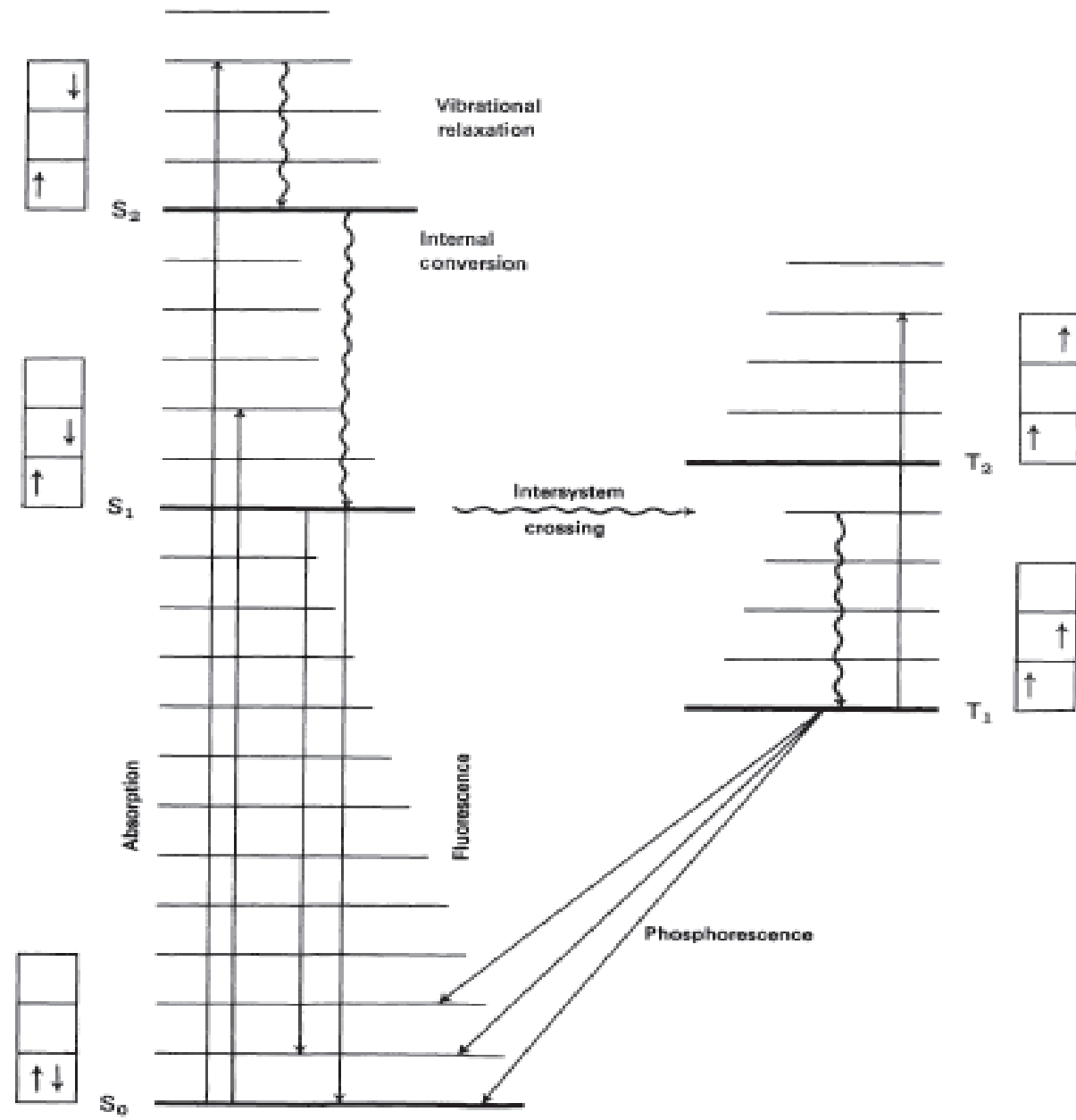


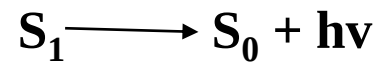
Vibrational Relaxation

نمونه های برانگیخته خود را درحالتی می بینند که علاوه بر انرژی الکترونی ، دارای انرژی های ارتعاشی و چرخشی مازاد هستند. از دست دادن انرژی ارتعاشی به طور عمده به برخوردها بستگی دارد. در نتیجه در فشارهای پایین، در جایی که فاصله زمانی بین برخوردها بیشتر از طول عمر فرایندهای تابشی باشد، نشر مشاهده می شود. هنگامی که فشار افزایش می یابد، برخوردها در خلال طول عمرهای حالت های برانگیخته اتفاق می افتد و منجر به از دست دادن کوانتای ارتعاشی می گردد که به وسیله ی نشر در طول موج های بلندتر آشکار می گردد. اما اگر شانس برخوردها زیاد باشد، این انرژی مازاد، از طریق برخورد با مولکول های حلال انتقال می یابد و نشر خواهیم داشت.

در فشارهای بالا یا در محلول هایی که در آن سرعت برخوردها از درجه ی 10^{13} sec^{-1} است، آسایش ارتعاشی انجام می شود. به عبارت دیگر هنگامی که یک مولکول برانگیخته می شود، براساس اصل فرانک-کاندون مولکول یک حالت برانگیخته ی عمودی را انجام می دهد که در این حالت برانگیخته ، فاصله ی بین هسته ها به طور قابل توجهی از حالت مربوط به مقدار انرژی مینیمم متفاوت است. در موقع بازگشت به فاصله ی هسته ای تعادلی، مولکول خودش را چند سطح انرژی ارتعاشی بالاتر از انرژی مینیمم می بیند در واقع در این حالت مولکول از نظر ارتعاشی hot (گرم) است یعنی انرژی مازاد دارد که این انرژی مازاد می تواند از طریق برخورد دو مولکولی با مولکول های حلال از بین برود که این فرایند را آسایش ارتعاشی می گویند.



Jablonski diagram.



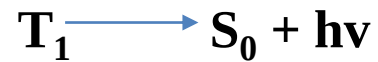
فلورسانس



IC



ISC



فسفرسانس



ISC



External Conversion

Jablonski Diagram

زمان مورد نیاز برای این انتقالات:

Absorption: 10^{-15} s

Vibrational relaxation : 10^{-12} - 10^{-11} s

این زمان‌ها، بسته به شرایط می‌توانند تغییر کنند و کم و زیاد شوند.

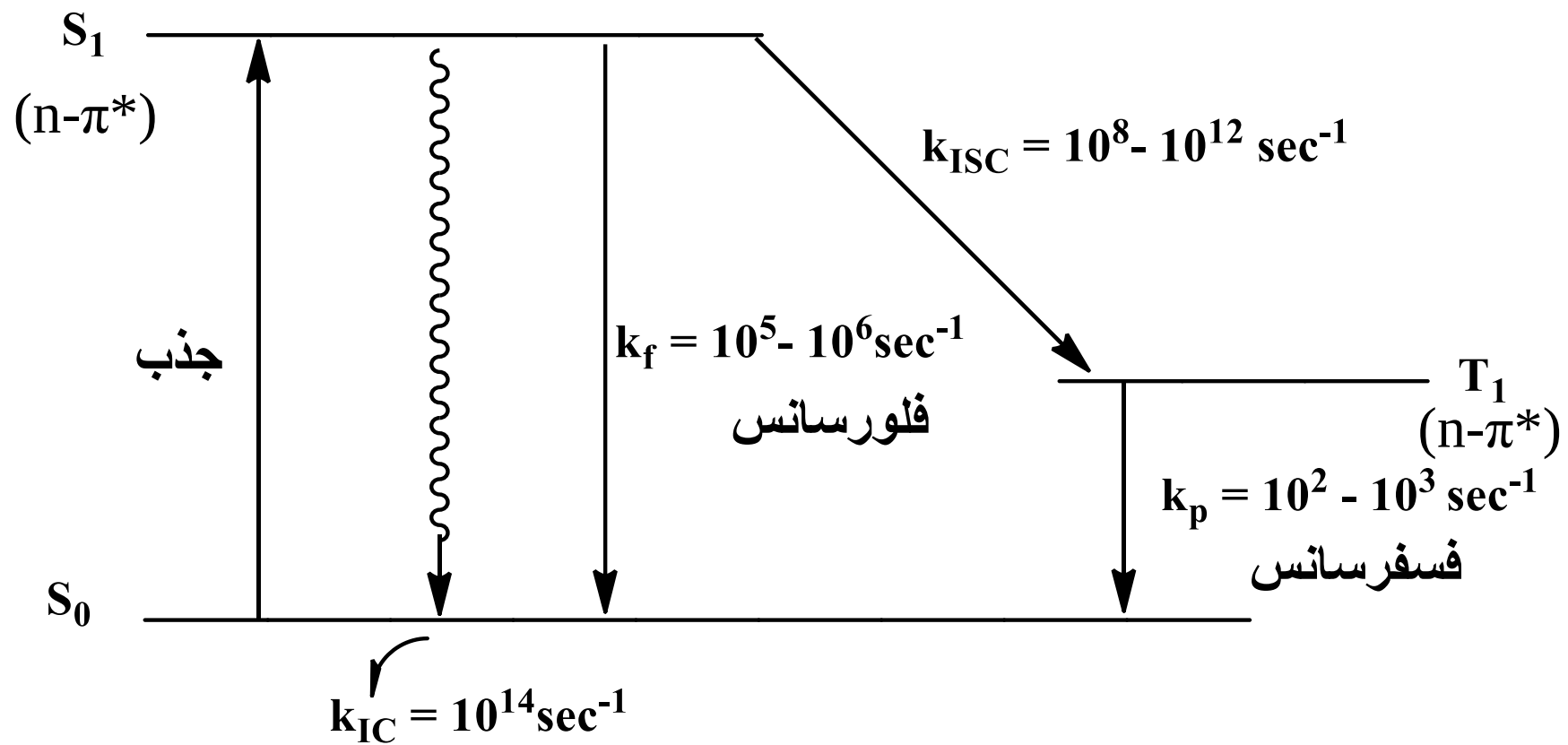
فلورسانس: 10^{-6} - 10^{-9} s

فسفرسانس: 10^{-4} - 10 s

چندگانگی اسپین دو حالت می تواند داشته باشد: سینگلت یا تریپلت

از جمله ویژگی های تریپلت عبارتست از:

- (1) دارای الکترون های جفت نشده است
- (2) طیف ESR برای تریپلت علامت دارد و قابل شناسایی است
- (3) تریپلت از سینگلت پایدارتر است
- (4) تریپلت پارامغناطیس است در حالیکه سینگلت دیامغناطیس است
- (5) تریپلت می تواند از طریق تابشی از بین برود (پدیده ی فسفرسانس)
- (6) طول عمر تریپلت (مثلا نسبت به فلورسانس)، بلند است، ضمنا این فرایند ، فرایندی غیرمجاز است به خاطر همین طول عمرش بلند است.

