

الباب السادس

الميكانيكية الفيزيائية الضوئية لعمليات الجزيئات الثنائية

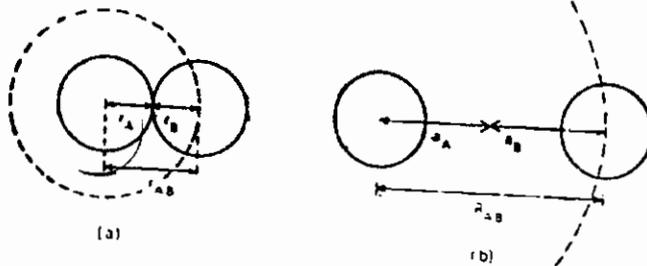
١- حركية الصدمات والضدمات الضوئية

الظروف الأولية لعمليات الجزيئات الثنائية وهو التقارب بين الجزيئات والتي تعرف بعملية الصدمات، أو المدخل أو الممر الضيق في حد ذاته يعتبر متغير ويعتمد على طبيعة التفاعل بين الجزيئات المتصادمة ويمكن تعريف الصدمات بالنسبة للحالة الأرضية الثابتة بناء على النظرية الحركية، وهو أن الجزيئات من المفترض لها إطار خارجي له سمك وذلك بفرض تخطيطي. وعدد الصدمات بعد ذلك لكل جزيئين بفرض غير متماثلين كما قد نرسم إليها بالرمز [A] جزيء، الرمز [B] جزيء أو بين جزيئين متماثلين على الترتيب كما يلي لكل ثانية:

$$\sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} r_{AB}^2 [A] [B] \text{ and } 2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}} [A] r_A^2 \quad (1)$$

حيث الرمز (μ) يعرف بالكتلة المختزلة وهو يساوى المقدار $M_B M_A / (M_A + M_B)$ والوزن الجزيئي لأى منهما، r - نصف القطر للجزيئات الداخلة فى الصدمات بالسنتيمتر، وهى تساوى مجموع أنصاف الأقطار أو المتوسط وهى $r_{AB} = (r_A + r_B)$ ، والمقطع العرضى للصدمة $\sigma_k = \pi r_{AB}^2$ سم² وهو المدار أو الإطار الخارجى لهما، عدد الصدمات أو التردد لكل من Z_{AA} Z_{AB} يعين لكل وحدة تركيز لكل من الجزيئات المختلفة أو الجزيئات المتشابهة الأقطار والأوزان وهى تتراوح فى المدى $10^9 - 10^{10}$ عند الظروف العادية لدرجات الحرارة.

وبالنسبة لجزيء فى الحالة النشطة المثارة، ربما عملية الاتصال المباشر بين الجزيئات المؤثرة فى التفاعل ليست ضرورية وتأثير المقطع العرضى بالنسبة للصدمات الفوتو بصرية ربما يكون أكبر بكثير عنه بالنسبة للحركية كما فى الشكل (١).



شكل (١) مخطط يمثل أ- حركية الصدمات. ب- حركية الصدمات الضوئية.

وتأثير المقطع العرضي $\sigma = (\pi r_{AB}^2)$ بالنسبة للصدمات الضوئية كما هو أنه يتناسب تناسباً طردياً مع مربع المسافة R_{AB} فوق ذلك الجزئ المثار ليتفاعل مع جزئ آخر لتعطى حول التغير الفيزيائي أو الكيميائي. ويكون مختلف أو متغير للأشكال المختلفة. وتستخدم بالنسبة للغازات الذرية والأبخرة والتي سوف نتعرض لها أولاً لأن برهنة تلك غنية بالمعلومات حول شكل أو هيئة حالة التفاعلات الوسطية المثارة. (للتفاعل الداخلي).

- صدمات الجزيئات في الحالة الغازية والبخارية وميكانيكية الاحباط للفلورسنس

تمت دراسة عملية الكبت للإشعاع الرنيني لعنصر الزئبق من الحالة 6^3P_1 المثارة وذلك بإضافة عدد كبير من الغازات، هذه الحالة مختلفة في المنطقة خلال التغير من 6^1P_0 إلى 6^0P_1 لذرات الزئبق والذي له إشعاع قوى في المنطقة 253.7 nm وله فترة عمر طويلة ($\tau = 110 \text{ ns}$) كما أن حركته المغزلية ممنوعة.

كما أن عملية أو ميكانيكية الكبت أو الإطفاء ليست متساوية أو متشابهة لجميع الغازات المضافة كما يمكن تقدير الأساس الميكانيكي بإحدى الوسائل الآتية:

أ- حدوث انتقال للطاقة الإلكترونية إلى جزيئات الغاز المضافة محدثة إثارة لتلك الجزيئات:

ربما مثل ذلك الانتقال ينشأ من الغاز المضاف مع ملازمة الإطفاء لخطوط الطيف الترددية للزئبق. مثل ذلك الخليط الزئبق- والتيتانيوم والزنك- الصوديوم. تحول هذه الطاقة التفاعلية تمتلك مقطع عرض كبير أو قطاع كبير للإطفاء وهذا الصفة سوف نتناولها فيما بعد.

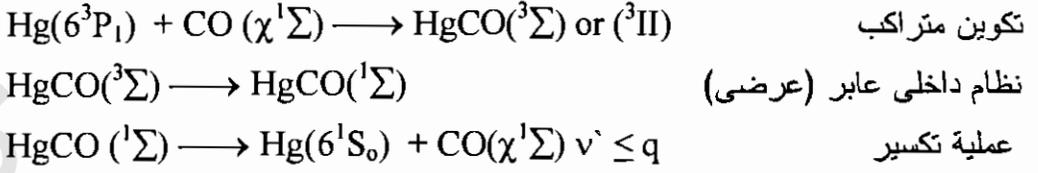
ب- طاقة تتحول على أشكال اهتزازية كابثة ($E \rightarrow V$) في التجربة التقليدية والتي أجريت بواسطة زيمانسكي (Zeemansky). وارتباط وثيق الصلة بين كل من المقطع العرضي للكبت والتلائم المتشابه لفرق الطاقة $Hg(6^3P_0) - Hg(6^3P_1)$ وسعة أو اتساع الطاقة الاهتزازية (Δv) لتلك $v = 0 \rightarrow v = 1$ الانتقالية في الكابت.

الجزيئات البسيطة مثل كل من أكسيد النتروجين (NO)، CO ، N_2 وجد لها معامل كبت عالي جداً جدول (١).

جدول (١): كبت مقطع لبعض الغازات بالنسبة للإشعاع الرنيني للزئبق.

الغاز	الماء	الماء الثقيل	الأمونيا	أكسيد النتروجين	ثاني أكسيد الكربون	النتروجين	الأيدروجين
$\sigma \text{ ln cm}^2$	١,٤٣	٠,٤٦	٤,٢	٣٥,٣	٣,٥٤	٠,٢٥	٨,٦

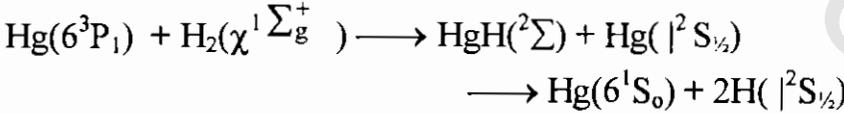
ولكن التجربة الأكثر حداثة هي باستخدام إثارة متوهجة كما ترى أن $Hg(6^3P_0)$ وربما ليست تعتبر في الحالة النهائية لكل الحالات بالنسبة للنتروجين، ولكن أول أكسيد الكربون CO عملية كبت أو إخماد الزئبق من الحالة المثارة إلى الحالة الأرضية الثابتة $Hg(6^1P_0)$ حيث ينتقل ذاته إلى أعلى مستوى اهتزازي ($v = q$) خلال أو أثناء تكوين مترابك كربونيل الزئبق في الوسط.



ميكانيكية أخرى مماثلة قد تقترح لعملية الإطفاء أو الكبت بواسطة أكسيد النتروجين NO، وعليه فإن التفاعل القوي بين الذرات المثارة وبين الكابت وبدء أو ظهور الكابت أساسا لحدوث عملية الإطفاء.

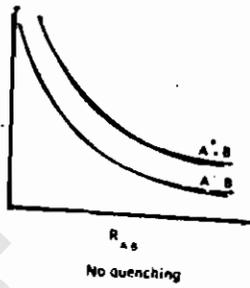
ج- إطفاء أو كبت قد يحدث وذلك باستخدام الغازات الميثالية مثل الأرجون والزينون (الغازات الخاملة). مثل هذه الغازات مكتملة المدار الخارجى لها، لذا فإنها تعتبر جيدة الإطفاء للحالات المثارة، ومن المتوقع أن لمثل تلك الحالات تكون الطاقة الإلكترونية المثارة يكون حدوثها فقط مثل الطاقة الانتقالية ($E \rightarrow T$)، لأن مستويات الطاقة أعلى بكثير من $Hg(6^3P_1)$ عملية تحول كمية كبيرة للطاقة الإلكترونية إلى طاقة إنتقالية ليست عملية فعالة كما هو مستتبط في مبدأ فرانك-كوندون Franck-condon Principle. ويلاحظ أن الزينون للكبت بواسطة تكوين مترابك حيث يتفكك على ابتعاث الطيف.

د- كبت أو إطفاء يؤدي إلى استخلاص لذرة الأيدروجين أو فصل لذرة الأيدروجين: ناتج مثل تلك العمليات في تكوين الشقوق الحرة ويتبعه تفاعل كيميائي تفاعلات الزئبق الضوئية الحساسة يعتبر حالة مهمة لتفاعلات السطح الغاز. أبسط العناصر ولنرمز لها (z) تكبت بواسطة الأيدروجين (H_2) حيث ربما يتم بالشكل الآتى:



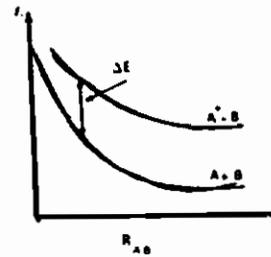
كلا من المركبات العضوية المشبعة وغير المشبعة وجودها يعتبر جيد للإطفاء في حالات عديدة. فصل ذرة الأيدروجين، ربما تعتبر تقنية مناسبة جدا. على الجانب الآخر، شكل لعملية التجميع مستخدمة الإلكترون π - إلى المدار الذرى الفراغى للزئبق تبدو محتملة. أيضا يوجد إمكانية انتقال الطاقة إلى مستوى ثلاثى للكابت.

يمكن تفسير بعض من تلك التقنيات وذلك بواسطة سطح طاقة الوضع وذلك بالتفاعل بين الجزيئات المثارة A والكابت P، حيث يمكن أن تأخذ تلك الأوضاع شكل (٢) أ، ب، ج، د.



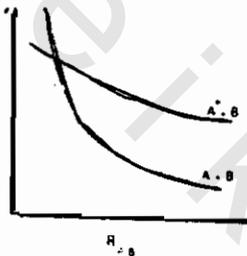
عديم الكبت

(أ)



E → E, T transfer

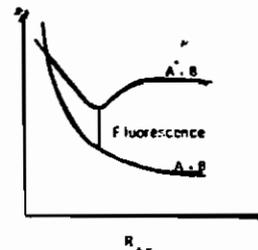
(ب)



E → T transfer

E → T انتقال

(ج)



Radiative quenching

إشعاع كبت

(د)

شكل (٢): سطح طاقة وضع التفاعل بين الحالة المثارة والأرضية الثابتة للجزيئات (A) الإشعاعية والخامد (B). أنظر الأوضاع للأشكال أ، ب، ج، د.

الشكل (أ) حالة كل الجزيئات الأرضية تقترب واحد من الآخر ولا يوجد تفاعل كيميائي أو حدوث تكوين مترابكات، أي يحدث تنافر طول الوقت المصاحبة للطاقة المتغيرة. التفاعل بين جزئ مثار وآخر غير مثار أي عادي في الحالة الأرضية أيضا يوجد حدوث تنافر والقيمة (PE) - Potential energy تجدها موازية لكل منهما. الشكل (ب) يميل كل من الشكلين للتقريب كل واحد من الآخر حيث يوجد ميكانيكية انتقال إلكترون أو اهتزازي وهذا ممكن ($E \rightarrow E$, $E \rightarrow V$) بعد عملية التصادمات المثمرة لطاقة زائدة والتي يمكن تحويلها إلى طاقة انتقالية لأي المتفاعلين. الشكل (ج) كلا المنحنين المتنافرين ربما يتقابلان عند نقطة. الطاقة الحركية للتصادمات بين المركب الحامل للطاقة أو المثار (A^*) والمركب (B) المشاركان للتصادم عند تلك النقطة للتصادم، وأخيرا ينفصلان ويعودا إلى الحالة الأرضية الثابتة بانتقال كمية من الطاقة عالية. الشكل (د)

ظهور انحراف بسيط في السطح الأعلى (PE) يتبعه تكوين مترابك بين المركب (A^*)،
B. وتقنية الإشعاع تؤدي إلى تكسير المترابك، كما أن عملية التكسير للمترابك يمكن
تعيينها. لمثل تلك الحالة سوف نشرح فيما بعد.

الدراسة للخميد مشابهة لأنظمة مترابكة كثيرة قد قيدت وتفيد أن الإطفاء يعتبر
فعال عندما الطاقة الإلكترونية تنتقل كطاقة إلكترونية، والطاقة الاهتزازية على هيئة طاقة
اهتزازية والطاقة الدورانية على هيئة طاقة دورانية، بأقل كمية تحويل إلى طاقة حركية
للانتقال. هذا يمكن اعتباره تعبير مبدأ فرانك-كوندون. الجزئ العديد الذرية له أشكال
متعددة الاهتزازات قد يعتبر الأفضل لاتخاذها للخميد عن الجزيئات البسيطة، والسبب في
ذلك واحدة من تلك الأشكال ربما تكون في طاقة الرنين معها بعض مستوى طاقة
الاهتزازية للجزئ المثار سهلة الكبت بانتقال الطاقة. صدمات عديدة ضرورية لعدم تنشيط
الجزئ بطاقة اهتزازية عالية لأنه فقط واحد أو اثنين كم اهتزازي يكن تحويلها عند زمن
($\Delta v \pm 1$) بالنسبة لتوافق المنبذب، وأكبر من واحد بالنسبة لمذبذب عديم التوافق، أخيرا
يصل النظام لحالة اتزان حراري عندما كل الطاقة الزائدة تنتشر إلى المحيط أو الإطار -
ليست دائما، تحتاج التصادمات في السطوح الغازية تؤدي عملية كبت فلورسنس،
لو ممكن وجود تكسير يؤدي إلى مرور سطح التناثر (PE) مع تلك الحالة المثارة الأولى
عند مستوى اهتزازي عالي طفيف، ربما يمنع عدم التنشيط انتقال الجزيئات إلى الحالة
التنافرية. في الحال تدعه إلى مستوى اهتزازي صفر للحالة الأولى الفردية، وعليه تسهل
عملية انبعاث الفلوروسنس.

بيننا - نافنايل أمين تعتبر نقطة اقتراح، حيث في السطح الغاز يلاحظ انبعاث
فلورسنس في وجود غازات عديمة التنشيط.

