الفصل الثالث

الانبعاث الجزيئي (التحليل الضيائي)

Molecular Emission

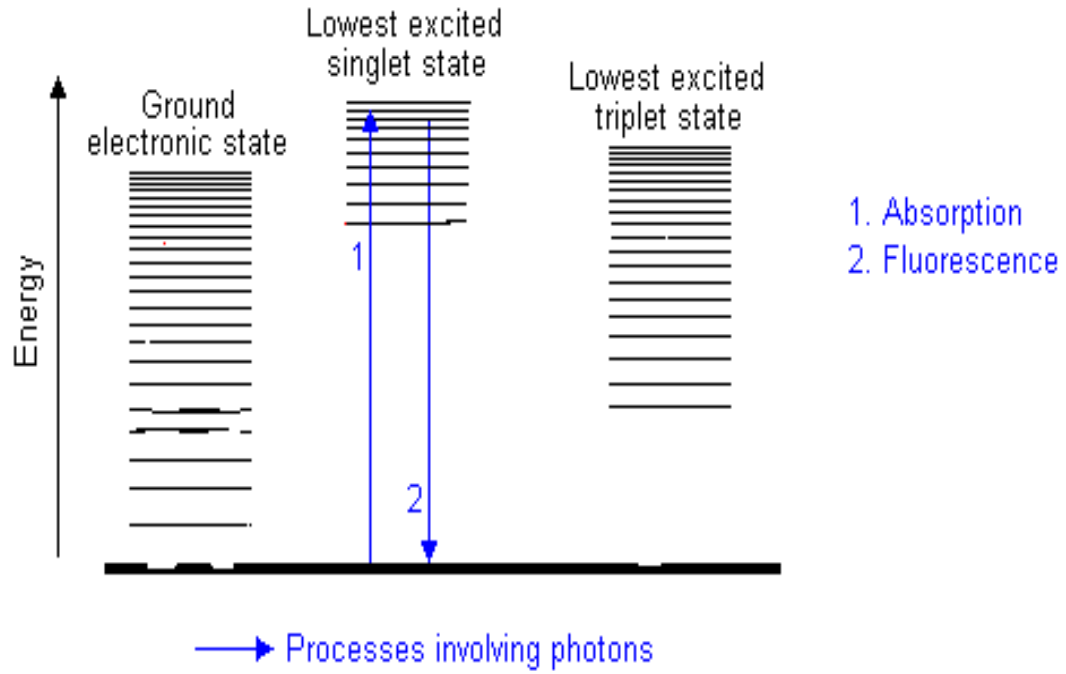
(Molecular Luminescence)

- عند تسليط حزمة من الاشعة فوق البنفسجية على جزيئات المادة في المحلول فان هذه الجزيئات تمتص جزء من الطاقة الاشعاعية و تصبح مثارة و تفقد الطاقة المكتسبة على هيئة أشعة مرئية (الضياء luminescence)
- شدة الاشعة المنبعثة من الجزيئات المثارة تتناسب مع تركيز الجزيئات في المحلول

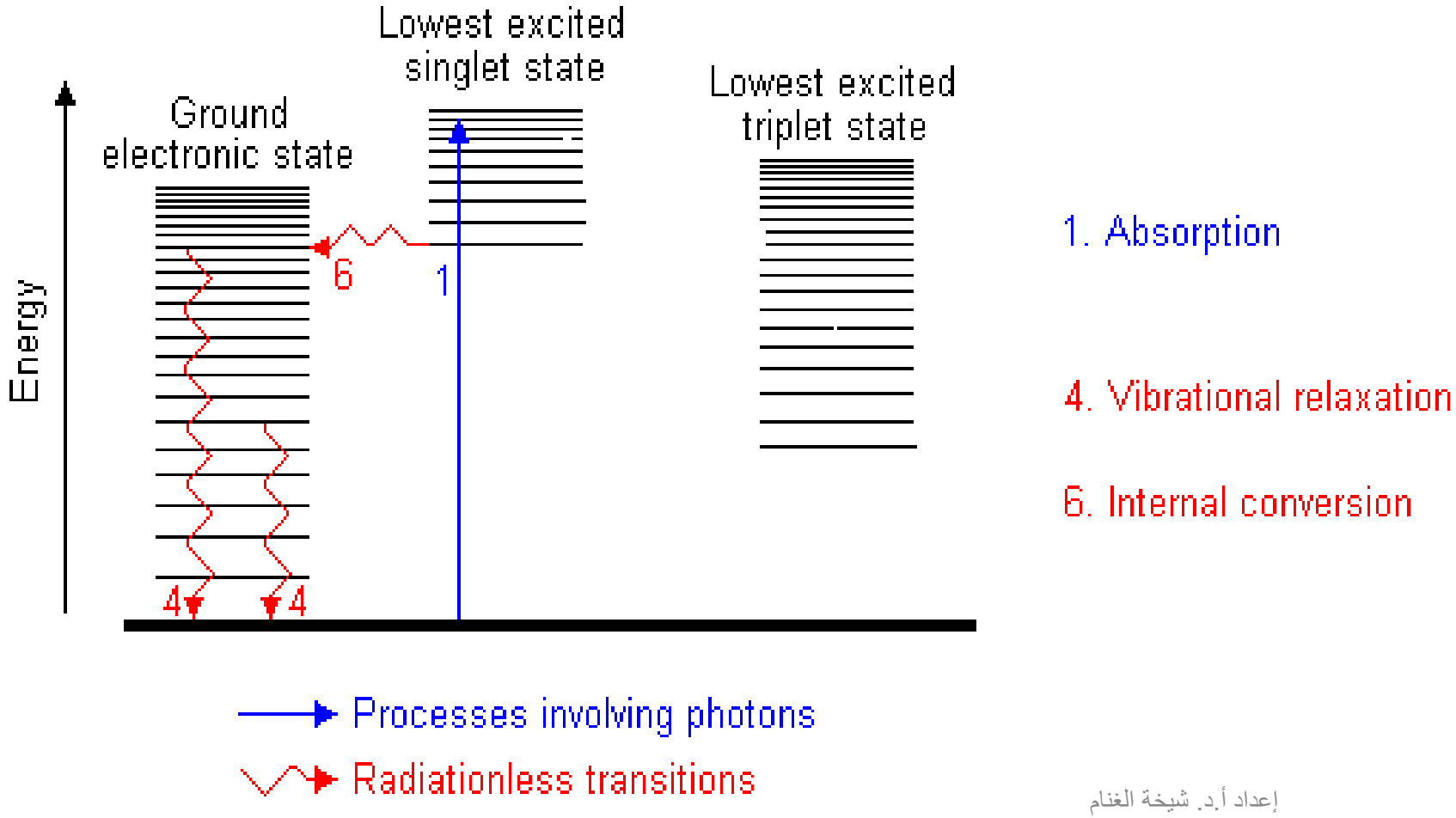
- عندما يمتص الجزئ جزء من الطاقة الاشعاعية المسلطة عليه تنتقل الالكترونات من مستوى الطاقة الالكتروني السفلي الى مستوى الطاقة الالكتروني الاعلى (10^{-15}من الثانية) يكون مصحوباً بتغيرات اهتزازية و دورانية في الجزئ (حالة الاثارة تستمر 10^{-8} من الثانية) و يفقد الجزئ طاقته بعدة طرق:

١- يفقد كل الطاقة المكتسبة على هيئة أشعة تألق (Fluorescence)

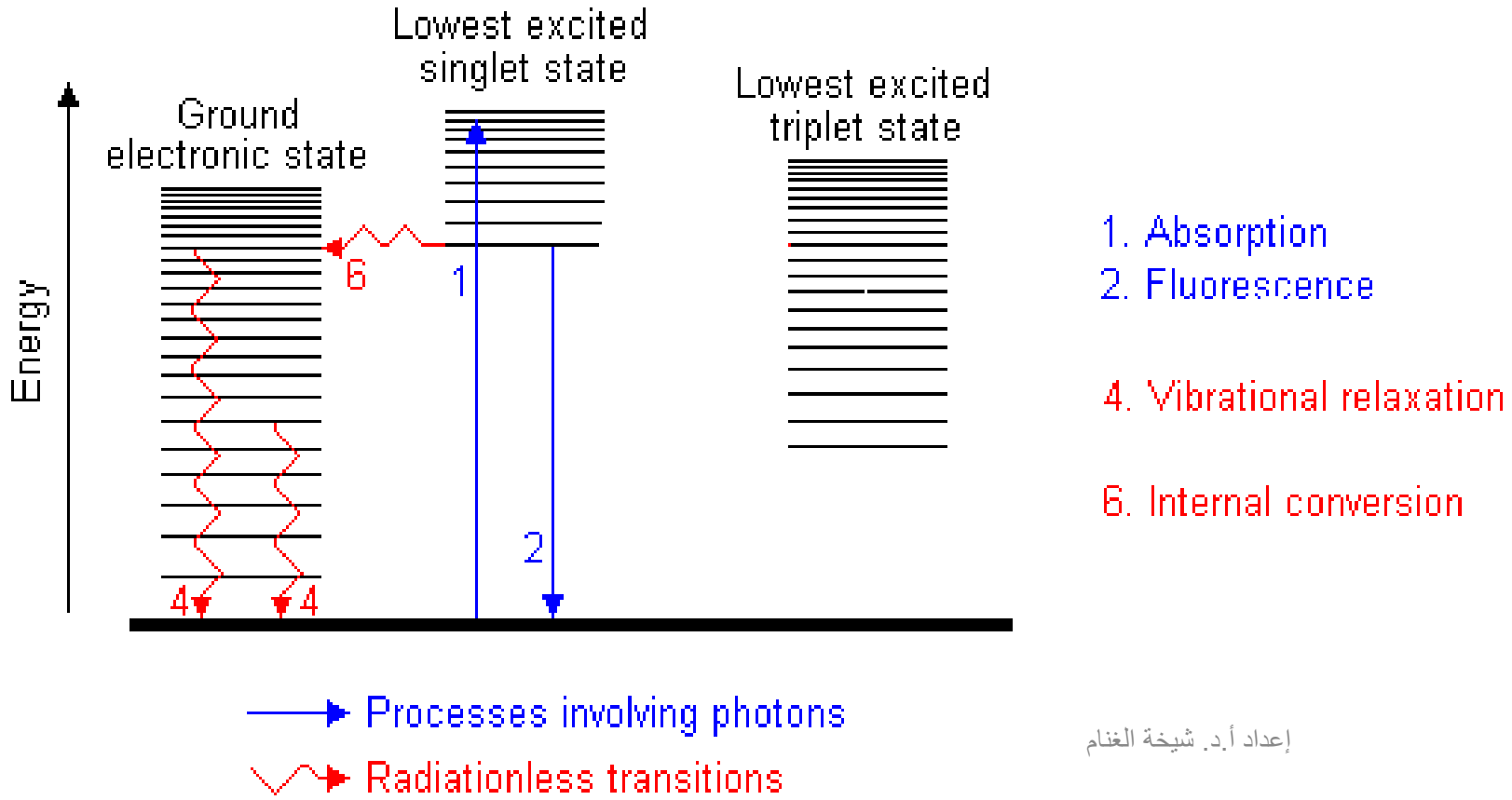
(طول موجة الاشعة الممتصة = طول موجة أشعة التألق)(التألق الرنيني)



- **٢- يفقد الجزئ طاقته على هيئة حرارة أو قد تنتقل طاقته كلها الى جزيئات اخرى أثناء التصادم (التحول الداخلي أو انطفاء التألق أو الانتقال غير المشع)**

