كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الخامسة /نظري/د. سعود

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

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

المحاضرة الخامسة	الكيمياء الضوئيـــــة	الأحد: 3 / 11 / 2024
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024	الفصل الثاني امتصاص الضوء وحالات الإثارة الإلكترونية Light Absorption and Electronically Excited States	د. سعود عبد الحليم كده

تتضمن هذه المحاضرة:

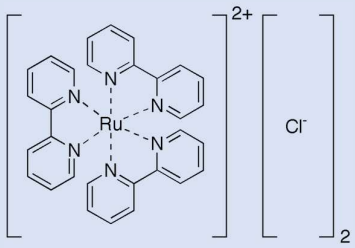
2641 كلمة تشمل: *14437* حرف موزعة ضمن: *9* صفحات

الهدف التعليمي من المحاضرة الخامسة
Educational Goal

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ بعض قواعد الاختيار بالنسبة للمركبات العضوية.
- ✓ المعقدات اللاعضوية وأهم قواعد الاختيار التي ترتبط بها.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية



المعقد Ruthenium (II) Trisbipyridyl

ثماني الوجوه

تحدث أقوى عمليات الامتصاص عندما تشبه الوظائف الموجية الأولية والنهائية (ψ وψ^*) بعضها البعض عن قرب.

- أعلى المداريات الجزيئية المشغولة (**HOMO**) وهي المدارية الجزيئية للحالة الأرضية لأعلى طاقة التي تحتوي الإلكترونات فيها.
- أقل المداريات الجزيئية غير المأهولة (**LUMO**) وهي المدارية الجزيئية للحالة الأرضية الأقل طاقة والتي لا تحتوي الإلكترونات فيها.

المحتوى

الصفحة	
53	بعض قواعد الاختيار
53	قاعدة اختيار الدوران
54	قاعدة اختيار التماثل (التناظر) المداري
55	امتصاص الضوء في المعقدات اللاعضوية.
56	قواعد الاختيار في المعقدات غير العضوية.
56	قاعدة اختيار الدوران (اللف السبيني)
56	قاعدة اختيار الزخم الزاوي.
56	قاعدة اختيار لابورت.

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

II-4 - بعض قواعد الاختيار SOME SELECTION RULES

تخضع التحولات بين مستويات الطاقة في الجزيئات العضوية لقيود معينة Certain Constraints، يشار إليها باسم **قواعد الاختيار**.

II-4-1- قاعدة اختيار الدوران Spin Selection Rule

يحدث الانتقال الإلكتروني دون أي تغيير في مجموع دوران الإلكترون، أي:

$$\Delta S = 0$$

وبالتالي فالانتقالات من حالة الإثارة الأحادية للثلاثية وبالعكس هي انتقالات محظورة Forbidden أو ضعيفة للغاية.

على سبيل المثال:

الانتقال $(S_0 \rightarrow T_1)$ في الأنثراسين Anthracene الذي يمتلك معامل امتصاص مولي أعظمي (ε_{max}) هو أقل بحدود 10^8 مرة من الانتقال المقابل $(S_0 \rightarrow S_1)$.

تُشتق قاعدة اختيار الدوران من الحسابات الميكانيكية الكمومية **التي لا تأخذ في الاعتبار** تفاعلات **الإلكترونات مع الإلكترونات الأخرى** أو **مع النواة الموجودة في الجزيء**.

يؤدي **اقتران مدار – دوران** Spin-orbit إلى دوران الإلكترون تحت تأثير حركتهِ المدارية، ونتيجة لذلك يمكن القول بأن:

- حالة الإثارة الأحادية Singlet State تمتلك بعض صفات حالة الإثارة الثلاثية Triplet State.
- حالة الإثارة الثلاثية تمتلك بعض صفات حالة الإثارة الفردية.

نتيجة لذلك:

يحدث بعض الاختلاط بين الحالات وتصبح قاعدة اختيار الدوران غير مطبقة بشكل صارم، وينطبق هذا بشكل خاص على الجزيئات التي تحتوي على ذرات ذات كتلة ذرية مرتفعة (ما يسمى **تأثير الذرة الثقيلة** Heavy Atom Effect).

