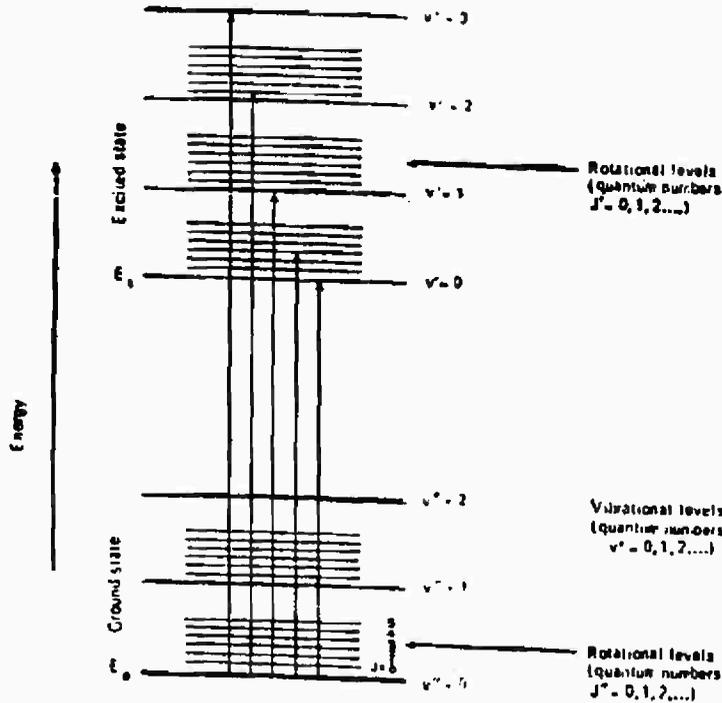


الباب الرابع

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 كيميائياً 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 في هذه الحالات تزداد بحوالي ١٥% أو أكثر. وزاوية الرباط ربما تغير بواسطة أكثر ٨٠ درجة بسبب التغير في درجة تهجين (SP) وبالنسبة للجزيئات عديدة الذرية التي لها نفس التركيب الفراغي الإلكتروني ولكن مختلفة في الغزل العدى، فالفرق في جزئية تتافر الإلكترون في الحالات الفردية والثلاثية، ربما يعطى حدث لفرق الشكل الهندسى والصفات الرابطة، هذه التغيرات في الشكل الهندسى تعكس في حزم الامتصاص الخاصة وفي شكل التغير في 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 الاهتزازى وله القيم ١، ٢، ٣... وهكذا. ودالة الوضع $v(r)$ للحركة التوافقية البسيطة مثلما تشتق من قانون هوك التي 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_r يمكن التعبير عنها بالعلاقة

$$E_r = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (3)$$

مثل الدوار المتمايك 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:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

ك ١٤٠-٤٠ ك ٤٠-٢٠ ك ٢-١٠ × ٢

سعر حرارى سعر حرارى سعر حرارى

بالإشارة الإلكترونية، التغيرات في الاهتزازية وأعداد الكم الدورانية معطية لتركيبية دقيقة فى طيف الامتصاص. باستخدام اتفاقية التحليل الطيفى لكثافة حالة الطاقة الأعلى أولا مشيرا 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 الهندسي لكن في 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 نوال حساسة لطول رابطة الاتزان حول حدوث تلك الاهتزازات التوافقية المتذبذبة التقريبية لمنحنيات طاقة الوضع للجزئ ثنائي الذرية شكل (٢) الممثل بواسطة معادلة مورس .Morse equation

$$V(r) = D_e \{1 - e^{-a(r-r_e)}\}^2 \quad (4)$$

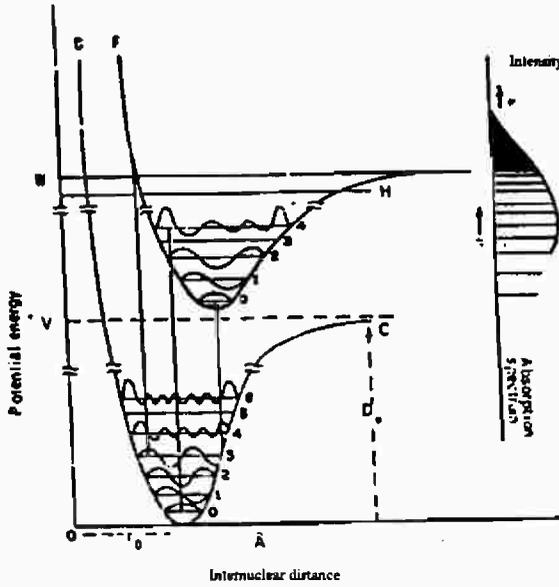
حيث أن D_e طاقة التفكك وتساوي مستوى العمق للوضع المقاسة من مستوى اهتزاز صفر؛ a ثابت والمقدار $(r-r_e)$ الإزاحة من مسافة الاتزان داخل النوى r_e من الواضح أن في الجزيئات الحقيقية أن ذبذبة الاهتزاز ليست توافقية ما عدا مستويات الاهتزازات الأقل $v = 0$ وعند قيمة طاقة عليا يلاحظ أن الاهتزاز ليس توافقيا ومستوى الطاقة ليست متساوية والمسافة كما هو مبين للحركة التوافقية البسيطة المعادلة (١). هذا التصور كما هو بسبب الزيادة في الطاقة الاهتزازية قوة التعويض تعتبر ضعيفة عند قيمة معينة، والجزئ يتفكك إلى مكوناته الذرية. كما أن طاقة التفكك D_e تعين كما يلي $D_e = D_0 - \frac{1}{2} h\nu$ 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 التي يمكن تمثيلها في الشكل (٢)، ولكل حالة طاقة E_v . وهذه الطاقة الكلية ثابتة E_v عند أي 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 الابتدائي هذا الوضع يعتبر حقيقة لمستويات الاهتزازات العالية ولكن بالنسبة لاهتزاز صفر فالوضع يعتبر انعكاسي.

