

الباب الخامس

العمليات الفوتوفيزيائية في الجزيئات المثارة إلكترونياً

أنواع الطرق للكيمياء الفيزيائية الضوئية:

الجزئ المثار عند حالة طاقة عليا، يجب أن يعود إلى الحالة الأرضية عند إطفاء المؤثر عليه، لغاية تورطه في تفاعلات ضوئية كيميائية ويفقد هويته. ففي الغازات الأحادية الذرية عند ضغط منخفض وحرارة، سيحدث انتقال انعكاسي مع انبعاث أشعة ويشبه في هذه الحالة حالته الأولى. ولكن في الأنظمة المكثفة مثل المحاليل، الصلبة عديدة الذرية وأيضا في الغازات ولكن عند ضغط معتدل، فإنه يوجد أكثر من طريق ممكن لإثارة الجزئ لتشتيت الطاقة أو إثاراتها. هذه الطرق المختلفة أو المتنوعة تندرج تحت العمليات الكيميائية الضوئية في الجزيئات المثارة إلكترونياً. بعض من هذه التحويلات واضحة الصفات للجزئ وتكون أحادية الجزئ، بينما البعض الآخر يعتمد على التشويش الخارجى وربما تدخل التصادمات الثنائية الجزئ كل هذه العمليات الفيزيائية الضوئية يجب أن تحدث في فترة زمنية أقل من الفترة الزمنية الإشعاعية الطبيعية للجزئ والأولية تعتبر محققة بواسطة ثوابت معدل الإشعاع لها:

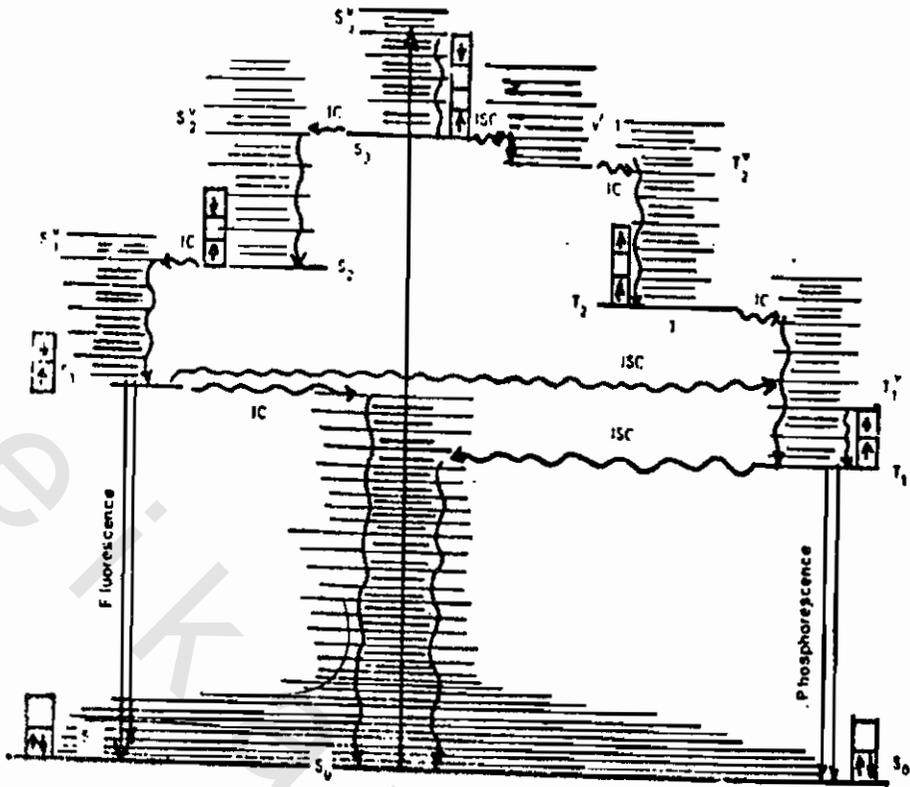
بعد الفعل الابتدائي للامتصاص:



١- حيث المركب A^* إما الجزئ المثار إلكترونياً بكمية طاقة اهتزازية في الحالة S_1 أو الجزئ المثار إلى حالات طاقة عليا S_1 ، S_2 وهكذا والعمليات الفيزيائية الضوئية المختلفة تلك يمكن حدوثها في الجزئ وهى:

	$A^* \rightarrow A^* + \text{heat}$	تحول داخلي	(1C) $S_n \rightleftharpoons S_1$	(2)
	$A^* \rightarrow A + \text{heat}$	تحول داخلي	(1C) $S_1 \rightleftharpoons S_0$	(3)
	$A^* \rightarrow A + h\nu_f$	انبعاث	(-) $S_1 \rightleftharpoons S_0$	(4)
جزئيات	$A^* \rightarrow {}^3A + \text{heat}$	فلورسيني		
		عبور داخل	(1SC) $S_1 \rightleftharpoons T_1$	(5)
أحادية		النظام		
	${}^3A^* \rightarrow A + h\nu_f$	انبعاث	$T_1 \rightleftharpoons S_0$	(6)
		فوسفور سنس		
	${}^3A \rightarrow A + \text{heat}$	عبور داخل	(ISC) $T_1 \rightarrow S_0$	(7)
		النظام انعكاسي		
	$A^* + S \rightarrow A + \text{heat}$	إطفاء بالمذيب	(Sq)	(8)
ثنائي	$A^* + A \rightarrow 2A + \text{heat}$	إطفاء ذاتي	(Sq)	(9)
الجزئية	$A^* + Q \rightarrow A + Q + \text{heat}$	إطفاء شوائب	(Iq)	(10)
	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	طاقة إلكترونية	(Et)	(11)
		منقولة		

حيث أن A^* ، 3A ، A الجزئيات في الحالة المثارة الأولية، الثلاثية أو في الحالة الأرضية على الترتيب. وفي العمليات لفقد الإشعاع مثل التحويل الداخلي أو العبور داخل النظام فالطاقة الزائدة سوف تفقد في الوسط الخارجي على هيئة طاقة حرارية. بعض من تلك العمليات الأحادية الجزئية يمكن تمثيلها بواسطة مخطط جابلونسكي شكل (1). الاستقالات الإشعاعية يمكن ترميزها بواسطة الأسهم المستقيمة، بينما العملية عديمة الإشعاعية يمكن ترميزه بسهم موج. كما هو مبين في المعادلات ٧، ٢، ٣، ٤، ٥، ٦ على التوالي.

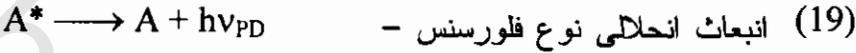
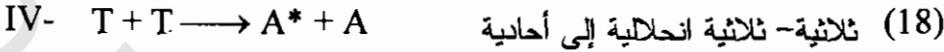
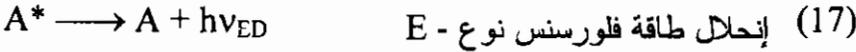


Schematic

شكل (١) مخطط جابلونسكى لأنواع المختلفة للفيزيائية الضوئية.

S_n^V ، S_n عدد حالة الطاقة الفردية، حالة الاهتزازية الإلكترونية المثارة.
 T_n^V ، T_n عدد حالة الطاقة الثلاثية، وحالة الاهتزازية الإلكترونية المثارة.
 $1 = IC$ = التحول الداخلي، ISC = عبور داخلي للنظام، F = إنبعاث فلورسيني،
 P = إنبعاث فلورسيني.

العملية المهمة وهي عملية فقد النشاطية أو إزالة النشاطية للجزيئات الثنائية هي انتقال الطاقة الإلكترونية (ET). في هذه العملية الجزئ مبدئياً يثار بواسطة امتصاص أشعه، تنتقل طاقته المثارة بواسطة تقنية فقد الطاقة إلى جزئ آخر. الجزئ الثاني، إذا تمت إثارته، سيأخذ بعد ذلك عدة عمليات كيميائية ضوئية، فيزيائية ضوئية طبقاً للصفة المحفوظ بها تحت ظروف خاصة، عمليات أخرى قليلة يمكن أن تبدأ مثل:



نوع P

الخطوة III، IV المبينة للأنواع (E)، (P) للانبعاث الاضمحلالى لها طيف إشعاعى انبعاثى مشابه لتلك الفلورسنس العادية، لكن مع فترة زمنية طويلة إشعاعية. تلك الفترة الطويلة تعنى أن الحالة الثلاثية متورطة كوسط E- فلورسنس الانحلالية تعرف α فوسفورسنس من لويس.

