كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الثامنة/نظري/د.سعود

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

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

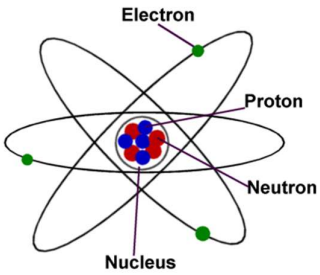
المحاضرة الثامنة	مقرر الكيمياء الضوئية	الأحد: 14 / 12 / 2025
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2026 - 2025	الفصل الثالث الإخماد الفيزيائي للحالات المثارة The Physical Deactivation of Excited States	د. سعود عبد الحليم كده

تتضمن هذه المحاضرة:
3641 كلمة تشمل: *20067* حرف موزعة ضمن: *13* 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.



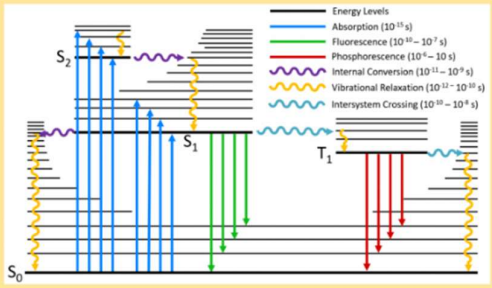
تترافق حالات الإثارة الإلكترونية للجزيئات Electronically-Excited State of Molecules بطاقة مفرطة (زائدة) Excess Energy **بسبب تكوينها الناشئ عن امتصاص الفوتون**، هذه الحالات قصيرة الأجل Short-Lived، حيث تفقد طاقتها الزائدة في غضون فترة زمنية قصيرة للغاية من خلال مجموعة متنوعة من **عمليات إلغاء التنشيط** 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
تصنيف عمليات الاسترخاء الفيزيائي.	84
العمليات داخل الجزيئات (خلال الجزيئية).	84
العمليات بين الجزيئات.	85
مخططات جابلونسكي.	85
أهمية مخططات جابلونسكي.	85
عمر الحالة المثارة.	89
عمر حالة الإثارة الأحادية.	89
العمر الإشعاعي لحالة الإثارة الأحادية.	90
عمر حالة الإثارة الثلاثية.	92

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

Telegram **@Photochemistry_tartousuniv**

الهدف التعليمي من المحاضرة الثامنة	مخطط جابلونسكي
في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على: ✓ عمليات الامتصاص والتحولات الإشعاعية والانتقالات غير الإشعاعية من خلال مخططات جابلونسكي. ✓ مصطلح عمر الحالة المثارة ✓ عمر كل من حالة الإثارة الأحادية والثلاثية.	
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، فما هي عمليات الاسترخاء الفيزيائي؟

III -1- تصنيف عمليات الاسترخاء الفيزيائي Classification of Physical Relaxation Processes

يمكن تصنيف عمليات الاسترخاء الفيزيائي 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 تنطوي على انبعاث الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation والتي تكون مرافقة لاسترخاء Relaxes الجزيئات المثارة إلى الحالة الأرضية، ومن هذه الانتقالات:
   - **الفلورة** Fluorescence: تحدث من حالة الإثارة الأحادية (S_1) إلى الحالة الأرضية (S_0)، وتعتبر عملية عالية الكفاءة إذا كانت المنافسة من قبل العمليات غير الإشعاعية ضعيفة.
   - **الفسفرة** Phosphorescence: تحدث من الحالة المثارة الثلاثية (T_1) إلى الحالة الأرضية(S_0)، وهي عملية ممنوعة جزئياً وفق قاعدة اختيار الدوران، ولأنها تتطلب عبوراً بين الأنظمة ISC فهي تعتبر عملية بطيئة.

يعرف مجموع الفلورة والفسفرة مجتمعين **بالتلألؤ** Luminescence.

مثال توضيحي (3-1):

عملية الفلورة: أحبار الأوراق النقدية التي تظهر تحت الأشعة فوق البنفسجية، حيث يمتص الجزيء ضوءاً فوق بنفسجي غير مرئي، ويُشع فوراً (خلال زمن من مرتبة الفيمتو ثانية) ضوءاً مرئياً (أخضر أو برتقالي).

عملية الفسفرة: عقارب الساعة المضيئة في الظلام، حيث يمتص الجزيء طاقة ثم يبقى مضيئاً لثواني، أو حتى لساعات بعد إزالة مصدر الضوء.

