

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوربيك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر

رنيم خانكان * أ.د. عدنان كودلاً**

ملخص البحث

تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية لحمض السيتريك (الليمون) والأسكوربيك (فيتامين C) في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيثانول بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT)، باستخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة (6-311+g(d,p)) وذلك باستخدام برنامجي (Gaussian09, GaussView6.0)، لما تتمتع به هذه الطريقة من دقة عالية بالنسبة للنتائج التي يتم الحصول عليها. بعد تحديد البنى الهندسية الفضلى لهذين المركبين في الحالات الأساسية (قبل التعريض للضوء) والمثارة (بعد التعريض للضوء)، تم إيجاد الخصائص البنيوية وملاحظة التغيرات الحاصلة في أطوال الروابط والزوايا نتيجة التعرض للضوء، ثم تم حساب الخصائص الإلكترونية وتبين تأثير هذين المركبين بالضوء وزيادة الفعالية الكيميائية لهما، بالإضافة لدراسة الخصائص الضوئية كطاقة الامتصاص والإصدار بالفلورة والفسفرة والمردود الكوانتي وذلك من أجل معرفة الحساسية الضوئية والنشاط الضوئي لحمض السيتريك والأسكوربيك. وأخيراً تم حساب طيفي IR و UV-Vis لهذين المركبين كوانتياً وتسجيلهما تجريبياً.

الكلمات المفتاحية: حمض السيتريك (الليمون)، حمض الأسكوربيك (فيتامين C)، المردود الكوانتي، الفلورة، الفسفرة، طاقة الامتصاص، نظرية تابعة الكثافة (DFT) & (TD-DFT)، الخصائص الضوئية.

*طالبة ماجستير - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص. سورية.

**أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص. سورية.

Study of the Effect of Light on The Structural and Electronic Properties of Citric & Ascorbic Acids That Using by Hair Care Products

Abstract

In this work, the effect of light on structural, electronic, optical and spectroscopic properties of Citric Acid and Ascorbic Acid (vitamin C) was studied in liquid state in the presence of ethanol as a solvent using density functional theory (DFT) and Time Dependent - Density Functional Theory (TD-DFT) using B3LYP method and 6-311+ G (d, p) basis set, by Gaussian09 and GaussView6.0 programs, because of the high accuracy of this method in relation to the results obtained.

Initially, the optimal structures were determined in the ground (before exposure to light) and excited states (after exposure to light). By the studying of the structural properties was observed changes on Bond lengths and Bond angles due to effect of light. Then the electronic properties were calculated and its result was increase the activity of these two compounds after exposure to light. In addition, the optical properties such as absorption energy, fluorescence and phosphorylation emission, and quantum yield that were studied for knowing photosensitivity of Citric and Ascorbic Acid and their optical activity. In the end, IR and UV-Vis spectra of these two compounds were found.

Key words: Citric Acid , Ascorbic Acid (Vitamin C) , quantum yield, fluorescence, phosphorescence , absorption energy, density functional theory (TD-DFT) & (DFT), optical properties.

مقدمة (Introduction):

الكيمياء الضوئية: هي فرع من فروع 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 (400-100 nm) أو الضوء المرئي الذي تتراوح أطوال أمواجه (400-750nm) أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها (750-2500 nm).

إن استخدام الضوء لتحفيز التفاعلات الكيميائية هي واحدة من أكثر الطرائق فعالية وانتقائية^[1]؛ حيث عندما تمتص جزيئة ما فوتوناً ضوئياً، تتغير بنيتها الإلكترونية، وتتفاعل بشكل مختلف مع الجزيئات الأخرى.

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، وتحتوي على مواد طبيعية ومواد كيميائية، فهناك الآلاف من منتجات التجميل المختلفة في الأسواق وكلها تحتوي على مجموعات مختلفة من المكونات، يحتوي المكون الواحد مايقارب 10-15 مادة.

في الوقت الحاضر تلعب العناية بالشعر دوراً مهماً للغاية من الناحية الشكلية للإنسان كونها تؤثر بشكل او بآخر على ثقته بنفسه. يمكن تمييز مستحضرات التجميل الخاصة بالشعر إلى فئتين:

مستحضرات تجميل مع تأثير مؤقت على الشعر مثل البلسم والكريمات والبخاخات والألوان المؤقتة، ومستحضرات ذات تأثير دائم على الشعر مثل منتجات إزالة لون الشعر وصبغات الألوان الدائمة.^[2]

توجد العديد من الدراسات حول مواد كيميائية تدخل في صناعة مستحضرات التجميل والعناية بالشعر منها حمض الأسكوربيك (فيتامين C) وحمض السيتريك (الليمون)، حيث يعمل حمض الأسكوربيك على تغذية الشعرة وحماية الشعر من التلف كما يعد مضاداً

للأكسدة، وتمت دراسة تأثيره كمضاد أكسدة على الشعر الأحمر والشعر الأسود وثُبتت النتيجة أن له تأثير مختلف على الجذور الحرة المُحرّضة ضوئياً، إذ أثبت حمض الأسكوربيك فعاليته بالنسبة للشعر الأسود حيث انخفضت الجذور الحرة على عكس الشعر الأحمر فلم تثبت فعاليته^[3]، وفي دراسة أخرى قام بها لوهمان (Lohmann) وآخرون بتسجيل طيف IR لحمض الأسكوربيك تجريبياً وتوضيح الاهتزازات الإلكترونية لعصابات الامتصاص.^[4]

وأيضاً حمض السيتريك هو من المركبات العضوية الهامة في المجال التجميلي فهو يدخل في تركيب بعض منتجات العناية بالبشرة ومعظم كريمات العناية بالشعر على اعتباره من المواد الحافظة والمضادة للأكسدة، فقد تمت دراسة حمض السيتريك تجريبياً عام 2001 من قبل هادي بيرونو (Hadi Poerwono) وآخرون ودرست العديد من خصائصه مثل أطوال الروابط والزوايا وأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR)، والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-vis) وغيرها من الخصائص.^[5]

كما تم حساب طيف الأشعة تحت الحمراء IR لحمض السيتريك كوانتياً بطريقتين وهما (HF/4-21G, SQM/B3LYP/6-31G) ومقارنته مع طيف سُجل تجريبياً عام 2011 من قبل بيشارا (Bichara) وتفسير الفروقات البسيطة بينهم من خلال مقارنة اهتزازات الروابط،^[7,6] أما في دراستنا الكوانتية بالإضافة إلى إيجاد أطوال الروابط والزوايا والأطياف تم حساب الخصائص الإلكترونية والضوئية لحمض السيتريك والأسكوربيك كل على حدٍ سواء.

أهداف البحث (Research Aims):

- ✓ دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية التي يسببها الضوء لحمض السيتريك والأسكوربيك.
- ✓ دراسة الخصائص الضوئية (الامتصاصية، الفلورة، الفسفرة، ... الخ) لهذين الحمضين.

✓ تحديد الحساسية الضوئية (طول موجة الامتصاص، تواتر الاشعاع) لهذين الحمضين أيضاً.

الطريقة الكوانتية (Quantum-chemical Method):

بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (Density Functional Theory (DFT) واستخدام طريقة (B3LYP) المطورة من قبل بيكي (A.D.Becke)^[8] ومن قبل لي-يان-بار (C.Lee, W. Yang and R.G.Parr)^[9] والمجموعة القاعدية الموسعة التكافؤية 6-311+g(d,p) والمرمزة بـ DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) ويشير (d,p) إلى الاستقطاب أما (+) تشير إلى الانتشار.

