

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



١



المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : التاسعة/نظري/د . سعود

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة Facebook Group : A to Z



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



الأحد: 2025/12/21	مقرر الكيمياء الضوئية الفصل الرابع العمليات الإشعاعية للحالات المثارة Radiative Processes of Excited States	المحاضرة التاسعة قسم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2026 - 2025
د. سعود عبد الحليم كده		تتضمن هذه المحاضرة: كلمة تشمل: 2553 حرف موزعة ضمن: 13794 صفحة 11

محتوى الفصل الرابع
<p>في نهاية هذا الفصل ستكون قادرًا على:</p> <ul style="list-style-type: none"> وصف السمات العامة لطيف الفلورة والفسفرة وعلاقتها بطييف الامتصاص. تحديد السمات الأساسية في قياسات أطيف الفلورة والفسفرة. فهم الآلية التي تقوم بها بعض الجزيئات بإصدار أطيف الفلورة والفسفرة والتعرف على مفهوم الفلورة المؤجلة (المتأخرة). 

في المحاضرة السابقة، تبين لنا 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، وفي هذه المحاضرة سنتعرف بشكل أكثر تفصيلاً على هذه العمليات.

المحتوى	الصفحة
الفلورة وطيف الفلورة	98
العائد الكحومي للفلورة.	99
العوامل المساهمة في سلوك الفلورة.	101
الاستثناء لقاعدة كاشا.	104
الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية.	104

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



Telegram

@Photochemistry_tartousuniv



د. سعود عبد الحليم كده

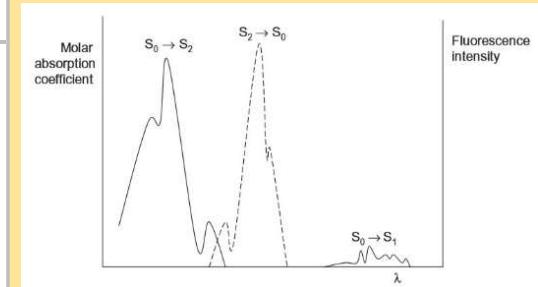
جامعة طرطوس - كلية العلوم - قسم الكيمياء - السنة الرابعة - العام الدراسي 2025-2026

الهدف التعليمي من المحاضرة التاسعة

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ 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

كمقدمة تمهدية، يمكننا التمييز بين عمليتي الفلورة والفسفرة كما وجدنا سابقاً وفق ما يلي:

➢ الفلورة هي الانتقال الإشعاعي Radiative Transition من حالة الإثارة ذات التعدد السبيئي (تعدد الدوران) نفسه كما في الحالة الابتدائية (الأرضية)، وهو انتقال مسموح بشدة، ويحدث ذلك على فترات زمنية قصيرة نسبياً من رتبة البيكوا الثانية إلى الميكرو ثانية.

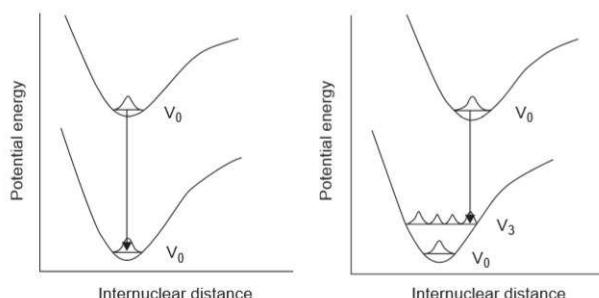
➢ الفسفرة هو انتقال اشعاعي في حالة اختلاف التعدد السبيئي للإلكترون بين حالة الانبعاث Emitting وحالات النهاية، وهو انتقال غير مسموح به إلا بشكل ضعيف (يشجع اقتران دوران - مدارية على خلط حالات الإثارة الأحادية والثلاثية) وبالتالي فإن انبعاث الفسفرة أقل كثافة وأبطأ من انبعاث الفلورة.

يمكن اعتبار التحولات الإشعاعية Radiative Transitions بمثابة تحولات رأسية Vertical، وبالتالي يمكن تفسيرها من خلال مبدأ فرانك كوندون الذي تناولناه في المحاضرة السادسة (ص 68) والذي ينص على:

"تحرك 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 المهتر تكون ثابتة أثناء الانتقال"

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

يوضح الشكل (1-4) الصورة الميكانيكية الكمية لمبدأ فرانك - كوندون المطبق على التحولات الإشعاعية.