2. **الانتقالات غير الإشعاعية** Radiation-less Transitions: لا يوجد انبعاث من الإشعاع الكهرومغناطيسي مرافق لعملية الإخماد Deactivation (إخماد الحالة المثارة)، وتعتبر هذه الانتقالات هي المسار الرئيسي لفقدان الطاقة في معظم الجزيئات، وتنافس العمليات الإشعاعية (الفلورة – الفسفرة).

مثال توضيحي (3-2):

من الأمثلة على الانتقالات غير الإشعاعية هو التحول الداخلي، والعبور عبر الأنظمة.

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

هنا نميز ثلاث أنواع من هذه الانتقالات:

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، أي هذه العملية لا تتم بين مستويي طاقة الكترونية مختلفين، وتمتاز بسرعتها العالية (بيكو ثانية)، وهو ما يفسر اصدار عملية الفلورة من أدنى مستوى اهتزازي في السوية المثارة.
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، فيتشكل زوج شاردي، والذي قد يخضع لعملية نقل الإلكترون مرة أخرى، مما يؤدي لإخماد الجزيء المانح المثار.

مثال توضيحي (3-3)**:**

اخماد الفلورة بشاردة اليوديد (I^-)، حيث لو افترضنا أن لدينا جزيء في حالة مثارة فلورية (D^*)، يلعب هذا الجزيء دور المانح المثار، بينما شاردة اليوديد تأخذ دور المتلقي في الحالة الأرضية، فعند إضافة شاردة اليوديد إلى المحلول، يختفي الضوء الفلوري، وذلك نتيجة انتقال الإلكترون من شاردة اليوديد إلى مدارية غير مملوءة في الجزيء المثار (D^*)، مما يخمد هذا الجزيء ويُنتج زوج جذري قصير العمر ($D^{\bullet-}$) و ($I^{\bullet}$)، والذي غالباً ما يعود في عملية نقل الكترون عكسي سريع إلى حالته الأصلية دون تفاعل كيميائي دائم، هذه الآلية تختلف عن نقل الطاقة، حيث ينتقل هنا الإلكترون نفسه وليس طاقتهِ فقط، وهي أساس عمليات التحويل الضوئي (الخلايا الشمسية)، والتحفيز الضوئي والكيمياء الضوئية لتفاعلات الأكسدة والارجاع.

III -2- مخططات جابلونسكي JABLONSKI Diagrams

يُعد مخطط جابلونسكي حجر الزاوية في الكيمياء الضوئية، علم المواد الضوئية، والبيولوجيا الضوئية، ويمكن تعريفهُ على أنه رسم تخطيطي يوضح المسارات والعمليات التي تمر بها الطاقة داخل الجزيء بعد امتصاصهِ للضوء، حيث يُظهر بشكل أساسي الانتقالات بين مستويات الطاقة الالكترونية والاهتزازية والدورانية، ويُحدد المسارات التنافسية بين الإشعاع (الفلورة، الفسفرة) والإصدارات غير الإشعاعية (التحولات الحرارية)، بالمختصر:

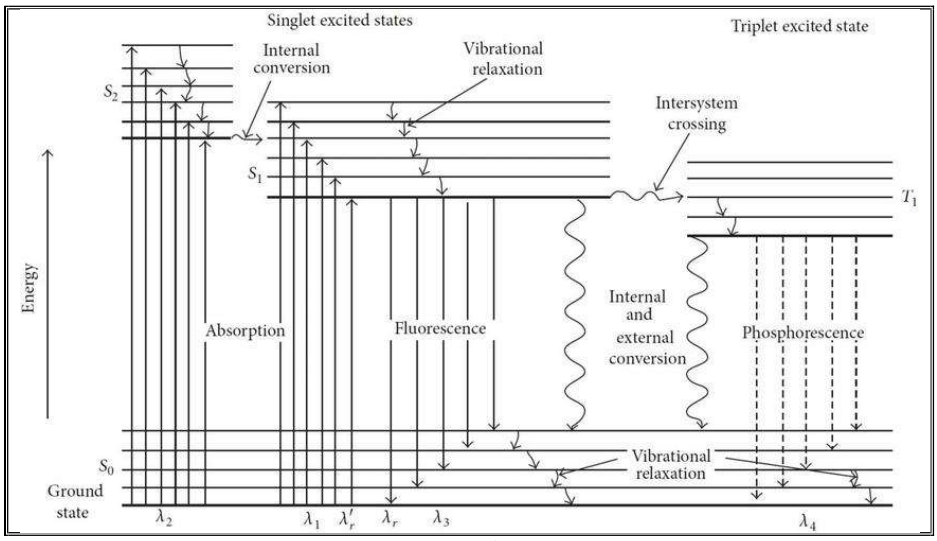
"هو الخريطة الأساسية لفهم وتقدير أي عملية تبدأ بامتصاص الضوء، مما يربط بين البنية الجزيئية والمصير الضوئي النهائي"

