

آلية تفاعل الارجاع الضوئي لشاردتي ١ - و ٤ - آزا الفينانترين
بواسطة الفينول وثنائي ميتيل الفورم أميد

الدكتور
سامي أبو العينين
كلية العلوم



ملخص :

لقد خصص هذا البحث لدراسة تفاعل الارجاع الضوئي لشاردتي ١ - و٤ - آزا الفينانترين بوجود الفينول وثنائي ميتيل الفورم أميد . وقد حدد المردود الكوانتي لتفاعلات الارجاع الضوئي الجارية في مختلف الجمل المدروسة . بواسطة طريقة التحليل الضوئي الوميضي تم اكتشاف المركبات الوسطية المتشكلة أثناء التفاعلات - جذور آزا الفينانترين الحرة ، وكذلك معقدات انتقال الشحنة الثلاثية (معقد جذر ١ - آزا الفينانترين الحر مع الجذر الشاردي الموجب لثنائي ميتيل الفورم أميد) . وتبين من خلال البحث أن المردود الكوانتي المنخفض لتفاعل الارجاع الضوئي يرتبط بعمليات التخميل التي تشترط بالانتقال المعاكس للإلكترون من جذر آزا الفينانترين الحر الى الجذر الشاردي الموجب العائد للمادة المطفئة (الفينول أو ثنائي ميتيل الفورم أميد) وذلك في معقدات انتقال الشحنة الاحادية والثلاثية .

الارجاع الضوئي للمركبات العطرية وآزا العطرية معروف بشكل جيد في حقل الكيمياء الضوئية (١) . تعتبر الجزئيات المشحونة (الشوارد الموجبة) أخذات أكثر قوة للإلكترونات من الجزئيات المعتدلة ، لذلك فمن المنتظر أن تكون تفاعلات ارجاعها الضوئي أكثر عمقا . لقد بحث تفاعل الارجاع الضوئي للشوارد الموجبة بشكل رئيسي على الأصبغة (٣، ٢) . وتبين أنه بوجود مانحات الإلكترونات يجري تشكل الاشكال المرجعة لهذه الأصبغة نتيجة لانتقال الإلكترونات (٤) . وذلك بشكل مشابه لما يحدث في تفاعلات انتقال الإلكترون الجارية باشتراك الجزئيات المعتدلة (٥) .

كنا قد بينا في بحث سابق (٦) . ان اطفاء فلورة شارجة ٩ - فينيل الاكريدن بواسطة الفحوم الهيدروجينية العطرية مرتبط بعمليات انتقال الإلكترون . أما في البحث الحالي فقد درست عمليات الارجاع الضوئي ، واطفاء الفلورة والحالات المهيجة الثلاثية لشارجتي ١ - و٤ - آزا الفينانترين بواسطة الفينول وثنائي ميتيل الفورم أميد (DMF) عند إضاءة محاليل أملاح ١ - و٤ - آزا الفينانترين في الاسيتونتريل بوجود DMF والفينول ، يلاحظ تشكل مركب ثنائي هيدرو آزا الفينانترين الموافق . يستدل على ذلك بظهور قمة امتصاص جديدة في المجال ٣٠٠ - ٣٥٠ نانومتر وكذلك باختفاء قمة الامتصاص العائدة للشارجة المدروسة . من الجدير بالذكر انه اثناء حدوث التفاعل الكيميائي الضوئي لشارجة ٤ - آزا الفينانترين ، يلاحظ ظهور قمتي امتصاص جديدتين في طيف امتصاص النواتج . تنسب احدى هاتين القمتين الى ثنائي هيدرو آزا الفينانترين ، أما الأخرى فانها تعود على ما يبدو الى ناتج تفاعل جذر ٤ - آزا الفينانترين الحر مع DMF .