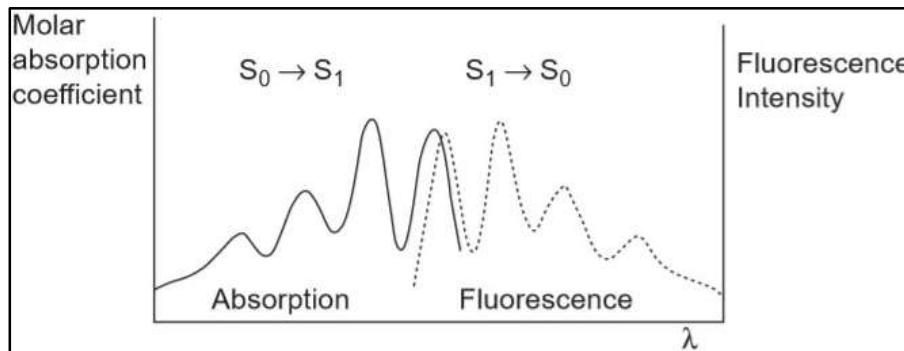


الشكل (1-4):

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

IV-1- الفلورة وطيف الفلورة Fluorescence and Fluorescence Spectra

يظهر الشكل (2-4) الطيف لعمليتي الامتصاص Fluorescence emission وابعاث الفلورة Absorption لمحلول الأثيراسين Benzene في البنزن Anthracene، حيث نلاحظ وجود تماثل symmetry بين أطياف الامتصاص وأطياف الفلورة الناتجة عن محلول الأثيراسين في البنزن.



الشكل (2-4):

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

تحدث عملية النسخ المتطابق هذه فقط عندما تكون هندسة Geometries الحالات الأرضية (S_0) والحالات المثارة الأولى (S_1) متشابهة، حيث يمكن تحديد أبرز ملامح طيف الفلورة للأثيراسين في البنزن، وبصرف النظر عن علاقة صورة المرأة، وفق ما يلي:

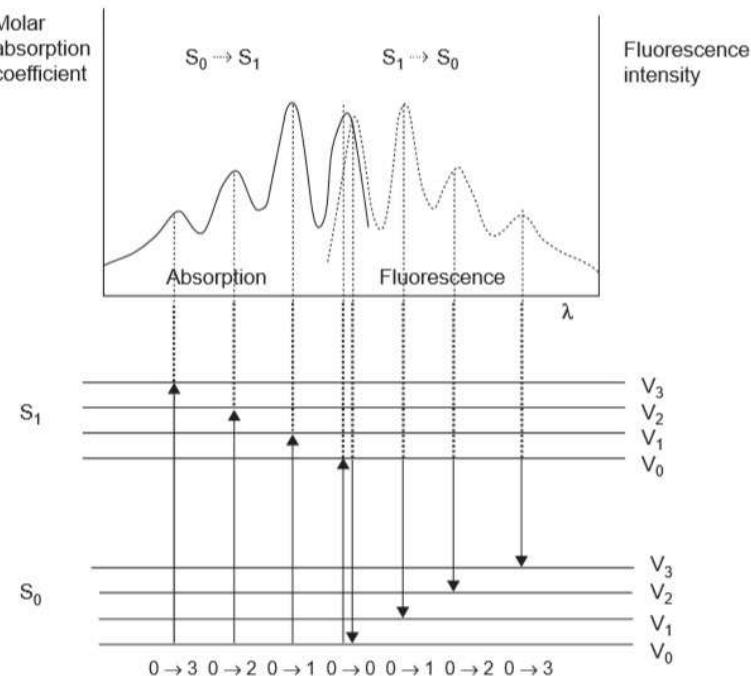
- تحدث الحزم (0-0) لامتصاص والفلورة عند نفس الطول الموجي تقريرياً.
- يحدث ابعاث الفلورة عند أطوال موجية أطول (طاقة أقل) من الحزمة (0-0)، بينما يحدث الامتصاص عند أطوال موجية أقصر (طاقة أعلى) من الحزمة (0-0).
- يُظهر طيف الامتصاص خاصية بنية اهتزازية للحالة (S_0 ، بينما يُظهر طيف الفلورة خاصية بنية اهتزازية للحالة (S_1) للأثيراسين.
- يحدث الامتصاص من ($S_0 \rightarrow S_0$)، وبسبب سرعة الإخماد الاهتزازي تحدث عملية الفلورة من ($S_1 \rightarrow S_0$).