والفصل بين الذرات المحتمل هو انتران مسافة التفاعل النووي الذي يعتبر محدد مع طول الرباط. وكل حالة مثارة لها أو تمتلك منحنى طاقة وضع وكذلك بمسافة انتران تفاعل نووي (تفاعل بين الأنوية). ويعتبر أننى عمق اشارة على شدة الرباط وقيمتى طاقة

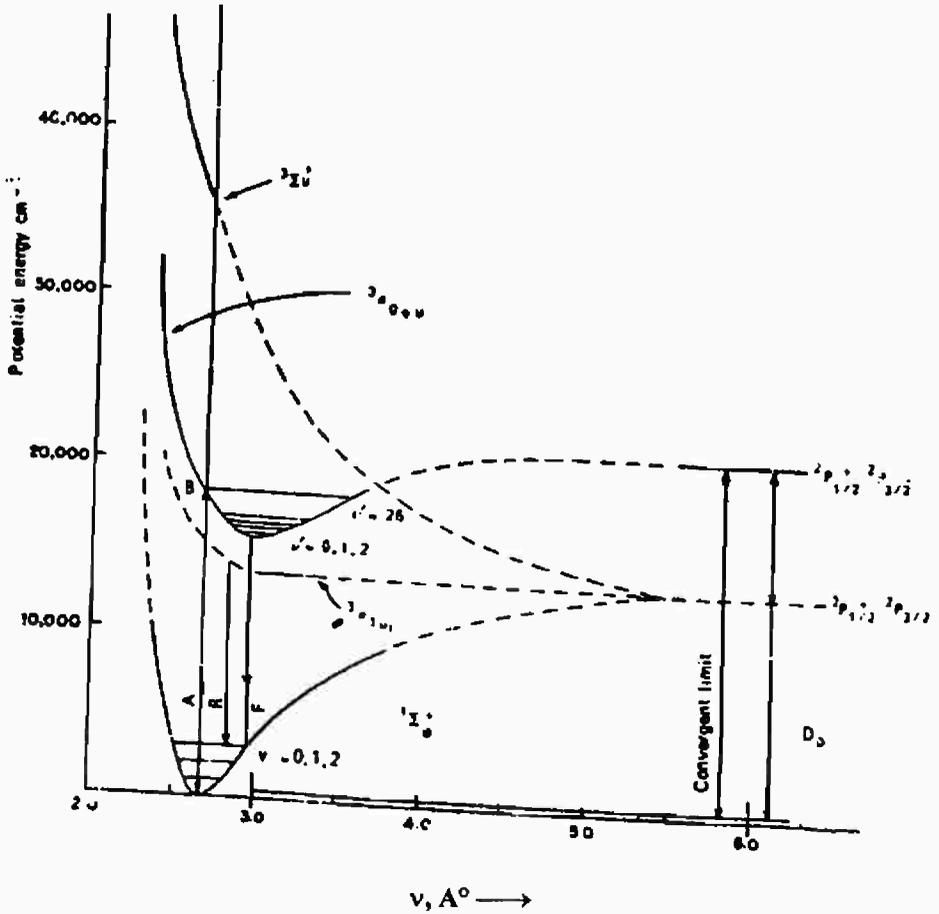
الوضع PE في الحالة المثارة لليود I_2 وفي الحالة الأرضية. وبعض الحالة المثارة كما هو مبين في الشكل (٣).

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 $3n - 6$ ويعرف بالحالة العادية للاهتزاز ($3n - 6$ للجزيئات الخطية) ولتمثيل التغير لطاقة الوضع كدالة لنظام الاحداثى العادى $3n - 6$ نحن نحتاج $3n - 5$ محاور أسطح عالية (محور واحد إضافى 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 لجزيئ 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، ΔE هي طاقة الفرق بين

هانين الموقعين فمن الواضح أن الموقع يعتبر محكم بالنسبة $\Delta E/RT$ حيث RT الطاقة

الحرارية فبالنسبة للمستويات الإلكترونية ΔE 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 الجزيئ ربما بعد ذلك يتفكك، قبل الوصول إلى الحالة الإلكترونية

العالية المثارة. والفرق في هذه الحالة في الطاقة الحرارية ٦,٢٩ اك سعر حرارى مول^{-١}

والطاقة الحرارية تحت ظروف التجربة تقريبا بقيمة اك سعر حرارى مول^{-١}. مرة

أخرى مستوى اهتزاز صفر تقريبا واقع مع جزينات قليلة فقط تحث الحالات الاهتزازية العليا.

دالة الموجة لمستوى الاهتزاز الصفر يأخذ أكبر أو أقصى قيمة عند المركز مشيرا 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.

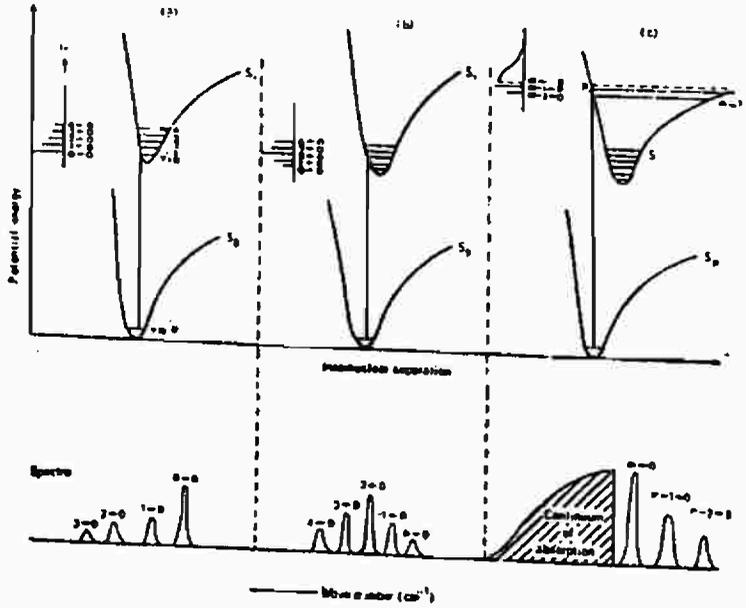
وبالنسبة للشكل الهندسي للأنوية الداخلية كما هو مبين بواسطة طاقة الوضع للحالات الأرضية والإلكترونية المثارة في الشكل ٤ ب. الاهتزاز المثار إلى المستوى $v'=2$ سيقترن مع الانتقال الإلكتروني، معطيا نموذج لكثافة التوزيع كما هو مبين عند الجانب الأيسر الأعلى للشكل. إذا الشكل لمحيط الامتصاص المحدد بواسطة كثافات 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 تماما، وعزم الانتقال المتمم يجب أن يشتمل أيضا الإحداثيات النووية (إحداثيات الدوران قد تهمل).