- الصدمات في المحاليل:

نظرية الصدمات في الغازات لا تستطيع تطبيقها على المحاليل السائلة بسبب تأثير
شبكة أو فراغ فرانك-رابينووتش Franck-Rabinowitch. حدوث عدة من الصدمات
لملحين قريبين مع بعضهما ومطوقين بواسطة جزيئات المذيب قبل الاندفاع بعيدا. هذه
العملية تعرف بالمقابلة وعادة ما تحدث ضربات من 20-100 صدمة. جزيئات المذاب
مبدئيا تصبح في حالة انفرادية بعيدا، يمكن فقط الاقتراب من بعضهما بواسطة عملية
انتشار بطيئة نسبيا. لو عدد الصدمات للجزيئين المحتاجة للعمل قبل التفاعل صغيرة مقارنة
مع عدد عملهم في فراغ المذيب، فالمعدل للتناهي الجزيئية يحدد بواسطة معدل التكوين
للمصادمات الجديدة خلال الانتشار. وعليه فإن لزوجة السائل η تعتبر عامل منظم للتفاعل

وبموازنة العوامل. فالسائل الأقل لزوجة على العموم، فإن معدل التفاعل يحدث في نفس المدى لمثل مخلوط الغاز $k_2 \approx 10^9 - 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$ تلك النظرية لمثل تلك التفاعلات الانتشارية المنظمة تشتق بواسطة ديباي Debye من معادلة سموليوشويسكى Smoluchowski بالنسبة للتجلط السريع للغرونيات، والتي تكون مبنية على قانون فيكس للانتشار، (Fick, low) وطبقا لتلك النظرية، ثابت معدل بالنسبة لتفاعل خمد (كبت) ثنائي الجزيئية k_2 قد تعطى على النحو الآتى:

$$k_2 = P \frac{4\pi R_{AB} N (D_A + D_B)}{1000} \text{ l mol}^{-1} \text{ S}^{-1} \quad (2)$$

هذه المعادلة تشمل معامل الانتشار لكل من D_A, D_B للمشاركين في التفاعل وأنصاف الأقطار $R_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$ ، معامل الاحتمالية لكل تصادمية ومعامل الانتشار يمكن إيجاده بواسطة قانون استوكس-اينشتاين [Stokes - Einstein law].

$$D = kT/6\pi\eta r$$

حيث أن k - ثابت بولتزمان r - نصف قطر جزيئات الانتشار، وبما أن r_A, r_B هما أنصاف أقطار الجزيئات المشاركة في التفاعل:

$$D_A + D_B = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (3)$$

فلو عندنا أن أنصاف الأقطار متساوية $a_A = a_B$ ولهذا فإن $R_{AB} = 2r$ وبالإستبدال نحصل على:

$$k_2 = P \frac{8RT}{3000\eta} a/r \text{ l mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

وبافتراض آخر إذا اعتبرنا أن نصف قطر التفاعل وأنصاف أقطار الحركة متساوية وهو $a = r$ ومعامل الاحتمالية $P = 1$ فإننا نحصل على المعادلة في الشكل النهائي وهو:

$$k_2 = \frac{8RT}{3000\eta} \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1} \quad (4)$$

إذا كان ثابت معدل التفاعل للمواد الجزيئية الثنائية فقط يعتمد على اللزوجة ودرجة الحرارة، فإن ثابت المعدل المحسوب للتفاعلات الثنائية الجزيئية المنظمة للانتشار فى المحلول يضع الحد الأقصى لتلك التفاعلات. على أى حال لو أن جزيئات الانتشار صغيرة جدا عن جزيئات المذيب، فيكون معامل احتكاك الانزلاق بصفر، وهذا يعنى أن جزيئات المذاب لها أن تتحرك بسهولة ويسر بالاتصال مع جزيئات المذيب، ولمثل تلك الحالة فإن ثابت التفاعل k_2 يعين على النحو التالى:

$$k_2 = \frac{8RT}{2000\eta} \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1} \quad (5)$$

أكسوجين كبت المركبات الحلقية الهيدروكربونية في السوائل اللزجة من الأفضل أن نعبر عنها بهذا التعبير، وبالنسبة للمحاليل الأيونية ذات الشحنة Z_A, Z_B . وفى الوسط الذى له ثابت عزل كهربى ϵ جزئية التفاعل الكولومبى f سوف تشتمل فى المقام.

$$f = \frac{\delta}{e^5 - 1} \text{ and } \delta = \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon k T r_{AB}}$$

كيناتيكية الكبت التصادمية، معادلة إسترن- فولمر:

عملية الإطفاء (الكبح) هى إحدى العمليات التى تتنافس مع عملية الانبعاث المستمر وبسلك الوسيلة تقصر فترة العمر للجزئ المشع. الأساس فى هذه العمليات الإطفائية (الكابتة) تعتبر عمليات انتقال طاقة أو انتقال إلكترون فى بعض الحالات يحدث تكوين متراكب فى الحالة النشطة - تكوين متراكب نشط *exciplex formation* هذه الحالة الانتقالية النشطة المترابطة ربما أو ليست تعطى الصفة الإشعاعية الانبعاثية، التى قد تكون لا تشبه تلك الجزيئات الأصلية أو الأولية فى التفاعل فى المحاليل تعتبر احتمالية تكوين المتراكب فى الحالة الأرضية ربما تكون موجودة فى هذا المدى ويمكن وجود الجزيئات المشعة والكابحة للجزيئات المشعة كمتراكبات داخل شبكية المذيب عند لحظة الإثارة، وربما يؤدي هذا إلى فقد الطاقة الإلكترونية وتعرف فى هذه الحالة بحالة الإطفاء أو الكبح. بعد ذلك لا توجد عمليات مع الانبعاث، ولا تتأثر فترة العمر كما أن تكوين المتراكبات الأرضية الثابتة تختزل شدة الفلورسنس وذلك بواسطة الجزيئات المفردة لامتصاص الأشعة الساقطة وهذه العملية تعرف بتأثير المصفاة الداخلة مشابهه لوجود جزيئات أخرى ماصة مضافة.

فعند التوهج الثابت، فيكون معدل الجزيئات الماثرة A^* ، مساوية لتلك لمعدل عدم التنشيط (أو الفقد)، ويكون معدل الجزئ النشط A^* يظل ثابت:

$$d = \frac{[A^*]}{dt} = 0 \quad (6)$$

وعليه فإن تركيز الجزئ النشط فى عدم وجود أى خطوة إطفاء جزيئات ثنائية كما ذكر سابقا فى الباب الخامس.

$$[A^*]^0 = \frac{I_a}{k_f + k_{1C} + k_{1SC}} = \frac{I_a}{k_f + \sum k_i} \quad (7)$$

حيث أن كلا من k_f ، k_2 على الترتيب معدل الامتصاص أو معدل تكوين الجزيئات المثارة، ثابت معدل الفلورسنس ومجموع ثابت المعدل لكل خطوات الجزيئات غير المثارة مثل التحول الداخلى k_{IC} والأنظمة الداخلية العابرة [Internal conversion] أو [Inter system crossing] التى تنشأ من حالة الطاقة. فلو فرض إضافة جزئ آخر Q إلى جزئ فى المحلول الذى يطفى الفلورسنس كخطوة إطفاء ثنائية الجزئ.



وعليه يكون تكوين أو تركيز الفلورسنس فى وجود خطوة الإطفاء كما يلى:

$$[A^*] = \frac{I_a}{k_f + \sum k_1 + k_q(Q)}$$

فلو أن $[A^*]^\circ$ ، $[A^*]$ هما تركيزا الفلورسنس فى وجود وعدم وجود الكابح، وبالتالي يكون ناتج الكم كما يلى على التوالى:

$$\phi_f^\circ = \frac{k_f [A^*]^\circ}{I_a} = \frac{k_f}{k_f + \sum k_1} \quad (8)$$

$$\phi_f = \frac{k_f [A^*]}{I_a} = \frac{k_f}{k_f + \sum k_1 + k_q(Q)} \quad (9)$$

وتكون النسبة بين الناتج كم يلى:

$$\begin{aligned} \phi_f^\circ / \phi_f &= \frac{k_f + \sum k_1 + k_q(Q)}{k_f + \sum k_1} = 1 + \frac{k_q(Q)}{k_f + \sum k_1} \\ &= 1 + k_q \tau(Q) = 1 + k_{sv}(Q) \end{aligned} \quad (10)$$

هذه المعادلة الأخيرة تعرف بمعادلة إسترن- فولمر، الحد (k_{sv}) بثابت إسترن- فولمر. k_{sv} ثابت التخميد للجزيئات الثنائية إلى ثابت التلاشى للجزيئات الأحادية، ووحداتها لتر/مول ويأخذ هذا الثابت صفة ثابت الاتزان. كما أن ثابت إسترن- فولمر يعتبر خطى ويعين من ميل المنحنى برسم ϕ_f° / ϕ_f مقابل Q بفرض أن ميكانيكية الإطفاء فعالة وتعتبر τ فترة العمر الحقيقية لجزيئات الفلورسنس فى عدم وجود جزيئات الإطفاء ونعبر عنها كما يلى:

$$\tau = \frac{1}{k_f + \sum k_1}$$

فلو أن τ قياسها مستقل إذا من معرفة أو معلومية K_{sv} ، ثابت معدل k_q الجزيئات خطوة الإطفاء يمكن قياسها. وبالنسبة لإطفاء وفعال $K_{sv} \simeq 10^2 - 10^3 \text{ l mol}^{-1}$ ولو أن $\tau \simeq 10^{-8} \text{ s}$ ، إذا:

$$k_q = \frac{K_{sv}}{\tau} = \frac{10^2}{10^{-8}} = 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

حيث تكون نفس الرئية مثل التردد المصانف. في تلك الحالة، الإطفاء يعتبر منظم الانتشار، ويعين مباشرة من المعادلة (4)، ولهذا فإن نهاية المنطقة العليا بالنسبة k_q يكن أيضا إيجادها - (جدول ٢).

جدول (٢): قيم المقدار $k_q \times 10^{-10}$ لفلورسنس (الفرنسة الانثراين) A- للأكسوجين الخامد، لتركيز الإطفاء، (C) التركيز ويحسب من المعادلة (٤).

المذيب	اللزوجة عند ٢٥ م	A	B	C
البنزين	٠,٦٥	٤,٠	٠,٩٣	١,٠٠
الكلوروفورم	٠,٥٤	٣,٤	٠,٩٧	١,٢٠
الكيروسين	٢,٠٠	٢,٩	١,١٧	٠,٣١

كما يمكن حساب ثابت التخميد أيضا من ظروف التجربة عند ٥٠% إطفاء لو أن

$[Q]_{1/2}$ تركيز الإطفاء عندما يكبت المحلول لمقدار النصف إذا.

$$\phi^\circ/\phi = 2 = 1 + K_{sv} [Q]_{1/2}$$

$$K_{sv} = k_q \tau = \frac{1}{[Q]_{1/2}} = \frac{1}{C_h} \quad (12)$$

K_{sv} - تعتبر مقلوب $1/2$ تركيز الإطفاء أو نصف حجم تركيز الحجم C_h ، ولو أن k_q فرضا منظم للانتشار، وفترة العمر τ للجزيئات المطفاة يمكن إيجادها من معلومية K_{sv} فبالنسبة لمحلول قوى الامتصاص لفترة العمر للفلورسنس تساوى أو تقترب من 10^{-8} s وبفرض منظم انتشار الإطفاء، $1/2$ تركيز الإطفاء، $[Q]_{1/2}$ هي رتبة التركيز 0.01 M وبفرض وبالنسبة لإطفاء 10% إذا $0.001 \text{ M} = [Q]_{10\%}$ ولكن لو أن $\tau = 10^{-2} \text{ s}$ $[Q]_{50\%} = 10^{-3} \text{ M}$ هذا يفسر حساسية طول حياة الحالة الفلورسنسية.

فبالنسبة لإطفاء ضعيف، كل ما هو مصانف ليس بمثمر، وعليه فإن كفاءة

صدمة الإطفاء p تكون أقل من الوحدة ولهذا في تلك الأنظمة حيث أن

$$K_{sv} = q \tau k_q$$

عملية الإطفاء تكون أقل بكثير من المتوقعة أو الملاحظة بواسطة منظم الانتشار للترددات المقابلة، والسبب في ذلك يعود للكفاءة التي ربما تكون من حرارة التنشيط أو إنتروبي التنشيط المطلوبة أو الضرورية وعليه فإن الثابت K_{sv} المعتمد على لزوجة السائل آنذاك تختفى. مثال: البروموبنزين يعتبر عامل إطفاء ضعيف بالنسبة لفلورسنس هيدروكربون العضوي، وثابت الإطفاء تقريبا مساو في الهكسان كما في لزوجة البرافينات.

بالنسبة للمحاليل الأيونية، القوة الأيونية، قد تعتبر حد مهم مؤثر على ثابت الإطفاء. ثابت معدل صدمات الإطفاء لجزيئات ثنائية يجب أن تكون قيم صحيحة لقيمة نهائية k_q^0 طبقا لنظرية برونستد Bronsted theory.

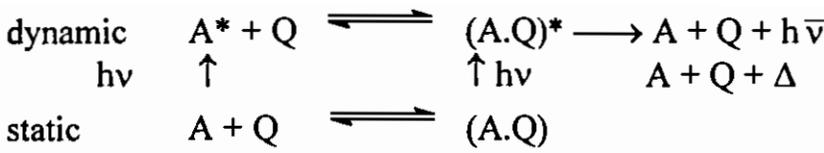
$$\log k_q = \log k_q^0 + 0.5 \Delta z^2 \sqrt{u} \quad (13)$$

حيث μ القوة الأيونية $\Delta z^2 = (z_A^2 + z_C^2)$ ، حيث أن كلا من z_B ، z_n ، z_{QA} عدد شحنات الأيونات في المترابك الوسطى AQ ، والفلورسنس وعامل الإطفاء Q على التوالي، ومع زيادة القوة الأيونية فإن تأثير الإطفاء ربما يزداد أو يقل أو يظل ثابت مبنيا على العلاقة Δz^2 ، بمعنى آخر لو أن ثابت الإطفاء (ثابت معدل) أكثر مما هو متوقع لعملية منظم الانتشار diffusion - controlled، في تلك الحالة تعديلات الحدود تعتبر معينه في ديباي. أى أن معامل الانتشار D كما هو مبين بواسطة معادلة استوك-اينشتاين ليست مطبقة، لأن لسزوجة الوسط تعتبر مختلفة عن اللزوجة البالغة الصفر والمعينة بالتجربة بواسطة معامل الإطفاء (مثل عملية إطفاء المركبات الهيدروكربونية بواسطة الأكسوجين فى مذيبات البرافين) أو القطر R_{AB} الذى يعتبر أكبر بكثير عن قطر التصادم للغازات الحركية.

ففى الحالة الأخيرة يوجد مدى واسع لتفاعل عملية إطفاء مثل انتقال الطاقة الإلكترونية، لذا توجد تجارب إطفاء بسيطة يمكن برهنتها باستخدام معلومات تشير إلى ميكانيكية الإطفاء. من ذلك قد تعتبر وسيلة قوية لدراسة ميكانيكية التفاعلات الكيميائية الضوئية.

انحرافات عن معادلة إسترن- فولمر

١- الانحرافات عن علاقة إسترن- فولمر ربما تأتى من حالة الإطفاء الساكنة الموجودة. وحالة الإطفاء المتحركة والساكنة ربما يمكن التعرف عليها بواسطة تأثير الحالة التى تكون فيها حالة الإطفاء ومن العلاقة الآتية:



فلو اعتبرنا K_0 عبارة عن ثابت الاتزان لتكوين المترابك في الحالة الساكنة الأرضية.

$$K_0 = \frac{[AQ]}{[A][Q]} \quad (14)$$

وأن (α) الكسر لشدة الضوء الممتص بواسطة المترابك AQ الذي قد يعين بواسطة:

$$\alpha = \frac{\varepsilon' K_0 [Q]}{\varepsilon + \varepsilon' K_0 [Q]} \quad (\text{if } \varepsilon = C) \quad (15)$$

حيث أن كلا من ε ، ε' معامل الامتداد المولارى لكل من (A)، (AQ) على الترتيب لامتداد الطول الموجى، ولو أن المترابك (AQ) عديم الفلورسنت (غير فلورسنسى)، والكسر $(1-\alpha)$ فقط يعتبر مؤثر للإستخدام للانبعاث الفلورسينى وبالنسبة لقيمة صغيرة (α) ، و $\varepsilon = \varepsilon'$.

$$F_0 - F/F = (K_{sv} + K_0) [Q] + K_{sv} K_0 [Q]^2$$

ولهذا فإن

$$\frac{F_0 - F}{F} / [Q] = (K_{sv} + K_0) + K_{sv} K_0 [Q]$$

حيث أن F_0 ، F - هما شدنا الفلورسنس في عدم وجود وفى وجود عامل الإطفاء على الترتيب. فى هذا التعبير، القيمة على اليسار تعتبر ثابت الإطفاء الظاهرى، وتتغير خطيا مع $[Q]$ مع الميل المعطى بواسطة ناتج الصدمات K_{sv} والحالة الساكنة $[K_0]$ لثابت الإطفاء، والتي تعتبر مماثلة لثابت الاتزان. الجزء المقطوع المقابل لمجموعهما. فالتعبير يصبح أكثر اتفاقا لو الحالة الأرضية للمترابك تشع أيضا بعد الإثارة أو المترابك الفلورسينى الذى قد يتكون فى الحالة المثارة (أى تكوين مترابك إشعاعى ثم يحدث إنبعاث).