III -2-1- أهمية مخططات جابلونسكي The Importance of JABLONSKI Diagrams

تكمن أهميتهِ من خلال ما يلي:

1. يقدم لغة بصرية عالمية لفهم الديناميكا الضوئية (كيمياء وفيزياء التفاعلات الناتجة عن الضوء).
2. فهم مسارات الطاقة من خلال توضيح المصير المحتمل للجزيء المُثار:
   - مصير اشعاعي: إطلاق الطاقة كضوء (فلورة أو فسفرة).
   - مصير غير اشعاعي: تحويل الطاقة إلى حرارة أو كيمياء (تفاعل ضوئي).
3. تفسير الفرق بين الفلورة والفسفرة من خلال بيان أن الفلورة تكون سريعة (ns-µs) وتأتي من حالة إثارة أحادية، بينما الفسفرة تكون بطيئة (µs-s) وتأتي من حالة إثارة ثلاثية بعد عملية عبور بين الأنظمة.
4. يُساعد في تصميم المواد من خلال تطوير كفاءة تحويل الضوء إلى كهرباء في الخلايا الشمسية، وفي الحصول على محفزات ضوئية والعديد من التطبيقات الطبية.
5. يُساعد الكيميائيين على توقع وتصميم جزيئات ذات خصائص ضوئية مرغوبة (مثل لون الضوء المنبعث، وشدة الإشعاع، وعمر الحالة المُثارة)، وبالتالي يؤدي دوراً هاماً في الصناعات الكيميائية الضوئية.

في الشكل (3-1) يمثل أحد أشكال مخطط جابلونسكي، نلاحظ فيه تمثيل خصائص الحالات المثارة وعمليات الاسترخاء الخاصة بها بشكل مريح.



الشكل (3-1):

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

يتضح من خلال المخطط ما يلي:

1. الحالات الإلكترونية للجزيء وطاقاته النسبية Relative energies، وتتم الإشارة إلى حالات الإثارة الإلكترونية الأحادية 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.

هـــــــــــام:

نلاحظ من مخطط جابلونسكي أعلاه 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"

مثال توضيحي (3-4):

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

الجدول (3-1) يلخص العمليات الفيزيائية الضوئية التي تظهر في مخطط جابلونسكي.

الجدول (3-1):

ملخص العمليات الفيزيائية الضوئية Photo-physical التي تظهر في مخطط جابلونسكي (الشكل 3-1)

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 $S_1 \rightsquigarrow S_0$
التقاطع (العبور) عبر النظام Intersystem Crossing	هي الانتقالات غير المشعة للدوران المحظور بين السويات المتساوية الطاقة ذات التعددية المختلفة، مثل الانتقال بين $T_1 \rightsquigarrow S_1$.
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. $T_1(v=0) \rightarrow S_0 + h\nu$

لنتعرف بشكل أكثر تفصيلاً على هذه العمليات.

❖ 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 $(0 \rightarrow 0)$.

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.

مثال توضيحي (3-5):

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}-10^{-9} s) على مراحل مكثفة، حيث **تبدد الطاقة الاهتزازية الزائدة على شكل حرارة**.

❖ التحويل الداخلي Internal Conversion

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.

نظراً لأن الاختلاف في الطاقة للحالات المثارة العلوية صغير نسبياً، فهناك احتمال كبير للمستوى (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.

هـــــــــــــــــام:

- 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.

مثال توضيحي (3-6):

- 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 بفاصل زمني مقدارهُ (10^{-14}-10^{-11}s) للتحويل الداخلي بين الحالات المثارة، و(10^{-9}-10^{-7}s) للتحويل الداخلي بين S_1 و S_0.

ملاحظـــــــــــــــة:

إن الفرق الكبير في الطاقة بين S_1 وS_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"

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)، وهو أساس **قاعدة كاشا** Kasha's Rule.

تعريـــــــــــــف قاعـــــــدة 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"

❖ 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.

مثال توضيحي (3-7):

الانتقال بين $S_1(V=0)$ و$T_1(V=n)$، ويشار إليهما بسهم متعرج فيما بينهما، حيث يحدث هذا التقاطع ضمن مجال زمني (10^{-11}-10^{-8}s).

