

## الفصل الثاني

### التفاعلات الكيميائية الضوئية



## مقدمة

تطلق تسمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على التفاعلات التي تجري تحت تأثير الضوء. وبعبارة أدق، فإن التفاعلات الكيميائية الضوئية هي جميع التفاعلات، التي تصل إليها الطاقة اللازمة لإجرائها أو إثارتها وتدخل إلى وسط التفاعل على شكل اهتزازات كهربائية مغناطيسية كالضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية، ونادرا ما تستخدم الأشعة دون الأحمر.

وهذه التفاعلات يمكن أن تتحقق في الغازات أو السوائل أو الأجسام الصلبة على حد سواء.

والتفاعلات الكيميائية الضوئية متنوعة جدا، إذ تنتمي إليها تفاعلات التمثيل الضوئي (photosynthesis) للكربوايدرات والتي تقوم بها النباتات تحت تأثير أشعة الشمس. كما تدخل في عدادها التفاعلات التي تستند إليها عملية التصوير الضوئي وظواهر الضيائية (luminescence) وخبو (fading) الألوان وغيرها. وتختلف التفاعلات الكيميائية الضوئية من حيث الطبيعة الكيميائية، إذ يمكن أن تحدث تحت تأثير الضوء تفاعلات التخليق (الفوسجين وكلوريد الأيدروجين) والتفكك ( $H_2O_2$ ) والأكسدة وغيرها.

ولقد أثبت ف. جروتس في عام 1817م أن الضوء الفعال كيميائيا هو الضوء الذي يمتصه وسط التفاعل. وأشار ك. تيميريازيف (1875م) إلى أن كمية الناتج الحاصل أثناء التفاعل الكيميائي الضوئي تتناسب مع كمية الطاقة الضوئية الممتصة. ولقد خضعت هذه العلاقات لدراسات متعددة الجوانب من قبل ب. لازاريف (1907-1910م) الذي بين أن كمية المادة المنفككة تتناسب مع كمية الطاقة الممتصة. هذا وقد تطورت نظرية التفاعلات الكيميائية الضوئية فيما بعد بالاعتماد على النظرية الكمية للضوء.

يتلخص التأثير الكيميائي الضوئي للضوء في أن ذرات أو جزيئات المادة المتفاعلة تتأثر عند امتصاصها كمات ضوئية، أي أن طاقتها الداخلية تزداد وخاصة ذلك الجزء منها والذي يؤثر على سير التفاعل المعني (بسبب ذلك في بعض الحالات تفكك الجزيئات).

### أنواع التفاعلات الكيميائية الضوئية

يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية الضوئية إلى مجموعتين، وهما:

1- التفاعلات التي تجري تلقائيا بدون تأثير الضوء (من الناحية الترموديناميكية) تستطيع أن في تلك الظروف مثال ذلك التفاعل  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ . ففي مثل هذه التفاعلات يلعب الضوء دور المنشط فقط للتفاعل، إذ يساعد على التغلب (أو خفض) على طاقة تنشيط التفاعل العكسية. وتدعى أحيانا مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات الحفزية الضوئية.

### 2- التفاعلات التي لا تجري تلقائيا (من الناحية الترموديناميكية)

وهي التفاعلات التي لا تستطيع ترموديناميكيا في الظروف المتوفرة أن تجري تلقائيا، كما يتطلب تحقيقها بذل شغل من الخارج. ويصرف هذا الشغل على شكل اهتزازات كهرومغناطيسية. ويظهر في هذه التفاعلات أن كميات المواد المتفاعلة تتناسب تناسبا طرديا مع الداقة الممتصة وذلك طبقا لقانون التكافؤ الكيميائي الضوئي.

إن أهم التفاعلات الكيميائية الضوئية، هي تفاعلات التمثيل الضوئي التي تجري وتتم في النباتات. ولقد أثبت العالم " تيمير يازيف" بعد دراسة دقيقة لهذه الظاهرة أن تخليق الكربوهيدرات من غاز ثاني أكسيد الكربون والماء يتم في النباتات بواسطة الطاقة الشمسية التي تمتصها، وأن قانون حفظ الطاقة ينطبق تماما على

هذه العملية. ولقد أنزلت أبحاث "ك. تيمريازيف" ضربة حاسمة بالنظريات المثالية التي تنص على أن هذا التخليق يحدث تحت تأثير (قوة حياتية) خاصة.

### قانون التكافؤ الكيميائي

يعبر عن النسبة بين كمية الطاقة الممتصة وكمية المادة المتفاعلة بقانون التكافؤ الكيميائي الضوئي الذي أوجده اينشتاين (1912) بطريقة ثرموديناميكية، وهو يمثل من حيث الجوهر قانون حفظ الطاقة عند تطبيقه على العمليات المدروسة. وينص هذا القانون على أن كل جزيء يتفاعل تحت تأثير الضوء يمتص كما واحدا من الإشعاع الذي يحدثه التفاعل. إذن يمكن التعبير عن كمية الطاقة  $E$  التي يمتصها جزيء جرامي واحد بالمعادلة :

$$E / \lambda = N_A h \nu = N_A h c$$

حيث  $N_A$  عدد أفوجادرو و  $\nu$  تردد الاهتزازات ووحدته مقلوب الثانية و  $\lambda$  طول الموجة بالسم و  $c$  سرعة الضوء بالسم  $\times$  ثانية<sup>-1</sup>.

إذن فكمية الطاقة التي يمتصها الجزيء تتعلق بطول موجة الاهتزازات الكهربائية المغناطيسية وهي تتناسب تناسبا عكسيا معها. أي أن الاهتزازات ذات طول الموجة الأصغر تتمتع بطاقة أكبر وفاعلية كيميائية أكبر أيضا. وأكثر الأشعة فاعلية في الضوء  $4000 \text{ \AA}$ ، وتكون  $E = 71$  كيلو سعر / مول. أما القسم الأقل فاعلية فهو القسم الأحمر من الطيف (38  $\lambda$ ) كيلو سعر / مول. ولهذا فإن الأشعة الضوئية الضعيفة الحساسية (أو غير الحساسة)، كورق التصوير وغيره، يمكن إظهارها في الضوء الأحمر.

