كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : السادسة /نظري/ د. سعود

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

المحاضرة السادسة	الكيمياء الضوئيـــــة	الاثنين: 11/11/2024
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024	الفصل الثالث الاخماد الفيزيائي للحالات المثارة The Physical Deactivation of Excited States	د. سعود عبد الحليم كده

تتضمن هذه المحاضرة:
3032 كلمة تشمل: 17261 حرف موزعة ضمن: 12 صفحة

محتوى الفصل الثالث

في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على:

- شرح عمليات الامتصاص والانتقالات الإشعاعية والانتقالات غير الإشعاعية من حيث مخططات جابلونسكي.
- فهم كون الانبعاثات الناتجة عن الجزيئات الكبيرة من السويات المثارة الأعلى نادرة الملاحظة.
- التمييز بين عمر الحالة المثارة وعمر الحالة الإشعاعية للسويات S_1 وT_1.
- فهم بعض الحسابات المتعلقة بهذه المبادئ.

تترافق Endowed حالات الإثارة الإلكترونية للجزيئات Electronically-Excited State of Molecules بطاقة مفرطة (زائدة) Excess Energy **بسبب تكوينها الناشئ عن امتصاص الفوتون**، هذه الحالات قصيرة الأجل Short-Lived، حيث تفقد طاقتها الزائدة في غضون فترة زمنية قصيرة للغاية من خلال مجموعة متنوعة من **عمليات إلغاء التنشيط** Deactivation Processes والعودة إلى **الحالة الأرضية**.

إذا عاد الجزيء المثار إلى حالته الأصلية، فعملية التبديد Dissipative هي **عملية فيزيائية**، ولكن إذا تم تشكيل أنواع جزيئية جديدة، فإن العملية التبديدية تكون مصحوبة **بتغيير كيميائي**.

المحتوى

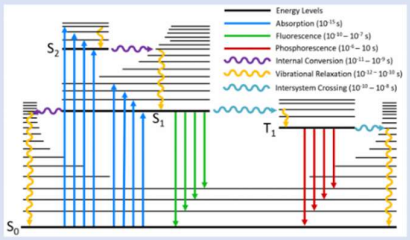
الصفحة	
64	تصنيف عمليات الاسترخاء الفيزيائي.
64	العمليات داخل الجزيئات.
64	العمليات بين الجزيئات.
65	مخطط جابلونسكي.
67	الاسترخاء الاهتزازي.
67	التحويل الداخلي (قاعدة كاشا).
68	التقاطع عبر النظام.
68	الفلورة.
68	الفسفرة.
69	عمر حالة الإثارة.
69	عمر حالة الإثارة الأحادية.
70	عمر حالة الإثارة الثلاثية.
71	العائد الكمومي لعملية الفلورة.

يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة PHOTOCHEMISTRY على تطبيق تلغرام وفق الرابط:
@Photochemistry_tartousuniv

الهدف التعليمي من المحاضرة السادسة
Educational Goal

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على فهم:

- ✓ عمليات الامتصاص والتحولات الإشعاعية والانتقالات غير الإشعاعية من خلال مخططات جابلونسكي.
- ✓ مصطلح عمر الحالة المثارة
- ✓ عمر كل من حالة الإثارة الأحادية والثلاثية.



مخطط جابلونسكي

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

سنركز في هذه المحاضرة بنظرة عامة على عمليات الاسترخاء الفيزيائية Physical Relaxation Processes المتعلقة بالجزيئات العضوية Organic Molecules.

III-1- تصنيف عمليات الاسترخاء الفيزيائي

Classification of Physical Relaxation Processes

يمكن تصنيف عمليات الاسترخاء الفيزيائي Physical Relaxation على النحو التالي:

III-1-1- العمليات داخل الجزيئات (خلال الجزيئة) Intra-Molecular Processes

تقسم العمليات داخل الجزيئات إلى:

1. **الانتقالات الإشعاعية** Radiative Transitions: هي الانتقالات التي تنطوي على انبعاث الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation المرافقة لاسترخاء Relaxes الجزيئات المثارة إلى الحالة الأرضية.

   من هذه الانتقالات:

   - **الفلورة** Fluorescence.
   - **الفسفرة** Phosphorescence.

   والذين يعرفان مجتمعين **بالتلألؤ** Luminescence.

2. **الانتقالات غير الإشعاعية** Radiation-less Transitions: حيث لا يوجد انبعاث من الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic radiation مرافق لعملية الإخماد Deactivation (إخماد الحالة المثارة).

