دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لمشتق تيريفتال ألدهيدمع فورفورال ومركبه مع النحاس (Cu^{+2}).

زهراء العبد*، د. محمد مضر الخضر**، د. عدنان كودلأ***

ملخص البحث

تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية لمشتق تيريفتال ألدهيد مع فورفورال ولمركبه مع أيون النحاس في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيتانول بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة الإلكترونية المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT)، لما تتمتع به هذه الطريقة من دقة عالية بالنسبة للنتائج التي يتم الحصول عليها.

بعد تحديد البنى الهندسية الفضلى لهذين المركبين في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية تم إيجاد البنى الفراغية مع توزع الشحنات الجزئية (elemental charges) وأطوال الروابط (bond lengths)، وحساب الخصائص الإلكترونية والضوئية كطاقة الامتصاص والإصدار بالفلورة والفسفرة والمردود الكوانتي وذلك من أجل معرفة الحساسية الضوئية والنشاط الضوئي حيث تبين تأثر هذين المركبين بالضوء وزيادة الفعالية الكيميائية لهما.

. دكتورة في الكيمياء اللاعضوية، حمص، سوريا

.** أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية، جامعة حمص ، حمص، سوريا

.*** أستاذ دكتور في الكيمياء الفيزيائية الكوانتية، جامعة حمص، حمص، سوريا

Study of the effect of light on the structural and electronic properties of a terephthalaldehyde derivative with furfural and its complex with copper (Cu^{+2}).

Zahraa Al-Abd * *M.Moudar Al-Khuder* ** *Adnan Kodlaa*****

Research Summary

The effect of light on the structural and electronic properties of the terephthalaldehyde derivative with furfural and of its complex with copper ion in the liquid state in the presence of ethanol solvent was studied based on the theory of time-independent electronic density function (DFT) and time-related (TD-DFT), due to the high accuracy of this method in relation to the results obtained.

After determining the best geometric structures for these two compounds in the basic state and the singlet and triplet excited states, the stereostructures were found with the distribution of elemental charges and bond lengths, and the electronic and optical properties were calculated, such as the energy of absorption and emission by fluorescence, phosphorescence, and quantum yield, in order to know the photosensitivity and photosynthetic activity, as it was shown that these two compounds were affected by light and their chemical effectiveness increased.

Keywords: density functional theory, quantum yield, fluorescence, phosphorescence , absorption energy, density functional theory, optical properties.

* Dr. in inorganic chemistry، Homs، Syria.
** Prof .Dr. in inorganic chemistry in Al-Homs University, Homs, Syria
*** Prof. Dr. in Physical -Quantum Chemistry in Al-Homs University, Homs, Syria

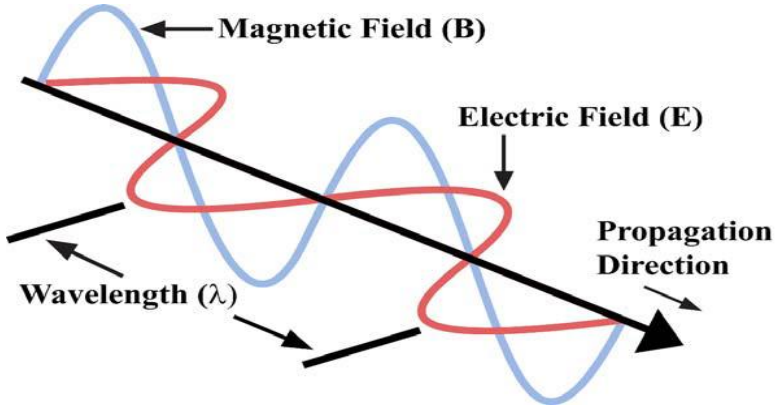
مقدمة (Introduction):

تعد الكيمياء الضوئية فرع من فروع الكيمياء والتي تهتم بالتأثيرات الكيميائيةُ للضوء ويستخدم هذا المصطلح لوصف التفاعلات الكيمائية الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح أطوال أمواجها (200-400 nm)أو امتصاص الضوء المرئي الذي تتراوح أطوال أمواجه-400 nm) (750أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها. (750-2500 nm)

يسمى التفاعل الناتج عن امتصاص الطاقة على شكل ضوء بالتفاعل الكيميائيُ الضوئي حيث تشكل حالات مثارة انتقالية نتيجة امتصاص الجزيئات للضوء التي تختلف في خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير عن الجزيئات الأصلية ومن أنواع التفاعلات الكيميائية (التفكك الضوئي، التماكب الضوئي، الأكسدة الضوئية، البلمرة الضوئية ...).

لعبت الكيمياء الضوئية دورا كبيرا ومهما في الصناعات بمختلف أنواعها ومنها صناعة العقاقير والمستحضرات الصيدلانية حيث تلقى المركبات الدوائية اهتماماً استثنائياً في السنوات الحالية نظرا لأهميتها العالية ولإمكانية دراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية لها.

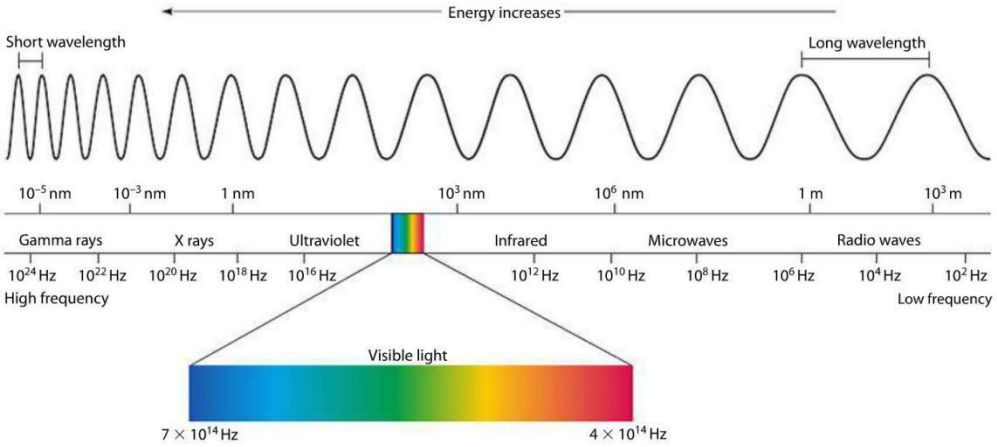
الضوء: عبارة عن أمواج كهرومغناطيسية لأنها تنشأ عن تداخل الحقلين الكهربائي والمغناطيسي المتعامدين معاً والشكل (1) يعبر عن الموجة الكهرومغناطيسية.



