

## الباب السابع

### العمليات الأولية للكيمياء الضوئية

تقسيم التفاعلات الكيميائية الضوئية:

تنقسم التفاعلات الضوئية الكيميائية إلى قسمين أحدهما أدياباتيك - عند ثبوت الحرارة أو غير ثابت الحرارة - داياباتيك (adiabatic or diabatic) معتمدا على سير طول طاقة الوضع للسطح كدالة لإحداثيات التفاعل. فلو حدث تغير كيميائي على نفس طاقة الوضع للسطح مستمرة فالتفاعل يعرف بأنه تفاعل يتم عند حرارة ثابتة. ولو حدث تورط عبور طاقة الوضع للسطح فإن مثل هذه الحالة تعرف بالحالة داياباتيك - غير فجائية، فبناءً لهذا المقياس العملية الأولى حيث يحدث التفاعل للكيمياء الضوئية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة في حالة اصطدام مع الحالة الانتقالية.

والنواتج في تلك الحالة سوف يكون في الحالة المثارة إلكترونياً وبناءً على تلك الصفات التي اكتسب من حالة الاصطدام يمكن تعيينها بواسطة التوهج أو بواسطة الصفات الكيميائية الضوئية. فمثلاً التكسير الضوئي للجزيئات الصغيرة في الحالة التجارية كما  $Cl_2 + hv \rightarrow Cl^- + Cl$ . وانتقال بروتون في الحالة النشطة المثارة يكن تقسيمه كتفاعل أدياباتيك. لكن معظم التفاعلات الكيميائية الضوئية في السطح المكثف تحدث من ناتج الجزيئات في الحالة الأرضية، مشيراً لذلك عن عدم انتقال إشعاع من أسطح الطاقة العليا إلى طاقة الوضع للسطح الأدنى للنظام قبل أن يتم التفاعل الكيميائي، أى قبل الوصول إلى إتمام الناتج. هذه العملية تعتبر كحالة وسطية كما هو مبين الشكل (1). ففي بعض الحالات الوسطية التفاعل حيث بعض من تلك المواد المتفاعلة ربما يحدث هروب لفقد الطاقة ويكون كاف للوصول للناتج النهائي. وهذه العملية قد تحكم بواسطة طاقة التحويل، كمية التحرك، التناسقية وقواعد اختيارية لتلك العملية عديمة الإشعاع ويمكن تطبيقها. هذه القواعد ربما تتأثر بواسطة قوى محلية عند نقطة التقاطع الداخلي التي تشمل:

١- تفاعلات التركيب الإلكتروني.

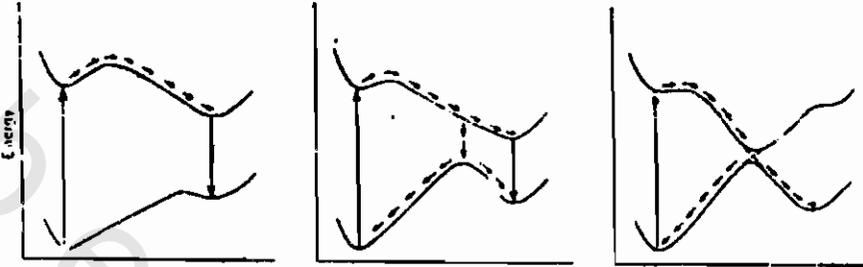
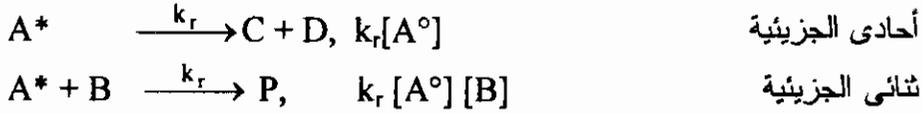
٢- معامل فرانك-كوندون أو التفاعل الاهتزازي.

٣- التفاعلات المغناطيسية مثل ازدواج غزل - الرباط.

ثوابت معدل التفاعل وفترة العمر لحالات الطاقة النشطة:

الزمن المسموح لكي يتم التفاعل هو درجة الفترة الزمنية للحالة النشطة أو أقل من ذلك عندما تتنافس خطوة التفاعل مع عمليات ضوئية أخرى. والتفاعل الضوئي يمكن أن يكون أحادي الجزيئية، أو ربما تحتاج إلى جزئ آخر إما أن يكون لنفس المواد

المتفاعلة أو تختلف كما في حالة التكسير الضوئي أو الأزمرة. العمليات الأولية ربما تولد شقوق حرة ثانوية. ومعادلة الحاضة لتلك العمليات هي:



احداثيات التفاعل

شكل (١): تقسيمات تفاعلات الكيمياء الضوئية بناء على طبيعة طاقة السطح الوصفية أو طاقة الوضع للسطح أ- ناتج حالة نشطة، حالة وسطية وناتج لطاقة أرضية.

التفاعلات الضوئية الكيميائية يلاحظ حدوثها من حالات أقل نشاطية أو إثارة أحادية أو ثلاثية. علما بأن الحالة الحادية تمتلك طاقة عالية ولكن فترة زمنية قصيرة  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  ثانية ولكن العكس للحالة الثلاثية حيث تأخذ طاقة أقل وفترة زمنية طويلة  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  ثانية. والدراسة المهمة هو دراسة الكيمياء الضوئية التي تؤدي في النهاية إلى تفاعل.

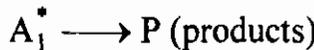
كفاءة تفاعل الكيمياء الضوئية يمكن تعيينها من ناتج الكم  $\phi_R$ .

$$\phi_R = \frac{\text{معدل التفاعل}}{\text{معدل امتصاص الإشعاع}} = \frac{+ d[P]/dt \text{ or } - d\chi/dt}{I_0 \times \text{fractional absorption s}^{-1} \text{cm}^{-3}}$$

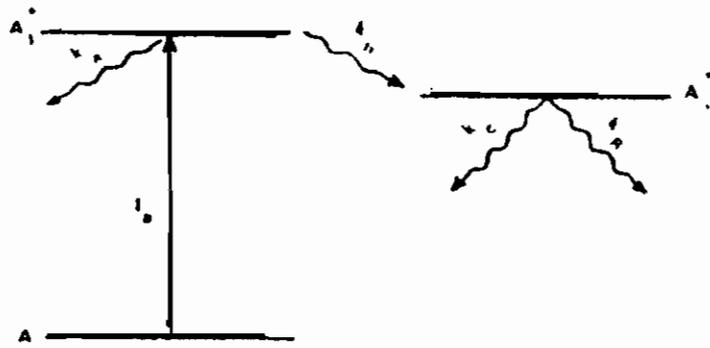
كمية المول المتكونة أو كمية المول المستهلكة سم<sup>-3</sup> ثانية<sup>-1</sup>

امتصاص اينشتاين سم<sup>-3</sup> ثانية<sup>-1</sup>

فنواتج الكم للتفاعل يعتبر متعلق لفعالية الحالة فقط، فلنعتبر التفاعل التالي:



حيث  $A_1^*$  ليست الحالة المثارة، وهذه الحالة تأتي بعد عدة تصادمات ضوئية ولو أن  $A_1^\circ$  هي الجزيئات المثارة مبدئيا وفي هذه الحالة يمكن وضع مخطط لتلك العملية شكل (٢).



شكل (٢): شكل تخطيطي يبين حالة التفاعلات الضوئية التي لحدثت من المواد المتفاعلة من الحالة الابتدائية النشطة.

ويمكن تفسير بعض الرموز الموضوعية على الشكل وهي كالتالي:

$-k_a$  - مجموع ثوابت المعدل لعملية تلاشي الطاقة للمركب  $A_i^*$  عدا الانتقال بواسطة  $A_i^*$ .

$-k_b$  - ثابت معدل للمرور إلى الجانب الآخر للمركب  $A_i^*$ .

$-k_c$  - مجموع ثوابت المعدل لتلاشي الطاقة للمركب  $A_i^*$  عدا عملية التفاعل الضوئي.

$-k_R$  - ثابت معدل تكوين النواتج.

$-I_a$  - معدل الامتصاص = معدل تكوين المادة  $A_i^0$ .

