

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



١



المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الرابعة/نظري/د . سعود

{{{ A to Z مكتبة }}}  
2026

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

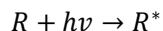


يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الأحد: 02/11/2025	مقرر الكيمياء الضوئية	المحاضرة الرابعة
د. سعود عبد الحليم كده	الفصل الثاني امتصاص الضوء وحالات الإثارة الإلكترونية Light Absorption and Electronically Excited States	قسم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2026 - 2025
	تتضمن هذه المحاضرة: كلمة تشمل: 3921 صفة 13 حرف موزعة ضمن: 20953	

محتوى الفصل الثاني
<p><b>في نهاية هذا الفصل ستكون قادرًا على:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>شرح أنماط شدة طيف الامتصاص وحدوث أو غياب البنية الدقيقة الاهتزازية.</li> <li>تحديد أقل طاقة انتقال لجزيء عضوي بسيط من معامل الامتصاص المولري والصيغة البنوية.</li> <li>إظهار الفهم لقواعد الاختيار المختلفة التي تؤدي لظهور التحولات الإلكترونية المسمومة والممنوعة.</li> <li>شرح التحولات لانتقالات <math>\pi^* \rightarrow \pi</math> و <math>\pi^* \rightarrow n</math> الناتجة عن عمليات الاستبدال والاقتران وتغيير قطبية المذيب.</li> </ul> 

كما ذكرنا سابقاً، تبدأ جميع العمليات الضوئية والكيميائية الضوئية عن طريق امتصاص فوتون من الإشعاع المرئي أو فوق البنفسجي، الذي يؤدي إلى تكوين حالة من الإثارة الإلكترونية، يعبر عنها وفق الشكل العام التالي:



وليتحقق التفاعل بين الفوتون والمادة الممتصة:

- يجب أن تتطابق طاقة الفوتون الممتص، مع فرق الطاقة بين المداريات المشاركة ( $^*\psi \rightarrow \psi$ ).
- تحدث أقوى عمليات الامتصاص، عندما تشبه الوظائف الموجية الأولية والنهائية ( $\psi$ ) و ( $^*\psi$ ) بعضها البعض عن قرب، أي عندما تتدخل هذه المداريات فيما بينها تداللاً كبيراً.

قبل البدء بدراسة هذه الآليات بشيء من التفصيل، يجب التعرف على أهم الظواهر المترافقية مع تشكل حالة الإثارة الإلكترونية بشكلها العام.

المحتوى	الصفحة
الظواهر المترافقية مع حالة الإثارة الإلكترونية.	43
التعذرية السينية.	43
حالات الإثارة الإلكترونية.	45
حالة الإثارة الأحادية.	45
حالة الإثارة الثلاثية.	46
حالة الإثارة الثنائية.	47
البني المثارة الكترونياً.	48
التابع الموجي.	49
خصائص التابع الموجي.	52

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



Telegram

@Photochemistry\_tartousuniv



د. سعود عبد الحليم كده

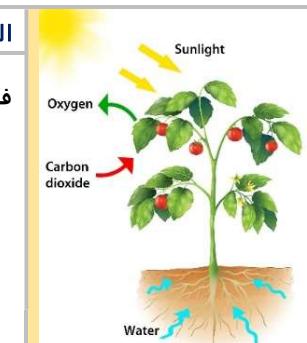
جامعة طرطوس - كلية العلوم - قسم الكيمياء - السنة الرابعة - العام الدراسي 2025-2026

**الهدف التعليمي من المحاضرة الأولى**

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:

- ✓ فهم التعددية السبينية وكيفية تحديد نوع حالة الإثارة بناءً على قيم هذه التعددية.
- ✓ أهم أشكال حالة الإثارة الإلكترونية.
- ✓ التابع الموجي وأهم خصائصها وارتباطه بتحديد الاحتمالية المكانية للإلكترون.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

**1-II . الظواهر المترافق مع حالة الإثارة الإلكترونية** Phenomena associated with an electronic excitation state

كما وجدنا في المحاضرات السابقة، تنتج حالة الإثارة الإلكترونية عند امتصاص الضوء نتيجة اكتساب طاقة الفوتون، التي تكون كافية لنقل الإلكترون من سوية الطاقة الأرضية المستقرة، إلى سوية طاقية أعلى تعتمد على طاقة الفوتون الممتص، هذه العملية غالباً ما يرافقها مجموعة من التغيرات الكيميائية أو الفيزيائية، يمكن إيجازها وفق ما يلي:

1. في بعض الأحيان، يمكن أن تؤدي الإثارة الإلكترونية إلى تغيرات كيميائية، مثل تلاشي الأصباغ، التمثيل الضوئي في النباتات، اسمرار البشرة، أو حتى تحلل الجزيئات.
2. في حالات أخرى، قد تتعرض الحالة المثارة الكترونياً لإلغاء تنشيط عدد من العمليات الفيزيائية، مما ينتج عنه انبعاث الضوء (التلألق)، أو تحويل الطاقة الزائدة إلى حرارة، حيث يتم إعادة تشكيل الحالة الأرضية الأصلية.
3. يمكن أن تتفاعل الحالات المثارة الكترونياً أيضاً مع جزيئات الحالة الأرضية، مما يؤدي إلى تفاعلات نقل الطاقة أو نقل الإلكترون، شريطة استيفاء معايير معينة.

