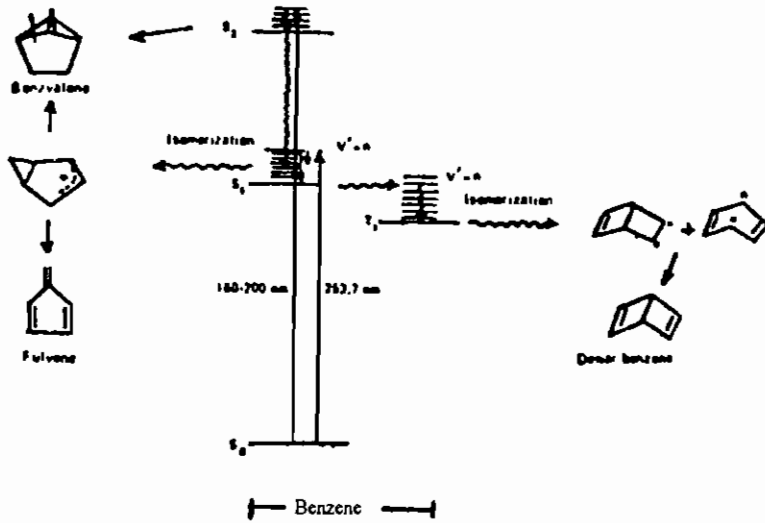
تفاعل بارتون:



أحد المتطلبات لتفاعل بارتون تكون متاحة لدائرة من ست أضلاع حيث (X = NO).

الأيسوميرية الضوئية للبنزين:

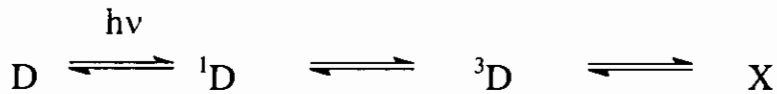
التحليل الضوئي لسائل البنزين بواسطة إثارته إلى الحالات ( $\pi, \pi^*$ ) يحدث حول الانتقال المهم للكيمياء الضوئية من الحالة الفردية الاهتزازية النشطة والحالة الثلاثية (A).



شكل (A): 1- إثارة عند طول موجي 253.7 nm ← فولفين + بنزالفين.

2- إثارة عند طول موجي 160-200 nm ← بنزالفين + فولفين + بنزين ديوار.  
التنحية الضوئية أو التجاذب إليه:

في عديد من المركبات تعطى انعكاس تغير في اللون، مثل ذلك الضوء يدخل انتقال إنعكاسي يؤدي إلى حالات مع ثبات ميكانيكية الكم ولكن غير ثابت ديناميكي حراري



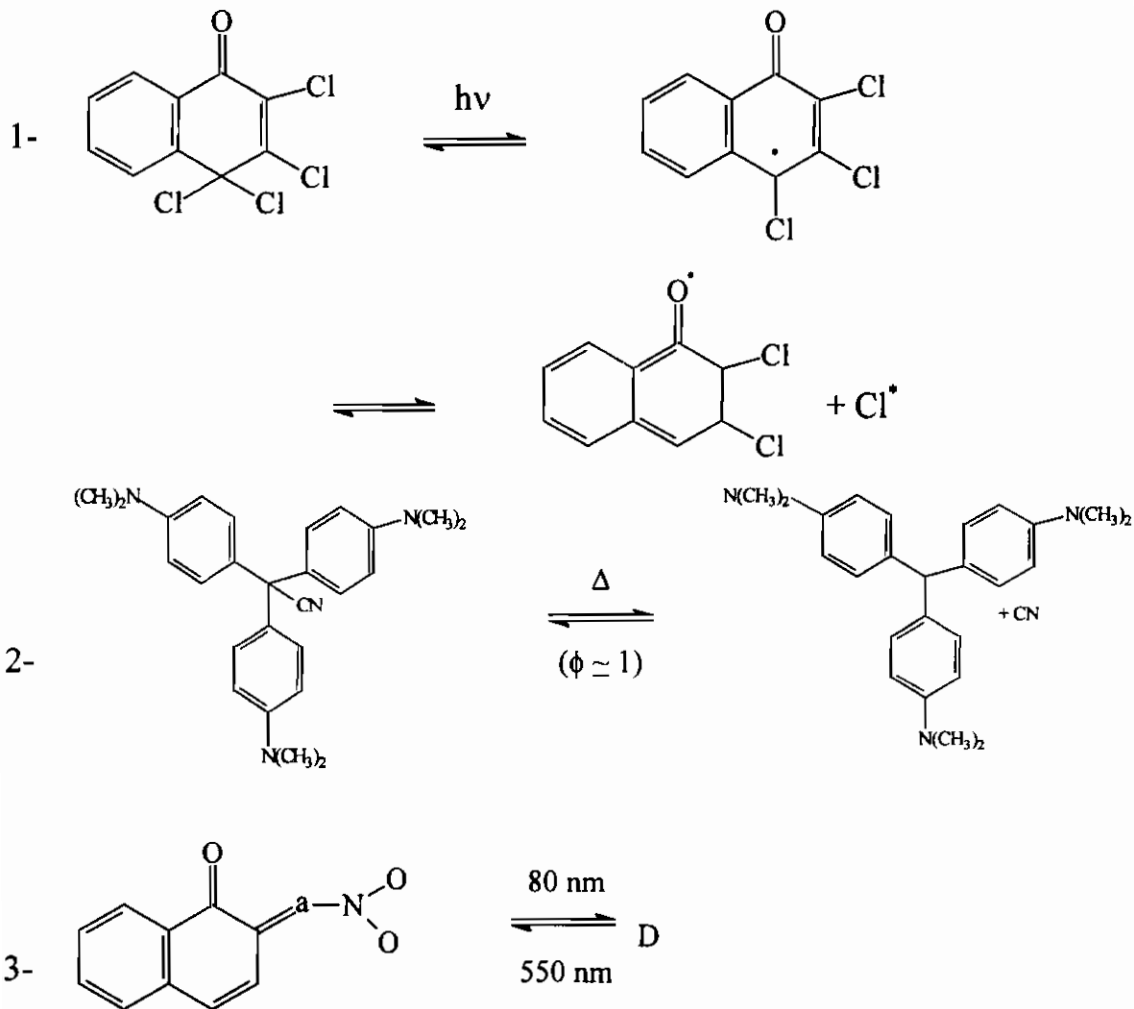


التحية الضوئية في المحلول والحالة الصلبة عبارة عن ناتج للتغيير لتركيب الوسط مثل الانتقال ما بين شينين مثيلين كما في فتح الحلقة الأيسوميرية المقابلة والمضادة، تكوين الشقوق الحرة، الانتقال الأيسوميري الفراغي وتكوين ثنائي الجزيئية. مثل هذه التفاعلات تعتبر إنعكاسية بعض المعادلات كما يلي:

١- تكوين الشق الحر في محاليل باردة لرباعي كلور أكسو ثنائي الهيدرو- نافتالين.

٢- صبغة ثلاثي فينيل ميثان في محلول مخلوط من الكحول الميثيلي والأنثيلي.

٣- الأيسوميرية الضوئية لمركب الكيو أنويد (Quinoid) ١، ٢- نافثوكينون-٢-ثنائي فينيل الهيدرازون في محاليل القطبية وغير القطبية.



quinoid, 1,2-naphthoquinone-2-diphenyl hydrazone

## الباب الثامن

### بعض صفات الكيمياء الضوئية للمواد العضوية وغير العضوية

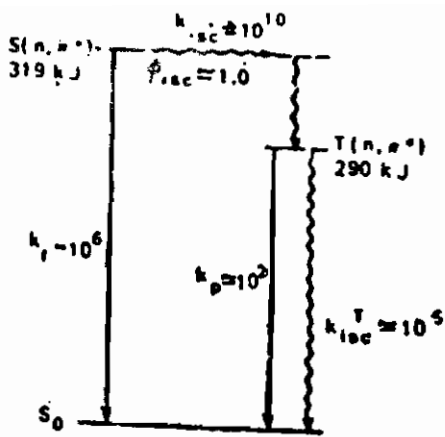
الاختزال الضوئي وعلاقة التفاعلات:

النوع الأول لتفاعلات الاختزال الضوئي وهو نزع ذرة هيدروجين بواسطة مركبات كربونية في وجود هيدروجين مانح مناسب. فلنتصور حدوث انتقال ذرة الأيدروجين ربما بواسطة انتقال إلكترون يتبعه انتقال بروتون. وهذا يعنى أن النقص في إلكترون يعتبر الأساس في عملية التفاعل وكفاءة التفاعل تعتمد على طبيعة المانح المحب للنواة.

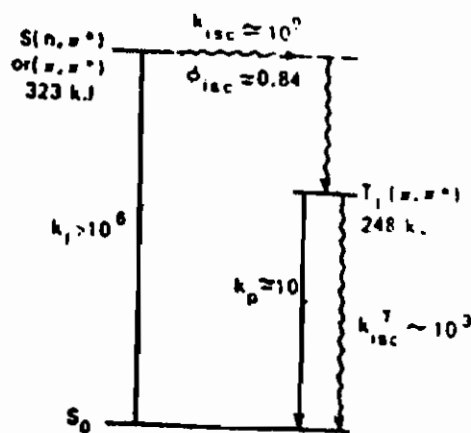
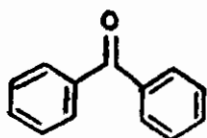
وكما هو معلوم أن MO - للألدهيد البسيط والكيوتونات حيث يوجد على الأوكسوجين باثنين من الإلكترون مباشرة على السطح ولكن عموديا على محور الرباط C=O (الباب الثانى شكل ١٦)، وأقل طاقة انتقال موجودة في  $n \rightarrow \pi^*$  وكذلك  $\pi \rightarrow \pi^*$  فإما (n) أو ( $\pi$ ) إلكترون تنتقل إلى مدار المقابل للرباط. فبالنسبة للكيوتونات البسيطة الاليفاتية تعتبر أقل حالة هي  $S(n \rightarrow \pi^*)$  الأحادية والمقابل الثلاثى  $T_1(n, \pi^*)$ . أما بالنسبة للكيوتونات العطرية مازالت هي  $S_1(n, \pi^*)$  الأقل، لكن الانخفاض للأربطة ( $\pi, \pi^*$ ) ربما يواكب أو يرافق الحالة ( $T(\pi, \pi^*)$ ) في قرب الحالة  $T(n, \pi^*)$  أو غالبا أقل من السابق. ولهذا بالاستبدال في المركبات الكينون العطرية، طبيعة الاستبدال تحسن حالة الثلاثية الأقل. ربما تكون حالة الطاقة الأقل للثلاثية أن تكون مخلوط لكل من حالتى  $T(n, \pi^*)$  و  $T(\pi, \pi^*)$ . شكل (١) الطاقات  $E_T$  للانتقال  $T_1 \rightarrow S_0$  كما حصلت عليها من طيف الفوسفورسنس والتركييب المقابل لحالة الطاقة الأقل الثلاثية لبعض الالدهيدات كما هو مبين في الجدول (١).

جدول (١): الطاقات والتركييب الإلكتروني للحالة الثلاثية الأقل لبعض الدهيدات العضوية (الحلقية).

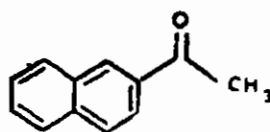
المركب	$E_T$	$T_1$
البنز الدهيد	٧٢,٠	(n, $\pi^*$ )
٢-هيدروكسى بنز الدهيد	٧١,٠	(n, $\pi^*$ )
٢-نفثالدهيد	٥٩,٥	( $\pi, \pi^*$ )
١-نفثالدهيد	٥٦,٠	( $\pi, \pi^*$ )
٩-أنثر الدهيد	٤٠,٠	( $\pi, \pi^*$ )



Benzophenone in benzene solution at 25°C



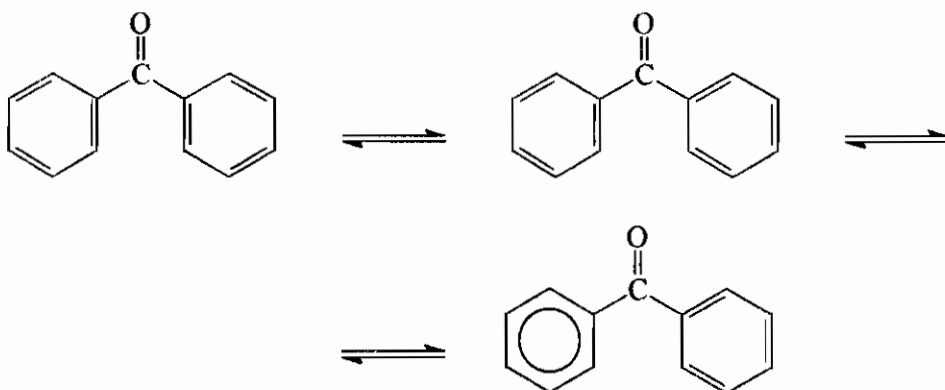
Acetonaphthone



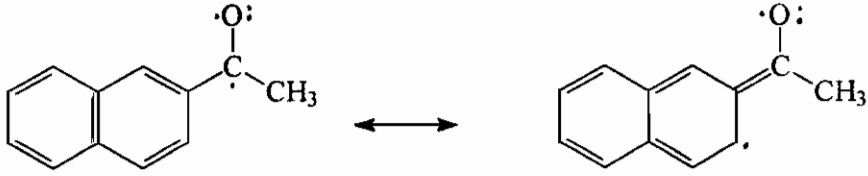
شكل (١) مخطط حالة الطاقة للبنزوفينون والأسيتوفينون.

ثالثة الاحتمالات قد تنشأ عندما إلكترون المحرر يكون مناسب الاتصال لحلقة البنزين للكينون. حيث الشحنة ربما تنتقل إلى مجموعة الكربونيل محدثة حالة انتقال شحنة (CT) (Charge transfer). كل هذه الأنواع الثلاثة مختلفة التركيب الإلكتروني وهم  $(n, \pi^*)$ ،  $(\pi, \pi^*)$ ،  $(CT)$ ، وبالتالي يكون هناك اختلاف في الكيمياء الضوئية والنشاطية، الأشكال الثلاثة الإلكترونية يمكن إيجادهم كما يلي:

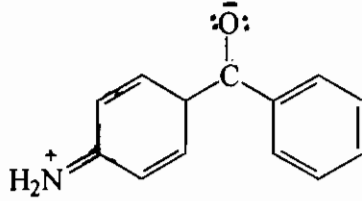
بالنسبة  $(n, \pi^*)$  في حالة البنزوفينون



وبالنسبة ( $\pi, \pi^*$ ) في مركب الأسيتوفينون:



وأخيرا بالنسبة (CT) في بارامينو بنزوفينون

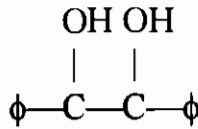
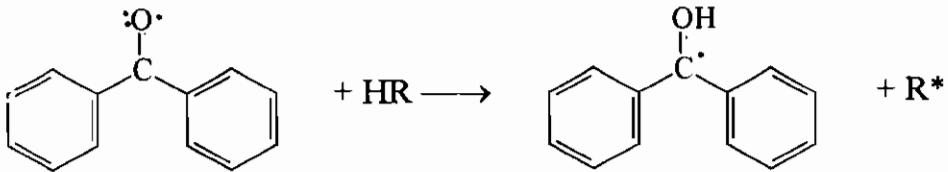


في تلك الأمثلة البسيطة: عملية تحرك  $n$  - إلكترون الموجودة على مجموعة ذرة الأكسجين إلى  $\pi$  - رابطة تحدث حلقتها فجوة موجبة على تلك الذرة وكثافة الشحنة على ذرة الكربون تزداد ينشأ عن ذلك حالة ثنائية القطبية ويختزل عزم ثنائي القطبية لرابطة الكربونيل.

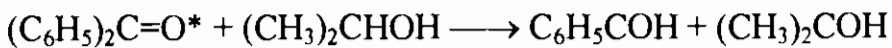
ثلاث عمليات أولية على العموم سوف نواجهها لتلك المحب للإلكترون:

١- لو أن ذرة الأيدروجين الموجودة بالقرب مناسبة، فإن ذرة الأيدروجين تستخلص بواسطة مركب الكربونيل المتأثر. ينتج عنها شق كيتال، والذي في التو يعطى ثنائي الجزيئية بيناكول.

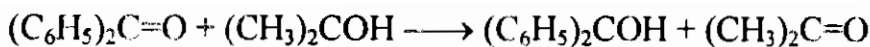
بالنسبة لمركب البنزوفينون في ٢- بروبانول كميذيب، حيث يتكون مركب بنزبيناكول وذلك بناتج وحدة كم:



ف عند تركيز عال كحول أو شدة ضوء عالية ( $\phi$ ) تؤدي إلى (٢)



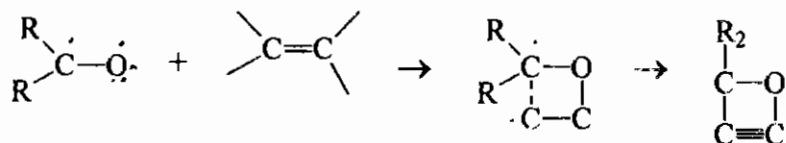
sec. alc



ter. alc.

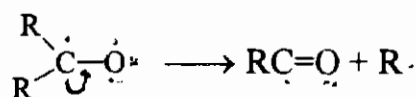


٢- المركبات الغير مشبعة يمكن اخضاعها بالإضافة مع ذرة أكسوجين لمجموعة الكربونيل في  $(n, \pi^*)$  لتكوين أكستان (تفاعل باتيرو- بوشى) (Paterro - Buchi).

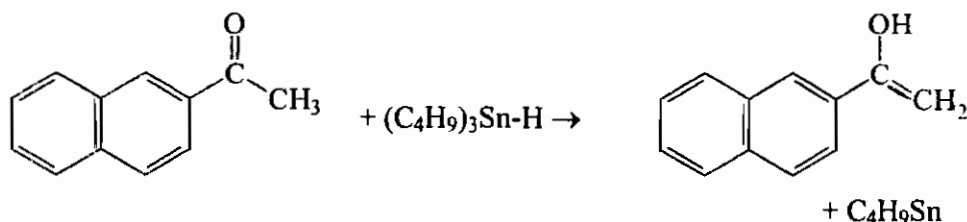


oxetane

٣- انقسام الرباط  $(\alpha)$  إلى مجموعة الكربونيل سينتج مركب وسطى شق حرة ( إنشقاق النوع الأول لنوريش).

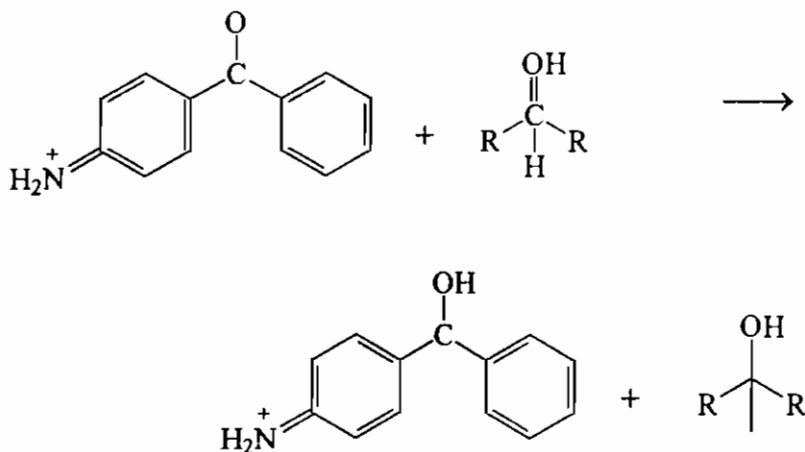


بالانتقال الإلكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  شدة الشحنة على ذرة الأكسوجين تزداد التي تعود إلى سلوك الرابطة المقابلة للمدار  $\pi^*$  سلوك الإلكترون المحب لمركز الأكسوجين ستقل تبعيا مؤديا إلى إهمال إعادة النشاطية لذرة الأيدروجين من الأيزوبرونانول ومازالت عملية نزع الأيدروجين قائمة لو الرابطة الأيدروجينية المانحة ضعيفة مثل: ثلاثي القصدير.

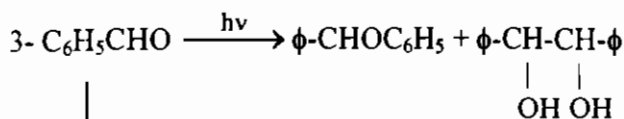
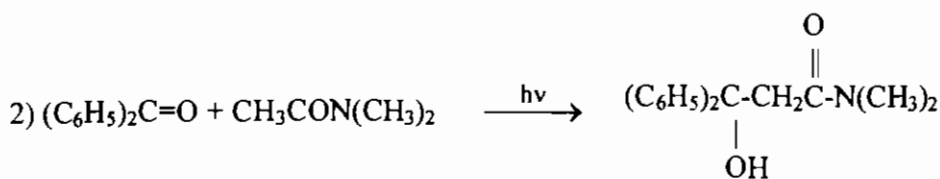
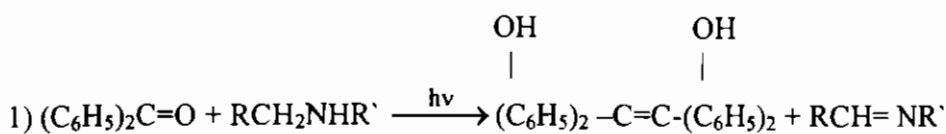


أحد المعلومات المدهشة لصحة الاختلاف بين الحالات  $T_1(CT)$ ،  $T_1(n, \pi^*)$  وهو تأثير المذيب على نشاطية بعض لتلك المركبات مثل بارا أمينو بنزوفينون لقد لوحظ بالنسبة لمركبات المذيبات عالية القطبية لحالة (CT)، حيث يقع قريب جدا لحالة  $(n, \pi^*)$ ، حيث يوجد المذيب العالي يزيح في المذيب القطبي الأيزوبروبانول وهذا يأتي حول حالة (CT) القليلة مع الاحتفاظ للحالة الثلاثية  $(\pi, \pi^*)$  حدوث تحول حالة الطاقات في المذيب القطبي الذي يمنح خصوصية النشاطية لهذا الأسيون (الكينون) ومنها يمكن نزع ذرة هيدروجين من الهكسان الحلقي (مذيب) ولكن ليس الأيزوبروبانول.

