كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : السابعة /نظري/د . سعود

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

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

المحاضرة السابعة	الكيمياء الضوئيـــــة	الاثنين: 25/11/2024
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024	الفصل الرابع العمليات الإشعاعية للحالات المثارة Radiative Processes of Excited States	د. سعود عبد الحليم كده

تتضمن هذه المحاضرة:

2570 كلمة تشمل: 13913 حرف موزعة ضمن: 10 صفحات

محتوى الفصل الرابع — Chapter 4 Content

في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على:

- وصف السمات العامة لطيف الفلورة والفسفرة وعلاقتهما بطيف الامتصاص.
- تحديد السمات الأساسية في قياسات أطياف الفلورة والفسفرة.
- فهم الآلية التي تقوم بها بعض الجزيئات بإصدار أطياف الفلورة والفسفرة والتعرف على مفهوم الفلورة المتأخرة.

لقد رأينا سابقاً أنه يمكن تصنيف العمليات الإشعاعية للحالات ذات الإثارة الإلكترونية على أنها إما:

- عمليات **فلورة** Fluorescence.
- عمليات **فسفرة** Phosphorescence.

ويستند التمييز على أساس التعددية لمستويي الطاقة المشاركين في العمليات الإشعاعية.

المحتوى	الصفحة
الفلورة وطيف الفلورة.	77
الاستثناء لقاعدة كاشا.	79
العائد الكمومي للفلورة.	80
العوامل المساهمة في سلوك الفلورة.	81

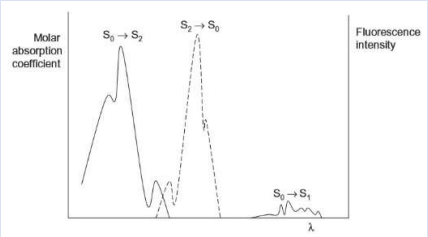
يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة PHOTOCHEMISTRY على تطبيق تلغرام وفق الرابط:
@Photochemistry_tartousuniv

الهدف التعليمي من المحاضرة السابعة
Educational Goal

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على فهم:

- ✓ الفلورة وطيف الفلورة.
- ✓ الاستثناء لقاعدة كاشا.
- ✓ العائد الكمومي لعملية الفلورة والعوامل المؤثرة فيه.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية



طيف الامتصاص وطيف الفلورة

يمكن التمييز بين الانتقالات المشعة (الفلورة والفسفرة) وفق ما يلي:

➢ الفلورة Fluorescence:

هي الانتقال الإشعاعي Radiative Transition من حالة الإثارة ذات التعدد السبيني (تعدد الدوران) نفسه Same Spin Multiplicity كما في الحالة السفلية (الأرضية).

يُسمح بالفلورة بشدة (**انتقال مسموح**) ويحدث ذلك على فترات زمنية قصيرة نسبياً من رتبة **البيكو ثانية** إلى **الميكرو ثانية**.

➢ الفسفرة Phosphorescence:

في حالة اختلاف التعدد السبيني للإلكترون بين حالة الانبعاث Emitting والحالة النهائية، عندها يُعرف الانبعاث **بـ الفسفرة** (أو التفسفر).

التفسفر **غير مسموح به إلا بشكل ضعيف** (**يشجع اقتران دوران – مدار على خلط حالات الإثارة الأحادية والثلاثية**) وبالتالي فإن:

انبعاث الفسفرة أقل كثافة وأبطأ من انبعاث الفلورة

يمكن اعتبار التحولات الإشعاعية Radiative Transitions بمثابة تحولات رأسية Vertical وبالتالي يمكن تفسيرها من خلال **مبدأ فرانك كوندون**.

نتيجة لذلك فإن شدة Intensity أي بنية اهتزازية دقيقة Vibrational fine structure مرتبطة بمثل هذه التحولات ستكون مرتبطة بالتداخل Overlap بين مربع Square الوظائف الموجية للمستويات الاهتزازية للحالة المثارة والحالة الأرضية، حيث يزداد هذا التداخل إلى أقصى حد من أجل الانتقال الإلكتروني الأكثر احتمالاً (**الحزمة الأكثر كثافة في طيف الفلورة**).

