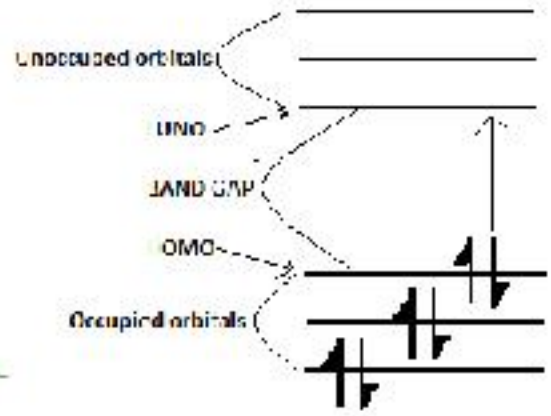
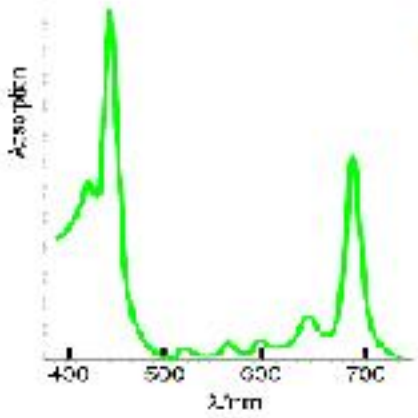
الانتقالات الالكترونية الجزيئية Molecular electronic transitions

الانتقالات الالكترونية Electronic transitions

الطاقة اللازمة لإحداث تغير في التوزيع الالكتروني Electronic distribution للجزيئات يكون في حدود $1eV$ والذي يكافئ $8000cm^{-1}$ أو $10kJ/mol$. لذا فان الفوتون الممتص أو المنبعث يجب أن تكون طاقة في حدود المنطقة المرئية Visible region اوالمنطقة فوق البنفسجية Ultraviolet. في بعض الحالات يحدث إعادة لتوزيع الالكترونات بسبب تحلل الجزيئات. عند حدوث انتقال الكتروني في الجزيئة، انتقال إلكترون من أعلى مستوي ممتلئ في حزمة التكافؤ إلى أوطئ مستوي فارغ في حزمة التوصيل وكما في الشكل (1)، فان التوزيع الالكتروني سيتغير لذا فان النواة في الجزيئة ستتعرض لعدة قوى بسبب الاختلاف في التوزيع الالكتروني وبذلك فان النواة ستستجيب لهذا على شكل اهتزاز . التركيب الاهتزازي Vibrational structure لانتقالات الالكترونية يمكن تحليله لنماذج غازية، في الطور الغازي Gas phase، ولكن في حالة السوائل والمواد الصلبة فان خطوط الانتقال ستتداخل سوياً محدثةً اتساعاً طيفياً Spectral broad ، لاحظ الشكل (2).



الشكل (1)



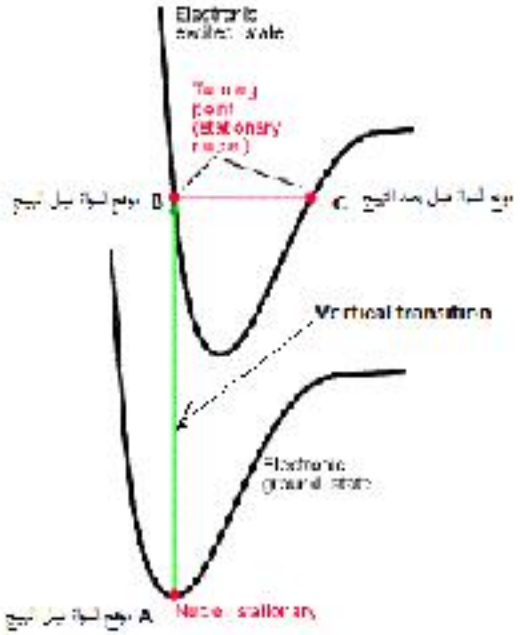
الشكل (2)

مبدأ فرانك كوندون Franck-Condon principle

التركيب الاهتزازي للانتقالات الالكترونية يمكن أن يوضح وفق مبدأ فرانك كوندن حيث بسبب كتلة النواة الكبيرة مقارنةً مع كتلة الإلكترون فان الانتقالات الالكترونية ستحدث بسرعة اكبر من سرعة استجابة النواة لهذا الانتقال. وكنتيجة للانتقال فان الكثافة الالكترونية ستتكون بسرعة في أماكن جديدة وستقل في أماكن أخرى، أي

Created with nitroPDF professional

أن $d\rho(r,t) = \frac{\partial \rho(r,t)}{\partial r} dr + \frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} dt$. النواة في الحالة الابتدائية، حالة الجزيئة قبل حدوث التهيج الالكتروني، ستتعرض لمجال قوى جديدة، حيث ستستجيب لهذه القوى عن طريق الاهتزاز حول الموقع الأصلي. نقطة الاتزان قبل التهيج A ستصبح نقطة انطلاق في الحالة النهائية (حالة التهيج) باتجاه نقطة الاتزان الجديدة، لاحظ الشكل (3).



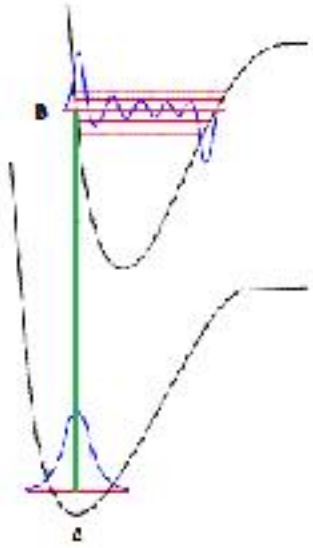
الشكل (3)

ووفق مبدأ فرانك كوندون فان أعظم شدة انتقال اهتزازي Vibronic transition تكون عن طريق انتقال عمودي من الحالة الأرضية A إلى الحالة الاهتزازية (حالة التهيج الأولى) مباشرة، أي الحالة التي تقابل الحالة الأرضية حيث مركز الجزيئة الالكتروني قبل التهيج. أما الانتقالات الأخرى (لمستويات اهتزازية) تحدث ولكن بشدة اقل.