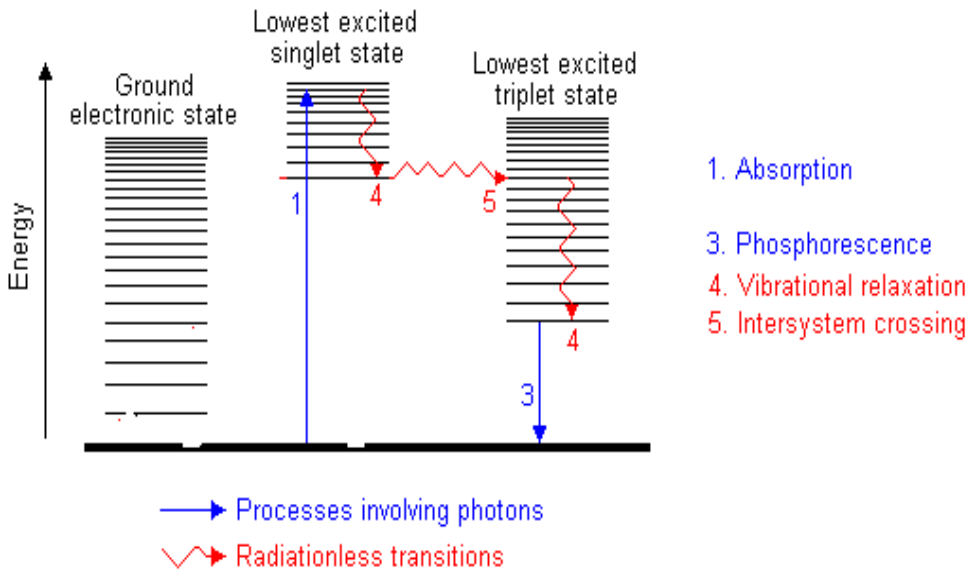


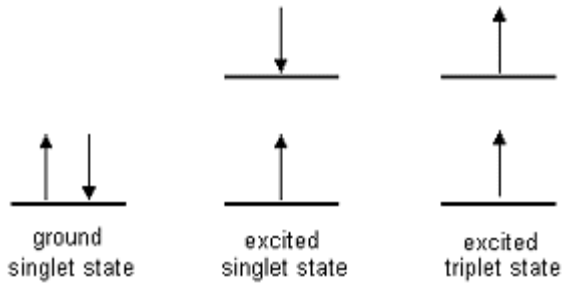
- ٣- يفقد الجزئ جزء من طاقته على هيئة حرارة أثناء تصادمه مع جزيئات المذيب(انتقال غير مشع) و الجزء المتبقي يفقد على هيئة تألق (طول موجة التألق أطول من طول موجة الاشعة الممتصة)(التالق غير الرنيني)



- يحدث التألق بسرعة فائقة أي بعد 10^{-9} - 10^{-6} من الثانية من وصول الجزئ الى حالة الاثارة لذا يصعب قياسه بعد قفل مصدر الاشعة و لهذا يقاس اثناء عملية الاثارة.
- التألق الرنيني أكثر حساسية من التألق غير الرنيني لان شدة الاشعة المنبعثة من الاول أكبر من الثاني.
- في عملية التألق فان الالكترون ينتقل من مستوى الاثارة الاحادي الى السفلي دون أن يحدث تغير في اتجاه دورانه المغزلي.

- ٤- قد يحدث في بعض الجزيئات انتقالا غير مشع للالكترون من مستوى الطاقة الاحادي الى مستوى الطاقة الثلاثي و يحدث تغير في اتجاه دورانه المغزلي (العبور الداخلي) و بعد ذلك ينتقل الالكترون من مستوى الطاقة الثلاثي الى مستوى الطاقة السفلي مغيرا اتجاه دورانه المغزلي و يبعث أشعة وميضية (Phosphorescence) ذات طول موجة أطول من الاشعة الممتصة





نستنتج مما سبق:

- أن أشعة التالق تنتج عن انتقال الالكترون من مستوى الاثارة الاحادي الى المستوى السفلي دون حدوث دوران مغزلي للالكترون بينما تحدث الاشعة الوميضية نتيجة انتقال الالكترون من مستوى الاثارة الثلاثي الى السفلي مع حدوث الدوران المغزلي.
- كل من التألق و الوميض يقعان في المجال المرئي غالبا و طيفهما يشبه طيف الامتصاص الجزيئي.
- الوميض غالبا ما يصدر عن المواد الصلبة بينما التألق يصدر عن المواد الصلبة و الذائبة.

التحليل التألقي Fluorimetry

جزئ مستقر + أشعة (λ)

