



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : الخامسة / نظري / د. سعود

{{ مكتبة A to Z }}

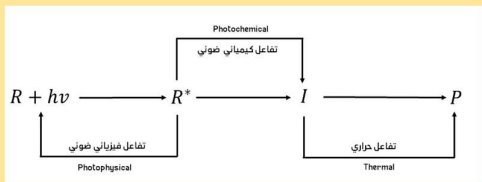
مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



الاثنين: 2025/11/10	مقرر الكيمياء الضوئية	المحاضرة الخامسة
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: 3372 كلمة تشمل: 17811 حرف موزعة ضمن: 11 صفحة		

الهدف التعليمي من المحاضرة الثانية	
<p>في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ فهم تقريب بورن اوننهايمر وحدوده. ✓ نماذج التفاعل الكيميائي الضوئي. <p>جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية</p>	

تعرفنا في المحاضرة السابقة على مفهوم التابع الموجي، والذي يمثل القيمة الكمية لميكانيك الكم، ورأينا كيف أن هذا التابع يجب أن يتمتع بمجموعة من الخصائص، وأننا عن طريقه يمكن تفسير آليات التفاعل الكيميائي من وجهة نظر هذا الميكانيك، والتي تعطي صورة أقرب عن مفهوم التفاعلات على مستوى الذرة.

سنتعرف في هذه المحاضرة على مفهوم تقريب بورن اوننهايمر، فما هو هذا التقريب؟

الصفحة	المحتوى
56	تقريب بورن اوننهايمر
59	حدود تقريب بورن اوننهايمر.
61	النموذج العام للتفاعلات الكيميائية الضوئية

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



Telegram

@Photochemistry_tartousuniv

6-II . تقريب بورن اوبنهايمر Born –Oppenheimer Approximation

عند التفكير في امتصاص الجزيئات للضوء، نهتم بشكل أساسي بالتحولات بين الحالات الإلكترونية، ومع ذلك لا يمكن فهم الآثار الكاملة للإثارة الإلكترونية دون مراعاة حركة النوى في الجزيء.

يعبر عن الطاقة الكلية للجزيئات وفق العلاقة التالية:

$$E_t = E_e + E_v + E_r \quad (13 - 2)$$

تشير هذه العلاقة إلى إجمالي الطاقة المكونة من:

(E_e): الطاقة الإلكترونية المرتبطة بحركة الإلكترونات حول النواة.

(E_v): الطاقة الاهتزازية للنواة (اهتزاز الذرات في الجزيء).

(E_r): الطاقة الدورانية للنواة (حركة دوران النواة حول محورها، المرتبطة بدوران الجزيء حول مركز كتلته).

بناءً على ما سبق، وضع كل من ماكس بورن وروبرت اوبنهايمر عام (1927)، تقريب عُرف باسمهما، كطريقة أكثر أهمية وقرباً لتحديد التوابع الموجية الجزيئية (ψ) والطاقات المرتبطة بها (E) بالنسبة للجزيئات، الذي يعتمد على الاختلافات الكبيرة بين الطاقات المرتبطة بالنواة والإلكترونات، مما يسهل التعامل معها بشكل منفصل، فما هي الفرضيات التي بُني عليها هذا التقريب؟

كما هو معلوم، فإن كتلة النواة تعادل تقريباً 1836 ضعف كتلة الإلكترون (في حالة ذرة الهيدروجين)، وتزداد هذه النسبة بزيادة كتلة العنصر التي ترتبط بعدد البروتونات والنيوترونات، أي أن النوى ثابتة من حيث الكتلة (بسبب كتلتها الكبيرة مقارنة بالإلكترونات)، لذا تُعالج كنقاط ثابتة أثناء حساب الحركة الإلكترونية، أي:

- تكون حركة الإلكترونات فورية وسريعة عند إعادة ترتيب المراكز الذرية في الجزيء، نتيجة الفرق الكبير في الكتلة.

- لا يوجد اقتران بين الحركة البطيئة للنوى والحركة السريعة للإلكترونات، بسبب الفارق الكبير ف.

نتيجةً لذلك، وفقاً لتقريب بورن اوبنهايمر، فالإلكترونات ذات الكتلة المنخفضة، الحركة السريعة، والشحنة السالبة، يمكنها على الفور تعديل توزيعها بما يتوافق مع الكمونات الموجية للنوى الثقيلة والصخمة التي تتحرك ببطء، أي يمكن اعتبار الإلكترونات تتفاعل من نوى ثابتة (أو شبه ثابتة) كما ذكرنا، مما يسمح بمعالجة الحركات الإلكترونية والنووية رياضياً بشكل مستقل، وبالتالي فصل معادلة شرودينغر للجزيء إلى قسمين:

✓ قسم يتعلق بالإلكترونات: تحسب فيها طاقة الإلكترونات مع افتراض أن النوى ثابتة.