III-1-2- العمليات بين الجزيئات Inter-Molecular Processes

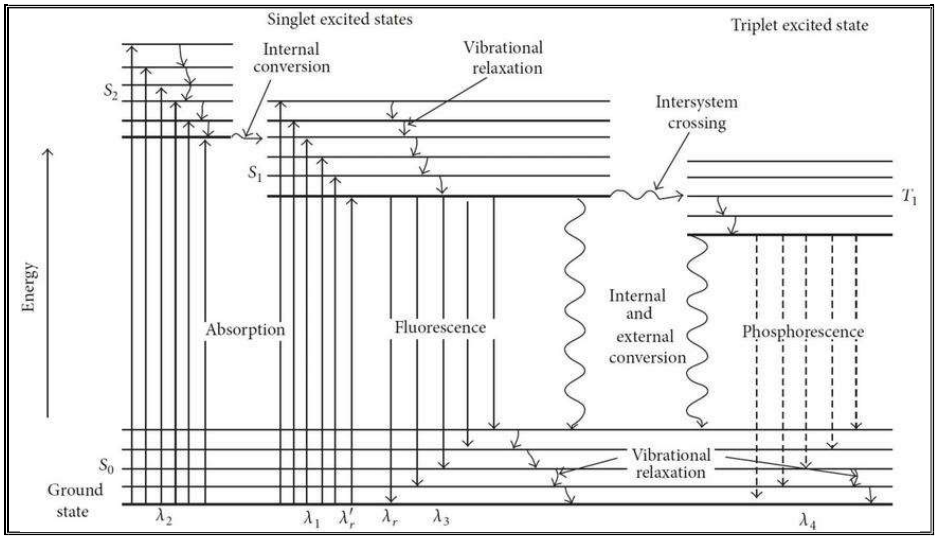
1. **الاسترخاء الاهتزازي** Vibrational Relaxation: حيث تتعرض جزيئات ذات طاقة اهتزازية زائدة إلى تصادم سريع مع بعضها البعض ومع جزيئات المذيبات لإنتاج جزيئات في أدنى مستوى اهتزازي Lowest Vibrational level لمستوى طاقة إلكتروني معين.

2. **نقل الطاقة** Energy Transfer: حيث يتم إلغاء تنشيط الحالة المثارة للإلكترون لجزيء ما (المانح The donor) إلى حالة إلكترونية أخفض عن طريق نقل الطاقة إلى جزيء آخر (المتلقي The Acceptor)، والذي يتم ترقيته بحد ذاته إلى حالة إلكترونية أعلى.

3. **نقل الإلكترون** Electron transfer: الذي يعتبر Considered عملية فيزيائية ضوئية Photo-physical process، يتضمن جزيء مانح مثار ضوئياً يتفاعل مع جزيء متلقي في الحالة الأرضية، يتم تشكيل زوج شاردي، والذي قد يخضع لعملية نقل الإلكترون مرة أخرى، مما يؤدي لإخماد الجزيء المانح المثار.

III-2- مخططات جابلونسكي JABLONSKI DIAGRAMES

يتم تمثيل خصائص الحالات المثارة وعمليات الاسترخاء الخاصة بها بشكل مريح بواسطة مخطط جابلونسكي، الموضح في **الشكل (III-1)** والملخص في **الجدول (III-1)** في الصفحة التالية.



الشكل (III-1):

مخطط جابلونسكي: يصف المستويات الإلكترونية للجزيئات العضوية الشائعة والانتقالات المحتملة بين السويات المثارة الأحادية والثلاثية.

يوضح مخطط جابلونسكي ما يلي:

1. الحالات الإلكترونية للجزيء وطاقاته النسبية Relative energies، وتتم الإشارة إلى حالات الإثارة الإلكترونية الأحادية Singlet بـ (S_0, S_1, S_2, ...) إلخ، وحالات الإثارة الإلكترونية الثلاثية بـ (T_0, T_1, T_2, ...) إلخ.
2. يتم الإشارة إلى مستويات الاهتزاز المرتبطة بكل حالة الكترونية بـ (V_0, V_1, V_2, ...) إلخ من أجل زيادة الطاقة، حيث تكون $E_{V1}>E_{V2}$.
3. يتم رسم **الانتقالات الإشعاعية** كسهام مستقيمة Straight Arrows **والانتقالات غير المشعة** Radiation-less كأسهم متموجة Wavy Arrows.
4. إذا تم تكوين حالة إثارة الكترونية كجزيء مثار "اهتزازي -ساخن" أي (**V>0**)، سيخضع بعد ذلك للاسترخاء الاهتزازي ضمن مستوى الطاقة الإلكتروني حتى يصل إلى المستوى (**V=0**)، الاسترخاء الاهتزازي داخل كل سوية الكترونية مثارة يشار له كـ **سهم متموج عمودي**.

5. الانتقالات بدون إشعاع Radiation-less Transitions (التحول الداخلي Internal Conversion والتقاطع بين الأنظمة Intersystem Crossing) بين الحالات الإلكترونية هي عمليات تساوي الطاقة، ويتم رسمها كسهام متموجة من المستوى (**V=0**) للحالة الأولية إلى المستوى الاهتزازي الساخن (**V>0**) للحالة النهائية.

