

بينما تقع الاحتمالات العظمى في الحالات الاهتزازية العليا أي عندما تكون v أكبر من صفر أي بالقرب من أطراف مستويات الاهتزاز.

لهذا السبب يكون احتمال الانتقال الإلكتروني من مستوى الاهتزاز صفر عاليًا عندما يبدأ الانتقال من نقطة قريبة من منتصف مستوى الاهتزاز وإلى نقطة ذات احتمال عالٍ على مستوى الاهتزاز للحالة الإلكترونية المهيجة.

ولقد أصبح الآن من الممكن تفسير اختلاف شدة الأجزاء الاهتزازية في حزمة طيف الامتصاص المبين في الشكل (D) ولقد سبق أن ذكرت أن (Γ_e) في الحالة الإلكترونية المهيجة تكون أكبر من (Γ_e) في الحالة الأساس.

وتبين أنه لا يكون لكل من منخفضي الطاقة الكامنة للحالة الأساس والمهيجة، الشكلين (A) و (F) القيمة نفسها (Γ) . بما أن الانتقال الإلكتروني من مستوى الاهتزاز صفر للحالة الأساس يكون أكثر احتمالًا كلما كان الانتقال عموديًا. (قاعدة فرانك - كوندن) ويقبل كلما حاد عن الخط العمود.

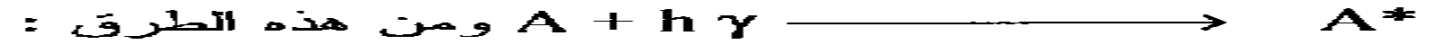
مما سبق يتبين بأن الانتقالات الأكثر احتمالًا هي التي تكون من مستوى الاهتزاز صفر $(0=v)$ في الحالة الأساس وإلى مستوى الاهتزاز $v=2, 3$ في الشكلين (A) و (F).

ولهذا السبب تكون شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات $0 \rightarrow 2$ و $0 \rightarrow 3$ أعلى من شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات $0 \rightarrow 0$ و $0 \rightarrow 4$ ، كما مبين في الشكل (D).

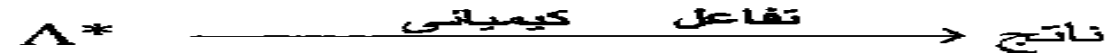


تبيد طاقة التهيج Dissipation of Excitation Energy :

هناك عدة طرق أمام الجزيئة المهيجة (A^*) يمكن بواسطة أيّ منها فقدان طاقة التهيج التي حصلت عليها في العملية الكيميائية الضوئية الأولية:

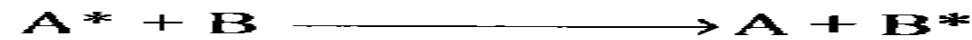


(1) التفاعل الكيميائي Chemical reaction :



يمثل التفاعل الكيميائي أحد السبل الذي يمكن بواسطته أن تفقد الجزيئة المهيجة طاقة تهيجها، ويتم ذلك إما بتحول (A^*) مباشرة إلى ناتج التفاعل . أو أن الجزيئات المهيجة تنتج جـذورا حرة تؤدي إلى التغيير الكيميائي من خلال عمليات حرارية ثانوية (Secondary Thermal Processes).

(2) انتقال الطاقة Energy Transfer :



يمكن تحت شروط معينة وبعملية تصادم لطاقة تهيج الجزيئة (A^*) أن تنتقل إلى جزيئة أخرى غير مهيجة (B) لغرض تكوين الجزيئة (B^*) وبذلك يزول التهيج من الجزيئة (A).

والشروط المطلوبة هي :

- أن يكون مستوى الطاقة للجزيئة المهيجة (B^*) أقل من مستوى الطاقة للجزيئة المهيجة (A^*).



- أن تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر (A^*). وإذا كان الغرض من عملية انتقال الطاقة هو إزالة طاقة تهيج الجزيئة (A^*) بواسطة الجزيئة (B)، فيطلق على هذه العملية بعملية إخماد (Quenching Process). وتمثل الجزيئة (B) في هذه الحالة بالمخمد (Quencher) ويرمز له بالحرف (Q).