الحسابات (Calculations):

باستخدام برنامج Gaussian09^[10,11] نُفِّدَت الحسابات على الذرات (الهيدروجين والكربون والأكسجين) وعلى الجزيئات (حمض السيتريك- حمض الأسكوربيك) المكونة من الذرات السابقة، من أجل ذلك كان لا بد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية والتي هي عبارة عن برامج مستقلة وهنا تم استخدام الواجهة البيانية GaussView6.0^[12].

- تم حساب طاقة التفكك D_e (Dissociation energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$D_e (M) = \sum_{A=1}^N E_i (A) - E_i (M) \quad (1)$$

حيث:

$E_i (A)$: الطاقة الكلية الإلكترونية للذرة A (total electronic energy).

$E_i (M)$: الطاقة الكلية الإلكترونية للجزيئة M (total electronic energy)

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

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

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)

- تم حساب طاقة الامتصاص من خلال حساب الفرق بين الطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء) والطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة المثارة (بعد التعريض للضوء) وفق العلاقة الآتية:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} = E_i(\text{optimized ground state}) - E_i(\text{excited states}) \quad (3)$$

وطول موجة الضوء الممتص (أي اللازم لإثارة الجزيئة)، فيحسب كما يأتي:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{absorption}} &= h \nu_{\text{absorption}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{absorption}}} \\ \Rightarrow \lambda_{\text{absorption}} &= \frac{h c}{\epsilon_{\text{absorption}}} \end{aligned} \quad (4)$$

حيث: h : ثابت بلانك

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s} = 4.1346 \times 10^{-15} \text{ eV} \times \text{s}$$

c : سرعة الضوء

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \times \text{s}^{-1} = 3 \times 10^{17} \text{ nm} \times \text{s}^{-1}$$

- ويتم حساب طاقة الإصدار بالفلورة من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الأحادية الأولى:

$$\epsilon_{\text{emission}}^{\text{F}} = E_i (\text{optimized ground state}) - E_i (\text{optimized first excited singlet state}) \quad (5)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفلورة، فيُحسب كما يأتي:

$$\lambda_{\text{emission}}^{\text{F}} = \frac{h c}{\epsilon_{\text{emission}}^{\text{F}}} \quad (6)$$

- أما طاقة الإصدار بالفسفرة فنُحسب من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الثلاثية الأولى:

$$\epsilon_{\text{emission}}^{\text{Ph}} = E_i (\text{optimized ground state}) - E_i (\text{optimized first excited triplet state}) \quad (7)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفسفرة من العلاقة:

$$\lambda_{\text{emission}}^{\text{Ph}} = \frac{h c}{\epsilon_{\text{emission}}^{\text{Ph}}} \quad (8)$$

وتحسب الطاقة التي امتصتها الجزيئة والتي استخدمت في التنشيط (تغيير البنية الإلكترونية والهندسية للجزيئة وبالتالي حدوث التفاعل) من العلاقة:

$$\epsilon_{\text{activation}} = \epsilon_{\text{absorption}} - \epsilon_{\text{adiabatic}}^{\text{F}} \quad (9)$$

ويتم حساب المردود الكوانتي من العلاقة:

$$\phi = \frac{\epsilon_{\text{activation}}}{\epsilon_{\text{absorption}}} \quad (10)$$

ومردودي الفلورة والفسفرة من العلاقتين:

$$\phi^F = \frac{\epsilon_{\text{emission}}^F}{\epsilon_{\text{absorption}}} \quad (11)$$

$$\phi^{\text{Ph}} = \frac{\epsilon_{\text{emission}}^{\text{Ph}}}{\epsilon_{\text{absorption}}} \quad (12)$$

النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية لحمض السيتريك والأسكوربيك في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيثانول، وقد اختير الإيثانول كمذيب لأنه وُجد أنه المذيب الأقل تأثيراً على الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبات [13,14]. وذلك بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT).

ولكي يتم اعتماد الطريقة الكوانتية والتأكد من صحتها تم حساب الثوابت البنيوية (أطوال الروابط، الزوايا) لحمض السيتريك في الحالة الأساسية ومن ثم مقارنة القيم المحسوبة في هذا العمل مع نتائج تجريبية مرجعية [5].

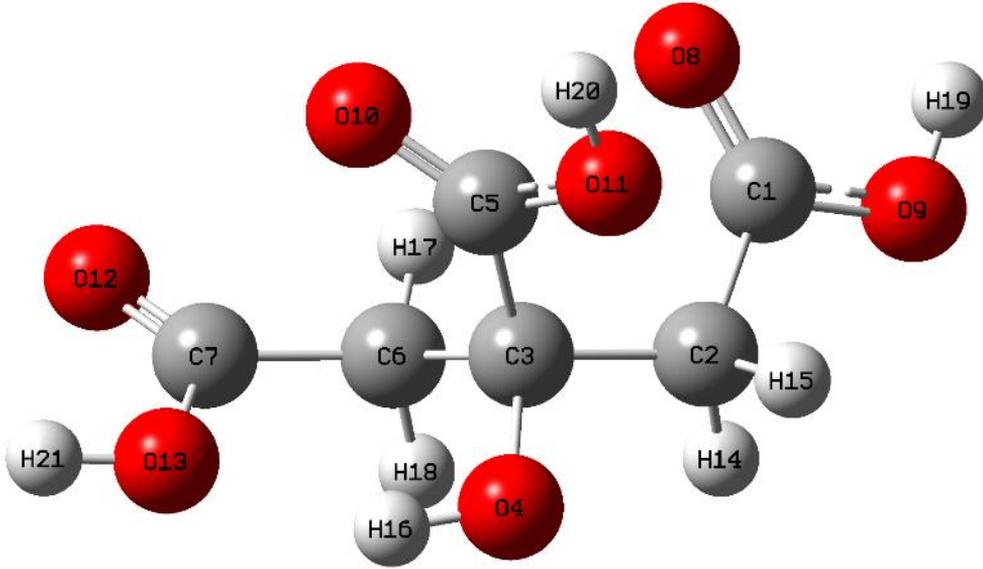
ويتضمن الجدول (1) أهم الثوابت البنيوية المحسوبة لحمض السيتريك (في الإيثانول) مع القيم التجريبية المرجعية الموافقة (في الماء) في الحالة الأساسية، حيث وجد توافق جيد جداً، لذلك تم اعتماد هذه الطريقة (أي طريقة B3LYP/6-311+g(d,p)) من أجل تنفيذ الحسابات اللاحقة.

