الفصل السادس

الكيمياء الضوئية فى الطبيعة
الكيمياء الضوئية التطبيقية

مقدمة

فى هذا الفصل سندرس بعض الأستخدمات والتطبيقات المختلفة للكيمياء الضوئية فى حياتنا، حيث إن ظاهرة الكيمياء الضوئية الطبيعية تساهم بقدر كبير فى مختلف المناحي الحياتية.

التفاعلات الكيميائية الضوئية فى الجو (الغلاف الجوى)

قبل الدخول فى التفاعلات الكيميائية الضوئية فى الجو لابد أن نعرف تركيب الغلاف الجوى، لأن التفاعلات الكيميائية الضوئية تعتمد على التركيب الغلاف الجوى.

	المنطقة	الارتفاع (العلو) فى الأفق (km)	مدى درجة الحرارة	الأصناف الكيميائية
1	تروبوسفير (Troposphere)	0 –11	15–(–56)	N_2 , O_2, CO_2, H_2O
2	ستراتوسفير (Stratosphere)	11–50	(–56) –(–2)	O_3
3	ميزوسفير (Mesosphere)	50–85	(–2) to (–92)	O_2^+, N^+O
4	ثيرموسفير (Thermosphere)	85–500	(–92)–1200	O_2^+,O^+, N^+O

يلعب الاكسجين دورا مهما فى طبقة التروبوسفير بينما يكون الأوزون موجوداً فى طبقة الستراتوسفير.

كيمياء الاكسجين والأوزون

يلعب النشاط الكيميائى دورا مهما فى الغلاف الجوى السفلى (تروبوسفير)، وبصفة عامة تكون أكاسيد العناصر هى الصورة الستفرة. ويحتوى الغلاف الجوى على العديد من الغازات، مثل: ثانى أكسيد لكربون وثانى أكسيد الكبريت. وفى الغلاف الجوى العلوى توجد أصناف عديدة من الاكسجين، وهى: $O_2, O, O^-, O^+, O^-_2,$ O_3.

ويتسبب الضوء فوق البنفسجى فى بعض التحليلات (التكسير) أو التأين:

$$O_2 + h\nu \xrightarrow[nm]{240-260} O + O$$

$$O_3 + h\nu \xrightarrow[nm]{308} O^{\bullet} + O$$

$$O + h\nu \longrightarrow O^{\bullet} + e$$

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O_2^+ + O$$

ويعتبر الأوزون من الأصناف الهامة فى طبقة الستراتوسفير، ويعمل كطبقة وافية من الإشعاع للأحياء على الأرض. ويكون تركيز الأوزون الأعلى فى حدود 10 ppm فى الستراتوسفير على ارتفع 30–25 km. ويتكون الأوزون بتفاعل كيميائى ضوئى ويتبعه بتفاعل مكون من 3 أصناف.

ويتلخص التفاعل الكيميائى الضوئى على النحو التالي:

$$O_2 + h\nu\ (242\ nm) \longrightarrow O + O$$

$$O + O_2 + M(N_2 \text{ or } O_2) \longrightarrow O_3 + M + heat$$

يمتص الجسم الثالث (M) الزيادة فى الطاقة المنطلقة بالتفاعل السابق، ولذا يعطى ثباتا فى جزيء الأوزون المتكون.

يمتص الأوزون بشدة الإشعاع فوق البنفسجى في المنطقة 220–330 nm من الامتصاص، ولذلك تحمى الحياة على الأرض من الإشعاع المدمر الشديد. ولذلك فإن جزء صغير من الضوء فوق البنفسجى يصل إلى الغلاف الجوى السفلى وإلى الأرض.

وعملية التخلص من الأوزون ليست معروفة للآن، ولكن يعتقد أن إزالة الأوزون تتم بتفاعله مع الاكسوجين الذرى أو الشقوق النشطة للهيدروكسيد وباستخدام أكسيد النيتريك:

(1) $O_3 + O \longrightarrow O_2 + O_2 + heat$

(2) $O_3 + HO^{\bullet} \longrightarrow O_2 + O^{\bullet} - O - H$

$O_2 + O^{\bullet}-H \longrightarrow HO^{\bullet} + O_2$

(3) $O_3 + NO \longrightarrow NO_2$

$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$

وقد لوحظ أن أكسيد النيتريك ينتج فى طبقة الستراتوسفير على بعد أقل من 30 km، وذلك بتفاعل أكسيد النيتروز مع ذرات الأكسوجين المثارة، وأعلى من 30 km وذلك بالإشعاع المؤين على النيتروجين:

$$N_2O + O^{\bullet} \longrightarrow 2NO$$

$$N_2 + h\nu \longrightarrow N + N$$

$$O_2 + N \longrightarrow NO + O$$

أكاسيد النيتروجين

أكاسيد النيتروجين فى الغلاف الجوى هى أكسيد النيتروز N_2O، أكسيد النيتريك NO، وثانى أكسيد النيتروجين NO_2. أكسيد النيتروز يتولد من العمليات الميكروبيولوجية، وتحدث فى الهواء غير الملوث عند مستوى قدره 0.25 ppm.

وفى الغلاف الجوى السفلى ليس لها تأثير على التفاعلات الكيميائية، وفى الأماكن العالية فإنها تساعد على التخلص من طبقة الأوزون.

$$N_2O + h\nu \longrightarrow N_2 + O$$
$$N_2O + O \longrightarrow NO + NO$$
$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

ويعتبر كلا من أكسيد النيتريك وثانى أكسيد النيتروجين من المكونات الهامة فى الهواء الملوث، وهذه الأكاسيد يرمز لها بالرمز، NO_x ، تدخل إلى الغلاف الجوى على وجه الخصوص من الأنثروبوجينك anthropogenic (المصادر التى هى من صناعة الإنسان) بمعنى أن الوقود الحجرى من المصادر الثابتة والمتحركة. والاحتباس الحرارى السنوى الذى تسببه NO_x يكون فى الرتبة تصل إلى 86 million طن. والتكسير الضوئى للمركب NO_2 يعطى مجموعات من التفاعلات غير العضوية:

$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{<348\,nm} NO + O$$
$$NO_2 + h\nu \xrightarrow{>430\,nm} \dot{NO}_2$$
$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$$
$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$O + NO_2 + M \longrightarrow NO_3 + M$$
$$NO_2 + NO_3 \longrightarrow N_2O_5$$
$$NO_2 + NO_3 \longrightarrow 2NO_2$$
$$O + NO + M \longrightarrow NO_2 + M$$

وينتهى ثانى أكسيد النيتروجين إلى حمض HNO_3:

$$3NO_2 + HOH \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

$$N_2O_5 + HOH \longrightarrow 2HNO_3$$

ويتفاعل NO_2 فى طبقة الستراتوسفير مع شق الهيدروكسيل لتكوين حمض النيتريك، طبقا للمعادلة التالية:

$$HO + NO_2 \longrightarrow HNO_3$$

وبغض النظر عن NO_x، يلعب الكلور دوراً مهماً فى التخلص من الأوزون فى طبقة الستراتوسفير.

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow Cl{-}O^{\bullet} + O_2$$

$$Cl{-}O^{\bullet} + O \longrightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

$$Cl{-}O + NO_2 \longrightarrow Cl{-}O{-}NO_2$$

Chlorine nitrate

مصادر الـ الكلوروفلوروكربون Chlorofluorocarbons

(1) تستخدم الكلوروفلوروكربون كمبردات أو كوقود دفعي، وهذه الأصناف تكون فى طبقة التربوسفير ولكنها تنتشر ببطء فى طبقة الستراتوسفير، حيث أنها تتعرض لأشعة uv عند 200 nm. يتولد شق حر من الكلور، حيث يتفاعل شق الكلور الحر مباشرة مع الأوزون.

$$CFCl_3 \xrightarrow{h\nu} \dot{C}FCl_2 + Cl^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow \dot{C}lO + O_2$$

$$ClO^{\bullet} + O \longrightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

وفى التفاعلات الحلقية ينشط كل $ClO^{\bullet}$ سلسلة من التفاعلات الكيميائية التى تؤدى إلى تحطيم ما يقرب من 100.000 جزئ من الأوزون بدون أن تصاب بأى تكسير فى تلك العملية.

(2) تطرد البراكين غاز الكلور وكلوريد الهيدروجين مباشرة إلى طبقة الستراتوسفير، وعندما يتعرض غاز الكلور Cl_2 للأشعة فوق البنفسجية (300-400 nm) فإنها تعطى $Cl^{\bullet}$، بينما يتفاعل HCl مع $HO^{\bullet}$ ليعطى $Cl^{\bullet}$.

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow ClO^{\bullet} + O_2 \quad (1)$$

$$ClO^{\bullet} + O^{\bullet} \longrightarrow Cl^{\bullet} + O_2 \quad (2)$$

$$Cl^{\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_3 + HCl \quad (3)$$

$$ClO^{\bullet} + NO_2 \longrightarrow Cl\text{–}O\text{–}NO_2 \quad (4)$$

Chlorine nitrate

بتفاعل CH_4، مع $Cl^{\bullet}$ ينتج HCl الذى ينزل على هيئة مطر حمضى فى طبقة التروبوسفير.

المركبات العضوية:

تتعرض الهيدروكربونات والمركبات العضوية الأخرى فى الغلاف الجوى إلى الأكسدة من خلال سلسلة من التفاعلات الكيميائية الضوئية، وينتج عنه ذلك ملوثات ثانوية ومركبات وسطية تنتمى إلى مجموعة من السناج الكيميائى الضوئى.

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

$$CH_4 + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2O$$

$$CH_3^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow CH3OO^{\bullet} + M$$

وتدخل المركبات العضوية فى الجو مباشرة فى تفاعلات مع O_3, NO_2 ومع الشقوق الحرة، مثل: $HOO^{\bullet}$ و $OH^{\bullet}$.

والمصادر الطبيعية خصوصا الأشجار تبعث بكميات كبيرة من الهيدروكربونات فى الجو. ويعتبر الميثان هو الكمية الكبيرة التى تنبعث فى الجو، ويمكن لها أن تتكون بكميات كبيرة عن طريق البكتريا وذلك نتيجة للتحلل اللاهوائى للمركبات العضوية فى الماء وفى التربة والصخور.

$$2[CH_2O] \xrightarrow{\text{Bacteria}} CO_2 + CH_4$$

وتساهم الحيوانات الأليفة بحوالى 85 مليون طن من غاز الميثان فى الجو كل عام. ويبقى الميثان فى الجو لمدة 7–3 سنة. ولقد حسبت أن المصادر الأنثروبوجينك تساهم بنسبة 15% من الهيدروكربونات المنبعثة إلى الجو كل عام. وتعتبر السيارات من المصادر الهامة فى هذا الشأن. ويوجد ما يقترب من 20 نوع من الهيدروكربونات فى الجو، ومنها على سبيل المثال لا الحصر الميثان، والايثان، والاثيلين، والإثين، والبروبان، والبوتان العادى، والأيزوبنان، والتولوين، والينتان العادى، والزيلين، والأيزوبيوتان.

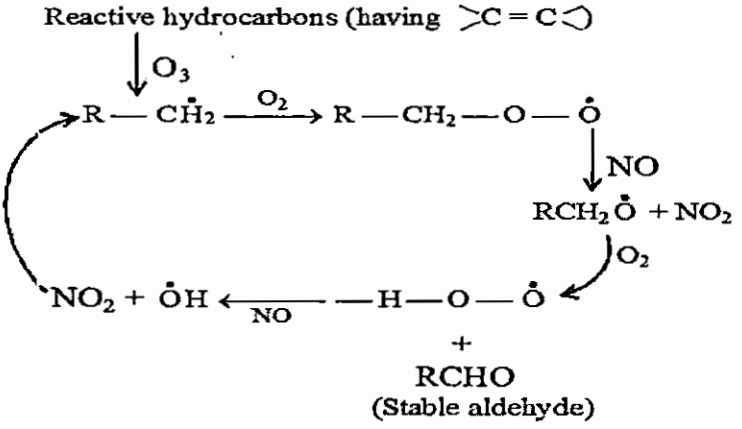
ويمكن التخلص من الهيدروكربونات الموجودة فى الجو بالعديد من التفاعلات الكيميائية والكيمياء الضوئية. وفى العديد من الخطوات تتم أكسدتها ويكون الناتج النهائى هو ثانى أكسيد الكربون، والأحماض، والألدهيدات التى تغسل جميعها بمياه المطر.