❖ 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 $S_1(V=0)$.

$$S_1 \rightarrow S_0 + hv$$

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

❖ **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 $T_1(V=0)$.

$$T_1 \rightarrow S_0 + hv$$

إن المجال الزمني لإنبعاث الفوتون بطريقة الفسفرة من رتبة (10^{-3}-10^{2}s)، وسنركز في المحاضرات القادمة على هذه المفاهيم بشكل أعمق.

III -3- **عمر الحالة المثارة** Excited – State Lifetimes

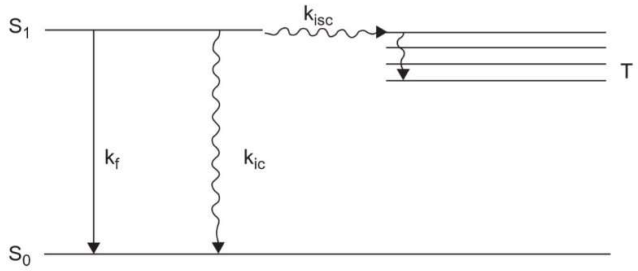
رأينا سابقاً أنه بسبب الطبيعة السريعة للاسترخاء الاهتزازي والتحويل الداخلي بين الحالات المثارة، عادة ما يسترخي جزيء مثار إلكترونياً إلى أدنى مستوى اهتزازي لأقل حالة إثارة مفردة Singlet state من حالات الإثارة $S_1(v=0)$، أي أن تغييرات لاحقة Subsequent فيزيائية ضوئية أو كيميائية ضوئية ستحدث بشكل عام (قاعدة 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 أعلاه k_f و k_{isc} و k_{ic} على التوالي كما هو موضح في الشكل (3-2).



الشكل (3-2):

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.

عندما يكون:

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

عندئذٍ:

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

$^1\tau$: 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 التعريف التالي:

"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:

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

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

"إن عمر حالة الإثارة الأحادية الملاحظ أصغر من العمر الإشعاعي لحالة الإثارة الأحادية، ونلاحظ اقتراب $^1\tau$ من $^1\tau_0$ فقط عندما تصبح عمليات العبور (التقاطع) والانتقالات الداخلية من السوية المثارة S_1 عمليات أبطأ من عملية الفلورة"

مثال توضيحي (3-8):

لنأخذ مثالاً على حالة واقعية، وهي صبغة الفلورسين، وهي صبغة فلورية خضراء مشهورة تستخدم في البيولوجيا المجهرية، فعندما تمتص هذه الصبغة ضوءاً أزرقاً (490 nm)، تنتقل من حالتها الأرضية (S_0)، إلى حالة إثارة أحادية أعلى مثل (S_2).

بسرعة فائقة (خلال بيكو ثانية)، تفقد صبغة الفلورسين الطاقة الزائدة كحرارة عبر الاسترخاء الاهتزازي والتحويل الداخلي، حتى تصل إلى أدنى مستوى اهتزازي في حالة الإثارة الأحادية الأولى $S_1(V=0)$، ومن هذه النقطة تبدأ العمليات المتنافسة.

الآن بفرض أن الثوابت الحركية للفلورسين في محلول مائي هي:

$$K_f = 3 \times 10^8\ s^{-1}\ , K_{ISC} = 2 \times 10^7\ s^{-1}\ , K_{IC} = 5 \times 10^8\ s^{-1}$$

حيث K_{IC} ثابت معدل التحول الداخلي من S_1

نلاحظ من قيمة هذه الثوابت أن معدل عملية الفلورة سريع جداً، كما أن معدل التحول الداخلي أسرع من معدل العبور بين الأنظمة.

الآن لنحسب العمر الإشعاعي للحالة المثارة (الحالة المثالية)، باعتبار أن الفلورة هي المسار الوحيد لإخماد S_1:

$$^1\boldsymbol{\tau_0} = \frac{1}{k_f} = \frac{1}{3 \times 10^8\ s^{-1}} = 3.33 \times\ 10^{-9}\ S\ \approx 3.33\ ns$$

هذا هو أقصر عمر ممكن نظرياً لجزيئة الفلورسين في حالة S_1

ومن أجل حساب عمر حالة الإثارة الأحادية (الحالة الفعلية)، أي العمر بوجود جميع المسارات المتنافسة:

$$K_{Total} = K_f + K_{ISC} + K_{IC} = (3 + 0.2 + 0.5) \times 10^8\ s^{-1} = 3.7 \times 10^8\ s^{-1}$$

$$^1\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{K_{Total}} = \frac{1}{3.7 \times 10^8\ s^{-1}} \approx 2.7 \times\ 10^{-9}\ S\ \approx 2.7ns$$

