الباب الثاني
الكيمياء الإشعاعية وتداخلها

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب الثاني

" الكيمياء الإشعاعية وتداخلها "

أولاً : امتصاص أشعة جاما واكس:

يخضع امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية من قبل المادة إلي قانون لامبرت – بيرز كما بالمعادلة التالية :

$$I = I_O e^{-\mu x}$$

يمثل (μ) معامل الامتصاص الخطي الكلي ويشمل مجموع ثلاث كميات كما يلي :

$$\mu = \mu_E + \mu_C + \mu_P$$

حيث (μ_E) معامل الامتصاص الخطي للتأثير الكهروضوئي (**Photoelectric effect**) و (μ_C) معامل الامتصاص الخطي لظاهرة استطارة كومبتون (**Compton scattering**) و (μ_P) معامل امتصاص الخطي لظاهرة إنتاج مزدوج الإلكترون – بوزترون (**Pair production**) وتعرف الطاقة الممتصة من قبل المادة بموجب قانون لامبرت – بيرز علي النحو التالي :

$$\text{Absorbed energy} = I_a = I_O - I = I_O - I_O\ e^{-\mu x} \quad (\text{الطاقة الممتصة})$$

$$I_a = I_O\,(1 - e^{-\mu x})$$

حيث كل من (I) و (I_O) عدد الفوتونات النافذة والساقطة علي التوالي .

وعند تقسيم معامل الامتصاص الخطي (μ) علي كثافة المادة الممتصة (e) نحصل علي معامل امتصاص الكتلة (Mass absorption coefficient) الذي له أهميته في الكيمياء الإشعاعية ويقدر بوحدات سم^2 / جرام (μ/e) .

وان معامل الامتصاص الذري aμ (Atomic Absorption Coefficient) والالكتروني eμ (Electronic Absorption Coefficient) لا يقلان أهمية عن امتصاص الكتلة ويرتبطان بمعامل الامتصاص الخطي ومعامل امتصاص الكتلة علي النحو التالي :

$$a\mu = \frac{\mu A}{Q N_O}$$ (الوحدات سم^2 / ذرة)

$$e\mu = \frac{\mu A}{Q N_O Z}$$ (الوحدات سم^2 / الكترون)

حيث يمثل (Q) و (A) و (Z) و (N_O) الكثافة والوزن الذري والعدد الذري وعدد أفوجادور علي التوالي .

ويعبر عن معامل الامتصاص الذري والالكتروني في أغلب الأحيان بالمقطع العرضي (Cross Section) (σ) ويقدر بوحدة البارن للذرة الواحدة أو للإلكترون الواحد وان كل بارن واحد يساوي 10^{-24} سم^2 . ونستطيع أن نحسب نسبة الطاقة الممتصة من قبل مادتين مختلفتين (A) و (B) ومعرضتين لنفس شدة الأشعة الساقطة كما يلي :

إذا كان المقدار (μx) فى معادلة الطاقة الممتصة ذا قيمة قليلة فـان ($1 - \mu x$) يمثـل الحد الأكثر أهمية عند فتح المقدار ($e^{-\mu^x}$) وبذلك تأخذ معادلة الطاقة الممتصة الشكل التالي :

$$I_a = I_O (1 - (1 - \mu x)) = I_O \ \mu x$$

وبدلالة معامل امتصاص الكتلة نحصل علي ما يلي :

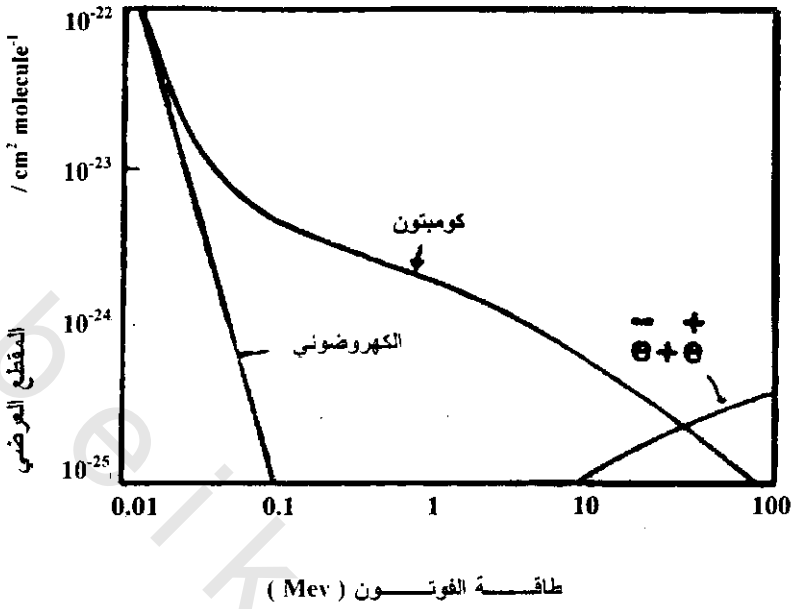
$$I_a = I_O (\mu / e)$$

وتعـد المعـادلتين الأخيـرتين صـحيحتين فقـط عنـدما تكـون طبقـة المـادة الممتصـة رقيقـة أي لا تسـتطيع أن تخفـض أو تضـعف الأشـعة السـاقطة بنسـبة ممكـن تقـديرها، ومـن المعادلـة الأخيـرة نسـتطيع أن نشـق المعادلة التاليـة التـي تحسـب لنـا نسـبة الطاقـة الممتصـة بواسـطة المـادتين (A) و (B) كالأتي:

$$\frac{(I_a)A}{(I_a)B} = \frac{I_O\,(\mu/Q)_A}{I_O\,(\mu/Q)_B} = \frac{(\mu/Q)_A}{(\mu/Q)_B}$$

$$\frac{(I_a)A}{(I_a)B} = (\mu_A / \mu_B) . (Q_B / Q_A)$$

إن الأهمية النسبية لكل من التأثيرات الكهروضوئية واستطارة كومبتون وإنتاج مزدوج الإلكترون – بوزترون تعتمد على طاقة الفوتون الابتدائية كما هو مبين فـى الشـكل البياني التالي :



