كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : العاشرة/نظري/د.سعود

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

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

المحاضرة العاشرة	مقرر الكيمياء الضوئية	الأحد: 28 / 12 / 2025
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2026 - 2025	الفصل الرابع العمليات الإشعاعية للحالات المثارة Radiative Processes of Excited States	د. سعود عبد الحليم كده

تتضمن هذه المحاضرة:

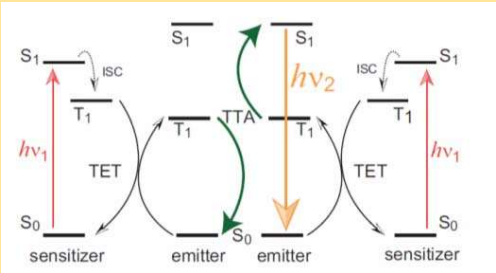
2694 كلمة تشمل: *13997* حرف موزعة ضمن: *10* صفحات

الهدف التعليمي من المحاضرة العاشرة

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على استيعاب مفهوم:

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

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية



الإبادة الثلاثية – الثلاثية

في المحاضرة السابقة، ناقشنا في نهايتها مفهوم الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية، ووجدنا نتيجة هذه المناقشة أن استخدام الكواشف المعقدة التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين هي طريقة فعالة تستخدم لتحديد شاردة المعدن عن طريق قياس الفلورة، وقبل أن نبدأ في محاضرة اليوم بدراسة مفهوم عملية الفسفرة، سنعرض مثال توضيحي عن هذه الكواشف المعقدة.

المحتوى

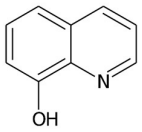
الصفحة	المحتوى
108	**الفسفرة.**
110	الفعالية الكوانتية للفسفرة.
112	**الفلورة المؤجلة.**
112	الفلورة المؤجلة من النوع – P
114	الفلورة المؤجلة من النوع - E

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

Telegram **@Photochemistry_tartousuniv**

مثال توضيحي (4-2):

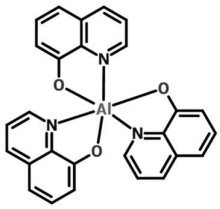
8 -هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline الموضح في الشكل المجاور يشكل معقدات مع عدد كبير من شوارد المعادن، وهو غير قابل للفلورة لأن:



8- هيدروكسي كينولين
8-hydroxyquinoline

"إلكتروناتـ غير الرابطة تؤدي إلى الحالة المثارة (n,π^*)"

ومع ذلك عندما ترتبط هذه الإلكترونات بشوارد Al^{+3}، يكون المركب المتشكل الشكل (7-IV) قابل للفلورة للأسباب التالية:



معقد Complex قابل للفلورة

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

IV -2- **الفسفرة** Phosphorescence

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

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

وهذا يقودنا إلى:

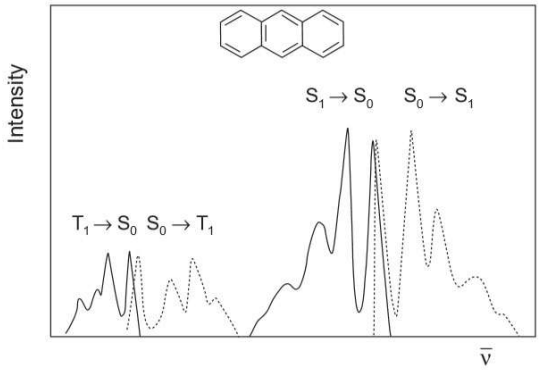
نتيجـــــــــــة:

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 ثلاثية 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، وبالتالي كنتيجة لذلك، والتي تظهر ضمن الشكل (4-6)، يمكننا القول:

"إن انبعاث الفسفرة أقل كثافة وسرعة من عملية انبعاث الفلورة"



الشكل (4-6):
طيف الامتصاص (الخط المنقط) وطيف الانبعاث (الخط المستمر) للأنثراسين في محلول السيكلوهكسان Cyclohexane

لاحظ أنه في الشكل (4-6) السابق، تم رسم شدة الامتصاص (معامل الامتصاص المولي) والانبعاثات بدلالة العدد الموجي، والذي يتناسب مع الطاقة.

