



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الرابعة / نظري / د. سعود

{{ مكتبة A to Z }}


مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

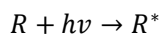
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



الأحد: 2025/11/02	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: 3921 كلمة تشمل: 20953 حرف موزعة ضمن: 13 صفحة		

محتوى الفصل الثاني	
	في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على:
	<ul style="list-style-type: none"> • شرح أنماط شدة طيف الامتصاص وحدث أو غياب البنية الدقيقة الاهتزازية. • تحديد أقل طاقة انتقال لجزيء عضوي بسيط من معامل الامتصاص المولي والصيغة البنوية. • إظهار الفهم لقواعد الاختيار المختلفة التي تؤدي لظهور التحولات الإلكترونية المسموحة والممنوعة. • شرح التحولات للانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ الناتجة عن عمليات الاستبدال والاقتران وتغيير قطبية المذيب.

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 (ψ) و (ψ^*) بعضها البعض عن قرب، أي عندما تتداخل هذه المداريات فيما بينها تداخلاً كبيراً.
- قبل البدء بدراسة هذه الآليات بشيء من التفصيل، يجب التعرف على أهم الظواهر المترافقة مع تشكل حالة الإثارة الإلكترونية بشكلها العام.

المحتوى	الصفحة
الظواهر المترافقة مع حالة الإثارة الإلكترونية.	43
التعددية السببية.	43
حالات الإثارة الإلكترونية.	45
حالة الإثارة الأحادية.	45
حالة الإثارة الثلاثية.	46
حالة الإثارة الثنائية.	47
البنية المثارة إلكترونياً.	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

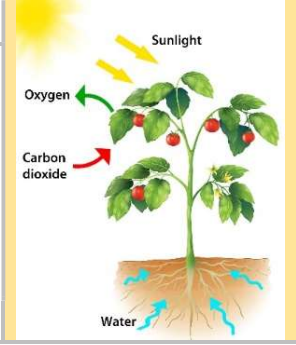


الهدف التعليمي من المحاضرة الأولى

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 المترافقة 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 سويته الطاقة الأرضية المستقرة، إلى سوية طاقة 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 تغييرات كيميائية، مثل تلاشي الأصباغ، التمثيل الضوئي في النباتات، اسمرار البشرة، أو حتى تحليل الجزيئات.

2. في حالات أخرى، قد تتعرض الحالة المثارة إلكترونياً لإلغاء تنشيط عدد من العمليات الفيزيائية، مما ينتج عنه انبعاث الضوء (التلألؤ)، أو تحويل الطاقة الزائدة إلى حرارة، حيث يتم إعادة تشكل الحالة الأرضية الأصلية.

3. يمكن أن تتفاعل الحالات المثارة إلكترونياً 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) للإلكترون في نظام كمي (مثل الذرة أو الجزيء)، أي أنها تصف عدد الحالات الممكنة للطاقة، بسبب تفاعل السبين الكلي مع المجال المغناطيسي، وتُعطى بالعلاقة:

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

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

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

مثال توضيحي (1-2):

إذا كان هناك إلكترون واحد غير مقترن، فإن:

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

إذا كان هناك إلكترونان غير مقترنان، يمتلك كل منهما سبين موازي للآخر ($\uparrow\uparrow$)، 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) مساوية لعدد حالات إسقاط 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 ($L \geq S$).

يُعرّف (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 المقترنة في ذرة أو جزيء) بالنسبة لمحور مرجعي، وتُحسب قيم (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 ($S = \frac{1}{2}$)، وبالتالي تكون قيم (M_s):

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

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

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

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

وتكون قيم التعددية السبينية (عدد الحالات): $S_m = 2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$

إن التعددية السبينية تساوي بالضبط عدد قيم (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)، بقيم 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 (J)، عبر تفاعل مدارية-سبين، ويعتبر عنه بـ:

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

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

أما إسقاط الزخم الزاوي الكلي (M_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 ($P(\ell = 1)$)، مع سبين ($S = \frac{1}{2}$):

التعددية السبينية: $S_m = 2S + 1 = 2$

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

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

نلاحظ أن قيمة التعددية 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).

