دراسة كيفية تحديد الخصائص الضوئية للمركبات الكيميائية كوانتياً: بعض مكونات مواد التجميل كأمثلة

أ.د. عدنان كودلأ (*)

ملخص البحث

تمّ في هذا العمل توضيح كيفية دراسة الخصائص الضوئية للمركبات الكيميائية كوانتياً عن طريق تطبيق ذلك على بعض مكونات التجميل. حيث تمّ اختيار مركبين من مكونات مواد التجميل أحدهما في أثناء تنفيذ الحسابات هو حمض الأكريليك (Acrylic acid) من أجل توضيح كيفية تنفيذ خطوات العمل والآخر في أثناء مناقشة الخصائص هو بروبيلين غليكول (Propylene glycol) من أجل توضيح كيفية مناقشة النتائج. أظهرت نتائج التطبيق:

- أن كلا المركبين يمتصان الأشعة فوق البنفسجية UVC ، حيث يبلغ طول موجة الامتصاص في حالة حمض الأكريليك (257.24 nm) وفي حالة بروبيلين غليكول (189.53 nm).
- يتأثر كلا المركبين بالضوء حيث يبلغ المردود الكوانتي بالنسبة لـ حمض الأكريليك (27 %) وبالنسبة لـ بروبيلين غليكول (49 %).
- يتمتع كلا المركبين بخاصية الفلورة، حيث يلاحظ تألق باللون البنفسجي في حالة حمض الأكريليك ويمتلك طيف الفلورة قمة وحيدة عند طول الموجة (404.54 nm)، كما يلاحظ تألق باللون البنفسجي في حالة بروبيلين غليكول وتظهر أيضاً قمة وحيدة في طيف الفلورة عند طول الموجة (437.37 nm).
- لا يتمتع أي من المركبين بخاصية الفسفرة لعدم إمكانية حدوث اقتران مدار–سبين المرتبط بحدوث تداخل بين السويات الاهتزازية في الحالتين الثلاثية والأحادية وهذا غير ممكن لكون

طاقة العبور بين الأنظمة كبيرة جداً، حيث تبلغ (2.0203 eV) في حالة حمض الأكريليك بينما في حالة بروبيلين غليكول فتبلغ (2.5070 eV).

وللتأكد من مصداقية الخطوات المعتمدة ودقة الطريقة الكوانتية المستخدمة تمّ تحديد طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis Spectrum) وكذلك طيف الأشعة تحت الحمراء (Infra-Red Spectrum) لـ بروبيلين غليكول ومقارنتها مع الأطياف التجريبية المرجعية حيث وجد توافق جيد.

الكلمات المفتاحية: الكيمياء الكوانتية ، نظرية تابعية الكثافة ، خطوات العمل ، الخصائص الضوئية ، الفلورة ، الفسفرة ، مخطط جابلونسكي ، مواد التجميل ، حمض الأكريليك ، بروبيلين غليكول.

(*) أستاذ في قسم الكيمياء–كلية العلوم–جامعة حمص–حمص، سورية

A study on how to determine the optical properties of chemical compounds by quantum-chemistry: Some cosmetic ingredients as examples

Prof. Dr. Adnan Kodlaa (*)

Abstract

In this work, it was demonstrated how to study the optical properties of chemical compounds quantitatively by applying this to some cosmetic ingredients. Two components of cosmetics were chosen, one of which was acrylic acid during the calculations, in order to clarify how to implement the working steps, and the other, during the discussion of properties, was propylene glycol, in order to clarify how to discuss the results. Application results showed:

- Both compounds are affected by light, as the quantum yield for acrylic acid is (27%) and for propylene glycol (49%).
- Both compounds have the property of florescence, as violet photoluminescence is observed in the case of acrylic acid at the wavelength (404.54 nm), too violet photoluminescence is observed in the case of propylene glycol at the wavelength (437.37 nm).
- Neither compound has the property of phosphorescence because it is not possible for spin-orbit coupling to occur associated with interference between the vibrational levels in the triple and single states. This is not possible because the crossing energy between the systems is very large, reaching (1.5556 eV) in the case of acrylic acid while in the case of propylene glycol it reaches (2.4070 eV).

To ensure the reliability of the steps adopted and the accuracy of the quantum method used, the visible-ultraviolet spectrum (UV-Vis spectrum) as well as the infra-red spectrum (IR-spectrum) of propylene glycol were

determined and compared with the returned experimental spectra, where good agreement was found.

Keywords: Quantum chemistry, density functional theory , working steps , optical properties fluorescence , phosphorescence , Jablonsky diagram , cosmetics , acrylic acid , propylene glycol.

(*) Department of chemistry-Faculty of sciences – Albaath university-Homs , Syria

I- المقدمة (Introduction):

I-1- تمهيد (Preface):

لعبت الكيمياء الضوئية دوراً كبيراً ومهماً في الصناعات بمختلف أنواعها ومنها صناعة العقاقير والمستحضرات الصيدلانية وصناعة مستحضرات التجميل، إذ تُعد مستحضرات التجميل إحدى أهم تطبيقات الكيمياء التي تستخدم في الحياة اليومية، حيث تحتوي على مواد طبيعية ومواد كيميائية وتُعد المواد الكيميائية هي المواد الأكثر شيوعاً واستخداماً. فهناك الألاف من منتجات التجميل المختلفة في الأسواق وكلها تحتوي على مجموعات مختلفة من المكونات، يحتوي المكون الواحد مايقارب (10-15) مادة.

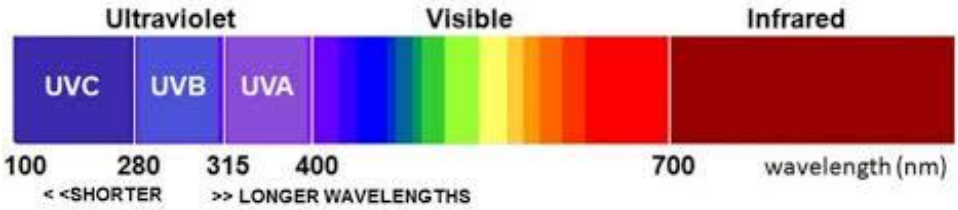
يُسمى التفاعل الناتج عن امتصاص الطاقة على شكل ضوء بالتفاعل الكيميائي الضوئي حيث أن نتيجة امتصاص الجزيئات للضوء تُخلق حالات مُثارة انتقالية تختلف خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير عن الجزيئات الأصلية. ولفهم آلية تأثير الضوء على خصائص المركبات الكيميائية كان لابد من تطوير طريقة تسمح بدراسة هذه التأثيرات على المستوي الجزيئي.

I-2- مفاهيم أساسية (Basic concepts):

I-2-1- تعاريف (Definitions):

- **الضوء:** عبارة عن أمواج كهرومغناطيسية (كهرطيسية) لأنها تنشأ عن تداخل الحقلين الكهربائي والمغناطيسي المتعامدين معاً [1]. 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

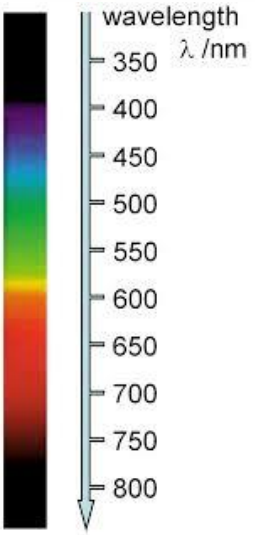
(nm [2]، بما في ذلك المناطق القريبة من الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقريبة من الأشعة تحت الحمراء. كما هو موضح في الشكل (1). ويبين الجدول (1) أطوال أمواج الضوء المرئي.



الشكل (1): المجال المرئي وفوق البنفسجي في الطيف

الجدول (1): أطوال أمواج الضوء المرئي (Wavelengths of visible Light).

Color	Wavelength (nm)	Frequency (THz)	Photon energy (eV)
violet	380–450	670–790	2.75–3.26
blue	450–485	620–670	2.56–2.75
cyan	485–500	600–620	2.48–2.56
green	500–565	530–600	2.19–2.48
yellow	565–590	510–530	2.10–2.19
orange	590–625	480–510	1.98–2.10
red	625–750	400–480	1.65–1.98



- **الكيمياء الضوئية:** هي فرع من الكيمياء تهتم بالآثار الكيميائية للضوء (التفاعلات والتماكب والسلوك الفيزيائي التي تحدث تحت تأثير الضوء). عموماً يُستخدم هذا المصطلح لوصف التفاعلات الكيميائية الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح أطوال أمواجها (100-400 nm) والتي تقسم إلى ثلاثة مناطق { UVC [100-280] , UVB [280-315] . UVA [315-400] } أو الضوء المرئي

الذي تتراوح أطوال أمواجه (400-750 nm) أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها (750-2500 nm).

- **التفاعل الكيميائي الضوئي:** هو تفاعل ناتج عن امتصاص الطاقة على شكل ضوء؛ حيث نتيجة امتصاص الجزيئات للضوء تُخلق حالات مُثارة انتقالية تختلف خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير عن الجزيئات الأصلية. إن استخدام الضوء لتحفيز التفاعلات الكيميائية هي واحدة من أكثر الطرائق فعالية وانتقائية؛ حيث عندما تمتص جزيئة ما فوتوناً ضوئياً، تتغير بنيتها الالكترونية، وتتفاعل بشكل مختلف مع الجزيئات الأخرى. إن الطاقة التي تمتصها الجزيئة نتيجة تعرّضها للضوء تسبب تغيرات ضوئية في الجزيئة، أو في جزيئة مجاورة (على سبيل المثال، حساسية ضوئية). إن الفائض من الطاقة يُمكن أن يُعطى في صورة حرارة، (مثال ذلك الاسترخاءات الاهتزازية) أو ضوء أخفض طاقياً (مثال ذلك الفلورة أو الفسفرة) من أجل عودة الجزيئة إلى الحالة الأساسية. إذ ترتبط الطاقة الزائدة للحالات المثارة إلكترونياً في معظم الأحيان ببنية إلكترونية مختلفة تماماً عن الحالة الأساسية. قد يؤدي هذا إلى تفاعل مختلف نوعياً. كما يمكن اعتبار الجزيئات المثارة إلكترونياً أنواع كيميائية جديدة تماماً ولها خصائص تفاعلية خاصة بها وتختلف عن الحالة الأساسية [3].
- **أنواع التفاعلات الكيميائية التي يسببها الضوء:**
  - التفكك الضوئي Photodissociation (photofragmentation)
  - التحلق الضوئي Photocycloaddition
  - التماكب الضوئي Photoisomerization
  - البلمرة الضوئية Photopolymerization
  - إعادة الترتيب Photorearrangements
  - تفاعلات الاضافة Photo addition
  - تفاعلات التبادل Photosubstitution
  - الاكسدة الضوئية Photooxidation
  - الارجاع الضوئي Photoreduction

- التمثيل الضوئي في النبات.

