

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



١



المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الثانية / نظري / د. سعود

{{{ مكتبة A to Z }}}
2025 2024

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

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

٩

الأحد: 2024 / 10 / 13	الكيمياء الضوئية الفصل الأول مفاهيم تمهدية Introductory Concepts	المحاضرة الثانية قسم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024
د. سعود عبد الحليم كده		للتضمين هذه المحاضرة: PHOTOCHEMISTRY 2024-2025 (Dr. Saud KEDA)
ص 16 حرف موزعة ضمن: 24528 كلمة تشمل: 4645		

Educational Goal	الهدف التعليمي من المحاضرة الثانية
	<p>في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على فهم:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ العائد الكمومي ومفهوم انحرافه عن قانون آينشتاين. ✓ المداريات الذرية وكيفية تشكلها والسوبيات الطاقية فيها. ✓ أنواع المصايب التي تستخدم في الكيمياء الضوئية. ✓ بعض الأمثلة المحلولة حول المفاهيم التي درستها. <p>صورة الليزر</p> <p>جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على شبكة الانترنت</p>

إن أهم من يميز التفاعلات الكيميائية الضوئية هو مقياس كفاءتها، الذي يتحدد بما يعرف بال **العائد الكمومي** *Quantum yield*، حيث يعرف بأنه:

مقياس لكيفية استخدام الفوتونات الممتصة، أو بتعبير آخر هو:

مقياس لكفاءة انبعاث الفوتون كما هو محدد بواسطة نسبة عدد الفوتونات المنبعثة إلى عدد الفوتونات الممتصة.

في هذه المحاضرة سنتعرف على هذا المفهوم ونعالج جوانبه المختلفة، ثم نتطرق بعد ذلك لشرح تشكل المداريات الذرية والجزئية بما يعزز فهم ما يحدث في الكيمياء الضوئية.

المحتوى	الصفحة
العائد الكمومي (سبب ارتفاع العائد الكمومي - سبب انخفاض العائد الكمومي - حساب العائد الكمومي)	18
تشكل الذرات (المداريات الذرية) (تتضمن الأعداد الكواントية ومفهوم التعددية السبيينية)	23
حالات الإثارة (حالة الإثارة الأحادية - حالة الإثارة المزدوجة - حالة الإثارة الثلاثية)	27
مصادر الضوء المستخدم في الكيمياء الضوئية (مصايب: التبغستان المتوجهة - المفرغة - الزيتية - الليزر).	28



يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة **PHOTOCHEMISTRY** على تطبيق تلغرام وفق الرابط: [@Photochemistry_tartousuniv](https://t.me/Photochemistry_tartousuniv)

I-6 - العائد الكموي (الكفاءة الكمومية)

Quantum Yield (or Quantum Efficiency)

يمكن استخدام مصطلح العائد الكواواني أيضاً أو الكفاءة الكواوانية.

ثبت أن التفاعل الكيميائي الضوئي لا يخضع دائماً لقانون أينشتاين، فغالباً ما يكون عدد الجزيئات المتفاعلة **Reacted** أو المتفككة **Decomposed** مختلفاً بشكل ملحوظ عن كمية **Quanta** فوتونات الإشعاع الممتصة خلال زمن معين.

يُطلق على عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتشكلة لكل فوتون من الضوء الممتص اسم العائد الكموي، وتنتمي الإشارة إليه بـ Φ حيث:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Reacted or Formed}}{\text{No. of Photons Absorbed}}$$

حيث نميز الحالات التالية:

- .1. بالنسبة للتفاعل الذي يتلزم بدقة بقانون أينشتاين، يتحلل (يتفكك) جزيء واحد مقابل كل فوتون، وبالتالي يكون العائد الكموي له ($\Phi = 1$).
- .2. عندما يتحلل جزيئين أو أكثر لكل فوتون، عندها يكون ($1 > \Phi$) والتفاعل لديه عائد كموي مرتفع.
- .3. أما إذا كان عدد الجزيئات المتحللة أقل من واحد لكل فوتون، يكون للتفاعل عائد كموي منخفض ($\Phi < 1$).

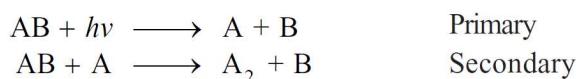
فما هي أسباب انخفاض أو ارتفاع العائد الكموي؟

I-6-1- سبب ارتفاع العائد الكموي Cause of high quantum yield

عندما يتحلل فوتون واحد ليتشكل أكثر من جزيء واحد، فإن العائد الكموي يكون ($1 > \Phi$)، ويقال إنه مرتفع **High**، حيث يمكن توضيح الأسباب الرئيسية لارتفاعه وفق ما يلي:

1. التفاعلات اللاحقة للتفاعل الأولي Reactions Subsequent to The Primary Reaction

حيث يقوم الفوتون الممتص في تفاعل أولي بفصل جزيء واحد من المادة المتفاعلة، لكن الذرات المثاررة **Excited Atoms** التي تنتج عن عملية الامتصاص قد تبدأ لاحقاً تفاعلاً ثانوياً **Further Molecule** يؤدي لتحلل (يتفكك) جزيء آخر **Secondary Reaction**، ويمكن توضيح ذلك من خلال التفاعل التالي:



من الواضح أن فوتوناً واحداً من الإشعاع قد فكك جزيئين **(AB)**، أحدهما في التفاعل الأولي **Primary**، والآخر في التفاعل الثاني **Secondary**، ومن ثم فإن العائد الكموي للتفاعل الكلي هو **(2)**.



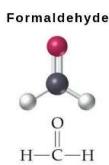
هل تعلم



الهيليوم

غاز عديم اللون والرائحة والطعم، غير سام، خامل، وهو غاز أحادي الذرة، الأول في مجموعة الغازات النبيلة في الجدول الدوري.

نقطة غليانه هي الأدنى بين جميع العناصر، وهو ثانٍ أخف عنصر وثاني أكثر العناصر وفرة في الكون المرئي (الهيدروجين هو الأخف وزناً والأكثر وفرة). يشكل حوالي 24% من إجمالي كتلة العناصر، أي أكثر من 12 ضعف كتلة جميع العناصر الثقيلة مجتمعة.



الفورم ألدهيد

Formaldehyde

الفورم ألدهيد غاز عديم اللون ذو رائحة قوية يستخدم في صناعة مواد البناء والعديد من المنتجات المنزلية. يتم استخدامه في منتجات الخشب المضغوط، والخشب الرقانقي، والألواح الليفية، والمواد اللاصقة، وأقمصة الضغط الدائم، وفي طلاء المنتجات الورقية وبعض مواد العزل.