3-II . حالات الإثارة الإلكترونية Electronic Excited States

تمتلك معظم الجزيئات عدداً زوجياً من الإلكترونات، وتكون جميع الإلكترونات مقترنة في الحالة الأساسية (الأرضية)، بحيث تلغي بعضها البعض، فالإلكترون يتحرك باتجاه عقارب الساعة، بينما الإلكترون الآخر يتحرك عكس اتجاه عقارب الساعة بما يتطابق مع مبدأ الاستبعاد لباولي، 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 التعددية 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.

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

يكون الإلكترون في السوية المثارة، بعكس اتجاه الإلكترون في السوية الأرضية، أي أن جميع الإلكترونات في المدارات مزدوجة ومتقابلة السبين ($\uparrow\downarrow$)، 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 التعددية 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 (نانو ثانية إلى فيمتو ثانية)، وانتقالات سريعة للحالة الأرضية (انبعاث الفلورة)، إضافة لكون هذا الانتقال مسموح سببياً، ومن أهم تطبيقاتها الليزر العضوي (ليزر الصبغات).

مثال توضيحي (2-4):

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

II- 2-3. حالة الإثارة الثلاثية Triplet Excited State

تنشأ هذه الحالة، عندما يمتلك الإلكترون المثار نفس اتجاه الدوران للإلكترون الآخر في الحالة الأرضية ($\uparrow\uparrow$)، أي الكترونيين غير متقابلين في السبين، 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 إثارة ثلاثية ($S_m = 3$)، ويُشار إليها بـ (T)، كما يمكن أن يتواجد الإلكترون المثار في حالة إثارة ثلاثية أولى (T_1)، ثانية (T_2)، أو ثالثة (T_3) وأكثر، حيث تتمتع حالة الإثارة الثلاثية دائماً بطاقة أخفض من طاقة حالة الإثارة الأحادية ذات الصلة، أي:

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

بما يتماشى مع قاعدة هوند التي تنص على:

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

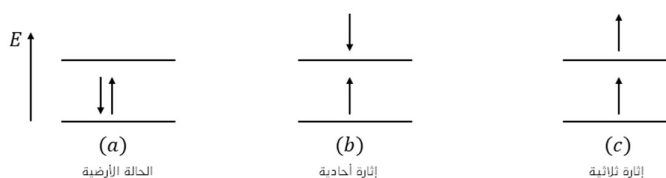
بشكل عام يمكننا القول:

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

وبالتالي حسب كمية الطاقة التي يحملها الضوء، ممكن للإلكترون أن يقفز إلى إحدى الحالات المثارة (S_3, S_2, S_1, \dots). كما أن كل حالة إثارة أحادية يقابلها حالة إثارة ثلاثية:

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

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



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

عندما تحدث إثارة الكترونية لجزيء في حالته الأرضية (S_0)، يكون هناك ميل للاحتفاظ بقيمة التعددية السبينية، حيث نقول عن الانتقال ($S_0 \rightarrow T_1$) بأنه انتقال محظور سببياً، 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 الإثارة الثلاثية بعمر طويل (ميكرو ثانية إلى ثوان)، بسبب كونها محظورة سببياً، أي ممنوعة من الانتقال المباشر، فهي تتطلب عبوراً بين الأنظمة (ISC) للوصول إليها من (S_1)، كما أنها تجعل التفاعلات الكيميائية الضوئية بطيئة.

على سبيل المثال:

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

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

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

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

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

أي أن الجزيء موجود في حالة إثارة ثنائية ($S_m = 2$)، ويُشار 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 الكوانتية، وذلك وفق مبدأ الاستبعاد لباولي، كما هو موضح في المخطط (a) الشكل (1-2)، يمكن للإثارة الإلكترونية 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، مما يؤدي لتكوين ذرة من هيليوم مثار (He^*).

