الباب الأول

مدى أهمية الكيمياء الضوئية

الكيمياء الضوئية تعتبر إحدى الطرق للتفاعلات الكيميائية، والتى تعتمد فى إنشائها علـــى الجزيـــئات المثارة إلكترونيا. وهذه الجزيئات المثارة قد تنتج بواسطة امتصاصها لأشعة مناسبة فى طيف الأشعة فوق البنفسجية القريبة والمنطقة المرئية. وتعتبر الكيمياء الضـــوئية هـــى البنية الأساسية لهذا العالم الذى يعيش فيه، فالشمس مركز لهذا الفضاء، فالأصـــل فـــى الحـــياة نفسها الكيمياء الضوئية هى الأم لهذه الحياة. والأصل للأشعة فى ظروف هذا الكون الشمس هى المصدر الوحيد للطاقة. فمثلا غاز الميثان والأمونيا وثانى أكسيد الكربون كأبسط الغازات تتفاعل ضوئيا لتحضير متراكبات عضوية مثل البروتينات وأيضـــا الأحمـــاض النيوكليكية وخلال تلك الأعوام، أصبحت الطبيعة ملازمة ميكانيكية للتتبع من تلك الطاقة الضوئية الشمسية لكل ظواهر البيولوجيا الضوئية.

أشـــياء أخرى وثيقة الصلة بالكيمياء الضوئية أيضا تقع فى تطبيقاته المختلفة فى العلوم والتكنولوجيا. تخليقات الكيمياء العضوية الضوئية ما هى إلا طرق للصناعة لعديد مـــن الكـــيماويات حيـــث تلـــك التفاعلات لتلك التحضيرات لا تحدث بواسطة التفاعلات الكيميائية فى الظلام علاوة على ذلك كتابة عالية واختباريه لتلك الطرق يمكن أن تضيف أفضـــلية. بعض من تلك الأمثلة صناعيا قابلة للتطبيق لتحضيرها ضوئيا قد يمكن ذكرها هنا:

١- تحضير فيتامين D_2 من إرجو سترول المعزول من عدة خمائر.

٢- تحضير كوبون السام (Cowbone)- الذى يتخذ كعامل مضاد حيوى للفيروسات.

٣- التحضير الصناعى لأحادى الجزئ للنايلون -6.

٤- التحضيرات الصناعية للمنظفات، المبيدات الحشرية، المركبات الحلقية الهالوجينية.

٥- تحضير مضادات الأكسدة بواسطة السلفتة الضوئية.

الضـــوء أيضـــا يعتـــبر بـــادئ لعملية البلمرة الضوئية وقد يمكن استخدامها فى التصـــوير الضـــوئى الطباعة بالأوفست، الدوائر الطبع الصناعية للصناعة الإلكترونية. التأثـــير المـــؤذى لضوء الشمس على لون القطن كتجربة يومية، والمعاناة الأسوأ لستارة الشـــباك. فالضـــوء الممتص كل يوم بواسطة القماش تبدأ بالأكسدة والتفاعل المستمر فى ســـليلوز القماش، مما يؤدى إلى سهولة الكسر فى المركبات العضوية، وكذلك أيضا فعل عـــدم الـــبلمرة الملاحظـــة فـــى مادة البلاستيك، ومما تقدم فكان الشغل الشاغل للباحثين والمعامل البحثية فى التوصل إلى ألوان لها صفة الثبات إلى حد ما عند إضافة مادة أخرى

إلى الصبغة أو البلاستيك مما يجعلها تأخذ طاقة إثارة أعلى وتحول هذا إلى عدم التحطيم أو تغـيرها مثل هذه الطرق المستخدمة قد تعرف بالمثبتات الضوئية. مثل ذلك المركبات أورثور هيدروكسى بنزوفينول.

