

1-5 المقدمة :

من الاسئلة التي تتبادر الى ذهن الدارس للتركيب الجزيئي ، هي لماذا تتحد الذرات لتكوين الجزيئات ؟ . وما هي القوى التي تربط الذرات مع بعضها ؟ . وما الذي يجعل بعض التراكيب الجزيئية اكثر استقراراً من غيرها ؟ . سنحاول في هذا الفصل الاجابة على هذه الاسئلة من خلال الاستفادة من بعض مفاهيم ميكانيك الكم لدراسة مستويات الطاقة الالكترونية وفق نظريات التآصر والاوربتالات الجزيئية .

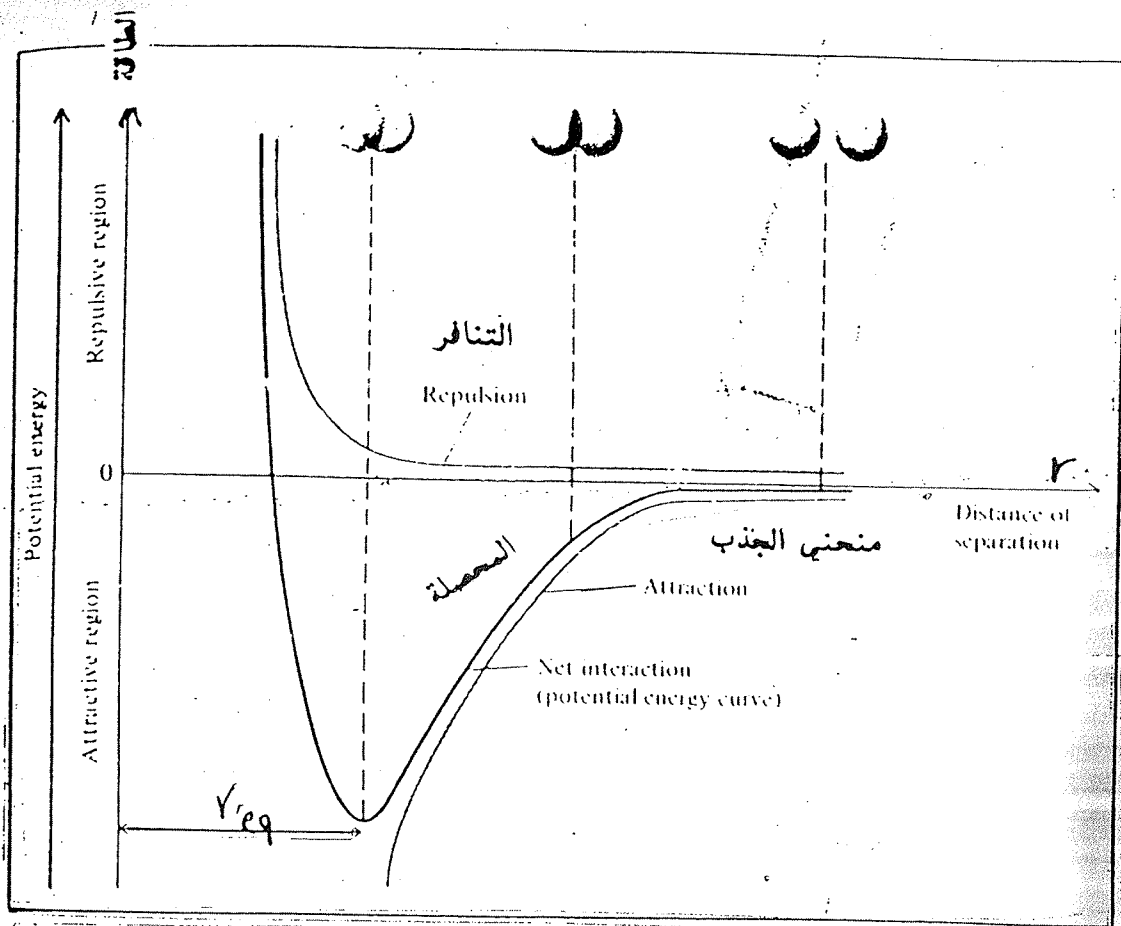
يمكن تصنيف قوى التآصر بين الذرات لتكوين الجزيئات الى ثلاثة قوى هي : قوى التجاذب بين الالكترونات والنويات ، وقوى التنافر بين أزواج من الالكترونات ، وكذلك قوى التنافر بين أزواج من النويات . وعندما تصل هذه القوى الى حالة توازن دقيق ، تتآصر الذرات لتكوين جزيئة مستقرة وذات تركيب جزيئي محدد . وأي محاولة لتغير هذا التركيب سيواجه بهذه القوى التي تحاول إعادة التركيب الى حالته المستقرة . لذلك فإن التركيب الجزيئي يمثل حالة توازن حقيقية بين قوى التجاذب والتنافر .

2-5 منحنى الطاقة لجزيئة الهيدروجين

Potential Energy Parabola for Hydrogen Molecule

تعتبر جزيئة الهيدروجين أبسط جزيئة ، مثلما تعتبر ذرة الهيدروجين أبسط ذرة . تتكون جزيئة الهيدروجين من ذرتين . فعندما تكون هاتين الذرتين بعيدتين عن بعضهما ، لا يوجد أي تأثير من أحدهما على الاخرى ، وكلما قلت المسافة بين الذرتين فإن الالكترون في كل

أوربتال يبدأ بالتأثر بقوة الجذب من قبل النواة الأخرى . وفي الوقت نفسه يبدأ كل من الالكترونين والنواتين بالتنافر بعضها عن الأخرى . وقيمة هذه الطاقات ليست ثابتة وإنما تتغير مع المسافة (r) بين نوى الذرات ، كما موضح في الشكل (1-5) . إن شكل المنحني (الذي يمثل علاقة الطاقة الكامنة كدالة للمسافة بين النوى r) هو أحد المميزات المهمة في حقل التركيب الجزيئي . حيث تصبح قوى التجاذب اكثر تأثيراً من قوى التنافر في المسافات البعيدة ، بينما تصبح قوة التنافر أكثر أهمية عند إقتراب الذرتين من بعضهما .



الشكل (5-1) منحنى الطاقة لجزيئة الهيدروجين

إن وجود الجزيئة مستقرة منوط بحقيقة كون هاتين القوتين تأخذ قيمة دنيا عند النقطة r_{eq} ، حيث أن r_{eq} تدعى بطول آصرة التوازن. وتكون الطاقة الكامنة تساوي صفر عندما تكون المسافة بين الذرتين تساوي مالانهاية. وفوق الخط الذي يمثل الطاقة الصفرية ، تكون طاقة النظام موجبة وتمثل حالة عدم الاستقرار. أما أسفل هذا الخط ، فإن الطاقة الكامنة تكون سالبة وتبدأ بالنقصان حتى تصل القيمة (أي $r = r_{eq}$) . في هذه النقطة تكون الطاقة أقل ما يمكن والجزيئة أكثر استقراراً. الطاقة التفكك للجزيئة فتحسب من الفرق بين قيمة الطاقة الدنيا وقيمتها عندما يكون r مالانهاية. وهذا الفرق يسمى بطاقة الترابط الالكترونية D_e .

إذن يتبين من المناقشة أن منحنى الطاقة يمثل المحصلة أو الفرق بين قوى التنافر بين الالكترين والنواتين ، وقوى التجاذب بين الالكترين والنواتين:

Bonds in Diatomic Molecules

يمكن استخدام فكرة الأوربتالات الالكترونية في الذرات لدراسة الترتيب الالكتروني للجزئيات الثنائية الذرة. حيث لاحظنا (في الفصل الاول) بأن الالكترونات في الذرات لا تحتل الحيز بشكل إعتباطي أو تملك طاقات إعتباطية، وإنما يتم توزيع هذه الالكترونات وطاقاتها بواسطة قوانين ميكانيك الكم، والتعبير عنها بواسطة دوال موجبة ذات ثلاثة أبعاد. والتي تعتمد على مجموعة من أعداد الكم (n, l, m_l, m_s) . كما أن هنالك قواعد محددة لاستنتاج أي من الأوربتالات مستقرة، وأي من الانتقالات الالكترونية تكون مسموحة.

يمكن التوسع في هذه الدراسة لتشمل حالة الجزئيات الثنائية الذرة. إن أفضل فكرة لصياغة شكل الأوربتال الجزئتي يعتمد على إعتبار أن الأوربتالات الجزئية تتكون من مجموع أو فرق الأوربتالات الذرية المكونة للجزئية المعينة. وهذا ما يدعوه بطريقة الجمع الخطي للأوربتالات الذرية Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)، والذي يعطينا صورة وصفية للتركيب الالكتروني للجزئيات.

فعندما تتحد ذرتان لتكوين جزيئة. فإن أرقام أعداد الكم لهذه الذرات يجب أن ترتبط بمجموعة جديدة من أرقام الكم التي تميز مستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة. ففي الذرة الواحدة يزدوج كلاً من عدد الكم الأوربتالي l_1, l_2, l_3, \dots لأعطاء L ، وكذلك عدد الكم المغزلي s_1, s_2, s_3, \dots ليعطي محصلة عدد الكم المغزلي الالكتروني S . لذلك تكون محصلة الزخم الزاوي الأوربتالي للالكترون في الذرة رقم واحد تساوي

$$\sqrt{L_1(L_1 + 1)} \frac{h}{2\pi} \text{ ومحصلة الزخم الزاوي المغزلي تساوي } \sqrt{S_1(S_1 + 1)} \frac{h}{2\pi}$$

وعندما تتحد هذه الذرة مع ذرة أخرى لها محصلة زخم أوربتالي

$$\sqrt{L_2(L_2 + 1)} \frac{h}{2\pi} \text{ ومحصلة زخم زاوي مغزلي } \sqrt{S_2(S_2 + 1)} \frac{h}{2\pi} \text{ فإن القيم}$$

الممكنة لعدد الكم الأوربتالي L والمغزلي S للجزيئة تساوي

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

ولما كان للجزيئة ذات الذرتين مجالاً كهربائياً قوياً على طول المحور البيئي بين النواتين وعلى شكل اسطواني متماثل القوى ناتج من المجال الكهروستاتيكي للنواتين. فإن محصلة الزخم الزاوي الاوربتالي تأخذ بالدوران وترسم مخروطاً في الفضاء مسقطه على المحور البيئي يساوي $M_L \frac{h}{2\pi}$ حيث أن M_L تأخذ القيم $+L$ و 0 و $-L$. لذلك يظهر أن المستويات التي لها قيم مختلفة ل M_L فقط هي التي تمتلك طاقات مختلفة ويرمز لهذه المستويات المختلفة في الطاقة بعدد كم يرمز له ب λ . ان القيمة الحقيقية ل λ تعتبر مقياساً لعدد وحدات الزخم الزاوي (بدلالة وحدات $\frac{h}{2\pi}$) الناتجة من مسقط الزخم الزاوي الاوربتالي للالكترون على طول المحور البيئي. إن λ (التي تصف الاوربتالات الجزيئية) يمكنها أن تأخذ القيم.

$$\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

وتمثل هذه الاوربتالات الجزيئية ب δ, π, σ ... على التوالي. ويكافئ هذا التصنيف المستخدم في الذرات عندما:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

فانها تمثل ب الاوربتالات S و P و d و f على التوالي.

ولما كان عدد الكم M_L للذرة المتحددة يأخذ القيم $-L \leq M_L \leq L$ فإن تسمية الاوربتالات الجزيئية تعتمد الصيغ

$$\dots 3d\delta, 3d\pi, 3d\sigma, 3p\pi, 3p\sigma, 3s\sigma, 2p\pi, 2p\sigma, 2s\sigma, 1s\sigma$$

... الخ. يستخدم الرمز σ لوصف الاوربتال الجزيئي المتكون من اتحاد أوربتالين ذريين من نوع (S). وتجدر الاشارة هنا أن الاوربتالات من نوع σ تكون غير منحلة - Non degenerate إذ أن $\lambda = 0$ أما الاوربتالات الجزيئية من نوع π أو δ فتكون ثنائية الانحلالية. إذ أن λ في هذه الحالات تأخذ القيم 1 و 2 على التوالي.

في حالة الجزيئة الثنائية، يمكن أن نتصور تكوين الاوربتال الجزيئي على اساس الجمع او الفرق بين الاوربتالين الذريين وعلى الشكل التالي:

$$\psi_{mc} = \psi_1 + \psi_2 \quad (\text{bonding})$$

او

$$\psi_{mc} = \psi_1 - \psi_2 \quad (\text{anti bonding})$$

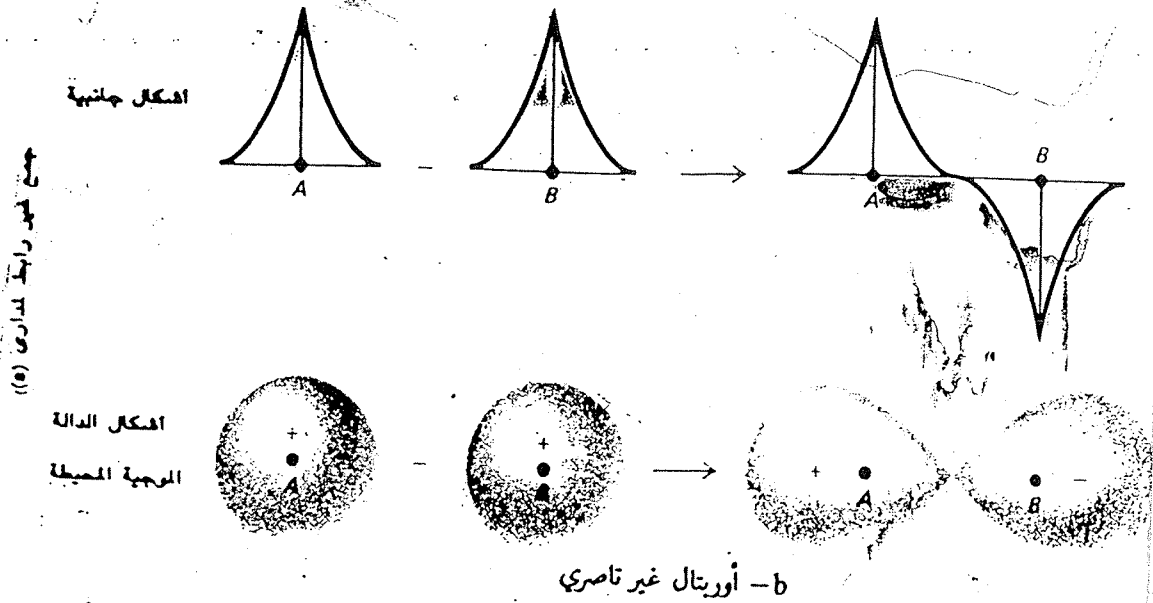
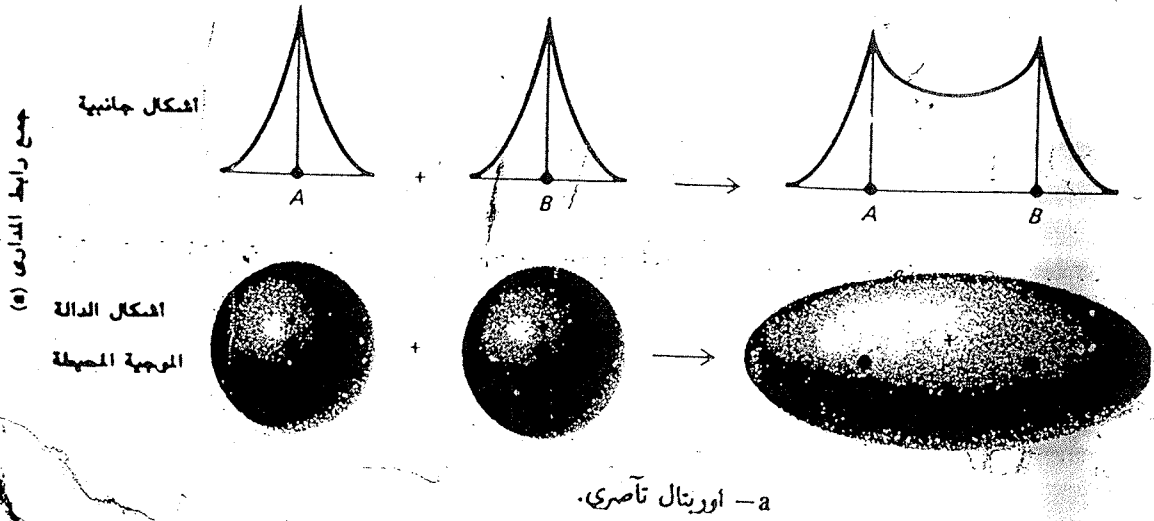
... (5-1)