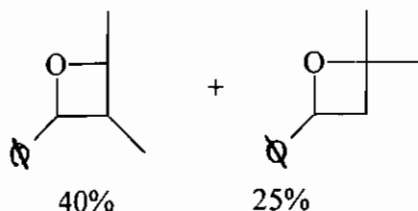
في الوسط الحامضي بارا أمينو بنزو فينون مستعد للدخول لتفاعل ضوئي مع ٢- بروبانول بعد ذلك عدم إمكانية انتقال شحنة في جهد الكيتون.



وجود المركبات التي تحتوي على روابط ثنائية تؤدي إلى تكوين أوكستان (Oxetane).

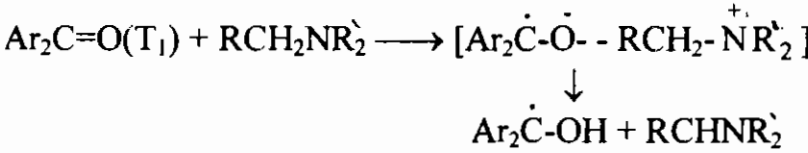


↓ hv  
+ 2 methyl-2-butene



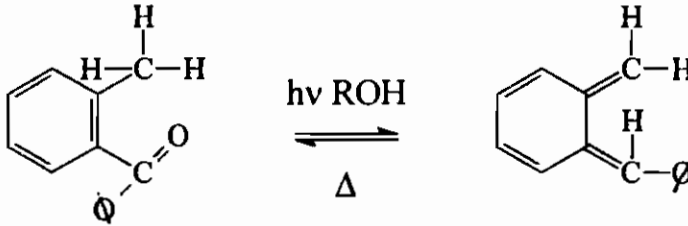
عموما يحدث الإنتاج الضوئي لكيتونات الأريل (phenyl) بواسطة الانبعاث وذلك عن طريق تفاعل انتقال شحنة بين الحالة الثلاثية للكيتون والأمين، كما يرى في المخطط القادم.

كما أن شق الكيتون الأتيوني وكذلك شن الأمين الكاتيوني يتكونا كوسط في التفاعل (كخطوة وسطية في التفاعل).



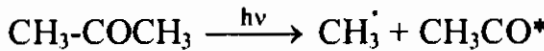
### فصل الأيدروجين:

تفاعلات النوع الثاني (II) والثالث (III) لنوريش تفتقر النشاطية في بعض الأورثو- المستبدلة ثنائي أريل كيتون على الرغم لحالة الانتقال لها  $T(n, \pi^*)$  قد وجدت أنها تؤدي إلى إمكانية فصل هيدروجين ضمنى للجزيئات.



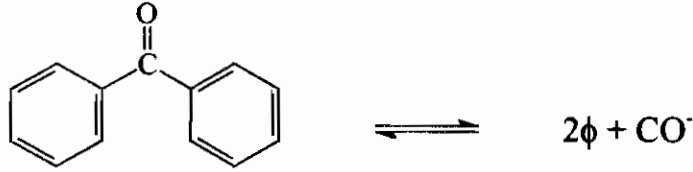
هذه المركب غالبا ما يستخدم كمثبت ضوئي في المواد البلاستيكية، ٢- ميثايل بنزوفينون (A) يعتبر كنازع أيدروجين ضمن الجزيئات في الأيزوبروبانول في الحالة النشطة. المركب غير الثابت لمركب الإيثانول الذي ما يتحول سريعا إلى مركب الكيتون في الحالة الثابتة.

١- التفاعلات الداخلية الضمنية الجزيئية يمكن أن ينقسم كنوع (II) وكنوع (III) لنوريش النوع الأول لنوريش: يدخل كسر في  $(\alpha)$  معطيا مجموعة أسيل وأكيل كشقوق. ومن الواضح أن مثل تلك الظاهرة قد تحدث في الكيتونات الاليفائية (السلسلة) في الوسط البخارى عند ضغط عالى. شق لأسيل يفيد أساسا إزالة مجموعة الكربونيل عند حرارة عالية.

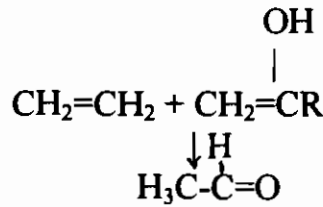
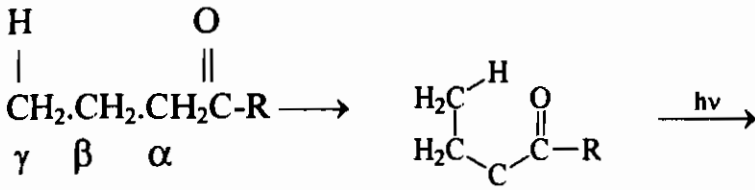


يحدث النوع (١) الانقسام في كل الحالات الأحادية والثلاثية عند ضغط عال لثنائي الأسيتايل أو ٢- بيوتان حيث يطفى الحالة الثلاثية بواسطة انتقال الطاقة ليست بكفاءة ١٠٠% في إطفاء التفسير الضوئي للأسيبتون في الحالة البخارية. نواتج النوع الأول عادة ما يكون الكسر أو الانشقاق أقل في المذيبات الميثالية (الخاملة) أكثر منه في الحالة البخارية وهذا ناتج عن إعادة ارتباط الشق بواسطة تأثير الفراغ للمذيب. ففي المذيبات التي تحتوى روابط (C-H)، تفاعل تجزيئى له تنافس مع تفاعل فصل الأيدروجين. ثنائى

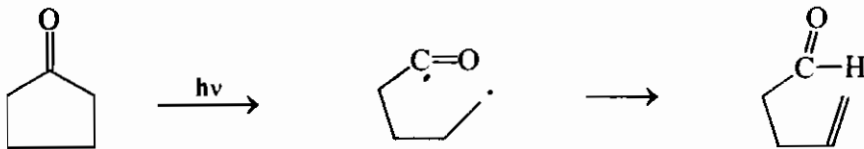
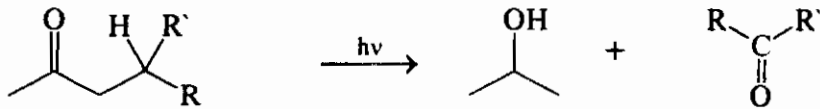
بنزائل كيتون سريعا جدا ما يتجزأ في المحلول ليعطى أول أكسيد الكربون ومجموعة شق البنزيل.



النوع الثاني: هذا النوع يحدث في مركبات الكربونيل حيث تدفع ذرات الهيدروجين  $\gamma$ . هذا التفاعل يسير بواسطة إزاحة لذرة الأيدروجين  $\gamma$  إلى الأوكسجين مع كسر مباشرة إلى أوليفين وإينول.



النوع الثالث: يحدث هذا النوع إدخال كسر في ( $\alpha$ ) وفصل هيدروجين معا.



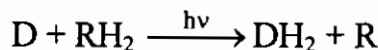
الاختزال الضوئي للصبغات بواسطة عمليات انتقال لإثنين من الإلكترون:

عمليات تفاعل الأوكسدة - الاختزال قد تلاحظ لبعض الصبغات من حيث الصبغة

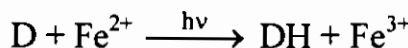
تظهر في الضوء ببيضاء اللون ربما أو ليس بالضبط يعاد ظهوره في الظلام في مثل تلك



العمليات الاختزالية إثنين من ذرة الأيدروجين ( أو إثنين من الإلكترون أو اثنين بروتونات) يضاف إلى الصبغة D.



حيث من  $RH_2$  - تحدث عملية الإضافة للأيدروجين (عامل اختزال) والتفاعل يحدث في أحد اثنين- إلكترون في خطوات تعطى مشابه كيتون كوسط تفاعل. مثال:

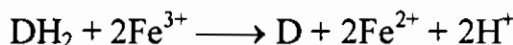
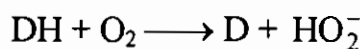


Semiquinone

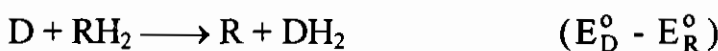


Leucodye

في بعض الأحيان التفاعل إنعكاسى وذلك فى وجود فوق أكسيد الأيدروجين أو فى وجود الأوكسجين الجوى أو الأوكسدة الضوئية الاختزالية نفسها.



من الاعتبارات التيرموديناميكية، موضوع تلك التفاعلات الأوكسدة- الاختزال يمكن التعبير عنه فى جزئية جهد الأوكسدة- الاختزال الازدواجية  $E_D$ ،  $E_R$ .



والحاصل لهذا التفاعل : التغير فى الطاقة الحرة لحاصل التفاعل هو انتقال لأثنين

من الإلكترونات كما يلى:

$$\Delta G = -2XF (E_D - E_R), \Delta G = -nFE$$

حيث F- فاراداي، G- الطاقة الحرة E- فرق الجهد، عدد الإلكترونات المتغيرة.

مما سبق أنه يوجد نوعين من تلك التفاعلات معتمدا على قيمة n- للأوكسدة

والاختزال كما يلى:

النوع الأول: فعندما تكون  $E_D > E_R$ ،  $\Delta G = O$  فهذا التفاعل ليس ملائما تيرموديناميكيا

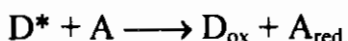
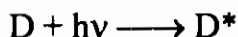
فى الظلام ولكن يمكن حدوثه على الإثارة الضوئية للصبغة، لو أن الفرق فى الطاقة الحرة

أصبح مؤكداً (الباب ٤) فالنفاقل الضوئى يعبر ضد ندرج الكيمياء الحرارية ومعاكس الاستمرارية فى الظلام. فعندما النفاقل يتم فى خلية كيميائية ويوجد فرق جهد عند قطب مناسب فهذه العملية تعرف بتأثير الجلفانية الضوئية.

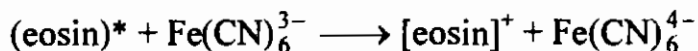
النوع الثانى: وعندما  $E_D < E_R$ ,  $\Delta G < 0$ . فالنفاقل فى تلك الحالة يعبر ممكن ثيرموديناميكيا مرثيا فى الظلام لكن ربما لا يحدث بسبب الطاقة العالية للتنشيط  $\Delta G^*$ . القاعدة للإثارة الضوئية فى هذه الحالة يعبر لبرهنة الطررق السهل للنفاقل هذا النفاقل يعرف بالنفاقلات العوامل المساعدة الضوئية.

الأكسدة الضوئية والأكسجة الضوئية:

نفاقلات الأكسدة الضوئية فى غياب جزئ الأكسوجين أو أن الأكسوجين لا يساهم فى النفاقل أو لا يدخل فى النفاقل من وجهة الكيمياء الضوئية يكون الأفضل تسميته بنفاقلات الأكسدة- الاختزال من حيث أن جزئ مانح مثار إليكترونيا (A) سينتقل إلى إليكترون آخر مناسب جزئ (D) بمعنى معامل مؤكسد.



مثال لهذه العملية



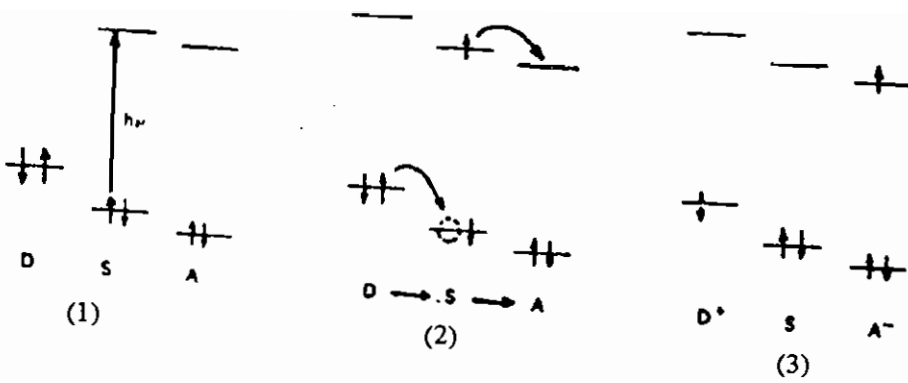
(semioxidized eosin)

بعض من الأمثلة سوف نشرها فى هذا الباب فيما بعد.

ثلاث خطوات يمكن تعيينها بالنسبة للتولد النهائى لمانح المؤكسد  $D^+$  والمستقبل المختزل  $A^-$  (شكل ٢). أ- إثارة الإلكترون فى (S) خلفه فجوة موجبة (+) فى الحالة الأرضية.

ب- انتقال إلكترون من مستوى الطاقة الأقل المثلئ (D) ليعادل هذا الفراغ.

ج- انتقال الإلكترون المثار من (S) إلى مستوى الطاقة غير ممثلئ للمركب ( $A^*$ ) لينتج (A) المركب ( $A^-$ ) الحساس أخيرا ينشأ عديم النشاط، بمعنى يعمل كعامل مساعد ضوئى فى هذا.

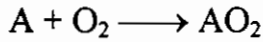


Sensitized electron transfer reaction

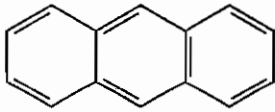
شكل (٢): حساسية انتقال إلكترون التفاعل الخاضع لقاعدة التحويل المغزلي.

الأكسجة الضوئية:

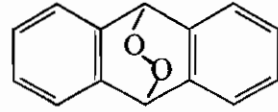
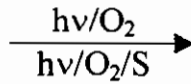
فى المحلول المشبع بالهواء والأكسوجين المشبع يساهم جزئ الأكسوجين كعامل مؤكسد فى الأكسدة الضوئية الحسية لمواد العضوية عندما يكون ناتج الإضافة  $MO_2$  - فوق الأكسيد المتكون:



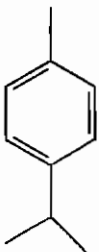
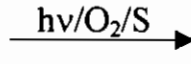
مثل هذه التفاعلات تعرف بتفاعل الأكسجة الضوئية: للتفرقة بين هذا التفاعل والعمليات الأكسدة الضوئية كانتقال إلكترون أو انتقال ذرة أيروجين، فبالنسبة لإضافة أكسوجين لمركبات هيدروكربونية تحتوى روابط ثنائية واليفينات المركبات الحلقية غير المشبعة يعطى فوق أكسيد داخلى.



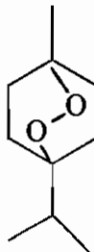
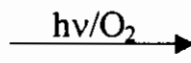
أنتراسين



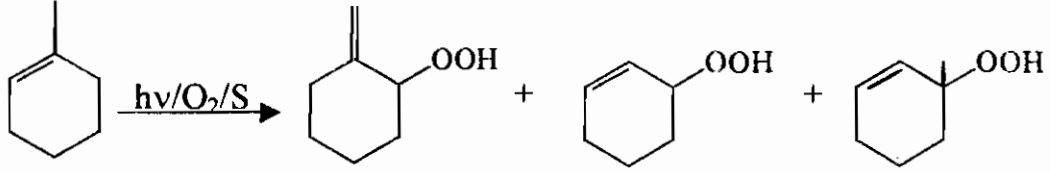
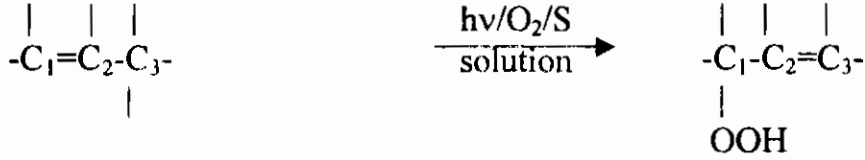
فيوران



1-فيربين



الاليفينات تعطى مركبات فوق أكسى هيدرو التفاعل تعرف بنهاية المركب (ين) (-ene).



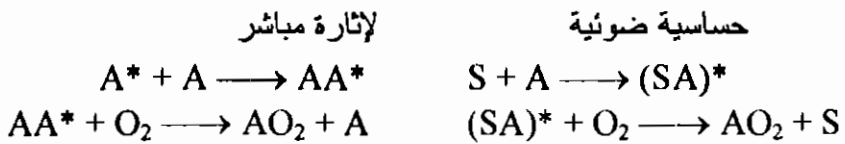
تفاعلات الأوكسجة الضوئية يمكن أن تسير فى اتجاهين إما أ- عملية مباشرة حيث الضوء يمتص بواسطة (A) - يعرف بالمادة الخاضعة للتفاعل أو ب- عملية غير مباشرة، حيث الضوء يمتص بواسطة الجزيء والذي يعرف بالحاسس أى أن التفاعل من حالة ثلاثية للجزيئات المثارة.

وتفاعل الأوكسجة الضوئية ينقسم إلى:

أ- النوع الأول عمليات من حيث الشقوق الحرة والجزيئات المثارة إلكترونياً تدخل كوسيط فى التفاعل، النوع الثانى من حيث التفاعل ينقسم إلى (D-D) و (D-O) ففى ميكانيكية (D-D) المستقبل يعتبر منشط فى الخطوة الوسطية، وأخيراً يتفاعل مع جزيء الأوكسجين  $O_2$  ليعطى  $AO_2$  وبالنسبة لميكانيكية (D-O)،  $O_2$  ينشط فى الخطوة الوسطية، والخطوة الأخيرة ألا وهى الأوكسدة الفوقية وهى تدخل الأوكسجين  $O_2$  النشط والمادة الخاضعة للتفاعل للحالة الأرضية. كما يوجد نوعين للوسطية يمكن وضعهم بالنسبة (D-O):

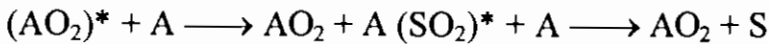
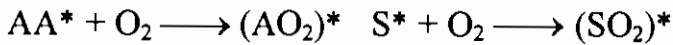
أ- تكوين أكسيد جزيء - تقنية شينك Schenck، ب- تكوين أكسجين أحادى متولد بواسطة انتقال طاقة من الحساس المثار. تقنية كايوتسكى (Kautsky) كل هذه الأنواع للتفاعل يمكن حدوثها إما بواسطة الإثارة المباشرة أو بواسطة الحساسية الضوئية.

تقنية D-D



تقنية D-O

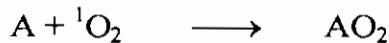
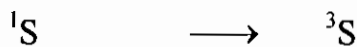
## أ- ميكانيكية شينك



## ب- كابوتسكى - ميكانيكية



قد اقترحت ميكانيكية الأكسوجين الأحادية بواسطة كابوتسكى 1930 لتفسير الأكسدة الحسية للمواد عندما يمتص على السليكا جل. الجس والمواد الخاضعة للتفاعل تمتص على السليكا جل فى مواضع مختلفة ( أمكنة مختلفة) عندما يوهج فى وجود الأكسوجين بواسطة امتصاص إشعاعى، سينتج ناتج عال للمادة المؤكسجة. والحس لا يتغير بواسطة التفاعل ، هذا يعنى أن انتشار وسيط فى التفاعل نشط سيتولد فى الحالة الغازية حيث يبقى مدة طويلة كافية، الأمر الذى يمكن القول بأنه كاف لأكسدة المواد الممتصة على هيئة بؤرات أو مجاميع مختلفة للسليكا جل. المترابك الوسطى فى التفاعل أو الجزيئات التى تأكسدت (moloxide) أيضا تكون منتشرة فى الوسط، الإمكانية وهو لابد من وجود أكسوجين يتولد ( $O_2$ ) من عملية الطاقة المنتقلة:



كما أن ميكانيكية كاوتسكى ليست مقبولة بسبب عدم معرفة كاملة حول نشاطية جزئ  $O_2$  كما أن فوت C.S. Foote وضح ذلك وذلك بتوزيع الناتج فى المحس الضوئى لعدد كبير من المواد بناء على أكسدة أجريت فى الظلام فى مخلوط فوق أكسيد الهيدروجين بالإضافة إلى هيبوكلوريد الصوديوم ( $H_2O_2 + NaOH$ ) كعامل مؤكسد، فى هذه التجربة فوق الأكسيد يتكسر فى وجود الهيبوكلوريد حيث يتم إنتاج الأكسوجين المقرر (الوهج الأحمر) (كيمياء وهاجة) (Chemiluminescence). فى معظم مخاليط التفاعل للكيمياء الضوئية ليس فقط  $O_2$  هو الذى يطفى الحالة الثلاثية المثارة. لكن فى بعض الأحيان الأكسدة تتم بناتج كم عال لو تركيز الأكسوجين أكبر من  $10^{-5}$  مول على الأقل، فعند حرارة معتدلة الهواء مشبع ببخار الماء ويكون تركيز الأكسوجين  $10^{-4}$  مول.

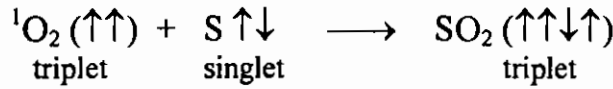
كما يمكن تفسير الأكسجة الضوئية للمواد العضوية بواسطة ثلاث متطلبات

رئيسية وهى:

١- أن يكون التفاعل طارد للحرارة وهذا يعنى أن الأكسوجين فى التفاعل فى حالة نشطة.