الشكل (1): الأمواج الكهرومغناطيسية

يتم استخدام تعبير "الضوء" للإشارة إلى الإشعاع الكهرومغناطيسي القادر على التسبب في الإثارة الإلكترونية أو التخميد الإلكتروني للجزيئات، وهو يتضمن جزء من الطيف الكهرومغناطيسي ضمن

المجال (100-1000 nm) بما في ذلك المناطق القريبة من الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقريبة من الأشعة تحت الحمراء (الشكل 2).



الشكل (2): الطيف الكهرومغناطيسي.

أهداف البحث (Amis Of The Research):

- دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية التي يسببها الضوء للمركب (PDBFE) ومركبها مع النحاس:
- دراسة الخصائص الضوئية (الامتصاصية،الفلورة،الفسفرة،.....) لهذين المركبين.
- تحديد الحساسية الضوئية (طول موجة الامتصاص،تواتر الاشعاع) لهذين المركبين أيضاً.

الطريقة الكوانتية والحسابات:

بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافةDFT (Density Functional Theory) تم استخدام طريقة B3LYP المطورة من قبل بيكي (A.D. Becke) [1] و لي و يانغ و بار (C. Lee , W. Yang and R.G. Parr) [2] والمجموعة القاعدية المناسبة وهي (6-311+g(d,p)) .

وذلك باستخدام برنامجي Gaussian03 [3] و Gaussian09 [4.5] حيث نفذت حسابات على الذرات (الهدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين والنحاس) وعلى الجزيئات المكونة من بعض أو كل الذرات السابقة . من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات

بيانية صُممت لعمل برامج غاوسيان (Gaussian 09W , Gaussian 03W ... الخ) مثل (GaussView5.0[6] ، GaussView6.0[7] ... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة.

يتم حساب طاقة الارتباط ΔE_c (cohesion energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$\Delta E_{c\,(M)} = E_{i\,(optimized\ Molecule)} - \sum_{A=1}^{N} E_{i\,(optimized\ Atom)} \quad (1)$$

حيث :

E_i : الطاقة الإلكترونية الكلية (total electronic energy) .

ويُحسب عرض المجال المحظور E_{gap} (energy gap) كما يأتي :

$$E_{gap} = |\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO}| \quad (2)$$

حيث :

ε_{HOMO} : طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات :

(energy of highest occupied molecular orbital)

ε_{LUMO} : طاقة أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات :

(energy of lowest unoccupied molecular orbital)

تُحسب طاقة الإثارة لجزيئة ما نتيجة امتصاص الضوء، من خلال حساب الفرق بين الطاقة الكلية الإلكترونية للجزيئة في الحالة الأساسية (أي قبل تعريض الجزيئة للضوء) والطاقة الكلية الإلكترونية للجزيئة في الحالة المُثارة (أي بعد تعريض الجزيئة للضوء):

$$\varepsilon_{absorption} = E_{i\,(optimized\ ground\ state)} - E_{i\,(excited\ state)} \quad (3)$$

أما طول موجة الضوء اللازم لإثارة الجزيئة، فتُحسب، كما يأتي:

$$\varepsilon_{absorption} = h\nu_{absorption} = h\,\frac{c}{\lambda_{absorption}} \Rightarrow \lambda_{absorption} = \frac{hc}{\varepsilon_{absorption}} \quad (4)$$

حيث:

h: ثابت بلانك

$$\mathbf{h = 6.626\times 10^{-27}\ erg\times s}$$
$$\mathbf{= 6.626\times 10^{-27}\times 10^{-7} = 6.626\times 10^{-34}\ J\times s} \quad (5)$$
$$\mathbf{= 6.626\times 10^{-27}\times 0.624\times 10^{12} = 4.1346\times 10^{-15}\ eV\times s}$$

c: سرعة الضوء

$$\mathbf{c = 3\times 10^{10}\ cm\times s^{-1} = 3\times 10^{17}\ nm\times s^{-1}} \quad (6)$$

ويتم حساب طاقة الإصدار بالفلورة من خلال تحديد طاقة الحالة المُثارة الأُحادية الأولى:

$$\boldsymbol{\varepsilon_{fluorescence} = E_{i(optimized\ ground\ state)} - E_{i(optimized\ first\ excited\ singlet\ state)}} \quad (7)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفلورة، فيُحسب، كما يأتي:

$$\boldsymbol{\lambda_{fluorescence} = \frac{hc}{\varepsilon_{fluorescence}}} \quad (8)$$

أما طاقة الإصدار بالفسفرة فتُحسب من خلال تحديد طاقة الحالة المُثارة الثلاثية الأولى:

$$\boldsymbol{\varepsilon_{Phosphorescence} = E_{i(optimized\ gruondstate)} -} \quad (9)$$
$$\boldsymbol{E_{i(optimized\ first\ excited\ triplet\ state)}}$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفسفرة، فيُحسب كما يأتي:

$$\lambda_{phosphorescence} = \frac{hc}{\varepsilon_{phosphorescence}} \quad (10)$$

والطاقة التي امتصتها الجزيئة وخزنتها (تغيير البنية الإلكترونية والهندسية للجزيئة)، فتُحسب من العلاقة:

$$\varepsilon_{activation} = \varepsilon_{absorption} - \varepsilon_{emission} \quad (11)$$

أما الطاقة الأديباتية فتُحسب كما يأتي:

في الحالة المثارة الأحادية:

$$E_{adiabatic} = \varepsilon_{fluorescence} + \varepsilon_{freq}(s_0) \quad (12)$$

في الحالة المثارة الثلاثية:

$$E_{adiabatic} = \varepsilon_{phosphorescence} + \varepsilon_{freq}(s_0) \quad (13)$$