م:

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

"الطاقة الاهتزازية للأثيراسين المثار يتم نقلها لمحيطها قبل ابعاث الفلورة من ($S_1 \rightarrow S_0$)"

يوضح الرسم التخطيطي البسيط لمستوى الطاقة الشكل (3-4) في الصفحة التالية، توقع حدوث الحزم (0-0) لامتصاص والفلورة عند ذات الطول الموجي، نظراً لأن تغيرات الطاقة (الممثلة في أطوال الأسهم) متساوية. لكن في الواقع، تقع الحزم (0-0) عند أطوال موجية مختلفة قليلاً في الامتصاص والابعاث، حيث يُعزى هذا الاختلاف إلى فقدان الطاقة في بيئة المذيبات.



الشكل (3-4):

مخطط سويات الطاقة يظهر كيف ترتبط سويات الطاقة الإلكترونية والاهتزازية في الحالة الأرضية (S₀) والحالة المثارة الأولى (S₁) في جزيئة الأشتراسين بطيء الانبعاث للامتصاص والفلورة

تَبَرَّعَةً:

بالنسبة للجزيئات الموجودة في محلول، تختلف حجارات المذيب المحيطة بجزيئات الحالة الأرضية وجزيئات الحالة المثارة، ونظراً لأن الانتقالات الإلكترونية تحدث بمعدلات أسرع بكثير من إعادة ترتيب حجارات 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 و S_1 ، توجد علاقة صورة معكosaة بين طيف الامتصاص وطيف الفلورة، ويرجع ذلك إلى تشابه مسافات الطاقة لمستويات الطاقة الاهتزازية في الحالتين، الشكل (3-4) يوضح ذلك.

ونظراً لأن المسافات الفاصلة لمستويات الطاقة الاهتزازية في المستويين S_0 و S_1 متشابهة، فإن حزمة الانبعاث (0-1) تكون بنفس الطاقة أسفل الحزمة (0-0)، مثلما تكون حزمة الامتصاص (1-0) أعلى الحزمة (0-0)، وهكذا من أجل حزم الاهتزاز الأخرى.

1-1-1- العائد الكمومي للفلوارة Fluorescence Quantum Yield

يُعرف بأنه نسبة عدد الفوتونات المنبعثة من S_1 إلى عدد الفوتونات الممتصة من قبل S_0 ، ويرمز له بالرمز (ϕ) ، وبعبارة أخرى:

"نسبة انبعاث الفوتونات من السوية S_1 إلى السوية S_0 هي امتصاص الفوتونات من قبل السوية S_0 "

يمكن تحديد العائد الكمومي للفلوره لمركب من خلال مقارنة المنطقة الواقعه تحت طيف الفلوره له مع المنطقة الواقعه تحت طيف الفلوره للمركب المرجعي Reference Compound الذي يكون معلوم العائد الكمومي للفلوره, حيث يجب تحديد أطياف كلا المركبين في نفس الظروف Same Conditions في محلول ممدد للغايه باستخدام مقياس الطيف الذي يشتمل على قدره "الطيف المصحح", من أجل التغلب على أي تباين Variation في حساسية المكشاف مع طول الموجة (التغلب على التشهيش).

بسبب قاعدة كاشا، فإن احتمال وجود جزء مثار ينتهي في أدنى مستوى طاقة اهتزازية من Δ_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.

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، حيث كما وجدنا في المحاضرة السابقة، يمكن أن يخضع جزيء في $S_1(v = 0)$ للفلورة أو التقطاع 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:

- 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

وبما أن العائد الكمومي لعملية الفلورة ϕ_f هو جزء من الجزيئات المثارة التي تخضع للفلورة، فهو يمثل حاصل قسمة نسبة الفلورة J_f على نسبة الامتصاص J_{abs} :

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

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

$$J_{abs} = J^*_{Total}$$

لذلك:

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

$$\phi_f = J_f / J^*_{Total}$$

$$\phi_f = k_f [S_1] / k^*_{Total} [S_1]$$

$$\phi_f = k_f / k^*_{Total}$$

ومن تعريف العمر الإشعاعي للحالة المثارة الأحادية كما ورد في المحاضرة السابقة:

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

بشكل مشابه:

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

لذلك:

$$\phi_f = ^1\tau / ^1\tau_0$$

يعطي تقدير ترتيب مقدار العمر الإشعاعي للحالة S_1 وفق العلاقة:

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

حيث تمتلك τ وحدة الثانية (s)، و ϵ_{max} تمتلك وحدة (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

من خلال ما سبق يمكن القول:

نتيجة:

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

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

وقد تناولنا مثال توضيحي في المحاضرة السابقة عن حساب العائد الكمومي لعملية الفلورة.