لقد بينا في بحث سابق (٧) . أن تفاعل الارجاع الضوئي لشارجة الاكريدين بوجود DMF يجري عبر تشكل الجذر الاكريديني . كذلك هنا فقد تمكنا ، عند اجراء التحليل الضوئي الوميضي لشاردتي ١ - و٤ - آزا الفينانترين بوجود DMF والفينول ، من ملاحظة تشكل مركبات وسطية قصيرة العمر يمكن اعتبارها جذور ١ - و٤ - آزا الفينانترين .

لمعرفة طبيعة الحالة المهيجة الالكترونية التي يجري منها تفعل ارجاع شاردتي ١ - و٤ - آزا الفينانترين ، عمدنا الى دراسة اطفاء الفلورة والحالات المهيجة الثلاثية العائدة لهما بواسطة DMF والفينول . تملك الشارجتان المذكورتان في درجة حرارة الغرفة طيفي فلوره عديمي الشكل تقع قمتهما عند ٢٢٤٠٠ و ٢٢١٠٠ سم^{-١} من أجل ١ - و٤ - آزا الفينانترين على الترتيب . من الجدير بالذكر ان اطفاء فلورة هاتين الشارجتين بواسطة DMF والفينول يخضع لمعادلة شتين - فولر . لكن يلاحظ في حالة DMF ابتعاد عن العلاقة الخطية عندما يكون تركيزه اكبر من ٢,٥ مول/لتر ، الشيء الذي يرتبط على ما يبدو بتغير طبيعة الوسط .

تجدر الاشارة الى أن علاقتي زمن التخماد والمردود الكوانتي للفلورة بتركيز المادة المطفئة تتطابقان فيما بينهما مما يدل على غياب الاطفاء السكوني للفلورة في الجمل المدروسة. يورد في الجدول ١ / ١ / زمنا تخامد الفلورة (τ_0^s) للشارجتين المدروستين في الاسيتونتريل وكذلك قيم ثوابت اطفاء الفلورة ($\mathcal{L}_s$) المحددة وفقاً لمعادلة شتين - فولر :

$$(I_0/I)-1 = \mathcal{L}_s [Q]$$

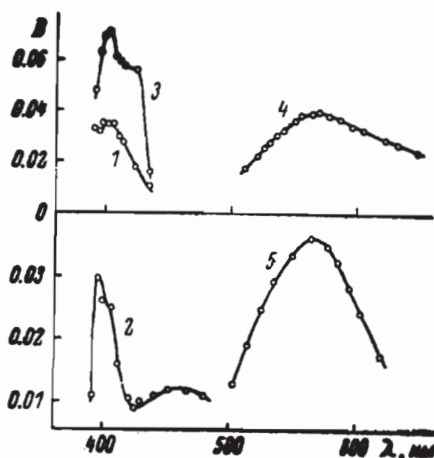
حيث I_0, I - شدتا الفلورة بغياب وبوجود المادة المطفئة Q على الترتيب .

جدول ١ / ١ / المعايير الحركية لاطفاء الفلورة والحالات الثلاثية ، وكذلك لتفاعل الارجاع الضوئي لشاردتي ١ - و٤ - آزا الفينانترين بوجود DMF والفينول .

الثوابت	الجملة			
	1- C ₁₃ H ₉ N.H +		4- C ₁₃ H ₉ N.H +	
	DMF	PhOH	DMF	PhOH

$\tau_0 \cdot 10^9, c$	0.20 ± 0.02	11 ± 1	1.3 ± 0.4	170 ± 10
τ_0, M^{-1}	1.2 ± 0.05	160 ± 10	1.25 ± 0.05	$(10 \pm 1) \cdot 10^3$
$\tau_0^s \cdot 10^4, c$	0.36 ± 0.03	$(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^3$	—	$(8.5 \pm 1) \cdot 10^3$
τ_0^s, M^{-1}	0.18 ± 0.02	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^3$	—	—
k_1, c^{-1}	14 ± 1	—	48 ± 8	—
$k_1' \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	0.15	—	1.3 ± 0.5	—
γ_s	0.04	0.01	—	0.012
$\gamma_s \cdot \phi_f$	—	0.022	—	0.01