الجدول (1): الخصائص البنوية لحمض السيتريك في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء)

الخصائص البنوية في الحالة الأساسية					
Bond lengths (Å)	كوانتياً	تجريبياً مرجعياً ^[5]	Bond angles (°)	كوانتياً	تجريبياً مرجعياً ^[5]
C7-O13	1.35	1.32	C12-C7-O13	122.38	124.3
C7-O12	1.21	1.20	O12-C7-C6	124.54	123.0
C7-C6	1.51	1.51	O13-C7-C6	112.97	112.7
C6-C3	1.54	1.53	C7-C6-C3	117.54	112.0
C5-O10	1.21	1.20	O10-C5-O11	123.76	125.7
C5-O11	1.34	1.31	C6-C3-C2	110.42	108.8
C3-O4	1.43	1.42	C5-C3-O4	107.46	108.7
C3-C5	1.55	1.54	-	-	-
C6-H17	1.09	0.96	-	-	-
C6-H18	1.10	1.11	-	-	-
O13-H21	0.97	0.86	-	-	-

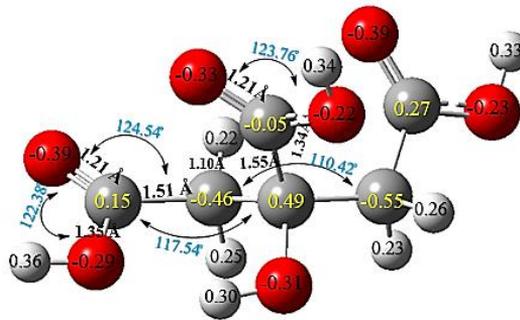
1. تأثير الضوء على الخصائص البنوية والإلكترونية:

A. حمض السيتريك: كخطوة أولى تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنوية لحمض السيتريك في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيتانول، حيث يُظهر الشكل (1) البنية الهندسية الفضلى لحمض السيتريك:



الشكل (1): البنية الهندسية الفضلى لحمض السيتريك

تم إيجاد البنية الهندسية الفضلى لجزيئة حمض السيتريك في الحالة الأساسية وكذلك في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية، يُظهر الشكل (2) هذه البنى الفراغية مع توزيع الشحنات الجزئية Q:



(2-a)

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوريك المستخدم
في منتجات العناية بالشعر

وبعد إيجاد البنى الهندسية ومعرفة أطوال الروابط والزوايا تم حساب الخصائص الإلكترونية (طاقة التفكك - عزم ثنائي القطب - طاقتي هومو ولومو - طاقة عرض فجوة الطاقة) في الحالة السائلة بوجود الايتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده، كما يظهر في الجدول (2)

الجدول (2): الخصائص الإلكترونية لحمض السيتريك في الحالة السائلة بوجود الايتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده:

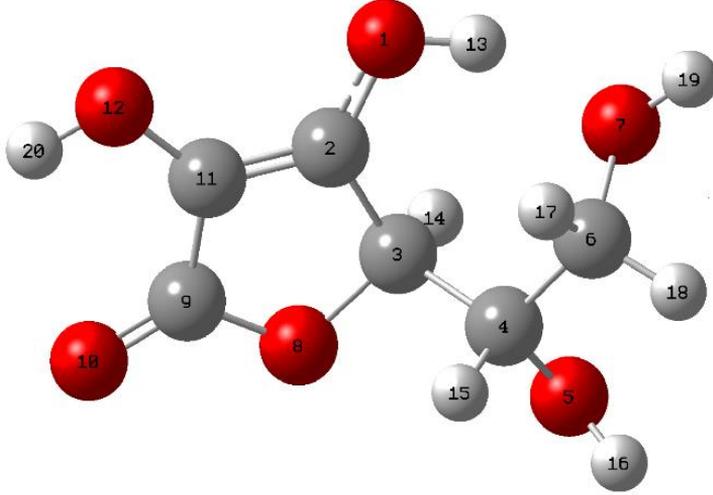
الخاصية	قبل التعريض للضوء (في الحالة الأساسية)	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير			
		في الحالة المثارة الأحادية	في الحالة المثارة الثلاثية	E_{rel}		$(E_{rel} \%)$	
D_e (M) (eV)	96.7535	91.9609	92.1109	-4.7926	-4.6426	-4.95%	-4.79%
μ_p (Debye)	4.3798	4.5163	2.3755	+0.1365	-2.0043	+3.12%	-45.76%
E_{LUMO} (eV)	-0.7246	-2.6960	-0.5252	1.9714	-0.1994	272.07%	-27.51%
E_{HOMO} (eV)	-7.8384	-7.7435	-4.9240	-0.0949	-2.9144	-1.21%	-37.18%
E_{gap} (eV)	7.1138	5.0475	4.3987	-2.0663	-2.7151	-29.05%	-38.16%

بملاحظة الشكل (2) وباستقراء القيم في الجدول (2) نلاحظ أن تعريض حمض السيتريك للضوء أدى إلى:

1. تغير صغير في أطوال الروابط والزوايا، وكذلك تغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض أنواع الروابط.
2. تناقص طاقة تفكك الرابطة بعد تعريض المركب للضوء، مما يعني أن المركب يتفكك بصورة أسرع.
3. تزايد عزم ثنائي القطب في الحالة المثارة الأحادية مما يشير إلى تزايد في استقطابية حمض السيتريك، وتناقصها بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية.
4. انخفاض طاقة المدار **LUMO** في الحالة المثارة الأحادية مما يدل على فعالية المركب وميوله لاكتساب إلكترونات، أي أكثر قابلية للإرجاع^[15] (خاصية أكسدة)، ولكن نلاحظ ازدياد قيمته بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية.
5. ارتفاع طاقة المدار **HOMO** نتيجة تعريض المركب للضوء، مما يدل أن المركب يصبح أقل استقراراً عند تعريضه للضوء، أي أنه أكثر فعالية.
6. تناقص في عرض فجوة الطاقة أي أن الضوء أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (29.05%) بالنسبة للحالة المثارة الأولى و (38.16%) بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية، أي أدى إلى زيادة تفاعلية حمض السيتريك.

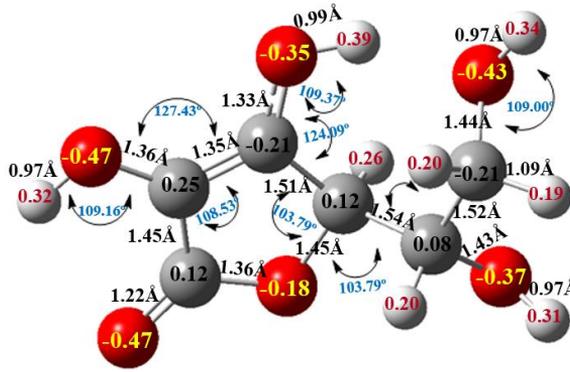
B. حمض الأسكوريك (فيتامين C): يُوضّح الشكل (3) البنية الهندسية الفضلى

لجزئية حمض الأسكوريك:

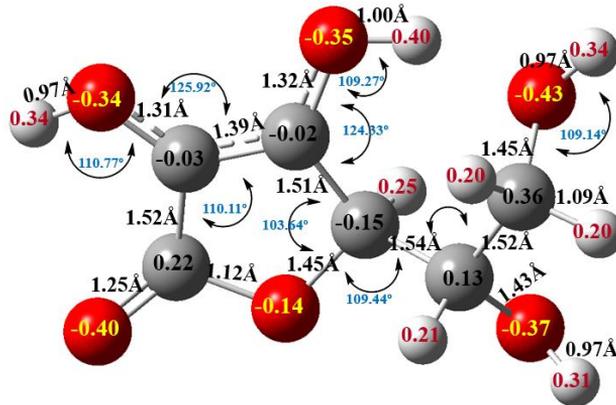


الشكل (3): البنية الهندسية الفضلى لحمض الأسكوريك

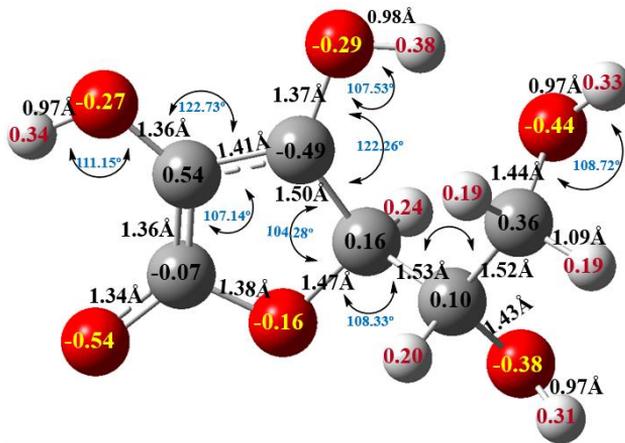
تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض الأسكوريك في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيثانول بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT). حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لحمض الأسكوريك في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية، يُظهر الشكل (4) هذه البنى الفراغية مع توزيع الشحنات الجزئية Q:



(4-a)



(4-b)



(4-c)

الشكل (4): البنية الهندسية الفراغية لحمض الأسكوربيك

(4-a): البنية الهندسية لحمض الأسكوربيك قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

(4-b): البنية الهندسية لحمض الأسكوربيك بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الأحادية.