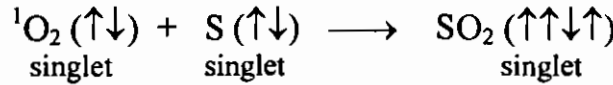
٢- مجموع الغزل الكمى للمواد الناتجة يجب أن يتساوى مع المواد المتفاعلة.

٣- تتاسق النظام لا يختلف خلال التفاعل تفاعل الحالة الأرضية للجزيئات العضوية S فى الحالة الأرضية  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  الحالة الأرضية للجزيئات العضوية S فى الحالة الأحادية S ليست احتمالية إذا المتراكب  $SO_2$  سوف يتولد فى الحالة الثلاثية من الاعتبار المغزلية الآتية:



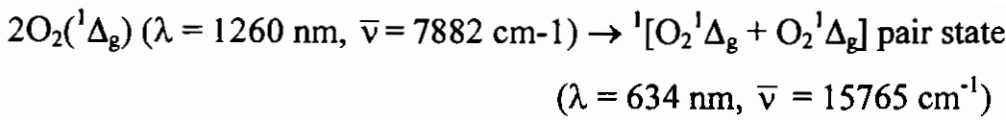
يتضمن ناتج الحالة الثلاثية أن يكون فى الحالة العالية النشطة، ولهذا مثل هذا

التفاعل يجب أن يكون ماص للحرارة. وهو ليس شائعا على الناحية لو ( $O_2$ ) يتفاعل فى حالته الفردية فنحصل على حالة فردية والتي ربما تكون فى حالتها الأرضية:

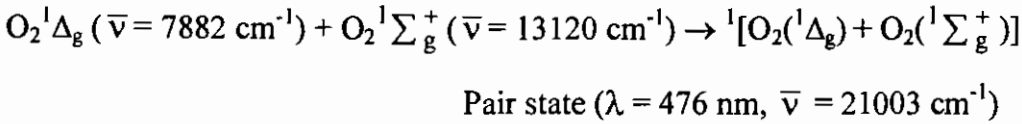


طبيعة وأهمية الأكسوجين الفردى:

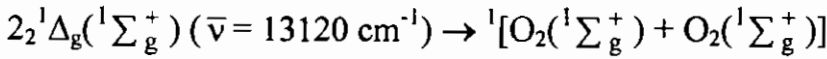
حالة الطاقة الإلكترونية لجزئ الأكسوجين قد نوقش فى الباب الثانى، بينما منحنيات الطاقة الوضعية قد أعطيت فى الشكل (١١) الحالة الأرضية للأكسوجين ( $O_2$ ) ثلاثية الحالة  ${}^3\Sigma_g^-$  وحالات الطاقة العالية فيما بعد لنفس التركيب الإلكتروني ومزدوجة فقد الطاقة  ${}^1\Delta_g$  (٢٢,٣ ك سعر حرارى) وللحالة  ${}^1\Sigma_g^+$  (٣٨ ك سعر حرارى) أعلى، حيث يحدث الإشعاع لها 1270 nm و 760 nm على الترتيب بجانب هذين الخطين يوجد طيف انبعاث كيمياء توجيهية من تفاعل فوق أكسيد الأيدروجين، هيبوكلوريد الصوديوم الذى يتكون من خطين وهما 480 nm و 634 nm هذه الخطوط الملحوظة فى طيف الامتصاص لسائل الأكسوجين أزرق، هذه الحالات العالة من الطاقة للأكسوجين ( $O_2$ ) قد تفسر بأنها عملية متولدة بواسطة انتقالات مستمرة فى زوج الإلكترون للأكسوجين بأحادى الفوتون. وقد يعرف هذا بالامتصاص ثنائى الجزئ أو الانبعاث إذا حالة 634 nm لها طاقة لإثنين من الجزيئات  ${}^1\Delta_g$ .



والطاقة للحالة 476 nm ما هي إلا مجموع الطاقة  $^1\Delta_g$  ،  $^1\Sigma_g^+$



عند الثبوت لطاقة عالية، الامتصاص يتوافق لمجموع حالتى الطاقة  $^1\Sigma_g^+$  (وهي 381nm -طاقة عالية) المقابلة



Pair state  $(\lambda = 381 \text{ nm}, \bar{\nu} = 26242 \text{ cm}^{-1})$

تدخل شدة الصدمات انتقالات تعتبر مستتبطة من ثنائى قطبى - مخصص للانتقال

الممتص  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow \chi^3\Sigma_g^-$  والذي يعرف بنظام شومان رانج Schumann Runge

(شكل ١٢ فى الباب الثانى) هذا التعاون الزوجى للجزئ والانتقال المغزلى للجزئ

فى الأوكسوجين ( $O_1$ ) له أكبر الأثر فى الكيمياء البيئية ووجود الحياة نفسها على

كوكبنا الأرضى. حالة الأوكسوجين  $\Sigma_g^+$  لها فترة عمر إشعاع قصير جدا عن

$^1\Delta_g$  [ $\tau(^1\Delta_g) = 45 \text{ nm}, \tau(^1\Sigma_g^+ = 7S)$ ] وفى الأنظمة المكثفة فترة العمر الكلية هي

$$\tau(^1\Delta_g) = 45 \text{ nm}, \tau(^1\Sigma_g^+ = 7S)$$

وبالتالى فإن  $^1\Sigma_g^+$  تعتبر حساسة جدا للصدمات وسرعة الفقد للطاقة أو النشاطية إلى

$^1\Delta_g$ ، وفترة العمر  $^1\Delta_g$  تعتبر معتمدة على المذيب وقيمة عالية فى عدم وجود الأيدروجين

ومذيب مثل رابع كلوريد الميثان. وفى الماء فترة العمر تكون القيمة  $2 \times 10^{-6} \text{ S}$ . ومع

كل هذه الاعتبارات اقترح بأنها حالة نشطة للأوكسوجين الفردى. بالإضافة إلى أن حالة

$^1\Delta_g$  له تناسقية مناسبة لعمل (ثنائى إينو المحب) dienophilic فى تفاعل إضافى متفق

عليه للرابطة المزدوجة.

ب- الإطفاء بواسطة  $^3O_2$  للفلوروسنس:

الإطفاء الفلورسينى للمركبات العطرية الهيدروكربونية بواسطة الأوكسوجين فى

الأسطح المحاليل والبخار عبارة على العموم إنتشار - منظم (محكم). ثابت معدل الإطفاء

فى الحالة الفردية النشطة وفى الحالة الثلاثية قد قيد بالجدول ٢.

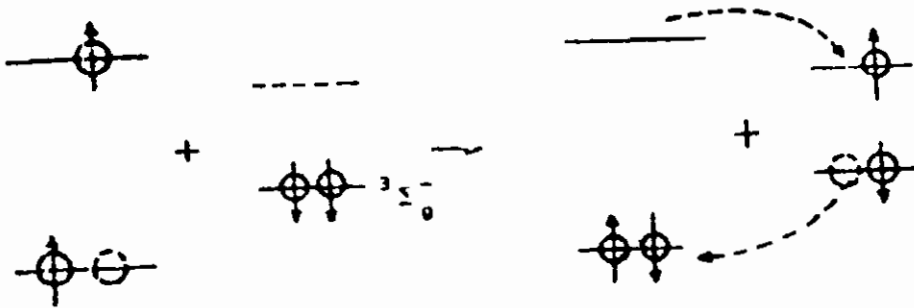
جدول ٢: ثابت معدل الإطفاء للأكسوجين للجزيئات الأحادية والثلاثية.

المركب	$E(S_1-T_1) \text{ cm}^{-1}$	ثابت الإطفاء الفردي $k_a \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	ثابت الإطفاء الثلاثي $k_q \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
بنزين	٨٧,٠٠٠	١٦,٠	١٢,٠٠
نفثالين	١٠,٥٠٠	٢,٨	٢,١٠
أنتراسين	١٢,٠٠٠	٢,٦	٢,١٠

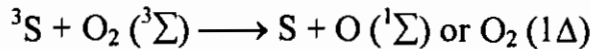
عملية الصدمات بين المواد في الحالة الأحادية  $^1A$  والحالة الأرضية للأكسوجين  $^3O_2$  سوف تكون في الحالة الثلاثية. لكن المترابك بين  $^3A$  والأكسوجين  $^3O_2$  يمكن إنتاج خماسية، ثلاثية وأحادية وعديدة  $1, 3, 5 = 2S + 1$ . إذا المجموع الكلي للحالات تسعة المعينة والحالة الأحادية واحد فقط من هذه الحالات التسعة.

فى المركبات الهيدروكربونات إطفاء الأكسوجين للحالة الأحادية لا يدخل طاقة انتقالية لكن داخليا يؤدي إلى تعزيز المرور داخل النظام، حيث ربما يسير عن طريق حالة CT- المترابك (الباب ٦).

وأما حالة الإطفاء الثلاثية يمكن أن يحدث بواسطة طاقة انتقال خلال تقنية متبادلة لتولد أكسوجين أحادي. لو طاقة الحالة الثلاثية  $E_T$  تقع فوق الحالة الأحادية لجزيء الأكسوجين ولا يحدث تغير فى اتجاهات المغزل للإلكترونات ولا تأخذ أى صفة خلال العملية شكل ٣.



شكل (٣) إطفاء الحالة الثلاثية للمادة الخاضعة للتفاعل  $^3S$  بواسطة  $^3O_2$  مولد  $^1O_2$  بواسطة تقنية التبادل.

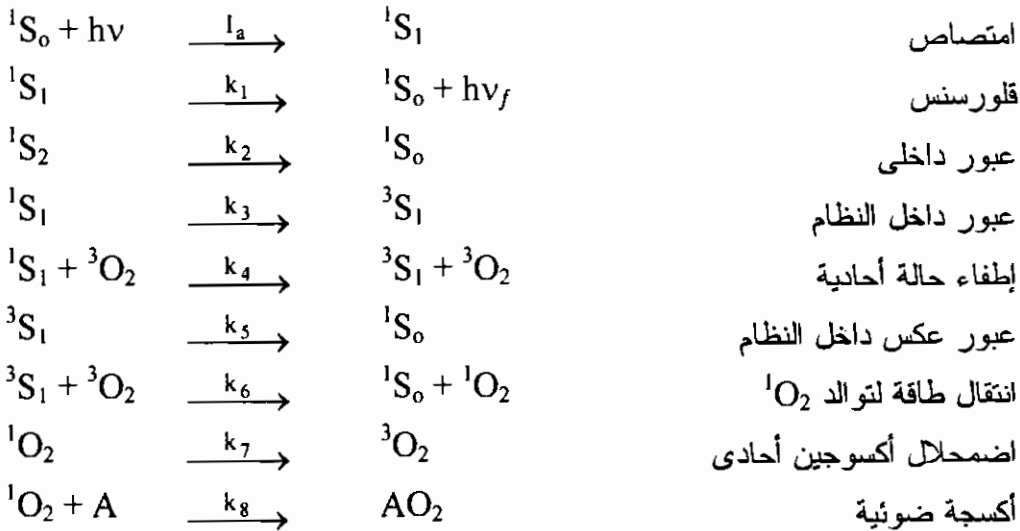


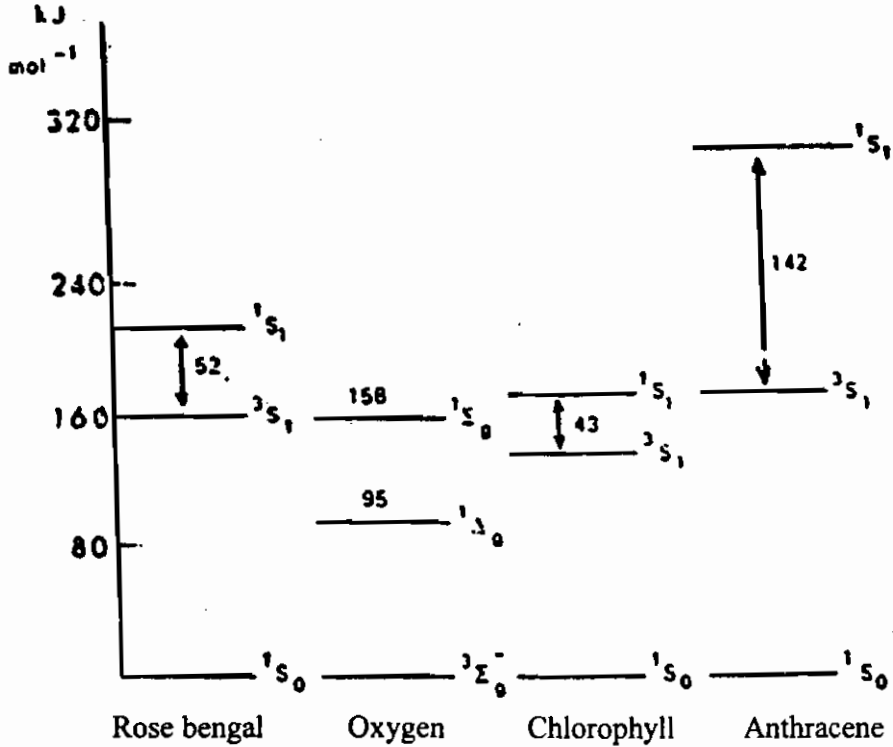


ولو أن  $E_T$  أكبر من ٣٧,٥ ك سعر حرارى وتردد ١٣٠٠٠ سم<sup>-1</sup> فإن  $E_T < 37.85 \text{ KCal/mole}$  ( $^1\Sigma_g^+$ )  $O_2$  ربما تنتج حيث يتلاشى بسرعة إلى  $^1\Delta_g$  ولو أن  $E_T < 21.9 \text{ KCal}$  لمثل تلك  $O_2(^1\Delta_g)$  ، يعتبر منتج مشابه ولا يحدث انتقال طاقة لو أن  $E_T$  لمثل تلك الحالة يزداد التحول لداخل النظام إلى الحالة الأرضية الثابتة لأن الإطفاء يزيد من عملية العبور. بمعنى آخر طاقة الانتقال المؤكدة تقريبا ١٠٠٠ مرة أسرع من معدل الانتقال أو العبور داخل النظام مخطط مستوى الطاقة لبعض الأكسجة الضوئية المناسبة المتعلقة بالأكسوجين  $O_2$  شكل (٤).

### ج- ميكانيكية تفاعل الأكسجة:

فى الأكسجة الضوئية الحسية بواسطة تقنية النوع (IIb) يعمل  $O_2(^1\Delta_g)$  ثنائى الرابطة محب ويضاف ليعطى فوق أكسيد داخلى endoperoxide فى تفاعل إضافى متفق عليه مشابه لدليل ألدلر (Diels - Alder) القريب للمحور والتفاعل المتوالى كما هو مبين فى الهيدكربونات العضوية فى وجود محس مناسب الذى ربما تكون صبغة أو هيدروكربونات عضوية أخرى.





شكل (٤): مخطط لمستويات الطاقة لبعض المحسسات المناسبة للأكسجة والمتعلقة للأكسوجين O<sub>2</sub>.

فبالنسبة للأكسجة المباشرة  $S = A$  و (حيث A - المادة الخاضعة للتفاعل، S المحس) فنتائج الكم لتكوين AO<sub>2</sub> هو  $\phi_{AO_2}$  سوف يعين بنتائج الكم ١- تكوين حالة الثلاثية للمحس  $\phi_T$ . ٢- تكوين الأكسوجين الأحادي  $\phi_{O_2}$  وأخيرا خطوة الأكسجة  $\phi_R$  أى أن:

$$\phi_{AO_2} = \phi_T \cdot \phi_{O_2} \cdot \phi_R$$

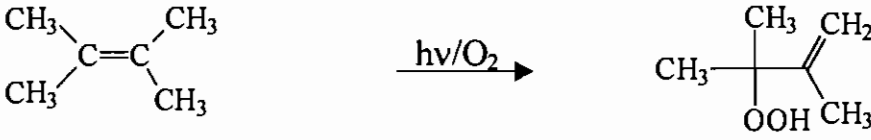
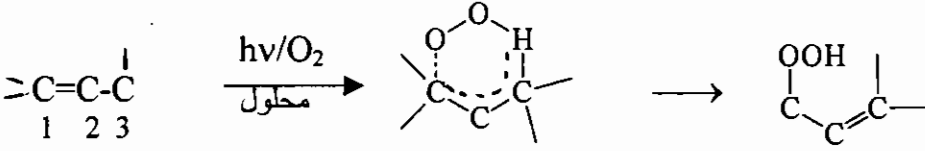
$$= \frac{k_3 + k_4[O_2]}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4[O_2]} \cdot \frac{k_6[O_2]}{k_5 + k_6[O_2]} \cdot \frac{k_8[A]}{k_7 + k_8[A]} \quad (1)$$

والعلاقة  $\beta = k_7/k_8$  والتي تعرف حدود نشاطية المادة الخاضعة للتفاعل والتي يمكن تعيينها بواسطة علاقة الميل بالجزء المقطوع من رسم  $(\phi_{AO_2})^{-1}$  مقابل  $[A]^{-1}$  عند ثبوت تركيز [O<sub>2</sub>] عندما يكون التفاعل الضوئي دالة لتركيز المادة الخاضعة.

وقيم  $\beta$  للأكسجة الضوئية تتغير مع تغير المادة الخاضعة لأس في القيمة  $\beta = M$  للكهسان الحلقي غير النشط،  $\beta = 3 \times 10^{-4} M$  بالنسبة لمركب روبرين Rubrene وثنائى ميثايل أنترسين النشط. كما أن قيم  $\beta$  حساسة لطبيعة المذيب، وأما بالنسبة لقوق الأكسدة الذاتية للأنتراسين فى مذيب البنزين والبروموبنزين وثانى كبريتيد الكربون وقيمها كالتالى ٠٠,٤٢، ٠٠,١٢، ٠٠,٠٠٢.

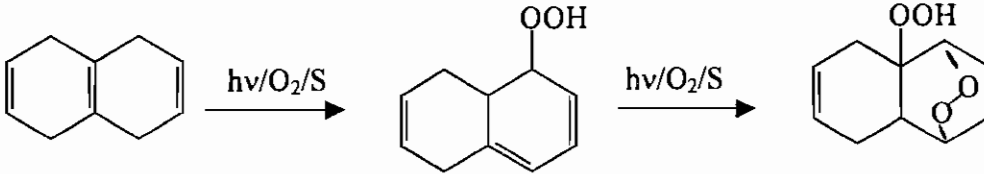
د- ميكانيكية التفاعلات للمركبات تحتوى ثنائية الرابطة (ene):

فى التفاعل المحتوى على رابطة ثنائية، حيث تنزحزح الرابطة إلى موضع اللآيل (allyl) مع ثبوت ابتداء المادة كما هو مقترح بواسطة شينك (Schenck). والمقترح هو:  
 ١- التصاق ذرة الأوكسوجين لأحد ذرات الكربون للرابطة الثنائية (C<sub>1</sub>)، ٢- تتحرك الرابطة الثنائية للوضع اللآيل أى من C<sub>2</sub> → C<sub>3</sub> و ٣- هجرة ذرة اللآيل إلى نهاية مجموعة فوق الأوكسيد (Peroxy).

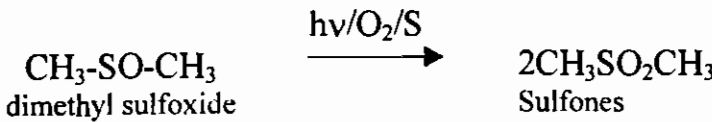
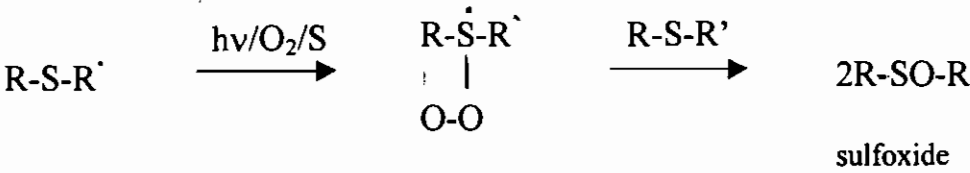


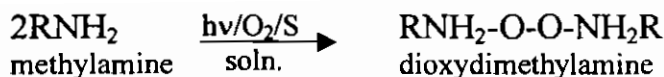
فى عديد من الحالات المقدمة الفراغية الاختيارية لمجموعة فوق أوكسى الهيدرو والتي تحدث هذا التفاعل قد تستقل فى تحضير الكيمياء فبالنسبة لتفاعلات أخرى.  
 تفاعلات أخرى هى:

الأوكسوجين كثنائى الرابطة محب فى ١، ٤ تفاعل إضافة الحلقة



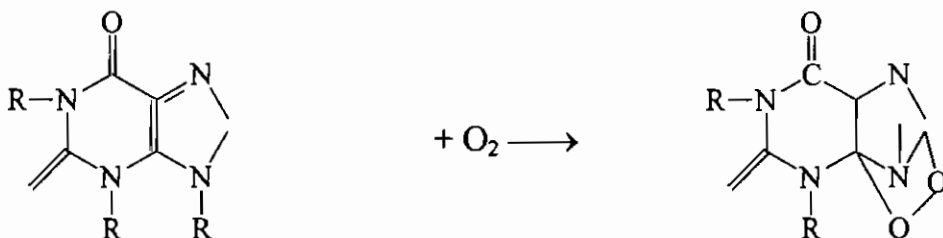
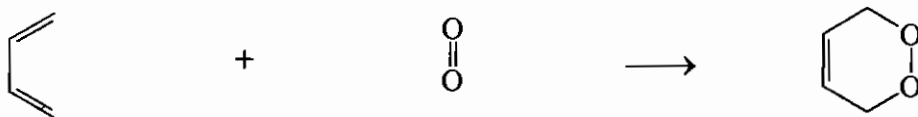
isotetraline



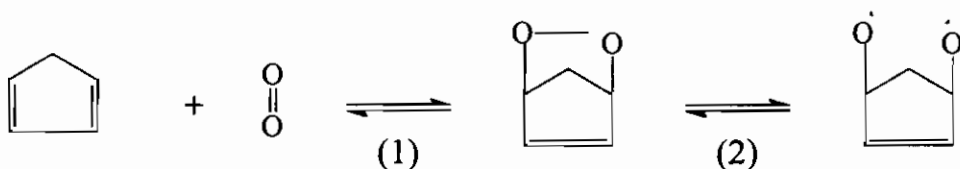


هـ- إضافة الأوكسوجين لتفاعل ١، ٤

هذا التفاعل يتم بإضافة الأوكسوجين كمركب مهاجم محب للرابطة الثنائية فمثلا:

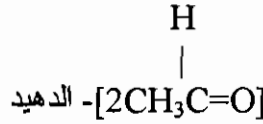
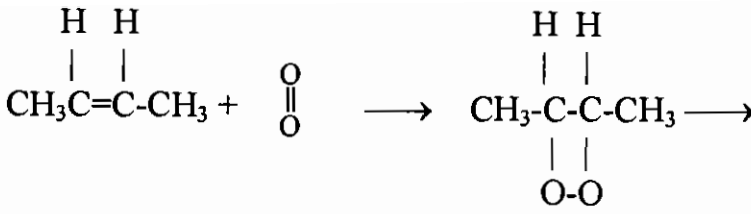


ربما تتحطم نهاية فوق الأوكسيد في اتجاهين أحدهما خروج جزئ الأوكسوجين ثم إعادة المادة الأصلية ثانيا أو يكسر الرابطة الأوكسوجينية (O-O).