حيث أن ψ_{mol} تمثل دالة الموجة للاوربتال الجزيئي و ψ_1, ψ_2 تمثلان الدوال الموجية لأوربتال الذرتين (1 و 2) المكونة للجزيئة. وكذلك فإن ψ_{mol}^2 تمثل احتمالية وجود الالكترون في الحيز المعين. فلو أخذنا جزيئة الهيدروجين على سبيل المثال، لوجدنا أن الاوربتالات الذرية هي من نوع S في كل ذرة، وأن مجموع الاوربتالين هو:

$$\psi_{H_2} = \psi_{1s} + \psi_{1s}$$

... (5-2)

ψ_{H_2} تمثل دالة الموجة للاوربتال الجزيئي. فاذا كانت ψ_{1s} موجبة، فإن اتحاد الاوربتالين الذريين يجعل قيمة ψ_{H_2} تزداد فيتكون اوربتال جزيئي بيضوي الشكل ومتناظر كما موضح في الشكل (5-2a)، ويسمى في هذه الحالة بالاوربتال التآصري bonding Orbital، ويرمز له بالرمز $1s\sigma$



الشكل (5-2) تكوين الاوربتالات الجزيئية بالجمع الخطي للدورات الذرية.

أما الشكل (5-2b) فيمثل الاوربتال الجزيئي الناتج من فرق الاوربتالين الذريين:

$$\psi_{H_2} = \psi_{1s} - \psi_{1s}$$

... (5-3)

ويرمز له بالرمز $1s\sigma^*$. والمدار يوصف بأنه غير متآصر (مضاد التآصر) Anti-bonding orbital. وفي هذه الحالة تكون طاقة الجزيئية أعلى من طاقة الذريين المفصولتين. الإشارة (*) تمثل أعلى طاقة.

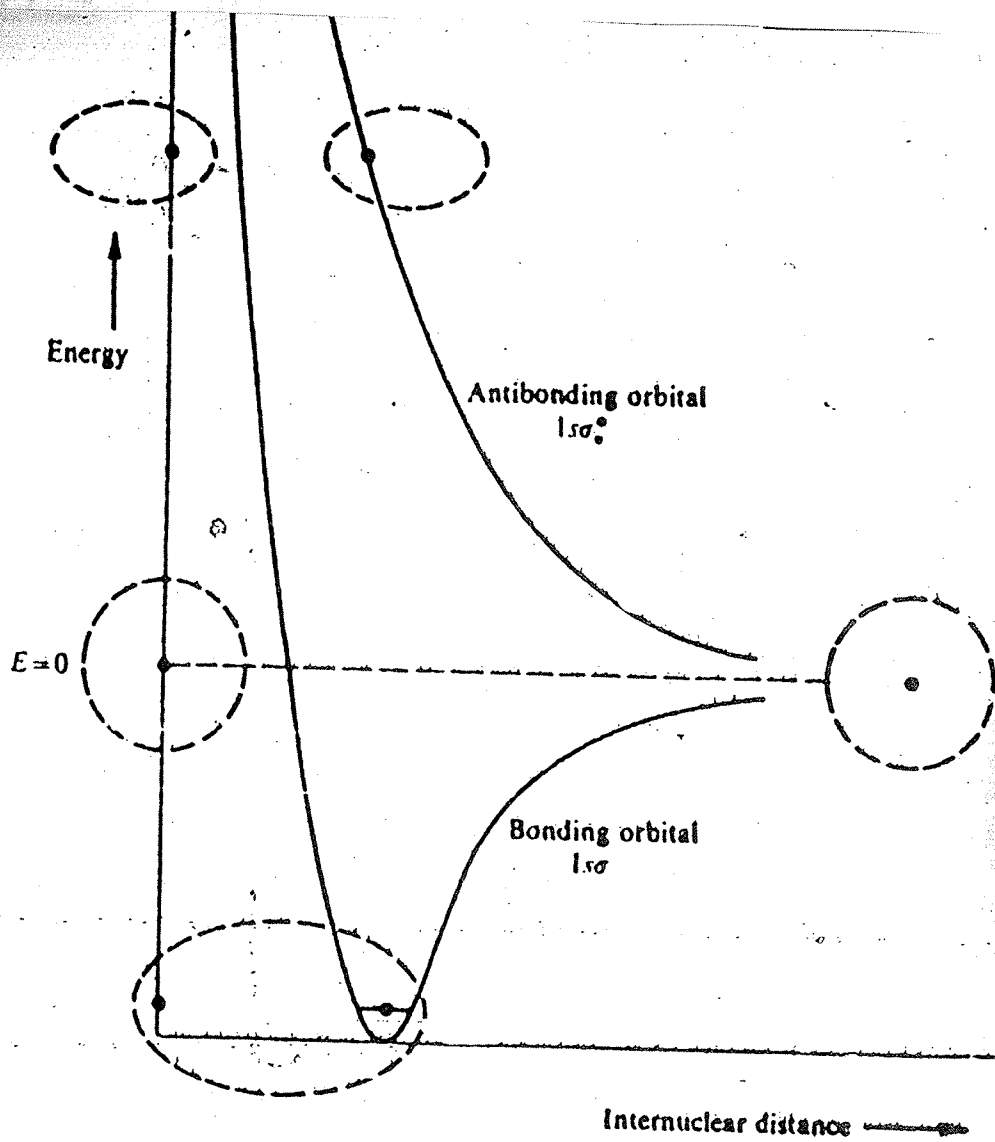
وتكون خاصية تماثل الاوربتالات الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرة هامة لامتلاكها مركز انقلاب Centre of inversion. فاذا كانت الدالة الموجبة متماثلة تحت تأثير الانقلاب في الجزيئة الثنائية المتشابهة الذرتين فإن مركز التناظر يقع في النقطة الوسطية للأصرة بين الذرتين.

يستخدم الرمز (g) للدلالة على الاوربتال الذي يكون متماثل تحت تأثير الانقلاب والرمز (g) مشتق من الكلمة الالمانية gerade أو (متماثل). والرمز الكامل لهذا الاوربتال هو $1S\sigma_g$

ويستعمل الرمز (U) (مشتق من الكلمة الالمانية Ungerade للاوربتال غير المتماثل بالنسبة للعكس من خلال المركز. لذلك فإن $1S\sigma^*$ يرمز له $1S\sigma_u^*$ اي غير متماثل. وفي حالة اوربتال جزيئة الهيدروجين فإن الاوربتال التآصري هو من نوع متماثل ، والاوربتال اللاتآصري يكون غير متماثل. اما في حالة الجزيئة الثنائية غير متشابهة الذرات مثل (HI, CO) لا يوجد لها تناظر مركزي. لذلك لا يوجد تصنيف (متماثل او غير متماثل) لأوربتالاتها.

يوضح الشكل (3-5) كيف أن طاقة المدارين $1S\sigma_g$ و $1S\sigma_u^*$ تتغير مع المسافة بين النواتين ان المدار $1S\sigma_g$ يتغير حسب منحنى مورس في الجزيئة الثنائية وإن قاعدة المنخفض في المنحنى يبين بأن الأصرة قد تكونت بين الذرتين.

بينما الاوربتال $1S\sigma_u^*$ لا يعطي اي تحذب (أو إنخفاض) نحو الاسفل ، بل أنه منحنى مستمر يلتقي مع منحنى الاوربتال $1S\sigma_g$ عند حدود طاقة التفكك Dissociation energy.

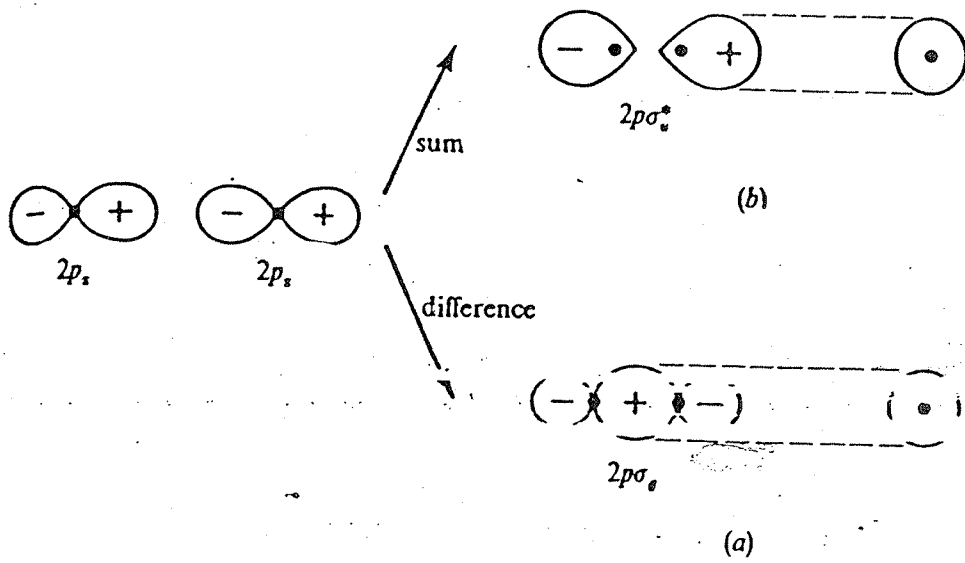


الشكل (3-5) تغير طاقة جزيئة الهيدروجين مع المسافة بين الذرتين (r) للاوربتالين $1S\sigma_g$ و $1S\sigma_u^*$.

لقد رأينا سابقاً أن اتحاد اوربتالين ذريين من نوع $1S$ يعطينا اوربتالين جزيئيين هما $1S\sigma_u^*$ ، $1S\sigma_g$. غير أن اتحاد اوربتالات ذرية اخرى من نوع $2S$ فانها تكون $2S\sigma_u^*$ ، $2S\sigma_g$ وتتشابه بالشكل مع (ولكنه اكبر وبطاقة اعلى من) الاوربتال $1S\sigma_u^*$ ، $1S\sigma_g$ أما الاوربتالات الجزيئية المتكونة من اتحاد اوربتالات ذرية من نوع (P) فانها تتداخل بطريقتين مختلفتين.

حالة الاوربتالات الذرية من نوع (P) التي تقع على طول المحور الجزئى (نفرض ان محور المسافة بين النواتين هو باتجاه Z) ، يمكن أن تتحد لتكوين اوربتالين جزئيين ، كما موضح بالمخططات الميئة في الشكل (4-5). فاذا كانت اشارة الدالتين الموجبتين للاوربتالين الذريين متشابهة ، فان الاوربتال الجزئى الناتج يؤدي الى زيادة الكثافة

الالكترونية بين النواتين الشكل (4a-5) ، والاوربتال هو متآصر ومن النوع σ_g متماثل (أي ليس له عقدة متعامدة مع المحور الجزئى ، كما أن المنظر الخلفى له موضح في الجانب الايمن من الشكل يشبه الاوربتال S الذري).

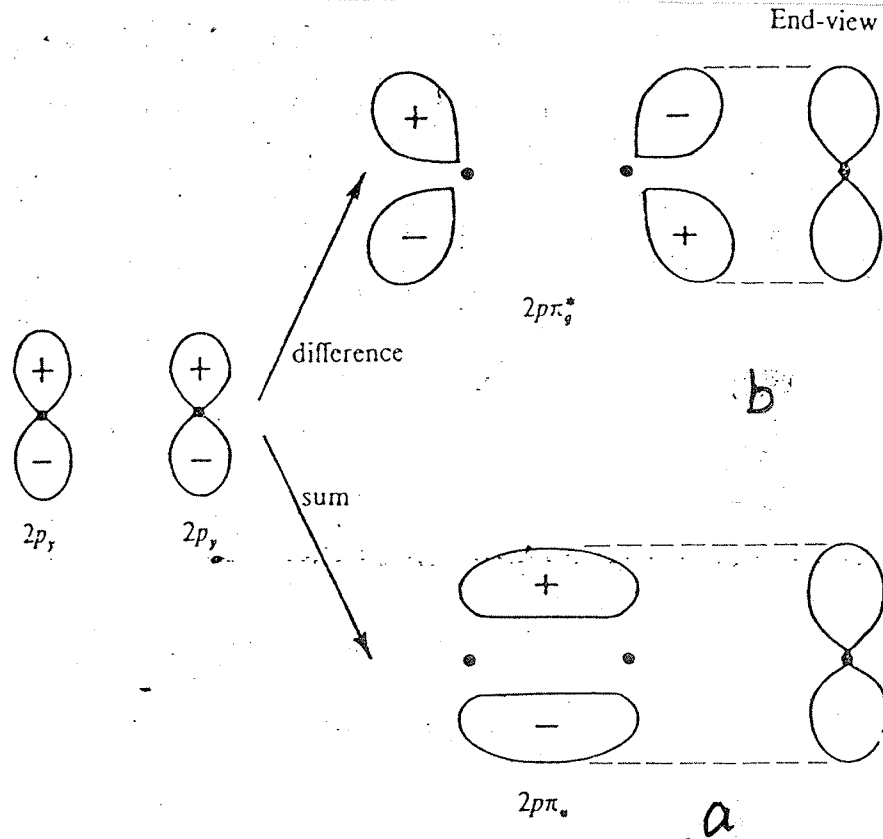


الشكل (4-5) تكوين الاوربتالات الجزئية من نوع (a) متآصر $2p\sigma_g$ و (b) غير متآصر $2p\sigma_g^*$ نتيجة لجمع اوربتالين ذريين من نوع $2p_z$

وبنفس الطريقة ايضاً وسبب إختلاف في اشارة الدالتين فإن الاوربتال الجزئى الناتج (شكل 4b-5) يؤدي الى نقصان الكثافة الكترونية بين النواتين (تساوي صفر). والاوربتال الجزئى الناتج هو من نوع σ_g^* (غير متماثل) في خواصه . ويرمز للاوربتال المتآصر بـ $2p\sigma_g$ وغير متآصر بـ $2p\sigma_g^*$

أما التداخل بين الاوربتالين $2P_y$ ذات الاسقاط العمودي على المحور الجزئى ، فانها تؤدي الى تكوين اوربتالات جزئية على النحو المبين في الشكل (5-5).

جمع الاوربتالين من النوع المبين في الشكل (5-5a) يؤدي الى اوربتال جزئى تأصري يتكون من جزئين احدهما فوق النواتين والآخر أسفل النواتين. والمنظر الخلفى لهذا الاوربتال موضح في الجانب الايمن منه ، وهو يشبه اوربتال (P) الذري لذلك تم تسميته بأوربتال π إن هذا الاوربتال غير متماثل وبذلك يكون رمزه النهائي $2p\pi_u$.



