

الباب الثالث

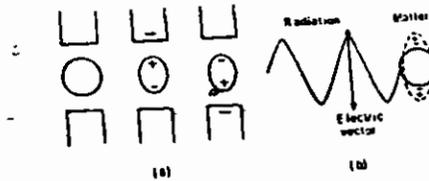
ميكانيكية الامتصاص والإنبعاث الإشعاعي للكيمياء العضوية

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 تلك 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.

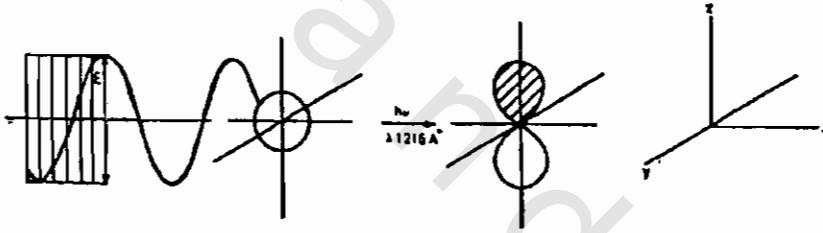
إننا نعلم من الحركة الكهربائية أنه عندما تنذب الشحنة السالبة والموجبة مع الاحتفاظ لكل واحدة عن الأخرى فإنهما يصبحا كمنبع للإشعاع الكهرومغناطيسى. الإشعاع المنبعث من المنبع سينتشر فى كل الاتجاهات مثل موجة الصوت من رنين الجرس.



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 (ν_e) ليست متقاربة لتلك الترددات الطبيعية للجزئ (ν_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 ($\nu_e = \nu_n$) 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.

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

ولنفترض أن النظام في الحالة الأقل (n) له كثافة أشعة $\rho(v)$ وتعين بانها الطاقة الإشعاعية لكل وحدة حجم بين الترددات (v)، (v + dv) الاحتمالية لكل وحدة زمن التي سوف تمتص الإشعاع والتي بها تدفع إلى الحالة العليا (m) وتتاسب لعدد الجسيمات N_n في الحالة (n) وكثافة أشعة التردد v_{mn} إذا:

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

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 هي عدد الجسيمات في حالة العليا (m) عند أى فترة t إذا.

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

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

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

وبعمل تعديلات نحصل على:

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

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

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

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

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

ومن ناحية أخرى ومن اشتقاق بلانك للكثافة لطاقة الجسم الأسود المشع عند حرارة T ومن الباب الأول نعلم أن:

$$\rho(v_{nm}) = \frac{8\pi hv^3}{C^3} \left(\frac{1}{e^{hv/kT} - 1} \right) \quad (8)$$

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 $B_{mn} = B_{nm}$

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

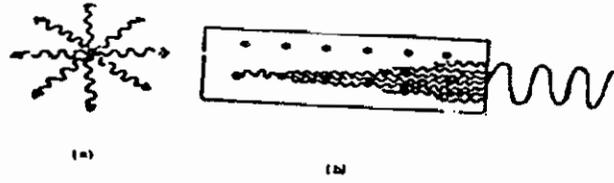
عندما $h\nu/kT$, I ، يهمل بالمقارنة للمقدار $e^{h\nu/kT}$ ، $\rho(\nu)$ ، $A_{mn} \gg B_{mn}$. لهذا، عند

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 ولنعبر فقط الجزئين الأولين.

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

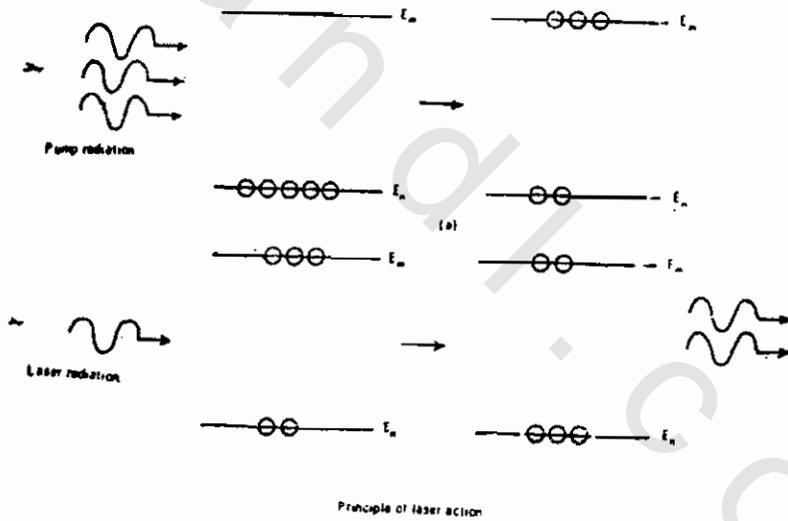
إذا $h\nu/kT$ تعتبر صغيرة، النسبة لاحتتمالية الانتقالية تعتبر صغيرة و $A_{mn} \ll B_{nn} \cdot \rho(\nu_{mn})$. وتعين هذه الظروف في منطقة موجة كهرومغناطيسية قصيرة وتستخدم في تركيب "المازر" وهي أداة لتصميم النبضات الكهربائية (تكبير الموجة القصيرة بواسطة إثارة الانبعاث للإشعاع).