فما هو تأثير الذرة الثقيلة؟

يمكن أن يظهر تأثير الذرة الثقيلة نفسهُ وفق نمطين:

1. **تأثير الذرة الثقيلة الداخلية** Internal Heavy atom effect:
   حيث يعزز دمج الذرة الثقيلة في الجزيء الامتصاص من النوع: $(S_0 \rightarrow T_1)$ بسبب اقتران **مدار-دوران**.

على سبيل المثال:

المركب 1-Iodonaphthalene يمتلك امتصاص $(S_0 \rightarrow T_1)$ أقوى من 1-Chloronaphthalen.

2. **تأثير الذرة الثقيلة الخارجية** External Heavy atom effect:
   حيث يظهر تأثير ذرة ثقيلة خارجية عند اتحاد Incorporated ذرة ثقيلة في جزيء المذيب.

تذكر هذا

يحدث الانتقال الإلكتروني دون أي تغيير في مجموع دوران الإلكترون، أي:

$\Delta S = 0$

وبالتالي فالانتقالات من حالة الإثارة الأحادية للثلاثية وبالعكس هي انتقالات محظورة Forbidden أو ضعيفة للغاية

يؤدي **اقتران مدار – دوران** إلى دوران الإلكترون تحت تأثير حركتهِ المدارية، ونتيجة لذلك يمكن القول بأن:

- **حالة الإثارة الفردية** (الأحادية) تمتلك بعض صفات حالة الإثارة الثلاثية.
- **حالة الإثارة الثلاثية** تمتلك بعض صفات حالة الإثارة الفردية.

نتيجة لذلك، يحدث بعض الاختلاط بين الحالات وتصبح قاعدة اختيار الدوران غير مطبقة بشكل صارم.

تأثير الذرة الثقيلة

يمكن أن يظهر تأثير الذرة الثقيلة نفسهُ وفق نمطين:

- **تأثير الذرة الثقيلة الداخلي**: حيث يعزز دمج الذرة الثقيلة في الجزيء الامتصاص من النوع:$(S_0 \rightarrow T_1)$ سبب اقتران مدار-دوران.
- **تأثير الذرة الثقيلة الخارجي**: حيث يظهر تأثير ذرة ثقيلة خارجية عند اتحاد ذرة ثقيلة في جزيء المذيب.

طريقك يحتاج اصرارك وقوتك
2023-2022

على سبيل المثال:

يمتلك 1-chloronaphthalene امتصاص ($S_0 \rightarrow T_1$) أقوى بكثير في محل يود الإيثان Iodoethan Solvent مقارنة مع محل الإيثانول Ethanol Solvent.

II-4 -2- قاعدة اختيار التماثل (التناظر) المداري Orbital Symmetry Selection Rule

وفقاً لنظرية الكم، يتم شرح شدة الامتصاص Intensity of Absorption من قبل الجزيئات من خلال النظر في الوظائف الموجية Wave Functions للحالات الأولية والنهائية (**ψ** و**ψ***) على الترتيب.

نتيجـــــــة:

يتم الانتقال الإلكتروني بشكل أسرع Most rabidly عندما:
تتشابه كل من الوظيفتين الموجيتين (**ψ** و**ψ***) بعضها البعض، أي عندما يكون الاقتران بين الحالة الأولية والحالة النهائية أقوى.
ونظراً لأن معامل الامتصاص المولي، (**ε**) يكون أكبر عندما يكون الانتقال الإلكتروني هو الأكثر احتمالاً **(عندما يكون معدل الامتصاص أكبر)**، فإن أكبر قيم لـ (**ε**) تحدث أيضاً عندما تكون الوظائف الموجية (**ψ** و**ψ***) تشبه بعضها البعض.

بناءاً على ذلك يمكننا القول:

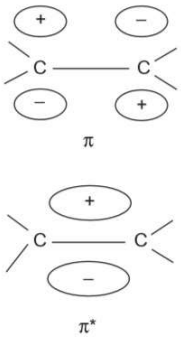
الامتصاص الضعيف للانتقال ($n \rightarrow \pi^*$) مقارنة مع الامتصاص ($\pi \rightarrow \pi^*$) هو نتيجة لاختيار قاعدة التماثل (التناظر) المداري، والسبب أنه في حالة الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$) فإن الوظائف الموجية (**ψ** و**ψ***) لا تشبه بعضها البعض، وبالتالي يمكننا القول:

هـــــــــــام:

الانتقالات التي تنطوي على تغير كبير في منطقة الفضاء التي يحتلها الإلكترون هي **انتقالات محظورة** (بسبب التباعد في قيم الوظائف الموجية).