**2-II . التعددية السبينية** Spin Multiplicity

هي مفهوم في ميكانيك الكم، يستخدم لوصف حالة الدوران (السبين) الإلكتروني في نظام كمي (مثل الذرة أو الجزيء)، أي أنها تصف عدد الحالات الممكنة للطاقة، بسبب تفاعل السبين الكلي مع المجال المغناطيسي، وتعطى بالعلاقة:

$$S_m = 2S + 1 \quad (1-2)$$

تمثل ( $S$ ) العدد الكمي للسبين الكلي للنظام، أي مجموع العزوم السبينية للإلكترونات غير المترنة، يُعبر عنه وفق العلاقة التالية:

$$S = \sum m_s \quad (2-2)$$

**مثال توضيحي (1-2):**

إذا كان هناك كثرون واحد غير مترن، فإن:

$$S = \frac{1}{2} \rightarrow S_m = 2S + 1 = 2$$

إذا كان هناك كثرونان غير مترنن، يمتلك كل منهما سبين موازي للآخر ( $\uparrow\downarrow$ ، فإن:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \rightarrow S_m = 2S + 1 = 3$$

في الأنظمة ذات تفاعل سبين - مدارية ضعيف (الذرات الخفيفة)، تكون التعددية السبينية ( $S_m$ ) متساوية لعدد حالات اسقاط السبين ( $M_s$ )، أما في الأنظمة ذات تفاعل سبين - مدارية قوي (الذرات الثقيلة)، فإن التعددية السبينية ( $S_m$ ) تحدد عدد مستويات الطاقة الناتجة عن تركيب الزخم الزاوي المداري ( $L$ ), والعزم السبيني ( $S$ ), في الزخم الزاوي الكلي ( $J$ ), بشرط أن يكون ( $L \geq S$ ).

يُعرف ( $M_s$ ) بأنه الإسقاط الكمي للعزم السبيني ( $S$ ) على محور محدد، وعادةً ما يكون المحور ( $Z$ ) في الفراغ، بمعنى آخر، هو قياس اتجاه السبين الكلي للنظام (مثل الإلكترونات غير المقتربة في ذرة أو جزيء) بالنسبة لمحور مرجعي، وتحسب قيمة ( $M_s$ ) الممكنة وفق ما يلي:

$$M_s = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S \quad (3-2)$$

مثال توضيحي (2-2):

- في حالة الكترون واحد غير مقترن، يكون لدينا ( $\frac{1}{2} = S$ ), وبالتالي تكون قيمة ( $M_s$ ):

$$M_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

وتكون قيمة التعددية السبينية (عدد الحالات):  $2\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$

- في حالة الكترونين غير مقترنين مع سبيبنات متوازية، يكون لدينا ( $S = 1$ ), وبالتالي تكون قيمة ( $M_s$ ):

$$M_s = -1, 0, +1$$

وتكون قيمة التعددية السبينية (عدد الحالات):  $3 = 2(1) + 1 = 3$

إن التعددية السبينية تساوي بالضبط عدد قيمة ( $M_s$ ) الممكنة، لأن كل قيمة من ( $M_s$ ) تمثل حالة كمومية منفصلة للسبين في وجود مجال مغناطيسي خارجي (تأثير زيمان).

وفقاً لتأثير زيمان: ينقسم مستوى الطاقة إلى ( $2S + 1$ ) مستوى فرعي، بسبب تفاعل السبين مع المجال المغناطيسي. يتحدد عدد المستويات شبه المتدهورة (انقسامات الطاقة)، بقيمة الزخم الزاوي الكلي ( $J$ ) الممكنة، والتي تحسب وفق ما يلي:

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S \quad (3-2)$$

حيث يُعرف الزخم الزاوي الكلي ( $J$ ) بأنه الزخم الذي يجمع بين المدارية ( $J$ ) والسبين ( $S$ ), عبر تفاعل مدارية-سبين، ويُعتبر عندهما:

$$J = L + S \quad (4-2)$$

نلاحظ أن عدد قيمة ( $J$ ) الممكنة إذا كان ( $S \geq L$ ), هو التعددية السبينية ( $S_m$ ), لكن في حال كان ( $S < L$ ), عندما يكون عدد قيمة ( $J$ ) الممكنة أقل من ( $S_m$ ).

أما اسقاط الزخم الزاوي الكلي ( $J$ ), فهو يجمع بين المدارية ( $L$ ) والسبين ( $S$ ), على سبيل المثال:

$$J = \frac{3}{2} \rightarrow M_J = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$$

مثال توضيحي (3-2):

في حالة ذرة الهيدروجين في مجال مغناطيسي، يكون لدينا:

من أجل الإلكترون في المدارية ( $1 = \ell$ ), مع سبيبن ( $S = \frac{1}{2}$ ):

$$\text{التعديدية السبينية: } 2S + 1 = 2$$

الزخم الزاوي الكلي (وفقاً للعلاقة 3-2)، يمكن أن يكون:

$$J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

نلاحظ أن قيمة التعديدية السبينية هنا تساوي عدد حالات ( $M_s$ ) والتي هي  $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ ، لكنها لا تساوي عدد قيم ( $J$ )، وللمصادفة، في هذا المثال تساوي أيضاً (2).

### II-3. حالات الإثارة الإلكترونية Electronical Excited States

تمتلك معظم الجزيئات عدداً زوجياً من الإلكترونات، وتكون جميع الإلكترونات مقترنة في الحالة الأساسية (الأرضية)، بحيث تلغى بعضها البعض، فإن الإلكترون يتحرك باتجاه عقارب الساعة، بينما الإلكترون الآخر يتحرك عكس اتجاه عقارب الساعة بما يتطابق مع مبدأ الاستبعاد لياولي، وبالتالي يمكننا حساب العدد الكمي للسبين الكلي للنظام في الحالة الأرضية وفق ما يلي:

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

وبالتالي، قيمة التعديدية السبينية للحالة الأرضية:

$$S_m = 2S + 1 = 2(0) + 1 = 1$$

بما أن القيمة ( $S_m = 1$ )، فالجزيء موجود في الحالة الأرضية الأحادية (المفردة)، ويُشار إليها بـ ( $S_0$ ).