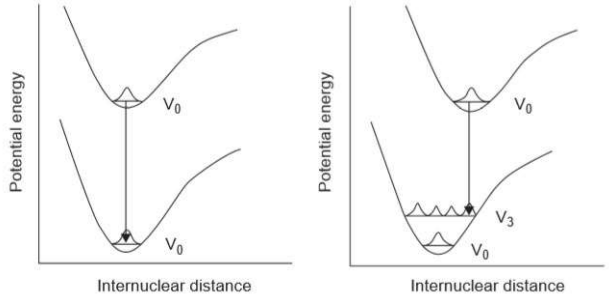
تذكر هذا

مبدأ فرانك كوندون

تتحرك النواة ببطء أكثر بكثير من الإلكترونات الأخف وزناً، لذلك عندما يحدث الانتقال من حالة إلكترونية إلى أخرى، يحدث بسرعة كبيرة بحيث يمكن افتراض أن نواة الجزيء المهتز تكون ثابتة أثناء الانتقال.

ورد في المحاضرة 4 صفحة 48

يوضح **الشكل (1-IV)** الصورة الميكانيكية الكمية لمبدأ **فرانك -كوندون** المطبق على التحولات الإشعاعية.

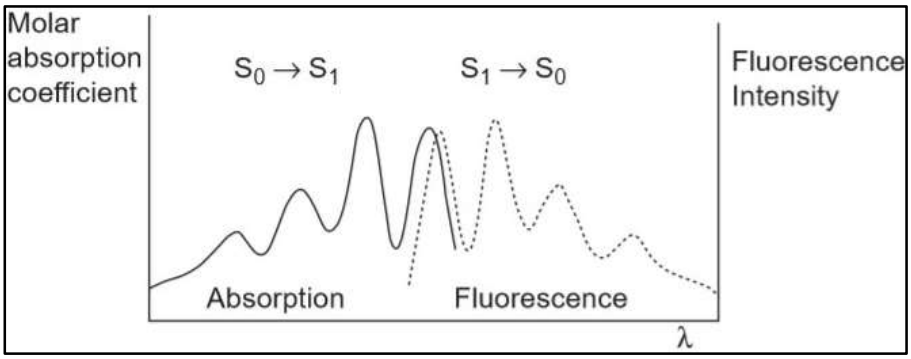


الشكل (1-IV):

الانتقالات الإلكترونية الأكثر احتمالاً في التحولات الإشعاعية، حيث:
(a): حيث تمتلك كلا الحالتين الإلكترونيتين بنية هندسية متشابهة.
(b): حيث تمتلك الحالة المثارة والحالة الأرضية بنية هندسية مختلفة جداً.

1-IV- الفلورة وطيف الفلورة Fluorescence and Fluorescence Spectra

يظهر **الشكل (2-IV)** الطيف لعمليتي **الامتصاص** Absorption **وانبعاث الفلورة** Fluorescence emission لمحلول الأنثراسين Anthracene في البنزن Benzene، حيث نلاحظ وجود تماثل لصورة المرآة Mirror image symmetry بين أطياف الامتصاص وأطياف الفلورة الناتجة عن محلول الأنثراسين في البنزين.



الشكل (2-IV):

طيف الامتصاص (الخط المستمر) وطيف الفلورة (الخط المنقط) للأنثراسين في البنزن

تحدث عملية النسخ المتطابق هذه فقط عندما تكون هندسة Geometries الحالة الأرضية (S_0) والحالة المثارة الأولى (S_1) متشابهة، حيث يمكن تحديد ملامح الطيف وفق ما يلي:

أبرز ملامح طيف الفلورة الملاحظ للأنثراسين في البنزن:

بصرف النظر عن علاقة صورة المرآة، يمكن إيجاز هذه الملامح وفق ما يلي:

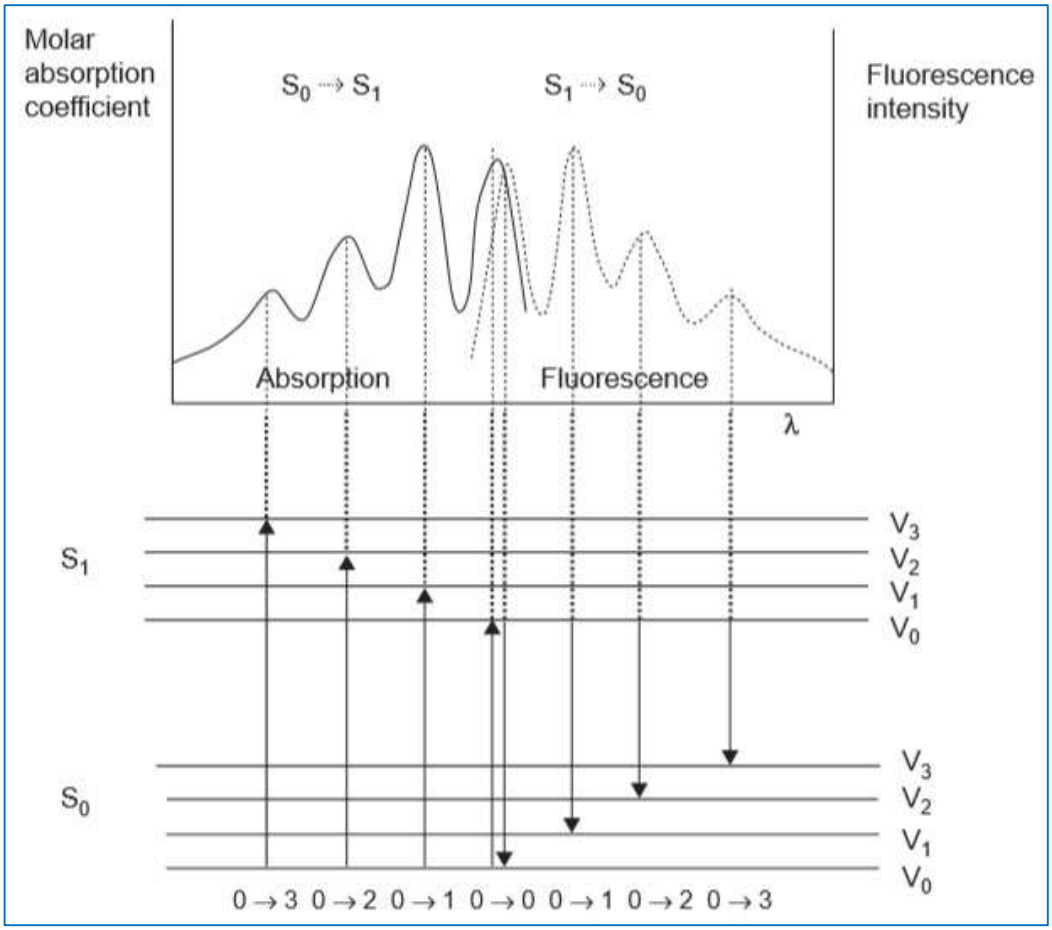
- تحدث الحزم **(0-0)** للامتصاص والفلورة عند نفس الطول الموجي تقريباً.
- يحدث انبعاث الفلورة عند أطوال موجية أطول (طاقة أقل) من الحزمة **(0-0)**، بينما يحدث الامتصاص عند أطوال موجية أقصر (طاقة أعلى) من الحزمة **(0-0)**.
- يُظهر طيف الامتصاص خاصية بنية اهتزازية للحالة (S_1)، بينما يُظهر طيف الفلورة خاصية بنية اهتزازية للحالة (S_0) للأنثراسين.
- يحدث الامتصاص من $S_0(V=0)$، وبسبب سرعة الإخماد الاهتزازي تحدث عملية الفلورة من $S_1(V=0)$.

هـــــــــــــــام:

تحدث الفلورة عند طاقة أخفض (طول موجة أطول) من الإشعاع المثار لأن:

الطاقة الاهتزازية للأنثراسين المثار يتم نقلها لمحيطها قبل انبعاث الفلورة من $S_1(V=0)$

يوضح الرسم التخطيطي البسيط لمستوى الطاقة **الشكل (3-IV)**، أننا نتوقع أن تحدث الحزم **(0-0)** للامتصاص والفلورة عند ذات طول الموجة نظراً لأن تغيرات الطاقة **(الممثلة في أطوال الأسهم)** متساوية.