الشكل (5-5) تكوين اوربتالات جزئية من النوع (π) من اتحاد اوربتالات ذرية من النوع ($2P_y$)

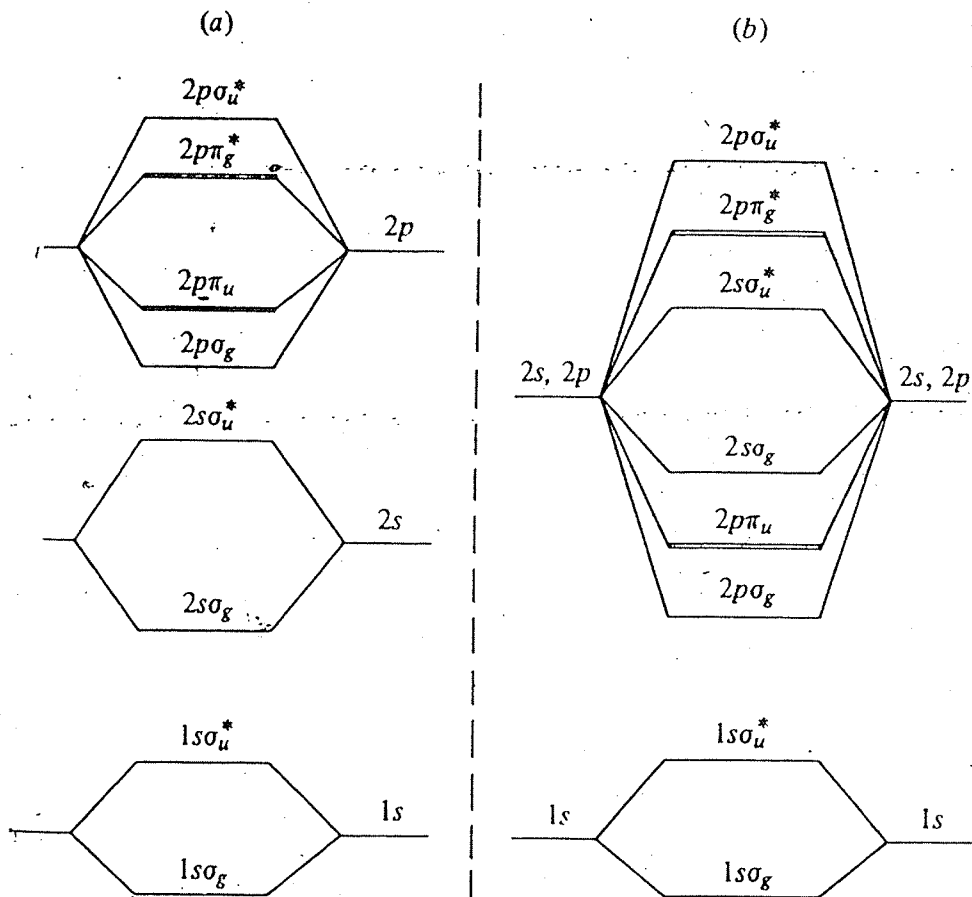
وعند جمع الاوربتالين من النوع المبين في الشكل (5-5b) فإن الاوربتال الجزئى الناتج يكون مشابه للاوربتال $2p\pi_u$ من حيث المظهر الخلفى لكنه من نوع متماثل وغير متآصر ويرمز له بالرمز $2p\pi_g^*$

أما الاوربتالات الجزئية مثل δ, ϕ, \dots الخ والتي تنشأ من اتحاد الاوربتالات الذرية d, f, \dots الخ ، فهي اكثر تعقيداً ولكننا سوف لن نتناولها هنا ، بل سنتناول الاوربتالات الجزئية البسيطة مثل σ و π ومعرفة ترتيبها وطاقة كل منها نسبة الى الآخر داخل الجزئية. تعتمد طاقة الاوربتالات الجزئية المتكونة من الجمع الخطي للاوربتالات الذرية على عاملين اساسيين هما نوع الاوربتالات الذرية للذرات المكونة للجزئيات ، ونوع التداخل بين هذه الاوربتالات الذرية.

Subject:

يوضح الشكل (5-6) مخططات مستويات الطاقة للاوربتالات الجزيئية لجزيئة الهيدروجين (المخطط b في الشكل المذكور) ، وللجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة الاخرى (المخطط a).

إن الاختلاف بين المخططين لمستويات الطاقة في الشكل (5-6) يرجع الى الاختلاف في طاقة الاوربتالات الذرية. فلو أخذنا ذرة الهيدروجين على سبيل المثال لوجدنا ان الاوربتالات الذرية 2S و 2P تكون متساوية في الطاقة وذلك لكون طاقة الاوربتالات الذرية للهيدروجين تعتمد على عدد الكم n فقط (راجع الفصل الاول) ولا تعتمد على عدد الكم الاوربتالي l. اما بالنسبة للذرات الاخرى فإن طاقة الاوربتالات الذرية تعتمد على كل من n و l. لذلك فإن الاوربتال الجزيئي يأخذ مرتبته المبينة في الشكل (5-6a).



(a) جزيئة ثنائية متجانسة

(b) جزيئة الهيدروجين.

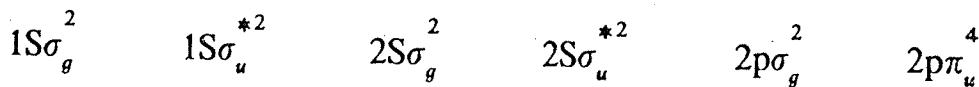
الشكل (5-6) مخطط مستويات الطاقة للاوربتالات الجزيئية.

إن بناء التركيب الالكتروني في الجزئيات البسيطة يشبه الى حد ما طريقة ايجاد التركيب الالكتروني للذرات. حيث تتوزع الالكترونات على الاوربتالات ابتداء من الاوربتالات ذات الطاقة الواطئة وحسب قاعدة باولي للاستثناء. ومن الجدير بالذكر أن

الاوربتالات الجزئية من نوع σ ($\lambda = 0$) تتشعب بالكترونين متعاكسين في الحركة المغزلية. في حين تتشعب الاوربتالات الجزئية من نوع π ($\lambda = 1$) بأربعة الكترونات. فعلى سبيل المثال او أخذنا جزيئة الهيدروجين H_2 نجد أنه في الحالة المستقرة يتواجد الكترونين من الاوربتالين الذريين $1S$ (الكترون واحد من كل ذرة) ويشغلان الاوربتال الجزئئي $1S\sigma_g$ وبشرط تعاكس الحركة المغزلية. وطاقة الالكترونات في هذه الحالة. وكما ملاحظ من الشكلين (5-3) و (5-6b) ، تكون أوطأ من حالة الذرتين المفصولة ، لذلك فان الجزيئة مستقرة. ويمكن كتابة تركيبها الالكتروني مثل $1S\sigma_g^2$

أما جزيئة الهليوم He فتحتوي اوربتالاتها على اربعة الكترونات (الكترونين من كل ذرة). الكترونين يشغلان الاوربتال $1S\sigma_g$ ، والالكترونين الآخرين تحتل الاوربتال $1S\sigma_u^*$. ولكن من الممكن ان نرى من الشكل ، (5-3) و (5-6a) ان معظم الطاقة قد تمتص من قبل الاوربتال $1S\sigma_u^*$ بدلاً من انطلاقها من الاوربتال $1S\sigma_g$ ، لذلك فان الجزيئة تكون غير مستقرة نسبة الى الذرات المكونة لهذه الجزيئة.

ولكن لو أخذنا جزيئة النايروجين N_2 والتي تحتوي على 14 الكترون (سبعة الكترونات في كل ذرة نروجين) موزعة على شكل $1S^2 2S^2 2p^3$ (شكل 5-6a) ، فان تركيبها الالكتروني هو:



وكتقريب جيد ، يمكن أن نفرض ان تأثير التآصر وغير التآصر للاوربتالين $1S\sigma_u^*$ و $1S\sigma_g^2$ يلغى بعضها الآخر، وكذلك مع الاوربتالين $2S\sigma_g^2$ ، $2S\sigma_u^{*2}$. يبقى عندنا ثلاثة أزواج من الالكترونات في اوربتالين تآصرين $2p\pi_u^4$ ، $2p\sigma_g^2$ ، لذلك نستنتج أن لجزيئة النايروجين ثلاثة أواصر تساهمية ، واحد من نوع σ واثنين من نوع π ، ان ايجاد الترتيب الالكتروني للجزئيات بطريقة نظرية الاوربتال الجزئي يمكننا من حساب رتبة الأصرة باستعمال العلاقة الآتية :

رتبة الاصرة $\frac{1}{2}$ (عدد الالكترونات في الاوربتالات التآصرية - عدد الالكترونات

في الاوربتالات غير المتآصرة).

Excited states of aromatic molecules

1.1 Electronic structure

The number 6 features in many of the properties of carbon. Carbon has an atomic number $Z = 6$; the nucleus of its most abundant isotope C^{12} contains 6 protons and 6 neutrons; the crystal structure of graphite consists of parallel planes in which the carbon atoms are arranged in a regular hexagonal pattern; and the molecular structure of benzene is a similar planar regular hexagon, with the 6 carbon atoms at the corners of the hexagon bonded to the 6 hydrogen atoms.

The electronic configuration of the ground state of the C atom is $1s^2 2s^2 2p^2$. In forming compounds, one of the 2s electrons is considered to be excited to a 2p state, so that the electronic configuration of a C atom 'prepared for binding' is $1s^2 2s 2p^3$. The four valence electrons ($2s 2p^3$) may take up three alternative configurations in forming molecules, corresponding to valences of 4 (e.g. CH_4 methane), 3 (e.g. C_2H_4 ethylene, C_6H_6 benzene), or 2 (e.g. C_2H_2 acetylene).

In the first configuration, known as *tetragonal* or sp^3 hybridization, the four electron orbitals combine to produce four equivalent hybrid orbitals directed towards the corners of a regular tetrahedron centred on the C nucleus. These four equivalent electron orbitals associate with those of other atoms to give a saturated molecule, such as methane (CH_4).

In the second configuration, known as *trigonal* or sp^2 hybridization, one of the original p -orbitals (say p_z) is unchanged, and three equivalent hybrid orbitals are produced by mixing s , p_x and p_y . These three sp^2 hybrid orbitals lie in the same plane (the xy plane), and they are inclined at equal angles of 120° to each other. It is this configuration which provides the hexagonal ring structure of benzene and the polycyclic aromatic hydrocarbons. The hybrid orbitals, which are symmetrical about their bonding axes and about

the molecular plane, are known as σ -electrons, and the bonds are called σ -bonds. In benzene the σ sp^2 hybrid orbitals of C interact with each other and with the 1s orbitals of H in the manner shown diagrammatically in Figure 1.1 to produce the localized C—C and C—H σ -bonds.¹

Subject: _____

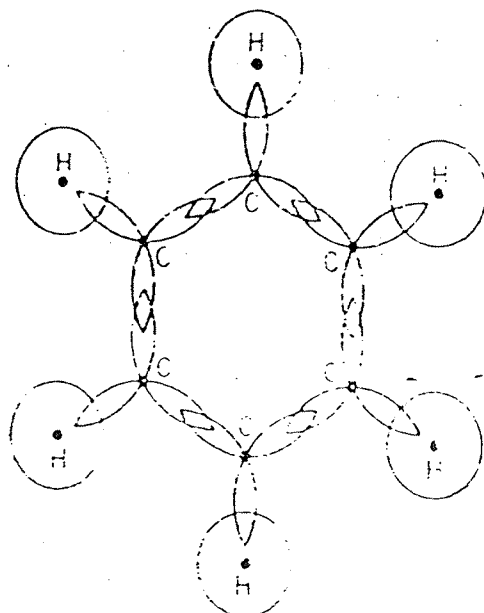


Figure 1.1 The σ -electron orbitals of benzene (after Coulson¹)

The p_z atomic orbital of each C atom is unchanged by the sp^2 hybridization. Its wavefunction is antisymmetric to reflection in the nodal xy molecular plane, and it is known as a π -electron. In benzene the six π atomic orbitals of C interact to produce C—C π -bonds, the additional stabilization

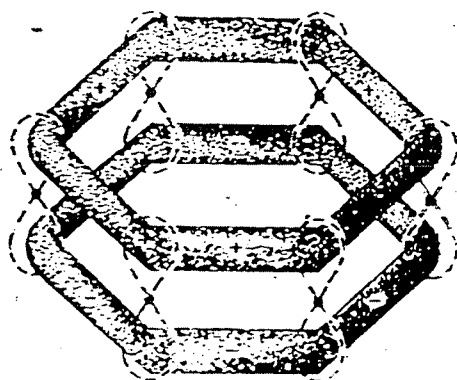


Figure 1.2 The π -electron molecular orbitals of benzene (after Coulson¹)

energy reducing the C—C bond length from 1.54 Å (in C_2H_6) to 1.39 Å (in benzene). Unlike the σ -electrons, the π -electrons are delocalized; the six π atomic orbitals interact to form six delocalized π molecular orbitals, as shown diagrammatically in Figure 1.2.¹ Similar systems of delocalized π -electrons occur in other aromatic molecules. It is the excited states of

these π -electron systems and the various transitions and interactions of these excited states with which this book is primarily concerned.

In the third configuration of the C atom, *digonal or sp hybridization*, two of the original p -orbitals (say p_y and p_z) are unchanged, and two equivalent hybrid σ -orbitals are produced by mixing s and p_x . These σ -orbitals are directed at 180° to each other along the x -axis, which is the line formed by the intersection of the nodal planes of the two p -orbitals. This configuration occurs in the linear molecule, acetylene ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$). Apart from the C—H and C—C σ -bonds, the p_y and p_z atomic orbitals (π -orbitals) of each C atom are paired to produce two C—C π -bonds, thereby reducing the C—C bond length from 1.54 Å (in C_2H_6) and 1.34 Å (in C_2H_4) to 1.20 Å (in C_2H_2).

1.2 Molecular structure

The art of the organic chemist has led to the synthesis of a vast number of aromatic hydrocarbons, and the reader is referred to Clar's standard treatise² for details of their preparation and properties. The molecular structure of fifty-eight unsubstituted condensed aromatic hydrocarbons is shown in Table 1.1. The nomenclature adopted is that of Clar, apart from a few alternative names in common use which are listed. Table 1.1 includes all the condensed aromatic hydrocarbons with 1, 2, 3 (two compounds), 4 (six compounds) and 5 (fifteen compounds) benzenoid rings, and a selection of compounds with 6 to 13 benzenoid rings. In the unsubstituted compounds the number of π -electrons is equal to the number of C atoms in the molecule. Code numbers for the compounds are introduced for ease of subsequent reference.

The compounds fall into two broad groups:

(a) The *cata*-condensed hydrocarbons (formula, $\text{C}_{4n+2}\text{H}_{2n+4}$, where n = number of benzenoid rings) in which no C atom belongs to more than 2 rings; and

(b) The *peri*-condensed hydrocarbons in which some C atoms lie at the junction of 3 rings (Nos. 4.1, 5.1–5.3, 6.1–6.4, 6.11–6.14, 7.1, 7.3, 7.4, 8.1, 8.3, 8.4, 8.5, 9.1, 9.3, 10.1, 10.2, 11.1, 13.1).

Some of the compounds can be arranged into various series.

(i) The linear series, benzene, naphthalene, anthracene, tetracene, pentacene, hexacene, etc., are known as the *polycenes* or *acenes*.