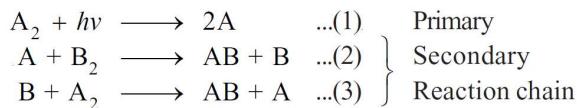


عزز معرفتك بالقراءة

2. تشكيل سلسلة التفاعل العديد من الجزيئات لكل فوتون.

A reaction Chain Forms many Molecules Per Photon

عندما يكون هناك جزيئتان متفاصلتان **Reactants** أو أكثر، يمتص أحد هذه الجزيئات فوتوناً وينفصل **Dissociated** (تفاعل أولي)، فتقوم الذرة المثاررة الناتجة بالبدء بتفاعل سلسلة ثانوي **Secondary Reaction Chain** وفق الآلية الموضحة التالية:



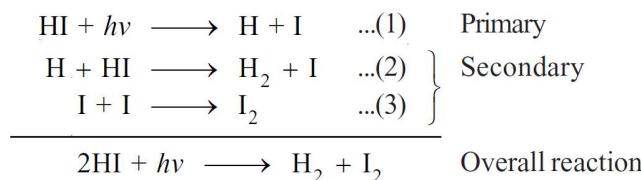
من الجدير بالذكر أن **A** المستهلكة في (2) تتجدد في (3)، تستمر سلسلة التفاعل هذه في تكوين جزيئين في كل مرة، وبالتالي فإن عدد جزيئات **AB** المكونة (في التفاعل الكلي لكل فوتون) كبير جدًا، وبالتالي العائد الكمومي مرتفع للغاية **Extremely High**.

أمثلة عن العائد الكمومي المرتفع:

يتم توضيح الأسباب المذكورة أعلاه لارتفاع العائد الكمي من خلال الأمثلة التالية:

• تفكك يوديد الهيدروجين **HI**:

يتفكك يوديد الهيدروجين **Hydrogen Iodide** عن طريق امتصاص ضوء أقل من **4000 Å**، في التفاعل الأولي يمتص جزيء يوديد الهيدروجين فوتوناً وينفصل إنتاج (**H**) و (**I**)، يتبع ذلك خطوات ثانوية **Secondary Steps** كما هو موضح فيما يلي:



في التفاعل الكلي تتفكك جزيئتان من يوديد الهيدروجين من أجل كل فوتون (**hν**) من الضوء الممتص، وبالتالي يكون العائد الكمومي لهذه العملية هو (2).

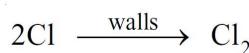
• تفاعل الهيدروجين **H₂** مع الكلور **Cl₂**:

يعتبر هذا المثال من الأمثلة المعروفة على تفاعل متسلسل ضوئي كيميائي، حيث يتعرض خليط من الهيدروجين والكلور لضوء بطول موجة أقل من **4000 Å**، وفق الشكل الموضح في المحاضرة السابقة (**المحاضرة 1، الشكل 1-I، الصفحة 4**، حيث يتفاعل الهيدروجين والكلور بسرعة لتكوين كلوريد الهيدروجين، خطوة أولية يقوم جزيء الكلور بامتصاص فوتون وينفصل إلى ذرتي كلور (**Cl**)، ثم بعد ذلك تحصل مجموعة من التفاعلات الثانوية وفق ما يلي:





حيث أن ذرة الكلور المستهلكة في الخطوة (2) يعاد تخليقها **Regenerated** في الخطوة (3)، وبالتالي فإن الخطوتين (2) و (3) تشكلان تفاعلاً متسلسلاً ذاتي الانتشار **Self-propagating**. ينتج عن هذا جزيئين من حمض كلور الماء **HCl** في كل دورة، وهكذا فإن فوتون واحد من الضوء يمتص في الخطوة (1) يشكل عدداً كبيراً من جزيئات حمض كلور الماء عن طريق تكرار تسلسل التفاعلات (2) و (3)، وهكذا حتى ينتهي التفاعل المتسلسل عندما تتحد ذرات الكلور **Cl** على جدران **Walls** وعاء التفاعل حيث تفقد طاقتها الزائدة **Excess Energy**.



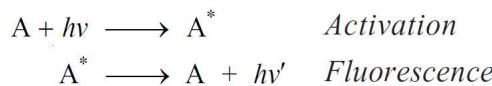
عدد جزيئات حمض كلور الماء المتشكلة مقابل كل فوتون ضوئي مرتفع للغاية، حيث يتراوح العائد الكمومي للتفاعل من 10^4 إلى 10^6 .

6-2- سبب انخفاض العائد الكمومي

يمكن أن نوضح الأسباب الرئيسية **Chief Reasons** لانخفاض العائد الكمومي وفق ما يلي:

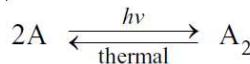
1. تعطيل تفاعل الجزيئات

قد يتم إلغاء تنشيط الجزيئات المثاررة في العملية الأولية قبل أن تحصل على فرصة للتفاعل، يحدث هذا الإلغاء بسبب الاصطدام **Collisions** مع بعض الجزيئات الخاملة **Inert Molecules** أو عن طريق الفلورة **Fluorescence** التي ستنتشر عليها لاحقاً، حيث يعبر عن ذلك وفق ما يلي:



2. حدوث تفاعل عكسي للتفاعل الأولي

في هذه الحالة ينتج التفاعل الأولي بشكل عام بولимер **Polymer**، ثم يخضع الناتج لتفاعل حراري يعاد من خلاله تشكل جزيئات المادة المتفاعلة، حيث يمكن إيضاح ذلك وفق ما يلي:



يستمر التفاعل الحراري العكسي حتى يصل إلى حالة التوازن **Equilibrium State**.

3. إعادة تركيب الأجزاء المنفصلة

قد تنفصل جزيئات المادة المتفاعلة في العملية الأولية لتعطى أجزاء أصغر، هذا الأجزاء يمكنها أن تتحدد مجدداً لتعطى المادة المتفاعلة التي تشكلت منها، وبالتالي لن تحدث التفاعلات الثانوية التي تتضمن الأجزاء المكونة للمنتج، مما يؤدي لتقليل العائد الكمومي بشكل كبير.

هنا يجب التنوية إلى أن:

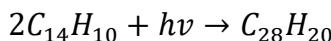
ناتج تفاعل كيميائي ضوئي معين يمكن أن يكون أقل من المتوقع لأكثر من سبب واحد من الأسباب التي ذكرناها.