تختلف حالات الإثارة الإلكترونية الحاصلة، باختلاف ترتيب السبين للإلكترونات المشاركة في عملية الانتقال، مما يؤثر على:

- عمر الحالة المثارة.
- نوع التفاعلات الكيميائية الضوئية الممكنة.

#### II-3-1. حالة الإثارة الأحادية Singlet Excited State

يكون الإلكترون في السوية المثارة، بعكس اتجاه الإلكترون في السوية الأرضية، أي أن جميع الإلكترونات في المداريات مزدوجة ومتقابلة السبين (↑↓)، بما يحافظ على عملية الاقتران في الحالة الإلكترونية الجزيئية، ولا تنقسم مستويات الطاقة الإلكترونية عندما يتعرض الجزيء إلى مجال مغناطيسي، حيث نجد في هذه الحالة:

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

$$S_m = 2S + 1 = 2(0) + 1 = 1$$

مما يدل على أن الجزيء موجود في حالة إثارة أحادية، نتيجةً لقيمة التعديدية السبينية ( $S_m = 1$ )، ويُشار إليها بـ ( $S$ )، ويمكن أن يتواجد الإلكترون المثار في حالة إثارة أحادية أولى ( $S_1$ )، ثانية ( $S_2$ )، أو ثالثة ( $S_3$ ) وأكثر، حسب كمية الطاقة الممتصة من قبل الإشعاع الضوئي، وبالتالي يكون ترتيب سويات الطاقة المثارة للحالة الأحادية:

$$E_{S1} < E_{S2} < E_{S3}$$

تتميز حالة الإثارة الأحادية بعمر قصير (نano ثانية إلى فيمتو ثانية)، وبانتقالات سريعة للحالة الأرضية (ابعاث الفلورة)، إضافة لكون هذا الانتقال مسموح سينياً، ومن أهم تطبيقاتها الليزر العضوي (ليزر الصبغات).

**مثال توضيحي (4-2):**

تؤدي إثارة جزيء فلورسيين (صبغة خضراء)، بواسطة ضوء أزرق، إلى اباعاث ضوء أخضر في عملية تدعى الفلورة.



## II-3-2. حالة الإنارة الثلاثية Triplet Excited State

تنشأ هذه الحالة، عندما يمتلك الإلكترون المثار نفس اتجاه الدوران للإلكترون الآخر في الحالة الأرضية (↑↓)، أي الكترونين غير متقابلين في السبيبن، وبالتالي لا يحافظ الإلكترون المثار على الاقتران في الحالة الإلكترونية الجزيئية، وهنا نجد:

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

$$S_m = 2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$$

أي أن الجزيء موجود في حالة إنارة ثلاثة ( $S_m = 3$ )، ويُشار إليها بـ ( $T$ )، كما يمكن أن يتواجد الإلكترون المثار في حالة إنارة ثلاثة أولى ( $T_1$ )، ثانية ( $T_2$ )، أو ثالثة ( $T_3$ ) وأكثر، حيث تتمتع حالة الإنارة الثلاثية دائمًا بطاقة أخفض من طاقة حالة الإنارة الأحادية ذات الصلة، أي:

$$E_{T_1} < E_{S_1}$$

بما يتناسب مع قاعدة هوند التي تنص على:

"عندما يشغل إلكترونان غير مرتبطين مداريات مختلفة، يكون هناك حد أدنى لطاقة التناحر بين الإلكترونات عندما يكون دورانها متوازي"

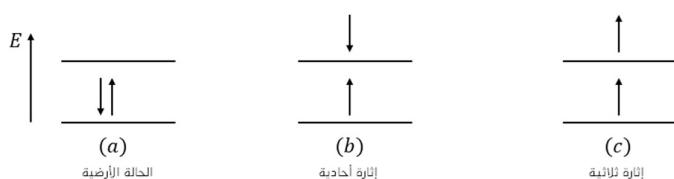
بشكل عام يمكننا القول:

$$E_{T_1} < E_{S_1} < E_{T_2} < E_{S_2} < E_{T_3} < E_{S_3}$$

وبالتالي حسب كمية الطاقة التي يحملها الضوء، ممكن للإلكترون أن يقفز إلى إحدى الحالات المثار (١,  $S_1, S_2, \dots$ ). كما أن كل حالة إنارة أحادية يقابلها حالة إنارة ثلاثة:

$$S_1 \rightarrow T_1, S_2 \rightarrow T_2, S_3 \rightarrow T_3, \dots$$

يوضح الشكل (1-2)، الفرق بين السبيبن (اللف الذاتي) للإلكترون في الحالة الأرضية، وحالتي الإنارة الأحادية والثلاثية.



الشكل (1-2): اللف الذاتي للحالة الأرضية وحالتي الإنارة الأحادية والثلاثية

عندما تحدث إنارة الكترونية لجزيء في حالته الأرضية ( $S_0$ )، يكون هناك ميل للاحتفاظ بقيمة التعددية السبيبنية، حيث نقول عن الانتقال ( $S_0 \rightarrow T_1$ ) بأنه انتقال محظوظ سبيبنياً، بمعنى أنه يمكن أن يحدث، ولكن يبقى أقل احتمالاً من الانتقال ( $S_0 \rightarrow S_1$ )، وهذا ما سنناقشه لاحقاً من خلال قواعد الاختيار.