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، بذلك 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:

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

أو

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

حيث ψ 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

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

بفصل المتغيرات، نحصل على:

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

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

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

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

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 ψ_n, ψ_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 ν_{mn} لشدة مجال E .

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

$$H^0 \psi^0 = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi^0}{\partial t} \quad (21)$$

حيث H^0 معامل هاميلتون Hamiltonian للنظام غير المشوش.
والحل الأمثل لهذه المعادلة العامة هي:

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n^0 \quad (22)$$

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 ψ_n^0 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 وأيضا 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 ψ 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_m) يزداد أو يتغير بناءا على التغير السابق لوضع النظام من ψ_n^0 إلى ψ_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 μ_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

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

وبأخذ العلاقة:

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

نحصل على

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

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 $\cos^2 2\pi vt = 1/2$ يعطى:

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

وكذلك

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

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

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

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

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

ومن معادلة اينشتاين

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

مقارنة نحصل:

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

بواسطة معالجة تماثله 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

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

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

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

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 (ν) قد يسقط على نظام ماص مكونا لذرات أو جزيئات الكسر الجزئي نقل الشدة بالمرور خلال محلول له تركيز مولار (C) وسمك سطح dl والتي يعبر عنه كما يلي:

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

حيث (α_{ν}) ثابت التناسب وهي تعتبر دالة للتردد ν 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 (α) 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.

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

حيث (C) سرعة الضوء.

بالنظر للمشكلة عند مستوى الجزئ، الامتصاص لكل كم للامتصاص للتردد ν_{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⁻¹،

$$C = \frac{N'}{N} \times 1000$$

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 (ν) متوسط التردد بالحزمة القصوى (ν_{max}) باستبدال B_{nm} من المعادلة ٤٩ ثم إعادة التوزيع نحصل على تكامل شدة الامتصاص.

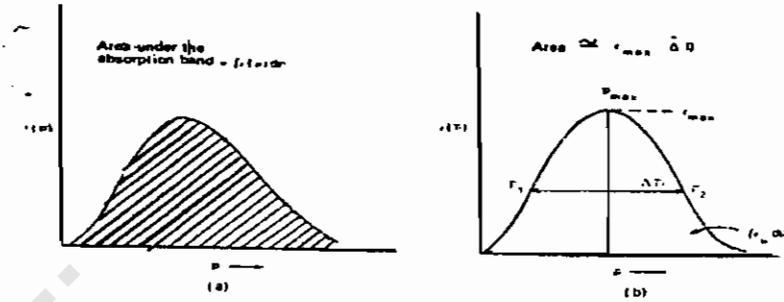
$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_v dv = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{N h \nu}{2303C} |M|^2 \quad (62)$$

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 μ_{nm} عبارة عن معامل العزم للانتقال.

عملياً: كثافة الامتصاص تقاس بجهاز شدة الضوء لمدى طول موجى مناسب قيمة الامتداد المولارى عند كل طول موجى ترسم كدالة للعدد الموجى شكل (أ) المساحة الكلية تحت المنحنى تعطى كثافة الامتصاص النكاملية $\int \bar{\epsilon}_v d\bar{\nu}$ معامل اينشتاين للامتصاص ويمكن حسابها فى التعبير (٦١) فى جزء عدد الموجة.



شكل (٥): 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 ψ_0, ψ_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 الجزيئ 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:

$$\psi^0 = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha r^2/2} \quad (65)$$

$$\psi_1 = (\alpha/\pi)^{1/4} \sqrt{2\alpha} r e^{-\alpha r^2/2} \quad (66)$$

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

$$\int \epsilon_{\bar{v}} d\bar{v} = B_{nm} \frac{N h \bar{v}_{01}}{2303C} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M_{01}|^2 \frac{N h \bar{v}_{01}}{2303C} = \frac{N \pi e^3}{2303 m C^2} \quad (69)$$

$$= \frac{6.02 \times 10^{32} \times 3.14 (4.8 \times 10^{-10} \text{ esu})^2}{9.1 \times 10^{-28} \text{ g} \times (2303 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2} = 2.303 \times 10^8 \ell \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

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 المعملی 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 $|M_{nm}|^2$ في بعض الأحيان يكتب كما يلي $|R_{nm}|^2$ الذي يعرف منشأ العزم للاستقطاب الكهربي، ويأخذ نفس المعنى وهو عزم الانتقال التام وتوجد بعض الكميات الأخرى متصلة والتي قد تستخدم للتعبير عن شدة الانتقال الإلكتروني. شدة الاستقطاب للانتقال:

$$D = |M_{nm}|^2 \text{ or } |R_{nm}|^2 = e^2 Q^2 \quad (73)$$

$$Q = \int \psi_n^* r \psi_m d\tau = \text{شدة الاستقطاب} \quad (74)$$

حيث مفهوم شدة المذبذب قد يمكن اشتقاقه من النظرية التقليدية للتشتت وهو يتصل للانكسار المولاري 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 الجزيئي للمادة، d الكثافة، n مرجع الانكسار، ν تردد الإشعاع المجالي f_{mn} شدة المذبذب للانتقال بين الحالة n والحالة m الذي ينص التردد المقابل للتردد ν_{nm} والمجموع يكون أعلى كل حالات الطاقة لتلك الانتقالات التي يمكن أن تأخذ مكان من الحالة الأرضية n مشتملة السلسلة.

