

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



١



المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الثامنة / نظري / د. سعود

{{{ مكتبة A to Z }}}
2025 2024

مكتبة A to Z Facebook Group

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

٦

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

الاثنين: 9 / 12 / 2024	الكيمياء الضوئية الفصل الرابع العمليات الإشعاعية للحالات المثارة Radiative Processes of Excited States	المحاضرة الثامنة قسم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024
د. سعود عبد الحليم كده	10 صفحات حرف موزعة ضمن: 13660	تتضمن هذه المحاضرة: كلمة تشمل: 2515

PHOTOCHEMISTRY 2024-2025 (Dr. Saud KEDA)

الهدف التعليمي من المحاضرة الثامنة
Educational Goal

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على فهم:

- ✓ الفسفرة وطيف الفلورة والعائد الكمومي لها.
- ✓ الفلورة المؤجلة وأشكالها.
- ✓ آلية دكستر لنقل الطاقة.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

الإبادة الثلاثية - الثلاثية

يمكن استخدام قياس شدة الفلورة **Fluorescence Intensity** في التحليل الكمي **Quantitative Analysis** للمركبات المفلورة، حيث تكون شدة الفلورة متناسبة مع تركيز المركب **Concentration of Compound**. وبسبب الحساسية العالية والانتقائية **Selectivity**، يتم استخدام التقنيات التحليلية القائمة على كاشف **Detection** الفلورة، لنرى الآن من خلال الفقرة الأولى كيف نطبق الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية.

المحتوى	الصفحة
الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية.	86
الفسفرة.	87
الفلورة المؤجلة.	90
الفلورة المؤجلة من النوع - P	90
الفلورة المؤجلة من النوع - E	92



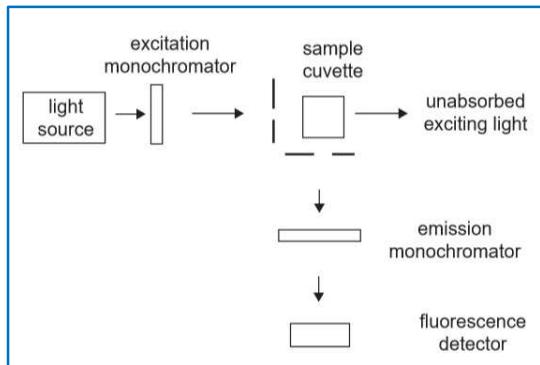
يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة **PHOTOCHEMISTRY** على تطبيق تلغرام وفق الرابط: [@Photochemistry_tartousuniv](https://t.me/Photochemistry_tartousuniv)



4-1-IV- الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية

MOLECULAR FLUORESCENCE IN ANALYTICAL CHEMISTRY

كما وجدنا تكون شدة الفلورة متناسبة مع تركيز المركب **Concentration of Compound**، وبسبب الحساسية العالية والانتقائية **Selectivity**، يتم استخدام التقنيات التحليلية القائمة على كاشف الفلورة، لنرى كيف يكون تطبيق ذلك في الكيمياء التحليلية: **Detection** إذا كان المركب المستهدف **Target Compound** "قابل للفلورة"، فمن الممكن أن يكون التحديد المباشر لانبعاث الفلورة ممكناً باستخدام مقياس تحديد الفلورة **الشكل (5-IV)**.



الشكل (5-IV):
الأجزاء الرئيسية لمقياس الفلورة

يستخدم محدد اللون لعملية الإثارة **Excitation Monochromator** الأطوال الموجية المناسبة للإثارة والانبعاث، حيث يتم وضع الكاشف **Fluorescence Detector** في الزاوية اليمنى لمسار الضوء الساقط، وهكذا فإن الفلورة التي تنبع في جميع الاتجاهات تسقط على الكاشف بعد المرور على محدد لون الانبعاث دون الكشف عن أي أضواء عرضية (خارجية).