تتميز حالة الإنارة الثلاثية بعمر طويل (ميکرو ثانية إلى ثوان)، بسبب كونها محظوظة سبيبنياً، أي ممنوعة من الانتقال المباشر، فهي تتطلب عبراً بين الأنظمة (ISC) للوصول إليها من ( $S_1$ )، كما أنها تجعل التفاعلات الكيميائية الضوئية بطيئة.

على سبيل المثال:

تعتبر عملية الفسفرة في الأجسام الفضائية أبعاث متأخر، بسبب طول عمر الحالة المثارة ( $T_1$ ).

### II 3-3. حالة الإثارة الثنائية (المزدوجة) Doublet Excited State

في الحالتين السابقتين، وجدنا أنه لدينا الكترونين مزدوجين يخضع أحدهما لحالة الإثارة، لكن عندما يكون هناك إلكترون واحد غير مزدوج (1) كما في الجذور الحرة، فإنه يعطي اتجاهين محتملين عندما يتعرض لمجال مغناطيسي، ويضفي طاقة مختلفة للجملة، مما يؤدي لنشوء حالة إثارة الكترونية ثنائية (مزدوجة)، ويكون:

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

$$S_m = 2S + 1 = 2\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$$

أي أن الجزء موجود في حالة إثارة ثنائية ( $S_m = 2$ ), ويشار إليها بـ (D)، تتصف هذه الحالة من الإثارة بأنها نشطة كيميائياً، بسبب وجود الكترون حر، كما أنها شائعة في تفاعلات الأكسدة والإرجاع الضوئية، ومن الأمثلة على هذه الحالة، جذر ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل (DPPH)، المستخدم في دراسة الجذور الحرة.

#### مثال توضيحي (5-2):

تحتوي ذرة الهيليوم ( $He$ ) في الحالة الأرضية، على إلكترونين متزاوجين في المدارية  $1S$  ( $1S^2$ ).

تحتل الإلكترونات ذات الدوران المزدوج أقل نسبة من المداريات الكوانтиة، وذلك وفق مبدأ الاستبعاد لبلاولي، كما هو موضح في المخطط (a) الشكل (1-2)، يمكن للإثارة الإلكترونية عند تعرض الذرة إلى اشعاع ضوئي ذي طاقة كافية، أن ترتفع 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، مما يؤدي لتكوين ذرة من هيليوم مثار ( $He^*$ ).

يوجد في ذرة الهيليوم ذات الحالة الأقل إثارة (أول سوية طاقية أعلى من السوية الأرضية)، اثنين من حالات توزع اللف الذاتي الممكنة للإلكترون:

1. الكترونان يمتلكان لف ذاتي متعاكس:

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

$$S_m = 2(0) + 1 = 1$$

يشار إلى هذه الحالة بأنها حالة إثارة أحادية، ويعبر عنها وفق المخطط الطaci (b) الشكل (1-2).

2. الكترونان يمتلكان لف ذاتي متوازي:

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

$$S_m = 2(1) + 1 = 3$$

يُشار لهذه الحالة بأنها حالة إثارة ثلاثة، ويعبر عنها وفق المخطط الطaci (c) الشكل (1-2).

وبما أن الميل يكون للاحتفاظ بقيمة التعددية السينية كما ذكرنا سابقاً، فإن الانتقال ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) هو الذي سيحصل، أي الحالة (1) التي تتطابق سينياً مع الحالة الأرضية، بينما الحالة (2) تكون عبارة عن انتقال محظوظ ( $S_0 \rightarrow T_1$ ).

نبين من خلال الجدول (1-2) في الصفحة التالية، أهم الفروقات بين حالات الإثارة الإلكترونية الثلاث بطريقة تسهل علينا هذا المفهوم.

الجدول (1-2): مقارنة بين حالات الإثارة الإلكترونية الأحادية، الثنائية، والثلاثية.

الحالة الثنائية ( $D_1$ )	الحالة الثلاثية ( $T_1$ )	الحالة الأحادية ( $S_1$ )	الخاصية
↑ (فردي)	↑↑ (متوازية)	↑↑ (متزاوجة)	السبينات الإلكترونية ( $S_1$ )
2	3	1	العددية السينية ( $S_1$ )
يعتمد على الجذور	طويل ( $\mu$ s)	قصير ( $ns$ )	عمر الحالة المثارة
تفاعلات جذرية حرة	فسفرة ( $\Delta S \neq 0$ )	فلورة ( $\Delta S = 0$ )	الانتقالات المسموحة
تحفيز ضوئي للبوليمرات (جذور حرة - $NO_2$ )	علاج ضوئي ديناميكي (PDT)، (الأكسجين - الفسفور)	مجسات حيوية ضوئية، (الفلورسين - الكلوروفيل)	مثال تطبيقي

بسبب تقليل التناقض الإلكتروني بين السفينات المتوازية، فإن حالة الإثارة الثنائية تعتبر أكثر استقراراً من حالة الإثارة الأحادية.

من خلال ما سبق، تنشأ حالات الإثارة الإلكترونية وفق ما يلي:

1. امتصاص الفوتون: يحدث انتقال الكتروني ( $S_1 \rightarrow S_0$ ، أي حالة إثارة أحادية).
2. عبور بين الأنظمة (ISC): ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) عبر اقتران مدارية - سبين.
3. تفاعل كيميائي: قد تتفاعل حالات الإثارة ( $T_1$ ) أو ( $D$ ، مع جزيئات أخرى عن طريق نقل الإلكترون أو الطاقة).