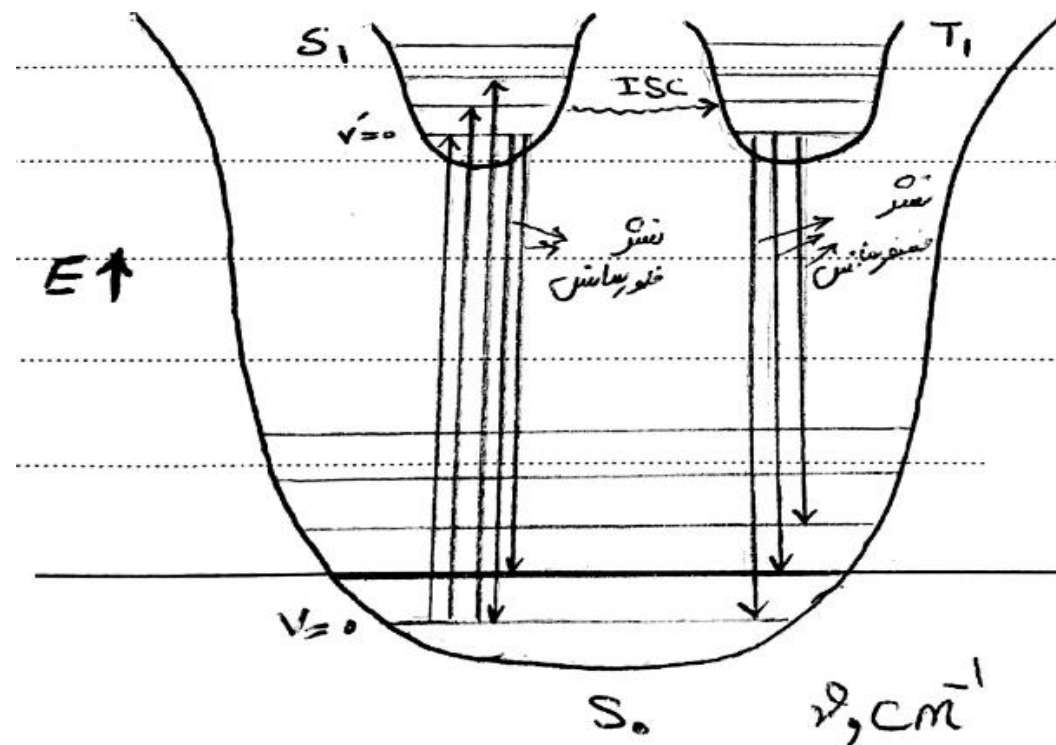


Kasha' Rule

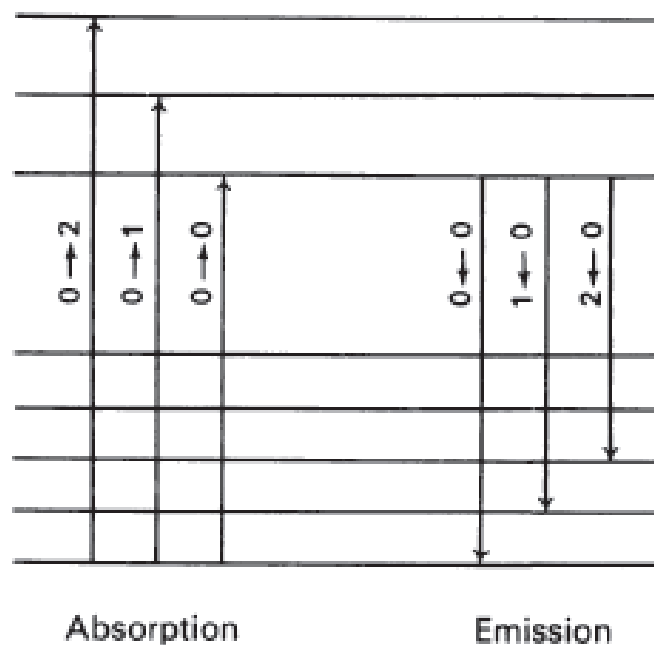
بر اساس این قانون فلورسانس مستقل از حالت برانگیخته است و همیشه از پایین ترین سطح S_1 انجام می شود.

طیف های تابشی عموماً در درجه حرارت های پایین شبکه ی شیشه ای یا در پلیمرهای سخت در درجه حرارت اتاق گرفته می شود.

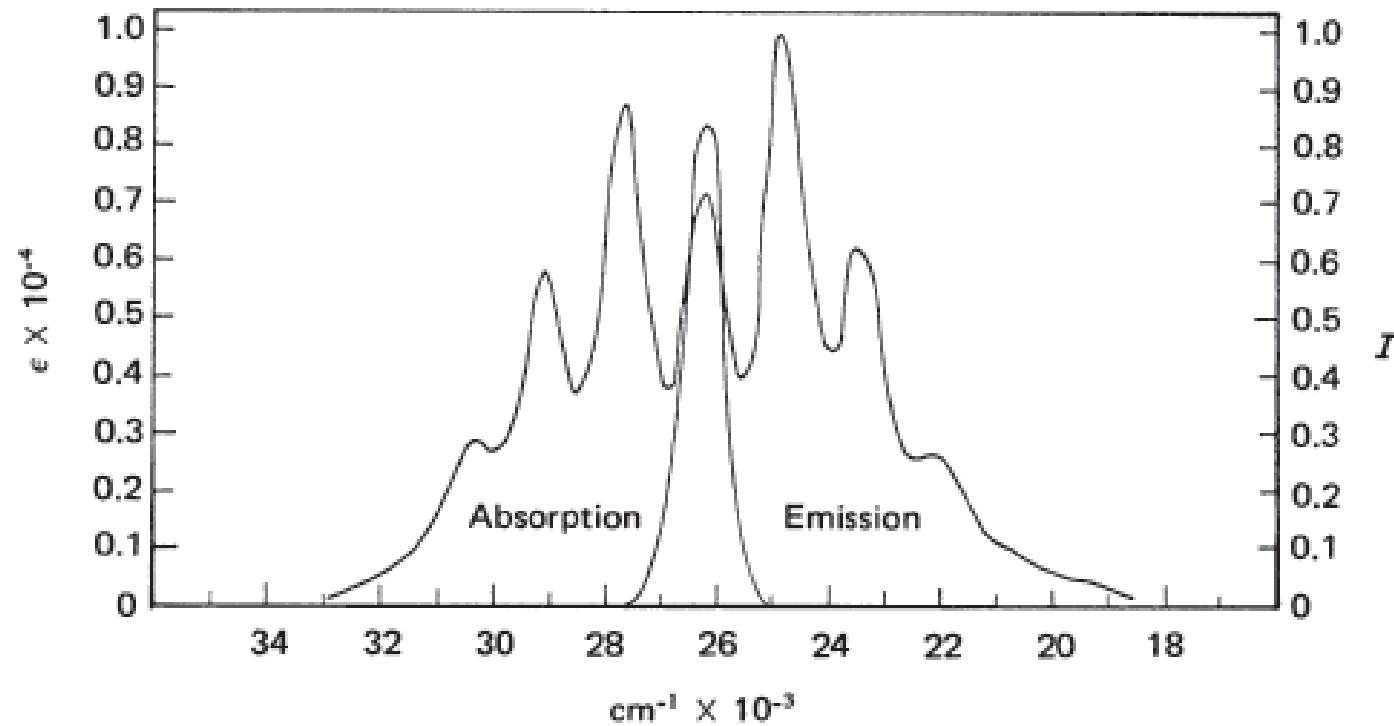
فرایندهای تابشی غالباً در درجه حرارت های پایین یا در حلال هایی با ویسکوزیته ی بالا افزایش می یابند. این تبدیل حالت ها معمولاً فرایندهای فیزیکی هستند و هرکدام دارای ثابت سرعت هستند.



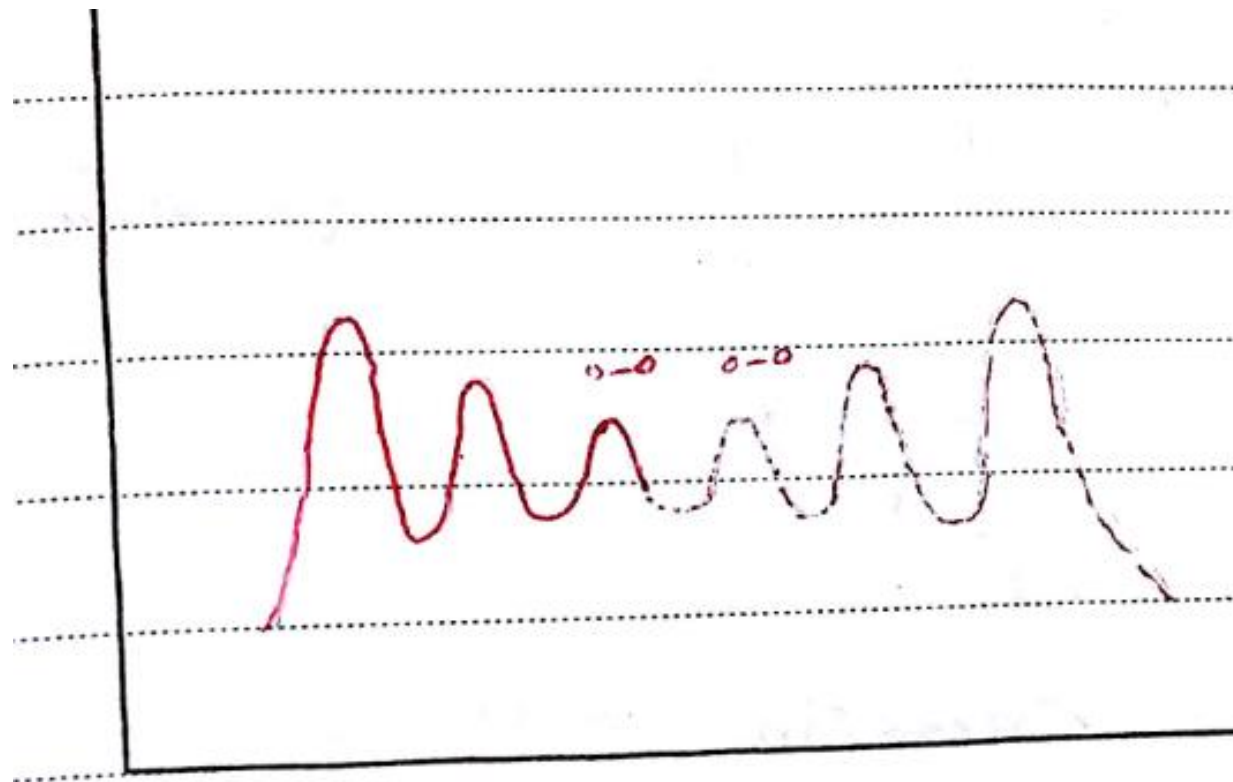
پدیده های تابشی همیشه از پایین ترین سطوح S_1 یا T_1 اتفاق می افتند و اگر فرض کنیم فاصله ی بین سطوح انرژی در حالت پایه با حالت های برانگیخته یکسان باشد در این صورت به نظر می رسد که اگر انتقالی از $V = 0$ به $V = 0$ داشته باشیم درست همان انتقالات به صورت برعکس می تواند اتفاق بیفتد موقعی که از سطوح $V = 0$ به سطوح $V = 0$ برویم.