نتيجـــــــــــة:

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

يتواجد طيف التفسفر دائماً 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 تلألؤ أكبر بكثير من الجزيئات نفسها في الحالة S_1.

حيث يعبر معامل الامتصاص المولي ε عن مقياس سهولة امتصاص الجزيء للضوء، فكلما كان هذا المعامل أكبر كلما كان الامتصاص أقوى، ويعود صغر هذا المعامل إلى كون عملية خروج الضوء من السوية T_1 إلى السوية S_0 عبر عملية الإخماد سيكون ضعيفاً لأن العملية أيضاً عملية محظورة ولكن بصورة معاكسة.

في حين أن τ_0 تمثل الوقت النظري الذي تبقى فيه الجزيئة في حالة مثارة إذا كان الانبعاث الضوئي هو المسار الوحيد لإخمادها.

أما سبب كون العلاقة عكسية بين ε و τ_0 فيمكن تفسيره وفق ما يلي:

هناك قاعدة نظرية (علاقة آينشتاين) تقول:

"كلما كان الامتصاص لقفزة ما أضعف (ε)، أي معامل الامتصاص صغير، كان الانبعاث العكسي لها أبطأ، أي (τ_0) طويل"

وبالتالي، تبقى الجزيئة عالقة في الحالة المثارة لوقت طويل جداً قبل أن تتمكن من إصدار الفوتون.

إذا خلاصة ما سبق يمكننا القول:

"نتيجةً لعمر التلألؤ الأطول للحالة T_1، تكون الحالة T_1 معرضة بشكل خاص للإخماد، بحيث لا تتم ملاحظة التفسفر في محلول السائل بسهولة، لأنهُ يتم إخماد الحالة T_1قبل حدوث الانبعاث"

حيث أن المعضلة هنا هي في كون الجزيئة عالقة المستوى المثار T_1 لفترة طويلة (ملي ثانية)، وخلال هذا الوقت الطويل نسبياً، فإن الجزيئة لديها فرصة هائلة للاصطدام مع جزيئات أخرى في المحلول قبل أن تتمكن من إصدار فوتون الفسفرة، وبالتالي تكون أمام منافس قوي وهو الإخماد، من خلال تصادم مع جزيء آخر (مذيب، شوائب، أكسجين) والذي تكون نتيجتهِ انخفاض طاقة T_1 عبر عمليات غير اشعاعية (مثل نقل الإلكترون، أو نقل الطاقة وفق آلية دكستر)، حيث تعتبر هذه العمليات المنافسة أسرع بكثير من عملية الفسفرة البطيئة.

مثال توضيحي (4-3):

تخيل أن عليك العد ببطء حتى (1000) قبل أن تصفر (الفسفرة)، فإذا كان هناك أصدقاء حولك يلمسونك باستمرار (التصادمات)، فسوف تشتت انتباهك وتتوقف عن العد (الإخماد) قبل أن تصل إلى 1000، الوقت الطويل الذي تحتاجه (العمر الطويل) هو ما يعطيهم فرصة أكبر لمقاطعتك.

وبالتالي تكون النتيجة العملية في أن المحلول السائل العادي (خاصة مع وجود أكسجين)، يتم اخماد كل أو بعض جزيئات T_1 بواسطة التصادمات قبل أن تنبعث منها أي فسفرة، لذلك لا ترى ضوء الفسفرة بالعين المجردة أو بأجهزة بسيطة.

مثال توضيحي (4-4):

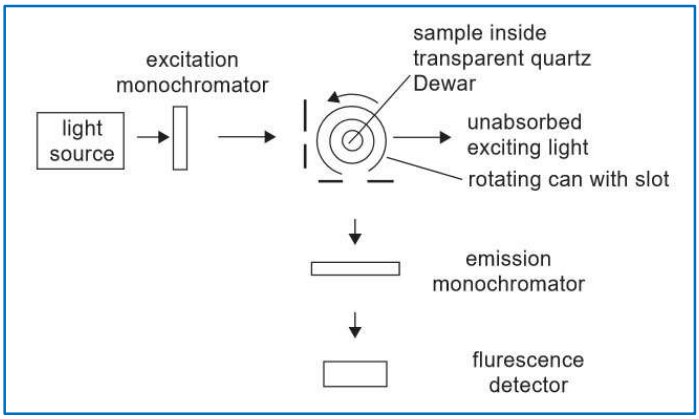
لنفترض أن لدينا صبغة يمكنها الدخول إلى حالة الإثارة T_1، نضع هذه الصبغة في كأس زجاجي عادي (مع هواء)، ثم نسلط ضوءاً فوق بنفسجي على الكأس، حيث سنرى فلورة زرقاء ساطعة من المستوى S_1، ثم تنطفئ فوراً عند إيقاف المصدر الضوئي، ولا نرى بعدها أي توهج مستمر (فسفرة)