وفترة العمر للحالات النشطة تعتبر صغيرة وبتطبيق الحالة الثابتة التقريبية لإيجاد التركيز النشط.

$$[A_i^*] = \frac{I_a}{I_a + k_b} \quad (1)$$

$$[A_i^*] = \frac{k_b[A_i^*]}{k_c + k_R} = \frac{k_b I_a}{(k_c + k_R)(k_a + k_b)} \quad (2)$$

ومعدل تكوين الناتج

$$d[P]/dt = k_R [A_i^*] \quad (3) \text{ تفاعل أحادي}$$

$$d[P]/dt = k_R [A_i^*] [B] \quad (4) \text{ تفاعل ثنائي}$$

بالنسبة لأحادي الجزيئية نحن نحصل

$$\text{Rate} = k_R [A_i^0] = k_R \frac{k_b}{k_c + k_R} \frac{1}{k_a + k_b} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \phi_R &= \frac{k_R [A_i^0]}{I_a} = \frac{k_R k_b}{(k_c + k_R)(k_a + k_b)} \quad (6) \\ &= (k_R \tau_{A_i^0}) (k_b \tau_{A_i^*}) \end{aligned}$$

حيث  $\tau_{A_i^0}$ ،  $\tau_{A_i}$  فترة العمر للحالة النشطة والحالة الابتدائية المثارة تحت كل الظروف

المعملية. والفعالية يمكن تعيينها بواسطة ناتج الكم  $\phi_R$  بالعلاقة الآتية:

$$\phi_R = k_R \tau_{A_i^0} \pi, k_j, \tau \quad (8)$$

(ثابت التفاعل) (ثابت معدل التفاعل)

(ثابت معدل الناتج وفترات)

(العمر لكل الحالات العالية المثارة)

وثابت معدل  $k_R$  يكون

$$k_R = \frac{\phi_R}{\tau_{A_i^0} \pi k_j \tau_j} \quad (9)$$

من الواضح إذا إيجاد النشاطية النوعية للحالة النشطة وذلك من معرفة المعلومات

للثوابت التالية  $k_a$ ،  $k_b$ ،  $k_c$  وهكذا. والتي لها مغزى في عمليات الإشعاع وعدم الإشعاع،

الإطفاء الكيميائي، الإطفاء الفيزيائي. ويمكن إيجاد الحالات الخاصة الآتية:

١- لو التفاعل الداخلي من حالة آتية بواسطة الامتصاص.

$$A_i^0 = A_i^0, k_R = \phi_R / \tau_{A_i} \quad (10)$$

٢- لو أن ناتج الكم للتفاعل هو الوحدة وبالتالي يكون التفاعل بسيط.

$$k_R = \frac{1}{\tau_{A_i}} \quad (11)$$

٣- في الحالة العامة لتفاعل الرتبة الأولى حيث لا يحدث من الحالة الابتدائية المثارة وناتج

الكم ليست مساوية للوحدة.

٤- وبالنسبة لتفاعل ثنائي الجزيئية، فيكون المطلوب هو معرفة تركيز الناتج B

$$\phi_R = \frac{k_R [A^*][B]}{I_a} = \frac{k_R k_b [B]}{(k_c + k_R)(k_a + k_b)} \quad (12)$$

وحيث أن نشاطية الحالة المثارة يمكن إيجادها ببساطة وذلك من قياسات فترة العمر لحالة

عند تركيزات مختلفة [B].

$$k_R = \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) / ([B_2] - [B_1]) \quad (13)$$

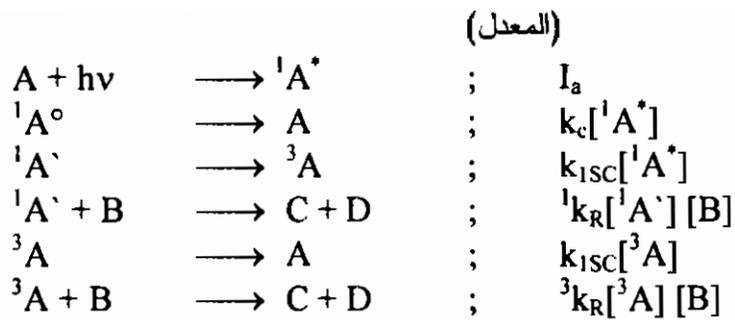
لهذا، فالقيم المحدودة في كل الدراسات النشاطية هي الفترة الزمنية للحالة الجديرة

بالذكر، كما أن الفترة الزمنية القصيرة للحالة النشاطية العالية، ربما تكون أقل كفاءة في

تكوين الناتج للفترة الزمنية الطويلة، لحالة أقل نشاطية. ولندع لعمل مخطط حالات التفاعل

التي تحدث إما من الحالة النشطة الأحادية أو تتابعيا لحالات ثلاثية بفرض عدم انبعاث من

الحالة الأحادية أو الثلاثية، فنحن نحصل على:



وبالنسبة لتفاعل أحادي فيكون ناتج الكم  $^1\phi_R$  يعطى بهذه المعادلة الآتية:

$$^1\phi_R = \frac{^1k_R[B]}{k_{Ic} + ^1k_R[B] + k_{ISC}} = ^1k_R \tau [B] \quad (14)$$

حيث فترة العمر  $\tau$  لكل الحالات الأحادية وبالمثل للحالة الثلاثية  $^1\phi_R$  ناتج الكم كما يلي:

$$^3\phi_R = \frac{^3k_R[B]}{k_{ISC}^T} + 1 \cdot \frac{k_{ISC}}{k_{Ic}} + 1 = ^3k_R [B]^3 \tau \phi_{ISC} \quad (15)$$

بالنسبة لحدوث تفاعل في المحاليل عند معدل انتشار - منظم، فلو أن  $^1k_R \approx 10^9$

$\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  ويهمل الحد  $k_{Ic}$ ، والحد  $k_{ISC} \approx 9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  والتركيز  $[B] = 0.1 \text{ M}$ . إذا

كفاءة الحالة الفردية في المعادلة (١٤) هي

$$^1\phi_R = \frac{10^9(0.1)}{9 \times 10^9 + 10^8(0.1)} = 10^{-1}$$

ولو فرض في الحالة الثلاثية مع نشاط تقريبا  $10^4$  أقل من الحالة الفردية ففي هذه الحالة

$^3k_R \approx 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  وبفرض أن  $\phi_{ISC} = 1$ ،  $k_{ISC}^T \approx 9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  ففي هذه الحالة

نجد أن:

$$^3\phi_R = \frac{10^5(0.1)}{9 \times 10^4 + 10^5(0.1)} = 0.1 = 10^{-1}$$

في هذه الحالة وبفرض أن الحالة الثلاثية أقل نشاطية عن الحالة الفردية تقريبا

بعشرة آلاف مرة، نجد أن حاصل الكفاءة واحد. والزمن الكلي أو فترة العمر  $^1\tau$ ، والشغل

الخارجي هو  $10^{-9} \text{ s}^{-1}$  وأما بالنسبة للحالة الثلاثية فتكون القيمة والخاصة بالفترة

العمرية هي  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  الجزيئات النشاطية الابتدائية ربما تؤدي لبدء تفاعل سلسلة ثم

يؤدي إلى عدد كبير لناتج الجزيئات وكل الوصول إلى السلسلة في النهاية. وبالنسبة

لتفاعلات عديمة السلسلة فإن ناتج الكم لتلك العمليات للكيميائية الضوئية والفيزيائية

الضوئية يجب تضم إلى الوحدة وذلك بالنسبة لعمليات أحادية الفوتون (وحدة الكم

الضوئي) لو أن العملية تحدث فقط لحالة أحادية فقط.

$$\phi_R + \phi_f + \phi_{IC} + \phi_{ISC} \simeq 1.0$$

وبالتالى فإن ناتج الكم لعملية أولية ضوئية كيميائية تختلف عن تلك للناتج النهائى عند حدوث تفاعل جانبي (ثانوى). والتفاعلات الوسيطة (المرحلة الانتقالية) يمكن دراستها وذلك بواسطة تقنية خاصة فمثلا بالتحليل الضوئى المتوهج، بوسيلة القاطع الدوار أو الماسح الذرى وأيضا تستخدم الأجهزة العلمية لذلك وهى أجهزة فوق البنفسجية، تحت الحمراء، الرنين المغناطيسى النووى وعند الحصول على ناتج قليل، يجب إعادة تركيب النواتج بناءا على تأثير فجوات المذيب.