القواعد التي 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 رمزيا مثل $d\mu/dt \neq 0$ بالموجب.

وتتعلق شدة أو كثافة الامتصاص لشدة الاستقطاب للانتقال D أو مربع لعزم الانتقال التام $|M_{nm}|^2$ ، ويعبر في جزئية شدة المذبذب f أو امتداد التكامل المولارى $\int \epsilon_v d\nu$ ، 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 تجريبيا من المقارنة بين عدد الخطوط المتوقعة نظريا فى الطيف المبين من الذرة وتلك المعينة عمليا، "الباب الثانى". والقواعد هكذا تشتق الحالة $\pm 1, 0, \pm 1$ ، $\Delta m = 0, \pm 1$ ، $\Delta \ell = \pm 1$ ، 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 الكهربى 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 الاختيار $\Delta\ell \neq 0$. 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

$$|M_{nm}|^2 = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \bar{\mu}_{nm} \psi_m d\tau \right]^2 \neq 0 \quad (76)$$

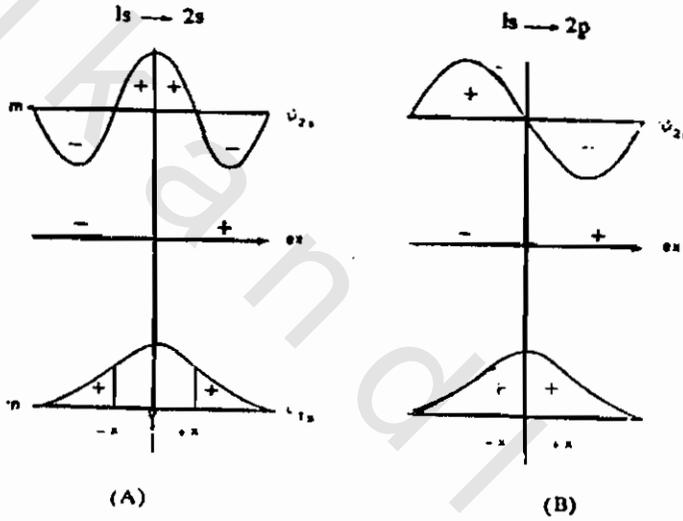
حيث $\bar{\mu}_{nm}$ معامل عزم الإزدواج القطبى. لفهم قواعد الاختيار، لنا أن نعتبر صفات التماثل لثلاث دوال وهى ψ_n ، μ_{nm} ، ψ_m خلال نهايتى التكامل. تصور كيفية للمسألة يمكن ايجادها، لو اعتبرنا دالة موجة لوحد إلكترون تكون موضوعة مع النواة كمركز والشغل خارج التماثل لكل دالة فى جزء الصفة الثنائية والفردية. بالنسبة لأحد المحاور فى اتجاه المحور (x) دالة مفردة، تتغير العلاقة على تغير المحور من (-) وحتى (+).

فمع هذا المقياس سيكون متجه عزم الإزدواج 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 الانتقالي 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

$$|M_{nm}| = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{1s}^* (ex) \psi_{2s} dx = \int_{-\infty}^{-x} (+)(-)(-) + \int_{-x}^0 (+)(-)(+) + \int_0^{+\alpha} (+)(+)(+) + \int_{+\alpha}^{+\infty} (+)(+)(-) = (+) + (-) + (+) + (-) = 0$$

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 (ψ) وإلكترون واحد لمدار (ϕ) تم استخراجه من الدالة الاهتزازية (α) 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 الإلكترونية، 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 (α) و (β) 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 مساوياً للوحدة.
 والدرجات المحدودة لمنع 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 مدارياً) $10^{-1} - 10^{-2}$

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 كلياً.

وبالرغم من أن شدة المذبذب تتناسب طردياً مع تكامل شدة الامتصاص $\int \epsilon_{\bar{\nu}} d\bar{\nu}$ ،
 سيوجد علاقة جيدة يبين f ، ϵ_{\max} معامل الامتصاص المولارى عند أقصى مستوى
 للامتصاص. هذه العلاقة تعتبر صحيحة لو فرضنا شكل لورنزيان Lorentzian لحزمة
 الامتصاص واستبدال القيم الصحيحة بالمدار $\Delta \bar{\nu}$ ϵ_{\max} حيث $\Delta \bar{\nu}$ نصف اتساع المستوى
 للامتصاص شكل (15). ونصف اتساع المستوى يعرف بما يلي: الاتساع لحزمة