٢- وفى عدم وجود الإطفاء الاستاتيكي، انحراف بسيط موجب عن معادلة استرن- فولمر، ربما يأتى من طريق المكونات الإطفاء المتحركة فلو أن جزيئات معامل الإطفاء موجودة بجانب جزيئات الفلورسنس عند لحظة الإثارة، الإطفاء الابتدائى يتم قبل حالة الثبات، ويؤدى إلى عدم ثبات حالة فى تعبير الإطفاء. منطقة محيط الإطفاء للحجم (v) ، ربما يعين كالتالى:

$$v = 4\pi (\rho R)^2 \sqrt{D\tau} \quad (17)$$

حيث R - عبارة عن المسافة المقابلة (ρ) احتمالية الإطفاء، τ - فترة عمر الفلوروسنس و $D = D_A + D_B$. على هذا الشكل.

$$F/F_0 = e^{-K'[Q]} \quad (18)$$

حيث

$$K' = \nu N = 4\pi N (\rho R)^2 \sqrt{D\tau} \times 10^{-3}$$

مجموع الإطفاء المتكون للعابر والحالة الساكنة المساهمة يمكن إيجادها بواسطة

المعادلة الآتية:

$$F/F_0 = \frac{e^{-K'[Q]}}{1 + K_{sv}[Q]} \quad (19)$$

بالنسبة للإطفاء الضعيف، فالتعبير قد يختزل إلى علاقة إسترن- فولمر

$$F/F_0 = \frac{1}{1 + K''[Q]} \quad K'' = K_{sv} + K'$$

وأن

$$\begin{aligned} F_0 - F/F &= K''[Q] = (K_{sv} + K')[Q] \\ &= \frac{4\pi NR_{AB}D\tau}{1000} \left(1 + \frac{R_{AB}}{\sqrt{D\tau}}\right) [Q] \end{aligned} \quad (20)$$

وبفرض أن $\rho = 1$ التخمين العابر المحسوب والمشتق من علاقة إسترن- فولمر بنفس الأسلوب المتبع للإطفاء الساكن، لكن K' تتناسب للحد \sqrt{D} وتتغير فترة العمر مع الإطفاء برغم بساطة العلاقة، فإن $F_0/F = \tau_0/\tau$ لا تتغير. وبالنسبة لثابت الإطفاء الساكن تكون مستقل عن D وفترة العمر لجزيئات الإطفاء لا تتأثر.

- تركيز كل من الإطفاء وتكوين المترابك النشط:

شدة الفلوروسنس F لكل وحدة حجم تتناسب طرديا مع الكسر الضوئي للامتصاص I_a لكل وحدة حجم لكل وحدة زمن.

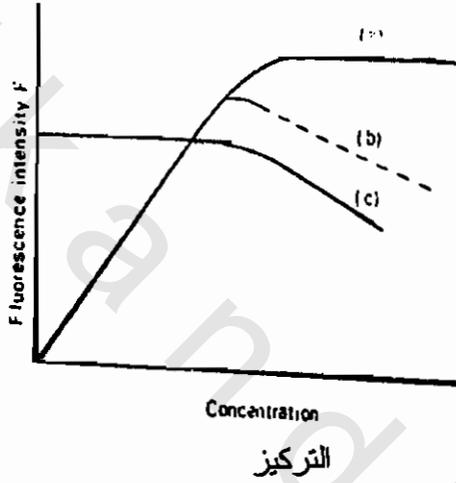
$$\begin{aligned} F &= \phi_f I_a \\ &= \phi_f I_0 (1 - e^{-2.3\epsilon Cl}) \end{aligned} \quad (21)$$

حيث ϕ_f مصطلح ثابت التناسب كنتاج الكم للفلوروسنس. في التجربة العملية، الحد G الذي يعبر لتأثير الشبكية للتجربة المعاقة على شدة قياسات الفلوروسنس والامتصاص الذي يجب أخذها في الاعتبار، وبالنسبة للمحلول المخفف، الحدود داخل القوس يمكن حلها، لو أن ظروف العملية متشابهة أو متماثلة وتكون شدة الفلوروسنس والتركيز ثابتة، في تلك الحالة تكون متعلقة خطيا طبقا لتلك العلامة

$$F = \phi_f 2.3 I_0 \varepsilon C l \quad (22)$$

حيث أن تلك الرموز عادية ومعروفة.

فعلى الجانب الآخر، عند تركيز عال حيث كل الضوء الساقط يمتص كاملاً والأس فى التعبير (21) قد يصبح مهملاً وعليه فإن $F = \phi_f I_0$ ، شدة الضوء الفلورسنس سيظل ثابت عند زيادة أخرى فى التركيز. ورسم (F) مقابل (C)، سيعطى الشكل (٦-٣ أ) ولعدة مكونات تبدأ القوة فى النقص بعد الوصول لتركيز حرج غالباً لو التأثير الهندسى يمكن تجنبه فى التجربة القائمة شكل (٦-٣ ب). ناتج الكم (ϕ_f) الاعتبارية تكون مستقلة عن التركيز، تبدأ تقل عند نفس التركيز شكل (٦-٣ ج) يؤدي النقص إلى تخميد الفلورسنس بواسطة الجزيئات لنفس النوع والذي يعرف بتركيز الإطفاء، [Q] تشير إلى تركيز الفلورسنس ذاته باتباع معادلة إسترن- فولمر.



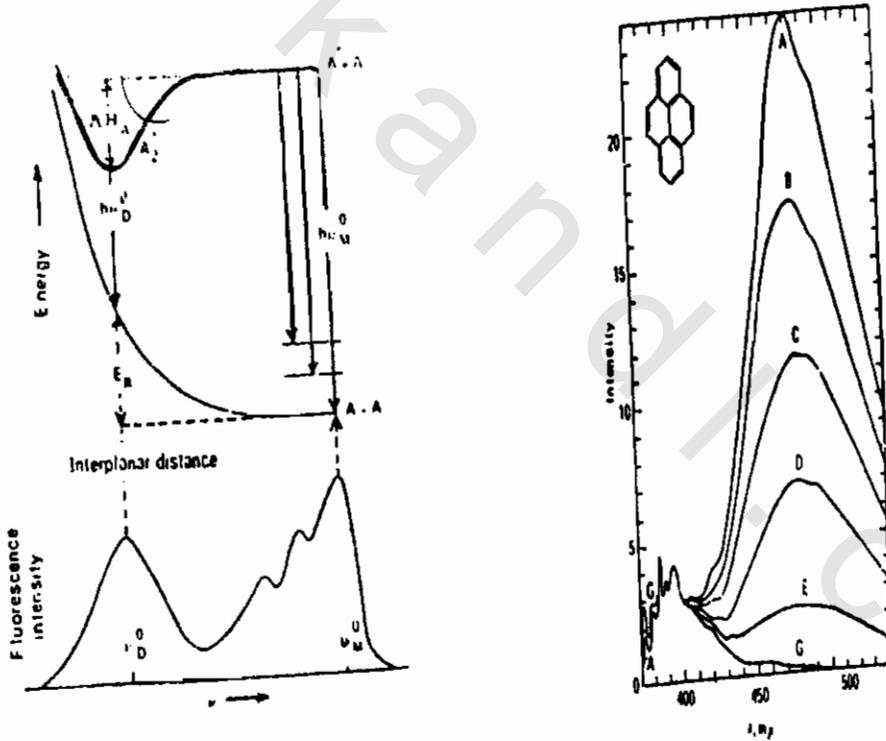
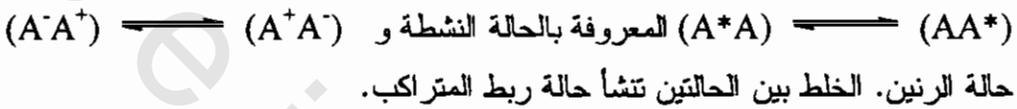
شكل (٣): رسم علاقة F مقابل التركيز أ- المنحنى النظرى ب- الخطأ الهندسى، ج- علاقة ϕ_f مقابل [C].

فى بعض الحالات: استمرارية بإطفاء فلورسنس عادى يظهر انبعاث عديم التركيب جديد عند 600 سم^{-1} إلى الجانب الأحمر لطيف الفلورسنسى المونيمر (شكل ٤). هذه الظاهرة أول من أكتشفت فى محلول البيريدين بواسطة فورستر Forster وفسرها بناءاً لتكوين مترابك ثابت بين كل من جزئى فى الحالة الأرضية وآخر فى الحالة المثارة، من هذا لايتعدل طيف الامتصاص بواسطة زيادة التركيز. أبعد من ذلك. تعطى الصفة التجريبية نواتج سالبة بسبب وجود ثنائى الجزيئية فى الحالة الأرضية.

هذه الفترة القصيرة للحالة المثارة للجزئى الثنائى قد يعرف بالمترابك النشط excimers. وللتفريق بينهما من العناصر المثارة إلكترونيا وعناصر الحالة الأرضية للمترابك النشط يحدث له عملية تفكك عندما يتحول مرة أخرى إلى الحالة الأرضية وذلك

بواسطة عملية الانبعاث، مؤدية إلى إطار عديم التركيب لطيف الانبعاث. وهذا يمكن رؤيته وهو في الحالة الأرضية (PE) المتنافرة الوجود. في شكل (5). الوضع قد يفسر حجما وذلك بواسطة طاقة الوضع بيانيا.

والانبعاث المترابك يلاحظ غالبا من الجزيئات المستوية عند وضع الجزيئين في هيئة متوازية. الظروف هي أن: ١- الجزيئين المستويين يحدث لها تقارب خلال مسافة 0.35 nm لكل منهما. ٢- هذا التركيز يكون عاليا بالقدر الكافي لحدوث التفاعل خلال فترة النشاط. ٣- وهو أن طاقة التفاعل بين الجزيئات النشطة والعادية تكون جانبية مثل تلك الحالة النشطة الانتالبي ΔH تكون أكبر من الطاقة الحرارية RT . طاقة الربط للمترابك يكون مطابقا مثل ميكانيكية الكم للتفاعل بين الشكلين وهما:



شكل (٤): تغير الشدة لأحادى الجزيئ وطيف الانبعاث للمترابك النشط مع التركيز.
 شكل (٥): طاقة وضع السطح لأحادى الجزيئ وانبعاث المترابك. V_M^0 ، V_D^0 الترددات للأحادى والمترابك النشط، A_2^0 ، ΔH^0 لتكوين المترابك.

في بعض الجزيئات: تستطيع التفاعلات إدخال قوى شديدة والمسافة بين الجزيئات تختزل أكثر لتكوين جزئ ثنائي ضوئي ثابت من خلال أربطة التكافؤ. مثال: الانتراسين يكون ثنائي ضوئي وليس مترابك مشع كما هو ملاحظ. بينما بعض من تلك المشتقات مع مستودع الاستبدال حيث يعوق التقارب ليعطى مترابك فلورسنسي في مركب ٩- ميثايل أنتراسين، كلا من تكوين الثنائي الضوئي وإنبعاث المترابك النشط يمكن ملاحظتها. ولكن بالنسبة ٩، ١٠ ثنائي فينابل الانتراسين لا يحدث ثنائي ضوئي أو إنبعاث فلورسنسي مترابك نشط مؤديا إلى وجود إعاقة هذه الظاهرة يمكن وجود النهائي في جدول (٣). الذي يبين طبيعة الحالة النشطة المهمة.

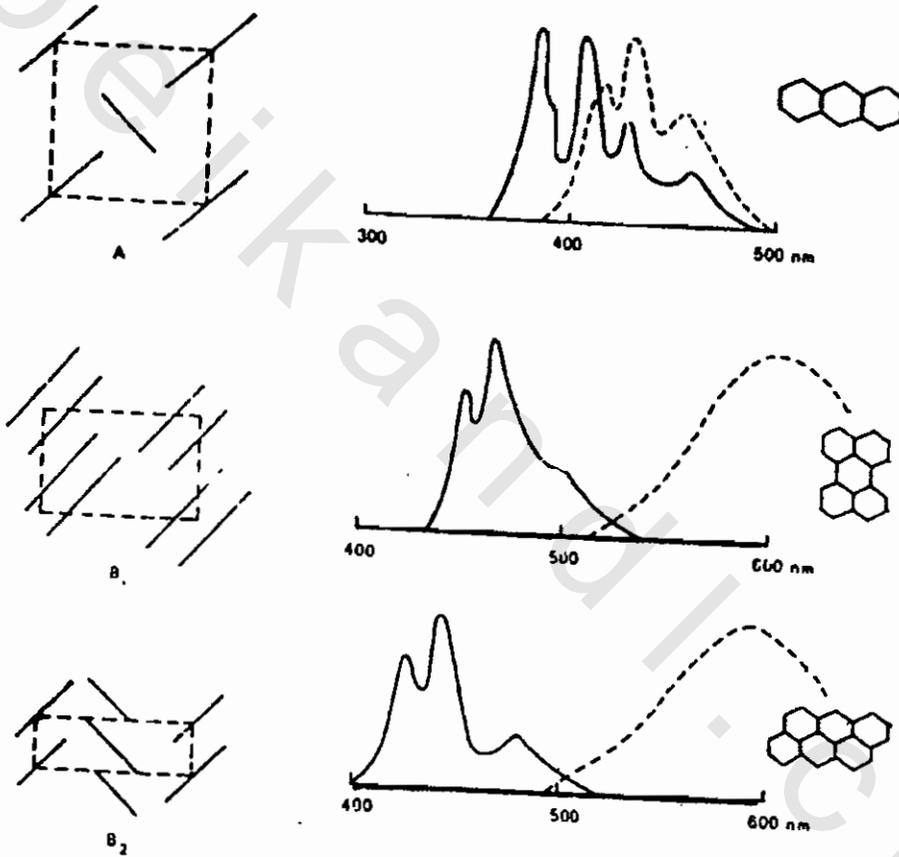
جدول (٣): طبيعة حالة الطاقة الأقل وإحتمالية إنبعاث المترابك النشط.

أقل طاقة ممكنة حالة نشطة	الضوء الثنائي الجزيئات الكبيرة	المترابك النشط	المادة
1L_b	لا	نعم	بيرين
1L_b	لا	نعم	نفتالين
1L_a	نعم	لا	أنتراسين
1L_a	//	لا	نفتاسين
1L_a	نعم	لا	٢-ميثايل أنتراسين
1L_a	نعم	لا	٩-ميثايل أنتراسين
1L_a	نعم	لا	٩، ١٠ ثنائي فينابل أنتراسين

كما يوجد نوع آخر مشابه للإنبعاث يمكن ملاحظته من بعض البلورات الهيدروكربونية. مثل بلورة البيرين يأخذ حزمة واسعة عديمة البنية في المنطقة المرئية، مشابه لذلك تماما كما يلاحظ في المحاليل المركزة. من المعلوم أن الشبكة البلورية للبيرين تتكون من جزئين متشابهين (كما هو مرئي في شكل ٦-ب) فلو اعتبرنا أن التشابك صغير جدا كما في الانتراسين، فيكون تركيبه فلورسنس الأحادي الجزيئية الملاحظ في شكل (٦-أ) ولو أسطح الجزيئات تشكل جزء على نحو موافق كما ينبغي لنظام جزئي (موجة) (oriented) (كسطح مرآة)، فسوف يظهر حزمة ضوئية عديمة التركيبة مغيرة اتجاهها- للأحمر غالبا عند تركيز منخفض. شكل (٦ ب-١، ب-٢) يخرج إنبعاث لمركب عديد الجزيئات الحيوى حمض دي أوكس رايبو نيوكليك

biopolymer deoxyribonucleic acid (DNA) ناتج عن تكوين مترابك نشط (excimer) بين المكونات الأساسية. الانبعاث للمترابك النشط يكون معلوم الحدوث في الغازات الخاملة مثل الهيليوم والزينون أيضا. استخدام الزينون كقوس لمنبع إشعاع مستمر عال القوة أو الشدة يعود إلى هذا الانبعاث.