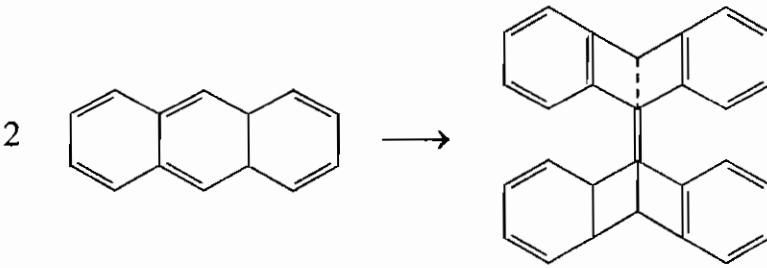
والطاقة المطلوبة لكسر الرباط تقريبا ٣٥ك سعر حرارى. هذا الشكل الأخير ليؤكد لو أن طاقة الرنين لثبات الهيدروكربون عن إعادته صغيرة ولو أخذ أكثر عن تلك الطاقة وهذا يعنى أن الأوكسوجين الأحادى ربما يتوالد فى عملية التأكس، هذا يعنى فى غياب فوق الأوكسدة الضوئية فى مركب الفينانثراسين والنفثالين حيث طاقة الرنين ليست كثيرة لتكتسب أو تفقد.

١، ٢- الإضافة الحلقية تعطى نسبيا ثنائى الكيتون الغير ثابت حيث ينشق ليعطى مجموعات كربونيل مجزأة كما يلى:



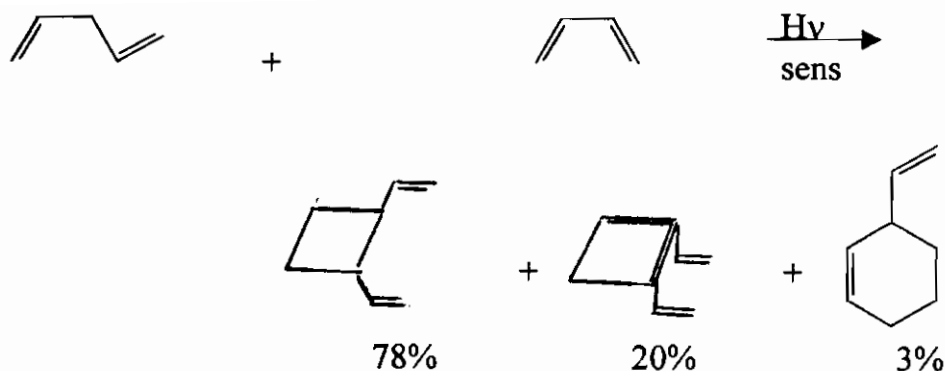
خلال عمليات التأكسب الحرارية أحد مركبات الكربونيل تكون في الحالة النشطة، وغالبا ما تنتج وهج كيميائي.  
تفاعلات الإضافة الحلقية:  
ثنائية البلمرة الضوئية:

البلمرة الضوئية ما هي إلا حالة محورية بين الحالة المثارة والحالة الأرضية الثابتة للجزيئات: المركبات الأوليفينية والمركبات العضوية الحلقية المحتوية على رابطة ثنائية أو أكثر متبادلة مع رابطة أحادية من الممكن أن تعطى إثنين من المادة الخاضعة للتفاعل. وهذا التفاعل في حد ذاته يمكن أن يحدث إما بإحدى الطرق الآتية إضافة ٢،١ أو إضافة ١،٢ - ١،٤ أو بإضافة ١،٤ - ١،٤ وهذه العملية تعتبر عملية تجميع بين جزئين فمثلا الأنتراسين يمكن أن يعطي ثنائي الأنتراسين كما يلي:



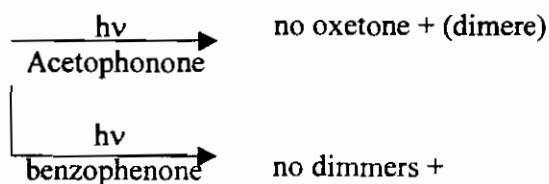
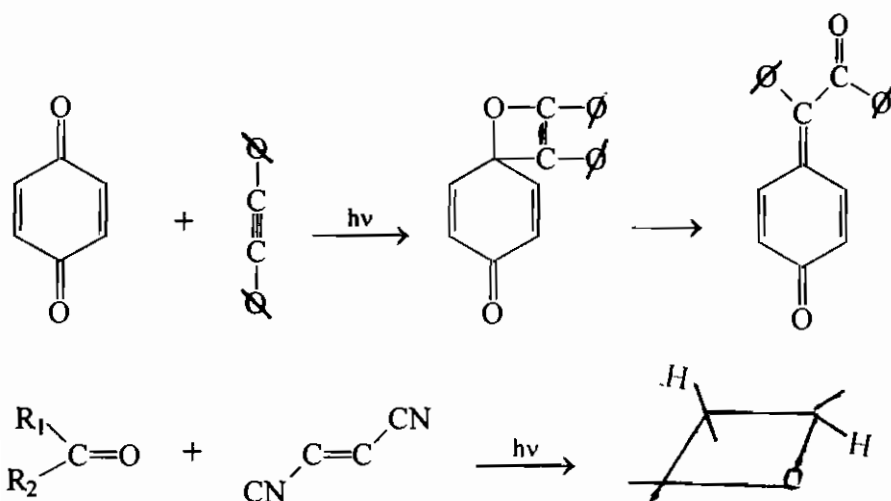
من هذا أن التفاعل يسير من حالة  $^1S_1(\pi, \pi^*)$ ، ولا يطفأ بواسطة الأوكسجين. موضع (٩) يمكن أن يعطي ثنائي الجزيئية لكن ٩، ١٠ لا يعطي تلك الظاهرة حيث توجد الإعاقة. جدول (٣) في الباب السادس.

ففي المركبات عديدة الرابطة الثنائية، حيث تلك العملية (التجميع) تحدث من الحالة الثلاثية. التفاعلات المباشرة الضوئية تعطى نواتج مختلفة وهذا يعود إلى عدم فعالية عملية الانتقال في  $S_1 \rightarrow T_1$ . مركب بيوتاديين عندما يشع ببطاقة قدرها  $E_T > 60$  KCal تعطى نواتج بنسب مختلفة كما يلي:



### تكوين الأوكسيان:

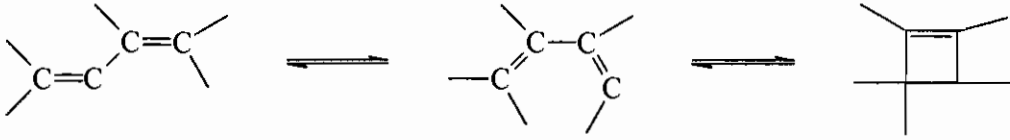
تحدث تفاعلات الإضافة الحلقية ليعطى أوكسيان بسهولة عندما تكون لتلك الحالة  $T_1(n, \pi^*)$  ويكون منشأ على نرة الأكسوجين للكربونيل والمركز محب للإلكترون.



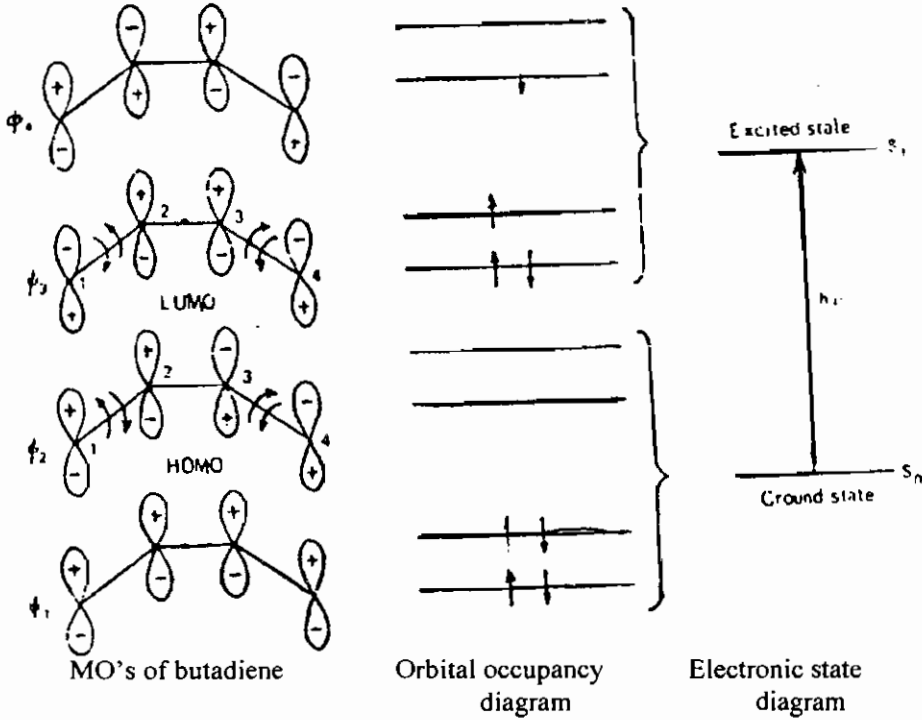
قاعدة وود وارد- هوفمان للتفاعلات الحلقية الكهربية Woodward - Hoffman rule.

## الدوران المضاد والدوران الموافق:

فلتعبير هذا التفاعل بيوتاديين  $\rightleftharpoons$  بيوتان حلقى



المدارات الجزيئية للبيوتاديين يمكن تمثيله بالكترون حر (FE). الكربون الأربع تؤدي إلى 4 مدارات جزيئية (الباب الثاني الجزء العاشر) كما يلي في الشكل (5).



شكل (5): المدارات الأربعة، مخطط المدار المحتمل، مخطط الحالة الإلكترونية.

أعلى إحتلال للمدارات الجزيئية (HOMO) مباشرة مهم في وصف ظاهرة غلق الدائرة في الحالة الأرضية يمثل في الشكل (5)  $\phi_2$ .

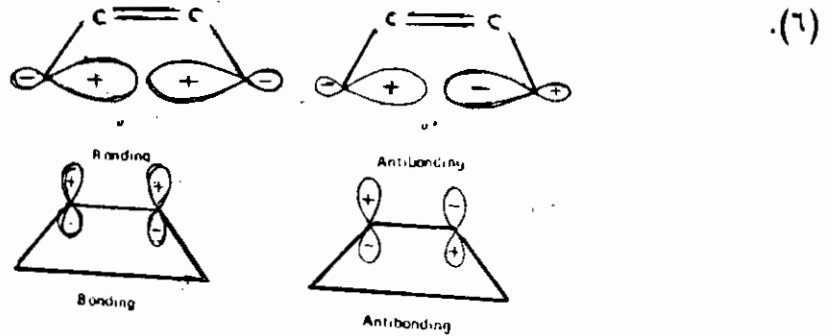
ولغلق الدائرة ما بين 1،4 والمدارات والفلقة يجب أن تدور إما للداخل أو للخارج فلو أن كلا من حركة الدوران في اتجاه واحد لأحد الذرات والآخر دورانه العكس، ففي هذه الحالة تعرف بالدوران الاتفاقي. ولو أن اثنين في اتجاه واحد والآخران في اتجاه آخر ففي هذه الحالة تعرف بالدوران المضاد conrotatory، disrotatory على التوالي.

فمن الشكل نرى أن حركة الدوران الاتقافية (المتزامنة) يؤدي إلى تكوين الحلقة بمعنى آخر الحالة النشطة،  $\phi_3$  المهمة الآن حركة الدوران المضادة تنشئ وضع رباط مشير لحلقة مغلقة في التفاعلات الكيميائية الضوئية.

لو تم التحليل لحالة سداسي ثلاثي الرابطة الثنائية إلى تحويل سداسي ثنائي الرابطة الحلقة. نجد أن تلك الحالة ما هي إلا إنعكاسية لكل منها، والتفاعل الحراري يجب أن يكون مضاد الدوران والتفاعل الضوئي متزامن والبيوتاديين هو  $(4n)$  نظام  $\pi$  والهكساديين هو  $(4n+2)$  نظام  $\pi$  والأنظمة المطلقة ربما تعتبر محاولة.

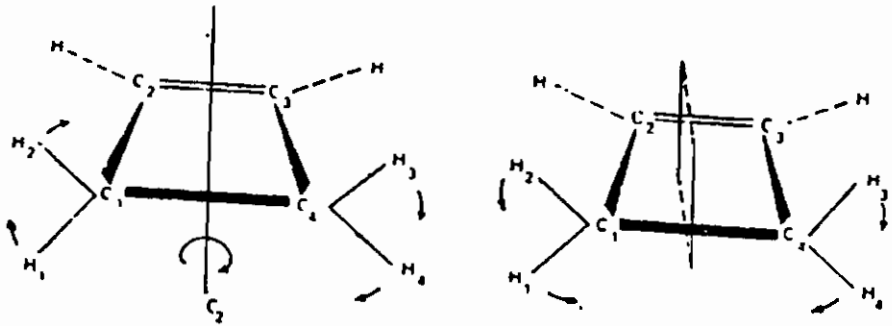
نتاج وتفاعل علاقة الأربطة التناسقية:

في التفاعلات الانعكاسية والتي فيها يتم أن يكون الجزئ على شكلين في آن واحد. فمثلا الرابطة المفتوحة للبيوتين الحلقى ليعطى البيوتاديين، التحويل النهائي هو عملية انتقال للرابطة  $\pi$  المفتوحة إلى الرابطة  $\pi$ . فالأربع مدارات  $\sigma$ ،  $\sigma^*$ ،  $\pi$ ،  $\pi^*$  شكل



شكل (٦): المدارات الجزيئية للبيوتان الحلقى.

الحالات الدوران المتفقة والمضادة تتبع علاقات مختلفة الطرق بسبب أنها تحتفظ عناصر تناسقية كما هو مبين في الشكل ٧.



شكل (٧): عمليات تناسقية دوران متلازم وغير متلازم لمركب البيوتان الحلقى البيوتاديين.

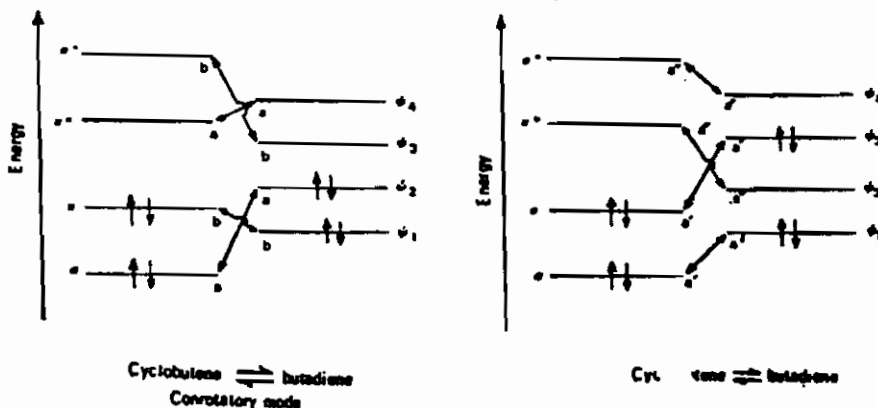


ففي حالة الدوران المترامن: التناسقية الموجودة مع الاحتفاظ لدوران المحور ٢.  
على الزاوية ١٨٠ على طولها المحورى هذا  $H_1$  تذهب إلى  $H_3$ ،  $H_2$  تذهب إلى  $H_4$   
ويظهر شكلين جدد معلومين من الأصل. أو رابطة تناسقية مع الاحتفاظ بالدوران يعرف  
بالرمز (a) وغير المتناسق (b) جدول (٣).

جدول (٣):

	بيوتيين حلقى				بيوتاديين				
	a	a*	$\pi$	$\pi^*$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	
تناسقية المحور $C_2$ - المترامن	a	b	b	a	→	b	a	b	a
تناسقية المرآة غير المترامن	a'	a''	a'	a''		a'	a''	a'	a''

شكل (٨) التوزيع للأربع مدارات للبيوتان الحلقى والبيوتاديين طبقا لعلاقات الطاقة مع المستويات لنفس أربطة التناسق مع قواعد اعتبارات تناسق الناتج والمتفاعل - ليس من الممكن قهر المدارات الجزيئية لها نفس التناسق. ب- المدارات التي لها نفس التناسقية لاتعبر القاعدة الباب الرابع جزئية أربعة.

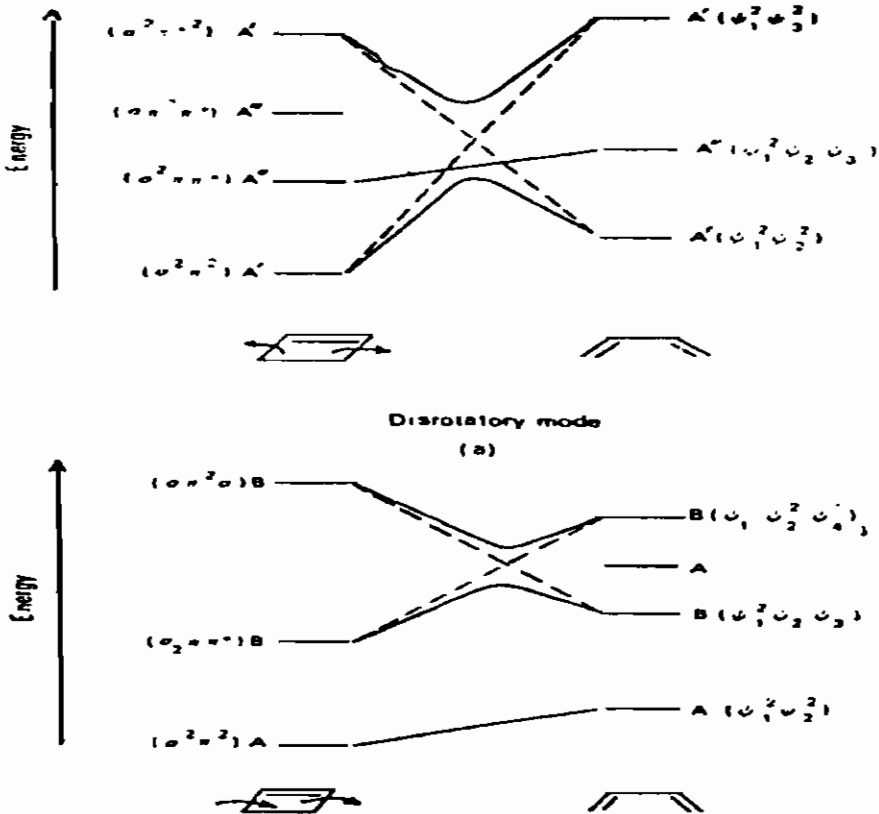


شكل (٨): مخطط علاقة مدار الناتج- المتفاعل بالنسبة للبيوتيين الحلقى البيوتاديين بالنسبة a (المتوافق)، b (المضاد).  
علاقة الحالة المتناسقة:

حالات الطاقة الإلكترونية التناسقية يمكن اشتقاقها من المجموعة الاعتبارية (الباب الثانى). وذلك بوضع القيم الذاتية لدوال التناسق ( $a = +1$ )، وبالنسبة ( $b = -1$ ) وبالمثل ( $a' = +1$ ) و ( $b' = -1$ ) وبالتالي يمكن اشتقاق الحالة الأرضية للبيوتيين الحلقى كالتالى  
 $a^2 b^2 = (-1)^2 (+1)^2 = 1$ ، حيث بذلك المجموع نرزم لها بالرمز (A) وبالنسبة لحالة الدوران معا نحصل على التركيبات المحتملة المقابلة بالنسبة لحالة الدوران معا.  
 $\sigma = (+1), \pi = (-1), \psi_1 = (-1), \psi_2 = (+1), \psi_3 = (-1), \psi_4 = (+1)$

$$\begin{aligned} \sigma^2\pi^2 &= 1 = A, \sigma^2\pi\pi^* = -1 = \beta, \sigma\pi^2\pi\sigma^* = -1 = \beta \\ \psi_1^2\psi_2^2 &= A, \psi_1^2\psi_2\psi_3 = -1 = \beta, \psi_1\psi_2^2\psi_3 = 1 = A \\ \psi_1\psi_2^2\psi_4 &= -1 = \beta \end{aligned}$$

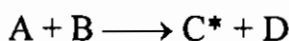
هذه الحالات خاصة بالنواتج والتفاعلات موزعة بناء على العلاقة النسبية للطاقات كما هو مبين في شكل (٩). بالإشارة إلى علاقة الرسم البياني نلاحظ أنه في حالة الدوران معاً شكل (٨) - الحالة الأرضية الثابتة لمدارات  $\sigma$ ،  $\pi$  المرتبطة مع المدارات  $\psi_1$ ،  $\psi_2$  للبيوتاديين لهذا، الحالة الأرضية للبيوتاديين المتماثلة للبيوتين الحلقي (A) مع الحالة الأرضية للبيوتاديين للمتناسق (A) شكل (٩-ب) لكن الحالة النشاطية الأولية للبيوتين الحلقي ( $\sigma\pi\pi^*$ ) للتماثل (B) يجب ارتباطه مع حالة ( $\psi_1\psi_2^2\psi_4$ ) للتماثل (B) للبيوتاديين. هذه ليست أقل حالة للتماثل (B) حيث التركيب ( $\psi_1^2\psi_2\psi_3$ ) ومترابطة مع الحالة المثارة العالية في البيوتين الحلقي. وبتطبيق قاعدة عدم المرور نجد أن الطريق الوحيد الذي به الحالة المثارة للبيوتين الحلقي الذي يمكن أن يرتبط مع الحالة الأقل للمتناسق (B) في البيوتاديين هو خلال انتقال الطاقة.