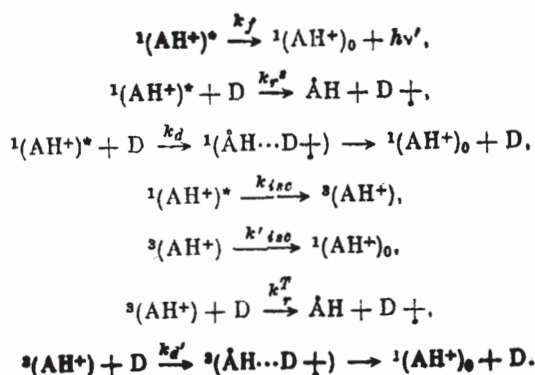
لقد كان استخدام شدة الفلورة في معادلة شتيرن - فولر بدلا من مردود الفلورة الكوانتي ممكنا نظرا لان شكل طيف الفلورة للشارجتين المدروستين لا يتغير عند اضافة المادة المطفئة الى الجملة . ومن الجدير بالذكر أن ثابتي اطفاء فلورة شارجتي آزا الفينانترين بواسطة DMF أصغر بكثير من مثيليهما في حالة الاطفاء بواسطة الفينول (جدول ١) . إن طيفي فلورة شارجتي ١- و٤- آزا الفينانترين معروفان في المراجع العلمية (8) . ويشار في المرجع (9) الى وجود الامتصاص T-T العائد لهما . وقد تمكنا بواسطة التحليل الطيفي الوميضي من تسجيل طيف الامتصاص T-T لهاتين الشارديتين في الاسيتونتريل (الشكل ١) .



الشكل (١) طيوف امتصاص جذري ١-آزا الفينانترين (1) و ٤-آزا الفينانترين (2) ومعقد انتقال الشحنة الثلاثي لجذر ١- آزا الفينانترين مع الجذر الشاردي الموجب لـ DMF (3) في وسط من DMF ؛ وطيفي الامتصاص T-T لكل من شارجة ١- آزا الفينانترين (4) وشارجة ٤- آزا الفينانترين (5) في وسط من الاسيتونتريل .
 يلاحظ عند اضافة الفينول الى الجملة اطفاء الحالات الثلاثية لكلتا الشارديتين بينما عند اضافة DMF اليها يلاحظ اطفاء الحالات الثلاثية العائدة لشارجة ١- آزا الفينانترين . هذا ويخضع اطفاء الحالات الثلاثية الى معادلة شتيرن - فولر . يورد في الجدول ١ / زمن حياة الحالات الثلاثية للشارجتين المدروستين τ_0^T وكذلك قيم ثوابت اطفاء الحالات الثلاثية Φ_T المحددة بواسطة معادلة شتيرن - فولر :

$$(\tau_0^T / \tau^T) - 1 = \Phi_T [Q]$$

يجب أن نشير هنا إلى أن قيمة ثابت سرعة اطفاء الحالات الثلاثية الذي يساوي بواسطة DMF ($\mathcal{X}_T/\tau_0^T$) (من أجل ١- آزا الفينانترين) والفينول أقل بكثير من قيمة ثابت سرعة اطفاء الحالات المهيجة الاحادية (جدول ١). لنستعرض الآن المخطط الحركي العام لتفاعل شارجتي آزا الفينانترين المهيجتين مع مانحات الالكترونات (D):



في الحالة العامة اذا كان التفاعل يجري من الحالتين المهيجتين الاحادية والثلاثية بآن واحد ، فاننا سنحصل على العبارة التالية للمردود الكوانتي للتفاعل :

$$\Phi = \gamma_s \cdot z_s \cdot \frac{[Q]}{1 + z_s [Q]} + \gamma_T \cdot \gamma_r \cdot z_r \cdot \frac{[Q]}{(1 + z_s [Q])(1 + z_r [Q])} \quad (1)$$