توضيح:

من الناحية الكمية لمبدأ فرانك كوندون فان الجزيئة قبل الامتصاص تكون في الحالة الأرضية Ground state، أوطئ حالة اهتزاز، والتي تمثل أوطئ حالة الكترونية. حيث أن أعظم احتمالية لتواجد النواة عند مسافة الاتزان R_e وعند حدوث انتقال إلى حالة تهيج جديدة فان النواة وخلال الانتقال إلى الحالة الجديدة لا تغير موقعها لذا يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر أي أن إحداثيات النواة ثابتة خلال الانتقال، لاحظ الشكل (4). بعبارة أخرى انتقال عمودي Vertical transition أو على شكل خط عمودي Vertical lineو الذي يستخدم لتعريف الانتقال الالكتروني والذي يحدث دون أي تغير في الهندسة الفراغية للنواة Nuclear geometry.

Created with nitroPDF professional



الشكل (4)

الانتقال العمودي سيعبر او سيقطع عدد من المستويات الاهتزازية للحالة الالكترونية العليا. المستوي الذي يؤشر بعلامة B سيمثل المستوي الذي يقابل أعظم احتمالية لتواجد النواة ضمن نفس المسافة R_e والتي تكون الدالة الموجية الاهتزازية فيها تمتلك أعظم سعة. أيضا هنالك مستويات قريبة من المستوي B السابق ولها احتماليان مقاربة لـ R_e . لذا فانه يحدث انتقالات إلى تلك المستويات الاهتزازية في تلك المنطقة العليا (لكن أعظم شدة تكون للحالة التي لها دالة اهتزازية قمتها اقرب إلى R_e .

التركيب الاهتزازي للطيف يعتمد على الموقع الأفقي Horizontal position النسبي لمنحنى الطاقة الكامنة. سيزاح منحنى الطاقة الكامنة العلوي بصورة أفقية عن المنحنى السفلي لان طول الأصرة في حالة التهيج الالكتروني تكون اكبر أو بعبارة أخرى أكثر غير متآصرة Anti-bonding مقارنة مع الحالة الأرضية التي تكون متآصرة Bonding.

مبدأ فرانك كوندون Franck-Condon factor

الشكل الكمي لمبدأ فرنك كوندون يعتمد على عزم ثنائي قطب الانتقال Transition dipole moment:

$$\mu_{fi} = \langle f|\mu|i\rangle$$

حيث $|i\rangle$ تمثل الحالة الابتدائية و $|f\rangle$ تمثل الحالة النهائية. مؤثر عزم ثنائي القطب يمثل المجموع على كل الانوية والالكترونات في الجزيئة.

$$\mu = -e\sum_{i=1} r_i + e\sum_{l=1} Z_l R_l$$

وان شدة الانتقال تتناسب مع $|\mu_{fi}|^2$. جميع مستويات الجزيئة لها جزء الكتروني $|\varepsilon\rangle$ وجزء اهتزازي $|v\rangle$ لذا فضمن تقريب بورن ابينهايمر Born-Oppenheimer approximation، الذي يعتبر أن سرعة الالكترونات

Created with nitroPDF professional

أسرع بكثير من سرعة الانوية اي يمكن فصل الدالة الى دالة الكترونية ودالة اهتزازية $|\varepsilon\upsilon\rangle = |\varepsilon\rangle|\upsilon\rangle$, لذا فان عزم ثنائي القطب للانتقال الالكتروني سيكون:

$$\mu = \langle \varepsilon_f \upsilon_f | -e\sum_{i=1} r_i + e\sum_{l=1} Z_l R_l | \varepsilon_i \upsilon_i \rangle$$

$$\mu = -e\sum_{i=1} \langle \varepsilon_f | r_i | \varepsilon_i \rangle \langle \upsilon_f | \upsilon_i \rangle + e\sum_{l=1} Z_l \langle \varepsilon_f | \varepsilon_i \rangle \langle \upsilon_f | R_l | \upsilon_i \rangle$$

الحد الثاني سيساوي صفر لان $\langle \varepsilon_f | \varepsilon_i \rangle = \delta_{fi} = 0$ لأنة يمثل حالتين مختلفتين (خواص التعامد). لذا

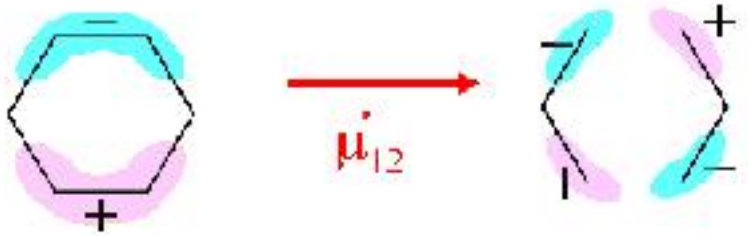
$$\mu = -e\sum_{i=1} \langle \varepsilon_f | r_i | \varepsilon_i \rangle \langle \upsilon_f | \upsilon_i \rangle$$

$$\mu = \mu_{\varepsilon_f,\varepsilon_i} S(\upsilon_f,\upsilon_i)$$

$$S(\upsilon_f,\upsilon_i) = \langle \upsilon_f | \upsilon_i \rangle$$

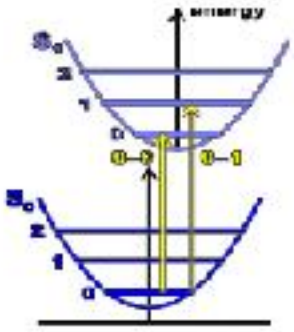
$$\mu_{\varepsilon_f,\varepsilon_i} = -e\sum_{i=1} \langle \varepsilon_f | r_i | \varepsilon_i \rangle$$