شكل (٩)

## الوهج الكيميائي:

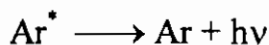
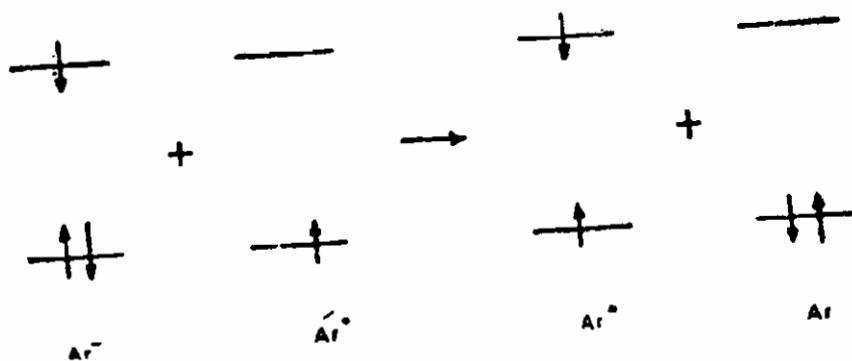
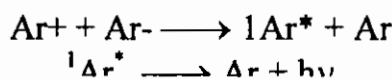
الضوء الناتج عن تفاعلات كيميائية، لعمل وهج كيميائي، فالتفاعل يجب أن يكتسب طاقة إثارة كافية على الأقل لأحد المتفاعلات ليتحول إلى الحالة النشطة إلكترونياً. إذا التفاعل يؤدي إلى إنتاج حالات نشطة عن تلك الحالة الأرضية الثابتة. والتفاعل طارد للحرارة وتتراوح ما بين  $40 \leftarrow 72$  ك سعر حرارى ويمكن أن تعطى توهج كيميائي فى المنطقة المرئية اللطيف وكفاءة الكم ( $\phi_{Cl}$ ) للتفاعل الضوئى الآتى:



يمكن إيجاده:

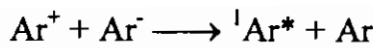
$$\phi_{Cl} = \frac{\text{عدد الفوتونات المتوهجة}}{\text{عدد الجزيئات A أو B}} = \phi_f^* \phi_f$$

حيث ( $\phi_{Cl}$ ) تعتمد على الكفاءة الكيميائية لجزيئات المواد الناتجة فى الحالة النشطة وعلى ناتج الكم للانبعاث  $\phi_f$  لهذه الجزيئات المثارة. الوهج الكيميائي أيضا يتولد بواسطة تقنية إعادة تكوين الشق الأيونى كما لوحظ عند تحلل المركبات الهيدروكربونية فى المحاليل كهربيا شكل (١٠). حيث الأنيون يحتوى إلكترون زيادة فى المدار الرباط المقابل بينما الكاتيون تحتوى إلكترون ناقص فى رباطه العالى مدار ( $\pi$ ) هذا الانتقال يعتبر ممكن فى جزيئات لهيدروكربون بسبب هندسية المواد المتفاعلة وأيضا حالاتها النشطة التى تكون مختلفة بشكل واضح.



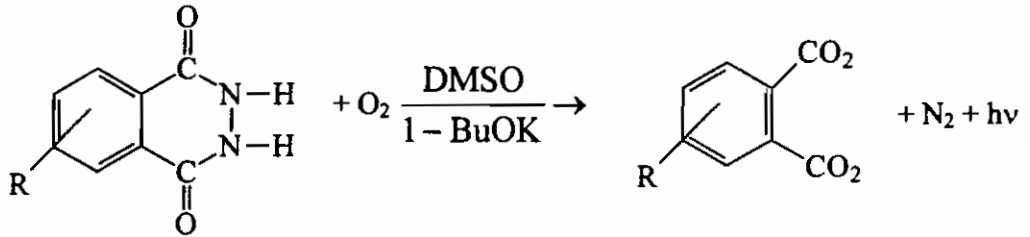
شكل (١٠) توهج كيميائي من حالة نشطة متولدة بواسطة إعادة تكوين شق أيون.

توهج التفاعل الكيميائي يتطلب أن تكون له طاقة كافية لكى تحدث عملية التوهج فلو أن طاقة التفاعل ليست كافية لتربح الناتج للحالة النشطة الأحادية فهذا تعرف تلك الحالة بالطاقة الناقصة ومكوناتها فى الحالة الثلاثية.



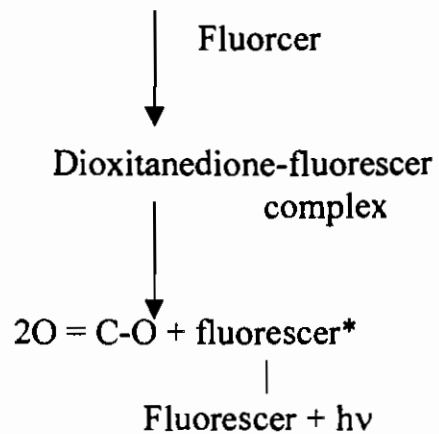
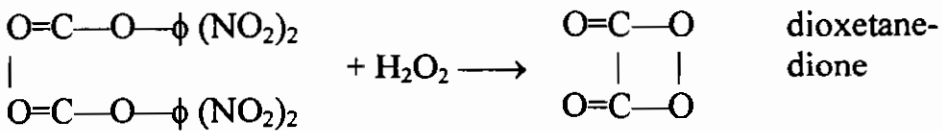
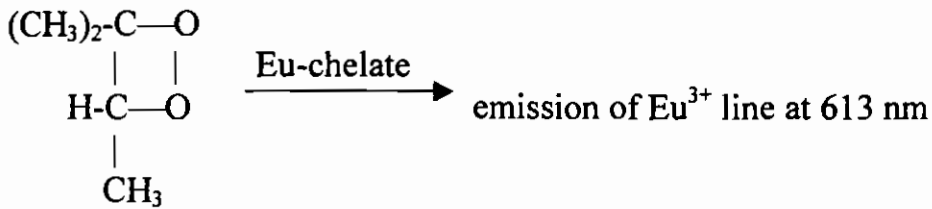
فعندما يكتسب طاقة كيميائية كهربائية فإن الانبعاث في هذه الحالة يعرف بالتوهج الكهروكيميائي (الباب ٩).

التوهج الكيميائي قد يلاحظ في تفاعلات الأكسدة لمركبات الهيدرازيد حيث مركب ليومينول (٣-أمينو فيناهدرازيد الحلقي) يعتبر مثال والتفاعل التالي هو:



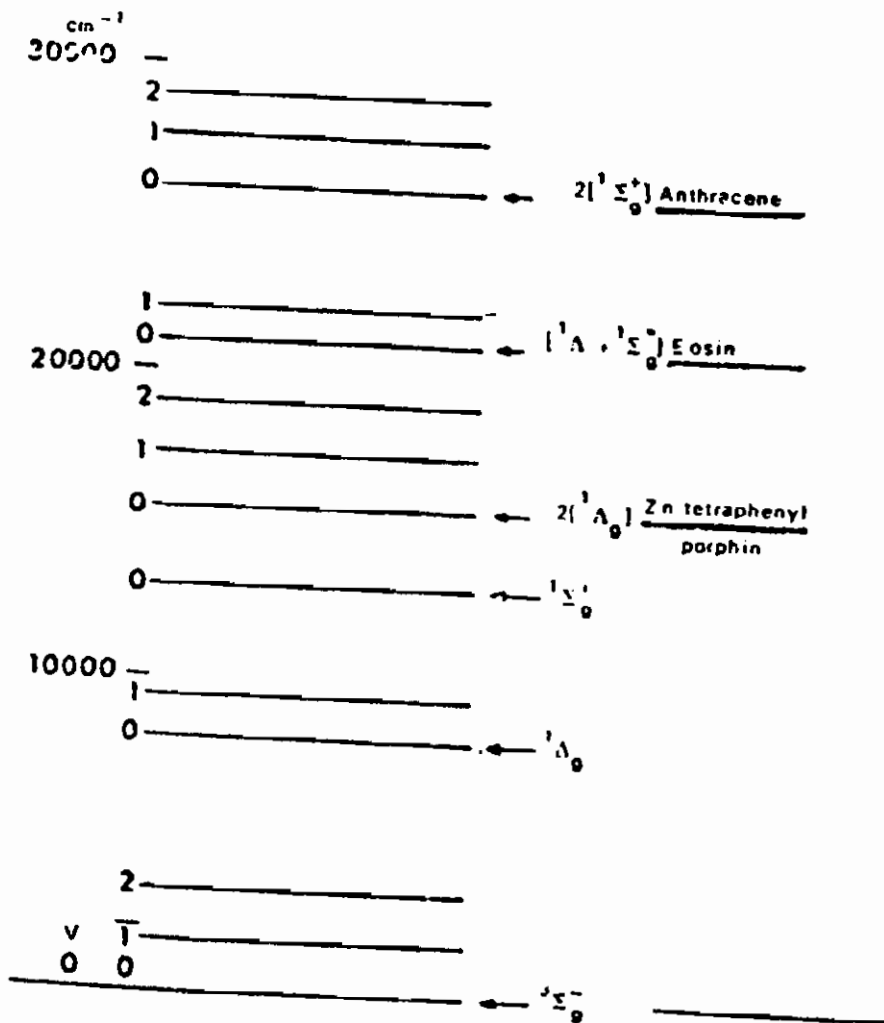
مركب لومينول يؤكسد بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين والأكسدة تعتبر حساسة جدا للعوامل المساعدة (المعدنية) والأس الأيدروجيني للتفاعل.

تكسير أكستان مازال هو الآخر تفاعل ضوئي كيميائي بناءا على قاعدة التحويل للمدار التناسقي لسوود وراود- هوفمان Woodward - Hoffman في وجود مفلور مناسب، فإن عملية الانبعاث قد تلاحظ:



أنظمة التفاعل الكيميائي الضوئي للمركبات غير العضوية والتي فيها التفاعل بين محلول قلوي ل فوق أكسيد الأيدروجين غاز الكلور أو  $\text{OCI}^-$  (الهيوكلوريت). هذا التفاعل أجرى بواسطة كاشا Kasha ومدرسته. وقد لاحظ أن هذا التفاعل يعطى وهج أحمر وانبعثات عند 633 nm ، 762 nm ، 1270 nm كما هو مبين من الأكسوجين الذري  $^1\Delta_g$  و  $^1\Sigma_g^-$  الجزئ- الزوجي وانتقال أحادي الكم من  $2[^1\Delta_g]$  الباب الثامن: عملية الانبعثات بالنسبة  $(^1\Delta_g + ^1\Sigma_g^-)$ ،  $2[^1\Sigma_g^-]$  حالة الجزئ- الزوجي قد لوحظت عند 748 nm ، 366 nm على التوالي.

وفى وجود مستقبل مناسب، فإن الطاقة الثانية (للجزئ) وللأحادي المثار خاصة فى الأكسوجين سوف يأخذ طاقة خلال عملية التفاعل. وهنا نلاحظ التوهج الكيميائي للمستقبل (الأيون). وهذا يعنى أن مستويات الطاقة الإلكترونية لجزئ الأكسوجين والأكسوجين الأحادي المثار متاحين لنقل طاقة فى كيميائية ضوئية توهجية للمستقبل شكل (١١).



شكل (١١): انبعثات ضوئية من مستقبل مناسب من تفاعل بين فوق أكسيد الأيدروجين و (هيوكلوريت) متولد لأكسوجين أحادي وزوج لأكسوجين أحادي.

## انتقال متراكبات المعدن:

تختلف الكيمياء الضوئية لانتقال متراكب معدن كثيرا عن جزيئات المركبات العضوية الكبيرة (الجزيئية) وهذا يرجع إلى الأنواع الممكنة المختلفة في المدارات للنشاطية. وكل التماثل للمتراكب حيث يتغير من  $O_h$  إلى  $C_s$  ففي الشكل (٢) في الباب الثانى حيث يبين مخطط لمستوى طاقة ( $O_h$ ) ثمانى الشكل (Octahedral) بالنسبة لرباط  $\sigma$  - الكلابى. مجموعة مدارات للمعدن ومجموعة مدارات كلابية قد تكون متاحة وموجودة (الباب الثانى ١١) وبالنسبة للرباط  $\pi$  - الكلابى أيضا موجود مجموعة لمدارات  $\pi, \pi^*$ . وعلى العموم يوجد أربع أنواع أساسية يمكن وصفهم معتمدا على وضع موقع الإثارة خلال طاقة أيون المعدن المعقدة أو خلال الكلابية العضوية للطاقة المتعددة: ويمكن تفسيرها كما يلي:

١- حالة d-d أو حالة المجال الكلابى: هذه الحالات تنشأ من إزاحة لإلكترون من  $t_{2g}$  (عديم الرباط) إلى  $e_g$  (مدار الرباط المضاد) antibonding orbital لثمانى الشكل متماثل، لإثارة فى أضيق الحدود أساسا لأيون المعدن. ويعين فرق الطاقة بواسطة  $\Delta$  دالة المجال الكلابى. تلك الدالة هى شدة المجال الكلابى موضع أيون المعدن فى الجدول وحالة الأكسدة للأيون. قفزات أخرى لحالات (T) يمكن أن نشأ من جزئية التناظر الإلكتروني الداخلى. تلك الحالات نرمزها تبعا لتسمية المجموعة المتماثلة بسبب طبيعة لابورت المحظورة، لقيمة المولار للإنتفاء الأقل وهى تقريبا  $\epsilon \approx 1 - 150 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . والنتائج يزداد فى كثافة الإلكترون للرباط المضاد، الأمر الذى يؤدي إلى النقص فى حاصل الربط فى المتراكب ويجعل الأربطة الكلابية للمعدن طويلة.

٢- حالات ( $d-\pi^*$ ) وتنشأ من الإثارة الإلكترونية للمعدن إلى  $\pi^*$  الرابطة المقابلة المدارية الموضوعية على نظام الكلابية. ويمكن اعتبارها وهى من انتقال إلكترون من المعدن إلى الكلابية (L) وقد تعرف بنوع (CTML) وحالة ( $d, \pi^*$ ) يعتبر نسبيا منخفض الطاقة لسهولة أكسدة المتراكب وله قيمة نهائية مولارية عالية تقريبا  $\epsilon \approx 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  والعملية الانعكاسية يمكن حدوثها من الكلابية إلى المعدن وفى هذه الحالة تعرف CTLM.

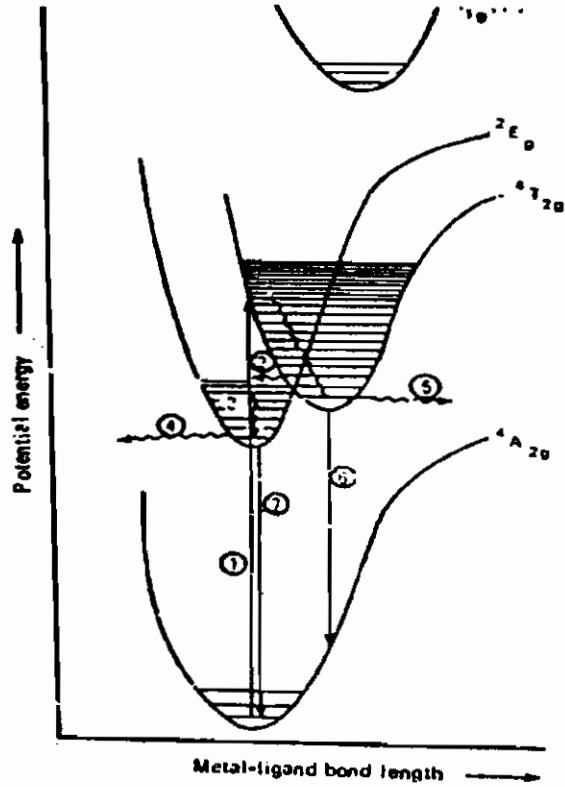
٣- حالات ( $\pi-\pi^*$ ) هذه الحالات تنشأ من الانتقال الموضعى خلال مستويات الطاقة الكلابية. ويقع فى مستوى طاقة عالية نسبيا. الأيونات المعدنية تغلق نفسها ليست بشدة لكن تؤثر على عمليات الكيمياء الضوئية التابعة لهم.

٤- حالات ( $\pi, d$ ) تنشأ هذه الحالات من إزاحة الشحنة الإلكترونية من نظام  $\pi$  الكلابي إلى مدارات عالية للمعدن (نوع e لتمائل  $O_h$ ) هذه الحالات ليست متوقعة كل هذه الأنواع السابقة الذكر لحالات الطاقة يمكن قفز أكثر بواسطة الفعل الداخلى الإزدواجى لغزل- المدار ليعطى فى النهاية حالات ثلاثية. فبالنسبة للعناصر الثقيلة المجموع الكلى لكمية التحرك الزاوية (الغرم الزاوى) لعدد الكم ( $J$ ) لتصبح عدد كم جيد (الباب الثانى جزء ٥) الطاقة تتراوح من ٥٠٠ سم<sup>-١</sup> للكوبلت ( $3+$ ) وحتى ٤٠٠٠ سم<sup>-١</sup> للاريديوم ( $3+$ ).

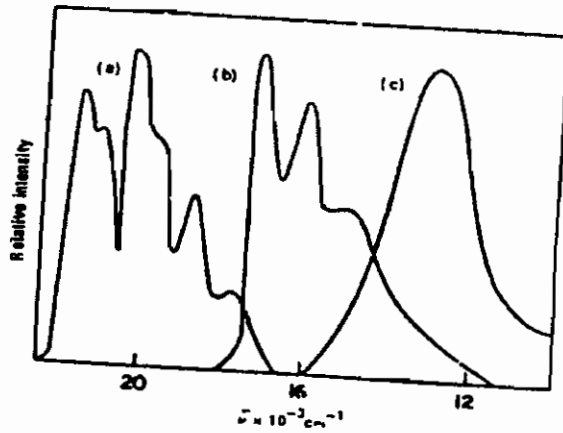
#### العمليات الفيزيائية الضوئية:

عدد ضشئيل جدا للمترابكات غير عضوية يمكن أن تحدث فلوره (فلورسنس) والمثال التقليدى يحدث الإشعاع من العناصر الأرضية النادرة. بالنسبة لأيونات العناصر  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  و  $Tb^{3+}$  عندما مترابك مع كلابيات ثنائية متماثلة حيث يحدث انتقالات إشعاعية خلال مستويات الطاقة للمعدن والتي تعتبر هى شكلية لآبورت المحظورة (الباب السادس جزئية ٦). لو الحالة النشاطية الانبعائية للمعدن لا تقع تحت الحالة الثلاثية للكلابية، فى هذه الحالة الأخيرة يحدث انبعاث فلورسينى أو فوسفورسينس يمكن ملاحظته تحت ظروف خاصة كما هو ملاحظ من أيون اليورانيوم  $UO_2^{++}$  الذى يعطى وهج عال.

ولمترابكات المعادن الانتقالية عملية الانبعاث تعتبر خاصية للمدار  $d^2$  للعناصر الأيونية ( $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ) وللمدار  $d^4$  للأيونات ( $Ru^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Os^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ) هذه انبعاثات  $d-d$  والغزل المحظور.  $\phi$  الكفاءة تكون قليلة ومتعلقة للفراغ وإزدواج مستويات المثارة الاهتزازية مع مستويات الاهتزاز للحالة الأرضية. ويعتبر الفلورسنس عموما واسع التركيب ويكتسب زحزحة استوك التى تبين التشوش الهندسى للحالة المثارة والفوسفورسنس يميز بزحزحة استوك صغيرة جدا. وفصل التركيب الاهتزازى عند حرارة منخفضة فى المحاليل البراقة قد تنشأ من الانتقالات  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  وتقابل  $T_1-S_0$  فى هذه المترابكات التحول الداخلى يكون عديم الإشعاع ( $K_{1c}$  Internal conversion). وغياب الانبعاث للمترابكات  $d^1$ ,  $d^7$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  وكذلك لمعظم مترابكات  $d^6$  تكون مرتبطة مع وجود المترابكات لحالات  $d-d$  المنخفضة. بعض العمليات للكيمياء الضوئية فى الكروم (III) لمترابك الشكل الثمانى والذى يمثل فى الشكل (١٢).