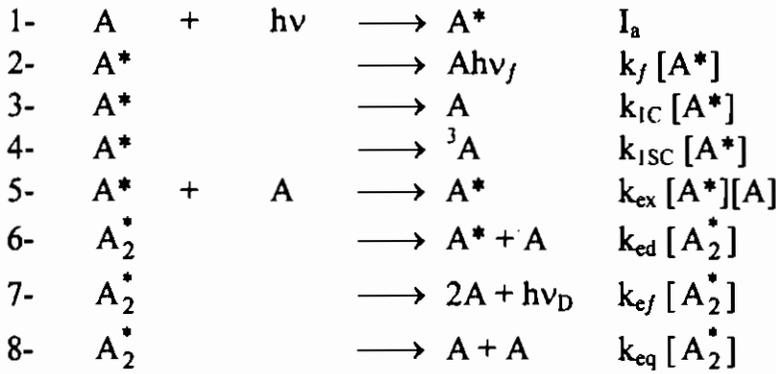
بجانب انبعاث المترابك النشط كوسط حيث ربما يتفكك إلى أحادي نشط وحالة أرضية أحادية. تلتشى الانبعاث للمترابك النشط تعتبر عملية ثنائية الفوتون بالمقارنة للمترابك النشط الإشعاعي العاجل حيث يكون أحادي الفوتون.



شكل (٦): انبعاث مترابك نشط من الهيدروكربونات البلورية السطحية وأنواع الشبكة البلورية.

قد يفترض من الضروري تكوين المترابك النشط كخطوة ضرورية في تركيز الإطفاء كما أنه ليس أساسيا أن المترابك النشط دائما يحدث فلورسنس (خطوة ٧- راجع أسفل). ولربما تحدث عمليات فقد إشعاع من داخل الجزيئ (خطوة ٨ أسفل) نحن الان في

وضع المتراكب (تذييله -III) والعمليات الداخلة المنفصلة في مخطط الحركة الضوئية هي:



كما هو ملاحظ من المخطط السابق في حالة تكوين المتراكب النشط في الخطوة (٥) والخطوة (٦) ما هي إلا عمليات إنعكاسية. بمعنى حدوث تفكك وتكوين للمتراكب النشط. ومن الحالة التقريبية الساكنة وهي $d[A_2^*]/dT = 0$ ، $d[A^*]/dT = 0$ ، التعبير لتركيز حالتي $[A^*]$ ، $[A_2^*]$ يكن إثنائية كما يمكن لنا إيجاد كفاءة كم الانبعاث من المحاليل ϕ_E ، ϕ_M ، ϕ_M' والمخففة والمركزة للاطفاء ومتراكب الإشعاع على الترتيب.

$$\phi_M' = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} , \phi_M = \frac{k_f a}{ab - k_{ex} k_{ed} [A]} , \phi_E = \frac{k_f k_{ex} [A]}{ab - k_{ex} k_{ed} [A]}$$

حيث

$$a = \frac{1}{\tau_E^0} = k_{ed} + k_{ef} + k_{eq} , b = \frac{1}{\tau_M} = k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_{ex} [A]$$

وأخيرا

$$k_f + k_{IC} + k_{ISC} = \frac{1}{\tau_M^0}$$

ومن العلاقات السابقة سوف نحصل على:

$$\phi_E/\phi_M = \frac{k_{ef} k_{ex} [A]}{k_f (k_{ed} + k_{ef} + k_{eq})} = K[A]$$

$$\begin{aligned}
 \phi_M^0/\phi_M &= 1 + \left(\frac{k_{ex}}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} \right) \left(1 - \frac{k_{ed}}{k_{ed} + k_{ef} + k_{eq}} \right) [A] \\
 &= 1 + k_{ex} \cdot \tau_M^0 (1 - k_{ed} \tau_M^0) [A]
 \end{aligned} \quad (24)$$

والتعبير الأخير يفيد في شكل معادلة إسترن- فولمر، حيث أن فترة العمر للمونيمر في المحلول المخفف τ_E^0 فترة العمر للمتراكب عند تخفيف لا نهائى، وبالنسبة لإطفاء .%٥٥.

$$C_h = [A]_{50\%} = \frac{1}{k_{ex} \tau_M^0 (1 - k_{ed} \tau_E^0)} \quad (25)$$

$$\frac{1}{C_h} = k_{ex} \tau_M (1 - k_{ed} \tau_M^0)$$

حيث C_h تعبر عن نصف التركيز، ومن معادلة إسترن- فولمر التى يمكن كتابتها كما يلى:

$$\begin{aligned} \phi_M^0 / \phi_M &= 1 + C/C_h \\ \phi_M &= \phi_M^0 \left(\frac{1}{1 + C/C_h} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

وأيضاً

$$\phi_E = \phi_E^0 \frac{1}{1 + C_h/C} \quad (28)$$

حيث ϕ_E^0 أعلى كفاءة للفلورسنس للمكون عند تركيز عال والمقدار $1/2$ وجدت بأن تكون اللزوجة المتوقفة وتحقق أن k_{ex} هى الانتشار المحدود. وبسبب منظم حركية الانتشار للمترابك النشط غير الملاحظ فى المحاليل المخففة، كما أن مخلوط المترابك النشط (AB^*) يكتشف فى محاليل السوائل.

بالمقارنة للمركبات العطرية الهيدروكربونية المنبسطة، بعض منها تكون على هيئة جزيئات ثنائية حالة أرضية والبعض الآخر عبارة عن جزيئات مترابكة عالية أو كبيرة. فى مثل تلك الحالات، يحدث تعديل لطيف الامتصاص ليؤخذ مكان يعتبر كدالة للتركيز ولا يطبق قانون بير Bear's low ولكن طيف الفلورسنس لا يتغير بالرغم الانخفاض فى كثافته التفاعلات المثاره والتى تعبر عن جزئية طاقة الرباط للمترابك وهى أيضاً مسئولة عن عملية التغير للامتصاص فى الحالة الأرضية للصبغات ثنائية الجزيئية. كما أن ثابت تركيز الإطفاء يمكننا حسابه من معادلة إسترن- فولمر من حيث الامتصاص الجزئى وذلك بواسطة وحيدة المونيمر التى تعتبر عالية. بعض صبغات السيانين، ١-ثنائى إيثايل-٢-٢-بيريدوسيانين الأيوديد. يمكن أن يكتسب إبتعاث سواء أكان أحادى أو ثنائى المونيمر. عموماً عملية التجميع للصبغة تحدث إخماد أو إطفاء لإنبعاث الفلورسنس، ولكن تزيد فى درجة الحرارة المنخفضة (77 K) للفوسفورسنس، مثل هذه الزيادة تؤدي إلى زيادة فى احتمالية مرور النظام الداخلى الناتج عن الاختزال فى فجوة النظام (S_1-T_1) المحتوية نحوه بواسطة قفر الإلكترون النشط (exciton) للحالة (S_1) المفردة.

بعض الصفات المميزة للمتراكبات والحالة الثنائية الجزيئية المثارة جدول (٤).
فالمتراكبات النشطة كان حجر الزاوية والمسجل بواسطة إستيفن Stevens - B للتفرقة بينه
وبين الحالة النشطة للعناصر الثنائية الجزيئية جدول ٤ الصفات المميزة للمتراكبات النشطة
والجزيئي الثنائي.

حالة ثنائي الجزيئية العالية النشطة	المتراكبات النشطة
- ثابت فى الحالة الأرضية عند درجة حرارة الغرفة.	١- يتفكك إلى الحالة الأرضية النشطة.
- عملية الديمةرة يسبقها فعل امتصاص ضوء $A + A \xrightarrow{h\nu} (AA^*)$	٢- الديمةرة تتبعها عمل امتصاص ضوء $A + A \xrightarrow{h\nu} A^* + A \rightarrow (AA^*)$
- الانتقال الإشعاعى قوى. $A + A \xrightarrow{h\nu} (AA) \rightarrow (AA^*)$	٣- الانتقال الإشعاعى ضعيف.
- شدة امتصاص للثنائى الجزيئية تزداد مع التركيز.	٤- لا يلاحظ امتصاص.
- عادة عديم الفلورسنس، إن وجد: أ- يعطى انبعاث قوى على طول جانب الموجة المقابل لامتصاص الثنائى الجزيئية. ب- عادة مستقل عن التركيز.	٥- الصفة الانبعاثية. أ- حزمة عديمة التركيب واسعة ترحزح إلى حوالى ٦٠٠ سم ^{-١} أحمر لحزمة الفلورسنس لأحادى الجزيء. ب- يعتمد الانبعاث على التركيز.
٦- يلاحظ للأشكال الأيونية للصبغة فى المنذبات عالية ثابت العزل.	٦- يلاحظ للمركبات المسطحة للمركبات الهيدروكربونية.

الإطفاء بإضافة المواد:

الإطفاء الفيزيائى الناتج عن إضافة مواد أخرى يحدث على طريقتين وكل طريقة

لها ميكانيكية خاصة:

١- بواسطة ميكانيكية انتقال الشحنة.

٢- أو بواسطة انتقال الطاقة.

١- الطريقة الأولى: انتقال الشحنة (عملية تكوين متراكبات نشط ثم يتلاشى) عملية تكوين المتراكبات بين الحالة الأرضية والحالة النشطة من نفس الجزيئات قد نوقشت. وعندما يحدث تصادم لجزيئين أحدهما مخالف عن الآخر، فعملية التجانب بينهما يعتبر كبير، معتمدا على الصفات القطبية والاستقطابية. تفاعلات تورط بعض درجات لانتقال الشحنة

وتكوين المتراكبات المتكررة بين الجزيئات المثارة الفلورنسية وإضافة جزيئات أجنبية وهو ما يعرف بالمتراكبات النشطة (exciplexes). طيف الامتصاص يظل ثابت لا يتغير بالعكس لتفاعلات الحالة الأرضية، بسبب قصر فترة العمر للمتراكبات، باستثناء التركيزات العالية يمكن أن تنشأ تدريجياً لأعلى باستخدام ضوء شدته مطلقة.

والجزيئات ذات الذرات العالية تعمل كعامل إطفاء بواسطة ميكانيكية المتراكبات النشط. ويحدث الكم من حيث أنها تسهل تغير الغزل للإلكترون، ولهذا فإن المتراكبات النشط يحدث له تفكك بطاقة انحلال مستوى ثلاثي:



والأمثلة لتلك الجزيئات الإطفاء مثل الزينون، بروموبنزين، البروم، اليود وكذلك بعض عناصر الأرضية النادرة.

وفى عدم تأثير الذرة الثقيلة، وحيث يكون مدى انتقال الشحنة أكبر بكفاية، فإن فترة العمر للمتراكبات النشط ربما تكون أكبر بكفاية للتلاشي بواسطة انبعاث الضوء. وعلى العموم حدوث التفكك عن طريق متراكبات أيون المزدوج كما هو تم افتراضه مسبقاً بواسطة فيس Weiss.



حيث تعتبر المذبيبات كعامل مهم مؤثر لتلك التفاعلات. فى بعض الأنظمة أيونات الممياه الحرة يمكن إدراكه ربما يمكن إكتشافه مثلما محلول البيريلينين عديم الأكسوجين perylene فى المذبيبات القطبية الذى يحتوى على تركيز كاف لمركب ثنائى ميثايل أمين يعطى ٨٠% إطفاء. الذى يعتبر موضوع التحليل الطيفى التوهجى. وكفاءة الإطفاء تزداد مع النقص فى جهد التأين للأمينات جدول ٥.

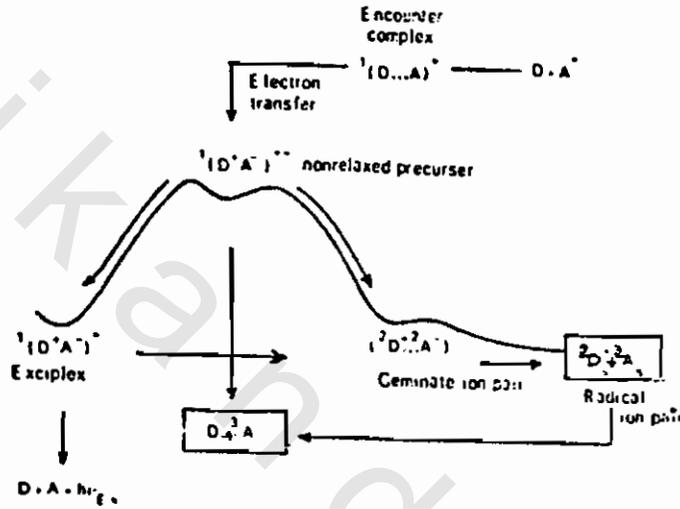
جدول (٥): إطفاء فلورسنة الأكردين فى محلول مائى (٠,٠٢ عيارى هيدروكسيد الصوديوم عند ٢٥م.

المطفئ	جهد التأين	$Da \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$K_{sv} (1 \text{ mol}^{-1})$	$P^R (A^*)$
نشادر	١٠,١٦	٣,١٠	٠,٣٨	٠,٠١٢
ميثايل أمين	٨,٩٧	٢,٣٥	٢,٤٥	٠,١
١- بروبايل أمين	٨,٧٢	١,٨٠	٢,٤٠	٠,١٣
ثنائى ميثايل أمين	٨,٢٤	٢,٠٠	٢١,٥	١,٠٧
ثلاثى ميثايل أمين	٧,٨٤	١,٨	٢٥,٢	١,٤٠

حيث الرمز (a) معامل الانتشار لكل من عاملى الإطفاء والفلورسنتس

$$\Delta\theta = [E(D/D^+) - E(A^-/A) - e^2/\epsilon_a] - \Delta E_\infty \quad (29)$$

والحدود $E(D/D^+)$ ، $E(A^-/A)$ على الترتيب جهد التأكسد البولاروجرافي المانع وجهد الاختزال للمكتسب، $-e^2/\epsilon_a$ التغيير في الطاقة الحرة الزائدة بواسطة إحضار لأثنين شق أيونى إلى المسافة (a) فى المذيب الذى له ثابت عزل كهربى ϵ و $-\Delta E_\infty$ طاقة الإثارة الإلكترونية فعندما ينتقل بسرعة بروتون ثم يتبعه إلكترون ثم يطفأ، تعرف تلك الحالة توريط انتقال ذرة أيروجين والعملية الحركية لتكوين وتحلل المترابك المنار أو النشط يمكن أن يبين بالمخطط كما فى الشكل (٧).



شكل (٧): العمليات الحركية لتكوين وتحلل للمترابك النشط بواسطة ميكانيكية الكترول مانتج - مكتسب.

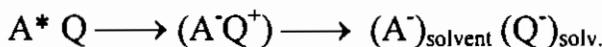
حالة انتقال إلكترون غير متراخى (نشط) لوسط (D^+A^-) قد تكونت بواسطة انتقال إلكترون إلى حالة المترابك النشط بعد إعادة توافق الإحداثى واتجاهات المذيب. وجود تكوين كل من الثلاثى وأيون الزوجى فى منافسة لتكوين المترابك وأيضا كما الأسلوب للمترابك المتراخى. الازدواجية (أيون- زوجى) $(^2A^+ \dots ^2A^-)$ يؤدي إلى شق أيون- زوجى الذى بالتالى يتلاشى بواسطة الحالة الثلاثية.