تستند عملية التصوير إلى قدرة أملاح الفضة الهالوجينية على التفكك تحت تأثير الضوء وتحرير فلز الفضة.

تتألف أساسا الطبقة الحساسة للضوء في فيلم التصوير من مستحلب بروميد الفضة في الجيلاتين. فكلما ارتفعت درجة تشتت بروميد الفضة أي كلما كانت جسيمات المستحلب أدق ازدادت فاعليته الكيميائية، وازدادت أيضا الحساسية الضوئية للطبقة. ففي مثل هذه الحالة العالية التشتت يتفكك بروميد الفضة بسهولة تحت تأثير الضوء، وعندئذ تعتمد كمية الملح المتفكك وبالتالي كمية فلز الفضة المتحرر على طول موجة الأشعة الساقطة وتزداد هذه العلاقة كلما ازداد نضوع الضوء ومدة العرض.

يقتصر التصوير على فترة عرض قصيرة جدا نحصل فيها على ما يسمى بالصورة الخلفية وتكون كمية الفضة المتحررة في هذه الصورة قليلة بحيث أنها لن تغير الشكل الخارجي للمستحلب. بيد أن جسيمات الفضة الدقيقة جدا تعتبر مولدات لطور جديد يؤمن التفكك اللاحق لبروميد الفضة تحت تأثير المختزلات أثناء الإظهار. وتحتوي تلك الأقسام من الطبقة التي تعرضت لإنارة أشد على كمية أكبر من الفضة في أماكن الصورة الخفية. وعلى هذه الأقسام تتحرر الفضة أثناء الإظهار بسرعة أكبر منها في الأقسام الأخرى مما ينجم عن ذلك ظهور الصورة المرئية (الصورة السلبية). وتوقف عند هذا الحد عملية الإظهار. أما بروميد الفضة غير المتفكك والمنتقي، فيفصل بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم، هذا وتعاد العملية من أجل الحصول على الصورة الموجبة.

لا تقتصر أبدا أهمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على أنواع التفاعلات المذكورة أعلاه. فهناك عدد من التفاعلات الكيميائية الضوئية يستخدم في الصناعة الكيميائية. وأهم ما يشغل العالم في المستقبل هي إمكانية التطبيق التكنيكي للتفاعلات الكيميائية الضوئية في مجال إنتاج الطاقة بهدف الإستفادة من طاقة الأشعة الشمسية.

## البناء الضوئي

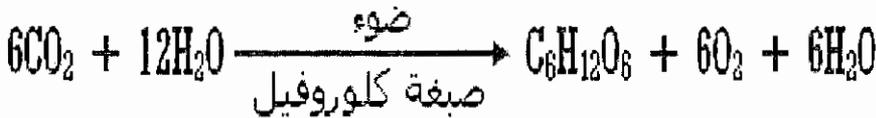
البناء الضوئي هو عملية حيوية هامة تحدث في النباتات، والطحالب والبكتيريا الخضراء المزرقة.

### العناصر اللازمة لحدوثه

الماء، والضوء، وثاني أكسيد الكربون.

### أهميته

- 1- إنتاج الأوكسجين اللازم لعملية التنفس .
- 2- الحفاظ على ثبات نسبة كل من  $O_2$  ،  $CO_2$  في الجو .
- 3- إنتاج مواد عضوية معقدة من مواد غير عضوية أولية بسيطة .



### تركيب البلاستيدات الخضراء

البلاستيدات الخضراء من أكثر أنواع البلاستيدات انتشاراً، وهي عضيات خلوية تتم فيها عملية البناء الضوئي.

تحاط البلاستيدات الخضراء بغشائين خارجي وداخلي ويعملان على تنظيم انتقال المواد من البلاستيدة وإليها.

صفائح غشائية مرتبة على شكل أكياس مسطحة تدعى الثايلاكويدات، تترتب فوق بعضها على هيئة أقراص لتشكل الغرانا ومفردها غرانم وتتنظم هذه الأقراص بطريقة تسمح لها بامتصاص الحد الأقصى من الضوء.

تحتوي أعشبية الثايلاكويدات على أصباغ مختلفة تمتص الطاقة الضوئية وبخاصة صبغة الكلوروفيل، كما تحتوي على بعض الأنزيمات وعلى نواقل للإلكترونات من أهمها بروتينات، سيتوكرومات.

اللحمة (Stroma): سائل كثيف يوجد بين الغشاء الداخلي للبلاستيدات الخضراء والغرانا وتحتوي على معظم الأنزيمات اللازمة لعملية البناء الضوئي بالإضافة إلى حبيبات نشوية ورايبوسومات.

### العوامل المؤثرة علي التمثيل الضوئي

#### أولاً: العوامل الخارجية

##### الضوء

لقد تم تسجيل العديد من المنجنيات لتوضيح العلاقة بين شدة الضوء وبين محصلة التمثيل الضوئي، موضحاً علاقة مطردة مع شدة الضوء حتى تحصل تشبع بالضوء. وتختلف الطحالب كثيراً في الوصول إلي التشبع بالضوء ويؤثر علي ذلك درجة الحرارة وتركيز ثاني أكسيد الكربون والإنزيمات وغير ذلك.

ويلاحظ أن شدة الضوء العالية ينتج عنها تأثير عكسي علي التمثيل الضوئي.

ومن المعروف أن طحلب (*Ochromonas malhamensis*) يحتوي علي كمية ضئيلة من الكلوروفيل مما يجعل معدل التمثيل الضوئي يكفي بالكاد لتعويض عملية التنفس.

خلايا بعض الطحالب مثل *Chlorella* التي تنمو في أجواء عالية الضوء تتكيف أما بتكوين كميات كبيرة زائدة من الكلوروفيل بينما تحافظ الخلايا الأخرى علي نفس المحتوى من الكلوروفيل، ولكن معدل التمثيل يزيد بصورة محتملة نتيجة لزيادة تركيز الإنزيم، مثل: *Cyclotella*.