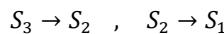
بالتالي، كل حالة من حالات الإثارة الإلكترونية لها خصائصها المميزة، التي من خلالها تتحدد طبيعة التفاعل الكيميائي الضوئي ونتائجها، وهذا ما سيتضح لاحقاً من خلال دراسة قواعد الاختيار.

## 4-II. البُنى المثارة الإلكترونية Electronically Excited Structures

إن الحالات المثارة الكترونياً ( $R^*$ )، عبارة عن بنية مؤقتة حرجة وعابرة، تنشأ في التفاعلات الضوئية لجميع الجزيئات (العضوية واللاعضوية)، لذلك تسعى للعودية إلى الحالة الأساسية، من خلال إصدار طاقتها عبر أنواع مختلفة من التحولات الإشعاعية أو الغير إشعاعية، والتي يمكن إيجازها وفق ما يلي:

1. **الانتقالات غير الإشعاعية** Non-radiative transitions: لا يرافقها اصدار أي اشعاعات، تُعرف أيضاً باسم التحولات الخالية من الإشعاع، وتتضمن:

- التحويل الداخلي Internal Conversion (IC): تتضمن هذه التحولات عودة الجزيء المنشط ( $R^*$ ) من الحالات المثارة الأعلى إلى الحالات المثارة الأدنى:

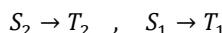


حيث تتحرر طاقة الجزيء المنشط على شكل حرارة من خلال التصادمات الجزيئية، وتحدث عملية التحويل الداخلي في أقل من ( $10^{-11} \text{ sec}$ )، وهذا الزمن يعتمد على طاقة الفجوة بين المستويات.

### مثال توضيحي (6-2):

في جزيئة أزينابثالين ( $C_{20}H_{14}N_2$ ، والتي تمثل حلقتين نفتالين ترتبطان بعضهما برابطة آزو ( $-N=N-$ ، يكون التحول الداخلي ( $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$ ) أسرع من التحول ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) بسبب تقارب المستويات الطاقية لكل من ( $S_1$ ) و( $S_0$ ).

• **العبور بين الأنظمة ISC** Inter System Crossing: تتضمن هذه الانتقالات عودة الجزيئات المنشطة من حالات دوران مختلفة (تعددية سينية مختلفة):



تحدث هذه الانتقالات بمعدلات بطيئة نسبياً، وهي انتقالات محظورة سينياً، وتزداد احتماليتها بوجود عناصر ثقيلة (مثل اليود)، أو بوجود مجالات مغناطيسية.

#### مثال توضيحي (7-2):

في مركب البنز فينون، يحدث الانتقال  $S_1 \rightarrow T_1$  بكفاءة عالية بسبب تأثير الكبريت أو الأكسجين.

2. **الانتقالات الإشعاعية Radiative transitions:** تتضمن عودة الجزيئات المنشطة من الحالات المثاررة الأحادية ( $S_1$ ) والثلاثية ( $T_1$ ) إلى الحالة الأساسية الأرضية ( $S_0$ )، مترافقاً مع انبعاث الإشعاعات، ويمكن أن تميز من هذه الانتقالات:

- **الفلورة Fluorescence:** تنتج عن انبعاث الإشعاع بسبب الانتقال من الحالة المثاررة الأحادية ( $S_1$ ) إلى الحالة الأرضية ( $S_0$ )



وهو انتقال مسموح به ويحدث في مجال زمني من رتبة  $10^{-10} \text{ sec}$ .

- **الفسفرة Phosphorescence:** تنتج عن انبعاث الإشعاع بسبب الانتقال من الحالة المثاررة الثلاثية ( $T_1$ ) إلى الحالة الأرضية ( $S_0$ )



يعتبر هذا الانتقال بطيء ومحظوظ.

3. **إخماد الفلورة Quenching of fluorescence:** يحدث هذا الإخماد عندما يصطدم الجزيء المثار ( $R^*$ ) بجزيء عادي قبل أن يتوجه بإصدار الفلورة، حيث تنتقل طاقة الجزيء المثار إلى الجزيء الذي يصطدم به، ويحدث إخماد الفلورة بطريقتين:

- **الإخماد الداخلي Internal Quenching:** يحدث هذا النوع من الإخماد عندما يتغير الجزيء من حالة الإثارة الأحادية  $^1(R^*)$  إلى حالة الإثارة الثلاثية  $^3(R^*)$ .

- **الإخماد الخارجي External Quenching:** يحدث نتيجة إضافة مادة خارجية تعمل على امتصاص الطاقة من الجزيء المثار.

#### مثال توضيحي (8-2):

إضافة شوارد اليود ( $I^-$ ) إلى محلول الفوريسين، تُحدِّد انبعاث الفلورة لديه عبر انتقال الطاقة إلى اليود.

وحتى نتمكن من مناقشة النموذج العام للتفاعل الكيميائي الضوئي ومراحله المختلفة، لا بد من فهم واستيعاب البنية التفصيلية الإلكترونية، الاهتزازية، والسبينية للجزيء المثار الكترونياً ( $R^*$ ، وهذا يتطلب منا الإحاطة بماهية بنية كل جزيء في مراحل التفاعل الضوئي، والتتابع الموجية المتعلقة بها، والتي تفسر التحولات الطاقية المرافقة للعملية الكيميائية الضوئية ومسار التفاعل المحتمل، لذلك لا بد في البداية أن نوضح مفهوم التتابع الموجي.