أحد نماذج أجهزة قياس طيف الفلورة

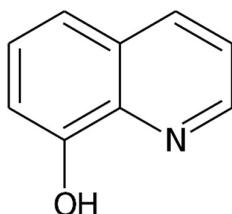
على سبيل المثال: يحتوي البول **Urine** (من المرضى الذين يعانون من اضطرابات الكلى **Kidney disorders**) على مستويات عالية بشكل غير طبيعي من هرمونات الأدرينالين **Adrenaline**، النور أدرينالين **Noradrenaline** والدوبامين **Dopamine**، حيث يمكن فصل المركبات الثلاثة باستخدام الكروموتوغرافيا السائلة عالية الأداء **HPLC**. يليه قياس شدة الفلورة عند **310 nm** (الطول الموجي للإثارة **286 nm**).

ومع ذلك، فإن معظم الجزيئات والشووارد لا تظهر أي فلورة، ولذا فمن الضروري اللجوء إلى طرق أخرى في هذه الحالات.

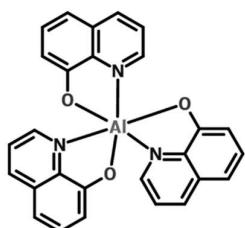
يمكن استخدام طرق الاشتتقاق **Derivatisation Methods** عندما تكون المادة المهمتين بها غير مشبعة، ولكن يمكن تحويلها إلى مشتق مشبع بالتفاعل مع كاشف مناسب (لا يمتلك فلورة).

نتيجة:

استخدام الكواشف المعقّدة التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين هي طريقة فعالة تستخدم لتحديد شاردة المعدن عن طريق قياس الفلورة.



الشكل (6-IV):
-هيدروكسي كينولين
8-hydroxyquinoline



الشكل (7-IV):
معقد Complex قابل للفلورة

على سبيل المثال:
8-هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline الموضح في **الشكل (6-IV)** يشكل معقدات مع عدد كبير من شوارد المعادن.

8-هيدروكسي كينولين غير قابل للفلورة لأن:
إلكتروناته غير الرابطة تؤدي إلى الحالة المثارة (n, π*).

ومع ذلك عندما ترتبط هذه الإلكترونات بشوارد **Al³⁺**، يكون المركب المتشكل **الشكل (7-IV)** قابل للفلورة للأسباب التالية:

1. تشكيل حلقة مما يزيد من صلابة الجزيء.
2. الزوج الإلكتروني المتبرع به للمعدن **(من قبل ذرة الآروت)** يزيل احتمالية الحالة المثارة المنخفضة الوضعية **(n, π*)**، والتي من شأنها أن تجعل الكاشف نفسه عديم الفلورة.

PHOSPHORESCENCE 2-الفسفرة

تنشأ الفسفرة نتيجة لانتقال الإشعاعي بين حالات التعددية المختلفة $(S_0 \rightarrow T_1)$.
بما أن العملية ممنوعة الدوران (السبين)، فإن الفسفرة لها ثابت نسبة K_p أقل بكثير من ثابت النسبة K_f بالنسبة لعملية الفلورة **Rate constant**.

$$K_f(\sim 10^6 - 10^9 s^{-1}) > K_p(10^{-2} - 10^4 s^{-1})$$

نتيجة:

إن تشكل حالات الإثارة الثلاثية عن طريق الامتصاص المباشر الأحادي -الثلاثي هي عملية غير فعالة حيث أنها ممنوعة سبينياً، بدلاً من ذلك:
يتم ملء السويات الثلاثية بشكل غير مباشر عن طريق الإثارة للسوية الأحادية، تليها عملية العبور عبر الأنظمة للسوية الثلاثية.

ما هي العمليات التي تحدث لاحقاً؟

عندما يتم ملء **Populated** **الحالة الثلاثية المثارة**، قد يحدث استرخاء اهتزازي سريع **Rapid Vibrational Relaxation** وربما يحدث التحويل الداخلي (في حالة حدوث الانتقال بالعبور عبر الأنظمة إلى سوية ثلاثة مثارة ذات طاقة أكبر من T_1)، وبالتالي سوف يحدث استرخاء للجزيء المثار إلى أدنى مستوى اهتزازي للحالة T_1 ، حيث يمكن عندها أن يحدث **انبعاث الفسفرة وفقاً لقاعدة كاشا**.