الامتصاص معبراً عنها سم⁻¹ 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⁻¹ حيث تشير:

$$\epsilon_{\max} \approx \frac{f \times 10^9}{4.31 \times 1000} \approx 10^5$$

حيث بالنسبة

$$\epsilon_{\max} \approx 10^2, f = 0.01, \epsilon \approx 10^4, f = 0.1, \epsilon_{\max} \approx 10^5, f = 1$$

$$\epsilon_{\max} \approx 10^2, f = 0.001$$

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 ξ دالة تعتمد على المجال للنواة (L.S) وهي حاصل عددي للمدار ومتجه العزم الزاوي المغزلي على التوالي $L.S = \alpha \cos \theta$ حيث θ الزاوية بين المتجهين -K ثابت الجزئ. وتعطى دالة الموجة على تلك غزل المدار للتفاعلات الأزواجية التي تؤدي للخلط للموجة الثلاثية الخالصة ψ_T^0 والأحادية ψ_S^0 المعبر عنها:

$$\psi_{so} = \psi_T^0 + \psi_S^0 \quad (83)$$

حيث λ تشير لدرجة الخلط وتعطى بواسطة:

$$\lambda = \frac{\int \psi_S^0 \mathcal{R}_{so} \psi_T^0 d\tau}{|E_S - E_T|} \approx \frac{V_{so}}{|E_S - E_T|} \quad (84)$$

حيث E_S, E_T الطاقات للحالات الثلاثية والحادية V_{so} طاقة التفاعل حيث تقلب الغزل الإلكتروني. وهكذا فجوة طاقة صغيرة بين الحالات الثلاثية والأحادية، الأكبر تفيد لمعامل الخلط $\lambda \cdot V_{so}$ 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:

$$\begin{aligned}
|M| &= \int \psi_{s0} \hat{\mu} \psi_1 d\tau \\
&= \int (\psi_T^0 + \lambda \psi_S^0) \mu^0 \psi_1 d\tau \\
&= \int (\psi_T^0 \hat{\mu} \psi_1 d\tau + \lambda \int \psi_S^0 \hat{\mu} \psi_1 d\tau
\end{aligned} \tag{85}$$

بالنسبة للحالة الأرضية الأحادية، الجزء الأول صفر ولكن الجزء الثانى يساهم فى الحالة الأرضية الأحادية. كما أن شدة الانتقال تتناسب مع λ 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 ξ وعكسيا لطاقة الفصل بين الحالات الثلاثية والأحادية. ξ دالة مجال الوضع قرب النواة ولها قيمة عالية لمدار يمكنه ينفذ قرب النواة للذرة الثقيلة مثل اليود. قيم لعدد من الذرات يمكن حسابها من جدول أو من معطيات الطيف الذرى كما فى الشكل (١).

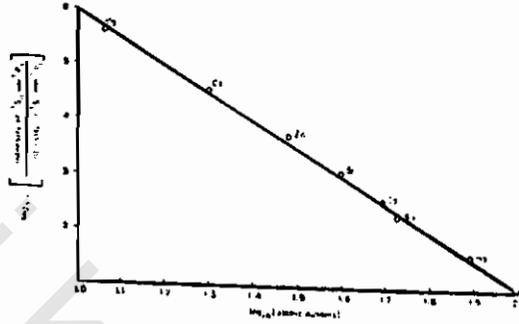
جدول (١): قيم ξ دالة مجال الوضع لذرات أعطيت من معلومات الطيف

$\xi - \text{سم}^{-1}$	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

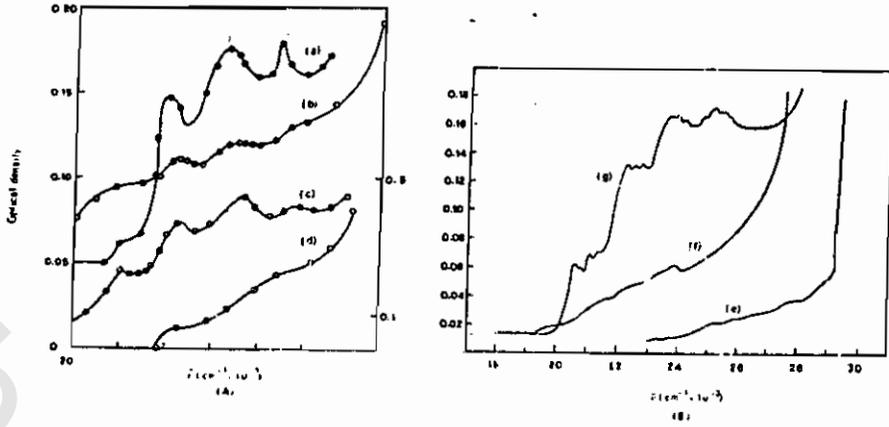
(II) كما هو مبين فى الشكل (٧)، الذرة الثقيلة Hg لها كثافة اعتبارية للانتقالات الاتحادية المتبادلة.

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 يوديد 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.