مثال عملية انبعاث المترابك (الانتراسين أو الثنائى فينيل) من السهل أكسدة الأمين مثل المركب ن- ن- ثنائى إيثيل أمين. ففى المذيبات غير القطبية- فلورسنس المركبات الهيدروكربونية قد تستبدل وذلك بواسطة طيف انبعاث كانب عديم التركيب عند

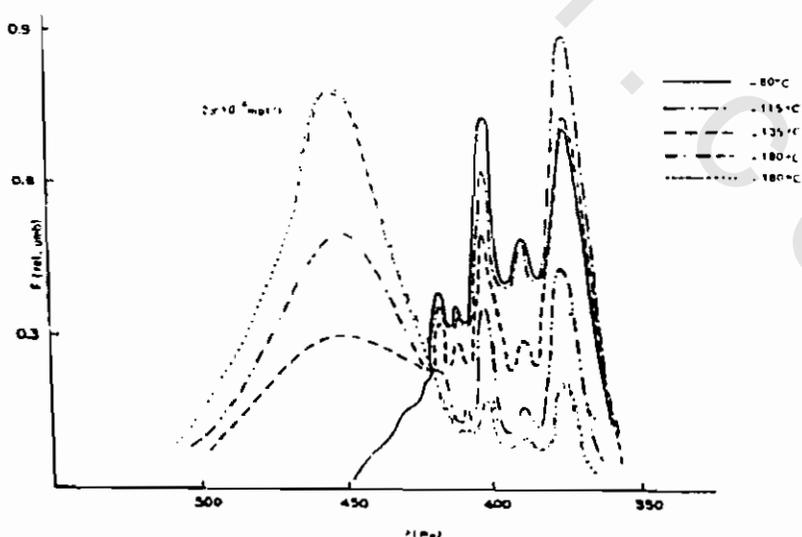
طول موجى طويل فى مدى واسع ويكون مصاحب مع عملية تكوين شحنة انتقال فلورسنت للمترابك فى الحالة النشطة. وهنا لا يتغير طيف الامتصاص مبينا عدم وجود مترابكات فى الحالة الأرضية.

$$^1A^* + \phi N(C_2H_5)_2 \longrightarrow [\phi N(C_2H_5)_2^+ A^-] \longrightarrow A + \phi N(C_2H_5)_2 + h\nu_p$$

وفى المذيبات القطبية (أسيتو نيترايل). وجود الفلورسنت قد يختص بناء على عملية مماء (أيون - زوج) لتكوين مذيب شق أيون منفصل وفى المذيبات قوية القطبية عملية تكوين (زوج- أيون) تعتبر سريعة جدا ومعدل الإطفاء للفلورسنت هو المحكم للنظام وعملية الانتشار.

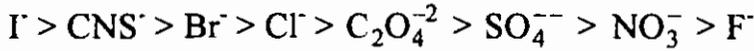


من الأمثلة المهمة التى سجلت وهى تكوين المترابك النشط داخل الجزيء وذلك بالنسبة ٩- ميثايل - ١٠- فينانسرين كربوكسينيل - مجموعة الأثيلين ليست ضرورية تتحد استوائيا مع نصف أو شطر الفينانسرين ولكن يمكن أن توجه عموديا عليه. الرابطة π -الإلكترونية على الذرة π - له تتفاعل مع نظام (N) إلكترون المثارة وتدخل جزيء المترابك النشط مع تركيبه أصل أو نوع T- الأصل (العمود الفقري) ومكون فى وسط متماسك الذى به تكون حركة الدوران متماسكة. درجة الحرارة المعتمدة للفلورسنت لهذا المركب فى ميثايل الهكسان الحلقي - أيزوبنتين بنسبة (3:1) مذيب تبين نقطة انبعاث متساوية (isoemissive) شكل (٨) كلما يظهر المذيب وحركته التى تعاد تحويلها إلى الجزيء، وسيظهر تركيبه فلورسنت.



شكل (٨): اعتماد الحرارة لانبعاث الفلورسنت من ٩-ميثوكسى - ١٠ فينانسرين كربوكسينيل.

تأثير بعض الأيونات على إطفاء عدد من الصبغات

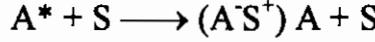


هذه العلاقة المتبادلة مع زيادة جهد التأين والتي تبين كفاء إطفاء الفلورسنس لتلك

الأيونات بناء على سهولة انتقال الشحنة من على الأنيون.

تأثير الإطفاء يمكن أن يكون إنتاجه بواسطة المذيبات في غياب إضافة أى عامل

إطفاء المذيبات البولارية (القطبية) يمكن أن تدخل تفاعل كيميائي داخلي للنوع الآتي:



حيث (S) المذيب، كما أن معظم الطاقات المتلاشية وذلك عن طريق الحالة

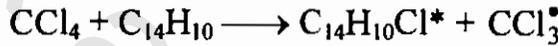
الثلاثية خلال تكوين المترابك المحدد. والتفاعلات القوية التي لها كمية فقد في الطاقة

أكبر وفي المذيبات غير القطبية قوى التفاعلات هي الأهم، والعكس في تلك الحالة هي

انتقال الإلكترون من عامل الإستشعاع إلى المذيب.

بعض المذيبات المحتوية على بعض الأيونات مثل يوديد الإيثايل يحدث تحول

لانعكاسي إلى نواتج أيونية وظهور شقوق غالبا تسبب زيادة في الفلورسنس. مثال:



وقد يلاحظ أن التفاعل يتغير (النظام) مع الزمن والعملية في حد ذاتها يجب أن تعطى

كتفاعل كيميائي ضوئي.

معظم أحد المواد المستخدمة في عملية الإطفاء في المحلول هو الأكسوجين

المذاب وأكسيد النتروجين وأيونات المعادن القابلة للمغنطة. جزيئات المواد العضوية

المثارة إلكترونيا في الغالب تفقد نشاطها وذلك بواسطة عملية الضربات التي تحدث مع

جزيء الأكسوجين، وفي بعض الأحيان تتأكسد المواد بينما حالات أخرى يلاحظ لها تغير

كيميائي والكفاءة العالية الناتجة عن قدرة الأكسوجين O_2^3 للإطفاء بناء على الصفة

المغناطيسية له. حقيقة هذه الظاهرة توجد في NO^2 معدلات التأثير هي بناء على إنشاء

تفاعل عابر $S_0 \longrightarrow T_1$ كما أن عملية الامتصاص $T_1 \longrightarrow S_1$, $S_1 \longrightarrow T_2$ ممنوعة

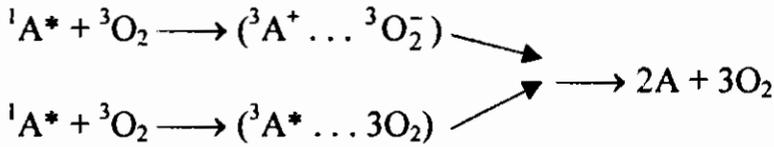
وذلك عند وجود ضغط عال من الأكسوجين (الباب الثالث).

نوعان من الميكانيكية يتم إجراؤها:

١- تفاعل بانتقال - شحنة.

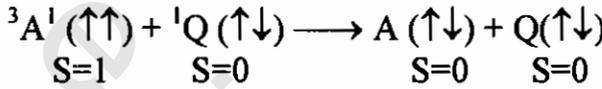
٢- تفاعل غزل - رباط داخلي.

حيث يخلط صفات كل من الثلاثى والأحادى:



بسبب عملية التبادل المغزلى يتطلب، تقارب للفلورسنس وعامل الإطفاء تكون مطلوبة. من ذلك أكسوجين الإطفاء فى تلك الحالة يعتبر محكم للانتشار (منظم). كما أن الزيادة فى معدلات عبور التفاعل يمكن ملاحظته بالنسبة للأيونات المغناطيسية مثل أيون النيكل (Ni^{++})، الكوبلت (Co^{++}) وبعض الأيونات الأرضية النادرة. الإطفاء لحالات الطاقة الثلاثية:

الإطفاء للحالات الثلاثية تحدث بعملية التصادم:



على أى حال فلو أن عامل الإطفاء فى حالة الغزل أكبر من الصفر أى ان $S_0 \gg 0$ وهذا يعنى له صفة المغناطيسية، وعامل الفلورسنس فى حالة الغزل ($S_A > 1$) إذا عملية الصدمات هى:



وعملية الغزل مسموحة الصفة المغناطيسية للجزيئات أو الأيونات تساعد فى حفظ الغزل الكلى، وهو ما يعرف بقاعدة التحكم المغزلى لفيجنير .Wigner's spin conversion rule

وكفاءة الإطفاء بواسطة انتقال الإلكترون تبين مع النقص فى إنتاجية الإلكترونات فى عامل الإطفاء لفقد الرباط فى المترابك مثل ذلك العامل الإطفاء حيث ينقسم إلى ثلاثة مجموعات كما فى جدول (٦).

جدول (٦): أنواع الإطفاء وثابت معدل للإطفاء لحالة الطاقة الثلاثية.

أنواع المطفئ	ثابت المعدل للإطفاء $K_Q \text{ mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$	
الأكسوجين، النتروجين، العطرية الثلاثية	$\sim 10^7$	$Q_r \text{ I}$
أيونات المعادن للسلسلة الأرضية	$\sim 10^5 \times 5$	$Q_r \text{ II}$
الأيونات لسلسلة اللانثيدات	$\sim 10^2 \times 2$	$Q_r \text{ III}$

حيث التقسيم السابق يتبع مدى تداخل السحابة الإلكترونية لمعامل الإطفاء مع جزيئات الفلورسنس. تداخل المدار p- للأكسوجين O₂ أكبر من مدارات d للأيونات المماهة للمعادن الانتقالية أكبر من مدارات f أيونات معادن الأرضية النادرة المماهة. الطاقة الإلكترونية- ميكانيكية الانتقال:

ميكانيكية انتقال الطاقة الإلكترونية باتت الآن أحد الطرق المهمة المستخدمة في الكيمياء الضوئية، حيث له تطبيقات واسعة ميكانيكية والتحضيرات في الكيمياء الضوئية. وهى تخص متغيرات الكيمياء الفيزيائية في الجزيئات المستقبلية (الأخذة) المكتسبة إلكترونيا بواسطة جزئ مانح نشط وتلك العملية ربما تعين بواسطة الخطوات الآتية:



تلك العملية تتم وذلك بواسطة تنشيط (D) حيث تمتص كمية من الضوء ثم يتوالى امتصاص أو انتقال إلكترونى إلى مستقبل آخر مناسب (A)، وتستمر تلك العملية للإطفاء ويحدث الانتقال الإلكتروني لتنشيط A إلى A*. وعليه تحدث عمليات كيميائية كيميائية ضوئية وفيزيائية مختلفة. وهذه العمليات ما تعرف بالعمليات الضوئية التحضيرية (التخليقية) أحد الأمور المهمة فى عملية امتصاص الضوء والتفاعلات الكيميائية فى النبات (التخليق الضوئى) جزيئات اليخضور الأخضر فى النباتات الورقية (الكلوروفيل) هى الأساس فى عملية امتصاص الضوء. مبدئيا يبدأ التفاعل بين كل من الماء وثانى أكسيد الكربون لعمل كربوهيدرات كمنتج ثابت. مثل تلك العملية التحضيرية الضوئية يمكن مشاهدتها فى الحيوية الضوئية والكيمياء الضوئية. عملية التحضير الضوئية لأكسدة البروتين وحمض النيوكليك والتي تعرف "تأثير الحركية الضوئية". قد أدخلت تقنية بواسطة هموند (Hammond) تستخدم جيدا وذلك باستخدام مبدأ انتقال الطاقة بين الجزيئات، ولدراسة الميكانيكية فى الكيمياء الضوئية العضوية.

والانتقال للطاقة عديمة الفعالية يجب أن يفرق بينها وبين الانتقال الفعال حيث تتم عمليات الانبعاث عادية بواسطة المانح وبالتالي يحدث امتصاص للفوتون (وحدة الكم) أو امتصاص للإشعاع بناء على قانون بيرز (Beer's law) ويلاحظ اعتماد على المسافة بين الجزيئات (r⁻²).

وبالنسبة للإطفاء بواسطة ميكانيكية لطاقة انتقالية فإنه يلزم حمل مستويات طاقة مناسبة للجزئ أحادية أو ثلاثية قريبة أو أقل لمستوى طاقة الجزئ المانح. هذا الانتقال أعلى احتمالية تحدث لو أن هناك تقارب مرتين لمستويات طاقة المانح والمستقبل.

وعلى العموم توجد عدة تقنيات مختلفة لظاهرة الطاقة عديمة الفعالية:

- ١- انتقال مدى طويل بواسطة ازدواج ثنائي القطبية- ثنائي القطبية للتفاعل.
 - ٢- انتقال مدى قصير بواسطة تفاعلات التبادل الداخلية.
- تفاعلات المانع- المستقبل في عمليات انتقال الطاقة.

الانتقال بعدم التشعع يحدث فقط عندما $(A + D^*)$ في الحالة الابتدائية تكون في أو تردد قريب مع $(D^* + A)$ الحالة النهائية ووجود تفاعل مناسب لكل من الأخذ- المانع معدل الانتقال $A \rightarrow k_{D^*}$ ويعين بواسطة نظرية تشوش اعتماد الزمن (time-dependent perturbation theory).

$$k_{D^*} \rightarrow A = \frac{4\pi^2}{h} P_E v^2 = \frac{4\pi^2}{h} P_E B_{CI}^2 F \quad (30)$$

الشق الأخير (F) - معامل التداخل لفرانك- كوندون.

هذا القانون يمكن أن يكون مشابه لمعدل انتقال تفاعلات عديمة التشعع للتحويل الداخلي والنظام العابر الداخلي. الباب الخامس والخاص بحالة الجزيئات الداخلية.

$$F = \sum (\int \chi_D \cdot \chi_D d\tau_v \int \chi_A \cdot \chi_A d\tau_v)^2 \quad (31)$$

حيث أن $\chi_A, \chi_{A^*}, \chi_D, \chi_{D^*}$ دوال موجة اهتزازية لكل من A, A^*, D and D^* على الترتيب P_E - كثافة الطاقة. ومن هنا فإن $P_E F$ تتعلق للتداخل بين طيف الامتصاص وطيف الإشعاع β_{el} مجموع حدود الطاقة للتفاعلات وتشتمل لكل التفاعلات الكهربائية الساكنة للإلكترونات والنواة electrostatic. إذا مجموع التفاعل الداخلي يمكن التعبير عنه بأنه مجموع الرموز "الكولوم" و "التبادل". ورموز الكولوم يحدث انتقال طويل المدى بينما في التبادل قصير المدى.

