



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية


المحاضرة : التاسعة / نظري / د. سعود


{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

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

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

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 الكمومي 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

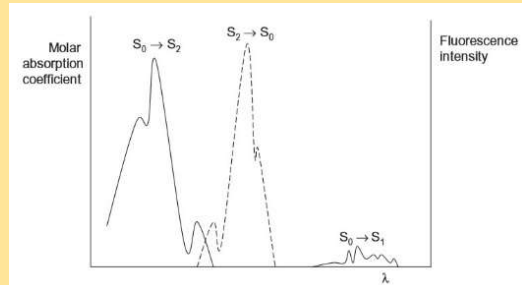


## الهدف التعليمي من المحاضرة التاسعة

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

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

➤ الفسفرة هو انتقال إشعاعي في حالة اختلاف التعدد السبيني للإلكترون بين حالة الانبعاث Emitting والحالة النهائية، 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.

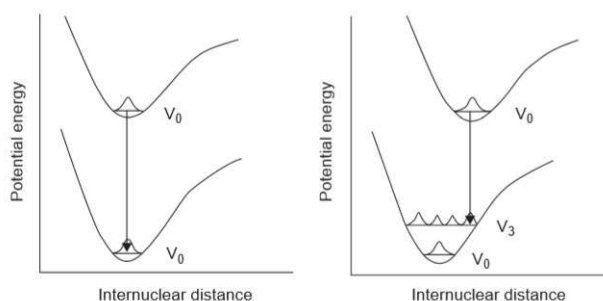
يمكن اعتبار التحولات الإشعاعية Radiative Transitions بمثابة تحولات رأسية Vertical، وبالتالي يمكن تفسيرها من خلال مبدأ فرانك-كوندون الذي تناولناه في المحاضرة السادسة (ص 68) والذي ينص على:

"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"

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).

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

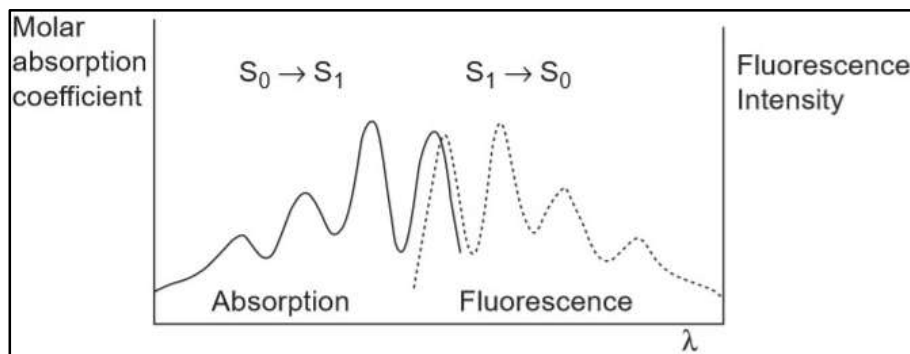


الشكل (1-4):

الانتقالات الإلكترونية الأكثر احتمالاً في التحولات الإشعاعية، حيث:  
(a): حيث تمتلك كلا الحالتين الإلكترونيتين 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 Absorption وانبعاث الفلورة Fluorescence emission لمحلول الأنثراسين Anthracene في البنزن Benzene، حيث نلاحظ وجود تماثل لصورة المرآة Mirror image symmetry بين أطيايف الامتصاص وأطيايف الفلورة الناتجة عن محلول الأنثراسين في البنزين.



الشكل (2-4):

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 أبرز ملامح طيف الفلورة للأنثراسين في البنزن، وبصرف النظر عن علاقة صورة المرآة، 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  $S_1(V=0)$ .