✓ قسم يتعلق بالنواة: تحسب فيها حركة النوى باستخدام الطاقة الكلية للإلكترونات كطاقة كامنة.

لتوضيح هذا التقريب رياضياً وبشكل مبسط، سنفترض أن الإحداثيات العامة لجميع النوى في الجزيء هي $R = (R_1, R_2, \dots)$ ، والإحداثيات العامة لجميع الإلكترونات (الإحداثيات الخاصة والسبينية) هي $\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots)$ ، والمؤثر الهاملتوني الكلي للجزيء هو (\hat{H})، حيث أن تطبيق المؤثر الهاملتوني على التابع الموجي يعطي قيمة الطاقة كحل لهذا التطبيق وفق معادلة شرودينغر التالية:

$$\hat{H}\psi(R, \chi) = E\psi(R, \chi) \quad (14 - 2)$$

عندها يمكن فصل التابع الموجي للجزيء إلى تابع موجي إلكتروني وتابع موجي نووي وفق ما يلي:

$$\psi(R, \chi) = \psi_e(R, \chi)\psi_n(R) \quad (15 - 2)$$

لتوضيح ذلك يمكننا فصل المؤثر الهاملتوني في المعادلة (14-2) إلى المؤثرات التالية:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (16 - 2)$$

\hat{T}_N : المؤثر الخاص بالطاقة الحركية للنوى.

\hat{T}_e : المؤثر الخاص بالطاقة الحركية للإلكترونات.

\hat{V}_{NN} : المؤثر الخاص بطاقة التنافر بين النوى.

\hat{V}_{ee} : المؤثر الخاص بطاقة التنافر بين الإلكترونات.

\hat{V}_{eN} : المؤثر الخاص بطاقة التجاذب بين النوى والإلكترونات.

بسبب الكتلة الكبيرة للنوى مقارنة بالإلكترونات ($m_p \approx 1836m_e$)، تُعتبر النوى شبه ثابتة خلال الحركة الإلكترونية السريعة، لذا تُحل معادلة شرودينغر أولاً بإحداثيات نووية ثابتة، ثم تُستخدم النتائج كطاقة كامنة لدراسة حركة النوى، أي يمكننا إجراء التقريب التالي:

$$\hat{T}_N \psi_e(R, \chi) \approx \psi_e(R, \chi) \hat{T}_N \quad (17 - 2)$$

هذا الجزء الحركي (\hat{T}_N)، الذي يُهمل في التقريب، يتناسب عكسياً مع الكتلة النووية (M)، مما يجعله ضئيلاً مقارنة بالطاقة الإلكترونية.

نتيجة لما سبق، يمكننا فصل معادلة شرودينغر إلى:

- معادلة شرودينغر للإلكترونات:

$$\hat{H}_e \psi_e = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}) \psi_e = E_e(R) \psi_e \quad (18 - 2)$$

تمثل $E_e(R)$ الطاقة الإلكترونية كدالة في إحداثيات النوى (R)، والتي بعد حسابها تستخدم كطاقة كامنة لحساب الطاقة المتعلقة بحركة النوى.

- معادلة شرودينغر للنوى:

$$(\hat{T}_N + E_e(R)) \psi_N = E \psi_N \quad (19 - 2)$$

تمثل المعادلتين (18-2) و (19-2) التعبير الرياضي لتقريب بورن اوبنهايمر، ونلاحظ من خلالهما ما يلي:

1. تؤدي $E_e(R)$ دور الجهد الفعال للنوى في المعادلة (19-2)، حيث تُستخدم طاقة الإلكترونات كطاقة كامنة لحساب حركة النوى.

2. إن مستويات الطاقة $E_e(R)$ ليست قيماً ثابتة، بل دوال تعتمد على الإحداثيات النووية (R)، مثل المسافة بين النوى، على عكس ميكانيك الكم للذرات، حيث تكون مستويات الطاقة أرقاماً محددة ومعينة في الذرة المدروسة.

3. يُشار إلى مستويات الطاقة $E_e(R)$ باعتبارها حدوداً إلكترونية للجزيء، لأنها تعكس تناظر البنى الجزيئية.

في الجزيئات ثنائية الذرة، تكون حدود الإلكترونات عبارة عن توابع لمتغير واحد فقط يمثل المسافة بين نواتين، على سبيل المثال، منحني الطاقة لجزيء الهيدروجين كدالة في (R)، حيث تُحسب $E_e(R)$ أولاً لمسافات نووية مختلفة، ثم تُستخدم لحل حركة النوى.