ولو أن ψ_i, ψ_f هو دوال الموجة الابتدائية والنهائية، \mathcal{R} - هو معامل التشوش β_{el} طاقة التفاعل الإلكتروني الذي يمكن ايجاده

$$\beta_{el} = \int \psi_i \mathcal{R} \psi_f d\tau = \int \psi_{D^*} \psi_A \mathcal{R}_D \psi_{A^*} d\tau \quad (32)$$

على نحو مناسب عندما يحدث عدم تناسق فقط للإلكترونين، حالات البداية والنهائية يمكن التعبير عنها كما يلي:

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) = \psi_{D^*}(2) \psi_A(1) \}$$

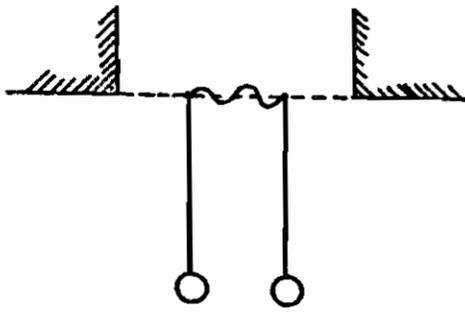
$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_D(1) \psi_{A^*}(2) - \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) \}$$

وأن

$$\begin{aligned} \beta_{ee} &= \int \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) - \psi_{D^*}(2) \psi_A(1) \Re \psi_D(1) \psi_{A^*}(1) - \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) dt \\ &= \int \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) - \psi_{D^*}(2) dt - \int \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) \Re \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) dt \\ &= \text{Coulomb term} + \text{exchange term} \end{aligned}$$

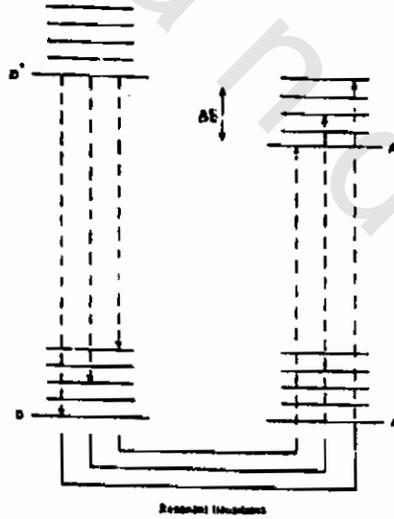
انتقال طويل المدى بواسطة التفاعل الكولومبي:

ملاحظات سابقة على انتقال طاقة لمدى طويل قد قيمت بواسطة فرانك وكاريو في مخلوط بخار من زئبق- ثاليوم، والمخلوط يتكون بنسبة 0.2 mm زئبق 0.25 mm ثاليوم وقد تم تشييع هذا المخلوط البخارى بطاقة قدرها 253.7 nm الامتصاص الحادث كان بواسطة نرة الزئبق وتم النقل إلى مستوى طاقة $Hg(6^3P_1)$. كما أن الإشعاع المنبعث بالإضافة إلى خطوط الانبعاث للزئبق يتكون أيضا من عدة خطوط للثاليوم (Tl). بالمثل بخار زئبق - صوديوم، حيث خط - الصوديوم عند 442 nm، والذي يعتبر ضعيف، الذى يغرز جيدا فى وجود بخار الزئبق وعند إضافة كمية صغيرة من النتروجين، حيث أنه يحدث انتقال للزئبق من $Hg(6^3P_1)$ إلى $Hg(6^3P_0)$ ، وخط 475 nm للصوديوم سيزيد هذه الظاهرة ويمكن تعميمها وذلك بمساعدة مخططات مستوى الطاقة. حيث أن عملية انتقال من $(6^3P_1 \rightarrow 6^3P_0)$ تتطلب طاقة قدرها 111 K.Cal/mole. هذا بالنسبة للزئبق والذى تعتبر مساوية للطاقة الانتقالية للصوديوم. فعند ضغط مستمر وسائد فى المخلوط، متوسط المسافة بين المانح- المستقبل ربما تكون مساوية أو اكثر من 100 أنجستروم، ولربما تظهر مثل تلك فى طول مسافة الانتقال التى تكون ممكنه عند كل خلال فترة العمر القصيرة للجزيئات المثارة وتأخذ عادة رتبة 10^{-10} ثانية. ولكن إذا فرضنا أن حركة المدار هى 10^{-10} ثانية فتكون فترة عمر 10^{-10} ثانية ونسبيا طويلة عملية التفاعل الضعيف ونسبيا بين الذرات أو الجزيئات وربما تعتبر كافية لانتقال التنشيط شريطة بعض أنواع عوامل الزئبق تكون موجودة تجربة لمثل ذلك وهى تجربة غير محققة وهو عمل مبذول لذرات متماثلة (اعتبارهما) ومعلق كل منها بسلك عمودى، فالتردد لأحد البنولين سيروح إلى الناحية الأخرى بحركة صغيرة مؤثرة على السلك شكل (9) ثم لننظر إلى بعض الاعتبارات النظرية حيث أن المسافة الحرجة هى $R = \lambda/2\pi = 1000$ أنجستروم للإشعاع المرئى ربما يمكن تعينه لعملية انتقال الطاقة فى البنولون المزوج المثالى.



شكل (٩): زوج لبندول زوجي في الرنين.

حيث تلك هي مسافة كبيرة لمخطط نرى ويقابل لتركيز حوالي 5×10^{-10} مول^{-١}.
 . وفكرة انتقال الرنين بين الذرات يمكن الآن تعميمها لأنظمة الجزيئات وأما عن تصور انتقال الطاقة في المدى الطويل لمحلول فقد اقترح بواسطة برين لشرح عدم استقطابية التركيز للفلورسنس. كما أن الجزيئات لها صفات مستويات طاقة اهتزازية أيضا، ومن هنا قد تعطى عدد كبير لطرق رنين. فالعدد الكبير لمثل تلك طرق الرنين، فيكون احتمالية الانتقال كبيرة شكل (١٠) ولهذا فالاحتمالية لانتقال تعتبر دالة للتداخل المترامي بين كل من طيف الانبعاث للجزئ المانح وطيف الامتصاص للمستقبل.



شكل (١٠): مخطط مستوى الطاقة لانتقال طاقة الرنين بين المانح D* والمستقبل A.

ففى الغازات عند ضغط منخفض، الانتقال بأخذ مكان من بداية مستويات الطاقة العالية الاهتزاز للجزئ المانح، لو أن معدل الانتقال يكون أكبر عن معدل فقد طاقة الاهتزاز لكن عند ضغط عال عند صدمات فقد الطاقة يكون الخطوة السريعة وفى الأنظمة المكثفة حيث تراخى الاهتزاز يعتبر فعال، زيادة الطاقة الاهتزازية سوف يفقد

بسرعة إلى الوسط المحيط. والجزيئات المانحة الموجودة في حالة إثارة متزنة حراريا مع توزيع بولترمان. لمثل تلك الحالة، التداخل الطيفي سنعتبر عنه بواسطة التكامل.

$$J = \int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (34)$$

حيث $F_D(\bar{\nu})$ التوزيع الطيفي لانبعاث المانح معبرا بعيدا بعدد الكم المنبعث لكل وحدة عدد موجة مرتحلة ويقاس للوحدة على مقياس مدرج لعدد الموجة.

$$\int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1$$

والحد $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ هي الامتداد المولاري للمستقبل كدالة لعدد الموجة واما شق الكولوم لهاميلتون سوف يؤدي لمعامل طاقة الوضع الكهرو- استاتيكية العاملة للتفاعل لكل من الإلكترونات والنواة للجزيئ المانح مع المستقبل. هذه الطاقة الساكنة يمكن تمتد إلى أجزاء عديدة.

$$V \simeq \frac{e^2}{R^2} (\text{di-dipole}) + (\text{di-quadrupole}) + \text{dipole} - \text{octapole}) + \text{etc.}$$

في هذه المعادلة جزئية (di-di) هي السائدة، لو أن المسافة R بين المانح والمستقبل ليست أيضا صغيرة. ومربع تلك الأجزاء سيتناسب مع شدة الاهتزاز (f_D, f_A) بالنسبة للانتقالات الاشعاعية في الجزيئات المستقلة لكل من المانح والمستقبل (المعادلة في الباب الثالث ٧٣).

وأما بالنسبة للحالة النشطة المتراخية الاهتزازية حيث الحالة الابتدائية والنهائية تكون الأزواج ضعيفة خلال التفاعل (di-di)، ومعدل ثابت إنثنالبي الطاقة سيعين بواسطة هذه العلاقة.

$$k_D^* \longrightarrow A (\text{dipole} - \text{dipole}) = k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} C_f \left\{ \frac{M_D \cdot M_A}{R} \theta(\theta) \right\}^2 \quad (35)$$

$$\sum (\int \chi_D \cdot \chi_D d\tau_v \int \chi_A \cdot \chi_A d\tau_v)^2$$

حيث الشق الأخير هو معامل فرانك- كوندون، والمجموع هو لكل الحالات الترددية النهائية الممكنة، C- ثابت $\theta(\theta)$ - الزاوية المعتمدة لتفاعل ثنائي القطبية. تعديلات مناسبة للمعادلة تؤدي إلى تعبير، من حيث أن كل أجزاء الحدود تتعلق مع بعضها المعينة معمليا كما يلي:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} C' \frac{f_D f_A}{R^6 \bar{v}^2} \theta(\theta)^2 J \quad (36)$$

حيث C' ثابت، \bar{v} متوسط عدد الموجه للانتقال، f_D ، f_A شدة المانح والمستقبل (التردد). في حالة الإشعاع الالتهاع والامتصاص، J تكامل الطيف المتداخل في هذا التعبير

$$F_D \propto \phi_D / \tau_D \bar{v}^2$$

والشكل النهائي للتعبير لثابت المعدل k_{ET} ، والخاص بانتقال الطاقة (الطاقة

الانتقالية) في المحلول سوف نعبر بالوحدات لتر/مول/ثانية هو:

$$k_{ET} = \frac{9000 \ln 10}{128\pi^5 N} \frac{k^2 \phi_D}{n^2 \tau_D R^6} \int_0^\infty F_D(\bar{v}) \epsilon_A(\bar{v}) \frac{d\bar{v}}{\bar{v}^4} \quad (37)$$

حيث (N) - عدد أفوجارو، θ_D ، θ_A ، كفاءة الفلورسنس، فترة العمر الانتقالي الكلى على التوالي للجزئ المانح، k - معامل التحور المرتبط بالشكل التركيبي للقضية الثنائية للمانح- المستقبل، n - تدل على الفعالية للوسط لتصحيح تأثير المجال كما أن هذا يطبق جيدا على الجزيئات المانحة والمستقبلة بشرط أن تكون المسافة بينها 20 أنجستروم وبفرض ثبات هذه المسافة المعامل k الذي يمكن تعيينه كما يلي للشكل الثابت.

$$k^2 = \cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A \quad (38)$$

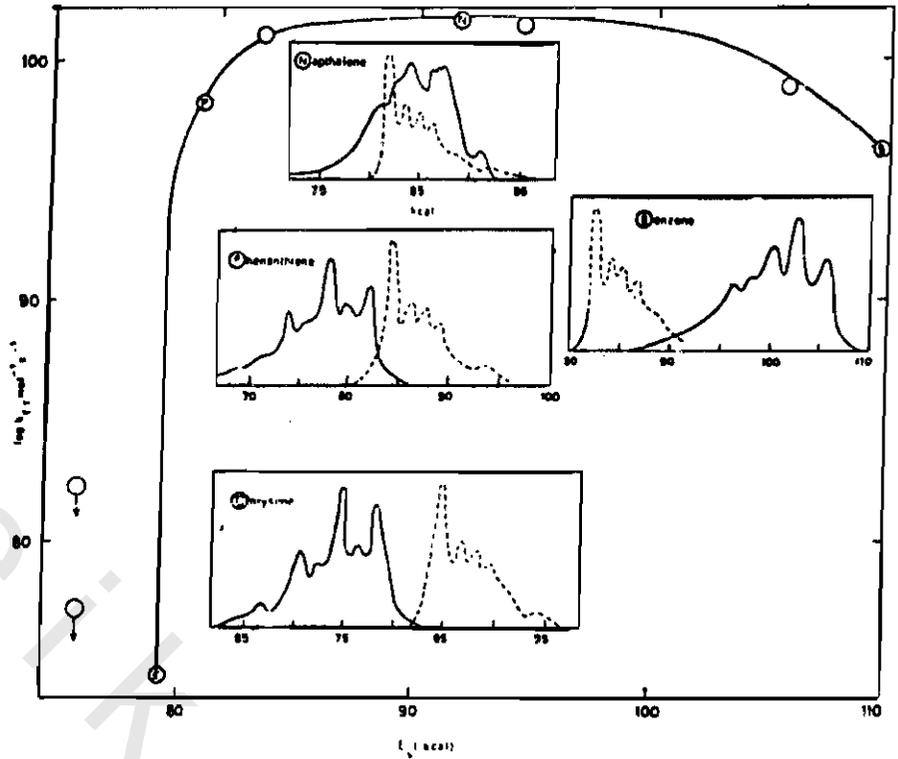
حيث أن θ_{DA} - الزاوية بين المتجهين وأن θ_D ، θ_A الزاوية المجاورة للمتجهين $k^2 = 2/3$ للأشكال الهندسية العشوائية كما عينت في المحلول وفي الحالة الغازية وفي الحالة الصلبة البلورية، حيث يعتمد المتجه على الاتجاهات للجزئ في الشبكة البلورية. وبالتالي فإن الشبكة البلورية يمكن صياغتها كما يلي:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} (R_0/R)^6 \quad (39)$$

حيث R_0 - المسافة الانتقالية الحرجة، وتصور زوج من مانح- مستقبل وتعتبر دالة للصفات الطيفية لها:

$$R_0^* = \frac{9000 \ln 10 k^2 \phi_D}{128\pi^5 n^4 N} \int F_D(\bar{v}) \epsilon_A(\bar{v}) d\bar{v} / dv^4 \quad (40)$$

ويمكن حسابها من معرفة تكامل التداخل J ، وناتج الكم ϕ_D لفلورسنس المانح. الكفاءة تكون أكثر وذلك لانتقال الطاقة عندما تكون قيمة عليا لتداخل الطيف شكل (11).



شكل (١١): معدل طاقة الانتقال k_{ET} كدالة للتداخل بين طيف الانبعاث للمانح وطيف الامتصاص للمستقبل. المانح خط منقط (البنزين) المستقبل (خط ثقيل) المركبات الهيدروكربونية)- لحالة أحادية E_s . ووحدة الطاقة بالسعر حرارى لكل مول.

وبالتالى يجب أن يكون امتصاص المستقبل على نهاية انبعاث المانح، ويعبر عن كفاءة الطاقة الانتقالية كما يلى:

$$E = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_f + k_l} = \frac{1}{1 + (R/R_0)^5} \quad (41)$$

R_0 - تعبر عن المسافة بين كلا المركبين المانح والمستقبل، عندما احتمالية تكون مساوية لاحتمالية التلاشى للأخذ.

$$k_{ET} [D^*][A] = k_D [D^*] = \frac{1}{\tau_D} [D^*]$$

وكذلك

$$k_{ET} = \tau_D = \frac{1}{[A]^0}$$

ويعتمد متوسط المسافة بين المواد المتفاعلة الجزيئية على التركيز المحلول.

والتركيز الحرج للمستقبل $[A_0]$ المتعلقة للحد R_0 بواسطة هذه المعادلة

$$\frac{1}{[A]_0} = 4/3 \pi R_0^2 \quad (43)$$

$[A]_0$ - جزئ لكل سم³ R_0 - تعين نصف قطر الإطار مع D في المركز

وتحتوى واحد جزئ للمركب A فقط. قيمة R_0 عمليا (\AA) أنجستروم، ويمكن حساب

نصف تركيز الإطفاء المحسوبة $[A]_{1/2}$. وهذا يعنى التركيز للمستقبل عندما يكون محلول

المانح تقريبا أطفأ ٥٠% وهو متعلق عكسيا لثابت k_{sv} (سيترن - فولمر) ($= k_{ET} \tau_D$)

بالتعبير التركيز بالمول لكل لتر. نأخذ الشكل.

$$R_0 = \left[\frac{3 \times 1000}{4 \pi N [A]_{1/2}} \right]^{1/2} = \frac{7.35}{[A]_{1/2}^{1/3}} \text{\AA} \quad (44)$$

بالنسبة للأنظمة الاهتزازية المتراخية قد يحدث انحراف (ويكون معدل الانتقال

أصغر من معدل الاهتزاز المتراخى)، والانتقال بين جزيئات متشابهة أو متماثلة يكون أقل

كفاءة من تلك الجزيئات الغير متماثلة، عندما يكون المستقبل عند مستوى طاقة أقل، الأمر

الذى يؤدي إلى انتقال طارد للحرارة. وكما هو متوقع لا يحدث انتقال عندما يكون مستوى

طاقة المستقبل أكبر من مستوى طاقة المانح فلو أن مثل هذه الأمور متوقعة وهى:

١- انتقال المستقبل يكون قوى بمعنى ϵ_{max} تقريبا مساوية ١٠,٠٠٠.

٢- حيث يوجد طيف متداخل له معنى. وأخيرا،

٣- ناتج انبعاث المانح فى المنطقة ما بين (١ - ١,٠)، ثم قيمة R_0 تتراوح ما بين ٥٠ -

١٠٠ أنجستروم.