إيجاد ثابت معدل المتفاعلات:

دائما وأبدا من المعلوم لإيجاد ثابت معدل التفاعل فإننا نتوقف على حالة النظام للمواد الأولية والنهائية أو المختفية والتي سوف تظهر كناتج تفاعل. وإذا فرضنا أن التفاعلات قد تحدث فى الحالة الثلاثية فإن التفاعلات قد تبنى على خطوة الانبعاث الفلورسينى.

$$\begin{aligned} \phi_R^0 &= - \frac{I_a}{I_a} \frac{d[X]}{dt} = \frac{k_{ISC}}{k_{IC} + k_{ISC} + k_f} \cdot \frac{k_R[B]}{k_{ISC}^T + k_R[B]} \\ &= \phi_{ISC} \frac{k_R[B]}{K_{ISC}^T + k_R[B]} = \frac{1}{\phi_{ISC}} + \frac{1}{\phi_{ISC}} \frac{k_{ISC}^T}{k_R[B]} \end{aligned} \quad (16)$$

فى هذه المعادلات البسيطة، فبرسم مقلوب  $[\phi_R^0]$  مقابل مقلوب  $[B]$  فإنها تعطى خط مستقيم، قاطع للمحور الصادى الأمر الذى من الجزء المقطوع يعطى  $\phi_{ISC}$ ، ويكون ميل/ الجزء المقطوع هى كنسبة المقدار  $k_{ISC}^T/k_R$  وثابت المعدل  $k_R$  يمكن تعيينها بواسطة طريقة الترجيح أو التباديل والتوافق. ويمكن إجراء التفاعل فى وجود مادة ثالثة والتى عليها إطفاء التفاعل فيزيائيا أو كيميائيا وذلك بواسطة تنافس التفاعلات الوسيطة الداخلية وفى هذه الحالة الثلاثية للمواد المتفاعلة تعتبر الوسيطة للتفاعل وأن خطوة الإطفاء هى:



ويصبح تعبير ناتج التفاعل الكمى هو:

$${}^3\phi_R = \phi_{ISC} \frac{k_R[B]}{k_{ISC}^T + k_R[B] + k_Q[Q]}$$

وتصبح نسبة الكم فى وجود وعدم وجود عامل الإطفاء هو:

$$\phi_R^0 / \phi_R = 1 + \frac{k_Q[Q]}{K_{ISC}^T + k_R[B]} = 1 + k_Q[Q] \quad (17)$$

وقد يعين تعبير استرن- فولمر Stern - Volmer وذلك عند ثبوت تركيز [B] ويرسم المقدار  $\phi_R^0 / \phi_R$ ، يلاحظ خط مستقيم، والميل يساوي ثابت الإطفاء  $K_Q$ .  
ولسو كررنا التجربة عند عدة تركيزات [B] ستعطى خط مستقيم مساويا للوحدة للجزء المقطوع والميل [K<sub>Q</sub>] يعتبر دالة للمقدار [B].

$$k_Q = \frac{k_Q}{k_{ISC}^T + k_R[B]} = k_Q \tau$$

فى هذه الحالة  $\tau$  - فترة العمر للحالة الثلاثية  $A^3$  فى وجود عامل الإطفاء ولو فرضنا أن  $(k_Q)$  - انتشار منظم فبالنالى  $\tau$  تعين كما يلى:

$$\frac{1}{k_Q} = \frac{k_{ISC}^T}{k_Q} + \frac{k_R[B]}{k_Q} \quad (18)$$

ويرسم  $1/k_Q$  مقابل [B] فإن الميل هو  $k_{ISC}^T$  والجزء المقطوع هو  $k_R$   
تأثير شدة الضوء:

الكم الواحد عندما يمتص لجزئ واحد تبدأ عملية التفاعل، ومعدلات التفاعل تتناسب طرديا مع شدة الضوء. والتفاعلات الجانبية لا ينظر إليها مبدئيا، وعلى أى حال تغير التناسب يعتمد على عملية التفاعل النهائى للسلسلة مثل الصدمات مع الجدار أو جزئ آخر ليعطى نسبيا ناتج ثابت. ومعدل التفاعلات ستتاسب لشدة (I) ولكن لو الذرات أو المجموعات النشطة تعود مرة أخرى لتعطى تركيب ثنائى الجزيئية، فإن معدل التفاعلات يتغير مع تغير الجذر التربيعى للشدة (I)، فى هذه الحالة فإن فترة العمر للوسط يمكن تعيينها من تغير المعدلات عندما الضوء الساقط يشتت وذلك بواسطة فرض قاطع دوار بسرعات مختلفة (الباب العاشر).

وعند ضوء شدته عالية، سيحدث تفاعلات ثنائية الكم. سيمتص بواسطة جزئ أو أكثر وعلى العموم. التفاعل يتم باثنين من الجزيئات (الباب الخامس) وبالتالي فإن معدن التفاعل يعتمد على مربع I.

تفاعلات الكيمياء - أنواعها

من المعلوم بأن الرباط الضعيف هو الذى يسبب التفاعل، وحيث أن الجزئ وهو فى الحالة المثارة بالطبع يختلف عن تلك الحالة الأرضية مع الاحتفاظ لكل من الطاقة ودالة الموجة لكل جزئ، ولكن يختلف من حيث الحالة الكيميائية التى لها إشعاعات لإنتاج حالة إلكترونية مثارة حيث تغير فعالية الجزيئات فى عدة طرق التى تعزز طبيعة أى تفاعل كيمياء ضوئية:

١- من حيث النواة غالبا ما تكون ضعيفة النطاق بشدة في الحالة النشطة عن الحالة الأرضية، وبالتالي ربما الجزئ يحدث له تفكك سريع. وحالة النشاط تؤدي إلى حالة تتأخر فإن التفكك سوف يحدث بكفاءة الوحدة. (تفكك ضوئي).

٢- حالات مختلفة الاهتزاز والدوران ربما تثير الجزيئات وربما تكون في حالة التفاعل حيث لمثل تلك الحالات لا تحدث مطلقا في الحالة الأرضية وذلك بناء على قاعدة فرانك-كوندون (تكافؤ أزمنة).

٣- الإلكترونات المدارية تعتبر في الحالة النشطة ضعيفة، وغالبا ما ينشر على منطقة فراغ واسعة، وبالتالي من السهل إزالته أو تحوله بواسطة كاشف كهربي (أي عملية أكسدة) electrophilic.

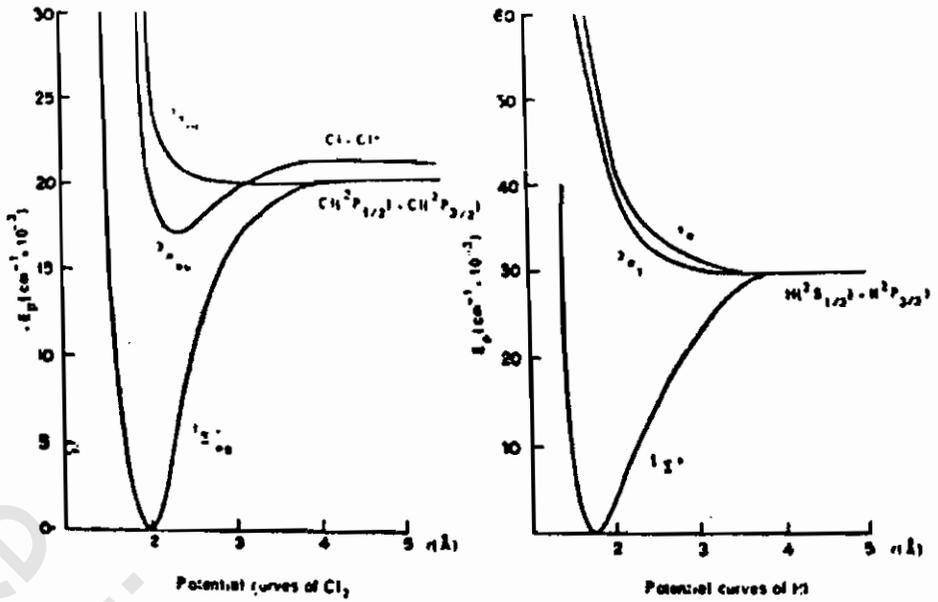
٤- الإلكترونات الخارجية المسثارة من السهل أن تتفاعل مع إلكترونات أخرى سواء زوجية أو أحادية لتكون رباط، وفي الحال تبدأ التداخل وتتوافق مع الجزئ المثار، فردية لزيادة في الميل الإلكتروني.

٥- في المركبات غير العضوية أو المركبات المترابطة ذات الأنظمة التكافؤ المتغيرة التي تؤدي لتفاعل أكسدة- اختزال وذلك بناء على عمليات انتقال إلكترون إما بواسطة داخل الجزيئات أو خارج الجزيئات (تفاعلات أكسدة- اختزال).

#### الجزيئات الضوئية أو التفكك الضوئي:

عملية حدوث التفكك المباشر للجزئ وذلك عند امتصاص طاقة إشعاعية تصبح احتمالها واقع وذلك عندما تكون الطاقة الممتصة أكبر أو مساوية لطاقة كسر الرباط. كما في شكل (٣). كما في تفكك جزئ الكلور، حمض الأيوديك. حيث يثار الجزئ إلى منطقة متصلة بمنطقة طيف الامتصاص ليتفكك حالا بوحدة كفاءة كم.

فعندما يتفكك الجزئ لمثل هذه الحالة فإنه يعرف بحالة التحلل الضوئي. وهذا يعنى من الممكن على الأقل واحد من الذرات يصبح في الحالة النشطة (المثارة) وأي زيادة في الطاقة سوف تظهر كطاقة حركية، وربما تلعب في زيادة نشاطية كيميائية الذرات مما يجعل الذرات بعيدة عن بعضها بمسافات كأنها في حالة غازية.