عنصر المصفوفة $\mu_{\varepsilon_f,\varepsilon_i}$ هو عزم ثنائي الانتقال الذي يظهر من إعادة التوزيع الالكتروني. لاحظ الشكل (5) . أما $S(\upsilon_f,\upsilon_i)$ فيمثل عامل فرانك كوندون للتداخل بين حالة الاهتزاز $|\upsilon_i\rangle$ (الحالة الالكترونية الابتدائية للجزيئة) وحالة الاهتزاز $\langle\upsilon_f|$ (الحالة الالكترونية النهائية أو التهيج الأولي)، بما أن شدة الانتقال تتناسب مع مربع عزم ثنائي القطب للانتقال $|\mu_{fi}|^2$ لذا فان العامل سيعرف على أنة عامل فرانك كوندون للانتقال.



الشكل (5)

(مثال 1) إذا افترضنا حالتين أرضيتين لهما نفس ثابت القوة. لكن أطوال الأواصر في الحالتين تختلف بـ ΔR . جد علاقة لشدة نسبية الانتقال من $0 \leftarrow 0$ كدالة لـ ΔR .



Created with nitro PDF professional

الحل:

باستخدام دوال توافقية وبالشكل التالي

$$\psi_v(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha^2 x^2}{2}\right),$$

$$\psi_v(x+\Delta R) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha^2 (x+\Delta R)^2}{2}\right)$$

$$\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$$

$$S(0,0) = \langle 0 | 0 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x)\psi_v(x+\Delta x)dx$$

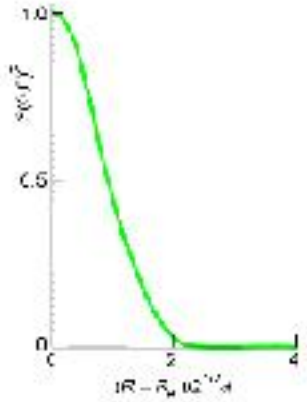
$$S(0,0) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{\alpha^2 (x+\Delta R)^2}{2}\right]dx$$

$$S(0,0) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha^2 \Delta R^2}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\alpha^2 \left(x - \frac{\Delta R}{2}\right)^2\right]dx$$

$$\because \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2)dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\therefore |S(0,0)|^2 = \exp\left[-\frac{\alpha \Delta R}{2}\right]^2$$

الشكل (6) يوضح العلاقة بين ΔR و $|S(0,0)|^2$ حيث نلاحظ أن أعظم قيمة تكون عندما $\Delta R \leftarrow 0$.



الشكل (6)

إذا كان لجزيئة Br^2 $R_e = 228\,pm$ وهنالك حالة عليا لها $R'_e = 266\,pm$. فعندما يكون العدد الموجي الاهتزازي يساوي $250\,cm^{-1}$ فعندها يكون $S(0,0)^2 = 5.1\times10^{-10}$. لذا فان شدة الانتقال $0-0$ تكون فقط 5.1×10^{-10} وتبعا لذلك ماذا ن منحنيات الجهد مباشرة واحدا فوق الأخر؟

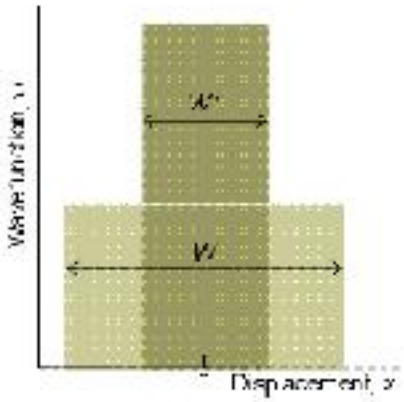
Created with nitroPDF professional

(تمرين) اعد المثال السابق عندما تكون الحالتان تختلفان أيضا بثابت القوة.

(تمرين) اثبت أن مجموع معاملات فرانك كوندون للانتقالات من الحالة υ إلى الحالة υ' تساوي واحد.

$$\sum_{\upsilon'} |S(\upsilon',\upsilon)|^2 = 1$$

(تمرين) إذا افترضنا أن الدوال الموجية الاهتزازية قربت على شكل دوال مستطيلة وبعرض W و W'' ومتمركزة حول نقطة توازن الأواصر، لاحظ الشكل (7). جد عامل فرانك كوندون عندما تكون المراكز متطابقة و أن $W''(W$.



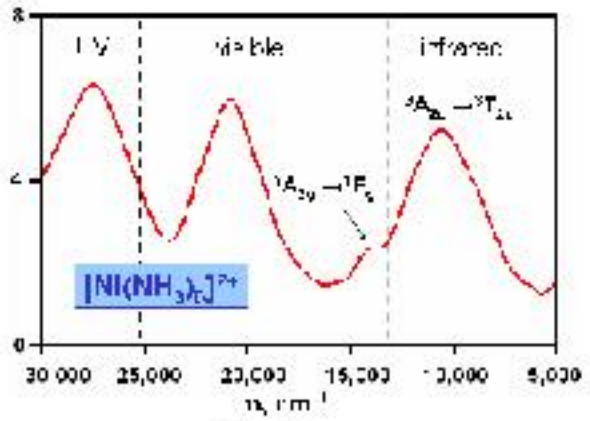
الشكل (7)

(تمرين) جد عامل فرانك كوندون للانتقال من الحالة الارضية الى الحالة المتهيجة الاولى $0 \leftarrow 1$ مفترضاً ان ثابت القوة لا يتغير اثناء الانتقال.