مثال توضيحي (11-2):

نفترض لدينا جزيء ثنائي الذرة مثل (H_2) كأبسط حالة، تُعطى المعادلة الإلكترونية وفق ما يلي:

$$\hat{H}_e \psi_e = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}) \psi_e = E_e(R) \psi_e$$

حيث:

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_A|}$$

تمثل تجاذب الإلكترونات مع النواة (A).

$E_e(R)$: تعتمد على المسافة بين النواتين:

$$R = |R_A - R_B|$$

و تُعطى المعادلة النووية لهذا الجزيء وفقاً ما يلي:

$$(\hat{T}_N + E_e(R))\psi_N = E\psi_N$$

$E_e(R)$: تُعامل هنا كجهد فعال للنوى.

نتيجةً لما سبق، فإن تقريب بورن اوبنهايمر يمنحنا ما يلي:

1. فصل معادلة شرودينغر إلى تابع موجي نووي (ψ_n) وتابع موجي إلكتروني (ψ_e).

2. شرحاً لمفهوم البنية الجزيئية، فبدونه لن يكون لأطوال الروابط المحددة وما شابه ذلك أي معنى.

بالعودة لمعادلة شرودينغر:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

باعتبار التابع الرياضي (ψ)، يمثل التابع الموجي الجزيئي الحقيقي للجزيء، بمعنى آخر يمثل الحل الدقيق للمعادلة السابقة، وبما أن هذا التابع يصعب تعيينه تجريبياً، فإن تقريب بورن اوبنهايمر يسمح بحسابه تقريبياً من خلال ثلاث توابع موجية مستقلة وفق ما يلي:

$$\psi \sim \psi_{e_0} \psi_{n_0} \psi_{s_0} \quad (20 - 2)$$

• **التابع الموجي التقريبي ψ_{e_0} :** يمثل التمثيل الإلكتروني (يشير الدليل o إلى التقريب البدائي المستخدم) من أجل الحركتين الإلكترونية والمدارية في الفراغ حول البنية النووية المشحونة إيجابياً، ويصف الإلكترونات في المداريات حول النواة، وهنا يجب ملاحظة ما يلي:

إن طريقة التقريب لا تؤدي لحل معادلة شرودينغر من أجل جميع الإلكترونات، ويعود السبب في ذلك بسبب تأثير التنافرات بين الإلكترونات فيما بينها، مما يدفعنا لحل هذه المعادلة من أجل جزء وهمي يحتوي على إلكترون واحد فقط، هذا الحل يمثل مداريات وحيدة الإلكترون ويرمز لها بالرمز (ψ_i)، حيث تمتلك كل مدارية منها قيمة خاصة للطاقة مقدارها (E_i)، وبالتالي:

يمثل التابع الموجي التقريبي للإلكترون (ψ_{e_0}) بشكل تقريبي جداً جميع التوابع الموجية الجزيئية (المداريات الجزيئية) وحيدة الإلكترون، ويعبر عن ذلك رياضياً وفق العلاقة التالية:

$$\psi_{e_0} \sim \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \dots \psi_n = \prod \psi_i \quad (21 - 2)$$

ψ_i : حل المعادلة الموجية من أجل إلكترون وحيد للجزيء، وبالتالي هذا الحل لا يختبر أي ترابط إلكترون - إلكترون، أي أنه يتجاهل قوى التنافر فيما بينها (بافتراض أن كل إلكترون يتحرك في مجال متوسط للإلكترونات الأخرى)، ولكن يمكن معالجة ذلك من خلال النظر في متوسط مواقع الإلكترونات الأخرى في الجزيء، ورغم ذلك يُعد هذا التقريب دقيقاً عندما تكون ($\frac{m_e}{M} \ll 1$)، حيث (M) كتلة النواة.

نستنتج من خلال العلاقة السابقة أنه يمكن فصل الإلكترونات المفردة أيضاً.

بما أن الحل في المعادلة (21-2) يمثل إلكترون واحد، فهو قريب من تمثيل ذرة الهيدروجين، وبالتالي تكون هذه الحلول عبارة عن المداريات الذرية المحددة.

يمكن التعبير عن المعادلة (2-21) وفق ما يلي:

$$\psi_{e_0}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\psi_3(x_3) \dots \psi_i(x_i) \quad (22-2)$$

حيث تمثل (x) احداثيات الإلكترون.

على سبيل المثال: في جزيء الهيدروجين ψ_{e_0} ، يُحسب (ψ_{e_0}) لكل إلكترون كجداء للمداريات الجزيئية مثل (σ_{1s}) و (σ_{1s}^*) .

• **التابع الموجي التقريبي ψ_{n_0} :** يمثل التمثيل النووي، أي التابع الموجي الاهتزازي التقريبي من أجل البنية النووية المثبتة.