## درجة الحرارة

عندما تشكل العلاقة بين التمثيل الضوئي والضوء خطأ مستقيماً، فإن زيادة درجة الحرارة لها تأثير طفيف جداً حيث أن العمليات الكيميائية الضوئية ليست حساسة نسبياً لدرجة الحرارة. علي أي حال، فإنه بالنسبة لشدة الضوء العالية فإن زيادة الحرارة سوف ترفع النقطة التي يحصل عندها تشبع الضوء.

## أمداد ثاني أكسيد الكربون والأكسجين

تركيز الأكسجين الذي يستخدم في عملية التنفس يؤثر هو الآخر علي عملية التمثيل الضوئي حيث أن الإنزيمات والعمليات الأيضية في العمليتان واحدة. هناك دليل أنه عند شدة الضوء العالية عملية Decarboxylations (نزع مجموعة الكربوكسيل) التي تحصل في التنفس لا يمكنها أن تتم بسبب الحالة المختزلة من NADP. وهكذا، فإن التمثيل الضوئي يوقف التنفس.

العالم براون Brown لم يجد لزيادة الأكسجين أثر تثبيطي خلال عملية التمثيل الضوئي لطحلب كلوريللا ما عدا الزيادة القصوى للأكسجين. والحقيقتان علي أي حال منسجمتان حيث أن امتصاص الأكسجين يمكن أن يتم بصورة منفصلة عن تكسر المركبات العضوية خلال عملية التنفس.

## التناغم Rhythm

كما في التنفس، فإنه يحصل تناغم داخلي لعملية التمثيل الضوئي كما في جنس (Hydroductyon) حيث يتم ذلك بتبادل فترات الإضاءة والظلام. وهذه العملية تستمر عندما تنتقل المزرعة إلي الإضاءة الدائمة، وتحصل هذه الظاهرة أيضاً في جنس (Acetabularia). وتظهر قمة التمثيل الضوئي بعد 4 ساعات من تشغيل الإضاءة.

ويختزل التناغم في الضوء الأحمر والأزرق دون الضوء الأخضر ذو الطاقة المساوية. ويمكن للتناغم أن يحفز عن طريق الإمداد المتقطع لثاني أكسيد الكربون، ونظراً لأختلاف حجم الخلية والنشاط الأيضي خلال تاريخ الحياة لطحلب (Chlorella). في بعض التجارب يصبح من الضروري الحصول علي مزارع طحلبية يكون بها أنقسام الخلايا جميعها قد حصل بصورة متزامنة، ويحصل هذا بتمتية المزارع في فترات إضاءة وظلام متقطع. وبعد هذه المعاملة، فقد وجد أن السلالات عالية الحرارة من طحلب كلوريللا كانت أقل معدلات التمثيل قد حصلت في جميع الخلايا، وأن أعلى المعدلات كانت في الخلايا عمر 3-4 ساعات، مثال هيدروديكتيون.

### كمية ونوعية الضوء

الضوء هو أكثر العوامل أختلافاً وتبايناً في الطبيعة فهو مختلف في كميتة، وفي شدته وفي فتراته، وكل هذه الاختلافات لها تأثير قوي علي معدل التمثيل الضوئي. بينما بعض من عمليات التمثيل الضوئي يمكن أن تتم تحت كل أجزاء الطيف المرئي وبدرجة ما تحت الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet)، ولكن ليس كل أجزاء الطيف لها نفس الدرجة والأهمية في التأثير علي معدل التمثيل الضوئي. فمثلاً، إذا قسم الطيف الضوئي إلي قسمين عند منتصف المنطقة المرئية، فإذا كان معدل الإنتاج للتمثيل الضوئي في النصف الأحمر يمثل بالرقم 100 فتكون القيمة عند النصف الأزرق حوالي 54، وأقل معدل يحصل عند المنطقة الخضراء. أما الأشعة فوق حمراء فإنها لا تؤثر علي عملية التمثيل الضوئي.

كذلك، بالنسبة للأشعة فوق بنفسجية فإنها ضعيفة التأثير علي عملية التمثيل الضوئي. وأعلي معدل للتمثيل الضوئي يكون عند النهاية الحمراء بسبب طاقته العالية، وكذلك لقوة امتصاصه من قبل الكلوروفيل. ويلاحظ أن غياب النهاية

البنفسجية الزرقاء من الطيف يسبب انخفاض ملحوظ في معدل التمثيل ولهذا السبب فإن عملية التمثيل تحدث بصورة بطيئة تحت الضوء الصناعي مثل الفلورسنت والتانجستون حيث أنها تفتقر للأشعة البنفسجية الزرقاء .

أما عن شدة الإضاءة، فإن معدل التمثيل يزداد بزيادة شدة الإضاءة حتى تصل إلي أعلى قيمة، وتختلف النباتات عموماً في الوصول لهذه النقطة ولكنها حتماً فهي أقل من إضاءة اليوم الاعتيادي عند الظهيرة. فقد وجد مثلاً، أن ضوء الشمس في يوم من أيام الصيف عند الظهيرة يمكن ان يختزل إلى  $1/12$  من قيمته قبل أن يحدث أي نقص في معدل التمثيل، وهذا يدل على أن هناك ضوء أكثر بكثير من احتياج النبات.

أما بخصوص الفترات الضوئية، فهي الوقت الذي يتعرض فيه النبات للضوء وهذا بالتأكيد يؤثر علي كمية الكربوهيدرات التي يمكن أن تتكون وهذا العامل مهم في فصل الخريف والشتاء حيثما يكون اليوم الضوئي قصير .

ولهذا السبب فإن كثير من المزارعين يزرعون بعض المحاصيل في بيوت زجاجية في أشهر الشتاء والخريف.