هذه العمليات الفيزيائية الضوئية، ما تقرر غالبا سلوك الكيمائية الضوئية للجزئ وتختزل ناتج الكم لتفاعل الكيمياء الضوئية لأقل بكثير من الوحدة. الجزئ فى الحالة الأحادية يكون مختلف عن الحالة الثلاثية وكذلك البدء فى عمليات تفاعلية مختلفة، ولهذا للفهم الكامل لتفاعل الكيمياء الضوئية، يجب معرفة واضحة للعمليات المختلفة للفيزيائية الضوئية، بحيث يكون كيف يمتص الكم جزئيا إلى طرق مختلفة أساسا. ولمعرفة كل هذه الأمور سوف نشرح كل خطوة على حدة كما يلي:

انتقالات عديمة الإشعاع- التحول الداخلى والعبور داخل النظام:

عندما يثار الجزئ عديد الذرية فى الأنظمة المكثفة إلى مستوى اهتزاز عال لأول حالة مثارة (أول مستوى) يفقد الزيادة من الطاقة الاهتزازية إلى الوسط المحيط فى زمن قدره تقريبا 10^{-13} ثانية، وهى فترة اهتزاز الجزئ، هذه العملية فى فقد الطاقة تعرف بالتحول الداخلى، لو الإثارة لحالة طاقة أعلى من $[S_1]$ أول مستوى، حيث الجزئ يعود للأدنى سريعا إلى مستوى الاهتزاز صفر لأول مستوى اهتزاز مثار (S_1) فأقدا كل حالات الطاقة الزائدة الإلكترونية والاهتزازية خلال 10^{-12} ثانية. الناشئة عن الفجوة العالية فى الطاقة، الانتقال من S_1 إلى S_0 ليس دائما مناسب بواسطة تقنية فقد الإشعاع. تحت تلك الظروف الدائرية فإن الجزئ يأخذ أى الأمرين وهما:

- ١- العودة إلى الحالة الأرضية بواسطة الانبعاث الفلورسينى أو
 ٢- العبور إلى أعلى حالة ثلاثية أدنى بواسطة فقد الإشعاع أو عدم الإشعاع. هذا الانتقال لعدم الإشعاع من الأحادى المثار إلى الحالة الثلاثية قد يعرف بالعبور داخل النظام. وبالتالي: يوجد نوعان أساسيين للانتقالات عديمة الإشعاع أو فقد الإشعاع:
 ١- تحول داخلى.

٢- عبور داخل النظام. التحول الداخلى على ذلك يعرف بسبب الفقد الإشعاعى للطاقة وهو حدوته بين الطاقة الإلكترونية لنفس نوع الغزل: أحادى- أحادى أو ثلاثى- ثلاثى $S_J \rightarrow S_K$ أو $T_J \rightarrow T_K$ وبالنسبة للحالة الثانية ألا وهى العبور داخل النظام وهو فقد طاقة الإشعاع بين حالتى طاقة لها غزل مختلف للتحول الداخلى وبالنسبة لمعدل العبور داخل النظام K_{ISC} وهو ثابت المعدل:

1a-	S_J	$\xrightarrow{\text{~~~~~}}$	S_I ;	$K_{IC} \approx 10^{12} - 10^{13} S^{-1}$
1b-	S_o	$\xrightarrow{\text{~~~~~}}$	S_o ;	$K_{IC} \approx 10^8 S^{-1}$
2a-	S_I	$\xrightarrow{\text{~~~~~}}$	T_I ;	$K_{ISC} \approx 10^{11} - 10^6 S^{-1}$
2b-	T_I	$\xrightarrow{\text{~~~~~}}$	T_o ;	$K_{TSC} \approx 10^4 - 10^{-2} S^{-1}$

نظرية الانتقالات اللاإشعاعية

انتقال لا إشعاع بين حالتى إلكترونين يمكن تمثيله كحدوث عند نقطة للمقطع لسطح طاقة الوضع. الظاهرة تعتبر مشابهة لأحد التلاقى فى طيف التفكك المسبق للجزيئات الثنائية الذرية. ففى جزئ عديد الذرية -N بأشكال اهتزازية 3N-6 سوف يوجد 3N-6 عديد الأبعاد العالية الأسطح واصفاً دوال طاقة الوضع لكل شكل.

وسوف يوجد عدة نقاط للعبور أو نقاط قريبة لمكان العبور فيما بينها ونقطة العبور هى نقطة مساوية لطاقة كل المحنات ويحدث الانتقال انعكاسيا عند نقطة متساوية الطاقة (isoenergetic) لأعلى مستوى اهتزاز لأدنى حالة طاقة والزيادة فى الطاقة الاهتزازية تتسبب بسرعة لأدنى اهتزاز متنوع. إذا تحويل اللاإشعاعى للطاقة تدخل لنوعين:

- ١- الانتقال الرأسى للطاقة عند نقطة تساوى الطاقة من مستوى نقطة - صفر للحالة الإلكترونية العالية إلى حالة الاهتزاز العالية للحالة الإلكترونية الأدنى.
 ٢- الفقد السريع فى فقد طاقة الاهتزاز بعد الانتقال والحالة الثانية الأخيرة ما هى إلا فقط ارتخاء اهتزازى.

نظريات عديدة قد قدمت للانتقال الأفقى عند نقطة التساوى للطاقة فقد اعتبر جوتّرمان نظام مكثف وحاول لتفسيرها بنفس الطريق بواسطة تقنية التشعع، ففى انتقال

التشعع، حالتى الطاقة سيرتبطان بواسطة فوتون أو مجال إشعاع. ففى انتقال عدم الإشعاع، الارتباط سيأتى حول بواسطة مجال الفوتون الشبكية البلورة لكن هذه النظرية تعتبر متضاربة مع الملاحظة أن حدوث التحول الداخلى أيضا فى الجزيئات عديدة الذرية مستقلة مثل البنزين. فى مثل هذه الحالات الوسط لا يساهم بنشاط ما عدا كمنبع حرارة أو مستودع حرارة. وبالتالي هذا يؤخذ فى الاعتبار فى النظريات المقترحة بواسطة روبنسون وفروسن.

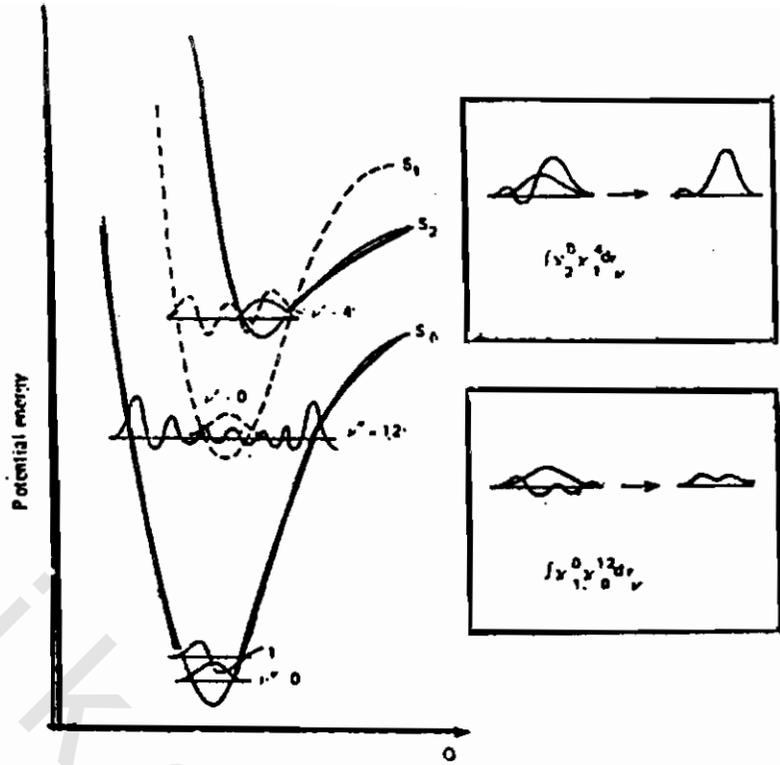
ففى نظرية انتقال الإشعاع، معامل عزم الثنائى القطبى $\bar{\mu}$ تربط حالتى الطاقة الإلكترونية وتكامل التداخل لفرانك- كوندون احتمالية الانتقال الرأسى $(\int \psi_f \bar{\mu} \psi_i d\tau)^2$ بين دوال الموجة الاهتزازية الإلكترونية (vibronic) للحالتين. ففى نظرية انتقال عدم الإشعاع (عدم التشعع)، الحالتين يرتبطا بواسطة معامل يسمى معامل الطاقة الحركية النووية \bar{J}_N وتكامل التداخل لفرانك- كوندون تحدد احتمالية الانتقال الأفقى بين دوال طاقة الوضع لحالتى الإلكترونية. ومعامل \bar{J}_N له تأثير على حالة بورن- أوبن هيمر فقط بحيث الحركة النووية والإلكترونية يمكن فصلها من هنا لو أن ψ_i ، ψ_f دوال الموجة للحالتين المرتبطتين الابتدائية والنهائية، إذا تحت ظروف التشويش \bar{J}_N احتمالية انتقال الطاقة بين تلك الحالتين هى:

$$\begin{aligned} \text{الاحتمالية} &= [\int \psi_f^* \bar{J}_N \psi_i d\tau]^2 \\ &= [\int \psi_f \bar{J}_N \psi_i d\tau_e \int \chi_f^v \int \chi_i^v d\tau_v \int S_f S_i d\tau_s]^2 \end{aligned} \quad (20)$$