أمثلة عن العائد الكمومي المنخفض:

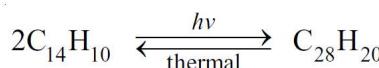
توضح الأمثلة أدناه الأسباب التي ذكرناها لانخفاض العائد الكمومي.

• ديمرة الأنثراسين $C_{14}H_{10}$:

عندما يتم تعريض الأنثراسين المنحل في البنزن إلى ضوء أشعة فوق البنفسجية يتتحول إلى دايمر (ثنائي المونومير) $C_{28}H_{20}$ ذي الصيغة $Di-Anthracene$ وفق ما يلي:



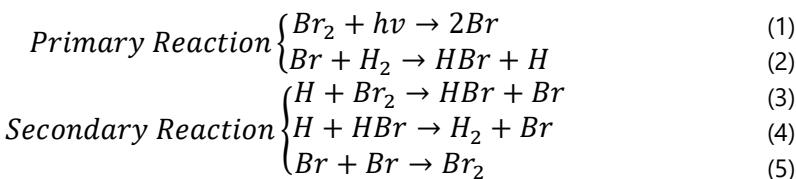
من الواضح أن العائد الكمومي يجب أن يكون (2)، لكن في الواقع وجد أنه يساوي (0.5)، يتم تفسير انخفاض العائد الكمومي بأن التفاعل مصحوب بوميض (عملية فلورة) مما يؤدي إلى تعطيل جزيئات الأنثراسين المثار، إضافة لذلك، يكون التفاعل السابق قابلاً للانعكاس $Deactivates$ $.Reversible$.



حيث يستمر تحول المادة الناتجة مرة أخرى إلى المادة المتفاعلة حتى يتم الوصول إلى حالة التوازن، مما يقلل من العائد الكمومي.

• اتحاد الهيدروجين H_2 والبروم Br_2 :

عندما يتعرض مزيج $Mixture$ من الهيدروجين والبروم للضوء، يتكون بروميد الهيدروجين HBr ، حيث يحدث التفاعل من خلال الخطوات الممكنة التالية:



التفاعل (2) بطيء للغاية، والتفاعلات (3) و (4) و (5) تعتمد بشكل مباشر أو غير مباشر على (2) وبالتالي فهي بطيئة للغاية.

لذلك فإن معظم ذرات Br التي يتم إنتاجها في التفاعل الأول تتحد لإعادة جزيئات Br_2 وفق التفاعل (5)، وبالتالي فإن جزيئات HBr التي يتم الحصول عليها لكل فوتون صغيرة للغاية، حيث وجد أن العائد الكمومي للتفاعل (0.01) عند درجة الحرارة العادية.



لن تمحوا أخطاءك ما دمت تسير في ذات الطريق



تذكرة هذا

العائد الكمومي

هو عدد الجزيئات المتفاولة أو المتشكلة لكل فوتون من الضوء الممتص، ويطلق عليه أحياناً اسم الفاعلية الكمومية، وتنم الإشارة إليه بـ Φ .

حيث يمكن تمييز الحالات التالية:

1. بالنسبة للتفاعل الذي يتلزم بدقة بقانون أينشتاين، يتحلل (يتفكك) جزء واحد مقابل كل فوتون، وبالتالي يكون العائد الكمومي له:

$$(\Phi = 1)$$

2. عندما يتحلل جزيئين أو أكثر لكل فوتون، عندها يكون $(\Phi > 1)$ (والتفاعل لديه عائد كمومي مرتفع).

3. أما إذا كان عدد الجزيئات المتحللة أقل من واحد لكل فوتون، يكون للتفاعل عائد كمومي منخفض $(\Phi < 1)$.

التفاعل الكيميائي الضوئي

هو تفاعل كيميائي يبدأ بامتصاص الضوء كشكل من أشكال الطاقة بحيث يتم إطلاق حالات الذروة المؤقتة أثناء امتصاص الجزيئات للضوء مما يتيح عنه اختلافات فيزيائية وكيميائية في الخصائص إلى حد كبير عن الجزيئات الحقيقية.

سبل ارتفاع العائد الكمومي

1. التفاعلات اللاحقة للتفاعل الأولى.

2. تشكيل سلسلة التفاعل العائد من الجزيئات لكل فوتون.

سبل انخفاض العائد الكمومي

1. تعطيل تفاعل الجزيئات.

2. حدوث تفاعل عكسي للتفاعل الأولى.

3. إعادة تركيب الأجزاء المنفصلة.

طريقك يحتاج اصرارك وقوتك

6-3- حساب العائد الكمومي I

بالتعريف، يعبر عن العائد الكمومي Φ للتفاعل الكيميائي وفق ما يلي:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Decomposed or Formed}}{\text{No. of Photons of Radiation Energy Absorbed}}$$

$$\Phi = \frac{\text{No. of Moles Decomposed or Formed}}{\text{No. of Moles of Radiation Energy Absorbed}}$$

تعريف:

العائد الكمومي: Quantum Yield

عدد الجزيئات المتفككة أو المتشكلة مقسومة على عدد فوتونات الطاقة الإشعاعية الممتصة. أو عدد المولات المتفككة أو المتشكلة مقسومة على عدد مولات الطاقة الإشعاعية الممتصة.

حيث يمكننا حساب العائد الكمومي من خلال:

1. كمية المادة المتفاولة المتحللة في الزمن المعطى.
2. كمية طاقة الإشعاع الممتص في ذات الزمن.

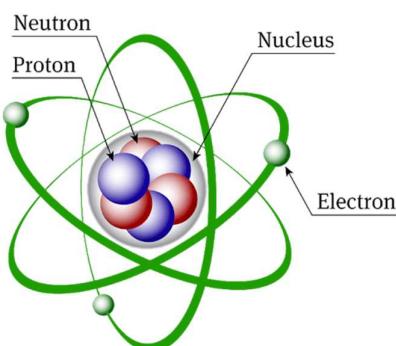
يتم امتصاص طاقة الإشعاع من قبل النظام الكيميائي على شكل فوتونات، لذلك يجب علينا معرفة الطاقة المرتبطة **Associated** بالفوتون أو بمول من الفوتونات، وقد تعرفنا على طريقة تحديد هذه الطاقة في المحاضرة السابقة من خلال فقرة **الطبيعة الكواتية للمادة والضوء** (محاضرة 1 - صفحة 13).

وبغية إدراك ما يحصل أثناء التفاعلات الضوئية لا بد من معرفة كيفية تشكل المداريات الذرية والجزئية وتوضع الإلكترونات في هذه المداريات، لأن الإلكترون بموضعه وانتقالاته هو أساس مبدأ حصول التفاعل الضوئي.