$$|M|_{e,v} = \int \psi_{(e,v)_2}^* \hat{\mu} \psi_{(e,v)_1} dt_e dt_v \quad (6)$$

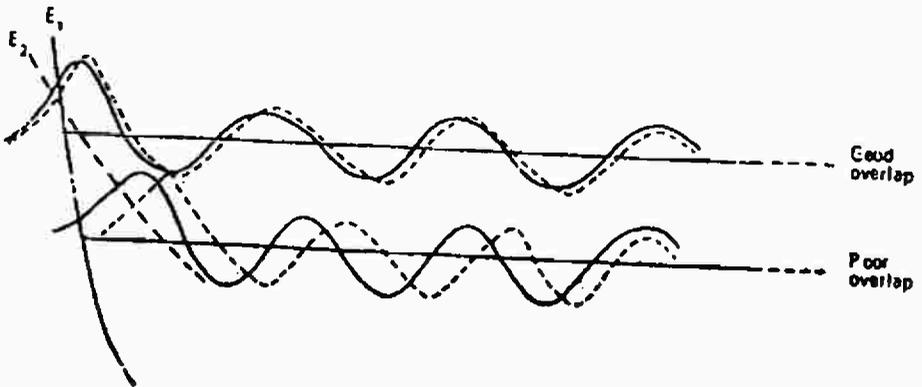
حيث يمكن فصل الاحداثيات النووية والإحداثيات الإلكترونية (تقريب بورن - أوبن هايمر)، وانتقال الثنائي القطبي الكهربى يدخل إحداثيات الإلكترون فقط، والعوامل المحللة السابقة تغير مسافة، والكثافة الانتقالية يمكن ملاحظتها وتعتمد على التكامل $\int x_2^v x_1^v dt_v$. أيضا هذا التكامل قد يعرف بتكامل فرانك - كوندون ويتطلب تداخل جدير بالاهتمام لدوال الموجة للحالتين المرتبطتين. والانتقال لحالة الطاقة سوف تكون محتملة لتلك النهاية



العدد الموجي سم⁻¹

شكل (٤): التركيب الفراغي النووي الداخلى ومستوى الامتصاص.

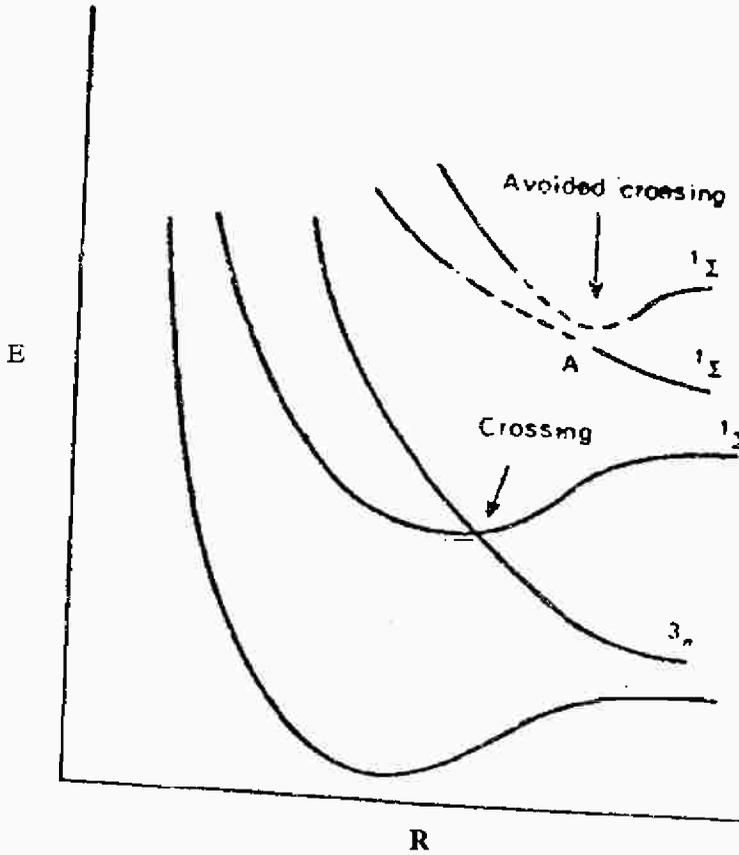
العظمى لدالة موجة الطاقة العليا إلى أقصى حد، الطبقة الفوقية الأفقية أعلى الحد الأقصى للتردد $v=0$ للحالة الأرضية. الأتساع لتقدم الاهتزاز قد يحدد أساسا بواسطة مدى القيم التى تعطى بواسطة المذبذب فى مستوى $v=0$ التى فى التحليل المقيدة المحكمة بواسطة مبدأ عدم التأكد $(\Delta E \times \Delta t \simeq h)$ التداخل لفرانك - كوندون المقياس يعتبر مهم لفهم فقد الإشعاع أو الانتقال للإشعاع مثلما فى 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 (3) في بعض الجزيئات لا وضوح يظهر للطيف قبل تفكك السلسلة مقترحا التفكك عند أدنى طاقة متطلبية وهذا ما يعرف بالتفكك الأولى. والفهم لأصل طيف التفكك الأولى 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 لتيلور عندما منحنيات طاقة الوضع للجزيء قد ترسم. لا تماثل لأثنين من المستويات محددتين تايين بالاحتفاظ لكل عمليات التماثل يمكنها الاجتياز. شكل (6): يفسر طاقة الوضع للسطح التي تجتاز والتي تجنب الاجتياز.



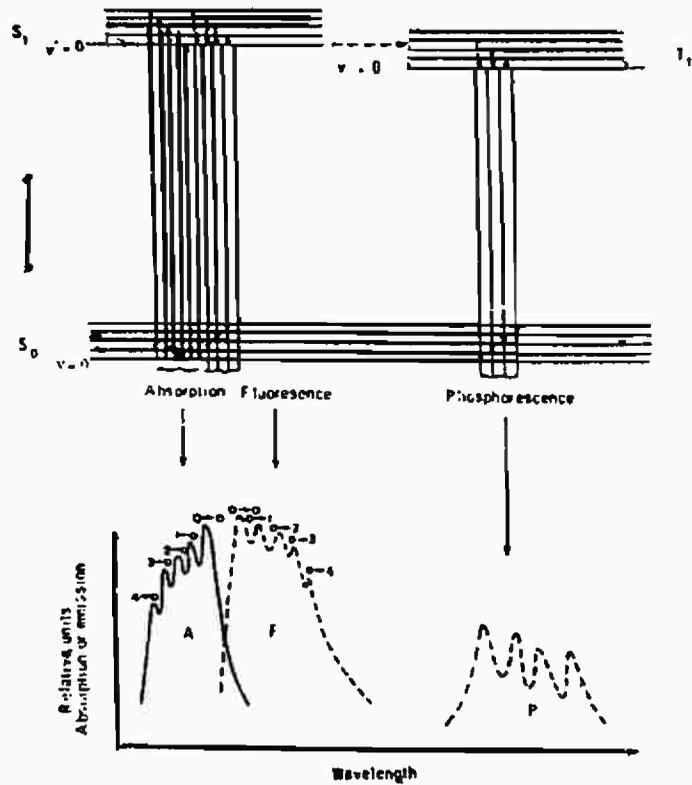
شكل (6): قواعد عدم الاجتياز لطاقة الوضع للسطح.

