

دراسة تأثير تكوين انتقال الشحنة على أطيف الفلورة لمركب (9,9') - ثنائي الانتراسين

وليد صلاح عبد الوهاب¹ ، صفاء إبراهيم قادر²

الخلاصة

تم قياس أطيف الامتصاص والفلورة لمحاليل الانتراسين و(9,9')-ثنائي الانتراسين في عدة مذيبات قطبية وغير قطبية، ووجد ان أطيف الامتصاص لثنائي الانتراسين متحللة الى عدة حزم ومشابهاة لأطيف امتصاص الانتراسين ، اما أطيف الفلورة فكانت فاقدة للتحلل متسعة وعريضة فضلا عن انها مزاحة نحو الطول الموجي الطويل (إزاحة حمراء) مع الانخفاض الكبير في الشدة خاصة في المذيبات القطبية مما يدل على ظهور صفات الاكسبلكس البيني لثنائي الانتراسين وحصول انتقال بالشحنة Charge Transfer-CT في مستوى فرانك كوندون المتهيج الموضعي، إذ تصبح جزيئة ثنائي الانتراسين عبارة عن زوج من ايونات الانتراسين ايون موجب **cation** وايون سالب **anion** وتكون الفلورة الناتجة من مستوى انتقال الشحنة **CT-state** ونتيجة لذلك لوحظ الانخفاض في قيمة الكفاءة الكمية والزيادة في قيمة زمن عمر الفلورة الطبيعي في المذيبات القطبية ففي الميثانول يصبح الكفاء الكمية والزيادة في قيمة زمن عمر الفلورة الطبيعي في المذيبات القطبية في المحاليل تشكل عامل كبت مؤثر بشكل عام لشدة الفلورة وخاصة في المذيبات القطبية نتيجة الزيادة في قيمة زمن العمر لثنائي الانتراسين عند المستوى **CT-state** إذ تنخفض الشدة والكفاءة الكمية بشكل كبير وملحوظ في هذا المستوى.

الكلمات المفتاحية : الاكسبلكس البيني، انتقال الشحنة ، (9,9') - ثنائي الانتراسين

Studying the Influence of Charge -Transfer Formation on the Fluorescence Spectra of (9,9'-Bianthracene) Compound

Waleed S. Abdul Wahab¹ , Safaa I. Kader²

Abstract

The absorption and fluorescence spectra of anthracene and (9,9'-bianthracene, BA) or (9,9'-dianthryl) were measured in several polar and nonpolar solvents. It was found that the absorption spectra of BA are decomposed into several bands that are similar to the absorption bands of anthracene, while it observed the loss of decomposition in the fluorescence spectra of BA and seems a broad widely as well as shifting towards the longer wavelength region (redshift) with a significant decrease in intensity especially in polar solvents which indicates the appearance of intra-molecular Exciplex characteristics of BA and occurrence of charge transfer- CT at the Franck Condon locally excited state BA molecule becomes a pair of anthracene ions, cation and anion, then the resulting fluorescence is from the CT-state, and as a consequence, it observed the decrease in the value of the quantum efficiency and increasing in neutral fluorescence lifetime in polar solvents, such as in ethanol equals ($q_{FM} = 0.13, \tau_M = 182.75 \text{ nsec}$). Furthermore, it was observed that the dissolved oxygen molecules in solutions are constituting an influential quencher factor for the fluorescence intensity in all solvents and especially at polar solvents due to the increasing fluorescence lifetime at CT- state where the intensity and q_{FM} are decreased significantly in this state.

Keywords: Intra-molecular Exciplex, Charge Transfer, 9,9'-bianthracene

انتساب الباحثين

¹ كلية العلوم، الجامعة المستنصرية،

العراق، بغداد، 10001

² كلية الطب، جامعة النهرين، العراق،

بغداد، 10001

¹dr.waleedsalah@mustansiriya

h.edu.iq

²asheqalolbait@yahoo.com

المؤلف المراسل

معلومات البحث

تاريخ النشر : كانون الأول 2022

Affiliation of Authors

¹ Collage of Science,
Mustansiriyah Unviversity,
Iraq, Baghdad, 10001² College of Medicine, Al-
Nahrain University, Iraq,
Baghdad, 10001¹dr.waleedsalah@mustansiriya

h.edu.iq

²asheqalolbait@yahoo.com¹ Corresponding Author

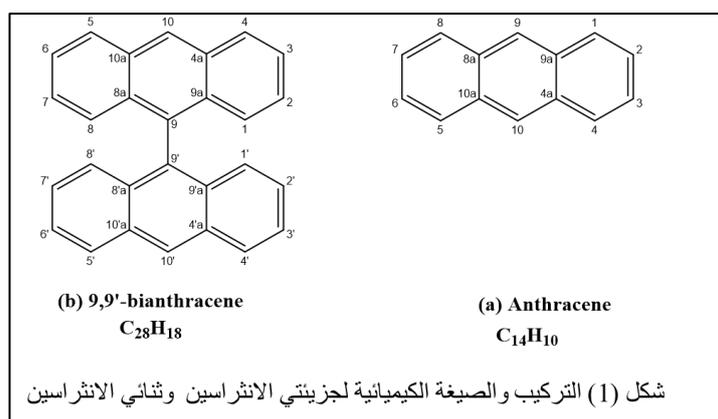
Paper Info.

