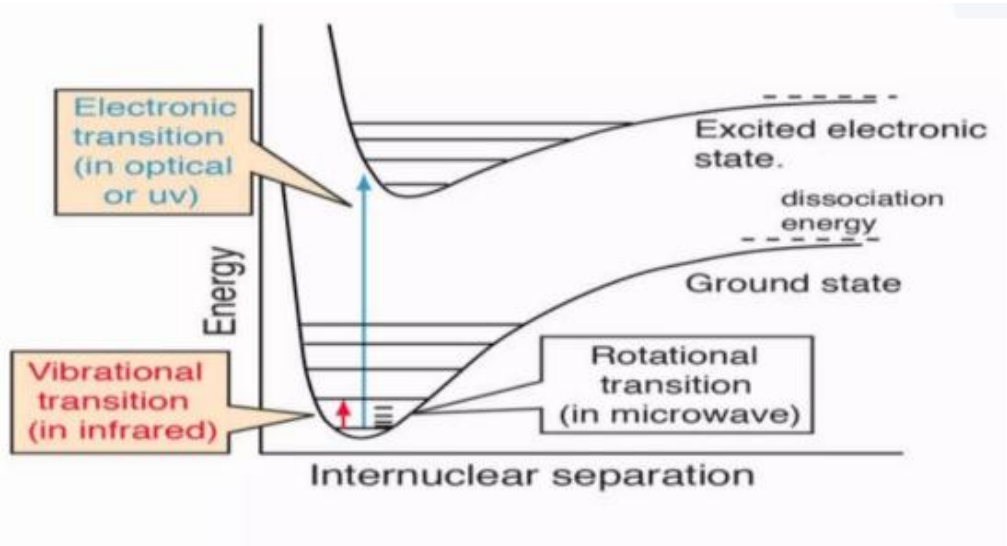
قاعدة فرانك – كوندن Frank – Condon Principle

تتكون الجزيئات من مستويات الكترونية ، اضافة الى المستويات الاهتزازية والدورانية. ان الفرق بين اي مستويين اهتزازيين هو اقل بكثير من الفرق بين المستويات الالكترونية ويبقى الفرق بين اي مستويين دورانيين قليل جدا ايضا.

تنص قاعدة فرانك- كوندن (ان الانتقال الإلكتروني في الجزيئة يحدث بشكل سريع جدا لذلك تبقى النوى ثابتة اثناء الانتقال).

وهذا يعني انه خلال عملية الانتقال الالكتروني التي تحدث بعد امتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية ، فأن المسافات البينية بين الذرات للجزيئة لا يحصل فيها اي تغيير والسبب في ذلك ان الزمن الذي يستغرقه الانتقال الالكتروني قصير جدا ويساوي (10^{-16} S) مقارنة بالزمن اللازم لحدوث الانتقال الاهتزازي (10^{-13} S). وهذا الزمن القصير لا يسمح للنوى الذرية ان تغير مواقعها، لذلك تبقى الجزيئات بعد الانتقال الالكتروني بنفس المستويات الهندسية (نفس الزوايا والابعاد)التي كانت عليها قبل الانتقال. ان النوى تكون اثقل بكثير من الالكترونات لذلك يحدث الانتقال الالكتروني بشكل اسرع بكثير مما تستطيع النوى ان ترتب نفسها مع الانتقال.