↓

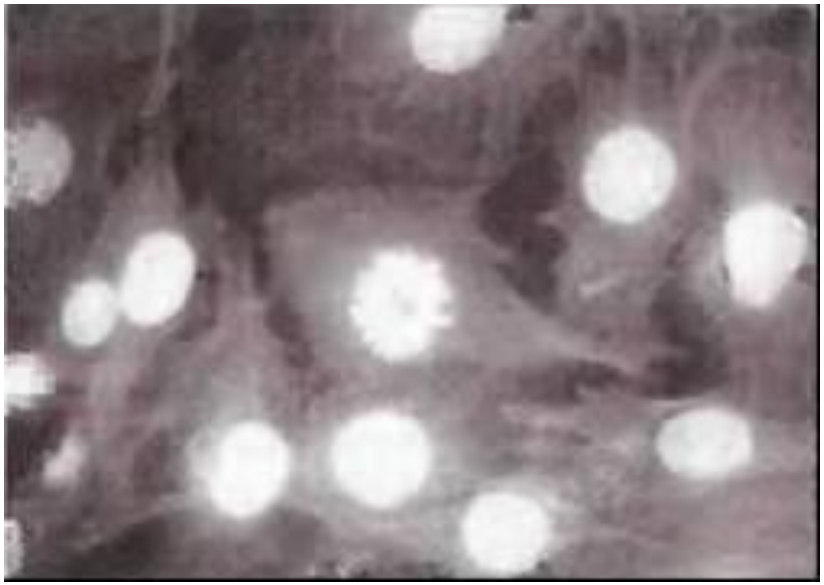
جزئ مثار

↓

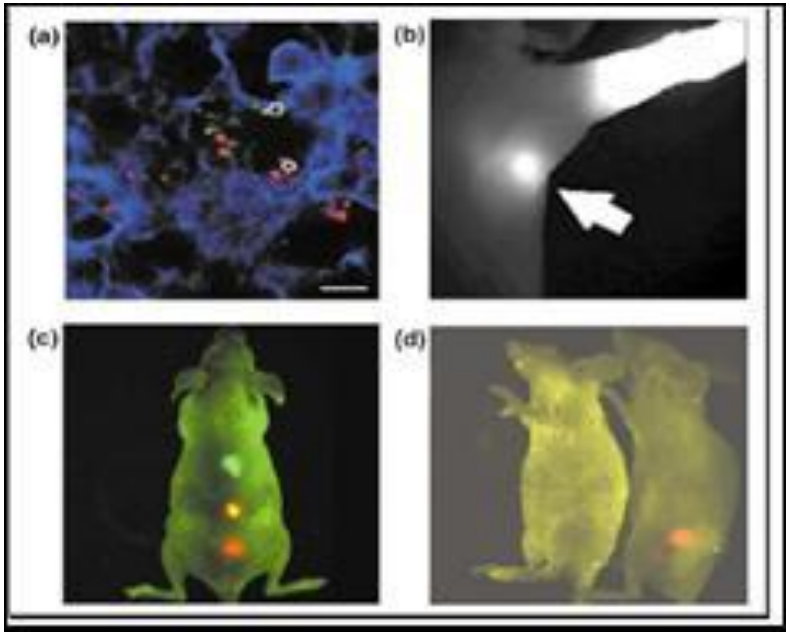
جزئ مستقر + أشعة تألقية (λ`)

λ` غالباً أطول من λ

Fluorimetry التحليل التألقي

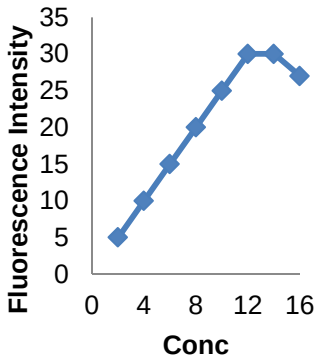


Immunofluorescent light micrograph of cancer cells. The cell in the center of the photo is in the prophase stage of mitotic cell division.



In vivo targeting and imaging with QDs.

العوامل المؤثرة على شدة التألق



١- التركيز :

شدة أشعة التألق تتناسب طردياً مع شدة الاشعة الممتصة

شدة الاشعة الممتصة تتناسب طردياً مع التركيز

شدة اشعة التألق تتناسب طردياً مع التركيز

$I_F = K C$, $I_F = 2.303\, K' \varepsilon \ell C I_o$, $I_F = K'(I_o - I_t)$.

٢- الانطفاء:

ظاهرة تساعد على تقليل شدة التألق

العوامل المؤثرة على شدة التألق

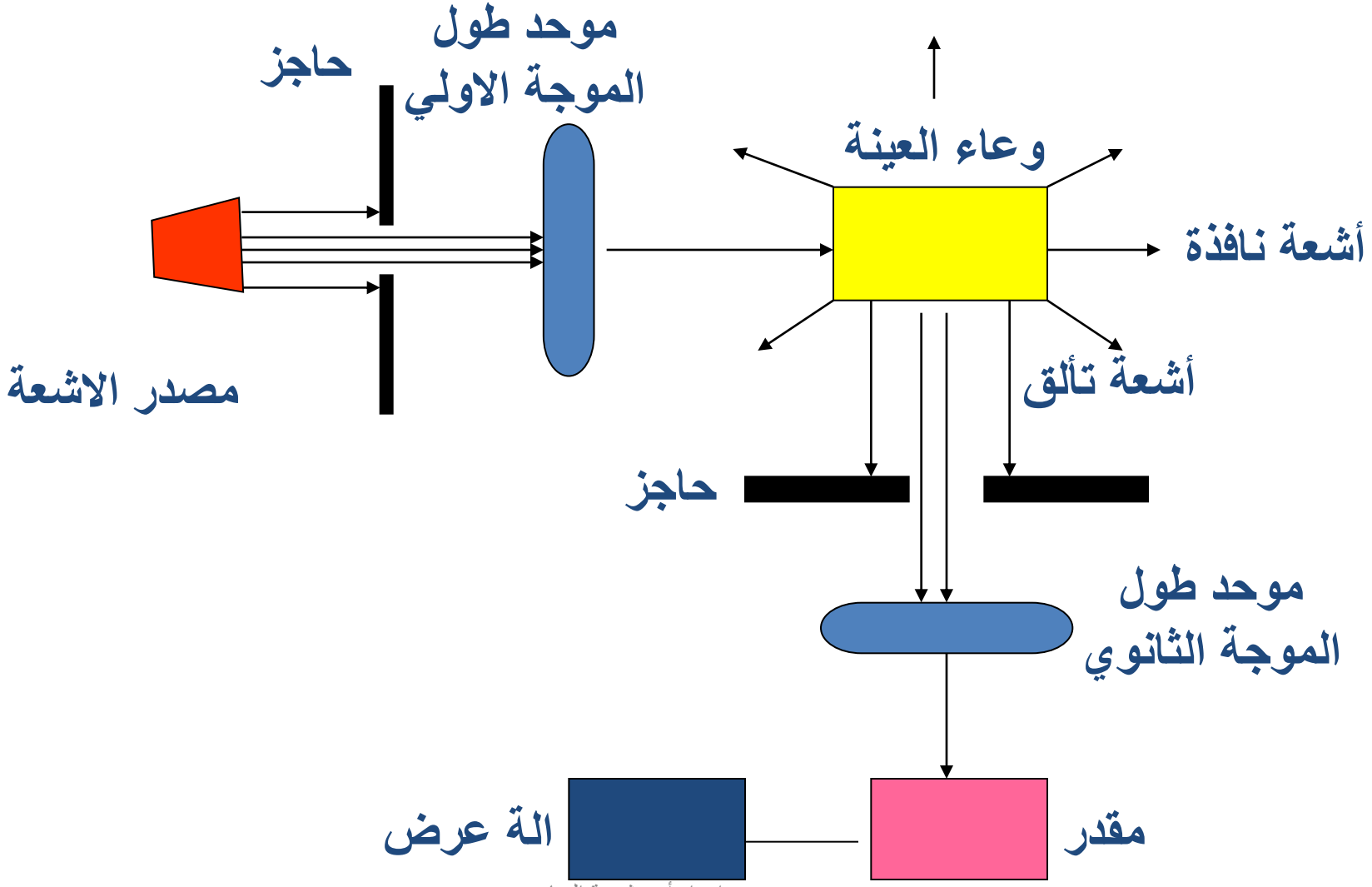
٣- الحرارة :