الظاهـرة الفيزيائية الضوئية للفورسنس والفوسفورسنس لها تطبيقات مختلفة فى أنابيـب الضـوء الفلورسنسية، أشعة أكس (X-ray) وشاشة المرئيات والمزولة الضوئية للسـاعات البراقة، ألوان الدهان فى الإعلانات عن السلع (لوحة إعلان) حيث تؤدى مثل هـذه الإعلانات إلى تجميل العينة ورفع القيمة، للتنبيه عن الإشارات المعينة فى الطريق أو استخدامها لبعض الإشارات الجوية لكشف الطقطقة فى أشغال المعادن، الإحساس لسير النيل خلال الأودية والكهوف، أو الكواشف المستخدمة فى التحليلات الدقيقة.

بعض من الكيماويات يتغير لونها، لهذا فلها صفة الامتصاص عند تعرضها لأشعة مناسـبة، والعكـس عـن إزالة المنبع الإشعاعى مثل تلك الظاهرة تعرف بالمواد أحادية الضوء. هذا النوع مثلا مركب إسبيروبيران (spyropyrans). وهذا كثيرا ما يستخدم فى الزجاجات الشمسية الوحيدة الضوء الواضحة، وقد وجد لها تطبيقات فى تخزين المعلومات لأفـلام التسـجيل والمحو أو الإزالة الذاتية فى كومبيوتر اللمس أيضا، كما أن التجارب الكلـية علـى مثل لأحادية الضوء المستخدمة (للأشعة فوق البنفسجية) لكتابة المعلومات والضـوء الخضـر للقراءة، والضوء الأزرق للإزالة، كما أن تلك المواد العضوية لسوء الحـظ عـادة تفتقر الثباتية لعدد كبير للانعكاسات الضوئية أو مؤثرات أخرى خارجية. وهناك تطبيقات أخرى ذات أهمية عالية فى دنيا الضوئيات وهى أشعة تكنولوجيا الليزر، التى أصبحت تأخذ مجالات عديدة فى الطب والصناعة لجميع التخصصات.

فمنذ اكتشاف هذا الضوء فى عام 1960 وله مجال تطبيقى واسع ومن المعلوم أن أشـعة الليزر عبارة عن منبع له كثافة شديدة وحيدة الضوء مترابط monochromatic، كمـا أن له مجـال قـوى لدراسة ظواهر متنوعة ما بين زلازل الأجرام إلى العمليات الحسـابية الدقيقة التى تصل فى بعض الأحيان 10^{-13} للتلاشى التدريجى للإشعاع المنعدم للطاقة المثارة فى الجزيئات وشدة الضوء وكثافته الإشعاعية الملاصقة المزدوجة التركيز للـنقطة المتناهية فى الصفر قد تستخدم للجراحات الدقيقة، أيضا قطع المعادن، عمل ثقب فـى المـاس، وكثـير من تلك الاستخدامات والتطبيقات اليومية. وأيضا تعتبر مهمة فى التكنولوجيا والعلوم.

قوانين الكيمياء الضوئية:

تغـيرات الكيمـياء الضوئية مثل التلاشى الضوئى للون المراد، التمثيل الضوئى للنبات تغير لون الفضة بفعل الأكسيد (الأسود) أو كلوريد المعدن ذاته إلى آخره قد لوحظ ودرس بطـريقة كيفـية. والـتقارب المقدر للكيمياء الضوئية قد بدأت بواسطة جروتثاس ودرابـر Grotthus & Draper فى مستهل القرن التاسع عشر، حيث تم تحقيق أن كل شـدة الضـوء ليسـت مؤثرة فى مواكبة حول التغير الكيميائى، والقانون الأول للكيمياء الضـوئية والذى يعرف الآن بقانون جروتثاس والذى " يتضمن الضوء الممتص بواسطة النظام الذى يؤدى إلى تغير كيميائى" أو الضوء الممتص بواسطة النظام يمكن أن يؤثر فى إيجـاد تفـاعل كيمـيائى ضوئى" وكمثال الأسيتالدهيد يمكن أن يشع بواسطة ضوء عند 366 nm ولا يوجد تفاعل عند تلك النقطة، حيث أن الأسيتالدهيد لا يمتص إشعاع إلا عند طول موجى 340 nm.