طور أروين شرودينغر **Erwin Schrödinger** معادلة لوصف الإلكترون في ذرة الهيدروجين على أنه يسلك سلوكاً مشابهاً للموجات والجسيمات، يوضح حل معادلة شرودينغر الموجية (بتطبيق ميكانيك الكم **Quantum mechanics**) أن مستويات الطاقة الإلكترونية داخل الذرات يتم تقاديرها كمياً، وهذا يعني أنه لا يسمح إلا بمستويات معينة من الطاقة الإلكترونية **Electronic energy levels**.

الفقرات القادمة توضح هذا المفهوم.

I-7 - تشکیل الذرات (المداریات الذریة) / Modelling Atoms (Atomic Orbitals)



يؤدي حل معادلة شرودينغر الموجية إلى الحصول على سلسلة من الوظائف الرياضية، تسمى الوظائف الموجية **Wave Functions**، هذه الوظائف تتمثل بـ Ψ (الحرف اليوناني **psi**)، وطاقتها المقابلة.

فما هو مدلول الوظيفة الموجية ؟

إن الوظيفة الموجية Ψ هي وظيفة إحداثيات (x, y, z) لموقع الإلكترون في فضاء ثلاثي الأبعاد، وهي بحد ذاتها لا تمتلك معنى سهل يمكن ملاحظته، لكن مربع الوظيفة الموجية Ψ^2 مملك مدلول فزني بائي محدد.

١٤٣

مراجع الوظيفة الموحدة Ψ^2

يصف احتمال العثور على الإلكترون في موقع معين في الفضاء، مع تصوير المداريات الذرية بشكل ملائم على أنها أسطح حدودية (مناطق من الفضاء حيث هناك احتمال بنسبة 90% في العثور على الإلكترون داخل الحجم المغلق المحدد بهذه الحدود).

على سبيل المثال:

لو افترضنا وجود موقعين في الفراغ، يحدد أحدهما بالإحداثيات (Z_1, Y_1, X_1) والثاني وفق الإحداثيات (Z_2, Y_2, X_2) ، فإن الاحتمالية النسبية لوجود الإلكترون في الموقع 1 والموقع 2 يعطى باستبدال قيم Z, Y, X للموقعين السابقيين في الوظيفة الموجية وحساب النسبة التالية:

$$\frac{[\psi(x_1, y_1, z_1)]^2}{[\psi(x_2, y_2, z_2)]^2} = \frac{N_1}{N_2}$$

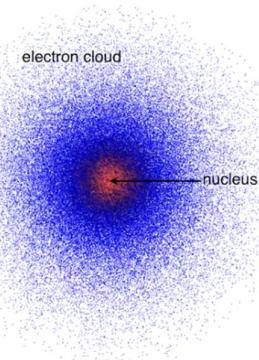
يمثل المقدار $\frac{N_1}{N_2}$ نسبة احتمالية تواجد الإلكترون في الموقعين 1 و 2.

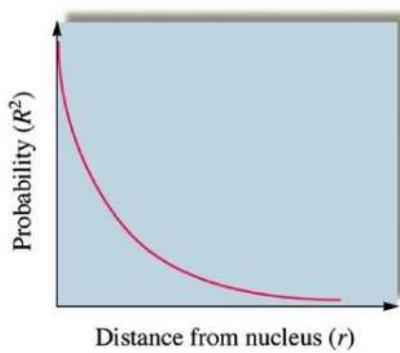
إذا كانت هذه النسبة على سبيل المثال تساوي 100، فهذا يعني أن احتمالية تواجد الإلكترون في الموضع الأول أكثر من احتمالية تواجده في الموضع الثاني بـ 100 مرة.

۱۱۱

مربع الوظيفة الموجبة هو التمثال الأكثـر تعبـراً عن توزـع الـاحتمـالية.

في الشكل المجاور نلاحظ أن كثافة اللون تستخدم لتحديد القيمة المحتملة قرب نقطة معينة من الفراغ، وفي مثالنا هنا فهي تعبر عن توزع الاحتمالية للوظيفة الموجية $1s$ لذرة الهيدروجين (المدارية)، حيث نلاحظ أن الكثافة اللونية تعني أن الإلكترونون أكثر احتمالية للتواجد في هذه المنطقة عن سواها الأبعد، وبشكل أكثر وضوح يمكن التعبير عن ذلك وفق **الشكل (10-I)**.





الشكل (10-1):

توزيع الكثافة الإلكترونية حول النواة وفق معطيات مربع الوظيفة الموجية.

حيث نجد أن احتمالية وجود الإلكترون في موقع محدد تزداد كلما اقترب من النواة وتصبح هذه الاحتمالية أصغر كلما ابتعدنا عن النواة، من هذا المنطلق نجد أن **الكثافة اللونية تمتنز بشحنه سالبة**. في هذا النموذج لميكانيك الكم (الميكانيك الكوانتي) لذرة الهيدروجين.

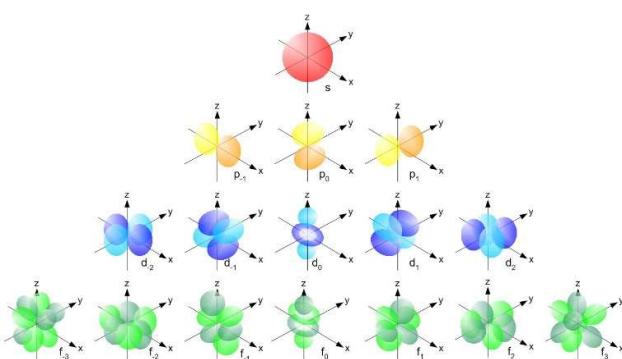
تستخدم ثلاثة أرقام كوانтиة لوصف المدارية الذرية **Atomic orbital**:

1. العدد الكوانتي الرئيسي (n)

يأخذ هذا العدد الأرقام الصحيحة 1, 2, 3, إلخ، حيث يشير العدد الكوانتي الرئيسي إلى **حجم وطاقة المدارية**.

كلما تزايد هذا العدد كلما كانت المدارية أكبر وكلما أنفق الإلكترون وقتاً أكبر بعيداً عن النواة، أيضاً التزايد في قيمة هذا العدد يعني طاقة أكبر لأن الإلكترون يصبح أقل تقييداً بالنواة وتصبح الطاقة أقل سلبية.

2. العدد الكوانتي للزخم (اللف) الزاوي (l)



يأخذ (l) القيم الصحيحة من 0 حتى n-1 لكل قيمة من n، يشير هذا العدد الكوانتي إلى **شكل المداريات الذرية**.