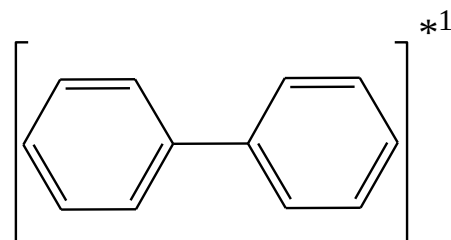
به این انتقال اصطلاحات 0-0 می گویند یعنی انتقال از پایین ترین سطح انرژی. تحت چنین شرایطی عملاً دیده می شود که یک ارتباط آینه ای بین خطوط طیفی جذبی و نشری وجود دارد.



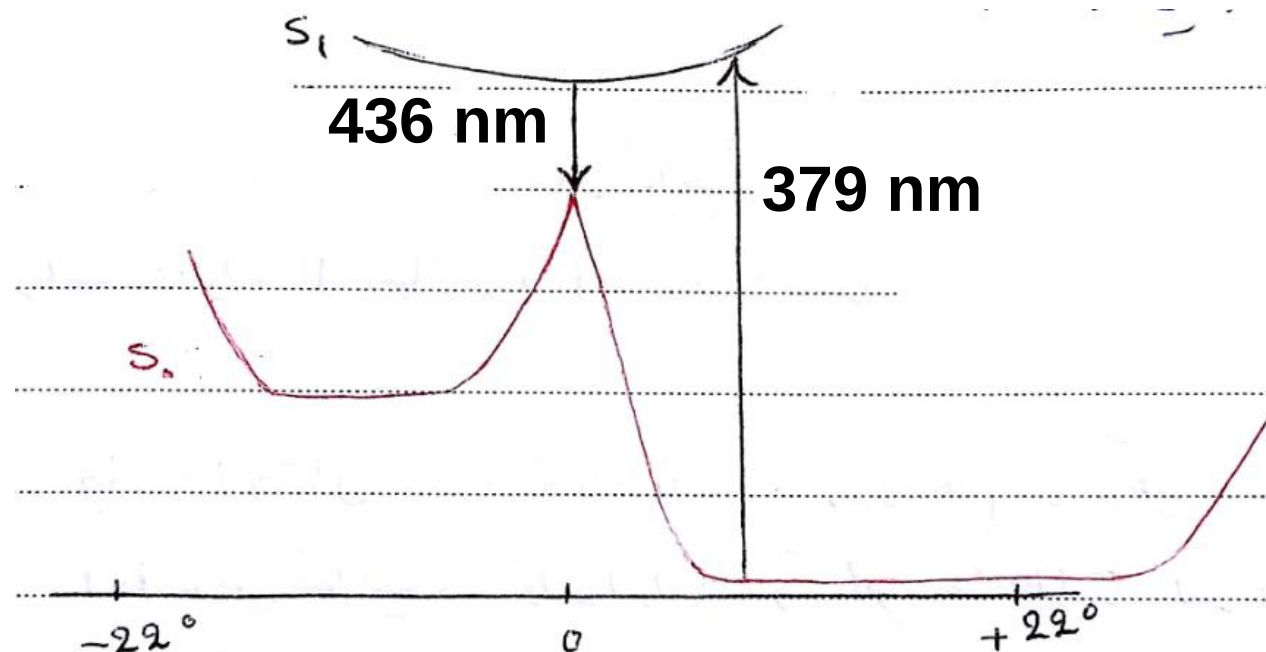
اما در عمل دیده می شود که شدت نوار 0-0 از همه کمتر است.
علت آن این است که شکل هندسی حالت برانگیخته ممکن نیست مانند شکل هندسی حالت پایه باشد.
حالت برانگیخته که محصول فوری جذب است در یک شکل هندسی غیرتعادلی خواهد بود و شامل انرژی
ارتعاشی مازاد است و این منجر به جابجایی مینیمم دره ی انرژی پتانسیل حالت برانگیخته نسبت به حالت
پایه خواهد شد.



در بعضی از ترکیبات ممکن است شکل هندسی حالت برانگیخته مثل حالت پایه باشد اما در بعضی دیگر تفاوت های زیادی ممکن است وجود داشته باشد.
به عنوان مثال در سیستم بای فنیل شکل هندسی مولکول در حالت برانگیخته با حالت پایه فرق دارد.



در حالت پایه، زاویه ی بین فنیل ها در ترکیب بای فنیل تقریباً 22 درجه است در حالیکه در حالت برانگیخته این ترکیب مسطح است.



قانونی که عدم انطباق طیف های جذبی و نشری را نشان می دهد به Stoke's Rule معروف است و در اثر عدم انطباق طیف های جذبی و نشری عملاً یک جابجایی بین طیف های جذبی و نشری دیده می شود که به این جابجایی اصطلاحاً Stoke's shift گفته می شود.

در فاز بخار احتمال اینکه انتقالات 0-0 روی هم قرار بگیرند در جذب و نشر بیشتر است اما برخی شرایط می تواند از انطباق این ها جلوگیری کند:

یکی از عوامل اثرگذار حلال است چون مولکول ها در حالت پایه و برانگیخته به یک میزان سولواته نمی شوند یعنی وجود بار در دو حالت پایه و برانگیخته مثل هم نیست و شکل هندسی هم در دو حالت پایه و برانگیخته یکسان نیست بنابراین میزان دخالت حلال در دو حالت یکسان نخواهد بود.

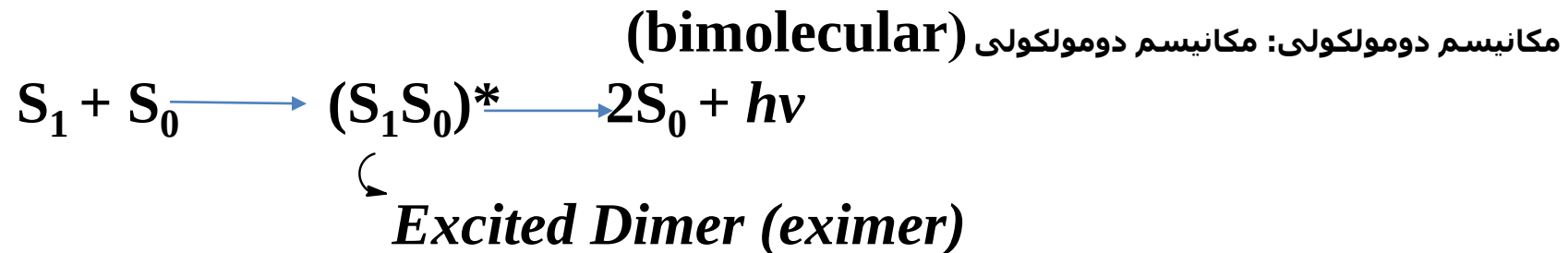
عامل دیگری که می تواند اثرگذار باشد درجه حرارت است ، هر قدر درجه حرارت بیشتر شود شدت فلورسانس کاهش می یابد و بازده کوانتومی آن کم می شود.

در کدام شرایط تقارن آینه ای داریم؟

- (1) اگر مولکول های برانگیخته از سطح $V=0$ نشر کنند شانس تقارن آینه ای بیشتر می شود
- (2) تغییر بزرگی در شکل هندسی حالت برانگیخته به وجود نیاید

فلورسانس به دو طریق انجام می گیرد:
فلورسانس فوری
فلورسانس تاخیری

فلورسانس فوری



فلورسانس تاخیری

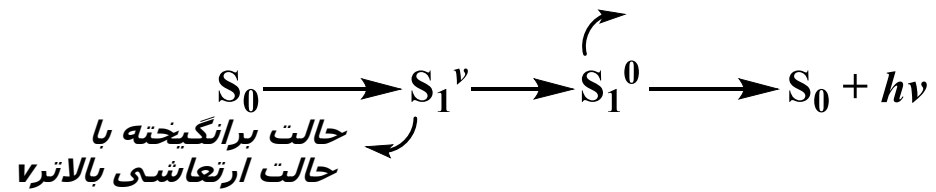
به دو شکل مطرح است:

E-Type (1)