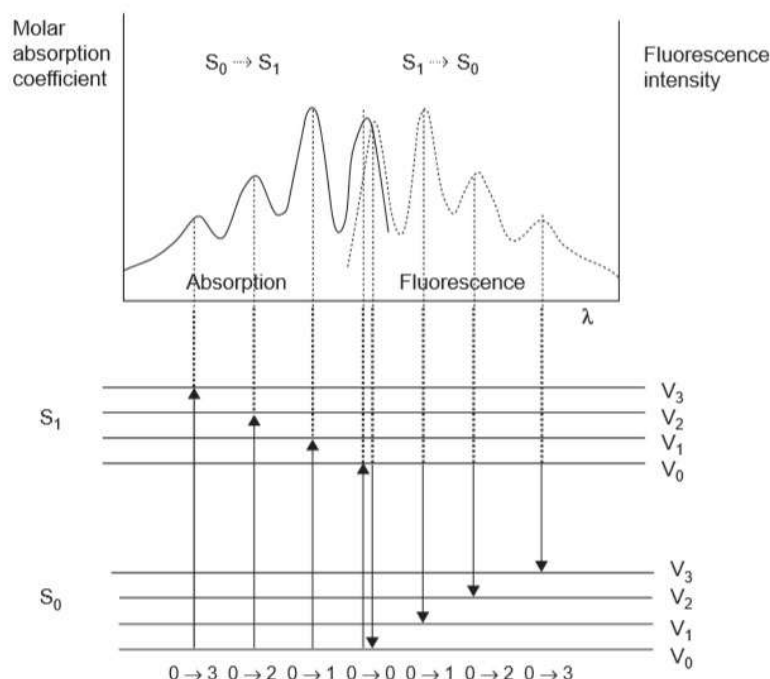
**هــام:**

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 (3-4) في الصفحة التالية، توقع حدوث الحزم (0-0) للامتصاص 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 والانبعاث، 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 ( $S_0$ ) والحالة المثارة الأولى ( $S_1$ ) في جزيئة الأنثراسين بطيف الانبعاث للامتصاص والفلورة

### نتيجة:

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  $S_0$  و  $S_1$ ، توجد علاقة صورة معكوسة بين طيف الامتصاص وطيف الفلورة، ويرجع ذلك إلى تشابه مسافات الطاقة لمستويات الطاقة الاهتزازية في الحالتين، الشكل (3-4) أعلاه.

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 (0-1) أعلى الحزمة (0-0)، وهكذا من أجل حزم الاهتزاز الأخرى.

### 1-1-IV العائد الكمومي للفلورة Fluorescence Quantum Yield

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

"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، حيث يجب تحديد أطيف 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.

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 التقاطع بين الأنظمة أو التحويل الداخلي، والتي تملك معدل عائد كمومي  $(\phi_f)$ ،  $(\phi_{isc})$ ، و  $(\phi_{ic})$  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  $(\phi_{ic})$  أصغر بكثير Much Smaller من  $(\phi_f)$  و  $(\phi_{isc})$ ، مما يعني أن:

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

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

وبما أن العائد الكمومي لعملية الفلورة  $(\phi_f)$  هو جزء من الجزيئات المثارة التي تخضع للفلورة، فهو يمثل حاصل قسمة نسبة الفلورة  $I_f$  على نسبة الامتصاص  $I_{abs}$ :

$$\phi_f = I_f / I_{abs}$$

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

$$I_{abs} = {}^1J_{Total}$$

لذلك:

$$\phi_f = I_f / I_{abs}$$

$$\phi_f = I_f / {}^1J_{Total}$$

$$\phi_f = k_f [S_1] / {}^1k_{Total} [S_1]$$

$$\phi_f = k_f / {}^1k_{Total}$$

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:

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

يعطى تقدير ترتيب مقدار العمر الإشعاعي للحالة  $S_1$  وفق العلاقة:

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

حيث تمتلك  $\tau_0$  واحدة الثانية (s)، و  $\varepsilon_{max}$  تمتلك واحدة (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

من خلال ما سبق يمكن القول:

**نتيجة:**

- الانتقالات ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) مع قيمة معامل الامتصاص الأعظمي  $\varepsilon_{max}$  من رتبة (10<sup>3</sup>-10<sup>5</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) تعطي  ${}^1\tau_0$  من رتبة (ns –  $\mu$ s).
- الانتقالات ( $n \rightarrow \pi^*$ ) مع قيمة معامل الامتصاص الأعظمي  $\varepsilon_{max}$  من رتبة (10<sup>0</sup>-10<sup>2</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) تعطي  ${}^1\tau_0$  من رتبة ( $\mu$ s – ms).

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

## 2-1-IV 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 التنافسية Competing Processes التي قد تحدث من السوية  $S_1(v=0)$ ، حيث تُعطى هذه العوامل الجزيئية وفق ما يلي:

### طبيعة $S_1$ The Nature of $S_1$

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

- يكون للحالات  $S_1(\pi, \pi^*)$  أعمار أقصر بكثير (من رتبة ns)، من الحالات  $S_1(n, \pi^*)$  التي تمتلك أعمار من رتبة ( $\mu$ s)، 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.

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

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

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

### نتيجة:

- 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  $\phi_f$ .

### ❖ الصلابة الجزيئية Molecular Rigidity

يمكن زيادة الصلابة الجزيئية وفق ما يلي:

- زيادة الصلابة الهيكلية Structural Rigidity للجزيء (عن طريق منع دوران أو ثني 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 (2-4).