أو

$$\Phi \cdot \frac{1 + z_s [Q]}{[Q]} = \frac{\Phi \cdot I_0}{[Q] \cdot I} = z_s \cdot \gamma_s + \frac{z_r \cdot \gamma_r \cdot \gamma_T}{1 + z_r [Q]} = z_s \gamma_s + z_r \gamma_r \cdot \gamma_T \cdot \tau_0^T / \tau_0^S \quad (2)$$

حيث γ_s و γ_T - المردودان الكوانتيان الحديان للتفاعل من الحالتين المهيجتين الاحادية والثلاثية على الترتيب ؛ γ_T - المردود الكوانتي للحالات الثلاثية لشارجة آزا الفينانترين ؛ $\mathcal{X}_T = (k_T^T + k_d^T) \tau_0^T$ ، $\mathcal{X}_S = (k_r^S + k_d) \tau_0^S$ - ثابتا سرعتي اطفاء الحالتين المهيجتين الاحادية والثلاثية .

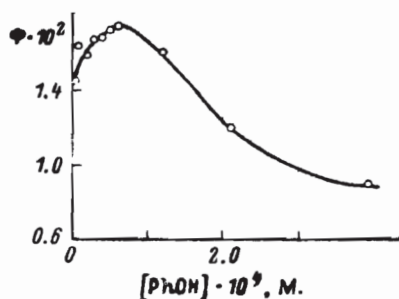
أما اذا كان التفاعل يجري فقط من الحالة المهيجة الاحادية فاننا سنحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{1}{z_r} \right) \cdot \frac{1}{[Q]}, \quad z_r = (k_r + k_d) \cdot \tau_0 \quad (3)$$

حيث ϕ - المردود الكوانتي الحدي للتفاعل ؛ k_1 و k_2 - ثابتا سرعتي التفاعل الكيميائي الضوئي وتحميل الحالات المهيجة الاحادية على الترتيب ؛ τ_0 - زمن حياة الفلورة في غياب المادة المطفئة .

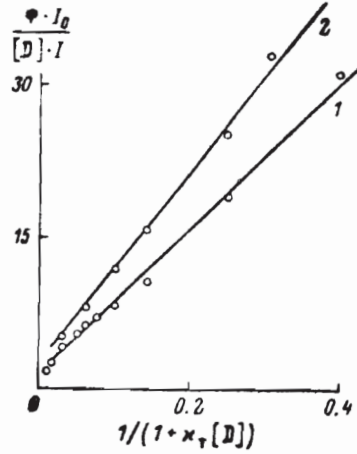
على ضوء المعطيات التجريبية حول اطفاء الحالات المهيجة للشارجبتين المدروستين يمكننا القول بان تفاعل الارجاع الضوئي لشارجة ٤- آزا الفينانترين بوجود DMF يجري من الحالة المهيجة الاحادية وذلك لان حالته المهيجة الثلاثية لا تطفأ بواسطة DMF . كذلك في حالة شارجة ١- آزا الفينانترين فان تفاعل الارجاع على ما يبدو يجري من الحالة المهيجة الاحادية وذلك لان قيمة الثابت k_2 المحددة من علاقة $1/Q$ بمقلوب تركيز المادة المطفئة $(1/Q)$ تتطابق مع قيمة ثابت اطفاء الفلورة k_2 بواسطة DMF (جدول ١) . وهذا على الرغم من أن قيمة ثابت اطفاء الحالة المهيجة الثلاثية لشارجة ١- آزا الفينانترين بواسطة DMF اكبر من قيمة الثابت k_2 .

أما بوجود الفينول فان تفاعل الارجاع الضوئي لشارجتي آزا الفينانترين يجري حتى في تراكيز صغيرة من الفينول عندما لا يلاحظ بعد اطفاء فلورتهما . وإذا رسمنا المنحني الممثل لعلاقة المردود الكوانتي لتفاعل ارجاع شارجة ١- آزا الفينانترين بتركيز الفينول فاننا سنلاحظ أنه يمر بنهاية عظمى (الشكل ٢) .