#### الإمداد المائي للنبات

لا شك أن الماء أحد المواد الخام التي تدخل في عملية التمثيل الضوئي فإن نقص الماء يؤدي إلي هلاك النبات وليس انخفاض معدل التمثيل الضوئي ولكن في ظروف النمو الطبيعية فإن إمداد الماء لا يكون من العوامل المحددة للنمو .

#### ثانياً : العوامل الداخلية

هناك عاملان داخليان يؤثران علي معدل التمثيل الضوئي وهما المحتوي الكلوروفيللي للنبات والعامل البروتوبلازمي، وتكمن أهمية العامل البروتوبلازمي في كون الكلوروفيل المعزول من الخلايا لا يستطيع القيام بعملية التمثيل الضوئي

حيث أن هناك عدة إنزيمات موجودة في البروتوبلازم تصاحب عملية التمثيل الضوئي. ولذلك من الأفضل مناقشة العاملين الداخليين معا حيث أنهما يرتبطان معا بدرجة الحرارة، وإن الزيادة التي تصاحب ارتفاع الحرارة في معدل التمثيل ترتبط بنشاط الإنزيمات حيث أن تسارع الإنزيمات يؤدي إلي زيادة معدل التمثيل ولكن ذلك لا يحصل إلا في وجود كميات وفيرة من الكلوروفيل حيث أن كميات أكبر من الضوء سوف تمتص عند وجود فائض من الكلوروفيل أما إذا كانت كمية الكلوروفيل قليلة فإن زيادة درجة الحرارة وبالتالي النشاط الإنزيمي لا يمكن أن يرفع معدل التمثيل لأن الكمية المتوفرة من الكلوروفيل امتصت كل ما تستطيع من ضوء وأن النشاط الإنزيمي لا يستطيع أن يزيد من معدل التمثيل والعكس صحيح.

### آلية البناء الضوئي

تتضمن عملية البناء الضوئي سلسلة من التفاعلات الكيميائية، يتم فيها امتصاص الطاقة الضوئية وتحويلها إلى طاقة كيميائية تخزن في المركبات العضوية.

تشمل عملية البناء الضوئي مرحلتين متميزتين تبعاً لحاجتهما للضوء ولكنهما مرتبطتان ببعضهما، وهما:

#### المرحلة الأولى: التفاعلات الضوئية

يتم فيها امتصاص الطاقة الضوئية بوساطة جزيء الكلوروفيل في الثايلاكويدات وتحويلها إلى طاقة كيميائية تخزن مؤقتاً في جزيئات غنية بالطاقة .

#### المرحلة الثانية: التفاعلات اللاضوئية

تستخدم الجزيئات الغنية بالطاقة في بناء مركبات سكر ثلاثية الكربون بإضافة ثاني أكسيد الكربون الجوي في سلسلة من تفاعلات تشكل حلقة كالفن ويتم في هذه المرحلة تخزين الطاقة في السكريات والمركبات العضوية الأخرى الناتجة منها.

## ملاحظة

التفاعلات الضوئية: تحتاج للضوء، التفاعلات اللاضوئية: لا تحتاج للضوء، وتعتمد على نواتج التفاعلات الضوئية.

## التفاعلات الضوئية

تضم التفاعلات الضوئية نوعين من التفاعلات، وهما: حلقيه ولا حلقيه.

### أولاً: التفاعلات الضوئية اللاحقية

• يوجد نظامان لإمتصاص الطاقة الضوئية في البلاستيدات الخضراء.  
• يتكون كل نظام من ( 200 - 300 ) جزيء كلوروفيل وعوامل ناقلة للإلكترونات.

• النظام الضوئي الأول يمتص موجات الضوء بطول ( 700 ) نانومتر.

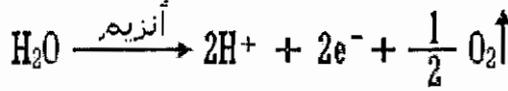
• النظام الضوئي الثاني يمتص موجات الضوء بطول ( 680 ) نانومتر.

يعمل هذان النظامان عملاً متكاملًا لامتصاص الطاقة الضوئية ، إذ تمتص جزيئات الكلوروفيل وبعض الأصباغ المساعدة في كل نظام الطاقة الضوئية وتركزها وتنقلها إلى جزيء كلوروفيل خاص في كلا النظامين يسمى مركز التفاعل والذي يعد الجزيء الوحيد في كل نظام ضوئي القادر على إطلاق إلكترونات مهيجة ( غنية بالطاقة ) بسبب امتصاصها الطاقة الضوئية .

### ملخص للتفاعلات الضوئية اللاحقية

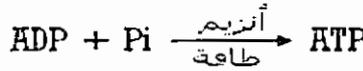
1- تمتص جزيئات الكلوروفيل في النظام الضوئي الأول موجات الضوء بطول (700) نانومتر وتنقلها إلى مركز التفاعل مؤدية إلى إطلاق إلكترونات مهيجة (غنية بالطاقة) ويحدث فقد للإلكترونات.

2- تمتص جزيئات الكلوروفيل في النظام الضوئي الثاني موجات الضوء بطول (680) نانومتر، وتقلها إلى مركز التفاعل مؤدية إلى إطلاق إلكترونات مهيجة ويحدث تحلل للماء .



3- الإلكترونات المهيجة والتي يفقدها النظام الضوئي الثاني تنتقل بوساطة سلسلة نقل الإلكترون إلى النظام الضوئي الأول لتعويض الإلكترونات المفقودة.

ملاحظة: أثناء إنتقال الإلكترونات بين النظام الثاني والأول في سلسلة نقل الإلكترون يتم بناء جزيئات ATP



4- الإلكترونات المهيجة والبروتونات الناتجة من تحلل الماء يستقبلها مركب ناقل للهيدروجين NADP فيتحول إلى شكل مختزل هو NADPH .

### نواتج التفاعلات الضوئية اللاحقية

- 1- إطلاق غاز الأكسجين.
- 2- تكوين مركب ATP، NADPH بكميات متساوية.