I-2-2- القوانين الأساسية في الكيمياء الضوئية

(The basic Laws in Photochemistry):

هناك عدة مبادئ أساسية لفهم التحولات الكيمياضوئية والمتمثلة بالقوانين الآتية:

- **قانون ماكس بلانك (Max Plank Law)** [4]**:** إن أيـــة جـــملة (ذرة ، جزيئة، ...) لا يمكنها أن تمتص أو تصدر الطاقة (الضوء) بشكل عشوائي، وإنما فقط على شكل مقادير هي من مضـاعفات طاقة أسـاسـية (ε) تُسـمى الكوانتوم أو الفوتون وتتناسـب هذه الطاقة طرداً مع تواتر الاشعاع.

$$E_n = n\,\varepsilon = n\,h\,\nu = n\,hc\bar{\nu} = n\frac{hc}{\lambda} \qquad (n = 1, 2, \ldots)$$

حيث:

h : ثابت بلانك وقيمته ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s).

c : سرعة انتشار الإشعاع (سرعة الضوء) ($c = 3 \times 10^{10}$ cm.s^{-1}).

ν : تواتر الإشعاع ، $\bar{\nu}$: العدد الموجي ، λ : طول موجة الإشعاع.

- **قانون غروتهاس- درابر (Grotthuss–Draper)** [5]**:** حتى يحدث التفاعل الكيمياضوئي يجب امتصاص الضوء. فإذا كان طول موجة الضوء مختلف عن طول الموجة التي تمتصها الجزيئة لا يحصل تفاعل كيميائي ولا يكون له تأثير بيولوجي مهما طال زمن إشعاع الضوء مختلف طول الموجة.
- **قانون ستارك-آينشتاين (Stark-Einstein)** [6]**:** لكل فوتون ضوئي تمتصه المواد المتفاعلة يتم تنشيط جزيئة واحدة فقط من أجل التفاعل اللاحق (ويُسمى بقانون التكافؤ الضوئي؛ حيث تمّ اشتقاقه من قبل ألبيرت آينشتاين (Albert Einstein) في أثناء تطويره للنظرية الكوانتية للضوء). هذا القانون صحيح بالنسبة لشدة الضوء العادي، أما بالنسبة لأشعة الليزر ذات الطاقة العالية يمكن لفوتونين أن يحدثا تفاعل، مثلا يتم إثارة الجزيئة

إلى حالة طاقية أعلى من التي يسببها امتصاص فوتون واحد. وفي مثل هذه الحالة يُمكن أن تكون طاقة الفوتون الصادر أكبر من طاقة الفوتون الممتص.

- **قانون بيير–لامبيرت (Beer-Lambert)** [7]: إذا سقطت حزمة من الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي (UV-Vis) على محلول مادة كيميائية، فإن جزء منها (I_a) (يُمتص والجزء الآخر(I_t) ينفذ وتكون شدة الأشعة النافذة دوماً أقل من شدة الأشعة الواردة (I_0). حيث وجد العالم بيير أن الامتصاصية (A) تتناسب طرداً مع التركيز (C)، كما وجد لامبيرت أن الامتصاصية تتناسب طرداً مع طول المسار الضوئي داخل المحلول (L). وترتبط الأشعة النافذة بالواردة بالعلاقة الآتية:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon\, C\, L$$

حيث ε : معامل الامتصاص الجزيئي واحدته ($Lit\ .\ mol^{-1}.\ cm^{-1}$)

- **المردود الكوانتي (Quantum-Yield)** [6]: يُستخدم هذا المصطلح للتعبير عن فعالية التفاعل الكيمياضوئي، أي مدى استغلاله للطاقة الممتصة. حيث يُعرّف المردود الكوانتي لعملية كيمياضوئية أو فيزياضوئية بنسبة عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتشكلة في زمن معين إلى عدد الفوتونات الممتصة خلال نفس الزمن ويُرمز له بـ **(Φ)** ويُعطى بالعلاقة الآتية :

$$\Phi = \frac{N_A \times n}{I_a \times t}$$

حيث

n : عدد المولات ، I_a : شدة الضوء الممتص (عدد الفوتونات الممتصة في الثانية)

N_A : عدد أفوكادرو وقيمته ($6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$) ، t : زمن التفاعل بالثانية.

- **مراحل التفاعل الكيميائي الضوئي:**

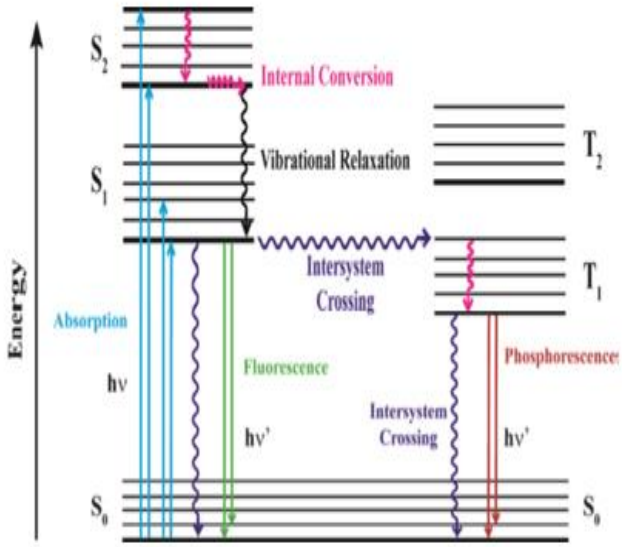
تحدث معظم التفاعلات الكيميائية الضوئية في ثلاث مراحل [8]:

1. امتصاص الضوء (الإشعاع الكهرومغناطيسي) لإنتاج الحالات الإلكترونية المثارة.
2. التفاعلات الكيمياضوئية الأولية المتضمنة على الحالات الإلكترونية المثارة.

3. تحول نواتج التفاعل الكيمياضوئي لمنتجات مستقرة.

I-2-3- مخطط جابلونسكي (Jablonski Diagram) [9]:

يُستخدم مخطط جابلونسكي لتصوّر العمليات الفيزياضوئية الممكنة لجزيئة مُثارة في المحلول: امتصاص الفوتون التحول الداخلي ، الفلورة ، العبور بين الأنظمة ، الفسفرة ، تخميد الفلورة والانتقالات بين الحالات الثلاثية. ويُشار إلى الحالات (المستويات) الإلكترونية الأحادية S_0 (الحالة الإلكترونية الأساسية) S_1 ، S_2 ، . . . (الحالات المُثارة) وإلى الحالات الثلاثية المُثارة T_1، T_2 . . . والسويات الاهتزازية ضمن كل حالة 0 ، 1 ، 2 ، .... .



الشكل (1): مخطط جابلونسكي

- **الامتصاص أو الإثارة (Absorption or Excitation):**

عندما تتعرض جزيئة ما لضوء مناسب تمتص الطاقة وتنتقل إلى الحالة المُثارة نتيجة الانتقالات بين المستوي الإلكتروني الأساسي (S_0) والمستويات الإلكترونية المثارة (S_1 , S_2 ,...) والسويات الاهتزازية ضمن هذه المستويات الإلكترونية (0 , 1 , 2 , ...).

- **التحول الداخلي (Internal Conversion):**

هو انتقال غير إشعاعي بين مستويين إلكترونيين من نفس التعددية (أي لهما نفس مضروب السبين) في المحلول، ويتبع هذه العملية استرخاء نحو السوية الاهتزازية الأخفض من الحالة الإلكترونية الأخيرة. تنتقل الطاقة الاهتزازية الزائدة إلى المذيب خلال اصطدام الجزيئة المثارة مع جزيئات المذيب المحيطة بها. إن التحول الداخلي من S_1 إلى S_0 ممكن ولكن أقل كفاءة من التحول S_2 إلى S_1، لأن فجوة الطاقة بين S_1 و S_0 أكبر بكثير. لذلك فالتحول الداخلي من S_1 إلى S_0 يُمكن أن يتنافس مع الفلّورة والعبور بين الأنظمة.

- **الفلّورة (Fluorescence):**

هي انبعاث الفوتونات المرافقة للاسترخاء ($S_1 \rightarrow S_0$)، أي المرافقة للاسترخاء من المستوي الإلكتروني المثار الأول إلى المستوي الإلكتروني الأساسي أو إلى السويات الاهتزازية ضمن هذا المستوي. إن الانتقال 0−0 هو نفسه بالنسبة للامتصاص والفلورة. لكن يقع طيف الفلورة عند أطوال موجية أعلى (طاقة أخفض) من طيف الامتصاص بسبب فقدان الطاقة في الحالة المثارة العائد للاسترخاءات الاهتزازية. وينبغي التأكيد على أنه وبصرف النظر عن بعض الاستثناءات القليلة، يحدث انبعاث الفلّورة من S_1، وبالتالي خصائصه (باستثناء الاستقطاب) لا تعتمد على طول موجة الإثارة. وفقا لقاعدة ستوكس، يجب أن يكون طول موجة اصدار الفلورة دائما أكبر من طول موجة الامتصاص ومع ذلك في معظم الحالات يحصل تداخل جزئي بين طيف الامتصاص والفلّورة.

- **العبور بين الأنظمة ISC (InterSystem Crossing):**

هو انتقال غير اشعاعي بين سويتين اهتزازيتين تنتمي لحالات إلكترونية مختلفة التعددية. على سبيل المثال، جزيئة مثارة في السوية الاهتزازية 0 في الحالة المثارة S_1 يُمكن أن تنتقل إلى

سوية اهتزازية في الحالة المثارة T الثلاثية وهنا يغير السبين اتجاهه ويكون للإلكترونين نفس السبين، ويكون العبور بين الأنظمة أسرع من عمليات المنافسة الأخرى (التحول الداخلي والفلّورة $S_1 \rightarrow S_0$). إن العبور بين الأنظمة لتعدديات مختلفة من حيث المبدأ ممنوع، ولكن الاقتران مدار– سبين (مثلا: العزم المغناطيسي المداري والعزم المغناطيسي السبيني) يُمكن أن يكون كبير كفاية لجعل ذلك مُمكن. إن احتمال العبور بين الأنظمة يعتمد على الحالات الأحادية والثلاثية الممكنة. وإذا كان الانتقال ($S_0 \rightarrow S_1$) من النمط ($n \rightarrow \pi^*$) فإن العبور يكون فعال غالباً. كما تجدر الإشارة إلى أن وجود الذرات الثقيلة (مثل: البروم، والرصاص) يزيد الاقتران سبين– مدار وهذا يزيد احتمال العبور بين الأنظمة.

- **الفسفرة (Phosphorescence):**

هي انبعاث الفوتونات المرافقة للاسترخاء ($T_1 \rightarrow S_0$)، أي الانتقال من أدنى حالة ثلاثية متوازنة حرارياً الى الحالة الأساسية S_0. تحدث الفسفرة عند أطوال موجية أطول من الفلّورة. لأن الحالة T_1 أخفض طاقياً من الحالة S_1.