أما إذا كان الغرض هو توليد جزيئة مهيجة مثل (B^*) بطريقة غير مباشرة (أي بدون تعريض الجزيئة (B) لأشعة الضوء بسبب عدم كفاءة عملية إنتاج الجزيئة المهيجة (B^*) بطريقة الإشعاع المباشر، فإن العملية يطلق عليها بالتحسس (Sensitization)، وتسمى الجزيئة الواهمة للطاقة، (A^*) في هذه الحالة بالمحس (Sensitizer).

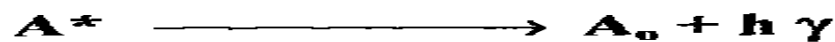
(3) العمليات الفيزيائية الضوئية Photophysical Processes :

إن هذه العمليات لا تؤدي إلى التغير الكيميائي ولكن يمكن بواسطتها أن تتخلص الجزيئة المهيجة إلكترونياً من طاقة تهيجها. والعمليات الفيزيائية الضوئية نوعان:

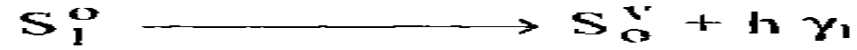
(أ) يصاحبها إشعاع ضوئي ويطلق عليها حينذاك بالعمليات الإشعاعية (Radiative Processes).

(ب) لا يصاحبها إشعاع ضوئي وتعرف بالعمليات غير الإشعاعية (Radiationless Processes).

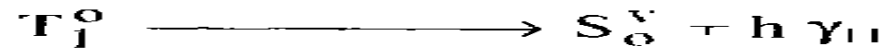
أ - العمليات الإشعاعية :



تحدث هذه العمليات نتيجة رجوع الجزيئة المهيجة (A^*) إلى حالتها الأساس (A_0) وفقدانها طاقة التهييج على هيئة ضوء ($h \gamma$) ويطلق على الانبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيئة المهيجة من مستوى الاهتزاز الصفر لحالة التهييج الأولى الأحادية (S_1^0) (الفلورة (Fluorescence)).



في حين يطلق على الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيئة المهيجة من مستوى الاهتزاز الصفرى لحالة التهييج الأولى الثلاثية (T_1^0 (1st excited triplet state) وإلى الحالة الإلكترونية الأساسية (S_0^V) بالفسفرة (Phosphorescence).



والملاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان نوماً من مستوى الاهتزاز الصفرى المهيجة للحالتين الأولى الأحادية والثلاثية على التوالي. ويرجع ذلك إلى عملية الانتقالات الإلكترونية.

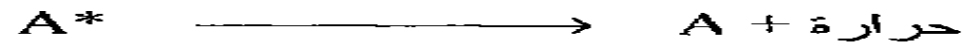
فلقد وجد أن الانتقالات الإلكترونية في بادئ الأمر تكون إلى مستويات الاهتزاز العليا لحالة التهييج، ولكن بسرعة فائقة (10^{-12} ثانية). تتوزع الجزيئات المهيجة بين مستويات الاهتزاز الدنيا محتسبة معظمها مستوى الاهتزاز الصفرى (قانون بولتزمان للتوزيع Boltzmann Distribution law).

ويفقد الفائض من طاقة الاهتزاز إلى المحيط على هيئة حرارة. ويلاحظ كذلك أن الفلورة تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها (أحادية إلى أحادية) بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية (ثلاثية إلى أحادية).



ويعتمد احتمال الانتقال الإلكتروني بين حالتين على تعددية هاتين الحالتين، فيكون عاليًا بين حالتين بالتعددية نفسها ومنخفضًا بين حالتين مختلفتين في التعددية. لذا يكون طيف الفلورة ذات شدة عالية مقارنة بطيف الفسفرة وأن مدة عمر (life time) الفسفرة يكون أطول من (10^{-3} ثانية وإلى عدة دقائق) من مدة عمر الفلورة (10^{-10} و 10^{-6} ثانية).