حساب مردودي الفلورة Φ^{F} والفسفرة Φ^{Ph}:

$$\Phi^{F} = \frac{\varepsilon^{F}_{emission}}{\varepsilon_{Absorption}} \quad ، \quad \Phi^{Ph} = \frac{\varepsilon^{Ph}_{emission}}{\varepsilon_{Absorption}} \quad (14)$$

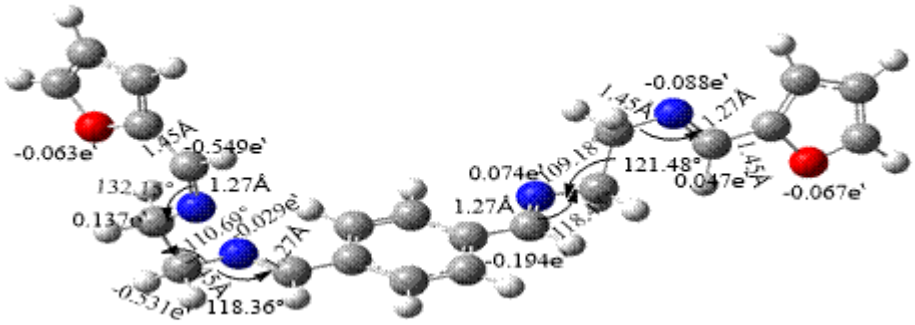
حساب المردود الكوانتي:

$$\Phi = \frac{\varepsilon_{Activation}}{\varepsilon_{Absorption}} \quad (15)$$

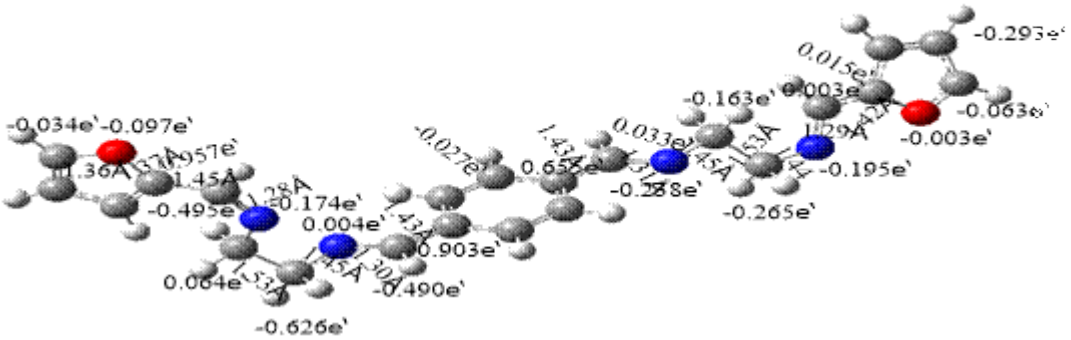
النتائج والمناقشة (Results and Discussion) :

المركب PDBFE:

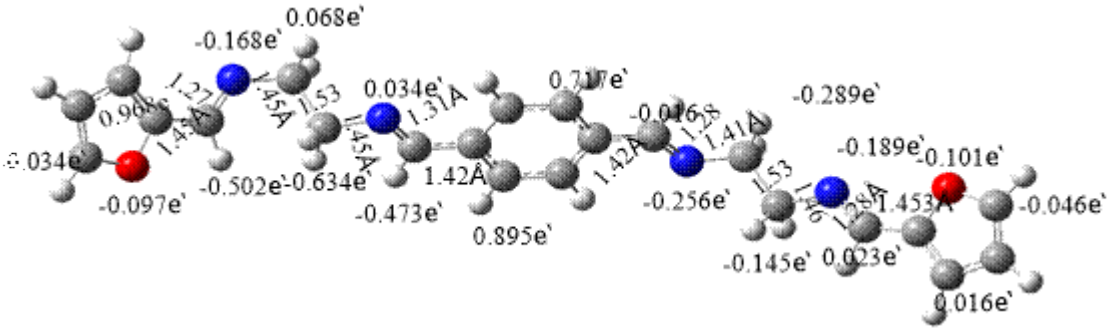
تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية [8] للمشتق في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيتانول لأنه يعد الأقل تأثيراَ على الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبات بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة الإلكترونية المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT). كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض المركب للضوء وبوجود الإيتانول بوصفه مذيباً. إذ تمّ إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا المركب في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية. يُظهر الشكل (3) هذه البنى الفراغية مع توزع الشحنات الجزئية (elemental charges) وأطوال الروابط (bond lengths)، أما الجدول (1) فيتضمن الخصائص البنيوية والجدول (2) الخصائص الإلكترونية قبل التعريض للضوء وبعده.



الحالة الأساسية



الحالة المثارة الأحادية



الحالة المثارة الثلاثية

الشكل(3): البنى الهندسية المستقرة للمركب (PDBFE) في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

الجدول(1): الخصائص البنيوية المركب PDBFE قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	**الحالة المثارة الثلاثية**
d (C=C) [Å]	1.45	1.47	1.44	(+1.38 %)	**(+0.69 %)**
d (C=N1) [Å]	1.31	1.28	1.21	(-2.29%)	**(-7.64%)**
d (C-N2) [Å]	1.29	1.30	1.27	(-0.78%)	**(-1.55%)**
d (C=N1-C) [Å]	1.45	1.43	1.41	(-1.38%)	**(-2.76%)**
d (C=N2-C) [Å]	1.45	1.44	1.46	(-0.69%)	**(+0.69%)**
d (CH_2-CH_2) [Å]	1.45	1.53	1.51	(+5.52%)	**(+4.14%)**
d (C-C) [Å]	1.45	1.43	1.42	(-1.38%)	**(-2.07%)**

الجدول(2): الخصائص الإلكترونية للمركب PDBFE قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية الإلكترونية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير(Erel %)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	**الحالة المثارة الثلاثية**
ΔE_C	33231.5097	33228.9296	33229.4113	(-0.0078%)	**(-0.0063%)**
μ_p (Debye)	3.98	7.556	5.0146	(+89.85%)	**(+25.99%)**
E_{LUMO}(eV)	-1.9738	-2.4310	-1.5790	(+23.16%)	**(-19.99%)**
E_{HOMO}(eV)	-6.2795	-5.9883	-3.7869	(+4.59%)	**(+39.69%)**
E_{gap} (eV)	574.30	733.55	82.207	(-17.38%)	**(-48.72%)**