• **التابع الموجي التقريبي ψ_{s_0} :** يمثل التمثيل السبيني، وقد تم تضمينه في المعادلة بسبب وجود الإلكترونات، أي احتواء الجزيء على سبين، ويمكن التعبير عن هذا التابع الموجي بالنسبة للإلكترون ذي السبين $(\frac{1}{2})$ كمتجه سبيني وفق ما يلي:

$$\psi_{s_0} = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (23-2)$$

خلاصة ما سبق، استطعنا تمثيل التابع الموجي الحقيقي بشكل تقريبي عن طريق ثلاث توابع موجية تقريبية وفق المعادلة (20-2)، وهذا يجعل من تمثيل بنى لويس صحيحة.

تتمتع التوابع الموجية الجزيئية التقريبية $(\psi_{e_0}, \psi_{n_0}, \psi_{s_0})$ بدور هام لفهم آلية التفاعل الكيميائي الضوئي كما سنجد لاحقاً، من خلال خصائصها التالية:

1. يمكن تخيل هذه التوابع الموجية $(\psi_{e_0}, \psi_{n_0}, \psi_{s_0})$ كبنى في الفراغ ثلاثي الأبعاد، مرتبطة بالتمثيل النووي المحدد، كما تقود معرفة هذه التوابع إلى فهم البنى المثارة إلكترونياً للجزيء.

2. تمثل مربعات هذه التوابع الموجية التقريبية احتمالية تواجد الإلكترونات $|\psi_{e_0}|^2$ ، والنوى $|\psi_{n_0}|^2$ ، والسبين (اللف الذاتي) $|\psi_{s_0}|^2$ في فراغ بنية الجزيء، وهذا يؤدي إلى إعطاء فكرة عن تصورات الإلكترونات المتمثلة، والهندسة الفراغية للنوى والدوران كبنية هندسية تمثل الجزيء المدروس.

أبرز تطبيقات المعادلة (20-2):

✓ دراسة البنية الالكترونية والاهتزازات الدورانية للجزيئات.

✓ فهم وحساب طيف الامتصاص والانبعث للجزيئات.

✓ دراسة مسارات التفاعلات الكيميائية.

1-6-II . حدود تقريب بورن اوبنهايمر Born – Oppenheimer Approximation Limits

يفشل تقريب بورن اوبنهايمر في الحالات التالية:

1. عند وجود اقتران قوي بين حركة النوى وحركة الإلكترونات، وهو ما يدعى باقتران مدارية – دوران، الذي ينشأ بين الحركة الإلكترونية (المدارية)، والحركة الاهتزازية (الدورانية) للنوى، مما يعني أن التغيرات في حالة الإلكترونات تؤثر بشكل مباشر على حركة النوى، وبالتالي لا يتحقق الفصل والاستقلالية بين حركة الإلكترونات وحركة النوى، ونتيجة ذلك تصبح طاقة النظام غير قابلة للفصل إلى طاقة الكترونية وطاقة اهتزازية بشكل مستقل، أي:

$$E \neq E_e + E_n \quad (24-2)$$

وبالتالي لا يمكن فصل التابع الموجي الكلي للنظام إلى جزء الكتروني وجزء نووي:

$$\psi \neq \psi_e \psi_n \quad (25 - 2)$$

حيث يصبح التابع الموجي متداخلاً، وهذا ما نلاحظه في حالة الانتقالات الإلكترونية السريعة، وهو ما يسمى بالاقتران الاهتزازي، على سبيل المثال:

عند حدوث انتقال إلكتروني (مثل امتصاص أو انبعاث الفوتونات)، قد تتغير حالة الإلكترونات بشكل مفاجئ مما يؤثر على حركة النوى، وبالتالي يؤدي إلى اهتزازات سريعة أو تغيرات في البنية الجزيئية.

مثال توضيحي (2-12):

في جزيء اليود (I_2)، يؤدي امتصاص فوتون إلى انتقال إلكتروني سريع من المدارية (π_g)، إلى المدارية (σ_u^*)، مما يؤدي لتغير مفاجئ في $E_e(R)$ ، هذا التغير المفاجئ في توزيع الشحنة يجعل النوى تبدأ في الاهتزاز حول طول رابطة جديدة، لو كان التقريب في هذه الحالة صالحاً، لكانت:

$$\psi = \psi_e \psi_n$$

لكن بسبب الاقتران الاهتزازي هنا، فإن:

$$\psi \neq \psi_e \psi_n$$

يُعطى الاقتران الحاصل وفق ما يلي:

$$\hat{H}_{vibronic} = \sum_k \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial R_k} \cdot \delta R_k$$

(δR_k): تمثل إزاحة النواة (k).