(ii) The series, benzene, phenanthrene, pentaphene, etc., formed by the angular fusion of pairs of benzene, naphthalene, etc. systems to benzene, are known as the *symmetric polyphenes* or *phenes* (n odd).

Sul (iii) The series, naphthalene, tetraphene, hexaphene, etc., formed by similar angular fusion to naphthalene, are known as the *asymmetric phenes* (n even).

(iv) The series, benzene, naphthalene, phenanthrene, 3:4-benzophenanthrene, 3:4:5:6-dibenzophenanthrene and hexahelicene, in which the lines joining the centres of successive fused rings are at 120° to each other and trace out the sides of a large hexagon, form the series of *helicenes*. In 3:4-benzophenanthrene and higher compounds, steric hindrance between the H atoms on the inside of the large hexagon distorts the ring system out of planarity, so that in hexahelicene the large hexagon forms the first loop of a spiral. In the higher compounds, heptahelicene (No. 7.2), octahelicene (No. 8.2) and nonahelicene (No. 9.2), the spiral continues, so that there is an overlap of 1, 2 and 3 rings, respectively.

4 Selection rules

An electronic state is characterized by certain basic properties: its energy, its multiplicity, and its symmetry, which in centro-symmetric molecules includes the parity. The multiplicity, symmetry and parity lead to important selection rules which influence the probability of transitions between the different electronic states.

* **Multiplicity.** A condensed aromatic hydrocarbon contains an even number of electrons. In the unexcited molecule the electron spins are paired by the Pauli principle to give the ground electronic singlet state (1A) of the molecule. If a π -electron is excited without change of spin, the resultant excited electronic state of the molecule is a singlet state. If a π -electron is excited and its spin is reversed in the transition, the resultant excited electronic state of the molecule is a triplet state. The terms 'singlet' and 'triplet' refer to the multiplicity of the electronic state, which describes its degree of degeneracy in the absence of a perturbing magnetic field. The application of a magnetic field to the molecule does not affect a singlet state: it removes the degeneracy of a triplet state and splits it into three distinct Zeeman levels.

Electric dipole transitions between electronic states of different multiplicity are spin-forbidden. This *multiplicity selection rule* has a major influence on photophysical processes in aromatic molecules. The intensity of an absorption transition from the singlet ground state 1A to the first excited triplet state 3L_a is only $\sim 10^{-8}$ that of the spin-allowed absorption transition to the excited singlet state 1L_b , corresponding to a spin-forbiddenness factor $f_M \sim 10^8$. The finite value of f_M is due to *spin-orbit interaction*, which couples the eigenfunctions of the singlet and triplet states.⁴ As a result of this perturbation, small amounts of triplet wavefunctions are mixed with the singlet wavefunctions, and *vice versa*, and we thus obtain a small, but finite, singlet-triplet transition probability (§6.12).

The spin-orbit interaction in the aromatic hydrocarbons is small, because of the low atomic numbers of their constituent carbon and hydrogen atoms. The large value of $f_M \sim 10^8$ for the $^3L_a - ^1A$ transition is also due to the large energy separation between the interacting states. There is increased spin-orbit coupling between higher excited singlet and triplet states, which are closer in energy, and this results in a decrease of f_M for transitions between these states. Spin-orbit coupling is also increased by the inclusion of 'heavy atoms' of higher atomic number into the molecules or into their environment (§6.7).

* *Symmetry*. Electric dipole transitions between electronic states of the same symmetry are forbidden, and this *symmetry selection rule* influences the probabilities of transitions between the different electronic states. On the PFO model the symmetries of the 1L_b and 1L_a states are similar to that of the ground (1A) state, so that $^1A - ^1L_b$ and $^1A - ^1L_a$ electronic transitions are symmetry-forbidden. The symmetries of the 1B_b and 1B_a states differ from that of the 1A state, so that $^1A - ^1B_b$ and $^1A - ^1B_a$ transitions are symmetry-allowed. The intensity of the $^1A - ^1L_b$ absorption is observed (Chapter 3) to be $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ that of the $^1A - ^1B_{a,b}$ absorption, corresponding to a symmetry-forbiddenness factor $f_S \sim 10^2 - 10^3$. For the $^1A - ^1L_a$ absorption transition $f_S \sim 10$.

The symmetry-forbiddenness factor $f_s \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ is finite because of the presence of molecular vibrations which modify the symmetry of the pure electronic state.⁵ For example, the PFE0 electronic states of benzene correspond to the following symmetry species:

Benzene:

$${}^1A = {}^1A_{1g}; \quad {}^{1,3}L_b = {}^{1,3}B_{2u}; \quad {}^{1,3}L_a = {}^{1,3}B_{1u}; \quad {}^{1,3}B = {}^{1,3}E_{1u}$$

The only transitions from the ${}^1A_{1g}$ ground state of benzene which are symmetry-allowed and polarized in the plane of the molecule are those to a state of overall symmetry E_{1u} so that the ${}^1A - {}^1B$ electronic transition is allowed. The first excited electronic singlet state 1L_b has B_{2u} symmetry. However, if this is combined with a vibrational state in which an e_{2g} mode is excited, then the total symmetry of the vibronic (electronic + vibrational) state is E_{1u} ($B_{2u} \cdot e_{2g} = E_{1u}$). In the gas phase the O - O absorption band, corresponding to the pure ${}^1A_{1g} - {}^1B_{2u}$ electronic transition, is not observed, since it is symmetry-forbidden. However, vibronic absorption bands associated with e_{2g} vibrational modes are observed, since these are symmetry-allowed. These E_{1u} vibronic bands derive their intensity by coupling to the allowed ${}^1E_{1u}$ (1B) electronic state. The ${}^1A - {}^1L_a$ absorption transition, which is also symmetry-forbidden, derives its vibrationally-induced intensity in a similar manner.

* *Parity.* The PFE0 electronic states of naphthalene, anthracene and the higher polyacenes correspond to the following symmetry species:

Polyacenes:

$$\begin{aligned} {}^1A = {}^1A_g; & \quad {}^{1,3}L_a = {}^{1,3}B_{2u}; & \quad {}^{1,3}L_b = {}^{1,3}B_{3u}; & \quad {}^{1,3}B_g = {}^{1,3}B_{2u} \\ {}^{1,3}B_b = {}^{1,3}B_{3u}; & \quad {}^{1,3}K_a = {}^{1,3}B_{1g}; & \quad {}^{1,3}K_b = {}^{1,3}A_{1g} \\ {}^{1,3}C_a = {}^{1,3}B_{1g}; & \quad {}^{1,3}C_b = {}^{1,3}A_{1g} \end{aligned}$$

In centrally symmetric systems, the states are divided into those of 'even' ($g = gerade$) and 'odd' ($u = ungerade$) parity, depending on whether the

electronic wavefunction is symmetric or antisymmetric with respect to reflection in the centre of gravity. The *parity selection rule*, which is a special case of the symmetry selection rule, is that electric dipole transitions between states of the same parity are forbidden.

Subject:

According to this selection rule, transitions from the even-parity ground state (1A_g) to excited electronic states of odd (u) parity are allowed, but those to excited electronic states of even (g) parity are forbidden. Hence the main absorption spectrum of the polyacenes is assigned to the spin-allowed and parity-allowed transitions to the ${}^1L_{a,b}$ and ${}^1B_{a,b}$ states.

Platt³ has assigned a relatively intense transition which is observed in the absorption spectra of the polyacenes between the allowed ${}^1A - {}^1B_b$ and ${}^1A - {}^1B_2$ transitions to the parity-forbidden ${}^1A - {}^1C_b$ transition. This assignment appears to be confirmed by recent observations of $S_1 - S_0$ absorption spectra by nanosecond photolysis (§3.10). It is probable that molecular vibrations and interactions with adjacent states distort the symmetry and parity of the higher excited electronic states.

The first excited singlet and triplet states of the polyacenes are of odd (u) parity. Absorption transitions from these states to higher excited singlet and triplet states, respectively, of even (g) parity are allowed. The transient absorption spectra corresponding to these transitions, which can be observed by flash photolysis (§3.10), provide a means of studying excited states of even (g) parity not readily seen in the normal absorption spectrum.

Photophysical processes

2.1 Introduction /

A *photophysical process* is defined as a physical process (i.e. one which does not involve a chemical change) resulting from the electronic excitation of a molecule or system of molecules by non-ionizing electromagnetic radiation (photons). The photophysics of organic molecules is relevant to their photochemistry and to photobiology (§11.14), although photochemical processes will only be referred to *en passant*.

Photophysical processes also occur following the excitation of an organic molecular system by *ionizing radiation*. The relation of these processes to the radiation physics and to the scintillation mechanism in such systems has been discussed elsewhere¹ (§11.11). The radiation physics of organic molecular systems is relevant to their radiation chemistry and to radiation biology. Recent studies have also been made of the excitation of aromatic molecules by *non-ionizing electron beams*, and the connection between such electron excitation and photon excitation has been discussed, with particular reference to benzene and naphthalene² (§6.8).

We shall mainly deal with the photophysical processes which occur in the condensed aromatic hydrocarbons and their simple derivatives. This group of compounds has been studied in most detail, though many of the processes considered are common to other aromatic compounds. To generalize the discussion, we introduce the following simple notation for the electronic states.

S_0	ground singlet state
S_1	first excited singlet state
S_p ($p > 1$)	higher excited singlet states
T_1	first excited triplet state
T_q ($q > 1$)	higher excited triplet states

1M	molecule in S_0
$^1M^*$	molecule in S_1
$^1M^{**}$	molecule in S_p
$^3M^*$	molecule in T_1
$^3M^{**}$	molecule in T_q

Subject: _____

The singlet states, together with their associated vibrational levels (Chapter 3) constitute the *singlet manifold*. The triplet states, together with their associated vibrational levels, constitute the *triplet manifold* (Figure 1).

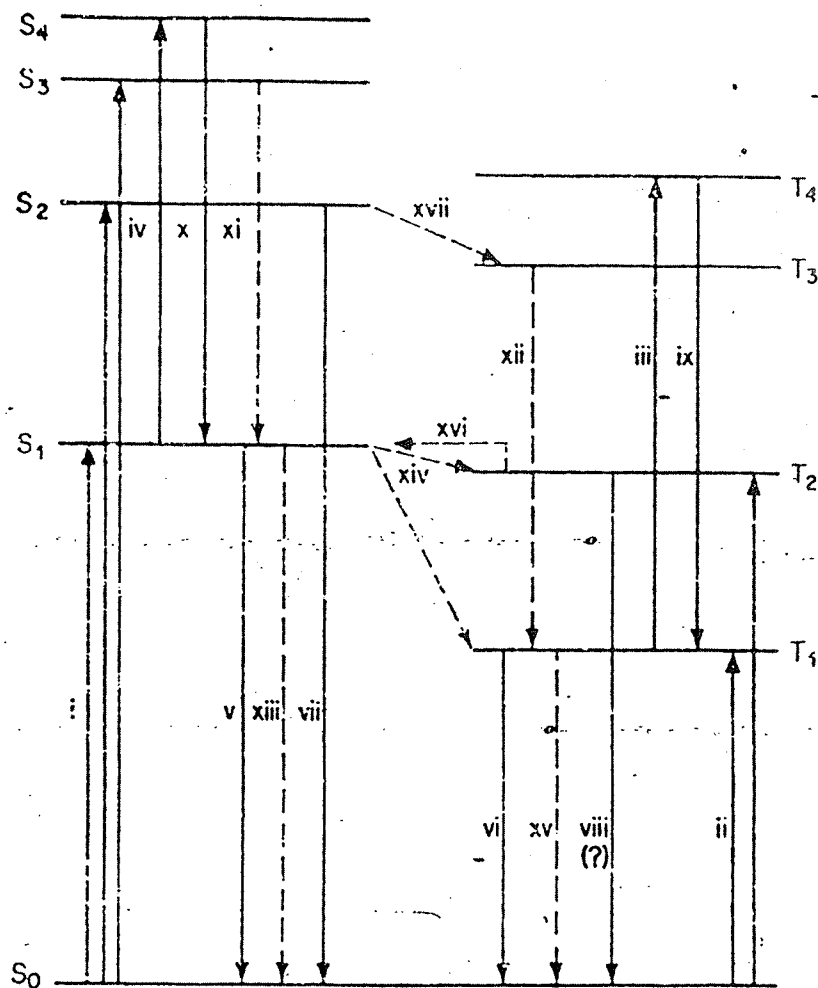


Figure 2.1. Unimolecular photophysical processes. Solid lines, radiative transitions; broken lines, radiationless transitions

! Unimolecular processes

The unimolecular photophysical processes that can occur in an isolated molecule in the vapour phase at low pressure, or in dilute solution in a transparent medium, can be divided into the following categories.

- (a) *Radiative excitation (absorption) transitions* in which the molecule is excited from a lower to a higher electronic state by the absorption of a photon.
- (b) *Radiative de-excitation (luminescence) transitions* in which the molecule is de-excited from a higher to a lower electronic state by the emission of a photon. A radiative transition between states of the same multiplicity is described as *fluorescence*. A radiative transition between states of different multiplicity is described as *phosphorescence*.
- (c) *Radiationless transitions* between isoenergetic vibrational levels of different electronic states. Such transitions are normally preceded by radiationless thermal activation of the initial electronic state, and/or followed by radiationless thermal de-activation of the final electronic state (Chapter 5). A radiationless transition between states of the same multiplicity is described as *internal conversion*. One between states of different multiplicity is described as *intersystem crossing*.

Absorption transitions

- (i) $S_0 - S_1$ and $S_0 - S_n$ absorption is spin-allowed, and it corresponds to the main electronic absorption spectrum (Chapter 3).
- (ii) $S_0 - T_1$ and $S_0 - T_n$ absorption is spin-forbidden, but it can be observed by using long light paths, intense light sources, or perturbation methods (§6.8).
- (iii) $T_1 - T_n$ absorption is commonly observed by flash photolysis (§6.9). T_1 is populated by intersystem crossing [see (xiv) below] from S_1 , which is initially excited by an intense light flash. The transient absorption is observed during the T_1 excitation lifetime.
- (iv) $S_1 - S_n$ absorption is observed by nanosecond flash photolysis (§3.10). S_1 is initially populated by an intense light flash of very short duration, and the transient absorption is observed during the S_1 excitation lifetime.

Luminescence transitions

- (v) $S_1 - S_0$ fluorescence of short duration ($\sim 1 - 10^3$ ns) corresponds to the normal fluorescence emission (Chapter 4).
- (vi) $T_1 - S_0$ phosphorescence generally occurs, but it is of longer duration ($\sim 1 - 10^4$ ms) than the fluorescence, because it is a spin-forbidden transition (Chapter 6).
- (vii) $S_p - S_0$ fluorescence has been observed in a few compounds, notably azulene (§5.13).
- (viii) $T_q - S_0$ phosphorescence has been reported in fluoranthene and a few other compounds (§5.13), but it is a very improbable process.
- (ix) $T_q - T_1$ fluorescence corresponding to the inverse of the $T_1 - T_q$ absorption (iii), has been reported in azulene and naphthalene (§6.14).
- (x) $S_p - S_1$ fluorescence, the inverse of (iv), is a possible process, yet to be observed.