ويـنص معدل الامتصاص على أن الجزء الممتص للإشعاع بواسطة وسط شفاف لا يعتمد على شدة أو كثافة قوة الإشعاع كما أن كل مستوى سطح متعاقب للوسط يمتص كمـية إشعاع متساوية " وهو ما يسمى بقانون لامبرت- بير، وأيضا ينص على أن كمية الإشعاع الممتصة تتناسب لعدد الجزيئات الممتصة للإشعاع.

٢- تركيز الامتصاص وبالتالى يمكن دمج القانونين السابقين كما يلى:

$$d\,I/I = \alpha_v\, C d\ell \qquad (1)$$

حيث (α_v) ثابت التناسب واما الكميات $cd\ell$ مقياس لكمية المادة لكل وحدة مساحة السطح $d\ell$ كثافة السطح لذلك:

$$C = \frac{\text{mole}}{\text{volume}} = \frac{\text{mole}}{\text{area x thickness}}$$

$$Cd\ell = \frac{\text{mole}}{\text{area}}$$

وبتكامل المعادلة (١) متخذا الظروف المحيطة سوف نحصل على $I = I_o$ فعندما $I = o$ وعند $I = I_o$ نجد أن:

$$\ln \frac{I_o}{I} = \alpha_v\, C\ell \qquad (2)$$

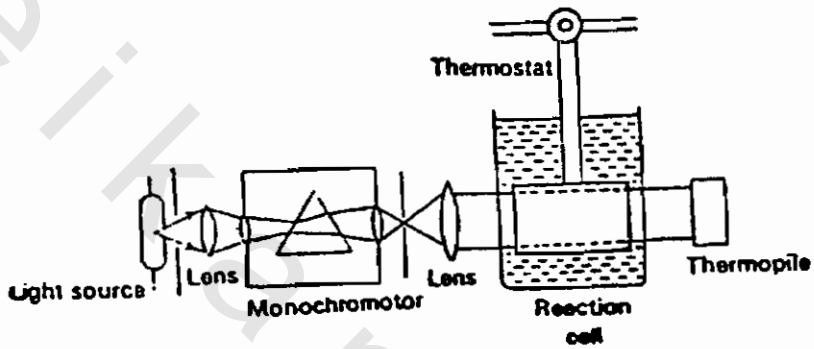
α_v معامل الامتصاص- دالة التردد- طول موجة الإشعاع والتغيير النهائى هو:

$$\log \frac{I_o}{I} = \varepsilon_v\, Cl \qquad (3)$$

حيث $\varepsilon_\nu = \alpha_\nu//2.305$. وهو ما يعرف بمعامل الإطفاء المولارى وهو دالة أيضا للتردد كما ذكر سابقا.

٢- التركـــيز مول/ لتر I- سمك الخلية سم والوحدات القياسية العالمية للقيم ε, I, C هى $m^2\ mol^{-1}$ nm, mol dm^2 على الترتيب ، وأما (I, I_o) شدة الضوء الساقط على الخلية وكمية الضوء النافذ من الخلية على التوالى كما فى الشكل (١)، وكمية المقدار $\log\ I_o/I$ تعـــرف عموما بشدة الضوء (OD) أو كثافته أو الممتص (A) وبرسم العلاقة ε_ν معامل طول الموجة أو العدد الموجى تعطى مستويات الامتصاص العائلية، إذا:

$$I = I_o\, e^{-\varepsilon_\nu Ci} \qquad (4)$$



شـــكل (١) التوزيع الضوئى لتفاعل الكيمياء الضولية بواسطة مجمع حاجز الإشعاع ذات مساحة مقطع عرضى A. LS- يتبع ضوء L- عدسة F- مرشح S- حجاب واق لخط البصر، C- خلية التفاعل l- طول خط الضوء I_o- شدة الضوء الساقط I- الضوء النافذ.