حيث أن $d\tau_s$ ، $d\tau_v$ ، $d\tau_e$ ، التركيب الفراغى للحركة الإلكترونية والاهتزازية والمغزلية على التوالى وفعل التشوش على دالة موجة الإلكترونية فقط، وهو أول جزء فى المعادلة، الجزء الأخير تكامل الغزل. وهو يساوى الوحدة عندما دوال الغزل للحالتين مثل بعضهما بطريقة أخرى تكون بصفر ولكن لا تكون بصفر تحت غزل- مدار تفاعل مزدوج، الجزء الأوسط يعين تداخل الفيصل لدوال موجة الاهتزاز للحالتين المرتبطتين وهو تكامل فرانك- كوندون الشائع، أكبر تكامل للتداخل يشير إلى أعلى كفاءة انتقال وللفهم كفيًا للتصور يمكن تحديدها من طاقة السطح الوضعية للحالة الأرضية وأعلى اثنين للحالات الإلكترونية S_1 ، S_2 لجزئ بسيط ثنائى الذرية شكل (٢).

فرق الطاقة بين S_1 ، S_2 عموما أعلى بكثير من حالة الطاقة العليا S_1 ، S_2 ، S_n وهكذا. لهذا مستوى اهتزاز صفر $S_1(v''=0)$ يمكن أن يتداخل فقط مع مستوى عال الاهتزاز للحالة الأرضية S_0 . فى هذا المخطط $v''=12$. وتكامل فرانك - كوندون هو:

$$\int \chi_i^{v''=0} \int \chi_i^{v''=12} d\tau_v$$

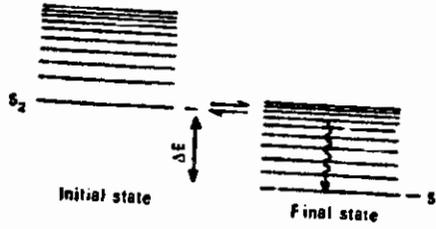


شكل (٢): طاقة الوضع السطحي للحالات S_0 ، S_1 و S_2 وتكامل تداخل فرائك كوندون (A): تداخل تكامل بين $S_0^{v=0}$ ، $S_1^{v=4}$ (B)، $S_0^{v=0}$ ، $S_2^{v=12}$ طاقة الانتقال الأفقية.

كما هو ملاحظ أن المنحنيات تقريبا متوازية ويتداخل قرب إتزان الشكل الهندسي الفراغي النووي حيث الطاقة الحركية كبيرة. بمعنى آخر تخلص طاقة الوضع السطحي للحالات S_1 ، S_2 تكون مثل تقاطع المنحنين عند نقطة $v=0$ ، $v=4$. عند نقطة التقاطع أسفل المنحنى يكون عند موضع نهائى للذبذبة الاهتزازية حيثما الطاقة تكون كل الوضع ودالة الاحتمالية تكون كبيرة وتكامل التداخل هو:

$$\int \chi_2^{v=0} \int \chi_1^{v=4} d\tau_v$$

الانتقال على العموم اللا انعكاسى يتبعه مباشرة ظاهرة انحلال اهتزازى سريع جدا. الانتقال اللا انعكاسى لا يكون ناتج عن أى فرق فى الاحتماليات للأمام $S_2 \rightarrow S_1$ والانعكاسية $S_2 \leftarrow S_1$ انتقال لا إشعاعى ولكن ناتج عن الفرق فى كثافة حالات الطاقة فى الحالة النهائية والابتدائية وكثافة حالة الطاقة (ρE) تحدد بعدد مستويات الاهتزاز لكل وحدة طاقة مرتحلة (سم^{-1}) عند طاقة الحالة الإبتدائية من الشكل (٣). فإننا نلاحظ أن من الحالة الإبتدائية تكون عند أو طاقة نقطة الصفر تكون S_2 مستويات الطاقة متفرقة جدا بمسافة واسعة.



شكل (٣) معدل الانتقال الأفقى من الابتدائى إلى النهائى كدالة لكثافة حالة الطاقة.

فمن نظريات التفاعلات أحادية الجزيئية نحن نعرف أن فى أى لحظة عندما تنتقل الطاقة إلى أشكال اهتزازية مختلفة، من الصعب تجميع تلك إلى حالة الطاقة الاهتزازية الابتدائية للجزيئ المترابك.

مثيل التحلل الطاقة المتساوية الفعالية E توصف بواسطة

$$E = \Delta E + \frac{1}{2} \rho E \quad (21)$$

حيث ΔE تكون فرق طاقة (O-O) بين S_1 ، S_2 والطاقة $E = \sum v_n h \nu_n$ ، حيث v_n عدد كم الاهتزازى v_n مقابل تردد الاهتزاز فى الحالة النهائية (إلكترونية أدنى) وهذا يعنى زيادة فى ΔE .

تؤكد أن مستوى الاهتزاز عال لحالة إلكترونية أدنى تكون متساوية الفعالية بطاقة صفر للحالة العليا.

للجمع، انتقالات لا إشعاع تكون مفيدة بواسطة ثلاث عوامل:

- ١- كثافة الحالات ρE مستويات الطاقة الاهتزازية.
- ٢- اتساع فجوة الطاقة ΔE بين الحالات الإلكترونية المتفاعلة.
- ٣- تداخل الاهتزازات أو عامل فرانك- كوندون.

هذه العوامل الثلاثة تشتمل فى تعبير مشتق بواسطة روبنسون وفروش من نظرية

زمن- الستوقف التشوش، بالنسبة لعدم إشعاع انتقال الطاقة أو احتمالية انتقال اللاإشعاع

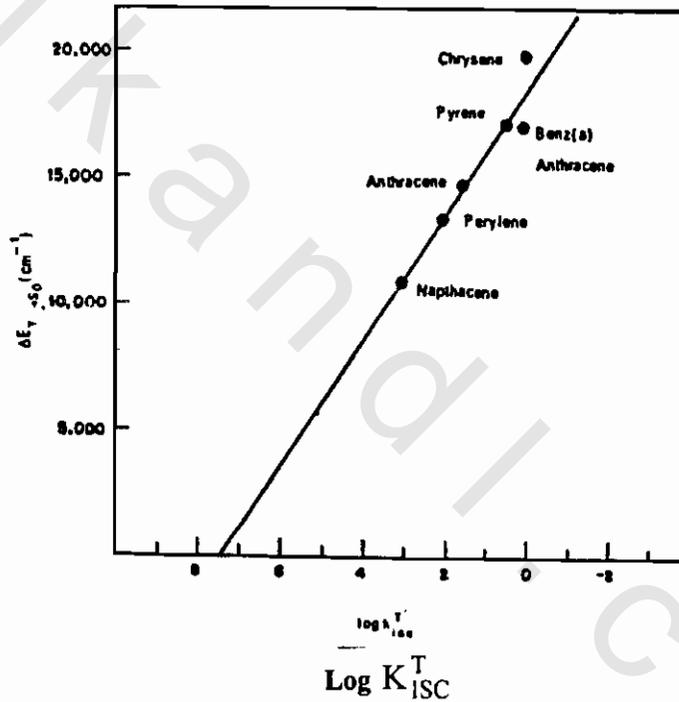
K_{NR} لكل وحدة زمن.

$$K_{NR} = \frac{4\pi^2}{h} \rho E V^2 \quad (22)$$

$$= \left[\frac{4\pi^2}{h} \rho E \right] [\beta^2] \left[\int \chi_f^{v'} \chi_i^{v'} d\tau_v \right]^2 \quad (23)$$

هنا β^2 تفاعل الطاقة بين الحالتين، ويشتمل تفاعل مع كل مستويات الاهتزاز في الحالة النهائية تقترب إلى الحالة الابتدائية وبعد ذلك يعتمد على فرق الطاقة O-O (ΔE). هذه المناقشة تعطى شرح لحقيقة أن الانبعاث الفلورسينى عادة يلاحظ من مستوى الاهتزاز صفر لأول حالة إثارة للجزئ (قاعدة Kasha كاشا).