Radiationless transitions (Chapter 5)

- (xi) $S_2 - S_1$ and $S_p - S_{p-1}$ internal conversion usually occurs rapidly. This accounts for the negligible yield of $S_p - S_0$ fluorescence from most molecules.
- (xii) $T_2 - T_1$ and $T_q - T_{q-1}$ internal conversion is usually rapid, and this accounts for the negligible yield of $T_q - S_0$ phosphorescence from most molecules.
- (xiii) $S_1 - S_0$ internal conversion to the ground state, and
- (xiv) $S_1 - T_1$ and $S_1 - T_q$ intersystem crossing constitute the internal quenching of S_1 , which competes with the normal fluorescence (v).
- (xv) $T_1 - S_0$ intersystem crossing competes with the normal phosphorescence (vi).
- (xvi) $T_1 - S_1$ intersystem crossing may occur by thermal activation of T_1 during its excitation lifetime to a vibrational level isoenergetic with S_1 . This process leads to *E-type* (eosin-type) *delayed fluorescence*, which has the same spectrum as the normal fluorescence (v), but different temperature and time characteristics (§8.2).
- (xvii) $S_p - T_q$ intersystem crossing from higher excited singlet states ($^1M^{**}$) has been observed in some compounds (§6.13).

These various unimolecular processes, which are shown diagrammatically in Figure 2.1, and enumerated in Table 2.1, are discussed more fully in subsequent chapters.

Table 2.1 Unimolecular photophysical processes

Process	Description	Rate parameter
<i>¹M processes</i>		
$^1M + h\nu \rightarrow ^1M^*$	$S_0 - S_1$ absorption (i)	—
$^1M + h\nu \rightarrow ^1M^{**}$	$S_0 - S_p$ absorption (i)	—
$^1M + h\nu \rightarrow ^2M^+ + ^2e^-$	Photoionization	—
$^1M + 2h\nu \rightarrow ^1M^*$	Biphotonic absorption (xxiii)	—
$^1M + h\nu \rightarrow ^3M^*$	$S_0 - T_1$ absorption (ii)	—
$^1M + h\nu \rightarrow ^3M^{**}$	$S_0 - T_q$ absorption (ii)	—
<i>¹M* processes</i>		
$^1M^* \rightarrow ^1M + h\nu_M$	$S_1 - S_0$ fluorescence (v)	k_{FM}
$^1M^* \rightarrow ^1M$	$S_1 - S_0$ internal conversion (xiii)	k_{GM}
$^1M^* \rightarrow ^3M^*$	$S_1 - T_1$ intersystem crossing (xiv)	k_{TM}
$^1M^* \rightarrow ^3M^{**}$	$S_1 - T_q$ intersystem crossing (xiv)	
$^1M^* \rightarrow ^1M^{**}$	$S_1 - S_p$ absorption (iv)	—
$^1M^* \rightarrow ^2M^+ + ^2e^-$	S_1 photoionization (xxii)	—
<i>¹M** processes</i>		
$^1M^{**} \rightarrow ^1M^*$	$S_p - S_1$ internal conversion (xi)	k_{MH}
$^1M^{**} \rightarrow ^1M + h\nu_H$	$S_p - S_0$ fluorescence (x)	k_{FH}
$^1M^{**} \rightarrow ^3M^{**}$	$S_p \rightarrow T_q$ intersystem crossing (xvii)	k_{TH}
$^1M^{**} \rightarrow ^1M$	$S_p - S_0$ internal conversion	k_{GH}
<i>³M* processes</i>		
$^3M^* \rightarrow ^1M + h\nu_P$	$T_1 - S_0$ phosphorescence (vi)	k_{PT}
$^3M^* \rightarrow ^1M$	$T_1 - S_0$ intersystem crossing (xv)	k_{GT}
$^3M^* \rightarrow ^1M^*$	$T_1 - S_1$ intersystem crossing (xvi)	k_{MT}
$^3M^* \rightarrow ^3M^{**}$	$T_1 - T_q$ absorption (iii)	—
$^3M^* \rightarrow ^2M^+ + ^2e^-$	T_1 photoionization (xxi)	—
<i>³M** processes</i>		
$^3M^{**} \rightarrow ^3M^*$	$T_q - T_1$ internal conversion (xii)	k_{TK}
$^3M^{**} \rightarrow ^1M + h\nu$	$T_q - S_0$ phosphorescence (?) (viii)	k_{PK}
$^3M^{**} \rightarrow ^1M^*$	$T_q - S_1$ intersystem crossing (xvi)	k_{MK}
$^3M^{**} \rightarrow ^3M^* + h\nu$	$T_q - T_1$ fluorescence (ix)	k_{FK}

Subject:

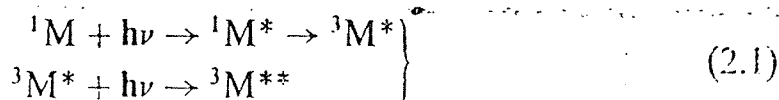
2.3 Biphotonic processes

When the molecular system is irradiated by an intense light source (e.g. a laser beam), additional biphotonic processes can occur, corresponding to the absorption of two photons by the same molecule. The two photons may be of the same or different energies, and they may be absorbed at the same time or at different times.

Three pairs of the processes already considered are biphotonic in nature, namely (a) $T_1 - T_q$ absorption (iii), following $S_0 - S_1$ absorption (i) and $S_1 - T_1$ intersystem crossing; (b) $T_1 - T_q$ absorption (iii), following $S_0 - T_1$ absorption (ii); and (c) $S_1 - S_p$ absorption (iv), following $S_0 - S_1$ absorption (i). The photons used to study the transient $T_1 - T_q$ and $S_1 - S_p$

absorptions normally differ in energy from those used for the initial excitation. However, with intense monochromatic beams the corresponding biphotonic processes can occur:

(xviii) $S_0 - S_1$ absorption, followed by $S_1 - T_1$ intersystem crossing, and $T_1 - T_q$ absorption, i.e.



(xix) $S_0 - T_1$ absorption followed by $T_1 - T_q$ absorption, i.e.



(xx) $S_0 - S_1$ absorption followed by $S_1 - S_p$ absorption, i.e.



Sub

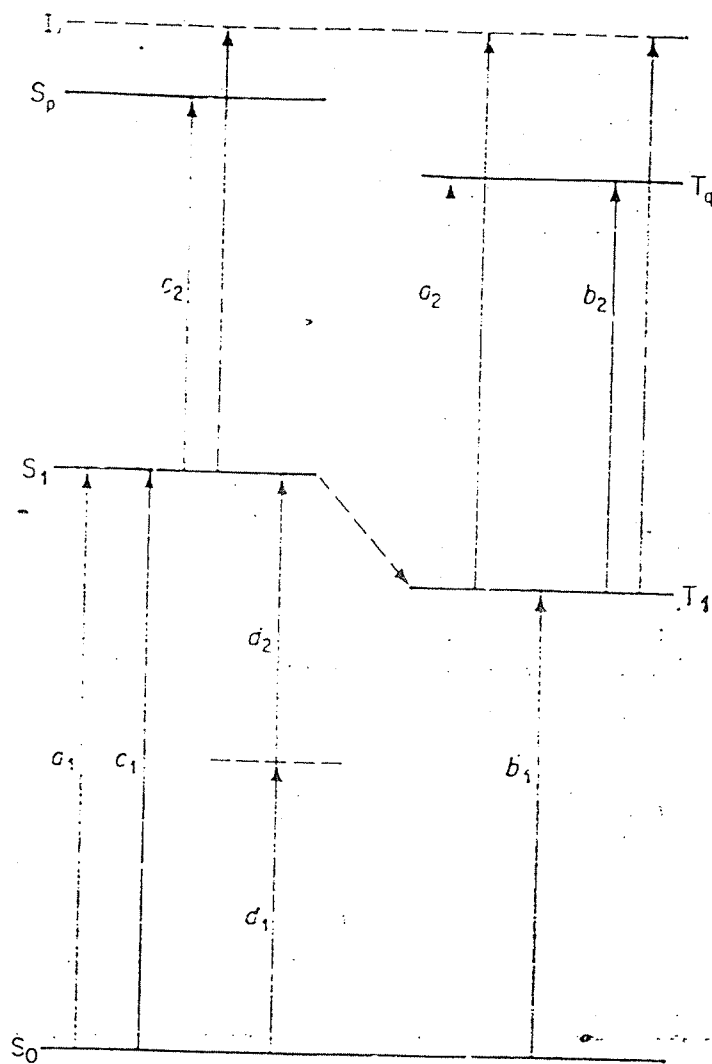


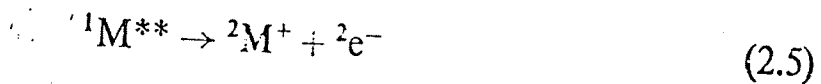
Figure 2.2 Biphotonic photophysical processes.
 $a_1 a_2; b_1 b_2; c_1 c_2; d_1 d_2$. I = ionization potential

The energy of the higher excited state ($^3M^{**}$, $^1M^{**}$) thus produced by the biphotonic process may exceed the molecular ionization energy, so that the following processes may occur (§6.15).

(xxi) *Biphotonic ionization via T_1* , i.e. (xviii) or (xix), followed by



(xxii) *Biphotonic ionization via S_1* , i.e. (xx), followed by



A further biphotonic process which has been observed with laser beam excitation is

(xxiii) $S_0 - S_p$ *double-photon excitation*, produced by the simultaneous absorption of two photons, each of energy less than S_1 , by the same molecule (§3.11).

These various biphotonic processes are shown diagrammatically in Figure 2.2.

2.4 Bimolecular processes

The photophysical processes so far enumerated can all occur in isolated molecules. Additional processes occur in concentrated or aggregated systems due to interactions with molecules of the same species, or in mixed molecular systems due to interactions with molecules of a different species. Interactions between two molecules of the same species are referred to as *homopolar bimolecular processes*. Interactions between two molecules of different species are referred to as *heteropolar bimolecular processes*.

The various bimolecular processes can be divided into five broad types:

- (a) perturbation processes;
- (b) excitation migration and transfer processes;
- (c) complex formation by two unexcited molecules;
- (d) complex formation by an excited molecule and an unexcited molecule;
and
- (e) interaction between two excited molecules.

We shall enumerate some representative examples of each type of interaction.

(a) Interaction with an adjacent molecule (or molecules) may perturb the energy levels of the excited aromatic hydrocarbon molecule, and modify its photophysical properties and behaviour. The *Davydov splitting* which modifies the absorption characteristics of an aromatic crystal can be considered as a homopolar perturbation process (§11.3). The *enhancement*

Absorption

1. Vibronic States:

The total energy E_t of a molecule in its electronic ground state (excluding translational energy, and internal nuclear energy),

$$E_t = E_e + E_v + E_r \quad \text{--- (1)}$$

is the sum of three components, the electronic energy E_e , the vibrational energy E_v and the rotational energy E_r .

Similarly, the total energy E'_t of a molecule in an excited electronic state:

$$E'_t = E'_e + E'_v + E'_r \quad \text{--- (2)}$$

is the sum of its electronic, vibrational and rotational components E'_e , E'_v , E'_r respectively.

If we define an absorption transition as:

$$\Delta E_x = E'_x - E_x \quad \text{--- (3)}$$

Where $x = t, e, v$ or r , then:

$$\Delta E_r \approx 10 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta E_v \approx 1000 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta E_e \approx 30,000 \text{ cm}^{-1}.$$

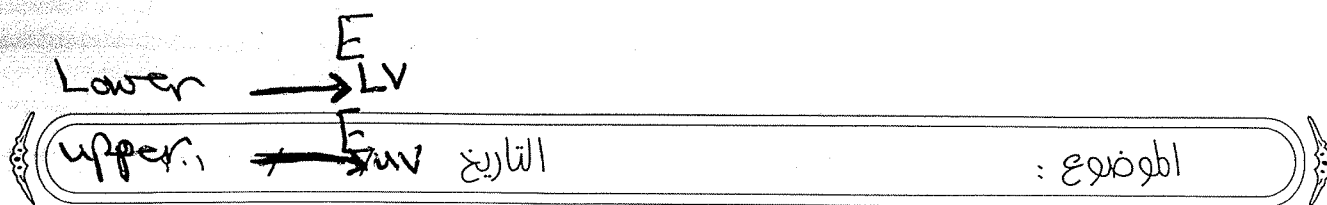
Transitions involving only ΔE_r ($\Delta E_e = \Delta E_v = 0$) yield the rotational absorption spectrum, which occurs in the far infrared region.

Transitions involving $\Delta E_v, \Delta E_r$ ($\Delta E_e = 0$) yield the vibrational and vibrational-rotational absorption spectrum, which occur in the near infrared region.

Transitions involving $\Delta E_e, \Delta E_v$ (ΔE_r can be neglected in comparison with $\Delta E_e, \Delta E_v$) yield the Electronic and electronic-vibrational absorption spectrum, which occurs in the visible and ultraviolet region.

A state involving electronic and vibrational energy is referred to as vibronic state, and a transition between two such states is a vibronic transition.

Each electronic absorption transition ΔE_e gives rise to an absorption band system, each band of which corresponds to a different value of ΔE_v .



A molecule or complex or an aromatic hydrocarbon possesses many alternative vibrational modes, but only a few of these, such as C-C stretching vibrations are normally dominant in the room temperature electronic absorption spectrum.

Let consider a molecule in which only one vibrational mode is dominant, so that it approximates to a harmonic oscillation, the energy of the fundamental vibrational mode in the ground electronic state is E_{UV} , then:

$$E_t = E_e + (m + \frac{1}{2}) E_{UV} \quad \text{--- (4)}$$

Where $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ is the vibration quantum number.

If the energy of the fundamental vibrational mode in the excited electronic state is E'_{UV} then:

$$E'_t = E'_e + (n + \frac{1}{2}) E'_{UV} \quad \text{--- (5)}$$

Where $n = 0, 1, 2, \dots$

If the ground state system is in thermal equilibrium at a definite temperature T , the fraction f_m of ground state molecules in a vibrationally excited state m is determined by the Boltzmann factor:

$$f_m = \exp(-mE_{LV} / kT) \quad (6)$$

k is Boltzmann's constant,

Since $E_{LV} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$, and $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ at room temperature,

$$f_1 \approx e^{-5} = 6.7 \times 10^{-3}$$

$$f_2 \approx e^{-10} = 4.5 \times 10^{-5}, \text{ etc.}$$

i.e. over 0.99 of the molecules are in the zero-point vibrational level of energy:

$$E_0 = E_e + \frac{1}{2} E_{LV} \quad (7)$$

The transitions constituting the main electronic absorption spectrum are given by:

$$\Delta E_0 = (E'_e - E_e) + \frac{1}{2} (E'_{uv} - E_{LV}) + n E'_{uv} \quad (8)$$

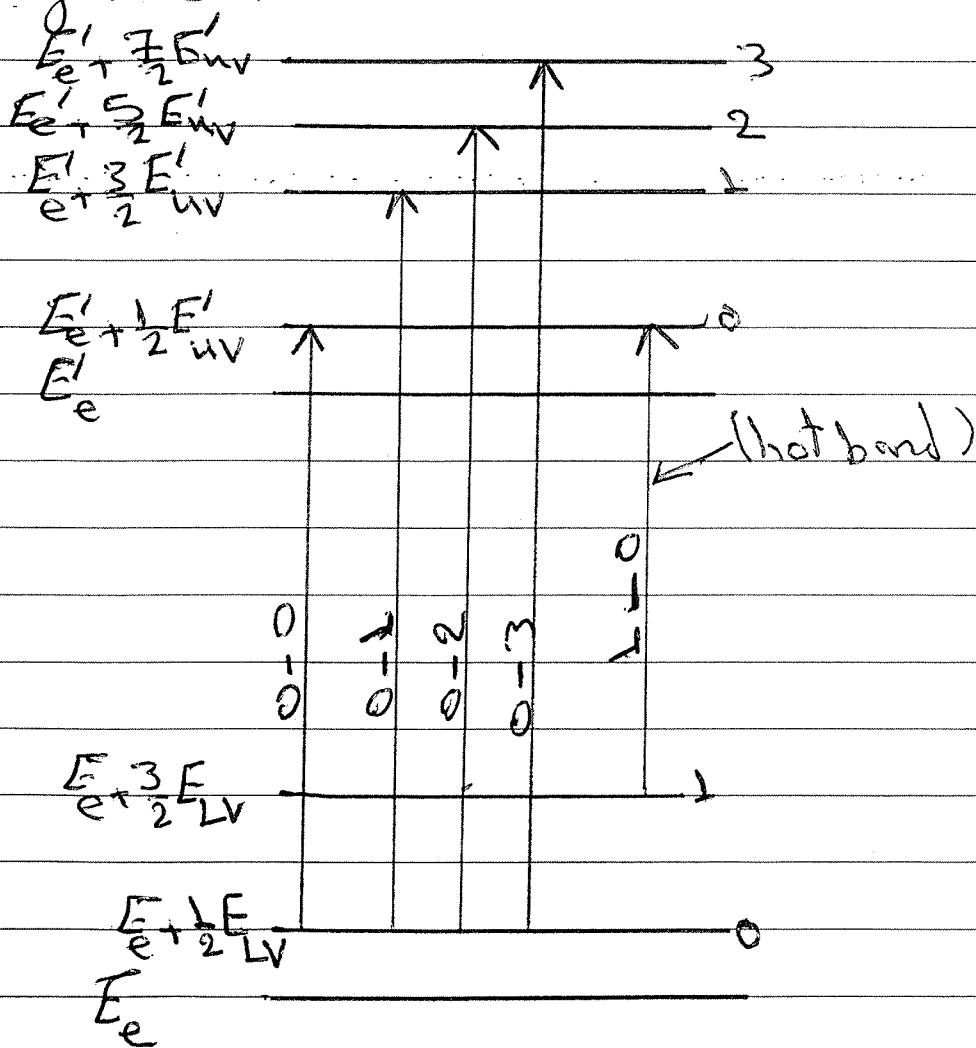
$$\approx \Delta E'_0 \approx (E'_e - E_e) + n E'_{uv} \quad (9)$$

Since $E'_{uv} \approx E_{LV}$.