ب - العمليات غير الإشعاعية Radiationless Processes



ويمكن للجزيئة المهيجة أن تنتقل إلى مستوى إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أي انبعاث إشعاعي، ويفقد الفائض من الطاقة (إلكترونية، اهتزازية، ودورانية) إلى المحيط على هيئة حرارة. لذلك يطلق على أية عملية من هذا النوع بعملية غير إشعاعية. وهناك نوعان من العمليات غير الإشعاعية:

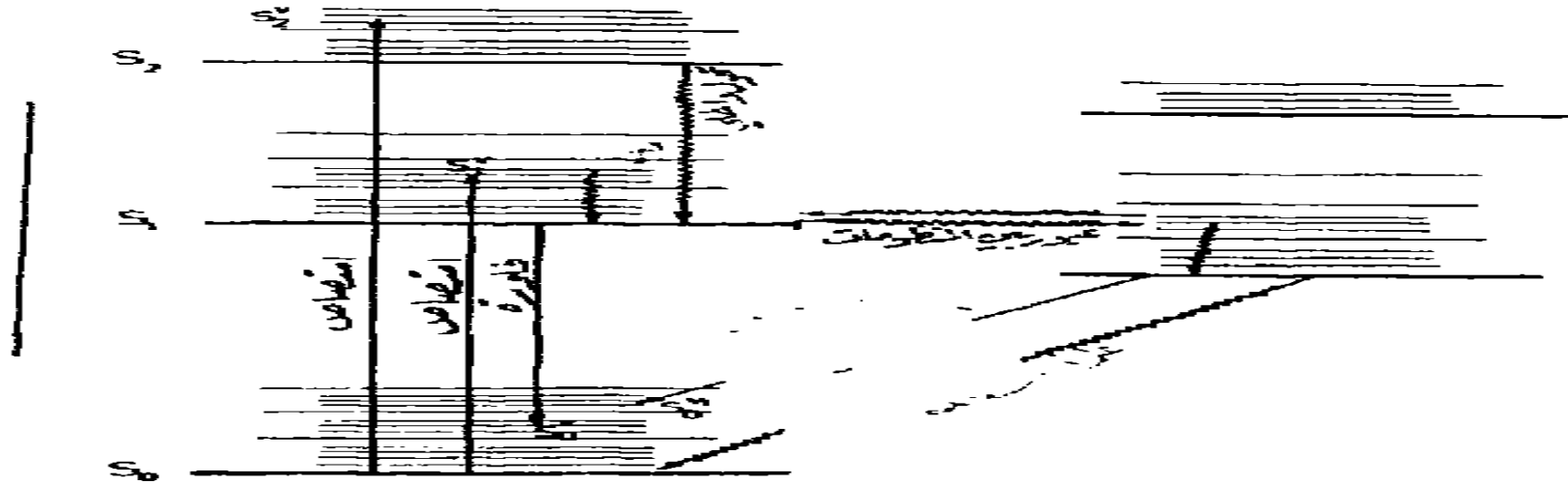
(1) العمليات التي تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها ويطلق عليها بالتحويل الداخلي (internal conversion)، وكمثال على ذلك التحويل غير الإشعاعي من (S_1^0) وإلى مستوى اهتزاز مهيج للحالة الأساس، $S_0^V \xrightarrow{\text{www}} (S_1^0)$ ، أو التحويل غير الإشعاعي $T_1^V \xrightarrow{\text{www}} T_2^0$.

(2) العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل العبور غير الإشعاعي من الحالة (S_1^0) وإلى مستوى اهتزازي مهيج للحالة المهيجة الأولى الثلاثية، $T_1^V \xrightarrow{\text{www}} S_2^0$ ، أو العبور غير الإشعاعي $S_0^V \xrightarrow{\text{www}} T_1^0$.



ويطلق على هذه العملية غير الإشعاعية بعملية العبور بين المنظومات (intersystem crossing). حيث إن عملية العبور بين المنظومات تكون أقل بكثير من عملية التحول الداخلي بسبب البروم الإلكتروني.

ويمكننا توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بواسطة المخطط التالي والذي يطلق عليه بمخطط بيلونسكي (Joblonski Diagram). جميع عمليات الامتصاص والانبعاث الإشعاعي في هذا المخطط ممثلة بأسهم متواصلة (Solid arrow). والعمليات غير الإشعاعية ممثلة بأسهم متعرجة.



