

الإصدار الجزيئي Molecular Emission

درسنا سابقا المعايير في مجال ال UV-VIS وهي عبارة عن امتصاص جزيئي للإشعاع الكهرومغناطيسي . وسنتعرف في هذا البحث عن الإصدار الجزيئي الذي يشمل التألق والفسفرة .

أولا - تعريف التألق والفسفرة:

1- التألق Fluorescence :

- إذا حرصنا جزيئة مادة عضوية (قابلة للتألق) بأشعة ضوئية (فوتونات) فإن الجزيئة ستتهدج وتنتقل إلى مستوى طاقي أعلى لا تلبث أن تعود إلى حالتها المستقرة متخلصة من الطاقة بشكل إشعاع كهرومغناطيسي ذو طاقة أقل من طاقة الشعاع المحرض وبالتالي طول موجته أكبر من الشعاع المحرض
- هو إعادة إصدار الشعاع (الضوء) الممتص من قبل جزيئات المادة العضوية وذلك خلال 10⁻⁹ إلى 10⁻⁶ ثانية فهو سريع جدا
- يتوقف التألق مباشرة بعد إزالة الشعاع الوارد

2- الفسفرة Phosphorescence :

- بعض الأجسام تبدي ظاهرة قريبة من التألق تعرف بالفسفرة حيث تسبب مرور المادة عند تحريضها ضوئيا إلى حالة مرحلية ثم تعود إلى حالتها الأصلية مصدرة شعاعا ضوئيا .
- إعادة إصدار الشعاع الممتص من قبل جزيئات المادة العضوية وذلك بعد 10 ثواني أو أكثر من امتصاصه،
- ويمكن أن تستمر من 1 إلى 10⁻⁴ ثانية وقد تصل أحيانا لعدة دقائق أو أكثر بعد إزالة المنبع الضوئي.

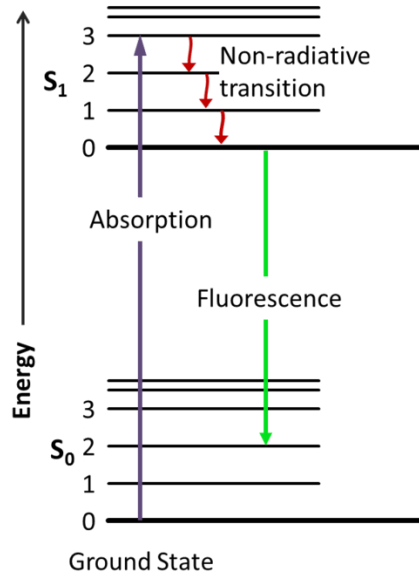
ثانيا- الفرق في العمليات الفيزيائية بين التألق والفسفرة :

المرحلة الأولى لكل من التألق والفسفرة هي:

مرحلة الامتصاص Absorption : إذ تمتص جزيئات المادة العضوية (القابلة للإصدار الجزيئي سواء التألق أو الفسفرة) طاقة شعاع التحريض المناسب. فتهدج الجزيئات حيث تنتقل الإلكترونات فيها من الحالة المستقرة (ground state) إلى إحدى المستويات الاهتزازية في الحالة الإلكترونية المثارة وهي الحالة المثارة

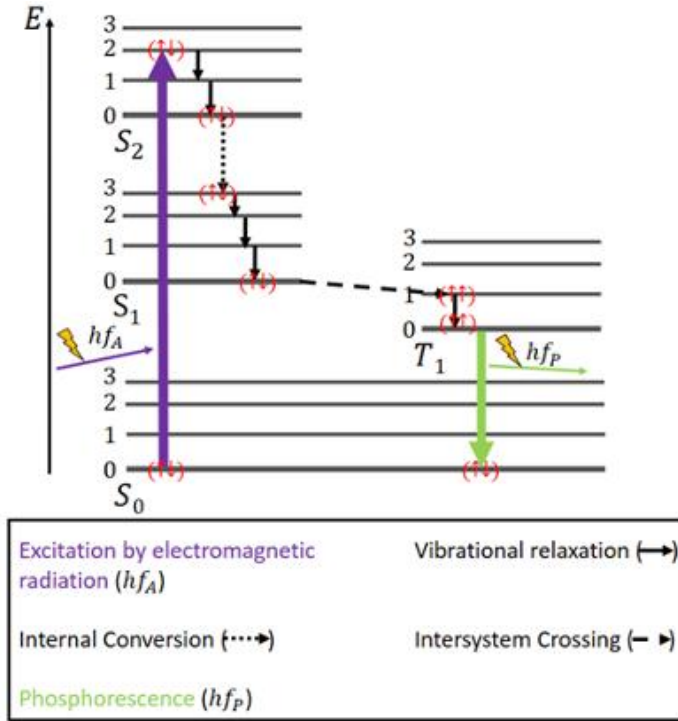
الوحيدة الأولى First Singlet State. بعد هذه المرحلة نلاحظ الفرق بين التألق والفسفرة من خلال مايلي :