منحنى الجهد لجزئ الكلور

منحنى الجهد لحمض الأيوديك

شكل (٣): حالة تفكك جزئ الكلور وجزئ حمض الأيوديك.

كما أنه توجد علاقة تساعدنا على إشارة الطاقة لحالة الجسيمات الناتجة. هذه

العلاقة هي:

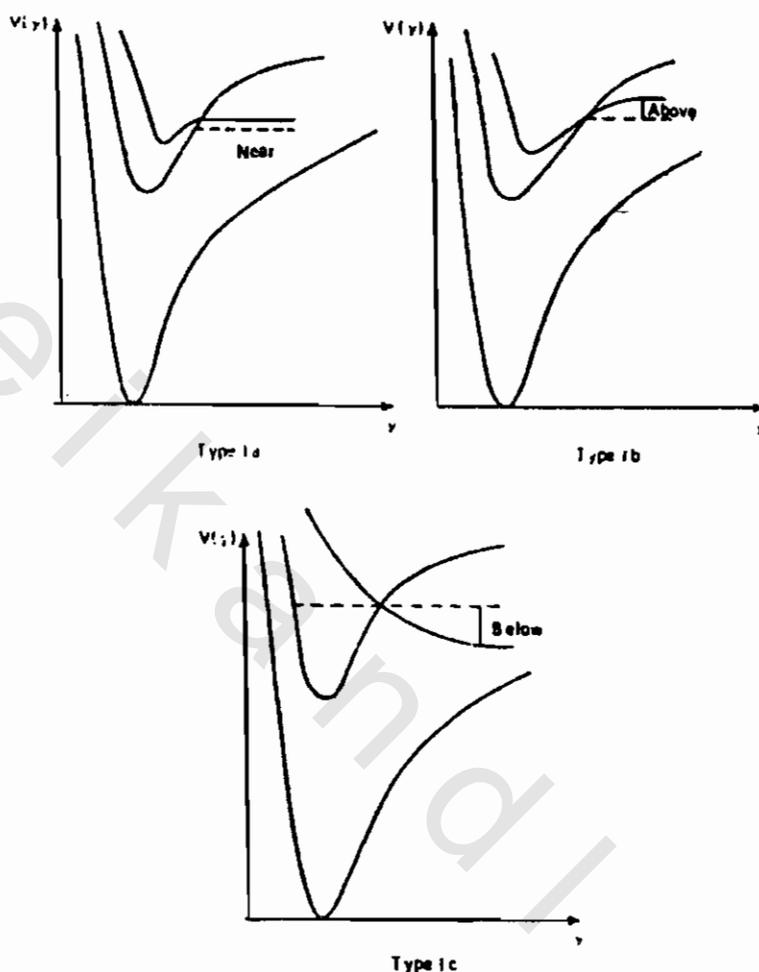
- ١- التناسقية المتواجدة في المواد الناتجة يجب أن ترتبط بحالة المواد المتفاعلة.
- ٢- وضع تلك الأربطة المتناسقة للمواد المتفاعلة والناتجة ليس من الممكن ترك حالة الطاقة الأقل للنظام المتناسق غير مترابط.
- ٣- حالات الطاقة لنفس التناسق لا تعارض القاعدة.

إذا يجب على المواد المتفاعلة والناتجة تقع على نفس طاقة الوضع السطحي والتفكك الضوئي ربما يحدث غالبا على إثارة أدنى منطقة الطيف المتلاصقة، لو أن حالة الطاقة العالية تقطع المنحنى عند نقطة مناسبة بحيث تؤدي إلى تفكك شكل (٣).

التحليل الضوئي للغاز:

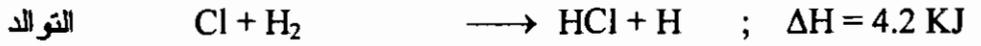
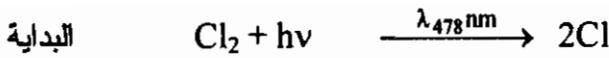
تمتص الهالوجينات والهالوجينات الحامضية ضوء في المنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية يرافقها انتقال نوعه  $\sigma_{R-X} \rightarrow \pi_X$  حيث أن R ربما تكون ذرات هالوجينية أو ذرات هيدروجينية أي يحدث انتقال للإلكترون غير المرتبط الموضوع على ذرة الهالوجين (X) إلى مستوى الطاقة المقابلة للجزئ R-X. الطاقة العالية الانتقالية تكون

وتكون مستمرة على كل الأطوال الموجية وعملية الانتقال تؤدي إلى  $1\Sigma_g^+ \rightarrow 111_u$  تفكك إلى ذرات غير نشطة  $X(^3P_{3/2})$  والعملية  $1\Sigma_g^+ \leftarrow 311_{ou}$  الانتقالية ستركب جزئيا وتميل إلى سلسلة ثانية صف واحدة من الذرات تنتج في الحالة المثارة  $3P_{1/2}$  شكل (٤).

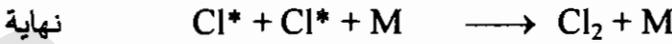


شكل (٤): وضع للتفسير الفوقى لجزئ ثنائي الذرية بواسطة الإثارة الضوئية.

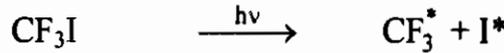
الحزمة الضوئية لحمض الأيوديك تبدأ عند  $360 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 218 \text{ nm}$ ) وتكون مستمرة ومن الواضح أن الجزيئات تثار إلى نقطة التناثر للحالة الإلكترونية العالية ناتج عن التفكك لكفاءة وحدة الكم ففي الحالة الغازية لمخلوط من الأيدروجين والكلور ذرة الكلور تتولد بواسطة التفكك الضوئي تبدأ في تفاعل سلسلة بفصل ذرة الأيدروجين من جزئ الأيدروجين.



نهاية التفاعل لتلك السلسلة يعتبر حساس جدا لظروف التجربة. فلو أن التفاعل هبط (يكبت) بواسطة جزيئات أخرى مثل الأوكسوجين في النظام، وعليه فإن المعدلات تتغير مباشرة مع شدة الضوء I. ففي الغازات النقية أو الإناء الكبير، سلسلة التفاعل ربما تكون طويلة  $\phi_{\text{HCl}} \simeq 10^5$ . وتنتهي السلسلة بواسطة جزيئات ذرية تكون مرتبطة بجزئ ثالث لنزع الطاقة الزائدة، هذه المعدلات تتغير  $\sqrt{I}$ .



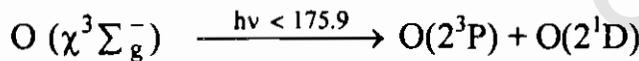
نظام آخر من حيث تأثير اللازر ( أداة لتضخيم إشعاع الترددات) قد يلاحظ على تحلل الإشعاعي لمركب  $\text{CF}_3\text{I}$  عند  $1.315 \mu\text{m}$ .



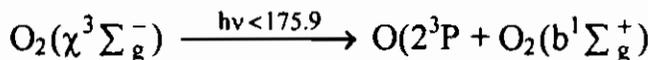
تأثير الليزر من الذرات المثارة إليكترونيا  $\text{I}^*$  - هذا النوع يعرف بالتفكك الضوئي الليزر. من هنا لا يوجد حالات اهتزازية ودورانية في ذرة اليود (I)، كفاءة إنتاج ( $\text{I}^*$ ) ربما تكون 100% هذه الأنظمة تشع في منطقة الأشعة تحت الحمراء.

### التحليل الضوئي الجوى (الفضائى)

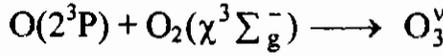
التفكك الضوئي للأوكسوجين فى ضوء الشمس ما هى إلا عمليات كيميائية ضوئية تحدث فى الفضاء الكونى. فأول انتقالية تحدث عند  $202 \text{ nm}$  للأوكسوجين على هذا الشكل  $\chi^3 \Sigma_g^- \leftarrow B^2 \Sigma_a^-$ ، والتي تعرف بحزم شومان - رانج (باب ٢) Schumann and Runge النظامية- حيث يندمج إلى سلسلة متصلة إلى ما بعد  $175.9 \text{ nm}$  ويرتبط مع أحد ذرة الأوكسوجين  $2^3\text{P}(\text{O})$  فى الحالة الأرضية والآخر فى الحالة النشطة  $2^1\text{D}(\text{O})$ .



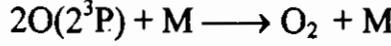
الحالة النشطة الذرية هى الحالة غير مستقرة لفترة زمنية عمرية طويلة جدا فى الغلاف الرقيق الفضائى العالى. والذرات ربما تفقد نشاطها بواسطة انتقال تلك الطاقة بعملية الصدمات مع جزيئات أوكسوجين مولدة لجزئ أوكسوجين فردى.