مخطط بيلونسكي

ونجد أن عمليات العبور بين المنظومات ممثلة بأسهم متعرجة أفقية بينما التحولات الداخلية ممثلة بأسهم متعرجة عمودية. الخطوط العريضة المتواصلة



والأفقية تمثل أقل مستويات طاقة اهتزازية لحالة إلكترونية والخطوط الرقيقة المتواصلة والأفقية تمثل مستويات الاهتزاز.

عمر الحالة المهيجة ، منتج كم الفلورة ومنتوج كم الفسفرة :

Life time of excited state, fluorescence and phosphorescence quantum yields :

إذا كانت الفلورة هي الطريقة الوحيدة التي تتخلص فيها الجزيئة المهيجة من طاقة تهيجها (عملية إخمال) (deactivation process) فإن عمر الإشعاع (radiation life time) (τ_0) يساوي مقلوب ثابت سرعة عملية الفلورة الأحادية الحزئية (k_f) ، المعادلة . ويساوي (τ_0) لعمر

$$\tau_0 = 1/k_f$$

الحالة المهيجة (τ) المعين تجريبيًا عندما يكون منتج كم الفلورة (ϕ_f) يساوي واحد، المعادلة التالية:

$$\tau = \phi_f \tau_0$$

وعندما تتم عملية الإخمال بأكثر من طريقة فإن العمر الفعلي (τ) يكون مساويًا لمقلوب مجموع ثوابت السرعة المشاركة في عملية الإخمال.

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \phi_f \tau_0$$

وكما في المعادلة السابقة ففي الحالة التي تكون فيها أكثر من طريقة الإخمال الجزيئية المهيجة، فإن (ϕ_f) يكون أقل من واحد و (τ) أقصر من (τ_0) ، وكما في معادلة . ويعرف (τ) عادة بالزمن المستغرق لتقلص عدد الجزيئات التي تحتل المهيجة إلى $\frac{1}{e}$ من قيمتها الابتدائية.



ولاجل تفهم معنى I_0 بصورة افضل وحساب منبوج حتم الفلوره (S_0)
 يمكن دراسة حركية العمليات التي تشارك في إخمال الحالة المهيجة (S_1) مباشرة
 بعد انتهاء عملية التهيج، وهذه العمليات إضافة إلى عملية تكون (S_1) وهي:

$S_0 + h \gamma$	$\xrightarrow{I_0}$	عملية تهيج
S_1	$\xrightarrow{k_f}$	فلورة
S_1	$\xrightarrow{k_1^S}$	عبور بين المنظومات
S_1	$\xrightarrow{k_2^S}$	تحول داخلي
S_1	$\xrightarrow{k_3^S}$	تفكك أحادي الجزيئية من S_1
$S_1 + Q$	$\xrightarrow{k_0^S [Q]} S_0 + Q$	عملية إخماد

حيث I_0 هي سرعة امتصاص الضوء بالإينشتاين/لتر - ثا، k_f
 ثابت سرعة الفلورة. k^S ثابت سرعة لعملية (أحادية الجزيئية) من الحالة (S_1).
 ومن المعلومات السابقة يمكن كتابة سرعة تكون وإخمال (S_1) كما
 في المعادلتين :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0$$

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = [k_f + k_1^S + k_2^S + k_3^S + k_0^S [Q]] [S_1]$$

كما يمكن كتابة المعادلة كما يلي :

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = (\sum_i k_i^S) [S_1]$$



$$\Sigma_i k_i^s = (k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_0^s) [Q] \quad \text{حيث إن :}$$

ويمكن تطبيق حالة الاطراد (Steady state) على هذه العمليات إذا كان الإشعاع ثابتًا. ومن تطبيق حالة الاطراد على $[S_1]$ ينتج :

$$I_0 = (\Sigma_i k_i^s) [S_1]$$

أو أن :

$$[S_1] = \frac{I_0}{\Sigma_i k_i^s}$$

ويمكن أن يعرف منتج كم الفلورة ϕ_f كما يلي :

$$\phi_f = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{I_0} = \frac{k_f [S_1]}{I_0}$$

ومن المعادلة (1) يستحصل على :

$$(\phi_f)_0 = \frac{k_f}{\Sigma_i k_i^s}$$

حيث $(\phi_f)_0$ منتج كم الفلورة بوجود المخمد (Q)، ومن المعادلتين (1) و(2) يستحصل على :

$$\phi_f = \frac{\tau}{\tau_0}$$

وهذه هي المعادلة تشبه تمامًا المعادلة (1).