Published: Dec. 2022

الجانب النظري Introduction

لقد لاقت الالكترونيا العضوية والضوئية في السنوات الحديثة قدرا كبيرا من الاهتمام مثل الترانزستورات والدايودات العضوية فضلا عن المتحسسات العضوية، الخلايا الشمسية العضوية، الدوائر المتكاملة العضوية وذلك لمزاياها العديدة كالوزن الخفيف وكونها مرنة وتوافقها مع العديد من الركائز (substrates). وبعدَ مركب (جزيئة) الانثراسين Anthracene ($C_{14}H_{10}$) احد المركبات العضوية الاروماتية العطرية Aromatic التي لاقت اهتماما واسعا بسبب تطبيقاته العديدة على وجه الخصوص في المجال الصناعي وأيضا في المجال البيولوجي [1-2]. إذ ساهم الانثراسين وبعض مشتقاته كجزيئة (9,9'-ثنائي الانثراسين, 9,9'-bianthracene) أو تسمى أيضا [(9,9'-dianthryl)] في تصنيع العديد من المواد الشبه الموصلة الداخلة في الصناعات الالكترونية، كتصنيع الصمامات الثنائية للضوء والدايودات الضوئية

والدور الرائد لثنائي الانثراسين في تصنيع الترانزستورات العضوية. ويطلق عليها بالعضوية كونها قائمة على انشاء طبقة فعالة من تركيبية تتضمن وجود الجزيء العضوي (الانثراسين أو ثنائي الانثراسين) كعنصر أساسي في المادة الشبه موصلة [3-5]. تتالف جزيئة الانثراسين من ثلاث حلقات بنزين متسلسلة بالترتيب شكل (1-a) والتي تقع في المجموعة المصنفة الأولى للمركبات الاروماتية والتي يطلق عليها (Cata-Hydrocarbons) التي تتمثل بالصيغة ($C_{4n+24}H_{2n+4}$) إذ يشير الرمز (n) الي عدد حلقات البنزين التي فيها لا تشترك ذرة الكربون لاكثر من حلقتين، لذا يكون تسلسل الانثراسين بعد جزيئة النفثالين التي بدورها تكون متألفة من حلقتين بنزين. اما جزيئة (9,9') - ثنائي الانثراسين فهي عبارة عن جزيئتين انثراسين مرتبطتان بصورة عمودية عند موقعي ذرتي الكربون (9,9') كما هو مبين في الشكل (1-b) [6].



لقد اشارت الدراسات القديمة [7-8] واللاحقة أيضا [9-11] إلى أن جزيئة ثنائي الانثراسين تمتلك صفة أو خاصية الاكسبلكس البيني (Intra - molecular Exciplex) نتيجة حدوث ظاهرة انتقال بالشحنة Charge transfer (CT)، عند المستوى الالكتروني المتتهيج لها، إذ استندت هذه الدراسات حول التركيب الديناميكي لانظمة الاكسبلكس على طرائق عدة كقياسات زمن عمر الفلورة وقياسات الامتصاص العابر Transient absorption فضلا عن دراسة مرادفة للمعدلات الجزيئية الناتجة من (CT) التي تكون مستقرة أي متكونة في الحالة الأرضية للجزيئة، مثل المعقدات الهيدروكاربونية العطرية (1,2,4,5-tetracyanobenzene; (TCNB) [12-13]، إذ بينت الدراسات الأهمية الكبيرة في تفسير الكثير من ميكانيكة التفاعلات الفوتوكيميائية.

ان مصطلح الاكسبلكس يأتي من مقطعين (excited - complex) الذي يعني بالمعقد المتتهيج إذ تطلق هذه التسمية تحت ظروف وشروط معينة على المعقد الجزيئي المسمى بالاكسايمر (Excimer) ومعناه الدايمر المتتهيج (exci-Dimer) الناتج عن اتحاد جزيئتين متشابهتين احدهما متتهيجة وأخرى غير متتهيجة (أو متتهيجتين معا) وكذلك يطلق على المعقد الهيترواكسايمر (heteroexcimer) الناتج من اتحاد جزيئتين مختلفتين. وفي هذا البحث تم تناول المعقد الجزيئي (exciplex) الناتج من ظاهرة انتقال الشحنة CT والتي تحصل بين جزيئتين احدهما في الحالة المتتهيجة والأخرى في الحالة الأرضية، ويطلق على احدها بالجزيئة المانحة (Donor (D) والأخرى بالمستقبلة (Acceptor (A). ان هناك أنواعا مختلفة من الاكسبلكس الناتج من CT عندما تتحد الجزيئة الهيدروكاربونية المتتهيجة في المستوى الأحادي M^* مع ما يلي [14-15]:

الفلورة ($\tilde{\nu}_f$) لانتقال (0-0) كما في العلاقة التالية [15] - [20]:
19]

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \left[\frac{2(\mu_1 - \mu_0)^2}{hca^3} \right] \cdot \Delta f \dots\dots\dots (4)$$

إذ ان h: هو ثابت بلانك، c: سرعة الضوء، a: يدعى بنصف قطر فجوة جزيئة المذيب، اما المقدار Δf فيدعى بثابت القطبية (Polarity parameter) والذي يساوي:

$$\Delta f = \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} - \frac{1}{2} \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \dots\dots\dots (5)$$

إذ ان ϵ ، n هما معامل الانكسار وثابت العزل للمذيب على التوالي.

ان قيمة الكفاءة الكمية (q_{FM}) وكذلك الناتج الكمي (Φ_{FM}) لعملية الفلورة يتم حسابها نسبة الى مركب قياسي معلوم، أي تكون قيمة الكفاءة الكمية له معروفة ومقاسة سابقا، وهي احدى الطرائق في قياس الكفاءة او الناتج الكمي إذ يعرف هذا النوع من القياس بالقياس النسبي، و تعطى شدة الفلورة الكلية الناتجة للمركب المجهول (تحت قيد البحث) والقياسي بالشكل الآتي [21-22].

$$\frac{\int F_M d\tilde{\nu}}{\int F_R d\tilde{\nu}} = \frac{I_{0M} \epsilon_{RCM} l_M q_{FM} n^2_R}{I_{0R} \epsilon_{RCR} l_R q_{RM} n^2_M} \dots\dots\dots (6)$$

وبالتالي فإن الكفاءة الكمية او (الناتج الكمي) تساوي ما يلي:

$$\frac{q_{FM}}{q_{RM}} = \frac{\int F_M d\tilde{\nu}}{\int F_R d\tilde{\nu}} \frac{n^2_M}{n^2_R} \frac{I_{0R} \epsilon_{RCR} l_R}{I_{0M} \epsilon_{RCM} l_M} \dots\dots\dots (7)$$