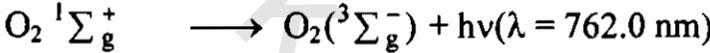
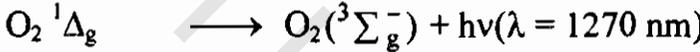
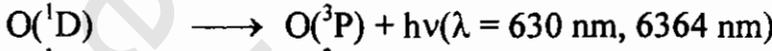
الأكسوجين الذرى فى الحالة الأرضية سيتفاعل مع جزئى الأكسوجين ليعطى أوزون فى حالة نشطة اهتزازية، حيث تحدث له عملية ثبات وذلك بواسطة فقد تلك الطاقة بواسطة جسم آخر ثالث (M) فى خطوة ثالثة:



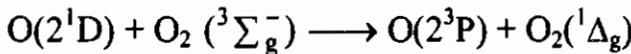
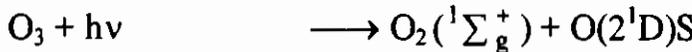
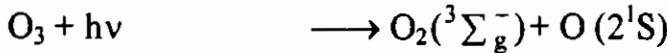
أيضا نرتين من الأكسوجين تعيد التركيب ليعطينا جزئى أكسوجين:



وعليه الانبعاث من تلك الحالة الإلكترونية الذرية النشطة وجزئيات الأكسوجين يؤدي إلى الوهج الليلي الهوائى (night air glew) الوهج الفضائى. حيث الضغط يكون منخفض مما يحدث تلالشى إشعاعى.



وحيث يوجد فرق واضح فى فترة النهاية وفى الليل لشدة هذه الحزم مقترحين منظم الكيمياء الضوئية للتركيز لتلك العناصر (species). وعليه تكوين وتكسير الأوزون يعتبر أحد تلك التقنيات المهمة حالة التركيز الثابتة للأوزون فى الفضاء الخارجى التى تعتبر صغيرة جدا ولكن قد يمتص بشدة فى منطقة فوق البنفسجية الغريبة، حيث يلاشى أو يتخيل الفضاء الخارجى من الضوء ذات الطول الموجى  $\leq 290 \text{ nm}$ ، حيث يعتبر مؤذ للمياه، فبدون هذا الغطاء فالحياء على الأرض مستحيلة والأوزون يعتبر ضعيف الامتصاص طوال المنطقة المرئية وغالبا قريب تحت الحمراء. الامتصاص فى المنطقة المرئية يكسر الأوزون إلى أكسوجين نرى وجزئى أكسوجين كلاهما عند المنطقة الأرضية ولكن عند  $\lambda = 264 \text{ nm}$  ذرات الأكسوجين المثارة يمكن إنتاجه كما فى التفاعل المتسلسل التالى.

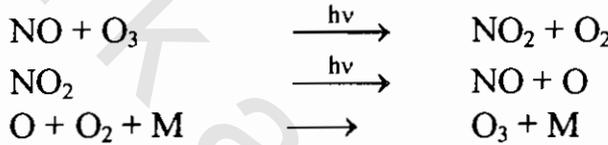


كمية ناتج الكم العظمى لحاصل تكسير الأوزون عند ضغط منخفض تعتبر قيمتها أربعة. وبالرغم من أن الأكسوجين فى الفضاء يتكون من العمليات الضوئية التحضيرية فى النبات بعض التحضيرات للأكسوجين وذلك من التحلل الضوئى لبخار الماء فى منطقة

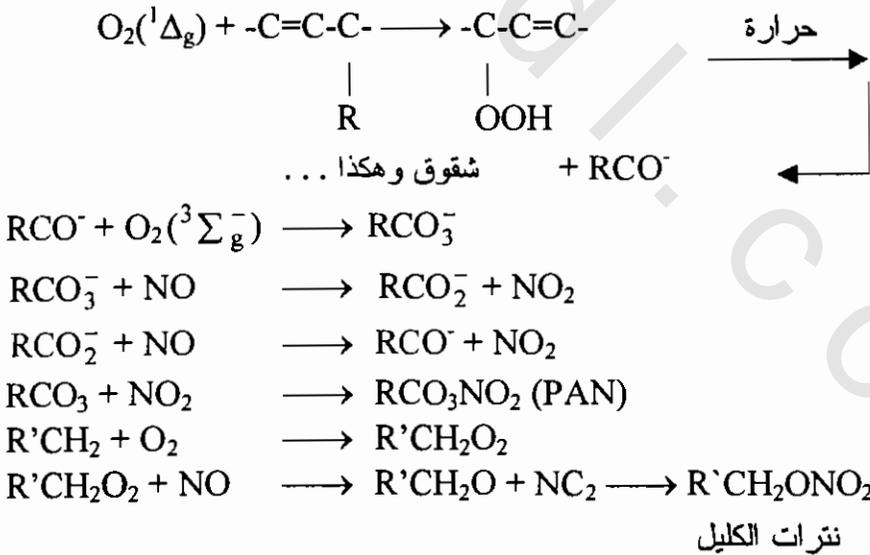
فوق البنفسجية في الفراغ حيث طول الموجة  $\lambda < 200 \text{ nm}$  عملية التحلل الضوئي لبعض المركبات مثل النتروجين أكسيد النتروجين، الأمونيا، أول وثاني أكسيد الكربون وبعض الهيدروكربون - (الكان) - واضح أنها تفاعلات معقدة في الفضاء الخارجي العالى.

الكيمياء الضوئية لتكوين الضباب والدخان:

في المدن المكتظة بعدد من المصانع كما في بعض المناطق الصناعية لدول العالم أو وجود السيارات في المدن أو العواصم العالمية فإننا نلاحظ أن الجو ملوث بواسطة الدخان القادم من مداخل المصانع والسيارات المستهلكة. والتركيب الأساسي للدخان عبارة عن مركبات هيدروكربونية غير مشعة، أكسيد النتروجين و ( $O_2$ ) وبعض مركبات الكبريت. ففي الصباح الباكر يكون تركيز NO يعتبر عال وبعد ارتفاع الشمس (NO) يقل التركيز ويظهر مركب ثاني أكسيد النتروجين، أي أن ( $NO_2$ ) يتكون بفعل الكيمياء الضوئية بين NO والأوزون ويعاد بناء الأوزون مرة أخرى بواسطة هذا التفاعل ويعاد إنتاجه بواسطة تفاعله مع الأوكسجين الذرى.



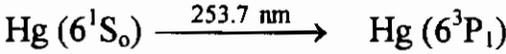
كما يوجد مركبات مهيجة للعملية يمكن تعيينها في الكيمياء الضوئية للضباب - دخان، الفورمالدهيد، الأكرولين، فوق أكسي أسيتابل النترات (PAN). والتفاعل الممكن كما يلي:



فالمدن مسئولة مسئولية كاملة عن ظروف الحياة وتغيرها.

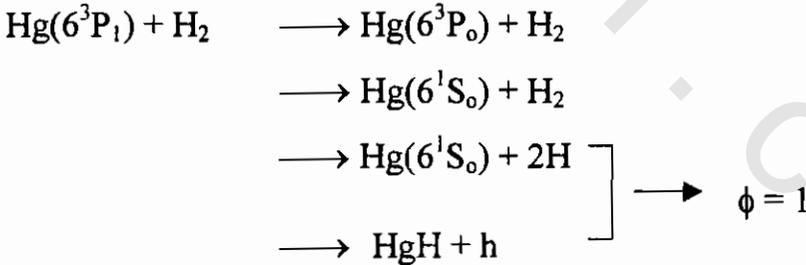
- تفاعل للتحويل الضوئي للزئبق:

نرات الزئبق كثيرا ما تستخدم كمحضر ضوئي في تفاعلات السطوح الغازية وإمكانية التفاعل كما يلي:

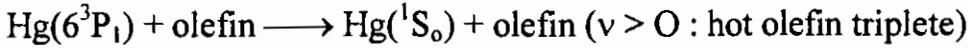


مركب  $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$ ، لا يمكن إعادته إلى الحالة الأرضية  $\text{Hg}(6^1\text{S}_0)$  بواسطة الإشعاع أو الانبعاث، إذا عملية التحول أو الانتقال ممنوعة على مرحلتين بناء على قواعد الاختبار أى أن  $J = 0 \rightarrow J = 0$  و  $\Delta S \neq 1$ . من هذا نجد أن  $\text{Hg}(6^3\text{P}_0)$  يمتلك فترة عمر إشعاع طويلة جدا و فقط يفقد هذه الطاقة عند حالة واحدة بواسطة الصدمات.