1- التألق Fluorescence : بعد الامتصاص مباشرة ينتقل الإلكترون خلال المستويات الاهتزازية في الحالة الالكترونية المثارة حتى يصل إلى أدنى مستوى اهتزازي في الحالة المثارة Lowest Excited Singlet State يفقد خلاله الجزيئة قسم من طاقتها بشكل غير اشعاعي يسمى الاسترخاء الاهتزازي Vibrational Relaxation ثم ينتقل بشكل مباشر إلى Ground State مما يؤدي إلى إصدار إشعاعي ذو طاقة أقل من الإشعاع الممتص المحرض.



2- الفسفرة phosphorescence : بعد الامتصاص وانتقال الإلكترون إلى إحدى مستويات الاهتزاز ضمن الحالة المثارة فإن الإلكترون المثار ممكن أن يغير اتجاهه عبر عملية العبور بين الأنظمة Intersystem Crossing مما يؤدي إلى تحول حالة الإلكترون من singlet إلى Triplet. ثم يخضع لعملية الاسترخاء الاهتزازي حتى الوصول إلى المستوى الاهتزازي الأدنى من الحالة

المثارة لينتقل بعدها مباشرة إلى Ground State مصدرا شعاعا كهرومغناطيسي ذو طاقة أقل من طاقة الشعاع الممتص (وحتى أقل من طاقة شعاع التآلق)



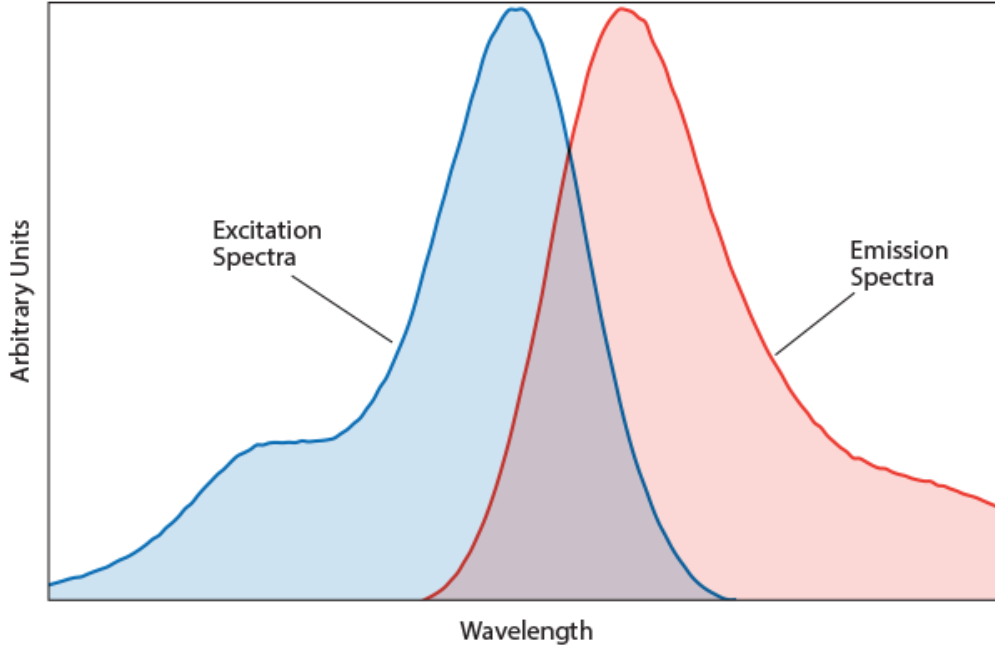
Note: زمن التحريض للفسفرة أطول من زمن التحريض للتآلق كما أن زمن الإصدار للفسفرة يكون أكبر ولذلك نستفيد من هذه الحالة في ملابس شرطة المرور والإشارات المرورية.