الشكل (3-IV):

مخطط سويات الطاقة يظهر كيف ترتبط سويات الطاقة الإلكترونية والاهتزازية في الحالة الأرضية (S_0) والحالة المثارة الأولى (S_1) في جزيئة الأنثراسين بطيف الانبعاث للامتصاص والفلورة

تقع الحزم **(0-0)** عند أطوال موجية مختلفة قليلاً في الامتصاص والانبعاث، **ينتج هذا الفصل (الاختلاف) من فقدان الطاقة في بيئة المذيبات**.

نتيجـــــــــــــــة:

بالنسبة للجزيئات الموجودة في المحلول، **تختلف حجيرات المذيب المحيطة بجزيئات الحالة الأرضية وجزيئات الحالة المثارة**، ونظراً لأن الانتقالات الإلكترونية تحدث بمعدلات أسرع بكثير من إعادة ترتيب حجيرات المذيب Solvent Cages، فإن تغيرات الطاقة التي ينطوي عليها الامتصاص والانبعاثات ستكون مختلفة.

في الجزيئات الصلبة Rigid Molecules، حيث تتشابه الأشكال الهندسية للحالات S_0 وS_1، توجد علاقة صورة معكوسة بين طيف الامتصاص وطيف الفلورة، ويرجع ذلك إلى تشابه مسافات الطاقة لمستويات الطاقة الاهتزازية في الحالتين **الشكل (3-IV)** في الصفحة السابقة.

نظراً لأن المسافات الفاصلة لمستويات الطاقة الاهتزازية في المستويين S_0 وS_1 متشابهة، فإن حزمة الانبعاث (**0-1**) تكون بنفس الطاقة أسفل الحزمة (**0-0**)، مثلما تكون حزمة الامتصاص (**0-1**) أعلى الحزمة (**0-0**)، وهكذا من أجل حزم الاهتزاز الأخرى.

IV-1-1- الاستثناء لقاعدة كاشا An Exception to KASHA'S rule

وفقاً لـ **قاعدة كاشا**، عادةً ما ينشأ الانبعاث من المركبات العضوية من أدنى مستوى اهتزازي لأدنى حالة إثارة أحادية (S_1)، لكن مركب أزولين هيدروكربونات Hydrocarbon Azulene يشذ عن قاعدة كاشا كما في **الشكل (4-IV)**، والذي يُظهر انبعاث الفلورة من (S_2).

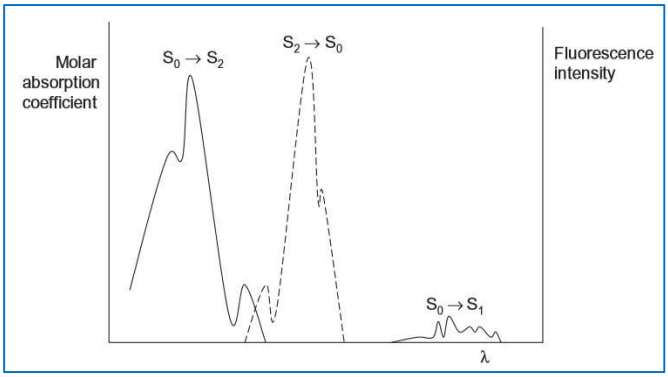
فما السبب؟

يمكن تفسير هذا السلوك من خلال النظر إلى أن:

نتيجـــــــــــة:

جزيء **الآزولين** يمتلك فجوة كبيرة نسبياً بين (S_1) و (S_2)، هذه الفجوة هي المسؤولة عن إبطاء التحويل الداخلي من S_2 إلى S_1 عادةً، بحيث أن عملية الفلورة للآزولين تعود للانتقال ($S_2 \rightarrow S_0$).