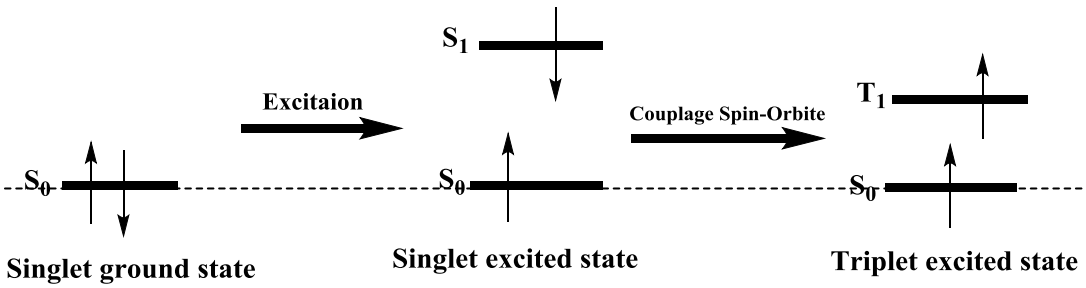
إن الانتقال ($T_1 \rightarrow S_0$) ممنوع في المحلول عند درجة حرارة الغرفة (ولكن يمكن ملاحظته بسبب التزاوج مدار– سبين)، وثابت معدل الإشعاع منخفض جداً. وبالتالي هذه العملية بطيئة وبسبب التصادمات مع جزيئات المذيب تكون عملية العبور بين الأنظمة والاسترخاء الاهتزازي أفضل من الفسفرة. وعلى العكس من ذلك يُمكن ملاحظة عملية الفسفرة في درجات حرارة منخفضة و/أو في الاوساط الصلبة ومراقبتها على مقياس زمني حيث تصل إلى ثوان، دقائق أو أكثر، لأن عمر الحالة الثلاثية تكون طويلة بما فيه الكفاية في هذه الظروف. ويقع طيف الفسفرة عند أطوال موجية أعلى من طيف الفلّورة لأن طاقة الحالة الثلاثية أخفض من طاقة الحالة المثارة الأحادية.

- **تخميد الفلّورة (Fluorescent Damping):**

يُمكن تخفيض كثافة الفلّورة عن طريق مجموعة متنوعة واسعة من العمليات. وتُسمى هذه الانخفاضات تخميد. يحدث التخميد الفعال عندما تتصادم الجزيئات المُثارة مع جزيئات أخرى في المحلول التي تدعى مخمد. حيث يتم إرجاع الجزيئة المثارة الى الحالة الأساسية ولا تتغير

الجزيئات كيميائياً في هذه العملية (يوصف الانخفاض في الكثافة بمعادلة ستيرن- فولمر المعروفة). هناك مجموعة واسعة من الجزيئات التي يُمكن أن تكون بمثابة مخمد مثال ذلك: الأكسجين ، الهالوجينات ، الأمينات ، الجزيئات التي تعاني من نقص الإلكترون مثل مادة الأكريلاميد. إن آلية التخميد تختلف باختلاف الزوج (مخمد-جزيئة مثارة). ويحدث التخميد بوساطة الهالوجينات والذرات الثقيلة بسبب الاقتران مدار- سبين والعبور إلى الحالة الثلاثية.

- **توضيح الاقتران مدار- سبين والعبور إلى الحالة الثلاثية:**



يُعد العبور بين الأنظمة (ISC) عملية بدون إشعاعات تنطوي على انتقال بين حالتين إلكترونيتين مختلفتين بمضروب السبين.

يُمكن للإلكترونات المُثارة أن تخضع لمرحلة العبور بين الأنظمة لخلق حالة متدنية ذات مضروب سبين مختلف. عندما يتم تحفيز إلكترون في جزيئة بحالته الأساسية (عن طريق امتصاص الإشعاع) إلى مستوى طاقة أعلى، ستتشكل إما حالة مُثارة أحادية أو حالة مُثارة ثلاثية. إن الحالة الأحادية هي حالة إلكترونية جزيئية بحيث تكون سبينات جميع الإلكترونات متزاوجة. وهذا يعني أن سبين الإلكترون المُثار لا يزال متزاوجاً بإلكترون الحالة الأساسية (يجب على زوج من الإلكترونات في نفس مستوى الطاقة أن يكون لهما سبينات متعاكسة، وفقًا لمبدأ استبعاد باولي). في الحالة الثلاثية، لم يعد الإلكترون المُثار متزاوجاً مع إلكترون الحالة الأساسية؛ أي أنها متوازية (لهما نفس الاتجاه). بما أن الإثارة إلى الحالة الثلاثية تنطوي على انتقال إضافي "ممنوع"، فمن غير المحتمل أن تتشكل حالة ثلاثية عندما تمتص الجزيئة الإشعاع. عندما يتم العبور غير المشع من الحالة الأحادية إلى الحالة الثلاثية، أو من الحالة

الثلاثية إلى الحالة الأساسية، تُعرف هذه العملية باسم العبور بين الأنظمة. في جوهرها، يتم عكس اتجاه سبين الإلكترون المُثار. إن احتمال حدوث هذه العملية يكون أكثر ملاءمة عندما تتداخل السويات الاهتزازية بين الحالتين المُثارتين، حيث يجب أن تكون كمية الطاقة المكتسبة أو الضائعة قليلة أو معدومة. بما أن التأثيرات السبينية – المدارية في مثل هذه الجزيئات تكون كبيرة، وبالتالي يكون التغيير في السبين أكثر تفضيلاً، يكون العبور بين الأنظمة الأكثر شيوعاً في جزيئات الذرات الثقيلة (على سبيل المثال تلك التي تحتوي على اليود أو البروم). تُسمى هذه العملية "اقتران مدار–سبين". ببساطة يحصل تزاوج السبين الإلكتروني مع العزم الزاوي المداري لمدارات غير دائرية. بالإضافة إلى ذلك، فإن وجود المواد البارامغناطيسية في المحلول يعزز العبور بين الأنظمة . ويعرف الانتقال الإشعاعي نتيجة عودة الإلكترون من الحالة الثلاثية المُثارة إلى الحالة الأحادية باسم الفسفرة. ونظراً لحدوث انتقال في مضروب السبين، فإن الفسفرة هو مظهر من مظاهر العبور بين الأنظمة. النطاق الزمني للعبور بين الأنظمة هو من 10^{-8} إلى 10^{-3} ثوانٍ، أحد أبطأ أشكال الاسترخاء.

- **نورد في الجدول الآتي الزمن التقريبي للتحولات في مخطط جابلونسكي:**

اسم العملية	الانتقال	الزمن بالثواني
امتصاص الضوء (الإثارة)	$S_0 \longrightarrow S_n$	10^{-15} (فوري)
التحوّل الداخلي	$S_n \longrightarrow S_1$	10^{-14} to 10^{-11}
الاسترخاء الاهتزازي	$(S_n)^* \longrightarrow S_n$	10^{-12} to 10^{-10}
العبور بين الأنظمة	$S_1 \longrightarrow T_1$	10^{-11} to 10^{-6}
الفلّورة	$S_1 \longrightarrow S_0$	10^{-9} to 10^{-6}
الفسفرة	$T_1 \longrightarrow S_0$	10^{-3} to 100
التلاشي غير الإشعاعي (**)	$S_1 \longrightarrow S_0$ $T_1 \longrightarrow S_0$	10^{-7} to 10^{-5} 10^{-3} to 100

توضيح (**) : يُمكن أن يحدث التلاشي غير الإشعاعي عن طريق نقل الطاقة الداخلية للجزيئة المُثارة إلى جزيئة أخرى مختلفة. تُسمى هذه العملية بالتخامد فيما يخص الجزيئات المُثارة، أو الحساسية فيما يخص الحالات المُثارة التي تم إنشاؤها حديثًا. يحدث التحسس الكيميائي الضوئي عادة بوساطة تفاعل **T1 + S0 → S0 + T1** ، حيث التحوّل الأحمر هو للمحسس الضوئي والأسود للمخمد الضوئي. قد تخضع الحالة المثارة الثلاثية الجديدة بعد ذلك لردود الفعل المميزة الخاصة بها.

يُمكن توضيح عملية امتصاص الإشعاع الكهرطيسي من قيل الجزيئة وإعادة إصداره بعمليتي الفلّورة والفسفرة كما يأتي:

- نتيجة امتصاص الجزيئة للضوء تنتقل من الحالة الأساسية (Ground state) إلى إحدى الحالات المثارة الأحادية (Singlet excited states)، مثلاً الحالة المثارة الأحادية الأولى:

$$^{1}T_{1u} \leftarrow {}^{1}A_{g} \qquad (\mathbf{S_0} \rightarrow \mathbf{S_1})$$

- تنتقل الجزيئة المثارة إلى حالتها الأساسية مصدرة ضوء مرئي للعين ويُسمى بالفلّورة:

$$^{1}T_{2g} \rightarrow {}^{1}A_{g} \qquad (\mathbf{S_1} \rightarrow \mathbf{S_0})$$

- أما الفسفرة فهي عملية إصدار الضوء المرئي ببطء شديد:

$$^{3}T_{2g} \rightarrow {}^{1}A_{g} \qquad (\mathbf{T_1} \rightarrow \mathbf{S_0})$$

II- الطريقة الكوانتية وخطوات العمل (Quantum method and working steps):

II-1- الطريقة الكوانتية (Quantum method):

تمّ في هذا العمل استخدام طريقة DFT/B3LYP [10,11] ؛ حيث تمكّن كل من بيكي (A.D. Becke) [10] و لي و يانغ و بار (C. Lee , W. Yang and R.G. Parr) [11] من

إدخال تعديلات على نظرية تابعية الكثافة المستقلة عن الزمن DFT (Density Functional Theory) وكذلك المتعلقة بالزمن TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) [12]، التي سمحت بحل معادلات شرودينغر وتطبيقها على الذرات والجزيئات والمركبات المختلفة من خلال استخدام المجموعة القاعدية المناسبة، والمجموعة القاعدية هي مجموعة من التوابع الرياضية التي تُستخدم للمساعدة في حل معادلات شرودينغر من أجل الجمل التي تمتلك أكثر من إلكترون. إن المجموعة القاعدية المستخدمة هنا هي ((6-311+g(d,p) حيث تُمثل (6-311G) االمجموعة التكافؤية التي تعتمد على فصل المدارت التكافؤية عن المدارات الداخلية (split-valence)، وتُشير (d,p) إلى أنه تمّ الأخذ بعين الاعتبار استقطاب المدارات وإشارة الزائد (+) تعني توسيع المجموعة القاعدية لتشمل توابع الانتشار. وهنا لابد من التأكيد على أن دراسات عديدة قد أثبتت أن تطبيق طريقة DFT/B3LYP المستقلة عن الزمن وكذلك طريقة TD-DFT/B3LYP المتعلقة بالزمن [13-20] باستخدام مجموعات قاعدية مختلفة سواء في الطور الغازي (جزيئات معزولة) أو الطور المكثف (بوجود مذيب) مع نموذج المذيبات الضمني SMD (the Salvation Model based on Density)، على جملة ما (ذرة ، جزيئة ، أيون،... الخ) قد أعطى نتائج عالية الدقة، كما أنها تسمح بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والترموديناميكية والطيفية والضوئية والبيولوجية والدوائية...الخ للجمل المدروسة، ويؤخذ عليها أنها مكلفة (لكون زمن الحسابات طويل جداً) بالمقارنة مع غيرها من الطرائق وخاصة الطرائق نصف الاختبارية.