خفض درجة الحرارة واستخدام مذيبات أكثر لزوجة يقلل من حركة الجزيئات ويقلل من فقد الطاقة بالتصادمات والإهتزازات ويزيد من شدة التألق.

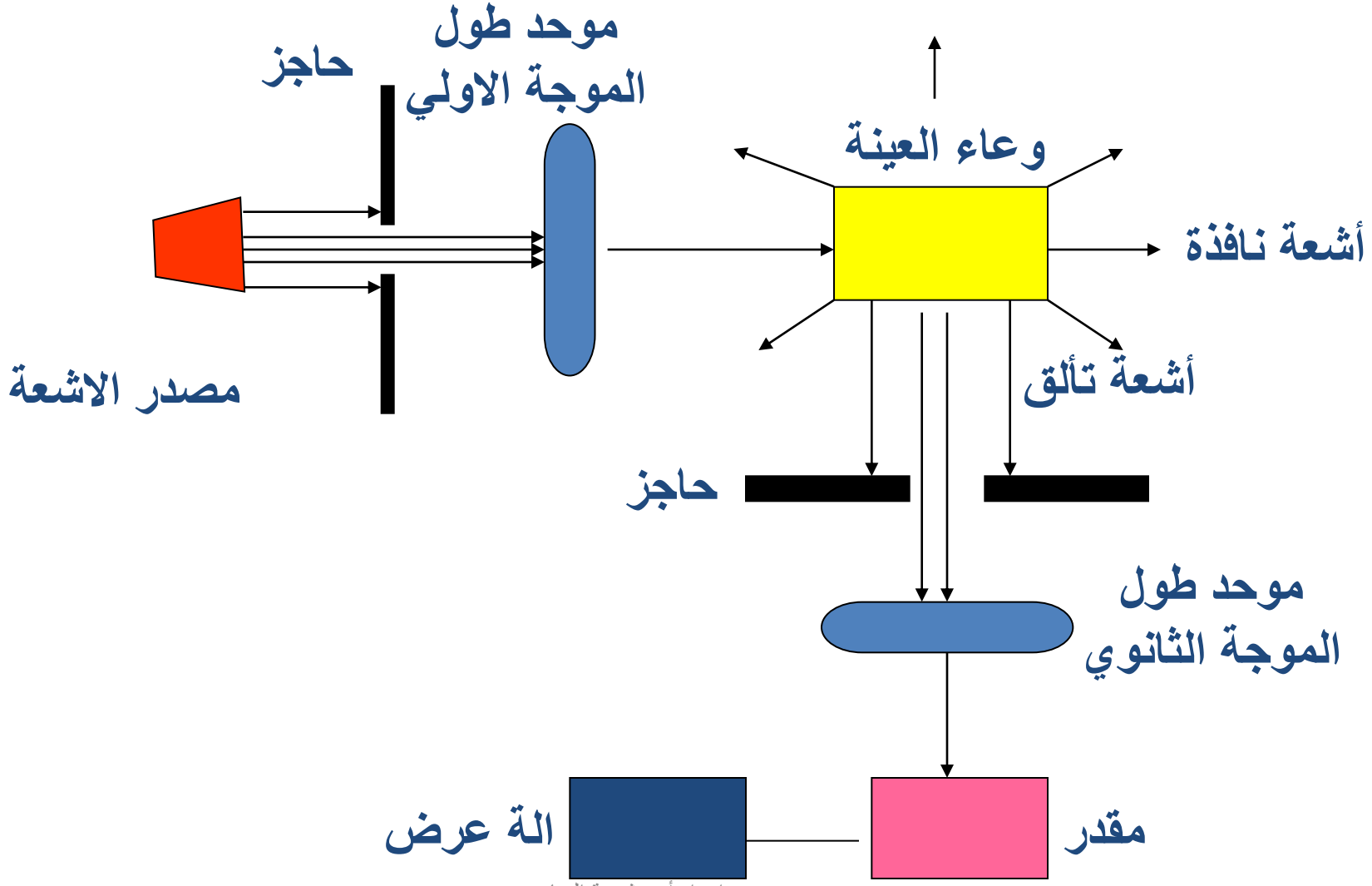
٤- الرقم الهيدروجيني :

تعتمد شدة التألق على الرقم الهيدروجيني لذلك لابد من ايجاد الرقم الهيدروجيني المناسب