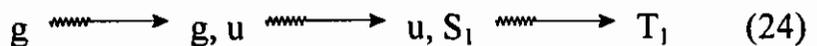
يوجد فرق كبير فى ثابت المعدل $(S_1 \xrightarrow{\text{wavy}} T_1) k_{ISC}$ ، $(S_1 \xrightarrow{\text{wavy}} T_1) k_{ISC}^T$ والنسبة بين المعدلين ربما تكون عالية 10^4 فى عدة جزيئات. هذا يؤدي إلى الفرق فى طاقة نقطة الصفر ΔE_{ST} بين الربط لحالات الفردية والثلاثية. الانتقال الكلى S_1 إلى T_1 ربما لبعض الحالات الآتية $S_1 \xrightarrow{\text{wavy}} T_j \xrightarrow{\text{wavy}} T_1$ ، حيث $\Delta E_{S_1 T_j}$. معامل التحكم حساسية معدلات العبور على فجوة الطاقة بلطف موضحة فى شكل (٤).



شكل (٤) رسم ΔE_{T-S_0} مقابل $\log K_{ISC}^T$ لعدد من المركبات العضوية الهيدروكربونية.

قواعد الاختيار للانتقال للإشعاعى:

هذه العملية هى عكس لتلك الانتقالات الإشعاعية. الجزيئات العضوية المتناسقة عادة تمتلك حالة أرضية متناسقة وحالة مثارة نقيض التناسقية. لهذا الانتقالات المسموحة تكون:



وبالنسبة للانتقالات الممنوعة

$$u \xrightarrow{\text{ممنوع}} g, S_1 \longrightarrow S_0 \text{ and } T_1 \xrightarrow{\text{ممنوع}} S_0 \quad (25)$$

فى الأنظمة غير متجانسة، الانتقالات بين $(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^1(n, \pi^*)$ وكذلك ${}^1(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^3(n, \pi)$ تحدث عادة لو علاقات الطاقة المرتبطة لمثل هذه الانتقالات جيدة ${}^1(\pi, \pi^*) \xrightarrow{\text{ممنوع}} {}^3(\pi, \pi^*)$ و ${}^1(n, \pi^*) \rightarrow {}^3(n, \pi^*)$ أقل احتمالية وبطيئة كما رآها بعض الباحثين.

الانبعاث الفلورسينى:

ميكانيكية الانبعاث الفلورسينى نوقش سابقا. الانبعاث الفلورسينى عادة يلاحظ من الحالة الأحادية المثارة الأولى للجزئ بل لو الانتقال الإلكتروني يعزز الجزئ إلى حالة طاقة أعلى أكثر من S_1 فالطاقة الزائدة فى الأنظمة المكثفة يرسله بعيدا إلى الوسط المحيط كطاقة حرارية والجزئ يأتى ليمكث فى الحالة المثارة الأدنى. فى هذه الحالة له فترة عمر مقيدة بواسطة احتماليات الانتقالية للامتصاص. ففى غياب أى إزالة نشاط للتشويش فالجزئ يمتلك فترة زمنية إشعاعية طبيعية، τ_N عكسيا تتعلق لتكامل شدة الامتصاص كما فى المعادلة ٩٧- الباب الثالث. هذه العوامل التى تؤثر فيما بعد تغير فترة زمن الإشعاع تكون نفس لتلك التى تسبب الاختلاف فى شدة تذبذب فى الإشعاع ثابت المعدل للإشعاع الفلورسينى k_f يمكن تعيينه كما يلى:

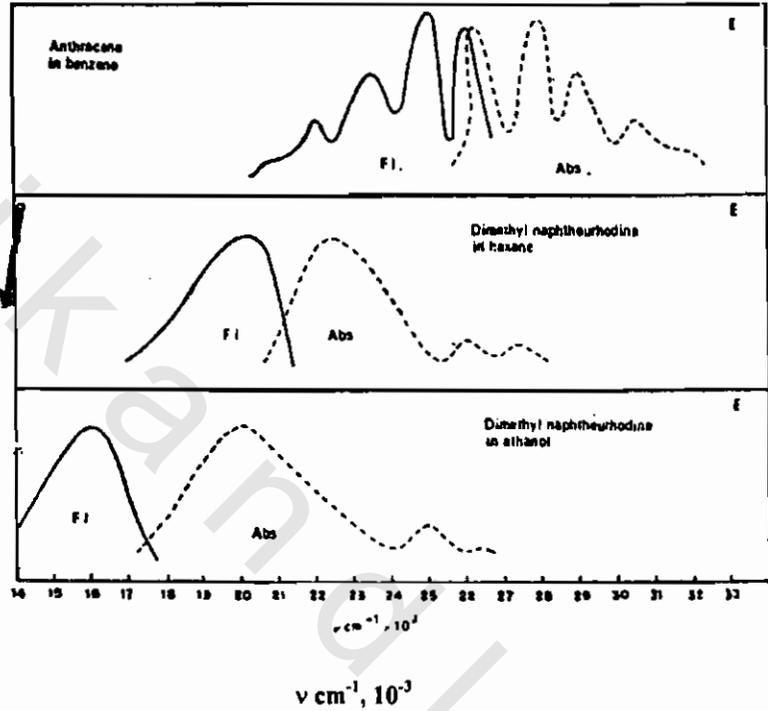
$$k_f = \frac{1}{\tau_N} = \frac{1}{\tau_f^0} \quad (26)$$

ففى وجود عمليات أخرى منافسة إزالة النشاط، متوسط فترة الزمن تكون أكثر اختزالا وفترة الزمن الكلية τ_f تكون:

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + \sum k_i} \quad (27)$$

حيث $\sum k_i$ ثابت المعدل لأول عملية منافسة (ith) يفترض أن تكون أحادية الجزئ. بناءا على شعل مقدم من مبدأ فرانك- كوندون. وتراخى الحرارى لأشكال الاهتزاز، طيف الفلورسينى يكون دائما ملاحظته على الجانب الآخر لطيف الامتصاص، هذه الزحزحة الحمراء للفلوروسينى تؤكد أن وحدة الكم المشعة تعتبر أقل عن وحدة الكم الممتصة بمعنى $h\nu_f < h\nu_a$ زحزحة ستوكس تحت ظروف معينة عند حرارة عالية. عند مستويات للاهتزاز عالية للحالة الأرضية حراريا تكون ساكنة، وأما عكس استوكس $h\nu_f > h\nu_a$ ربما يمكن ملاحظته.

عموماً، يوجد منطقة تداخل بين طيف الامتصاص والانبعاث شكل (٥) كثافة التوزيع في طيف الفلورسينى يكون مستقل أو لا يعتمد لطول موجة الامتصاص كما أن حدوث الانبعاث من حالة الاهتزاز المتراخية العليا. لتؤكد توزيع بولترمان للجزئ في حالة الانبعاث. علاقة صورة المرآة (قاعدة ليفيشن) في طيف الامتصاص لا يلاحظ لو حالة الإثارة لها اختلاف شكل هندسى عن تلك الحالة الأرضية كما في حالة بالنسبة للجزيئات غير المقابلة أو (المترافقة).



شكل (٥) منطقة تداخل بين طيف الامتصاص والانبعاث.

$$\phi_f = \frac{\text{عدد المنبعث ثانية}^{-1} \text{سم}^{-2}}{\text{عدد الممتص / ثانية} \text{سم}^{-2}} = \frac{n_f(h\nu_f)}{n_a(h\nu_a)} = \frac{\text{كثافة الانبعاث}}{\text{كثافة الامتصاص}}$$

$$\frac{F \text{ ايشتاين / ثانية} \text{سم}^{-2}}{I_a \text{ ايشتاين / ثانية} \text{سم}^{-2}} = \quad (28)$$

$$\frac{\text{معدل الانبعاث}}{\text{معدل الامتصاص}} = \frac{k_f[S_1]}{I_a} \quad (29)$$