نتيجة:

الفسفرة محظورة السبين (الدوران)

بالتالي فإن انبعاث الفسفرة أقل كثافة وسرعة من عملية انبعاث الفلورة.

هذه النتيجة تظهر كما هو موضح في **الشكل (8-IV)**:

تذکرہ

من المحاضرة السابقة

المجموعات الفرعية لها تأثير ملحوظ على العائد الكمومي لللفافورة للعيدي من المركبات، حيث تعمل المجموعات المانحة للإلكترونات مثل: -OH , -NH_2 , -NR_2 على تعزيز فعالية الفلورة.

في حين أن المجموعات الساحبة للإلكترونات مثل: -CHO , $\text{-CO}_2\text{H}$, -NO_2) تقلل من عائد الفلورة الكمومي.

يزيد وجود ما يسمى بالذرات Bromine Br مثل البروم الثقلة أو اليدو Iodine في أي من الجزيئات الأصلية (تأثير ذرة المذيب (تأثير ذرة ثقلة خارجية) من احتلال النقل عبر الأنظمة (النقطاط) بزيادة مقدار اقتزان مدار دوران.

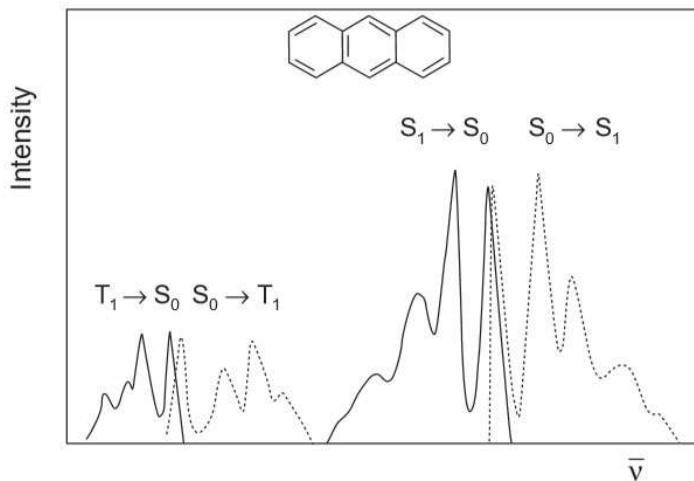
محاضرة اليوم

استخدام الكواشف المعقدة التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين هي طريقة فعالة تستخدم لتحديد شاردة المعدن عن طريق قياس الفلوررة.

إن تشكيل حالات الإثارة الثلاثية عن طريق الامتصاص المباشر للأحادي - الثلاثي هي عملية غير فعالة حيث أنها ممنوعة سبيلاً. بدلأً من ذلك، يتم ملء السوسيات الثلاثية بشكل غير مباشر عن طريق الإثارة للسوسيات الأحادية، تليها عملية العبور عبر الأنظمية للسوسيات الثلاثية.



بالإصرار تصل لهدفك ولو كان
الطريق يهدو مستحيلاً



الشكل (8-IV):

طيف الامتصاص (الخط المنقط) وطيف الانبعاث (الخط المستمر) للأنثراسين في محلول السيكلووهكسان Cyclohexane

لاحظ أنه في **الشكل (IV-8)** تم رسم شدة الامتصاص (معامل الامتصاص المولى) والانبعاثات بدلالة العدد الموجي، والذي يتاسب مع الطاقة.

نحو

نظراً لأن T_1 يتوضع في طاقة أقل من S_1 ، لذلك:

يتواجد طيف التفسير دائمًا عند أعداد موجية أقل (الأطوال الموجية الأطول) من طيف الفلورة.