باستقراء القيم في الجداول (1,2) نلاحظ ما يأتي:

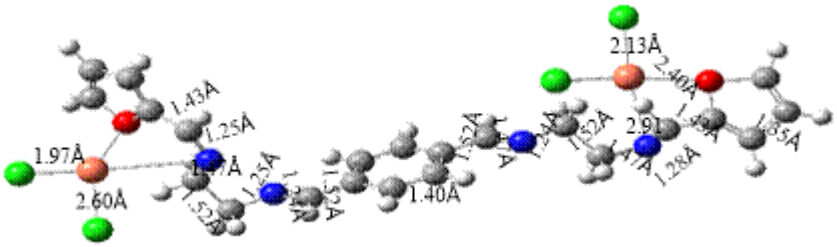
- تغيّر صغير جداً بأطوال الروابط والزوايا.
- تناقص عرض الفجوة بنسبة (17.38%) في الحالة المثارة الأحادية و (48.72%) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل استقراراً الأمر الذي يشير إلى ازدياد النشاط الكيميائي نتيجة تعرضه للضوء.
- ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية (89.85%) و (25.99%) في الحالة المثارة الثلاثية الأمر الذي يشير إلى زيادة استقطابية المركب نتيجة تعرضه للضوء.

المركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$:

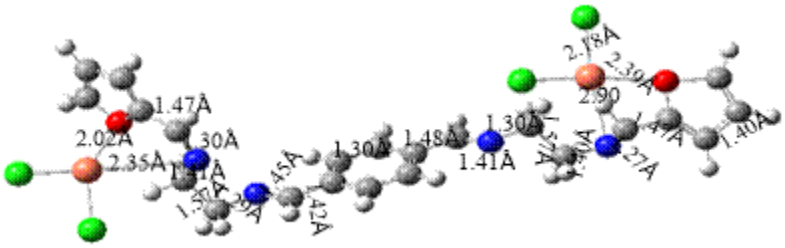
تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية للمركب بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة الإلكترونية المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن(TD-DFT).

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض المركب للضوء. حيث تمّ إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا المركب في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية. يُظهر الشكل

(4) هذه البنى الفراغية مع توزع الشحنات الجزئية (elemental charges) وأطوال الروابط (bond lengths)، أما الجدول (3) فيتضمن الخصائص البنيوية والجدول (4) الخصائص الإلكترونية قبل التعريض للضوء وبعده.



الحالة المثارة الأولى



الحالة المثارة الثلاثية

الشكل(4): البنى الهندسية المستقرة للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

الجدول(3): الخصائص البنيوية للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	**الحالة المثارة الثلاثية**
d (C-O) [Å]	1.75	1.76	1.73	(+0.57 %)	**(-1.14 %)**
d (C=C) [Å]	1.42	1.38	1.40	(-2.89 %)	**(-1.41 %)**
d (C=N1) [Å]	1.27	1.28	1.25	(+0.79%)	**(-1.57%)**
d (C-N2) [Å]	1.29	1.30	1.27	(-0.78%)	**(-1.55%)**
d (C=N1-C) [Å]	1.45	1.46	1.44	(+0.69%)	**(-0.69%)**
d (C=N2-C) [Å]	1.45	1.44	1.46	(-0.69%)	**(+0.69%)**
d (CH_2-CH_2) [Å]	1.54	1.53	1.52	(-0.65%)	**(-1.29%)**
d (C-C) [Å]	1.47	1.46	1.44	(-0.69%)	**(-2.04%)**

الجدول(4): الخصائص الإلكترونية للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية الإلكترونية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير(Erel %)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	**الحالة المثارة الثلاثية**
(eV) ΔE_C	172606.8574	172604.3724	172601.3134	(-0.0014%)	**(-0.0032%)**

μ_p (Debye)	0.0038	0.0082	0.01	(+11.57%)	**(+16.32%)**
E_{LUMO}(eV)	-2.6038	-2.7244	-2.9301	(+4.63%)	**(+12.53%)**
E_{HOMO}(eV)	-6.1051	-6.0258	-5.9294	(-1.299%)	**(-2.878%)**
E_{gap} (eV)	3.5013	3.3014	2.9993	(-5.71%)	**(-14.33%)**

باستقراء القيم في الجداول (3,4) نلاحظ ما يأتي:

- تغيّر صغير جداً بأطوال الروابط والزوايا.
- تناقص عرض الفجوة بنسبة (5.71%−) في حالة المثارة الأحادية و(14.33%−) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل استقراراً الأمر الذي يشير إلى ازدياد النشاط الكيميائي نتيجة تعرضه للضوء.
- ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية (11.57%+) و (16.32%+) في الحالة المثارة الثلاثية الأمر الذي يشير إلى زيادة استقطابية المركب نتيجة تعرضه للضوء.

الخصائص الضوئية ومخطط جابلونسكي:

في الخطوة الثانية تمت دراسة الخصائص الضوئية للمركب PDBFE مثل طاقات الامتصاص ($\varepsilon_{Absorption}$ والإصدار بالفلورة ($\varepsilon^{F}_{emission}$) والإصدار بالفسفرة ($\varepsilon^{Ph}_{emission}$) والمردود الكوانتي ϕ والعبور بين الأنظمة إضافةً إلى مردود كل من الفلورة ϕ^{F} والفسفرة ϕ^{Ph} ، كما هو واضح في الجدول (5) الآتي .

الجدول(5): الخصائص الضوئية للمركب PDBFE المدروسة .