يتم هنا حل معادلات شرودينغر باستخدام طريقة DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) حاسوبياً عبر أحد برامج غاوسيان Gaussian03 [21] وGaussian09 [22,23] من أجل الذرات (الهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين و ...الخ) وكذلك من أجل الجزيئات المدروسة المكونة من بعض أو كل الذرات السابقة. من أجل ذلك لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوصيان (Gaussian 09W , Gaussian 03W ... الخ) مثل (GaussView5.0[24] ، GaussView6.0[25] ... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. الأمر الذي يسهل العمل كثيراً ويجعله أكثر دقة ويقلل من الأخطاء المحتملة في أثناء إدخال المعاملات وخاصة تلك المتعلقة بمعاملات الهندسة الفراغية (إحداثيات

تموضع الذرات داخل المركب بتابعية المسافات والزوايا بالنسبة لجملة إحداثيات فراغية). فمثلاً في حالة الذرات يكفي أن نرسم الكرة التي تمثل الذرة في شاشة الواجهة وفي حالة المركبات أن نرسم المركب باستخدام هذه الواجهة أو أحد برامج الرسم الكيميائية (ChemSketch11 أو ChemBioDraw14أو

ChemBio3D Ultra 14 أو ...) ومن ثم ننسخه ونلصقه على شاشة الواجهة وبذلك نكون قد أدخلنا رموز الذرات المختلفة وعدد الإلكترونات في كل منها إضافةً إلى إحداثيات الذرات المختلفة داخل المركب وكذلك التعدد السبيني (مضروب السبين) SM (Spin Multiplicity)، الذي يُحسب من العلاقة الآتية:

$$SM = 2S + 1 \qquad (1)$$

حيث S يمثل العدد الكوانتي السبيني الكلي للجملة المدروسة (ذرة ، جزيئة ، أيون ، ... الخ) ويحسب من العلاقة:

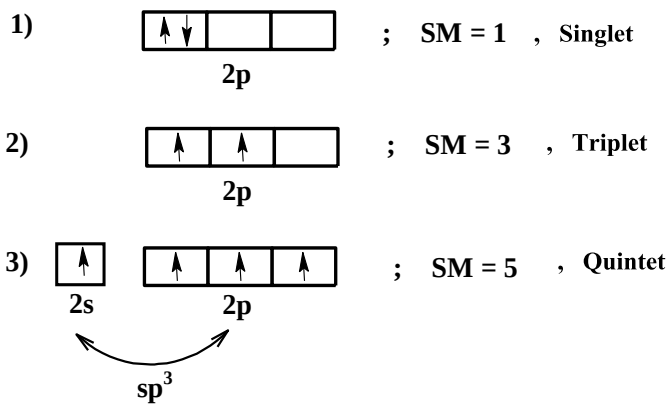
$$S = k\,s \qquad (2)$$

حيث يمثل s العدد الكوانتي السبيني للإلكترون وقيمته دائماً ($s = ½$) و k يمثل عدد الإلكترونات الفردية (العازبة) في الجملة المدروسة.

فمثلاً لذرة الكربون ذات التركيب الإلكتروني:

$$C\ (Z=6) : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$

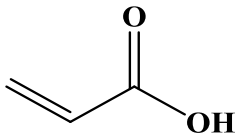
ثلاث قيم لـ SM تبعاً لحالات الذرة وهي:



والحالة الأكثر استقراراً هي الحالة الثلاثية، أي الموافقة للقيمة (SM = 3).

II-2- خطوات العمل (Working steps):

لتوضيح كيفية تطبيق خطوات العمل نأخذ كمثال أحد مكونات مواد التجميل: حمض الأكريليك (Acrylic acid)، يُسمى أيضاً (2-propenoic acid) وهو مركب عضوي صيغته الجزيئية (المجملة) ($C_3H_4O_2$) يستخدم لتعليق الأصباغ في مستحضرات التجميل أو منتجات الشمس كما يقوم بتثبيت المستحلبات مثل الكريمات أو المستحضرات، صيغته البنائية:



2-propenoic acid

II-2-1- تحديد طاقتي الامتصاص والإصدار بالفلورة (إثارة الجزيئات من الحالة الأساسية إلى الحالات المُثارة الأحادية):

أولاً– خطوات العمل:

ملاحظة عامة: منعاً للالتباس يتم رسم البنية الفراغية الافتراضية للمركب المدروس بوساطة إحدى الواجهات البيانية (Chembiooffice أو GausView أو ...الخ) وحفظه باسم ما (ويفضل أن يكون الملف باسم المركب وليكن M) كملف من نوع (.mol) ضمن مجلد ما (ويفضل أن يكون المجلد باسم المركب) على قرص ما وليكن القرص D.

الخطوة الأولى: إيجاد البنية الهندسية الفُضلى في الحالة الأساسية GS (Ground State) وكذلك طيف الأشعة تحت الحمراء IR (Infra-Red Spectrum) للجزيئة M:

– يجب أن يبدو ملف الإدخال كما يأتي:

```
%chk=D:\ 1-M.chk
 # opt  freq=noraman  b3lyp/6-311+g(d,p)  scrf=(smd,solvent=Solvent-name)
    geom=connectivity
 M : Opt + IR  in  Ground State
   0    1
```

يجب أن يظهر الإخراج كما يأتي:

SCF Done: E(RB3LYP) = ……. a.u. after …. cycles

وهي الطاقة الكلية الإلكترونية للمركب في الحالة الأساسية (أي E_1). يجب تسجيل هذه القيمة لأنها سوف تُستخدم في حساب طاقة الامتصاص.

- وفي الفراغ أو الحالة الغازية (أي بدون مذيب) يجب أن يكون سجل الكلمات المفتاحية كما يأتي:

opt freq=noraman b3lyp/6-311+g(d,p) geom=connectivity

الخطوة الثانية: إثارة الجزيئة من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة باستخدام TD-DFT.

- ملاحظة: قبل الانتقال إلى الخطوة الثانية يتم نسخ الملف (1-M.chk) باسم جديد (2- M.chk)، ثمّ يُفتح الملف من النوع (.mol) عن طريق واجهة GaussView يُعدّل ثمّ يُحفظ باسم (2-M) كملف إدخال فتظهر نافذة بعنوان (Saving Gaussian Input File) عليها خيارين يتم تفعيل الخيار الثاني.

- يجب أن يبدو ملف الإدخال كما يأتي:

%chk=D:\ 2-M.chk

td=(nstates=6) rb3lyp/6-311+g(d,p) scrf=check guess=read geom=check

M: Vertical excitation with linear response solvation

0 1

- يجب أن يظهر الإخراج كما يأتي:

Excited State 1: Singlet-A" … eV … nm f=….
<S**2>=…..

- وفي الفراغ أو الحالة الغازية (أي بدون مذيب) يجب أن يكون سجل الكلمات المفتاحية كما يأتي:

td=(nstates=6) rb3lyp/6-311+g(d,p) guess=read geom=check

الخطوة الثالثة: نوعية حالات الإثارة العمودية وهي تتطلب خطوتين:

- ملاحظة: قبل الانتقال إلى الخطوة الثالثة يتم نسخ الملف (1-M.chk) باسم جديد (3-M.chk) ثمّ يُفتح الملف من النوع (.mol) عن طريق واجهة GaussView يُعدل ثمّ يُحفظ باسم (3-M) كملف إدخال فتظهر نافذة بعنوان (Saving Gaussian Input File) عليها خيارين يتم تفعيل الخيار الثاني.
- يجب أن يبدو ملف الإدخال كما يأتي:

```
%chk=D:\ 3-M.chk
# rb3lyp/6-311+g(d,p)    scrf=(smd,solvent=Solvent-name,read)
geom=check
  guess=read
M :  prepare for state-specific non-eq solvation by saving the solvent
                    reaction  field  from the ground state

    0    1
NonEq=write
-- link1 --
%chk=D:\ 3-M.chk
# td=(nstates=6, root=1)    rb3lyp/6-311+g(d,p)    geom=check
guess=read
   scrf=(smd,solvent= Solvent-name,ExternalIteration,read)
 M : read non-eq solvation from ground state and compute energy of
                    the first  excited with the state-specific method
    0    1
NonEq=read
```

- يجب أن يظهر الإخراج كما يأتي:

After PCM corrections, the energy is ….. a.u.

وهي الطاقة الكلية الإلكترونية للمركب في الحالة المُثارة (أي E_3). يجب تسجيل هذه القيمة لأنها سوف تُستخدم في حساب طاقة الامتصاص.

– وفي الفراغ أو الحالة الغازية (أي بدون مذيب) يجب أن يكون سجل الكلمات المفتاحية كما يأتي:

```
# rb3lyp/6-311+g(d,p)    geom=check    guess=read
--------------------------------
-- link1 --
# td=(nstates=6, root=1)    rb3lyp/6-311+g(d,p)    geom=check
guess=read
--------------------------------
```

الخطوة الرابعة: تهذيب هندسة الحالة المثارة الأولى باستخدام TD-DFT في حالة التوازن.

– ملاحظة: قبل الانتقال إلى الخطوة الرابعة يتم نسخ الملف (2- M.chk) باسم جديد (4- M.chk) ثمّ يُفتح الملف من النوع (.mol)عن طريق واجهة GaussView يُعدل ثمّ يُحفظ باسم (4-M) كملف إدخال فتظهر نافذة بعنوان (Saving Gaussian Input File) عليها خيارين يتم تفعيل الخيار الثاني.

– يجب أن يبدو ملف الإدخال كما يأتي:

```
%chk=D:\ 4- M.chk
# opt=readfc td=(read,nstates=6,root=1)   rb3lyp/6-311+g(d,p)
   scrf=(smd,solvent=Solvent-name)    guess=read      geom=modify
M : excited state opt
            Modify geometry to break Cs symmetry since first excited state
is A"
0     1
```

– يجب أن يظهر الإخراج كما يأتي:

```
Excited State   1:      Singlet-A"     …. eV        …. nm        f=….
<S**2>=…..
Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) =  … a.u.
```

سوف تتم مقارنة طاقة الحالة المُثارة الأولى (… eV) مع نتيجة الخطوتين السادسة والسابعة وسيُلاحظ الفرق (حيث يجب أن يكون أكبر قليلاً بما لايتجاوز (0.5 eV)) .