(4-c): البنية الهندسية لحمض الأسكوربيك بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الثلاثية.

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوريك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر

وبعد إيجاد البنى الهندسية ومعرفة أطوال الروابط والزوايا تم حساب الخصائص الإلكترونية في الحالة السائلة بوجود الإيتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده، كما يظهر في الجدول (3)

الجدول (3): الخصائص الإلكترونية لحمض الأسكوريك في الحالة السائلة بوجود الإيتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده:

الخاصية	قبل التعريض للضوء (في الحالة الأساسية)	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير			
		في الحالة المثارة الأحادية	في الحالة المثارة الثلاثية	E_{rel}		$(E_{rel} \%)$	
D_e (M) (eV)	90.4251	86.2188	85.5703	-4.2063	-4.8548	-4.65%	-5.36%
μ_p (Debye)	10.0047	9.0885	10.1909	-0.9162	0.1862	-9.16%	1.86%
E_{LUMO} (eV)	-1.1005	-2.3014	-0.1044	1.2009	-0.9961	109.12%	-90.51%
E_{HOMO} (eV)	-6.4317	-5.8679	-4.3085	-0.5638	-2.1232	-8.77%	-33.01%
E_{gap} (eV)	5.3312	3.5665	4.2040	-1.7647	-1.1272	-33.10%	-21.14%

بملاحظة الشكل (4) وباستقراء القيم في الجدول (3) نلاحظ أن تعريض حمض الأسكوريك للضوء أدى إلى:

1. تغيير صغير في أطوال الروابط والزوايا، وتغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض أنواع الروابط في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية.
2. تناقص طاقة التفكك الأمر الذي يشير إلى أن الروابط في جزيء حمض الأسكوريك تتفكك بشكل أسرع إذا ما تم تعريضها للضوء.

3. تناقص عزم ثنائي القطب في الحالة المثارة الأحادية مما يشير إلى تناقص في استقطابية حمض الأسكوربيك، وتزايد عزم ثنائي القطب وبالتالي الاستقطابية بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية.
4. انخفاض طاقة المدار **LUMO** في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية مما يدل على فعالية المركب وميوله لاكتساب إلكترونات، أي أكثر قابلية للإرجاع^[15] (خاصية أكسدة).
5. ارتفاع طاقة المدار **HOMO** نتيجة تعريض المركب للضوء، مما يدل أن المركب يصبح أقل استقراراً عند تعريضه للضوء.
6. تناقص في عرض فجوة الطاقة أي أن الضوء أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (33.10%) بالنسبة للحالة المثارة الأولى و (21.14%) بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية، أي أدى إلى زيادة تفاعلية حمض الأسكوربيك.

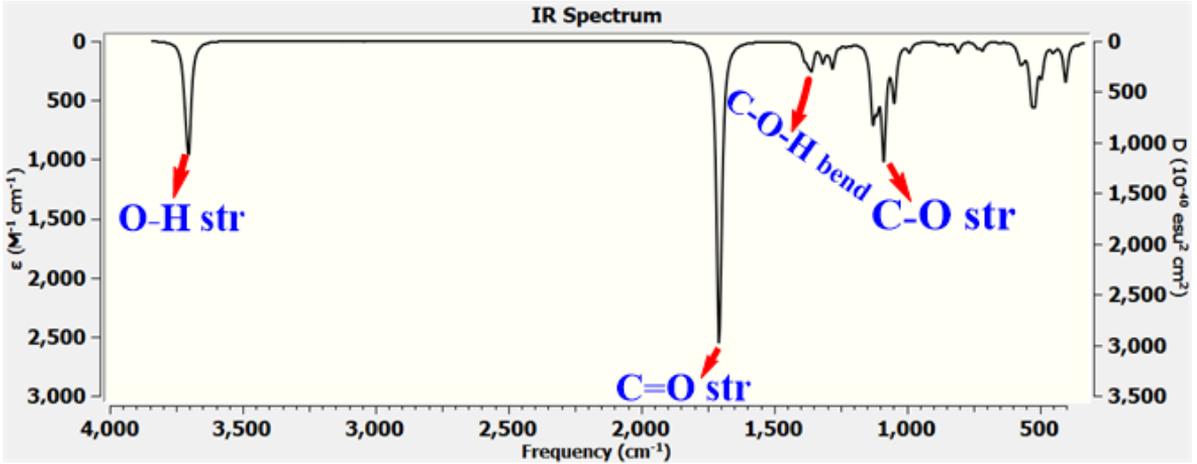
2. الخصائص الطيفية:

خطوة ثانية تمت دراسة امتصاصية حمض السيتريك وحمض الأسكوربيك للأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis).

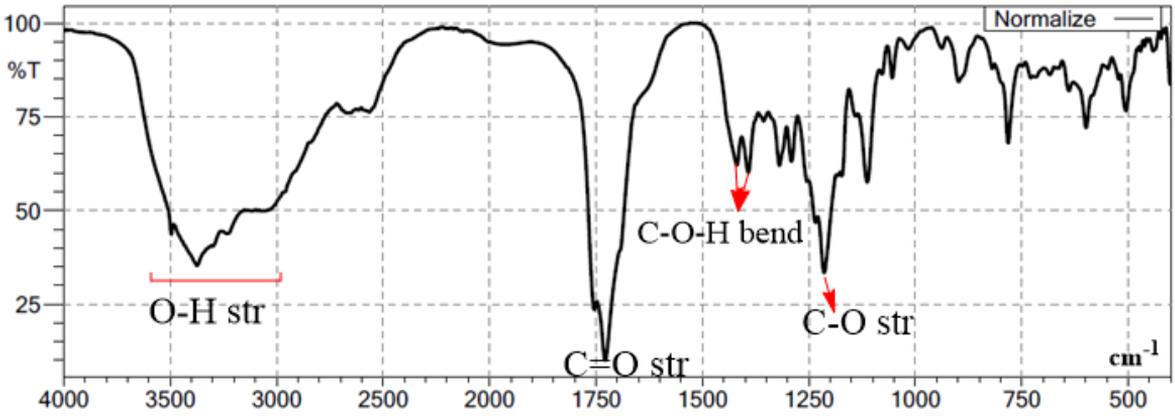
❖ أطياف IR:

يُظهر الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض السيتريك المنحل باليتانول المحسوب كوانتياً، ضمن مجال العدد الموجي ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$)، وفيه تلاحظ عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات الامتطاط للرابطة O-H عند (3713 cm^{-1})، كما تلاحظ عصابة امتصاص قوية عند (1749 cm^{-1}) تعود إلى اهتزاز امتطاط زمرة الكربونيل C=O، وهناك عصابة امتصاص تعود لحني مقصي للمجموعة C-O-H عند (1405 cm^{-1})، وعصابة اهتزاز لامتطاط الرابطة C-O (1179 cm^{-1}) ومن ثم تمت مقارنته مع طيف تجريبي كما الشكل (6) وطيف تجريبي مرجعي في الشكل (7):