يجب أن يكون التداخل المداري بين الحالة الأرضية والحالة المثارة أكبر قدر الإمكان للانتقال المسموح به An Allowed Transition، حيث تشغل المداريات (π, π^*) نفس مناطق الفضاء Regions of space، لذلك التداخل بينهما كبير كما هو موضح في **الشكل (II-11)**.

أما التداخل المداري بين المداريات n و π^* فهو صغير للغاية، لأن هذه المداريات تتعامد Perpendicular مع بعضها البعض كما يظهر من خلال **الشكل (II-12)** في الصفحة التالية.



الشكل (II-11):
المداريات الجزيئية π و π^* العائدة للكروموفور > C = C <،
حيث أن كلا المداريتان تتوضعان في مستوى الورقة

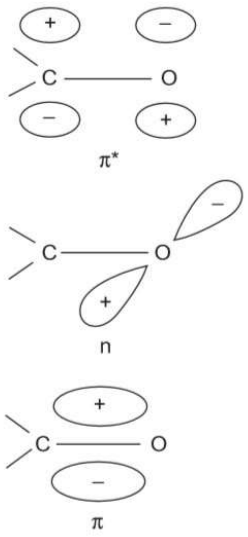
عزيزي الطالب:

إن أطوار المداريات الجزيئية (التي تظهر على شكل إشارة + أو - هي نتيجة الوظائف الموجية التي تصف المدارية، حيث تدل (+) أن الوظيفة الموجية موجبة في منطقة معينة من الفضاء، في حين تظهر (-) أن الوظيفة الموجية سالبة في منطقة معينة من الفضاء.

وفقاً لما سبق، وبناءاً لقاعدة اختيار التماثل فإن:

- الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) مسموحة
- الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) محظورة

مع ذلك من الناحية العملية فإن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) يمكن أن تحدث بشكل ضعيف نتيجة اقتران الحركات الاهتزازية والإلكترونية في الجزيء (الاقتران المهتز Vibronic Coupling)، هذا الاقتران المهتز هو **نتيجة انهيار تقريب بورن اوبنهايمر**.



الشكل (II-12):

المداريات الجزيئية العائدة للكروموفور C = O، حيث أن كلا المداريتان π و π^* تتوضعان في مستوى الورقة، بينما المداريات n عمودية على مستوى الورقة

II-5 - امتصاص الضوء في المعقدات اللاعضوية

Absorption of Light by Inorganic Complexes

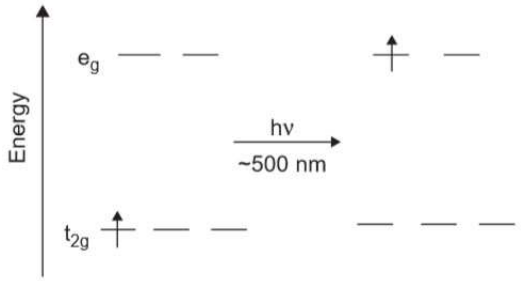
تمتص المعقدات المعدنية Metal Complexes لعناصر المجموعة **d** (d-block) الضوء بسبب الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين المداريات **d** للأجزاء المعدنية Metal Species، أو بسبب نقل الشحنة خلال المعقد Within the complex.

في ذرة المجموعة **d** الحرة، تتدهور Degenerate (تنحل) جميع المداريات الخمسة من النوع **d** (المداريات الخمسة تمتلك نفس الطاقة)، ولكن هذه ليست الحالة بالنسبة للمعقدات المعدنية ذات المجموعة **d** (الكتلة **d**).

ففي المعقد ثماني الوجوه Octahedral Complex $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$، فإن المداريات الخمسة من النوع **d** على ذرة التيتانيوم تنقسم لمجموعتين:

- مجموعة ثلاثية منحلة منخفضة الطاقة ($\mathbf{t_{2g}}$).
- مجموعة ثنائية منحلة مرتفعة الطاقة ($\mathbf{e_g}$).