وحسابية الزئبق للانبعاث (خطوة ب) - وهذه من بخار كل من الصوديوم ( $Tl$ ) وقد شرح في الباب السادس الجزء السادس والإطفاء ( $6^3\text{P}_0$ ) (عملية خطوة d) وذلك بواسطة مركب آخر مثل الأمونيا، النتروجين، أول أكسيد الكربون كما مبين في الباب السادس جزء اثنين ففى وجود الأيدروجين فيكون التفاعلات الممكنة للكيمياء الضوئية كما يلي:

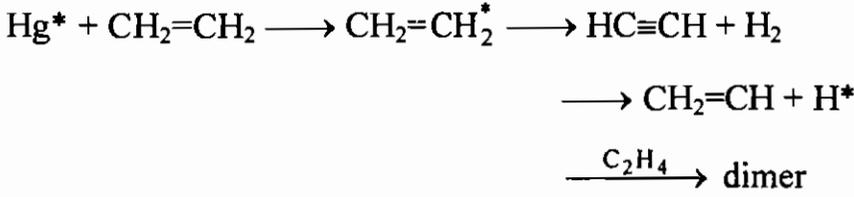


أول خطوتين من تلك السلسلة غير مهمتين ولكن مع الأوليفينات

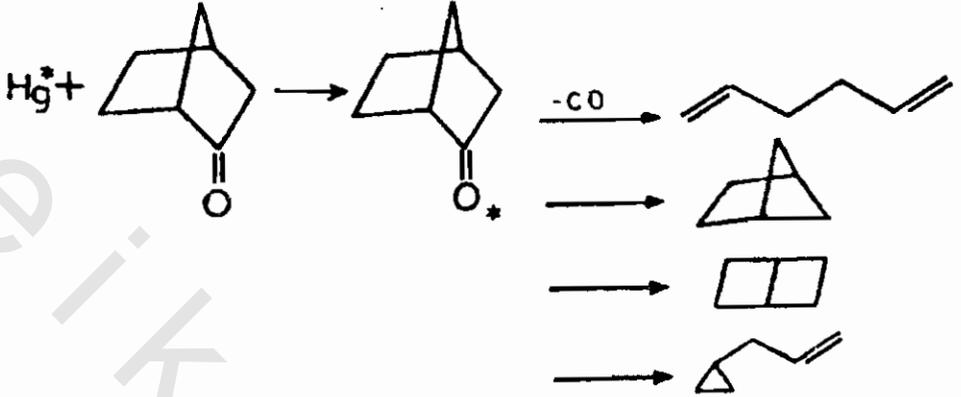


علاقة النشاطية للمواد المختلفة نحو الزئبق الثلاثي يكون التعبير عندما يطفى القساطع العرضي لفوسفورسنس الزئبق 2537 nm. وهذا الإطفاء يكون كبير لبعض المركبات التي تمتلك حالات منخفضة كاذبة. وقيمة الطاقة الاهتزازية الكبيرة المصاحبة

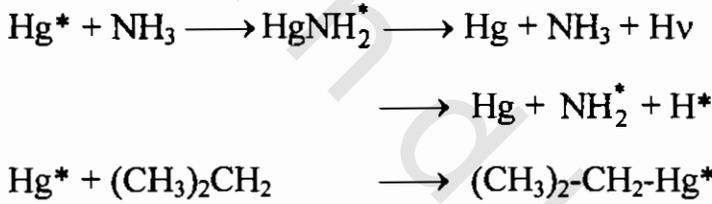
للانتقال من تلك المكونات النشطة فإنها تنتج ثلاثية حارة فإنها تحشد حالات مهمة لتكسير عادي لا تلاحظ للثلاثية المتراخية.



or



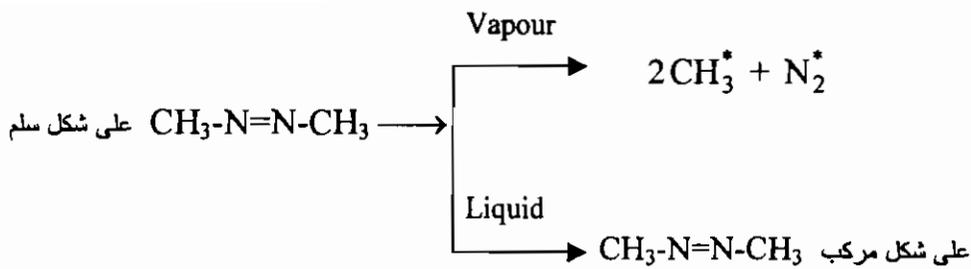
مع المركبات الاليفاتية المشبعة والنشادر فالنتقال يسير خلال تكوين مترابك وسطي كما يلي:



التجزئة الضوئية في الأسطح المائية:

يحدث التفكك الضوئي في الأسطح المائية عند إنتاج كم منخفض بسبب إمكانية إعادة تكوين داخل فجوة المذيب، علاوة على ذلك تكوين الناتج يختلف بسبب فقد طاقة عن عملية الصدمات لناتج الاهتزاز المبني لجزيئات المادة النشطة، حيث CT الممتصة تعطى شق أيوني.

فعندما بخار الأزوبنزين يتجزأ ضوئياً، فيحدث إنتاج نتروجين وشق حر ولكن في السطح السائل التفاعل الأساس يعطى أزمرة.



### الانحلال الضوئي لعدد الجزيئية:

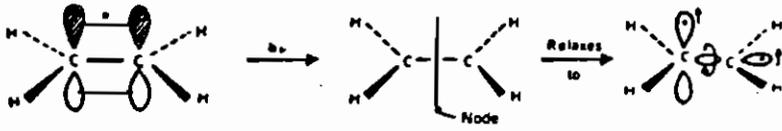
الانحلال الضوئي لعدد الجزيئية من المفترض أنه مهم في منطقتين مختلفتين:

- ١- إشعاعات فوق البنفسجية والمرئية مضرّة للبلمرات الحيوية مثل (DNA) و عديد السكريات، البروتينات... الخ. والفهم لتلك الظاهرة مهم في عمليات الحياة.
- ٢- الاستعمال الزائد والعالي لمواد البلاستيك لكل يوم في الحياة وعملية العادم أو الاستخلاص منه.

الانحلال يمكن ضوئيا إحداث:

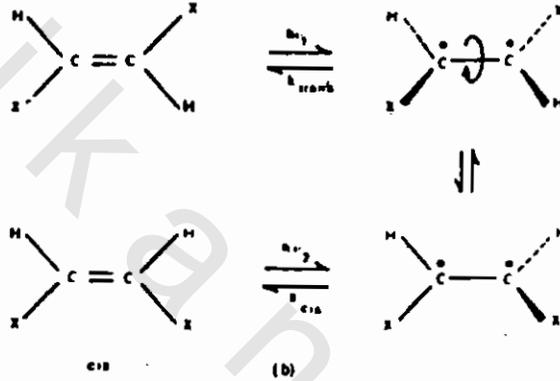
- أ- تحلل المركب إلى جزيئين متساويين.
  - ب- إنشقاق غير متجانس عند الرابطة الضعيفة.
- والتحلل للنوع الأول أ- ربما يؤدي إلى إزالة تفاعلات، والنوع الثاني ب- أو ربما يؤدي إلى تكوين شقوق حرة. نقطة كسر الرباط ليست مركز لامتماص الضوء. الطاقة يمكن أن تهجر من وحدة إلى وحدة أخرى حتى تجد لنفسها مقصد للتفاعل.
- ففى وجود الأوكسوجين ( $\text{O}_2$ )، خيوط القطن تعاني التجزئة الضوئية بتفاعلات متراكبة أخرى. الأوكسوجين الفردى المتكون كمركب وسطى كعنصر نشط.
- الأيسوميرية والتفاعلات وإعادة التوزيع مرة أخرى:

الجانب - الجانب الآخر - الأيسوميرية- التجازئية: أبسط الجزيئات التي تعطى هذا النوع تشتق من الإيثيلين  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . وأقل حالة نشاط للإيثيلين تنتج من إثارة الرابطة الثنائية  $\pi$ - الإلكترونية إلى الرابطة الثنائية  $\pi^*$ - المضادة وناتج الرابطة (C-C) رابطة أحادية تكون حقيقية، وبالتالي ناتج الرابطة الأحادية دوران حر حولها يصبح ممكن. والمركب الناتج النشط من فرانك- كوندون Franck - Condon يتراخي لتركيبه من حيث المجموعات الميثيلين ( $-\text{CH}_2$ -) يكونا عموديان على بعضها وتعطى فى النهاية شقوق حرة ثنائية. شكل (٥).