ولا تتفاعل الهيدروكربونات مباشرة مع ضوء الشمس ولكنها تكون نشطة تجاه بعض المواد التى تنتج عن طريق التفاعلات الكيميائية الضوئية. ومن المميزات الهامة للغلاف الجوى المحمل بكميات كبيرة من النفايات الصادرة من السيارات والتى تكون معرضة لضوء الشمس المباشر تكوين ما يسمى المؤكسدات الكيميائية الضوئية. وهذه تعطى ما يسمى بظاهرة الغبار الضوئى الكيميائى. وهذا النوع

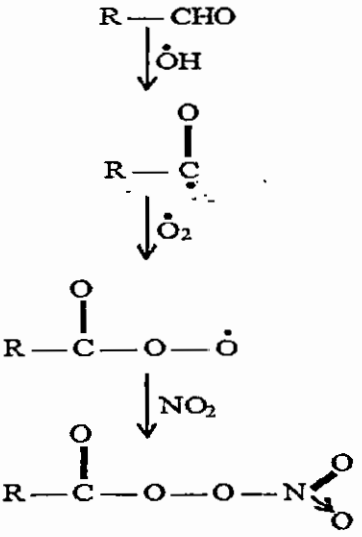
يعتبر من السناج المؤكسد ويحتوى على تركيز عالى من المواد المؤكسدة، مثل: الأوزون، ثانى أكسيد النيتروجين.

الآلية المقترحة لتكوين السناج

والآلية المقترحة لتكوين السناج موضحة فى التفاعل التالى:



Scheme-1 Smog formation reactions



Scheme-2 PAN formation reactions

ومستوى تركيز كل من CO_3 وNO_2 يكون عالياً لدرجة أن الأوزون يمكن أن تظهر رائحته. وفى بعض الأحيان يوجد ضباب بنى اللون فى الجو وذلك لكثرة الدقائق المنتشرة. وتوابع هذه الملوثات هو تدمير بعض المواد، مثل: المطاط وتدمير بعض الزراعات وتحجب الرؤية وزيادة فى الأضرار التى تصيب أجهزة التنفس. ومن المؤثرات اللحظية هى التهاب العين التى يتسبب فيها الفورمالدهيد، والاكرولين، ومركب بيروكسي أسيل نيترات (بان). ويعتبر ال (بان) من المؤثرات على أجهزة التنفس والعيون، ووجد أنه سام بالنسبة للنبات؛ أى أنه له سمية ضوئية.

الكيمياء الجوية: مصير غاز SO_2 فى الجو

من المصاعب التى تواجه المهتمين بدراسة التلوث الجوى الآلية والسرعة التى ينتشر بها غاز SO_2 المنبعث من المصانع التى تعمل بالفحم والتى تتحول إلى كبريتات. وفى غضون عام 1960م فإن غاز SO_2 قوبل بالاهتمام الزائد كملوث هوئى، وما زال SO_2 هو المسمى بـ "الشرير". وقد أتضح حديثاً أن SO_2 وحدة لا يتسبب في الأضرار الصحية العنيفة عند تركيزات منخفضة منه.

ولقد وجد أن دقائق الكبريتات المتكونة بأكسدة SO_2 تمثل الضرر الشديد وخصوصاً بالمقارنة بالملوثات الأخرى، وقد قيست الأضرار الصحية لغاز SO_2 على الحيوانات. فإذا أحضرنا غرفة كبيرة للحيوانات، وصممنا نظاماً أنسيابياً باستخدام وعاء كبير يحتوى على غاز SO_2 النقى، بحيث أن الهواء فى هذا الوعاء يحتوى على 1 ,5 ,50 ,100 ppm من غاز SO_2.

وتواجه تجربة قياس التأثيرات الناتجة عن دقائق الكبريتات وذلك فى مدى صغير منه صعوبة كبيرة. كيف يمكن تحضير جو يحتوى على 3 ppm من حمض الكبريتيك H_2SO_4 على صورة رذاذ وذلك فى توزيعه بنظام ميكرومترى. وهناك

العديد من الآليات المستخدمة فى التفاعل $SO_2 \rightarrow SO_4$، التى تدل على الكبريتات. وقد قصد بهذا أن الكبريتات فى صورة حمض الكبريتك، حيث أن ذلك يمكن أن يتفاعل مع دقائق أخرى فى الجو لكى تنتج أنواعاً أكثر من الكبريتات. ولوحظ أن هناك تفاعل يسمى تفاعل الثلاث مواد مع الأكسوجين:

$$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$$

وذلك لتكوين SO_3 وهو الأنهيدريد anhydride لحمض H_2SO_4 الذى يتفاعل مع الماء ليكون حمض الكبرتيك، كما يلى:

$$SO_2 + H_2o \rightarrow H_2\ SO_4$$

وتوجد آلية تسمى آلية الشقوق الحرة، والمستخدم فيها شق OH كما فى المعالة التالية:

$$SO_2 + OH + M \rightarrow HSO_3 + M$$

ويتفاعل HSO_3 مع الاكسوجين، والهيدروكربونات، و NO أو مع أصناف أخرى موجودة فى الجو لتكوين H_2SO_4.

وقد وجد أن هناك أدلة واضحة على التأكسد الحفزى لثانى أكسيد الكبريت، وذلك كما فى المعادلة:

$$SO_2 + ½O_2 \rightarrow SO_3$$

أو أنها تتحول إلى H_2SO_3 ثم تتأكسد بعد ذلك كالآتى:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 + ½O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

ويمثل التفاعل $SO_2 + ½O_2 \rightarrow SO_3$ أساس عملية التلامس لصناعة حمض الكبرتيك. ويستخدم فى هذه العملية إما البلاتين أو أكسيد الحديد أو أكسيد الفاناديوم كعامل مساعد. وعند درجات الحرارة 600 K فإن $\Delta H = -97.90kJ$

$\Delta G = 41.6$ kJ mol^{-1} ، mol^{-1} لهذا التفاعل فى وجود أكاسيد الحديد أو الفاناديوم. وتكون قيمة ثابت الاتزان الكيميائى لتكوين SO_3 كالآتى:

$$K_P = [(P_{SO3}) / (P_{SO2})^{1/2} \times (P^O)^{1/2}] \times (P^O)^{1/2} = 4185$$

وحيث أن ΔH لها أشارة سالبة، فإن ثابت الاتزان يزداد بانخفاض درجة الحرارة، ويمكن أن يزداد عند درجات الغرفة. وفى النهاية، فقد وجد أن هناك دليلاً على الأكسدة الضوئية لثانى أكسيد الكبريت، كما هو موضح من آلية التفاعل التالية:

$$SO_2 + h\nu \rightarrow SO_2^*$$

$$SO_2^* + O_2 + M \rightarrow SO_4 + M$$

$$SO_4 + SO_2 \rightarrow 2\,SO_3$$

ويكون الوضع أكثر تعقيداً فى الهواء، وذلك لكثرة التفاعلات التى تحدث بين الملوثات الثانوية والأولية. وتنتج السيارات حوالى 6% من أكاسيد النيتروجين فى لوس انجيلوس، وهى الوسيلة التى تساعد على تسرب هذا الملوث فى مساحة كبيرة، حيث أنها متحركة وليست ثابتة.

والتفاعلات التالية يمكن أن تحدث لمركب NO_x فى دورة كيميائية ضوئية:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

وبالتالى يحدث الاتزان التالى:

$$NO_2 + O_2 \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} NO + O_3$$

وفيها يبقى الأوزون المادة المؤكسدة القوية لأى تفاعلات أخرى.

ويمكن للأوزون الناتج أكسدة SO_2 إلى SO_3. ومعدل هذا التفاعل يكون بطيئا، ولكن تواجد الهيدروكربونات فى الجو يزيد كثيراً من سرعة التفاعل. وبالمثل، فإن

سرعة أكسدة SO_2 باتحاد NO_x مع الهيدروكربونات يكون أكثر منه لو تم التأكسد في وجود NO_x وحده.

هذه التأثيرات الحفزية من المتوقع حدوثها لزيادة الأهمية النسبية لتفاعلات الشقوق الحرة عند تركيزات عالية من الهيدروكربونات. الصعوبات العملية المصاحبة لتفاعلات السلسة يكون سببها فى الغالب قلة التركيزات. ومستويات التلوث تكون فى الغالب فى حدود ppb (جزء من البليون).

وتتضح أهمية الدراسات الجوية أنها ليست في الناحية الكيميائية ولكن من خلال تأثيراتها السمية، فالهيدروكربونات، و SO_x, NO_X, O_3، والعناصر الثقيلة والعديد من المواد الأخرى، يمكن أن تكون لها أضرارا على كل من النباتات والحيوانات.

التمثيل الضوئى .. سلاسل الغذاء البيئى (تآكل الطاقة المختزنة)

تعد عملية التمثيل الضوئى من أهم التفاعلات الكيميائية الضوئية التى تحدث على الأرض. وتمثل عملية التمثيل الضوئى الآلية التى تستخدم فيها الطاقة الشمسية لإنتاج المواد الأساسية للكائنات الحية. وفى عملية التمثيل الضوئى تكون الشمس هى المصدر الاساسى للطاقة لجميع الأحياء. وفي الحقيقة، فإن هذا الموضوع، ما زال معقداً ولم تكتمل دراسته إلى الآن.

والدراسة المستوفاة نتطلب فهما عميقاً لأساسيات الكيمياء الحيوية، وسوف نتناول بعض المفاهيم البسيطة والمختصرة.

المعادلة المستخدمة فى عملية التمثيل الضوئى، هى:

$$6CO_2 + 6H_2O + nh\nu \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6CO_2, \quad \Delta H^o = 2870 \text{ KJ/mol}$$

تتكون الكربوهيدرات من كل من ثانى أكسيد الكربون CO_2، والماء H_2O من خلال التفاعل الضوئى باستخدام ضوء فى مدى الضوء المنظور. لاحظ أن التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل موجبة القيمة. ويتم التفاعل الكلى فى خطوات عديدة

والتى تقسم بصفة عامة إلى قسمين، فى الجزء الأول يكون هناك التفاعلات الضوئية وفيه تتحول محتوى الطاقة لكوانتا الضوء إلى طاقة كيميائية. أما التفاعلات المتبقية والتى فيها يتكون الجلوكوز على حساب الطاقة الكيميائية تسمى التفاعلات المظلمة.

التفاعلات الضوئية يمكن أن تحدث فى وجود الخلايا المنشطة ضوئيا، مثل: التى تكون موجودة فى الكلوروفيل الموجود فى النباتات الخضراء، بينما التفاعلات المظلمة يمكن أن تحدث فى العديد من الخلايا. ومن حسابات ضوء الشمس الساقط وكمية الكربون الثابتة، تبين من الحسابات أن حوالى 1% أو 2% من الطاقة الساقطة يمكن أن تستخلص من حقل ذرة أثناء فصل النمو، ويمكن تحقيق كفاءات أعلى تحت ظروف معملية خاصة. ومنتوج الكم لكل جزئ من CO_2 المستخدم يمكن حسابها عند قيمة $\phi = 0.125$ أو 8 كوانتا/ جزئ من CO_2. وهذه تمثل مجموع 48 qunta ، لكل جزئ من الجلوكوز المتكون.

الأينشتين من الضوء الأحمر (700 nm) تمثل 167.4KJ

أو $48 \times 167.4 = 8035KJ$ من الضوء لكل جزئ تكون من الجلوكوز.

وهذه تمثل كفاءة كلية قدرها 36% لتحول الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية بعملية التمثيل الضوئى تحت الظروف القياسية.

انتاج الكربوهيدرات بالنبات الأخضر تكون الأساس الذى تبنى عليه سلاسل الغذاء. سلاسل الغذاء لاقت أهمية بالغة فى السنوات الحالية فى الدوائر البيئية. وسلاسل الغذاء الآدمى وجدت اهتماماً كبيراً نتيجة للضغوط المطبقة نتيجة الزيادة السكانية. ففى البحار، على سبيل المثال، تنتج الطاقة الكيميائية بالطحالب من خلال عملية التمثيل الضوئى. والطحالب تؤكل بالاسماك الصغيرة والتى تؤكل بدورها بالأسماك الكبيرة، وهكذا إلى أن تصل إلى الحيوانات الكبيرة فى المحيط. تحتوى الغابات على حياة نباتية أكثر من الأرانب، وأيضاً تحتوى على عدد قليل

من الأسود الجبلية. فإذا استهدفت الغابة ضوء الشمس بكفاءة قدرها 1%، فإن الأرانب تستخدم ضوء الشمس بكفاءة قدرها 0.1%. فإذا أكلت الأسود الأرانب، فإنها تستخدم ضوء الشمس بكفاءة قدرها إلى 0.01%. وفى سياق تحطيم الطاقة المختزنة التى تجعل اللحوم أقل كفاية وأغلى فى ثمنها مصدر للغذاء أعلى من النبات.