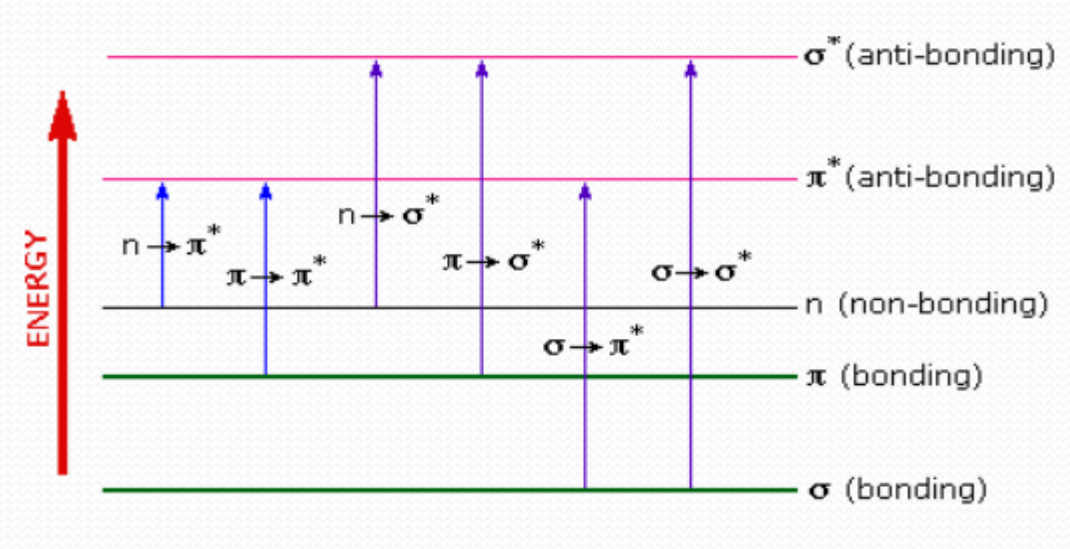
ان عرض حزم امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي حسب مبدأ فرانك-كوندن يعود الى التراكيب الاهتزازية المرافقة للانتقالات الالكترونية. يوضح الشكل ادناه الامتصاص الالكتروني وقاعدة فرانك-كوندن



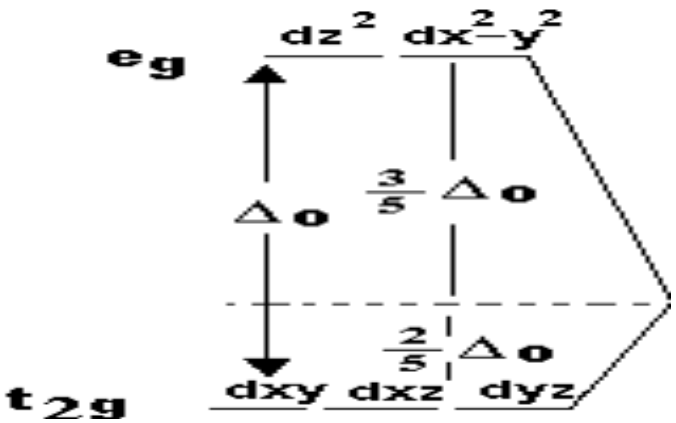
انواع الانتقالات الالكترونية المحددة

يمكن متابعة امتصاص طاقة الفوتون من خلال اثارة بعض انواع الالكترونات او بعض الالكترونات التي تعود لمجموعة صغيرة من الذرات، ومن هذه الانتقالات:

1- الكروموفورات : وهي مجاميع مسؤولة عن امتصاص طاقة الفوتون وحدوث الاثارة او الانتقال الالكتروني مثل مجموعة الكاربونيل (C=O) او جزيئة الماء حيث يحدث فيهما انتقال من نوع $\Pi^* \rightarrow n$. الشكل ادناه يوضح انواع الانتقالات التي تحدث في الجزيئات:



2- انتقالات d→d: ويحدث هذا النوع من الانتقال في العناصر الانتقالية التي غلافها الخارجي من نوع d. حيث تكون فيه جميع الاوربيتالات الخمسة في مستوى معين ولهما نفس الطاقة، وتستطيع الالكترونات الموجودة في هذا الاوربيتال امتصاص طاقة الفوتون والانتقال الى مستويات طاقية جديدة. مثلا في المعقد الثماني السطوح $[Ti(OH)_6]^{+3}$ حيث تنقسم الاوربيتالات الخمسة في الذرة المركزية الى قسمين، ثلاثة منها لها نفس الطاقة وتسمى t_2g واثنان لهما نفس الطاقة ايضا وتسمى eg. اما فرق الطاقة بينهما يعرف عامل فصل المجال الليكاندي ويرمز له (Δ_o او 10dq) كما موضح بالشكل ادناه، لذلك تمتلك الكثير من الايونات الفلزية الانتقالية ومعقداتها الوانا مميزة بسبب امتصاص جزء من الطيف الكهرومغناطيسي في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية لاحتوائها على الكترونات قادرة على الانتقال ضمن الاوربيتال d.