### ثانياً: التفاعلات الضوئية الحلقية

سميت هذه التفاعلات بالحلقية لأن الإلكترونات المهيجة من النظام الضوئي الأول بفعل الطاقة الضوئية تعود مرة أخرى إلى مركز التفاعل الذي انطلقت منه مروراً بسلسلة نقل الإلكترون. ينتج من هذه التفاعلات ATP فقط.

## التفاعلات اللاضوئية ( حلقة كالفن )

تحدث هذه التفاعلات في منطقة اللّحمة (الستروما) بوجود الأنزيمات والمواد اللازمة.

يتطلب حدوث هذه التفاعلات وجود ATP ، NADPH الناتجين من التفاعلات الضوئية.

تشتمل حلقة كالفن سلسلة من التفاعلات تبدأ بالسكر الخماسي ريبولوز ثنائي الفوسفات.

### خطوات حلقة كالفن

1. تتحد ثلاثة جزيئات من  $CO_2$  مع ثلاثة جزيئات ريبولوز ثنائي الفوسفات، وتسمى هذه العملية تثبيت ثنائي أكسيد الكربون، لتنتج ثلاثة جزيئات من مركب وسطي غير ثابت.

2. يتحلل المركب الوسيط غير الثابت لحظياً عند تكونه ، فينشطر إلى جزئين من حمص غليسرين أحادي الفوسفات ( PGA ).

3. يتم اختزال كل جزيء من حمص غليسرين أحادي الفوسفات باستخدام جزيء ATP والهيدروجين في مركب NADPH لينتج مركب غليسريد الدهايد أحادي الفوسفات ( PGAL ).

4. تمر خمسة جزيئات من PGAL في سلسلة من التفاعلات يلزمها 3 جزيئات ATP لإعادة بناء ثلاثة جزيئات من ريبولوز ثنائي الفوسفات، مما يسمح باستمرار حلقة كالفن.

### ملاحظة

الجزء السادس من PGAL يشكل الناتج النهائي لحلقة كالفن ويستخدم في بناء المواد العضوية الأخرى من سكريات ونشويات ودهون وبروتينات.

## التحكم الليزري في التفاعلات الكيميائية

يسعى الكيميائيون لإيجاد وسيلة للتحكم في التفاعلات الكيميائية من خلال استخدام تقنيات ليزرية، وكان الفشل حليفهم في معظم محاولاتهم. غير أن ملامح النجاح بدأت تلوح في الأفق أخيرا من خلال الاستفادة من التأثيرات الكمومية الدقيقة الناتجة من تفاعل الضوء والمادة.

وعلى الرغم من أن علم الكيمياء حقق تقدما ملحوظا في القرن الماضي، فإن المبادئ الأساسية لتطبيقاته الصناعية لمختلفة، لم تتبدل بشكل أساسي، ولم يلحق بها أي تغيير جذري. فالتطبيقات والوسائل المتبعة في تحطيم الروابط الكيميائية وفي إعادة تشكيلها، مازالت تعتمد بشدة على تغيير درجة حرارة التفاعل وضغطه وعلى إضافة مادة وسيطة إليه. وغالبا ما تكون هذه المقاربة غير فعالة أو مجدية، لأنها لا تأخذ في الاعتبار فهمنا لحركة 'الجزيئات'، ولذلك غالبا ما تكون معظم التفاعلات الكيميائية الشاملة غير فعالة، إذ تعطي مقادير كبيرة من نواتج ثانوية غير مرغوب فيها ولا جدوى منها، إلى جانب المواد الكيميائية المرغوبة.

وقد ابتكر الباحثون حديثا تقنيات جديدة تعتمد على توجيه أشعة ليزرية نحو المركبات الكيميائية المتفاعلة، وتتحكم بالتالي، على نحو فعال، في المسارات التي تأخذها التفاعلات. وتبدو هذه التقنيات واعدة، إذ تتيح التحكم في نواتج التفاعلات من خلال تحديد طرق مختارة لها؛ بالاستفادة من خاصية أساسية في الميكانيك الكمومي هي الصفات الموجية لكل من الضوء والمادة. وتظهر آخر الحسابات أن التقنيات الليزرية يمكن أن تكون فعالة إلى مدى بعيد في توجيه تفاعل ما نحو مسار مفضل.

وليست فكرة استخدام الليزر لتوجيه التفاعلات الكيميائية أمرا جديدا؛ فقد بدأت أولى المحاولات لتحقيق ذلك بعد وقت قصير من اختراع أول ليزر منذ نحو 35 عاما، حيث كانت الأجهزة المستخدمة تبتث إشعاعا ذا تواتر محدد، أو ذا لون

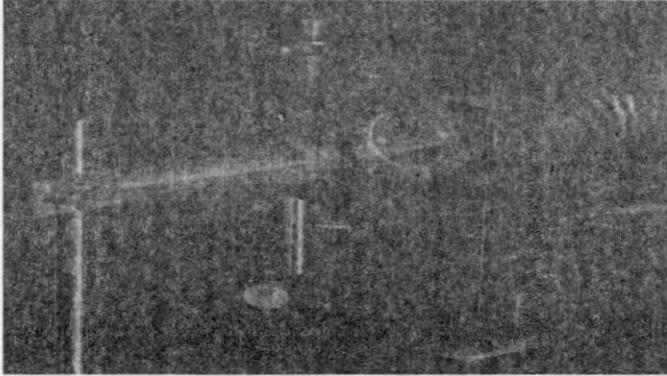
معين، قادرا بالتالي على منح مقدار محدد تماما من الطاقة إلى هدف بعينه. وقد شُبِّهت الروابط الكيميائية بنوابض منعزلة ذات قوى مختلفة، يهتز كل واحد منها عندما يُعطى مقدارا محددًا من الطاقة، وكان يُؤمل أن يواءم الشعاع الليزري للتوجه نحو رابطة بعينها، فيضعفها، أو يحطمها، مما يتيح تشكل منتج محدد عوضا عن آخر.