قواعد اختيارية لانتقال الطاقة الإلكترونية بواسطة جزيئات ثنائية القطبية هى نفس

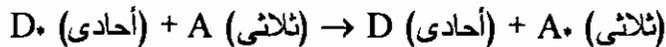
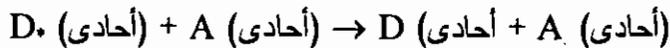
الطريقة مثلما لتلك المقابلة للجزيئات المنعزلة، وقاعدة الاختبار المغزلية تتطلب أن

مجموع التعددية للمانح والمستقبل قبل الانتقال وبعد الانتقال أن يظل ثابت، وهذا يعنى أن

$$M_A = M_{A_0}, M_{D_0} = M_D$$

حيث M تشير إلى تعددية الحالات: كما أن عملية الغزل المسموح بها للإثنين معا هى:

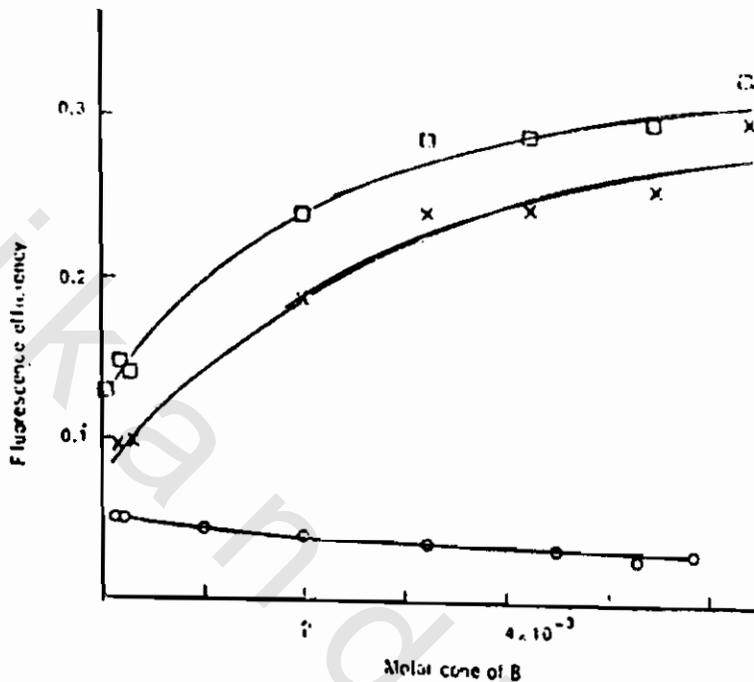
فبالنسبة للانتقال لمفرد - ومفرد أو مفرد - ثلاثى كما يلى:



على الترتيب.

وقد وضح بووين (Bowen) المقدمة المنطقية للتعبير عن معادلة فورستر Forster حيث صمم بعناية تجربة تتضمن جميع الأساليب الأخرى للانتقال مثل العمليات العشوائية، إعادة الامتصاص، تكوين مترابك لكل منهما، انتقال الصدمات، هجره الإثارة بين جزيئات المانح التي كانت ألغيت شكل (١٢). حاجتین مهمتین يعتبران المعيار لعمليات انتقال الطاقة لمدى طويل وهما:

- ١- يجب حدوث الانتقال لمسافات أكبر بكثير عن نصف قطر التصادم.
- ٢- كفاءة الانتقال يجب أن تكون مستقلة عن اللزوجة.

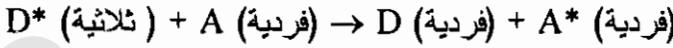


التركيز المولارى 4×10^{-3}

شكل (١٢) ترددات طاقة انتقالية تؤدي إلى تعزيز الفلورسنس لنظام البييرلين-كلوروانثراسين. كما أن عملية الانتقال يمكن الكشف عنها وذلك بواسطة حساسية فلورسنس المستقبل وكذلك بالنسبة لإطفاء فلورسنس المانح (والتي تعطى أو تدخل للحالات الأحادية لكل من المانح والمستقبل كما هو مبين في جدول (٧)).
جدول (٧): إنتقال أحادى - أحادى بواسطة تقنية الرنين.

المانح	$R_0(A^\circ)$	$K_{ET} \times 10^{11}$	
١-كلورو أنثراسين	٤١	٢	بييرلين
١-كلورو أنثراسين	٣٨	٢	روبرين
١-كلورو أنثراسين	٨٤	٣	روبرين

ثابت المعدل k_{ET} كما هو واضح مستقل عن اللزوجة، المسافة الحرجة R_0 -
 للاستقال كبيرة جدا، كما حسب تركيز الإطفاء مما يؤكد نظرية فورستر ولو أن
 الامتصاص للمستقبل ضعيف مثل $(n - \pi^*)$ الانتقال في ثنائي الإسيثايل، وعليه R_0 -
 تصبح متقاربة أو مساوية للمسافة لنصف القطر للتصادم في الحركة.
 كما أن طاقة الانتقالية الفردية- الفردية تصبح محدودة الانتشار، تعبير فورستر
 متوقف على تلك المسافة القصيرة والتفاعل الداخلى ربما يصبح مؤثر.
 وعملية الانتقال في المدى الطويل (ثلاثية- فردية) أيضا يمكن ملاحظته ولها تأثير على
 الرغم من أن عملية الغزل ممنوعة.



حيث أن كفاءة هذا المدى قليلة، حيث له فترة حياة طويلة. كما أن انتقال داخلى
 للجزيئات يمكن حدوثه بمعدل معتدل، وهذا يعنى لو ان شكل آخر لفقد الطاقة للثلاثى أقل
 تأشيراً والمعدل البطئ لطاقة الانتقال ليست متعددة مع القيمة الكبيرة (R_0) - للانتقال
 بواسطة ميكانيكية الرنين. جدول (٨).

جدول (٨): مسافة الطاقة الانتقالية الحرجة R_0 من ثلاثى مانح إلى أحادى مستقبل.

R_0	مستقبل	مانح
٣٥	فلوروسنس	فينانسرين
٥٤	كلوروفيل	ثلاثى فينائل أمين
٢٤	٩ ميثايل أنتراسين	ن، ن-ثنائى إيثايل أمين

حيث R_0 - مسافة الطاقة الحرجة الانتقالية (ثلاثية- أحادية)

هذه الانتقالات يمكن الكشف عنها بإحدى الوسائل الآتية:

- ١- الاختزال لفترة العمر الفوسفورينى للمانح فى وجود المستقبل.
 - ٢- ظهور الفلوروسنس للمستقبل.
 - ٣- الحساب العملى لقيمة المسافة الحرجة لطاقة الانتقال R_0 ومقارنتها مع القيمة النظرية المعطاة من معادلة فورستر.
- لمثل هذا الانتقال ضرورة تداخل الفوسفورينى للمانح مع طيف الامتصاص للمستقبل (الأحادى- أحادى).

وصيغة فورستر تشير على أن R^{-6} - تعتمد على المسافة الفاصلة، وبالتالي فإن معدل الانتقال متوقع زيادته بحددة متى تختزل المسافة الفاصلة. والعكس فعندما $R = R_0/2$ فإن معدل الانتقال

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R_0/2} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D} (2)^6$$

أى أن احتمالية الانتقال تزداد بمقدار 64 مرة.

الانتقال في مدى قصير بواسطة تفاعل تبادلي:

التفاعل التبادلي ما هو إلا تأثير ميكانيكا الكم وينشأ بسبب متطلبات التناسق لدوال الموجة الإلكترونية مع الاحتفاظ لتبادل الفراغ وإحداثيات الغزل لأى إثنين من الإلكترونات في متراكب المانح أو المستقبل، فمن المعادلة (33) لكل التفاعلات المانحة والمستقبلية يكون هذا التعبير.

$$B_{\text{exch.}} = \int \psi_{D^*} (1) \psi_A (2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \psi_D (2) \psi_{A^*} (1) d\tau \quad (45)$$

حيث (r) - المسافة بين الإلكترونين هي تكون لنفس النوع للتفاعل الذى يؤدي إلى قفر بين كل من أحادي- ثلاثي. الهيئة الشكلية لطاقة التفاعل التبادلي يمكن وصفها في عدة نقاط وهي:

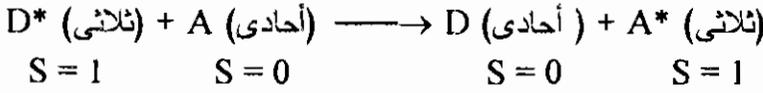
1- تفاعل الكهربائية الساكنة بين شحنة السحابتين سوف تكون كبيرة عندما يوجد فقط تداخل فضائي للمانح والمستقبل لدالة الموجة، وهذا يعنى عندما يصطدم الإثنان في حركة ميكانيكية فعلية- وبالتالي قد يؤدي هذا إلى حدوث انتقال عند معدل انتشار- منتظم.

2- من المعروف أن قيمة التفاعل التبادلي ليست معتمدة أو متعلقة على حساسية التنذب للانتقال لكل منها ويكون التفاعل التبادل هو السائد عند مسافة قصيرة. والانتقال ممنوع مثل تلك الحالة أحادي- ثلاثي وإن وجد مثل هذا الانتقال فإن الانتقال يكون فقط للازدواج القطبية. وقد اشتق ديكستر Dexter لأنظمة الذنبية الاسترخائية على النحو التالي:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} e^{-2RL} \int_0^{\infty} F_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (46)$$

حيث (L) - نصف القطر الفعال لكل منهما.

$\epsilon_A(\bar{\nu})$, $F_D(\bar{\nu})$ تقاس بالوحدة. معدل الانتقال يكون مستقل للسماح أو المنع الانتقال للمستقبل. والمعادلة الآتية تعطينا شكل الانتقال بين كل من أحادي - ثلاثي.

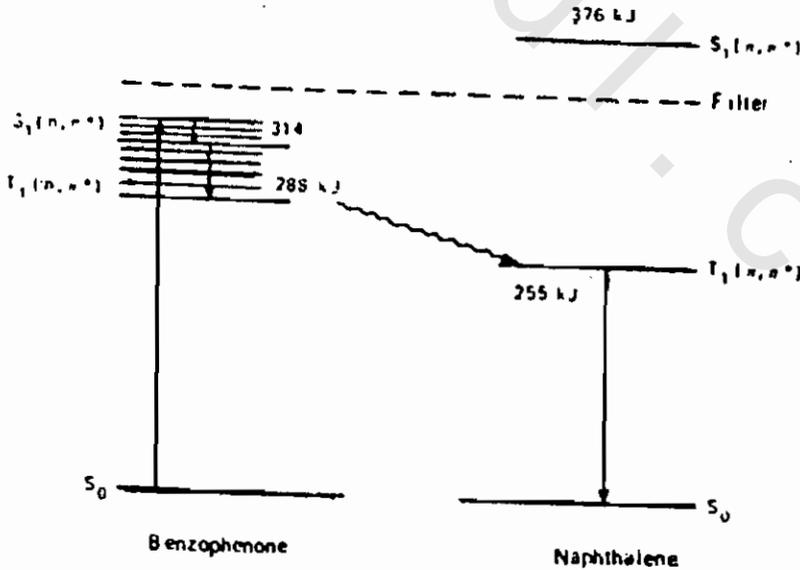


يكون مثل ذلك ممنوع على نحو مضاعف بواسطة قواعد الغزل الإلكترونية وهذا يحدث بواسطة تفاعل كولومبي، لكن مسموحة كاملاً بواسطة قاعدة فيجنيرز Wigner's rule وعليه فإن مجموع الغزل الابتدائي ثابت. (S) - مجموع الغزل الكلي لدالة الموجة.

وأول من وضع ثلاثي - ثلاثي هو العالم تيرنينايد Terenin and Ermolaev. حيث تم دراسة حساسية الانبعاث من النفثالين في وسط زجاجي عند درجة حرارة ٧٧ فهرنهايت وذلك مع وجود طيف إشعاعي 365 nm في وجود مانع - له طاقة ثلاثية E_{iD} أكبر من E_{TA} للنفثالين المستقبل، E_{SD} أقل من E_{SA} ، بواسطة مثل التقنية توصلنا إلى إمكانية إثارة مباشرة للمستقبل وقد استخدم مرشح ضوء لقطع طيف الامتصاص للمستقبل شكل (١٣). كما لو لاحظنا العملية تأخذ هذا الطريق



وقد وجد أن المسافة الفاصلة الحرجة المبينة من الحسابات من الإطفاء كانت ١٣ أنجستروم وهي نفس القيمة من فاصل فاندرفال. وهذه القيمة تظل ثابتة مع وجود استبدالات هالوجينية.



شكل (١٣): إنتقال طاقة ثلاثية - ثلاثية بين النفثالين والبرومونزين.

الإطفاء الفوسفورسنس المانع يعتبر دلالة على تركيز المستقبل في الأوساط

المتماسكة ويتبع هذا التعبير

$$\phi_0/\phi = e^{\alpha} C_A \quad (47)$$

حيث أن قيمتي ϕ_0 ، ϕ هما شدة الفلورسنس في غياب وفي وجود المستقبل A.

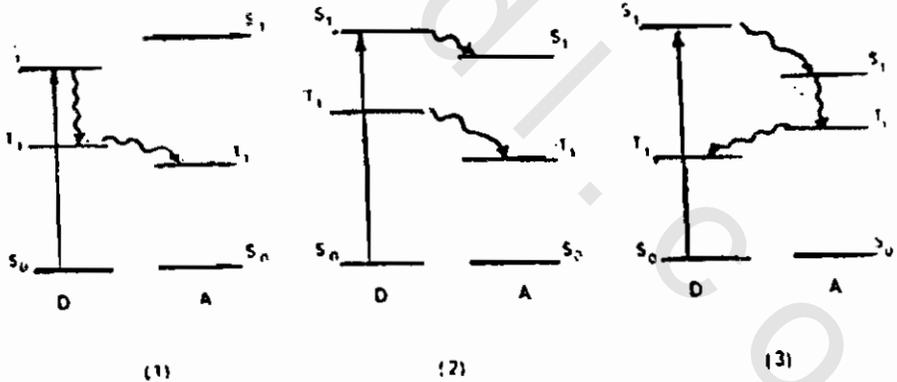
عند تركيز له C_A ، α - إطار فعل الإطفاء (الإطار المؤثر للإطفاء) - وقد اقترح بواسطة بيرين (Perrin) للإطفاء الساكن للفلورسنس. ويحدد هذا الإطار لمثل ذلك في إيجاد نصف القطر R - الذى خلاله المستقبل داخله (داخل المحيط)، يكون الاحساس مستمر. لكن خارجه ليس له تأثير على انبعاث المانع.

$$\alpha = 4/3 \pi R^3$$

وتعين من قيم الإطفاء بعد التغير من كل جزئ لكل وحدة مول.

$$V_c (\text{cm}^3) = \frac{1000 \ln (\phi_0/\phi)}{NC_A (\text{mole/liter})} \quad (48)$$

V_c - الحجم الحرج - تعين عن R_c ، N - عدد أفوجادرو C - التركيز مول/ لتر. قيمة المسافة الحرجة ما بين 11 - 15 أنجستروم كما هو متوقع من الصدمات المتراكبة لكل منها وفي الوسط المتماسك كما أن ثابت معدل الانتقال لا يمكن حسابه من تقنية التبادل كما أن ثابت معدل ثنائى الجزيئية بالنسبة لطاقة الانتقال ثلاثى - ثلاثى يمكن قياسه فى المحاليل السائلة فقط، حيث ثابت الإطفاء يرجع إلى ثلاث حالات منفصلة كما فى شكل (14).



شكل (14): ثلاث مستويات لطاقة مانح - مستقبل للإطفاء بواسطة طاقة إنتقالية (1) بنزوفينون

(D) + نفتالين مستقبل (A) (2) - نفتالين (D) + ثنائى أسيتايل (A)، (3) - كيومارين

(D) + بروموبنزين.

١- $E_{TD} > E_{TA}$ طارد للحرارة والانتقال يحدث لكل صدمة وهو انتشار منظم.

٢- $E_{TD} = E_{TA}$ معدل الإطفاء يسقط فجأة، ويؤدي إلى إمكانية انتقال انعكاس والطاقة

$\Delta E \approx kT$ الطاقة الحركية.