السبب: الأكسجين المذاب في الماء يخمد حالة الإثارة T_1 فور تكونها بسرعة أكبر بمليون مرة من معدل الفسفرة.

الآن، من أجل رؤية عملية الفسفرة، نزيل الأكسجين عبر غلي المحلول أو تمرير غاز خامل (نيتروجين أو أرجون) لفترة طويلة، كما نستخدم مذيباً لزجاً مثل الإيثانول في النتروجين السائل (77K)، حيث تقلل هذه العملية من حركة الجزيئات، وبالتالي تقلل فرص التصادمات المخمدة، ثم نسلط الضوء ونطفئهُ، سنرى عندها توهجاً خافتاً مستمراً لبضع ثوان بعد إطفاء المصدر، هذا التوهج المستمر هو عبارة عن عملية الفسفرة من السوية T_1 ، حيث أصبح مرئياً لأننا قمنا بإزالة المخمدات وأبطأنا حركتها.

نتيجة لما سبق، من أجل مراقبة التفسفر من الضروري تقليل أو منع عمليات النشر Diffusion Processes، حيث أن **التقنيات المستخدمة** في الغالب هي:

1. تجميد المحلول عن طريق الغمس Immersion في النيتروجين السائل 77 K مع التأكد من أن المذيب المستخدم لا يؤدي إلى تكوين مادة صلبة معتمة Opaque Solid، بل يتم تشكيل مادة صلبة زجاجية Glassed solid.
يتم تحديد الفسفرة باستخدام جهاز قياس الفسفرة ذو العلبة الدوارة Rotating-Can كما هو موضح في الشكل (4-7).



الشكل (4-7):
مخطط تفصيلي لجهاز قياس الفسفرة ذو العلبة الدوارة

بالإضافة إلى الفسفرة، تكون الفلورة حاضرة بشكل طبيعي، حيث يتم الفصل بين شكلي التلألؤ (الفلورة والفسفرة) من خلال استغلال حقيقة أن حالات T_1 أطول عمراً من حالات S_1، ولذا فإن الفسفرة تستمر لفترة طويلة بعد تلاشي الفلورة.
يتم ضبط دوران العلبة الدوارة بحيث يتم حظر المسار إلى الكاشف Detector عندما يصل الضوء المثير إلى العينة، ويفتح عندما يتم حظر الضوء المثير وانحسار عملية الفلورة (تلاشيها).

2. الفسفرة عند درجة حرارة الغرفة Room Temperature phosphorescence (RTP)، حيث يتم تشتيت Dispersing المركب المراد فحصهُ Under Investigation ضمن قالب بوليميري شفاف مثل البيرسبيكس Perspex.

IV-1-2- **الفعالية الكوانتية للفسفرة** Phosphorescence quantum efficiency

نظراً لأن الحالة الثلاثية يتم إنتاجها عن طريق العبور بين الأنظمة من S_1، فليس كل الفوتونات الممتصة تؤدي إلى حالة T_1 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 الكوانتية للفسفرة وفق ما يلي:

$$\theta_P = k_p/(k_p + \sum k_{nr(ST)})$$

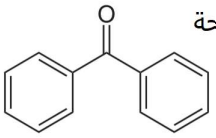
حيث: $k_{nr(ST)}$ ثوابت الانتقالات غير المشعة بين حالة الإثارة الأحادية والثلاثية.