الخاصية الضوئية	القيمة
$\varepsilon_{Absorption}$ (eV)	**3.7416**
$\lambda_{Absorption}$ (nm)	**331.51**

$\varepsilon^{F}_{emission}$ (eV)	**3.1698**
$\varepsilon^{Ph}_{emission}$ (eV)	**0.2505**
$\varepsilon_{Adiabatic}$ (eV)	**2.7632**
(eV) $\varepsilon_{Activation}$	**0.5457**
$\varepsilon_{Intersystem\ crossing}$ (eV)	**2.1061**
ϕ	**0.1458**
ϕ^{F}	**860.**
ϕ^{Ph}	**0.067**

باستقراء القيم في الجدول (5) نلاحظ ما يأتي:

- لإثارة المركب علينا تسليط ضوء طاقته:

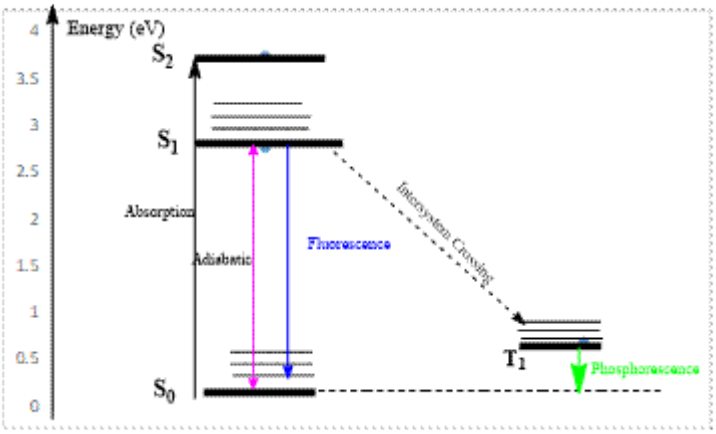
$$\varepsilon_{Absorption} = 3.741\,eV$$

- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة المركب:

$$\lambda_{Absorption} = 331.51\ nm$$

أي أننا نحتاج إلى ضوء في منطقة فوق البنفسجي.

كما تم توصيف مخطط جابلونسكي للمركب حيث تتم الإثارة نتيجة الانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالات المُثارة الأحادية، وتحديداً إلى المستوي الإلكتروني الثاني S_2 حيث تم تمثيل المستويات الإلكترونية بخطوط عريضة وغامقة ورمز لها بـ $(S_1,S_2,T_1,T_2\ldots)$ أما السويات الاهتزازية فتم تمثيلها بخطوط رفيعة ورمز لها بأرقام، وتم الاكتفاء بثلاث سويات اهتزازية السوية الصفرية (0) والسوية الاهتزازية الموافقة لأعلى عدد موجي والسوية الاهتزازية الموافقة لأعلى شدة امتصاص، كما يبين المخطط طاقة الامتصاص وعملية الفلورة والفسفرة والعبور بين الأنظمة إضافة إلى الطاقة الأدياباتية المعبرة عن فرق الطاقة بين المستوي الإلكتروني الأساسي والمستوي المثار الأول.



كما تمت دراسة الخصائص الضوئية للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ مثل طاقات الامتصاص ($\varepsilon_{Absorption}$) والإصدار بالفلورة ($\varepsilon^{F}_{emission}$) والإصدار بالفسفرة ($\varepsilon^{Ph}_{emission}$) والمردود الكوانتي ϕ والعبور بين الأنظمة إضافةً إلى مردود كل من الفلورة ϕ^{F} والفسفرة ϕ^{Ph} ، كما هو واضح في الجدول (6) الآتي .

الجدول(6): الخصائص الضوئية للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ المدروسة .

الخاصية الضوئية	القيمة
$\varepsilon_{Absorption}$ (eV)	**1.7519**
$\lambda_{Absorption}$ (nm)	**707.99**
$\varepsilon^{F}_{emission}$ (eV)	**1.0251**
$\varepsilon^{Ph}_{emission}$ (eV)	**0.2353**
$\varepsilon_{Adiabatic}$ (eV)	**1.4901**

$\varepsilon_{Activation}$ (eV)	**1.4769**
$\varepsilon_{Intersystem\ crossing}$ (eV)	**0.4353**
ϕ	**0.843**
ϕ^{F}	**0.585**
ϕ^{Ph}	**0.1343**

باستقراء القيم في الجدول (6) نلاحظ ما يأتي:

- لإثارة المركب علينا تسليط ضوء طاقته:

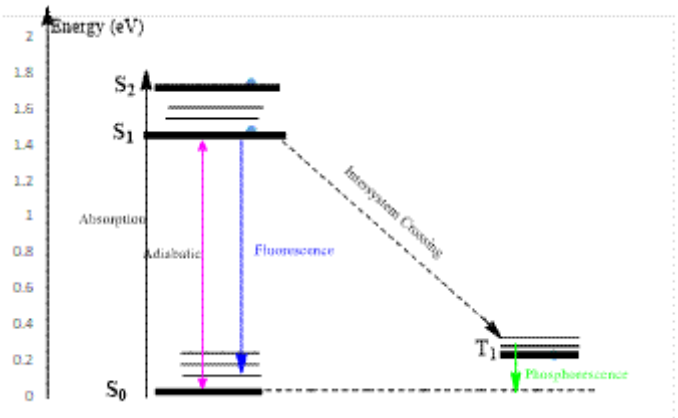
$$\varepsilon_{Absorption} = 1.7519\,\mathbf{eV}$$

- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة المركب:

$$\lambda_{Absorption} = 707.99\,\mathrm{nm}$$

أي أننا نحتاج إلى ضوء في منطقة الضوء المرئي.

كما تم توصيف مخطط جابلونسكي للمركب كما هو موضح.

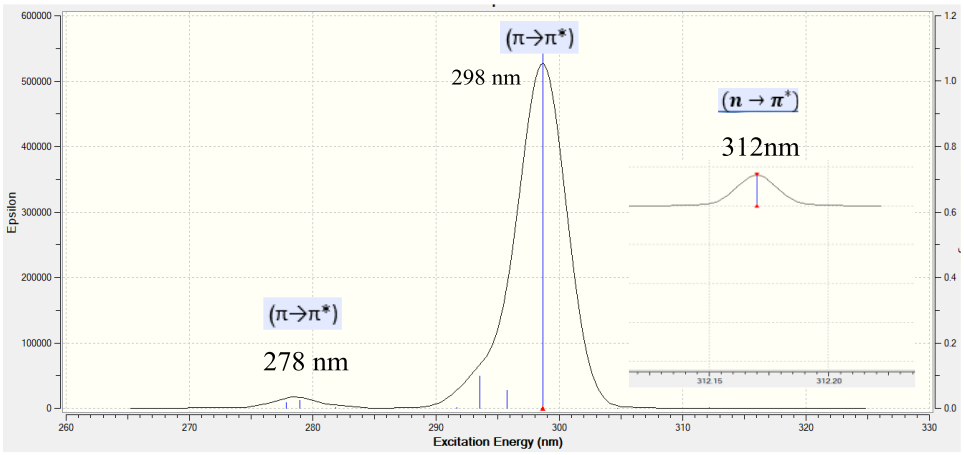


الخصائص الطيفية:

وفي الخطوة الثالثة تمّ دراسة امتصاصية المركبات للأشعة تحت الحمراء (IR) وللأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً وتجريبياً.