إذ يعرف المقدار (ϵCl) بالامتصاصية (A) Absorbance، والكمية (I_0) تمثل شدة الاشعاع الساقط عند الطول الموجي المهيج، $\int F d\tilde{\nu}$ هي شدة الكلية المنبعثة المتمثلة بعدد الفوتونات الكلية المنبعثة من العينة والتي تساوي المساحة المحصورة تحت طيف الانبعاث (الفلورة) المغلق، (n) معامل الانكسار المذيب، الرموز ($M \cdot R$) يشيران الى المركب المونمر Monomer والقياسي Reference على التوالي. وعند ظروف تهيج متساوية أي دراسة المحلولين عند الطول الموجي المهيج نفسه وعرض الشق نفسه لمجموعة مطيافية التهيج والانبعاث (Monochromatic) في جهاز مقياس الطيف تصبح العلاقة (7) كما يلي:

$$q_{FM} = q_{RM} \left(\frac{A_R}{A_M} \right) \left(\frac{n^2_M}{n^2_R} \right) \frac{\int F_M d\tilde{\nu}}{\int F_R d\tilde{\nu}} \dots\dots (8)$$

أما بقية الثوابت الجزيئية كثابت معدل العمليات الاشعاعية (K_{FM}) والاشعاعية (K_{IM}) المتمثل بالتحول الداخلي Internal

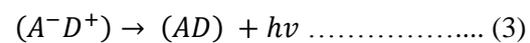
1- جزيئة مانحة للالكترونون (D) إذ تكون M^* متقبلة للالكترونون (A) لتكون الاكسبلكس $(AD)^*$



2- جزيئة متقبلة للالكترونون (A) إذ تكون M^* مانحة للالكترونون (D) لتكون المعقد $(DA)^*$.



ان تكوين الاكسبلكس يدل على ان مستوى التهيج للمعقد (A^-D^+) هو مستوى انتقال الشحنة (CT) و فلورة المعقد تتضمن انتقال بالشحنة كما في المعادلة الآتية:



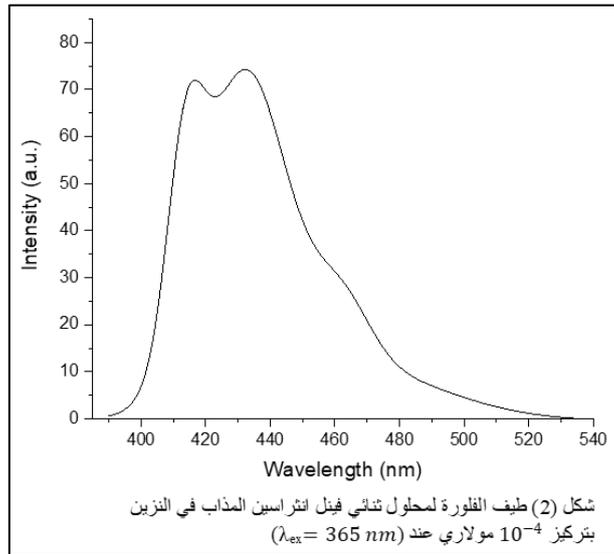
اما طيف فلورة الاكسبلكس فيكون عربضا وخاليا من التراكيب الاهتزازية ويقع في مدى الطول الموجي الطويل نسبة الى طيف المونمر ويتفكك الاكسبلكس بعد زوال التهيج، اما طيف الامتصاص فهو مماثل لطيف المونمر وذلك بسبب تكوين المعقد في الحالة المتهيجة لجزيئة المونمر، إذ ان هناك بعض المعقدات الناتجة من ظاهرة انتقال الشحنة تتكون في المستوى الأرضي ومن ثم يكون لها طيف امتصاص خاص بها يختلف عن طيف امتصاص جزيئة المونمر. كما وجد ان زيادة القطبية للمذيب تؤدي الى النقصان من قيمة الناتج الكمي والزيادة في قيمة زمن عمر الفلورة كما في الهيترواكسيمرات.

Pyrene - DMA (N, N'-dimethylaniline) & anthracene- DEA (diethyl-aniline)

إذ لوحظ الانخفاض في قيمة الناتج الكمي لها بمقدار كبير مع زيادة قطبية المذيب. وهذا ما تم دراسته في هذا البحث لجزيئة ثنائي الانثراسين وملاحظة تأثير قطبية المذيب على طيف الفلورة وعلى قيمة الناتج الكمي لها، إذ اشارت الدراسات [16-18] حدوث ظاهرة انتقال في الشحنة (CT) في هذه الجزيئية وتولد عزم ثنائي قطب كهربائي كبير في المستوى المتهيج اكبر مما هو عليه في المستوى الأرضي عند استخدام مذيبات ذات قطبية عالية، وبشكل عام تحصل الازاحة لقمة طيف الفلورة كلما ازداد الفرق بين قيمتي عزمي ثنائي القطب الكهربائي لجزيئة المذاب في الحالة المتهيجة (μ_1) عن ما هو عليه في حالة الخمود (μ_0) مع الزيادة الحاصلة في قيمة ثابت العزل لجزيئة المذيب، ويعبر رياضيا عن مقدار الازاحة بين العدد الموجي لطيف الامتصاص ($\tilde{\nu}_a$) ولطيف

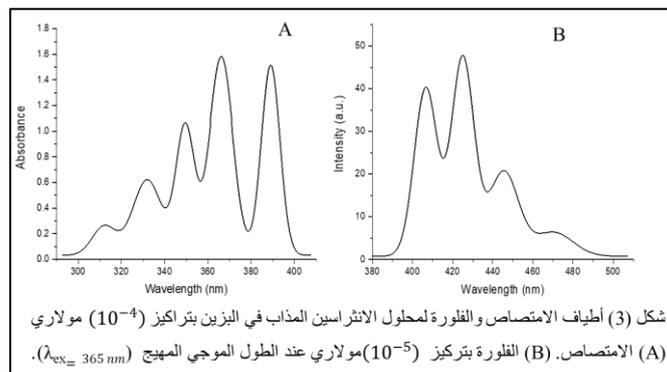
مولاري مساوية لـ ($q_{FM} = 0.27$, $q_{FM} = 0.29$) على التوالي، ولمزيد من الدقة والتأكد لقيمة الكفاءة الكمية للانتراسين تم حساب q_{FM} للانتراسين نسبة الى مركب قياسي آخر معروف ومهم وهو [9,10- Diaphyne] (9، 10 - ثنائي فينيل انتراسين) [Anthracene - DPA] والذي يمتلك ($q_{FM} = 0.83$) عند ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$)، بتركيز 10^{-5} مولاري عند درجة حرارة الغرفة [26]، ويوضح الشكل (2) طيف الفلورة لهذا المركب.