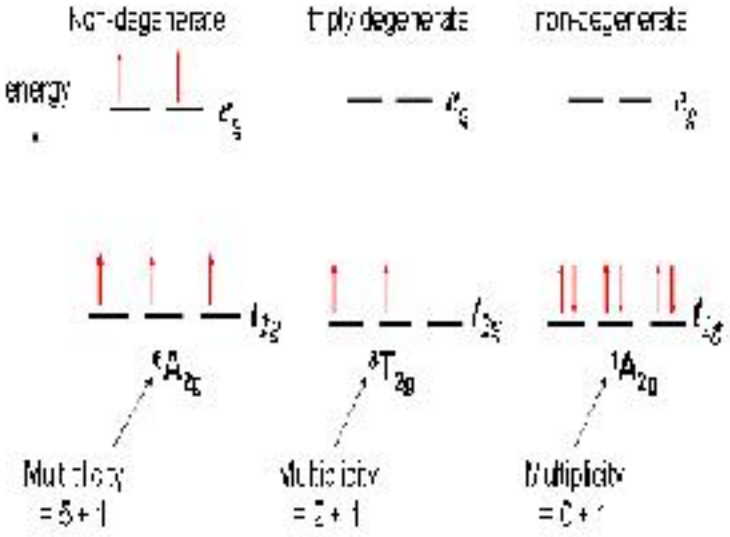
الانتقالات $d \leftarrow d$ transitions

تصنف جميع مدارات d الخمسة كمياً على أنها منحلة. في معقدات المعادن Metal complex حيث أن الذرة لا تكون كروية الشكل. لذا فان المدارات الخمسة لـ d لا تكون جميعها منحلة بل أن الالكترونات ممكن أن تمتص أو تبعث طاقة عن طريق الانتقال بين هذه المستويات. الشكل (8) يبين طيف لجزيئة $\left[Ni(NH_3)_6\right]^{2+}$. حيث نلاحظ وجود انتقالين من نوع $d \leftarrow d$ بشة مختلفة. الرموز T, E, A تشير الى حالة غير منحلة Non-degenerate state وحالة ثنائية الانحلال Doubly degenerate وحالة ثلاثية الانحلال Triply degenerate. اما الارقام الواقعة على الجهة العلوية اليسرى من الحرف T, E, A فتمثل عدد الالكترونات الغير ثنائية مضاف اليها العدد واحد. اما الرمز g يشير الى $even-parity$ ، لاحظ الشكل (9). بعض الحالات الارضية والمتهيجة ولعدد الكترونات مختلف مبينة في الشكل (10) وكذلك الانتقالين $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ و $^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ موضحين في الشكل (11) على التوالي.

Created with nitroPDF professional

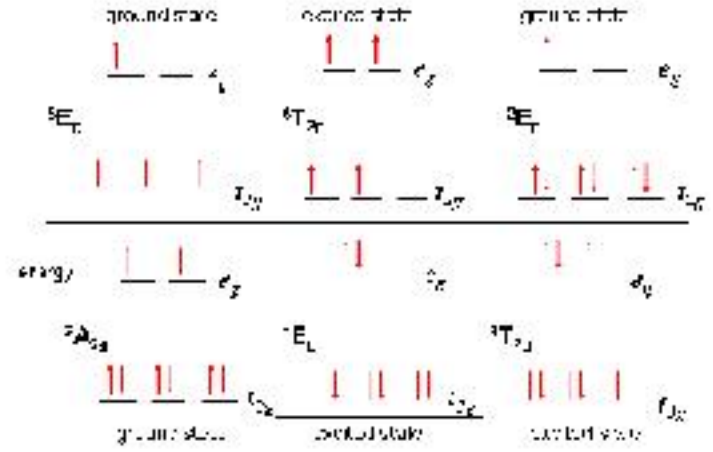


(8) الشكل

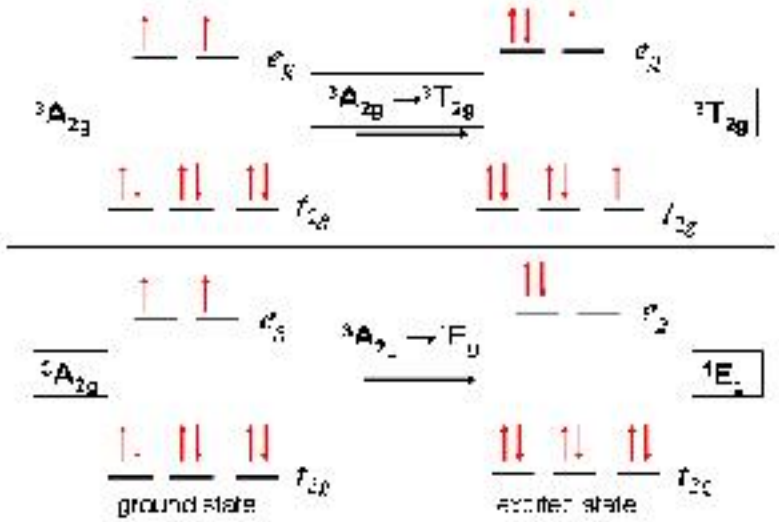


(9) الشكل

Created with nitroPDF professional



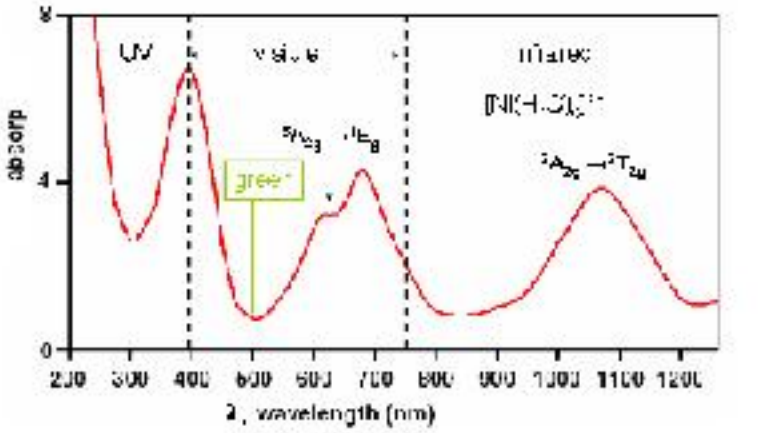
الشكل (10)