الشكل (٢) علاقة المردود الكوانتي لتفاعل الارجاع الضوئي لشارجة ١- آزا الفينانترين بتركيز الفينول .

إن مثل هذه العلاقة لا تلاحظ الا عندما يجري التفاعل من الحالة المهيجة الثلاثية بالاضافة الى جريانه من الحالة المهيجة الاحادية . وبالفعل فان المعطيات التجريبية التي حصلنا عليها من أجل شارجتي ١- و٤- آزا الفينانترين توصف بشكل جيد بواسطة المعادلة رقم (٢) (الشكل ٣) .



الشكل (٣) علاقة المردود الكوانتي لتفاعل الارجاع الضوئي لشارجتي ١- آزا ألفينانترين (1) و ٤- آزا الفينانترين (2) بتركيز الفينول في احداثيات المعادلة رقم (٢) .
إذا يجري تفاعل الارجاع الضوئي لشارجتي آزا الفينانترين بوجود الفينول من كلتا الحالتين المهيجتين الاحادية والثلاثية . أضف الى ذلك أن لمردود التفاعل من كلاهما قيم متقاربة .

عندما نستعرض تفاعل الارجاع الضوئي لشارجتي ١- و ٤- آزا الفينانترين بوجود DMF والفينول أول ما يسترعي الانتباه هو انخفاض قيمة مردوده الكوانتي بغض النظر عن الحالة المهيجة التي يجري منها التفاعل المدروس . هناك شيء آخر يسترعي الانتباه ألا وهو الاختلاف الكبير بين قيمتي ثابتي اطفاء الحالتين المهيجتين الاحادية والثلاثية .

بالنسبة للامر الاول يمكننا الافتراض بان المردود الكوانتي المنخفض لتفاعلات الارجاع الضوئي المدروسة مرتبط بعمليات تبديد الطاقة الالكترونية تحت تأثير المتفاعلات . ترتبط آلية تبديد الطاقة الالكترونية المذكور قبل كل شيء بعمليات الانتقال المعاكس للالكترونات في معقدات انتقال الشحنة (معقدات جذور آزا الفينانترين مع الجذر الشاردي الموجب لثنائي ميتيل الفورم أميد أو للفينول) وذلك بشكل مشابه لتخميل معقد انتقال الشحنة الثلاثي (معقد جذر ٩- فينيل الاكريددين مع الجذر الشاردي الموجب للمركب العطري) الملاحظ بواسطة التحليل الطيفي الوميضي (6) .

وبالفعل عند اجراء التحليل الضوئي الوميضي لشارجتي ١- آزا الفينانترين بوجود DMF يلاحظ الى جانب قمة الامتصاص T-T تشكل نتيجتين وسيطين زمن حياتهما قصير ، يمتصان في المجال ٤٠٠-٤٢٠ نانومتر (الشكل ١) ، ويختفيان في القانون من الدرجة الاولى

لكن بثابتي سرعة مختلفين (جدول ١) . إن المركبان الوسيطيان اللذان يتمتعان بزمان حياة طويل نسبيا (٠,٠٧ و ٠,٢٢ ثا من أجل ١- و ٤- آزا الفينانترين على الترتيب) هما على ما يبدو جذرا آزا الفينانترين الموافقان . يجب أن ننوه الى ان المنشورات العلمية لا تضم معلومات عن طيوف امتصاص جذور آزا الفينانترين ، لكن من المعروف أن طيوف امتصاص جذور المركبات العطرية غير المتجانسة (الأزوتية) تقع عادة في المجال ٤٠٠-٥٠٠ نانومتر . هذا ويمكننا الافتراض بشكل مشابه لجذور الأكريدين (7) أن جذور آزا الفينانترين هي جسيمات وسطية في تفاعلات الارجاع الضوئي لشوارد آزا الفينانترين .