3- انتقالات نقل الشحنة:

- انتقال الشحنة من الليُكاند الى الفلز
- انتقال شحنة من الفلز الى اللُّيكاند

قد يمتص المعقد طاقة الفوتون الضوئي ويسبب انتقال الالكترون من الليكاند الى اوربيتالات d في الذرة المركزية والعكس يحدث ايضا اي يوجد في تركيب هذا المعقد جزيء مانح للالكترون واخر مستقبل للالكترون . عند تسليط الاشعة الضوئية على هذا النوع من المعقدات يحدث انتقال للشحنات الكهربائية ويكون الامتصاص شديد لذلك تكون الوان هذه المعقدات غامقة جدا مثلا ايون البرمنكنات هو المسؤول عن اللون البنفسجي في المنطقة بين 700-420nm حيث يهاجر الالكترون من الاوكسجين الموجود في الليكاند (ايون البرمنكنات) الى الاوربيتال العائد لذرة المنغنيز وهذا يمثل انتقال ليكاند- فلز ويمكن ان يحدث العكس مثلا انتقال الالكترون في اوربيتال d الى الاوربيتالات المضادة للتاصر في الليكاندات الاروماتية وهذا يمثل انتقال فلز- ليكاند. وتكون هذه الحالات المثارة لها عمر طويل جدا وتساهم مثل هذه الالكترونات في التفاعلات الضوئية للأكسدة والاختزال.

4- انتقالات $\Pi \rightarrow \Pi^*$ و انتقالات $n \rightarrow \Pi$: يؤدي امتصاص الضوء في اصرة C=C المزدوجة الى اثارة الالكترون الى الاوربيتال المضاد للتاصر. اما انتقالات $n \rightarrow \Pi^*$ تحدث للمزدوجات الالكترونية غير المتاصرة وهي اضعف من انتقالات $\Pi \rightarrow \Pi^*$ وكذلك معاملات امتصاصها ويمكن تمييزها عمليا بتغير قطبية المذيب حيث تتغير مواقعها بسهولة.

عملية الاخماد Quenching:

يقصد بهذه العملية تقصير عمر الحالة المثارة، ويمكن دراسة تأثيرات الاخماد عن طريق انبعاث الاشعاع من الحالة المثارة في العملية الضوئية. من الميكانيكيات الشائعة للاخماد الضوئي:

1- الاخماد التصادمي: وفي هذه الميكانيكية تكون المادة المخمدة ايونات ثقيلة مثل ايون اليوديد والذي يستلم الطاقة من الجزيئة المثارة. ويمكن تمييز الاخماد التصادمي عن طريق ظهور الاثارات الدورانية والاهتزازية في طيف انبعاث الجزيئة المستقبلة.

$$M^* + Q \rightarrow M + Q$$

2- نقل الطاقة: وتعتبر من الميكانيكيات السائدة لاخماد الحالة المثارة اذا ما تفلورت او تفسفرت الحالة المثارة للجزيئة المستقبلة بطول موجي معين.

$$M^* + Q \rightarrow M + Q^*$$

3- نقل الالكترونات: ويمكن الاستدلال على هذه الميكانيكية من خلال طيف معين يسمى طيف التزامن. حيث عادة ما يكون للاصناف المؤكسدة او المختزلة طيف امتصاص يختلف عن طيف امتصاص الجزيئة الاصلية في الحالة المتعادلة.

$$M^* + Q \rightarrow M^+ + Q^- \quad \text{او} \quad M^* + Q \rightarrow M^- + Q^+$$