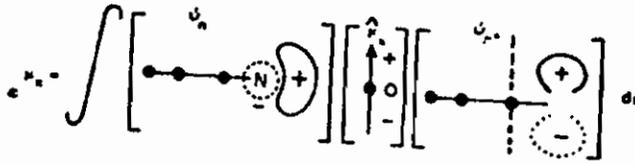
شكل (٨) تأثير الذرة الثقيلة في الانتقال $T \rightarrow S_0$ في هالونات نفتالين (A) تأثير الذرة الثقيلة الخارجية: كلورونفتالين مع أ- يوديد الايثايل، ب- زينون جـ أكسوجين، (B) تأثير الذرة الثقيلة الداخلية. د- كلورونفتالين، هـ- ٢- كلورونفتالين، و- ١- أيودونفتالين.

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 π^* 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 إحداهت بواسطة اهتزازات جزيئية غير متماثلة.

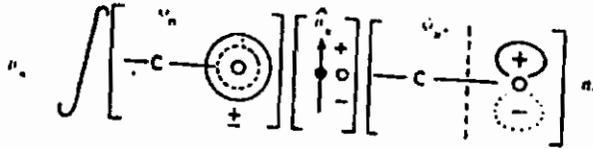
$$M = \int_{-\alpha}^{+\alpha} \psi_G^* (\hat{\mu}_{x,y,z}) \psi_E d\tau$$

$n \longrightarrow n^*$ on azo-nitrogen

$n \rightarrow \pi^*$ on $\text{N}=\text{O}$ - NITROGEN



$n \rightarrow \pi^*$ on carbonyl - OXYGEN

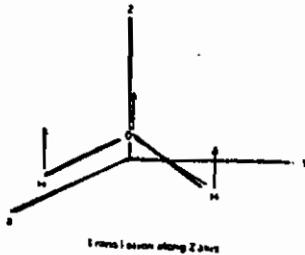


شكل (٩): شكل تخطيطي يمثل عزم انتقال تام في البيريدين والفورمالدهيد.

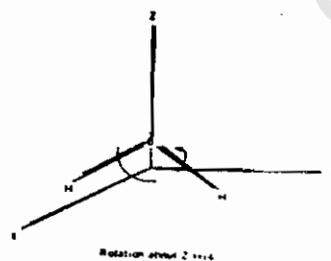
القيد لقاعدة الاختبار التماثلية يمكن أن تفقد ماهيتها بواسطة تفاعل الاهتزاز الإلكتروني. الاهتزاز الجزيئي الذي يمكنه تغيير التماثل الجزيئي للانتقال 260 nm في البنزين يرمز له بالرمز E_{2g} .

مطابقة المجموعة النظرية لقواعد الاختيار:

لو رسمت أسهم لمحاور الاحداثيات لجزئ متناسق كأنه مرجع هذه الصفات الانتقالية لمتجهات هذا الانتقال تحت عمليات متماثلة للمجموعة هي نفسها تلك المتجهات لعزم الثنائي القطبي الكهربى الحادث للجزئ 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 ψ_m , ψ_n هما نوال الموجة للأرضية والإثارة على الترتيب، وأن $H_{x,y,z}$ 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 π , n , π^* 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 π يظهر لتحول مثل المدار b_1 والمدار n مثل b_2 الذى يرى أسفل.

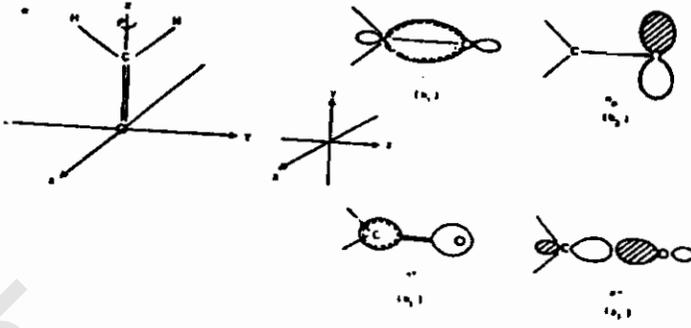
$$E(\pi) = +1(\pi) \quad E(n) = +1(n)$$

$$C_2(\pi) = -1(\pi) \quad C(n) = -1(n)$$

$$\sigma_v^{x2}(\pi) = +1(\pi) \quad \sigma_v^{x2}(n) = -1(n)$$

$$\sigma_v^{y2}(\pi) = -1(\pi) \quad \sigma_v^{y2}(n) = +1(n)$$

$$b_1 \text{ أى أن تتحول } (\pi) \text{ مثل } b_1 \quad b_2 \text{ أى أن تتحول } (n) \text{ مثل } b_2$$



شكل (١١): التماثل وتوزيع الشحنة في المدارات الجزيئية للفورمالدهيد: $\pi^*(b_1)$, $\pi(b_1)$, $n(b_1)$, $\sigma^*(a_1)$.

بالمثل π^* , σ^* 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 الفراغي الإلكتروني، حالة الجزئ التماثلي وطبيعة الانتقال في جزئ الفورمالدهيد.