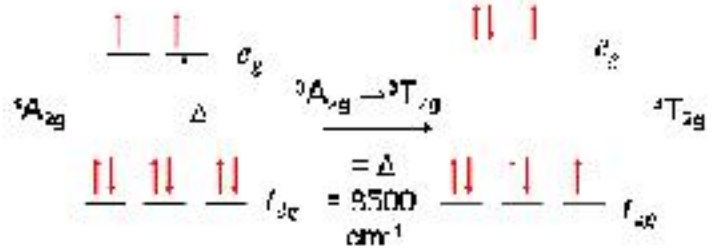
الشكل (11)

في هذه المعقدات فان المدارات الخمسة للذرة المركزية ستنفصل لتشكل حالتين كميتين فقط وان الفرق بينهما يسمى بارا متر فصل المجال الليكاندي Ligand–field splitting parameter. لان Δ كبيرة فان هذه المعقدات ستستجيب للمنطقة المرئية. لذا فان هذا النوع من الانتقالات يكون المسؤول عن عدد من الألوان التي تميز d–metal–complexes. لمعقد مثل $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ فان طيف الامتصاص يكون عند طول موجي $500nm$ والذي يقابل طاقة $E \approx 2.5eV$. المعقد $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ يظهر اللون الاخضر لانه يمتص الطول الموجي $500nm$. حيث نلاحظ ان هنالك حزمتي امتصاص الاولى تمثل الانتقال $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ والثانية $^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$. الحزمة عند $\lambda = 1180\text{nm}$ والخاصة بالانتقال $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ ستمثل Δ للمعقد والموضحة في الشكل (13). يمكن ملاحظة الحزمة الضعيفة عند $620nm$ والتي تقابل الانتقال $^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$. الالكترون النتهيج يتحرك ضمن مستوى e_g بحيث انه لا يحتاج طاقة Δ ، بل سيعتمد على الاختلاف في طاقة برم الازواج Spin–pairing energy. لاحظ الشكل (14). القمتين عند اعظم طاقة تقابل الانتقال $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ والذي يتطلب اختلاف في الاعداد الكمية المغناطيسية لمدارات d ، والتي تمثل بـ $^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ و $^3T_{2g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ والمبين في الشكل (15).

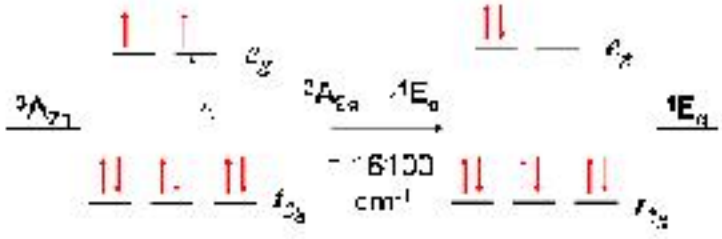
Created with nitroPDF professional



(12) الشكل

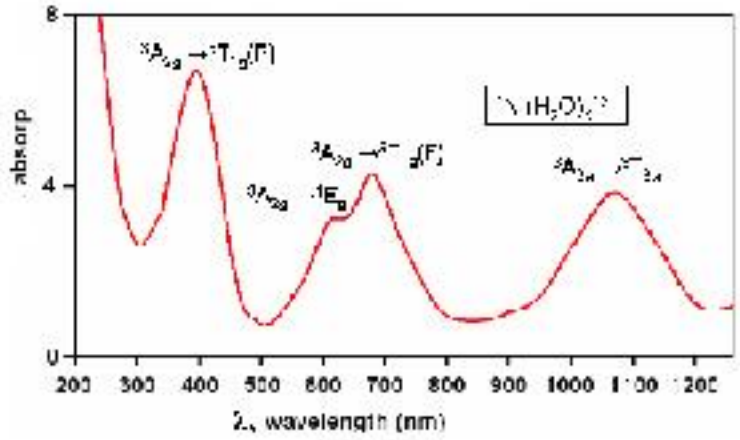


(13) الشكل



(14) الشكل

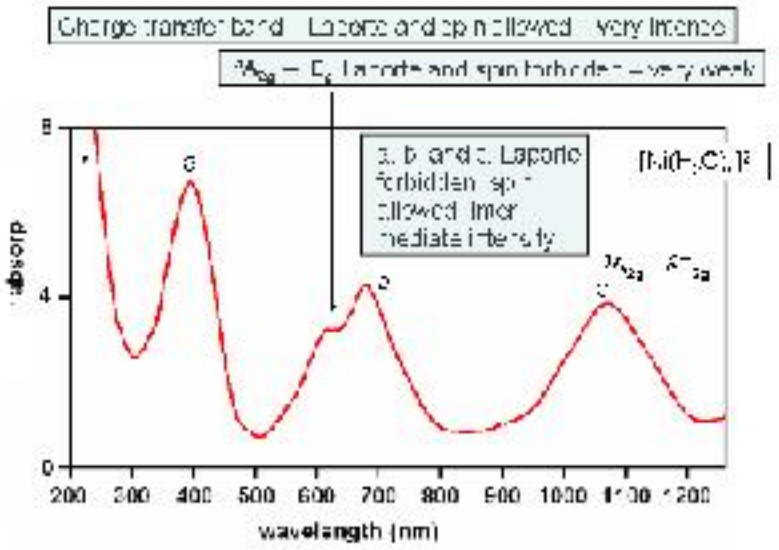
Created with nitroPDF professional



الشكل (15)

