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 احتمالٍ 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 (r'_e) في الحالة الإلكترونية المهيجة تكون أكبر من (r_e) في الحالة الأساس.

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

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

ولهذا السبب تكون شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات 2←0 و 3←0 أعلى من شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات 0←0 و 4←0، كما مبينٌ في الشكل (D).

تبديد طاقة التهيج Dissipation of Excitation Energy :

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

$$A + h\gamma \longrightarrow A^*$$

ومن هذه الطرق :

(1) التفاعل الكيميائي Chemical reaction :

$$A^* \xrightarrow{\text{تفاعل كيميائي}} \text{ناتج}$$

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 جذورًا حرة تؤدي إلى التغير الكيميائي من خلال عمليات حرارية ثانوية (Secondary Thermal Processes).

(2) انتقال الطاقة Energy Transfer :

$$A^* + B \longrightarrow A + B^*$$

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 إلكترونيًا 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 :

$$A^* \longrightarrow A_o + h\gamma$$

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

$$S_1^o \longrightarrow S_o^v + h\gamma_I$$

في حين يطلق على الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيئة المهيجة من مستوى الاهتزاز الصفري لحالة التهيج الأولى الثلاثية (T_1^o) (1st excited triplet state) وإلى الحالة الإلكترونية الأساس (S_o^o) بالفسفرة (Phosphoresecence).

$$T_1^o \longrightarrow S_o^v + h\gamma_{II}$$

والملاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان دومًا من مستوى الاهتزاز الصفري 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 التهيج، ولكن بسرعة فائقة (10^{-12} ثانية). تتوزع الجزيئات المهيجة بين مستويات الاهتزاز الدنيا محتلة معظمها مستوى الاهتزاز الصفري (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^{-9} ثانية).

ب – العمليات غير الإشعاعية Radiationless Processes

$$A^* \longrightarrow A + \text{حرارة}$$

ويمكن للجزيئة المهيجة أن تنتقل إلى مستوى إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أيُّ انبعاث إشعاعيٍّ، 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 بالتحول الداخلي (internal conversion) ، وكمثال على ذلك التحول غير الإشعاعي من (S_1^o) وإلى مستوى اهتزاز مهيج للحالة الأساس، (S_1^o) ⟿ S_0^v، أو التحول غير الإشعاعي T_1^v ⟿ T_2^o.

(2) العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل العبور غير الإشعاعي من الحالة (S_1^o) وإلى مستوى اهتزازي مهيج للحالة المهيجة الأولى الثلاثية، $T_1^{v'}$ ⟿ S_2^o، أو العبور غير الإشعاعي T_1^o ⟿ S_0^v.

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

والافقية تمثل اقل مستويات طاقة اهتزازية لحالة إلكترونية والخطوط الرفيعة المتواصلة والأفقية تمثل مستويات الاهتزاز.

عمر الحالة المهيجة ، منتوج كم الفلورة ومنتوج كم الفسفراة :

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_o) يساوي مقلوب ثابت سرعة عملية الفلورة الأحادية الجزيئية (k_f) ، المعادلة . ويساوي (τ_o) لعمر

$$\tau_o = 1/k_f$$

الحالة المهيجة (τ) المعين تجريبيًا عندما يكون منتوج كم الفلورة ($\varnothing_f$) يساوي واحد، المعادلة التالية:

$$\tau = \varnothing_f \ \tau_o$$

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

$$\tau = \frac{1}{\Sigma_i \ k_i} \varnothing_f \ \tau_o$$

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

ولأجل فهم معنى k_f بصورة أفضل وحساب مدوج حم الفلورة (k_f) 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:

عملية تهيج	$\xrightarrow{I_o}$	$S_o + h\gamma$
فلورة	$\xrightarrow{k_f}$	S_1
عبور بين المنظومات	$\xrightarrow{k_1^s}$	S_1
تحول داخلي	$\xrightarrow{k_2^s}$	S_1
تفكك أحادي الجزيئية من S_1	$\xrightarrow{k_3^s}$	S_1
عملية إخماد	$\xrightarrow{k_Q^s[Q]} S_o + Q$	$S_1 + Q$

حيث I_o 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 وسرعة إخمال (S_1) كما في المعادلتين على التوالي:

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

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = [k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s [Q]\,[S_1]$$

كما يمكن كتابة المعادلة كما يلي:

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

$$\Sigma_i \; k_i^s = (k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s \; [Q])$$ حيث إن :

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

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

أو أن :

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

ويمكن أن يعرف منتوج كم الفلورة $\varnothing_f$ كما يلي :

$$\varnothing_f = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{} = \frac{k_f \, [S_1]}{I_o}$$

ومن المعادلة يستحصل على :

$$(\varnothing_f)_Q = \frac{k_f}{\Sigma_i \; k_i^s}$$

حيث $(\varnothing_f)_Q$ منتوج كمّ الفلورة بوجود المخمد (Q)، ومن المعادلتين يستحصل على :

$$\varnothing_f = \frac{\tau}{\tau_o}$$

وهذه هي المعادلة تشبه تمامًا المعادلة

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

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

وبقسمة المعادلة [illegible] على المعادلة [illegible] يستحصل على :

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

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

والمعادلة [illegible] يمكن كتابتها كما يلي :

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

حيث $\tau = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$ والذي يمكن قياسه في حالة عدم وجود المخمد [Q]. يحسب k_Q^s من ميل المستقيم الحاصل من رسم $\frac{\emptyset_f}{(\emptyset_f)_Q}$ مع تركيز المخمد، [Q].

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

فسفرة	$\xrightarrow{k_p}$ $S_o + h\gamma'$	T_1
تفاعل كيميائي	$\xrightarrow{k_1'}$ product	T_1
عملية بين الأنظمة	$\xrightarrow{k_2'}$ S_o + heat	T_1
عملية إطفاء	$\xrightarrow{k_Q'[Q]}$ $S_o + Q^*$	$T_1 + Q$

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

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

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

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

$$\varnothing_P = \frac{k_P[T_1]}{\Sigma_i\, k_i^S\, [S_1]}$$

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

$$k_i^S\, [S_1] = \Sigma_j\, k_j^t\, [T_1]$$

وحيث إن:

$$\Sigma_j\, k_j^t = k_P + k_4^t + k_5^t + k_Q^t\, [Q]$$

ومن إعادة ترتيب المعادلة يستحصل على :

$$\frac{[T_1]}{[S_1]} = \frac{k_i^S}{\Sigma_j\, k_j^t}$$

والآن بتعويض المعادلة في المعادلة ، ينتج أن :

$$\varnothing_P = \frac{k_P}{\Sigma_j\, k_j^t} \cdot \frac{k_i^S}{\Sigma_i\, k_i^S}$$

وبقسمة المعادلة على المعادلة يستحصل على نسبة منتوج كمّ الفسفرة إلى منتوج كمّ الفلورة، المعادلة التالية:

$$\frac{\emptyset_p}{\emptyset_f} = \frac{k_i^s \, k_p}{\Sigma_i \, k_j^i \, k_f}$$

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:

$$k_j^i = k_p$$

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

أو

$$\frac{\emptyset_p}{\emptyset_f} = k_i^s \, \tau$$