IV-1-2- العوامل المساهمة في سلوك الفلورة Factors Contributing to Fluorescence Behavior

هناك عدد من العوامل Factors المتعلقة بالهيكل الجزيئي للمركب العضوي 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 ($v=0$)، حيث تُعطى هذه العوامل الجزيئية وفق ما يلي:

❖ **The Nature of S_1** ❖

تميل الجزيئات التي يكون فيها (π, π^*) S_1 للحصول على عائد كمومي للفلورة عالي الشدة، وبشكل عام:

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

"فجوة الطاقة بين حالة الإثارة الأحادية والثلاثية (T-T) $E(S_1)$ أصغر من تلك المتعلقة بـ (π, π^*) S_1 "

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

يوضح الجدول (4-1) أهمية توافق الحالة المثارة في تحديد خصائص الحالة المثارة.

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

الجدول (4-1):
خصائص الفلورة لبعض المركبات المماثلة، حيث يقاس العائد الكمومي في محلول عند درجة حرارة الغرفة

نتيجة:

- بالنسبة للجزئيات التي يكون فيها $(\pi, \pi^*)_{S_1}$, سيتم ملاحظة انبعاث كل من الفلورة والفسفورة بشرط: $\phi_f < 1$
- بالنسبة للجزئيات التي يكون فيها $(n, \pi^*)_{S_1}$, فمن المرجح أن يكون العائد الكمومي للفسفورة أكبر بكثير من العائد الكمومي للفلورة ϕ_f .

❖ الصلابة الجزيئية Molecular Rigidity

يمكن زيادة الصلابة الجزيئية وفق ما يلي:

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

تفصل الصلابة الجزيئية انبعاث الفلورة الفعالة Efficient Fluorescence، كما هو موضح في الجدول (4-2).

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

الجدول (4-2):
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

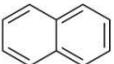
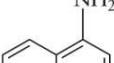
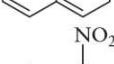
المجموعات الفرعية لها تأثير ملحوظ على العائد الكمومي للفلورة للعديد من المركبات:

- تعمل المجموعات المانحة للإلكترونات على تعزيز فاعلية الفلورة، مثل: $(-\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{NR}_2)$
- تعمل المجموعات الساحبة للإلكترونات على تقليل عائد الفلورة الكمومي مثل: $(-\text{CHO}, -\text{CO}_2\text{H}, -\text{NO}_2)$

يبين الجدول (3-4) المجاور تأثير هذه المجموعات الفرعية.

الجدول (3-4):

تأثير المجموعات الفرعية على شدة الفلورة للنفطاليين ومشتقاته، تم قياس العائد الكمومي للفلورة في سائل متذبذب 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 Bromine Br أو اليود Iodine I 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 (4-4) والجدول (5-4)

Compound	ϕ_f
	0.55
	0.0016
	0.0005

الجدول (4-4):

تأثير الذرة الثقيلة الداخلية على شدة الفلورة للنفطاليين ومشتقاته، حيث تم تحديد العائد الكمومي للفلورة في محلول صلب عند الدرجة 77K

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

الجدول (5-4):

تأثير الذرة الثقيلة الخارجية على شدة الفلورة للنفطاليين، حيث حدد العائد الكمومي للفلورة في محلول صلب عند الدرجة 77K

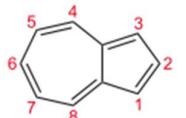
حيث نلاحظ أن بازدياد وزن الذرة الثقيلة في المحلول ينخفض العائد الكمومي للفلورة، وذلك نتيجة ازدياد احتمالية النقل عبر الأنظمة (التقاطع) نتيجة زيادة مقدار اقتران مدار - دوران.



An Exception to KASHA'S Rule **كاشا** 4-3-3- الاستثناء لقاعدة كاشا

وفقاً لـ قاعدة كاشا، عادةً ما ينشأ الانبعاث من المركبات العضوية من أدنى مستوى اهتزازي لأدنى حالة إثارة أحادية (S₁)، لكن مركب أزولين Hydrocarbon Azulene يشذ عن قاعدة كاشا كما في الشكل (4-4)، والذي يُظهر انبعاث الفلورة من (S₂).