شكل (١٢): ١- الامتصاص، ٢- العبور الداخلي للنظام، ٣- استرخاء الاهتزاز، ٤- تفاعل ضوئي من  ${}^2E_g$  عديم الإشعاع يعاد إلى الحالة الأرضية، ٥- تفاعل ضوئي من  ${}^4T_{2g}$  أو عديم الإشعاع يعاد إلى الحالة الأرضية، ٦- تبعث من  ${}^4T_{2g}$  و ٧- تبعث من  ${}^2E_g$  لمتراكبات الكروم (III).



شكل (١٣): a- تبعث من حالة  $(\pi, \pi^*)$  -b من حالة  $(d, \pi^*)$  و c- من حالة  $(d-d)$  للمواد  $[Rh(phen)_3]ClO_4$ ،  $[Rh(bby)_3]Cl_2$  و  $[Rh(Cl_2)(phen)_2]Cl_4$  في الحالة الصلبة.

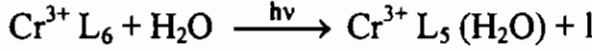


انبعاثات قد تحدث من المترابكات المعدن الانتقالية تتبع قاعدة كاشا وتتشأ من الحالة المثارة: ١- حالة  $(\pi, \pi^*)$ ، ٢- حالة  $(d, \pi^*)$  و ٣- حالة  $(d-d)$  شكل (١٢).

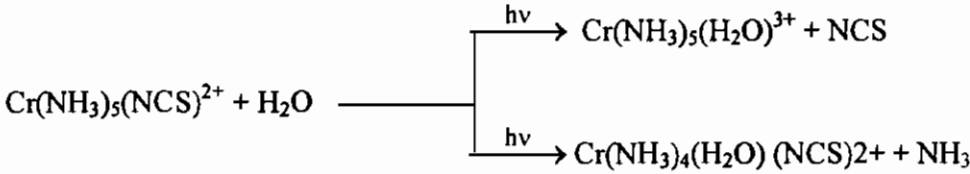
عمليات الكيمياء الضوئية

ثلاث عمليات رئيسية لتفاعلات الكيمياء الضوئية للرابطة الكيميائية وهي أ- تفاعلات بالاستبدال ب- تفاعلات لإعادة الترتيب ج- تفاعلات الأكسدة والاختزال التفاعل - تنقسم إلى عدة أقسام:

١- تفاعل الكيمياء الضوئية المائية للنوع:



وتفاعل المترابك الآتي في الماء ربما يأخذ طريقين وهما:



كلا من حالتى  ${}^2E_g$ ،  ${}^4T_{2g}$  لها نشاط ضوئى ونسبة  $\phi_{\text{NH}_3}/\phi_{\text{NCS}}$  - طول الموجة تعتمد على النسبة ١٥ عند 373 nm (حزمة رباعية) و ٢٢ عند 492 nm عند (حزمة رباعية) و ٣ عند 652 nm (حزمة إزدواجية).

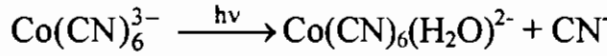
الإحساس الضوئى لهذه المعادلات المائية أيضا تحضر بطاقة انتقال من ثنائى الأسيتايل وأيون الأكرينديوم فى نفس المذيب. تفاعلات الطاقة الانتقالية تساعدنا للتعرف بالتفصيل لمثل هذه التفاعلات.

أ- ثنائى الأسيتايل كعامل إحساس فوسفورسنس مطفى، فلورسنس لا يتأثر. نزع للأمونيا  $\text{NH}_3$ ، لا يوجد تدرج لثنائى الأسيتايل، النسبة  $\phi_{\text{NH}_3}/\phi_{\text{NCS}}$  أكبر من ١٠٠.

ب- أيون الأكرينديوم كعامل إحساس فوسفورسنس مطفى، كلا من  $\text{NH}_3$  و  $\text{NCS}^-$  ينزع مع أن  $\text{NH}_3$  هو المسيطر، فى وجود  $(\text{O}_2)$ ،  $(\text{NCS})$  النزع يقل، النسبة  $\phi_{\text{NH}_3}/\phi_{\text{NCS}}$ ، ٣٣ للحالة الرباعية، ٨ للحالة الإزدواجية.

وهذا يعنى أن  $\text{NH}_3$  تنزع من حالة  ${}^4T_{2g}$  و  $\text{NCS}$  من الحالة  ${}^2E_g$ . والمركب  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ثابت فى المحلول المائى بينما  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}]$  بسرعة يستبدل الماء لمجموعة الحمض  $\text{X}^-$ . ومعدلات التفاعل يعتمد بقوة على قاعدية الحمض  $\text{X}^-$ . مثلا النترات والخلات هو (١٠ : ١) الفرق فى السلوك بين أمونيا الكروم (III) والكوبلت (III) ربما يودى إلى للطاقة التنشيطية فى الحالة الانتقالية للتفاعل مع الأخير.

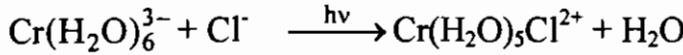
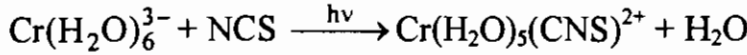
التفاعل الضوئي الكيميائي للمركب  $KCr(NH_3)_2(SCN)_4$  ملح رينيكس  
 $Cr(urea)_6Cl_2$ ، (Reincke's salt)، يمكن استخدامها لقياس قوة الإشعاع فعال بين  
 المدى 750 nm, 316 nm  
 بالنسبة للتفاعل:



وبدون تعقيدات ويحدث بناتج كم عال  $\phi = 0.31$

٢- تفاعلات مائية ضوئية:

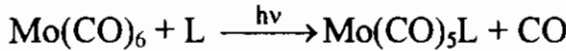
مثال:



٣- تفاعلات الاستبدال الضوئية:

التشعع لاستبدال مجموعة الكربونيل الأحادية  $M(CO)_nL$  في وجود زيادة

للكلابية (L) يؤدي لتكوين لمترابكات ثنائية الاستبدال حيث المعدن M الكلابي L-



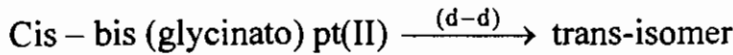
حيث L ربما  $(NH_3)$ ،  $(C_2H_5)NH$ ،  $(CH_3)_3N$  أو مجموعة أمين.

ب- تفاعلات إعادة الترتيب الضوئية:

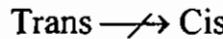
١- الأيسوميرية الهندسية، ٢- الترازمية reemization، ٣- الرابطة الأيسوميرية، ٤-

إعادة الترتيب الكلابية.

١- الأيسوميرية الهندسية



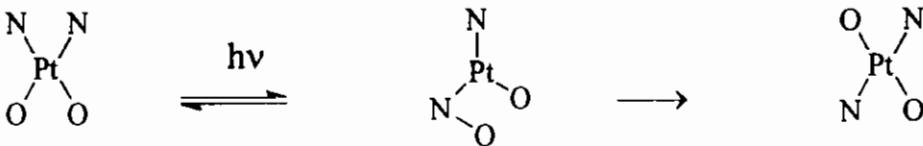
$$\phi \approx 0.13$$

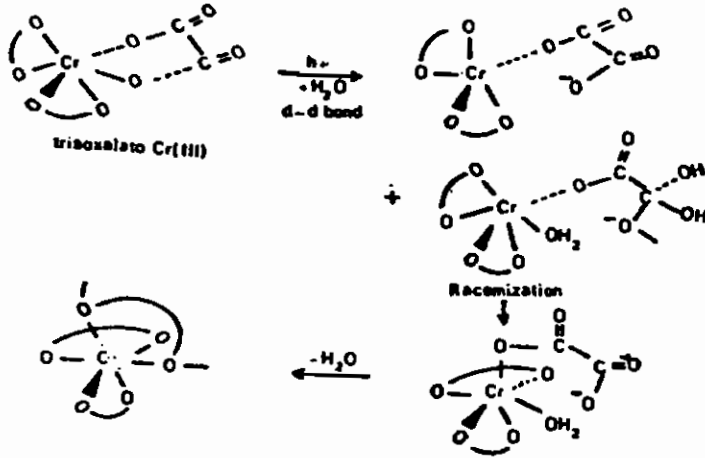
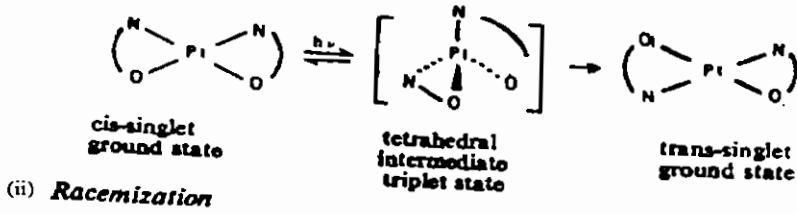


العملية الضوئية تحدث التواء للجزيئات داخلي بدون كسر رباط النشاطية الوسطية عبارة

عن حالة ثلاثية لهندسية رباعية الشكل كاذبة. عملية التحول ممكنة في الحالة الكيميائية

الضوئية وليس مسموح بها حراريا للاعتبارات هذه.

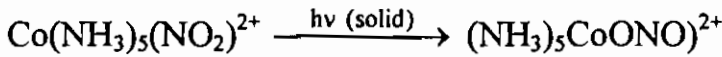




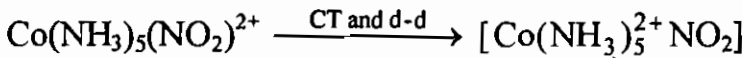
شكل (١٤): الريسمة الضوئية لمتراكب الكروم.

يلاحظ تأثير نظير الديوتيريوم على التفاعل.

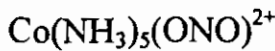
٣- الرابطة الأيسوميرية الضوئية:



حدوث الأيسوميرية الضوئية لمجموعة النيترو- نيترو في المحلول خلال تقنية السدائل بين الجزيئات تدخل انقسام تحليلي للرابطة Co-NO<sub>2</sub> ثم بعد ذلك يحدث إعادة ارتباط للجزيئين للرباط Co-ONO هذا المتراكب يكتسب صفات (CT)، (CTLM) عند 239 nm و 325 nm وحزمة المجال الكلايبي عند 458 nm.

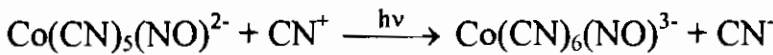


← redox



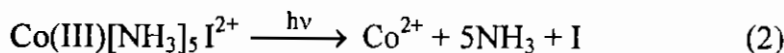
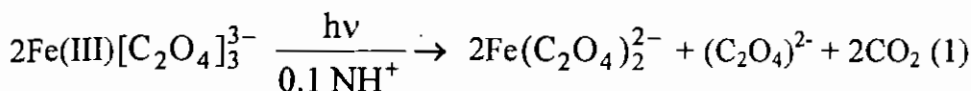
← isomerization

٤- عمليات التبادل الضوئي:

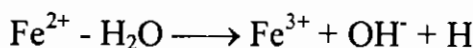


## ج- الأكسدة- الاختزال الضوئية:

عملية الأكسدة- الاختزال الضوئية فى المحلول ربما يحدث تداخل جزيئى عند حدوث الأكسدة والاختزال بين ذرة مركز المعدن وأحد الكلابيات للمعدن أو التداخل الجزيئى عندما يتفاعل المتراكب مع عناصر أخرى موجودة فى المحلول وعندما يكون أيون المعدن مؤكسد قوى على التشعب فى المجال الكلابى (d-d). حيث يؤدى إلى اختزال داخلى جزيئى لمركز أيون المعدن.

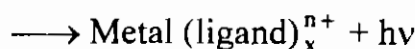
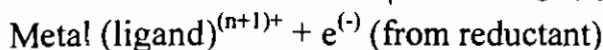


عملية التفسير الضوئى لحديدى أكسالات فى ٠,١ ع حمض الكبريتيك التفاعل (١) قد يستغل جيدا كمقياس إشعاع كيميائى لفوق البنفسجية القريبة والمنطقة المرئية وحتى 400 nm ( $\phi \approx 1.12$ ) المقياس الإشعاعى حديدى أوكسالات فى بعض التكافؤ المنخفض للكاثيونات المهردة، هذا التحول ربما يجتنب حول الأكسدة الضوئية.

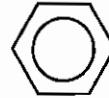
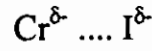
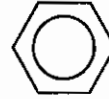
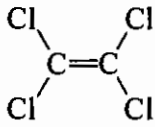
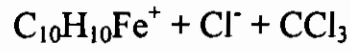
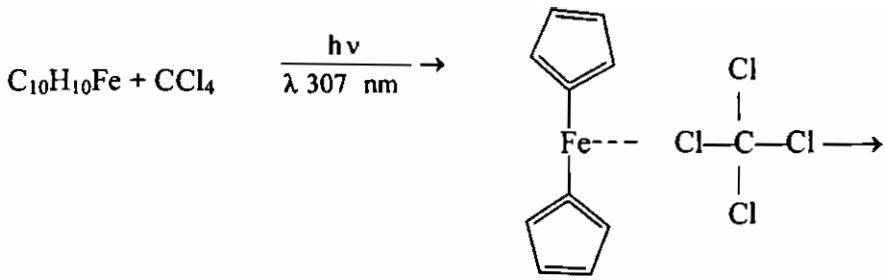


### ٣- التوهج الكيميائى فى متراكبات الروثينويوم

Ru(III) ٢-٢ ثنائى بيريديل-٥- ميثايل- ١٠,١- فينانثرولين وبعض المتراكبات الأخرى عندما تتفاعل مع  $\text{OH}^-$  أو الهيدرازيد، تولد طاقة حرارية كافية لزحزحته إلى حالة إلكترونية مثارة. يتراخى الجزئ بواسطة الانبعاث للإشعاع ومثل هذا التفاعل الطاقة تتحول إلى طاقة إلكترونية والمخطط العام هو:



المعدن الضوئى يعمل كمطفئ جيد للحالة الثلاثية التى لها طاقة ما بين 280 وحتى ١٧٠ ك جول/مول. معدلات الإطفاء تكون تقريبا منظمة الانتشار وتعتبر جيدة لتحضير الأيسومرات- الدايا مغناطيسية الحديدية تعتبر ضعيفة الثبات تجاه المرئية وفوق البنفسجية، لكن تنكسر فى وجود الأوكسوجين وفى وجود حمضى وفى المذيبات الهالوجينية فى درجة حرارة الغرفة. الحديد- الفلورسنس المغنط يعتبر ثابت فى الظلام، لكن عند تعرضه للضوء تحدث له عملية تكسير عند معدلات سريعة فى رابع كلوريد الميثان ويعطى CT متراكب.



(II)

(III)

رباعي سيانو ايثيلين يكون نوع  $\pi$  مترابك مع الثيوسين (I) مركب آخر ضوئي  
معنى هو بنزين كروميوم (II) نوعه مترابك سنووش.

## الباب التاسع

### بعض الموضوعات الشائعة في الكيمياء الضوئية

للكيمياء الضوئية دور حيوى فى تاريخ تكوين الأرض، قبل ظهور الحياة من زمن طويل. فالفضاء بطبيعته كتلة بركانية تكوينه من الميثان وثنائى أكسيد الكربون والماء والنروجين، وطول موجى قصير جدا لضوء فوق البنفسجى قادم من الشمس يفكك تلك الجزيئات إلى شقوق نشطة جدا وبناءا عليه تكوين كمية قليلة من الأوكسوجين والأوزون ولكن ظل ثابتا عند تركيزات منخفضة بواسطة تلك الشقوق النشطة ولمعرفة التتابع للأحداث المتواترة يكون التأمل ضروريا. لكن تبدوا كما يلى: أولا، ارتبطت تلك الشقوق لتعطى مركبات بسيطة، هذه المركبات قد ذابت فى البحر وبتفاعل ضوئى إضافى تكونت الأحماض الأمينية إلى آخر تلك الأحماض، ثم تكونت البلمرات (عديدة الجزيئات)، وتكونت المادة الغراونية.

وبعد فترة هائلة من الزمن تكونت الخلايا الأولية التى خرجت من الغرويات وتورطت فى تخمر لا هوائى وتزاوجت فى عمليات بناء البروتوبلازما اللاهوائية لإعادة إنتاجها نفسها واستهلاك جزيئات أخرى متاحة، ثم ظهرت الأصباغ التى أدت إلى تكوين الكلوروفيل (المادة الخضراء الملونة)- والتى تسمى باليخضور. ثم بدأت الفترة الحرجة تقترب فى التكوين الكونى، تحضير ضوئى لا هوائى أنتج الأوكسوجين اللازم لعملية التخمر والتخمر سيتبدل بالتنفس الأوكسوجينى بأربعين ضعف زيادة عن الطاقة الكيميائية المكتسبة. هذه الأحداث قد حدثت فى سطح ماء ضئيل (من ٥ - ١٠ متر عمق فقط)، حيث الضوء فوق البنفسجى سيتلاشى أو يقطع ثم بعد ذلك الضوء المرئى يستطيع الاختراق أو النفاذية لما هو أعمق من ذلك. اللاتناسقية الضوئية للمركبات البيولوجية (المركبات الاحيائية) ربما اقترح أن خلية واحدة قد تكونت فى تلك المرحلة والتى كانت تعتبر الأم لكل التطورات المستقبلية لتلك الحياة.

ومع ذلك مازال الخطر ماكث منتظر الحياة البدائية أو الأولية عند تلك النقطة، حيث الأوزون أحد مكونات الأوكسوجين من أن الأوكسوجين يؤدي إنتاج الكيمياء الضوئية لمركب الأوزون حيث أن مركب الأوزون مضر للكائنات الحية، كما أن وجود الكائنات الحية داخل البحر أو فى العمق لها دور مهم. فمع عملية التنفس الأوكسوجينى داخل البحر ما هى إلا عملية غذاء لتلك الكائنات الحية وللتكاثر السريع، الذى به يؤدي إلى تركيز الأوكسوجين للفضاء أصبح مناسباً. عمليات تكوين الأوزون كانت الآن فى حالة بدء تخليق الأوزون فى الفضاء الخارجى، حيث أن تلك العملية تتطلب فى تكوينها طول موجى

قصير جدا يمتص بواسطة الأوكسوجين ولكن عند تكسيرها يتطلب طول موجى طويل (فوق البنفسجية) لتجعله يختر البروتينات. وبالتالي فإن طبقة الأوزون تعمل كمنخل للفضاء الخارجى من طبقة الطول الموجى لـ فوق البنفسجية أو أنها منخل أمان لوجود الكائنات الحية على الأرض والطول الموجى  $300 \text{ nm} < \lambda$ . فما يهمنا حول إمكانية تأثيرات البيئة من السفن الفضائية التى تحدث خلل فى الفضاء الخارجى (سواء بالنسبة للصواريخ، الطائرات أقمار صناعية) وتؤثر على طبقة الأوزون وهو ما يجعل الموضوع وثيق الصلة. بالقرب من سطح الأرض والتفاعلات الكيميائية الحادثة من نواتج الاحتراق للمركبات السيارة (عادم السيارات) لها دور فعال فى تأكسد المركبات الغازية الأخرى مثل النتروجين والكبريت، وكذلك أبخرة الأيروسولات لها تأثير على الحياة اليومية وهى من الواضح مضرة.

### تأثير التحول الناشئ عن الإشعاع

من المعلوم أن الأحماض الأمينية (البروتينات) والأحماض النيوكلييك قد يعتبران هما أساس كيمياء الحياة فالمركبات الحيوية عبارة عن جزيئ لجزيئات عالية الوزن الجزيئى ما يقرب من  $10^6$  دالتون وهى المسئولة عن حركة نوالد الحياة نفسها ومن هذه المركبات وهى (DNA) حمض دى أوكس رايبو نيوكلييك- وهو المسئول عن حركة النوالد للحياة.

وهو يتكون من أربع مكونات أساسية وهم أدينين - A، جيوانين - G، وثايمين - T وسيتوسين - C وكلهم متصلين بفوسفات السكر السلسلة الرئيسية. وقاعدة الإزدواج تعتبر خاصة ومميزة فى عملية تزاوج الأدينين مع الثايمين (A-T) والجيوانين مع السيتوسين (G-C) والتي تحدد الرابطة الملتوية أو الملتفة الخاصة بالشكل أو بالطبعة أو البصمة.