كيمياء الإبصار Chemistry of vision

تعتبر كيمياء الإبصار واحدة من مجالات الكيميائية الضوئية العضوية حيث أنها تهتم بعملية الإبصار. وتعتبر العين من الأجهزة الحساسة وغير العادية فى الإنسان، وتنحصر استجابتها للضوء فى مدى من الطول الموجى من 400-800 nm حسب درجة حساسيتها.

ويبين التشريح الكلي لعيون الفقاريات أنها تحتوى على العدسات والشبكية. وتتكون الشبكية من نوعين من الخلايا الحساسة للضوء تسمى القضبان والمخاريط. وتكون القضبان والمخاريط الموجودة فى الشبكية بمثابة مستقبلات الضوء بالنسبة للعين.

وتقع القضبان على محيط الشبكية، وبالنسبة للقضبان وجد أن لها حساسية شديدة، وبالتالى يمكن أن تعمل عند شدة استضاءة منخفضة. وبالتالى، فإن القضبان تكون مسئولة عن الرؤية فى الضوء الخافت. أما القضبان فهى تمتاز بعمى الألوان، وترى فقط فى الظل الرمادى. وتوجد المخاريط فى الغالب فى مركز الشبكية، وتكون مسئولة عن الرؤية فى الضوء الساطع. وتشتمل المخاريط على الصبغات المسئولة عن الرؤية الملونة.

هناك بعض الحيوانات التى ليس لها قضبان أو مخاريط، وتحتوى فقط على إحداها. شبكية الحمام تحتوى على المخاريط، وحيث أن الحمام لدية رؤية ملونة، فإنها ترى فقط فى ضوء النهار الساطع.

شبكية البومة على النقيض من ذلك، تحتوى على عصيات (قضبان) فقط، ولذلك فإن البومة يمكن أن ترى الأشياء جيداً فى الضوء الخافت، ولكنها أيضاً لديها عمى ألوان.

ويمكن تفسير ما يحدث من تغيرات كيميائية فى القضبان بطريقة واضحة أشد وضوحا من تلك التى تحدث فى المخاريط، ولذلك سوف نحصر أنفسنا بالرؤية فى وجود القضبان.

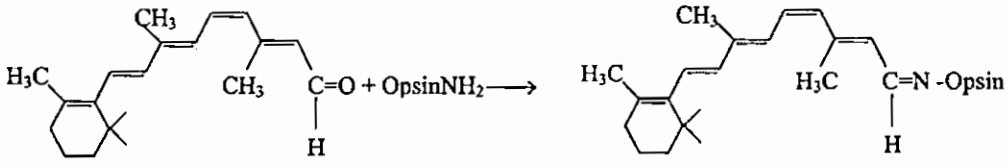
فعندما تصطدم الخلايا العصوية بالضوء فإنها تمتص عن طريق مادة اسمها رودوبسين. وهذا ينشط سلسلة من التفاعلات الكيميائية التى ينتج عنها انتقال ومضات الأعصاب إلى المخ.

اكتشف صبغة الرودوبسين عام 1877م العالم الألمانى الفسيولوجى "فرانزبول"، وقد لاحظ أن اللون الأحمر القرمزى للصبغة فى شبكية الضفدع يزول بفعل الضوء. وعملية إزالة اللون تؤدى أولاً إلى شبكية صفراء ثم إلى عديمة اللون.

وتسمى الرودوبسين أيضاً بالقرمزى الإبصار وذلك للونها. والرودوبسين لها حد أقصي للأمتصاص = 500 nm. والرودوبسين الآدمى يصل الوزن الجزيئى لها إلى حوالى 41.000، وتوجد بها ما يقارب من 348 حمض أمينى. وهى توجد فى أغشية أقراص القضبان، وتكون حوالى 90% من البروتين الكلى فى هذه الأغشية.

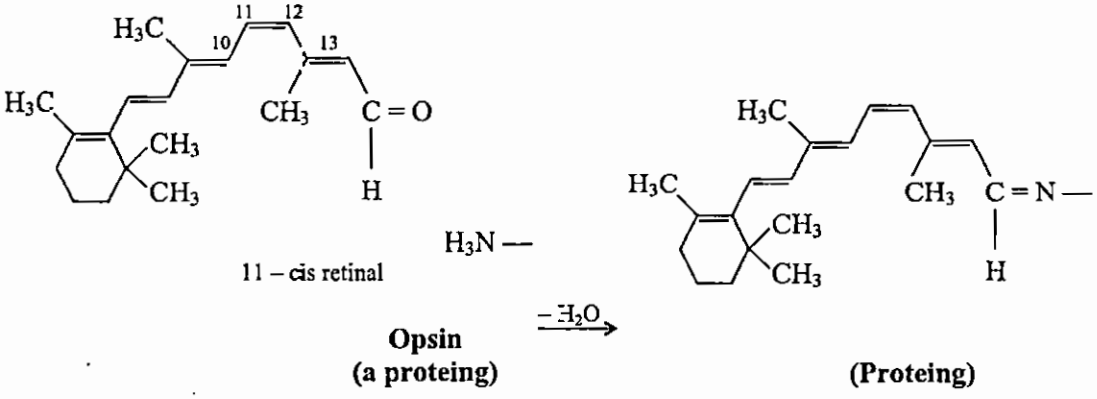
وتعمل الرودوبسين عندما يحدث الابصار عند إضاءة ضعيفة، فعلى سبيل المثال: عند وقت الليل، وهى لا تميز الألوان المختلفة حيث أنها لها صبغة واحدة يكون طولها الموجى هو 498 nm.

يتكون الكروموفور في الرودوبسين من ألدهيد بوليمر غير مشبع وهو (11–cis retinal) . والرودوبسين هو نتاج تفاعل بين هذا الالدهيد والبروتين المسمى أوبسين:

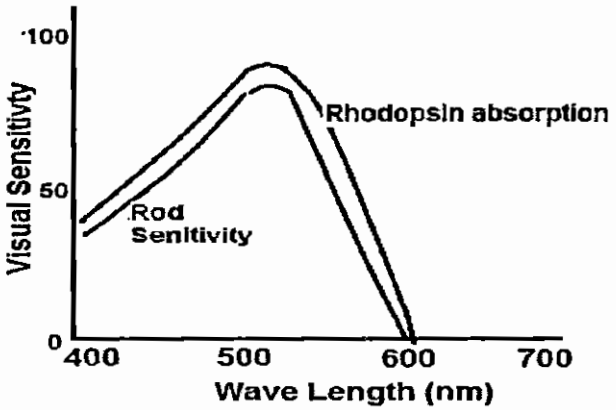


11–cis retinal Rhodopsln

ويحدث التفاعل بين مجموعة الألدهيد فى 11–cis retinal ومجموعة ألفا أمينو فى مجموعة أمينو لسلسلة البروتين، وتتضمن فقد جزئ ماء. وهناك بعض التفاعلات الثانوية المتضمنة مجموعة SH للبروتين والتى يمكن أن تحمل cis retinal فى مكانه.

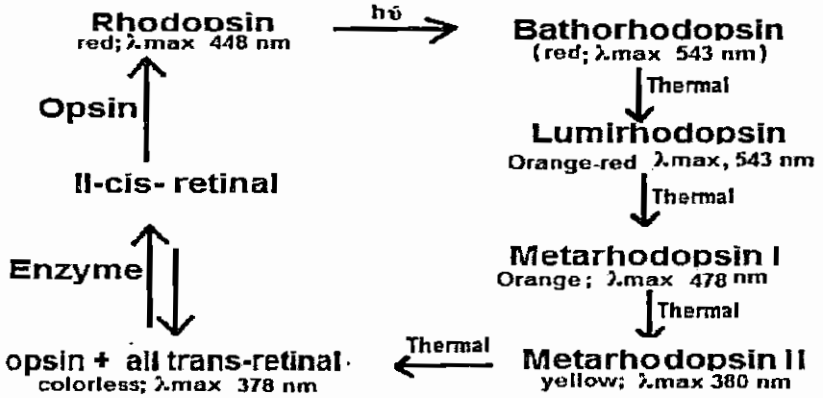


السلسلة غير المشبعة الترافقية من 11–cis retinal تعطى صبغة الرودوبسين القدرة على امتصاص الضوء فى مدى واسع من الضوء المرئى (المنظور). ويوضح الشكل المرفق منحني الامتصاص للرودوبسين فى منطقة الضوء المنظور، وبمقارنتها بمنحنى الحساسية للقضبان آلادمية. والحقيقة القائلة بأن هناك تطابقاً للمنحنين يعطى دليلاً واضحاً على أن طبيعة الرودوبسين أنها مادة حساسة للضوء فى الإبصار بالقضبان الموجودة فى الشبكية.



شكل ( ): المقارنة بين طيف الامتصاص المنظور للرودوبسين ومنحنى الحساسية للإبصار بالقضبان.

إشعاع صبغة الرودوبسين تؤدى إلى سلسلة من التغيرات التوافقية التى يمكن مشاهدتها بظهور وإختفاء مختلف المركبات الوسطية ذات الألوان المختلفة، ويمكن توضيح هذه العملية بالشكل بالتالي.

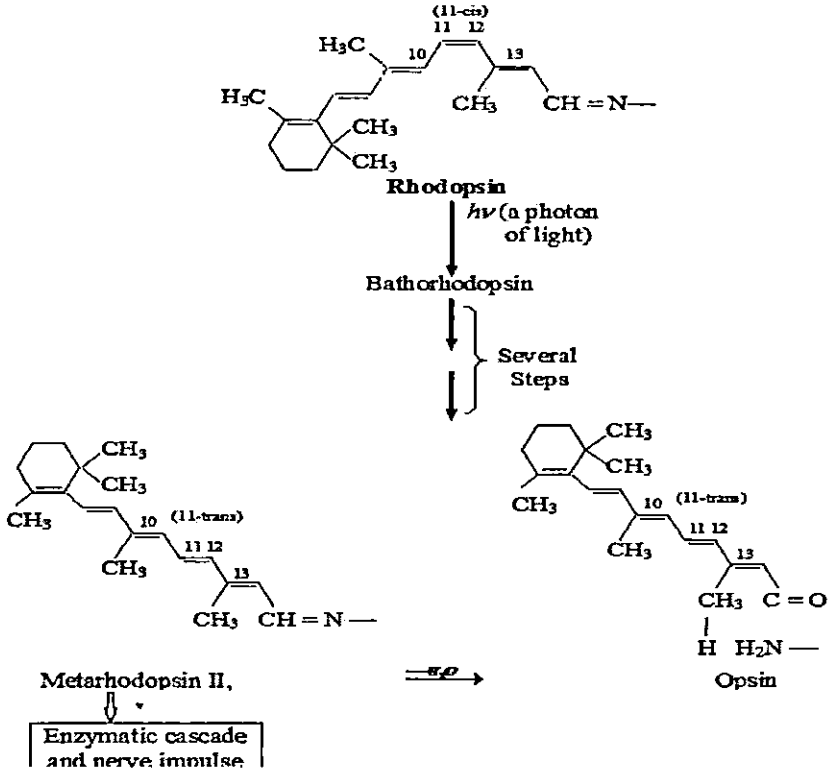


شكل: دورة الإبصار الخاصة بأوبسين الريتينال.

عندما تمتص صبغة الرودوبسين فوتون من الضوء ينتقل المركب تبعاً للأزمرة من 11-cis retinal chromophore إلى (all trans form)، والناتج الضوئى الأول هو مركب وسطى يسمى البازورودوبسين. وهذا المركب يمتلك طاقة قدرها

150 kJ/mole ، وهى قيمة أعلى من الرودوبسين نفسها. البازورودوبسين تتحول خلال سلسلة من الخطوات إلى الميتارودوسبين (كله من النوع الترانس).

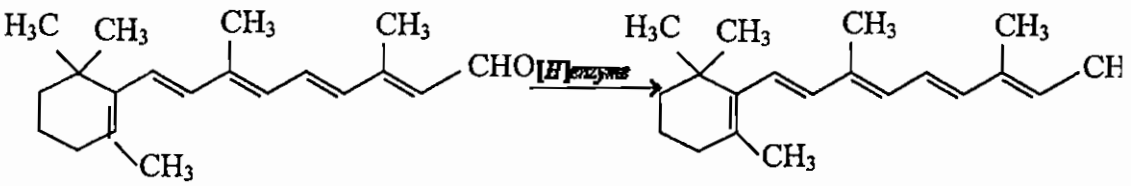
الطاقة العالية لكل ترانس كروموفور للميتارودوسبين II لا تستمر فى البروتين، ولكنها يمكن أن تنطلق. الايزومر الترانس الحر (جميع الترانس– ريتينال) تتحول بالإنزيم إلى الصورة "سيس" (cis)، والتى تتحد تلقائياً مع الأوبسين (opsin). هذه التغيرات الجزيئية تنتج طاقة كهربية والتى تنتقل إلى المخ خلال زمن قدره 25 مليون من الثانية بعد ومضة اللون (الشكل).