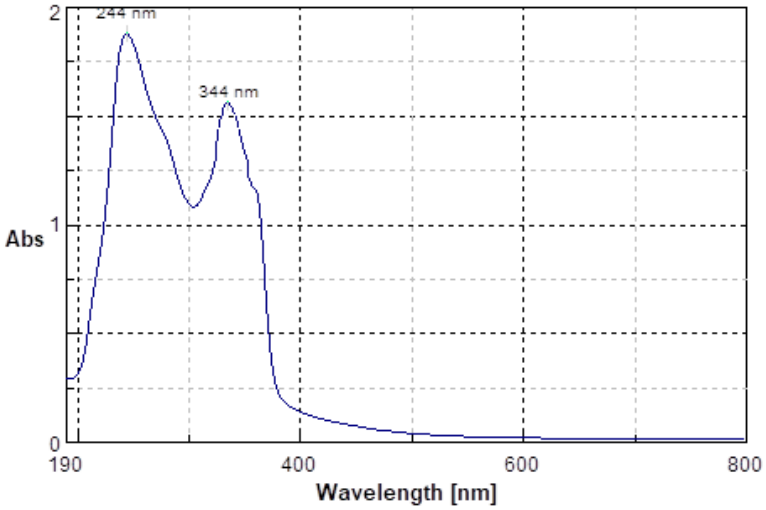
أطياف UV-Vis:

حيث يلاحظ في الطيف الكوانتي وجود عصابات امتصاص عند القيمة (278/298 nm) وعند (312nm) ويمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N) و(C=C) العائدة للحلقة العطرية و ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونية حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين و أكسجين فورفورال على التوالي، كما هو موضح بالشكل (3) و الجدول(7) يبين أهم قيم عصابات الامتصاص للمركب PDBFE كوانتياً.



الشكل (3): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب PDBFE المحسوب كوانتياً.

سجلت عصابات الامتصاص في الطيف التجريبي في مذيب الإيتانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm) وعند درجة حرارة الغرفة الموضح في الشكل(4) نلاحظ ظهور عصابة عند 344 (nm ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونية حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين وعند(244 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N) و (C=C) العائدة للحلقة العطرية على التوالي.

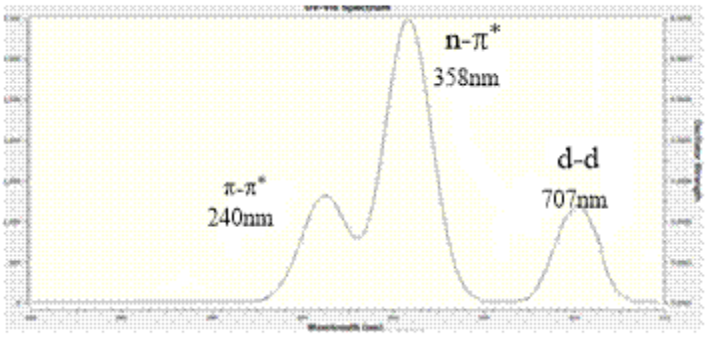


الشكل(4) : طيف (UV−Vis) للمركب(PDBFE)

الجدول(7) : قيم عصابات الامتصاص للمركب PDBFE كوانتياً وتجريبياً .

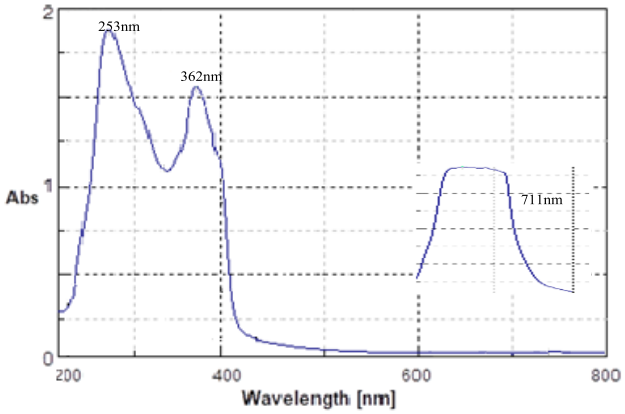
PDBFE	Quantum Value nm	Experimental value nm
π-π*	278/298	244
n-π*	312	344

كما دُرسَت امتصاصية المركب للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) وسجلت عصابات الامتصاص، ففي الطيف تظهر عصابة امتصاص عند القيمة (240nm) تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) وعصابة امتصاص عند القيمة (358nm) تعزى الى نوع ($n \rightarrow \pi^*$) وعصابة امتصاص عند القيمة (707nm) ناتجة عن انتقالات d-d كما هو موضح في الشكل (5).



الشكل(5): طيف (UV-VIS) للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ والمحسوب كوانتياً.

سجلت عصابات الامتصاص في الطيف التجريبي في مذيب الإيتانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm) وعند درجة حرارة الغرفة الموضح في الشكل(5) نلاحظ ظهور عصابة عند (362 nm) ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونية حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين وعند(253 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N) و (C=C) العائدة للحلقة العطرية على التوالي وظهرت قمة جديدة عند (711 nm) تعود لانتقالات (d-d).



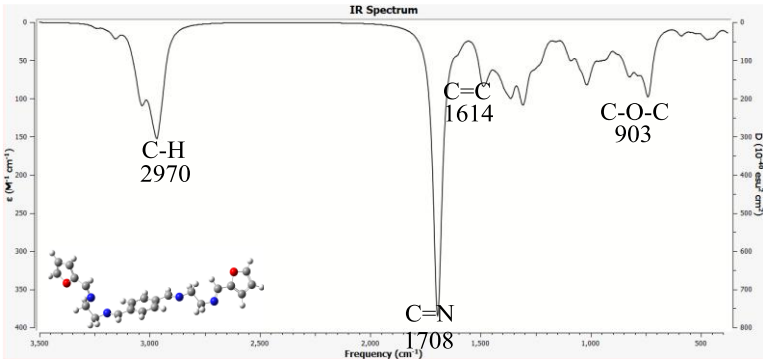
الشكل(5): طيف (UV-VIS) للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$.