الانتراسين مع الانتراسين نفسه وملاحظة التغيرات الحاصلة على أطيف الامتصاص والفلورة وعلى بعض الخواص الطيفية لثنائي الانتراسين. اما السبب الثاني فهو أنّ الانتراسين يعدّ من المركبات القياسية، أي تحسب الكفاءات الكمية المجهولة نسبة اليه، إذ بينت الدراسات [23-25] ان الكفاءة الكمية لمحلول الانتراسين في البنزين والايثانول عند ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) وبتركيز ($10^{-5} - 10^{-4}$)



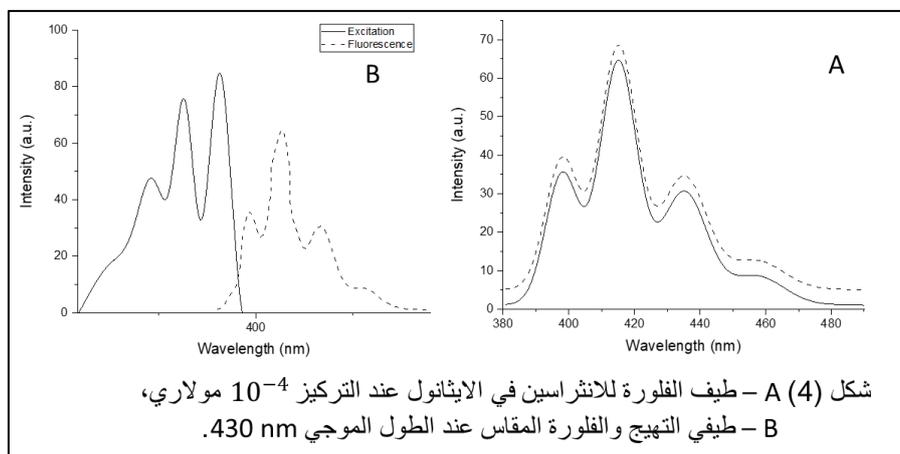
الالكتروني المتهيج S_1 والتي هي (0-0)(0-1)(0-2)(0-3) والتي هي (4)، اما طيف الفلورة فهو الآخر يتألف من اربع حزم متحللة تقع عند الاطوال الموجية (457nm, 413.5nm, 382nm) والتي تتناظر الانتقالات من المستوى الاهتزازي الصفري للمستوى الالكتروني المتهيج S_1 الى المستويات الاهتزازية للمستوى الالكتروني الأرضي S_0 والتي هي (0-0)(0-1)(0-2)(0-3).

توضح الاشكال (3A, 3B) أطيف الامتصاص والفلورة لمحاليل الانتراسين في البنزين عند التركيزين ($10^{-5} - 10^{-4}$) مولاري على التوالي، ويلاحظ ان للانتراسين خمس حزم متحللة في طيف الامتصاص تقع عند الاطوال الموجية (312nm, 328nm, 343nm, 378nm, 360nm) والتي تشير الى الانتقالات من المستوى الاهتزازي الصفري للمستوى الالكتروني الأرضي S_0 الى المستويات الاهتزازية في المستوى



الامتصاص، لذا توجب اختيار التركيز المخفف 10^{-5} مولاري في قياس وحسابات الكفاءة الكمية.

يوضح الشكل (4) مقدار تأثير التركيز عند 10^{-4} مولاري مقارنة مع 10^{-5} مولاري لمحلل الانتراسين في البنزين على شدة الحزمة (0-0) في طيف الفلورة المتداخلة مع نظيرتها في طيف



المذيب، كذلك في شدة الفلورة بمقدار قليل ومن ثم حصول تغير بسيط في قيمة الكفاءة الكمية الناتجة. ان هذا الاختلاف اليسير قد لوحظ حصرا في محاليل الانتراسين في هذا البحث من الانتقال من مذيب غير قطبي الى مذيب قطبي. ويوضح الجدول (1) بعض الخواص الطيفية التي تم حسابها من الكفاءة الكمية الى معدل العمليات الاشعاعية واللاشعاعية لمحاليل الانتراسين كما هو فيما يلي :

لقد وجد ان قيمة الناتج الكمي للانتراسين بوجود الاوكسجين مساوية ل ($\Phi_{FM} = 0.26$) وبعد طرد الاوكسجين من المحلول أصبحت الكفاءة الكمية مساوية ل ($q_{FM} = 0.29$) ما يتفق مع الدراسات السابقة والمذكورة سابقا. اما أطيف الامتصاص والفلورة للانتراسين المذاب في المذيب القطبي الايثانول فقد وجد انها مطابقة بشكل كبير وكلتي لمواقع الحزم مقارنة مع مذيب البنزين، والاختلاف الجزئي الحاصل هو في شدة طيف الامتصاص بسبب اختلاف معامل الاخماد المولاري الذي يعتمد بدوره على نوع

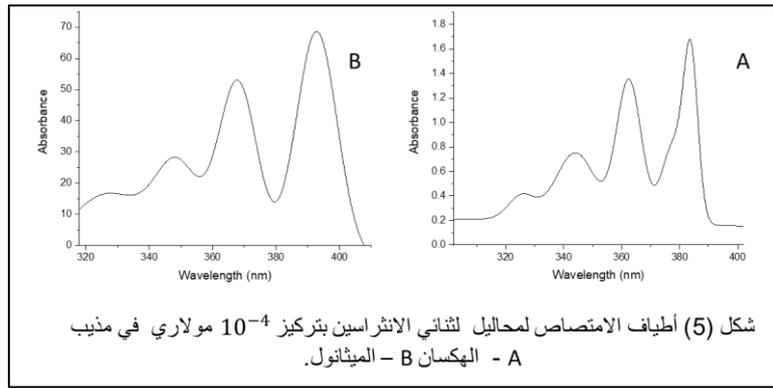
جدول (1) قيم الكفاءة الكمية، زمن العمر ومعدل العمليات الاشعاعية واللاشعاعية لمركب الانتراسين المذاب في البنزين والايثانول a-