قواعد الختيار للانتقالات الالكترونية Selection rules for electronic transitions

هنالك ثلاث مستويات لشدة الحزم التي لاحظناها في طيف معقدات المعادن الايونية. هذه المستويات من الشدة تتحكم بها قاعدتين الاولى قاعدة اختيار لابورت Laporte selection rule "الضوء لكي يفاعل مع الجزيئة ويمتص يجب ان يحدث تغير في عزم ثنائي القطب، وان الانتقال الذي لا يرافقة تغير في الزوجية يكون محضور". اي ان جميع الانتقالات ضمن القشرة d ، مثل $^3T_{2g}\leftarrow{}^3A_{2g}$ محضورة لعدم تغير الزوجية. ل‍ا‍ا فان حزم انتقال الشحنة والمتمثلة بالانتقالات $p\rightarrow d$ و $d\rightarrow p$ والتي تحقق قاعدة لابورة ستكون اكثر شدة. قاعدة اختيار البرم Spin selection rule " الانتقالات التي تتضمن تغير في البرم او عدد الالكترونات الغير زوجية ستكون مسموحة". وهذا يبين لماذا الانتقالات داخل القشرة d ، مثل $^1E_g\leftarrow{}^3A_{2g}$، التي تترافق مع تغير البرم اقل شدة من من الانتقالات مثل $^3T_{2g}\leftarrow{}^3A_{2g}$، والشكل (16) يبين الانتقالات المسموحة والمحضورة وفق قواعد الاختيار.

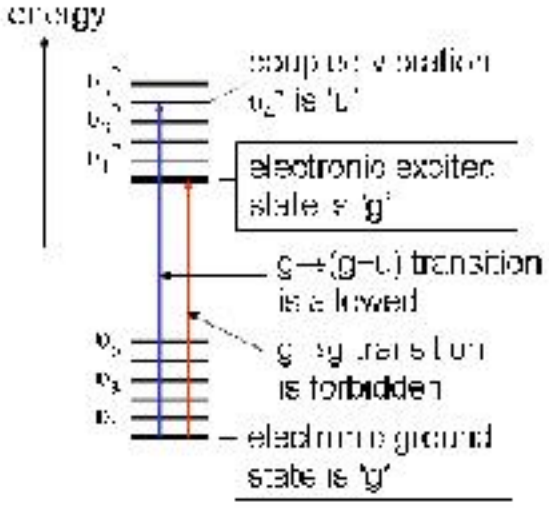


الشكل (16)

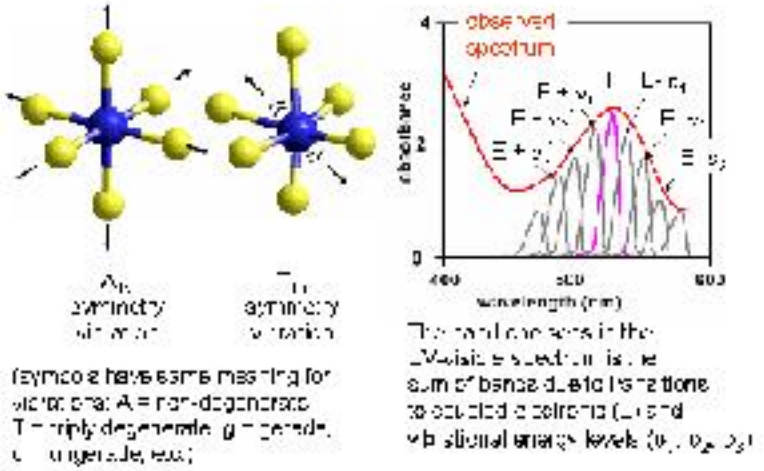
Created with nitroPDF professional

الانتقالات الفايبرونيك Vibronic transitions

المشكلة الرئيسية في تفسير الطيف المرئي لـOctahedral complex أن الانتقالات $d \leftarrow d$ لهذه المعقدات تكون غير مسموحة Forbidden. حسب قواعد الاختيار للابورت Laporte selection rule والتي تشير إلى أن الانتقالات المسموحة فقط التي يرافقها تغير في الزوجية Parity. لذا فان الانتقال يكون مسموح فقط عندما يرافقه تغير في مركز التناظر وذلك بحدوث اهتزاز غير متناظر. الانتقالات الالكترونية تزدوج مع الاهتزازات ذات التناظرات المختلفة وهذه الحالة تؤدي الى عكس الزوجية للحالات الكترونية والتي بدورها ستحقق قاعدة لامبورت. لاحظ الشكل (17). الانتقالات الالكترونية، كما لاحظناها في معقدات النيكل، دائما فيها اتساع طيفي كبير بسبب انها متزاوجة مع الاهتزازات. الانتقالات من الحالة الارضية زائداً عدة اهتزازات (v_3, v_2, v_1) الى الحالات المتهيج زائداً (v_3, v_2, v_1) بحيث ان الحزمة الالكترونية عملياً تتركب من انتقالات الكتروني زائداً الاهتزازية. لاحظ الشكل (18).