نتيجـــــــــــــة:

لاحظ أن:

فرق الطاقة بين الحالات المثارة لكل تعدد أقل من الفرق بين الحالة الأرضية (S=0) والحالة المثارة الأولى

ينتج عن ذلك أن:

حالات الاهتزاز الأعلى للسويات الإلكترونية المثارة الأخفض تمتلك طاقة مشابهة للسويات الاهتزازية الأخفض للسويات الإلكترونية المثارة الأعلى.

على سبيل المثال:

عندما يتم رسم **الشكل (1-III)** الموضح في الصفحة السابقة، فإن المستوى (**V=3**) من السوية S_1 له طاقة مماثلة للمستوى (**V=0**) للسوية S_2.

في **الجدول (1-III)** نلخص العمليات الفيزيائية الضوئية التي تظهر في مخطط جابلونسكي.

الجدول (1-III):

ملخص العمليات الفيزيائية الضوئية Photo-physical التي تظهر في مخطط جابلونسكي **(الشكل III-1)**

عملية الاسترخاء Relaxation process	التفاصيل Details
الاسترخاء الاهتزازي Vibrational Relaxation	يتضمن الانتقالات بين الحالات الاهتزازية المثارة والحالة (**V=0**) خلال سوية الكترونية معطاة، وذلك عندما تتصادم الجزيئات المثارة مع أجزاء أخرى كجزيئات المحل، $S_2(v=3) \rightsquigarrow S_2(v=0)$، حيث تتبدد الطاقة الاهتزازية الفائضة كحرارة.
التحويل الداخلي Internal Conversion	يتضمن الانتقالات غير المشعة بين الحالات المهتزة ذات نفس الطاقة الكلية (الحالات متساوية الطاقة) والتعددية ذاتها، التحويل الداخلي بين السويات المثارة مثل: $S_2 \rightsquigarrow S_1$ هي أسرع كثيراً من التحويل الداخلي بين S_1 و S_0.
التقاطع (العبور) عبر النظام Intersystem Crossing	هي الانتقالات غير المشعة للدوران المحظور بين السويات المتساوية الطاقة ذات التعددية المختلفة، مثل الانتقال بين S_1 و T_1.
الفلورة Fluorescence	هي انبعاث فوتون، وتتضمن الفلورة انتقالات مشعة بين السويات ذات نفس التعددية، (الدوران السبين مسموح)، وغالباً يتم من أخفض سوية اهتزازية لأخفض سوية إثارة أحادية S_1. $S_1(v=0) \rightarrow S_0 + h\nu$
الفسفرة **Phosphorescence**	هي انبعاث فوتون، وتتضمن الفسفرة انتقالات مشعة لدوران محظور بين السويات ذات التعددية المختلفة، وعادة يتم من أخفض سوية اهتزازية لأخفض سوية إثارة ثلاثية T_1. $T_1(v=0) \rightarrow S_0 + h\nu$

لنوضح هذه المفاهيم من خلال ما يلي:

III-2-1- الاسترخاء الاهتزازي Vibrational Relaxation

ترتبط الأجزاء المثارة إلكترونياً عادةً بزيادة في الطاقة الاهتزازية بالإضافة إلى طاقتها الإلكترونية، إلا إذا تشكلت عن طريق الانتقال بين مستويات الاهتزاز ذات نقطة الصفر (**V=0**) للحالة الأرضية والحالة المثارة، أي الانتقال (**0 → 0**).

يتضمن الاسترخاء الاهتزازي انتقالات بين حالة الإثارة الاهتزازية **(V>0)** والحالة **(V=0)** داخل حالة إلكترونية معينة عندما تصطدم جزيئات مثارة بأنواع أخرى مثل جزيئات المذيبات Solvent Molecule.

على سبيل المثال:

الانتقال بين المستوى الاهتزازي $S_2(V=2)$ والمستوى $S_2(V=0)$ ويشار بينهم بسهم متعرج، وتتم هذه العملية بجدول زمني من رتبة $(10^{-13}\text{-}10^{-9}\ s)$ على مراحل مكثفة، حيث **تبدد الطاقة الاهتزازية الزائدة على شكل حرارة**.

III-2-2- التحويل الداخلي Internal Conversion

يحدث الاسترخاء بسرعة من الحالة الإلكترونية المثارة العليا مثل S_2 وS_3 إلخ، إلى حالة مثارة الكترونية أخفض (أدنى) ذات التعدد نفسه بسرعة من خلال عملية تحويل داخلي غير مشع Radiation-less.