وكمية الضوء الممتص I_a بواسطة النظام هى:

$$I_a = I_o - I = I_\nu - I_o\, e^{-\varepsilon_\nu Cl}$$

$$= I_o\,(1 - e^{-\varepsilon_\nu Cl}) \qquad (5)$$

بالنسبة لأكثر من مركب، فإن شدة الضوء هى $\sum\varepsilon_{\nu i}\ C_i l$ لكل خلية مستقلة حيث المقدار $\varepsilon_{\nu i}$- الامتصاص المولارى عند تردد ν_i لكل مركب له تركيز C_i وبفرض طول المسار (للخلية) مساويا للوحدة إذا قياس شدة الضوء يعتبر مساويا لكل الخلايا المتراصة:

شدة الضوء = $_1$(شدة الضوء) + $_2$(شدة الضوء) + $_3$(شدة الضوء) + ...

والقانون الثانى فى الكيمياء الضوئية أول من تعرض له (استارك) 1908 وأخيرا اينشـــتاين (Stark - Einstein 1908-1912) الـــذى ينص على " امتصاص وحدة كم واحـــدة لكـــل جـــزئ ماص سيؤدى لاختفاء مادة تفاعل". وقد تم إجراء تجارب بواسطة واربـــورج وبـــود نشـــتاين (1912-1925) – حيث وضحا ما قد سبق من فهم الفوتون الممتص والتغير الكيميائى الملحوظ حيث أن الجزيئات الماصة للفوتونات ستصبح فيزيائيا مـــثارة، كما انها تميز عن النشاط الكيميائى، فلربما الجزيئات المثارة تفقد طاقتها بطرق غير كيميائية أو ربما تحدث إطلاق التفاعلات الناتج كيميائى كبير. كما يمكن التعبير عن الكفاءة للتفاعلات الكيميائية، كمية كفاءة الكم (ϕ) ستعين بواسطة العلاقة الآتية:

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلات المختفية أو المواد الناتجة لكل وحدة زمن}}{\text{عدد الكم الممتص لكل وحدة زمن}} \quad (7)$$

وعملـــية تصدر الكم أو كفاءة الكم قد أدخلت بواسطة اينشتاين لأن عملية التردد للفوتونـــات وناتج الكم الملحوظ يتغير من مليون لأقل جزئية صغيرة جدا للوحدة. فعندما شـــدة ضـــوء لمنـــبع عـــال الكثافة مثل اللمبات الوميضية أو الليزر المستخدمة (كثنائية الفوتونية) ستحدث تأثير كيميائى التى تحسن قانون أينشتاين التطبيقى. الجزيئات فى بعض الأحـــيان تمـــتص فوتونيـــن معـــا فى وقت واحد عند شدة كثافة عالية. التأثير الفوتونى المشـــترك الإضـــافى الـــذى له الطول الموجى الأطول الممتص فى مرحلة شبه مستقرة (metastable) ســـيعطى (شـــقوق حرة أو حالات ثلاثية) لأيونات هذا بالنسبة لفعل أول فوتون. وخصوصية نواتج الفوتون وناتج الكم هنا تعتمد على شدة الضوء. وتصور ناتج الكـــم يمكن أن يمتد لأى عمل إما فيزيائى أو كيميائى يتبعه امتصاص ضوء. وناتج الكم هو:

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات الواقعة تحت العمليات لتحدث تفاعلات}}{\text{عدد الكميات الممتصة (الفوتونات)}} = \frac{\text{معدل العمليات}}{\text{معدل الامتصاص}} \quad (8)$$

التحليل الطيفى والكيمياء الضوئية:

مبدئـــيا فـــيما مضى العمليات الضوئية ما هى إلا عبارة عن امتصاص فوتونات بواســـطة الجزيـــئات ممـــا يـــؤدى لخلق جزيئات مثارة، وعليه توجد علاقة بين التحليل الضـــوئى والكيمياء الضوئية. وميكانيكا الكم قد يكون لها دور حيوى فى وصف حالات الطاقة للجزيئات.