*** شكل يوضح الخطوات الكيميائية الهامة لعمليات الإبصار. امتصاص فوتون من الضوء بواسطة جزء الـ (11–cis retinal) للرودوبسين تولد نبضة عصبية كنتيجة لعملية الأزمرة التى تؤدى من خلال سلسلة من الخطوات إلى الميتارودوبسين II. وتتيح عملية تميؤ الميتارودوبسين II كل من الترانس ريتينال والأوبسين.**

الخطوة الأولى لتكوين البازورودوبسين تحدث فى توقيت قدره 10/1 البيكو ثانية، وكل الخطوات التالية 10^2–10^3 أبطأ من الخطوات السابقة. النهاية العظمى لامتصاص الرودوبسين هى (λ_{498} nm)، وهذه تعطى صبغة الرودوبسين اللون الأحمر القرمزى. كل الترانس ريتينال والأوبسين أى (الميتارودوبسين II) لها نهاية عظمى λ_{max} عند 387 nm، وبالتالى يكون لونها أصفر.

التحول المنشط بالضوء للرودوبسين إلى جميع الترانس ريتينال والأوبسين تؤدى إلى التبييض المنشط الذى لاحظه "بول" فى شبكية الضفادع. ويجرى زيادة من التبييض إلى الشكل عديم اللون تحدث عندما يختزل كل الترانس ريتينال أنزيميا إلى كل الترانس فيتامين (A). وهذا الاختزال يحول مجموعة الألدهيد للريتينال إلى الكحول الأولى لفيتامين (A) كما في الشكل التالي.



All-trans-Retinal All-trans-vitamina A

شكل: تكوين فيتامين A

وهذا هو السبب فى كون فيتامين A يكون مطلوب للإبصار.

نتحول إلى الاعتبار المختصر، هو كيف أن التغيرات الكيميائية الضوئية لتى سبق وصفها تتحول إلى دافع كهربى الذي يستحث المخ. هناك دليل على أن الكونتم الواحد من الإشعاع يمكن أن يستحث قضيب ريتينال فى شبكية العين. امتصاص واحد فوتون لا ينتج عنه إبصار، ولابد من أكثر من كوانتا بين (2 إلى 6). لابد

أن تصل إلى نفس القضيب وذلك فى مدة زمنية قصيرة، وبالتالى لا يمكن أن تتم العملية بكفاءة، وتزيد طاقة التفاعل عن تلك الممتصة بواسطة صبغة الإبصار.

فامتصاص الضوء يبدو أنه ينشط التفاعل المتسلسل الذى نحصل على طاقته من الميتابوليزم، والإثارة الإبصارية هى نتيجة لتكبير الإشارة الضوئية المستقبلة على الشبكية. العضو الحساس للضوء يكافئ بيولوجيا المضاعف الضوئى الذي يحول الفوتونات إلى إشارة كهربية بعطاء عالى وصوت منخفض. كل من المضاعف الضوئى والعضو الحساس للضوء تحقق مكسبا عالياً فى تعاقب للمراحل المكبرة.

صبغات الإبصار هى أغشية بروتينية التى تقع فى العضو الحساس للضوء.

الأزمرة الضوئية للشبكية تدفع سلسلة من التغيرات التوافقية فى البروتين والتى تخلق موقعا فى الإنزيم. وتتعاقب التفاعلات الإنزيمية والتى فى النهاية تعطى إشارة عصبية.

وتعمل الرودوبسين عندما يكون هناك انخفاضاً فى شدة الاستضاءة، بمعنى أن يكون هناك ليلاً. ولا يمكن تمييز الألوان المختلفة، حيث أنها تحتوى فقط على صبغة ضوئية واحدة.

الإبصار اللونى يرتبط بالمخاريط أكثر من تواجدها فى القضبان، وتسمى الصبغة الحساسة للضوء فى المخاريط تسمى "الأيودوبسين". والكرموفور في الأيودوبسين هو أيضا (11-cis retinal).

تحتوى القضبان على لون صبغى واحد بينما تحتوى المخاريط على ثلاث أنواع من الصبغات اللونية، بمعنى أن هناك ثلاثة أنواع من الأيودوبسين فى المخاريط. والثلاثة أنواع من الأيودوبسين والتى تحتوى على صبغات تمتص الضوء عند نهايات 440 nm (الأزرق)، 535 nm (الأزرق)، 565 nm (الأحمر)، تكون مسؤولة عن الإبصار اللونى.

الخلايا المخروطية تكون أكثر حساسية للضوء من الخلايا العصبية، أى أنه في الضوء الخافت كل الأشكال تبدو رمادية اللون. بمعنى أن الاستجابة الطيفية للعين تتجه ناحية اللون الأحمر عندما نذهب من الظلام إلي الضوء الساطع. تبدأ الفقاريات بإدراك اللون خلال عملية نظام الثلاثة ألوان.

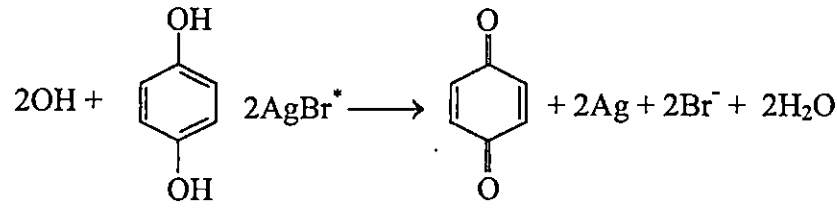
التصوير الفوتوغرافى Photograpgy

يستخدم هاليدات الفضة كمادة حساسة للضوء لمعظم عمليات التصوير الفوتوغرافى، حيث يحضر مستحلب حساس للضوء بطلاء حبيبات بللورية متناهية فى الصغر من هاليد الفضة المعلقة فى جيلى، وذلك على دعامة مناسبة. فعلى سبيل المثال، يتم ذلك إما على فيلم، أو لوحة زجاجية أو ورق. ووجد أنه يحدث تكوين لفلز الفضة التى تسببت فى اسوداد المستحلب إذا حدث لها تعرض لمدة طويلة للضوء، وتسمى هذه الظاهرة (the point out effect). وتتكون صورة كامنة فى حبيبات هاليد الفضة بالتعرض قصير الزمن. ولتحويل الصورة الكامنة الناتجة إلى راسب فضة مرأية، يستخدم مظهر مناسب لتحويل الصورة الكامنة إلى راسب فضة مظهر.

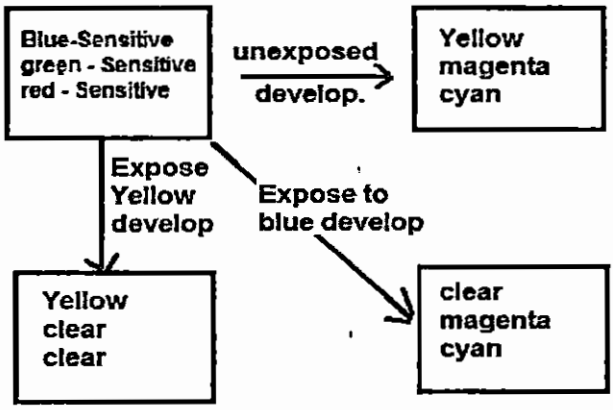
وقد وجد أن تكوين الصورة الكامنة تزيد من سرعة اختزال هاليدات الفضة إلى الفضة المعدينة فضلاً عن اختزال المستحلب نفسه. وعند إظهار المستحلب غير المعرض للضوء يتكون سواداً. يمكن القول بأن الفرق فى سرعة الاختزال للمساحات المعرضة وغير المعرضة تتحكم فى الإظهار.

ويمكن لقول بأن سرعة اختزال المساحات المعرضة وغير المعرضة للضوء تحكم تميزها أثناء عملية الإظهار.

وبعد إظهار المساحات المعرضة وغير المعرضة للضوء يمكن تثبيت المساحات المظهرة، أى أنها تصبح ثابتة وذلك بإذابة الحبيبات غير المعرضة من هاليدات الفضة في محلول ثيوكبريتات الصوديوم مباشرة بعد الإظهار .



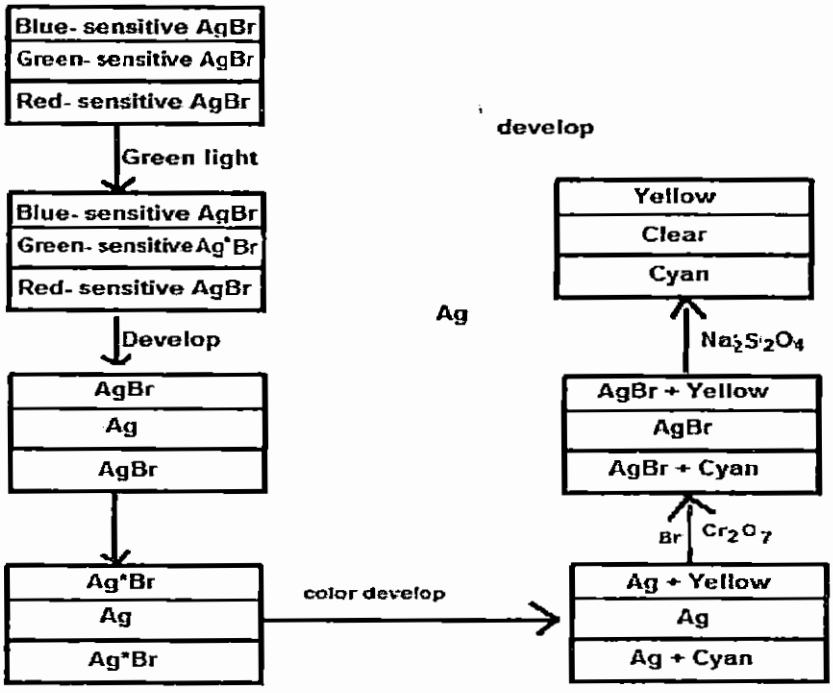
ويمكن استخدام المستثير الحفزى للتصوير الفوتوغرافى فى التصوير الفوتوغرافى اللونى، ويعتبر التصوير الفوتوغرافى اللونى من الأمور الهامة حيث أن الصبغات تكون لها أهمية كبيرة في تكوين الصور. والاختلاف فى استخدام الصبغات هو أنه يوجد كمية كبيرة من الصبغة المستخدمة وهذه الصبغة تبقى غير مؤتلفة حتى المرحلة النهائية. وللحصول على مدى كامل من تدرج اللون المنظور يستخدم ثلاثة ألوان فى عملية الإسقاط اللونى. وتتضمن العملية استخدام ثلاث طبقات من المستحلب، كل طبقة منهم تكون محاسة طيفيا إلى منطقة طيف مختلفة (الأزرق، الأخضر، الأحمر) وبعضها صبغات متكاملة الترشيح. وعملية الإظهار تترتب لتكوين ألوان فى كل طبقة، وذلك مع مقلوب شدة الاستضاءة لفرع الضوء المستخدم والتى يكون محاساً لها. والألوان المظهرة متتامة الألوان مع الضوء المحاس، ولجعل هذه العملية واضحة، فمن المهم تغيير التركيب الأساسى لأفلام الألوان العادية. وكذا التغيرات فى الألوان التى تحدث عند التعرض للضوء كما هو موضح فى الشكل التالي:



شكل: رسم توضيحى لتركيب الطبقة من لون الفيلم والتغيرات فى الألوان التى تحدث عند الإظهار

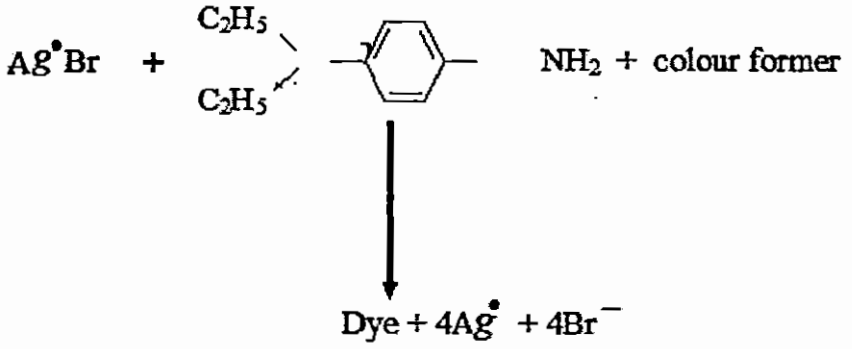
إذا تعرض فيلم للإظهار تتكون ألوان: أصفر، أزرق حمر ، أخضر، سيان (أزرق – أخضر). وإذا اصطدم الفيلم فى الطبقات المختلفة بالضوء الأبيض فإن الطبقة الخضراء تحدث إسقاط لونى على اللون الأزرق، أما اللون الأحمر المزرق (الماجنتا) تحدث إسقاط لونى على الأخضر. أما السيان (الأزرق–الأخضر) فإنها تعمل إسقاط لونى على اللون الأحمر، والجزء الغامق (الأسود) من الفيلم هو الجزء غير المعرض للضوء.