نظراً لأن الاختلاف في الطاقة للحالات المثارة العلوية صغير نسبياً، فهناك احتمال كبير لمستوى (**V=0**)، يمكن القول بما أن السوية S_2 قريبة جداً في الطاقة إلى المستوى الاهتزازي الأعلى فيS_1، فهذا يسمح بنقل سريع للطاقة بين المستويين الإلكترونيين.

هـــــــــــــام:

- بسبب المعدل السريع Rapid rate للتحويل الداخلي بين الحالات المثارة، لا تحدث التحولات الإشعاعية وغير الإشعاعية الأخرى بشكل عام من الحالات المثارة الإلكترونية العليا لأنها: **غير قادرة على المنافسة مع التحويل الداخلي**.
- يتضمن التحويل الداخلي انتقالات بدون إشعاع داخل الجزيئات بين الحالات الاهتزازية ذات نفس الطاقة الكلية (**حالات متساوية الطاقة** Isoenergitic States) **ونفس التعددية**.

على سبيل المثال:

- الانتقال من $S_2(V=0)$ إلى $S_1(V=n)$ ويشار إليهم بسهم متعرج فيما بينهم.
- الانتقال من $T_2(V=0)$ إلى $T_1(V=n)$ ويشار إليهم بسهم متعرج فيما بينهم.

حيث تحدث هذه الانتقالات بجدول زمني مقداره $(10^{-14}\text{-}10^{-11}s)$ للتحويل الداخلي بين الحالات المثارة، و$(10^{-9}\text{-}10^{-7}s)$ للتحويل الداخلي بين S_1 و S_0.

ملاحظـــــــــــــة:

إن الفرق الكبير في الطاقة بين S_1 S_0و عن أي من الحالات المثارة المتعاقبة يعني بشكل عام أن:

التحويل الداخلي بين S_1 وS_0 يحدث بشكل أبطأ مما هو عليه بين الحالات المثارة

لذلك، بغض النظر عن الحالة المثارة العليا التي يتم إنتاجها مبدئياً عن طريق امتصاص الفوتون، فإن التحويل الداخلي السريع وعمليات الاسترخاء الاهتزازية تعني أن جزيء الحالة المثارة يرتاح سريعاً إلى الحالة $S_1(V_0)$ التي يتنافس عليها الفلورة والعبور عبر النظام المتداخل بشكل فعال مع تحويل داخلي من (S_1).

هذا هو أساس **قاعدة كاشا** Kasha's Rule، التي تنص على أنه:

تعريـــــــــــــف:

قاعـــــــــدة كاشا Kasha's Rule

بسبب معدل التخميد السريع للغاية إلى أدنى مستوى للاهتزاز من S_1 (أو T_1)، فإن انبعاث اللمعان Luminescence Emission والتفاعل الكيميائي بواسطة الجزيئات المثارة سوف ينشأ دائماً من أدنى مستويات اهتزازية لـ S_1 أو T_1، أي من **V=0**.

III-2-3- **التقاطع (العبور) عبر النظام** Intersystem Crossing

يتضمن التقاطع عبر النظام انتقالات الدوران المحظور غير المشع داخل الجزيئات بين الحالات المتساوية الطاقة ذات التعددية المختلفة، أي بين السويات المثارة **S** و **T**.

على سبيل المثال:

الانتقال بين S_1**(V=0)** وT_1**(V=n)**، ويشار إليهما بسهم متعرج فيما بينهما، حيث يحدث هذا التقاطع ضمن مجال زمني (10^{-11}-10^{-8}s).

III-2-4- **الفلورة** Fluorescence

تتضمن الفلورة انتقالاً إشعاعياً Radiative Transition (انبعاث الفوتون) بين الحالات ذات التعددية نفسها (اللف السبيني المسموح به)، وعادةً ما يكون من أدنى مستوى اهتزازي لأخفض حالة إثارة الكترونية مفردة، أي من S_1**(V=0)**.

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

إن المجال الزمني لإنبعاث الفلورة من رتبة (10^{-12}-10^{-6}s).

III-2-5- **الفسفرة** Phosphorescence

الفسفرة هي انتقال إشعاعي Radiative Transition لدوران محظور spin-forbidden بين الحالات ذات التعددية المختلفة، وعادةً ما يكون من أدنى مستوى اهتزازي لأخفض حالة إثارة الكترونية ثلاثية، أي من T_1**(V=0)**.

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

إن المجال الزمني لإنبعاث الفوتون بطريقة الفسفرة من رتبة (10^{-3}-10^{2}s).

III-3-عمر الحالة المثارة Excited – State Lifetimes

رأينا سابقاً أنه بسبب الطبيعة السريعة للاسترخاء الاهتزازي والتحويل الداخلي بين الحالات المثارة، عادة ما يسترخي جزيء مثار إلكترونياً إلى أدنى مستوى اهتزازي لأقل حالة إثارة مفردة Singlet state من حالات الإثارة **$S_1(v=0)$**، أي أن تغييرات لاحقة Subsequent فيزيائية ضوئية أو كيميائية ضوئية ستحدث بشكل عام (**قاعدة كاشا** Kasha's Rule).