أما الجسيمات التي تتمتع بزمان حياة قصير نسبيا فيمكن أن تنسب الى معقدات انتقال الشحنة الثلاثية (لا سيما الى معقدي جذري آزا الفينانترين مع الجذر الشاردي الموجب لثنائي ميتيل الفورم أميد) وذلك بشكل مشابه لما يحدث لشارجة ٩- فينيل الاكريدين (6) . من الجدير بالذكر أن المردود الكوانتي لمعقد انتقال الشحنة الثلاثي الذي تشكله شارجة ٤- آزا الفينانترين صغير جدا الى درجة لا يمكن معها تسجيل طيف امتصاص المعقد . يرتبط هذا الفرق بين شارجة ٤- آزا الفينانترين وشارجة ١- آزا الفينانترين على ما يبدو بغياب اطفاء الحالة المهيجة الثلاثية لشارجة ٤- آزا الفينانترين بواسطة DMF . ومن جهة أخرى يعتبر الغياب العملي للجسيمات قصيرة العمر نسبيا في حالة شارجة ٤- آزا الفينانترين دليلا آخر على صحة نسب الجسيمات الوسطية التي تتمتع بثابت سرعة كبير في حالة ١- آزا الفينانترين ، الى معقدات انتقال الشحنة الثلاثية .

لقد بينا مؤخرا (6) أن الانتقال المعاكس للالكترتون من الجذر الى الجذر الشاردي الموجب في معقدات انتقال الشحنة الثلاثية يقود الجملة الى الحالة الاولى . وعلى ما يبدو عندما تتفاعل شاردتا آزا الفينانترين مع DMF في حالتها المهيجة الاحادية تتشكل معقدات انتقال الشحنة الاحادية (بشكل مشابه لمعقدات الشحنة الثلاثية) والتي يؤدي فيها انتقال الالكترتون المعاكس الى عودة الجملة الى حالتها الابتدائية . بالنتيجة يمكننا القول أن سبب انخفاض المردود الكوانتي لتفاعلات الارجاع الضوئي المدروسة هو تشكل معقدات انتقال الشحنة والتي يؤدي انتقال الالكترتون المعاكس في داخلها الى تبديد طاقة التهييج الالكترونية .

الآن اذا استعرضنا قيم ثوابت اطفاء الحالات المهيجة الاحادية والثلاثية لشارجتي ١- و ٤- آزا الفينانترين بواسطة DMF والفينول نجد من جهة أن ثوابت اطفاء الفلورة بواسطة DMF أو الفينول اكبر بحوالي ثلاث مراتب من ثوابت اطفاء الحالات المهيجة الثلاثية ، ومن

جهة أخرى نجد أن ثوابت اطفاء الحالات المهيجة الاحادية والثلاثية بواسطة الفينول هي أكبر بكثير من ثوابت اطفائها بواسطة DMF .

يصبح الاختلاف بين قيم ثوابت اطفاء الحالات المهيجة الاحادية والثلاثية بواسطة DMF والفينول واضحا اذا أخذنا بعين الاعتبار قيمتي كموني اكسدة DMF والفينول . بما أن كمون اكسدة الفينول (1.34B) أصغر من كمون أكسدة DMF (1.85B) فإن انتقال الالكترون في حالة الفينول سيتم بصورة أسرع . هذا ويعطي حساب نسبة ثابتي اطفاء شوارد آزا الفينانترين المهيجة بواسطة الفينول و DMF وفقا لمعادلة ويلر (10) قيمة قريبة من ٣١٠ الشيء الذي يتطابق مع النتائج التجريبية التي حصلنا عليها . أما الاختلاف بين قيمتي ثابتي اطفاء الحالتين المهيجتين الاحادية والثلاثية فيعود الى الفرق بين كموني ارجاعهما ، الشيء الذي يرتبط باختلاف طاقتي تهيجهما (٣,٢٠ و ٢,٥٤ الكترون فولط من أجل الحالتين الاحادية والثلاثية على الترتيب) .