أجهزة التحليل التألقي



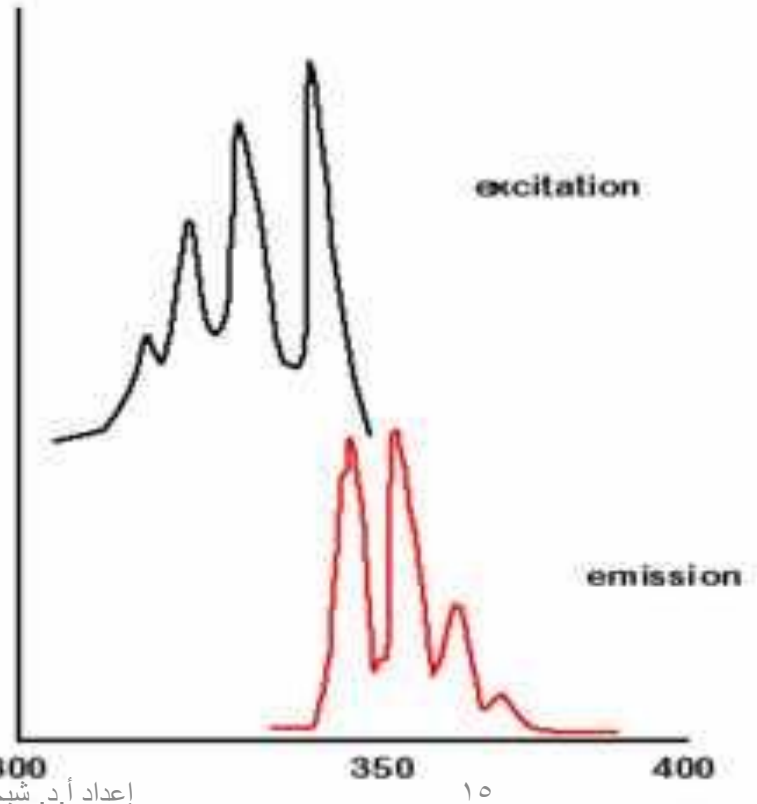
طيف التألق و طيف الاثارة (Emission and Excitation Spectra



طيف التألق و طيف الاثارة (Emission and Excitation Spectra

Remember that the top spectra is absorption and the bottom is emission.

Now we not only need to deal with the λ_{max} for absorption but the emission λ_{max}.

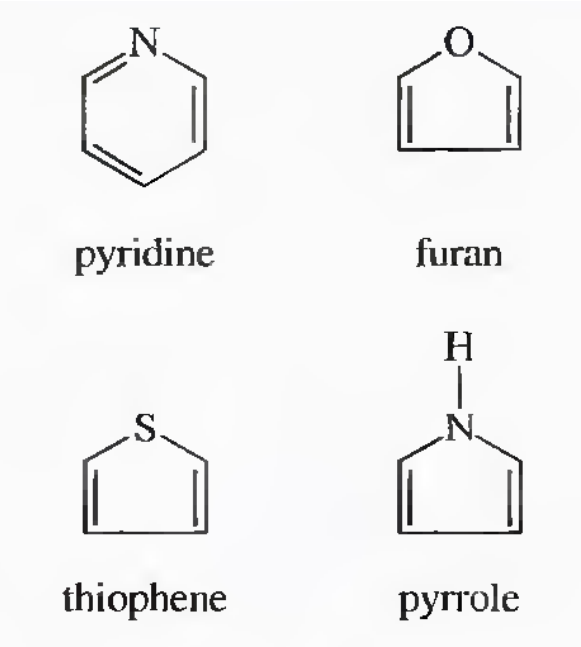


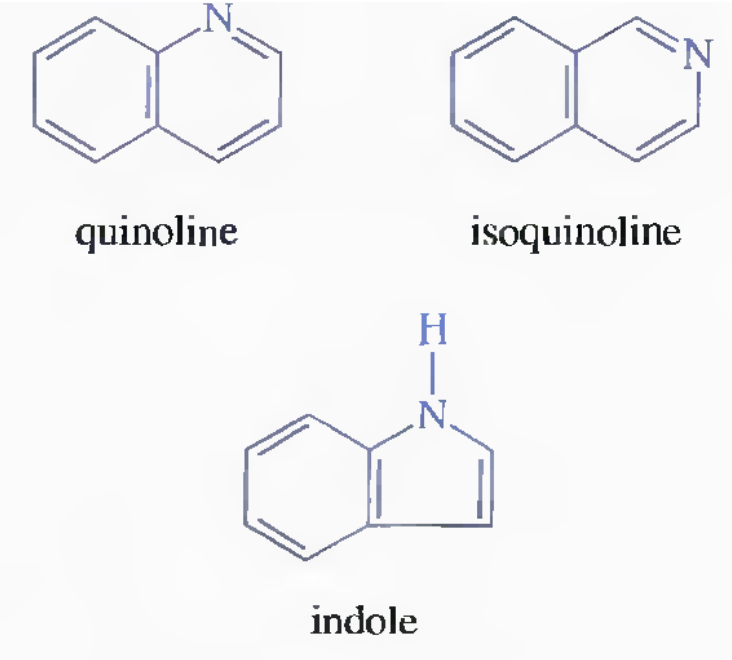
مميزات التحليل التألقي

- بزيادة شدة الأشعة الساقطة تزداد شدة الأشعة المنبعثة وبالتالي فإن طرق الإنبعاث الجزيئي تعتبر ١٠-١٠٠٠ مرة أكثر حساسية من طرق الإمتصاص الجزيئي (في طرق الإمتصاص الجزيئي ، شدة الأشعة الممتصة لا تعتمد على شدة الأشعة الساقطة)
- يستعمل لتقدير التراكيز في حدود جزء من البليون
- العلاقة بين شدة التألق و التركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز
- التحليل التألقي اكثر انتقائية من طريقة الامتصاص الجزيئي بسبب استخدام موحد طول موجة للإثارة وموحد آخر للإنبعاث. (في طرق الإمتصاص الجزيئي ، نستخدم موحد طول موجة واحد للأشعة الساقطة فقط)

تطبيقات التحليل التألقي

- المركبات التي تبعث أشعة تألقية هي المركبات العضوية ذات التركيب الحلقي و التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة.
- المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل البيريدين و الفيوران و الثيوفين و البيرول لا تبعث أشعة تألق، أما المركبات الملتحمة المحتوية على هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة فانها تبعث أشعة تألق.