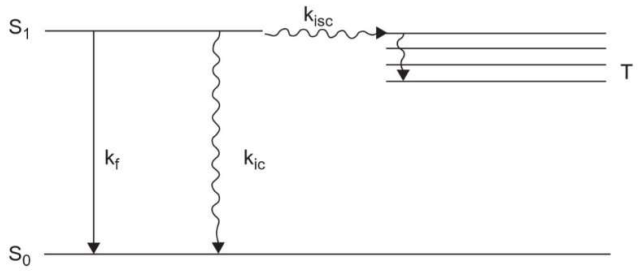
III-3-1- عمر حالة الإثارة الأحادية

Excited Singlet - state Lifetime

العمليات الفيزيائية الضوئية المتنافسة Competing داخل الجزيئات التي يمكن أن تحدث من المستوى الاهتزازي **$S_1(v_0)$** هي:

- الفلورة.
- العبور عبر النظام.
- التحويل الداخلي.

مع ثوابت النسبة للترتيب الأول **k_f** و **k_{isc}** و **k_{ic}** على التوالي كما هو موضح في **الشكل (III-2)**.



الشكل (III-2):
العمليات الفيزيائية الضوئية المتنافسة التي تحدث من السوية المثارة S_1

عند تطبيق معالجة قياسية Standard Treatment للحركية الكيميائية الأولى من حيث الترتيب، فإن معدل اختفاء جزيئات **S_1** المثارة ($^1J_{Total}$)، يعطى وفق العلاقة:

$$^1\boldsymbol{J_{Total}} = -\frac{\mathrm{d}[S_1]}{dt} = (k_f + k_{isc} + k_{ic})[S_1] = \boldsymbol{k_{total}[S_1]}$$

تشير العلامة **(-)** إلى أن الحالة المثارة **S_1** تنحل بمرور الوقت، أي أن **تركيزها ينخفض مع مرور الوقت**.

حل هذه المعادلة يعطي الشكل الأسي للانحلال Exponential Decay Form لجزيئة الحالة المثارة الزائلة **S_1**:

$$[\boldsymbol{S_1}]_t = [S_1]_0 \exp(-t/\,^1\tau)$$

حيث:

$[S_1]_0$ تركيز الجزيئات المثارة **S_1** عند الزمن **(t=0)** الناتج عن نبضة الإثارة الأولية.

$[S_1]_t$: تركيز الجزيئات المثارة **S_1** عند الزمن **(t)**.

$^1\tau$: عمر حالة الإثارة الأحادية للسوية المثارة **S_1**.

تذكر هذا

فرق الطاقة بين الحالات المثارة لكل تعدد أقل من الفرق بين الحالة الأرضية (**S=0**) والحالة المثارة الأولى.

حالات **الاهتزاز الأعلى** للسويات الإلكترونية المثارة **الأخفض** تمتلك طاقة مشابهة للسويات الاهتزازية الأخفض للسويات الإلكترونية المثارة الأعلى.

يتضمن الاسترخاء الاهتزازي انتقالات بين حالة الإثارة الاهتزازية (**V>0**) والحالة (**V=0**) داخل حالة إلكترونية معينة **عندما تصطدم جزيئات مثارة بأنواع أخرى مثل جزيئات المذيبات**

يحدث الاسترخاء بسرعة من الحالة الإلكترونية المثارة العليا مثل **S_2** و **S_3** إلخ، إلى حالة مثارة الكترونية أخفض (أدنى) ذات التعدد نفسه بسرعة من خلال عملية تحويل داخلي غير مشع Radiation-less.

إن الفرق الكبير في الطاقة بين **S_1** و**S_0** عن أي من الحالات المثارة المتعاقبة يعني بشكل عام أن **التحويل الداخلي بين S_1 وS_0 يحدث بشكل أبطأ مما هو عليه بين الحالات المثارة**.

قاعدة كاشا
Kasha's Rule

تنص على أنه:

بسبب معدل التخميد السريع للغاية إلى أدنى مستوى للاهتزاز من **S_1** (أو **T_1**)، فإن انبعاث اللمعان والتفاعل الكيميائي بواسطة الجزيئات المثارة سوف ينشأ دائماً من أدنى جزيئات اهتزازية لـ **S_1** أو **T_1**.