الشكل (17)



الشكل (18)

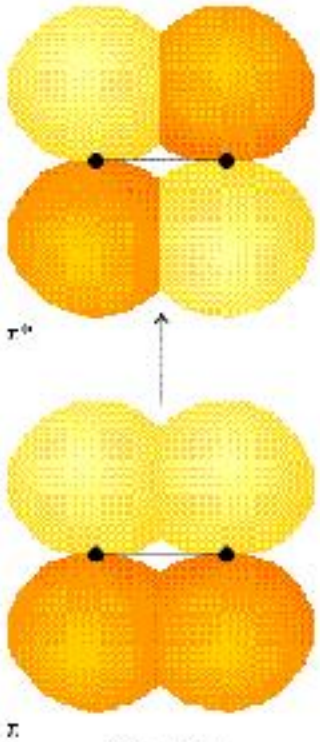
Created with nitroPDF professional

انتقالات نقل شحنة Charge-transfer transitions

المعقد ربما يمتص إشعاع كنتيجة لانتقال إلكترون من الليكاندات إلى مدارات d التابعة للذرة المركزية أو العكس. في هذه الحالة فان انتقالات نقل الشحنة ستمثل حركة الإلكترون خلال مسافة كبيرة والذي سيؤدي إلى زيادة في عزم ثنائي القطب للانتقال. ولذا فان الانتقال سيكون حاد(بشدة كبيرة). هذا النمط من النشاط اللوني يلاحظ في ايون البرمنكنات MnO_4^- ذات اللون البنفسجي والذي يكون بسبب الامتصاص القوي وضمن المدى الطيفي $420 - 700nm$. في هذا الايون فان الإلكترون سيغادر من المدارات المقيد بصورة كبيرة بليكاندات ذرة الأكسجين إلى مدارات مقيد بصورة كبيرة لذرة Mn. هذا الحالة تعرف بـLigand-to- metal charge-transfer transitions. كذلك عند انتقال إلكترون d إلى المدارات π الغير متآصرة لليكاندات العطرية Aromatic ligand.

انتقالات $n \leftarrow \pi^*$ و $\pi \leftarrow \pi^*$ Transitions

عند حدوث عملية امتصاص بواسطة الآصرة المزدوجة $C = C$ سيهيج إلكترون π وينتقل إلى المدار الغير متاصر π^* . كما في الشكل (19).

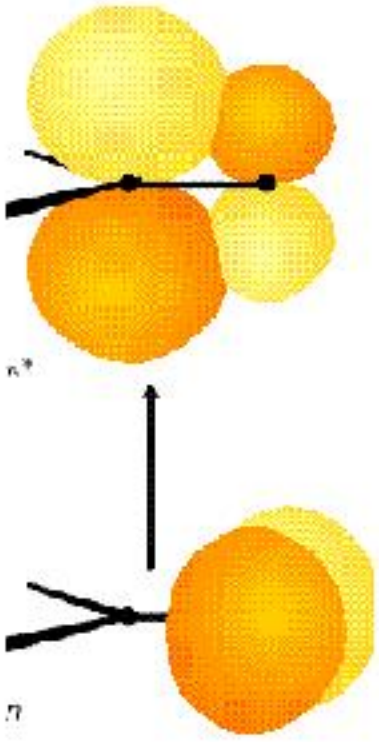


الشكل (19)

فان هذا الانتقال $\pi \leftarrow \pi^*$ تكون طاقة بحدود $7eV$ للاصرة المزدوجة الغير مشبعة Unconjugated double bond والتي ستقابل امتصاص عند الطول الموجي $180nm$ في المنطقة فوق البنفسجية Ultraviolet. عندما تكون هذه الأصرة المزدوجة جزء من سلسلة متبادلة Conjugated chain فان طاقات المدارات الجزيئية ستتقارب أكثر فأكثر وان الانتقال $\pi \leftarrow \pi^*$ سيتحرك باتجاه المنطقة المرئية من الطيف. الانتقال المسئول عن الامتصاص في مركبات الكاربونيل Carbonyl compounds هو وجود أزواج الكترونية على ذرة الأكسجين. وحسب نظرية المدارات الجزيئية فان هذه الزوج الالكتروني سيحدد

Created with nitroPDF professional

بصورة كبير ة لذرة واحدة. وان احد هذه الالكترونات ربما سيتهيج إلى المدار π^* الفارغ لمجموعة الكاربونيل والذي يمثل انتقال من نوع $n \leftarrow \pi^*$. هذا النوع من الانتقالات يكون بحدود $4eV$ أي بطول موجي $290nm$ وكما في الشكل (20).

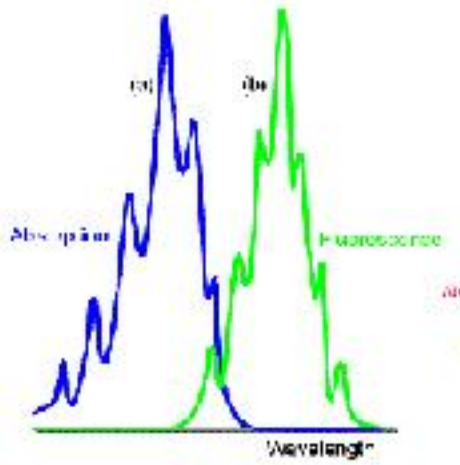


الشكل (20)

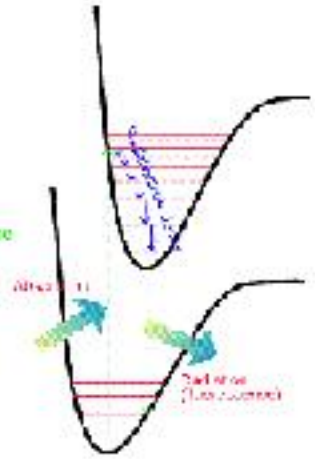
عملية الفلوريسنز The fluorescence process