يعطى العائد الكمومي للفسفرة (جزء من الفوتونات المنبعثة 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 التلألؤ الكلي Total luminescence spectrum تحت إشعاع ثابت Steady Irradiation.
إذا كان العائد الكمومي للفلورة معروفاً، عندها يمكن إيجاد العائد الكمومي للفسفرة من خلال مقارنة المناطق النسبية Relative Areas تحت طيفي التصحيح (الطيوف الخاصة بكل انبعاث).

مثال توضيحي (4-5):



سندرس في هذا المثال عملية الفسفرة في البنز فينون Benzophenone الذي يمتلك الصيغة الموضحة جانباً، ولنقم بذلك بعدة مراحل، نبدأها بمرحلة تخيلية في المختبر:

- نحضر محلولاً من البنز فينون في مذيب مناسب مثل الإيثانول، ثم ننزع الأكسجين تماماً ونبردهُ إلى الدرجة (77 K) باستخدام النيتروجين السائل لتقليل الإخماد.
- نسلط ضوءاً فوق بنفسجي ثابت Steady Irradiation على العينة، حيث يمتص المركب الضوء ليُدخلهُ إلى الحالة المثارة S_1.
- نقيس طيف التلألؤ الكلي Total Luminescence Spectrum للعينة تحت هذا الإشعاع، فنجد أننا حصلنا على قمتين:
  - قمة قصيرة الموجة (زرقاء/بنفسجية): تمثل عملية الفلورة $(S_1 \rightarrow S_0)$.
  - قمة طويلة الموجة (خضراء/ صفراء): تمثل عملية الفسفرة $(T_1 \rightarrow S_0)$.

لنفترض أنهُ من دراسات سابقة حصلنا على الثوابت الحركة للبنز فينون في هذه الظروف وكانت:

$$\left(k_f = 1.0 \times 10^6 S^{-1}, \quad k_{ic} = 1.0 \times 10^8 S^{-1}, \quad k_{isc}(ST) = 1.0 \times 10^9 S^{-1}, \quad k_P = 100\ S^{-1} \rightarrow S_0\right)$$

حيث نلاحظ أن ثابت العبور إلى T_1 كبير لأن البنز فينون مشهور بكفاءة عالية في العبور بين الأنظمة.

كما سنعتبر أن مجموع الثوابت غير الإشعاعية (مثل ISC العكسي أو الإخماد المتبقي من T_1) يُعطى وفق ما يلي:

$$\sum K_{nr}\,(ST) = 500 S^{-1}$$

تُحسب الفعالية الكمومية لتكوين الحالة الثلاثية وفق ما يلي:

$$\Phi_T = \frac{k_{isc}(ST)}{(k_{isc}(ST) + k_{ic} + k_f} = \frac{1.0 \times 10^9}{(1.0 \times 10^9 + 1.0 \times 10^8 + 1.0 \times 10^6)} = \frac{1.0 \times 10^9}{1.101 \times 10^9} \approx 0.909$$

أي أن ما يقرب من 90.9% من الجزيئات التي تصل إلى الحالة المثارة S_1 تنتقل إلى الحالة المثارة T_1، وهو عائد ممتاز لتكوين الحالة الثلاثية.
لنقم الآن بحساب كفاءة عملية الفسفرة من المستوى T_1.

$$\theta_P = \frac{k_P}{(k_P + \sum K_{nr}\,(ST))} = \frac{100}{(100 + 500)} = \frac{100}{600} \approx 0.167$$

أي أن من بين كل الجزيئات التي تصل إلى T_1، فقط 16.7% تشع ضوء فسفرة، أما باقي الجزيئات التي تمثل 83.3% فإنهُ يتم إخمادها بطرق غير اشعاعية (تتحول إلى حرارة)، وبالتالي هذه النسبة لكفاءة الفسفرة منخفضة وهو أمر طبيعي، كون عملية الفسفرة عملية بطيئة.

لنحسب الآن الفعالية الكمومية النهائية للفسفرة:

$$\Phi_P = \Phi_P \times \theta_P = 0.909 \times 0.167 \approx 0.152$$

أي أن من بين كل 100 فوتون يتم امتصاصهُ من قبل البنز فينون ويدخل إلى السوية T_1، فإن 15 فوتون فقط سيعاد إشعاعهُ كضوء فسفرة، أي أن الفعالية الكمومية للفسفرة هي (15.2%).