نلاحظ من النتيجة أن عمر حالة الإثارة الأحادية (العمر الفعلي) أصغر من العمر الإشعاعي لها، حيث يمثل العمر الفعلي متوسط الوقت الذي تقضيه الجزيئة في حالة الإثارة S_1 قبل أن تخمد بأي طريقة، فإذا أردنا قياسه مخبرياً (بطريقة عملية)، سنضيئ عينة الفلورسين بنبضة ليزر قصيرة جداً (أقصر من النانو ثانية)، ثم نسجل انحلال شدة الضوء الفلوري الأخضر مع الزمن، فنجد أن شدة الفلورة تتناقص أسياً، ويصل التركيز $[S_1]$ إلى 1/e من قيمتهِ الأولية بعد (2.70 ns).

كما يمكن حساب كفاءة عملية الفلورة وفق ما يلي:

$$\Phi_f = \frac{K_f}{K_{Total}} = \frac{3}{3.7} \approx 0.81$$

أي أن 81% من الجزيئات المثارة تخمد بإصدار فوتون فلوري، والباقي 19% يخمد عبر عمليات غير اشعاعية مثل العبور عبر الأنظمة والتحول الداخلي، هذه الكفاءة العالية للفلورسين تجعلهُ صبغة فلورية مشرقة جداً.

هـــــــــــام:

إن الفرق بين ($^1\boldsymbol{\tau}$) و ($^1\boldsymbol{\tau_0}$) هو مقياس لهدر طاقة الإثارة عبر قنوات غير ضوئية، فكلما كان الفرق أصغر كلما كانت المادة أكثر كفاءة في تحويل الضوء.

مثال توضيحي (3-9):

لنفرض أن لدينا جزيء لاحد مركبات الآزولين يمتلك الثوابت التالية:

$$K_f = 1 \times 10^6\ s^{-1}\ , K_{ISC} = 1 \times 10^9\ s^{-1}\ , K_{IC} = 5 \times 10^8\ s^{-1}$$

حيث نلاحظ أن الانتقال بين الأنظمة سريع جداً بينما الفلورة بطيئة جداً.

$$^{1}\boldsymbol{\tau_0} = \frac{1}{k_f} = \frac{1}{1 \times 10^6\ s^{-1}} = 1000\ nS$$

$$K_{Total} = K_f + K_{ISC} + K_{IC} = (0.001 + 1.0 + 0.5) \times 10^9\ s^{-1} = 1.501 \times 10^9\ s^{-1}$$

$$^{1}\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{K_{Total}} = \frac{1}{1.501 \times 10^9\ s^{-1}} = 0.67\ nS$$

نلاحظ أن العمر الملاحظ أصغر بحدود (1000) مرة من العمر الإشعاعي، والسبب في كون المسارات غير الإشعاعية سريعة جداً وتتفوق على الفلورة.

كما يمكن حساب كفاءة عملية الفلورة وفق ما يلي:

$$\Phi_f = \frac{0.001}{1.501} \approx 0.00067$$

أي (0.0067%) فقط، وبالتالي هذا الجزيء سيكون بالكاد مرئي الفلورة.

III-2-3- **عمر حالة الإثارة الثلاثية** Excited Triplet - state Lifetime

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:

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

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

يعطى تقدير ترتيب مقدار العمر الإشعاعي للحالة T_1 وفق العلاقة:

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

حيث تمتلك $^{3}\boldsymbol{\tau_0}$ 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).

هـــــــــــام:

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

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

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.

بالمختصر، يمكن تعريف عمر حالة الإثارة الثلاثية بأنهُ:

"الوقت المستغرق لانخفاض قيمة الانبعاث إلى (1/e) من قيمته الأولية"

مثال توضيحي (3-10)**:**

لنأخذ مثال تطبيقي لتوضيح عمر حالة الإثارة الثلاثية، وهو عبارة عن عملية الفسفرة في مادة (الألومينيوم ثلاثي كينولين $Al(C_9H_6NO)_3$ التي سنرمز لها بـ Alq_3) الذي يعتبر حجر الزاوية في تطوير شاشات OLED.