## 5-II . التابع الموجي Wave Function

يعتبر التابع الموجي الأساس الكمي للميكانيك الكوانتي، حيث من خلاله يمكن تفسير سلوك الجزيئات في التفاعلات الكيميائية، ويرمز له عموماً بالرمز ( $\psi$ )، وهو تابع احتمالي، حيث أن مربع مقدار التابع  $|\psi(x, y, z)|^2$  يعطي احتمال وجود الإلكترون في نقطة معينة.

تكمِّن أهمية ميكانيك الكم في تقديم تنبؤات دقيقة تتوافق مع القيم التجريبية، وقد يتساءل البعض، أليس الميكانيك الكلاسيكي يتفق أكثر مع التجربة؟

في الحقيقة، إن الإثباتات التي يقدمها الميكانيك الكلاسيكي تكون تقريبية وتفشل في وصف السلوك على المستوى الذري، أما اتفاقها الظاهري مع التجربة يعود لحقيقة أن الأجسام العادية تتكون من عدد كبير من الذرات، بحيث لا يمكن ملاحظة الانحراف عن السلوك المتوسط، وبالتالي يمكن تقسيم المبادئ الفيزيائية إلى مجموعتين:

- مجموعة تحكم العالم الكلاسيكي (الأجسام الكبيرة).

- مجموعة تحكم العالم الكمومي (الذرات والجسيمات الدقيقة)

أما بالنسبة لميكانيك الكم، فهو يعتمد على مجموعة واحدة من المبادئ الشاملة التي تنطبق على جميع المقادير، لكن نتائجه تتطابق مع الميكانيك الكلاسيكي في النطاق الكبير (مبدأ التوافق)، الذي يربط بين ميكانيك الكم والميكانيك الكلاسيكي، وبالتالي فهو يهتم بالكمية التي تمثل بالتتابع الموجي ( $\psi$ )، والذي من خلاله يقدم ميكانيك الكم شرح كامل لمفاهيم البنية الجزيئية، الطاقات الجزيئية، والديناميكية الحركية للجزيئات (العضوية واللاعضوية)، ويمكن تعريف التتابع الموجي بأنه:

"دالة رياضية (عاصفة مركبة)، تحتوي على جميع المعلومات الكمومية لنظام معين، حيث يمثل مربع مقدارها ( $|\psi|^2$ ) كثافة الاحتمال لإيجاد الجسيم في موقع معين"

يمكننا استنتاج قيمة التتابع الموجي ( $\psi$ ) اطلاقاً من حل معادلة شرودينغر التالية:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5-2)$$

( $\hat{H}$ ): مجموعة من العمليات الرياضية تدعى العامل الهاamiltonي (أو المؤثر الهاamiltonي)، حيث يحوي العامل على مصطلحات رياضية تنتج الطاقة الكلية للذرة التي تتضمن الطاقة الحركية والكامنة (مثل جهد كولوم للنواة - الكترون)، عندما يتم تطبيقها على التتابع الموجي ( $\psi$ ).

(E): طاقة النظام، وتمثل القيمة الذاتية للطاقة الكلية للنظام، والتي تشمل الطاقة الحركية للإلكترونات، والطاقة الكامنة الناتجة عن تفاعلاتها مع النواة وبعضها البعض (في حالة الجزيئات)، أي يمكن أن تكون: الطاقات الإلكترونية للجزيء، الطاقات الاهتزازية للذرات، أو الطاقات الدورانية للإلكترونات.

#### على سبيل المثال:

إن حل المعادلة السابقة (5-2) ينبع عنه عدة حلول، كل حل يتضمن التتابع الموجي ( $\psi$ ) المميز بقيمة عملية للطاقة (E)، يُطلق على الحلول المحددة للتتابع الموجي اسم "الحالات الكمومية"، أو "المداريات الذرية" في حالة الذرات، وبما أن التتابع الموجي عبارة عن تابع إحداثيات ( $x, y, z$ ) لموقع الإلكترون في فضاء ثلاثي الأبعاد، فهو يحدد طاقة المدارية التي يتحرك عليها الإلكترون، وبالتالي وفق الميكانيك الكوانتي في الكيمياء، نجد أنه:

1. لا يمكن للنظام أن يوجد إلا في حالات كمومية محددة، ذات طاقات منفصلة.

2. تمتلك هذه الحالات طاقات كمية محددة، تتوافق مع تابع موجي مرتبط بها.

3. يعتبر التتابع الموجي تمثيل رياضي للبنية الجزيئية بالكامل.

#### مثال توضيحي (9-2):

يُعطى التتابع الهاamiltonي لذرة الهيدروجين وفق المعادلة التالية:

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0 r)}\right)$$

حيث:  $(\hat{H})$  المؤثر الهايبروني (الطاقة الكلية للنظام)،  $(\hbar)$  ثابت بلانك المختزل  $(\frac{\hbar}{2\pi})$  وتلفظ إتش بار،  $(m)$  كتلة الإلكترون، كما يمكن استخدام الكتلة المختزلة  $(\mu)$  لدقة أعلى،  $(\epsilon_0)$  سماحية الفراغ،  $(\nabla^2)$  عامل لابلاس، ويعبر عنه في الإحداثيات الكروية بـ

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

حيث:  $(e)$  شحنة الإلكترون،  $(r)$  المسافة بين الإلكترون والنواة.

$(-\frac{\hbar^2}{2m})$  : الحد الأول في معادلة التابع الهايبروني، يمثل الطاقة الحركية للإلكترون، ويحسب التغير في دالة الموجة  $(\psi)$ ، مع المكان  $(\nabla^2)$ .

$(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r})$  : الحد الثاني في المعادلة، ويمثل الطاقة الكامنة بسبب تجاذب كولوم بين الإلكترون والنواة.