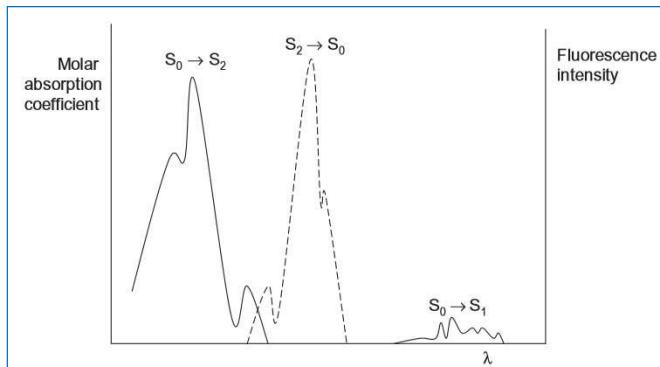
[فما السبب؟](#)



يمكن تفسير هذا السلوك من خلال النظر إلى أن جزء الآزولين يمتلك فجوة كبيرة نسبياً بين (S₁) و (S₂)، وهذه الفجوة هي المسئولة عن إبطاء التحويل الداخلي من S₂ إلى S₁ عادةً، بحيث أن عملية الفلورة للآزولين تعود للانتقال (S₂ → S₀).

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

إن طيف انبعاث الفلورة للآزولين عبارة عن صورة مرآة متطابقة لطيف الامتصاص (S₀ → S₂) كما هو واضح في الشكل (4-4).

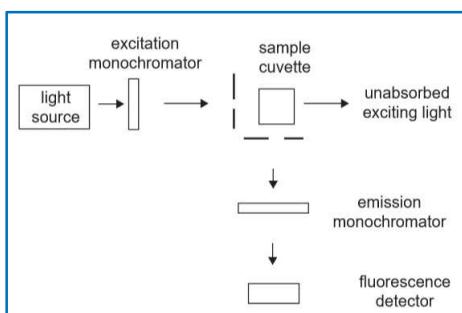


الشكل (4-4):
طيف الامتصاص (الخط المستمر) وطيف الفلورة للآزولين

4-1-IV **الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية**

كما وجذنا فإن 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:

إذا كان المركب المستهدف Target Compound "قابل للفلورة"، فمن الممكن أن يكون التحديد المباشر لانبعاث الفلورة ممكناً باستخدام مقياس تحديد الفلورة الشكل (5-4)، يستخدم محدد اللون لعملية الإثارة Excitation Monochromator لتحديد الأطوال الموجية المناسبة للإثارة والانبعاث، حيث يتم وضع الكاشف Fluorescence Detector في الزاوية اليمنى لمسار الضوء الساقط، وهذا فإن الفلورة التي تتبعت في جميع الاتجاهات تسقط على الكاشف بعد المرور على محدد لون الانبعاث دون الكشف عن أي أضواء عرضية (خارجية).



الشكل (5-4):
الأجزاء الرئيسية لمقياس الفلورة Fluorimeter

العديد من الأمثلة على التحديد المباشر للمركبات عن طريق قياس الفلورة يمكن أن نشاهدها.

مثال توضيحي (1-4):



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

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

يمكن استخدام طرق الاشتقة 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 المعقدة التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين هي طريقة فعالة تستخدم لتحديد شاردة المعدن عن طريق قياس الفلورة.

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 السينية، وأنها انتقالات مسمومة بقوه، ودرسنا مثال عليها طيف الفلورة للأنثراسين، ووجدنا ظهور صورة متطابقة ولكن معكوسه (صورة مرآة) بين طيف الامتصاص وطيف الفلورة، وأن هذا التطابق (النسخ المتطابق) يحصل فقط في حال تماثل البنية الهندسية لحالة الأرضية والمثارة، وكانت أبرز ملامح هذا الطيف أن الحزم (0-0) للامتصاص والفلورة تحدث عند نفس الطول الموجي تقريباً.

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 S_1 ، حيث تميل الجزيئات التي يكون فيها (S_1, π, π^*) للحصول على عائد كمومي للفلورة **عالي الشدة**، وأيضاً درسنا تأثير الصلابة الجزيئية وطرق زيادتها، حيث وجدنا أنه يمكننا زيادة الصلابة الهيكيلية للجزيء عن طريق منع دوران أو ثني الروابط، ثم بينا تأثير المجموعات الفرعية، وأخيراً تأثير الذرة الثقلة سواء كانت داخلية أو خارجية ووجدنا أنها تعمل على خفض العائد الكمومي للفلورة نتيجة ازدياد احتمالية النقل عبر الأنظمة (التقاطع).

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 $(S_2 \rightarrow S_0)$.

"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 يوم **الأحد تاريخ 28/12/2025** ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ طيف الفسفورة.
- ✓ الفلورة المؤجلة.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعات متخصصة في الولايات المتحدة والإتحاد الأوروبي.

د. سعود عبد الحليم كده