2023-2022

عندما يكون:

$$t = {}^1\tau$$

عندئذٍ:

$$[S_1]_t = [S_1]_0 \exp(-1) = [S_1]_0/e$$

حيث $^1\tau$:

الزمن اللازم لتناقص تركيز S_1 إلى القيمة 1/e، حيث:

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{2.718} = 0.3679 \approx 36.8\%$$

نخلص من خلال ما سبق إلى:

تعريـــــــــــــــف:

عمر حالة الإثارة الأحادية $^1\tau$ هو الزمن اللازم لتناقص تركيز S_1 إلى 1/e من قيمة تركيزه الابتدائي

III-1-1-3- العمر الإشعاعي لحالة الإثارة الأحادية
Excited Singlet - state Radiative Lifetime

العمر الافتراضي الإشعاعي $^1\tau_0$ لحالة الإثارة الأحادية S_1 هو عمر S_1 بغياب أي انتقالات دون إشعاع، أي أن:

عملية الإخماد الوحيد هي الفلورة، حيث $^1\tau_0$ هي مقلوب Reciprocal ثابت معدل عملية الفلورة K_f:

$$^1\tau_0 = 1/k_f$$

بشكل مشابه، من أجل عمر حالة الإثارة الأحادية:

$$^1\tau = \frac{1}{k_f + k_{isc} + k_{ic}} = \frac{1}{^1k_{total}}$$

حيث أن مجموع ثوابت معدلات الإخماد لحالة الإثارة الأحادية يعطى وفق ما يلي:

$$^1k_{total} = (k_f + k_{isc} + k_{ic})$$

حيث أن $^1k_{total}$ أكبر من k_f، وبالتالي نجد:

نتيجـــــــــــــــة:

إن عمر حالة الإثارة الأحادية الملاحظ أصغر من العمر الإشعاعي لحالة الإثارة الأحادية، ونلاحظ أنه:

تقترب $^1\tau$ من $^1\tau_0$ فقط عندما تصبح عمليات العبور (التقاطع) والانتقالات الداخلية من السوية المثارة S_1 عمليات أبطأ من عملية الفلورة.

III-2-3- عمر حالة الإثارة الثلاثية T_1
Lifetime of the T_1 Excited State

تنطبق اعتبارات مماثلة على حالة الإثارة الثلاثية T_1 كما في حالة الإثارة الأحادية S_1، لذلك قياساً على التعبيرات الخاصة بعمر S_1، تعطى قيم عمر T_1 وفق ما يلي:

تذكر هذا

يتضمن **التقاطع عبر النظام** انتقالات الدوران المحظور غير المشع داخل الجزيئات بين الحالات المتساوية الطاقة ذات التعددية المختلفة.

الفلورة
Fluorescence

تتضمن الفلورة انتقالاً إشعاعياً (انبعاث الفوتون) بين الحالات ذات التعددية نفسها (اللف السبيني المسموح به)، وعادةً ما يكون من أدنى مستوى اهتزازي لأخفض حالة إثارة الكترونية مفردة، **$S_1(V=0)$**.

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

الفسفرة
Phosphorescence

الفسفرة هي انتقال إشعاعي لدوران سبيني محظور بين الحالات ذات التعددية المختلفة، وعادةً ما يكون من أدنى مستوى اهتزازي لأخفض حالة إثارة الكترونية ثلاثية، **$T_1(V=0)$**.

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

عمر حالة الإثارة الأحادية $^1\tau$ هو **الزمن اللازم لتناقص تركيز S_1 إلى 1/e من قيمة تركيزه البدائي**.

العائد الكمومي لعملية الفلورة

العائد الكمومي لعملية الفلورة (Φ_f) هو جزء من الجزيئات المثارة التي تخضع للفلورة، وهو حاصل قسمة نسبة الفلورة J_f على نسبة الامتصاص J_{abs} :

$$\Phi_f = J_f/J_{abs}$$

الكيمياء علم التجربة

$$^{3}\tau_0 = \frac{1}{k_P}$$

$$^{3}\tau = \frac{1}{^{1}k_{Total}} = \frac{1}{k_P} + \frac{1}{k_{isc}^{TS}} \rightarrow {}^{1}k_{Total} = \frac{1}{^{3}\tau}$$

يعطى تقدير ترتيب مقدار العمر الإشعاعي للحالة T_1 وفق العلاقة:

$$^{3}\tau_0 \approx 10^{-4}/\varepsilon_{max}$$

حيث تمتلك $^{3}\tau_0$ واحدة الثانية (s)، و ε_{max} تمتلك واحدة ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

وجدنا في محاضرات سابقة أن الانتقال التالي هو **انتقال محظور سبينياً**:

$$S_0 + h\nu \rightarrow T_1$$

لذلك سيكون معامل الامتصاص المولي لمثل هذه الانتقالات صغيراً جداً، وبالتالي ستمتلك حالات الإثارة T_1 أعمار أطول من حالة الإثارة S_1.

بشكل عام، تمتلك الحالات $^{3}(\pi,\pi^*)$ أعمار مشعة أطول (**$1\text{-}10^{2}$s**) من تلك التي تعود للحالات $^{3}(n,\pi^*)$ حيث تبلغ (**$10^{-4}\text{-}10^{-2}$ s**).