ومـــن المعلـــوم أن اى تفـــاعل كيميائى حيث تكون الطاقة المطلوبة فى اتجاهين أحدهما طاقة تنشيط E_a، ثانيها إنتالبى أو حرارة تفاعل ΔH وعملية احتياج طاقة التنشيط الناشـــئة تتوقف على التجارب، وشحنة السحابة الإلكترونية للمواد المتفاعلة المرافقة التى يمكن أن تؤدى إلى عملية التنافر. كما أن المواد المتفاعلة يجب أن تمتلك كمية من الطاقة كافـــية (طاقة الالتقاء الكافى) للتغلب على هذا التنافر وهو ما نعبر عنه بحاجز الطاقة أو بالطاقـــة الانتقالـــية لتعطى ناتج التفاعل أو ما يسمى (بثمرة التفاعل)، كما أن الحرارة أو الإنثالـــبى مـــا هى إلا محصلة التغير فى الحرارة المصاحبة لعمليات كسر الرباط للمواد المـــتفاعلة أو تزاوج للمواد الناتجة (الروابط لنواتج التفاعل). ففى التفاعلات الحرارية أو الـــتفاعلات الـــتى تجـــرى فـــى الظلام، فطاقة التنشيط قد تعوض كطاقة حرارية، وفى التفاعلات الكيميائية فالطاقة الإنتقالية قد تؤدى إلى إثارة إلكترونية وأحد النواتج ربما يوجد فى الحالة المثارة.

كمـــا أن طاقـــة تفكـــك الرباط لكل مول لمعظم الجزيئات تقع بين 150 ك جول و 600 ك جـــول والواقع بين 800 نانو ميتر، 200 نانوميتر على الترتيب، الذى يقع فى المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية القريبة للطيف الإلكترومغناطيسى كمغير المنطقة للطاقة المطلوبة للإنتقال الإلكترونى لمعظم الذرات والجزيئات. فمثلا الإنثراسين له حزمة ضـــوء امتصاص عند طول موجى قيمته العظمى 365 نانو ميتر. هذا يعنى أن الفوتون عـــند هـــذا الطول الموجى الممتص بواسطة تلك الجزيئات لأخذه من حالة المنطقة الأقل الأرضية إلى الحالة المثارة أى من E_1- أرضية إلى E_2- مثارة ومن علاقة بوهر لمكافى الطاقة للفوتون لهذا الطول الموجى يمكن حساب الفرق بين الطاقتين كما يلى:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

وهنا h- ثابت بلانك ، C- سرعة الضوء λ- الطول الموجى ν- التردد للإشعاع الممتص.

وعـــندما نعـــبر عـــن العـــدد الموجـــى بمقلوب السم (cm^{-1}) أو الطول الموجى بالنانوميتر (nm)، أو بالاستبدال بالنسبة لقيم C, h سرعة الضوء نحصل على:

$$E = h\nu = hC\bar{\nu} \qquad \& \ \nu = C\bar{\nu} \qquad (10)$$

$$= \frac{hc}{\lambda} \qquad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \qquad (10)$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-27} \text{ erg s} \times 2.998 \times 10^{8} \text{ cm s}^{-1}}{313 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$= 5.44 \times 10^{-12} \text{ erg photon}^{-1}$$

وخلال التفاعل

$$= \frac{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^{-4}}{6.346 \times 10^{-19}}$$

$$= \frac{5.23 \times 10^{+19} \times 6.345 \times 10^{-19}}{8.52 \times 10^{-3} \times 2.3 \times 10^{4}} = 0.17$$

وهذا يعنى أن ϕ = $\frac{\text{عدد الجزيئات المتفككة}}{\text{عدد الكم الممتص}}$

الوحدات والأبعاد:

طبقا للمعاهد الحديثة، للكميات المناسبة والمعبر عنها للوحدات فى الأنظمة القياسية. واستبدال نظام السم جرام/ ثانية فى (cgs). فى هذا النظام وحدة الطول (m) والكيلو جرام kg والزمن (s) وكل الوحدات الأخرى قد تشتق من الوحدات الأساسية، كما أن الطاقة الحرارية بالسعر الحرارى قد يستبدل بالكيلو جول أو بإرج وثابت بلانك فيه ثابتة وقيمته 6.62×10^{-34} جول ثابتة. وسرعة الضوء 3×10^{8} طول الموجة للإشعاع (λ) يعبر عنها بالنانوميتر 10^{-8} متر.

ولهذا فالوحدات القياسية العالمية.

$$E = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ JS} \times 3.00 \times 10^{8} \text{ m s}^{-1}}{365 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.44 \times 10^{-19} \text{ photon}^{-1}$$

هذه الكمية من الطاقة الموجودة فى الفوتون ذو الطول الموجى 365 نانوميتر، وبالتالى فإن عدد أفوجادرو يعرف فى هذه الحالة بالقيمة الذاتية (إنشتاين) وكمية الطاقة الممتصة لنقل واحد مول من الأنثراسين إلى أول حالة إلكترونية مثارة هى:

$$= 5.44 \times 10^{-19} \quad \times \quad \text{phot}^{-1} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ phot. mol}^{-1}$$

$$= 3.27 \times 10^{5} \text{ mol}^{-1} \quad = 327 \times \text{kJ mol}^{-1}$$

هذه الكمية من الطاقة قد تحتوى لواحد مول من المادة أو واحد لإينشتاين فوتون لطول موجى 365 نانوميتر، وقد يعبر عنها بالمقدار نانومتر للطول الموجى ويمكن حسابها من التعبير:

$$\frac{1.196 \times 10^{8}}{\lambda} \text{ KJ einstein}^{-1} \qquad (12)$$

ومعدل الامتصاص قد يعبر بالإنشتاين لكل وحدة مساحة لكل ثانية:

$$I_a = \frac{1.196 \times 10^2}{\lambda} \text{ einstein } m^{-2} s^{-1} \qquad (13)$$

وغالبا طاقة الإشعاع قد يعبر عنها بالكيلو سعر حرارى لكل مول (ك سعر/ مول) وعموما (١ سعر حرارى = 4.18 جول) وثابت التناسب (hC) يتضمن فى هذا المكان، كذلك وحدات الإلكترون فولت قد يستخدم كطاقة لواحد أو جزئ حدث أو واقع. الجهد الكيميائى لواحد فولت وهذا يعنى لواحد إلكترون لكل جزئ. جدول (١).

بعض القيم الطاقة الإشعاعية فى المنطقة المرئية وفوق البنفسجية:

المنطقة	مدى الطول الموجى بالنانومتر	الطول الموجى سم$^{-١}$	ك جرام	الطاقة بالمول$^{-١}$ ك سعر	إلكترون فولت
فوق البنفسجية	٢٠٠	٥٠,٠٠٠	٥٩٨	١٤٢,٩	٦,٢٠
البنفسجية	٤٠٠	٢٥,٠٠٠	٢٩٩	٧١,٤	٣,١٠
الأزرق	٤٥٠	٢٢,٢٢٢	٢٦٦	٦٣,٥	٢,٧٦
الأخضر	٥٠٠	٢٠,٠٠٠	٢٣٩	٥٧,١	٢,٤٨
الأصفر	٥٧٠	١٧,٥٤٤	٢٥٩	٤٩,٩	٢,١٦
البرتقالى	٥٩٠	١٦,٥٤٩	٢٠٣	٤٨,٥	٢,١٠
الأحمر	٦٢٠	١٦,١٢٩	١٥٢	٤٥,٩	٢,٠٠
	٧٥٠	٢٣,٣٣٣	١٥٩	٣٨,٠٠	١.٦

$$\lambda(nm) = \frac{C}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}} cm^{-1} = 10^{-9} cm$$