لكن هذه المقاربة، التي عُرفت باسم «كيمياء الطريقة الانتقائية»، لم تلق إلا نجاحا محدودا، وكان الفشل حليفها مع معظم الجزيئات، لأنها كانت تفترض استقلال الروابط الكيميائية بعضها عن بعض، إلى حد كبير. ولا يتحقق هذا الافتراض، عمليا، إلا في قلة قليلة من الجزيئات، في حين تكون الروابط في معظمها متعلق بعضها ببعضها الآخر إلى حد بعيد، فتساب الطاقة التي يقدمها الشعاع الليزري من رابطة فيها إلى الروابط الأخرى، وتتوزع فيما بينها في سائر أنحاء الجزيء على نحو شبيه بما يجري في حالة استخدام منابع الضوء التقليدية الأقل كلفة بكثير.

أما المقاربة الأخيرة، المعروفة باسم «التحكم المترابط»، فقد نمت وتطورت إثر البحوث التي بدأت في منتصف الثمانينات، عندما أخذ الباحثون يتطلعون إلى خصائص الضوء الليزري التي لم تؤخذ في الاعتبار وبقيت مهملة في المقاربات السابقة للتحكم الكيميائي. وإحدى هذه الخصائص هي ترابط الضوء الليزري. ترتبط هذه الكلمة بالطريقة التي تُصدِر بها الجزيئات الضوء. ففي مصابيح الضوء التقليدية، مثل مصابيح الإنارة المنزلية، تُسخن الكهرباء سلك التنغستين، فتشع ذراته، التي لا تلبث أن تفقد تلقائيا بعضا من طاقتها من خلال إصدارها مقدارا ضئيلا من الضوء. تثبت كل واحدة من هذه الذرات ضوءها على نحو مستقل عما تفعله الذرات الأخرى، وبذلك يتشكل الضوء الناتج من السلك من خليط غير منظم من الأمواج التي تُصدرها الذرات المنفردة. يمكن تشبيه الضوء الصادر عن هذه

المصابيح العادية برتل من الجنود يسرون على هواهم، أي بخطى غير موزونة. ويصف الفيزيائيون هذا الضوء بأنه «غير مترابط» أو بأنه «ليس على طور». وبخلاف ذلك فإن الذرات في الضوء الليزري تعمل معا، فتتأغم بصورة مثالية كل الأمواج التي تشكل الحزمة الليزرية، وتسلك كرتل من الجنود، يسرون بخطى موزونة.

بيدي الضوء المترابط خاصية مهمة، هي خاصية التداخل البناء والهدام. ولا تعني كلمة التداخل بالضرورة أن تعكر مسارات بعض الأمواج مسارات بعضها الآخر، بل تدل على الطريقة التي تأتلف أو تنضم فيها الأمواج فيما بينها، بما في ذلك الأمواج على سطح الماء. ففي التداخل البناء تلتقي ذرا (أويطون) موجتين (أو أكثر) على نحو تضاف فيه ارتفاعات الذرا وأعماق البطون بعضها إلى بعض، فتصير الموجة بذلك أعلى وأعمق (أو نقول بتعبير آخر إن سعة الموجة قد ازدادت). أما في التداخل الهدام فتأتلف الذرا مع البطون، وتضعف الموجة وتخبو.



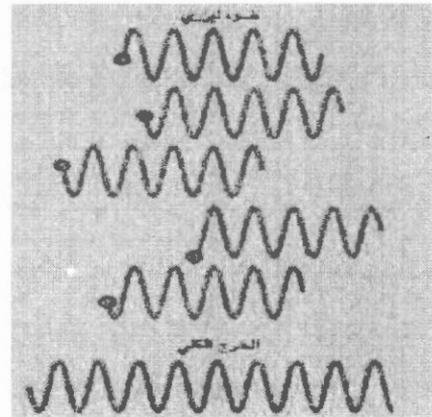
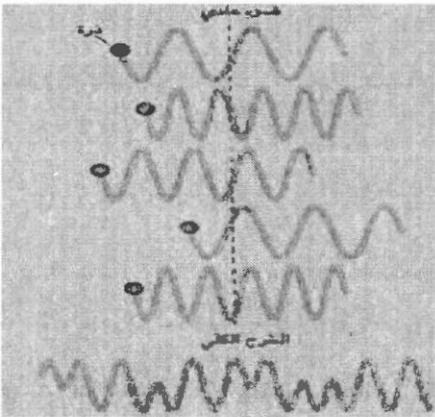
يمكن للحزم الليزرية المصوبة نحو وعاء مليء بجزيئات صوديوم ثنائية الذرة، أن تتحكم في تحطيم هذه الجزيئات، حيث توجه نحوها حزمتان لكل منهما تواتر مختلف عن تواتر الأخرى (تبدو إحداها باللون الأصفر والأخرى بالأحمر)، فتضعانها في حالات كمومية مختلفة تتداخل إحداها مع الأخرى، وتحطم بالتالي كل جزيء إلى ذرتين تكون إحداها في حالتها الاعتيادية في حين تكون الأخرى

في واحدة من عدة حالات مثارة ممكنة. يتم التحكم في الحالة المتشكلة من خلال تحديد درجة التداخل.

### تداخل الأمواج الضوئية

تبدو ظاهرة التداخل البناء والهدام مرئية للعيان إذا ما وجهنا حزمة ضوء ليزري نحو صفيحة معتمة أُخِذت فيها شقان طوليان ضيقان، حيث يسلك كل شق سلوك منبع ضوئي، فتنبعث منه الأمواج وتنتشر خارجه. تتداخل الأمواج المنبعثة من الشقين فيما بينها، ويُرَى هذا التداخل إذا ما وضعنا حاجزا وراء الشقين، حيث نلاحظ أن شكلا من شرائح منيرة ومعتمة قد ارتسم عليه. تدل المناطق المنيرة على ظاهرة التداخل البناء، في حين تدل المناطق المعتمة على ظاهرة التداخل الهدام. تستند التقانة الأخيرة المعتمدة في مجال التحكم في الجزيئات إلى أن الضوء ليس الكيان الوحيد الذي يبدي ظاهرة التداخل. فهناك كيانات أخرى، مثل جسيمات الإلكترونات والذرات والجزيئات، تسلك سلوك الأمواج، ويمكنها بالتالي أن تتداخل فيما بينها، وذلك استنادا إلى مبدأ أساسي في الميكانيك الكمومي.