إن طيف انبعاث الفلورة للآزولين عبارة عن صورة مرآة متطابقة لطيف الامتصاص ($S_0 \rightarrow S_2$) كما هو واضح في **الشكل (4-IV)**.

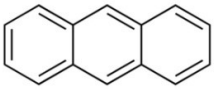


الشكل (4-IV):
طيف الامتصاص (الخط المستمر) وطيف الفلورة للآزولين

عزيزي الطالب:

لا تكتفي بمفردات مقررك، إن أردت أن تبدع في دراستك عليك أن تبذل الجهد في البحث عن أي معلومة قد تراودك.

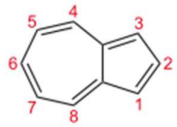
تذكر هذا



أبرز ملامح طيف الامتصاص وطيف الفلورة لمحلول الأنثراسين في البنزن:

- تحدث الحزم (**0-0**) للامتصاص والفلورة عند نفس الطول الموجي تقريباً.
- يحدث انبعاث الفلورة عند أطوال موجية أطول (طاقة أقل) من الحزمة (**0-0**)، بينما يحدث الامتصاص عند أطوال موجية أقصر (طاقة أعلى) من الحزمة (**0-0**).
- يُظهر طيف الامتصاص خاصية بنية اهتزازية للحالة (**S1**)، بينما يُظهر طيف الفلورة خاصية بنية اهتزازية للحالة (**S0**) للأنثراسين.

في الجزيئات الصلبة Rigid Molecules، حيث تتشابه الأشكال الهندسية للحالات S_0 وS_1، توجد علاقة صورة معكوسة بين طيف الامتصاص وطيف الفلورة، ويرجع ذلك إلى تشابه مسافات الطاقة لمستويات الطاقة الاهتزازية في الحالتين



Azulene

الآزولين مركب عضوي وأيزومير من النفتالين. في حين أن النفتالين عديم اللون، فإن الآزولين أزرق غامق. يتواجد الآزولين في الطبيعة كمكونات للأصباغ في الفطر، وبعض اللافقاريات البحرية.

الكيمياء علم التجربة

IV-1-2- العائد الكمومي للفلورة
FLUORESCENCE QUANTUM YIELD

يُعرف بأنهُ نسبة عدد الفوتونات المنبعثة من S_1 إلى عدد الفوتونات الممتصة من قبل S_0، ويرمز له بالرمز (ϕ_f).
ويمكن بعبارة أخرى القول:

تعريـــــــــــــف:

العائد الكمومي للفلورة

هو نسبة انبعاث الفوتونات من السوية S_1 إلى نسبة امتصاص الفوتونات من قبل السوية S_0.

يمكن تحديد العائد الكمومي للفلورة لمركب من خلال مقارنة المنطقة الواقعة تحت طيف الفلورة له مع المنطقة الواقعة تحت طيف الفلورة للمركب المرجعي Reference Compound الذي يكون معلوم العائد الكمومي للفلورة.

يجب تحديد أطياف كلا المركبين في نفس الظروف Same Conditions في محلول ممدد للغاية باستخدام **مقياس الطيف** الذي يشتمل على قدرة "الطيف المصحح"، من أجل التغلب على أي تباين Variation في حساسية المكشاف مع طول الموجة (التغلب على التشويش).

بسبب قاعدة كاشا، فإن احتمال وجود جزيء مثار ينتهي في أدنى مستوى طاقة اهتزازية من S_1 مرتفع للغاية، بغض النظر عن طاقة الضوء المثير المستخدم، وبالتالي فإن:

العائد الكمومي للفلورة مستقل عن الطول الموجي للضوء المستخدم للإثارة وهو ما يعرف بـ **قاعدة فافيلوف** Vavilov Rule.