$1 \text{ Cal} = 4.186 \text{ J}$

$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$

$1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2.859 \text{ Cal mol}^{-1}$

$= 0.0135 \text{ KJ mol}^{-1}$

$1 \text{ ev mol}^{-1} = 23.06 \text{ K Cal mol}^{-1}$

$= 96.39 \text{ KJ mol}^{-1}$

obeikandl.com

كمـــا أن شـــدة انســـياب منـــبع الضـــوء يعـــرف بـــالقوة وات لكل وحدة مقطع عرض ($Watt = Js^{-1}$) إذا القـــوة لكل وحدة زمن لكل فوتون له طاقة مصاحبة له. شدة الضوء (I) يعبر عنها بالكم م$^{-٢}$ ثانية$^{-١}$. سنحصل على $E = nh\bar{\nu}C$. كما أن

$$\text{القوة} = \frac{\text{وات}}{\text{م}^{٢}} = \frac{\text{جول}}{\text{م}^{٢}\ \text{ثانية}} \qquad \text{أى أن}$$

$$I = \frac{n}{m^2 s} = \frac{E}{h\bar{\nu}C} - \frac{J}{m^2 s}$$

$$= \frac{Watt}{hc\bar{\nu}} = 5.03 \times 10^{24} \times \lambda\ (nm) \times power \times (watt)$$

أيضا $$I = \frac{einstein}{m^2 s} = 8.36 \times \lambda(nm) \times power \times watt$$

مثال:

أشـــعة اللـــيزر مكـــون مـــن هيليوم- أرجون له قوة مقدارها 2×10^{-3} w عند 632.8 nm تشـــع كمـــية كـــم مقدارهـــا $6.27 \times 10^{15}\ s^{-1}\ m^{-2}$ أو إينشـــتاين قـــدره $.66 \times 10^{-8}\ s^{-1}\ m^{-2}$

فلو ان منطقة أو مساحة إناء التفاعل معرضة للأشعة هى (A) إذا معدل الإسقاط ستعين بالشدة (I) مضروبة فى المساحة (A).

الانبعاث الحرارى والتوهج الضوئى:

يمكـــن للذرات أو الجزيئات أن تمتص كمية من التردد للإشعاع بواسطة التركيب الإلكـــترونى لهـــا عند ظروف خاصة يمكنها الفقد لتلك الترددات أو الفقد لإشعاعها. وقد يعرف الامتصاص الكامل أو المثالى لواحد سوف يمتص كل الإشعاع الساقط عليه وأيضا يشـــع مرة أخرى كل تلك الترددات بكفاءة واحد وكأنه مثل المرآة العاكسة. ويعرف هذا الجســـم الماص والفاقد بطاقة واحدة بالجسم الأسود. وقد يعرف عن تلك وهى وجود حالة الاتزان الحرارى مع الوسط المحيط به وهذا يعنى أن معدل الامتصاص ومعدل الإشعاع متســـاويان بقـــانون (كرينتشـــوف). هذا الاتزان قد يتغير الطاقة من منبع آخر داخله إليه الجزيـــئات المثارة إلكترونيا بواسطة الضوء ليست فى حالة أتزان حرارى مع الجزيئات الأخرى المجاورة.

obeikandl.com

إذا مجموع الطاقة الكلية E لكل أطوال الموجات الإشعاعية لكل م^{2} ثانية بواسطة الجسم الأسود عند درجة حرارة يكن إيجادها بقانون استيفان- بولتزمان (Stefan-Boltzmann).

$$E = \sigma T^4$$

حيث σ ثابت استيفان وهو يساوى 5.699 x 10^{-8} جول متر درجة ثانية ومن قانون بلانك للإشعاع الطاقة لكل m^2 للإشعاع أو شدة الإشعاع α المطوقة الذى لها طول موجى (λ) ما بين ,(λ + dλ) هى ($\rho_\lambda d\lambda$) لتصبح:

$$\rho_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hC}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{(e^{hc/\lambda KT}-1)} = \frac{C_1}{\lambda^5}\left(\frac{d\lambda}{e^{C_2/\lambda T}-1}\right) \qquad (15)$$

حيث C_1 تساوى 4.992 x 10^{-24} جول م$^{-1}$، C_2 = 1.439 x 10^{-2} م درجة وثابت بولتزمان 1.38 x 10^{-28} جزئ$^{-1}$.