قاعدة الاختبار لاستقطاب انتقال الثنائي القطبية	حالة التماثل الجزئية	التركيب الفراغي الإلكتروني	حالة الطاقة
تداخل ممنوع	A_1 $b_2 \times b_1 = A_2$	$\sigma^2 \pi^2 n^2$ $\sigma^2 \pi^2 n^1 n^*$	S_0 $S_{\pi\pi^*}$
انتقال مستقطب z-	$b_1 \times b_1 = A_1$	$\sigma^2 \pi^1 n^2 n^*$	$S_{\pi\pi^*}$
انتقال مستقطب y-	$b_2 \times a_2 = B_2$	$\sigma^2 \pi^2 n^1 \sigma^*$	$S_{\pi\sigma^*}$

الاتجاه الطبيعي لامتصاص الضوء:

من حيث الاتجاه الكهربى للأشعة الساقطة هي المسئولة لخلق عزم ثنائي القطبية خلال فعل الامتصاص، والفرق في شدة الامتصاص يعتبر متوقع لفرق التكيف وفقا لظروف الجزئ المتباين الخواص. وطيف الامتصاص المعطى ولكن مع ضوء عادى لايعطى مثل هذه المعلومات وإيجاد اتجاه الاستقطاب المتذبذب وامتصاص الطيف سيحتاج لتقنية مع الطيف المستقطب في الأنظمة المتماسكة للجزئيات المتألقة لحد يعيد مثل البلورات. الاتجاه الطبيعي لامتصاص الطيف يمكن تفسيره من اعتبارات صفة التناسق لمستويات الطاقة الداخلية في الانتقال والأفضل للفهم شرح أمثلة بسيطة كما يلي:

مثال ١:

ولنفترض الجزئ البسيط (H_2) في الحالة الأرضية يمثله أثنين من الإلكترون في مستوى الطاقة الأول للتساوى Σ_g^+ بعد ذلك الجزئ يكون مابين في الخواص لأثنين ممكنين هما: لو أخذنا سطح ضوء مستقطب فالمتجه الكهربى للضوء إما أن يكون موازيا لمحور الجزئ أو عموديا عليه، شكل (١٢). ففي كل حالة x اتجاه الثنائي القطبية سوف يكون على طول اتجاه متجه الكهربى (ev) وسوف تحدث عقدة جديدة تتكون عند الزوايا القائمة لمتجه الكهربى (ev). التناسقية لحالات الإثارة الأدنى لجزئ الأيدروجين المقابلة للآتي Σ_u و π_u على الترتيب. وعندما الأشعة الساقطة تستقطب موازية لمحور الجزئى، فالانتقال الثنائي القطبي المنشأ أيضا موازيا للاتجاه مع عقدة سطحية عمودية اليه. ولو أن

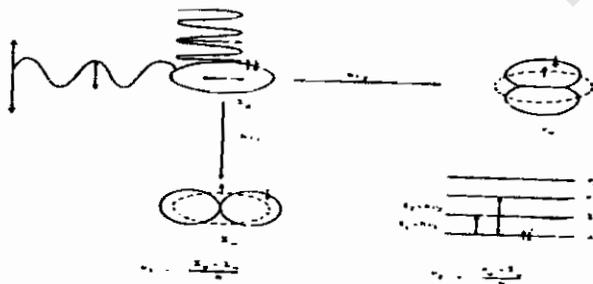
التردد للإشعاع (ν_1) تختار بدقة، فالإلكترون سوف ينتقل من Σ_g إلى Σ_u أى من المدارات الأرضية إلى الحالة المثارة. من ناحية أخرى، عندما سطح الاستقطاب يوجه اتجاهية الكهربي عموديا لمحور الجزئ، وشدة الشحنة يمكن أن تتغير فقط فى الاتجاه العمودى مع عقد السطح على طول محور الجزئ. والانتقال يعتبر للحالة π_u لو اعتبرنا التردد ν_2 صحيح. وبالتالي نفترض أن الجزئ يكون مثبت فى تكيف وفقا للظروف.

مثال ٢:

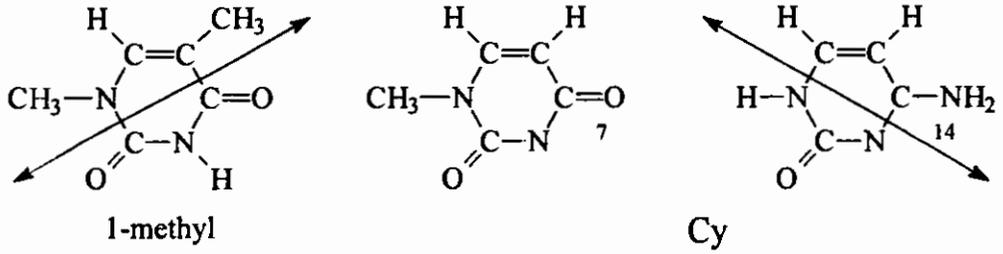
يمتص الأنتراسين عند إثنين من الطول الموجى عند ٣٦٠ نانوميتر، ٢٦٠ نانوميتر. سطح الجزئ يعتبر متباين الخواص، ويملك محور طويل على طول إحداثى x- وقصير على طول إحداثى y- الامتصاص عند ٣٦٠ نانوميتر يعتبر قصير المحور المستقطب (L_a - type). الاستبدال عند المواضع ٩، ١٠ أو ١، ٤، ٥، ٨ ربما يساعد أو يثبط إحداثى لثنائى 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 البيريمدين.