تعتبر معادلة التابع الهايبروني في هذا المثال، هامة جدًا لأنها تمثل أساس حل معادلة شرودينغر من أجل ذرة الهيدروجين، والتي تعطي:

- مستويات الطاقة:  $(E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2})$
- التابع الموجية للإلكترون مثل  $(\psi_{1s})$ .

فعند حل المعادلة للإلكترون ذرة الهيدروجين في الحالة الأساسية ( $1 = n$ ) يكون:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} , E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

حيث:  $(a_0)$  نصف قطر بور، وهو ثابت فيزيائي يمثل نصف قطر مدارية الإلكترون في ذرة الهيدروجين في حالته الأساسية وفق نموذج بور، ويستخدم كوحدة طبيعية لقياس المسافات في الأنظمة الذرية (مثلاً أطوال الروابط الكيميائية)، ويعبر عنه رياضياً وفق ما يلي:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} (0.529 \text{ Å})$$

**ملاحظة:** إن حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين، يعطي أيضاً العزم الزاوي الكمي، والعدد المغناطيسي ( $m_l$ ).

مما سبق، ووفقاً لقوانين علم ميكانيك الكم، فإن التابع الموجي  $(\psi)$  يشمل جميع المعلومات المقاسة حول الجملة، إضافة إلى حساب الطاقة ( $E$ ) المنسجمة مع هذا العلم، على سبيل المثال، يحتوي التابع الموجي للحالة المثارة ( $S_1$ ) أو ( $T_1$ )، على جميع المعلومات عن توزيع الإلكترونات في تلك الحالة، مما يحدد احتمالية الانتقالات الإشعاعية أو غير الإشعاعية.

حين تكون الصيغة الرياضية للتابع الموجي معروفة بشكل دقيق، عندها لن نتمكن فقط من إحصاء وتحديد التمثيلات الإلكترونية والنووية للجزيء، وإنما سنتمكن أيضاً من إحصاء وتحديد القيم المتوسطة لأي خاصة مكتشفة مقاسة تجريبياً، مثل الطاقة، عزم ثانوي القطب، الهندسة النووية الفراغية، الدوران الإلكتروني، احتمالات الانتقالات، .....، وفق العلاقة التالية:

$$\hat{P}\psi = P\psi \quad (6 - 2)$$

$(\hat{P})$  العامل الرياضي الذي يؤثر على التابع الموجي  $(\psi)$  لإعطاء القيمة الخاصة ( $P$ )، التي تعبر عن القيم المقاسة تجريبياً للمعادلة السابقة، ويعبر عن العامل الرياضي حسب الخاصية المدروسة، فعندما تكون الخاصة المقاسة تجريبياً هي الطاقة على سبيل المثال، يدعى هذا العامل بالعامل الهايبروني للطاقة، أو مؤثر الطاقة ويرمز له بـ  $(\hat{H})$ .

تشير المعادلة (6-2)، إلى القياس الوحيد في التجربة لجزيء وحيد، أما في حالة مجموعة جزيئات، لنظام مكون من ( $N$ ) جزيء غير متفاعل (غاز مثالي)، يصبح التابع الموجي الكلي للمجموعة ( $\Psi$ )، عبارة عن حاصل ضرب التابع الموجية الفردية لكل جزيء، ويعطى وفق العلاقة التالية:



$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (7-2)$$

التابع الموجي للجزيء  $(i)$ :  $\psi(r_i)$ .

إحداثيات الجزيء  $(i)$ :  $(r_i)$ .

إن التابع الموجي الكلي  $(\Psi)$ ، يكون مساوياً لحاصل ضرب التابع الفردية فقط إذا كانت الجزيئات غير مترابطة (مثل غاز خامل)، أما في الأنظمة المترابطة فيصبح هذا التابع أكثر تعقيداً.

### Properties of Wave Function 5-II خصائص التابع الموجي

يلعب التابع الموجي دوراً محورياً في فهم الديناميكية الكيميائية من منظور ميكانيك الكم، ويُرمز له بـ  $\psi(r, t)$ ، كونه دالة رياضية تعتمد متوجهة الموضع  $(\vec{r})$ ، والزمن  $(t)$ .

يتمتع التابع الموجي بمجموعة خصائص مميزة تتمثل وفق ما يلي:

1. إن التابع الموجي، بحد ذاته، لا يحمل معنى فيزيائي مباشر قابل للقياس، لكن مربع مقداره  $(|\psi|^2)$  يرتبط بتفسير بورن الاحتمالي، حيث يمثل كثافة احتمال وجود الجسيم في موقع معين، ووفقاً لهذا التفسير، فإن:

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 dV$$

يعطي احتمال وجود الجسيم في عنصر الحجم  $(dV)$ ، حول النقطة  $(\vec{r})$  عند الزمن  $(t)$ .

كما أنه يمثل كثافة التيار الاحتمالي في معادلة الاستمرارية.

2. يعتبر التابع الموجي عبارة عن دالة مركبة، يمكن كتابتها كمجموع جزء حقيقي  $(A(\vec{r}, t))$ ، وجزء تخيلي  $(iB(\vec{r}, t))$ ، ويعبر عنه وفق ما يلي:

$$\psi(\vec{r}, t) = A(\vec{r}, t) + iB(\vec{r}, t) \quad (8-2)$$

حيث:  $A$ ،  $B$  دالتان حقيقيتان.

$i$  : الوحدة التخيلية ( $i^2 = -1$ )، ورياضياً تُعرف بـ  $i$  العدد التخيلية.