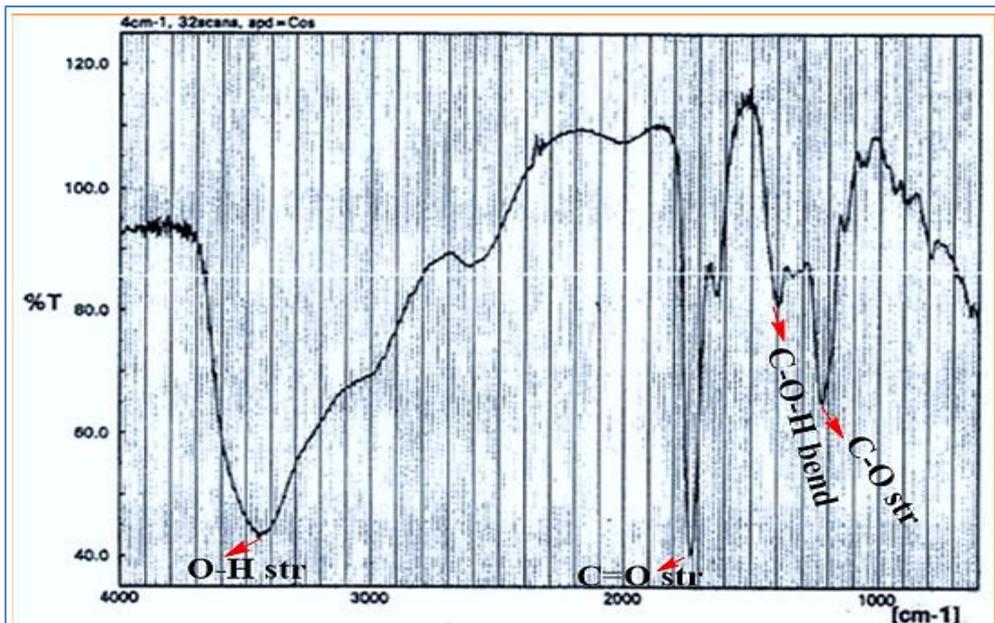
دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوربيك المستخدم في منتجات العناية بالشعر



الشكل(5): طيف IR لحمض السيتريك المنحل بالايتانول المحسوب كوانتياً



الشكل(6): طيف IR لحمض السيتريك في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً



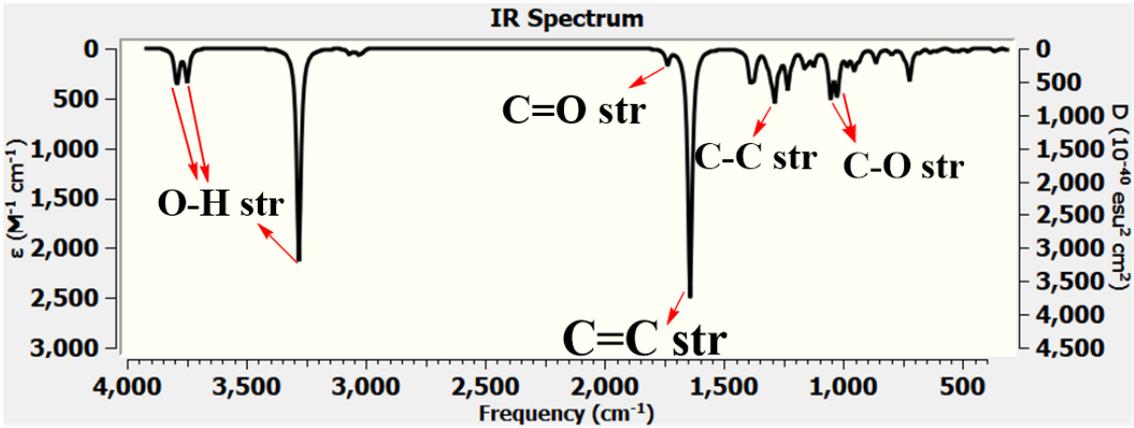
الشكل (7): طيف IR لحمض السيتريك تجريبياً مرجعياً^[5]

ويبين الجدول (4) قيم تواترات الاهتزازات لبعض الزمر الوظيفية الموجودة في مركب حمض السيتريك بناءً على أطياف IR الكوانتية والتجريبية والتجريبية المرجعية السابقة.

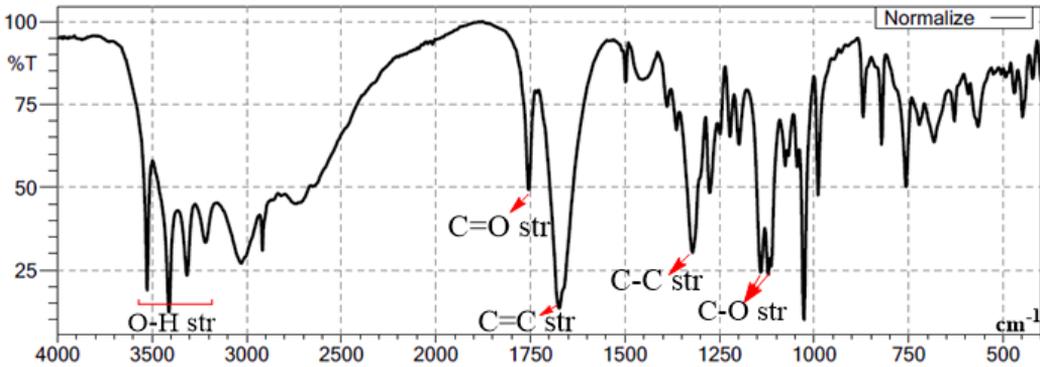
الجدول (4): قيم تواترات الاهتزاز للزمر الوظيفية لحمض السيتريك

Functional Group	Wave number (cm ⁻¹)		
	This work		Reference
	Computational	Experimental	Experimental ^[5]
O-H stretch	3713	3600-2900	3600-2900
C=O stretch	1749	1730	1730
C-O-H bend (scissor)	1405	1395-1420	1400
C-O stretch	1749	1220	1220

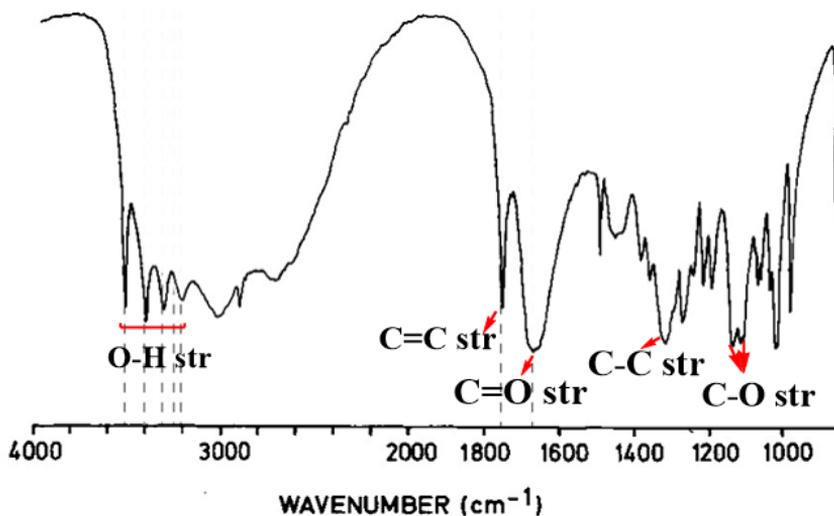
كما يُظهر الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول، وفيه تلاحظ ثلاث عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات الامتطاط للرابطة O-H عند القيم (3297 & 3753 & 3799 cm^{-1})، وعصابة امتصاص لامتطاط الرابطة C=O عند (1789 cm^{-1})، كما تلاحظ عصابة امتصاص قوية عند القيمة (1697 cm^{-1}) تعود لاهتزاز امتطاط C=C، وهناك عصابة امتصاص لامتطاط C-C عند (1350 cm^{-1})، بالإضافة لعصابتين امتصاص عائدتين لامتطاط C-O عند القيمتين (1096 cm^{-1} & 1122 cm^{-1})، ومن ثم تمت مقارنته مع طيف تجريبي في الشكل (9):