الجدول(8): قيم عصابات الامتصاص للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ كوانتياً وتجريبياً.

$[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$	Quantum Value nm	Experimental Value nm
π-π*	240	253
n-π*	358	362
d-d	707	711

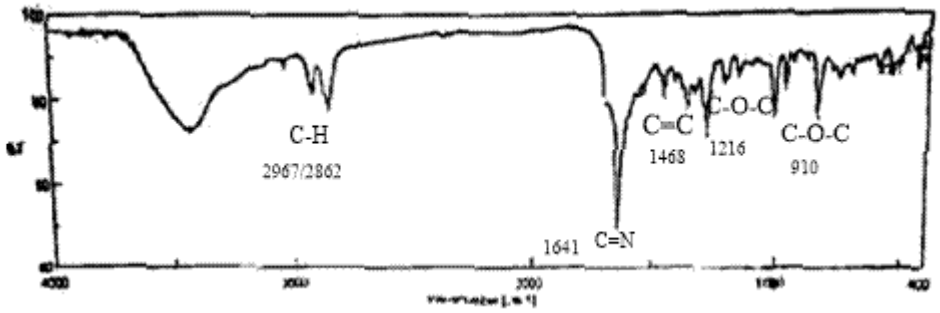
أطياف IR :

تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب PDBFE الشكل(6) المحسوب كوانتيا ظهور عصابة امتصاص عند($1708\ cm^{-1}$)عائدة لامتطاط زمرة (C=N) وظهور إشارة الفورفورال (C-O-C) عند($903\ cm^{-1}$) PDBFE.



الشكل(6): طيف IR للمرتبطة (PDBFE) بالموضع المفروق المحسوب كوانتياً.

كما تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب PDBFE الشكل(7) ومقارنته مع طيف المادة الأولية للفورفورال نلاحظ اختفاء إشارة زمرة (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند($1641cm^{-1}$)عائدة لامتطاط زمرة (C=N) واختفاء عصابتي امتصاص(NH_2) وعصابة امتصاص عائدة لحني (NH_2) وظهور إشارة الفورفورال (C-O-C) عند($1216\ cm^{-1}$/ 910) مما يؤكد تشكل المركب PDBFE.



الشكل (7) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (PDBFE)

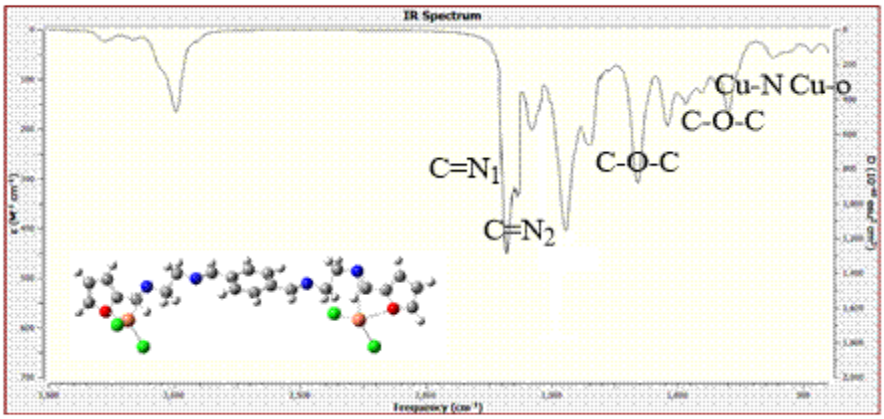
بمقارنة القيم التجريبية مع القيم الكوانتية لأهم المجموعات الوظيفية، نلاحظ تقارب بين القيم التجريبية والقيم المسجلة كوانتياً بحيث الفرق في القيم أقل من 100 درجة وفق الجدول(9).

الجدول(9): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب PDBFE كوانتياً وتجريبياً .

PDBFE	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C-Hst	2988	2967
C=Nst	1700	1641
C=Cst	1446	1468
C-O-C	1214/903	1216/910

المركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$.:

تمّ حساب طيف IR للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ كوانتياً (الشكل 8) ، حيث أظهر الطيف انزياح قيم تواترات الاهتزاز للمجموعات التي تتساند مع الأيون المعدني عن قيمها في المركب PDBFE ويبيّن الجدول (10) أدناه مقارنة لقيم تواترات الاهتزاز المسجلة كوانتياً للمجموعات الوظيفية الأساسية في المركب والمركب الناتج.



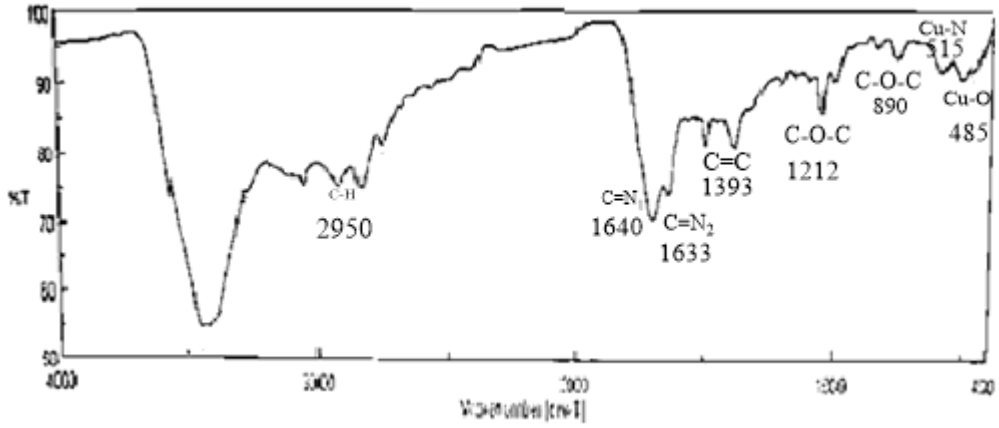
الشكل (8): طيف IR للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ والمحسوب كوانتياً.