[S₁] تركيز الجزيئات المثارة الأحادية الأدنى. وأنها لا تعتمد لطول الموجة المثارة ما عدا عندما يحدث تغير كيميائي يمكن تعتبر أدنى وذلك بواسطة منافسة العمليات، إزالة النشاط كما وصف في الباب الخامس. فى الأنظمة المكثفة طرق المرور للإشعاعية هى الشائعة فى عملية تقنية إزالة النشاط إذا هذه العمليات إزالة النشاط. أيضا تختزل فترة زمن الإشعاع. قياس فترة زمن تتعلق بكفاءة التبعث ϕ_f خلال للفترة الزمنية τ_p^0 الأساسية والأصل لفترة الزمن تكون:

$$\tau_f = \tau_f^0 \phi_f \quad (30)$$

لأن عدم اعتماد كفاءة الكم على طول الموجة فمن الممكن إيجاد طيف الفلورسونس المثارة، والذي يعين الاشتقاق التالى: شدة الفلورسونس F تتغير مثل امتصاص الجزئ للضوء I_a وهى أن:

$$F = \phi_f I_a \quad (31)$$

$$= \phi_f I_0 (1 - e^{-2.303\epsilon CI}) \quad (32)$$

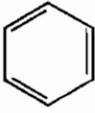
حيث أن ϕ_f كفاءة فلورسونس الكم؛ I₀ شدة الضوء الساقط ، -2 معامل الإمتداد المولارى، -ε التركيز بالمول/ لتر -I طول المسار البصرى: وبالنسبة لامتصاص جزئ صغير، فإن $e^{-2.303\epsilon CI}$ يمكن تمتد لتكون:

$$F = \phi_f I_0 (1 - 1 + 2.303\epsilon CI + \text{higher power}) \\ = \phi_f I_0 2.303\epsilon CI \quad (33)$$

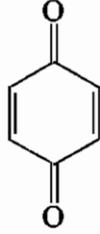
حيث ϕ_f تعتبر مستقلة عن طول الموجة، لو F تقاس كدالة لطول الموجة للضوء المثارة الثابت الشدة I₀، فنتائج الاختلاف فى شدة الفلورسونس تعرف بطيف الفلورسونس المثارة الذى سوف يعكس الاختلاف فى -ε معامل الامتداد المولارى والتي تعتبر كدالة لطول الموجة أو العدد الذرى ومن المعادلة السابقة أن شدة الفلورسونس تتناسب طرديا مع التركيز إذا ذلك يبرهن كطريقة حساسة للقياس للقلورة كيميا. الفلورسونس وعلاقته بالتركيب:

برغم أن كل الجزيئات تعتبر قابلة للامتصاص، لا يلاحظ أن الفلورسونس فى عدد كبير من المركبات، وأن الفلورسونس قد يلاحظ لبعض المركبات التى تأخذ شكل متماسك فى المركبات العضوية والتركيبات الآتية تعرف بالتحلل الفلورى بالتماثل بالتحليل اللوني والتي تكون جزء للجزيئات بالأنظمة المتقارنة للرباط الزوجى، مثل ذلك:

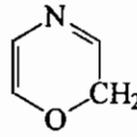
C=C



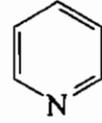
N=O



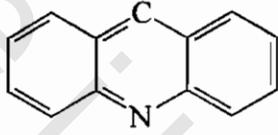
-N=N,



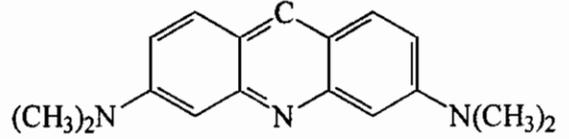
C=O, C=N, -C=S



بعض الاستبدالات تؤدي إلى تعزيز الفلورسنس والتي تعرف بالفلوروكروم بنفس الاحساس كما الأوكسوكروم auxochrome، على العموم يوجد إلكترون مانح مثل NH_2 ، -OH وهكذا، التي تزيد في احتمالية الانتقال أو شدة اللون مثل الأكريندين، الأكريندين البرتقالي.

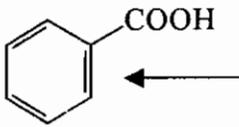


الأكريندين البرتقالي
(لافلورسنس)

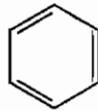


أكريندين برتقالي
(فلورسنس)

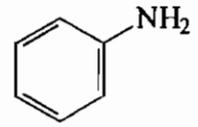
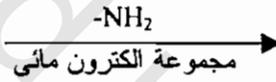
من ناحية أخرى الإلكترون- سحب الاستبدالات يؤدي لتقليل أو يمنع الفلورسنس كاملاً. في المحاليل المخففة بالماء، الأنيلين يكون حوالي ٤٠ مرة أكثر فلورسيني أكثر من البنزين بينما حمض البنزويك يعتبر غير مشع فلورسيني.



حمض البنزويك
(عديم الفلورسنس)

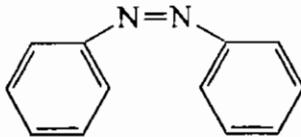


البنزين
(فلورسيني)

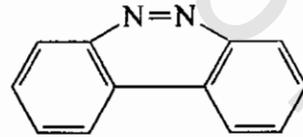


الأنيلين
عالي الفلورسنس

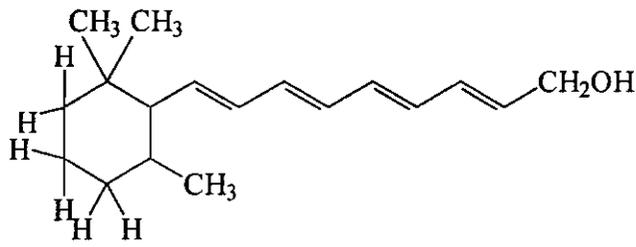
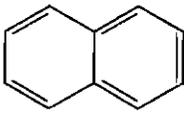
بالمثل الأزوبنزين عديم الفلورسنس، بينما الديازوفينانثرين



الأزوبنزين
لافلورسيني



أزوفينانثرين
فلورسنس



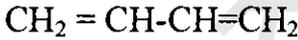
نفتالين

فلورسينس

فيتامين (A)

يعطى فلورسنس $\frac{1}{0}$ النفثالين

معظم الجزيئات العضوية فلورسنت (تضع) وهو النظام المحتوى على أربطة ثنائية في تركيبه الحلقية السطحية. مثل تلك المركبات المتماسكة لها دور في تركيبه الجزيئي وتزحزح الامتصاص والانبعاث في منطقة المرئية. المركبات التي تمتص عند طاقات عالية أكثر من الأربطة الضعيفة لها لا تعطى فلورسنس. تحت هذه الظروف تفكك سبق هو المفضل.



بيوتاديين

λ_{max} كحول

210 nm (141 KCal mol⁻¹)

125 KCal mol⁻¹

الرابطة الثابتة

الأخيرة انقسام

الطاقة (في

الكحول)



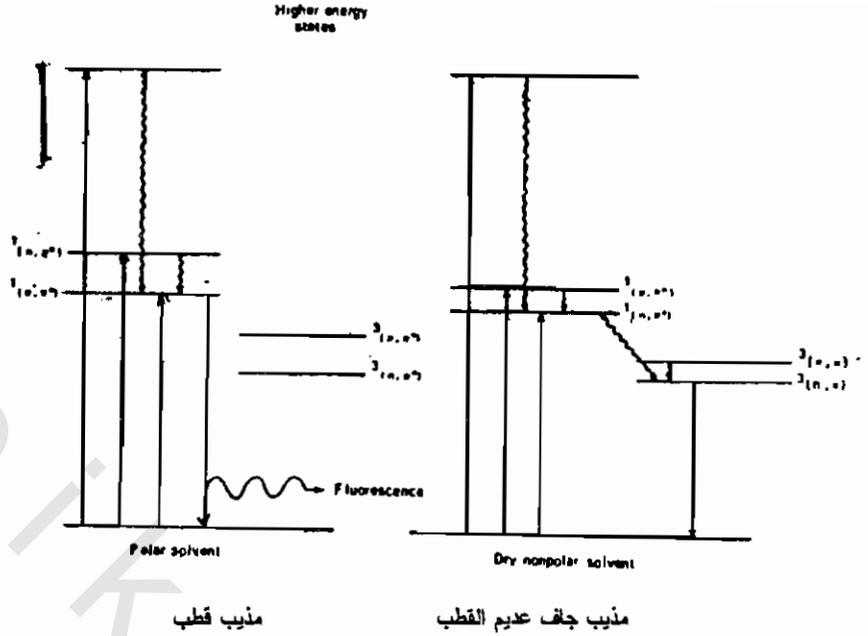
١، ٤ ثنائي فنانيل بيوتاديين

350 nm (80 KCal mol⁻¹)

125 KCal mol⁻¹

فلورسنس

الاستبدالات لها تأثير اعتباري على خصائص الانبعاث للمركبات العضوية. كما أن المذيبات العضوية القطبية لها تأثير على مستويات الطاقة لجزيئات الكلوروفيل شكل (٦). كما أن الذرات الثقيلة المستبدلة تؤدي إلى خفض ناتج الكم الفلورسيني ϕ_r بالتالي تفرز الانبعاث الفوسفورسنس ϕ_p . في سلسلة الهالوجين ويلاحظ أن التأثير يزداد في هذه السلسلة اليود أكثر من البروم وهكذا مع زيادة الوزن الجزيئي للاستبدال. والجدول (١) يعطى المعطيات العملية للمواد الاستبدالية الهالوجينية للنفتالين.