IV -3- **الفلورة المؤجلة** DELAYED FLUORESCENSE

في بعض المركبات، لوحظ انبعاث ضعيف له نفس الخصائص الطيفية (الأطوال الموجية والكثافة النسبية) التي تشبه الفلورة، لكن مع العمر المميز للفسفرة، وهو ما يدعى بالفلورة المؤجلة (تأخر الفلورة).

يتم استخدام آليتين لحساب التأخر في الفلورة:

IV -3-1- **الفلورة المؤجلة من النوع – P** P-type Delayed Fluorescence

يُطلق على هذا النوع من التأخير النموذج – p نظراً لأنه تمت ملاحظته أولاً في البيرين Pyrene، يُظهر انبعاث الفلورة من عدد من الهيدروكربونات العطرية مكونين لهما أطياف انبعاث متماثلة Identical emission spectra:

- يضمحل أحد المكوّنات بمعدل الفلورة الطبيعي.
- الآخر لديه نصف العمر الافتراضي للفسفرة.

يعطى تأثير الأنواع الثلاثية Triplet في الآلية من خلال حقيقة أن الانبعاث المتأخر Delayed Emission يمكن أن يحدث عن طريق المستشعرات الثلاثية، الآلية المقبولة هي:

1. الامتصاص: $S_0 + hv \rightarrow S_1$
2. التقاطع عبر النظام: $S_1 \rightarrow T_1$
3. الإبادة الثلاثية – الثلاثية Triplet-Triplet Annihilation:

$$T_1 + T_1 \rightarrow X \rightarrow S_1 + S_0$$

4. الفلورة المتأخرة: $S_1 \rightarrow S_0 + hv$

إن الحالة S_1 الناتجة عن عملية الإبادة الثلاثية-الثلاثية هي المسؤولة عن الفلورة المتأخرة (المؤجلة)، وعلى الرغم من أنها تنبعث بنفس نسبة الفلورة الطبيعية، إلا أنهُ:

"يتم كبح اضمحلال الفلورة المؤجلة "المتأخرة" نتيجة استمرار تشكلها وفق الخطوة الثالثة (الإبادة الثلاثية – الثلاثية)"

فما هي الإبادة الثلاثية-الثلاثية؟

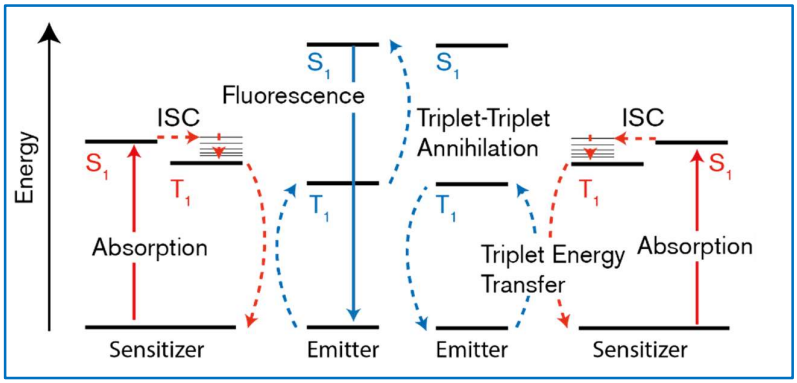
➢ **الإبادة الثلاثية -الثلاثية (TTA)** Triplet – Triplet annihilation

الإبادة الثلاثية -الثلاثية Triplet – Triplet annihilation (TTA) هي تفاعل بين جزيئين كلاهما في الحالة المثارة (T_1)، تحدث عبر آلية نقل طاقة مشابهة لآلية دكستر Dexter، والتي تتطلب تقارب شديد بين الجزيئين (تداخل مداراتهم)، والآلية التفصيلية لهذا التفاعل هو:

عندما يلتقي جزيئين في الحالة (T_1)، يمكن أن يحدث نقل طاقة من أحدهما للآخر، مما يؤدي إلى:

- إخماد (إبادة) أحد الجزيئين، حيث يعود إلى حالتهِ الأرضية (S_0).
- ترقية الجزيء إلى حالة إثارة أعلى، إما:
  - حالة ثلاثية أعلى (T_n).
  - أو حالة إثارة أحادية (S_1) بعد استرخاء داخلي سريع.