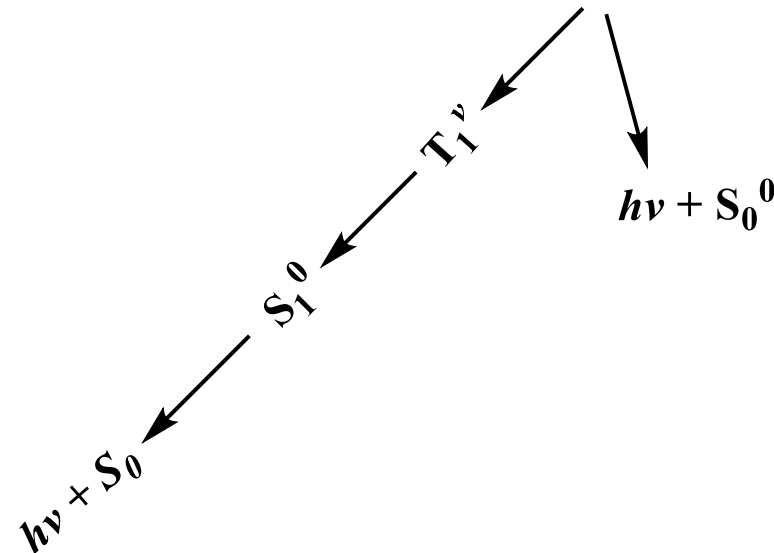
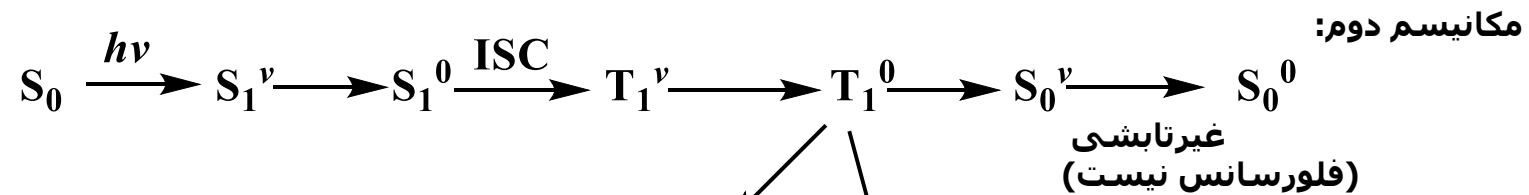
P-Type (2)

Delay Fluorescence:

E- Type

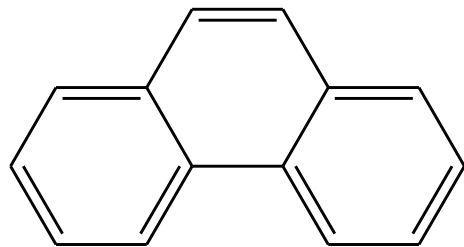


مکانیسم اول:

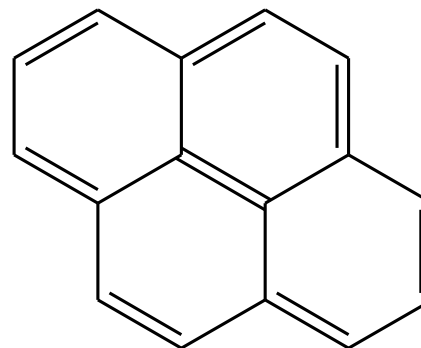


P-Type delayed Fluorescence

اولین بار ترکیبات زیر این فلورسانس را انجام دادند به همین دلیل به آن P-Type می گویند:

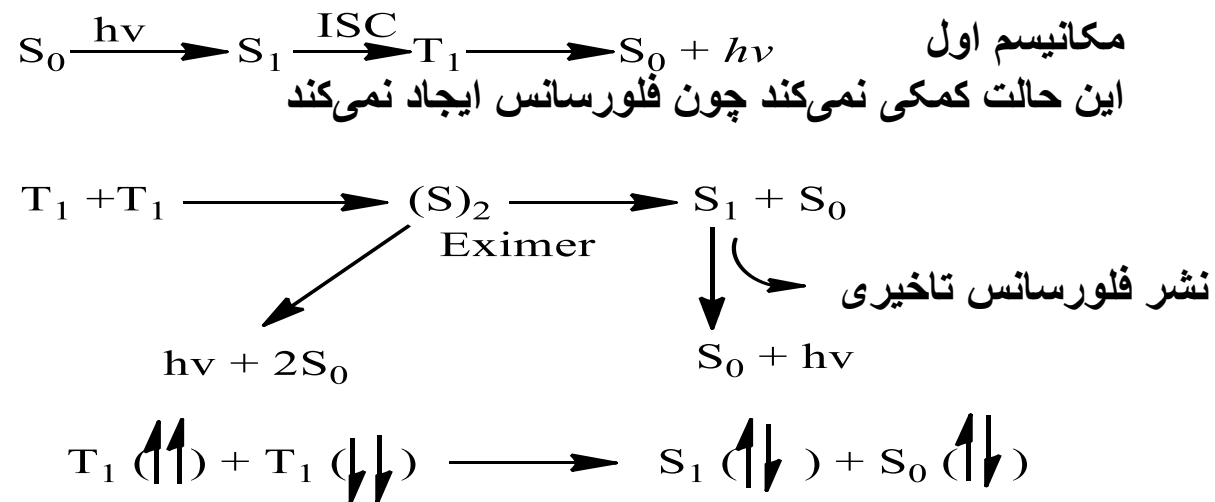


phenanthrene



pyrene

در هیدروکربن های آروماتیک اختلاف سطح انرژی بین ترازها نسبتاً بزرگ است و بنابراین اکتیواسیون حرارتی به حالت برانگیخته ی سینگلت در دمای اتاق امکان پذیر نمی باشد. در این فلورسانس تاخیری شدت فلورسانس متناسب است با مربع شدت جذب نور برانگیخته.

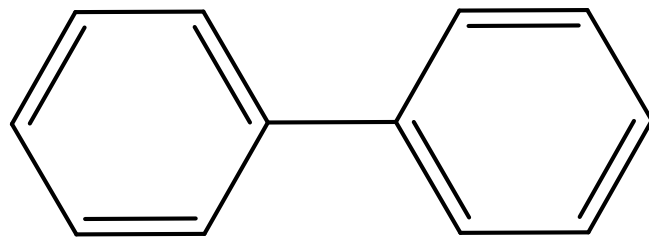


معمولا پدیده ی فلورسانس:

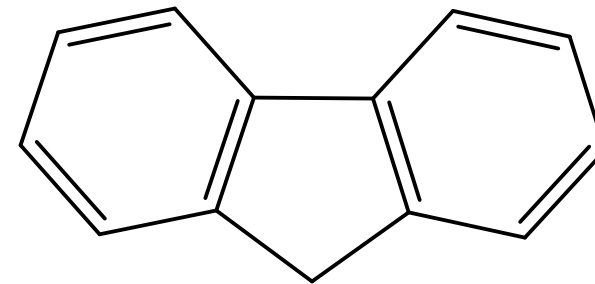
1. به ساختمان بستگی دارد، مولکول های آروماتیک و سیستم های کانژوگه و گروههایی که باعث پایداری پای-الکترون می شوند میزان فلورسانس را افزایش می دهند، گروههایی مثل OCH_3 و OH و NH_2 و... که می توانند رزونانس را تقویت کنند پدیده ی فلورسانس را تقویت می کنند.

هر قدر سختی مولکول بیشتر شود رزونانس نیز بیشتر می شود و فلورسانس افزایش می یابد.

هر قدر سیستم پایدارتر شود پدیده ی فلورسانس بیشتر می شود بنابراین مواد در حالت جامد و ویسکوز بهتر فلورسانس را انجام می دهند.



$$\phi = 0.2$$



$$\phi = 1.0$$

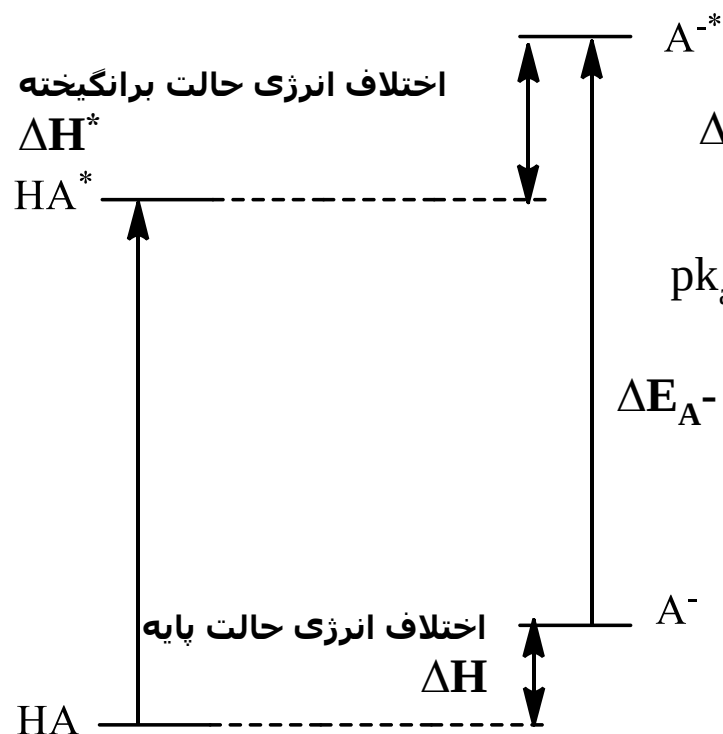
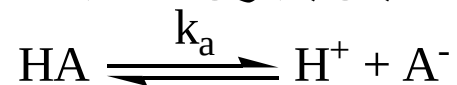
2. حلال هم می تواند در پدیده های فلورسانس دخالت داشته باشد:

حلال می تواند طول موج را جابجا کند

حلال می تواند باعث خاموش شدن واکنش شود یعنی حالت برانگیخته انرژی خود را از دست می دهد و خاموش می شود

هر قدر حلال ویسکوزتر باشد بازده کوانتومی بیشتر می شود

3. اگر مولکول مورد بررسی خاصیت اسیدی یا بازی داشته باشد تغییر pH می تواند باعث جابجا شدن طول موج شود.



$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E_{HA} - \Delta E_{A^-}$$

$$pk_a - pk_{a^*} = \frac{\Delta E_{HA} - \Delta E_{A^-}}{2.3RT}$$

$$pk_a \propto \Delta E$$

$$\Delta E \propto \Delta H$$

جابجایی صورت نمی گیرد $\Delta H = \Delta H^*$

$\Delta H > \Delta H^*$ Red Shift

$\Delta H < \Delta H^*$ Blue Shift

$$\Delta E_{HA} > \Delta E_{A^-}$$

حالت برانگیخته ی اسیدیتزر

4. عامل تاثیرگذار دیگر روی شدت فلورسانس، غلظت است ، که می تواند باعث دیمریزاسیون یا خاموش شدن شود. برخورد مولکول ها باعث گرفته شدن انرژی سیستم و کم شدن سرعت می شود.

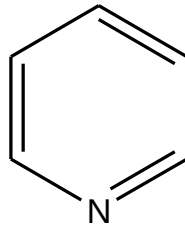
5. درجه حرارت هم اثرگذار است. هر قدر دما بیشتر شود بازده کوانتومی فلورسانس کمتر می شود.