وقد أثبتت التجارب وجود الأمواج المواكبة للجسيمات المادية، وبالتالي تداخل هذه الجسيمات.



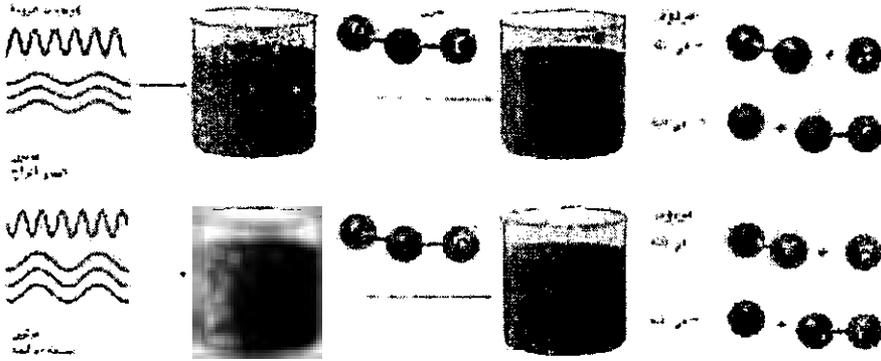
## ترابط الطور

ترابط الطور، ويدل على الطريقة التي تصدر بها الذرات الطاقة المشعة أو الضوء. ففي منابع الضوء التقليدية، مثل مصابيح الإنارة المنزلية، تصدر الذرات المنارة الضوء بصورة تلقائية وبحيث تبت كل ذرة ضوءها على نحو مستقل عما تفعله الذرات الأخرى، ولذلك لا تترايط الأمواج الضوئية الصادرة عن الذرات المختلفة، ويتشكل الضوء الناتج من إصدارات عشوائية غير منتظمة، كما يبدو (الصورة العليا في الصفحة المقابلة). أما في الضوء الليزري، فتعمل الذرات كلها معا وتكون إصداراتها الضوئية على طور فيما بينها، ويكون الضوء الناتج مترابطا كما (في اليسار).

ونتساءل، كيف يقدر الكيميائي أن يستفيد من ظاهرة التداخل، للتحكم في مسار تفاعلاته؟ وللإجابة عن هذا التساؤل تم تطوير عدة تقانات، يقوم أبسطها على توجيه حزمتين ليزريتين مختلفتين على الجزيئات المتفاعلة، حيث تثير كل حزمة المظهر الموجي للجزيئات على نحو خاص، وعندها يمكن لموجتي المادة أن تتداخل فيما بينهما، بحيث يمكن لتداخلهما البناء أن يؤدي إلى تشكل منتج محدد، في حين يؤدي تداخلهما الهدام إلى غياب هذا المنتج، أو إلى تعزيز تشكل منتج آخر. ويعني هذا إمكانية التحكم في صورة التداخل، أي التحكم في نواتج التفاعل، من خلال التحكم في الترابط ما بين حزمتي الليزر، وفي خواص الشدة لهما.

وهناك تفسير آخر أكثر دقة ووضوحا ونوعية يعتمد تجريدا يعرف باسم الدالة الموجية *function wave*، وهي دالة يستخدمها الفيزيائيون لوصف المنظومات الذرية والجزيئية. لندخل في اعتبارنا جزيئا مشكلا من ثلاثة مكونات نرسم لها ب: A، B و C تجمعها خطوط فيما بينها. وبسبب السلوك الموجي للجسيمات، فإن بوسع الفيزيائيين أن يصفوا الحالة الأولية لهذا الجزيء بتعبير رياضي هو الدالة الموجية. يتضمن هذا التعبير كل المعلومات المتاحة عن حالة الجزيء وعن

حركته أو ديناميكيته: فمربعه يدل على احتمال وجود الجزيء في موقع محدد، كما أنه يفيد كأداة أو وسيلة وصفية أساسية في الميكانيك الكمومي.



يحدث التفكك الكيميائي المتحكم فيه إذا ما وجهنا نحو مركب ما - وفي آن واحد - مصدرين إشعاعيين (أي نوعين من الفوتونات الليزرية)، أحدهما أكثر طاقة من الآخر. فالجزيء ABC قد يتفكك إذا ما امتص فوتونا ذا طاقة محددة، أو ثلاثة فوتونات يحمل كل منها ثلث الطاقة التي يحملها الفوتون الأول. تتداخل، فيما بينها، الدوال الموجية المرتبطة بكل واحد من نوعي فوتونات الإثارة بصورة ميكانيكية كمومية، ويمكن التحكم في مدى التداخل؛ وبالتالي في نوعية النواتج المشكلة، بضبط السعة النسبية للموجة (أي ارتفاعها) وطور الضوء الليزري.

لنتصور الآن أن هناك إكمانيتين مختلفتين لتحطيم الروابط في الجزيء ABC: فإما أن تتحطم الرابطة بين المكونين A و B، ويتشكل زوجا المركبات A و BC، أو تتحطم الرابطة بين المكونين B و C ويتشكل زوجا المركبات AB و C؛ يلزم لتحقيق أي من هاتين الإكمانيتين تزويد الجزيء بطاقة من خلال تشعيه بفوتون ذي تواتر خاص (أي تزويده بمقدار محدد ومعروف من الطاقة)؛ فإن كانت طاقة الفوتون عالية إلى درجة كافية، فإنه سيحمل الجزيء إلى حالته النهائية، أي إلى سوية الطاقة التي يتفكك عندها إلى أحد زوجي المركبات السابقين. تتضمن الدالة

الموجية التي تصف الجزيء ABC في هذه الحالة نوعين من المعلومات، أحدهما هو طبيعة موجة الضوء الليزري الذي يشع الجزيء والآخر هو طبيعة الموجة الميكانيكية الكمومية للجزيء ذاته.