الفسفرة	التآلق	
بعد 10 ثواني أو أكثر من الامتصاص	بعد 10^{-9} - 10^{-6} ثانية من الامتصاص	زمن الإثارة
يستمر من 10 ⁻⁴ ثانية إلى ثانية واحدة وحتى ممكن عدة دقائق بعد إزالة المصدر الضوئي	يتوقف مباشرة بعد إزالة المصدر الضوئي (إشعاع الإثارة)	فترة الإصدار
أقل	أكبر	طاقة شعاع الإصدار
أكبر	أقل	طول شعاع الإصدار

ثالثا- الطيف الناتج عن الإصدار الجزيئي:

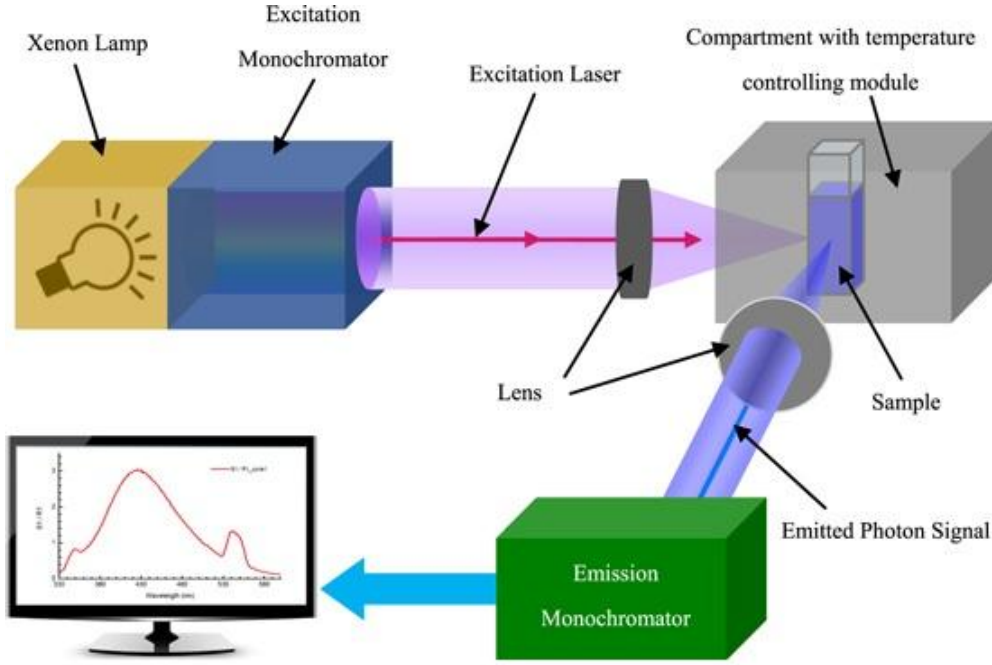
تعطي المركبات المتألقة ضمن شروط مناسبة طيفا خاصا بها ، الحالات الأكثر تداولاً يكون شعاع التحريض وشعاع الإصدار في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي ، يمكن للشعاعين أن يقعوا في المنطقة نفسها، وقد يكون شعاع الإصدار في منطقة تالية لمنطقة شعاع التحريض .

عادة يكون لدينا طيفين : الأول طيف الامتصاص (التحريض) والثاني طيف الإصدار (تآلق أو فسفرة) نلاحظ أن طول موجة الامتصاص الأعظمي (شعاع التحريض) تقابل الموجة الأولى (الأقصر طولاً) بينما الموجة الثانية هي موجة الإصدار ذات الطول الأكبر .. وذلك بسبب ضياع جزء من الطاقة الممتصة نتيجة اصطدام الجزيئات مع بعضها او مع جزيئات المحل نتيجة الاسترخاء الاهتزازي والعبور بين الأنظمة . ويكون فقد الطاقة أكبر في الفسفرة عن التآلق.



عند مقارنة طيف الإصدار الناتج عن تحريض ضوئي لجزيئة ما بطيف الامتصاص الضوئي لنفس الجزيئة نجد وكأن أحدهما هو خيال الآخر معكوسا في المرآة. ويتم اختيار شعاع التحريض لجزيئة ما (قابلة للإصدار) بحيث يكون له طول موجة الامتصاص الأعظمي لهذه المادة.

رابعاً - مقياس التآلق Fluorescence Spectroscopy :



Fluorescence spectroscopy

- 1- منبع ضوئي : على شكل مصباح يعمل على أبخرة الزئبق أو مصباح يعمل على مبدأ آخر (xenon) وهذا المنبع الضوئي يعطي طاقة كبيرة جداً.
- 2- مستفرد اللون Monochromator للضوء المحرض أو الأولي: يسمح بمرور ضوء وحيد اللون ويكون على شكل مراشح أو موشور أو شبكة انعراج.
- 3- محفد *cuvette* : عادة مصنوعة من الكوارتز .
- 4- مستفرد اللون الخاص بالإصدار Emission Monochromator : مماثل للمستفرد الأول ومخصص للضوء المصدر أهم ما يميزه أنه يتوضع بشكل عمودي (زاوية قائمة) مع حجرة العينة لتقليل التداخلات
- 5- متحري التآلق Detector : يمكن استخدام المتحريات الخاصة بمقياس UV-VIS لكن أكثر استخداماً هو أنبوب التضاعف الضوئي الذي ذكر سابقاً.