يمكن التعبير عن المعادلة السابقة بشكل مختصر وفق ما يلي:

$$\psi = A + iB \quad (9-2)$$

مع الإشارة أن هذا التابع يجب أن يكون مستمراً، ويمتلك قيمة محددة في أي نقطة حيثما وجد الجسيم المدروس (الإلكترون).

3. لكل تابع موجي تابع مرافق له  $(\psi^*)$  يُعرف وفق ما يلي:

$$\psi^* = A - iB \quad (10-2)$$

4. إن جداء التابع الموجي ومرافقه يُعطى وفق ما يلي:

$$|\psi|^2 = \psi \times \psi^* = (A + iB) \times (A - iB) \rightarrow$$

$$|\psi|^2 = (A)^2 - (iB)^2$$

بتعمويض قيمة  $(i)$  وفق تعريف العدد التخيلية، نجد:

$$|\psi|^2 = A^2 + B^2 \quad (11-2)$$

بسبب اختفاء الجزء التخييلي في  $|\psi|$ , تصبح القيمة الناتجة حقيقة وغير سالية, مما يسمح بتفسيرها فيزيائياً كثافة احتمال, في حالتنا يمثل الكثافة الاحتمالية لوجود الجسم المدروس في مكان معين عند زمن معين, على عكس التابع الموجي الذي لا يشير إلى أي مدلول فيزيائي, وإنما يعطي تصور عن بُنى تخيلية في فضاء ثلاثي الأبعاد.

5. إن مربع التابع الموجي يمتلك دائماً قيمة موجبة وحقيقية, وتسعى هذه القيمة للصفر عندما:

$$x, y, z \rightarrow \pm\infty$$

أي ما يتفق عملياً مع انخفاض احتمالية تواجد الإلكترون ( $R^2$ ) كلما ابتعد عن النواة, وهذا ما يفسر توزع الكثافة الإلكترونية حول النواة وفق معطيات مربع الوظيفة الموجية.

6. يجب أن يكون التابع الموجي قابلاً للتطبيع, أي أن تكامل  $|\psi|^2$  على كل الفضاء يساوي (1), مما يضمن أن احتمال وجود الجسيم في الكون المحددة هو (100%), ويعبر عنه رياضياً بالشرط التالي:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dV = 1 \quad (12-2)$$

(dV): عنصر الحجم في الاحاديث المستخدمة مثل ( $dx, dy, dz$ ) في الاحاديث الديكارتية.

يمكننا جعل التابع الموجي قابل للتطبيع بتقسيمه على ثابت تطبيع (N).

#### أهمية تطبيق التابع الموجي:

- الحفاظ على الاحتمالات: يضمن أن مجموع كل الاحتمالات يساوي (1).
- التوافق مع تفسير بورن أونهایمر:  $|\psi|^2$  تمثل كثافة احتمالية ذات معنى فيزيائي.

#### مثال توضيحي (10-2):

لتفترض دالة موجية افتراضية في بعد واحد:

$$\psi(x) = N \cdot e^{-\frac{x^2}{2}}$$

حيث: (N) ثابت تطبيع يُحسب من الشرط:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

ملاحظة:

تستخدم كلمة "تطبيع" في المصطلحات العلمية لوصف عملية جعل شيء ما يتبع معياراً أو قاعدة محددة أو تحويله إلى صيغة موحدة أو قياسية, فمثلاً في الكيمياء, يشير تطبيق المحاليل إلى ضبط تركيزها لقيمة محددة معروفة, مثل تحضير محلول تركيزه (1M) لاستخدامه في عمليات المعايرة.

7. من ناحية الخصائص الرياضية, يجب على التابع الموجي ( $\psi$ ) تحقيق ما يلي:

- يجب أن يكون مستمر وأحادي القيمة في أي نقطة (أي موقع).
- يجب أن تكون  $(\frac{\delta\psi}{\delta x}, \frac{\delta\psi}{\delta y}, \frac{\delta\psi}{\delta z})$  مستمرة وأحادية القيمة في أي نقطة.
- يُشترط في التابع الموجي الفيزيائي أن يكون قابلاً للتطبيع, أي أن مربعه قابلاً للتكامل, متصلةً ومشتقاً (حتى المشتقة الثانية).

## المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

### Key Concepts and Summary

تطرقنا في هذه المحاضرة بداية لأهم الظواهر المترافق مع حالة الإثارة الإلكترونية، والتي تمثل في تغيرات كيميائية أو فيزيائية تتمثل في الغاء عملية التنشيط، ثم قمنا بالتعرف على مفهوم التعددية السينية وارتباطها بالعدد الكمي للسبعين الكلي للنظام، وكيف أن قيمة هذه التعددية تحدد نوع حالة الإثارة إن كانت أحادية أو ثنائية أو ثلاثية.

كما أوضحنا أيضاً أهم الاختلافات بين حالات الإثارة المتعددة، وعلاقة هذه الاختلافات بنوع الانتقالات المتوقعة، والتي من خلالها نحصل على بني مثارة الكترونياً غير مستقرة، تعمل للعودة لحالتها الأصلية عبر عدد طرق ناقشناها بشيء من الإيجاز.

وبما أن عملية الإثارة والبني المثارة ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالتتابع الموجي، تطرقنا لمفهوم التتابع الموجي وأهم خصائصه، والتي وجدنا أن من هذه الخصائص هو قابلية للتطبيق.

"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 يوم **الأحد تاريخ 09/11/2025** سنتعرف إلى عناوين متعددة منها:

✓ تقريب بورن أوبنهايم.

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

د. سعود عبد الحليم كده