6. اکسیژن موجود در محیط هم اثرگذار است. اکسیژن می تواند با مواد فعال شده به حالت برانگیخته مستقیما وارد واکنش شود و مولکولی بدهد که دیگر خاصیت فلورسانس نداشته باشد. از طرفی اکسیژن چون خاصیت پارامغناطیس دارد می تواند به ISC کمک کند و چون ISC زیاد می شود حالت تریپلت افزایش می یابد و فلورسانس کم می شود.

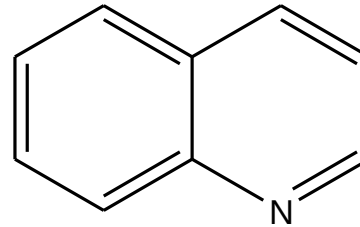
7. اتم های سنگین چون قابلیت پلاریزه شدن بالایی دارند عمل ISC را زیاد می کنند و علت آن هم این است که اتم های سنگین پدیده ی Spin Orbital Coupling را افزایش می دهند و در سیستم ناخالصی ایجاد می کنند و احتمال انتقالات ممنوعه هم زیاد می شود.

فسفرسانس

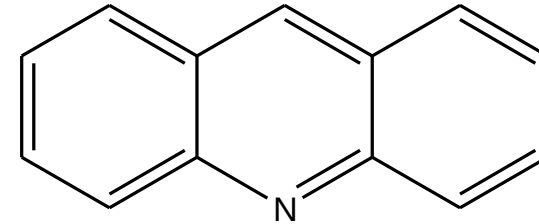
این نشر معمولاً در سیستم های هتروسیکل مثل سیستم های زیر وجود دارد:



pyridine



quinoline



acridine

معمولاً این پدیده در دماهای پایین مثل دمای نیتروژن مایع (77 K) اتفاق می افتد. پدیده ی فسفرسانس انرژی کمتری دارد بنابراین در طول موج های بالاتری ظاهر می شود. فسفرسانس از فلورسانس کندتر انجام می گیرد. پدیده ی فسفرسانس در دماهای پایین و در مخلوط حلال هایی مثل اتر، پنتان و اتیل الکل انجام می شود. نسبتی که از این مخلوط حلال در فسفرسانس استفاده می شود به صورت زیر است:

اتر: 2 / پنتان: 5 / اتیل الکل: 5

به این مخلوط EPA هم گفته می شود.

چرا فسفرسانس را در دمای پایین انجام می دهند؟

1. به دلیل خارج شدن اکسیژن از سیستم است. چون اگر اکسیژن در سیستم وجود داشته باشد از عمل فسفرسانس جلوگیری می کند.

2. در دمای پایین محلول به صورت بلور در می آید و در نتیجه برخوردهای بین مولکولی کم می شود یا از بین می رود. در واقع مولکول برانگیخته در اثر برخورد با مولکول های دیگر می تواند غیرفعال شود.

طول عمر حالت فسفرسانس (10^{-3} - 10 sec) از فلورسانس (10^{-10} - 10^{-6} sec) بیشتر است, چون فسفرسانس از سطحی می آید که پایین تر و پایدارتر است (T_1).

فسفرسانس به طور نرمال در محیط های سخت مثل کریستال ها یا شیشه های یخ زده مشاهده می شود, در حالیکه در محلول معمولاً فسفرسانس کمتر است. در محلول ، حالت برانگیخته ی تریپلت فعالیت زیادی دارد.

اگرچه استفاده از حلال هایی کاملاً خالص نظیر پرفلوروکربن ها اجازه ی مشاهده ی فسفرسانس را در فاز محلول داده است، اما به طور غالب ، پدیده ی فسفرسانس در دمای پایین، در کریستال ها یا شیشه های سخت قابل مشاهده است چون در این شرایط امکان نفوذ خاموش کننده ها مثل ناخالصی ها و مولکول های حلال کم می شود.

عملاً دیده می شود که اتم های سنگین می توانند روی بازده کوانتومی و طول عمر نشر اثر بگذارند.

این انتقال ممنوعه در اثر استفاده از اتم های سنگین افزایش می یابد.

$$S_0 \rightarrow T_n$$

این پدیده طول عمر فلورسانس یا بازده کوانتومی فلورسانس را کم می کند در عوض بازده کوانتومی تریپلت یا بازده کوانتومی فسفرسانس بیشتر می شود.

$$S_1 \rightarrow T_n$$

این پدیده طول عمر فسفرسانس یا بازده کوانتومی فسفرسانس را کم می کند.

$$T_1 \rightarrow S_0 \text{ or ISC}$$

این انتقال همان پدیده ی فسفرسانس است. پس طول عمر T_1 کاهش می یابد اما بازده کوانتومی فسفرسانس افزایش می یابد.

$$T_1 \rightarrow S_0$$

بررسی اثر اتم های سنگین در سیستم های تترافنیلی در گروه IV در دمای 77 K در شرایط شیشه سخت

Compound	CPh ₄	SiPh ₄	GePh ₄	SnPh ₄	PbPh ₄
Φ_p / Φ_f	<<0.1	0.1	1.0	10	>>10
$\tau_p(s)$	2.9	1.1	0.055	0.003	<0.001

Substituted Naphthalene

compound	Φ_p	Φ_f	Φ_p / Φ_f	$\tau_p(s)$
نفتالن	0.05	0.55	0.091	2.3
1-فلورونفتالن	0.056	0.84	0.067	1.5
1-كلرونفتالن	0.30	0.058	5.2	0.29
1-برمونفتالن	0.27	0.0016	169	0.018
1-يدونفتالن	0.38	<0.0005	>760	0.002

در فلورسانس تغییر اسپین نداریم و تشعشع فلورسانس پس از توقف Luminescence بلافاصله متوقف می شود ولی در فسفرسانس بعد از پایان تابش دهی چند ثانیه ممکن است این پدیده ادامه یابد .

فسفرسانس در درجه حرارت های پایین یا در محیطی که ویسکوزیته ی زیاد داشته باشد و یا به وسیله ی مولکول هایی که بر روی سطوح جامد جذب شده باشند انجام می شود.

در حالت سینگلت طول عمر کوتاه است و در نتیجه چرخش حول محور پیوندها صورت نمی گیرد در نتیجه اگر واکنشی صورت بگیرد که سینگلت آن را انجام دهد آن واکنش فضاویژه خواهد بود. این در حالیست که برای حالت تریپلت طول عمر زیاد است و امکان چرخش وجود دارد پس واکنش های آن فضاویژه نخواهند بود.

در پدیده ی ISC که جزء انتقالات غیرتابشی است این انتقالات بین سطوح ارتعاشی، چرخشی دژنره یا ایزوانرژتیک حالت های الکترونی مختلف اتفاق می افتد.

اگر حالات الکترونی شرکت کننده در انتقال غیرتابشی، حالت های مختلف از مولکول یکسانی باشند انتقال انجام شده یک فرایند Photophysical خواهد بود مثل IC یا ISC .

اما اگر انتقال غیرتابشی، بین حالت برانگیخته ی یک مولکول و معمولا حالت پایه ی مولکول دیگر انجام شود این فرایند را اصطلاحا Photochemical می گویند.

معمولا انتقال $S_1 \rightarrow S_0$ خیلی کند انجام می شود این انتقال IC است. شاید یکی از دلایل این باشد که هر چقدر از سطوح، پایین تر می آییم فاصله ی سطوح بیشتر می شود ، بنابراین سرعت کم می شود. معمولا در ترکیبات مختلف IC مثل هم نخواهد بود که آن هم به ساختمان کروموفور آن ها بستگی دارد. در عمل دیده شده که هر چه طول عمر حالت برانگیخته ی سینگلت بیشتر باشد انجام IC مناسب تر است.

ISC هم در ترکیبات مختلف با هم فرق دارد.

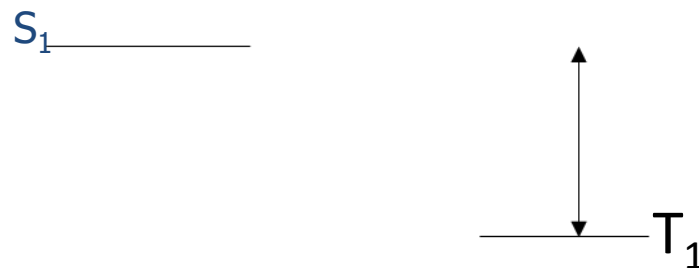
اتم های سنگین ISC را زیاد می کنند.

نوع ماده هم اثرگذار است، مثلا بنزوفنون و مشتقاتش به سرعت ISC را انجام می دهند (این یعنی تریپلت شروع کننده ی واکنش است) ، در حالی که آلکن های ساده از خود ISC نشان نمی دهند (این یعنی حالتی که انتخاب می شود تا واکنش را دنبال کند حالت برانگیخته ی سینگلت خواهد بود).

یکی از دلایل انجام ISC به خاطر ممنوعیتی است که اسپین نمی تواند تغییر کند. چون همان طور که گفته شد نمی توان از حالت سینگلت مولکول را تحریک کرد و به حالت تریپلت برد بنابراین پدیده های ISC مدیون این ممنوعیت هستند.

فرایند $S_1 \rightarrow T_1$ رقیب فلورسانس است.

برای اینکه انتقال اتفاق بیفتد ، باید ISC اتفاق بیفتد ، به همین دلیل باید مقداری انرژی به سیستم بدهیم .



S_0 _____

پس از تامین این مقدار انرژی ، موقعی که به سطح S_1 رسیدیم یکی از پدیده های مهم فلورسانس است که از نوع فلورسانس تاخیری می باشد.

عوامل متعددی می تواند بر فرایندهای غیرتابشی اثر بگذارد. هر چقدر اختلاف فاصله ی انرژی بین پایین ترین سطوح ارتعاشی در دو حالت بیشتر باشد، سرعت کمتر خواهد بود:

$$k(S_2 \rightsquigarrow S_1) > k(S_1 \rightsquigarrow S_0)$$

هر چقدر به طرف بالا می رویم فاصله ی سطوح انرژی به هم نزدیکتر می شود و امکان تداخل سطوح انرژی بیشتر می شود بنابراین وقتی که انرژی بین دو سطح کم است یک تداخل قابل ملاحظه ای بین دو حالت تحریک شده انجام می پذیرد و هویت اسپین کمتر ظاهر می گردد بنابراین در این سیستم ها ISC اهمیت بیشتری پیدا می کند.