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

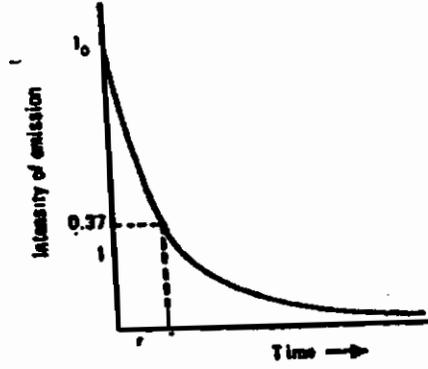
$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{إذا} \quad K = 1/\tau \quad (90)$$

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 τ_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 τ .

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 السطحي 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).

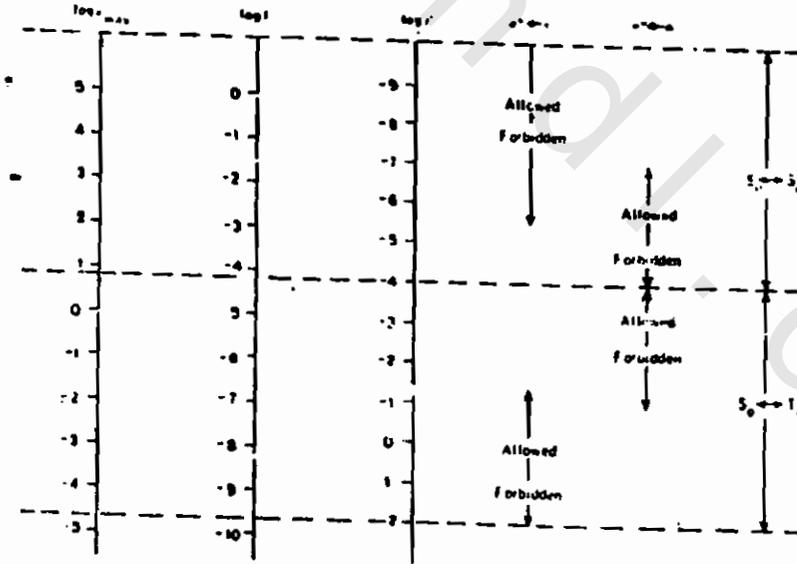
$$\tau_N = \frac{1.5}{\bar{v}_{\max}^2 f} \approx 10^{-9} \text{ S} \quad (98)$$

فالقيمة τ_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 $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 16$	$10^{-1.0} \times 20$	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 انتراسين
S-S $\pi \rightarrow \pi^*$	$10^{-1.0} \times 15,4$	$10^{-1.0} \times 11$	٩، ١٠ ثنائي كلور انتراسين
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 $n \rightarrow \pi^*$	$10^{-2.0} \times 0,7$	$10^{-2.0} \times 1,5$	ثنائي أسيتايل
S-T $n \rightarrow \pi^*$	$10^{-2.0} \times 0,3$	$10^{-2.0} \times 8$	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 ، ϵ ، τ_N ، مبين في الشكل (١٥).



شكل (١٥): حساب بين شدة المذبذب f ، ومعامل الامتداد المولاري ϵ وفترة الزمن τ 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 σ ، π ، n ، π^* و σ^* 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 π^* .

٢- فى الوسط الحمضى القوى. حزمة انتقال من n إلى π^* 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 (π^*) غالبا عندما يعتبر سماح التماثل صغير أكثر عن الانتقال من π إلى π^* هذا بسبب التداخل الضعيف لدوال الموجة للحالة الأرضية والحالة المثارة فى الانتقال من n وحتى π^* .

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 π وإلى π^* لكن عموديا عليها للانتقال من n وحتى π^* .