حيث يمتلك معامل الامتصاص الأعظمي ε_{max} القيمة (**6.1**) عند الطول الموجي الأعظمي ($\lambda_{max} \sim 500\ nm$)، وهو يوافق ارتقاء الإلكترون من المدارية **d** في الوضعية ($\mathbf{t_{2g}}$) إلى الوضعية ($\mathbf{e_g}$) من خلال امتصاص الضوء المرئي، وبالتالي فمحلول $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$ يمتلك لون أرجواني شاحب Pale Purple، **الشكل (II-13)**.



الشكل (II-13):

امتصاص الضوء من قبل $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$ وفق الانتقال $d \rightarrow d$

كما هو الحال مع المركبات العضوية، تخضع شدة الانتقال لقواعد الاختيار بالنسبة للمعقدات غير العضوية، هناك ثلاث قواعد اختيار يجب مراعاتها:

II-5 -1- قواعد الاختيار في المعقدات غير العضوية
Selection Rules in Inorganic Complexes

1. قاعدة اختيار الدوران (اللف السبيني) Spin selection rule
قاعدة اختيار اللف السبيني هي:

$$(\Delta S = 0)$$

تشير إلى أنه لا ينبغي أن يكون هناك تغيير في التعددية السبينية، لكننا نجد أنهُ قد تحدث حزم ضعيفة محظورة الدوران عندما يكون اقتران مدار –دوران سبيني Spin-Orbit Coupling ممكناً.
هذه الانتقالات المحظورة (الحزم الضعيفة) نشاهدها أكثر كثافة في مركبات الذرات الثقيلة لأن هذه المركبات تؤدي إلى اقتران مدار -دوران أكبر.

2. قاعدة اختيار الزخم الزاوي Angular momentum selection rule
قاعدة اختيار الزخم الزاوي هي:

$$(\Delta l = \pm 1)$$

وبالتالي الانتقالات هي التي تنطوي على تغيير في عدد الزخم الزاوي بمقدار **(1)**.

على سبيل المثال:

- $(p \leftrightarrow d, d \leftrightarrow f)$، هي انتقالات مسموحة Allowed
- النقطة المهمة هنا أن الانتقالات من النوع $(d \leftrightarrow d)$ هي انتقالات غير مسموحة Not Allowed.

3. قاعدة اختيار لابورت Laporte selection rule
تعتمد هذه القاعدة على تناظر المعقد Symmetry of Complex، بالنسبة للمعقدات ذات مركز التناظر Center of Symmetry، فإن هذا يمنع الانتقال بين مستويات الطاقة بنفس التناظر فيما يتعلق بمركز الانعكاس Center of Inversion، لذلك فإن الانتقالات **مثل:**

$$t_{2g} \rightarrow e_g$$

هي انتقالات غير مسموحة Not Allowed.
لا يتم تطبيق قاعدة اختيار لابورت بشكل صارم Rigorously عندما تعطل Disrupt الروابط مع الشوارد Ligands حول المعدن التماثل المثالي، أو عندما يهتز الجزيء لإزالة مركز التناظر.

يسمى التفاعل بين الأنماط الإلكترونية والاهتزازية **اقتران اهتزازي** Vibronic Coupling، ويعني أنه يتم ملاحظة الانتقالات **d-d** ولكن غالبا ما تكون ضعيفة الامتصاص Weakly Absorbing.

تذكر هذا

الانتقالات التي تنطوي على **تغير كبير في منطقة الفضاء التي يحتلها الإلكترون** هي انتقالات **محظورة** (بسبب التباعد في قيم الوظائف الموجية).
وفقاً لما سبق، وبناءآ لقاعدة اختيار التماثل فإن الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ **مسموحة** بينما الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ **محظورة**.

من قواعد الاختيار في المعقدات المعدنية:

- **قاعدة اختيار الدوران (اللف السبيني)**
قاعدة اختيار اللف السبيني هي: $(\Delta S = 0)$.
تشير إلى أنه لا ينبغي أن يكون هناك تغيير في التعددية السبينية.

- **قاعدة اختيار الزخم الزاوي**
قاعدة اختيار الزخم الزاوي هي: $(\Delta l = \pm 1)$.
وبالتالي الانتقالات هي التي تنطوي على تغيير في عدد الزخم الزاوي بمقدار 1

- **قاعدة اختيار لابورت**:
تعتمد هذه القاعدة على تناظر المعقد، بالنسبة للمعقدات ذات مركز التناظر Center of Symmetry، فإن هذا يمنع الانتقال بين مستويات الطاقة بنفس التناظر فيما يتعلق بمركز الانعكاس.