- وفي الفراغ أو الحالة الغازية (أي بدون مذيب) يجب أن يكون سجل الكلمات المفتاحية كما يأتي:

 # opt=readfc td=(read,nstates=6,root=1) rb3lyp/6-311+g(d,p) guess=read geom=modify

الخطوة الخامسة: إنجاز حسابات تواتر الاهتزاز للتأكد من أننا في الحالة المثارة المهذبة (الفُضلى) ولسنا في إحدى الحالات الانتقالية. ومن أجل ذلك يجب تفحص التواترات الاهتزازية فيما إذا كان هناك بعض التواترات السالبة حيث يكون المركب في إحدى الحالات الانتقالية وهكذا نحتاج لتفحص ملف الإدخال للحصول على نتائج صحيحة.

- ملاحظة: قبل الانتقال إلى الخطوة الخامسة يتم نسخ الملف (4-M.chk) باسم جديد (5- M.chk)، ثمّ يُفتح الملف من النوع (.mol)عن طريق واجهة GaussView يُعدل ثمّ يُحفظ باسم (5- M) كملف إدخال فتظهر نافذة بعنوان (Saving Gaussian Input File) عليها خيارين يتم تفعيل الخيار الثاني.

- يجب أن يبدو ملف الإدخال كما يأتي:

%chk=D:\ 5- M.chk

freq=noraman td=(read, nstates=6, root=1) b3lyp/6-311+g(d,p) scrf=(smd,solvent= Solvent-name) guess=read geom=check

M : excited state Vibrational fq

0 1

- يجب التأكد أن جميع قيم الاهتزازات موجبة. وفي حال كانت إحداها أو أكثر سالبة، علينا مراجعة ملف الإدخال وإعادة الحسابات من جديد. وإلا علينا حساب طاقة الحالة المُثارة بطريقة أخرى كما سنرى لاحقاً.

- وفي الحالة الغازية (أي بدون مذيب) يجب أن تكون سجل الكلمات المفتاحية كما يأتي:

freq=noraman td=(read, nstates=6, root=1) b3lyp/6-311+g(d,p) guess=read geom=check

الخطوة السادسة: توصيف حالة الإصدار (المذيب المثار).

- ملاحظة : قبل الانتقال إلى الخطوة السادسة يتم نسخ الملف (5- M.chk) باسم جديد (6- M.chk) فإن الحسابات ستأخذ الإدخال من الملف (5- M.chk) في الخطوة الخامسة، ثمّ يُفتح

الملف من النوع (.mol) عن طريق واجهة GaussView يُعدل ثمّ يُحفظ باسم (6- M) كملف إدخال فتظهر نافذة بعنوان (Saving Gaussian Input File) عليها خيارين يُفعل الخيار الثاني.

– يجب أن يبدو ملف الإدخال كما يأتي:

```
%chk=D:\ 6- M.chk
# td=(read,nstates=6,root=1)  b3lyp/6-311+g(d,p)
  scrf=(smd,solvent=Solvent-name,ExternalIteration,read)  guess=read
   geom=check
 M : emission state-specific solvation at first excited state optimized
      geometry
    0  1
NonEq=write
```

– يجب أن يظهر الإخراج كما يأتي:

.After PCM corrections, the energy is ….. a.u

وهي الطاقة الإلكترونية الكلية للمركب (أي E_6). يجب تسجيل هذه القيمة لأنها سوف تُستخدم في حساب طاقة الإصدار بالفلورة.

– وفي الفراغ أو الحالة الغازية (أي بدون مذيب) يجب أن تكون سجل الكلمات المفتاحية كما يأتي:

```
# td=(read,nstates=6,root=1)  b3lyp/6-311+g(d,p)  guess=read
geom=check
```

نُلاحظ أن نتيجة هذه الخطوة هي نفسها نتيجة الخطوة الرابعة.

الخطوة السابعة: الإصدار إلى الحالة الأساسية النهائية (حالة اللاتوازن).

– ملاحظة: قبل الانتقال إلى الخطوة السابعة يتم نسخ الملف (6- M.chk) باسم جديد (7- M.chk) فإن الحسابات ستأخذ الإدخال من الملف (6- M.chk) في الخطوة السادسة، ثمّ يُفتح الملف من النوع (.mol) عن طريق واجهة GaussView يُعدل ثمّ يُحفظ باسم (7-M) كملف إدخال فتظهر نافذة بعنوان (Saving Gaussian Input File) عليها خيارين يتم تفعيل الخيار الثاني.

– يجب أن يبدو ملف الإدخال كما يأتي:

%chk=D:\ 7- M.chk

# b3lyp/6-311+g(d,p) scrf=(smd,solvent=Solvent-name,read) guess=read
  geom=check

M : emission state-specific solvation at first excited state optimized geometry

0 1

NonEq=read

– يجب أن يظهر الإخراج كما يأتي:

SCF Done: E(RB3LYP) = ….. a.u. after … cycles

وهي الطاقة الكلية الإلكترونية للمركب (أي E_7). يجب تسجيل هذه القيمة لأنها سوف تُستخدم في حساب طاقة الإصدار بالفلورة.

– وفي الفراغ أو الحالة الغازية (أي بدون مذيب) يجب أن تكون سجل الكلمات المفتاحية كما يأتي:

b3lyp/6-311+g(d,p) guess=read geom=check

ثانياً- الحسابات:

لتوضيح كيفية إجراء الحسابات تمّ تطبيق خطوات العمل السابقة على حمض الإكريليك (M=Acrylic acid) بوجود أسيتو نتريل كمذيب (Solvent-name=Acetonitrile) باستخدام المجموعة القاعدية (6-311++g(2d,p)):

1- يتم تحويل قيم الطاقات الكلية الإلكترونية إلى (eV) أو إلى جملة الوحدات الدولية (أي إلى kJ/mol)، كما يأتي :

$$\mathbf{1\ a.u. = 1\ Hartree = 27.2\ eV = 27.2 \times 23.0702\ kcal/mol = 27.2 \times 23.0702 \times 4.18\ kJ/mol = 2622.989\ kJ/mol}$$

2– حساب طاقة الامتصاص في الحالة الأُحادية (من الخطوة الأولى ومن الخطوة الثالثة):

$$\varepsilon_{absorption} = h\nu_{absorption} = |E_1 - E_3| = |-4.8199|\ eV = 4.8199\ eV$$

3– حساب طول موجة الضوء الممتص (أي الضوء اللازم لإثارة الجزيئة):

$$\varepsilon_{absorpion} = h\nu_{absorpion} = h\frac{c}{\lambda_{absorpion}}$$

$$\Rightarrow \quad \lambda_{absorpion} = \frac{h\,c}{\varepsilon_{absorpion}} = 257.24\ nm$$

4- تسجيل طاقة الحالة المثارة الأولى الأحادية أو الطاقة الأديابانية (من الخطوة الرابعة و الخامسة):

$$\varepsilon_{adiabatic} = \varepsilon_{first\ excited\ singlet\ state} = 3.6007\ eV$$

Excited State 1: Singlet-A" 3.6007 eV 344.34 nm f=0.0001
<S2>=0.000**

5- حساب طاقة الإصدار بالفلورة (من الخطوة السادسة و الخطوة السابعة):

$$\varepsilon^{F}_{emission} = h\nu^{F}_{emission} = |E_6 - E_7| = |+3.0649|\,eV = 3.0649\ eV$$

في حال تعثر إيجاد طاقة الحالة المثارة الأولى سواء الأحادية أو الثلاثية، يُمكن إيجاد طاقة الحالة المثارة الأولى من خلال (مثلاً في الحالة الأحادية):

$$\varepsilon_{adiabatic} = \varepsilon(S_1) = \varepsilon^{F}_{emission} + \varepsilon_{freq}(S_0) = 3.0649 + 0.4647 = 3.5296\ eV$$

6- حساب طول موجة الضوء الصادر بالفلورة:

$$\lambda^{F}_{emission} = \frac{h\,c}{\varepsilon^{F}_{emission}} = 404.54\ nm$$

7- حساب مردود الفلورة:

$$Q^{F} = \frac{\varepsilon^{F}_{emission}}{\varepsilon^{S}_{absorption}} = \frac{3.0649}{4.8199} = 0.64$$

8- حساب الطاقة التي امتصتها الجزيئة واستخدمت في التنشيط (تغيير البنية الإلكترونية وبالتالي الهندسية للجزيئة) في الحالة الأحادية:

$$\varepsilon^{S}_{activation} = \varepsilon^{S}_{absorption} - \varepsilon^{F}_{adiabatic} = 1.2903\ eV$$

9- حساب المردود الكوانتي:

$$Q^{s} = \frac{\varepsilon^{S}_{activation}}{\varepsilon^{S}_{absorption}} = \frac{1.2903}{4.8199} = 0.268$$

10- مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المنشطة (من الخطوة الرابعة) مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية (من الخطوة الأولى):

- عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية (من الخطوة الأولى):

$$\varepsilon_{gap} = \left|E_{LUMO} - E_{HOMO}\right| = 6.3036\ eV$$

- عرض المجال المحظور في الحالة المنشطة (من الخطوة الرابعة):

$$\varepsilon_{gap} = \left|E_{LUMO} - E_{HOMO}\right| = 5.0132\ eV$$

- نجد أن الفرق بينهما (-1.2904 eV). أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (20.5 %). أي أنه أدى إلى زيادة تفاعلية المركب المدروس بنسبة (20.5 %).

11- مقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المنشطة (من الخطوة الرابعة) مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية (من الخطوة الأولى):

- عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية (من الخطوة الأولى):

$$\mu_p = 2.927\ Debye$$

- عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المنشطة (من الخطوة الرابعة):

$$\mu_p = 4.352\ Debye$$

- نجد أن الفرق بينهما (1.425 Debye). أي أن الضوء قد أدى إلى زيادة عزم ثنائي الأقطاب بمقدار (48.7 %). أي أدى إلى زيادة استقطابية المركب المدروس بنسبة (48.7 %).