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

1. الكترونان يمتلكان لف ذاتي متعاكس:

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

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

يُشار إلى هذه الحالة بأنها حالة إثارة أحادية، ويعبر عنها وفق المخطط الطاقي (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 ثلاثية، ويعبر عنها وفق المخطط الطاقي (c) الشكل (1-2).

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

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.

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

بسبب تقليل التنافر الإلكتروني بين السبينات المتزاوجة، فإن حالة الإثارة الثلاثية تعتبر أكثر استقراراً من حالة الإثارة الأحادية.

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

1. امتصاص الفوتون: يحدث انتقال الكتروني ($S_0 \rightarrow S_1$)، 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.

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

4-II . البنى المثارة إلكترونياً Electronically Excited Structures

إن الحالات المثارة الكترونياً (R^*)، عبارة عن بنية مؤقتة حرجة وعابرة، تنشأ في التفاعلات الضوئية لجميع الجزيئات (العضوية واللاعضوية)، لذلك تسعى للعودة 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 إصدار 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}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 ببعضهما برابطة آزو ($-N=N-$)، يكون التحول الداخلي ($S_2 \rightarrow S_1$) أسرع من التحول ($S_1 \rightarrow S_0$) بسبب تقارب المستويات الطاقية لكل من (S_1) و (S_2).

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



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

مثال توضيحي (2-7):

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

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

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



وهو انتقال مسموح به ويحدث في مجال زمني من رتبة (10^{-10} sec).

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



يعتبر هذا الانتقال بطيء ومحظور.

3. **إخماد الفلورة Quenching of fluorescence:** يحدث هذا الإخماد عندما يصطدم الجزيء المثار (R^*) بجزيء عادي قبل أن يتوهج 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 (R^*)¹ إلى حالة الإثارة الثلاثية (R^*)³.

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

مثال توضيحي (2-8):

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

وحتى تتمكن من مناقشة النموذج العام للتفاعل الكيميائي الضوئي ومراحله المختلفة، لا بد من فهم واستيعاب البنى التفصيلية للإلكترونية، الاهتزازية، والسبينية للجزيء المثار إلكترونياً (R^*)، وهذا يتطلب منا الإحاطة بماهية بنية كل جزيء في مراحل التفاعل الضوئي، والتوابع الموجية المتعلقة بها، والتي تفسر التحولات الطاقية المرافقة للعملية الكيميائية الضوئية ومسار التفاعل المحتمل، لذلك لا بد في البداية أن نوضح مفهوم التابع الموجي.

5-II . التابع الموجي Wave Function

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

تكم 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 المقاييس، لكن نتائجه تتطابق مع الميكانيك الكلاسيكي في النطاق الكبير (مبدأ التوافق)، الذي يربط بين ميكانيك الكم والميكانيك الكلاسيكي، وبالتالي فهو يهتم بالكمية التي تتمثل بالتابع الموجي (ψ)، والذي من خلاله يقدم ميكانيك الكم شرح كامل لمفاهيم البنية الجزيئية، الطاقات الجزيئية، والديناميكية الحركية للجزيئات (العضوية واللاعضوية)، ويمكن تعريف التابع الموجي بأنه:

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

يمكننا استنتاج قيمة التابع الموجي (ψ) انطلاقاً من حل معادلة شرودينغر التالية:

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

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

(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) ينتج عنه عدة حلول، كل حل يتضمن التابع الموجي (ψ) المميز بقيمة عملية للطاقة (E)، يُطلق على الحلول المحددة للتابع الموجي اسم "الحالات الكمومية"، أو "المداريات الذرية" في حالة الذرات، وبما أن التابع 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 التابع الموجي تمثيل رياضي للبنية الجزيئية بالكامل.

مثال توضيحي (9-2):

يُعطى التابع الهاملتوني لذرة الهيدروجين وفق المعادلة التالية:

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

حيث: (\hat{H}) المؤثر الهاملتوني (الطاقة الكلية للنظام)، ثابت بلانك المختزل $(\frac{h}{2\pi})$ وتلفظ إتش بار، (m) كتلة الإلكترون، كما يمكن استخدام الكتلة المختزلة (μ) لدقة أعلى، (ϵ_0) سماحية الفراغ، (∇^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.