ترتبط قيمة l بحرف يدل على **شكل المدارية**، حيث:

- تدعى المدارية الموافقة للقيمة $l=0$ بالمدارية (s) وتمتلك شكل كروي.
- المدارية الموافقة للقيمة $l=1$ تدعى بالمدارية (p) وتمتلك شكل مغزلي.
- المدارية الموافقة للقيمة $l=2$ تدعى بالمدارية (d)، والمدارية الموافقة للقيمة $l=3$ تدعى بالمدارية (f)، وتمتلك أشكالاً أكثر تعقيداً.

هذا النظام اعتمد منذ الدراسات الطيفية المبكرة ويلخص في **الجدول (3-I)**:

الجدول (3-I):

الأعداد الكوانтиة للف الزاوي والأحرف المقابلة لها المستخدمة لتصنيف المداريات الذرية

قيمة l	0	1	2	3	4
الحرف المستخدم	s	p	d	f	g

3. العدد الكوانتي المغناطيسي (m_ℓ)

يمتلك هذا العدد قيمًا صحيحة بين $-\ell$ و ℓ متضمنة الصفر، ويشير العدد الكوانتي المغناطيسي لاتجاه المدارية في الفضاء بالنسبة للمداريات الأخرى في الذرة.

الجدول (4-I) يوضح المستويات الأربع للمداريات في ذرة الهيدروجين مع الأعداد الكوانتية المميزة لها، حيث نلاحظ أن كل توضع للمدارية الموقوف لقيمة معينة ل ℓ (التي تدعى أحياناً **المستويات الفرعية**) يحدد بقيمة العدد n وحرف العدد ℓ ، حيث المدارية الموقوفة ل $n=2$ و $\ell=1$ يرمز لها بالرمز $2P$.

من الضروري تحديد عدد كوانتي رابع من أجل فهم كيفية ترتيب الإلكترونات لنفسها في ذرات متعددة الإلكترونات ضمن المداريات المتاحة، يدعى هذا العدد بالعدد الكوانتي السبياني.

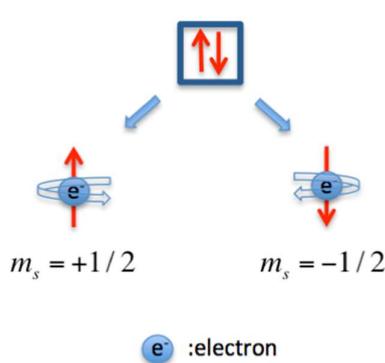
الجدول (4-I):

المستويات الأربع للمداريات الذرية في ذرة الهيدروجين مع الأعداد الكوانتية المميزة لها

n	ℓ	المستوى الفرعي	m_ℓ	عدد المداريات
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	-1,0,+1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	-1,0,+1	3
	2	3d	-2,-1,0,1,2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	-1,0,+1	3
	2	4d	-2,-1,0,1,2	5
	3	4f	-3,-2,-1,0,1,2,3	7

4. العدد الكوانتي السبياني (اللُّفُ الذَّاتِي) (m_s)

يمكن أن يحتوي هذا العدد على قيمتين محتملتين $(\frac{1}{2} +)$ أو $(\frac{1}{2} -)$ ، حيث تشير هاتين القيمتين إلى **الاتجاهين المعاكسين الذي يمكن للإلكترون الدوران بهما**، ويرمز لهما بسهمين وفق ما يلي:



$$+\frac{1}{2} : \uparrow \quad -\frac{1}{2} : \downarrow$$

أي يمكن للإلكترون أي يدور حول نفسه إما باتجاه عقارب الساعة أو عكس اتجاه عقارب الساعة. تكمن أهمية الأعداد الكوانتية السابقة في كونها تفسر العديد من سلوك المواد الكيميائية أثناء إجراء التفاعلات، كما أن العدد الكوانتي السبياني يمتلك أهمية خاصة في الكيمياء الضوئية، حيث ترتبط العديد من المفاهيم التي تفسر التفاعلات الضوئية ونوع حالة الإثارة بقيمة هذا العدد، من هذه المفاهيم:

إجمالي الدوران S (الزخم الزاوي)

يحدد إجمال الدوران **5** لعدد من الإلكترونات ببساطة كمجموع الأعداد الكوانтиة للف الذاتي (العدد الكوانتي السيني) للإلكترونات المعنية وفق العلاقة التالية:

$$S = \sum m_s$$

التعددية السينية Spin multiplicity

وتحدد حالة الإلكترونات، وهي تساوي عدد الإلكترونات غير المقتربة **Unpaired Electrons** زائد واحد، ويغير عنها بالعلاقة التالية:

Spin multiplicity = $2S + 1$

غالباً ما تكون التعددية السبينية متساوية لعدد الاتجاهات المحتملة للدوران الكلي بالنسبة إلى إجمالي الزخم الزاوي المداري I ، وبالتالي إلى عدد المستويات شبه المتمدورة l near-degenerate levels التي تختلف فقط في طاقة التفاعل دوران - مدارية.

على سبيل المثال:

تحتوي ذرة الهيليوم في الحالة الأرضية **Ground state** على إلكترونين متزاوجين في المدارية **1s** $(1s^2)$.

تحتل الإلكترونات ذات الدوران المزدوج أقل نسبة من المداريات الكوانтиة الموضحة جانبياً، والسبب:

(يُحظر مبدأ الاستبعاد لبأولي وجود إلكترونين داخل مدارية محددة يملكان نفس العدد الكوانتي السبيئي).

وبالتالي يعطى إجمالي الدوران لذرة الهيليوم وفق ما يلي:

$$S = \sum_s m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

وبالتالي تكون قيمة التعددية السينية:

$$\text{Spin multiplicity} = 2S + 1 = 2(0) + 1 = \mathbf{1}$$

هذا بدل على أن الالكترونات في الحالة الأرضية التي يتم الإشارة لها بـ S_0 .

مکالمہ

يمكن للإثارة الإلكترونية **Electronic excitation** عند تعرض الذرة إلى اشعاع ضوئي ذي طاقة كافية أن ترفع أحد الإلكترونات الموجودة في المدارية **1s** إلى مداريات ذات طاقة أعلى بحيث يوجد إلكترون واحد في المدارية **1s** وإلكترون واحد في مداريات ذات طاقة أعلى، ينتج عن هذه الإثارة تكون ذرة من هيليوم مثار **Excited state Helium atom**.