شكل (٦): مستويات للكوروفيل (a) في مذيب قطبي وفي مذيب جاف غير قطبي.

جدول (١) تأثير الاستبدالات الهالوجينية على خصائص الامتصاص للنفثالين.

τ_p	$\nu_p \text{ cm}^{-1}$	$\nu_f \text{ cm}^{-1}$	ϕ_p/ϕ_f	المركب
٢,٥	٢١٢٥٠	٣١٧٥٠	٠,٠٩٣	النفثالين
١,٤	٢١١٥٠	٣١٦٠٠	٠,٠٦٨	١- فلورو نفثالين
٠,٢٣	٢٠٧٠٠	٣١٣٦٠٠	٥,٢	١- كلورونفثالين
١,٠١٤	٢٠٦٥٠	٣١٢٨٠	٦,٤	١- برومونفثالين
٠,٠٠٢٣	٢٠٥٠٠	لايلاحظ	اكبر من ١٠٠٠	١- أيودونفثالين

في بعض المركبات الصبغة برغم أن الاستبدالات الهالوجينية تقلل كفاءة الكم للفورسنس، كفاءة الفوسفورسنس لا تزداد تناسيباً. وفترة الزمن للفوسفورسنس تقل مع ϕ_f . ولقد اقترح أن هذه الصبغات، بجانب عملية التقرير لمعدل العبور الداخلي في النظام $S_1 \rightarrow S_0$, $S_1 \rightarrow T_1$ الانتقال اللاإشعاعي سيأخذ مستوى أعلى بواسطة الاستبدال للذرة الثقيلة.

الانبعاث الفوسفورسنس والحالات الثلاثية:

الحلقات غير المتجانسة مثل البيريدين، الكينولين، الأكردين برغم أنها لا تعطى انبعاث فلورسينى عند درجة حرارة الغرفة، تشع عند طول موجى طويل مع زيادة معدل الاضمحلال عند درجة حرارة النتروجين ٩٦٠م. ولقد اقترح مسبقا من جابلونسكى أن حالة طاقة الانبعاث لطول الموجة تعتبر حالة ثبات شبه مستقرة واقعه تماما تحت حالة S_1 الاحادية. هذه الحالة الشبه مستقرة فيما بعد تحدد مع الحالة الثلاثية بواسطة لويس، التحديد لحالة الفوسفورسنس مع الحالة الثلاثية ثبتت تتابعيا بهم بالنسبة لصبغة الفلورسنس الحمضية فى حمض البوريك الزجاجى. عديد للجزيئات تنتقل إلى الحالة الثلاثية بواسطة العبور داخل النظام من حالة أولية مثارة باستخدام منبع على الشدة الإثارية.

الاحتمالية الانتقالية يمكن أن تعزز بواسطة التفاعلات الازدواجية لمدار - الغزل وتحقق بواسطة عدد من التقنيات المشار إليها فيما بعد.

١- تشويش ذرات ثقيلة خارجية:

هذا التأثير اكتشف مسبقا بواسطة كاشا حيث لاحظ أن مخلوط: ١- كلورونفثالين ويويد الايثيل كل منهما على انفراد لا لون له. يكون أصفر وأن هذا اللون يؤدي إلى زيادة فى شدة الامتصاص للانتقال $T_1 \rightarrow S_0$ ، هذه الزيادة فى شدة الامتصاص تؤدي إلى زيادة فى مدارها لغزل المزدوج عندما الإلكترونات - π للنفثالين تخترق بقرب المجال السنوى الكبير للبيود. وشدة الانتقال تزداد مع العدد الذرى للاستبدال الهالوجينى فى المذيب. وهكذا تشويش الذرة الثقيلة الخارجى يمكن تصوره حول الزيادة المنتظمة فى الفوسفورسنس إلى الفلورسنس للنفثالين شكل (٨).

ثانيا: الطريقة الثانية فى الانتقالات الأحادية- الثلاثية يمكن أن تتأكد للجزيئات القابلة للمغناطيسية مثل الأوكسوجين وأكسيد النتريك. كما أن أيفان لاحظ أن الانتقال $T_1 \rightarrow S_0$ لعدد كبير للجزيئات العضوية يمكن ملاحظته، لو أن تركيز المحلول للمواد المشبع بالأوكسوجين عند ضغط عال. هذا التقرير يلاحظ فى وجود الأوكسوجين يختفى عندما الأوكسوجين يزاح.

كفاءة الكم للفلورسنس والفوسفورسنس للمركبات الهيدروكربونية العضوية فى حرارة منخفضة مثل (EPA) كفاءة الفلورسنس والامتصاص (إيثير: أيزوبرانول: إيثانيل الكحول فى النسبة ٥:٢:٢).

هذا يقترح أن الاضمحلال للإشعاع المباشر من $S_1 \rightarrow S_0$ يكون احتمالته قليلة جدا. كل طرق الاشعاع إلى الحالة الأرضية تعتبر مزدوجة مثل الحالة الثلاثية. والانتقال التتابعى المقترح هو:



حيث أن T_1^v ، S_0^v الاهتزازية المثارة لحالات T_1 ، S_0 على الترتيب. الانتقال المزدوج فى الاتجاه الأفقى عند نقطة متساوية الطاقة وهى تلك خطوة معدل التعيين، يتبعها إتران حرارى سريع. فى مثل هذه الحالات:

$$\phi_f + \phi_p + \phi_{ISC}^T (T_1 \xrightarrow{\text{}} S_0) \simeq 1 \quad (34)$$

فلو أن كفاءة الكم أقل من الوحدة، غالبا فى غياب تفاعل الكيمياء الضوئية. تحول داخلى مباشر من $S_1 \rightarrow S_0$ مثل مستوى الاهتزاز العالى للحالة الأرضية. فلو أن حالة الطاقة الأولى تتقاطع عند نقطة أكبر من مستوى اهتزازى صفر لحالة الانتقال، والمعامل الخاضع للحرارة $e^{-w/KT}$ ربما يدخل فى ثابت معدل العبور داخل النظام. جزء من الطاقة (w) المقابلة لطاقة التنشيط تحتاج لرفع الجزيء من نقطة الصفر إلى نقطة التقاطع.

حاصل الكم للفوسفورسنس ϕ_f يبين كما يلى:

$$\phi_f = \frac{\text{عدد الكم المنبعث لكل ثانية لإشعاع فوسفورسنس فى انتقال } T_1 \rightarrow S_0}{\text{عدد الكم الممتص لكل ثانية فى الانتقال } S_1 \rightarrow S_0}$$

$$\phi_f = \frac{\text{معدل الفوسفورسنس}}{\text{معدل الامتصاص}} = \frac{k_p [T_1]}{I_a} \quad (35)$$

$$= \frac{\text{شدة اينشتاين للفوسفورسنس}}{\text{شدة الامتصاص}} = \frac{P \text{ einstein } S^{-1}}{I_a \text{ einstein } S^{-1}} \quad (36)$$

$[T_1]$ تركيز الجزيئات الحالة الثلاثية.

ولأن الطبيعة الانتقالية للانتقال $T_1 \rightarrow S_0$ ، T_1 تعتبر طويلة الفترة الزمنية وتخضع لتصادم سريع لإزالة النشاطية وتراخى حرارى. وكما أن ناتج أو حاصل الفوسفورسنس لا يلاحظ عند درجات حرارة الغرفة ما عدا لعدة حالات. فقد لوحظ فقط عند حرارة منخفضة فى محلول متماسك زجاجى.

الفترة الزمنية الحقيقية للحالة الثلاثية $\tau_p^0 T_1$ تعتبر مقلوب لثابت المعدل k_p لانبعاث الفلورسنس. وفترة الزمن الفعلية τ_p عبارة عن مقلوب مجموع كل الخطوات التي تزيل نشاط الثلاثية.

$$\tau_p^0 = \frac{i}{k_p}; \tau_p = \frac{1}{k_p + k_{ISC}^T} \quad (37)$$

$$\therefore \tau_p / \tau_p^0 = \frac{k_p}{k_p + k_{ISC}^T} = \frac{k_p / I_a}{(k_p + k_{ISC}^T) / I_o} = \frac{\phi_p}{\phi_T} \quad (38)$$

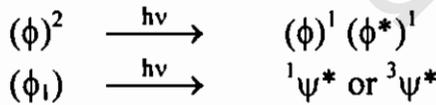
حيث k_{ISC}^T ثابت معدل عبور داخل النظام من الثلاثية إلى الأرضية، ϕ_T ، ϕ_p هما مكافئ الكم لانبعاث الفوسفورسنس وتكوين الثلاثية على التوالي. ϕ_T تتشابه مع مكافئ العبور داخل النظام ϕ_{ISC} بفرض أن كل هذه الجزيئات التي لا تحدث فلورسنس تنتقل إلى الحالة الثلاثية، أي أن:

$$\tau_p^0 = \tau_p \frac{\phi_T}{\phi_p} = \tau_p \cdot \frac{1 - \phi_f}{\phi_p} \quad (39)$$

وبالتالي فترة الزمن للفوسفورسنس تتغير من 10^{-10} ثانية إلى أكثر من ثانية.