تعريـــــــــــــف:

قاعدة فافيلوف:

العائد الكمومي للفلورة مستقل عن الطول الموجي للضوء المستخدم للإثارة

هل عملية الفلورة هي الوحيدة التي ينفذها الجزيء عندما يكون في السوية $S_1(V = 0)$؟

عندما يكون الجزيء في السوية $S_1(v = 0)$، فإن انبعاث الفلورة لا يمثل سوى واحدة من العمليات الفيزيائية المتنافسة العديدة التي يمكن للجزيء من خلالها العودة إلى الحالة الأرضية. يمكن أن يخضع جزيء في $S_1(v = 0)$ للفلورة أو التقاطع بين الأنظمة أو التحويل الداخلي، والتي تملك معدل عائد كمومي (ϕ_f)، (ϕ_{isc})، و (ϕ_{ic}) على التوالي، وبالتالي يكون:

$$\phi_f + \phi_{isc} + \phi_{ic} = 1$$

وهنا نميز ما يلي:

تذكر هذا

العائد الكمومي للفلورة
هو نسبة انبعاث الفوتونات من السوية **S1** إلى نسبة امتصاص الفوتونات من قبل السوية **S0**.
يمكن تحديد العائد الكمومي للفلورة لمركب من خلال مقارنة المنطقة الواقعة تحت طيف الفلورة له مع المنطقة الواقعة تحت طيف الفلورة للمركب المرجعي Reference Compound الذي يكون معلوم العائد الكمومي للفلورة.

من المحاضرة السابقة

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.

الكيمياء علم لا حدود له

- إذا كانت العملية الوحيدة التي تحدث من **S_1 (v = 0)** هي الفلورة، عندها سيكون:

$$\phi_f = 1$$

- بينما إذا لم تحدث الفلورة من **S_1(v = 0)** عندها سيكون:

$$\phi_f = 0$$

وبالتالي فإن:

المردود الكوانتي لعملية الفلورة يملك القيم بين (0) و (1)

بشكل عام، نظراً لوجود فجوة طاقة كبيرة نسبياً بين **S_0** و **S_1**، فإن (ϕ_{ic}) أصغر بكثير Much Smaller من (ϕ_f) و (ϕ_{isc})، مما يعني أن:

$$\phi_f + \phi_{isc} \approx 1$$

وهو ما يعرف بـ **قاعدة ارموليف** Ermolev's Rule

تعريـــــــــــــف:

قاعدة ارموليف

$$\phi_f + \phi_{isc} \approx 1$$

IV-3-1- العوامل المساهمة في سلوك الفلورة
FACTORS CONTRIBUTING TO FLUORESCENCE BEHAVIOUR

هناك عدد من العوامل Factors المتعلقة بالهيكل الجزيئي لمركب عضوي وبيئته Environment لها تأثير على العائد الكمومي للفلورة، والذي كما رأينا يعتمد على المعدلات النسبية Relative Rates للعمليات المتنافسة Competing Processes التي قد تحدث من السوية **S_1(v=0)**، هذه العوامل الجزيئية تعطى وفق ما يلي:

❖ طبيعة S_1 The Nature of

تميل الجزيئات التي يكون فيها $S_1(\pi,\pi^*)$ للحصول على عائد كمومي للفلورة **عالي الشدة**.
بشكل عام:

- يكون للحالات $S_1(\pi,\pi^*)$ أعمار أقصر بكثير (من رتبة **ns**)، من الحالات $S_1(n,\pi^*)$ التي تمتلك أعمار من رتبة (**µs**)، وهكذا من المرجح أن الحالات $S_1(\pi,\pi^*)$ تخضع لانبعاث الفلورة قبل أن يحدث عبور بين الأنظمة Inter System Crossing
- إن عملية الفلورة من $S_1(n,\pi^*)$ ضعيفة عموماً لأنه ليس فقط العمر الافتراضي لحالة الإثارة أطول، ولكن لأن معدل العبور عبر النظام (التقاطع) يكون أسرع Faster، وترجع سرعة العبور عبر النظام إلى حقيقة أن:

فجوة الطاقة بين حالة الإثارة الأحادية والثلاثية E(S-T) بالنسبة لـ $S_1(n,\pi^*)$ أصغر من تلك المتعلقة بـ $S_1(\pi,\pi^*)$

يمكن تفسير ذلك من خلال اقتران مدار-دوران بين $S_1(n,\pi^*)$ وحالة الإثارة الثلاثية التي يحدث فيها تقاطع بين الأنظمة.