The lowest energy vibronic transition in a given band system ($n=0$) is described as the 0-0 transition.

The transition to the (n th) vibrational level of E_f is the 0- n vibronic transition.

The main electronic absorption spectrum thus yields data about the vibrational levels ($n E_{uv}$) of the excited electronic state, as in the figure.



Vibronic absorption transitions,
The 1-0 transition is a hot band.

2. Hot bands:

Sometimes weak absorption bands are observed adjacent to, but at lower energies than, the lowest energy $0 \rightarrow 0$ transition in the main electronic absorption spectrum. These are known as hot bands, and they represent transitions from the vibrationally excited ground state $E_g (m=1, 2)$ to $E'_g (n=0)$. The hot bands lie at energies of $m E_g$ below the $0 \rightarrow 0$ transition, and their intensity decreases with T , according to the Boltzmann factor f_m (in eq. 6).

* The study of hot bands as a function of T has proved useful in the location of the lowest $0 \rightarrow 0$ transition in molecules in which the latter transition is weak or forbidden by symmetry (e.g. benzene).

3. The Extinction Coefficient:

If a monochromatic beam of light of intensity I_0 is incident normally on a specimen of thickness d (cm), containing n' molecules of the absorbing species per cm^3 , the intensity of the emergent beam:

$$I = I_0 e^{-n'd} = I_0 e^{-\mu d} \quad (10)$$

defines the molecular absorption cross-section σ (cm^2), and the absorption coefficient μ (cm^{-1}).

These parameters are commonly expressed in terms of the decadic molar extinction coefficient ϵ , defined by:

$$I = I_0 10^{-\epsilon [M] d} \quad (11)$$

where $[M]$ is the molar concentration (moles/liter) of the absorbing species.

Since:

$$n' = N [M] \times 10^{-3} \quad (12)$$

where $N = 6.02 \times 10^{23}$ is Avogadro's number, comparison of eq. (10) and eq. (11) gives:

$$\sigma = \frac{2303 \epsilon}{N} = 3.81 \times 10^{-19} \epsilon \text{ (cm}^2\text{)} \quad (13)$$

Absorption spectra are plotted in terms of $(\log E)$ against wave number $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}),

The wavelength λ , which is measured in \AA or nm, ($1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$, $1 \text{ nm} = 10^9 \text{ m} = 10 \text{\AA}$), is the reciprocal of the wave number $\bar{\nu}$, measured in cm^{-1} or K (K = kaiser),

($\bar{\nu} = 1 \text{ K}$, $K = 1000 \text{ cm}^{-1}$ is equivalent to $\lambda = 10^3 \text{\AA} = 10^4 \text{ nm}$).

Wave number $\bar{\nu}$ is also expressed in terms of its equivalent photon energy $E = h\nu$,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Where $h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg/sec}$, is Planck's constant,
 $c = 3 \times 10^8 \text{ m/sec}$, velocity of light,

4. The Born-Oppenheimer Approximation:

Just as the total energy (E_e, E_e') of the ground and excited vibronic states has been described as the sum of electronic (E_e, E_e') and vibrational (E_v, E_v') energies, the wavefunction ψ of a vibronic state can be expressed as the product of: electronic (ψ) and vibrational (ϕ) wavefunctions. This is Born-Oppenheimer approximation. Thus write:

$$\psi_{Lm} = \psi_L \phi_{Lm} \quad (14)$$

as the wavefunction of the (m th) vibrational state of a lower electronic state L , and,

$$\psi_{Um} = \psi_U \phi_{Um} \quad (15)$$

as the wavefunction of the (m th) vibrational state of a higher electronic state U .

These wavefunctions form the basis for the quantum mechanical theory of radiative and radiationless processes in molecules. For simplicity it is assumed that each vibronic state is single.

يمكن تبسيط نظرية الاوربتال الجزيئي باستعمال الطريقة التقريبية التي افترضها لأول مرة كل من بورن وأوينهايمر والتي تعتمد على افتراض أن النويات تتحرك أبطأ كثيراً من الإلكترونات، وبذلك يمكننا دراسة حركة الالكترونات نسبة لمواقع النويات كل على

افتراض هذا الافتراض يجعلنا قادرين على تجزئة الدالة الموجية الواحدة الى حاصل ضرب دالة موجية إلكترونية ودالة موجية نووية. وتعتمد الدالة الموجية الالكترونية على موضع الإلكترون وليس على حالتها الحركية. أما الدالة الموجية النووية فإنها تعتمد على الترتيب الالكتروني الكلي.

وكمثال على هذا التقريب، فإنه يمكن صياغة مؤثر هاملتون بصورة عامة لجزيئة تتألف من عدد N من الذرات وعدد n من الالكترونات كالآتي:

$$\hat{H} = \frac{-h^2}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{h^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6)$$

كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (7)$$

حيث أن \hat{T}_N و \hat{T}_e تمثل مؤثرات الطاقة الحركية للنويات والالكترونات على التوالي، وأن m و e هي كتلة وشحنة الالكترون على التوالي، وأن ∇_A^2 ، $Z_A e$ ، M_A هي كتلة وشحنة ومؤثر لابلاس Laplacian operator لنواة الذرة A .

يمثل الحد \hat{V}_{eN} مؤثر الطاقة الكامنة لتجاذب الالكترونات والنويات وأن r_{Ai} تمثل بعد الالكترون i عن نواة الذرة A ، كما أن \hat{V}_{NN} تمثل مؤثر الطاقة الكامنة لتنافر أزواج من

النويات، وأن R_{AB} تمثل المسافة بين النواتين A و B ، أما الحد الأخير V_{ee} فيمثل مؤثر الطاقة الكامنة لتنافر أزواج من الالكترونات وأن r_{ij} تمثل المسافة بين الالكترونين i و j .

إن المؤثر الهاملتوني في المعادلة (6) يحقق معادلة شرودنكر الغير معتمدة على الزمن كالآتي :

$$\hat{H} \psi (r, R) = E \psi (r, R) \quad (8)$$

حيث أن E هي الطاقة الكلية للنظام ، أما $\psi (r, R)$ فهي دالة لأحداثيات r الالكترونية واحداثيات R النووية .

والآن لو فرضنا أن مواقع النويات تبقى ثابتة نسبة لحركة الالكترونيات فإن مؤثر هاملتون للطاقة الحركية للنويات \hat{T}_N والطاقة الكامنة لتنافر النويات \hat{V}_{NN} يساوي :

$$\begin{aligned} \hat{T}_N &= 0 \\ \hat{V}_{NN} &= \text{Constant} \end{aligned} \quad (9)$$

وبذلك يكون مؤثر هاملتون للحركة الالكترونية فقط كالآتي :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (10)$$

وباستخدام تقريب بورن- اوينهايمر يمكننا فصل الحركة الالكترونية عن حركة النويات وكتابة الدالة $\psi (r, R)$ على الشكل التالي :

$$\psi (r, R) = \psi_N (R) \cdot \psi_e (r, R) \quad (11)$$

وتعرف $\psi_e (r, R)$ بالدالة الموجية الالكترونية Electronic Wavefunction للجزيئة وتعتمد على حالات الكم للإلكترونات وتتغير أيضاً مع المواقع النووية الثابتة R . وهذه الدالة تحقق معادلة شرودنكر التالية :

$$\hat{H}_e \psi_e (r, R) = E_e (R) \psi_e (r, R) \quad (12)$$

حيث أن \hat{H}_e هو المؤثر الهاملتوني الالكتروني ويساوي مؤثر هاملتون في المعادلة (10) شرطاً منه حد الطاقة الحركية النووية . و $E_e (R)$ تمثل الطاقة الالكترونية للجزيئة وتعتمد على مواقع النويات المختارة .

والآن يمكن فصل معادلة شرودنكر (8) ، وبعد أن يكتب مؤثر هاملتون على الشكل التالي :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e$$

حيث \hat{H}_N هي الطاقة الحركية والكامنة للنويات ، أي أن :

$$\hat{H}_N = T_N + V_{NN}$$

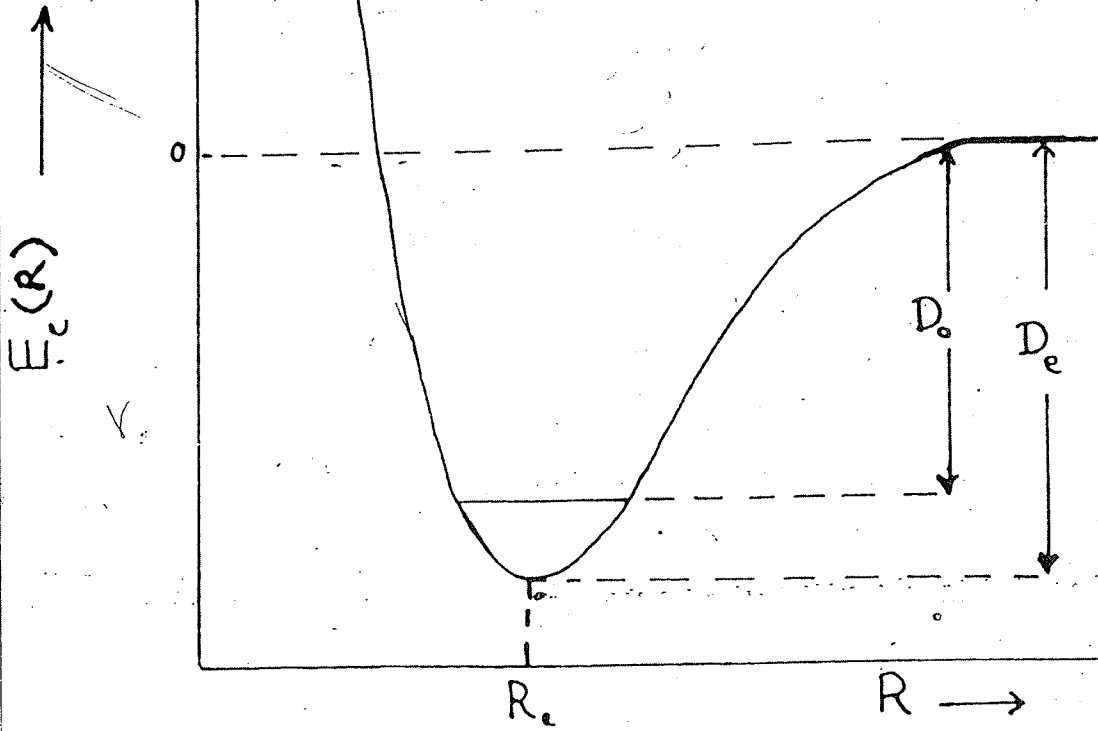
وعند تعويض المعادلات (11-5) و (13-5) في معادلة شرودنكر (8-5) نحصل على :

$$(\hat{H}_N + \hat{H}_e) \psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R) = E \psi_N(R) \cdot \psi_e(r, R) \quad (15)$$

وبالتعويض عن قيمة \hat{H}_e من المعادلة (12-5) نحصل على :

$$[\hat{H}_N + E_e(R)] \psi_N(R) = E \psi_N(R) \quad (16)$$

إن المعادلات (11) و (12) و (16) هي المعادلات الناتجة عن تقريب أوبنهايمر. وعند حل هذه المعادلات الثلاثة يمكن الحصول على الطاقة الالكترونية E والطاقة الكلية E للجزيئة إضافة الى الدوال الالكترونية $\psi(r, R)$ والنوية $\psi_N(R)$ والكلية $\psi(r, R)$ للجزيئة. وعلى هذا الاساس ، نتوقع أن يكون تقريب أوبنهايمر صحيحاً بالنسبة للدالة الموجية الالكترونية التي لا تتغير كثيراً بالاحداثيات النووية. وقد وجد من الدراسات الطيفية أن هذا التقريب جيد للحالات المستقرة للجزيئة ، ويعطي نتائج غير مرضية للحالات المثيجة فضلاً عن كونه يتبدد في حالة الحلالات degeneracy الدالات الموجية الالكترونية. ومن الجدير بالملاحظة أن هذا التقريب يساعدنا على رسم منحنيات طاقة الجهد الالكترونية بدلالة مواقع نووية ثابتة.



مخطط لمنحنى الطاقة الالكترونية لجزيئة ثنائية الذرة مع المسافة بين النواتين R . أما R_e و D_0 فانها تمثل مسافة الاستقرار وطاقة الترابط الالكترونية. D_e تمثل طاقة التفكك الجزيئية التجريبية.

5. The Einstein coefficients

Consider a large number of molecules, immersed in a transparent medium of refractive index n , in thermal equilibrium within a cavity at temperature T . The radiation density (erg cm^{-3} per unit frequency range) of frequency ν within the medium is given by Planck's black-body radiation law

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3 n^3/c^3}{\{\exp(h\nu/kT) - 1\}} \quad (16)$$

The rate of molecules going from state lm to state un by absorption of radiation is

$$\Delta N_{lm \rightarrow un} = N_{lm} B_{lm \rightarrow un} \rho(\nu_{lm \rightarrow un}) \quad (17)$$

where N_{lm} is the number of molecules in state lm , $\nu_{lm \rightarrow un}$ is the frequency of the transition, and $B_{lm \rightarrow un}$ is the transition probability coefficient, known as the *Einstein B coefficient*.