و اگر انرژی زیاد شود ، ممانعت اسپین کاملاً مهم می شود، چون هویت اسپین در اینجا مطرح می شود و انتقالات ممنوعه جلوگیری می شود یا به بیان دیگر ISC کم می شود.

$$k(S_2 \rightsquigarrow S_1) > k(S_1 \rightsquigarrow T_1)$$

$$k(S_2 \rightsquigarrow S_1) = 10^{11}-10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

$$k(S_1 \rightsquigarrow S_0) = 10^5-10^8 \text{ sec}^{-1}$$

$$k(S_1 \rightsquigarrow T_1) = 10^7-10^8 \text{ sec}^{-1}$$

$$k(T_1 \rightsquigarrow S_0) = 10^{-1}-10^4 \text{ sec}^{-1}$$

Dependence of Φ_{ISC} on Singlet-Triplet separation

compound	Exited state	$\Delta E_{S,T}$ Kcal/mol	Φ_{ISC}
Naphthalene	$\Pi \rightarrow \Pi^*$	30	0.4
Phenanthrene	$\Pi \rightarrow \Pi^*$	19	0.76
Anthraquinone	$\Pi \rightarrow \Pi^*$	5	0.96

وقتی فلورسانس کمتر شود و پدیده های رقیب مثل ISC زیاد شوند جمعیت تریپلت زیاد می شود. در واقع اگر سرعت ISC بیشتر از فلورسانس (10^6 Sec^{-1}) و هم چنین بیشتر از تبدیل درونی (10^{12} Sec^{-1}) باشد، جمعیت تریپلت زیاد می شود. معمولاً ترکیبات آروماتیک، راندمان متوسط تا زیادی از ISC دارند، در حالیکه در آلکن ها ISC کم است.

یکی از تعاریف بازده کوانتومی به صورت زیر بود:

$$\phi_{\text{process}} = \frac{\text{Rate of the process}}{\text{Sum of the rates of processes}}$$

بر همین اساس، اگر ما یک حالت سینگلت برانگیخته داشته باشیم، این حالت سینگلت به صورت های مختلفی می تواند از بین برود مثل فلورسانس، IC، یا ISC یا اینکه تبدیل به محصول واکنش شود یا انتقال انرژی انجام دهد.

بازده کوانتومی برای هر فرایندی از سینگلت عبارتست از:

$$\phi_j^S = \frac{k_j}{\sum_S k}$$

و اگر پدیده ی مورد نظر تریپلت باشد:

$$\phi_j^T = \phi_{ISC} \frac{k_j}{\sum_T k}$$

Life Time

$$\tau_{\text{life time}} = \frac{1}{\sum k}$$

$$\phi_f = \frac{k_f}{\sum k} = k_f \tau_f$$

$$\tau_{1/2} = 0.693 / \sum k$$

در حالت برانگیخته ی سینگلت موارد زیر را داریم:

$$\phi_f + \phi_{ISC} + \phi_{IC} = 1$$

و در حالت تریپلت موارد زیر را داریم:

$$\phi_P + \phi_{ISC} = 1$$

برای تعیین طول عمر نشر فلوروسانس، نمونه توسط یک ضربه (pulse) مختصر از نور تابیده میشود سپس نشر فلوروسانس توسط لوله چند گانه نوری (Photomultiplier tube) که به یک اسلوسکوپ متصل است یادداشت می گردد.

بازده کوانتومی فلورسانس:

$$\phi = \frac{\phi_{f,p}}{\phi_{a,p}}$$

اگر تعداد ذرات موجود در سطح S_0 را با ns_0 نمایش دهیم و تعداد ذرات در سطح S_1 را با ns_1 نمایش دهیم در این صورت داریم:

$$\text{Rate of deactivation} = (k_f + k_{nr}) ns_1$$

$$\text{Rate of absorbance} = k_a ns_0$$

$$\frac{dns_1}{dt} = k_a ns_0 - (k_f + k_{nr}) ns_1$$

$$\frac{dns_1}{dt} = 0 \longrightarrow ns_1 = ns_0 \frac{k_a}{k_f + k_{nr}}$$

با استفاده از تقریب حالت پایا خواهیم داشت:

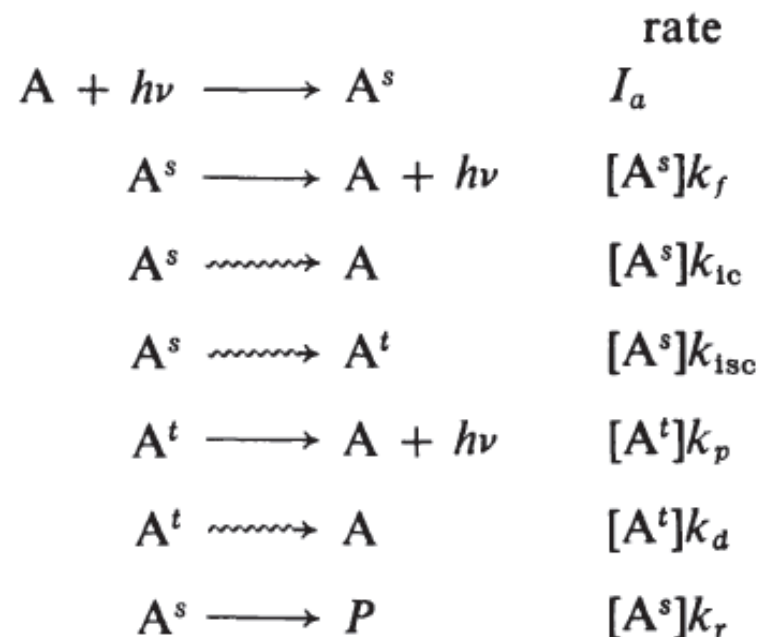
اگر فاکتور V (حجم) راهم در سیستم وارد کنیم ، خواهیم داشت:

$$\text{Rate of photon absorbance} = k_a ns_0 V$$

$$= k_f ns_1 V = \frac{k_f ns_0 k_a V}{k_f + k_{nr}}$$

$$\phi_f = \frac{k_f ns_0 k_a V}{ns_0 k_a V (k_f + k_{nr})} = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}$$

Photochemical Kinetics



صرفنظر از حالت های تریپلت، با فرض اینکه حالت برانگیخته ی ما سینگلت است، مواردی که مربوط به سینگلت است را مدنظر قرار می دهیم. می توان بازده کوانتومی برای تشکیل P را از رابطه ی زیر محاسبه کرد:

$$\Phi_r = \text{rate}/I_a$$

$$d[P]/dt = k_r[A^s]$$

با استفاده از تقریب حالت پایا خواهیم داشت:

$$d[A^s]/dt = 0 = I_a - k_f[A^s] - k_{ic}[A^s] - k_{isc}[A^s] - k_r[A^s]$$

$$[A^s] = I_a/(k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_r)$$

$$\Phi_r = (d[P]/dt)/I_a = k_r/(k_f + k_{isc} + k_{ic} + k_r)$$

$$\Phi_f = k_f/(k_r + k_f + k_{isc} + k_{ic})$$

$$\Phi_{isc} = k_{isc}/(k_r + k_{ic} + k_{isc} + k_f)$$

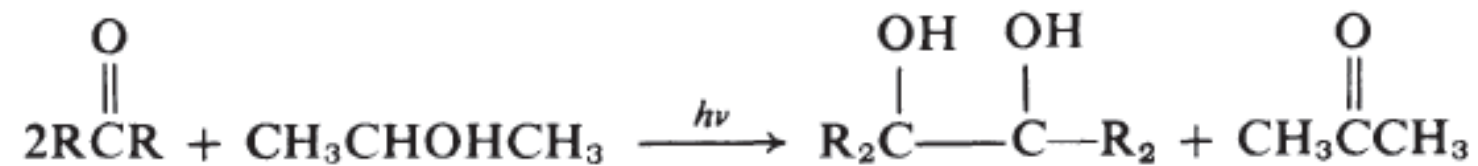
و اگر حالت برانگیخته تریپلت باشد، خواهیم داشت:

$$\Phi_p = \Phi_{isc}k_p/(k_p + k_d)$$

- بنابر این راندمان واکنش تنها به سرعت واکنش نسبت به سرعتهای تمام فرایندها که منجر به غیرفعال شدن حالت برانگیخته مسئول برای واکنش می گردد، بستگی دارد.

- راندمان کوانتومی برای واکنش حالت T نه تنها به سرعتهای نسبی فرآیند و فرایندهای دیگری که منجر به غیرفعال شدن حالت T می گردند بستگی دارد بلکه به راندمان تجمع یافتن حالت T (Φ_{isc}) نیز بستگی دارد.

- علی رغم شکل ظاهری این روابط، بازده کوانتومی با ثابت سرعت ارتباط مستقیمی ندارد.



Compound	Φ_{acetone}	$k_r, \text{sec}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ liter}$
4,4'-Dimethylbenzophenone	0.71	0.7×10^6
Benzophenone	0.72	1.3×10^6
4-Trifluoromethylacetophenone	0.72	2.8×10^6

مقادیر بازده کوانتومی برای این ترکیبات تقریباً مثل هم است، در حالیکه ثابت های سرعت تغییر می کنند مثلاً ثابت سرعت ترکیب دوم تقریباً 2 برابر اولی است و ثابت سرعت ترکیب سوم، تقریباً 4 برابر ترکیب اول است. پس k_r متناسب با ϕ نیست و برعکس.

در واکنش هایی که بیش از یک محصول داشته باشند، می توان درصد راندمان یک محصول را از راندمان های کوانتومی واکنش هایی که در آن ها اتفاق می افتد، محاسبه کرد:

$$\% \text{ yield} = 100[\Phi_x/(\Phi_x + \sum_i \Phi_i)]$$

مثلا اگر راندمان کوانتومی یکی از محصولات عدد کوچکی باشد، این ضرورتا به این معنا نخواهد بود که راندمان واکنش پایین است.

$$\begin{array}{l} \Phi_x = 0.005 \\ \sum_i \Phi_i = 0.00005 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \% \text{ yield} = 100[0.005/(0.005 + 0.00005)] \approx 100\%$$

if $\Phi_x = 0.4$ and $\sum_i \Phi_i = 0.6$, then

$$\% \text{ yield} = 100[0.4/(0.4 + 0.6)] = 40\%$$

رابطه ای برای محاسبه ی تعداد مولکول ها در حالت برانگیخته

$$N = I_a (\text{photons/sec}) \cdot \tau (\text{sec})$$

where τ is the *lifetime of the excited state*;

$$\tau^s = 1/(k_{ic} + k_{isc} + k_f + k_r)$$

$$\tau^t = 1/(k_p + k_a)$$

Singlet lifetimes are of the order of 10^{-9} sec, whereas triplets are considerably longer lived, having τ 's as large as 10 sec.