من محاضرات سابقة
التعددية السبينية
Spin multiplicity

تحدد حالة الإلكترونات، وهي تساوي عدد الإلكترونات غير المقترنة زائد واحد، ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$2S + 1$$

2023-2022

لا تحتوي المقعدات ذات التناظر الرباعي السطوح Tetrahedral Symmetry على مركز انعكاس Center of Inversion وبالتالي يسهل إمكانية خلط المستويات، مما يعطي انتقالات أكثر كثافة.

هـــــــــام:

تنص قاعدة اختيار لابورت على أنهُ:

يجب أن يتغير التكافؤ (التناظر)، وهي تعتمد على قاعدة تناظر المعقد

يمكن التعبير عن ذلك بالقول إن انتقالات لابورت مسموحة فقط بين السويات التي تحقق:

$(\Delta l = \pm 1)$

على سبيل المثال:

لو اعتبرنا أن:

(**g**) تمثل المداريات (s,d).

(**u**) تمثل المداريات (p,f).

عندئذ تكون:

- الانتقالات $(g \leftrightarrow u, u \leftrightarrow g)$ مسموحة.
- الانتقالات $(g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u)$ محظورة.

في المركبات رباعية السطوح لا يوجد مركز تناظر، وبالتالي فإن المداريات ليس لها تصنيف معين **g** أو **u**، لذلك **لا تنطبق قاعدة لابورت فتظهر المركبات ألوان قوية**.

الطريقة الأخرى التي قد يمتص بها المعقد المعدني الضوء هي **انتقالات نقل الشحنة** Charge Transfer Transitions، حيث يتم نقل الإلكترون من المداريات **d** إلى الروابط مع الشاردة المحيطة أو العكس Vice Versa.

في مثل هذه الانتقالات، ولأن الإلكترون يتحرك عبر مسافة كبيرة، فإن انتقال ثنائي قطب لحظي سيكون كبيراً، مما يؤدي إلى امتصاص شديد.

تتضمن انتقالات نقل الشحنة المستويات القائمة على معدن – ترابط (الرابطة مع الشاردة المحيطة بالمعقد)، ويتم تصنيفها على أنها:

1. نقل الشحنة من الرابطة إلى المعدن
Ligand –to-metal charge Transfers

يرمز لها اختصاراً (**LMCTs**)

2. نقل الشحنة من المعدن إلى الرابطة (الترابط):
Metal –to-Ligand charge Transfers

يرمز لها اختصاراً (**MLCTs**)

ملاحظـــــــــــــة:

- ✓ يمكن أن يحدث **LMCTs** في جميع المعقدات، بما في ذلك المعقدات ذات السويات **d** الممتلئة تماماً Completely Filled أو الفارغة Empty.
- ✓ يشاهد **MLCTs** في المقعدات التي تحتوي الروابط فيها على مداريات منخفضة فارغة (مثل روابط أكسيد الكربون **CO** غير المشبعة Unsaturated).

تذكر هذا

من محاضرات سابقة

يحظر **مبدأ الاستبعاد لباولي** وجود إلكترونين داخل مدارية محددة يملكان نفس العدد الكوانتي السبيني

تتشكل **المداريات الجزيئية منخفضة الطاقة** (المداريات الجزيئية الرابطة عندما تعمل الوظائف الموجية المدارية الذرية على **تعزيز بعضها البعض في منطقة النواة**.

المدارية الجزيئية المعاكسة للربط تمثل حالة تميل إلى فصل الذرات بدلاً من ربطها معاً.

تتمتع **المداريات الجزيئية غير الرابطة** بطاقة أعلى من المداريات الرابطة.

المداريات الجزيئية المشغولة تحتوي على إلكترونين متزاوجين Paired

---

مربع الوظيفة الموجية Ψ^2 يملك مدلول فيزيائي محدد، يصف احتمال العثور على الإلكترون في موقع معين في الفضاء، مع تصوير المداريات الذرية بشكل ملائم على أنها **أسطح حدودية**.