تذكر هذا

قاعدة ارموليف Ermolev's Rule

$$\phi_f + \phi_{isc} \approx 1$$

من المحاضرة السابقة
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 Luminescence Emission والتفاعل الكيميائي بواسطة الجزيئات المثارة سوف ينشأ دائماً من أدنى جزيئات اهتزازية لـ **S_1** أو **T_1**.

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)**.

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

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

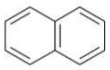
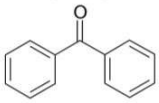
العائد الكمومي لعملية الفلورة

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}:

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

2022

يوضح **الجدول (1-IV)** أهمية توافق الحالة المثارة في تحديد خصائص الحالة المثارة.

Compound	Structure	Nature of S_1	E(S–T)/kJ mol^{-1}	ϕ_f
naphthalene		(π,π^*)	132	0.19
benzophenone		(n,π^*)	21	1×10^{-6}

الجدول (1-IV):
خصائص الفلورة لبعض المركبات الممثلة، حيث يقاس العائد الكمومي في محلول عند درجة حرارة الغرفة

نتيجـــــــــــــــــة:

- بالنسبة للجزيئات التي يكون فيها $S_1(\pi,\pi^*)$، سيتم ملاحظة انبعاث كل من الفلورة والفسفرة بشرط:

$$\phi_f < 1$$

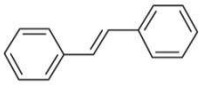
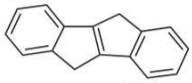
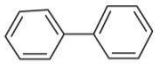
- بالنسبة للجزيئات التي يكون فيها $S_1(n,\pi^*)$، فمن المرجح أن يكون العائد الكمومي للفسفرة أكبر بكثير من العائد الكمومي للفلورة ϕ_f.

❖ الصلابة الجزيئية Molecular Rigidity

يمكن زيادة الصلابة الجزيئية وفق ما يلي:

- زيادة الصلابة الهيكلية Structural Rigidity للجزيء (عن طريق منع دوران أو ثني Binding الروابط).
- زيادة صلابة الوسط (على سبيل المثال، عن طريق استبدال المحلول السائل في درجة حرارة الغرفة بزجاج صلب Rigid Glass مصنع بواسطة تجميد Freezing هذا المحلول).

تفضل الصلابة الجزيئية انبعاث الفلورة الفعالة Efficient Fluorescence، كما هو موضح في **الجدول (2-IV)**.

Compound	Structure	ϕ_f
trans-stilbene		0.05
5,10-dihydroindeno[2,1-a]indene		1.00
biphenyl		0.15
fluorene		0.66

الجدول (2-IV):
تأثير الصلابة الجزيئية على العائد الكمومي للفلورة المقاس في محلول عند درجة حرارة الغرفة

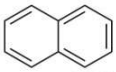
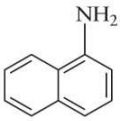
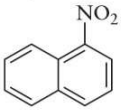
يبلغ العائد الكمومي للفلورة لمادة ترانس-ستالبين Trans-stilbene القيمة **(0.75)** عند قياسه في كوب صلب عند **77K**، مما يدل على أن الوسط الصلب Rigid Medium يؤدي إلى زيادة فعالية الفلورة.

❖ تأثير المجموعات الفرعية The Effect of Substituent Groups

المجموعات الفرعية لها تأثير ملحوظ على العائد الكمومي للفلورة للعديد من المركبات:

- تعمل المجموعات المانحة للإلكترونات مثل:
  (-**OH**, -**NH_2**, -**NR_2**)
  على تعزيز فعالية الفلورة.
- تعمل المجموعات الساحبة للإلكترونات مثل:
  (-**CHO**, -**CO_2H**, -**NO_2**)
  على تقليل عائد الفلورة الكمومي كما هو موضح في حالة النفتالين ومشتقاته في **الجدول (3-IV)** المجاور.