در یک منبع نوری فشرده و شدید، I_a ممکن است به بزرگی 10^{19} باشد.

$$N^s = 10^{19} \times 10^{-9} = 10^{10} \text{ molecules } (\sim 10^{-13} \text{ mole})$$

$$N^t = 10^{19} \times 10 = 10^{20} \text{ molecules } (\sim 10^{-3} \text{ mole})$$

اگر به عدد آووگادرو تقسیم کنیم (6.02×10^{23}) تعداد مولها به دست می آید.

نکاتی که در ارتباط با واکنش های فوتوشیمیایی باید به آن توجه کرد:

- (1) ترکیبی که در شرایط نوری به کار می بریم، چه طول موج هایی از منبع نور را جذب می کند.
- (2) آیا حلال نسبت به آن طول موج ها حساس است یا خیر؟
- (3) وضعیت محصولی که در این واکنش ها به دست می آید چگونه است، آیا آن محصول هم نور را جذب می کند و یک رقیب در واکنش است یا خیر؟
- (4) در واکنش ها باید اکسیژن را از سیستم دور کنیم، خصوصا در واکنش های تریپلت. چون عملا ممکن است اکسیژن با حالت تریپلت وارد واکنش شود و دسته ی دیگری از واکنش ها را دنبال کند.
- (5) نکته ی قابل توجه دیگر این است که نباید حلال با حالت برانگیخته وارد واکنش شود چون در این صورت باز هم ممکن است محصولات ناخواسته تولید شوند.
- (6) زمان تابش نور مهم است، چون اگر زمان تابش نور زیاد شود، ممکن است محصول واکنش هم فوتولیز شود.
- (7) حلال های مناسب برای این واکنش ها عبارتند از: بنزن، ترشیو بوتانول، کربن دی سولفید، کربن تتراکلرید و سیکلو هگزان.
- (8) نباید غلظت ماده ای که به کار می بریم خیلی زیاد باشد چون عملا ممکن است از نفوذ نور جلوگیری کند و شدت واکنش فوتوشیمیایی را کم کند، همچنین در چنین شرایطی ممکن است مولکول هایی که در جداره ی ظرف قرار گرفته اند برانگیخته شوند و واکنش های پلیمریزاسیون را دنبال کنند.

در انتقالات الکترون معمولاً طول موج مناسب حدود 500 nm است. اگر طول موج نور زیاد باشد (یا انرژی آن کم باشد)، در این صورت اتفاقات دیگری می افتد و انتقالات دیگری صورت می گیرد، مثلاً در 10000 nm برانگیختگی های چرخشی و ارتعاشی اتفاق می افتد، در 10^8 nm حالت برانگیخته ی اسپین در سیستم های ESR را داریم و 10^{11} nm طول موج نور مورد استفاده در NMR است.

اگر منبع نوری که مورد استفاده قرار می گیرد، لامپ باشد، معمولاً از فیلتر استفاده می کنند تا بتوانند طول موج مشخصی را در سیستم داشته باشند.

فیلتر کوارتز: طول موج های بالای 200 nm

فیلتر پیرکس: طول موج 290 nm

فیلتر سولفات مس: طول موج 350 nm

فیلتر سدیم نترات: طول موج 400 nm

هم چنانکه در واکنش های شیمیائی می گوئیم یک مول از این ماده با یک مول از ماده دیگر واکنش می دهد در اینجا می گوئیم یک مول از ماده با یک مول فوتون (Einstein) واکنش می دهد. یک مول از ماده یعنی عدد آووگادرو از فوتون یا 6.02×10^{23} photon

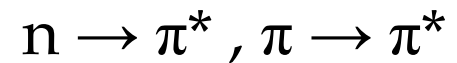
مقدار انرژی تولید شده:

One mole of photon of 200 nm = 150 Kcal/mol

300 nm = 100 Kcal/mol

500 nm = 60 Kcal/mol

- بیشتر انتقالات از نوع:



- شکستن پیوندها در طول موج 500 nm انجام می شود.

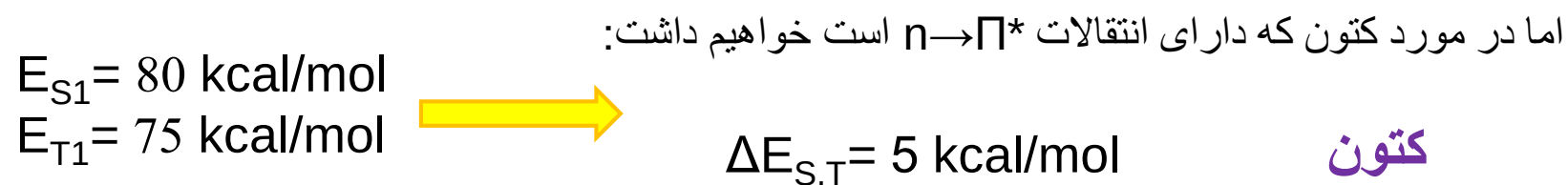
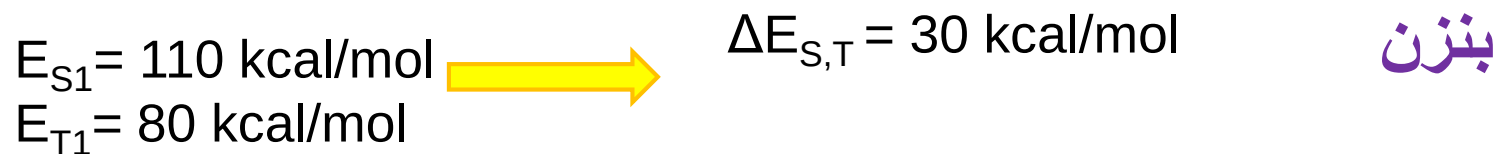
One mol of photon of 10000 nm = Vibrational and rotational excitation

10^8 nm = Electron spins are excited (Magnetic field)

10^{11} nm = Nuclear spin excitation (Magnetic field)

اگر از لامپ به عنوان منبع استفاده می کنیم می توان طول موج مورد نظر را با استفاده از فیلتر فراهم نمود.

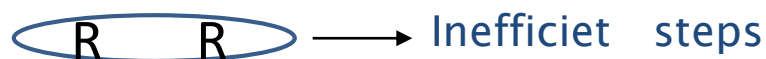
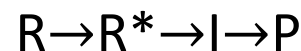
در سیستم های آروماتیک انتقالاتی که اتفاق می افتد از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ می باشد. اما در مورد کتون انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ وجود دارد. بنابراین ISC برای $n \rightarrow \pi^*$ به آسانی انجام می شود و فتو شیمی توسط T غالب است.



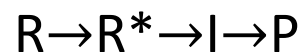
Photochemical Inefficiency Steps

موارد قابل توجه این است که:

- (1) تمام مواد برانگیخته همیشه تبدیل به حالت واسطه (I) خواهند شد
 - (2) تمام Iها، همیشه لازم نیست تبدیل به محصول واکنش شوند. به این مراحل، Inefficient Steps می گویند.
- در چنین سیستم هایی راندمان خیلی بالا نیست.



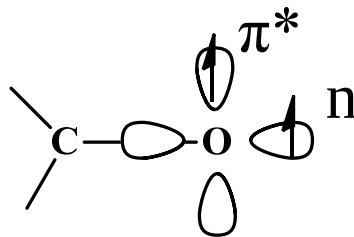
همچنین ممکن است که محصول ناکارآمد باشد (Product Inefficient)، یعنی در یک واکنش به جای یک محصول ممکن است چندین محصول بگیریم:



اگر بخواهیم انتقالات را از نظر اوربیتال مولکولی بررسی کنیم، معمولاً $n \rightarrow \pi^*$ خوب اتفاق می افتد در حالیکه $\pi \rightarrow \pi^*$ مشکل تر انجام می گیرد. ضمناً با توجه به اینکه در این سیستم ها اختلاف سطوح سینگلت و تریپلت کم است ISC هم خوب انجام می شود.

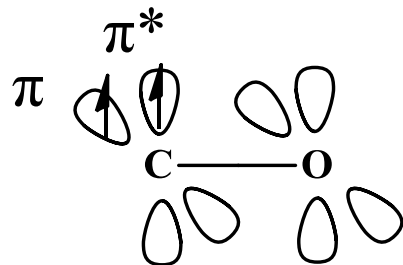
بررسی انتقال $n \rightarrow \pi^*$ در ترکیبات کربونیلی از نظر اوربیتال مولکولی:

چون دو اوربیتال n و π^* بر هم عمودند هیچ گونه برهم کنشی با هم ندارند و هیچ گونه نیروی دافعه ای با هم ندارند و این سیستم نسبتاً پایدار است.



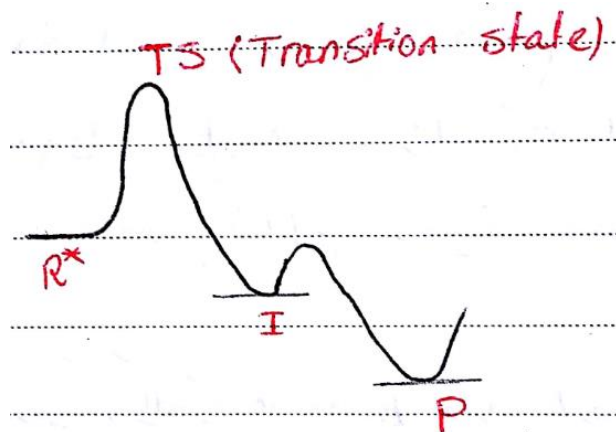
بررسی انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ در ترکیبات کربونیلی از نظر اوربیتال مولکولی:

در اینجا چون دو اوربیتال در یک صفحه قرار می گیرند، عملاً نیروی دافعه بالاست و این امر باعث ناپایداری سیستم می شود.