في حالة حدوث إبادة ثلاثية-ثلاثية بين جزيئين في حالتهما المثارة $(T_1 + T_1)$، يقوم جزيء واحد بنقل طاقة حالته المماثلة إلى الجزيء الثاني، مما يؤدي إلى عودة جزيء واحد إلى حالته الأرضية (S_0)،ويتم ترقية الجزيء الثاني إلى حالة مثارة أعلى (S_1)، أو حالة ثلاثية أو خماسية أعلى الشكل (4-8).



الشكل (4-8):

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

يمكن للجزيء المثار في (S_1) أن يشع ضوء فلورة عند عودتهِ إلى (S_0)، ولأن هذا الضوء الصادر متأخر زمنياً عن عملية الامتصاص الأولية، ويأتي بعد تشكل الحالات الثلاثية، فإنه يُسمى "**فلورة متأخرة**" أو "**فلورة مؤجلة**".

الصيغة الشهيرة لهذه العملية:

$$T_1 + T_1 \rightarrow X \rightarrow S_1 + S_0$$

ثم يليها عملية الفلورة المؤجلة:

$$S_1 \rightarrow S_0 + hv$$

تمتلك الفلورة المتأخرة عبر TTA بصمة مميزة يمكن ايجازها وفق ما يلي:

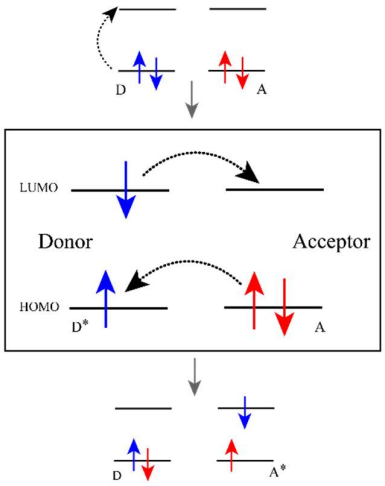
- ✓ شكل الطيف مطابق لطيف الفلورة العادية، لأنهُ صادر من:

$$S_1 \rightarrow S_0$$

- ✓ يمتاز هذا النوع من الفلورة بأن زمن الانحلال أبطأ من الفلورة العادية، لأنهُ يعتمد على عمر الحالة الثلاثية الطويل وعملية التصادم، ولكنهُ أسرع من الفسفرة النموذجية.
- ✓ تتناسب شدة هذه الفلورة مع مربع شدة الضوء المثار (I^2)، لأنها تتطلب تصادم حالتين ثلاثيتين.

➢ آلية دكستر لنقل الطاقة:

يعتبر نقل Dexter للطاقة (يسمى أيضاً نقل الإلكترون التبادلي أو نقل الإلكترون بآلية دكستر) عملية إخماد غير اشعاعي تتطلب اتصالاً مباشراً أو تقارباً شديداً بين الجزيئتين (<1 nm)، لذلك يطلق عليها أحياناً آلية الاتصال، في هذه الآلية ينتقل الكترون مثار من جزيء المانح (D^*) إلى جزيء المستقبل (A)، وفي ذات اللحظة تقريباً، ينتقل الكترون من مستوى طاقة منخفض في المستقبل ليملأ الفجوة التي خلفها الإلكترون المغادر في المانح كما في الشكل (4-9).



الشكل (4-9):
مخطط تفصيلي بين عملية نقل الطاقة وفق دكستر.

إذا الشرط الأساسي: يجب أن يكون للمانح إلكترون في مدار طاقة عال (حالة مثارة)، وللمستقبل مدار فارغ منخفض الطاقة لاستقبال ذلك الإلكترون.

وبالتالي تحدث عملية نقل الطاقة عبر مقايضة إلكترونية متزامنة (تبادل إلكترونين):

- الخطوة الأولى: إلكترون من مدار المانح المثار ينتقل إلى المدار الفارغ في المستقبل.
- الخطوة الثانية: في نفس الوقت، إلكترون من مدار ممتلئ في المستقبل (عند مستوى طاقة أدنى) ينتقل إلى المدار الذي أصبح شاغراً في المانح.