٣- $E_{TD} < E_{TA}$ معدل الإطفاء بطئ جدا ويعتبر أقل من معدل الانتشار- المنظم بمليون

مرة (طاقة ٣-٤ سعر حرارى كبير).

وتأثير الطاقة الانتقالية للإطفاء تعين من موضع مستوى ثلاثى أقل وليست من

تركيبته الجزيئية والمركبات العضوية الكربونيلية- ذات حساسية جيدة للحالة الثلاثية وذلك

بسبب إنشطار بسيط بين أحادى- ثلاثى. كما أن المركبات العضوية الهيدروكربونية

والإليفاتية مناسبة كعامل إطفاء جيد للثلاثى أو المستقبل.

انتقال الطاقة العاملة بين الجزيئات

كل أنواع التحول الداخلى أو عملية العبور داخل النظام هى عبارة عن انتقال

طاقة بين الجزيئات خلال المجموعة المسئولة عن الألوان والتي تسمى

Chromophoric group طاقة الانتقال النشطة خلال الجزيء من مجموعة إلى مجموعة

أخرى يمكن حدوثها غالبا عندما المجموعات المسئولة تفصل بواسطة مجموعات عازلة.

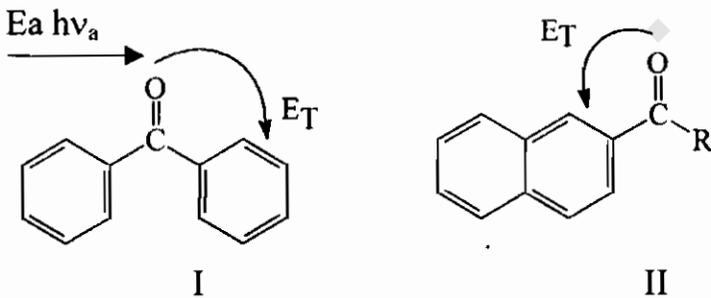
طيف الامتصاص لتلك المركبات ما هو إلا عبارة عن مجموع المجموعات الفعالة

المسئولة عن الألوان، التي تبين أن وجودها صغير مما يدل على أن التفاعل فى الحالة

الأرضية. مثال: فى مركب ٤- بنزويل ثنائى فينابل (I) حيث الامتصاص مشابه لمركب

البنزوفينون ولكن انبعاث الفوسفوروسنس يكون مميز لثنائى الفينابل مشابه لتلك الحالة

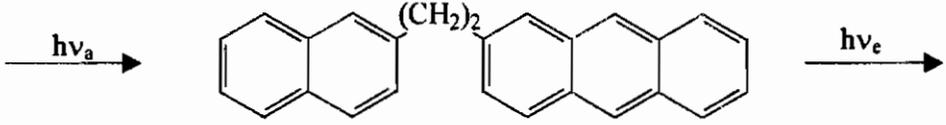
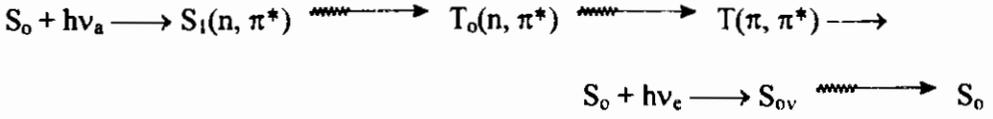
بالنسبة نافثايل كيتون (II).



هذه المركبات فى الشكل ١٤ أقل طاقة نشطة هى $S(n, \pi^*)$ والنشطة مأكثة على

مجموعة الكربونيل ولكن $T(\pi, \pi^*)$ لثنائى الفينابل تعتبر أقل من $T_1(n, \pi^*)$ للبنزوفينون

$S(n, \pi^*)$ لمجموعة الكربونيل، $T(\pi, \pi^*)$ لثنائى الفينابل وتوالى الحدث هو:



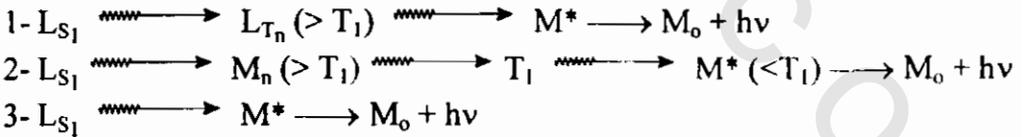
عملية تغيير المسافة بواسطة زيادة في عدد مجموعة الميثيلين $-CH_2-$ ليس لها تأثير على كفاءة الانتقال ولو أن مجموعة النفثاليل المتصلة للبنزوفينون، فيكون كل أنواع الانتقال تعتبر ممكنة (S-S)، (T-T)، كما في شكل (٤) للنوع الثالث. انتقال الطاقة في عناصر الأرضية النادرة الكلايية:

أيونات العناصر الأرضية النادرة مثل $Dy^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ذات التركيب الإلكتروني (f^5 وحتى f^9) لها طيف إشعاعي مميز عن حالات التركيبية $4f$ ، طاقة الانبعاث لتلك العناصر منخفضة تقريبا، لذا فإن أيونات تلك المجموعة يمكن استخدامها كعناصر للكشف للحالة الثلاثية في المحلول، طاقة الانتقال لها تتبع معادلة استرن- فولمر، من المعادلة يمكن إيجاد فترة العمر لها τ_D . فعندما تتراكم تلك العناصر مع مواد عضوية مناسبة كلايية، فالطاقة الممتصة لتلك الكلاييات تظهر كخطوط انبعاث لمركز تلك الأيونات لو الحالة الثلاثية الكلايية تقع فوق مستوى طاقة الانبعاث للأيون. وطريق انتقال الطاقة هو:

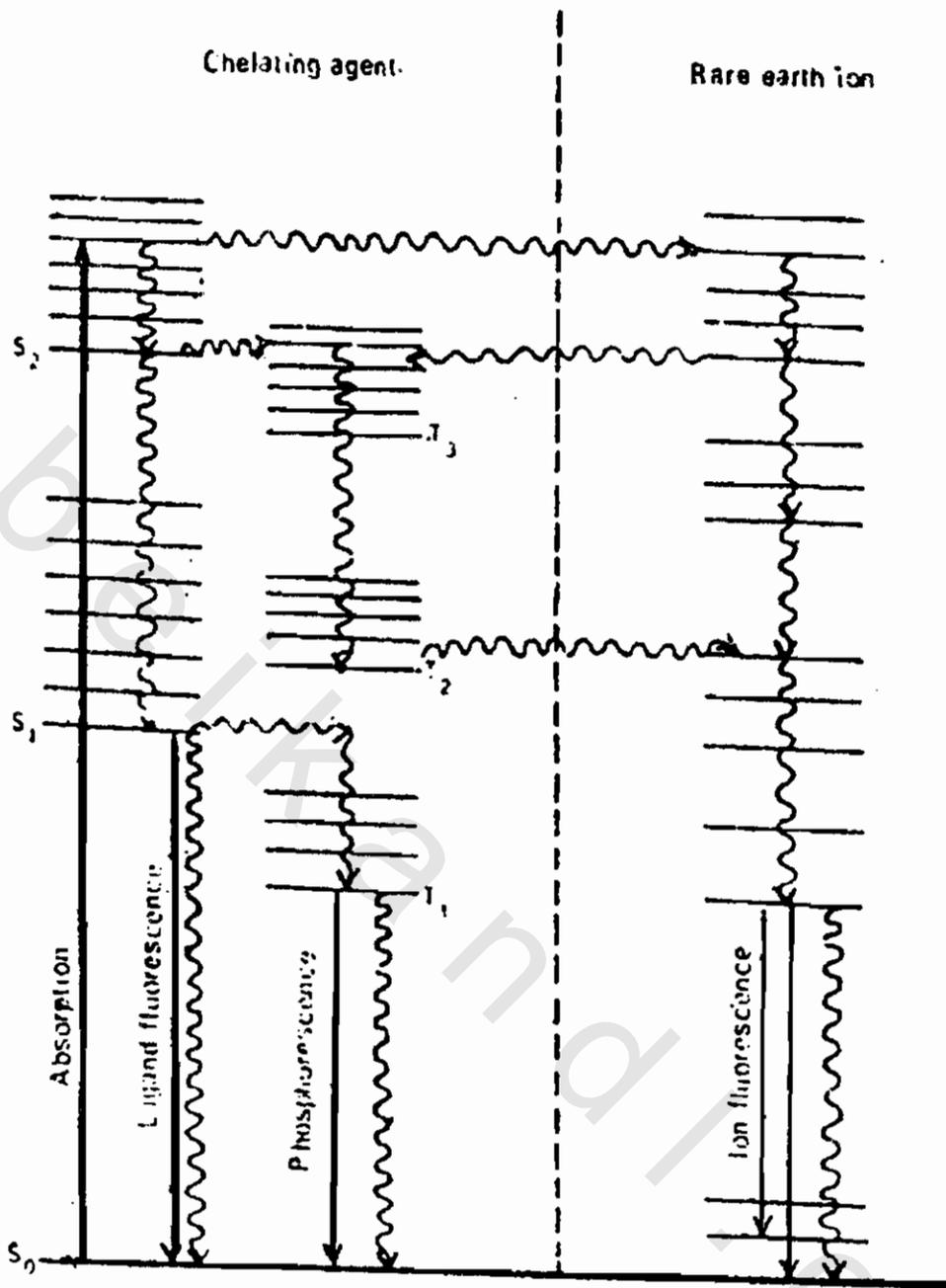


قلو أن الطاقة الكلايية ما بين ٢-٣ ك سعر حرارى أى أقل من مستوى الانبعاث

للأيونات حيث الطاقة لا تنتقل، يلاحظ فوسفورسنس واضح مميز للكلايية. مخطط آخر تخيلى معتمدا على نسبة مستويات الطاقة الكلايية وأيونات المعادن.



مخطط مستوى الطاقة يتضمن احتمالية الطرق التى تسلكها طاقة الانتقال خلال الكلايية كما في شكل (١٥) فى هذه الحالة تنتقل الطاقة بواسطة تقنية استبدال طاقة الانتقال والنسبة تتراوح ما بين 10^{-10} - 10^{-12} ثانية.



شكل (١٥): طريق طاقة الإنتقال في العناصر الأرضية النادرة.

عمليات انتقال الطاقة المحدثة مركبات تناسقية:

عملية انتقال الطاقة من حالة إلى حالة أخرى لبعض المركبات العضوية، يمكن أن يؤدي إلى إثارة لمركز أيون المعدن في المركبات التناسقية. والحساسية الضوئية لمتراب الكروم (III) بواسطة ثنائي أسيتايل يؤدي إلى تفاعل أيون $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})^{2+}$. وتفاعل الأمونيا أكثر من الثيوسيات مائة مرة لحساسية التفاعل، بينما يكون فقط ٦٦ مرة

على الإثارة المباشرة للكروم (III)، هذا يبين حدوث انتقال من حالة ثلاثية لثنائي أسيتايل إلى الحالة رباعية للكروم (III) والتي تؤيد المعادلة الضوئية للأمونيا. ولقد ثبت لأيون السيانيد من المعادلة الضوئية من الحالة الرباعية المثارة ${}^4T_{2g}$ ، بينما حالة 2T_g تعتبر كيميائية ضوئية غير نشطة ويكون مركز الإشعاع الفوسفورسنس، وعملية التغير الداخلي للنظام الرباعي إلى الثنائي ليست دائما سريعة.

مثل تلك التعاملات الحساسة للتفاعلات الأكسدة- الأختزال لوحظت بالنسبة لمتراكبات للكوبلت، البلاتين.

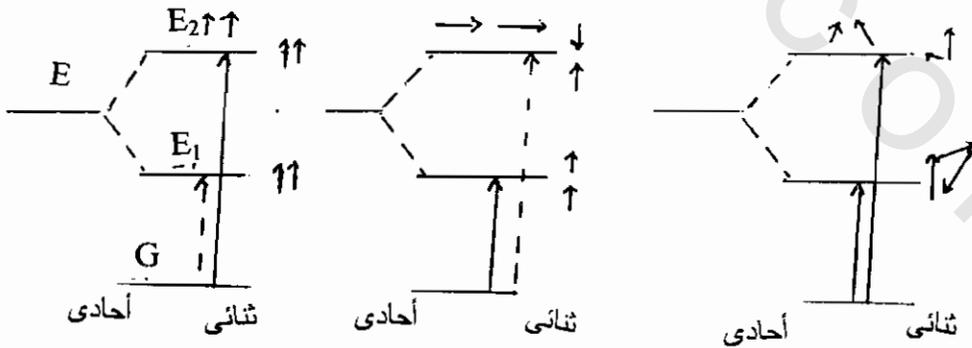
هجرة الخطوات التعديدية السريعة للطاقة النشطة:

أولا: انتقال الإلكترون المثار عند فصل جيد لكل من الجزيئات المانحة والمستقبلة. فقد يلاحظ أن ثنائي- ثنائي الاستقطاب عملية انتقال الترددات سريعة جدا. وفي الحالات البلورية المحددة أو المحاليل المركزة، فإن معدل الانتقال أيضا عال وعملية الإثارة ليست طويلة كان حدوثه عند زمن محدد، كما أن معدل الانتقال يتناسب مع المسافة R^{-3} .

في الأنظمة ذات الجزيئات المحدودة المترابطة وكأنها مجموعات متجمعة، جزيئات بلورية أو عديدة الجزيئات خطية، مجموعة مستويات الطاقة المتحللة يمكن ايجادها من أي واحد للعدد N - جزيئات يمكن اعتبارها مثارة ويلاحظ أن التفاعل الثنائي القطبي لتلك يتبع حالات الرتبة الصفرية. مثال بالنسبة للثنائي (AA). حالة الانتقال يمكن أن توصف كما يلي (AA') أو (A*A). التفاعل للأشكال الهندسية العالية، وفرق الطاقة ΔE بين مستويات الإلكترون المثار يعطى بهذه العلاقة

$$\Delta E = \frac{2[M]^2}{R^3} G$$

G - تمثل الشكل الهندسي شكل (١٦) الطاقة تتغير وتتراوح 2000 سم $^{-1}$ للحالة القوية الازواجية، 10^3 للحالة الضعيفة.



شكل (١٦): حفز نشط أيوني وهندسية ورتبة منتظمة للجزيئات المسطحة.

على الرغم كل مستويات الإثارة ليست متساوية التخصص وتكون مهمة لهجرة الطاقة أو إزالة الإثارة وباستخدام معادلة الغلق التوقعية بأن الفترة الزمنية للانتقال τ_{Tr} تعين بهذه المعادلة:

$$\tau_{Tr} \frac{h}{2\Delta E} = \simeq 10^{14} \text{ s}^{-1} (\Delta E \simeq 1500 \text{ cm}^{-1}) \quad (49)$$

والمعدل السريع يمكن التنبؤ به بأى تقنية، فعندما يكون القفز حوالى 10^{-1} اسم⁻¹ سيكون معدل هجرة الإثارة غالبا عال وأعلى بكثير عن تلك المحسوبة لمعدل الانتشار المنظم. والمثال المعلوم لتلك العملية وهى هجرة الإثارة فى المخلوط البلورى للأنتراسين المحتوى لكمية صغيرة لتركيز النفثاسين $\simeq 10^{-4}$ ppm.

ثانيا: السوائل الوامضية- المتلاكنة: لو خفف محلول من الأنتراسين أو باراثلثى فيثايل ينشط بواسطة أشعة (X) أكس أو أشعة (γ) جاما. يحدث انبعاث قد يلاحظ من كمية صغيرة لمذاب تلك الأنظمة للطاقة المثارة والمزودة بواسطة التأين الإشعاعى تفضل التفاعل مع المذيب وأخيرا تمكث منخفضة فى أقل حالة أحادية مثارة لجزيئات المذيب، هذه الجزيئات تصبح فى تلك الحالة مركز للانبعاث بكفاءة عالية. وهذا ما يعرف بالسائل الوماض وقد يستخدم فى كثير عن التنبؤ الأشعاعى. هذه المحاليل مثل مشتقات أوكسازول. والمذيبات مثل المركبات غير المشبعة مثل البنزين وخلافه.