الجدول (10): مقارنة قيم تواترات الاهتزاز كوانتياً لأهم المجموعات الوظيفية للمركبين (PDBFE) و $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$

Compound	$C=N_{st.}$ cm^{-1}	C-O-Ccm^{-1}	Cu-O cm^{-1}	Cu-N cm^{-1}
PDBFE	1708	1214/903	——	——
$[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$	1691/1652	1239/939	433	597

في طيف (FT-IR) للمركب نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1641 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة ($1640/1633cm^{-1}$) في المركب أي أنه لدينا عصابتين ، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس من خلال الزوج الإلكتروني الحر يؤدي إلى اضعاف

الرابطة وتناقص الطاقة اللازمة لاهتزازها ومن ثم انزياح امتصاص الرابطة بين الكربون والنتروجين نحو الأعداد الموجية الأقل ، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس ، أما العصابة الثانية فهي لامتصاص الرابطة (C=N) غير مشاركة في التساند، وانزياح عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-O-C) من القيمة (1216/910 cm^{-1}) إلى القيمة 1212/890 (cm^{-1}) في المركب وهذا دليل على تساند ذرة النتروجين وذرة الأكسجين مع أيون المعدن، مما سبق يمكن القول بإن تساند الأيون المعدني Cu^{2+} مع المرتبطة (PDBFE) يتم من خلال ذرة نتروجين وذرة الأكسجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة.



الشكل(1): طيف IR للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$.

بمقارنة القيم التجريبية مع القيم الكوانتية لأهم المجموعات الوظيفية، نلاحظ تقارب بين القيم التجريبية والقيم المسجلة كوانتياً بحيث الفرق في القيم أقل من 100 درجة وفق الجدول(11).

الجدول(11): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب $[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$ كوانتياً وتجريبياً .

$[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C=Nst	1691/1652	1640

1393	1446	**C=Cst**
1212/890	1239/939	**C-O-C**

الإستنتاجات(Summary)

مقارنة الخصائص الضوئية:

يوضح الجدول (12) الخصائص الضوئية (طاقات الامتصاص والإصدار بالفلورة والإصدار بالفسفرة والمردود الكوانتي والعبور بين الأنظمة إضافة إلى مردود كل من الفلورة والفسفرة) للمركبات المدروسة .

الجدول (12): الخصائص الضوئية للمركبات المدروسة.

الخاصية	PDBFE	$[Cu_2(PDBFE)Cl_4]$
$\varepsilon_{Absorption}$ (eV)	3.7416	**1.75197**
$\lambda_{Absorption}$ (nm)	331.512	**707.99**
نوع الضوء	فوق بنفسجي	**مرئي(أحمر)**
$\varepsilon^{F}_{emission}$ (eV)	3.1698	**1.0251**
$\varepsilon^{Ph}_{emission}$ (eV)	0.2505	**0.2353**
$\varepsilon_{Activation}$ (eV)	0.5457	**1.4769**

$\varepsilon_{\text{Intersystem crossing}}$ (eV)	2.1061	**0.5898**
ϕ	0.1458	**0.843**
ϕ^{F}	0.857	**0.585**
ϕ^{Ph}	0.067	**0.1343**

باستقراء قيم الجدول (12) نلاحظ بأن المرتبطات تمتص الضوء فوق البنفسجي في حين امتصت المركبات الضوء المرئي (أحمر) ونلاحظ بأن مركب النحاس هو الأكثر تأثراً بالضوء

باستقراء الجداول والأشكال نلاحظ :

بالمقارنة بين المركبين نلاحظ أن إدخال المعدن قد زاد من النشاط الضوئي.

- نلاحظ من عرض الفجوة في الحالة الأساسية أن $[Cu_2(PDBTE)Cl_4]$ هو الأقل استقراراً و الأكثر نشاطاً.
- نلاحظ من قيم HOMO بالحالة الأساسية بأن المركب$[Cu_2(PDBTE)Cl_4]$ أكثر فاعلية .

الخلاصة(Conclusion):

تمّ في هذا البحث دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والطيفية باستخدام المجموعة القاعدية

(6-311++G(2d,p)) ضمن الطريقة الكوانتية B3LYP المعتمدة على نظرية تابعية الكثافة DFT حيث تم:

- ❖ ايجاد البنى الهندسية المستقرة للمركبات المدروسة قبل وبعد التعريض للضوء (الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية) حيث لوحظ حدوث تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.
- ❖ حساب بعض الخصائص الإلكترونية للمركبين (طاقة الارتباط، عرض فجوة الطاقة، وعزم ثنائي الأقطاب) حيث تبين ازدياد النشاط الكيميائي لهذه المركبات بعد تعريضها للضوء.
- ❖ حساب بعض الخصائص الضوئية (طاقات الامتصاص وطاقات التنشيط والإصدار بالفلورة والإصدار بالفسفرة والمردود الكوانتي والعبور بين الأنظمة إضافةً إلى مردودي كل من الفلورة والفسفرة)
- ❖ تحديد الحساسية الضوئية للمركبين من خلال إيجاد الحد الأعظمي لطول موجة الضوء الذي تمتصه هذه الجزيئات.
- ❖ توصيف مخطط جابلونسكي للمركبين.
- ❖ إيجاد أطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis)وأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) لهذه المركبات كوانتياً وتجريبياً، حيث لوحظ توافق جيد بين القيم الكوانتية والتجريبية.

المراجع

1- Hossain MS, Zakaria C, Kudrat-E-Zahan M, Zaman B. **Synthesis, Spectral and Thermal Characterization of Cu (II) Complexes with Two New Schiff Base Ligand towards.** Potential Biological Application**. 2017**;8(3):380-392
2- Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02** Gaussian, Inc., Wallingford CT, (**2009**).
3- Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**Gaussian, Inc., Wallingford CT, (**2013**).

4- Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 5.0.8,** Semichem, Inc**.(2000-2008)**
5- Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, GaussView 6.0.16, Semichem, Inc. (2000-2016)
6- Simonovich S., Physical Organic Photochemistry and Basic Photochemical Transformations, Journal of Organic Chemistry, (2011).
7- Alessandrini, A., & Piraccini, B. M. (2016). Essential of hair care cosmetics. Cosmetics, 3(4), 34.