2. عندما تكون حركة النوى سريعة جداً، كما في حالة الاصطدامات عالية الطاقة، أو في الجزيئات ذات الحركة السريعة جداً، حيث في هذه الحالة لا يمكن اعتبار النوى ثابتة بالنسبة للإلكترونات، أي أن الافتراض الأساسي للتقريب بأن النوى ثابتة غير محقق، على سبيل المثال: في اصطدامات عالية الطاقة، تتحرك النوى بسرعة تفوق قدرة الإلكترونات على التكيف مع التغيرات.

3. عندما تكون الجزيئات فائقة السرعة (البلازما أو الأشعة الكونية)، في هذه الحالة تكون سرعة النوى قريبة من سرعة الإلكترونات، مما يُبطل فرضية الثبات النسبي، أي لا يُهمل (\hat{T}_N)، بسبب:

$$\frac{v_n}{v_e} \approx 1$$

نتيجة لكل ما سبق، يمكن إيجاز تقريب بورن اوننهايمر وفق ما يلي:

" يمكن معالجة الطاقات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية بشكل منفصل نتيجة الاختلافات الكبيرة بين هذه الطاقات "

وبالتالي، وفق هذا التقريب:

1. إن فجوة الطاقة (الفرق بين سويتين) بين الحالات الإلكترونية أكبر بكثير من الفجوة بين الحالات الاهتزازية.

2. إن فجوة الطاقة بين الحالات الاهتزازية أكبر بكثير من الفجوة بين الحالات الدورانية.

إذاً، يمكننا وصف تأثيرات التحولات الإلكترونية داخل الجزيئات بشكل كافٍ، من خلال النظر في الحالات الإلكترونية والاهتزازية المقدر، دون النظر للحالات الدورانية، وهذا يقودنا لمفهوم الانتقالات المهتزة التي تُعرّف بأنها:

" التحولات الإلكترونية التي تنتج عن امتصاص الجزيئات للضوء فوق البنفسجي والضوء المرئي، حيث يحدث ضمن هذه التحولات

تغييرات في كل من السويات الإلكترونية والاهتزازية "

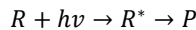
خلاصة ما سبق، يُعد التابع الموجي $\psi(\vec{r}, t)$ ، حجر الأساس في ميكانيك الكم، ويُعرف بأنه حل لمعادلة شرودينغر، حيث يحقق شروطاً رياضية صارمة مثل التطبيع، والاستمرارية، أما تقريب بورن اوبنهايمر، فيفصل بين الحركة الإلكترونية السريعة والنوية البطيئة، بناءً على اختلاف الكتلة ($\frac{m_e}{M} \sim 10^{-4}$)، وأن هذا التقريب يتعثر في حالات مثل:

- اهتزازات الجزيئات الخفيفة (H_2)، بسبب صغر كتلة النواة (بروتون واحد)، فتصبح حركتها قريبة من سرعة الإلكترونات، مما يضعف عملية الفصل بين الحركتين.

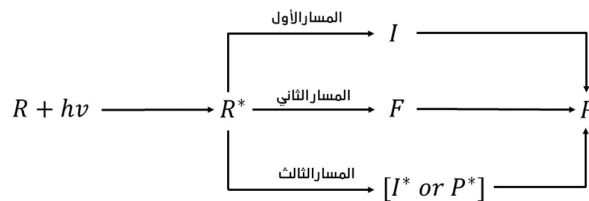
- عند دراسة التقاطعات المخروطية بين الأسطح الطاقية، مثل حالات التقاطع بين الأسطح الطاقية في جزيئات متعددة الذرات، حيث يؤدي تغيير احداثيات النوى إلى تغير مفاجئ في الحالة الإلكترونية، كما سيتبين معنا في المحاضرات القادمة.

7-II . النموذج العام للتفاعلات الكيميائية الضوئية General model of photochemical reactions

في التفاعلات الكيميائية الضوئية للجزيئات، يمكن اعتبار الحالة المثارة (R^*) عبارة عن إحدى مراحل هذا التفاعل والتي تمثل حالة مؤقتة، تؤدي كنتيجة نهائية للحصول على المنتج النهائي (P)، حيث يعبر عن الشكل العام لهذا التفاعل انطلاقاً من جزيء عضوي (R) نتيجة امتصاص الضوء ($h\nu$) وفق ما يلي:



في هذا التفاعل يمكن أن تتم الخطوة ($R^* \rightarrow P$) وفق ثلاث مسارات، تؤدي جميعها لتشكل الناتج النهائي (P) انطلاقاً من الحالة المثارة (R^*)، كما هو موضح في الشكل (2-2).