Ref[27]

Solvent	Const. [M]	τ_M nsec	Φ_{FM} With O_2	q_{FM}	τ_{FM} Nsec	$K_{FM} \times 10^7 \text{sec}^{-1}$	$K_{IM} \times 10^7 \text{sec}^{-1}$	$K_{QM}[Q] \times 10^7$ $L.Mol^{-1}.sec^{-1}$
Benzene	10^{-5}	4 (a)	0.26	0.29	13.79	7.25	17.75	2.884615
Ethanol	10^{-5}	5.2 (a)	0.25	0.27	19.259	5.1923	14.038	1.53846

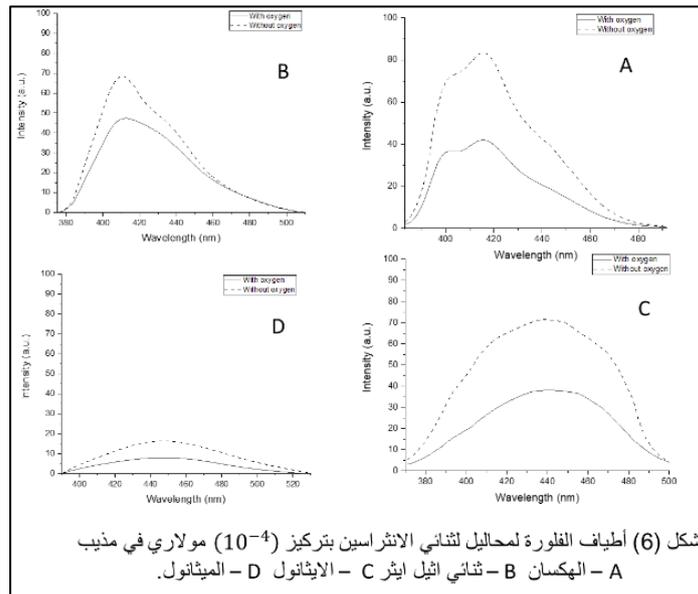
عند الاطوال الموجية (328_{nm} , 352_{nm} , 371_{nm} , 391_{nm} , 316_{nm})، على التوالي، ويلاحظ التشابه الكبير مع أطيف الامتصاص لمحاليل الانتراسين من حيث الشكل ومواقع الحزم بشكل مقارب اما التغير في شدة الامتصاص فوجد قليلا في المقدار مقارنة مع الحزم المتحللة لأطيف امتصاص الانتراسين.

تمت دراسة محاليل ثنائي الانتراسين في عدد من المذيبات القطبية وغير القطبية ويوضح الشكل (5A, 5B) أطيف الامتصاص لثنائي الانتراسين في الهكسان والايثانول على التوالي ويلاحظ ان طيف الامتصاص مكون من خمس حزم متحللة تشير الى الانتقالات الالكتروهتزازية (0-4)(0-3)(0-2)(0-1)(0-0) تقع



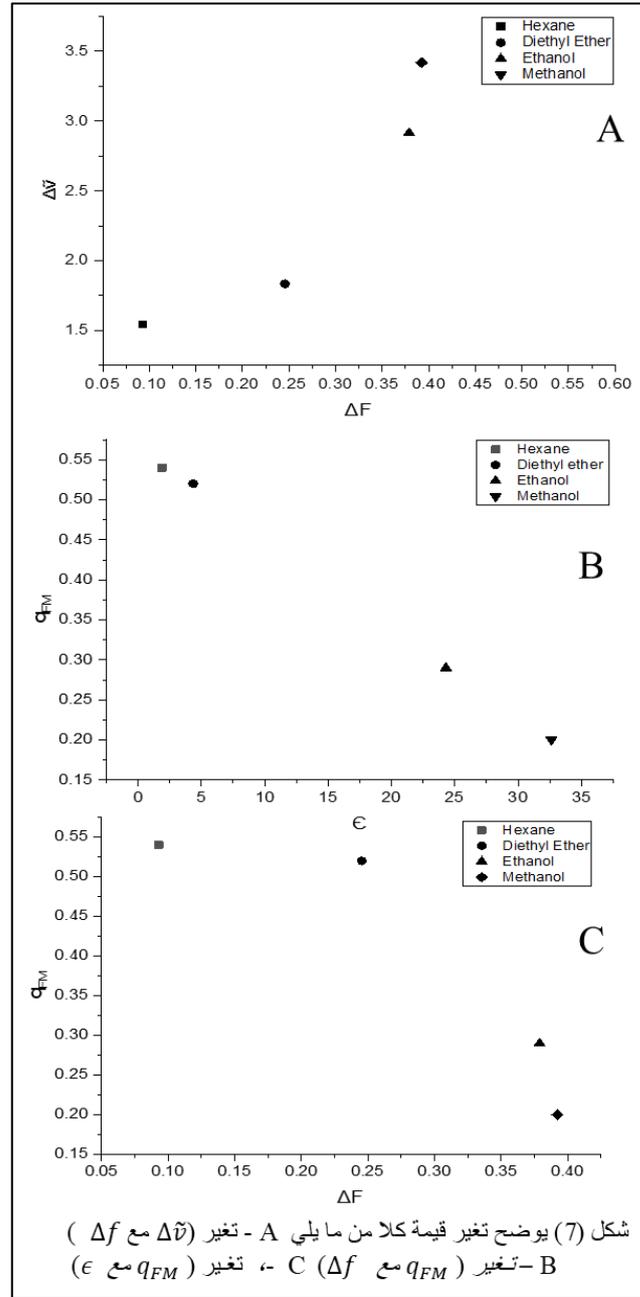
عدة مقارنة مع الانتراسين والانخفاض في شدة الحزمة (0-0)، ومع زيادة قطبية المذيب يبدأ شكل طيف الفلورة بفقدانه التحلل ويصبح متألف من قمة واحدة ويكون عريضا ومتسعا وكذلك مزاحا نحو الطول الموجي الطويل أي إزاحة حمراء (Red Shift) مع الانخفاض الكبير والملحوظ في شدته كما هو موضح في الشكل (6)