التركيب الفراغي الإلكتروني وخاصية الإنبعاث

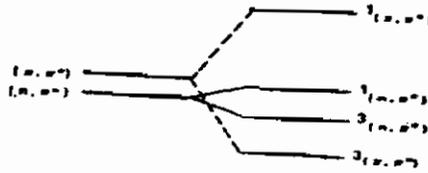
معظم جزيئات الحالة الأرضية أحادية وتحتوى لزوج من الإلكترونات مع غزل غير موازى. وبالإثارة الإلكترونية، الحالة الأرضية والتركيب الإلكتروني المثار يفقد الرباط والحالة الأحادية والثلاثية يعتبر ممكن.



حيث ϕ_s عبارة عن دالة موجة المدار الإلكتروني ψ_s وهما دوال الحالة الأحادية والثلاثية ولهما طاقات مختلفة بسبب تنافر إلكترون - إلكترون في الحالة الثلاثية. النطاق لشطر الأحادي - الثلاثي سوف يحكم بواسطة طاقة التفاعل كما حسب من تكامل التبادل الآتى:

$$\begin{aligned} K &= \iint \phi \phi^* \frac{e^2}{r_{12}} \phi \phi^* d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \iint \frac{(\phi \phi^* e)(e \phi^* \phi)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (40)$$

وهذا يكافئ لتفاعل التناثر الكولومبي بين إثنتين متساويا كثافة الشحنة $(\phi\phi^*)$. وطاقة الانشطار (S-T) وهي ΔE_{ST} تساوى للمقدار $2K$. والقيمة K تعتمد على التبادل بين ϕ ، ϕ^* حيث أن K تتناسب مع عملية التداخل، بمعنى كلما كان التداخل أكبر كلما كانت K أكبر. مثال المدارات π^{α}, n لا يحدث لها تداخل كبير مثلما تقع في سطح تعامدى، بعد ذلك طاقة فصل ΔE_{ST} بين (n, π^*) و (n, π^*) تكون صغيرة بمعنى آخر فى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، المدارات π ، π^* تحل أكثر أو أقل لنفس فراغ التركيب الفراغى. تفاعل داخلى أكثر ينتج فى النسبية الكبيرة ΔE_{ST} . على العموم الحالات الثلاثية والأحادية سوف تتبع السلسلة الآتية: شكل (٧).

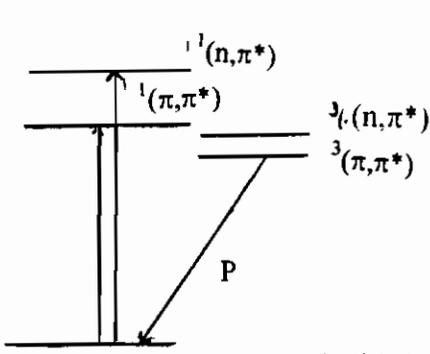


شكل (٧): انشطار حالات الطاقة الأحادية والثلاثية للحالات (π, π^*) ، (n, π^*) .

بعض التحويلات الممكنة (فى الوضع) للحالات (n, π^*) ، (π, π^*) تعطى فى الشكل (٨) لتمثيل بعض الجزيئات.

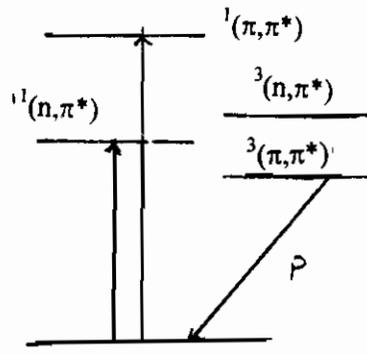
أقل قيمة لفرق الطاقة يمكن تسهل العبور داخل النظام. ونتوقع الحالة الأحادية تكون سريعة النفاذ على طول هذا الطريق لو حالة الإثارة أدنى تكون للنوع (n, π^*) . هذا الطريق يعزز أكثر يودى إلى حقيقة أن $\tau_{\pi\pi^*} > \tau_{\pi\pi}$ بمقدار قيمة عشرة بناء على الانتقال الممنوع $(n \rightarrow \pi^*)$. الفلورسنس فى معدل الانبعاث الصعيق لا يستطيع كفايته المنافسة مع العبور داخل النظام، هذا يفسر غياب انبعاث حرارة الفرقة فى المركبات الحلقية غير متجانسة مثل البنزوفينون، الاسيتوفينون الكينولين، الأكردين وهكذا عملية الفوسفورسنس عند حرارة الغرفة فقط.

وفى المركبات العضوية، الفترة القصيرة (π, π^*) تعتبر أقل حالة إثارة S وفجوة الطاقة بين الحالات $(\pi, \pi^*)^1$ ، $(\pi, \pi^*)^3$ تعتبر كبيرة. كلا من هذين العاملين لهما تأثير لعملية الانبعاث الفلورسنس وعلى العموم الهيدروكربونات العضوية تعتبر جيدة الفلورسنس.

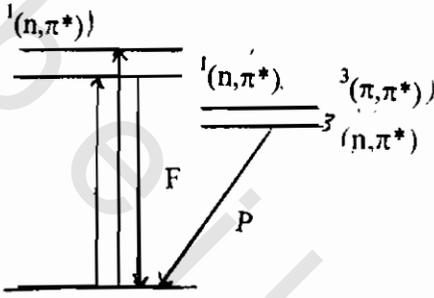


عضوية كربوكسيلية وبازين

(ا)

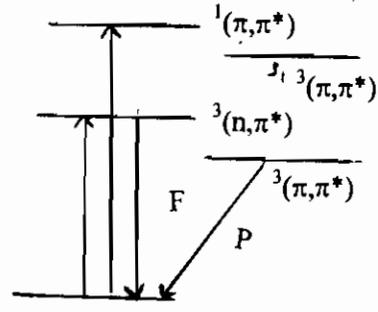


(ب)



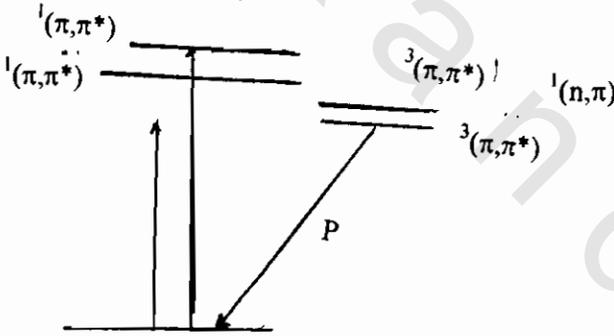
كينولين في مذيب

(ج)



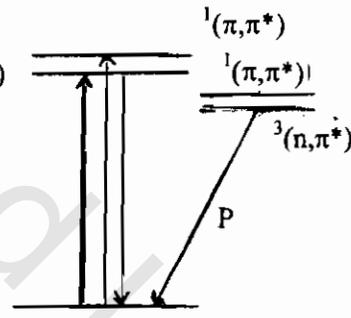
بعض الصبغات

(د)



كينولين - فينازين

(هـ)



عدم الاحتمالية عال

(و)

شكل (٨): انتقال الوضع (π, π^*) و (n, π^*) حالات أحادية وثلاثية الطاقة لبعض الجزيئات وخصائص الانبعاث لها.

بعض المعطيات تحقق الفرق في الطاقة ΔE_{ST} ، ϕ_{ISC} العبور داخل النظام مسجلة في الجدول (٢).

ϕ_{ISC}	$\Delta E \text{ KCal mol}^{-1}$	المركب
		الحالات (π, π^*)
٠,٢٤	٣٠,٠٠	البنزين
٠,٤٠	٢٩,٢	نفتالين
٠,٧٦	١٩,٠٠	فينانثراسين
٠,٩٦	١٥,٠٠	ثلاثي فينيلين
		حالات (n, π^*)
١,٠٠	٥,٠٠	بنزوفينون
٠,٩٩	٥,٩	ثنائي أسيتايل
٠,٣٢	٢٩,٢	كينولين

الحركية الفيزيائية الضوئية للعمليات أحادية الجزيئية:

ثابت معدل العمليات الأحادية الجزيئية يمكن تعيينها من معطيات الطيف وباستخدام عوامل في ميكانيكية الكيمياء الضوئية. غالبا طبيعة نواتج الضوء ربما تختلف مع تغير تلك العوامل بناء على بعض المشوشات. وفي عدم وجود جزيئات ثنائية مثبطة وتفاعلات كيميائية ضوئية، فخطوات التفاعل الآتية تعتبر مهمة في إزالة نشاط الجزيئات المثارة العائدة إلى الحالة الأرضية.