ومن جهة أخري، إذا تعرض الفيلم إلى ضوء أزرق قوى فإنه لا ينتج اللون الأخضر فى الفيلم المظهر، ويتم إسقاط اللونين الأحمر والأخضر من الضوء الأبيض وذلك بطبقة الماجنتا والسيان. فإذا لاحظنا الشفافية المقابلة للضوء الأبيض ينفذ فقط اللون الأزرق. وبالمثل، فإن التعرض إلى ضوء أصفر قوى (لا يحتوى على الأزرق) ينتج عنه تكون طبقة صفراء بدون صبغة فى طبقتى (الماجنتا والسيان)، والسبب فى ذلك أن المستحلبات الحساسة للون الأخضر والأحمر يمكن جعلها حساسة للون الأصفر بينما المستحلب الحساس للون الأزرق يكون غير حساس للون الأصفر.



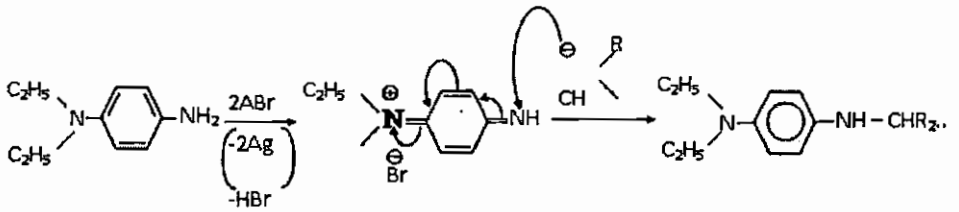
شكل ( ): التغير النظامى فى الإظهار لألوان الأفلام المعرضة للضوء لأخضر.

وتهتم الكيمياء الخاصة بإنتاج الصبغات فى الأفلام اللونية من الأمور البارعة، ويتحقق ذلك من خلال الخطوات المبينة فى الشكل السابق والتى تحدث عند التعرض الابتدائى للضوء الأصفر. وهذا التعرض ينشط فقط المستحلب الحساس للأخضر. ويتم الإظهار بمظهر عادى مش الهيدروكبتون المعدنى مكونا عنصر الفضة فقط فى الطبقة الحساسة للأخضر. ويبدى الفيلم الآن مظهر للرؤية سالب لبنى. ويغسل المظهر بعد ذلك ويتعرض الفيلم بعد ذلك إلى ضوء أبيض قوى الذى ينشط كل بروميد الفضة المضيئة بدون اختزال فى الخطوة الأولى، وبروميد الفضة المنشطة والمتكونة تختزل بمظهر لونى وفى العادة يكون هو N,N–diethyl–p–phenylendiamine فى وجود مكون لونى. وينتج صبغة فى تناسب مباشر مع كمية بروميد الفضة المنشطة الموجودة فى توافق مع المعادلة التالية.

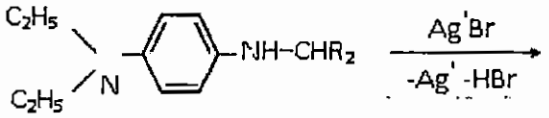


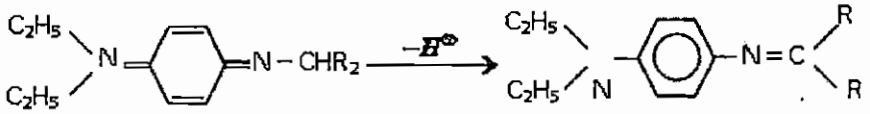
وفى كل طبقة من المستحلب يمكن استخدام مكون لونى. وعلى الرغم من صورة المتراكب اللونى المتكونة فى هذه الخطوة فإن الفيلم يظهر أسود فحمي وذلك لتكوين الفضة المعدنية فى نفس الوقت. ويمكن للفضة أن تتأكسد بعد ذلك إلى بروميد الفضة وذلك بمحلول بيكرومات المحتوى على أيون البروم والذى يزال بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم. ولا تحتوى الصورة النهائية على الفضة.

وتكون تفاعلات تكوين اللون حرجة حتى نجاح العملية الكلية ومن الضرورى أن تتضمن العملية درجة من التوافق بين المتطلبات: التغير، والسرعة، مناسبة اللون ومقاومتها للضوء، وفى التفاعل من النوع المشار إليه فى المعادلة التالية يكون اللون مركب المثيلين R_2CH_2 . حيث R مجموعات لها صفات جذب الإلكترون حيث أنها لها درجة تلوين من النوع R_2Cl^+ فى الوسط الضوئى المستخدم فى إظهار اللون.



يتأكسد مظهر اللون بروميد (II) الفضة المنشطة الناتج فى الخطوة الثالثة فى المعادلة. (iii) إلى ملح كينو إمينيوم (I) . وهذه المادة تقوم بإضافة نيكل بالأنيون R_2CH ليعطى N–Subitutes, N,N–diethyl–p–phenylendiamine (II) والناتج II هو مظهر الصورة الفوتوغرافية ويتأكسد ببروميد الفضة النشطة إلى ملح كينونيمود III فى المعادلة التالية.

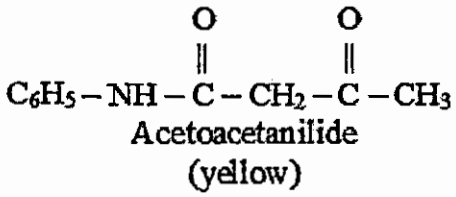




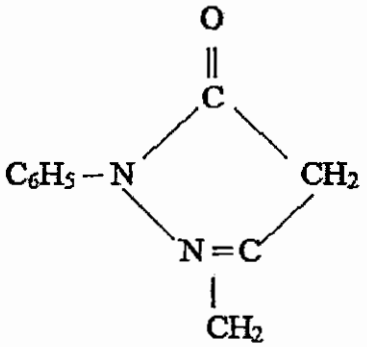
(III) **(IV)**

المادة III بها هيدروجين حمضى عند CHR_2 وبفقد هذا الهيدروجين نحصل على أمين متتابع متعادل (IV) التى هى الصبغة الأصلية الحقيقية. وهذه المركبات ملونة لأن مجموعات R هي مجموعات جاذبة للإلكترونات بينما يكون مجموعة ثنائى مثيل الأمينو على الناحية الأخرى للنظام معطية للإلكترونات ويعتمد اللون الصحيح لكل طبقة من الفيلم على طيف R_2CH_2 .

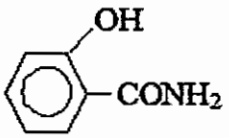
مكونات اللون التى تعطى صبغات ماجنتا وسيان مع N,N–diethyl–p–phenylendiamine موضحة فى المعادلة التالية:



Acetoacetanilide
(yellow)



1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone
(magenta)



Salicylamide
(cyan)

فى بعض عمليات التصوير الفوتوغرافى (على سبيل المثال) نستخدم مركبات عديمة الذوبان مكونات الألوان وفى بعض العمليات الأخرى مثل (kodachrome)، تكون مكونات الألوان فى الصورة الذائبة وتخلط مع طبقة المستحلب فى أثناء عملية الإظهار.

المركبات الماصة للضوء

يمكن تقسيم المركبات الماصة للضوء إلى الأصناف التالية: (A) المركبات مستثيرة الحفز الضوئى كما ذكر من قبل فإن العبور بين الأنظمة (Isc) هو من الظواهر الهامة فى الكيمياء الضوئية. لكثير من الجزيئات فإن ظاهرة (Isc) ($S_1 \rightarrow T_1$)

ليست من الصعوبة بمكان. يمكن إثارة هذا النوع من الجزيئات (تسمى مستقبلات) عن طريق جزيئات أخرى (تسمى المعطية). الجزيئات المعطية تعطى T_1 بقدر كبير وذلك بنظام (Isc) وهذه الجزيئات تنقل طاقة الإثارة إلى المستقبل. الحالة المثارة S_1 أو T_1 للجزيئات المعطية تنقل كمية الطاقة الكبيرة التى لديها إلى جزئ المستقبل، وفى هذه الحالة فإن الصنف المستقبل (A) يحفز إلى الحالى المثارة ويعود المعطى (D) إلى حالته الهمود هكذا.

$$D \xrightarrow{h\nu} D^*$$

$$D^* + A \longrightarrow D + A^*$$

على الرغم من المادة الماصة للضوء هى المادة D إلا أن المادة A هى التى أثيرت وهذه الظاهرة تسمى الاستثارة الحفزية للضوء ويعتبر D هو المستثير الحفزى. ومن مستثيرات الحفز الضوئى التجارية مستثيرات الحفز الضوئى للتصوير الفوتوغرافى.

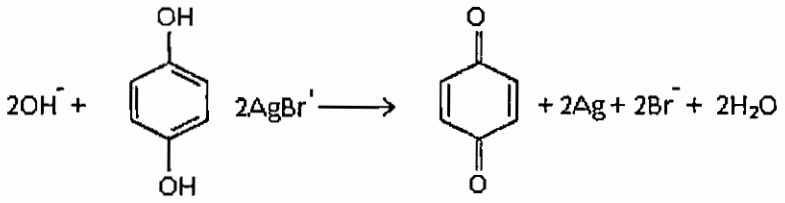
مستثيرات الحفز الضوئى للتصوير الفوتوغرافى

المستحلب البسيط من بروميد الفضة فى الجيلاتين يكون حساساً للضوء الأزرق البنفسجى أو الفوق بنفسجى. ونتيجة لذلك فإن التصوير الفوتوغرافى الذى يحدث باستخدام هذه المستحلبات يماثل الموضوعات الزرقاء والبنفسجية كالأبيض وجميع الموضوعات اللونين الأخرى مثل الرمادى والأسود. حيث أن الصبغات العضوية يمكن أن تعمل كمستثيرات للحفز الضوئى لمستحلب بروميد الفضة الذى اكتشف عام 1873 ، ويمكن أن نحضر مستحلب للتصوير الفوتوغرافى ويكون حساساً على مدى معظم منطقة الطيف المرئى ويصل إلى الأشعة التحت حمراء. حيث أن الصبغات نفسها تمتص ضوء ذى طول موجى عنده تستطيع أن تحفز بروميد الفضة. واضح أن جزئ الصبغة المثار يمكن أن ينقل طاقته إلى بروميد الفضة

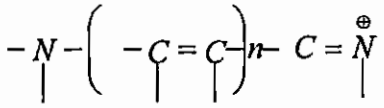
وبالتالى ينتج جزئ بروميد فضة محفز (منشط) يمكن أن تختزل بواسطة مظهر مناسب وذلك طبقاً للمعادلات التالية:

$$Dye \xrightarrow{h\nu} Dye^{*}$$

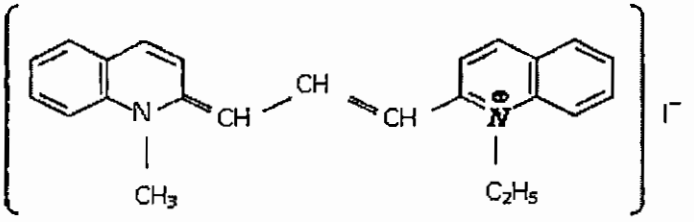
$$Dye^{*} + AgBr \longrightarrow AgBr^{*} + Dye$$



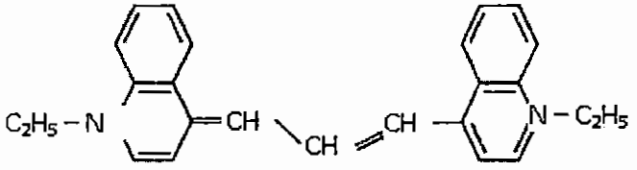
والصبغات الهامة المستخدمة فى الاستثارة تسمى السيانين ولها التركيب التالى:



وهذا النوع من الأصباغ من المتوقع أن تكون ماصة للضوء حيث أنها تحتوى على مجموعات جاذبة للإلكترونات وأخرى معطية للالكترونات فى النهاية الأخرى للنظام المتبادل والأمثلة على صبغات السيانين هى



Pinacyanol (violet-blue)

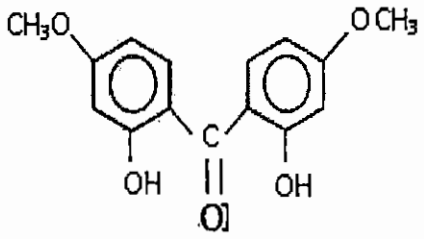


يستثير الـ (Pinacyanol) مستحلب بروميد الفضة ويكون فعالاً فى الضوء الأحمر أما الـ (krytocyanine) يكون فعالاً فى كل من الإشعاع لأحمر وتحت الحمراء.