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

**الجدول (2-4):**  
تأثير الصلابة الجزيئية على العائد الكمومي للفلورة المقاس في محلول عند درجة حرارة الغرفة

يبلغ العائد الكمومي للفلورة لمادة ترانس-ستالين 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:

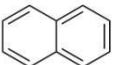
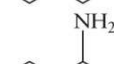
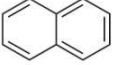
- تعمل المجموعات المانحة للإلكترونات على تعزيز فاعلية الفلورة، مثل:  $(-\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{NR}_2)$
- تعمل المجموعات الساحبة للإلكترونات على تقليل عائد الفلورة الكمومي مثل:  $(-\text{CHO}, -\text{CO}_2\text{H}, -\text{NO}_2)$



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

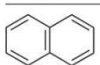
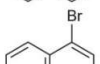
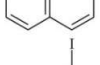
الجدول (3-4):

تأثير المجموعات الفرعية على شدة الفلورة للنفتالين ومشتقاته، تم قياس العائد الكمومي للفلورة في سائل متدفق عند درجة حرارة الغرفة

Compound	$\phi_f$
	0.19
	0.38
	0.0001

#### ❖ تأثير الذرة الثقيلة The Heavy Atom Effect

يزيد وجود ما يسمى بالذرات الثقيلة مثل البروم Br أو اليود 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	$\phi_f$
	0.55
	0.0016
	0.0005

الجدول (4-4):

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

الجدول (5-4):

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

Solvent	$\phi_f$
ethanol/methanol	0.55
1-bromopropane	0.13
1-iodopropane	0.03

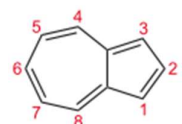
حيث نلاحظ أن بازدياد وزن الذرة الثقيلة في المحل ينخفض العائد الكمومي للفلورة، وذلك نتيجة ازدياد احتمالية النقل عبر الأنظمة (التقاطع) نتيجة زيادة مقدار اقتران مدار -دوران.



### 3-1-IV- الاستثناء لقاعدة كاشا An Exception to KASHA'S Rule

وفقاً لقاعدة 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 (4-4)، والذي يُظهر انبعاث الفلورة من ( $S_2$ ).

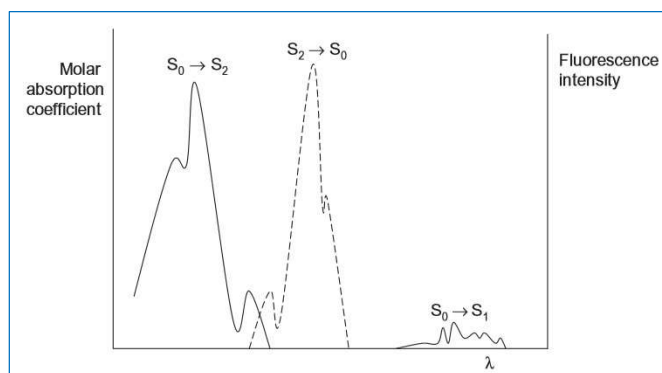
فما السبب؟



يمكن تفسير هذا السلوك من خلال النظر إلى أن جزيء الأزولين يمتلك فجوة كبيرة نسبياً بين ( $S_1$ ) و ( $S_2$ )، هذه الفجوة هي المسؤولة عن إبطاء التحويل الداخلي من  $S_1$  إلى  $S_2$  عادةً، بحيث أن عملية الفلورة للأزولين تعود للانتقال ( $S_2 \rightarrow S_0$ ).

يُذكر أن الأزولين مركب عضوي وأيزو مير من النفثالين. في حين أن النفثالين عديم اللون، فإن الأزولين أزرق غامق. يتواجد الأزولين في الطبيعة كمكونات للأصبغ في الفطر، وبعض اللافقاريات البحرية.

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

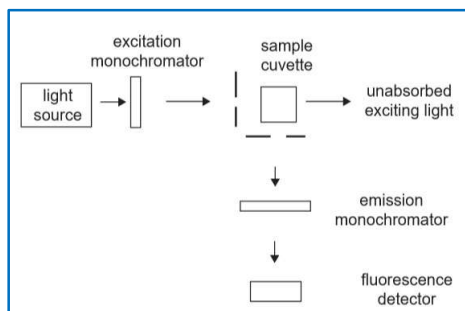


الشكل (4-4):  
طيف الامتصاص (الخط المستمر) وطيف الفلورة للأزولين

### 4-1-IV- الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية Molecular Fluorescence in Analytical Chemistry

كما وجدنا 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 (4-5)، 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، وهكذا فإن الفلورة التي تنبعث في جميع الاتجاهات تسقط على الكاشف بعد المرور على محدد لون الانبعاث دون الكشف عن أي أضواء عرضية (خارجية).



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

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

#### مثال توضيحي (4-1):



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 الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC، يليه قياس شدة الفلورة عند (310 nm) (الطول الموجي للإثارة 286 nm).

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

يمكن استخدام طرق الاشتقاق Derivatisation Methods عندما تكون المادة المهتمين 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 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.

كما وجدنا أن العائد الكمومي للفلورة مستقل عن الطول الموجي للضوء المستخدم للإثارة وهو ما يعرف بقاعدة 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  $S_1(\pi, \pi^*)$  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).

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 للأزولين 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 2025/12/28 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ طيف الفسفرة.
- ✓ الفلورة المؤجلة.

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

د. سعود عبد الحليم كده