والنتيجة النهائية:

"يعود المانح إلى حالة الأرضية (D)، بينما ينتقل المستقبل إلى حالة إثارة (A^*)"

يعود سبب تسمية آلية دكستر بـ "نقل الإلكترون" لأن الطاقة لا تنتقل عن طريق المجالات الكهربائية، بل عن طريق الانتقال الفعلي للإلكترونات ذاتها عبر الفضاء بين الجزيئتين.

مثال توضيحي (4-6):

إخماد فلورة صبغة ما بواسطة جزيء الأكسجين ($^3O_2$)

عند اصطدام جزيء الصبغة المثار بجزيء أكسجين، يمكن أن تنتقل طاقة الإثارة عبر آلية دكستر، مما يُعيد الصبغة إلى حالتها الأرضية، ويُثير الأكسجين إلى حالة الأكسجين الأحادي التفاعلي($^1O_2$) .

IV-2-3- الفلورة المؤجلة من النوع – E E-type Delayed Fluorescence

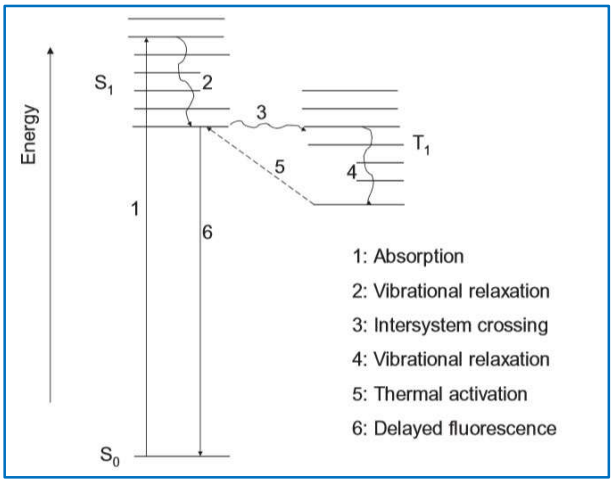
يدعى هذا النوع من الفلورة المؤجلة بـ الفلورة المؤجلة (المتأخرة) المنشطة حرارياً Thermally-activated Delayed Fluorescence، ويُطلق على هذا النوع من التأخير النموذج – E نظراً لأنه تمت ملاحظته أولاً في الأيوسين Eosin.

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

يتطلب تفسير ذلك وجود فجوة صغيرة في الطاقة بين ($S_1 - T_1$)، حيث يتم تأهيل (T_1) مبدئياً 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 (4-10) التالي مخطط جابلونسكي للفلورة المؤجلة المنشطة حرارياً Thermal Activated.

لاحظ كيف انتقل الإلكترون المثار نتيجة التنشيط الحراري Thermal Activation من الحالة (T_1) للحالة (S_1) رغم وجود فجوة طاقة أعلى قليلاً، حيث أن الطاقة الحرارية تساعد في هذا النوع من الانتقالات نتيجة منح الإلكترون الطاقة اللازمة لذلك.



الشكل (4-10):
مخطط جابلونسكي لإلغاء تنشيط جزيء عن طريق الفلورة المتأخرة من النموذج E

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في بداية هذه المحاضرة تطرقنا لمثال توضيحي عن تطبيقات الفلورة الجزيئية في الكيمياء التحليلية، ثم انتقلنا للتعرف على الفسفرة وطيف الفسفرة، ووجدنا أن ظاهرة الفسفرة هي نتيجة للانتقال الإشعاعي بين حالات التعددية المختلفة ($T_1 \rightarrow S_0$)، 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.

وكفقرة أخيرة تناولنا مفهوم الفلورة المؤجلة وأهم أنواعها، حيث لوحظت هذه الظاهرة في بعض المركبات العضوية على شكل انبعاث 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 منهُ هو موجزك عزيزي الطالب بعد قراءة المحاضرة ومعرفة أهم الأفكار التي وردت فيها وتطبيقاتها"

-- نهاية المحاضرة --

في المحاضرة القادمة يوم الأحد تاريخ 2026/01/04 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ الحالات المثارة للألكينات ضمن فصل جديد يحمل عنوان "الكيمياء الضوئية للألكينات".

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

.

د. سعود عبد الحليم كـــده

مكتبة A to Z