نتيجـــــــــــــــة:

لأن حالات الإثارة الثلاثية تنحل Decay بشكل أبطأ من حالات الإثارة الأحادية، لذلك:

تحديد عمر حالة الإثارة الثلاثية $^{3}\tau$ أسهل من تحديد عمر حالة الإثارة الأحادية $^{1}\tau$

يستمر انبعاث الفسفرة من عينة نقية منزوعة الغاز Degassed عند درجة حرارة منخفضة (**77K**) لمدة تزيد عن (**1 ms**)، وقد يستغرق عدة ثوانٍ، حيث تتعرض جزيئات العينة للتشعيع باستخدام ومضة قصيرة (**$1\mu s$** ~)، ويتم رصد تحلل إشارة التفسفر باستخدام جهاز قياس الذبذبة.
سوف تنحل Decay أي إشارة مصاحبة للفسفرة بسرعة كبيرة بحيث لا يمكن ملاحظتها، يتم الحصول على عمر الحالة الثلاثية المثارة.

تعريـــــــــــــــف:

عمر حالة الإثارة الثلاثية

يمثل الوقت المستغرق لانخفاض قيمة الانبعاث إلى (1/e) من قيمته الأولية Initial Value.

III-4- العائد الكمومي لعملية الفلورة Fluorescence Quantum Yield

العائد الكمومي لعملية الفلورة (Φ_f) هو جزء من الجزيئات المثارة التي تخضع للفلورة، وهو حاصل قسمة نسبة الفلورة J_f على نسبة الامتصاص J_{abs} :

$$\Phi_f = J_f / J_{abs}$$

في ظل ظروف الإضاءة الثابتة Steady illumination، سيتم الوصول إلى حالة ثابتة، حيث يكون معدل تكوين الجزيئات المثارة $^{1}R^*$ ، مساوياً لمعدل الإخماد بواسطة العمليات داخل الجزيئات Intramolecular Processes:

$$J_{abs} = {}^{1}J_{Total}$$

لذلك:

$$\boldsymbol{\phi_f} = J_f / J_{abs}$$

$$\boldsymbol{\phi_f} = J_f / {}^{1}J_{Total}$$

$$\boldsymbol{\phi_f} = k_f[S_1] / {}^{1}k_{Total}[S_1]$$

$$\boldsymbol{\phi_f} = k_f / {}^{1}k_{Total}$$

الآن:

$${}^{1}\boldsymbol{\tau_0} = \frac{1}{k_f} \rightarrow \boldsymbol{k_f} = \frac{1}{{}^{1}\tau_0}$$

بشكل مشابه:

$${}^{1}\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{{}^{1}k_{Total}} \rightarrow {}^{1}\boldsymbol{k_{Total}} = \frac{1}{{}^{1}\tau}$$

لذلك:

$$\boldsymbol{\phi_f} = {}^{1}\tau / {}^{1}\tau_0$$

يعطى تقدير ترتيب مقدار العمر الإشعاعي للحالة S_1 وفق العلاقة:

$${}^{1}\boldsymbol{\tau_0} \approx 10^{-4} / \varepsilon_{max}$$

حيث تمتلك $\boldsymbol{\tau_0}$ واحدة الثانية (**s**)، و ε_{max} تمتلك واحدة ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

لذلك فإن:

نتيجـــــــــــــــة:

- الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ مع قيمة معامل الامتصاص الأعظمي ε_{max} من رتبة (10^3-10^5 $L.mol^{-1}cm^{-1}$) تعطي ${}^{1}\tau_0$ من رتبة $(ns - \mu s)$.
- الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ مع قيمة معامل الامتصاص الأعظمي ε_{max} من رتبة (10^0-10^2 $L.mol^{-1}cm^{-1}$) تعطي ${}^{1}\tau_0$ من رتبة $(\mu s - ms)$.

تساؤلات:

يتساءل البعض لماذا تظهر بعض المركبات ألواناً مميزة عند وضعها في محل مناسب؟

فمثلاً لماذا يظهر محلول الكلوروفيل في محلول الإيثر لون الدم على شكل تألق ضوئي؟

التفسير:

عندما يمتص الجزيء إشعاعاً عالي الطاقة، يكون مثاراً لحالة طاقية أعلى، فيتم انبعاث الطاقة الفائضة من خلال عدة انتقالات إلى الحالات الأرضية، فيصدر الجزيء المثار ضوء ذو تردد أطول، حيث يعتمد لون التألق على الطول الموجي للضوء المنبعث.