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 واكثر 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 ΔE_v في الحالة المثارة، التي في الانبعاث تعكس الفرق في الطاقة في الحالة الأرضية ΔE_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 الخارجى على طيف الامتصاص والانبعاث:

بسبب الاختلاف لكثافة الإلكترون في الحالات الإلكترونية المختلفة، تفاعلات مع تأثيرات الوسط الخارجى تغير الحالات الإلكترونية المتنوعة للجزئ، ربما تنتج زحزحة في الطيف بناء على تلك الفروق للحالتين المتاخمين أو المتحددين فمن المهم لتحقيق أن منشأ الإلكترونى 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.

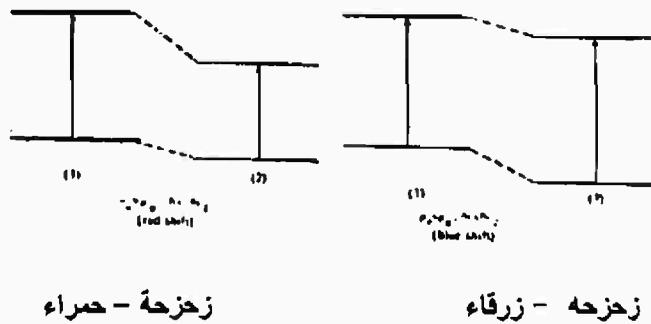
ج- تفاعلات ثنائى القطبية - ثنائى القطبية.

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 زحزحة 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 ΔE ، عبارة عن مجموع لذلك التأثيرين الانعكاسيين.

$$\Delta E = \sum \left(\frac{\Delta A}{r^{12}} - \frac{\Delta B}{r^6} \right) \quad (7)$$

حيث ΔA ، ΔB 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 ΔE سالبة (زحزحة حمراء) وتجاه منطقة تردد عالية عندما ΔE 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 كانبية فى المذيب، من المحتمل امتلاك ميل قوى للإلكترونات، لو أن المذيب يكتسب إلكترونات من جزيئات المذاب انتقال شحنات إلى المذيب (CTTS) Charge transfer to solute، 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 π^* ومن π إلى π^* يمكن تعميمها على العموم توزيع شحنة الإلكترون للحالة المثارة π^* ، π 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 π^* 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 π^* 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 القطبى 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 μ_e ، لكن اتجاه مختلف أيضا. إذا الانتقال الإلكتروني يعتبر أكثر سرعة عن فترة تراخي 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.

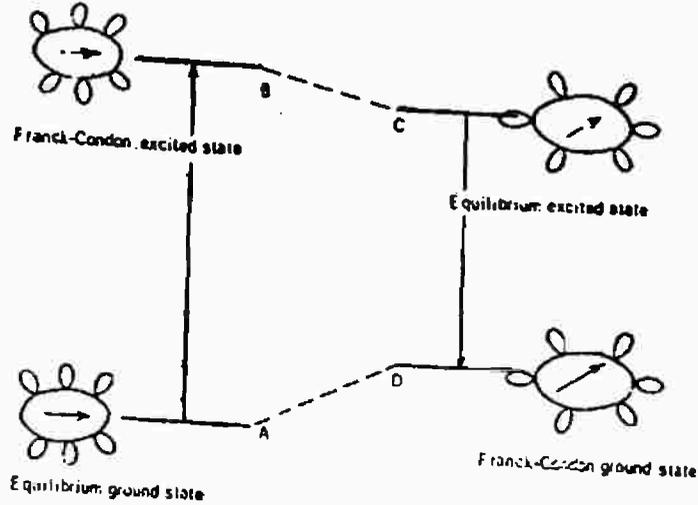
ولو أن متوسط فترة العمر τ_f للحالة المثارة أكثر من فترة التراخي للعزل الكهربى τ_D إذا حالة الإثارة العزم ثنائي القطب μ_e تستقطب المذيب وبعد ذلك جزيئات المذيب تتكيف للوضع الجديد. مجال التفاعل

$$R^* = \frac{2\mu_e}{a^3} \left\{ \frac{D-1}{2D+1} \right\} \quad (12)$$

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 للجزئ القطبي.

الطاقة الانتقالية للمركب O-O في الانبعاث يمكن ايجاده كما يلي:

$$h\nu_f = (h\nu_f)_v + (R_{FC} - R^*) (\mu_e - \mu_g) \quad (14)$$

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 $\Delta \bar{\nu}$ ،

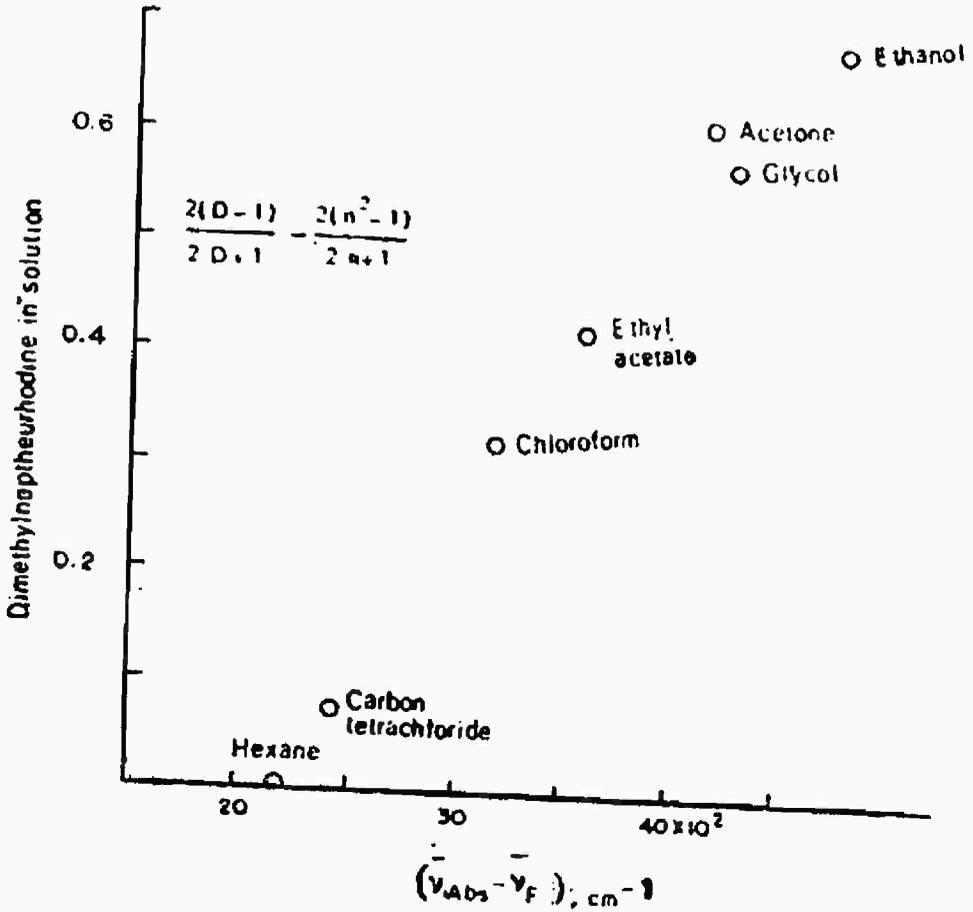
الفرق في طاقة O-O في الامتصاص والانبعاث وتحدد بالشكل:

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{2(\mu_e - \mu_o)^2}{hca^3} \left\{ \frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right\} \quad (16)$$

$$= \frac{2(\mu_e - \mu_g)}{hca^3} \Delta f \quad (17)$$

فبالنسبة للمذيب عديم القطبية $D \approx n^2$ وطاقة التفاعل بصفر.

فعندما الكمية $\Delta \bar{v}$ ترسم كدالة للمقدار Δf 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 Δf

لو افترضنا معقول حول نصف القطر لفجوة أونساجر (abc) المقطرة 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)	$\Delta\mu$ ديبای	μ_g ديبای	μ_e ديبای
بارا-ثنائي ميثيل امينو-بارا-نيترو-استالين	٨	٢٤	٧,٦	٣٢
بارا-ثنائي ميثيل امينو-بارا-اسيانو-استالين	٨	٢٣	٦,١	٢٩
ثنائي ميثيل امينو نافثو-يورين	٧	١٠	٢	١٢
بارا امينو-بارا نيترو-فينايل			٦,٠٠	٢٢,٢
بارا امينو-بارا-نيترو-إستالين			٦,٠٠	١٣,٠٠

عند لزوجة عالية أو حرارة منخفضة، فترة تراخي العزل الكهربى ربما تكون أكبر من متوسط فترة الزمن الإشعاعية τ_f للجزيء. ثوابت الحالة المثارة الحمضية pK^*

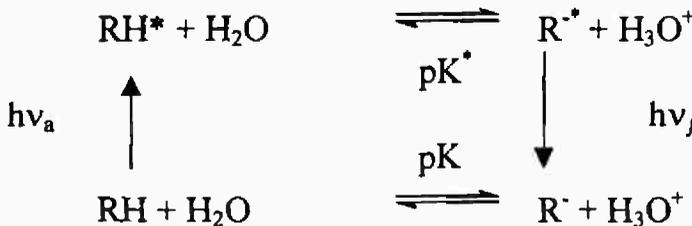
الإنتران بين الحمض RH والقاعدة المقارنة R^- فى الحالة الأرضية يمكن تمثيلها كما يلى:



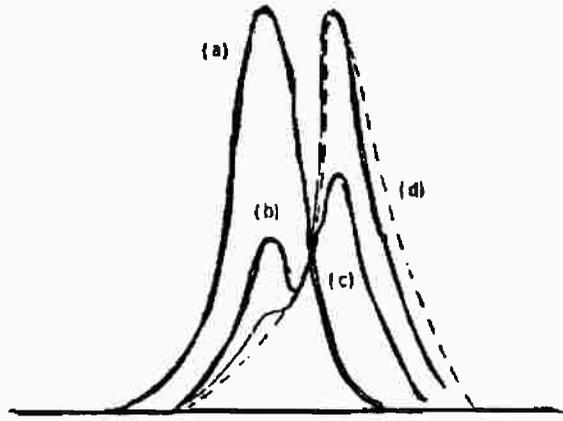
وثابت الاتزان pK_a يعبر عنه بالقيمة $(-\log k_a)$ فى الحالة المثارة وتمثل كما يلى:



ويرمز للثابت كما $-pK^*$ فلو $pK^* < pK$ ، نقترح أن الاتزان يزج تجاه اليمين على الاثارة.



الجزيء الذى لم يتفكك فى الحالة الأرضية عند أس أيروجينى سينفكك عند الزحزحة إلى حالة طاقة عليا. فلو ان R^{*-} تعتبر قابلة لانبعاث فلورسنس. لهذا خلال مدى أس أيروجين معين انبعاث فلورسنس بناء لكل من R^{*-} ، RH^* ، 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 ΔH ، ΔH^* 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 للتحلل 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

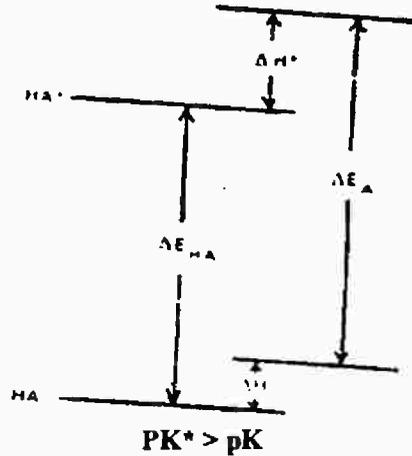
$$E_1 + \Delta H^* = E_2 + \Delta H \quad (24)$$

$$E_1 - E_2 = \Delta H - \Delta H^* \quad (25)$$

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 $\Delta \bar{\nu}$ الفرق في ترددات الانتقال الإلكترونية سم⁻¹ 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.