وفي حالة عدم حدوث أي تفاعل كيميائي، وعدم وجود Q فإن :

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$



وبقسمة المعادلة (1) على المعادلة (2) ، يستحصل على :

$$\frac{\Phi_r}{(\Phi_r)_0} = \frac{k_f + k_1^s + k_2^s + k_Q^s [Q]}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

$$= 1 + \frac{k_Q^s}{k_f + k_1^s + k_2^s} [Q]$$

والمعادلة (3) يمكن كتابتها كما يلي :

$$\frac{\Phi_r}{(\Phi_r)_0} = 1 + k_Q^s \tau [Q]$$

حيث $\tau = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$ والذي يمكن قياسه في حالة عدم وجود

المخمد $[Q]$. بحسب k_Q^s من ميل المستقيم الحاصل من رسم $\frac{\Phi_r}{(\Phi_r)_0}$ مع تركيز المخمد، $[Q]$.

ووجد كذلك بالنسبة للجزيئة في الحالة المهيجة (T_1) فهناك عدة عمليات لإخمال الجزيئة المهيجة، ومن هذه العمليات :

T_1	$\xrightarrow{k_p} S_0 + h \gamma^{\bullet}$	فسفرة
T_1	$\xrightarrow{k_1^s} \text{product}$	تفاعل كيميائي
T_1	$\xrightarrow{k_2^s} S_0 + \text{heat}$	عملية بين الأنظمة
$T_1 + Q$	$\xrightarrow{k_Q^s [Q]} S_0 + Q^{\bullet}$	عملية إطفاء

حيث k_p ثابت سرعة الفسفرة، و k^s ثابت سرعة عملية (أحادية الجزيئة) من الحالة T_1 .



ويمكن اشتقاق معادلة منتوج كم الفسفرة $[O_p]$ من حركية العمليات المبينة أعلاه. كما يعرف منتوج كم الفسفرة كما في المعادلة التالية:

$$\phi_p = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}}$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء بما يساويها نحصل على:

$$\phi_p = \frac{k_p [T_1]}{\sum_i k_i^s [S_i]}$$

وبتطبيق حالة الاطراد، فإن سرعة تكون (T_1) سوف تكون مساوية إلى سرعة تثبيط (T_1) ، أي أن:

$$k_i^s [S_i] = \sum_j k_j^t [T_1]$$

وحيث إن:

$$\sum_j k_j^t = k_p + k_4^t + k_5^t + k_0^t [Q]$$

ومن إعادة ترتيب المعادلة، يستحصل على:

$$\frac{[T_1]}{[S_i]} = \frac{k_i^s}{\sum_j k_j^t}$$

والآن بتعويض المعادلة في المعادلة، ينتج أن:

$$\phi_p = \frac{k_p}{\sum_j k_j^t} \cdot \frac{k_i^s}{\sum_i k_i^s}$$

ويقسمة المعادلة على المعادلة يستحصل على نسبة منتوج كم الفسفرة إلى منتوج كم الفلورة، المعادلة التالية:



$$\frac{\Phi_p}{\Phi_f} = \frac{k_i^s k_p}{\sum_j k_j^l k_f}$$

وتكون الفسفرة في بعض المركبات الكيميائية الطريق الوحيد لإخمال
 الجزيئة في الحالة T_1 ، وعملية العبور بين المنظومات والفلورة الطريقان الوحيدان
 لتثبيط الجزيئة في الحالة $[S_1]$ ، لذا فإن:

$$k_j^l = k_p$$

$$= \frac{k_i^s}{k_f}$$

$$\frac{\Phi_p}{\Phi_f} = k_i^s \tau$$