الشكل (8): طيف IR لحمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول المحسوب كوانتياً



الشكل (9): طيف IR لحمض الأسكوربيك في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً



الشكل (10): طيف IR لحمض الأسكوربيك في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً مرجعياً^[4]

ويُبين الجدول (5) قيم تواترات الاهتزازات لبعض الزمر الوظيفية الموجودة في مركب حمض الأسكوربيك كوانتياً وتجريبياً:

الجدول (5): قيم تواترات الاهتزاز للزمر الوظيفية لحمض الأسكوربيك

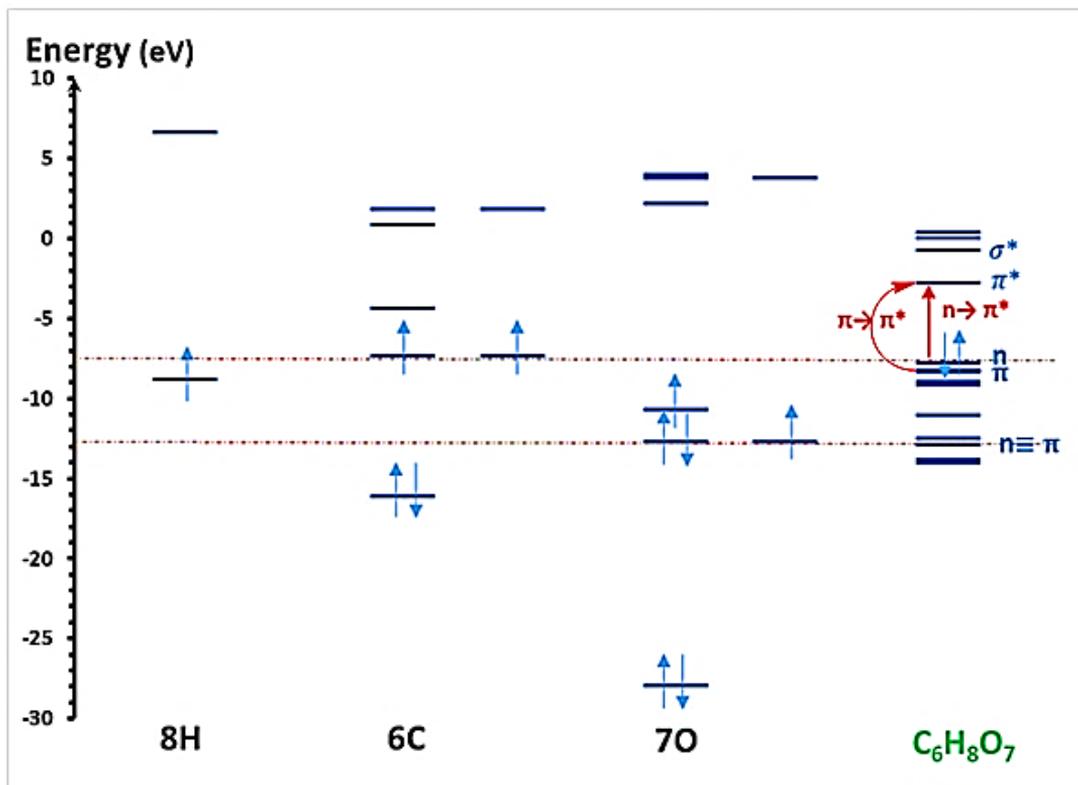
Functional Group	Wave number (cm ⁻¹)			
	This Work		Reference	
	Computational	Experimental	Experimental ^[4]	
O-H stretch	3799	3520	3540	
	3753	3405	3425	
	3297	3305	3330	
		3215	3232	
C=O stretch	1789	1752	1750	
C=C stretch	1697	1675	1680	
C-C stretch	1350	1330	1350	
C-O stretch	C-O (ring)	1122	1130	1130
	C-OH	1096	1096	1100

❖ أطياف UV-Visible:

تمت دراسة الانتقالات الإلكترونية بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المتعلقة بالزمن (TD-DFT) باستخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة (6-311+g(d,p)).

فعندما يمتص الجزيء الطاقة من الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي فإن أحد إلكتروناته تقفز من مدار جزيئي ذو طاقة منخفضة إلى مدار جزيئي ذو طاقة مرتفعة^[16].

يُبين الشكل (11) المخطط الطاقى للمدارات الجزيئية لمركب حمض السيتريك (الليمون) ويوضح الانتقالات الإلكترونية الحاصلة نتيجة التعرض لأشعة UV:

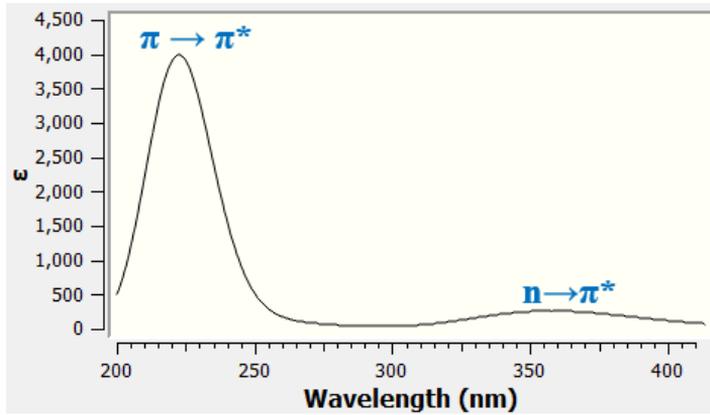


الشكل (11): المخطط الطاقى للمدارات الجزيئية لمركب حمض السيتريك

نلاحظ من الشكل (11) السابق أن احتمالية الانتقالات الإلكترونية في مركب حمض السيتريك $(n \rightarrow \pi^*)$ و $(\pi \rightarrow \pi^*)$ ، ويمكن مقارنة احتمالية هذه الانتقالات مع طيف (UV-Visible) لذلك تمت دراسة امتصاصية حمض السيتريك للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) كوانتياً وتجريبياً، ويُلاحظ ما يأتي:

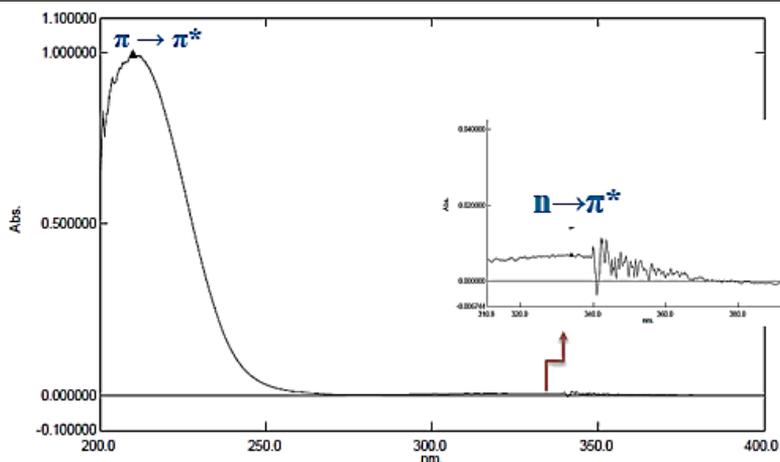
في الطيف الكوانتي في الشكل (12) يُلاحظ وجود قمة عريضة عند القيمة (355 nm) ذات شدة صغيرة ناتجة عن الانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ ، وقمة امتصاص ذات شدة كبيرة ناتجة عن الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ تظهر عند القيمة (223 nm).