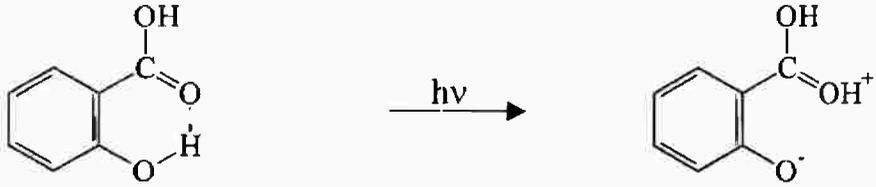
شكل (١٢): دورة فورستر للحدود pK^* ، pK ، HA - الحمض. A - القاعدة.



(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 زحزة استوكس كبيرة، (Stokes). لكن بمقارنة الأثير الزحزة صغيرة. زحزة 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):

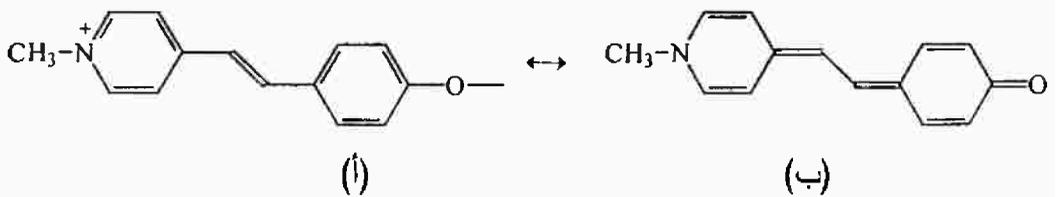
المركب	pK_a	pK_a^T	pK_a^T	pK_a^T
		تحليل طيفي	فوسفورسنس	
الفينول	١٠	٤	٨,٥	---
٢- نافتول	٩,٥	٣,١	٧,٧	٨,١
٢- حمض النافثويك	٤,٢	١٢-١٠	٤,٢	٤,٠٠
١- حمض النافثويك	٣,٧	١٢-١٠	٤,٦	٣,٨
أيون الأكرينونيوم	٥,٥	١٠-٦	---	٥,٦
أيون الكينولينيوم	٥,١	---	٥,٨	٦,٠٠
٢- أيون نافثايل أمونيوم	٤,١	٢	٣,١	٣,٣

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 إيدروجين (v _b) _{a,a}	(H ⁺) في الحمض (v _a)	
١٠ ^{-٢} سم ^{-١}	١٠ ^{-٢} سم ^{-١}	
٢٢,٦	٢٦,٩	أقصى امتصاص
١٧,٢	١٩,٤	أقصى كلورسنس
١٩,٢	٢٣,١	المتوسط من دورة فورستر

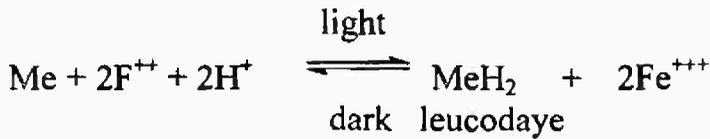
$$\Delta pK_a^* = pK_a - pK_a^* = \frac{hc(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_b)}{2.303 RT}$$

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

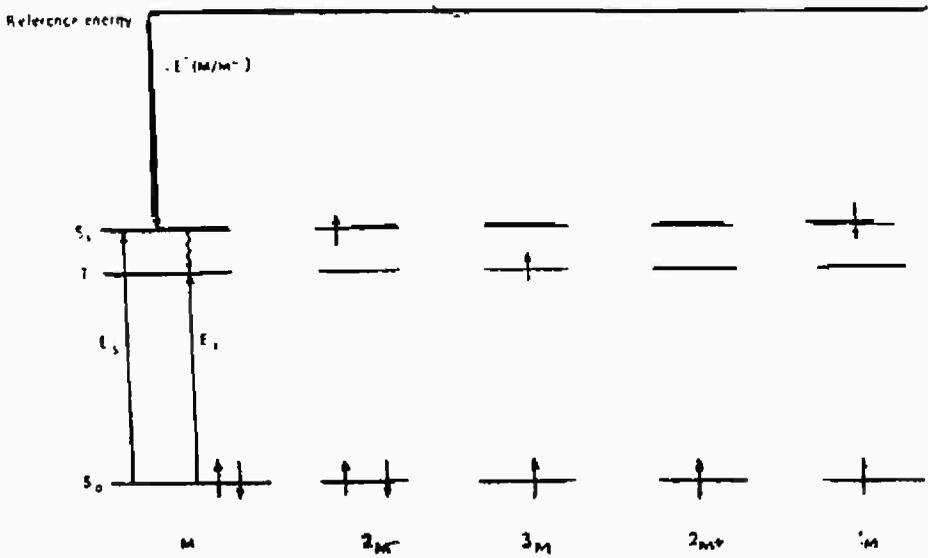
هذا الفرق في قيمة ΔpK_a^* كما عينت من معطيات الامتصاص والانبعاث المنشأة من الفروق في طاقات الماه للحالات الأرضية والمثارة. فلو أن الحالة الأرضية $pK_a = ٨,٥٧$ إذا بأخذ قيمة المتوسط فالحالة المثارة هي $pK_a^* = ١,٨٥$.
جهد الأكسدة والاختزال للحالة المثارة:

الأمثلة للفروق الملقنة 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 γ المرجع لقطب الأيدروجيني القياسي له قيمة -٠,٤٢، $E^*(S/S)$ عبارة عن



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.

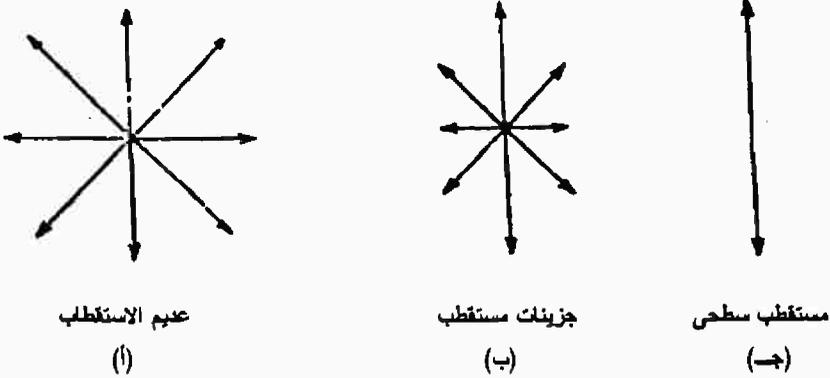
جهود $\frac{1}{2}$ الموجة للبولاروجرافيا E_S ، E_T على التوالي حالة الثلاثية والمنفردة للطاقات معبرا عنها بالكيلو سعر حرارى.