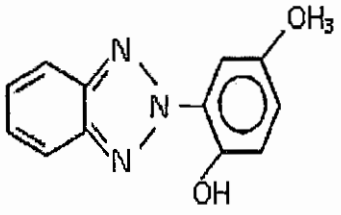
عوامل غربلة الأشعة الفوق بنفسجية:

الفعل المدمر للأشعة الفوق بنفسجية على الأصباغ، البلاستيكات، الألياف معروفة جيداً. وهناك العديد من الأبحاث الموجهة ناحية تطوير عوامل الحماية والتى تعمل كممصات مفضلة للأشعة الفوق بنفسجية، هذه المواد تسمى فى الغالب عوامل غربلة الأشعة الفوق بنفسجية. المواد المانعة للفحة الشمس هى مواد غربلة الأشعة الفوق بنفسجية والتى تعمل كمصفاة للفحة الشمس ويمتاز الجليسرول-جار أمينو بنزويت Glyceryl-p-amino benzoate من المواد الوافية للفحة الشمس والتى هى غير سامة غير متطايرة ولا تترك أثراً فى الجلد ويمكنها تصفية الجزء المحروق بأشعة الشمس. هناك بعض التطبيقات للمواد المستخدمة فى الغربلة وهى ليست ملونة وثابتة فى الضوء ولها قدرة كبيرة على الامتصاص. وأيضاً لها انخفاض حاد فى معامل الامتصاص على حافة اللون المنظور.

وهذه المواصفات يمكن أن نجدها فى تطبيقات كثيرة لـ O-hydroxy phenyl ketones ولها فائدة كبيرة O-hydroxy beaophenones هذا بجانب مركب 2-(2-Hydroxy phenyl)-benzotriazobes التى تمتاز بخواص مفيدة كمواد مغربلة.



2,2'-Dihydroxy-4, 4'-dimethoxybenzophenone



2,2'-Hydroxy-4-methylphenyl benzo {d} triazole

التبيض البصرى Optical Bleach

من الطرق المفيدة لتحسين مظهر المنسوجات البيضاء خصوصاً الأقطان والتى تتحول إلى اللون الأصفر بتكرار الغسيل. إدخال مادة غير ملونة على الألياف والتى تبدى فلورة زرقاء مع الأشعة الفوق بنفسجية وتسمى هذه المواد مبيض بصرى أو مود تبيض فلورنسية والأساسى الذى تعتمد عليه عمل المواد المستخدمة فى التبيض البصرى هو أن المادة تمتص فى الأشعة الفوق بنفسجية وتبعث إشعاعاتها فى المنطقة والضوء المنظور حتى تظهر المنسوجات المغسولة بيضاء كما تعكس ضوء أكثر من الممتص. وهناك التطبيق الأكثر انتشارا فى التبيض البصرى للورق.

الشروط الواجب توافرها في المبيض البصرى

والمواد المناسبة كمبيض بصرى لابد أن يتوافر فيها المتطلبات التالية:

(i) يجب ألا تمتص بتاتاً فى منطقة الضوء المنظور حيث أن ذلك يتسبب فى تلوين المنسوجات.

(ii) يجب أن تمتص وبقوة فى المنطقة القريبة من الأشعة الفوق بنفسجية حيث أنه يوجد بعض الشدة الضوئية المتاحة من مصادر ضوئية صناعية أو طبيعية.

(iii) يجب أن تقع الفلورة فى النهاية قصيرة الطول الموجى للضوء المتطور وإلا فإن الفلورة يمكن أن تعطى منسوجات غير مرغوب فيها يتراوح لونها بين الأصفر والأبيض.

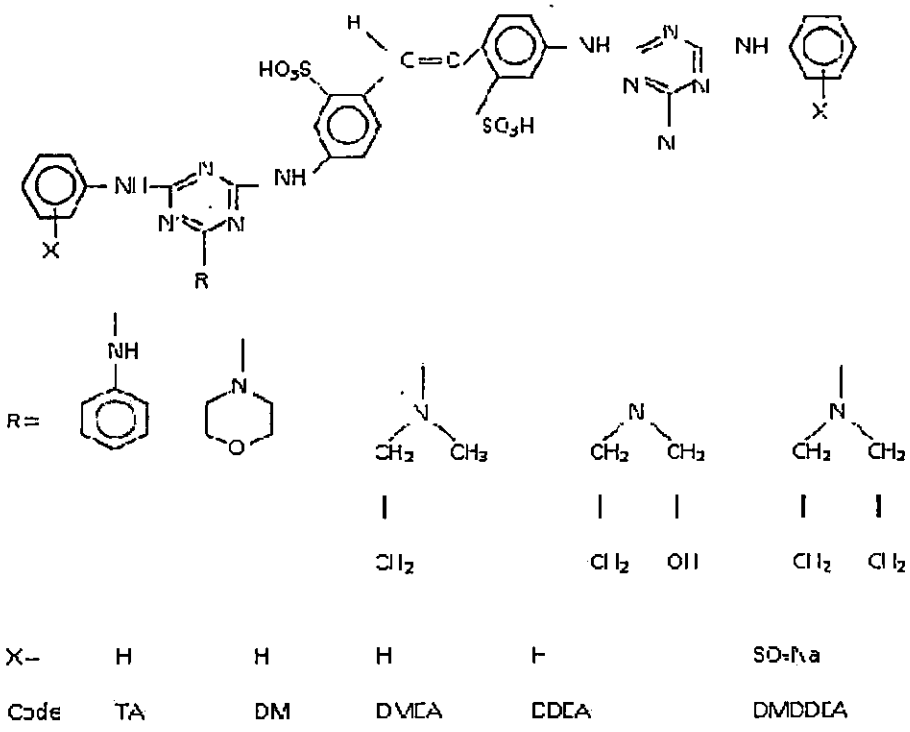
(iv) المادة المفلورة يجب أن تكون ثابتة من وجهة النظر الكيميائية الضوئية ولا تستطيع أن تستحث التحلل أو الأكسدة للنسيج.

(v) تكون المادة قابلة للذوبان أو الانتشار فى المحلول المائى للمنظف وأن تكون لها القابلية الكبرى للأدمصاص على ألياف النسيج بنسبة تركيز عالية بحيث تبقى أثناء الغسيل أو الشطف.

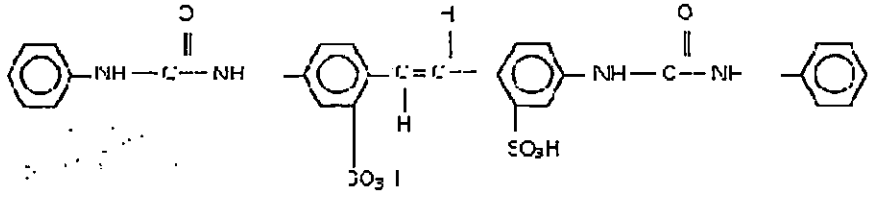
وهناك أكثر من 200 مبيضة بصرية متاحة فى الأسواق ويعتمد الاختبار على نوع النسيج وظروف الغسيل. وفى معظم الأحيان يضاف أكثر من مبيض للمنظفات وذلك لتعطى مدى أكبر من النشاط الطيفي.

وجميع المبيضات المستخدمة فى الأقمشة القطنية هى مشتقات لمركب:

bii–triazyl–4,4–diamino phibene–2,2–duxdelphonic acid أيزومر من النوع الترانس لمركب الـ stilbene للمركب السابق ذكره، ويعطى نتائج جيدة.

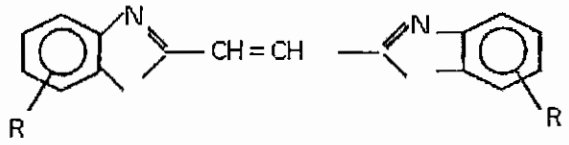


X–	H	H	H	H	SO3Na
Code	TA	DM	DMDA	DDEA	DMDDEA

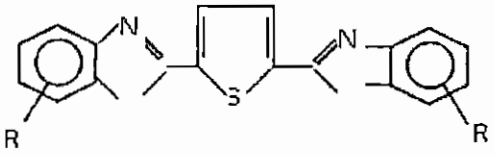


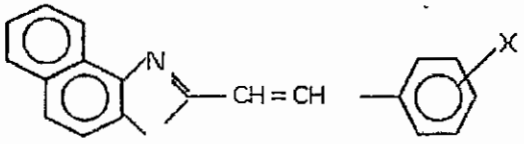
الأنسجة القطنية هى أنسجة هيدروفيلية ومبيضات الأنسجة القطنية أيضاً هيدروفعيلية وفى معظم الأحيان فإن المبيضات تمتز على أسطح الأنسجة القطنية بالروابط الهيدروجية.

ومشتقات المركب: 4,4/–diamino –2,2/–stilbne sulphonic acid، تستخدم أيضاً فى الأنسجة القطنية. المبيضات المناسبة لأقمشة النايلون والبولى استر، الأستيات هى مشتقات لمركب 1,2–clibenzoxyazolylethylene ، Sryrlnaphthoxazoles ،2,5–dibenzoxazolylthiophenea شكل( )



R = alkyl group





X= C, H

يعتبر النايلون، والبولى استر والاسيتات من المنسوجات الهيدروفوبية التبيض لهذه المنسوجات يحدث نتيجة تخلل الجزيئات إلى قنوات بين جزيئات النسيج.

التلون الضوئى Photochromism

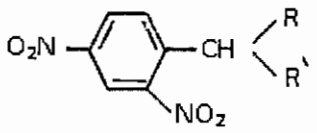
يعتبر التصوير الضوئى عمليه كيميائية ضوئية غير عكسية وتتضمن انتاج تأثير بصرى دائم وهام. ويعتبر التلون الضوئى عمليه عكسية يستحث فيها الضوء

المتغير فى اللون. طيف الامتصاص فى أنظمة التلون الضوئى يتغير بشدة فى وجود أشعة ما ولكن عند غياب مصدر الإشعاع، فإن الحالة الأصلية تعود مرة أخرى بنظام التلون الضوئى، ويمكن لعملية الانعكاس أن تعود مرة أخرى وذلك باستخدام ضوء ذات طول موجى مختلف فى بعض الأحيان.

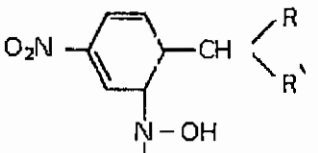
فعلى سبيل المثال يتحول اللون الأحمر الى أخضر. ويكون التأثير العام الذى يلاحظ عند ظهور لون ما في مادة عديمة اللون ويعتبر العيب العام الذى يبدو فى مواد لها خواص التلون الضوئى هو المشعة الكبيرة فى معظم المواد التى لها خاصية التلون الضوئى. معظم المواد ذات التلون الضوئى تتعرض لعملية الانعكاس فقط فى بعض الأحيان. ويعتبر التشابه فى التركيب الذى يظهر فى بعض الأمثلة أهم كشف لإظهار الإجهاد. ففى مختلف الأنظمة المتضمنة كسر فى الروابط والتى فيها نقص فى الانعكاسية والتى تؤدى إلى تحلل كيمياء فى التفاعلات الجانبية.

التآكل، التحلل، انتقال الشحنات أو تفاعلات الأكسدة والاختزال هى التفاعلات الكيميائية الاساسية المسئولة عن السلوك، الكيميائى الضوئى لكثير من المواد على الرغم من كثرة المواد المعروفة والتي تعرض الخواص التلون الضوئى. فيكفى مثال واحد لشرح وتفسير عملية التلون الضوئى. ويوجد هناك عددا كبيرا من المركبات العطرية (الارماتية) النيتروجينية والتى تبدى تلون ضوئى بالتشاكل.

وهذه تتضمن تشاكل ضوئى لبعض مركبات النيترو العديمة اللون والتى تتحول إلى شكل حامض ملون.



Nitro-form



Aci-form

R = H, CH_3, C_6H_5 etc.