ولأن الامتصاص ($S_1 \rightarrow T_1$) يمتلك معامل امتصاص مولي صغير جداً، فإننا نتوقع (بسبب العلاقة العكسية Inverse relation بين ϵ و τ_0) أن تكون الحالة T_1 ذات عمر تلاؤ أكبر بكثير من الجزيئات نفسها في الحالة S_1 .

فماذا يعني هذا؟

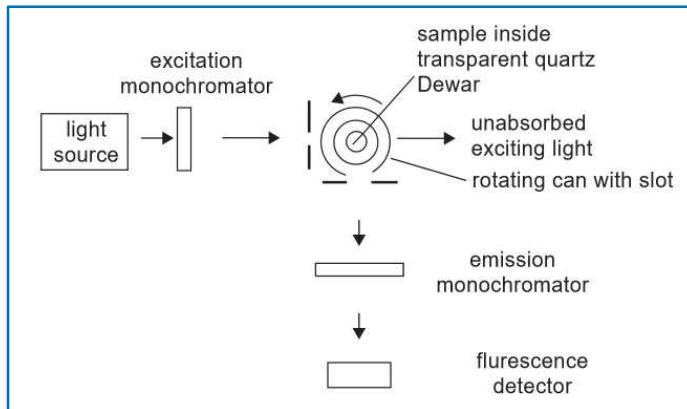
مـلـمـ

نتيجةً لعمر التلاؤ الأطول للحالة T_1 ، تكون الحالة T_1 معرضة بشكل خاص للإخماد، بحيث لا يتم ملاحظة التفسير في محلول السائل بسهولة، لأنَّه يتم إخماد الحالة T_1 قبل حدوث الانبعاث.

يتضمن الإخماد Quenching في محلول نشر لجزيئين T_1 أو جزيء T_1 وجزيء أكسجين مذاب أو جزيء شوائب، لذلك من أجل مراقبة التفسير من الضروري تقليل أو منع عمليات النشر Diffusion Processes، حيث أن التقنيات المستخدمة في الغالب هي:

١. تجميد المحلول عن طريق الغمس **Immersion** في النيتروجين السائل **K 77** مع التأكد من أن المذيب المستخدم لا يؤدي إلى تكوين مادة صلبة معتمة **Opaque Solid** بل يتم تشكيل مادة صلبة **Glassed solid**.

يتم تحديد الفسفرة باستخدام جهاز قياس الفسفرة ذو العلبة الدوارة (الشكل 9-IV).



الشكل (9-IV): مخطط تفصيلي لجهاز قياس الفسفرة ذو العلبة الدوارة

بالإضافة إلى الفسفرة، تكون الفلوررة حاضرة بشكل طبيعي، حيث يتم الفصل بين شكلي التلاؤ (الفلوررة والفسفرة) من خلال استغلال حقيقة أن حالات T_1 أطول عمراً من حالات S_1 . ولذا فإن الفسفرة تستمر لفترة طويلة بعد تلاشي الفلوررة.

الفسفورة عند درجة حرارة الغرفة (RTP)، حيث يتم تشتت Dispersing المركب المراد فحصه Under Investigation ضمن قالب بوليمرى شفاف مثل البيرسبيككس Perspex.

نظرًا لأن الحالة الثلاثية يتم إنتاجها عن طريق العبور بين الأنظمة من **S₁**، فليس كل الفوتونات الممتصة تؤدي إلى حالة **T₁** القادرة على إصدار الفسفرة.

يتم إعطاء العائد الكمومي للحالة الثلاثية وفق ما يلي:

$$\phi_T = k_{isc(ST)}/(k_{isc(ST)} + k_{ic} + k_f) = k_{isc(ST)}^{-1} \tau$$

إن الجزء من الحالة الثلاثية الذي يخضع لعملية الفسفرة يمكن التعبير عنه بالفعالية الكوانтиة للفسفرة [phosphorescence quantum efficiency](#) وفق ما يلي:

$$\theta_p = k_p / (k_p + \sum_{nr(ST)} k_{nr(ST)})$$

حيث: $k_{nr(ST)}$ ثوابت الانتقالات غير المشعة بين حالة الإثارة الأحادية والثلاثية.