II-2-2- تحديد طاقتي الامتصاص و الإصدار بالفسفرة (إثارة الجزيئات من الحالة الأساسية إلى الحالات المُثارة الثلاثية):

أولاً– طريقة العمل:

لمعرفة طاقة الإصدار بالفسفرة، تتم إعادة خطوات العمل (الثانية ، الرابعة – السابعة)، كما في الفقرة السابقة مع إجراء بعض التعديلات على ملفات الإدخال:

حيث يبدو ملف الإدخال في الخطوة الثانية كما يأتي:

```
%chk=D:\ 2-M.chk
 # td=(nstates=6)   ub3lyp/6-311+g(d,p)   scrf=check   guess=read
   geom=check
 M : Vertical excitation triplet states
 0    3
```

والخطوة الرابعة كما يأتي:

```
%chk=D:\ 4-M.chk

 # td=(nstates=6,root=1,read)   ub3lyp/6-311+g(d,p)
   scrf=(smd,solvent=Solvent-name)  guess=read    geom=modify
opt=readfc

 M : exited triplet state optimization

  0     3
```

والخطوة الخامسة كما يأتي:

```
%chk=D:\ 5-M.chk

 #  freq=noraman    td=(nstates=6,root=1,read)   b3lyp/6-311+g(d,p)
    scrf=(smd,solvent= Solvent-name)    guess=read    geom=check

 M : excited triplet-state Vibrational Fq

  0     3
```

والخطوة السادسة كما يأتي:

%chk=D:\ 6- M.chk

 # td=(nstates=6,root=1,read) b3lyp/6-311+g(d,p) scrf=(smd,solvent=Solvent-name,ExternalIteration,read) guess=read geom=check

M : emission state-specific solvation at first excited state optimized geometry

0 3

NonEq=write

والخطوة السابعة كما يأتي:

%chk=D:\ 7- M.chk

 # b3lyp/6-311+g(d,p) scrf=(smd,solvent=Solvent-name,read) guess=read
geom=check

M : emission state-specific solvation at first excited state optimized geometry

0 3

NonEq=read

ثانياً- الحسابات:

لتوضيح كيفية إجراء الحسابات تمّ تطبيق خطوات العمل السابقة على حمض الإكريليك (M=Acrylic acid) بوجود أسيتو نتريل كمذيب (Solvent-name=Acetonitrile) باستخدام المجموعة القاعدية ((6-311++g(2d,p)) :

1- يتم تحويل قيم الطاقات الكلية الإلكترونية إلى (eV) أو إلى جملة الوحدات الدولية (أي إلى kJ/mol)، كما يأتي :

$$\mathbf{1\ a.u. = 1\ Hartree = 27.2\ eV = 27.2 \times 23.0702\ kcal/mol = 27.2 \times 23.0702 \times 4.18\ kJ/mol = 2622.989\ kJ/mol}$$

2- حساب طاقة الإصدار بالفسفرة (من الخطوة السادسة و الخطوة السابعة):

$$\varepsilon^{Ph}_{emission} = h\nu^{Ph}_{emission} = |E_6 - E_7| = |+0.5744|\,eV = 0.5744\,eV$$

3- حساب طول موجة الضوء الصادر بالفسفرة:

$$\lambda^{Ph}_{emission} = \frac{h\,c}{\varepsilon^{Ph}_{emission}} = 2158.51\ nm$$

4- حساب مردود الفسفرة:

$$Q^{Ph} = \frac{\varepsilon^{Ph}_{emission}}{\varepsilon^{S}_{absorption}} = \frac{0.5744}{4.8199} = 0.12$$

5- حساب طاقة الحالة المثارة الأولى الثلاثية أو الطاقة الأديابانية (من الخطوة الرابعة):

لم يتم هنا إيجاد الحالة المثارة الأولى الثلاثية:

Excited State 1: 3.010-A" -0.9897 eV -1252.75 nm f=-0.0000 <S2>=2.016**

ملاحظة: في حال تعثر إيجاد طاقة الحالة المثارة الأولى سواء الأحادية أو الثلاثية، يُمكن إيجاد طاقة الحالة المثارة الأولى من خلال (مثلاً في الحالة الثلاثية):

$$\varepsilon_{adiabatic} = \varepsilon(T_1) = \varepsilon^{Ph}_{emission} + \varepsilon_{freq}(S_0) = 0.5744 + 0.4674 = 1.0418\ eV$$

6- حساب طاقة العبور بين الأنظمة (أي الطاقة اللازمة لاقتران مدار- سبين):

$$\varepsilon_{intersystem\ crossing} = \varepsilon(S_1) - [\varepsilon(T_1) + \varepsilon_{freq}(T_1)]$$

$$= 3.5296 - [1.0418 + 0.4675] = 2.0203\ eV$$

II-2-3- مخطط جابلونسكي:

- طاقة الحالة الأساسية (S_0) تُعادل الصفر:

$$(\varepsilon_{ground\ state} \equiv 0.0\ eV)$$

- السويات الاهتزازية في الحالة الأساسية:

Frequencies --	99.6616	283.2471	482.2406
Frequencies --	534.1493	565.8305	586.6724
Frequencies --	837.1164	838.0763	1015.6377
Frequencies --	1026.1913	1032.9170	1196.440
Frequencies --	1316.5075	1364.9944	1444.6422
Frequencies --	1671.0551	**1733.5243**	3153.1550
Frequencies --	3185.8232	3242.4496	**3748.4659**

3748.4659 cm^{-1} = 2667.76 nm = 0.4647 eV

1733.5243 cm^{-1} = 1233.74 nm = 0.2149 eV

- طاقة الحالة المُثارة الأولى الأحادية (S_1):

$$\left(\varepsilon_{(S_1)_{\text{first excited singlet state}}} \equiv 3.5296 \text{ eV} \right)$$

Excited State 1: Singlet-?Sym 3.6007 eV 344.34 nm f=0.0001
<S2>=0.000**

وتُعادل الصفر بالنسبة للسويات الاهتزازية في هذه الحالة.

- السويات الاهتزازية في الحالة المُثارة الأولى الأحادية:

Frequencies --	-45.9798	223.1984	239.7439
Frequencies --	414.7571	419.2538	568.3987
Frequencies --	572.0217	678.5184	852.3595
Frequencies --	886.3429	1019.7641	1157.2669
Frequencies --	1231.5076	1278.0153	1367.1411
Frequencies --	1488.6216	**1622.4559**	3165.4976
Frequencies --	3182.0061	3261.6579	**3740.7663**

3740.766 cm^{-1} = 2673.25 nm = 0.4638 eV
1622.4559 cm^{-1} = 1154.69 nm = 0.2011 eV

- طاقة الحالة المُثارة الأولى الثلاثية (T_1):

$$\left(\varepsilon_{(T_1)_{\text{first excited triplet state}}} \equiv 1.0418 \text{ eV} \right)$$

Excited State 1: 3.010-?Sym -0.9897 eV -1252.76 nm f=-0.0000

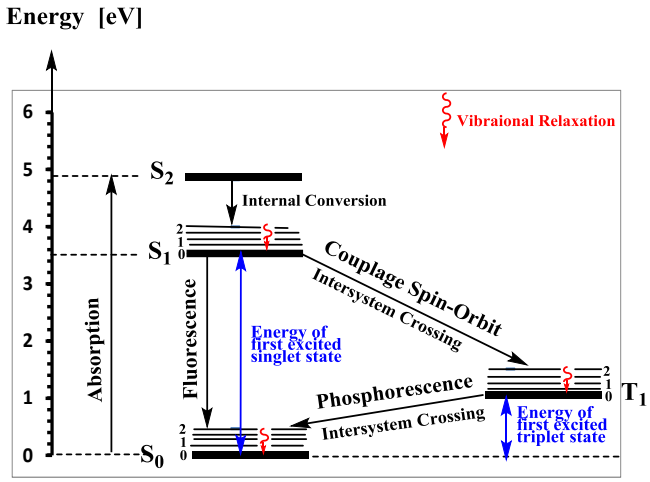
<S2>=2.016**

وتُعادل الصفر بالنسبة للسويات الاهتزازية في هذه الحالة.

– السويات الاهتزازية في الحالة المُثارة الأولى الثلاثية:

Frequencies --	**-487.6826**	**152.2332**	**211.8206**
Frequencies --	**250.1663**	**505.8970**	**543.5833**
Frequencies --	**631.3712**	**639.6549**	**810.6789**
Frequencies --	**861.7500**	**986.9526**	**1063.0995**
Frequencies --	**1215.0417**	**1319.4104**	**1405.3142**
Frequencies --	**1453.8203**	**1664.3757**	**3181.6230**
Frequencies --	**3230.2617**	**3302.2478**	**3770.4928**

3770.4928 cm^{-1} = 2652.17 nm = 0.4675 eV
1405.3142 cm^{-1} = 1000.15 nm = 0.1742 eV



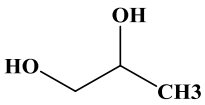
III– النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

لتوضيح كيفية مناقشة نتائج تطبيق خطوات العمل السابقة تمّ اختيار بروبيلين غليكول (Propylene glycol) كأحد مكونات مواد التجميل.

بروبيلين غليكول هو مركب عضوي اصطناعي صيغته الجزيئية (المجملة) ($C_3H_8O_2$) وكتلته المولية (76.09g/mol)، يسمى أيضاً (Propane-1,2-diol) وهو سائل لزج عديم اللون، وتعود أهمية بروبيلين غليكول كونه من المواد الحافظة المضادة للجراثيم (Antimicrobial preservative) فهو يستخدم بشكل واسع كمذيب ومادة حافظة في العديد من

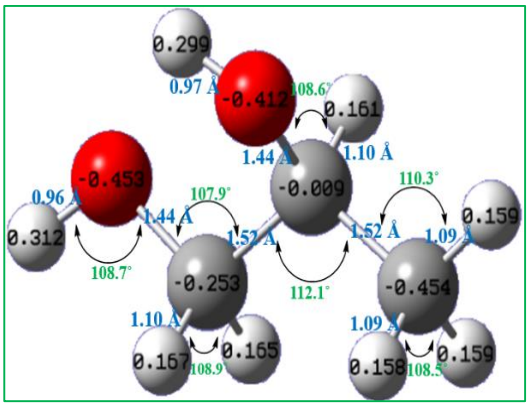
المستحضرات الصيدلانية، ويتمتع بتأثير مطهر فهو يشبه في ذلك الكحول، إلا أن فعاليته أقل بقليل، كما يستخدم في منتجات التجميل كونه مادة مرطبة (Humectant) ويستخدم كعامل مثبت (stabilizer) يُضاف إلى مادة أخرى من أجل حفظ خصائصها الطبيعية والكيميائية من التغيير.

صيغته البنائية:

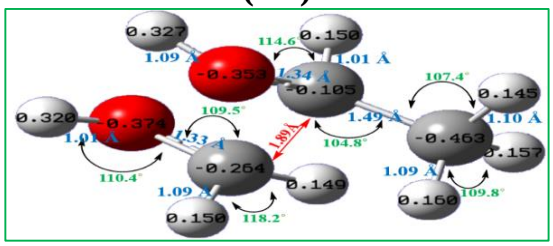


Propane-1,2-diol

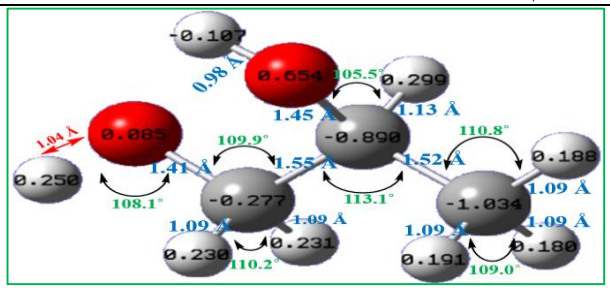
تمّت دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لبروبيلين غليكول في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيتانول، حيث وُجدت البنى الهندسية الفضلى لمركب بروبيلين غليكول في الحالة الأساسية (أي قبل التعريض للضوء) والحالات المثارة الأحادية والثلاثية (أي بعد التعريض للضوء)، كما هو مبين في الشكل (1) مع توزع الشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون وأطوال الروابط بالأنغستروم والزوايا بالدرجات. ويتضمن الجدول (1) قيم بعض المقادير المميزة للخصائص الطاقية والإلكترونية لمركب بروبيلين غليكول قبل التعريض للضوء وبعده.