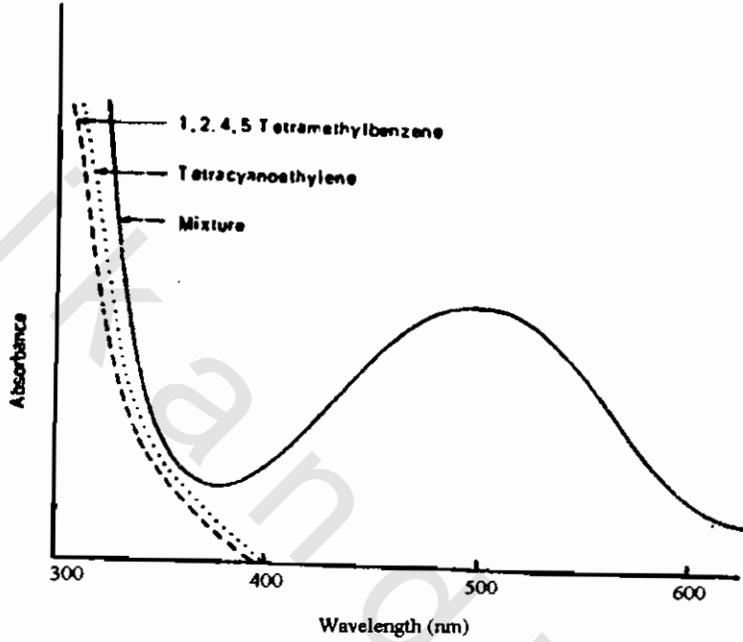
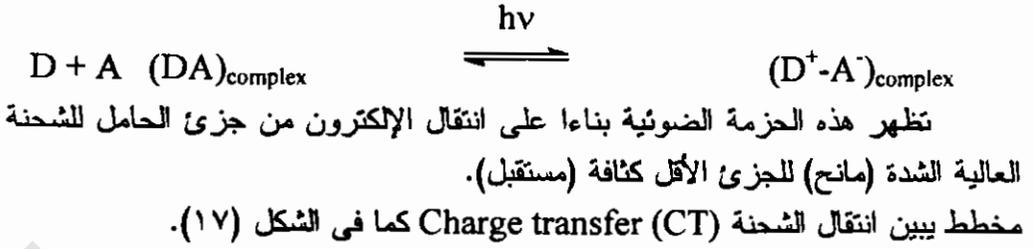
فى تحول التحليل الطيفى حالة الطاقة العليا أولا تكتب طبقا لحالة الطاقة الأدنى، فالسهم يبدأ من اليسار إلى اليمين، مثل انتقال الطاقة الأقل فى البنزين عند 260 nm، فى الامتصاص $^1A_{1g} \leftarrow ^1B_{2u}$ وفى الانبعاث $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ بعض التسميات العامة كما فى جدول (٤).

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

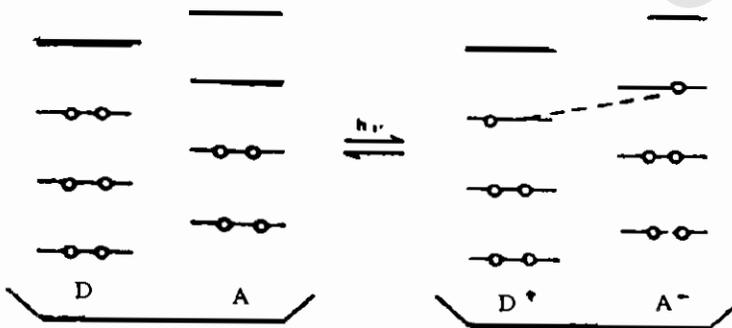
انتقال تحول الشحنة:

عند خلط جزئين لها نفس تكوين مترابطات غير ثابتة، غالبا ما يظهر حزمة ضوئية جديدة شكل (١٦).



الطول الموجي

شكل (١٦): انتقال حزمة الشحنة للمترابط 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 Δ 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 $S = \int \psi_n \psi_m d\tau$ ، ψ_m ، ψ_n ، هما المدارات المانحة والمستقبلة على التوالي، d هي المسافة بين مركزي المانح والمستقبل بوحدات الانجستروم \AA ، $\bar{\nu}$ الطاقة الانتقالية في العدد الموجي سم⁻¹ 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 π إلى π^* ، n إلى π^* وتحول الشحنة الانتقالية:

تظهر المركبات العضوية الكربونيل كمثال من حيث حزم الامتصاص ويمكن تعيينها أو تحديدها كما هي ناتج للانتقال π إلى π^* ، n إلى π^* وتحول الشحنة الانتقالية.

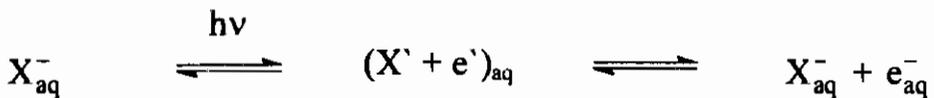
مبدئياً وبصورة تقريبية لتحديد إيجاد الحزمة الناتجة عن أى انتقال والصفات لحالات الطاقة المطابقة يمكن تدوينها فى الجدول (٥).
جدول (٥):

CT	π, π^*	(n, π^*)	الحالة
٤ - ٣	٤ - ٣	٢	١- الشده (لوغاريتم E)
٣٠,٠٠٠	٤٠,٠٠٠	٣٠,٠٠٠	٢- مدى الطاقة سم ^{-١}
٢٣٠٠	٦٠٠	٨٠٠	٣- زحزحة المذيب سم ^{-١}
٣,٠٠٠	٨,٠٠٠	٣,٠٠٠	٤- S-T قفز سم ^{-١}
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.
صفر	٠,١	١	٦- استقطابية العزم الانتقالي.
			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 $(5^2P_{3/2} - 5^2P_{1/2})^1$ 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 الوميضية بمحلول يوريد البوتاسيوم.

مثيل لطيف انتقال الشحنة إلى المذيب قد يمكن ملاحظته لمحلول مائي لسيانيد الحديدوز $Fe(CN)_6^{2-}$ لأيونات الفينات وبعض أيونات غير العضوية بعض الأمثلة يمكن تدوينها في الجدول (٦).

جدول (٦): عمليات الانتقال في المحاليل المائية.

العملية	الطول الموجي λ_{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_{aq}^{2+}