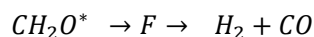
الشكل (2-2): مخطط تدفقي يُظهر المسارات المحتملة لتفاعل كيميائي ضوئي

1. **المسار الأول** ($R^* \rightarrow I \rightarrow P$): يتم ضمن هذا المسار تشكل وسيط التفاعل (I)، والذي عادة ما يكون عبارة عن (جذور حرة، ثنائي جذر حر، شوارد كاربونيوم، مكونات أيونية هجينة، ...)، حيث يتشكل وسيط التفاعل نتيجة عملية ضوئية كيميائية أولية يخضع لها الجزيء المثار (R^*)، ثم بعملية حرارية ثانوية يتم تحول المادة الوسيطة إلى الناتج النهائي ($I \rightarrow P$).

2. **المسار الثاني** ($R^* \rightarrow F \rightarrow P$): في هذا المسار لا يتم تشكيل مادة وسيطة للتفاعل، وإنما يتم تشكيل الناتج النهائي من الجزيء العضوي المثار إلكترونياً (R^*) عبر المرور ببنية جزيئية خاصة تدعى منطقة القمع، ويرمز لها بالرمز (F)، وهي اختصاراً لكلمة Funnel، وسبب هذه التسمية يعود إلى أن الجزيء يفقد جزء كبير من طاقته بسرعة عبر مسارات متعددة (كالسائل الذي يسكب في قمع)، وهذا يمنع تشكل المركبات الوسيطة، وقد تكون هذه المنطقة عبارة عن تقاطع الأسطح الطاقية Conical Intersection، في الجزيئات الكبيرة، كما يجب التأكيد على أن هذا المسار نادر الحدوث، لأنه يتطلب ظروفاً ديناميكية حرارية محددة مثل وجود (Cl).

مثال توضيحي (2-13):

تفكك الفورم ألدهيد المثار CH_2O^* وفق التفاعل التالي:



حيث يتم في منطقة التقاطع الطاقي (F) إعادة ترتيب الروابط، عن طريق تحطيم الرابطة ($C-H$)، وتشكل الرابطة ($H-H$)، وبالتالي لا يوجد مركب وسيط مثل (CH_2O-H) أو (HCO) حيث يتم التفكك مباشرة عبر القمع الطاقي.

يمتاز هذا المسار بسرعه عالية على عكس المسار الأول الذي يمتاز ببطئه الذي يسمح بتكوين الحالة الوسيطة، غالباً ما يستخدم هذا النمط من المسارات لتصميم تفاعلات كيميائية سريعة بدون منتجات ثانوية، كما يستخدم في التحفيز الضوئي، خصوصاً لتحسين كفاءة تحويل الطاقة في الخلايا الشمسية.

3. المسار الثالث ($R^* \rightarrow I^* \rightarrow P$) ($R^* \rightarrow P^* \rightarrow P$): يتميز هذا المسار بارتباطه بتشكيل وسيط تفاعل مثار (I^*) أو ناتج مثار (P^*)، انطلاقاً من (R^*) وصولاً إلى الناتج النهائي (P)، الأجزاء المثارة هذه عبارة عن معقدات تدعى الإكس بليكس Exciplexes، وهي عبارة عن مركبات كيميائية مؤقتة تتكون نتيجة تفاعل جزئي في حالة مثارة مع جزئي آخر في الحالة الأرضية، والنتيجة معقد مثار Excited Complex، يمتاز بالخصائص التالية:

- يتكون فقط في الحالة المثارة.
- يتفكك عند العودة للحالة الأساسية (الأرضية).
- عند تفككه يصدر ضوءاً (فلورة أو فسفرة).

وهنا يمكن أن نميز حالتين:

1. الحالة الأولى: عندما يكون الجزيئين المتفاعلين من نوعين مختلفين يدعى المعقد كما ذكرنا الإكس بليكس.
2. الحالة الثانية: وهي حالة خاصة تنتج عن تفاعل جزيئين متماثلين من نفس النوع، عندها يدعى المعقد بالإكسيمر Excimer.

الجدول (2-2)، يبين مقارنة مسارات التفاعل الكيميائي الضوئي من حيث الآلية وأهم التطبيقات.

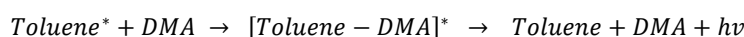
الجدول (2-2): مقارنة بين آلية مسارات التفاعل الكيميائي الضوئي، وأهم التطبيقات لكل مسار.

المسار	الآلية	مثال تطبيقي	تطبيقات
$R^* \rightarrow I \rightarrow P$	تشكل وسيط تفاعل (جذور حرة، شوارد)	$O_3 \rightarrow O_2 + O$	تخليق مركبات عضوية معقدة
$R^* \rightarrow F \rightarrow P$	انتقال عبر "قمع طاقي"	$CH_2O \rightarrow H_2 + CO$	تصميم تفاعلات سريعة (مثل الخلايا الشمسية)
$R^* \rightarrow P^* \text{ or } I^*$	تشكل معقدات مثارة (إكسيمر/إكس بليكس)	$Xe^* + Xe \rightarrow Xe_2^* \rightarrow UV$	ليزرات إكسيمر (الطباعة الدقيقة)

أخيراً، يعتمد هذا المسار على تركيز الجزيئات المثارة ($R^* \rightarrow P^*$).