(a-1)



(b-1)



(c-1)

الشكل (1): البنى الهندسية الفراغية لـ بروبيلين غليكول

(a-1): البنية الهندسية الفضلى لـ بروبيلين غليكول قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

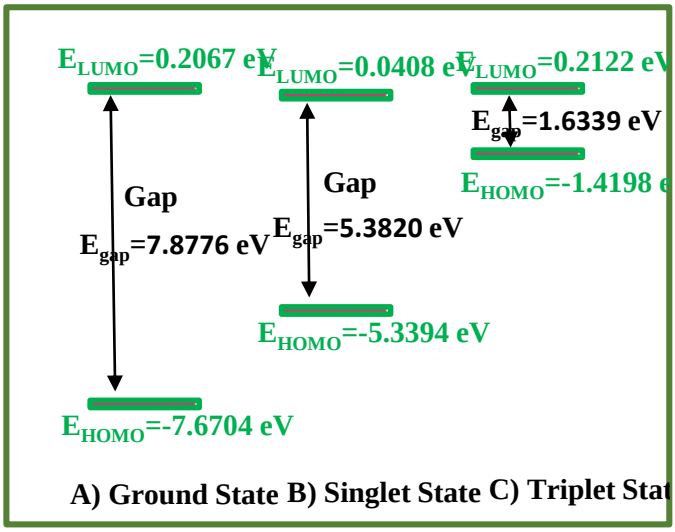
(b-1): البنية الهندسية الفضلى لـ بروبيلين غليكول بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الأحادية.

(c-1): البنية الهندسية الفضلى لـ بروبيلين غليكول بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الثلاثية.

الجدول (1): الخصائص الطاقية والإلكترونية لـ بروبيلين غليكول.

الخاصية الإلكترونية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغير (E_{rel} %)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
$D_e(M)$ (eV)	52.0415	46.2374	45.3753	-11.15	-12.80
E_{LUMO} (eV)	0.2067	0.0408	0.2122	-80.26	-2.63
E_{HOMO} (eV)	-7.6704	-5.3394	-1.4198	-30.39	-81.48
E_{gap} (eV)	7.8776	5.3820	1.6339	-31.68	-79.25

تمثل طاقات HOMO و LUMO لمركب بروبيلين غليكول في الشكل **(2)** حيث يُلاحظ تغيّر واضح في عرض المجال المحظور (E_{gap}) بعد التعريض للضوء.



الشكل (2): عرض المجال المحظور لـ بروبيلين غليكول

(A) **الحالة الأساسية** ، (B) **الحالة المثارة الأحادية** ، (C) **الحالة المثارة الثلاثية**

باستقراء القيم في الجدول **(1)** والشكلين (1) و(2) نلاحظ أن تعريض بروبيلين غليكول للضوء أدى إلى:

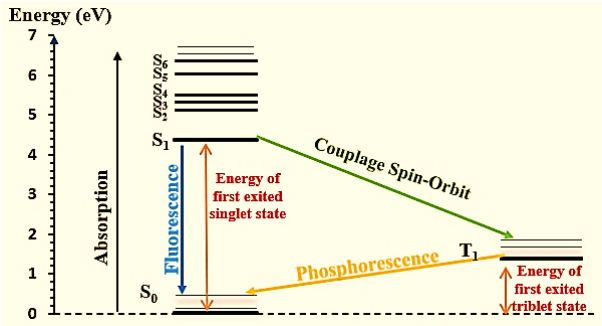
1. تخرّب مركب بروبيلين غليكول، وتفكّك بعض الروابط في الحالتين المثارة الأحادية والثلاثية، ففي الحالة الأحادية تفككت الرابطة d_{C1-C3} لتصبح المسافة بين الذرتين (1.898 Å).
2. تناقص طاقة التفكك (وبالتالي طاقة الارتباط) بمقدار (-11%) أي أن الروابط تصبح أضعف والمركب أقل ارتباطاً بعد تعريض جزيئة بروبيلين غليكول للضوء.
3. انخفاض طاقة المدار LUMO في الحالة المثارة الأحادية مما يدل على فعالية المركب وميوله لاكتساب إلكترونات (خاصية المواد المؤكسدة)[26].
4. ارتفاع طاقة المدار HOMO نتيجة تعريض المركب للضوء، مما يدل أن المركب يصبح أقل استقراراً عند تعريضه للضوء وأكثر نشاطاً كيميائياً.
5. تناقص في عرض فجوة الطاقة أي أن الضوء أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (-31.7%) وبالتالي إلى تناقص ثباته واستقراره وازدياد تفاعلية جزيئة بروبيلين غليكول.

لتفسير أسباب التغيرات البنيوية والإلكترونية السابقة تمّ حساب قيم بعض المقادير المميزة للخصائص الضوئية لـ بروبيلين غليكول (مثل: طاقات الامتصاص ($\varepsilon_{Absorption}$) والإصدار بالفلورة ($\varepsilon^{F}_{emission}$) والإصدار بالفسفرة ($\varepsilon^{Ph}_{emission}$) وطاقة التنشيط ($\varepsilon_{Activation}$) وطاقة العبور بين الأنظمة إضافةً إلى المردود الكوانتي Φ ومردود كل من الفلورة Φ^{F} والفسفرة Φ^{Ph}) بوجود الإيتانول كمذيب، ثمّ أدرجت النتائج في الجدول (2).

الجدول (2): الخصائص الضوئية لـ بروبيلين غليكول

الخاصية الضوئية	المقادير الفيزيائية وقيمها		الانتقال الإلكتروني الموافق	نوع الأشعة الضوئية
الامتصاص	$\varepsilon_{Absorption}$ (eV)	6.5460	$S_0 \rightarrow S_6$	UVC
	$\lambda_{Absorption}$ (nm)	189.53		
الإصدار بالفلورة	$\varepsilon^{F}_{emission}$ (eV)	2.8367	$S_1 \rightarrow S_0$	Vis (Violet)
	$\lambda^{F}_{emission}$ (nm)	437.37		
الإصدار بالفسفرة	$\varepsilon^{Ph}_{emission}$ (eV)	0.9333	$T_1 \rightarrow S_0$	IR
	$\lambda^{Ph}_{emission}$ (nm)	1329.35		
العبور بين الأنظمة	$\varepsilon_{Intersystem\ Crossing}$ (eV)	2.5070	$S_1 \rightarrow T_1$	-
التنشيط	$\varepsilon_{Activation}$ (eV)	3.2407	-	–
المردود الكوانتي	Φ	0.49	-	–
مردود الفلورة	Φ^{F}	0.50	-	–

مردود الفسفرة	Φ^{Ph}	0.14	-	–



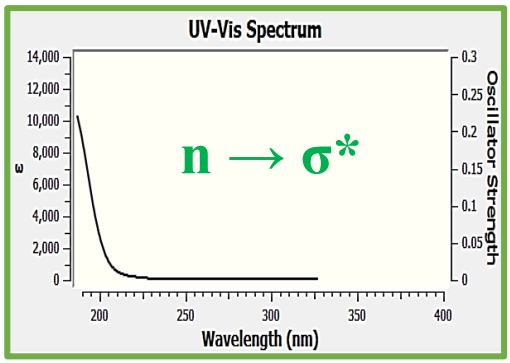
الشكل (3): مخطط جابلونسكي لـ بروبيلين غليكول

باستقراء قيم الجدول (2) والشكل (3) نخلص إلى النتائج الآتية:

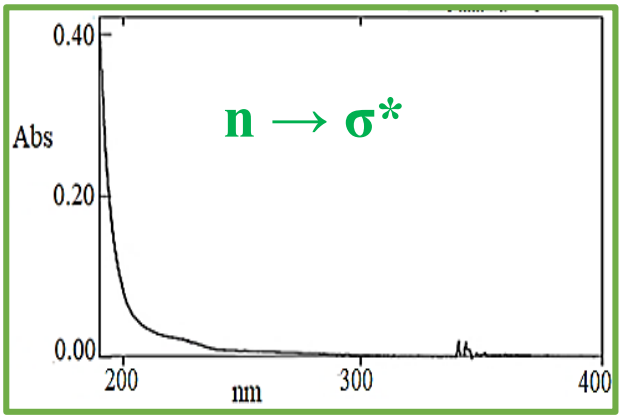
1. لا تتمتع جزيئة بروبيلين غليكول بخاصية الفسفرة (أي ليس لها طيف فسفرة) لعدم إمكانية حدوث اقتران مدار–سبين المرتبط بحدوث تداخل بين السويات الاهتزازية في الحالتين الثلاثية والأحادية وهذا غير ممكن لكون طاقة العبور بين الأنظمة كبيرة جداً (2.5070 eV). بينما تتمتع بخاصية الفلورة. حيث تظهر قمة وحيدة في طيف الفلورة عند طول الموجة (437.37 nm) وهناك تألق باللون البنفسجي.
2. يمكن استخدام البروبيلين غليكول في التفاعلات الضوئية نظراً لكون المردود الكوانتي جيد (49%). حيث أن قسماً كبيراً من طاقة الضوء الممتص يتحول إلى طاقة تفاعل (3.2407 eV) ويستهلك في تنشيط الجزيئة وهذا ما لاحظناه من خلال التغيرات في أطوال الروابط في الشكل (1) وكذلك في طاقة التفكك وعرض المجال المحظور في الجدول (1). لذلك لا ينصح بتعريض مواد التجميل التي تحوي البروبيلين غليكول إلى الأشعة فوق البنفسجية في منطقة الـ UVC،

وكخطوة أخيرة تتم دراسة الخصائص الطيفية الضوئية من خلال إيجاد طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis Spectrum) وكذلك طيف الأشعة تحت الحمراء (IR Spectrum).

عند دراسة امتصاصية بروبيلين غليكول للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً وفق الشكل (4) ومقارنته بالطيف المرجعي التجريبي[27] وفق الشكل (5) نجد قمة امتصاص واحدة ناتجة عن الانتقال ($n \rightarrow \sigma^*$).



الشكل (4): طيف UV-Vis المحسوب كوانتياً لـ بروبيلين غليكول.