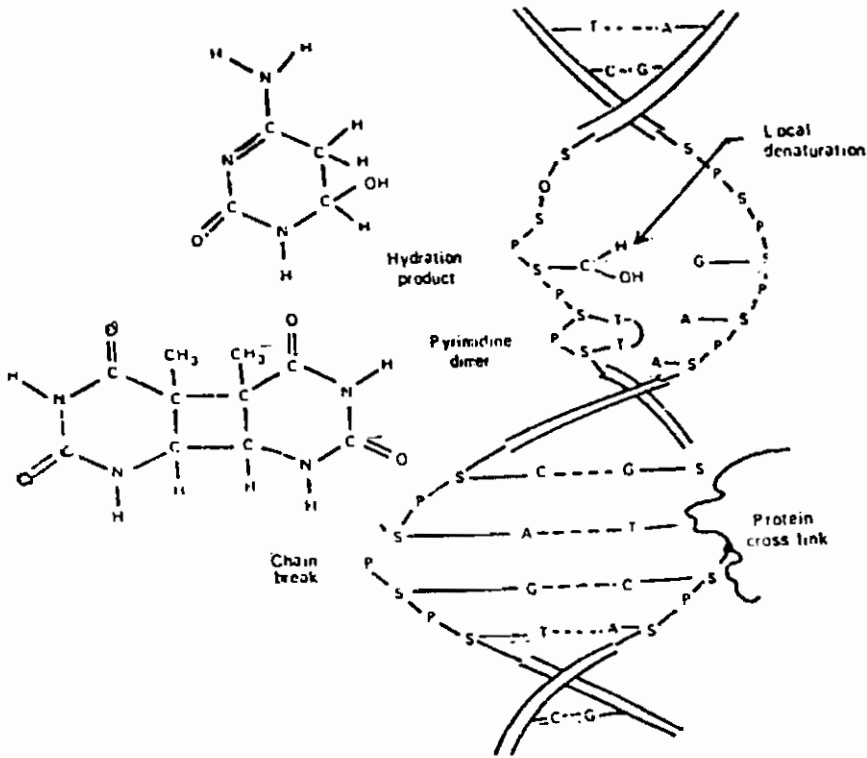
كل هذه الأمور الأربع (المكونات) تمتص حوالى  $260 \text{ nm}$  فالثايمين والسيتوسين هما الأكثر حساسية للإشعاع. كما يوجد نوعان مهمان لتفاعلات الكيمياء الضوئية ظهرا بالنسبة لقواعد البيرييميدين وهما الهدرة الضوئية والديمرة الضوئية (عملية التجميع) كما أن التفاعلات فى الأنظمة الحيوية يمكن أن تجرى بواسطة طول موجى قصير أقل من  $300 \text{ nm}$  وهذا التفاعل يحدث داخل الجزيئات بين البروتينات والأحماض النيوكلييك.

كما أن الهدرة الضوئية تحدث تقريبا عند المواضع  $6,5$  لقاعدة البيرييميدين لتعطى مركب- هيدرو- ٦- هيدروكسى. السيتوسين والليكوسيدات المختلفة بسرعة له تتهدرد ضوئيا فى المحلول المائى كما اكتشف من اختفاء قيمة عند  $260 \text{ nm}$  وظهور قمة

أخرى جديدة عند 240 nm. وبالتسخين يعاد الجزئ مرة أخرى إلى أصله وذلك بفقد جزئ الماء.

تحدث التجمعة الضوئية بين البيرييميدين عندما يتراكم في شكل هندسى مناسب فى جزئ دى إن إيه الحلزونى. كما أن مركب الثايمين هو الأفضل والمناسب لعملية التجمع الثنائى الضوئى حيث أن حدوثه عند 280 nm كما أن التفاعلات تلك يمكن أن تكون عكسية عند 240 nm.

هذه التفاعلات الضوئية المعطاة بواسطة الضوء فوق البنفسجى يمنع رابطة الأيدروجين بين قاعدة الأزواج التى تعتبر الأساس لتوالد الحياة. شكل (١).



شكل (١): التفاعلات الضوئية فى مركب DNA الحلزونى.

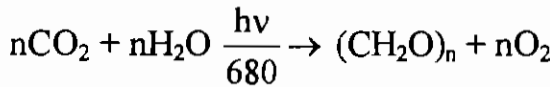
### التركيبات الضوئية:

التحضيرات أو التخليقات الضوئية فى النباتات هى عبارة عن إستمالة ضوئية لتفاعل انتقال إلكترون. جزيئات اليخضور فى النباتات الخضراء ما هى إلا جزيئات الحصد للضوء. ويساعدها فى ذلك بواسطة الصبغة الجرزانية ( أحد مجموعة أصباغ حمراء وصفراء شبيهة كيميائياً بالكاروتين) Carotenoids والفيكوسيانين Phycocyanins فى هذا الفعل هذه الجزيئات السابقة لها امتصاص فى المنطقة المرئية لتغطى كل منطقة الطيف من الضوء الأزرق إلى الأحمر. والطاقة الممتصة بواسطة هذه

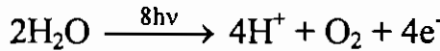


الجزيئات ستتحوّل إلى الكلوروفيل a, (chl a) والكلوروفيل b. أيضا يحول طاقته إلى الكلوروفيل a حيث يوجد له قمتين واحدة في منطقة أزرق-بنفسجي والآخر في المنطقة الحمراء لطول موجي 448 nm و 680 nm على التوالي. في داخله يشع فلورسنس أحمر  $\lambda = 680 \text{ nm}$  هذا يشير أن الجزيئات الأخرى تنقل الطاقة الإثارية إلى الكلوروفيل a عملية التحضير الضوئية تستخدم طاقة كم منخفضة مقابلة للضوء الأحمر فقط وهذا يعني أن كفاءة الفلورسنس للكلوروفيل (a) تساوي 0.3 وهذا بالنسبة من الداخل، لكن بالنسبة من الخارج الجزيئات قد يختزل كثيرا وكل هذا أيضا له تأثير على اختزال في كفاءة الفلورسنس  $\phi$ .

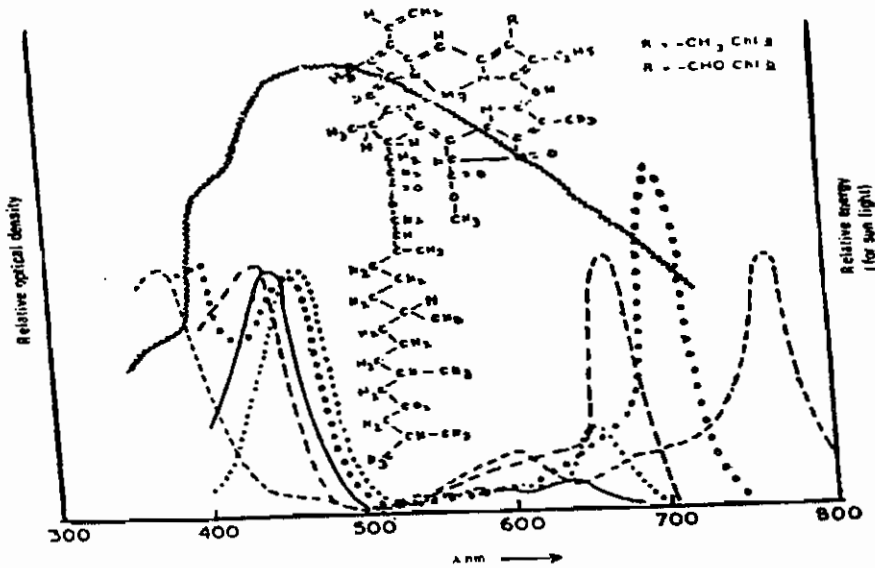
محصلة التفاعل لعملية التحضير الضوئي في النبات كما يلي:



كما أن الطاقة في الحالة الأولى للمنطقة الحمراء تساوي 45 ك سعر حراري ولكن الطاقة الكلية الحقيقية لاختزال واحد مول لثاني أكسيد الكربون إلى الكربوهيدرات 12 ك سعر حراري. وهذا يبين أن ميكانيكية الاختزال لثاني أكسيد الكربون شديدة التعقيد وهذا ما نراه في التفاعل التالي:

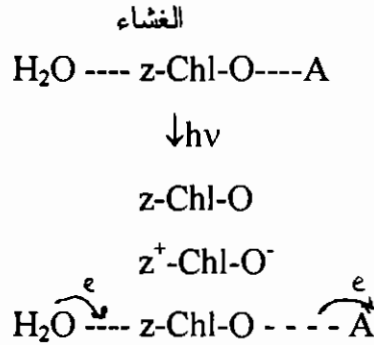


واختزال ثاني أكسيد الكربون إلى الكربوهيدرات تفاعل مظلم ويحدث في عدة خطوات إنزيمية.

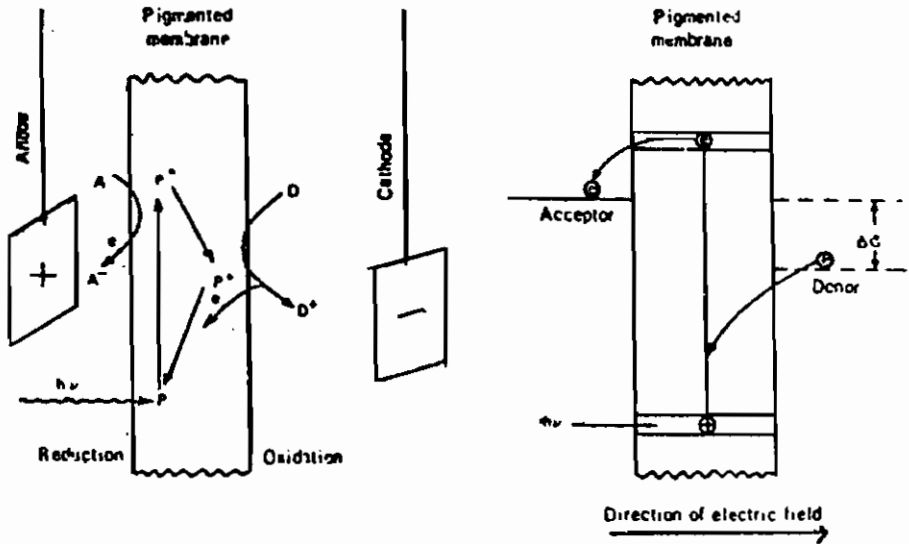


شكل (٢): جزيئات الكلوروفيل وطيف الامتصاص للصبغات.

يحدث التحضير الضوئية في النبات في أغشية لها تركيب من عدة رقائق، عديدة الميكرن في أبعاد طولية متراصه في كومة في الورقة الخضراء الكلوروفيل كما توجد عدة مناطق عالية الكثافة والتي تعرف (grana) وتختلف عن (stroma). والغشاء يتكون من متراكبات معقدة للدهون والأصبغ والبروتينات. ويشترط وجود جهد تدرجي لانتقال إلكترون يمر خلال الغشاء من PSII إلى PSI [Photosystem II، Photosystem I] على الترتيب. والازدواجية ليست مواد كيميائية ولكن حالة كيمياء كهربية. الفصل الفيزيائي للإلكترون السالب (-) وفجوة الموجب (+) أو المؤكسد سيحضر حول الغشاء لمنع إعادة التركيب للخلف.



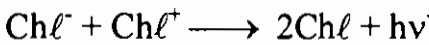
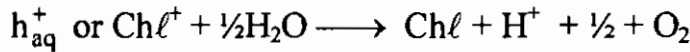
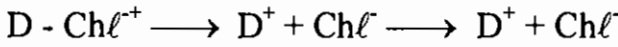
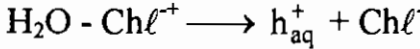
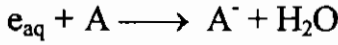
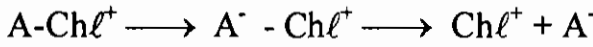
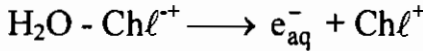
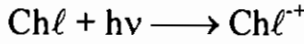
أكسدة جزئ الكلوروفيل  $\text{Chl}^+$  بفجوة موجبة (+) تنشئ عامل قوى ويجب أن يكون قادرا لأكسدة المركبات بجهد عال ملائم شكل ٣.



شكل (٣): مجسم لغشاء إلكترون في تفاعل تحضير ضوئي حلقة بمستقبل (A) وماتح D على جانبي الغشاء.

خلية الكهروضوئية الكيمائية يمكن أن تتركب وذلك يوضع قطبين أحدهما مؤكسد والآخر مختزل على جانبي الغشاء بإتمام الخلية بواسطة وسيلة مناسبة، تيار ضوئي سيتولد بإثارة الغشاء بواسطة طاقة ضوئية.

والنتابع التالي للتفاعلات الابتدائية بواسطة الضوء يمكن تلخيصها فيما يلي:



تشير Chl التحضير الضوئي للصبغة (+ -) عبارة عن فجوة زوج الإلكترون أو الإلكترون النشط exciton،  $e_{\text{aq}}^-$  الإلكترون المهرد،  $h_{\text{aq}}^+$  الفجوة المهردة ( $\text{A}^- = \text{Chl}^+$ ،  $\text{D}^+ = \text{Chl}^-$  - انتقال المتراكبات المشحونة بالإلكترونات مستقبلة (A) والإلكترون المانح D على التوالي وآخر خطوة هي المسئولة لعملية الانبعاث من خلية الكلوروفيل.

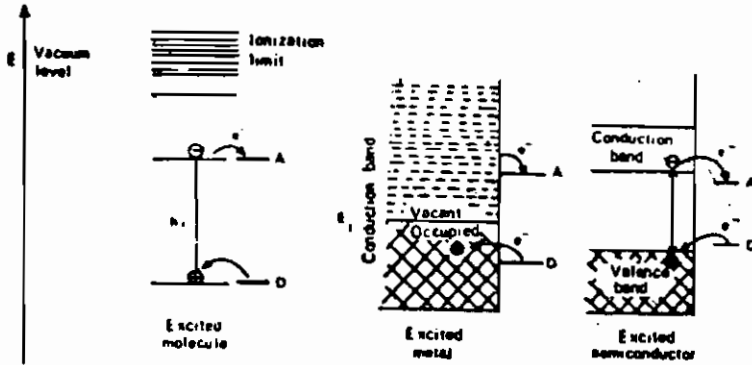
### الكيمياء الكهربائية الضوئية لتفاعلات الأكسدة والاختزال للحالة النشطة:

من الأنسب دراسة طاقة الأكسدة- الاختزال في المحاليل وذلك بواسطة توزيع النظام في الخلية الكهروكيميائية بحيث أي انتقال من جزئ مشحون أو مثار إلى الصلب يعتبر مكافئ لتفاعل القطب والذي يعرف بتفاعل الأكسدة- الاختزال للجزئ المثار العملية الأنودية وهو القطب الباحث عن الشحنة السالبة تسير بواسطة انتقال إلكترون من الجزئ المثار إلى القطب الصلب. والعملية الكاثودية. وهو القطب الباحث عن الشحنة الموجبة وتسير بواسطة انتقال من القطب الصلب إلى الجزئ المثار أو النشط. مثل تلك التفاعلات القطبية والنشطة إلكترونياً تعتبر صعب الملاحظة مع تلك المعادن القطبية وذلك لسببين أولهما: عملية انتقال الطاقة إلى المعدن ربما تعمل كتقنية إطفاء.

ثانيها: عملية انتقال الإلكترون في اتجاه واحد تعوض في الحال بواسطة انتقال انعكاسي. لكن يجب اتخاذ أقطاب شبه موصلة أو عازلة وذلك لتجنب مثل هذه العمليات شكل (٤)

يمثل مستويات الطاقة والحزم في الجزيئات، والمعادن وأشباه الموصلات لفهم هذه الحقائق.

تشير ميكانيكية الكم للذرات المعزولة أن مجموعة من مستويات الطاقة حيث الأقل انخفاضا من تلك المجموعة في مستوى الطاقة يتبع مبدأ عدم التآكد لباولي- فبواسطة طاقة مناسبة لحدوث إثارة مما يؤدي إلى انتقال إلكترون من مدار أقل طاقة إلى أعلى من مستويات الطاقة غير حامل للإلكترون. وبالنسبة في المواد الصلبة، حدوث الطاقة للمستويات على هيئة حزم ضوئية لأن التقارب في الغلق بين الذرات أو الأيونات مثبتة عند نقاط شبكة مستويات الطاقة للأيونات المستقلة التفاعلية لتعطي  $N$  حيث تكون حزم طاقة تفاعل لكل من المستويات للطاقة  $s, p, d, f \dots$  etc. وأيضا تعامل الفراغ التلاصق للمستويات بين تلك المستويات. ففي المعادن تكون حزم هذه الحزم تتداخل مثل تلك المحيطة بالإلكترونات والمستويات الفارغة تعمل في حالة تبادلية مع الآخر. وعليه في وجود مجال كهربى يمكن أن يمر التيار بواسطة تحرك حرارى للإلكترونات إلى المستويات غير المحيطة. على الناحية الأخرى الأصلاب غير العضوية تعتبر عازلة وذلك بسبب الاحتلال الكامل وهذا يعنى مثلا وجود رابطة تكافؤ ومفرغة (حزمة توصيل) حزم الطاقة تكون معزولة أو منفصلة بمانع طوق. فعند حرارة معتدلة تكون الطاقة غير كافية لنقل الإلكترون أو الطاقة الحرارية غير كافية لزعزعة الإلكترونات إلى حزمة الاتصال من حزمة التكافؤ المحيطة.

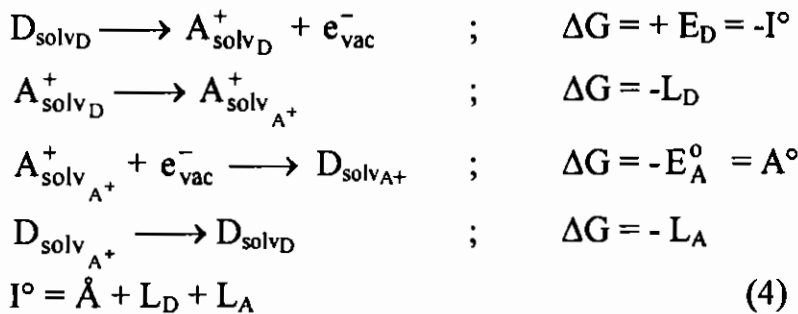


شكل (٤): يبين مستويات الطاقة والحزم في الجزيئات والمعادن وأشباه الموصلات.

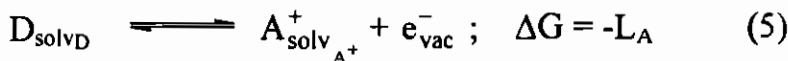
ففى أشباه الموصلات عند إضافة مواد شوائب حيث توضع مستويات طاقة خلال هذا الفراغ لهذه الطاقة أما تحت حزمة الاتصالية (نوع-  $n$ ) أو على الأقل أعلى من

المستوى (نوع-p) وفي هذه الحالة الاتصالية الضوئية طاقة الفراغ تستطيع عمل قنطرة بواسطة الإثارة الضوئية، زحزحة الإلكترون إلى حزمة الاتصالية تاركة في الخلف وراءها شحنة موجبة.

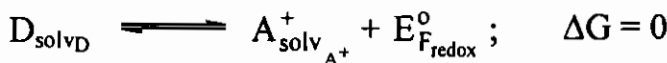
ففي الاتصالية الضوئية (نوع-n) الشحنات الحاملة إلكترونات سالبة وفي الاتصالية الضوئية (نوع- $\pi$ ) تكتسب المستويات الشائبة إلكترون من حزمة التكافؤ حاقنة فجوة موجبة في الحزمة، وعليه لتلك الشحنات الحاملة فجوات موجبة وتؤدي إلى الزحزحة تجاه القطب السالب وذلك بواسطة اكتساب إلكترون من المجاور والفجوة الناشئة في الجار، تكتسب مرة أخرى إلكترون من الجار الآخر وهكذا بالتتابع وسرعة الإلكترون كبيرة جدا تقريبا  $10^{-12}$  ثانية، وتتبع - فرانك- كوندون مبدأ تحويل الطاقة خصوصية الطاقات للمانع- المستقبل الذي يمكن أن يوصف في الشكل (٥) بناء على أخذ أحد الأقطاب كمرجع مثل الأقطاب القياسية حيث ( $E = 0$ )



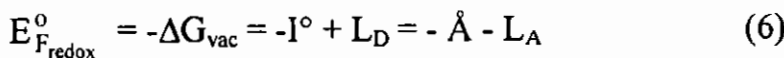
حيث تمثل  $i$ - جهد التأين للمانع،  $\dot{A}$  - الميل الإلكتروني للمستقبل  $L_D$ ،  $L_A$  - إعادة التنظيم للغلاف المماه على الترتيب. إذا تفاعل الأكسدة والاختزال مع انتقال إلكترون لمستوى الفراغ تحت عوامل إتران حرارى يمكن إيجاده كما يلي:

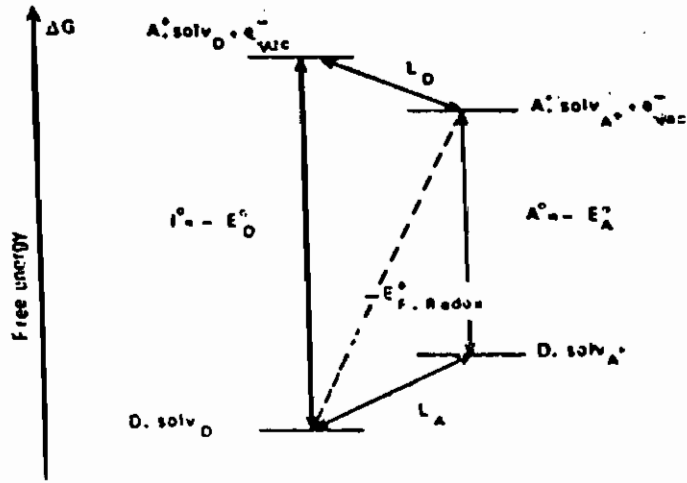


ولو أن الإلكترون القادم من الفراغ يذهب إلى مستوى الطاقة  $\Delta G^\circ$  حيث يحدث إتران موضعى بطاقة حرة  $\Delta G^\circ = 0$  وطاقة الوضع للأقطاب الاتزانى سوف ستعطى بواسطة هذه العلاقة:



حيث  $E_{\text{redox}}$  - مستوى فيرمى - المستوى الملى للمعدن. الجهد الكيميائى للإلكترون فى المعدن  $E_{\text{F}_{\text{redox}}}^\circ$  من الشكل (٥).