عزيزي الطالب:

حاول التركيز على الفرق بين قواعد الاختيار في:

- المركبات العضوية.
- المركبات اللاعضوية.

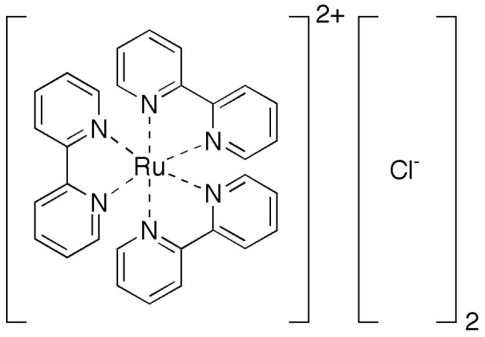
2023-2022

على سبيل المثال:

لنناقش حالة **$MLCT_S$**:
نشاهد هذه الحالة في حالة المعقد Ruthenium (II) Trisbipyridyl والذي يكتب بالشكل:

$$Ru(bpy)_3^{2+}$$

في حالة الاستثارة الضوئية Photo-Excitation يتم نقل الإلكترون في السوية d من الروثينيوم **Ru** إلى المداريات π^* المعاكسة للربط في الربطة مع البيبيريديل Bipyridyl ويصبح غير متموضع Delocalized على نظام الترابط العطري الكلي Extensive aromatic ligand system.
ينتج عن ذلك اللون البرتقالي الكثيف Intense Orange المميز للمعقد، وعمر حالة إثارة طويل Long Excited-state Lifetime كما هو موضح في **الشكل (14-II)**.



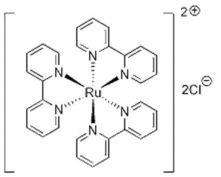
الشكل (14-II):
بنية المعقد Ruthenium (II) Trisbipyridyl ثماني الوجوه، حيث نجد أن اللون البرتقالي للمعقد ينتج عن الانتقالات MLCTS

يوفر امتصاص **MLCT** الواسع تداخلاً جيداً مع الطاقة الشمسية التي تصل إلى الأرض، وقد تم تكريس جهد بحثي واسع لاستكشاف الخصائص الفيزيائية الضوئية لهذا المعقد ومشتقاتهِ، وذلك من أجل توظيف معقدات الروثينيوم، باعتبارها فعالة Efficient لامتصاص الضوء، ومانحة للإلكترونات في كل من:

- التمثيل الضوئي الاصطناعي Artificial photosynthesis (مثل تحطيم الماء إلى هيدروجين وأكسجين).
- الخلايا الشمسية (لتحويل ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية).

تذكر هـــــذا:
معرفتك لا يمكن أن تولد من عدم، القراءة هي أساس تعزيز معرفتك النظرية والعملية، حاول دائماً البحث في شبكة النت عن كل ما يتعلق بالمفردات التي تدرسها.
بداية الطريق خطوة، ولكن الخطوة وحدها لا تعتبر طريق

هل تعلم



المعقد $Ru(bpy)_3^{2+}$
هو ملح الكلوريد لمعقد منسق يمتلك الصيغة $Ru(bpy)_3^{2+}$
يتم الحصول على هذا الملح البلوري الأحمر على شكل سداسي هيدرات، على الرغم من أن جميع الخصائص المهمة موجودة في الكاتيون **$[Ru(bpy)_3]^{+2}$** ، والذي حظي باهتمام كبير بسبب خصائصه البصرية المميزة.
فإنه يمكن استبدال الكلوريدات بأيونات أخرى.
يتم تحضير هذا الملح عن طريق معالجة محلول مائي من روثينيوم ثلاثي كلوريد مع **2,2'-bipyridine**.
في هذا التحول، يتم إرجاع **Ru (III)** إلى **Ru(II)**، وعادة ما يضاف حمض الهيبو فوسفور كعامل مرجع.

تذكر هذا

العلم لا حدود له

أسئلة امتحانية

EXAMINATION QUESTIONS

نماذج أسئلة امتحانية تتعلق بمحتوى الفصل الثاني الذي تناول:

"امتصاص الضوء وحالات الإثارة الإلكترونية"

السؤال 1:

عرف أو اشرح المصطلحات التالية:

الكروموفور – تقريب بورن اوبنهايمر – الانتقالات المهتزة – مبدأ فرانك كوندون – LUMO – HOMO – قاعدة اختيار الزخم الزاوي – قاعدة اختيار الدوران.