مركبات أروماتية لا تبعث أشعة تألق

مركبات أروماتية تبعث أشعة تألق

تطبيقات التحليل التألقي

Effect of Substitution on the Fluorescence of Benzene Derivatives*

Compound	Relative Intensity of Fluorescence
Benzene	10
Toluene	17
Propylbenzene	17
Fluorobenzene	10
Chlorobenzene	7
Bromobenzene	5
Iodobenzene	0
Phenol	18
Phenolate ion	10
Anisole	20
Aniline	20
Anilinium ion	0
Benzoic acid	3
Benzonitrile	20
Nitrobenzene	0

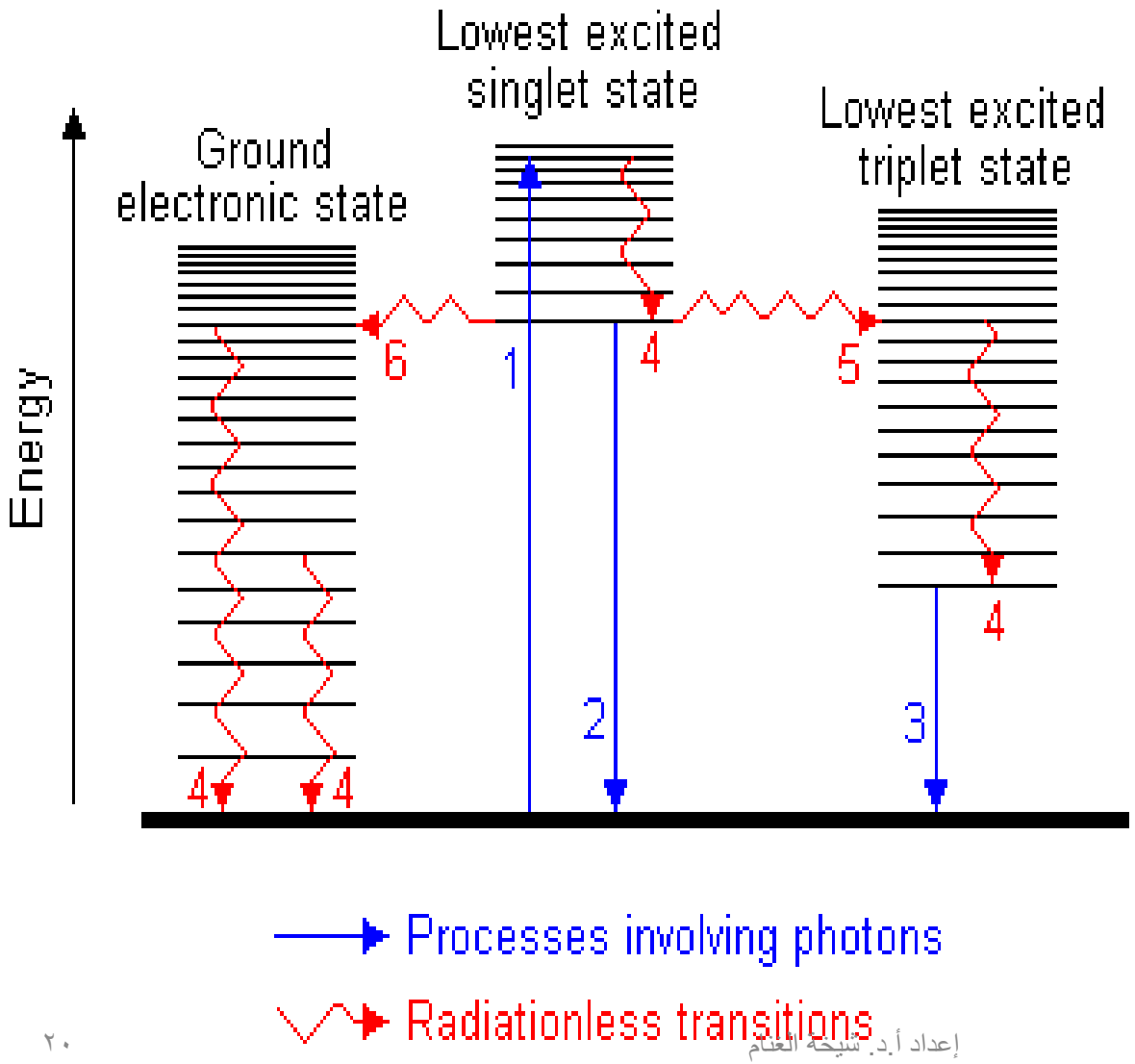
- وجود مجاميع معطية للالكترونات مثل $-OH,-OR,NH_2$ في جزئ المركب يزيد من شدة تألقه.

- وجود مجاميع ساحبة للالكترونات مثل $-SO_3H,-NO_2,-I,-Br,-COOH$ يقلل أو يمنع انبعاث التألق.