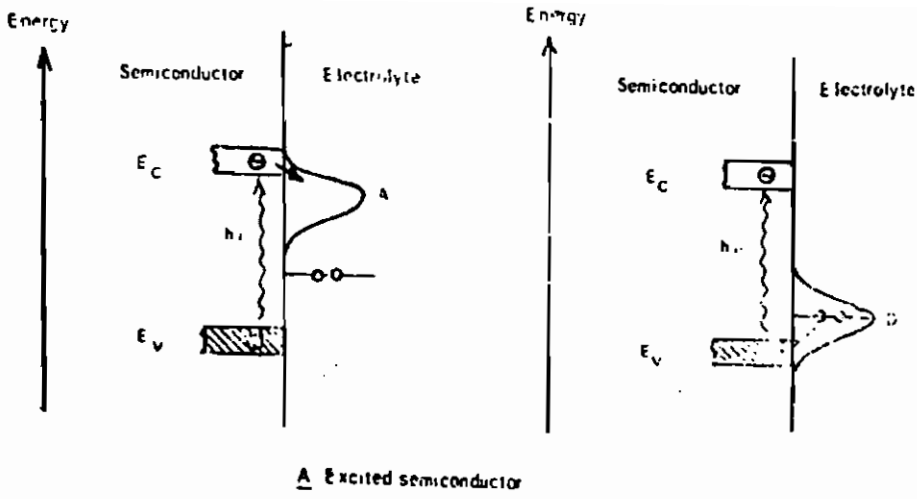


شكل (٥) علاقات الطاقة الحرة لمستويات الإلكترون المانح- المستقبل في المحلول الإلكتروليتية.

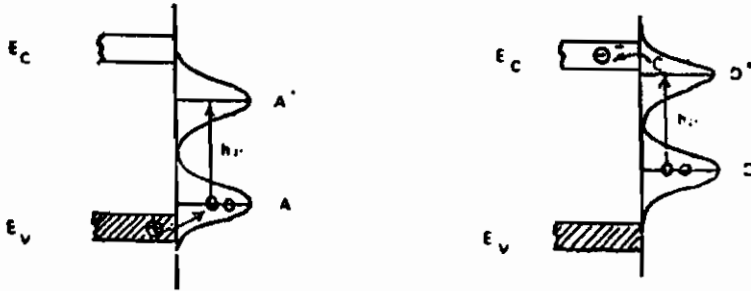
والقيمة  $-\Delta G$  متوسط الطاقة الحرة للإلكترونات في المحلول ( الأكسدة- الاختزال) وهي مساوية لطاقة فيرمي. وهي تساوي 4.5 eV - أعلى لقيمة الوضع القياسية ( الأكسدة - الاختزال) مقابل قطب الأندروجيني القياس (SHE) حيث تلك الطاقة الزائدة تكون مطلوبة لزرحة الإلكترون إلى الفراغ.

$$E_{\text{Fredox}} = -4.5 - (eV) E_{\text{SHE}_{\text{redox}}}^0 \quad (7)$$

ويتعين كثافة مستويات الطاقة في المحلول بتركيز الإلكترون المانح ( $C_D$ )، وتعين كثافة مستويات الطاقة الفارغة بتركيز الإلكترون المستقبل ( $C_A$ ) فعالات الإلكترونات المانح والمستقبل لا يمكن تصوره بواسطة مستوى المحيط أحادي وذلك بناء على تفاعل الطاقة الداخلي للمذاب مع الوسط المحيط به في المذيب القطبي، ولكن يجب أن يوصف بواسطة دالة توزيع (E) شكل (٦). وحدث انتقال الإلكترون من أو إلى أشباه الموصل عندما يكون كل من مستوى الطاقة على نفس المستوى للتدرج، فلو أن الفرق بين مستويات الطاقة للإلكترون المانح في المحلول الإلكتروني وطاقة حزم الاتصال ليست مناسبة ربما تنشئ في حقن الإلكترون- بالمثل الفجوة  $h^+$  - المحقونة ربما تحدث لو مستوى الطاقة الفراغي للإلكترون المثار المستقبل بطاقة مناسبة بحزمة مكافئة لشبه الموصل (شكل ٦) هذه العملية يمكن دراستها بواسطة خلية جلفانية مناسبة وعليه يعتبر تغير كيميائي ناتج عن الأكسدة والأكسدة الحادثة في الخلية.



**A** Excited semiconductor



**B** Excited donor - acceptor in solution

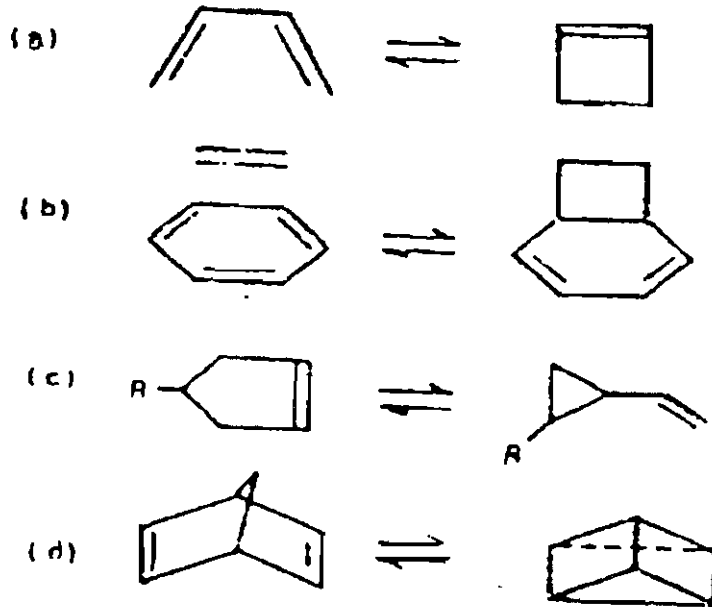
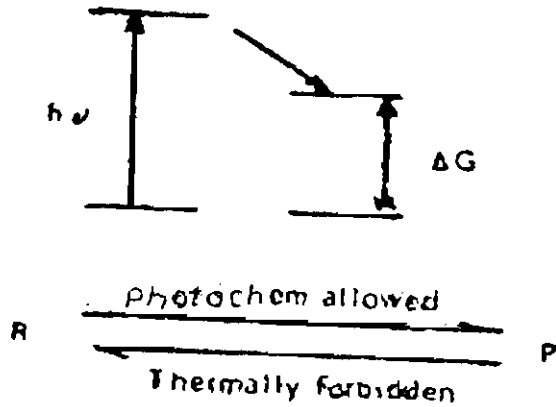
شكل (٦): الطاقات الإلكترونية للأكسدة والاختزال في محلول موصل بشبه موصل (قطب أ) - شبه موصل إثارة ضوئية: حقن إلكترون إلى المحلول، حقن فراغ. ب- متاح أو مستقبل إثارة ضوئية في المحلول: حقن فراغ حقن إلكترون إلى القطب المشبع الكالوميل.

### تحويل وتخزين الطاقة الشمسية:

التحضير الضوئي لغشاء النبات الأخضر يشابه القطب شبه الموصل من ذلك يمكن فصل الشحنات المحمولة الموجبة والسالبة. هذا التصور سيؤكد بواسطة القياسات المباشرة على سلامة الخلية الخضراء التي توضح تأثير الحجرة على الوهج في وجود المجال المغناطيسي، حيث ينتج شحنات مختلفة أحدها موجب والآخر سالب لها فترة عمر مختلفة وحركية مختلفة وسعة الغشاء لتحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كيميائية في التفاعل الداخلي للطاقة في حلقة تحضير ضوئية، التي تعتبر حافز مهم لتلك الأنظمة النموذجية للتخزين ووسيلة للطاقة الشمسية للتحويل المباشر لضوء الكم. في التحضير

الضوئي للطاقة الشمسية يخزن في ناتجين الأول الكربوهيدرات والأكسوجين، حيث الطاقة ستخرج عند حرق الكربوهيدرات في الهواء.

وسيلة تحويل طاقة الكم الشمسية يمكن وضعها على هدفين وهما تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة حرارية وذلك بواسطة طاقة تخزين مناسبة أو تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربية بواسطة وسيلة طاقة كيميائية كهربية ضوئية مناسبة وتحدث التفاعلات الضوئية للطاقة المخزنة بطاقة حرة ( $+\Delta G$ ) متغيرة ومن هنا غير ثابت حراريا شكل (٧).

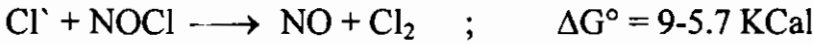
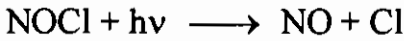


شكل (٧) أيسومرة تكافؤ، ب- إضافة حلقيية، ج- تأثير سيجما استوائية، د- تحول توربورنا داينين إلى حلقة رباعية.

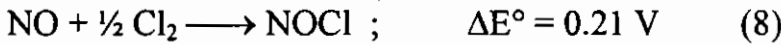


ولو التفاعل الانعكاسى الحلقى يسمح أو يمنع بإعتبارات أخرى، الطاقة المخزنة تظل ثابتة فى النواتج الضوئية. بعض التفاعلات البسيطة المرتبة والتي محكومة بواسطة قاعدة وودوارد- هوفمان التي يمكن استعمالها. (Woodward - Hoffmann rule) هذه القواعد موضوعة على الصفات التماثلية للمدارات الجزيئية العالية الاحتمال (HOMO) وكذلك بالنسبة للمدارات غير المحتلة الأقل (LUMO) للجزيئات الباب الثامن الجزء السادس. والتفاعل الذى يسمح للكيمياء الضوئية ربما يمنع حراريا.

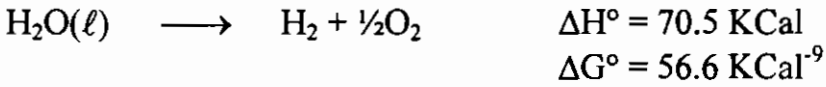
وحدة التفاعلات التفسير الضوئية يمكنها أن تخزن طاقة منفصلة كوقود لنظام ذا كفاءة. فلو كان الناتج غازات، المشكلة تكون سهلة كثيرا بالرغم من فقد لبعض الطاقة الحرة وهذا يعود إلى زيادة فى العشوائية فالناتج الثابت يمكن أن يخزن ثم بعد ذلك يسمح للإعادة مرة أخرى فاقتدا طاقة حرارية أو طاقة كهربائية. التفسير الضوئى (NOCI) يحدث بناتج طاقة كم عالية فى خطوتين كما يلي:



والناتج يمكن تركيبه ثانيا فى خلية الوقود.



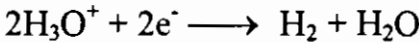
التحضير الضوئى لتكسير الماء هو الأهم والذى يحدث بنجاح عمليا وهو تفاعل ماص للحرارة كما يلي:



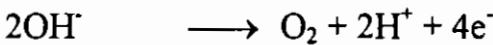
طاقة التكسير الحرارية للماء ١,٢٣ إليكترون فولت. التكسير الكهرو- كيميائى

للماء يتطلب إثنتين من الإلكترونات

عند القطب الكاثود



عند القطب الأنود

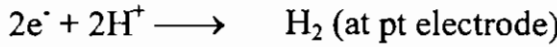
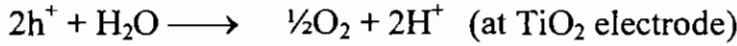
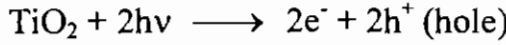


عند تحلل للماء فى محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ٪ باستخدام أقطاب شبه

موصلة من أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) كقطب أنود والقطب الكاثود- البلاطين فعند القطب

المظلم يخرج الأيدروجين (شكل ٨).

عملية التحلل الضوئي للماء عند الأقطاب:



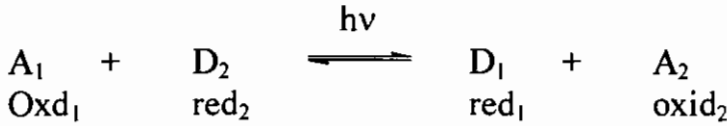
الأكسوجين والهيدروجين يمكن جمعها منفصلين ثم يعاد مرة أخرى في خلية وقود

ليعطى طاقة كهربائية.

وسيلة الكيمياء الكهربائية الضوئية لتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية تقتضى

تركيب لبطارية تخضع لشحن دورى وعمليات تفريغ الطاقة الضوئية ستتحول إلى طاقة

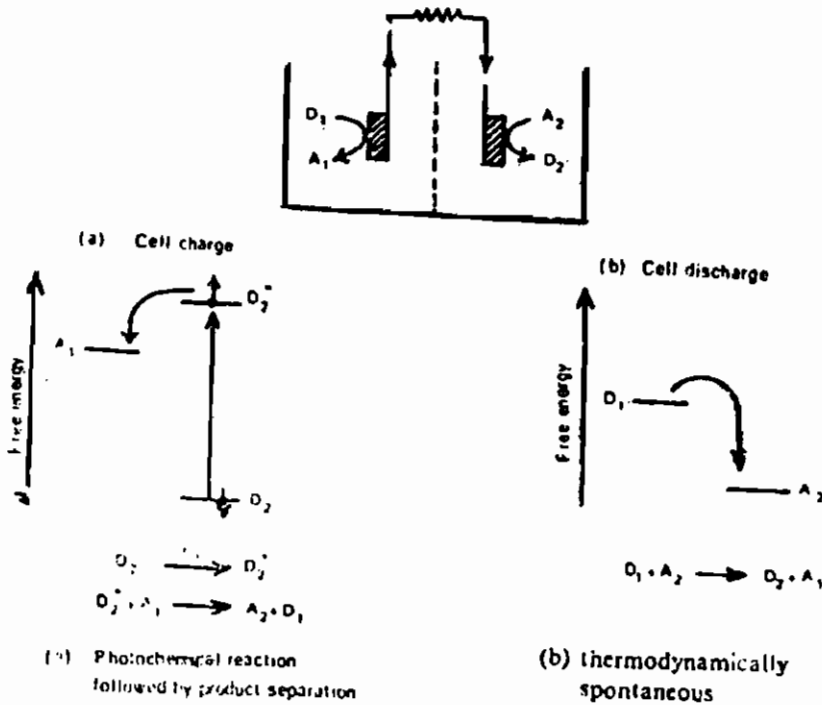
كيميائية وذلك بواسطة الأوكسدة-الاختزال مقابل تدرج الجهد شكل (٩).



حيث A, D - شكل الاختزال وشكل الأوكسدة على الترتيب لكل من المانح والمستقبل فى

عملية الطاقة الكيميائية التى ستتحول إلى طاقة كهربائية وتفقد الخلية شحنتها شكل (٩ب).

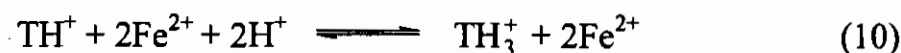
وإذا لم يحدث استهلاك.



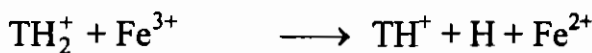
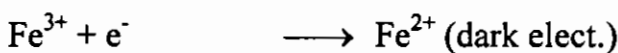
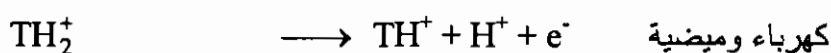
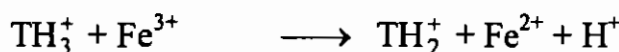
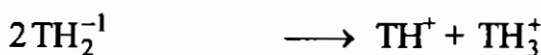
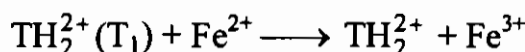
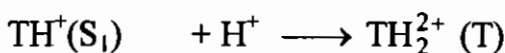
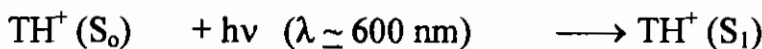
شكل ٩ (أ-ب) تفاعل ضوئى، تفاعل حرارى مستمر على الترتيب.

خلال عملية الشحن والتفريغ الدورية لهذا في الأنظمة المثالية يعتبر النظام دالة أثناء عملية تفريغ البطارية بدون أى فقد لكفاءة البطارية وهذه العملية تعرف بما يسمى بالخلية الضوئية الجلفانية. مثال لتلك العملية هي عملية التبييض الضوئي لمركب الثيونين بواسطة أيون الحديدوز شكل (١٠).

وجود الثيونين- كاتيون عند أس أيروجيني منخفض ويمكن تمثيله بالرمز  $TH^+$  والتفاعل الكلى.



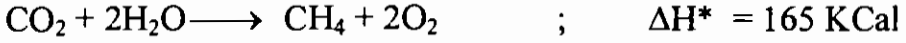
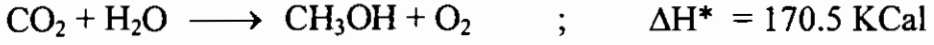
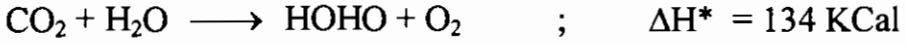
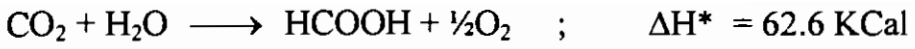
وعملية التفاعلات عند الأقطاب كما يلي:



$TH^+(S_1)$  الحالة الفردية لكاتيون الصبغة  $TH_2^+(T_1)$  الحالة الثلاثية للصبغة الحاملة شحنة موجبة protonated،  $T(H_2^+)$  شبه ثيونين نصف- مختزل شق أيون و  $TH_3^+$  ثيونين عديم اللون.

وسيلة كفاءة الخلية الجلفانية لتحويل الطاقة الشمسية ليست جيدة وذلك بسبب الصعوبات التى تواجه تفاعلات إعادة مرة أخرى المستمرة. وعلى العموم الخلايا الضوئية- سيكون قد تستخدم بشكل جيد كوسيلة لتحويل كفاءة الكم. وهذه العمليات تحدث دون فقد تفاعلات كيميائية. كما أن التيار الضوئي قد يستخدم لشحن البطارية الشمسية. لهذا فإن السيليكون يعتبر مهم فى اتخاذه لمثل هذه الاستعمالات النقية.

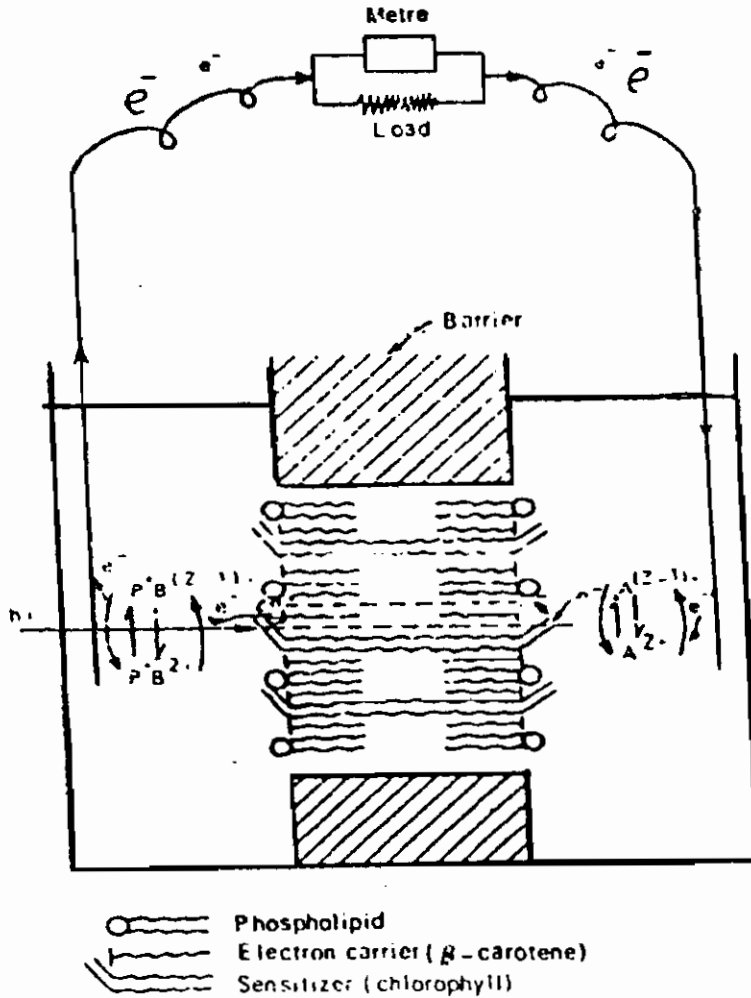
وكثير من التفاعلات تعتبر تفاعلات ماصة للحرارة وإن كانت المواد المتفاعلة واحدة كما يلي:



ونائج هذه التفاعلات تعتبر كوقود مولد للحرارة.

والخلية الموضوعية شكل الأغشية للتحضير الضوئي كما في (شكل ١٠).

يجهز الغشاء ليكون أحادي الاتجاه للإلكترونات للمرور ويمنع الاستمرار ويوجه لإعادة التكوين للعناصر النشطة الضوئية. وهذه العملية تحدث وذلك بواسطة خلية خارجية فقط تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية هذه الأنواع لتلك الأنظمة لمحضرة حيث تعتبر فيما بعد مماثلة كمنبع للطاقة.



شكل (١٠) خلية الأغشية الضوئية.