Molecules in state un can go to state lm by spontaneous emission with transition probability $A_{un \rightarrow lm}$ (the *Einstein A coefficient*), or by induced emission with probability $B_{un \rightarrow lm} \rho(\nu_{un \rightarrow lm})$. The rate at which molecules undergo this downward transition is given by

$$\Delta N_{un \rightarrow lm} = N_{un} \{A_{un \rightarrow lm} + B_{un \rightarrow lm} \rho(\nu_{un \rightarrow lm})\} \quad (18)$$

where

$$B_{un \rightarrow lm} = B_{lm \rightarrow un} \quad (19)$$

$$\nu_{un \rightarrow lm} = \nu_{lm \rightarrow un} \quad (20)$$

and N_{un} is the number of molecules in state un . At equilibrium the rates of the absorption and emission transitions are equal, so that by equating (17) and (18),

$$\frac{A_{un \rightarrow lm}}{B_{un \rightarrow lm}} = \left(\frac{N_{lm}}{N_{un}} - 1 \right) \rho(\nu_{un \rightarrow lm}) \quad (21)$$

The number of molecules in the two states at equilibrium are related by the Boltzmann distribution law

$$\frac{N_{un}}{N_{lm}} = \exp[-h\nu_{un \rightarrow lm}/kT] \quad (22)$$

Substitution of (16) and (22) in (21) gives the *Einstein relation* between the A and B coefficients for molecules in a medium of refractive index n ,

$$A_{un \rightarrow lm} = 8\pi h^3 \nu_{un \rightarrow lm}^3 n^3 c^{-3} B_{un \rightarrow lm} \quad (23)$$

The Einstein A coefficient determines the probability of spontaneous emission, i.e. luminescence, and its relation to the fluorescence spectrum

and lifetime will be discussed. The Einstein B coefficient determines the probability of absorption, and it is simply related to the molecular absorption cross-section σ . By the definition of σ (10), the change in radiation density $d\rho(\nu)$ of a beam of radiation density $\rho(\nu)$ in passing through a thin layer dx of a specimen containing n' absorbing molecules per cm^3 is

$$\begin{aligned} d\rho(\nu) &= -\sigma n' \rho(\nu) dx \\ &= -\sigma N_{10} \rho(\nu) \end{aligned} \quad (24)$$

where N_{10} is the number of absorbing molecules per cm^2 in the ground state $l0$. The number of molecules per cm^2 excited per second with energy $h\nu$ is

$$\Delta N(\nu) = -c d\rho(\nu)/h\nu n \quad (25)$$

so that combining (24) and (25)

$$\Delta N(\nu) = \frac{N_{10} c \sigma \rho(\nu)}{h\nu n} \quad (26)$$

Integrating over the ($l0 \rightarrow un$) vibronic band, we obtain the absorption probability for this transition as

$$\Delta N_{l0 \rightarrow un} = N_{10} \left[\frac{c}{h\nu n} \int \frac{\sigma(\nu) d\nu}{\nu} \right] \rho(\nu_{l0 \rightarrow un}) \quad (27)$$

Comparison with (17) gives

$$B_{l0 \rightarrow un} = \frac{c}{h\nu n} \int \frac{\sigma(\nu) d\nu}{\nu} \quad (28)$$

$$= \frac{2303c}{h\nu N} \int \frac{\epsilon(\nu) d\nu}{\nu} \quad (29)$$

from (13).

If we assume that all the molecules originate in the $l0$ state, summation of (29) over all the vibrational levels of the upper electronic state gives the probability of all transitions to the u state:

$$B_{lu} = \sum_n B_{l0 \rightarrow un} \quad (30)$$

$$= \frac{c}{h\nu n} \int \frac{\sigma(\nu) d\nu}{\nu} \quad (31)$$

$$= \frac{2303c}{h\nu N} \int \frac{\epsilon(\nu) d\nu}{\nu} \quad (32)$$

where the integrals are now over the whole $l \rightarrow u$ electronic absorption band system.

6 Transition moments

Using the Born-Oppenheimer approximation, we may write

$$\psi_{10}(x, Q) = \theta_1(x, Q) \Phi_{10}(Q) \quad (33)$$

$$\psi_{un}(x, Q) = \theta_u(x, Q) \Phi_{un}(Q) \quad (34)$$

for the wavefunctions of the 10 and un vibronic states, respectively, where x and Q are the electronic and nuclear coordinates, respectively.

The *electric dipole transition moment* between any two states, wavefunctions ψ_1, ψ_u , is defined by the integral

$$M_{1u} = e \left\langle \psi_1 \left| \sum_i z_i \mathbf{r}_i \right| \psi_u \right\rangle \quad (35)$$

where \mathbf{r}_i is the position vector of the i th particle (electron or nucleus) of charge $z_i e$ in the molecule. For the $10 \rightarrow un$ vibronic absorption transition, we obtain

$$M_{10 \rightarrow un} = e \int \int \psi_{10}^*(x, Q) \left\{ \sum_i \mathbf{r}_i - \sum_{\mu} z_{\mu} \mathbf{r}_{\mu} \right\} \psi_{un}(x, Q) dx dQ \quad (36)$$

where suffixes i and μ refer to the electrons and nuclei, respectively. Substituting from (33) and (34), and separating the electronic and nuclear coordinates,

$$\begin{aligned} M_{10 \rightarrow un} &= e \int \Phi_{10}^*(Q) \left\{ \int \theta_1^*(x, Q) \left[\sum_i \mathbf{r}_i \right] \theta_u(x, Q) dx \right\} \Phi_{un}(Q) dQ \\ &\quad - e \int \Phi_{10}^*(Q) \left[\sum_{\mu} z_{\mu} \mathbf{r}_{\mu} \right] \left\{ \int \theta_1^*(x, Q) \theta_u(x, Q) dx \right\} \Phi_{un}(Q) dQ \end{aligned} \quad (37)$$

The second term in (37) vanishes, because θ_1 and θ_u are orthogonal for the same value of Q , being different eigenfunctions of the same Hamiltonian.

If we define

$$M_{1u}(Q) = e \int \theta_1^*(x, Q) \left[\sum_i \mathbf{r}_i \right] \theta_u(x, Q) dx \quad (38)$$

as the *electronic transition moment*, then the $10 \rightarrow un$ vibronic transition moment is, from (37),

$$M_{10 \rightarrow un} = \int \Phi_{10}^*(Q) M_{1u}(Q) \Phi_{un}(Q) dQ \quad (39)$$

If the Born-Oppenheimer approximation is valid, $M_{1u}(Q)$ is not a rapidly varying function of Q , and it may be approximated by a mean value \bar{M}_{1u} , which is independent of Q . Hence (39) simplifies to

$$M_{10 \rightarrow un} = \bar{M}_{1u} S_{10, un} \quad (40)$$

where $S_{10,un}$ is the *vibrational overlap integral*,

$$S_{10,un} = \int \Phi_{10}^*(Q) \Phi_{un}(Q) dQ$$
$$= \langle \Phi_{10} | \Phi_{un} \rangle$$

Equation (40) is the quantum-mechanical statement of the Franck-Condon principle.

The transition moment is related to the Einstein B coefficient for the vibronic transition by the expression

$$B_{10 \rightarrow un} = \frac{8\pi^3 G}{3h^2} |M_{10 \rightarrow un}|^2 \quad (42)$$

$$= K |M_{10 \rightarrow un}|^2 \quad (43)$$

where

$$K = \frac{8\pi^3 G}{3h^2} \quad (44)$$

and G is a multiplicity weighting factor which equals unity for $S_0 \rightarrow S_0$ transitions.

The Einstein B coefficient for the complete electronic transition is, from (30), (40) and (43),

$$B_{1u} = K |\bar{M}_{1u}|^2 \sum_n \left| \int \Phi_{10}^*(Q) \Phi_{un}(Q) dQ \right|^2$$

The sum in (45) is equal to unity, since the wavefunctions $\Phi_{un}(Q)$ form a complete orthonormal set, so that

$$B_{1u} = K |\bar{M}_{1u}|^2$$

where \bar{M}_{1u} is the *mean electronic transition moment*.

7. Oscillator strengths

The *oscillator strength* or *intensity* of an electronic or vibronic absorption transition is defined as

$$\begin{aligned} f &= \frac{mc}{\pi e^2 n} \int \sigma d\nu \\ &= \frac{2303mc^2}{\pi e^2 Nn} \int \epsilon d\bar{\nu} \\ &= \frac{4.39 \times 10^{-9}}{n} \int \epsilon d\bar{\nu} \end{aligned} \quad (49)$$

where $\bar{\nu}$ is in cm^{-1} , and the integrals are over the appropriate electronic or vibronic absorption band. The refractive index n is commonly omitted

from the above expressions.² Its inclusion ensures that the relation between f and the transition moment is independent of n .

For the $l \rightarrow u$ electronic transition, from (31) and (46), the oscillator strength or intensity is

$$\begin{aligned} f_{lu} &= \frac{mh\nu_{lu}}{\pi e^2} B_{lu} \\ &= \frac{8\pi^2 mc\bar{\nu}_{lu} G}{3he^2} |\bar{M}_{lu}|^2 \\ &= 4.70 \times 10^{29} \bar{\nu}_{lu} G |\bar{M}_{lu}|^2 \end{aligned} \quad (50)$$

where ν_{lu} and $\bar{\nu}_{lu}$ are the mean frequency and mean wavenumber, respectively, of the transition, and \bar{M}_{lu} is in e.s.u.

For the $l0 \rightarrow un$ vibronic absorption transition, the intensity is

$$f_{l0 \rightarrow un} = \frac{f_{lu} \bar{\nu}_{l0 \rightarrow un}}{\bar{\nu}_{lu}} |S_{l0, un}|^2 \quad (51)$$

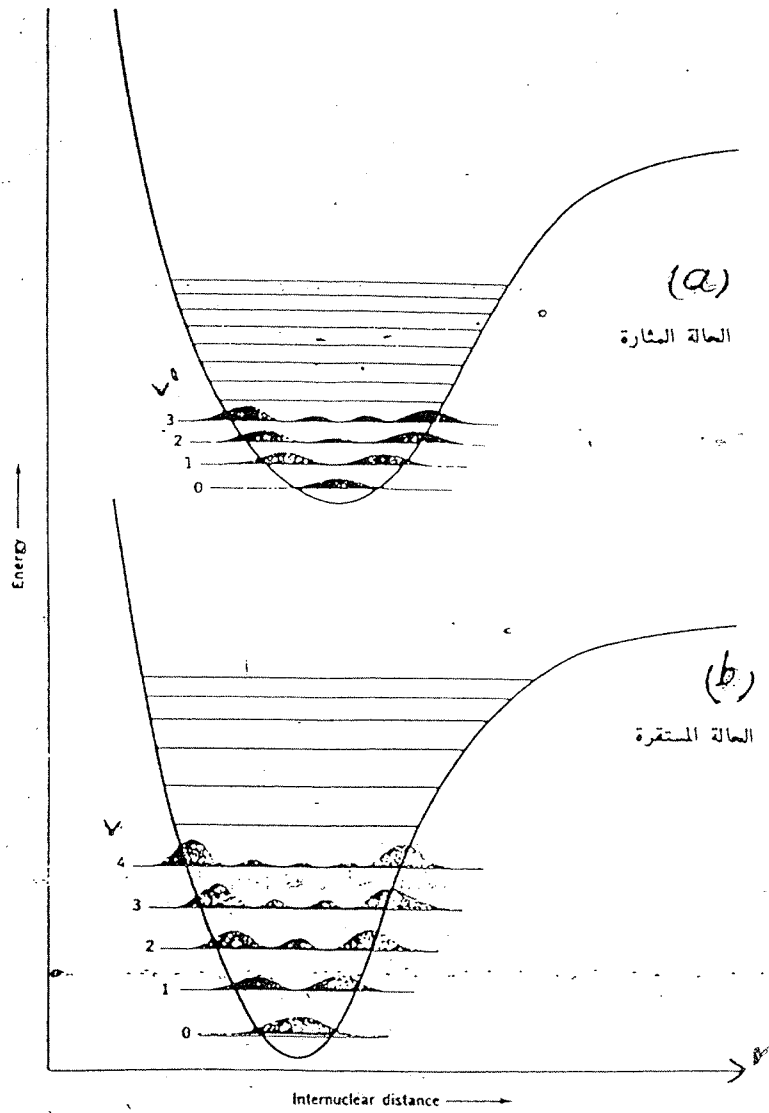
where $S_{l0, un}$ is the vibrational overlap integral (41).

8 The Franck-Condon principle

The *potential energy diagram* of a diatomic molecule plots the total (electronic and vibrational) energy of the molecule as a function of the nuclear separation r , and the wavefunctions Φ of the vibrational modes are approximate to those of a harmonic oscillator (Figure 2). A similar diagram of E_e and E_v against a nuclear configuration coordinate Q can be used for the qualitative discussion of more complex molecules, such as the aromatic hydrocarbons, although Q no longer corresponds simply to r .

The *Franck-Condon principle* states that, because the time required for an electronic transition is negligible compared with that of nuclear motion, the most probable vibronic transition is one which involves no change in the nuclear coordinates. This transition, which is referred to as the *Franck-Condon maximum*, represents a vertical transition on the potential energy diagram (Figure 3.2). In quantum-mechanical terms, the Franck-Condon maximum corresponds to maximum overlap between the ground-state vibrational wavefunction Φ_{10} and the excited-state vibrational wavefunction Φ_{un} , i.e. when $S_{10, un}$ is a maximum (53).

حالة الالكترونية تمثل عادة بمنحني طاقة يعين موقع وطاقة هذه الحالة. الشكل
يمثل منحني الطاقة للحالتين مختلفتين في جزيئة ثنائية الذرة. حيث أن الطاقة
الكامنة هي دالة للمسافة (r) بين النواتين. بالاضافة الى أن منحنيات الطاقة تحدث في
مواقع مختلفة وبأشكال مختلفة وذلك حسب الانتقالات الالكترونية المختلفة في الجزيئة
الذرة. يبين الشكل (2) نموذج للحالة المستقرة (V) والحالة المثيجة (V'), وأن
موقع تلك اهتزازاً في كل حالة الكترونية. والخطوط الافقية تمثل الطاقات المسموحة
للحالات الاهتزازية.



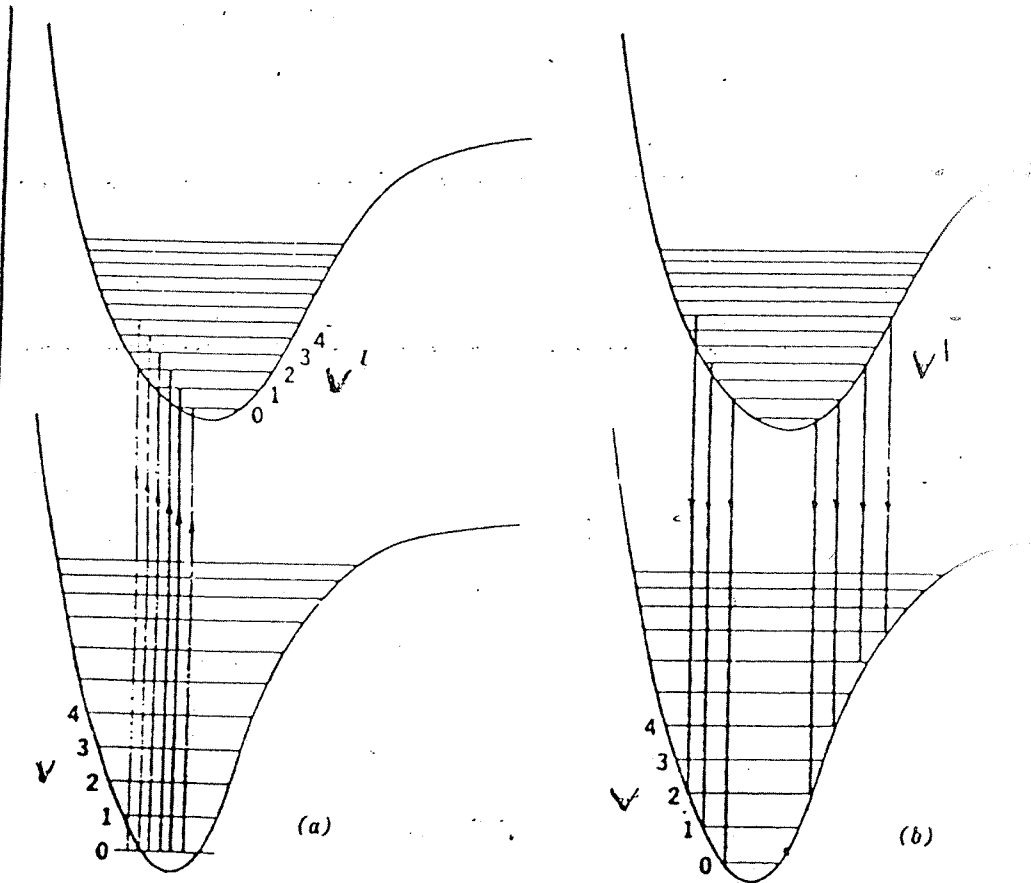
تتمثل المستويين الطاقيين والمستويات الاهتزازية إضافة الى احتمالية إنتشار النويات على اساس الميكانيك الكمي لكل من الحالتين المستقرة والمتهيبة.