الاشكال (6A-6D) توضح أطيايف الفلورة لمحاليل ثنائي الانتراسين في مذيبات مختلفة ويلاحظ في المذيب غير القطبي (الهكسان)، يتألف الطيف من قمتين تقعان عند الاطوال الموجية (415nm) و(400nm) والتي تناظر الانتقالات (0-0) و(1-0) على التوالي، ويلاحظ موقع هذه الحزم للانتقالات السابقة مقارب بشكل كبير لنظيرها في مركب الانتراسين المذاب في البنزين (غير القطبي) والاختلاف الحاصل وجود قمتين وفقدان التحلل الى حزم



الأكسجين مساويا ل $(\Phi_{FM} = 0.33)$ لثنائي الانتراسين في مذيب الهكسان ومع زيادة القطبية أصبحت $(\Phi_{qFM} = 0.13)$ في مذيب الميثانول ويلاحظ الانخفاض الكبير في قيمة الناتج الكمي مع الزيادة الحاصلة في مقدار Δf ومع مقدار ثابت العزل للمذيب كما موضح في الشكل (7A-7C).

تقع قمم أطيايف الفلورة الأخرى عند الاطوال الموجية 420 nm، 440nm، 450nm عند المذيبات، ثنائي اثير ايثر، الايثانول، الميثانول على التوالي. كما يتضمن الجدول (2) قيم Δf وقيم العدد الموجي لقمة طيف الفلورة ولانتقال (0-0) لطيف الامتصاص مع بعض الثوابت. ويوضح الشكل (7-A) التزايد الطردي للمقدار $\Delta \bar{\nu}$ مع الزيادة في قيمة Δf ، لقد وجد أيضا ان الناتج الكمي قبل طرد



جدول (2) قيم العدد الموجي لقمة طيف الفلورة ولحزمة الانتقال (0-0) في طيف الامتصاص لمحاليل ثنائي الانتراسين المختلفة، وقيم Δf ثوابت العزل ومعاملات انكسار المذيب.

Solvent	ϵ	n	$\tilde{\nu}_{fmax} \times 10^3 cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_{abs(0-0)} \times 10^3 cm^{-1}$	Δf
Hexan	1.89	1.3754	24.0963	25.6410	0.09298
Di ethyl ether	4.34	1.4115	23.8092	25.6410	0.245502
Ethanol	24.3	1.3624	22.727	25.6410	0.378917
Methanol	32.63	1.3312	22.222	25.6410	0.39234

تم حساب قيمة الكفاءة الكمية نسبة الى المركب القياسي الانثراسين المذاب في اليزين والايثانول مع مراعاة تطبيق قيمة معامل الانكسار في العلاقة (8). ويوضح الجدول (3) قيم

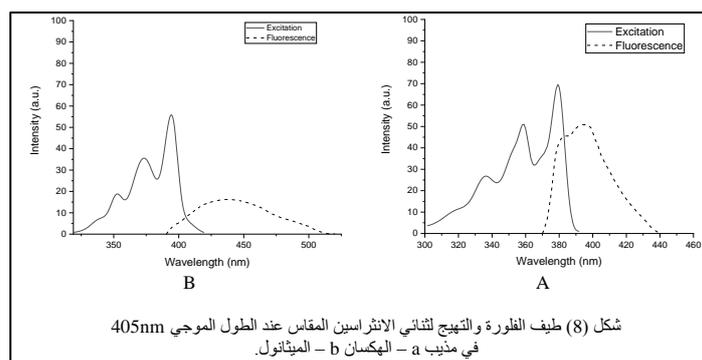
تم حساب قيمة الكفاءة الكمية نسبة الى المركب القياسي الانثراسين المذاب في اليزين والايثانول مع مراعاة تطبيق قيمة معامل الانكسار في العلاقة (8). ويوضح الجدول (3) قيم

جدول (3) قيم الكفاءة الكمية وزمن العمر مع ثوابت معدل العمليات الاشعاعية واللاشعاعية لمحاليل ثنائي الانثراسين عند التركيز $10^{-4} M$.

Solvent	τ_M nsec	Ref	Φ_{FM} with O_2	q_{FM}	τ_{FM} nsec	K_{FM} $\times 10^6 sec^{-1}$	K_{IM} $\times 10^6 sec^{-1}$	$K_{QM}[Q] \times 10^6$ $L.Mol^{-1}.sec^{-1}$
Hexane	7.46	23	0.33	0.54	14.148	70.681	63.36725	85.3034
Diethyl ether	15	24	0.37	0.52	28.84	34.674	31.992	27.027
Ethanol	31.7	23	0.17	0.29	109.31	9.14829	22.39	22.26
Methanol	36.55	23	0.13	0.20	182.75	5.4719	21.8878	14.73

القطبية بسبب الازاحة الحمراء لطيف الفلورة كما هو مبين في الشكل (8).