أما إذا شَعْنَا الجزيء بفوتون ذي تواتر يبلغ ثلث تواتر الفوتون السابق، (أي بفوتون يحمل ثلث الطاقة التي كان يحملها الفوتون الأول)، فإن على الجزيء . حتى يتفكك . أن يمتص ثلاثة من هذه الفوتونات عوضا عن فوتون واحد، وستكون الدالة الموجية الجزيئية في نقطة التفكك مختلفة ومظهرة أن الجزيء قد امتص ثلاثة فوتونات بدلا من فوتون واحد.

يمكن التحكم في الحركة الجزيئية إذا ما شَعْنَا في أن واحد الجزيء ABC في كلا الحقلين الضوئيين. وسيتشكل من جراء ذلك دالتان موجبتان متمايزتان عند طاقة التفكك، تدل كل واحدة منهما على أحد منوالى modes الإثارة. وسيتداخل هذان المنوالان، تماما كما يتداخل الضوء المترابط عند مروره من خلال شقين طويلين مُخَدَّتَيْن في صفيحة معتمة. وقد يبدو غريبا أن يتداخل مساران تفاعليان، إلا أن هذا التداخل هو في أساس مفاهيم الميكانيك الكمومي.

إن من حسن حظ الكيميائيين الذين يبحثون في التحكم في الجزيئات، أن التعبير الرياضياتي الذي يصف حالة التداخل يختلف فيما بين نوعي نواتج تفكك الجزيء ABC ، بحيث يمكن توجيه هذا التفكك بصورة أساسية نحو تشكل زوجي المركبات A و BC أو الزوجين AB و C من خلال ضبط حد التداخل. يتوقف التداخل، وبالتالي كمية كل منتج، على للسعة النسبية لكل من حزمتي الضوء الليزري الأصليتين، وعلى طورها، وبذلك يمكن تعديله وتغييره من خلال ضبط هذه الخصائص. وبسبب اعتماد التحكم الجزيئي على ظاهرة التداخل، فإن ذلك لا يقتضي استخدام ليزرات قوية، وبالتالي فإن ضوءا ضعيفا يمكن أن يكون ذا تأثير أساسي في ديناميكية الجزيئات.

## تطبيقات صيدلانية

يحمل أحد التطبيقات الفعلية لموضوع التحكم بواسطة الليزر البشري للعاملين في الصناعات الصيدلانية. فالكيميائيون يهتمون بالتأكد من أن لنواتج التفاعل تشكيلة محددة، لأن جزيئات بعينه ذا صيغة كيميائية محددة قد يوجد على أحد شكلين يُعرفان بالمتخاليلين enantiomers، لأن أحدهما يكون خيال الآخر بالمرآة، مثلما تكون اليد اليمنى خيال اليسرى. ويوصف هذان الشكلان بأن أحدهما أيمن أو ذو يديوية يمنى (right-handed) والآخر أيسر أو (left-handed)، وغالبا ما يكون أحدهما فعالا بيولوجيا، في حين يكون الآخر ضارا أو غير فعال. لذلك تتفق شركات الأدوية مبالغ وجهودا كبيرة لتشكيل المركبات ذوات اليديوية handedness الصحيحة الملائمة.

وقد يحمل التحكم بواسطة الليزر الجواب والحل الشافي لتشكّل المنتج المراد. لقد درسنا تفكك مركب يمكن أن يعطي نوعين أيمن وأيسر. لنرمز لجزء هذا المركب  $ABA$  حيث يشكل  $A$  و  $A$  المتخاليلين. قد يعطي تفكك هذا الجزء  $A$  و  $BA$  أو  $A$  و  $BA$ . ولما كان ذا تناظر (تماثل) عال فإن تفككه التقليدي بتسليط ضوء عليه، لا يجعله يسير على نحو مفضل في أي من الاتجاهين المذكورين، لذلك تتشكل مقادير متساوية من  $A$  و  $A$ . وقد بينت دراستنا أنه يمكن تحت ظروف مناسبة (وبخاصة في حال وجود حقل مغناطيسي ضعيف)، تطبيق نظام النبضتين للتحكم في تشكّل المتخاليلين بحيث يتشكل النوع  $A$  بدلا من  $A$ .

ويمكن للطرق التي تعتمد مبدأ التداخل الكومومي أن تذهب إلى مدى يتجاوز موضوع التحكم في التفاعلات الكيميائية، وذلك من خلال تطبيقها أنواعا جديدة من التقنيات، فقد تسمح هذه الطرق للعاملين فيها باختيار حالة طاقة خاصة لنواتج

تفاعل كيميائي ما، تقدر بدورها على توليد ضوء ليزري ذي تواترات لا تتيح التجهيزات المألوفة الحصول عليها. ومن أبرز ذلك استخدام تأثيرات التداخل لإقامة ليزرات تطلق دفقات من الضوء فائقة القصر في فواصل زمنية من مرتبة  $10^{-16}$  ثانية. وهذا الفاصل الزمني يعادل تقريبا عُشر زمن النبضات التي تطلقها أفضل أنواع الليزر المستخدمة في يومنا هذا.

وهناك اقتراح باستخدام مبدأ التداخل الكمومي لتنظيم جريان الإلكترونات في أشباه موصلات (نواقل)، وذلك بتصميم مسارين يمكن من خلالهما لذرة مانحة أن تفقد إلكترونات بامتصاصها ضوءا. يمكن جعل هذين المسارين يتداخلان، وإن التحكم في هذا التداخل يعني إمكانية تنظيم اتجاه الإلكترونات المفقودة، وبالتالي اتجاه التيار الكهربائي، وستكون النتيجة صنع قاطع ضوئي سريع من مرتبة  $10^{-12}$  ثانية، وهو أسرع بمرات عديدة من أي قاطع ضوئي معروف في يومنا هذا. وقد قدم أحد العلماء، الدليل التجريبي عن هذا التحكم الموجّه، في مكشافات كهروضوئية.