يوجد في ذرة الهيليوم **He** ذات الحالة الأقل إثارة (أول سوية طاقية أعلى من السوية الأرضية) اثنين من حالات توزع اللف الذاتي الممكنة نوضجها فيما يلى:



تذكرة هذا

من المحاضرة السابقة:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\epsilon Cx$$

تعرف هذه العلاقة باسم قانون بير لامبرت، يشكل هذا القانون أساس طرائق القياسات الطيفية في التحاليل الكيميائية.

تستخدم العديد من الكواشف، لقياس شدة الضوء الممتص، حيث يمكن أن تميز منها:

- العمود الحراري.
- الخلية الكهروضوئية.
- مقياس الأكبيون متر الكيميائي.

في الخلية الكهروضوئية يتسبب الضوء الذي يضرب القطب المعدني الشبطة (السيريوم Sodium أو الصوديوم Sodium أو البوتاسيوم Potassium) في امتعاث تيار من الإلكترونات. يتدفق التيار عبر الدائرة، حيث يمكن قياس هذا التيار باستخدام مقياس التيار الكهربائي، حيث تتناسب شدة الضوء مع قيمة التيار.

بينما في مقياس الأكبيون متر الكيميائي يستخدم مقياس الشدة الإشعاعية الكيميائي تفاعلاً كيميائياً يمكن تحديد معدله بسهولة. وأحد هذه الأجهزة هو مقياس نشاط البسيطة أكسالات الورينيل Uranyl Oxalate. يحتوي هذا المقياس على حمض الأكساليك (0.05 M)، وعلى كبريتات الورينيل في الماء (0.01 M). عندما يتعرض للإشعاع ينفك حمض الأكساليك إلى H_2O و CO_2 .

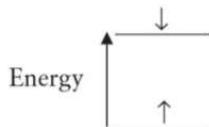
من قياس تركيز حمض الأكساليك المتبقي يمكن معرفة الشدة الضوئية المستخدمة.

من محاضرة اليوم

مربع الوظيفة الموجية ٤٢

يملك مدلول فيزيائي محدد، يصف احتمال العثور على الإلكترون في موقع معين في الفضاء ، مع تصوير المداريات الذرية بشكل ملائم على أنها أسطح حدودية.

١. الكترون يمتلكان لف ذاتي متعاكس:

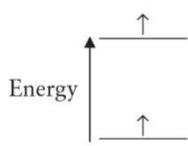


$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$\text{Spin multiplicity} = 2(0) + 1 = 1$$

يشار لهذه الأنواع بأنها **حالة إثارة أحادية** أو تسمى أحياناً **حالة إثارة فردية**.

٢. الكترون يمتلكان لف ذاتي متوازي:



$$S = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$\text{Spin multiplicity} = 2(1) + 1 = 3$$

يشار لهذه الأنواع بأنها **حالة ثلاثة إثارة**.

فماذا تعني حالة الإثارة الأحادية والثلاثية؟

الإجابة عن هذا السؤال بشكل مختصر قبل التعمق في الحالات المختلفة يكون من خلال الفقرة التالية:

I-8 - حالات الإثارة

تنتج حالات الإثارة عن امتصاص الإلكترونات لكمية كافية من الطاقة التي تجعلها تنتقل من السوية الطاقية الأرضية إلى سوية طاقية أعلى تتحدد بكمية الطاقة الممتصة، أما طبيعة حالة الإثارة فيحددها اتجاه الإلكترون في السوية المثارة مقارنة مع الحالة الأرضية، وذلك وفق ما يلي:

• حالة الإثارة الأحادية (المفردة)

هي الحالة التي يتم فيها إقرار جميع اللف السبئي للإلكترونات في الحالة الإلكترونية الجزيئية (أي الكترون مع اتجاه عقارب الساعة وإنكرون بعكس اتجاه عقارب الساعة)، ولا تنقسم مستويات الطاقة الإلكترونية عندما يتعرض الجزء إلى مجال مغناطيسي.

• حالة الإثارة المزدوجة

هي الحالة عندما يكون هناك إلكترون غير زوجي يعطي اتجاهين محتملين عندما يتعرض لمجال مغناطيسي ويضفي طاقة مختلفة للجملة.

• حالة الإثارة الثلاثية

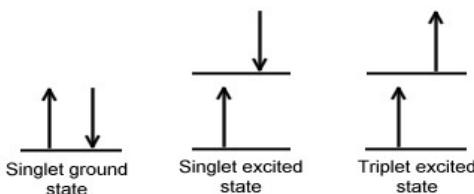
هي الحالة عندما يكون إلكترون واحد مثلاً يمتلك نفس اتجاه الدوران (موازي) للإلكترون الآخر غير المقترب، وهو بذلك يختلف عن حالة الإثارة الأحادية حيث **يمتلك الإلكترون نفس اتجاهه في السوية الأرضية**.

يتم اشتقاق حالات الإثارة المختلفة السابقة باستخدام معادلة التعددية السبيينية (تعداد اللف الذاتي):

$$2S + 1$$

حيث تمثل **S** الزخم الزاوي الكلي (مجموع كل اللف الذاتي للإلكترون).

يظهر **الشكل (I-11)** الفرق بين اللف الذاتي في الحالة الأرضية وحالتي الإثارة الأحادية والثلاثية.



الشكل (I-11):
اللف الذاتي للحالة الأرضية وحالتي الإثارة الأحادية والثلاثية

وجدنا أن حالة الإثارة تنتج عن امتصاص الضوء، مما هي أهم مصادر الضوء التي تستخدم في التفاعلات الكيميائية الضوئية؟

I-9 - مصادر الضوء المستخدم في الكيمياء الضوئية

LIGHT SOURCES USED IN PHOTOCHEMISTRY

هناك العديد من المصايبح التي تستخدم في سير التفاعلات الكيميائية، يمكن إيجازها وفق ما يلي:

I-9-1- مصايبح التنفسن المتوجهة Tungsten filament Lamps



تعتبر مصايبح التنفسن المتوجهة مصدراً جيداً للضوء المرئي، ويتم توليد ضوء فوق بنفسجي يصل إلى **200 nm** باستخدام أنبوب الكوارتز، ولكن عند أطوال موجية أقل من **200 nm** فإن **الأكسجين الجوي** يمتص الضوء فوق البنفسجي، لذا من الضروري استخدام جهاز تفريغ هواء للعمل في هذه الأطوال الموجية القصيرة.

I-9-2- المصايبح المفرغة Discharge lamps



تحتوي المصايبح المفرغة **Discharge lamps** على غاز كريون **Xenon** أو بخار الزئبق **Mercury vapor** الذي يتم من خلاله تمرير التفريغ الكهربائي، حيث أنه:

عند الضغط المنخفض، ينبعث الضوء الناتج كسلسلة من الخطوط الطيفية المميزة للعنصر المعنى.