على ضوء ما تقدم ، فإنه يمكن أن نرسم الشكل (3-6) والذي يمثل الانتقالات بين مستويات الطاقة الموجودة في الشكل (2). ففي تجارب الامتصاص ، تكون درجة الحرارة منخفضة من درجة حرارة الغرفة . وفي هذه الحالة تكون الجزيئة في حالة الاستقرار أي $V=0$. لذلك فإنه من المتوقع رؤية خطوط طيف الامتصاص في حزمة الامتصاص الالكتروني نتيجة للانتقالات من $V=0$ الى $V=0, 1, 2, \dots$.

من أطراف الانبعاث الجزيئي شكل (3b) فإن درجة الحرارة تكون عادة عالية بحيث أن الجزيئة لا تكون في الحالة $V=0$ بل في قيم أخرى من V .. لذلك فإن طيف الانبعاث يحتوي على عدد من الخطوط الطيفية الناشئة عن إنتقالات من مختلف المستويات الاهتزازية .

لما قواعد الاختيار الاهتزازية بالنسبة للأطياف الالكترونية فقد لوحظ بأنه لا يوجد
 مسبب على العيرات ل (V) في الانتقال من حالة الى أخرى. أي أنه لا توجد قواعد اختيار
 ويستعاض عنها بما يعرف بقاعدة فرانك - كوندن - Frank-
 Condon Principle - والتي تنص على أنه خلال الانتقالات الالكترونية تبقى النويات
 في الحالة الاهتزازية في حين تعاني الالكترونات إنتقالات الكترونية، وهذا يرجع بطبيعة
 سرعة الانتقالات الالكترونية نسبة لحركة النويات كنتيجة لفارق الكتلة بينها.
 المسافة بين النويات ثابتة خلال الانتقال.

لأن الانتقالات الالكترونية بين الحالات المستقرة والمتهيجة تمثل عادة بخطوط
 عمودية بين منحنيات الطاقة.



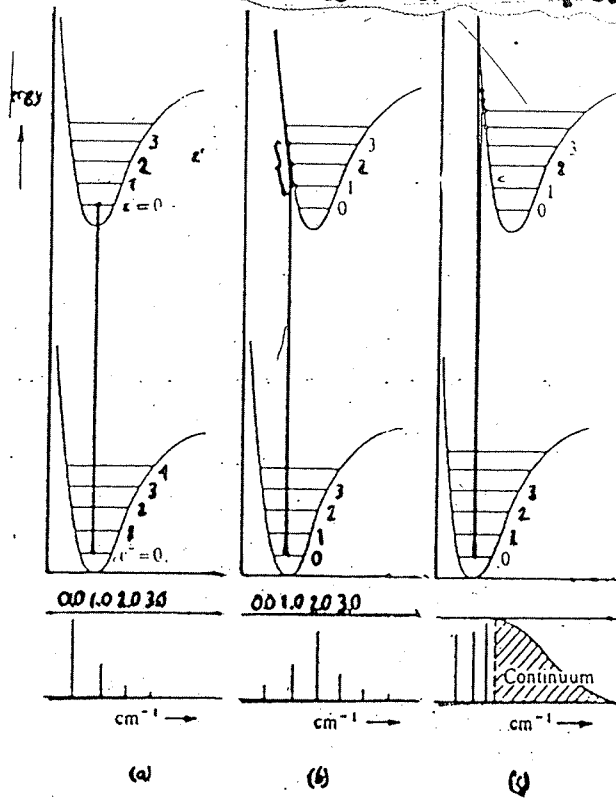
الشكل (3) - قاعدة فرانك - كوندن للانتقالات الالكترونية.

(a) الانتقالات الالكترونية الأكثر احتمالاً.

(b) أمثلة على الانبعاثات الأكثر احتمالاً بين المستويات الاهتزازية لحالتين الكترونيتين.

لقد رأينا في الفقرة السابقة بأنه لا توجد قيود على التغيرات في عدد الكم الاهتزازي خلال الانتقالات الالكترونية. إضافة الى أن الخطوط الاهتزازية لا تظهر بنفس الشدة. ففي بعض الاطياف يظهر الانتقال ($V=0 \rightarrow V''=0$) أعلى شدة من الانتقالات الأخرى كما موضح في الشكل (4a). وفي بعض الاطياف الأخرى فإن الشدة تزداد حتى تصل القمة في بعض قيم V' شكل (4b). بينما في أطياف أخرى، فإن بعض خطوط الاهتزاز تكون واضحة ثم يتبعها طيف مستمر بدون تراكيب اهتزازية شكل (4c).

هذه الأنواع المختلفة من الاطياف يمكن تفسيرها حسب قاعدة فرانك-كوندن والتي تنص على أن الانتقال الالكتروني يحدث في وقت أسرع من الوقت اللازم للانتقال الاهتزازي وحدث تغير في المسافة بين النويات.



الشكل (4) تطبيق قاعدة فرانك-كوندن. (a) مسافة الاتزان متساوية في الحالة المستقرة والحالة المتباعدة. (b) المسافة في الحالة المتباعدة أكبر بقليل من المسافة في الحالة المستقرة. (c) المسافة بين النواتين في الحالة المتباعدة أكبر بكثير من المسافة في الحالة المستقرة.

إن النظرية الكلاسيكية تفترض أن طاقة الجزيئة تتغير مع المسافة بين النواتين. وأن
 يمثل الطاقة عند ثبوت أحد الذرات في النقطة ($r=0$) والذرة الاخرى تتردد
 المنحني. أما نظرية الكم والتي تتفق مع النظرية الكلاسيكية عند القيم العالية
 للعدد الكم الاهتزازي، فانها تفتقر عندما $V=0$ فإن الذرة المتحركة غالباً تتواجد في مركز
 أي في نقطة التوازن بين النواتين حيث تدعى (r_{eq}). وفي المستويات $V=$
 1, 2, 3 فإن احتمالات تواجد الذرة يكون قريباً من نهايات المستويات. إن هذا التصرف
 في الشكل (2-) حيث تم رسم احتمالية التواجد للجزيئة في كل حالة اهتزازية
 قابل المسافة البينية للنواتين.

أما الشكل (4-) فإنه يبين ثلاثة احتمالات. الاحتمال الموضح في الشكل (4a)
 يبين أن الحالة الالكترونية العليا (الجزيئة المثيجة) لها نفس مسافة التوازن للحالة السفلى
 (الجزيئة المستقرة). وفي هذه الحالة فإن قاعدة فرانك - كوندن تقترح بأن الانتقال يحدث
 عمودياً لكون ان مسافة التوازن لم تتغير في الحالتين. وأن اعلى خط طيفي ينشأ من الانتقال
 بين $V=0, V'=0$ الشكل (4b) يمثل الاحتمالية التي تكون فيها الحالة الالكترونية
 المثارة لها مسافة توازن اكبر بقليل من الحالة المستقرة. وأن اعلى خط طيفي ينشأ في الغالب
 من الانتقال العمودي بين المستوى $V=0$ والحالة المثيجة $V'=2$. والاحتمالات
 الاخرى تبدو أقل احتمالاً. وبشكل عام فإن الانتقال الى الحالة العليا عادة يعتمد على
 الفرق في مسافة الاتزان (r_{eq}) بين الحالة المستقرة والحالة المثيجة.

أما الشكل (4c) فيبين بأن الحالة العليا (المثيجة) لها مسافة بينية كبيرة الى حد ما
 مقارنة مع الحالة المستقرة. لذلك نجد أن الانتقال يصل الى مستوى اهتزازي عال (عدد
 كم اهتزازي عال). وإذا حصل الانتقال الى حالة عليا ذات طاقة اكبر من طاقة تحلل
 الجزيئة، فإن الجزيئة سوف تتحلل الى الذرات المكونة لها. وبما أن الذرة الحرة بإمكانها
 امتلاك أي طاقة حركية، لذلك نجد أن الطيف يظهر على شكل مستمر بدون أي تراكيب
 اهتزازية كما موضح في اسفل الشكل (4c).

Flash photolysis and $S_1 - S_0$ absorption

The absorption of a photon by a molecule 1M within its $S_0 - S_1$ absorption band excites it into $^1M^*$, which has a lifetime $\tau_M \sim 1 - 10^3$ ns. $^1M^*$ is de-excited by a radiative or radiationless transition to 1M , or by intersystem crossing to $^3M^*$. $^3M^*$ has a lifetime $\tau_T \sim 10 - 10^4$ ms, and it is normally de-excited by a radiative or radiationless transition to 1M . If a solution of molar concentration $[^1M]_0$ is irradiated with light of intensity I_0 , the solute molecules will be in one of three electronic states, 1M , $^1M^*$ and $^3M^*$, where

$$[^1M]_0 = [^1M] + [^3M^*] + [^1M^*] \quad (.54)$$

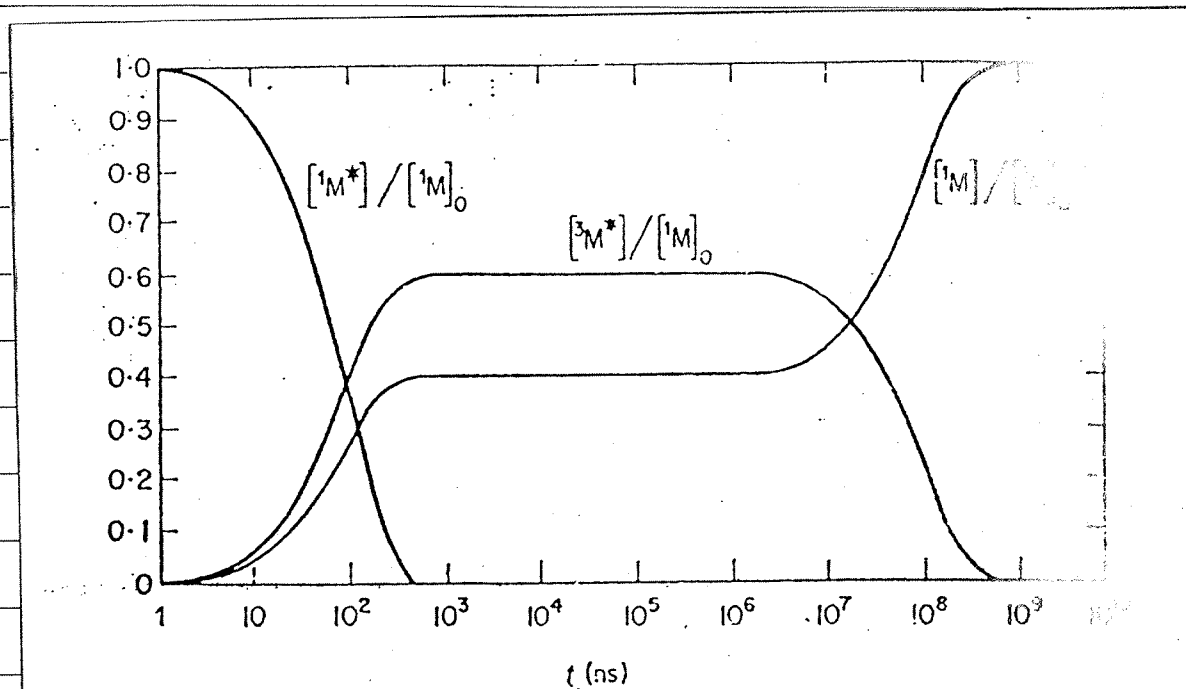
For steady excitation with light of very weak intensity, under photo-stationary conditions (§4.4)

$$[^1M]_0 \simeq [^1M] \gg [^3M^*] \gg [^1M^*] \quad (.55)$$

For $I_0 \simeq 0$, the ground-state depletion, which is defined as

$$[^1M]_0 - [^1M] = [^3M^*] + [^1M^*] \quad (.56)$$

is negligible, and any absorption by $^3M^*$ or $^1M^*$ can be neglected. Under these conditions, the Beer-Lambert law is valid, and the molar extinction coefficient ϵ is independent of I_0 and $[^1M]_0$.



Flash photolysis. Relative concentrations of singlet-excited molecules $[^1M^*]/[^1M]_0$, triplet-excited molecules $[^3M^*]/[^1M]_0$ and unexcited molecules $[^1M]/[^1M]_0$ as a function of time t after an intense light flash. $\tau_M = 100$ ns; $\tau_T = 100$ ms; $\Phi_{TM} = 0.6$

At high light intensities, where the absorbed photon flux is comparable with $[^1M]_0$, the mean molar extinction coefficient $\bar{\epsilon}$ of the solution is given by

$$\bar{\epsilon}[^1M]_0 = \epsilon[^1M] + \epsilon_{TT}[^3M^*] + \epsilon_{SS}[^1M^*] \quad (1)$$

where ϵ , ϵ_{TT} and ϵ_{SS} are the molar extinction coefficients of $S_0 - S_p$, $T_1 - T_q$ and $S_1 - S_p$ transitions in 1M , $^3M^*$ and $^1M^*$, respectively. The light excitation intensities required to make $[^3M^*]$ and/or $[^1M^*]$ comparable with $[^1M]$ are difficult to achieve with continuous illumination, but they

can be obtained using a light flash of short duration of sufficient intensity to excite all or most of $[^1M]_0$ into $^1M^*$. Figure 1 shows diagrammatically the time dependence of $[^1M]/[^1M]_0$, $[^1M^*]/[^1M]_0$ and $[^3M^*]/[^1M]_0$ after flash excitation of sufficient intensity to produce complete ground-state depletion initially (at $t=0$, $[^1M] = [^3M^*] = 0$, $[^1M^*]/[^1M]_0 = 1$), for a typical solution with $^1M^*$ lifetime $\tau_M = 100$ ns, $^3M^*$ lifetime $\tau_T = 100$ ns, and $^3M^*$ quantum yield $\Phi_{TM} = 0.6$. During the time interval $0 < t < \tau_M$, $^1M^*$ is the dominant species, and the solution exhibits transient $S_1 - S_p$ absorption. During the time interval $\tau_M < t < \tau_T$, $[^3M^*]$ is significant, and the solution exhibits transient $T_1 - T_q$ absorption and reduced $S_0 - S_p$ absorption. At $t > \tau_T$, the solution recovers its normal $S_0 - S_p$ absorption intensity.