هل وضحت الفكرة؟

أسئلة امتحانية
EXAMINATION QUESTIONS

نماذج أسئلة امتحانية تتعلق بمحتوى الفصل الثالث الذي تناول:

"الإخماد الفيزيائي للحالات المثارة"

السؤال 1:

عرف أو اشرح المصطلحات التالية:

العمليات داخل الجزيئات – الانتقالات الاشعاعية – الانتقالات غير الاشعاعية – العمليات بين الجزيئات – الاسترخاء الاهتزازي – نقل الطاقة – قاعدة كاشا – نقل الإلكترون.

السؤال 2:

أجب عما يلي:

- ما هي أهم العمليات الفيزيائية الضوئية التي تظهر في مخطط جابلونسكي؟
- ماذا يتضمن التحويل الداخلي؟
- ما الفرق بين الفسفرة والفلورة؟

السؤال 3:

أجب عما يلي:

- ما هو مصير الطاقة في عملية الاسترخاء الفيزيائي؟
- لماذا لا تحدث التحولات الإشعاعية وغير الإشعاعية الأخرى بشكل عام من الحالات المثارة الإلكترونية العليا أثناء حدوث التحول الداخلي؟
- ما هي شروط حدوث التحويل الداخلي من حيث الطاقة والتعددية السبينية؟

السؤال 4:

أجب عما يلي:

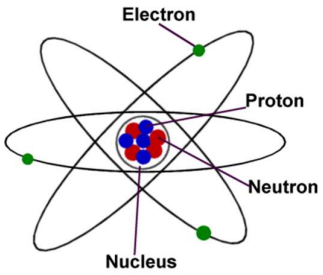
- أيهم ذو مجال زمني أكبر؟ انبعاث الفلورة أم انبعاث الفسفرة؟
- أيهما يتم بين سويات طاقة مختلفة في التعددية السبينية؟ الفلورة أم الفسفرة؟

السؤال 5:

أجب عما يلي:

- ما أهم العمليات الفيزيائية الضوئية داخل الجزيئات التي يمكن أن تحدث من المستوى الاهتزازي $S_1(V_0)$؟
- عرف كل من عمر حالة الإثارة الأحادية وعمر حالة الإثارة الثلاثية.
- ما الاختلاف بين عمر حالة الإثارة الأحادية والعمر الإشعاعي لحالة الإثارة الأحادية؟
- لماذا تحديد عمر حالة الإثارة الثلاثية أسهل من تحديد عمر حالة الإثارة الأحادية؟

عزيزي الطالب: هذه بعض النماذج لتتعلم طريقة السؤال وكيفية الحل



المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

تناولنا في بداية هذه المحاضرة مفهوم تصنيف عمليات الاسترخاء الفيزيائي، ووجدنا أنه يوجد نوعين من هذه العمليات، العمليات داخل الجزيئات والعمليات بين الجزيئات، ووجدنا أن العمليات داخل الجزيئات تتضمن الانتقالات الإشعاعية والانتقالات غير الإشعاعية، في حين أن العمليات بين الجزيئات تتضمن الاسترخاء الاهتزازي ونقل الطاقة ونقل الإلكترون.

وبناءاً على ما سبق، ناقشنا مفهوم مخططات جابلونسكي التي يتم من خلالها تمثيل خصائص الحالات المثارة وعمليات الاسترخاء الخاصة بها، ووجدنا أن هذه المخططات توضح الحالات الإلكترونية للجزيء وطاقاته النسبية، والإشارة لمستويات الاهتزاز المرتبطة بكل حالة الكترونية، ويتم إيضاح الانتقالات الإشعاعية عليها (الفلورة والفسفرة) من خلال سهام مستقيمة تميزها عن الانتقالات الغير الإشعاعية التي تمثل عن طريق سهام متعرجة والتي تشمل التحول الداخلي والتقاطع بين الأنظمة إضافة للاسترخاء الاهتزازي.

وأخيراً كنا مع مفهوم عمر الحالة المثارة من خلال مناقشة كل من عمر الحالة المثارة الأحادية والثلاثية، ووجدنا أن الحالة المثارة تنحل خلال الوقت، وأن عمر حالة الإثارة الأحادية هو الزمن اللازم لتناقص تركيز S_1 إلى **1/e** من قيمة تركيزه البدائي، وكذلك الحال بالنسبة لعمر حالة الإثارة الثلاثية.

هذا موجز مدرس المقرر، الأهم منهُ هو موجزك عزيزي الطالب بعد قراءة المحاضرة ومعرفة أهم الأفكار التي وردت فيها وتطبيقاتها.

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة بتاريخ 18/11/2024 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ وصف السمات العامة لطيف الفلورة والفسفرة وعلاقتهما بطيف الامتصاص.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعة مانشستر ميتروبوليتان Manchester metropolitan في المملكة المتحدة، وجامعة سانت جونز Saint john's في الولايات المتحدة.
د. سعود كده

مكتبة A to Z