مثال توضيحي (2-14):

عندما يتفاعل تولوين مثار مع ثنائي ميثيل أنيلين DMA في الحالة الأساسية، يتكون معقد من نوع الإكس بليكس، يتفكك هذا المعقد ليصدر ضوءاً في منطقة الأشعة المرئية، وذلك وفق التفاعل التالي:

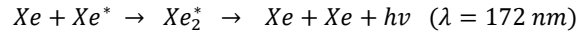


في هذا التفاعل يمتص التولوين طاقة (ضوء UV) لينتقل إلى حالة الإلكترونية مثارة ($Toluene^*$)، ثم بعد ذلك يتشارك مع ثنائي ميثيل أنيلين في حالته الأساسية لتشكيل معقد غير مستقر عبر عملية نقل إلكتروني من التولوين الذي يعتبر مانح إلكتروني إلى DMA الذي يعتبر مستقبل إلكتروني، وبما أن هذا المعقد غير مستقر فسرعان ما يتفكك ويعود للحالة الأساسية مطلقاً ضوء في المجال المرئي (400 – 600 nm).

يعتمد لون الضوء الصادر على فجوة الطاقة بين الحالات الإلكترونية، فإذا كانت هذه الفجوة تعادل (2.5 eV)، عندها سيكون الضوء الصادر أزرق مخضر ($\lambda \approx 500 \text{ nm}$)، حيث تعتمد كفاءة الإصدار على قابلية الذوبان وقطبية المحل.

مثال توضيحي (2-15):

عندما يتفاعل الزينون (Xe) في الحالة الأرضية مع الزينون في الحالة المثارة، يتشكل معقد من نوع إكسيمر (Xe_2^*)، وعند تفكك هذا المعقد يصدر ضوءاً في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، وتكون معادلة التفاعل:

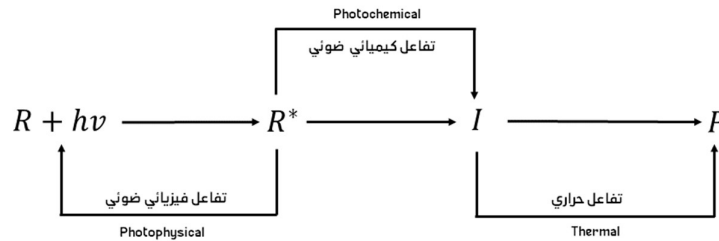


حيث يكتسب الزينون المثار الطاقة عن عملية تفريغ كهربائي أو من الليزر، ليتفاعل بعدها مع جزيئة زينون في الحالة الأرضية لتكوين معقد ثنائي غير مستقر (Xe_2^*) عبر رابطة ضعيفة، وبسبب عدم استقراره يطلق هذا المعقد طاقته على شكل فوتون ضوئي، ويعود إلى حالته الأساسية (الأرضية) خلال نانو ثانية، وتكون طول موجة الضوء الذي يطلقه (172 nm) تنتمي إلى نطاق الأشعة فوق البنفسجية البعيدة، حيث يستخدم هذا الضوء في الطباعة الدقيقة وتعقيم الأسطح، ومن أهم التطبيقات على هذا النوع هو ليزر إكسيمر الزينون (Xe_2^*).

مثال توضيحي (2-16):

عند تعرض الكلوروفيل المثار (Chl) لمركب كينون (Q)، يتشكل إكس بليكس ($Chl^+ - Q^-$) ينقل الإلكترون لبدء سلسلة التفاعلات في التمثيل الضوئي لدى النباتات.

بالعودة لمسارات التفاعل، فإنه غالباً ما تكون التفاعلات الضوئية وفق المسارين الثاني والثالث نادرة الحدوث، لذلك، من أجل توضيح العمليات الضوئية الأولية، سنتناول التفاعل الضوئي وفق المسار الأول ($R^* \rightarrow I \rightarrow P$) بشيء من التفصيل كما هو موضح في الشكل (2-3):



الشكل (2-3): مخطط يبين النموذج العام لتفاعل كيميائي ضوئي وفق المسار الأول، مع توضيح العمليات الفيزيائية والكيميائية الضوئية الأولية، والعمليات الحرارية الثانوية.