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 للمضئ المستقطب :

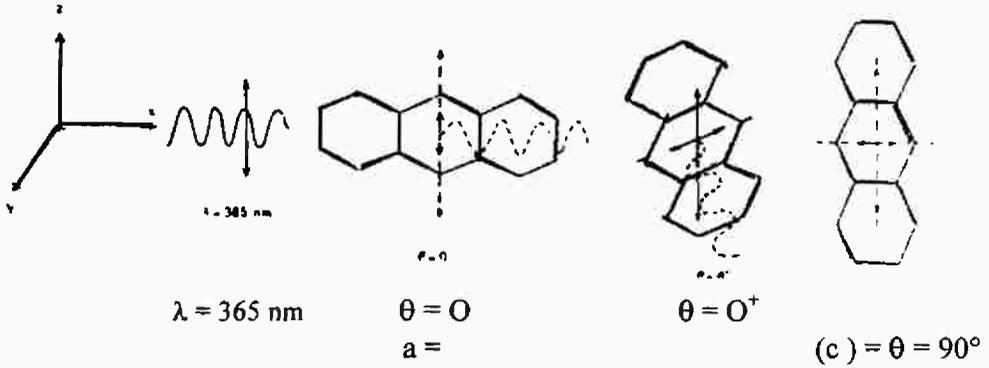
ضوء الإشعاع قد يقال أنه غير مستقطب لو الاتجاه الكهربى يوجه فى كل الاتجاهات فى الفراغ شكل (١٤ أ) عموديا على الاتجاه التولد جزئيا للضوء المستقطب، معظم الموجات تهتز مع متجه الكهرباء على سطح واحد سطح شكل ١٤ ب. وأخيرا ضوء مستقطب كاملا، كل الاهتزازات غير موجهة مع الاحتفاظ لإيجاد إحداث النظام شكل ١٤ جـ.



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 الأستقطاب 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 θ لهذه الاتجاه لها احتمالية امتصاص تختزل بواسطة وكثافة الامتصاص بالمقدار جتا² θ 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).



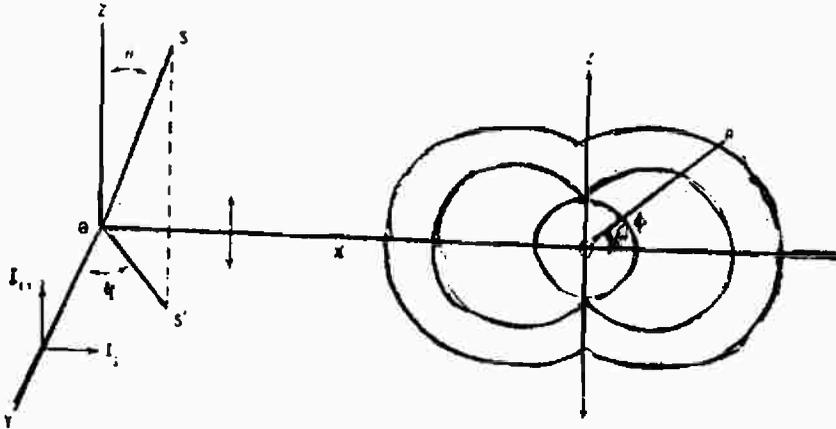
شكل (١٥): احتمالية الامتصاص والانبعث بواسطة جزيئات الانتراسين المختلف التوجيهات، المتجه المنقط يبين اتجاه الإشعاع المنبعث.

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 θ زاوية قائمة 90° . تحت هذه الظروف هذه الجزيئات المثارة أخيرا تعود إلى الحالة الأرضية بواسطة عملية الانبعث 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 الانبعث سوف تظل ثابتة ولهذا، فمتجه الكهرباء للجزئ (a) في حالة الانبعث سيكون موازيا لمتجه الكهرباء للأشعة الساقطة، وللجزئ (b) سوف تثبت للزاوية والجزئ (c) سوف لا يبعث إشعاع حيث أنه في الأصل لا يمتص شكل (١٦). الانبعث سيأخذ شكل موحد حول كل الجزئ كمركز اطلاق أو تشويش فلو أن كل الجزيئات تأخذ شكل (أ) فيكون انبعث الإشعاع كاملا مستقطب لكن الجزيئات المتألقة تدخل بعض التأثيرات الاستقطابية والمدى لهذا التأثير يمكن تقييمه، وذلك بواسطة تحلل انبعث 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 θ كبيرة، فالمكون العمودى كبير فى الإشعاع المنبعث مؤديا لعدم استقطابية ودرجة الاستقطابية تعين على أنها نسبة ما بين I_{\parallel}/I_{\perp} وهذه الدرجة الاستقطابية والمتباعدة فى الخواص (r) تعين كما يلي:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} - 2I_{\perp}}, P = \frac{3r}{2+r} \text{ and } r = \frac{2P}{3-P} \quad (27)$$

حيث أن I_{\perp}, I_{\parallel} هما كثافتا مكونات الإشعاع، الموازى والعمودى لإتجاه الكهربى الساقط المباشر على التوالى.



شكل (١٦): منحنى القطبى (r, θ, ϕ) لكثافة الاشعاع الفلورسنس من الإتجاه 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 θ, ϕ يمكن تعيينها كما يلي:

$$I_{\parallel} = \cos^2 \theta \quad (28)$$

$$I_{\perp} = \sin^2 \theta \cos^2 \phi \quad (29)$$

فى الشكل العينة تحت الدراسة الموضوعه عند O. المنحنى الداخلى المقابل لشدة التوزيع للمكون العمودى (I_{\perp}) المنحنى الثانى هو بالنسبة للمكون الموازى (I_{\parallel}) والمنحنى الخارجى يعطى الكثافة الكلية عند أى اتجاه معين للملاحظة إذا فى اتجاه θ لاتجاه الإثارة OR الكثافة الكلية هى الحاصل للمقادير $OP + OQ = I_{\perp} + I_{\parallel}$ والمكونين يمكن تحليلها بواسطة وسيلة مناسبة مثل منشور نيكول وجلان- ثومبسون- منشور، فلكل القيم الممكنة للزاويا θ, ϕ ، 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 β 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 θ 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 τ للجزيئ.