المعدل	الخطوة
I_a	إثارة
$k_{IC}[S_1]$	تحول داخلي
$k_{ISC}[S_1]$	عبور داخل النظام
$k_f[S_1]$	فلورسنس
$k_p[T_1]$	فوسفورسنس
$k_{TSC}[T_1]$	عبور داخل النظام إنعكاسي

حيث أن k_s ثوابت المعدل على التوالي. $[S_1]$ ، $[T_1]$ تركيز كل من جزيئات في الحالة الحادية والثلاثية.

تحت ظروف اتزان الضوئية الساكنة بمعنى أن معدل التكوين $[S_1]$ = معدل إزالة

النشاط $[S_1]$

$$I_a = (k_{IC} + k_{ISC} + k_f) [S_1] \quad (41)$$

وكذلك

$$[S_1] = \frac{I_a}{(k_{1C} + k_{1SC} + k_f)} \quad (42)$$

إذا ناتج الكم للفورسنس ϕ_f' في غياب أى مؤثر خارجى يكون من المعلومات.

$$\phi_f' = \frac{k_f[S_1]}{I_a} = \frac{k_f}{k_{1C} + k_{1SC} + k_f} \quad (43)$$

بالمثل بالنسبة $[T_1]$

$$K_{1SC} [S_1] = (k_{1SC}^T + k_p) [T_1] \quad (44)$$

بالاستبدال للمادة S_1

$$T_1 = I_a \left(\frac{k_{1SC}}{k_{1C} + k_{1SC} + k_f} \right) \left(\frac{1}{k_{1SC}^T + k_p} \right) \quad (45)$$

إذا ناتج الكم للفورسفسونس ϕ_p من المعادلة (٣٥)، ٤٥ نحصل على

$$\phi_p = \frac{k_p [T_1]}{I_a} \quad (35)$$

$$= \left(\frac{k_{1SC}}{k_{1C} + k_{1SC} + k_f} \right) \left(\frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p} \right) \quad (46)$$

$$= \phi_T \frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p}$$

فلو ان $k_{1SC} \gg (k_{1C} + k_f)$ مثلما عموما حالة للمركبات العضوية خصوصا

الهيدروكربونات المركبات غير المتجانسة، كفاءة الفوسفورسنس الحقيقية تعطى بواسطة

$$\phi_f' = \frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p} = k_p \tau_p \quad (47)$$

معدل كفاءة الانبعائين هو:

$$\phi_p/\phi_f = \frac{k_p [T_1]}{k_p [S_1]} = \frac{k_{1SC}}{k_f} \left(\frac{k_p}{k_{1SC}^T + k_p} \right) \quad (48)$$

كما توجد تقنيات ثابتة لتحديد ϕ_p^0 ، ϕ_f^0 فى هذا التعبير k_f ، k_p هما مقلوب علاقة

الفترة الزمنية لحالات الفلورسنس والفوسفورسنس k_f يمكن إيجادها عمليا من تكامل

المساحة تحت منحنى الامتصاص، كما أن k_p يمكن تعيينها من معدل الاضمحلال المقاس

للفوسفورسنس عند ٢٩٦م فى EPA.

ناتج الكم للعبور داخل النظام يعبر كما يلي:

$$\phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_{IC} + k_{ISC} + k_f} \quad (49)$$

قيمة النهاية للمقدار k_{IC} يمكن ايجادها وذلك بعمل عدة تقريبات كمثال:

١- لو أن ϕ_p تكون أكبر $1 \approx \phi_p + \phi_f$ إذا $k_{ISC}^T \ll k_p$ وفي المعادلة (٤٨).

$$k_p/k_f = k_{ISC}/k_f = k_{ISC} \tau_f^0 \quad (49a)$$

هذا يعطينا تقييم للمقدار k_{ISC} من معلومته لكل من ϕ_p, ϕ_f, τ_f^0 في التجربة الحقيقية الظروف $1 \approx \phi_p + \phi_f$ لا تساعد.

٢- لو التحول الداخلى $S_1 \rightarrow S_0$ يهمل لكن k_{ISC}^T تكون مقبولة إذا

$$\phi_f + \phi_p + \phi_{ISC}^T \approx 1$$

وناتج الكم للاضمحلال الاشعاعى للثلاثى:

$$\phi_{ISC}^T = 1 - (\phi_p + \phi_f) \quad (50)$$

وكذلك

$$\frac{\phi_{ISC}^T}{\phi_p} = \frac{k_{ISC}^T}{k_p} \quad (51)$$

ولهذا

$$k_{ISC}^T \approx k_p \frac{1 - (\phi_p + \phi_f)}{\phi_p} \quad (52)$$

بمعنى أنها تساوى:

$$\left[\frac{\text{الجزئية المضمحلة الاشعاعية}}{\text{الجزئية المضمحلة المشعة}} \right] \times (\text{ثابت المعدل لإضمحلال الفوسفورسنس})$$

قيمة k_{ISC}^T الآن يمكن حسابها من معلومية ϕ_p, ϕ_f, k_p علاوة على ذلك إذا:

$$\phi_p/\phi_f = \frac{k_f}{k_{ISC}^T} = \frac{k_p}{k_{ISC}^T + k_p} \approx \tau_f^0 k_{ISC} \frac{\phi_p}{1 - \phi_f},$$

$$k_{ISC} = \frac{1}{\tau_f^0} \frac{(1 - \phi_f)}{\phi_f} \quad (53)$$

مثال: حساب الانتقال الاشعاعى فى البنزين:

$$\phi_f \quad \text{عند} \quad \text{للبنزين} \quad -77^\circ\text{C} = 0.2$$

$$\phi_p \quad \text{عند} \quad \text{للبنزين} \quad -77^\circ\text{C} = 0.2$$

k_f - محسوبة من مساحة التكامل تحت امتصاص الطيف.

$$k_f = \frac{1}{\tau_N} = \frac{1}{\tau_f^0} = 2 \times 10^5 \text{ S}^{-1}$$

k_p - محسوبة من إضمحلال الفوسفورسنس

$$k_p = 3.5 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1} \quad \text{من المعادلة ٣٩}$$

$$k_{sc} = \frac{1 - \phi_f}{\phi_f} k_f = \frac{1 - 0.2}{0.2} \times 2 \times 10^5 \text{ S}^{-1} = 8 \times 10^6 \text{ S}^{-1}$$

$$k_{isc}^T = 3.5 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1} \times \frac{1 - (0.2 + 0.2)}{0.2} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1}$$

ثابت المعدل للعمليات أحادية الجزيئية الفيزيائية الضوئية لبعض الجزيئات

العضوية كما في الجدول ٤.

جدول (٤) ثوابت المعدل لبعض المركبات العضوية للعمليات الكيميائية الفيزيائية الضوئية. أحادية الجزيئية.

المركب	ϕ_f	ϕ_p	k_f ١٠ ^{-١} ثانية ^{-١}	k_p^0 (ل) ثانية ^{-١}	k_{isc}^T (ب) ثانية ^{-١}	k_{isc} (ج) ثانية ^{-١}
١- فتالين	٠,٥٥	٠,٠٥	١	٠,٤٤	٠,٣٠	٦٠×١
١- كلورونفتالين	٠,٠٦	٠,٥٤	٣	١,٧	١,٤	٧٠×٥
١- برومونفتالين	٠,٠٠٢	٠,٥٥	٣	٢٨	٠,٢٢	٩٠×٢
١- أيودونفتالين	٤-١٠	٠,٧٠	٢	٣٥٠	١٥٠	١٠١٠×٣
بنزوفينون	٤-١٠	٠,٩٠	١	١٦٠	١٨	١٠١٠×١
أستوفينون	٤-١٠	٠,٦٣	٠,٤	٧٦	٥٠	٩٠×٥
ثنائي أسيتايل	٣-١٠	٠,٢٥	٠,١	١٢٥	٣٧٥	٧٠×٢
كينولين	١-١٠	٠,٢٠	١٠	٠,١٥	٠,٥	٧٠×٨

أ- من المعادلتين (٣٩)، (٣٧)، ب- المعادلة (٥٢)، ج- المعادلة (٥٣).