أما في الطيف التجريبي في الشكل (13) تظهر القمة الناتجة عن الانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ عند القيمة (334 nm) وتظهر قمة الامتصاص الناتجة عن الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ عند القيمة (210 nm).



الشكل (12): طيف UV-Vis لمركب حمض السيتريك المنحل بالايثانول المحسوب كوانتياً

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوربيك المستخدم في منتجات العناية بالشعر

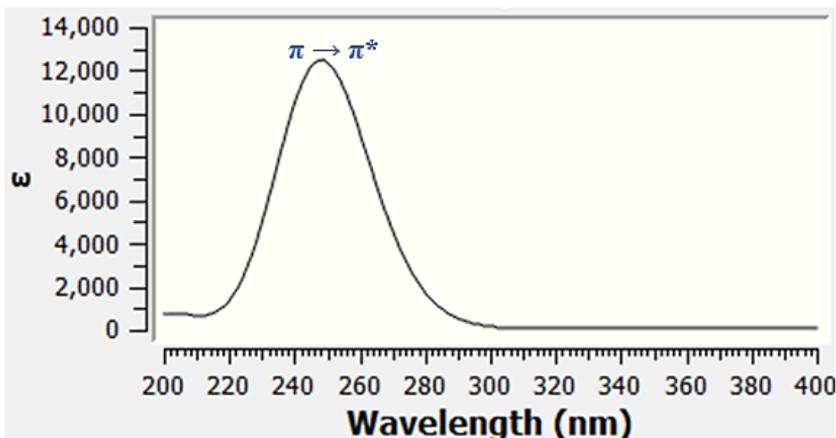


الشكل (13): طيف UV-Vis لمركب حمض السيتريك المنحل بالايثانول المسجل تجريبياً يمكن إدراج نتائج استقراء الشكلين (12-13) لأطياف UV-Visible لحمض السيتريك كوانتياً وتجريبياً كما في الجدول (6):

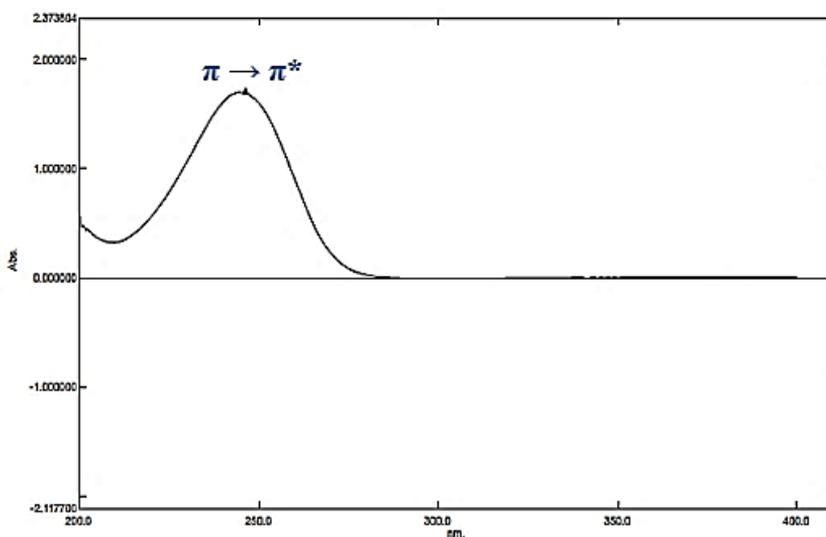
الجدول (6): قيم الانتقالات الإلكترونية لحمض السيتريك

No.	Electronic transitions	Wavelength (nm)	
		Computational	Experimental
λ_1	$n \rightarrow \pi^*$	355	334
λ_{Max}	$\pi \rightarrow \pi^*$	223	210

وعند دراسة امتصاصية حمض الأسكوربيك للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) كوانتياً في الشكل (14) يُلاحظ وجود قمة امتصاص ذات شدة كبيرة ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) تظهر عند (248 nm) أما في طيف (UV-Visible) التجريبي في الشكل (15) ظهرت قمة الامتصاص هذه عند (245 nm).



الشكل (14): طيف UV-Vis لمركب حمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول المحسوب كوانتياً



الشكل (15): طيف UV-Vis لمركب حمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول المسجل تجريبياً

يمكن إدراج نتائج استقراء الشكلين (14-15) لأطياف UV-Visible لحمض
الأسكوربيك كوانتياً وتجريبياً كما في الجدول (7):

الجدول (7): قيم الانتقالات الإلكترونية لحمض الأسكوربيك

No.	Electronic transitions	Wavelength (nm)	
		Computational	Experimental
λ_{Max}	$\pi \rightarrow \pi^*$	248	245

3. الخصائص الضوئية ومخطط جابلونسكي:

في الخطوة الثالثة تمت دراسة الخصائص الضوئية لحمض السيتريك

والأسكوربيك بوجود الإيتانول كمذيب مثل طاقات الامتصاص ($\epsilon_{Absorption}$)
(والإصدار بالفلورة ($\epsilon_{emission}^F$) والإصدار بالفسفرة ($\epsilon_{emission}^{Ph}$) والمردود

الكوانتي ϕ والعبور بين الأنظمة، كما هو واضح في الجدول (8) الآتي:

الجدول (8): الخصائص الضوئية لحمض السيتريك والأسكوربيك

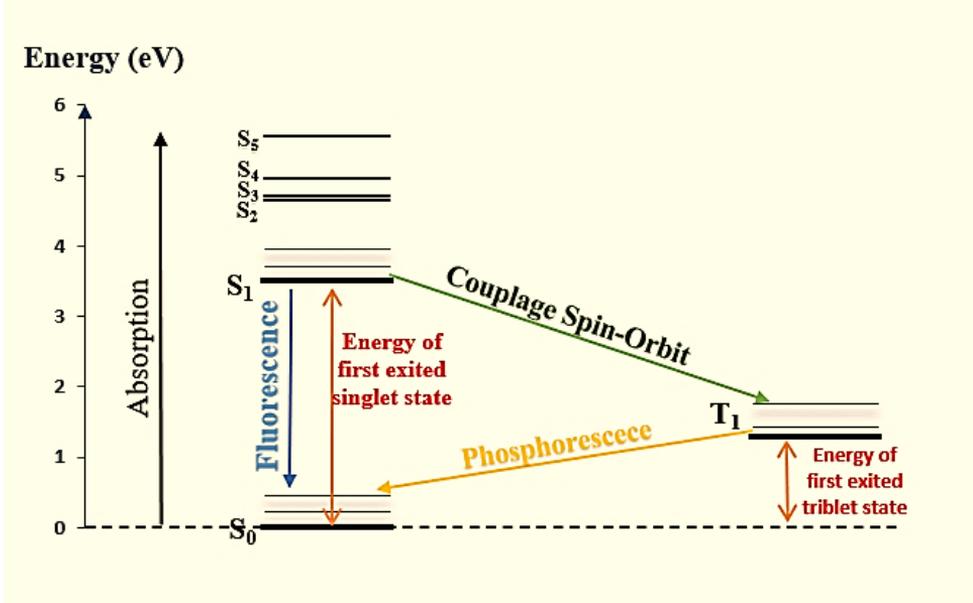
الخاصية الضوئية	القيمة حمض السيتريك	القيمة حمض الأسكوربيك
$\epsilon_{Absorption}$ (eV)	5.5751	4.9066
$\epsilon_{emission}^F$ (eV)	3.4256	2.6026
$\epsilon_{emission}^{Ph}$ (eV)	0.8273	1.0049
$\epsilon_{Activation}$ (eV)	2.1495	2.3040
$\epsilon_{Intersystem crossing}$ (eV)	2.1314	0.8102
ϕ^F	0.61	0.53
ϕ^{Ph}	0.15	0.20
ϕ	0.39	0.47