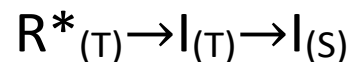


اگر Intermediate از جنس حالت پایه است پس چرا نمی توان آن را جداسازی کرد؟

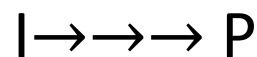
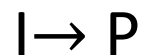
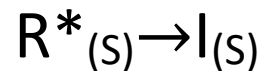
این مسأله ی عدم جداسازی ارتباطی با برانگیختگی ندارد، بلکه چون I ناپایدار است نمی توان آن را جداسازی کرد



اگر R^* حالت تریپلت داشته باشد، داریم:

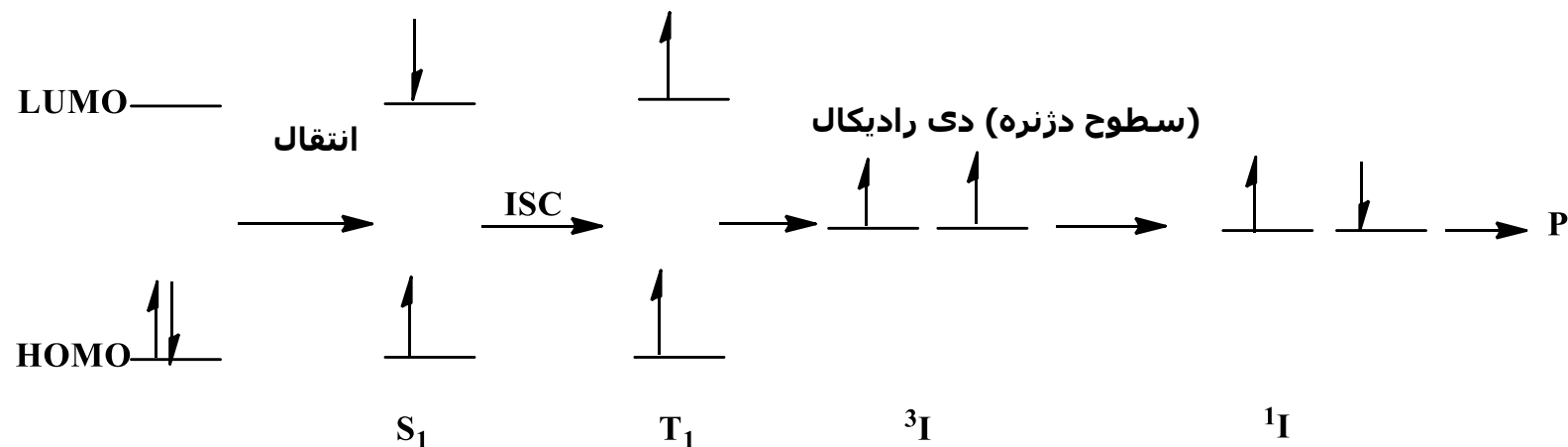


در سیستم هایی که به صورت $\Pi \rightarrow \Pi^*$ هستند، آنچه که اتفاق می افتد به صورت زیر است:



بررسی از دیدگاه اوربیتال مولکولی (حالت الکترونی):

آن چه که در این سیستم ها اتفاق می افتد ، انتقال از HOMO به LUMO می باشد



- محصول در واکنش های فتوشیمیائی ممکن است از S یا T و یا از هر دو حاصل شوند. R^* می تواند موارد زیر را انجام داده و سپس به I تبدیل شوند.
- $R_S^* \rightarrow R_T^*$
- $R^* \rightarrow I$
- 1. Atom transfer 2. Electron transfer 3. Bond breaking 4. Bond making
- حالت واسطه یک نمونه حالت پایه است و حالت برانگیخته نیست. بشدت فعال بوده و مثلاً "واکنش درون مولکولی یا بین مولکولی انتقال هیدروژن انجام می دهد. بطور معمول حالت پایه سینگلت است که می تواند از حالت تریپلت حاصل شده باشد.
- $R_{(T)}^* \rightarrow I_{(T)} \rightarrow I_{(S)}$
- For $\pi \rightarrow \pi^*$:
- $R_{(S)}^* \rightarrow I_{(S)}$
- بیشتر مواقع اسپین حالت واسطه شبیه حالت برانگیخته است.

$I \rightarrow P$ Ground state reactivity

A. Need not to be a single step

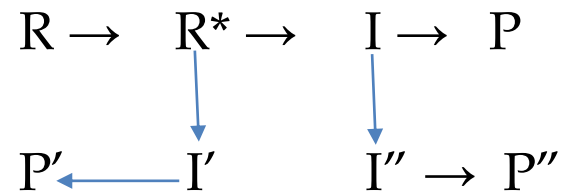
$I \rightarrow \rightarrow \rightarrow P$ Multistep reaction

B. $I \rightarrow P$

$I' \rightarrow P'$

$I'' \rightarrow P''$

It may give several products instead of one.

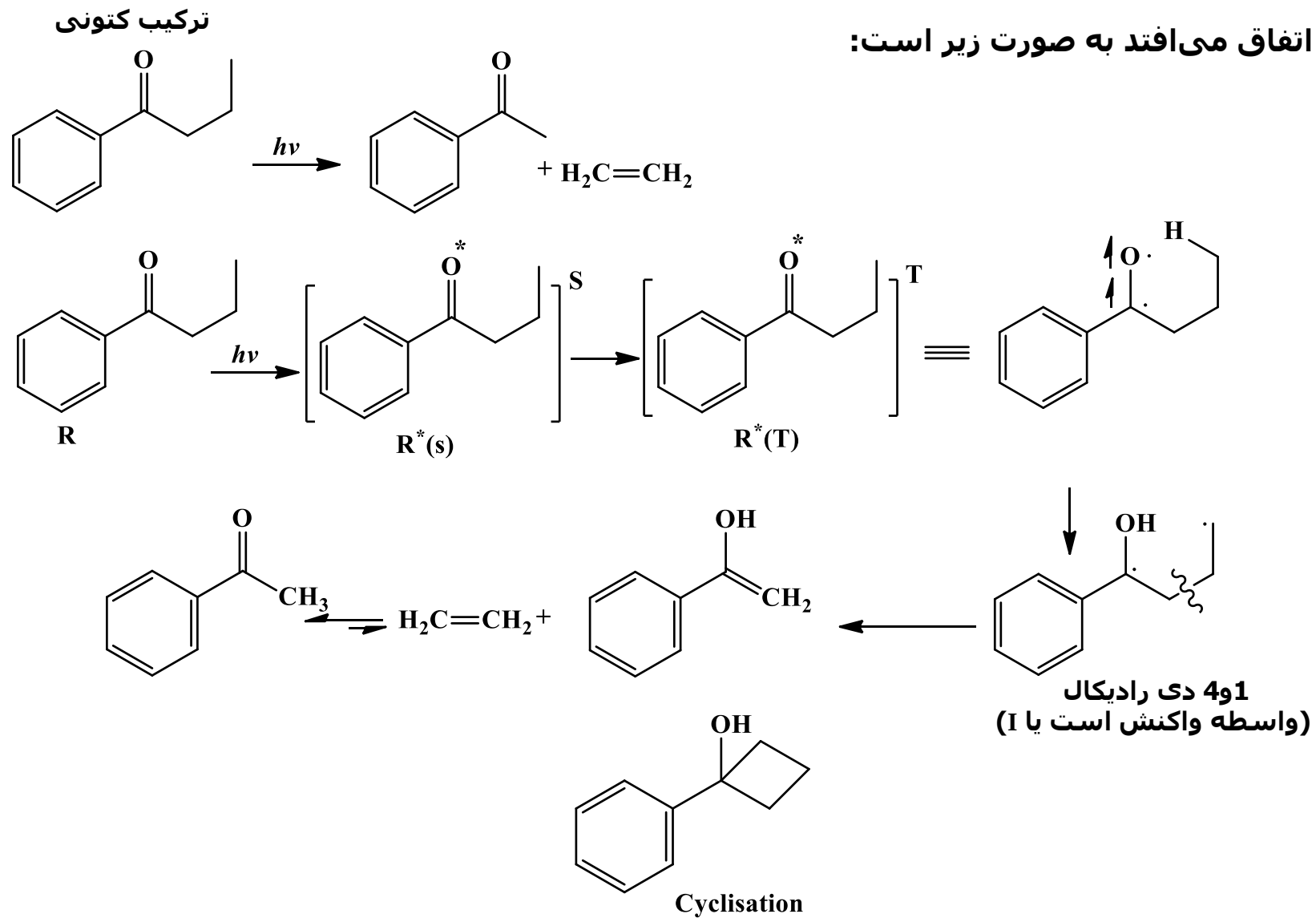


کوانتم یلد باید در هر مورد نسبت به نور جذب شده محاسبه شود.

کوانتم یلد باید نسبت به محصول محاسبه شود.

کوانتم یلد برای محصولات مختلف متفاوت است

آنچه در این واکنش اتفاق می افتد به صورت زیر است:



فعالیت $n\pi^*$:

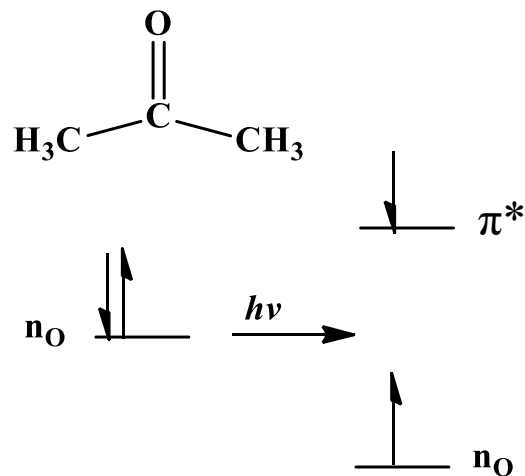
در اینجا به واکنش های فتو شیمیائی می پردازیم
در ابتدا باید نوع انتقال مشخص شود و سپس چند گانگی آنها را دنبال کنیم.

در واکنش های فوتوشیمیایی که دارای انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ هستند، چندین سؤال مطرح می شود:

- 1) کدام واکنش ها از انتقال $n \rightarrow \pi^*$ بهره می برند؟
- 2) کدام واکنش ها مثلا از چندگانگی تریپلت استفاده می کنند؟
- 3) کدام الکترون ها در واکنش شرکت می کنند؟

در واکنش های فوتوشیمیایی ، مدلی که برای انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ در نظر گرفته می شود، مدل کتونی یا آلهیدی است.

در این سیستم ها الکترون های غیریوندی هستند که انتقال را انجام می دهند.
در این سیستم ها ابتدا سینگلت داریم و بعد تریپلت.



در π^* الکترون روی کربن و اکسیژن قرار می گیرد و پخش می شود، در حالیکه الکترون غیریوندی فقط روی اکسیژن مستقر است.

در شیمی $n \rightarrow \pi^*$ آنچه که غالب است و جهت گیری واکنش را تعیین می کند، الکترون هایی است که روی اتم اکسیژن مستقر هستند.