عند إثارة جزيء Alq_3 بواسطة الضوء في المختبر، تنتقل بعض الإلكترونات إلى حالة إثارة أحادية (S_1)، ومعظم هذه الإلكترونات تعود سريعاً عبر عملية فلورة خضراء – زرقاء (وهي الآلية الرئيسية في اصدار الضوء ضمن شاشات OLED).

لكن نسبة من هذه الإلكترونات تنتقل إلى حالة الإثارة الثلاثية (T_1) عن طريق العبور بين الأنظمة ISC، وتختلف هذه النسبة ولكنها مهمة.

الآن لنطبق المعادلات على Alq_3 في حالة (T_1)، وذلك بأخذ قيم نموذجية له وفق ما يلي:

نوع الحالة الثلاثية: $^3(\pi,\pi^*)$ والتي لها أعمار طويلة جداً.

ثابت معدل الفسفرة (K_P): بطيء جداً لأن الانتقال ($T_1 \rightarrow S_0$) محظور مغناطيسياً (محظور سبينياً) ولنفرض أن:

$$K_P \approx 100\ S^{-1}$$

ثابت معدل العبور العكسي بين الأنظمة من (S_1) إلى (T_1) لنفرض قيمتهِ وفق ما يلي:

$$k_{isc}^{TS} = 10000\ S^{-1}$$

لحساب العمر الإشعاعي (الحالة المثالية للفسفرة):

$$^3\boldsymbol{\tau_0} = \frac{1}{k_P} = \frac{1}{100\ s^{-1}} = 0.01\ \ S = 10\ mS$$

ويمثل عمر حالة الإثارة الثلاثية إذا كانت الفسفرة هي المسار الوحيد لإخماد (T_1) وهو أطول بآلاف المرات من عمر حالة الإثارة الأحادية (S_1) النموذجي والذي هو مرتبة النانو ثانية.

لنحسب الآن العمر الملاحظ (الواقع الفعلي):

$$^3\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{^3K_{Total}} = \frac{1}{(100 + 10000)\ s^{-1}} = 9.9\ \times 10^{-5}\ S \approx 99\ \mu S$$

مما سبق نجد أن العمر الملاحظ (الواقع الفعلي) أصغر كثيراً من العمر الإشعاعي للحالة المثارة، والسبب يعود إلى المنافسة الشديدة من المسار غير الإشعاعي (العبور عبر الأنظمة).

بقي أن نذكر أنه من أجل تحضير العينة، نأخذ محلولاً من Alq_3 في مذيب عضوي مناسب، ثم نقوم بتجميد العينة وتبخيرها عدة مرات تحت الفراغ لإزالة الأكسجين، والسبب هنا في كون الأكسجين هو في الأساس حالة ثلاثية، وبالتالي يعتبر مخمد قوي للحالات الثلاثية الأخرى عن طريق نقل الطاقة، مما يقصر من عمر حالة الإثارة الثلاثية $^3\boldsymbol{\tau}$.

حيث تتم عملية التبريد إلى (77 K)، بغمر العينة في النيتروجين السائل، مما يؤدي لتجمد المذيب، وبالتالي تقليل الاصطدامات والاهتزازات التي تساعد على الانتقال بالعبور عبر الأنظمة، مما يطيل عمر حالة الإثارة الثلاثية الملاحظ.

ولإجراء عملية القياس، نعرض العينة إلى نبضة ليزر قصيرة جداً ($\sim 1\ nS$)، ثم نطفئ مصدر الليزر تماماً.

نستخدم كاشفاً حساساً (مضاعف ضوئي) لرصد انحلال شدة الضوء المنبعث مع الزمن، حيث نلاحظ:

- انحلال سريع جداً من مرتبة النانو ثانية يمثل الفلورة من (S_1).
- بعد زوال الفلورة يظهر انحلال أبطأ بكثير (ميكرو ثانية – ميلي ثانية) يمثل عملية الفسفرة من (T_1).

يرسم الجهاز منحني انحلال أسي، فيكون الوقت الذي تستغرقه شدة الفسفرة للوصول إلى (36.8%~) 1/e من شدتها الأولية بعد انتهاء النبضة هو $^3\boldsymbol{\tau}$ الملاحظ في مثالنا ($\sim 100\ \mu S$).

هذه الأمثلة التي اخترناها تعطي الفهم العميق لمفهوم العمر الحقيقي لحالة الإثارة الأحادية والثلاثية.

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 يوم الأحد تاريخ 2025/12/21 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 بجامعات متخصصة في الولايات المتحدة والإتحاد الأوربي.

د. سعود عبد الحليم كـده