تتمتع المصايبح التفريغ بالقدرة على إنتاج نبضات قصيرة من الضوء، ويساهم كثافتها العالية في الأطوال الموجية القصيرة، فهي مثالية للاستخدام كمصدر لضوء الضوء لأشعة الليزر، حيث تتم هنا ترقية الذرات إلى حالات الإثارة، والتي يمكن بعدها تحفيزها لإصدار ضوء أحادي اللون متماساك.



تذكرة هذا

إجمال الدوران (الرخم الراوي)

يحدد إجمال الدوران S لعدد من الإلكترونات ببساطة كمجموع الأعداد الكواントية للف الذاتي (m_s) (العدد الكوانتي السبيئي) للإلكترونات المعنية وفق العلاقة التالية:

$$S = \sum m_s$$

التعديدية السبيئية

وتحدد حالة الإلكترونات، وهي تساوي عدد الإلكترونات غير المقتنة *Unpaired Electrons* زائد واحد، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Spin multiplicity} = 2S + 1$$

حالة الإثارة الأحادية

هي الحالة التي يتم فيها إقران جميع الف سبيئي الإلكترونات في الحالة الإلكترونية الجزيئية (أي الكترون مع اتجاه عقارب الساعة والكترون بعكس اتجاه عقارب الساعة)، ولا تقسم مستويات الطاقة الإلكترونية عندما يتعرضالجزيء إلى مجال مغناطيسي.

حالة الإثارة المزدوجة

هي الحالة عندما يكون هناك إلكترون غير زوجي يعطي اتجاهين ممتحلين عندما يتعرض لمجال مغناطيسي ويضفي طاقة مختلفة للجملة.

حالة الإثارة الثلاثية

هي الحالة عندما يكون الكترون واحد مثلاً يمتلك نفس اتجاه الدوران (موازي) للإلكترون الآخر غير المقتن، وهو بذلك يختلف عن حالة الإثارة الأحادية حيث يمتلك الإلكترون نفس اتجاهه في السوية الأرضية.



I-9-3- مصباح الزئبق

يعتبر مصباح الزئبق مصدر الضوء التقليدي المستخدم في الكيمياء الضوئية، تمتلك ذرة الزئبق في حالتها الأرضية على الكترون في أعلى مدارية مشغولة لها، وهي المدارية الذرية (6s)، لذلك يمكن أن تتواجد ذرات الزئبق المثاررة إما في حالة سبین (لف) أحادية (مفردة) أو حالة سبین ثلاثة مثل حالة الهيليوم التي نوقشت سابقاً.

الضوء المنبعث من مصباح الزئبق ناتج عن التحولات الإلكترونية من **Higher Energy -Level Atomic Orbitals** إلى مداريات ذرية ذات مستوى طاقة أقل، حيث تخضع التحولات الإلكترونية **The Electronic Transitions** لقيود معينة تعرف باسم قواعد الاختيار **Selection Rules** والتي ستنتطرق لها بالتفصيل في المحاضرات القادمة.

يعتمد انبعاث مصباح الزئبق على ظروف التشغيل **Operating Conditions** الخاصة به، حيث يمكن أن نميز الحالات التالية:

- المصابيح ذات الضغط المنخفض **Low Pressure** لها انبعاث أقل شدة **Least Intense Emission** وخطوط إخراج طيفية أقل أبرزها خط **254 nm**.
- المصابيح ذات الضغط المتوسط **Medium Pressure** أكثر إشراقاً **Brighter** وتنتج عدداً أكبر من الخطوط.
- المصابيح ذات الضغط العالي **High Pressure** تعمل عند درجات حرارة وضغط مرتفعين، ولديها انبعاثات أكثر شدة **Most intense emissions**، والتي بسبب الضغط الشديد فإنها تعمل على مدى واسع من الأطوال الموجية، ولكن الانبعاث عند **254 nm** غائب **Absent** بسبب عملية الامتصاص الذاتي **Self-Absorption**.



I-9-4- الليزر

يعتبر الليزر مهم بشكل خاص في الأبحاث الكيميائية الضوئية لأن انبعاثه المحفز ينتج عنه ضوء أحادي اللون متماسك وكثيف للغاية، بالإضافة إلى ذلك، مكنت التطورات في تكنولوجيا الليزر أشعة الليزر من تقديم نبضات لمرة أقصر وأقصر بحيث أصبح من الممكن اليوم إنتاج نبضات بترتيب الفمتوثانية **Femtoseconds**.

من أهم الشروط لتوليد الليزر هو وجود وسيط ليزر **Medium laser** في أنبوب داخل تجويف الليزر **Laser Cavity**، حيث يتم تصنيف الليزر حسب طبيعة الوسيط إلى:

1. ليزر الحالة الصلبة: مثل ليزر الياقوت .Ruby Laser
2. الليزر الغازي: مثل ليزر الهيليوم - نيون Helium - Neon Laser ولaser الأرغون الشاردي Argon Ion Laser
3. الليزر الصبغي Dye Laser: حيث يكون وسط الليزر متوجهاً ملوناً ويتم استخدام أصبغة منحلة في محل غير ممتص Non-absorbing Solvent .



مثال محلول (1)

هذا المثال يدعم فكرة حساب طاقة الفوتون وفق طول موجة

زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى

احسب الطاقة المرتبطة بـ:

1. فوتون واحد.
2. أينشتاين واحد من إشعاع يمتلك طول موجة مقدارها (8000 Å) علمياً أن:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ erg} \cdot \text{Sec} , \quad C = 3 \times 10^{10} \text{ cm.sec}^{-1}$$

الحل:

1. يمكن حساب طاقة فوتون واحد من الإشعاع الذي طول موجته 8000 Å وفق ما يلي:

$$E_{\text{Photon}} = \frac{h \times C}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{8000 \times 10^{-8}} = 2.4825 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

2. أما لحساب طاقة أينشتاين واحد من الإشعاع المذكور يكون:

$$E_{\text{Einstein}} = \frac{N \times h \times C}{\lambda} = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}}{8000 \times 10^{-8}} = 1.4945 \times 10^{12} \text{ erg}$$



مثال محلول (2)

هذا المثال يدعم فكرة حساب العائد الكمومي لتفاعل ضوئي

زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى

عند تعرض المادة A للضوء، تفاعل (0.002 mole) منها في 20 دقيقة و4 ثوان، في نفس الوقت امتصت المادة 2×10^6 فوتون من الضوء خلال كل ثانية.