طبقا للنظرية المطورة بواسطة اسموليشوسكى وبواسطة اينشتاين لو الجسم كريا
بب نصف قطر (r) يدور فى سائل لزج η فى زمن قصير Δt 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 τ
للمقدار Δt 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/τ 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 المذبذبات 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 β بين مذبذب الامتصاص والانبعاش:

$$R = 1/3 (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (37)$$

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.

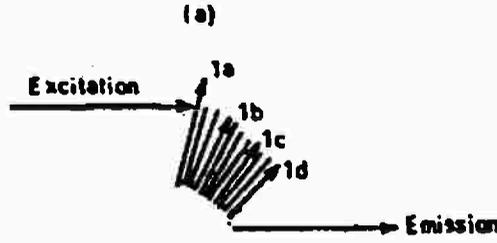
إزالة الاستقطابية المركزية قد تلاحظ عند تركيز أقل من 10^{-3} مولار حيث الجزيئات تكون منعزلة بواسطة مسافة γ نانو ميتر أو أكثر، السبب لذلك التأثير المزيل للاستقطابية يعتبر التفاعل الثنائي القطبي - الثنائي القطبي بين الجزيئات المجاورة الذي به الطاقة الإلكترونية المثارة تنتقل من الجزيء المثار مبدئياً إلى 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 في النهاية شكل (١٨) بهذه الطريقة يفقد كاملاً خاصيته الاستقطابية الابتدائية. تركيز إزالة الاستقطابية والإزالة الاستقطابية الذاتية يكون مستقل للزوجة للوسط. السائل ومحلول الصلب يأخذ المشابهة على أي حال هذا التأثير يختزل فترة الزمن τ للحالة المثارة المختزلة. التعبيرات لدرجة الاختزال للاستقطاب تؤدي لإزالة استقطابية ذاتية وتعين بواسطة:

$$\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{3} \right) = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \left[1 + \frac{4\pi NR_0^6 \times 10^{-3}}{15(2a)^2} C \right] \quad (39)$$

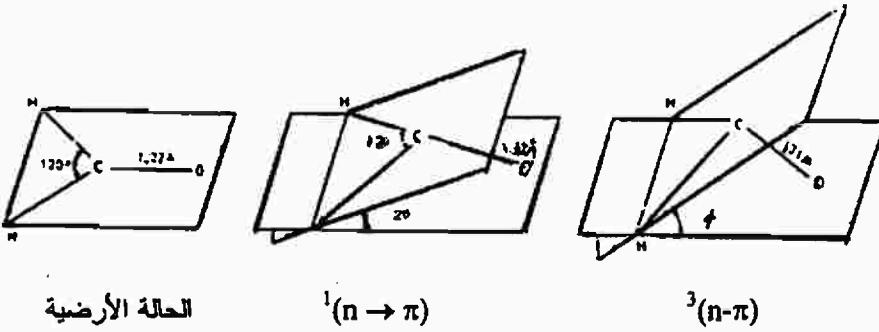
حيث (2a) عبارة عن قطر الجزيء، C- التركيز بالمول لتر، R_0 عبارة عن المسافة الحرجة بين ثنائي القطب الموازي من حيث الاحتمالية للانبعاث وتساوي الاحتمالية للطاقة الانتقالية مثل هذه الدراسة للاستقطابية يمكن استخدامها لحساب R_0 .

التركيب الهندسي لبعض الجزيئات المثارة إلكترونيا:

مثلاً نتصور بسهولة من شكل (١٨) جزيء الفورمالدهيد له تركيبه هندسية سطحية في الحالة الأرضية وبواسطة الإثارة إلى (n, π) الإلكترون الموضوع على ذرة O (الأكسوجين) تنتقل إلى الرابطة المقابلة π -MO التي لها عقدة بين الكربون والأكسوجين هذه تحطم التماسك للجزيء والآن يمكن أن نلتوى على طول الرباط C-O.



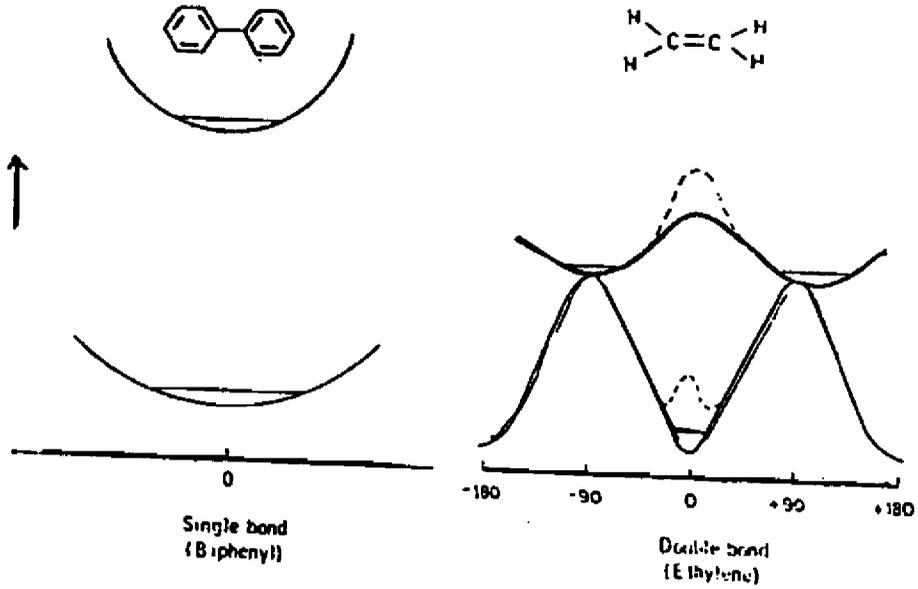
(a)
شكل (17): أ- تركيز إزالة الاستقطابية
ب- دوران إزالة الاستقطابية



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، ثاني 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 NO₂ 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 لنقل 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 ما بين 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 (α) والنوع (β) 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 + $(\uparrow\uparrow) + (\downarrow) + \uparrow$	
مزوج	
مزوج + مزوج $(\downarrow\uparrow) + \uparrow + \uparrow$	
فردى	
ثلاثى $+(\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow)^*$	
ثلاثى + 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.