R′ = Electron-withdrawing group

شكل: تشاكل تنوين ضوئى

عند تعرض سادس كربونيل الكروم $Cr(CO)_6$ فى القالب البلاستيكى إلى الإشعاع فإنه يتكون نتيجة لذلك لون اصفر غامق كنتيجة للتحلل الضوئى. وفى البلاستيك نجد أن CO لا تهرب ويمكن أن يعاد الاتحاد مرة أخرى لمدة قدرها أربع ساعات عند درجة حرارة الغرفة:

$$Cr(CO)_6 \underset{\text{dark}}{\overset{\text{light}}{\rightleftharpoons}} Cr(CO)_5 + CO$$

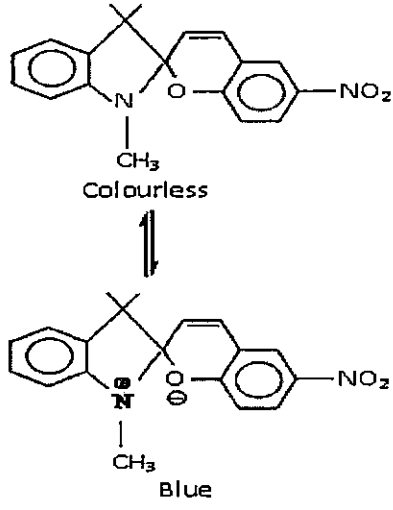
فى المركبات العضوية وغير العضوية المعقدة يكون انتقال الشحنة أو الأنظمة أكسدة واختزال في الكيميائية الضوئية تكون معروفة، والمثال على التفاعل

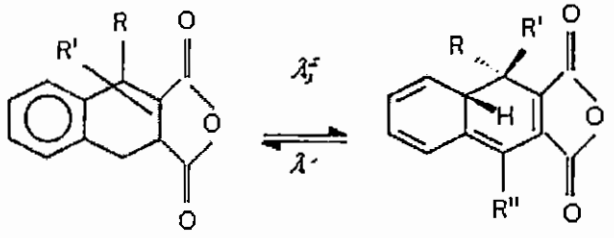
الكيميائى الضوئى الانعكاس والذى يندرج تحت أنظمة الأكسدة والاختزال والمتضمنة مخلوط من يوديد الزئبقون ويوديد الفضة (شكل).

$$Hg_2I_2 + 2AgI \underset{\text{red}}{\overset{\text{light}}{\rightleftharpoons}} 2HgI_2 + \underset{\text{black}}{2Ag}$$

ويكون التحلل الغير متجانس للرابطة هو المسئول عن التلون الضوئى المتواجد فى عدد كبير من مشتقات الـ spiropyron .

وفى بعض مشتقات فصيل المركبات مثل الـ fulgides يظهر نوعا من التلون الضوئى. وفى التفاعل التلون الضوئى الأمامي والمستحث بالضوء ذات الطول الموجى λ_f التى يمكن أن تنعكس بضوء ذات طول موجى مختلف λ_f شكل. وهذا النظام من الأنظمة المنتشرة هذه الأيام.





التصوير الضوئى Photormaging

من العمليات فى الكيمياء الضوئية هى عملية التصوير الفوتوغرافى التى تتضمن على أكثر أو أقل من تسجيل دائم للضوء أو الظل، ففي سلسلة التصوير الضوئى التقنى عملية التصوير الفوتوغرافى والتى تتضمن احتجاز وإعادة عملية التصوير باستخدام الفوتونات. النسخ المكتبى وتحضير العديد من أنواع مختلفة من ألواح الطباعة هى أحد أنواع التطبيقات الواسعة الانتشار فى التصوير الضوئى. اذا كانت هناك خواص (مثل الذوبانية) للمواد المستخدمة لحماية بعض الأوساط المختفية والتى يمكن تطويرها بالتصوير. ويمكن نقل الصورة إلى السطح السابق حمايته وذلك ببعض المعاملات المقاومة الضوئية هى اسم يعطى للمواد المستخدمة بكثرة فى إنتاج ألواح الطباعة والشبكات المتكاملة واللوحات الدوائر المطبوعة والمستخدمة فى الصناعات الكهربية وتستخدم أيضا لصناعة المكونات الصغيرة مثل رقائق الموس الكهربائية ورقائق غلق الكاميرات.

هناك ثلاث مراحل تتم فى عملية التصوير الضوئى وهى الاحتجاز والاستبقاء والاطلاع. ومن ضمن الثلاث مراحل هى احتجاز الضوء وهى من العمليات الكيميائية الضوئية والمرحلة الأخرى وهى تتضمن غلق الصور والمحتوية على سلسلة من التفاعلات الحرارية. وأما المرحلة الأخيرة وهى مرحلة الاطلاع والتى تشمل على تحوير الصورة إلى شكل يميزها فيزيائيا عن الأرضية الغير معرضة للضوء. ولما كان التصوير الفوتوغرافى العادى يتضمن متغيرات بصرية ومتغيرات

فى الذوبانية والتى تؤدى إلى الحصول على نموذج ثلاثى الأبعاد متعاون لطباعة الدوائر، طباعة الألواح أو خرائط تضاريسية وثلاثة الأبعاد الحصول على خريطة يمكن بالتغيرات فى الرطوبة.

العلاج الضوئى

هي استعمال الأشعة الضوئية بكافة أجزائها حيث يتراوح طول الموجات الضوئية بين 100 ميكرومتر – 100 نانومتر، وهي تتضمن:

1- الأشعة تحت الحمراء

وهي أشعة غير مرئية طول موجتها 100 ميكرومتر– 780 نانومتر وتقسم بدورها إلى:

- أشعة طويلة موجتها أطول من 1400 نانومتر.
- أشعة قصيرة موجتها أقصر من 1400 نانومتر.

2- الضوء المرئي

أطوال موجاته من 780 – 400 نانومتر، حيث تتدرج في الألوان من الأحمر الى الأصفر فالأخضر فالأزرق ثم البنفسجي.

تتراوح أطوال الموجات في الضوء البنفسجي من 3000 نانومتر للأشعة تحت الحمراء الى 290 نانومتر للأشعة فوق البنفسجية.

3- الأشعة فوق البنفسجية

هي أشعة غير مرئية أطوال موجاتها من 400– 200 نانومتر.

تأثيرات الأشعة الضوئية

تتحول الأشعة الضوئية الى طاقة في المكان الذي تمتص فيه، تتحول الأشعة تحت الحمراء الى طاقة حرارية، حيث يكون التأثير العميق للأمواج الطويلة منها

خفيفا جدا، بينما تمتلك الأشعة تحت الحمراء ذات الأمواج القصيرة امكانية نفوذ أكبر تصل الى منطقة الأوعية الشعرية.

تتحول الأشعة فوق البنفسجية الى طاقة كيميائية مؤدية الى رد فعل ضوئي كيميائي أما الأشعة المرئية فنفوذيتها قليلة جدا، ومكان تأثيرها هو الجلد، إنما بإمكانها أيضا إحداث تأثيرات عامة في العضوية.

أ- الأشعة تحت الحمراء

الحرارة المتشكلة نتيجة استعمال الأشعة تحت الحمراء خاصية إيجابية مقارنة بالحرارة المتشكلة بالاستعمالات الحرارية الأخرى، ألا وهي تشكلها في منطقة الامتصاص فالأشعة بحد ذاتها غير ساخنة، وكذلك الهواء الذي تمر عبره أيضا ليس ساخنا وبمعنى اخر لا ترتفع حرارتها إلا قليلا.

يؤدي استعمال الأشعة تحت الحمراء الى تكون حمامى حرارية، حيث نستفيد من تأثيرات الحرارة المسكنة والمرخية للتوتر العضلي والمساعدة على الارتشاف.

إضافة للتأثيرات الموضعية يمكننا الحصول على تأثيرات بعيدة عامة، أو تأثيرات شدفية عن طريق تشعيع الشدف العصبية. الجزء من الأشعة تحت الحمراء ذو الطول الموجي من(4-16) ميكرون، يسمى ضوء الحياة وهو نفس طول موجات الأشعة تحت الحمراء التي ينتجها الجسم، وهو سبب وجود جميع الكائنات الحية على الإطلاق وهذا الطول الموجي هو الذي يمتصه الجسم من الشعاع الشمسي وهو يكون غزيرا عند الشروق والغروب، لذا يوصى بالتعرض للشمس في هذه الفترات.

بعض الناس يستطيع التغلب على المرض وذلك لقدرتهم على إنتاج الأشعة تحت الحمراء من أجسامهم لذلك أجسامهم قوية وهذا يشبه طاقة الريكي حيث يستطيع المعالج إرسال الطاقة إلى المريض وطاقة الريكي ما هي إلا أشعة تحت حمراء

وتسبب الدفء والمعالج يرسل طاقة إلى المريض ولكن لفترة محدودة من الزمن هذه الطاقة يعتقد أنها أشعة تحت حمراء غير مرئية وهي تسبب السخونة التي يحس بها المريض عند العلاج.

الشدة

يمكن التحكم بالشدة بتعديل المسافة بين مصدر الأشعة والجسم، ونهتدي بالإحساس الشخصي للمريض من أجل تحديد الشدة (شريطة سلامة إحساس الجلد بالحرارة).

وهكذا تستعمل الحرارة الخفيفة في الأمراض الحادة، حيث تكون المسافة بين مصدر الإشعاع والجلد كبيرة، ومدة المعالجة قصيرة والفترة بين الجلسات قصيرة أيضا (معالجة يومية). في الحالات المزمنة تنعكس الأمور تماما (مسافة قصيرة، زمن معالجة طويل، الزمن بين الجلسات طويل 3 جلسات أسبوعيا).

الأخطار

- الحرق عند استعمال شدة عالية.
- ملامسة المريض لمصباح الأشعة.
- كسر المصباح.
- مخاطر احتباس الحرارة عند مرضى اضطراب الدوران الدموي، خاصة عند استعمال صندوق الأشعة تحت الحمراء (وهو عبارة عن مصدر للأشعة تحت الحمراء على شكل صندوق يحيط بالمريض).

الاستطبابات

1- تسخين المناطق الباردة قبل المعالجة الحركية.

2- أمراض الروماتيزم.

3- عقابيل الرضوض.

4- الالتهابات المزمنة.

مضادات الاستطبابات

الحدثيات المرضية التي تتفاقم باستعمال الحرارة كالنزف، الأهبة النزفية، الصدمة، حالات الإغماء، أمراض الشرايين الإنسدادية الشديدة في الأطراف والتي يضطرب فيها نقل الحرارة بسبب الإصابة الوعائية.

مكونات الضوء الشمسي

يحتوي ضوء الشمس على المكونات التالية:

1- 17% أشعة تحت حمراء طويلة الأمواج.

2- 39% أشعة تحت حمراء قصيرة الأمواج.

3- 4.9% أشعة فوق بنفسجية أأ.

4- 1.% أشعة فوق بنفسجية ب ب.

5- 39% أشعة الضوء المرئي.

لا يحتوي الضوء الشمسي على أشعة فوق بنفسجية ج بسبب وجود طبقة الأوزون والأكسجين في الجو.

الشدة:

هناك جداول خاصة لاستعمال الحمام الشمسي، تنصح كلها بالزيادة التدريجية للتعرض للإشعاع الشمسي. تعد مناطق الثنيات في الأطراف بشكل عام الأكثر حساسية للضوء الشمسي، ويحذر دوما من حدوث الحروق الشمسية من الدرجة الأولى والثانية التي قد تترافق مع اضطرابات انباتية، وقد يحدث وهط أو أرجية ضوئية أو فرط درقية أو ثورة للأخماج الهاجعة (كالسل مثلا).

المعالجة بالضوء الأزرق

هو نوع خاص من المعالجة الضوئية بأشعة صناعية تستعمل لعلاج يرقان الوليد (الذي يحدث بسبب تنافر الزمر الدموية)، حيث يخرب الضوء الأزرق (400-490 نانومتر) البيليروبين، مما يؤدي إلى انخفاض نسبة البيليروبين، وبالتالي تراجع اليرقان.

ب- الاشعة فوق البنفسجية

تعد الأشعة فوق البنفسجية جزءا أساسيا من الضوء الشمسي، وهي تعطي هذا الأخير تأثيره العلاجي الى حد كبير.يمكن استعمال الاشعة فوق البنفسجية الصناعية الصادرة عن مصابيح زئبقية ذات ضغط عالي.

تأثيرات الأشعة فوق البنفسجية

هي عبارة عن تأثيرات ضوئية كيميائية، حيث تتشكل حسب الشدة المستخدمة، حمامى جلدية – فوق بنفسجية نتيجة تحرر مركبات شبيهة بالهيتسامين بعد فترة كمون تمتد من 2-8 ساعات. درجات الحمامى الجلدية :

1- تحت الحمامى حيث لا يوجد ارتكاس جلدي.