$(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2)$: الحد الأول في معادلة التابع الهاملتوني، يمثل الطاقة الحركية للإلكترون، ويحسب التغير في دالة الموجة (ψ) ، مع المكان (∇^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 الهاملتوني في هذا المثال، هامة جداً لأنها تمثل أساس حل معادلة شرودينغر من أجل ذرة الهيدروجين، والتي تعطي:

- مستويات الطاقة: $(E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2})$

- التوابع الموجية للإلكترون مثل (ψ_{1s}) .

ف عند حل المعادلة لإلكترون ذرة الهيدروجين في الحالة الأساسية $(n = 1)$ يكون:

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

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 (مثل أطوال الروابط الكيميائية)، ويعبر عنه رياضياً وفق ما يلي:

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

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 (ψ) يشمل جميع المعلومات المقاسة حول الجملية، 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 والنوية للجزء، وإنما سنتمكن أيضاً من إحصاء وتحديد القيم المتوسطة لأي خاصية مكتشفة مقاسة تجريبياً (P) ، مثل الطاقة، عزم ثنائي 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 (ψ) لإعطاء القيمة الخاصة (P) ، التي تعبر عن القيم المقاسة تجريبياً للمعادلة السابقة، ويُعبر عن العامل الرياضي حسب الخاصية المدروسة، فعندما تكون الخاصية المقاسة تجريبياً هي الطاقة على سبيل المثال، يدعى هذا العامل بالعامل الهاملتوني للطاقة، أو مؤثر الطاقة ويرمز له بـ (\hat{H}) .

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

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

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

(r_i) : إحداثيات الجزيء (i).

إن التابع الموجي الكلي (Ψ)، يكون مساوياً لحاصل ضرب التوابع الفردية فقط إذا كانت الجزيئات غير مترابطة (مثل غاز خامل)، أما في الأنظمة المتفاعلة يصبح هذا التابع أكثر تعقيداً.

1-5-II. خصائص التابع الموجي Properties of Wave Function

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

i : الوحدة التخيلية (تُعرّف أيضاً بالعدد التخيلي)، رياضياً تُعرف بـ ($i^2 = -1$).

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 (ψ^*) يُعرف وفق ما يلي:

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

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

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

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

بتعويض قيمة (i) وفق تعريف العدد التخيلي، نجد:

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

بسبب اختفاء الجزء التخيلي في $|\psi|^2$ ، تصبح القيمة الناتجة حقيقية وغير سالبة، مما يسمح بتفسيرها فيزيائياً ككثافة 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 الجسم في الكون المحددة هو (100%)، ويعبر عنه رياضياً بالشرط التالي:

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

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

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

أهمية تطبيع التابع الموجي:

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

مثال توضيحي (10-2):

لنفترض 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 تطبيع 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 (ψ) 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، متصلًا ومشتقًا (حتى المشتقة الثانية).

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

تطرقنا في هذه المحاضرة بداية لأهم الظواهر المترافقة مع حالة الإثارة الإلكترونية، والتي تتمثل في تغيرات كيميائية أو فيزيائية تتمثل في الغاء عملية التنشيط، ثم قمنا بالتعرف على مفهوم التعددية السبينية وارتباطها بالعدد الكمي للسبين 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 الاثارة المتعددة، وعلاقة هذه الاختلافات بنوع الانتقالات المتوقعة، والتي من خلالها نحصل على بنى مثارة إلكترونياً غير مستقرة، تعمل للعودة لحالتها الأصلية عبر عدد طرق ناقشناها بشيء من الإيجاز.

وبما أن عملية الإثارة والبنى المثارة ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالتابع الموجي، تطرقنا لمفهوم التابع الموجي وأهم خصائصه، والتي وجدنا أن من هذه الخصائص هو قابليته 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 2025/11/09 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

✓ تقريب بورن او بنهايمر.

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

د. سعود عبد الحليم كده