احسب العائد الكمومي لتفاعل علمياً أن عدد آفوكادرو: $N = 6.023 \times 10^{23}$

الحل:

إن عدد جزيئات المادة A المتفاعلة هو:

$$0.002 \times N = 0.002 \times 6.023 \times 10^{23}$$

عدد الفوتونات الممتصة في 20 دقيقة و4 ثوان هو: $2.0 \times 10^6 \times 1204$

فيكون العائد الكمومي لتفاعل هو:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Reacted}}{\text{No. of Photons Absorbed}} = \frac{0.002 \times 6.023 \times 10^{23}}{2 \times 10^6 \times 1204} = 5.00 \times 10^{11}$$

Telegram: @photochemistry_tartousuniv



مثال محلول (3)

هذا المثال يدعم فكرة حساب عدد الفوتونات الممتصة خلال تفاعل ضوئي

زمن الحل: 5 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 10 دقائق كحد أقصى

أجريت عملية تشيع Irradiated باستخدام ضوء طول موجته 5000 \AA , مما أدى لتفكك 1×10^{-4} mole من المادة.

ما هو عدد الفوتونات الممتصة خلال التفاعل إذا علمت أن الكفاءة الكمومية (العائد الكمومي) هي 10.00 ؟

$$\text{عدد آفوكادرو: } N = 6.023 \times 10^{23}$$

الحل:

إن عدد جزيئات المادة المتفككة هو:

$$1 \times 10^{-4} \times N = 1 \times 10^{-4} \times 6.023 \times 10^{23} = 6.023 \times 10^{19}$$

ونعلم أن العائد الكمومي هو عدد الجزيئات المتفككة على عدد الفوتونات الممتصة:

$$\Phi = \frac{\text{No. of Molecules Decomposed}}{\text{No. of Photons Absorbed}} = \frac{6.023 \times 10^{19}}{\text{No. of Photons Absorbed}} \rightarrow$$

$$\text{No. of Photons Absorbed} = \frac{6.023 \times 10^{19}}{\Phi} = \frac{6.023 \times 10^{19}}{10.00} = 6.023 \times 10^{18}$$



مثال محلول (4)

هذا المثال يدعم فكرة حساب كمية مادة متشكلة من خلال معرفة العائد الكمومي

زمن الحل: 10 دقائق كحد أقصى الزمن الإمتحاني: 15 دقيقة كحد أقصى

عندما يتم تعريض البروبانال Propionaldehyde لضوء طول موجته 3020 \AA , فإنه يتفكك ليشكل غاز أحادي أكسيد الكربون وفق التفاعل التالي:



إن العائد الكمومي من أجل التفاعل أعلاه يملك القيمة 0.54 , وطاقة الضوء الممتص خلال زمن محدد تبلغ القيمة $15000\text{ Erg mol}^{-1}$, أحسب كمية غاز أول أكسيد الكربون المتشكل مقدرة بالمول خلال ذات الزمن.

الحل:

ننطلق من المعادلة (I-7) في الصفحة 15 ضمن المحاضرة الأولى فنجد:

$$1 \text{ Einstein}(E) = \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ Erg.mol}^{-1} = \frac{1.196 \times 10^{16}}{3020} \text{ Erg.mol}^{-1}$$

$$\text{وبالتالي } 15000 \text{ Erg.mol}^{-1} \text{ تعادل: } \frac{15000 \times 3020}{1.196 \times 10^{16}} = 3.78 \times 10^{-9} \text{ Einstein}$$

ولكن العائد الكمومي للتفاعل أعلاه هو عبارة عن عدد جزيئات غاز أحادي أكسيد الكربون المتشكل إلى كمية الطاقة الممتصة معبر عنها بـ آينشتاين، وبالتالي:

$$\Phi = \frac{\text{moles of CO}}{3.78 \times 10^{-9}} = 0.54$$

وبالتالي يكون عدد مولات CO المتشكل: $0.54 \times 3.78 \times 10^{-9} = 2.04 \times 10^{-9} \text{ moles}$

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في هذه المحاضرة تعرفنا بدايةً على مفهوم العائد الكمومي، الذي يمثل مقياس لكتافة انبعاث الفوتون، من خلال معرفة النسبة بين عدد الفوتونات المنبعثة إلى عدد الفوتونات الممتصة، وعلمنا أن التفاعلات الكيميائية الضوئية ليس بالضرورة أن تخضع دائمًا لقانون أينشتاين، لذلك نجد أن العائد الكمومي يمكن أن يكون مرتفعًا لعدة أسباب، منها التفاعلات اللاحقة للتفاعل الأولي، أو تشكل سلسلة التفاعل العديد من الجزيئات لكل فوتون، كما يمكن للعائد الكمومي أن يكون منخفضًا، وهذا يعود لمجموعة من الأسباب مثل تعطيل تفاعل الجزيئات، أو حدوث تفاعل عكسي للتفاعل الأولي، أو إعادة تركيب الأجزاء المنفصلة، وعلمنا أن حساب العائد الكمومي يكون من خلال معرفة كمية المادة المتفاعلة في زمن معين وطاقة الإشعاع الممتصة في ذات الزمن.

ثم طرقتنا لمفهوم تشكيل المداريات الذرية التي تنتج عن حل معادلة شرودينغر، وأن تشكيل هذه المداريات يتم من خلال أعداد كوانتية محددة، حيث طرقتنا إليها مع الإيضاح والشرح، ووعددنا أن العدد الكوازي السبيئي يعد الأهم في الكيمياء الضوئية لما يرتبط به من مفاهيم تبين آلية هذه التفاعلات، مثل التعددية السبيئية وإجمالي الدوران الذي يمثل مجموع الأعداد الكوازي السبيئية (اللف الذاتي)، التي تحدد نوع الإثارة الحاصلة للذرة، حيث يمكن التمييز بناءً عليها بين حالات الأثارة الأحادية والمزدوجة والثلاثية.

في النهاية طرقتنا إلى أهم مصادر الضوء المستخدم في التفاعلات الكيميائية الضوئية مثل مصابيح التنفسن المتوهجة والمصابيح المفرغة والليزر، وعددنا أن المصابيح المفرغة تتمتع بالقدرة على إنتاج نبضات قصيرة من الضوء وبالتالي فهي مثالية للاستخدام كمصدر لضوء الضوء لأشعة الليزر.

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 بتاريخ 20/10/2024 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

✓ المداريات الجزيئية، ومفهوم المداريات الرابطة والمعاكسة للربط

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعة مانشستر ميتروبوليتان Manchester metropolitan في المملكة المتحدة.
د. سعود كده



مكتبة
A to Z