Franck-Condon  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitation of ethylene and subsequent relaxation

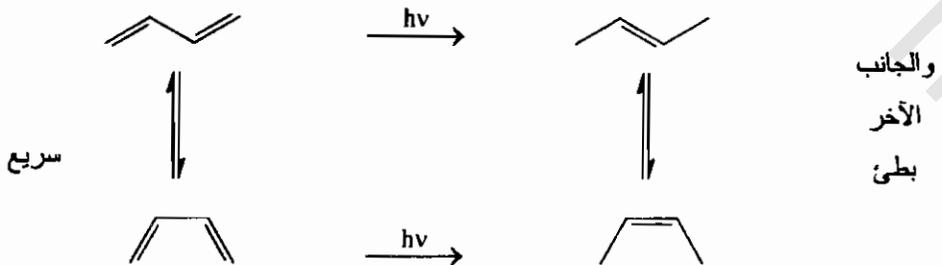
(a)



(b)

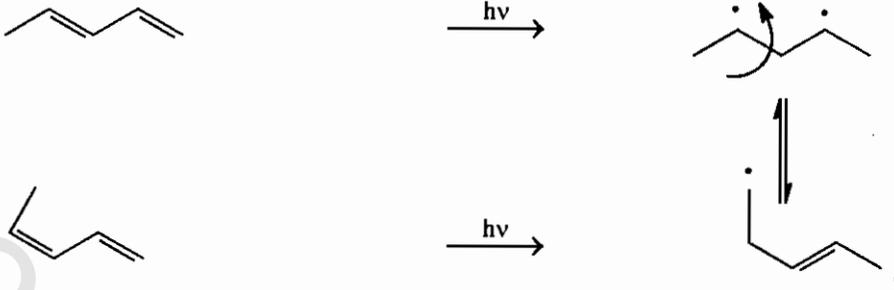
شكل (٥): أ- فرانك- كوندون  $\pi \rightarrow \pi^*$  النشط للإيثيلين ويتبعه تراخي. ب- الجانب- الجانب الآخر أيسومرية في الحالة المثارة.

وبالنسبة لعدد الجزيئات العالية ١، ٤- بيوتاديين يعتبر الدوران معقد في الحالة  $(\pi^*, \pi)$  وذلك بسبب هجرة الرابطة الثنائية للمركز في الترتيب الشكل الثنائي للشقوق الحرة، ولكن في الحالة الأرضية يتحول إلى حالة إتزان سريع.

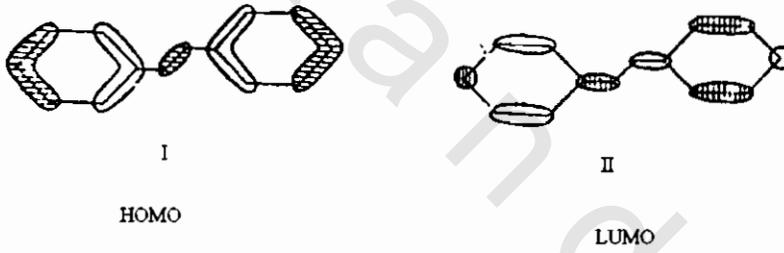


١، ٣- الاستبدالية للبيوتاديين معلومة جيدا لتعطى الجانب والجانب الآخر

الأيسوميرية كعمليات ضوئية كيميائية أولية: كما يلي:



فى استبدال الفينيل بمجموعة الإيثيلين، مركب الاستلين ( $\phi\text{CH}=\text{CH}\phi$ ) لهذه مادة تستخدم فى صناعة الأصباغ، مركز النظام  $\pi$ - يمكن تبادله مع أربطة  $\pi$ - الفينيل. الحالة الأرضية (I) والحالة الأقل طاقة (II) المدارات الجزيئية فى الاستلين- الجانب الآخر (transibene) يبين وكأنه HOMO- أعلى احتلال مدارات جزيئية - LUMO, highest occupied molecular orbital أقل مدار جزيئى غير محتل (lowest unoccupied molecular orbit) كما هو مبين فى شكل (٦).



احتلال عال المدار الجزيئى

أقل عدم احتلال المدار الجزيئى

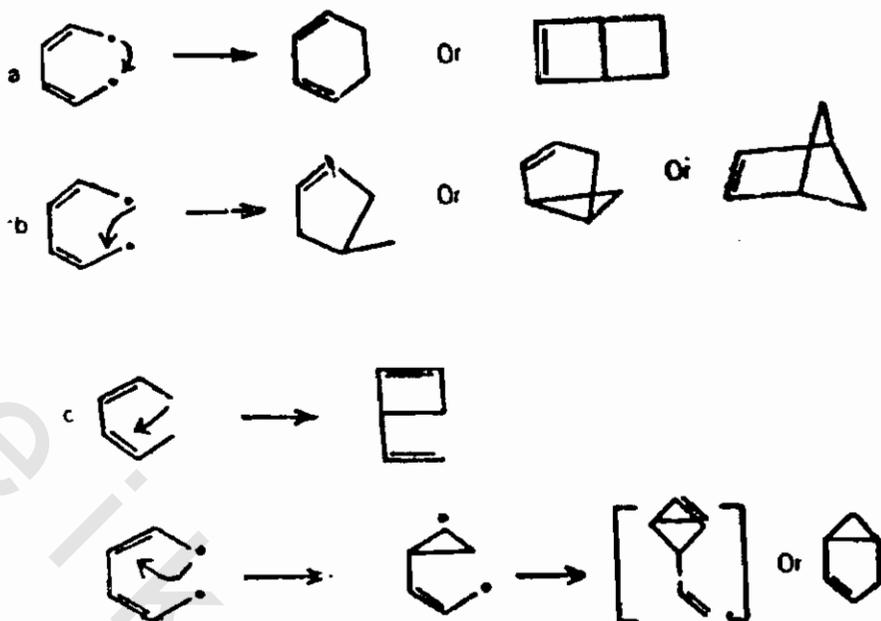
شكل (٦)

- أيسوميرية التكافؤ:

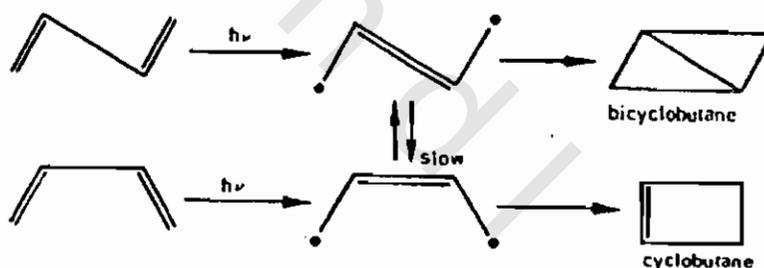
عديدة الأربطة الثنائية التبادلية فى حالتها ثنائية الشقوق المثارة يمكن أن يودى إلى حلقيه داخل الجزيئات بعدة طرق لعدة نواتج. فى تلك الحلقيات تعرف الروابط بدون هجرة الذرات أو المجموعات لكن بهجرة الإلكترونات  $\sigma$ ,  $\pi$  فقط.

مثال:

عند إثارة البنثادايين النواتج الملاحظة الآتية:



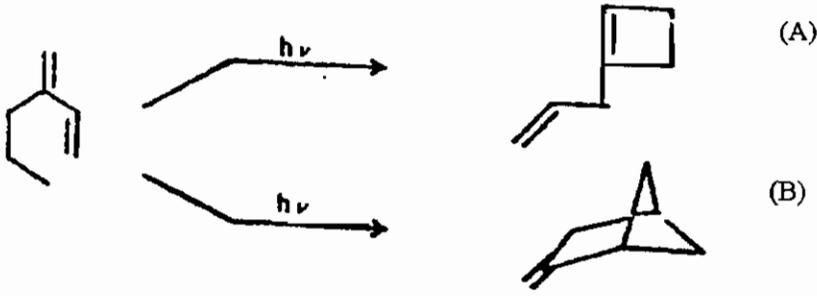
بالنسبة لمركب البيوتادايين، مركبين ناتجين عن إثتين من الكيمياء الضوئية البيوتين الحلقى أو ثنائى البيوتان الحلقى.



فى بعض الأحيان طبيعة الناتج الناشئ عن التحليل الضوئى للدايين ثنائى الرابطة أو الترايين (ثلاثى الرابطة) يعتمد على ما إذا كان التفاعل يحدث من الحالة الفردية النشطة (المثارة) أو من الحالة الثلاثية. الحالة يمكن تحلل على وجه الحصر بواسطة حساس مناسب.

مثال:

٣- ميثايلين-٥،١-هكسادايين يعطى مشتقات البيوتين الحلقى (A) من الحالة الفردية ومركب ثلاثى دائرى الحلقة (B) من الحالة الثلاثية.

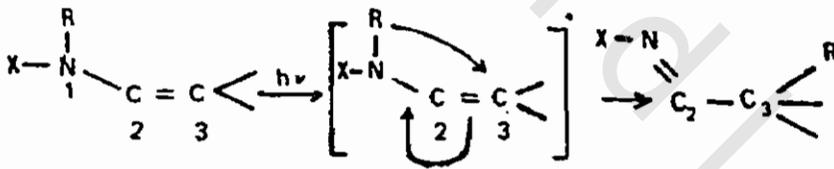


3-methylene  
1,5-hexadiene      Sons.