2- حمامى درجة أولى، يحدث احمرار جلدي مرئي بعد مرور 7 ساعات من التعرض للأشعة، وقد يتأخرحتى 24 ساعة دون حدوث توسف جلدي.

3- حمامى درجة ثانية، وهي الشدة العلاجية، حيث يحدث احمرار جلدي واضح مع توقف خفيف.

4- حمامى درجة ثالثة، وتسمى بالشدة الالتهابية، تستعمل هذه الشدة للإشعاع الموضعي، حيث يحدث احمرار شديد دون توقف.

5- حمامى درجة رابعة، يحدث احمرار شديد مبكر، وتتشكل فقاعات، تستعمل هذه الاستطبابات الجلدية لمناطق موضعة صغيرة.

تأثيرات المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية

1- التصبغ

يحدث تصبغ بدئي بعد استعمال الأشعة فوق البنفسجية مباشرة، أما التصبغ الثانوي فيحدث بعد 48 ساعة من الحمامى بالأشعة فوق البنفسجية، ويبدأ بالزوال بعد 8-10أيام.

2- تشكل فيتامين د

يتشكل فيتامين د المعروف بتأثيره المضاد للخرع، جراء التعرض للأشعة فوق البنفسجية بالموجات ذات الطول 270- 28 نانومتر.

3- تفعيل الجهاز الأنزيمي

تحدث زيادة في المواد الدفاعية في الجسم، وبالتالي تقوية الدفاع ضد الأخماج، وتزداد قدرة العضوية على تحمل الإجهاد بشكل عام.

4- إفساد بروتين الخلايا

لهذا التأثير مفعول قاتل للجراثيم خاصة في مجال الأشعة بطول 250-280 نانومتر، ويستعمل لتعقيم الغرف.

5- التأثير على الجهاز العصبي

للأشعة فوق البنفسجية تأثير رافع للمزاج، نتيجة تحويل الجملة العصبية الانباتية ، وهي تمتلك أيضا مفعولا مهدئا ومعدلا للمزاج، خاصة عند مزجها بالأشعة تحت الحمراء.

أشكال استعمال الأشعة فوق البنفسجية:

1- الاستعمال العام

تستعمل بشكل عام لإحداث ارتكاس تحت حمامى، أو ارتكاس حمامى درجة أولى.

2- الإشعاع الموضعي

(اليدان، الساعدان، الساقان، الوجه) حيث تستعمل جرعة من الدرجة الثالثة، وذلك لتخفيف الألم، وللتأثير على الأعضاء الداخلية عن طريق الشدف الجلدية. يمكن تحديد الدرجة الأولى للحمامى بواسطة قطعة مثقبة من الورق المقوى قطر الثقوب 1-1.2 سم، واستعمال منبع أشعة فوق بنفسجية عمودي على الجسم على بعد متر واحد، ثم نجري تشعيعا بأزمنة مختلفة من 1/4 دقيقة الى 1/2 الى ¾ ثم الى دقيقة، وهكذا، ثم نقرأ النتائج بعد 7 ساعات.

في المكان الذي تشكلت الحمامى يكون الزمن الذي استعمل لهذا الثقب هو الجرعة الحمامية الأساسية.

وإذا أردنا استعمال شدة تحت حمامية ،استعملنا ½ - 2/3 الجرعة الحمامية الأساسية، وإذا أردنا استعمال الشدة من الدرجة الثانية استخدمنا شدة مقدارها ضعفين ونصف الشدة الحمامية الاساسية، وتعادل الدرجة الثالثة شدة خمسة أضعاف الشدة الحمامية الاساسية، أما الدرجة الرابعة فتعادل عشرة أضعاف الشدة الحمامية الاساسية. يجب زيادة الشدة مرتين الى ثلاث مرات أسبوعيا، وذلك جراء التعود على الإشعاع، وتبلغ الزيادة 30% من الشدة الأساسية كل مرة، وذلك بغية الحصول على المفعول نفسه.

الاستطبابات:

1- تحسين وظيفة الجلد في طور النقاهة.

2- الإصابة المتكررة بالأخماج.

3- الوقاية من الخرع وترقق العظم.

4- اضطرابات التطور في سن النمو.

5- حالات الإعياء في التهاب المفاصل.

6- التهاب الفقار المقسط (فيما عدا الريثياني، الهجمات الحادة).

7- فقر الدم ناقص الصباغ.

8- التدرن خارج الرئوي لدعم المداواة الطبية دائما.

الامراض الجلدية:

1- الصدف.

2- العد الشائع.

3- النخالية المبرقشة والوردية.

4- الحاصة البقعية.

5- التهاب الجريبات الناجم عن حلاقة الذقن.

6- الجروح السيئة الشفاء.

7- القرحات خاصة قرحات الساقين.

8- الحكة اليوريميائية

9- الفطار الفطراني.

مضادات الاستطباب

1- التدرن الرئوي الفعال.

2- الحدثيات النضحية.

3- الأمراض الخمجية الحادة.

4- الهجمات الحادة للأمراض الالتهابية المزمنة.

5- القرحة المعوية والأثني عشرية.

6- الالتهابات الجلدية الحادة.

7- الذأب الحمامي.

8- البهاق.

9- داء الجلد الضوئي (الجلاد الضوئي).

الكيمياء الضوئية للبوليمرات: Photochemistry of Polymers

يمكن تقسيم البلمرة الضوئية إلى جزأين اعتمادا على إذا ما كان كل زيادة فى الكتلة الجزئية النسبية تعتمد على خطوة التنشيط أو أن العديد من خطوات الحرارية التى تلى امتصاص الضوء (الفوتونات). البلمرة بخطوط متقاطعة التى تتضمن تكوين خطوط متكافئة بين السلاسل البولمرية.

البلمرة الضوئية: التصوير

هناك العديد من الاستخدامات للمقاومات الضوئية. صناعة الدوائر التكاملية الكهربائية هى إحدى هذه التطبيقات الهامة. بينما نستخدم المقاومات لتحديد المساحات على مادة السيليكون المستخدمة فى عمل المقاومات، البيان، الدايودز والترانسنورات فى الدائرة المنتهية. بجانب التوصيلات المعدنية التى تصل المكونات بالطبقات العازلة والغير فعالة. وإنتاج الدوائر المعقدة تتضمن النشرات من المراحل المتتابعة للتصوير يليها عمليات حفر ومعالجة بالك، أو العمليات الأخرى. والدقة المطلوبة يمكن التوصيل اليها بطرق فوتوغرافية.

والآن حيث أن العديد من المكونات تخزن مع بعضها البعض فى مساحة صغيرة (تكامل على مستوى عالى) (VLSI) فإن أطوال موجة قصيرة مثل أشعة اكس، الالكترونات أو شعاع من الايونات تستخدم بدلا من المقاومات الضوئية ولذلك لأن البوليمرات المتقاطعة لا تذوب فى أى مذيب المواد المتبقية بعد عملية الإظهار باستخدام المذيب هى فى المساحات المعرضة كذلك فإن المقاومة تكون

عملية سلبية وعندما تزال المساحات المعرضة للضوء بالإظهار وباستخدام المذيب لذا فإن مقاطع المقاومة تعرف بالفعالة.

الطبقة الواقية حيث أن الضوء يكون غير متطور وذلك بالنموذج الفاعل والذى يترك جانبا. وبذلك يكون الجزء السالب من المقاومات يترك الغطاء الذى يعرض للضوء.

البلمرة الضوئية: (المعالجة)

نظرا لتواجد العديد من المنشطات الحرارية المنخفضة الحرارة لعمليات البلمرة الكبيرة وذلك للبوليمرات الخطية (الثرموبلاستيكية) التى تتحول بالحرارة إلى مادة لدنة. وتعتبر خطوة التنشيط الضوئية فى البلمرة وقليلة الأهمية. البلمرة الضوئية تهتم بالبلمرة فى موضعها الاصلى للمواد رقيقة الأغشية.

بجانب الاستخدامات المتعددة للبلمرة الضوئية فى التصوير فإنها تكون ذات أهمية قصوى فى العديد من التطبيقات فعلى سبيل المثال فى تطبيق الطلاءات الواقية والمستخدمة فى الديكورات وفى التغليف السريع والسهل للراتنجات فى صناعة الأسنان.

الطرق الكيميائية الضوئية للمعالجات بالعمليات الأخرى. فعلى سبيل المثال تستخدم كميات كبيرة من المذيب فى التقنية الخاصة بالطلاءات وذلك لتقليل اللزوجة للمحلول لتعطى فرصة لعملية الطلاء. وهذه المذيبات ليس لها استخدام فى عملية الطلاء النهائية. هناك بعض الضرورة لتسخين المادة (المتأثرة بانزيم معين) التى لا تكون غير كافية طاقيا.

التحلل بالضوء، الاستقرار بالضوء:

تقوم بدراسة نقطتين هامتين تختصان بالتحمل الذى يتعرض له البوليمر فى الظروف الخارجية. عند تعرض البوليمر إلى الأشعة المنظورة أو فوق البنفسجية

وخصوصا مبانى فى وجود الأكسوجين الجدى معظم البوليمرات العضوية تعمل ضوئيا وتتضمن تغيرا كيميائيا فى البوليمر. وهذا يؤدى إلى تلف فى الخواص الميكانيكية للبوليمر (لجرم البوليمر) وفى بعض القرائن يكون التحمل من العوامل الهامة على سبيل المثال فى صناعات البناء والمركبات.

الاستقرار الضوئى يكون مرغوبا وذلك حتى يمتد بقاء المادة. وعلى جهة أخرى يكون استمرار البلاستيكات الزراعية والمواد البلاستيكية المستعملة فى التعبئة. وهناك مجهودا مدبرا لجعل البوليمرات حساسة للضوء. وفى ما إذا كانت هناك رغبة لجعل بعض الأدوات مثل الأوانى البلاستيكية جعلها قصيرة الآجل يستخدم بوليمرات تتحلل بيولوجيا. التعرض للضوء تختزل هذه الأدوات إلى مسحوق ناعم. وذلك يجرى تصفيته بالطريق الطبيعى.

عملية التحلل (التفكك) العادى يتضمن عملية أكسدة ذاتية تكون نشطة بالضوء. ولكى نحصل على بوليمرات مستمرة فالهدف يكون هو اختزال سرعة التثبيط والنمو فى السلسلة. أو زيادة فى سرعة انهاء السلسلة. تقليل سرعة التثبيط يمكن أن يتم باختزال النفايات المنبعثة فى البوليمر بينما الحفظ من الأكسوجين يخفض بين سرعة النمو فى السلسلة.

ويمكن تقليل سرعة النشاط وذلك بمنع امتصاص الضوء. والتحلل الضوئى يمكن أن يحدث فى سطح البوليمر وذلك باستخدام مواد ذات درجة امتصاص عالية مثل أسود الكربون. وأيضا يمكن استخدام بعض المواد التى لها قدرات على انعكاس الضوء (المواد العاكسة للضوء) مثل بعض الاكاسيد البيضاء للخارصين والتيتانيوم ولكى تمنع المجموعات الثلاثية الطويلة الآجل النسبة من مركبات الكربونيل من المساهمة فى الخطوات الثانوية للتنشيط. ويمكن استخدام بعض المواد التى لها القدرة على كبح جماح التفاعل. ويمكن تثبيط عملية التحلل الضوئى وذلك باستخدام كاسحات الشقوق الحرة مثل الفينول والهيدروكنيون والثيول التى تتناقل

مع الخطوات النمو فى السلسلة. مركبات الاورثوهيدروكسى بنزوفينون لها فائدة فى استقرار حيث أنها تعمل فى حفظ وكبح التفاعل. وتستخدم المركبات هذه فى المساعدة فى الأكسدة الذاتية وذلك بتفاعلها الكيميائى مع الهيدروبيروكسيدات.

وللحصول على جودة عالية فإن البوليمر يمكن أن يكون قابلا للتحلل بالضوء وذلك يتضمن البوليمر مجموعات نشطة ضوئيا فعلى سبيل المثال يمكن الحصول على بوليمرات حساسة ضوئيا وذلك بالبلمرة التعاونية بين الأصناف الكيتونية مع الهيدروكربونات. متضمن التحلل الضوئى للمواد الناتجة شق الـ (Norrish type II) لسلسلة البوليمر وذلك أفضل من توسط شق الأكسدة الضوئية.

$$-CH_2-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2- \xrightarrow{h\nu} -CH_2-CH_2 + CH_2=\underset{\displaystyle COR}{\underset{|}{CH}}-$$