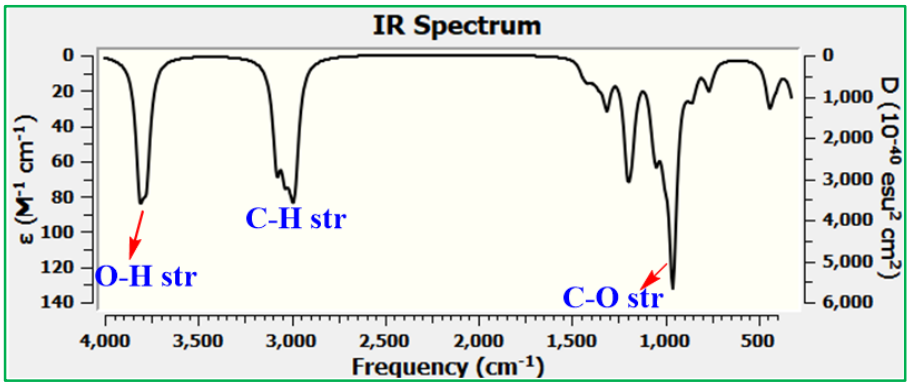
الشكل (5): طيف UV-Vis التجريبي المرجعي[27] لـ بروبيلين غليكول.

يُوضِّح الجدول (3) مقارنة الأطوال الموجية المحسوبة كوانتياً مع القيم التجريبية المرجعية حيث كانت القيم شبه متطابقة.

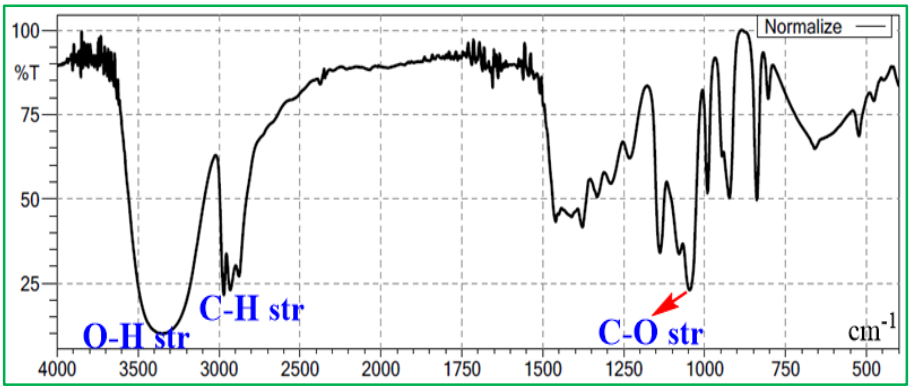
الجدول (3): الأطوال الموجية والانتقالات الإلكترونية الموافقة لـ بروبيلين غليكول.

No.	الانتقالات الإلكترونية	طول الموجة (nm)	
		المحسوب كوانتياً	المرجعي التجريبي [27]
λ_1	$n \rightarrow \sigma^*$	189.9	190.0

أما عند دراسة امتصاصية بروبيلين غليكول للأشعة تحت الحمراء نحصل على طيف الـ IR كما في الشكل (6)، وحُددت عصابات الامتصاص عليه ومقارنته مع الطيف التجريبي المرجعي [27] كما في الشكل (7).



الشكل (6): طيف الأشعة تحت الحمراء IR المحسوب كوانتياً لـ بروبيلين غليكول.



الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء IR التجريبي المرجعي[27] لـ بروبيلين غليكول.

بعد حساب طيف IR الكوانتي لمركب بروبيلين غليكول يمكن تنظيم أهم قيم تواترات الاهتزاز في الجدول (4) ثمّ مقارنتها مع قيم مرجعية.

الجدول (4): قيم بعض تواترت الاهتزاز لـ بروبيلين غليكول.

نوع الحركة	العدد الموجي (cm^{-1})		المجموعة الوظيفية
	المرجعي التجريبي [27]	المحسوب كوانتياً	
امتطاط	3360 free	3781 & 3816	O-H stretch
امتطاط	2995-2890	3096-2998	C-H stretch
امتطاط	1045	1021	C-OH stretch

تدل نتائج الجدول (4) أن القيم متقاربة بين النتائج المحسوبة كوانتياً في هذا العمل والنتائج التجريبية المرجعية. ولكن عصابة الامتصاص العائدة لاهتزاز امتطاط الرابطة (O-H stretch) تظهر في الطيف التجريبي عريضة نظراً لتشكل روابط هيدروجينية بين الجزيئات أما شدة امتصاصها الكبير فهي مقياس لقوة الروابط الهيدروجينية[28]. حيث يتم إهمال هذه القوة وقوى فيزيائية أخرى في الدراسة الكوانتية الأمر الذي يفسر انزياح عصابة الامتصاص العائدة لامتطاط اهتزاز الروابط (O-H stretch) نحو القيم الكبيرة.

IV- الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تّم اعتماد مجموعة من الخطوات لدراسة تأثير الضوء على أي مركب كيميائي وتحديد خصائصه البنيوية والإلكترونية والضوئية والطيفية كوانتياً من خلال:

- إيجاد البُنى الهندسية الفراغية الفُضلى للمركب المدروس في الحالة الأساسية (أي قبل تعريض المركب للضوء) وفي الحالات المثارة (أي بعد تعريض المركب للضوء).
- حساب أطوال الروابط والزوايا ومراقبة التغيرات التي تطرأ عليها.
- حساب قيم بعض المقادير المميزة للخصائص الإلكترونية والطاقية ومراقبة التغيرات الحاصلة.

- حساب قيم بعض المقادير المميزة للخصائص الضوئية، مثل (طاقة وطول موجة الضوء الممتص، طاقة وطول موجة الضوء الصادر كتألق فلورة أو فسفرة، المردود الكوانتي، ...).

إن تنفيذ تلك الخطوات لا يحتاج إلى مهارات خاصة أو إمكانيات كبيرة. إذ يكفي أن يتقن الباحث الكيميائي العمل على الحاسوب والبرامج الخاصة اللازمة لإجراء مثل تلك الحسابات باستخدام حواسيب ذات مواصفات جيدة. وعليه تُعد الكيمياء الكوانتية أداة هامة من أدوات البحث العلمي الحديثة المرادفة للأدوات البحثية التجريبية وهي غير مكلفة ومتاحة للباحث الكيميائي.

****

المراجع References

[1] Aydogan B.,**Photoinitiated Polymerizations by Electron Transfer Reactions**, Istanbul Technical University, (2010).

[2] Coyle J. D., **Introduction to Organic Photochemistry**, British Library Cataloguing in Publication Data (1989).

[3] Simonovich S**., Physical Organic Photochemistry and Basic Photochemical Transformations**, Journal of Organic Chemistry, (2011).

[4] Ghanoum K., **Photosynthesis and Quantum-chemical Study of Some Aromatic Compounds**, Doctorate -Thesis , Albaath-University-Syria, chapter1 (2020).

[5] Wiley J., **Advances in Photochemistry**, Center for Photochemical Sciences, Bowling Green State University, Bowling Green, Ohio, Vol. 27 (2002).

[6] Belzoni V., Ceroni P., Alberto Juris A., **Photochemistry and Photophysics,** Wiley-VCH Verlag GmbH, Boschstr Weinheim, Germany (2014).

[7] Klessinger M., Michl J., University of Colorado, **Excited state and Photochemistry of Organic Molecules** (1995).

[8] Nunn A., **Experimental and Theoretical Investigations of The Photochemistry of Styrene and The Creation and Characterization of Shaped Femtosecond Ultraviolet Laser Pulses**, Doctoral thesis, University College London, chapter1 (2010).

[9] Simonovich S**., Physical Organic Photochemistry and Basic Photochemical Transformations**, Journal of organic *chemistry*, (2011).

[10] Becke A.D. , **Density-functional exchange-energy pproximation with correct asymptotic behavior**, Phys. Rev. A38 (1988) p.3098.

[11] Le C. , Yang W. , Parr R.G., **Development of the Colle-Salvetti correlation- Energy formula into a functional of the electron density**, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.

[12] Runge E. , Gross E.K.U., **Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems**, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) p. 997.

[13] Ghanoum K., Kodlaa A., Merza J., **DFT and Experimental Study of Synthesis a Quinoxaline Derivative Using Photocatalysis,** Chemistry and Materials Research, Vol.9, No.9 (2017)p.96-102 .

[14] Ghanoum K., Kodlaa A., Merza J., **Quantum-Chemical Study of Photo-chemical Properties of some Unsaturated Compounds .** Journal of Al-Baath university, Vol. 41, No.16 (2019)p.55-80. & Vol. 41, No.17 (2019)p.147-172.

[15] Ghanoum K., Kodlaa A., Merza J., **Quantum-Chemical and Experimental Study of Spectroscopic and Photochemical Properties of 2-methyl quinoxaline 1,4-dioxide,** Journal of Al-Baath university, Vol. 41, No.17 (2019)p.127-146.

[16] Edrees L., Kodlaa A., Alali A., **STUDY OF THE SPECTROSCOPIC AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF SEVERAL NAIL POLISHES USING THE QUANTUM-CHEMICAL AND EXPERIMENTAL METHODS,** Alley-science.ru, №5(44) (2020)p.21-29.

[17] Idris L., Kodlaa A., Alali A., **Quantum-Chemical Study of Photochemical Effect of some Nail polish components,** Journal of Al-Baath university, Vol. 41, No.21 (2019)p.37-66.

[18] رنيم خانكان، عدنان كودلأ، **دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمضي السيتريك والأسكوربيك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر**، مجلة جامعة البعث، المجلد 44، العدد 18، (2022) ص (117-147).

[19] طلال غسان وردة، سليمان ديبو، عدنان كودلأ، **دراسة كوانتية لتأثير الضوء على الخصائص البنيوية والترموديناميكة لبعض الأكاسيدالمعدنية**، مجلة جامعة البعث– سلسلة العلوم الأساسية، المجلد 44، العدد 3، (2022) ص (97-127).

[20] عالية الرفاعي، عدنان كودلأ، فاطمة الرحال ؛ **دراسة تأثير الضوء على الفينول وبعض مشتقاته**، مجلة جامعة البعث المجلد 44، العدد 15، (2022) ص (11-38).

[21] Frisch M.J. , et. al: **GAUSSIAN 03, Revision B.05**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).

[22] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[23] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).

[24] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 5.0.8**, Semichem, Inc. 2000-2008

[25] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. 2000-2016 .

[26] Ali, J. H., & Kazar, K. O. **Theoretical Study on Bromofulvene isomers (3-Bromofulvene, 4-Bromofulvene and 6-Bromofulvene) and their positive and negative radical ions.** Part A. journal of kerbala university, (2013),11(3).

[27] Khankan R., **A Quantum and Experimental Study of the Effect of Light on Some Components of Hair Dyes**, Master -Thesis , 2023, Albaath-University-Syria.

[28] Silva, E.R., Queiroz, A.N., Almeida, E.D. and Borges, R.S., **A DFT study of aminophenol stability. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, 6(7), (2009), P.1694.