إعادة تنظيم فريز الضوئية:

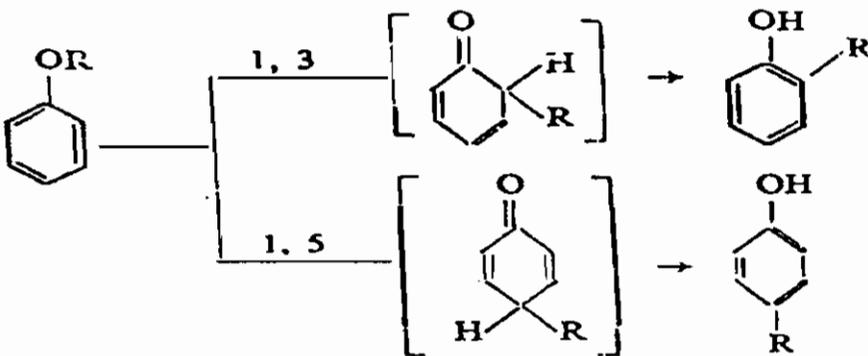
إعادة توزيع أو تنظيم فريز الضوئية عبارة عن هجرة مجموعة عبر الرابطة

الثنائية (١، ٣ هجرة) في التركيبة الآتية:

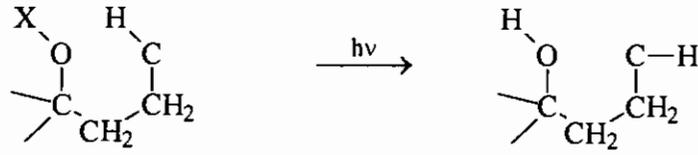


مثل هذا التوزيع في الأنظمة العضوية- العطرية تؤدي لهجرة ١، ٣ و ١، ٥

للمجموعة R.



## تفاعل بارتون:



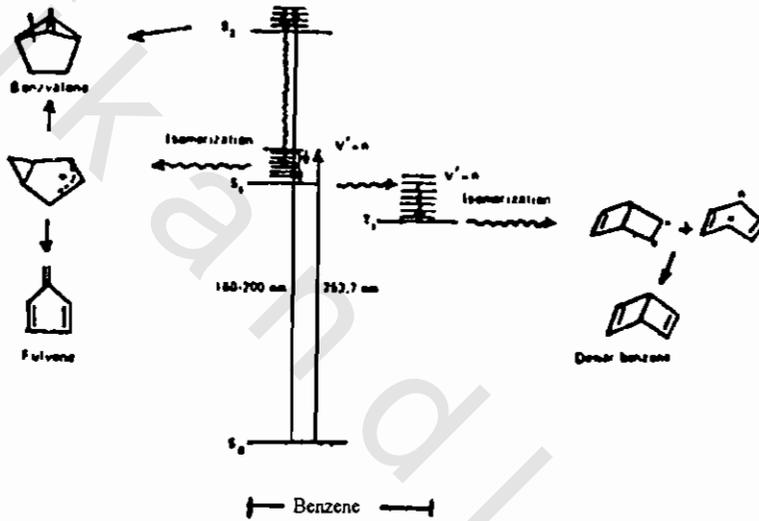
أحد المتطلبات لتفاعل بارتون تكون متاحة لدائرة من ست أضلاع حيث

$(X = \text{NO})$ .

الأيسوميرية الضوئية للبنزين:

التحليل الضوئي لسائل البنزين بواسطة إثارته إلى الحالات  $(\pi, \pi^*)$  يحدث حول

الانتقال المهم للكيمياء الضوئية من الحالة الفردية الاهتزازية النشطة والحالة الثلاثية (٨).



شكل (٨): ١- إثارة عند طول موجي  $253.7 \text{ nm}$  ← فولفين + بنزفالين.

٢- إثارة عند طول موجي  $160-200 \text{ nm}$  ← بنزفالين + فولفين + بنزين ديوار.

التنحية الضوئية أو التجاذب إليه:

في عديد من المركبات تعطى انعكاس تغير في اللون، مثل ذلك الضوء يدخل

انتقال إنعكاسي يؤدي إلى حالات مع ثبات ميكانيكية الكم ولكن غير ثابت ديناميكي

حرارى

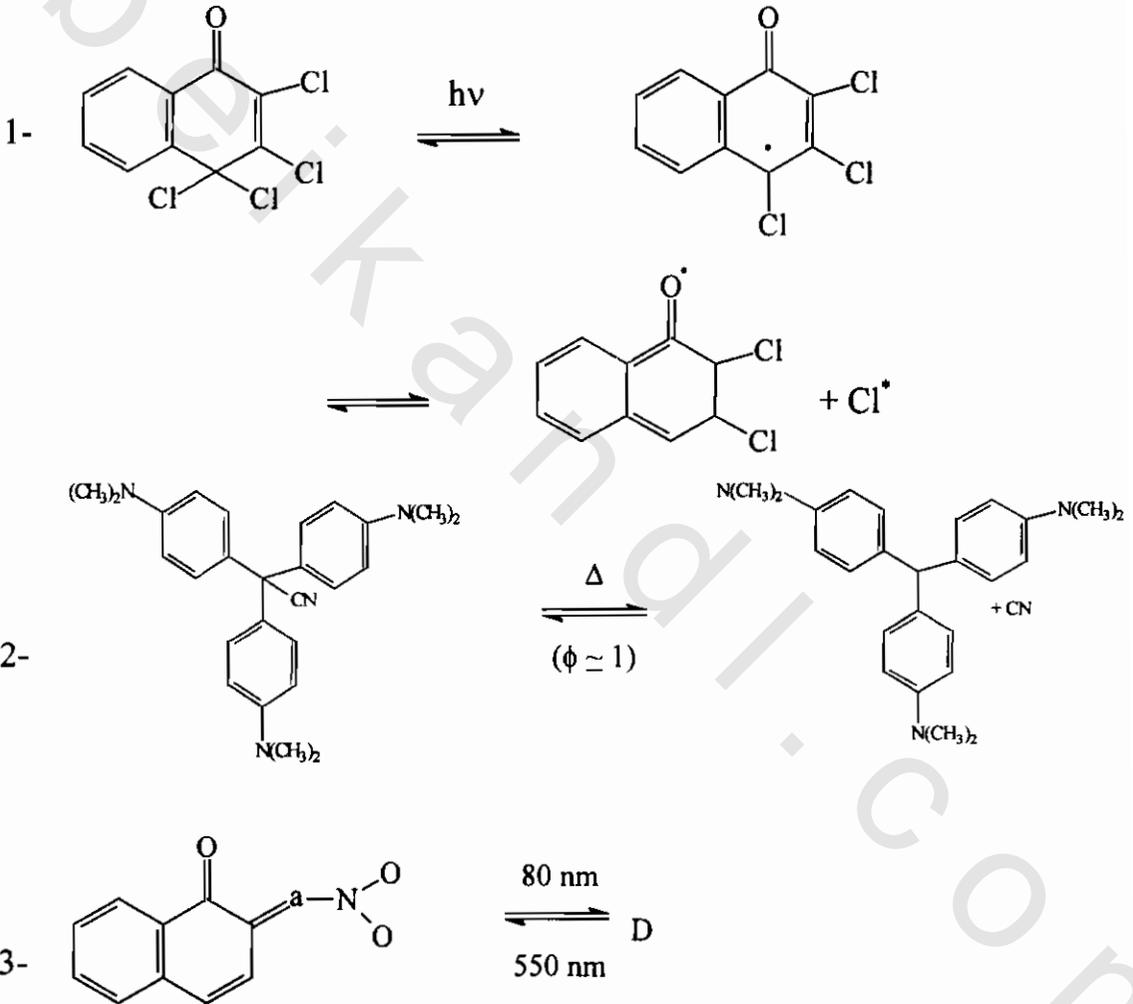


التحية الضوئية في المحلول والحالة الصلبة عبارة عن ناتج للتغيير لتركيب الوسط مثل الانتقال ما بين شينين مثيلين كما في فتح الحلقة الأيسوميرية المقابلة والمضادة، تكوين الشقوق الحرة، الانتقال الأيسوميري الفراغي وتكوين ثنائي الجزيئية. مثل هذه التفاعلات تعتبر إنعكاسية بعض المعادلات كما يلي:

١- تكوين الشق الحر في محاليل باردة لرباعي كلور أكسو ثنائي الهيدرو- نافتالين.

٢- صبغة ثلاثي فينيل ميثان في محلول مخلوط من الكحول الميثيلي والأثيلي.

٣- الأيسوميرية الضوئية لمركب الكيو أنويد (Quinoid) ١، ٢- نافثوكينون-٢-ثنائي فينيل الهيدرازون في محاليل القطبية وغير القطبية.



quinoid, 1,2-naphthoquinone-2-diphenyl hydrazone