يعطى العائد الكمومي للفسفرة (جزء من الفوتونات المبعثة من T_1 عندما يتم إثارة S_1) وفق العلاقة:

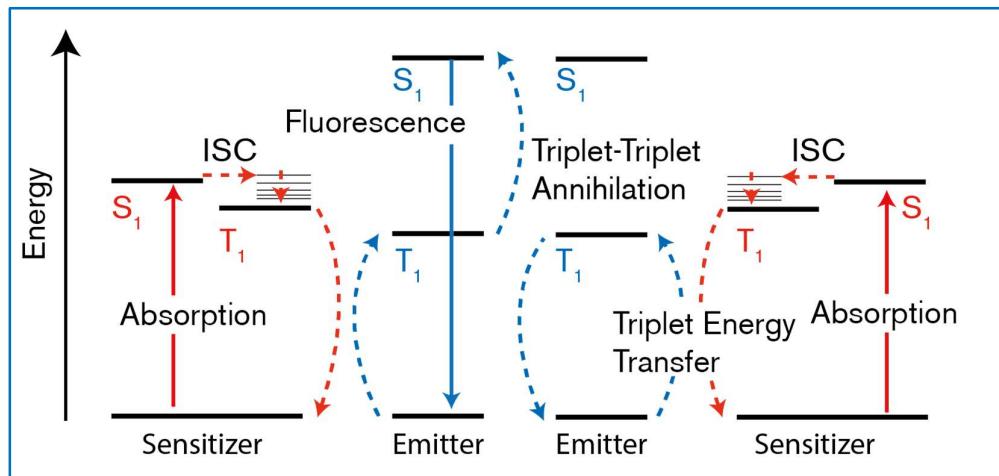
$$\phi_p = \phi_T \theta_P$$

يمكن تحديد قيمة العائد الكمومي للفسفرة من خلال قياس طيف التلاؤ الكلي تحت إشعاع ثابت [Steady Irradiation](#) total luminescence spectrum

► الإبادة الثلاثية - الثلاثية (TTA) (Triplet – Triplet annihilation)

الإبادة الثلاثية - الثلاثية (TTA) هي آلية لنقل الطاقة بين جزيئين في حالتهما المثارة الثلاثية (Triplet state)، وترتبط آلية دكستر (Dexter) لنقل الطاقة.

في حالة حدوث إبادة ثلاثة-ثلاثية بين جزيئين في حالتهما المثارة، يقوم جزيء واحد بنقل طاقة حالته المماثلة إلى الجزيء الثاني، مما يؤدي إلى عودة جزيء واحد إلى حالته الأرضية ويتم ترقية الجزيء الثاني إلى حالة مثارة أعلى، أو حالة ثلاثة أو خمسية أعلى (الشكل 10-IV).



الشكل (10-IV):

مخطط جابلونسكي تفصيلي يبين عملية الإبادة الثلاثية - الثلاثية وتشكل الفلورة المتأخرة (المؤجلة)

هل يمكنك إخبارنا فيما لو كان طيف الفلورة المتأخرة يمتلك نفس الطول الموجي؟

آلية دكستر لنقل الطاقة:

يعتبر نقل Dexter للطاقة (يسمى أيضاً نقل نقل الإلكترون (Dexter electron transfer)) آلية إخماد فلورة ي يتم فيها نقل الإلكترون المثار من جزيء واحد (متبرع) إلى جزيء ثان (مستقبل) عبر مسار غير إشعاعي، مما يعني أنه يمكن أن يحدث فقط على مسافات قصيرة، حيث يمكن استبدال الحالة المثارة في خطوة واحدة أو خطوتين منفصلتين (الشكل 11-IV).

لاحظ كيف انتقل الإلكترون من السوية الأرضية للمانح Donor إلى السوية المثارة للمستقبل Acceptor لتعود الحالة الأرضية للمانح مماثلة من جديد من خلال نقل الكترون من الحالة الأرضية للمستقبل.