Note : في بعض الأجهزة يوضع بعد حجرة العينة على استقامة واحدة مع المنبع الضوئي متحري لقياس شدة الضوء النافذ وتحويله إلى امتصاص. وعندها المسح الطيفي يظهر لنا طيفين أحدهما للامتصاص والآخر للإصدار.

خامسا- ميزات مقياس التآلق:

- طريقة كشف ومعايرة (تحليل كيميائي وكمي) لمركبات معينة توجد بكميات قليلة ضمن وسط يحوي كميات كبيرة لمركبات غير متألقة.
- أكثر الطرق الضوئية حساسية هي التآلق، حيث يتميز مقياس التآلق بحساسية عالية جدا تصل حوالي 10^{-8} إلى 10^{-10} $\mu\text{g} / \text{ml}$ أي مايعادل 10^{-6} إلى 10^{-14} g حيث نتمكن عند تحسين شروط التجربة من الوصول إلى حساسية عالية جدا، في حين تكون حساسية القياسات بالامتصاص بواسطة UV-VIS بحدود 10^{-6} إلى 10^{-3} g أي تكون حساسية مقياس التآلق أكبر حوالي 3 أضعاف. لذلك نستخدم محاليل ممددة جدا.
- كما يتمتع مقياس التآلق بنوعية عالية جدا specificity بشكل أكبر من الطرائق الطيفية الضوئية الأخرى نظرا لاختيار طولي موجة أحدهما خاص بالإثارة والآخر خاص بالتآلق.

سادساً- التآلق والبنية الكيميائية Fluorescence and chemical structure

- ليس هناك قواعد صارمة تحدد المركبات العضوية المتألقة هناك فقط أسس عامة يمكن أن تعطى في هذا المجال:
- معظم الجزيئات القادرة على امتصاص أشعة UV (التي تملك تنقلات $\pi\pi^*$) تكون قادرة على القيام بعملية التآلق. فالمركبات التي تبدي تآلق هي:

- المركبات ذات الروابط المضاعفة المتعددة وذات الأنظمة الترايفية.
- المركبات العطرية.
- المركبات ذات الحلقات الغير متجانسة (الفوران او البيران) يظهر فيها ظاهرة الإصدار الجزيئي . علما أن وجود حلقات غير متجانسة(التي تحتوي على ذرة O - N - S) ينقص التآلق ويزيد إمكانية حدوث فسفرة. ويفسر ذلك أن وجود الأزواج الالكترونية الحرة في الذرات الموجودة في الحلقات الغير متجانسة تسبب حدوث التنقل $n\pi^*$ عند إسقاط أشعة الUV على الجزيء فينتقل الجزيء إلى حالة triplet . فيحدث فسفرة ولا يحصل تآلق.
- المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع والبنية الفراغية تكون قليلة الحركة والدوران تبدي تآلقا أشد من المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض والبنية الكيميائية ذات الحرية في الحركة الدورانية وذلك لأن المركبات حرة الحركة تخسر طاقتها على شكل اهتزاز وتصادمات بدلا من التآلق وبالتالي نلاحظ:

ملاحظات هامة في التآلق :

- يزداد تآلق الفحوم الهيدروجينية من البنزن إلى الانتراسين .
- إن استبدال ذرات الهيدروجين بالمجموعات $NH_2 - OH - N(CH_3)_2$ تزيد من التآلق عموما وتحرفه نحو طول موجة أكبر.
- هدرجة المركبات العطرية في مواقع تقطع التراقيق فيها يسبب انتقال التآلق نحو موجات أقصر في مجال الuv وممكن أن تلغيه تماما.
- المجموعات الساحبة للالكترونات مثل : الهالوجينات , I, Br ,Cl, و COOH و NO2 **كابحة للتآلق** (وجودها يؤدي إلى تثبيط أو إيقاف التآلق وخاصة الهالوجينات. حيث تضعف الهالوجينات شدة التآلق عموما ويزداد التأثير من اليود فالبروم فالكلور بينما الفلور تأثيره لا يذكر غالبا.

➤ العناصر في الحالات المعدنية لا تتألق ، ولكن في بعض الأحيان تشكيل المعقدات العضوية المعدنية تعزز التألق , (مثل تجربة المورين : حيث يعتبر المورين لوحده مركب غير متألق، كما تعتبر شاردة الألمنيوم لوحدها غير متألقة ولكن عند تشكيل معقد مورين ألنيوم بنتج معقد متألق.