إثارة كل من حمضي السيتريك والأسكوريك المنحلان في الإيتانول يجب تسليط ضوء له طاقة $(\epsilon_{\text{Absorption}})$ بطول موجة $(\lambda_{\text{Absorption}})$ وبتواتر إشعاع $(V_{\text{Absorption}})$ وذلك وفق الجدول (9) الآتي:

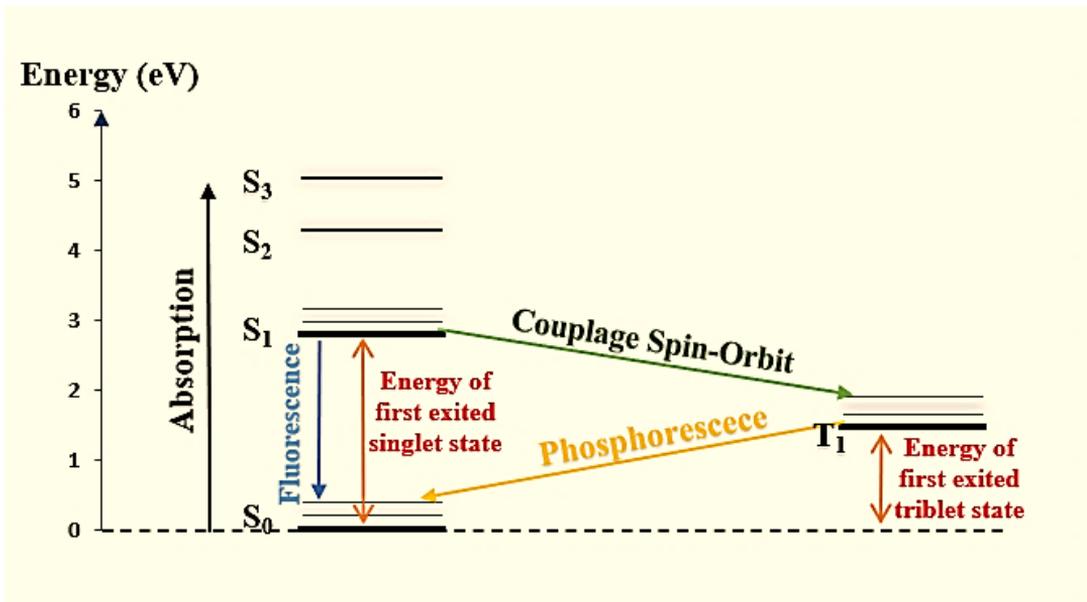
الجدول (9): الحد الأعظمي لطول الموجة والحد الأدنى لتواتر الإشعاع بالنسبة لحمضي السيتريك والأسكوريك.

الخاصية الضوئية	حمض السيتريك	حمض الأسكوريك
$\epsilon_{\text{Absorption}} \text{ (eV)} \geq$	5.5751	4.9066
$\lambda_{\text{Absorption}} \text{ (nm)} \leq$	222.48	252.86
نوع أشعة الضوء	أشعة UV	أشعة UV
$V_{\text{Absorption}} \text{ (S}^{-1}\text{)} \geq$ ($\times 10^{15}$)	1.3480	1.1864

وفي النهاية تم توصيف مخطط جابلونسكي لحمض السيتريك في الشكل (16) ومخطط جابلونسكي لحمض الأسكوريك في الشكل (17) حيث تتم الإثارة نتيجة الانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالات المثارة، كما يُبين المخطط عملية الفلورة والعبور بين الأنظمة والفسفرة في الجزيئة.



الشكل (16): مخطط جابلونسكي لحمض السيتريك



الشكل (17): مخطط جابلونسكي لحمض الأسكوربيك

الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية المميزة لحمض السيتريك والأسكوربيك من خلال:

- إيجاد الخصائص البنيوية لحمض السيتريك ومقارنتها مع القيم التجريبية المتوفرة للتأكد من دقة الطريقة المستخدمة وكانت النتائج مقاربة جداً مع القيم التجريبية.
- إيجاد البنى الهندسية المستقرة للمركبات المدروسة قبل وبعد التعرض للضوء (الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية) حيث لوحظ حدوث تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا، وتغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض الروابط.
- حساب بعض الخصائص الإلكترونية مثل طاقة التفكك وعرض فجوة الطاقة وعزم ثنائي القطب ومقارنة هذه القيم في الحالة الأساسية مع القيم في الحالة المثارة حيث يُلاحظ تناقصهم وهذا ما يشير لتأثر هذين المركبين بالضوء.
- إيجاد المرود الكوانتي ومرودوي الفلورة والفسفرة وطاقة الامتصاص وطاقة التنشيط لكل من حمض السيتريك والأسكوربيك، تبين مدى تأثر هذه المركبات بالضوء ونشاطهم الضوئي.
- تحديد الحساسية الضوئية للمركبين السابقين من خلال إيجاد تواتر الإشعاع والطول الموجي للضوء الذي تمتصه الجزيئين.
- توصيف مخطط جابلونسكي لكل من حمض الأسكوربيك و السيتريك اعتماداً على القيم الطاقية.

المراجع References

- [1] Simonovich S., **Physical Organic Photochemistry and Basic Photochemical Transformations**, Journal of Organic Chemistry, (2011).
- [2] Alessandrini, A., & Piraccini, B. M. (2016). **Essential of hair care cosmetics**. *Cosmetics*, 3(4), 34.
- [3] Chikvaidze, E., & Khachatryan, I. (2011). **ESR study of photoinduced free radicals by visible light in hair and the effects of ascorbic acid (vitamin C)**. *International journal of cosmetic science*, 33(4), 322-327.
- [4] Lohmann, W., PAGEL, D., & PENKA, V. (1984). **Structure of ascorbic acid and its biological function: determination of the conformation of ascorbic acid and isoascorbic acid by infrared and ultraviolet investigations**. *European journal of biochemistry*, 138(3), 479-480.
- [5] Poerwono, Hadi, et al. "**Citric acid**." (2001): 1-76.
- [6] P. Tarakeshwar and S. Manogaran, **Ground state vibrations of citric acid and the citrate trianion-an ab initio study**, *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 50, no. 14, p. 2327–2343, 1994.
- [7] Bichara, Laura Cecilia, et al. "**Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology**." *Advances in Physical Chemistry 2011* (2011).
- [8] Becke, A.D. 1988 **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**, *Physical review A*, Vol. 38(6), p.3098.
- [9] Le, C. Yang, W. Parr, R.G. 1988 **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density**, *Physical Review B*, Vol 37, p.785-789
- [10] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [11] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
- [12] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. 2000-2016 .

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

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

[15] 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).

[16] Soderberg, T., **"Ultraviolet and visible spectroscopy**, Organic chemistry with a biological emphasis, (2012) p.1-8.