الشكل (11-IV):

مخطط تفصيلي بين عملية نقل الطاقة وفق دكستر.

E-type Delayed Fluorescence E - 4-3-2- الفلورة المؤجلة من النوع E

يدعى هذا النوع من الفلورة المؤجلة بـ

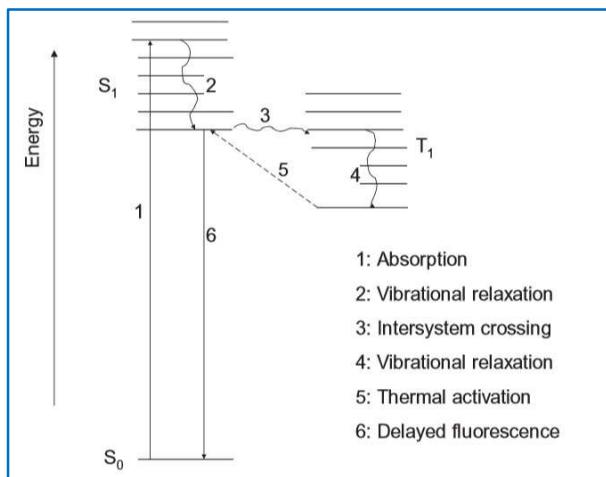
الفلورة المؤجلة (المتأخرة) المنشطة حراريًّا

يُطلق على هذا النوع من التأثير **النموذج E** نظرًا لأنَّه تمت ملاحظته أولاً في **الأيوسين** **Eosin**.

تقل شدة انبعاث الفلورة المتأخرة الناتجة عن الأيوسين مع انخفاض درجة الحرارة وهذا يشير إلى وجود حاجز طاقة، ونظرًا لأنَّ طيف الفلورة المتأخرة يشبه الطيف في الفلورة الطبيعية، يجب أن يحدث الانبعاث من أدنى مستوى للاهتزاز عند S_1 ، ومع ذلك، فإنَّ حقيقة أنَّ العمر هو سمة الفسفرة يدل على أنَّ الإثارة تنشأ من T_1 .

يتطلب تفسير ذلك وجود فجوة صغيرة في الطاقة بين S_1 - T_1 ، حيث يتم تأهيل T_1 مبدئيًّا عن طريق التقاطع بين الأنظمة من S_1 . ثم يحدث تقاطع بين الأنظمة من T_1 إلى S_1 عن طريق **التنشيط الحراري**.

يوضح **الشكل (12-IV)** التالي مخطط جابلونسكي للفلورة المؤجلة المنشطة حراريًّا **Thermal Activated**.



لاحظ كيف انتقل الإلكترون المثار نتيجة **التنشيط الحراري** **T₁** من الحالة **T₁** رغم وجود فجوة طاقة أعلى قليلاً، حيث أنَّ الطاقة الحرارية تساعد في هذا النوع من الانتقالات نتيجة منح الإلكترون الطاقة الالزامية لذلك.



مستقبلك يصنعهُ علمك، وعلمك يتطلب منك جهودًا كبيرة ليصبح مستقبلك الذي تتمنهُ أقرب

أسئلة امتحانية

EXAMINATION QUESTIONS

نماذج أسئلة امتحانية تتعلق بمحتوى الفصل الرابع الذي تناول:

"العمليات الإشعاعية للحالات المثارة"

السؤال 1:

عرف أو اشرح المصطلحات التالية:

- ابعاث الفلورة - ابعاث الفسفرة - العائد الكمومي للفلورة - قاعدة فافيلوف
- قاعدة ارموليف.