الجدول (3-IV):
تأثير المجموعات الفرعية على شدة الفلورة للنفتالين ومشتقاتهِ، تم قياس العائد الكمومي للفلورة في سائل متدفق عند درجة حرارة الغرفة

Compound	ϕ_f
	0.19
	0.38
	0.0001

❖ تأثير الذرة الثقيلة The Heavy Atom Effect

يزيد وجود ما يسمى بالذرات الثقيلة مثل البروم **Br** Bromine أو اليود **I** Iodine في أي من الجزيئات الأصلية (**تأثير ذرة ثقيلة داخلية** Internal) أو المذيب (**تأثير ذرة ثقيلة خارجية**) من احتمال النقل عبر الأنظمة (التقاطع) بزيادة مقدار اقتران مدار –دوران Spin-Orbit، حيث يوضح تأثير الذرة الثقيلة في **الجدول (4-IV) والجدول (5-IV)**

الجدول (4-IV):
تأثير الذرة الثقيلة الداخلية على شدة الفلورة للنفتالين ومشتقاته، حيث تم تحديد العائد الكمومي للفلورة في محلول صلب عند الدرجة 77K

Compound	ϕ_f
	0.55
	0.0016
	0.0005

الجدول (5-IV):
تأثير الذرة الثقيلة الخارجية على شدة الفلورة للنفتالين، حيث حدد العائد الكمومي للفلورة في محلول صلب عند الدرجة 77K.

Solvent	ϕ_f
ethanol/methanol	0.55
1-bromopropane	0.13
1-iodopropane	0.03

حيث نلاحظ أن بازدياد وزن الذرة الثقيلة في المحل ينخفض العائد الكمومي للفلورة، وذلك نتيجة ازدياد احتمالية النقل عبر الأنظمة (التقاطع) نتيجة زيادة مقدار اقتران مدار –دوران.

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في بداية هذه المحاضرة تطرقنا لمفهوم طيف الفلورة، وأوضحنا قبلها أن الفلورة عبارة عن انتقالات مشعة من حالات مثارة لها نفس التعددية السبينية، وأنها انتقالات مسموحة بقوة، ودرسنا مثال عليها طيف الفلورة للأنثراسين، ووجدنا ظهور صورة متطابقة ولكن معكوسة (صورة مرآة) بين طيف الامتصاص وطيف الفلورة، وأن هذا التطابق (النسخ المتطابق) يحصل فقط في حال تماثل البنية الهندسية للحالة الأرضية والمثارة، وكانت أبرز ملامح هذا الطيف أن الحزم (**0-0**) للامتصاص والفلورة تحدث عند نفس الطول الموجي تقريباً.

ثم درسنا الاستثناء لقاعدة كاشا، ووجدنا أن مركب الآزولين يشذ عن قاعدة كاشا ويظهر انبعاث فلورة من S_2، لأنه يمتلك فجوة كبيرة نسبياً بين (S_1) و (S_2)، هذه الفجوة هي المسؤولة عن إبطاء التحويل الداخلي من S_2 إلى S_1 عادةً، بحيث أن عملية الفلورة للآزولين تعود للانتقال ($S_2 \rightarrow S_0$).

كما وجدنا أن العائد الكمومي للفلورة مستقل عن الطول الموجي للضوء المستخدم للإثارة وهو ما يعرف بـ **قاعدة فافيلوف** Vavilov Rule.

بعدها تناولنا العوامل المؤثرة على العائد الكمومي للفلورة، ووجدنا أن هناك مجموعة عوامل مثل طبيعة S1، حيث تميل الجزيئات التي يكون فيها ($\boldsymbol{S_1(\pi,\pi^*)}$) للحصول على عائد كمومي للفلورة **عالي الشدة**، وأيضاً درسنا تأثير الصلابة الجزيئية وطرق زيادتها، حيث وجدنا أنه يمكننا زيادة الصلابة الهيكلية للجزيء عن طريق منع دوران أو ثني الروابط، ثم بينا تأثير المجموعات الفرعية، وأخيراً تأثير الذرة الثقيلة سواء كانت داخلية أو خارجية ووجدنا أنها تعمل على خفض العائد الكمومي للفلورة نتيجة ازدياد احتمالية النقل عبر الأنظمة (التقاطع).

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 2 / 12 / 2024 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ الفسفرة.
- ✓ الفلورة المؤجلة

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