سابعا- العوامل المؤثرة على التألق:

1- الإخماد Quenching : يعرف على أنه تخفيض شدة التألق وذلك بسبب

بعض التأثيرات النوعية لمكونات محلول المادة المتألقة بحد ذاته

a- الإخماد الذاتي Concentration Quenching :

أو ممكن تعرف بالمرشحة الداخلية أو إخماد التركيز

حيث يمكن لمحلول المادة ذو التركيز العالي من أن يمتص الشعاع المتألق مما يؤدي إلى نقصان شدة التألق، ولذلك يجب أن تكون المحاليل المستخدمة في مقياس التألق ممددة . فالعلاقة عكسية بين شدة التألق والتراكيز المرتفعة للمادة المتألقة.

ففي وسط ممدد تكون التألق متناسب طردا مع تركيز المادة المتألقة , في حين عندما يكون تركيز المحلول مرتفعا فكثافته الضوئية تكون مرتفعة فلا تصل الأشعة المحرصة بشكل متكافئ لجميع أجزاء المادة المتألقة ضمن المحفد ممايسبب انفاض في شدة التألق .

ويجب أن نشير أن تأثير المرشحة الداخلية قد يكون نوعي (مرتبط بالمادة المفحوصة ذاتها) أو غير نوعي (يعود إلى مادة أخرى موجودة ضمن المحلول وتمتص الضوء في طول الموجة نفسه).

b- إخماد كيميائي Chemical Quenching:

- ينتج عن تغير في الطبيعة الكيميائية للمادة المتألقة نتيجة تفاعلها مع مادة ما أو تداخلها معها مما يؤدي إلى نقصان شدة التآلق أو اختفائه كليا.
- تغير درجة الPH يؤدي إلى تخفيض شدة التآلق حيث تتمتع كل مادة بدرجة PH مفضلة تعطي عندها أكبر شدة تآلق. وتأثيره يكون مرتبط بالشكل الشاردي للمركبات علما ان وجود شحنة في الجزيئة ليس ضروريا إطلاقا لملاحظة التآلق حيث بعض المركبات تكون متألقة بحالتها الجزيئية وبحالتها الشاردية والاختلاف يكون بحزم الامتصاص والإصدار .
- كذلك تؤثر المحلات تأثيرا كبيرا في التآلق أي يجب اختيار الوسط مائي أو عضوي. أذ أن هنالك مواد لا يظهر تآلقها إلا ضمن وسط معين ويمكن أن يختفي التآلق في أوساط أخرى.

2- تأثير الأوكسجين المنحل :

يمكن أن يؤدي الأوكسجين المنحل إلى أكسدة المواد المتألقة غالبا مما يسبب انخفاض شدة التآلق أو زواله ، فيفضل عدم وجوده . فالعلاقة عكسية بين الأوكسجين الحر وشدة التآلق.

3- تأثير الحرارة:

ارتفاع درجة الحرارة يزيد من حركة الجزيئات واهتزازها وتصادمها مما يؤدي إلى ضياع قسم أكبر من الطاقة الممتصة بشكل غير إشعاعي، وإذا ماتجاوز حد معين يؤدي إلى إضعاف التآلق بشكل كبير أو إلغائه.

4- تأثير اللزوجة:

تخفف لزوجة الوسط من الاهتزاز وبالتالي ضياع أقل في الطاقة . فكلما ازداد لزوجة الوسط زاد التآلق. فالعلاقة طردية بين اللزوجة والتآلق (ضمن حدود معينة).

ثامنا- التحليل الكيفي والكمي للجزيئات العضوية اعتمادا على التآلق:

التحليل الكيفي : نستطيع كشف وجود المواد العضوية القادرة على القيام بالإصدار الجزيئي (التآلق) عند تعريضها لشعاع UV وتآلقها . وكما يمكن كشف المادة من خلال دراسة طيفي الامتصاص والإصدار الخاصين بها الذي يعطيه مقياس التآلق عن إجراء مسح طيفي للإصدار.

التحليل الكمي: نستطيع معايرة الجزيئات المتألفة بواسطة جهاز التآلق : حيث التناسب يكون **طردا** بين عدد الجزيئات المتألفة (تركيز المادة) وشدة شعاع الإصدار .. لذلك بيانيا تكون العلاقة خطية عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ والذي ينتج من قراءات تآلق سلسلة متزايدة التراكيز من عياري لنفس المادة . ولحساب تركيز المجهول يُسقط تآلق المجهول على المنحني المستقيم ويُحسب تركيزه.