عمليات الانحلال الإشعاعي هي الطريقة التي تتخلص بها الجزيئات من طاقة التهيج على شكل فوتون. عمليات الانحلال الغير إشعاعية تكون هي السائدة في الغالب, حيث أن طاقة التهيج تتحول إلى اهتزاز و دوران والى الجزيئات المحيطة بها. الشكل (21) يبين تعاقب المراحل اللازمة في عملية الفلوريسنز. حيث أن الامتصاص الابتدائي ينقل الجزيئة إلى حالة اليكترونية متهيجة Excited electronic state وان طيف الامتصاص مبين في الحالة a في الشكل(22). الجزيئة المتهيجة تبدأ بالتصادم مع الجزيئات المحيطة بها وبالتالي تعطيها طاقة بصورة غير إشعاعية وتبدأ تدريجيا بنزول المستويات الاهتزازية وصولاً إلى أوطئ مستوى اهتزازي لحالة التهيج الالكترونية. في حالة عد قدرة الجزيئات الأخرى على استلام الطاقة والتي تعمل نزول الجزيئة المتهيجة إلى حالتها الأرضية فان ذلك سيؤدي إلى حدوث انبعاث تلقائي Spontaneous emission للطاقة المتبقية باتجاه الحالة الأرضية دون الحاجة الى انتقال الطاقة إلى الجزيئات المجاورة لها. إن هذا الانبعاث التلقائي سيكون عمودي باتجاه الحالة الأرضية ووفق مبدأ فرانك كوندن. كما في الحالة b في الشكل(22).

Created with nitroPDF professional



الشكل (22)



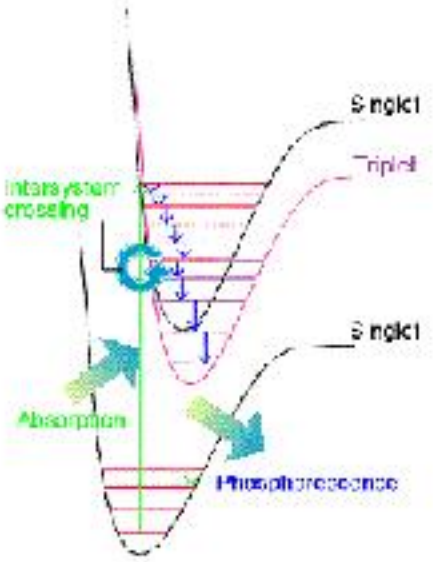
الشكل (21)

الجزيئة المتهيجة تبدأ بالتصادم مع الجزيئات المحيطة بها وبالتالي تعطيها طاقة بصورة غير إشعاعية وتبدأ تدريجيا بنزول المستويات الاهتزازية وصولاً إلى أوطئ مستوى اهتزازي لحالة التهيج الالكترونية. في حالة عد قدرة الجزيئات الأخرى على استلام الطاقة والتي تعمل نزول الجزيئة المتهيجة إلى حالتها الأرضية فان ذلك سيؤدي إلى حدوث انبعاث تلقائي Spontaneous emission للطاقة المتبقية باتجاه الحالة الأرضية دون الحاجة الى انتقال الطاقة إلى الجزيئات المجاورة لها. إن هذا الانبعاث التلقائي سيكون عمودي باتجاه الحالة الأرضية ووفق مبدأ فرانك كوندن. كما في الشكل(23).

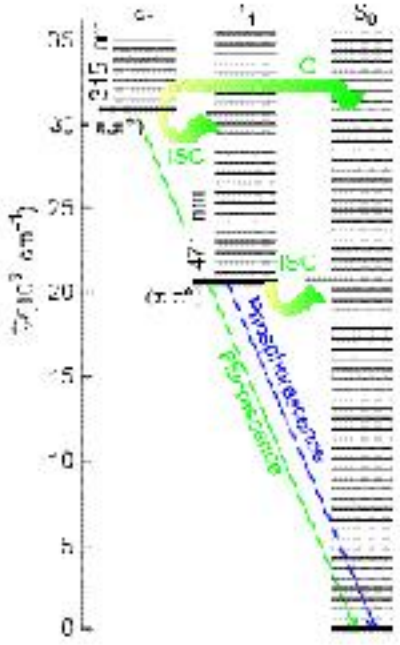
فسفوريسنز Phosphorescence

الشكل التالي يبين تعاقب المراحل اللازمة لحدوث عملية الفسفورسنز للجزيئة عندما تكون في الحالة الأرضية المنفردة Singlet ground state. الخطوات الأولى مشابه إلى عملي الفلورسنز ولكن وجود حالة تهيج ثلاثية Triplet excited state يلعب دور حيث أن الامتصاص الابتدائي ينقل الجزيئة إلى الحالة الاليكترونية المتهيجة Excited electronic state وان طيف الامتصاص مبين في a الشكل.

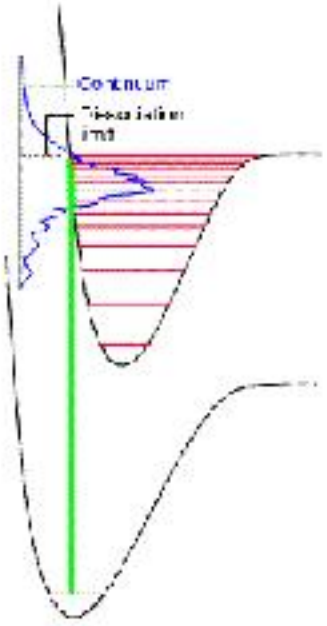
Created with nitroPDF professional

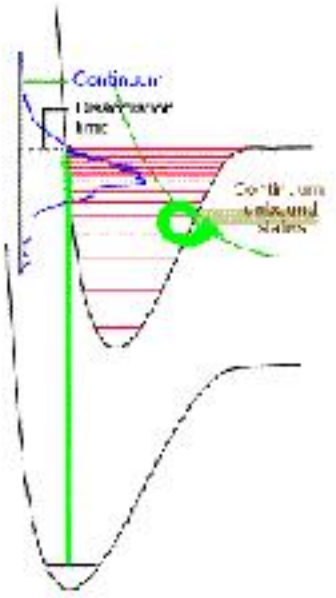


Dissociation and pre-dissociation



Created with nitroPDF professional





Created with
nitroPDF professional