تطبيقات التحليل التألقي

- يمكن لعدد من الفلزات غير العضوية ان تبعث أشعة تألقية عن طريق التبريد مثل اليورانيوم السداسي و السيريم الثلاثي و الرصاص و القصدير
- يمكن تحليل أيونات الفلزات عن طريق مفاعلتها مع كواشف عضوية مكونة مركبات معقدة قادرة على بعث أشعة تألقية
- يمكن تحليل الايونات غير العضوية اللافلزية مثل عن طريق تأثيرها الانطفائي على بعض المركبات التألقية حيث تتناسب شدة التألق عكسيا مع تركيز الايون

Phosphorimetry التحليل الوميضي



1. Absorption
2. Fluorescence
3. Phosphorescence
4. Vibrational relaxation
5. Intersystem crossing
6. Internal conversion

التحليل الوميضي Phosphorimetry

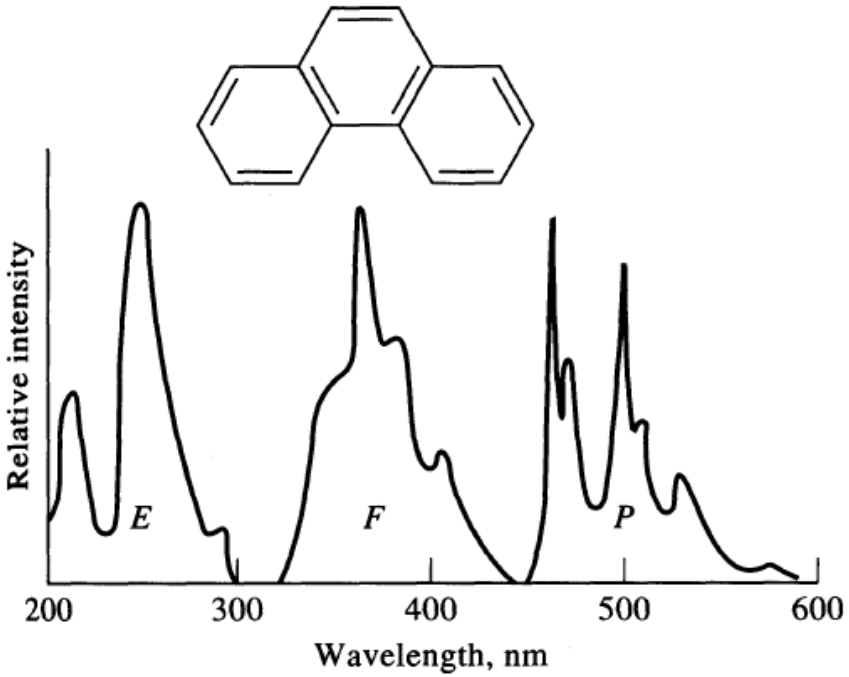
- احتمال حدوث العبور الداخلي و بالتالي انبعاث الاشعة الوميضية يكون كبيراً اذا كان الفرق بين مستوى الطاقة الاحادي و مستوى الطاقة الثلاثي في الجزئ صغير و زمن بقاء حالة الاثارة الاحادي طويل
- يستمر الوميض لمدة اطول بعد اطفاء أشعة المصدر لان الالكترونات الموجودة في حالة الاثارة الاحادية أقل ثباتا من الالكترونات الموجودة في حالة الاثارة الثلاثية
- عدد المركبات التي تصدر أشعة وميضية عند درجة الحرارة العادية محدودة
- تبريد المحلول يزيد من شدة الوميض

أهم عيوب التحليل الضيائي

- كثير من الشوائب تسبب انطفاء الانبعاث التألقي أو الوميضي

- تستخدم في التحليل التألقي تراكيز مخففة جدا لذلك قد تنشأ أخطاء نتيجة لعدم ثبات المحاليل المخففة (تفكك أو امتزاز أو تأكسد)

التحليل التألقي	الامتصاص الجزيئي	التحليل الوميضي
١- أكثر حساسية: نقيس الفرق بين صفر و عدد معين فالحساسية تعتمد على شدة أشعة المصدر	١- أقل حساسية: لانها تقيس النسبة بين شدة الاشعة الساقطة و النافذة والتي تعتمد على المقدرة في التفريق بين هاتين الشدتين	١- أقل حساسية من التألق لان طول موجته اطول و بالتالي طاقته أقل
٢- يستعمل لتقدير تراكيز في حدود أجزاء من البليون	٢- يستعمل لتقدير تراكيز في حدود أجزاء من المليون	٢-يستعمل لتقدير تراكيز في حدود أجزاء من البليون
٣- العلاقة بين شدة التألق و التركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز	٣- العلاقة بين شدة الامتصاص و التركيز خطية عبر مجال ضيق نسبيا	٣- العلاقة بين شدة الوميض و التركيز خطية عبر مجال متوسط
٤- متوسط الانتقائية وتحسن عن طريق التحكم بموحد طول الموجة الاولي و الثانوي	٤- اقل انتقائية ولا يمكن تحسينها بتغيير طول الموجة	٤- اكثر انتقائية
٥- يمكن ان يحدث انطفاء للانبعاث بسبب الشوائب	٥- يمكن ان يحدث امتصاص للشوائب ويمكن تجنبه باستخدام محلول المرجع	٥- يمكن ان يحدث انطفاء للانبعاث بسبب الشوائب
٦- التألق يحدث بعد 10^{-9}من الثانية لان الالكترونات أقل ثباتا في حالة الاثارة الاحادية لذا يصعب قياسه بعد قفل مصدر الاشعة	٦- الامتصاص يستغرق 10^{-18} من الثانية	٦- الوميض يستمر لاكثر من 10^{-3} من الثانية لان الالكترونات أكثر ثباتا في حالة الاثارة الثلاثية
٧- تنتج عن انتقال الالكترون من مستوى الاثارة الاحادي الى السفلي دون ان يتغير اتجاه دورانه المغزلي	٧- تنتج من انتقال الالكترون من مستوى الطاقة السفلي الى المستوى الاعلى	٧- تنتج من انتقال الالكترون من مستوى الاثارة الثلاثي الى السفلي مع تغير اتجاه دورانه المغزلي



Fluorescence spectra for 1 ppm anthracene in alcohol.