والمقابل شدة الإشعاع خلال مدى التردد من (ν-) وحتى (ν + dν) يكون:

$$\rho_\nu\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3}\frac{d\nu}{e^{h\nu/KT}-1} \qquad (16)$$

وبضرب المعادلة (15) بالمقدار (C/4) حيث (C) سرعة الضوء وعملية يمكن أن تغير المعادلة لشدة الضوء إلى الطاقة الإنسيابية E الطاقة المشعة فى وحدة الجول (J) لكل ثانية لكل وحدة مساحة خلال وحدة طول الموجة المرتحلة عند طول موجى λ (كما يمكن التعبير بالنانوميتر) بواسطة الجسم الأسود لمساحة السطح A من هنا:

$$\Delta E = E_\lambda d\lambda = \frac{C}{4}\frac{8\pi hC \times 10^{-7} \times A}{\lambda^5(e^{hc/\lambda KT}-1)}\, d\lambda \text{ J s}^{-1}\text{ m}^{-1}$$

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{2\pi hC^2 \times 10^{-7} A}{\lambda^5} \text{ J s}^{-1}\text{ nm}^{-1} \qquad (17)$$

$$= \frac{3.44 \times 10^{-7} A}{\lambda^5(e^{hc/\lambda KT}-1)} \text{ watt nm}^{-1}$$

وللتعبير عن وحدة الكم s^{-1} m^{-1} (متر$^{-1}$ ثانية$^{-1}$) ومعادلة بلانك hν التى تقسم بواسطة طاقة لواحد كم.

$$Q_\nu \text{ (quanta/m}^2\text{ s)} = \frac{\rho\nu(J/m^3)}{h\nu} = \frac{8\pi}{C^3}\left(\frac{\nu^2}{e^{h\nu/KT}-1}\right) \qquad (18)$$

حيث Q_ν شدة الكم لكل وحدة تردد لكل ثانية، ومعدل الإشعاع لكل وحدة مساحة لكل وحدة عدد موجى مار سوف نحصل عليه وذلك بالقسمة على المقدار (C/4).

معادلـــة بلانـــك تطبق بشكل محدد للإشعاع فى الفراغ عند الصفر المطلق، لكن بالنســبة للطــول الموجى فى المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية من منبع التوهج. بالنســبة لحـــرارة منخفضة والتردد فى مدى الضوء $e^{h\nu/KT} >> 1$ وللتيسير يمكن عمل الاتى:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} e^{-h\nu/KT} \qquad (19)$$

$$Q_\nu = \frac{8\pi h\nu^2}{C^3} e^{-h\nu/KT} \qquad (20)$$

ينبعــث الضـــوء مـــن الجســـم الأسود كلية كناتج لحرارة عالية كما فى الانتفاخ الكهـــربى والذى يعرف بالإشعاع الحرارى أو التوهج الحرارى. وكمية التوهج الحرارى سواء كميا أو بالكيف عبارة عن دالة الحرارة فقط.

والطول الموجى لمعظم الإشعاع المنبعث القوى فى الطيف المتواصل من الجسم الأسود سوف نحصل عليه بقانون وأين للإزاحة (Wien's). $b = \lambda_{max} T$ حيث b- ثابت وايـــن ويساوى 2.88×10^{-3} درجة كما فى الانبعاث الفلورسينى للمبات الأنبوبية، تعتبر ليســـت دالة للحرارة ويعرف هذا التوهج الضوئى بالضوء البارد، وهو مميز لهذا النظام الماص.