اما التراكيز المستخدمة فكانت مخففة وذلك لتجنب ظاهرة الامتصاص الذاتي، فضلا عن ان مقدار التداخل بين حزمتي الامتصاص والفلورة عند الانتقال (0-0) يصبح قليلا في المذيبات



الشحنة في حالة المذيب القطبي، ويصبح ثنائي الانثراسين عبارة عن زوج من ايونات الانثراسين احدهما ايون موجب cation والآخر سالب anion عند استخدام مذيب قطبي وعليه يتكون مستوى طاقة الكتروني جديد يعرف بمستوى انتقال الشحنة CT- State (Charge Transition State). لذا فبسبب انتقال الشحنة سوف يتولد عزم ثنائي قطب كهربائي عالٍ للجزيئة في مستوى انتقال الشحنة قياسا مع المستوى المتهيج الموضعي، وهذا يؤدي بدوره الى تراخي جزيئات المذيب حول جزيئات المذاب في CT- State وحدوث تفاعل بين عزم ثنائي القطب المتولد لجزيئة المذاب مع قطبية جزيئات المذيب المحيطة بهم، مما يؤدي الى زيادة طاقة الاذابة لجزيئة ثنائي الانثراسين والزيادة في استقرارية المستوى المتهيج أي الانخفاض في مقدار طاقته والذي يظهر جليا لنا بالازاحة الحمراء، وبالنتيجة الزيادة في قيمة زمن عمر الفلورة، إذ اكدت دراسات نظرية سابقة [29] ان مستوى

يعزى سبب انخفاض قيمة الناتج الكمي وتغير شكل طيف الفلورة وازاحته الحمراء مع الزيادة في قطبية المذيب الى ما يلي: تتألف جزيئة ثنائي الانثراسين كما اسلفنا من جزيئتين انثراسين مرتبطتين بأصرة منفردة عمودية، يأخذان الوضع العمودي في حالة الخمود وذلك لتخفيف جهد التجسم الناتج بينهما، وعند تهيج الجزيئة وانتقالها من المستوى الأرضي S_0 الى المستوى المتهيج S_1 إذ تتهيج احدى جزيئتي الانثراسين، تميل جزيئتا الانثراسين وتأخذان وضع غير عمودي في المستوى المتهيج، إذ يتضمن منحني الجهد في الحالة المتهيجة موقعين للحد الأدنى للطاقة الكامنة [28] مما يدل على حدوث تأثير متبادل بينهما ونتيجة لهذا الميل فإن الجزيئة تنخفض الى مستوى طاقة ادنى من مستوى فرانك كوندون المتهيج يعرف بالمستوى المتهيج الموضعي (Local excited state) فكما كان التشابك جيدا بين جزيئتي الانثراسين كانت هناك احتمالية عالية في انتقال الشحنة بين الجزيئتين وتزداد احتمالية انتقال

قيمة ثابت العزل للمذيب، وذلك بسبب صغر فجوة الطاقة بين مستوى انتقال الشحنة والمستوى الأرضي لثنائي الانتراسين إذ الزيادة في معدل احتمالية العمليات اللاشعاعية وكبر زمن العمر للجزيئة في مستوى انتقال الشحنة.

4- الكبت الواضح لشدة فلورة عن طريق جزيئات الاوكسجين لمحاليل ثنائي الاثراسين القطبية بالزيادة في معدل انتقال الطاقة لاشعاعيا، وذلك نتيجة كبر زمن العمر الفلورة في مستوى انتقال الشحنة لثنائي الانتراسين .

المراجع References

- [1] Dong GF, Liu QD, Wang ID and Qiu Y. Variation of Different Characteristic Parameters of Pentacene/Poly(Methyl Methacrylate) Transistors under Electric Stress. Chin. Phys. Lett. 2008, 25 (9): 3375-3377.
- [2] Hui Y "Anthracene Charge Transport In Organic Semiconducting Materials", Doctral Thesis , University College London, (2018).
- [3] Dong GF, Liu QD, Wang ID and Qiu Y, Synthesis, Characterization of 9,9'-Bianthracene and Fabrication of 9,9'-Bianthracene Field-Effect Transistors. Chin. Phys. Lett. 2008, 25(12): 4476-4479.
- [4] Mengyun C. Ligia Y. Imran M. Hong M. Wei H, Anthracene – Based Semicoductors For Organic Field – Effect transistors , J. Mater . Chem. C ,2018 ,6, 7416-7444.
- [5] Mikhail V " Anthracene – Based Molecules For Organic Thin – Film Transistors Integration ", MS.c Thesis , University Of Ottawa , Canada (2020) .
- [6] Lane C. Sander and Stephen A . Wise , Polycyclic Aromatic Hydrocarbon , Structure Index National Institute Of Standards and Technology , NIST Special Publication 922 , United States Department of Commerce Technology Administration (1997).

انتقال الشحنة لثنائي الانتراسين يكون اوطأ طاقة من المستوى الموضوعي وان الدالة الموجية لمستوى CT- State عبارة عن توافق خطي بين دالة الموجة لمستوى رنين الاكسيتون ودالة الموجة لمستوى رنين الشحنة، وعليه فإن جزيئة ثنائي الانتراسين تسلك سلوك الاكسبلكس البيني (Intra-molecular exciplex) في المذيب القطبي بتكون مستوى جديد للانبعاث يعرف CT- State وبازاحة طيف الفلورة نحو الطول الموجي الطويل وبخلوه من أي تراكيب اهتزازية إذ تزداد هذه الازاحة مع زيادة قطبية المذيب .

كذلك يرجع انخفاض قيمة (q_{FM}) في المذيبات القطبية مع الزيادة في قيمة ثابت العزل الى الزيادة في معدل العمليات اللاشعاعية بسبب صغر فجوة الطاقة بين مستوى CT- State والمستوى الارضي، فضلا عن ذلك التفكك الايوني الذي قد يحدث في مستوى انتقال الشحنة غير المتراخي (Non-relaxed charge transfer state) الذي يعتمد بدوره على مقدار التفاعل الكولومي بين الايونات الموجبة والسالبة. وأخيرا ان سبب الانخفاض الملحوظ في شدة الفلورة بسبب جزيئات الاوكسجين المذابة يعود الى كبر زمن عمر الفلورة لثنائي الانتراسين مما يؤدي الى زيادة احتمالية انتقال الطاقة لاشعاعيا بين جزيئة الاوكسجين وجزيئة ثنائي الانتراسين.