السؤال 2:

أجب عما يلي:

- ناقش الاختلافات في الامتصاصية بين الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ والانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$.
- أي التحولات يتوافق مع امتصاص للأشعة فوق البنفسجية التي يتعذر الوصول إليها.

اشرح الطيف المرئي فوق البنفسجي لمحلول ممدد للغاية من الأنثراسين في البنزن مظهراً البنية الدقيقة الاهتزازية من خلال المخطط.

السؤال 3:

أجب عما يلي:

- أحياناً تصبح قاعدة اختيار الدوران غير مطبقة بشكل صارم خصوصاً على الجزيئات التي تحتوي على ذرات ذات كتل ذرية مرتفعة، اشرح تأثير الذرة الثقيلة على قاعدة اختيار الدوران.
- متى يصبح الانتقال الإلكتروني أسرع؟
- لماذا الانتقالات التي تنطوي على تغير كبير في منطقة الفضاء التي يحتلها الإلكترون تكون انتقالات محظورة؟

السؤال 4:

أجب عما يلي:

- لو اعتبرنا أن (g) تمثل المداريات (s,d)، (u) تمثل المداريات (p,f)، بين أي الانتقالات مسموحة وأيها محظورة؟
- لماذا تظهر المركبات العضوية رباعية السطوح ألوان قوية؟

السؤال 5:

أجب عما يلي:

- اشرح سبب اللون البرتقالي الكثيف لمعقد Ruthenium (II) Trisbipyridyl.
- تعتبر معقدات الروثينيوم فعالة لامتصاص الضوء ومانحة للإلكترونات، أعطي مثالاً عن استخدامها.

عزيزي الطالب: هذه بعض النماذج لتتعلم طريقة السؤال وكيفية الحل

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

في هذه المحاضرة لم نتطرق لمفاهيم متعددة، وإنما تناولنا بشيء من التفصيل المبسط أهم قواعد الاختيار بالنسبة للمركبات العضوية والمعقدات اللاعضوية، وذلك لأهميتها في تفسير طيوف الامتصاص.

فوجدنا أنه بالنسبة للمركبات العضوية هناك قاعدة اختيار الدوران $\Delta S = 0$ التي توضح أن الانتقالات من حالة الإثارة الأحادية للثلاثية وبالعكس هي انتقالات محضورة، ودرسنا تأثير الذرة الثقيلة الداخلية والخارجية على هذه الانتقالات.

بطريقة مشابهة تعرفنا على قاعدة اختيار التماثل التناظري، ووجدنا أن الانتقال الإلكتروني يكون أسرع Most rabidly عندما تتشابه كل من الوظيفتين الموجيتين **(ψ وψ^*)** بعضها البعض، أي عندما يكون الاقتران بين الحالة الأولية والحالة النهائية أقوى.

ثم انتقلنا لتوضيح امتصاص الضوء في المعقدات اللاعضوية، ووجدنا أنها تخضع أيضاً لقواعد الاختيار، مثل قاعدة اختيار الدوران التي تتمثل بـ ($\Delta S = 0$) والتي تشير إلى أنه لا ينبغي أن يكون هناك تغيير في التعددية السبينية، كما عرفنا أن قاعدة اختيار الزخم الزاوي تتمثل بـ ($\Delta l = \pm 1$) وبالتالي الانتقالات هي التي تنطوي على تغيير في عدد الزخم الزاوي بمقدار **1**.

أخيراً تعرفنا على قاعدة اختيار لابورت وأوضحنا مفهومها ووجدنا أنها تنص على أنهُ يجب أن يتغير التكافؤ (التناظر)، وهي تعتمد على قاعدة تناظر المعقد.

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 بتاريخ 11 / 11 / 2024 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

- ✓ عمليات الامتصاص والتحولات الإشعاعية والانتقالات غير الإشعاعية من خلال مخططات جابلونسكي.
- ✓ مصطلح عمر الحالة المثارة

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعة مانشستر ميتروبوليتان Manchester metropolitan في المملكة المتحدة، وجامعة سانت جونز Saint john's وأوتاه فالي Utah Valley في الولايات المتحدة.

د. سعود كده