أخيرا يمكننا تلخيص النتائج التي توصلنا اليها في هذا البحث بالنقاط الرئيسية التالية :

- ١- ترجع شارجات آزا الفينانترين المهيجة بواسطة الفينول و DMF .
 - ٢- تبعا للجملة المدروسة يمكن لعملية الارجاع الضوئي أن تحدث من الحالة المهيجة الاحادية كما ان تحدث من الحالة المهيجة الثلاثية .
 - ٣- يشير المردود الكوانتي المنخفض لعملية الارجاع الى أن القسم الاعظم من الجزئيات المهيجة يتعرض لعملية التخميل .
 - ٤- ترتبط عملية التخميل بالانتقال الالكتروني المعاكس من الجذر الحر الى الجذر الشاردي الموجب في داخل معقدات انتقال الشحنة الاحادية أو الثلاثية ، والذي يؤدي الى تشكل الجزئيات الابتدائية .
 - ٥- تعتبر عملية الانتقال الالكتروني المعاكس المنافس الأكبر لعملية تشكل جذور آزا الفينانترين التي تؤدي الى انجاز تفاعل الارجاع الضوئي .
- طريقة العمل

حصلنا على املاح آزا الفينانترين باضافة حمض فوق الكلور (0,01 M) الى محلول آزا الفينانترين الموافق في الاسيتونتريل . أما تراكيز محاليل أملاح آزا الفينانترين التي أخذت للعمل فكانت في حدود ١٠ - ٤ مول/ لتر .

وأجريت كل التجارب في البحث على محاليل خالية من الغازات . سجلت طيوف الفلورة بواسطة جهاز «Bearn» من صنع شركة «Jobin and Yvon» أما طيوف الامتصاص فقد

سجلت بواسطة مقياس الطيف الضوئي «SP-8000» من صنع شركة «Pye Unicam» .
حددت أزمان حياة الفلورة بواسطة مقياس فلورة وميض (11) زمن ومضته من رتبة ١٠-٩
ثا .

أما المراديد الكوانتية لتفاعلات الارجاع الضوئي لشوارد آزا الفينانترين فقد حددت
بواسطة خلية ضوئية درجت مسطرتها بمساعدة اكتينومتر (12) (محاضات الحديد) . سجلت
طيوف الامتصاص T-T لشوارد آزا الفينانترين بواسطة جهاز التحليل الطيفي الوميضي الذي
تصل طاقته الى ٦٥٠ جول ومدة ومضته يصل الى ١٠-٥ ثانية . من أجل ذلك استعملت
خلايا مصنوعة من الكوارتز طولها ٦٠ ملم وقطرها ١٠ ملم .
هذا وقد سجل طيف الامتصاص T-T بطريقة النقاط .

REFERENCES

- [1] J. A. Bartrop, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 179 (1973).
- [2] А. К. Чибисов, *Хим. выс. энерг.*, **10**, 3 (1976).
- [3] A. Kellmann, *Photochem. Photobiol.*, **20**, 103 (1974).
- [4] Л. В. Рамашов, Ю. И. Кирюхин, Х. С. Багдасарьян, *ДАН СССР*, **230**, 1145 (1976).
- [5] K. H. Grellmann, A. R. Watkins, A. Weller, *J. Phys. Chem.*, **76**, 469 (1972).
- [6] В. Л. Иванов, Сами Абу Аль-айнен, М. Г. Кузьмин, *ДАН СССР*, **237**, 1400 (1977).
- [7] В. Л. Иванов, Сами Абу Аль-айнен, *Хим. выс. энерг.*, **12**, 148 (1978).
- [8] V. Donck, R. Drumair, J. Nasielski, C. Vogels, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3258 (1969).
- [9] G. Favaro, F. Mazetti, U. Mazzucato, *Spectr. acta*, **27A**, 915 (1971).
- [10] D. Rehm, A. Weller, *J. Chem.*, **8**, 259 (1970).
- [11] М. Г. Кузьмин, И. А. Садовский, *Хим. выс. энерг.*, **9**, 291 (1975).
- [12] C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, **220A**, 104 (1953).