الاستنتاجات

تتلخص اهم الاستنتاجات التي تم التوصل اليها في الدراسة الطيفية لمحاليل الانتراسين وثنائي الانتراسين بشكل أوسع بما يلي:-

- 1- اختفاء حزم التحلل في اشكال طيف الفلورة لثنائي الانتراسين في المذيبات القطبية وغير القطبية وعدم تآثر طيف الامتصاص وبقاؤه محتفظا بحزم متحللة كما في محاليل الانتراسين .
- 2- إزاحة طيف الفلورة نحو منطقة الطول الموجي الطويل (ازاحة الحمراء) في المذيبات القطبية أي مع الزيادة في قيمة ثابت العزل للمذيب مشيرا الى حدوث انتقال في الشحنة في المستوى الالكتروني المتهيج لثنائي الانتراسين في المذيبات القطبية حصرا والزيادة في مقدار عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيئة، مؤديا الى الانخفاض في قيمة مستوى طاقة فرانك كوندون المتهيج وحصول الفلورة من مستوى انتقال الشحنة الى المستوى الأرضي .
- 3- الانخفاض الكبير في شدة الطيف في المحاليل القطبية لثنائي الانتراسين والنقصان في قيمة الكفاءة الكمية مع الزيادة في

- [14] H. Knibbe, K. Rollig, F.P. Schafer, and A. Weller, Charge-Transfer Complex and Solvent-Shared Ion Pair in Fluorescence Quenching. *J.Chem. Phys.*, 1967, 47, 1184.
- [15] J.Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules" John Wiley & Sons, London, 1970, 704 Seiten. Preis: 210s
- [16] N.Nobuaki., M Masamichi.and M. Noboru Solvent-Induced Intramolecular Electron Transfer in the Excited 9,9'-Bianthryl. *Bull of the Chem. Soc. of Japan*, 1976, 49: 854.
- [17] Asimkumar S, Photophysics of novel Bichromphric Molecule :9- Chloro- 10 , 10 – bis – (dichiovorn ethylene) – (9 H) – 10 , 10 – dihydro – 9 - 9' Bianthryl , *Indian Journal of Chemistry* , Vol 33A , 1994 (195-205) .
- [18] Yue Yu, Bo Jiao, Zhaoxin Wu, Zhanfeng Li, Lin Ma, Guijiang Zhou, Wai Yu,S. K. So and Xun Hou. Fluorinated 9,9'-bianthracene derivatives with twisted intramolecular charge-transfer excited states as blue host materials for high-performance fluorescent electroluminescence *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2: 9375
- [19] N. Mataga, Y.Kaifu and M. Koizumi, Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules. *Bull.Chem.Soc. Japan*, 1956, 29 (2): 465
- [20] J. Michael Hollas "Modern Spectroscopy, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Ltd 2004
- [21] Demas J.N. and Grosby. G.A., Measurement of photoluminescence quantum yields. *J. Phys. Chem*; 1971, 75 (8), 991–1024.
- [22] Mielenz K.D. Photoluminescence Spectroscopy, measurements of Photoluminescence, K-D. Mielenz, Academic Press, New York, 1982, Vol :3
- [7] F.Schneider, E. Lippert and B. Bunsen-Ges, Einfache Methode für die Auswertung von Messungen der Transportphänomene *Phys.Chem.*,1968,72: 1155.
- [8] F.Schneider, E. Lippert and B. Bunsen-Ges, Molecular Calculations for the π -electron Structure of 9, 9'-bianthryl. *Phys.Chem.*,1970, 9(74): 624.
- [9] Z.R.Grabowski and K. Rotkiewicz, Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chem. Rev.*, 2003, 103 (110): 3899.
- [10] N.Asami, T.Takaya, S. Yabumoto, S.Shigeto, H. Hamaguchi and K.Iwata, Two Different Charge Transfer States of Photoexcited 9,9'-Bianthryl in Polar and Nonpolar Solvents Characterized by Nanosecond Time-Resolved Near-IR Spectroscopy in the 4500–10 500 cm^{-1} Region. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114: 6351.
- [11] X. Li, M. Liang, A. Chakraborty, Kondo and M. Maroncelli, Solvent-controlled intramolecular electron transfer in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115 (20), 6592.
- [12] H. Masuhara and N. Mataga, Z. The electronic Structure of the Electron Donor-Acceptor Complex in its Lowest Excited Singlet State. *Phys-Chem. N.F.*,1972, 80: 113.
- [13] H. Masuhara, N.Tsujino, and N. Mataga, The Electronic Structure of the Electron Donor-acceptor Complex in its Lowest Excited Singlet State. II. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973; 46: 1088.

- Standards for nanosecond fluorescence decay time measurements. *Anal. Chem.*, 1983; 55: 68
- [28] W. AL – Bahar, " Fluorescence lifetime Measurements of Some Aromatic Compounds " M.Sc. Thesis university of Baghdad, (1984).
- Solvent-Induced Intramolecular Electron Transfer in the Excited 9,9'-Bianthryl. *Bull of the Chem. Soc. of Japan*, 1976, 49: 854.
- [29] M. Migita, T. Okada, Y. Sakata, Picosecond Laser Spectroscopy of Intramolecular Heteroexcimer Systems – TimeResolved Fluorescence Studies of Para-(Ch₃)₂nc₆h₄-(Ch₂)- N-(9-Anthryl), Para-(Ch₃)₂nc₆h₄-(Ch₂)N-(1-Pyrenyl) Systems and 9,9'-Bianthryl. *Bull of the Chem. Soc. of Japan*, 1981, 54: 3304.
- [23] H.V. Drushel , A.L. Sommers and R.c.cox , Correction of Luminescence Spectra and Calculation of Quantum Efficiencies Using Computer Techniques. *Anal. chem*, 1963; 35: 2166.
- [24] W.R. Dawason and M.W.Windsor, Fluorescence yields of aromatic compounds. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 9, 3251–3260.
- [25] David F. Eaton; Reference materials for fluorescence measurement. *Pure & APP.Chem*; 1988, 60: 1107- 1114.
- [26] Ruth A., Dragomir A. and Nikogosyan D.N., Four- and two-photon absorption cross-section measurements in naphthalene vapour. *Nonlin. Opt. Quant. Opt*, 2003, 30, 103-114.
- [27] R.A. Lampert, L.A. Chewter, D. Phillips, D.V. O'Connor, A.J. Roberts and S.R.Meech,