السؤال 2:

علل ما يلي:

- ابعاث الفسفرة أقل كثافة وأبطأ من ابعاث الفلورة.
- في حالة الأنثراسين في البنزن تحدث الفلورة عند طاقة أخفض (طول موجة أطول) من الإشعاع المثار.
- تغيرات الطاقة التي ينطوي عليها الامتصاص والانبعاث تكون مختلفة.
- يشد الآزولين عن قاعدة كاشا.
- يتواجد طيف الفسفرة دائماً عند أعداد موجية أقل من طيف الفلورة.
- لا يتم ملاحظة عملية التفسفر في محلول السائل بسهولة.
- ليس كل الفوتونات الممتصصة تؤدي على حالة T_1 القادرة على اصدار الفسفرة.
- يتم كبح اضمحلال الفلورة المؤجلة.

السؤال 3:

أجب عما يلي:

- عدد العوامل المساهمة في سلوك الفلورة وشرح واحدة منها؟
- اشرح مفهوم الصلابة الجزئية التي تعتبر احدى العوامل المساهمة في سلوك الفلورة.
- ما هو تأثير الذرة الثقيلة في سلوك الفلورة.

السؤال 4:

أجب عما يلي:

- تشكل حالات الإثارة الثلاثية عن طريق الامتصاص المباشر الأحادي - الثلاثي هي غير فعالة بسبب كونها ممنوعة
- سبيباً، كيف تتشكل هذه الحالات إذا؟
- اشرح آلية دكستر لنقل الطاقة.

السؤال 5:

أجب عما يلي:

- ما هي أهم التقنيات المستخدمة لتقليل أو منع عمليات النشر الذي يتضمنه الإخماد في عمليات الفسفرة؟
- عرف كل من عمر حالة الإثارة الأحادية وعمر حالة الإثارة الثلاثية.
- ما هي الآلية التي تتضمنها عملية الفلورة المؤجلة من النوع -P؟
- عرف الإبادة الثلاثية - الثلاثية وارسم مخطط جايلونسكي التوضيحي لها وشرحها باختصار.

عزيزي الطالب: هذه بعض النماذج لتعلم طريقة السؤال وكيفية الحل

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في بداية هذه المحاضرة تطرقنا لتطبيقات الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية اعتماداً على حقيقة أن شدة الفلورة تتناسب مع تركيز المركب الخاضع للفلورة، حيث استخدمت هذه الحقيقة في تصميم كواشف فلورة تعمل على تحديد العلاقة بين هذه النسب.

كما تعرفنا على الفسفرة وطيف الفسفرة، ووجدنا أن ظاهرة الفسفرة هي نتيجة للانتقال الإشعاعي بين حالات التعددية المختلفة ($S_0 \rightarrow T_1$)، وهي عملية ممنوعة الدوران، لذلك يكون ثابت نسبة الفسفرة أصغر كثيراً من ثابت نسبة الفلورة.

كما وجدنا أنه يتم ملء السويات الثلاثية بشكل غير مباشر عن طريق الإثارة للسوية الأحادية ثم عملية العبور عبر الأنظمة للسوية الثلاثية، وأن طيف الفسفرة يتواجد عند أعداد موجية أقل من طيف الفلورة.

وكفراة أخيرة تناولنا مفهوم الفلورة المؤجلة وأهم أنواعها، حيث لوحظت هذه الظاهرة في بعض المركبات العضوية على شكل ابتعاث ضعيف له نفس الخصائص الطيفية (الأطوال الموجية والكثافة النسبية) التي تشبه الفلورة، لكن مع العمر المميز للفسفرة، وأن هذه العملية هي ناتج عن آلية مكونة من ثلاثة مراحل، بدءاً من الامتصاص ثم التقاطع عبر النظام مروراً بعملية تدعى الإبادة الثلاثية - الثلاثية المسؤولة عن كبح اضمحلال الفلورة المؤجلة نتيجة استمرار تشكلها.

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

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة بتاريخ 10/12/2024 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ دراسة السمات العامة للتحولات الداخلية والانتقال عبر العبور.
- ✓ قانون فجوة الطاقة.

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



فرع 1
مكتبة
جامعة الكليات (كلية العلوم)

فرع 2

الكورنيش الشرقي جانب MTN

مكتبة



طباعة محاضرات - قرطاسية

Mob: 0931 497 960