يتم الحصول على المنتج النهائي (P) انطلاقاً من الحالة المثارة (R^*) عبر مجموعة من المراحل وفق ما يلي:

1. المرحلة الأولية: عبارة عن عمليات ضوئية مكونة من:

- عمليات ضوئية كيميائية: تنتج مباشرةً من (R^*) وينتج عنها المركب الوسيط (I).
- عمليات ضوئية فيزيائية: تنطلق مباشرةً من (R^*)، وتتضمن إصدارات إشعاعية أو غير إشعاعية وفق ما ذكرناه سابقاً، تؤدي إلى عودة الجزيء المثار إلى الحالة الأرضية.

تتنافس العمليات الضوئية الفيزيائية ($R^* \rightarrow R$) بشكل عام مع العمليات الضوئية الكيميائية ($R^* \rightarrow I$).

2. المرحلة الثانوية: عبارة عن تحولات حرارية يخضع لها المركب الوسيط (I)، تقود للحصول على الناتج النهائي (P).

نجد من خلال ما سبق، أنَّ هذا النموذج يتوافق مع كون التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث على أكثر من مرحلة، وأنها تفاعلات حرارية للحالة المثارة، بما يميزها عن التفاعلات العادية التي تعتبر تفاعلات حرارية للحالة الأرضية، تحصل على مرحلة واحدة، كما ورد في الفصل الأول من هذا الكتاب.

وفق ما درسناه في الكيمياء العضوية سابقاً، كنا نقوم بتمثيل مكونات التفاعل وفق بنى لويس، وناقش احتمالية حدوث التفاعلات وفق نظرية المداريات الجزيئية العادية (MO)، لكل من مكونات التفاعل (P, I, R)، وحتى الحالة المثارة (R^*)، من خلال المجموعات الوظيفية المرتبطة بها، لكننا اليوم نرى أن الميكانيك الكوانتي يقدم جميع المعلومات المتعلقة بحدوث تفاعل محدد من الناحية الرياضية، بحيث يأخذ جميع الخصائص المرتبطة بالذرة أو الجزيء من خلال التوابع الموجية لها.

بناءً عليه، وبالعودة لمخطط التفاعل الضوئي الموضح في الشكل (2-3)، نجد أنه يتم التعامل وفق الميكانيك الكوانتي، مع معرفة بنى المكونات (P, I, R) لفهم البنى التفصيلية الإلكترونية، الاهتزازية، والدورانية للحالة المثارة (R^*)، حيث أن التمثيلات البنيوية الجزيئية للحالات السابقة ترتبط بتوابع موجية خاصة موافقة لكل حالة وفق ما يلي:

$$\psi(P), \psi(I), \psi(R^*), \psi(R)$$

هذه التوابع الموجية للمكونات الموضحة في الشكل (2-3)، يمكن عرضها كثلاث توابع موجية منفصلة:

- توابع موجية (ψ_e) تظهر مواضع الإلكترونات في الفراغ (التمثيل الالكتروني).

- توابع موجية (ψ_n) تظهر مواقع النوى في الفراغ (التمثيل النووي).

- توابع موجية (ψ_s) تظهر مواقع الدوران الإلكتروني في الفراغ (التمثيل السبيني).

يمكن من خلال هذه التوابع حساب الطاقة (E)، التي قد تكون بصورة منفردة (عائدة إلى الحالة الأرضية R ، أو الحالة المثارة R^* ، أو المادة الفعالة الوسيطة I)، حيث يتم استنتاجها من حل معادلة شرودينغر وتدعى بالقيمة الحقيقية، أما التابع الموجي فيدعى بالتابع الموجي الخاص.

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

تطرقنا في هذه المحاضرة لمفهوم هام في الكيمياء الضوئية، وهو تقريب بورن اوبنهايمر، والذي بالمختصر يشير إلى أننا يمكننا التعامل مع الانتقالات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية بشكل منفصل، نتيجة الفروقات في السويات الطاقية بين هذه الأنواع من الانتقالات، ووجدنا أن هذا التقريب ينهار في حال وجود تداخلات من نوع مدارية - دوران، وأوردنا العديد من الأمثلة، ارتكزت على إمكانية الفصل بين التابع الموجي للإلكترون، والتابع الموجي للنواة، وأن الطاقة الإلكترونية يمكن اعتبارها طاقة كامنة عند دراسة التابع الموجي الخاص بالحركة الاهتزازية للنواة.

ايضاً في الجزء الثاني من المحاضرة تناولنا النموذج العام للتفاعلات الكيميائية الضوئية، ووجدنا أن هذا النوع من التفاعلات يمكن أن يحصل وفق ثلاث مسارات محتملة، وأن المسار الأكثر شيوعاً هو تشكل مركب وسيط نتيجة حدوث تفاعل ضوئي كيميائي للحالة المثارة، ومن ثم تفاعل حراري يقود للنتائج النهائية.

"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 2025/11/16 ستتعرف إلى عناوين متعددة منها:

✓ قواعد الاختيار

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