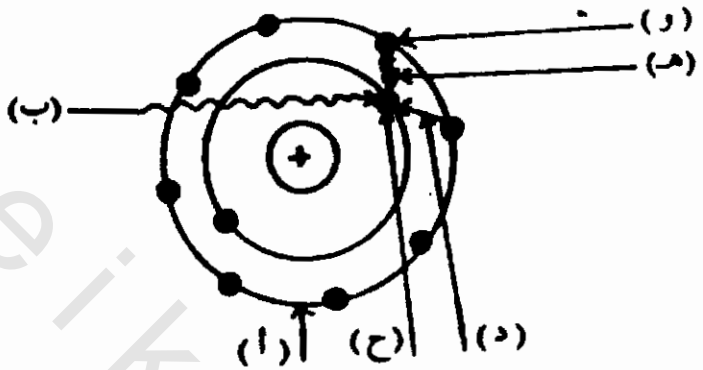
اعتماد التأثير الكهروضوئي واستطارة كومبتون وإنتاج مزدوج الالكترون – بوزترون علي طاقة الفوتون الابتدائية

ويكون التأثير الكهروضوئي السائد عند الذرات ذات العدد الذرى العالي وعندما تكون طاقة الفوتون الابتدائية مساوية الى (**0.1**) مليون إلكترون فولت أو اقل ،بينمـا تكون ظاهرة استطارة كومبتون المرجحة عندما تتراوح طاقة الفوتون الابتدائيـة بـين (**0.1**) و (**10**) مليون إلكترون فولت ثم تصبح ظاهرة إنتاج مزدوج الإلكتـرون – بوزترون الأكثر أهمية عندما ترتفع طاقة الفوتون الابتدائية الى أعلى من (**10**) مليون إلكترون فولت . أما كيفية امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية من قبل المادة الممتصة بموجب ميكانيكية تلك الظواهر الثلاث فهي كما يلي :

1) التأثيـــــر الكهروضوئـــي:

تنتقل في هذه الظاهرة طاقة الفوتون كلية الى الإلكترون الذرى مسببة لفـظ إلكترون الذرة الممتصة من غلافها الداخلي وعادة من الغلاف **K-** (وبصورة دقيقـة

تكون احتمالية لفظه من الغلاف – K تساوى 80 % و20 % من الغلاف – L) وكما هو موضح فى الشكل التالي :



حيث يمثل (ب) فوتون الأشعة الكهرومغناطيسية الداخل فى الذرة

(أ) و(ج) الإلكترون الملفوظ من الغلاف –K إذ يسمي بالإلكترون الضوئي (**Photoelectron**) وتقدر طاقته الحركية بطاقة الفوتون الابتدائية مطروحا منها الطاقة الرابطة B (**Binding Energy**) .

$$K.E = h\nu - B$$

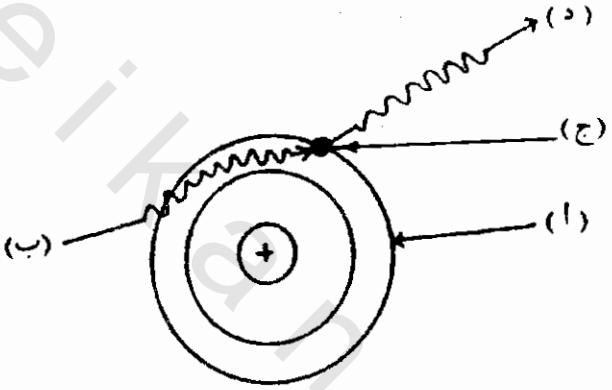
(د) الكترون الغلاف الخارجي الساقط لسد فراغ الإلكترون الملفوظ من الغلاف –K إذ تنبعث فرق الطاقة بين الغلافين على شكل أشعة اكس .

(هـ) تصادم أشعة اكس المنبعثة مع إلكترون فى الغلاف الخارجي .

(و) الإلكترون الملفوظ من الغلاف الخارجي نتيجة تصادم أشعة اكس معه ، ويسمي هذا الإلكترون بإلكترون أوكر(**Auger Electron**) وتقدر طاقته الحركية بطاقة أشعة اكس المنبعثة مطروحا منها جهد التأين للذرة .

2) ظاهرة استطارة كومبتون :

إذا كانت طاقة ربط الإلكترون بالذرة قليلة بالمقارنة مع طاقة الفوتون الساقط فمن الممكن اعتبار ذلك الإلكترون حرا ، فعند تصادم فوتون مع إلكترون حر أو غير مرتبط بإحكام فى الذرة ينتقل قسم من طاقة الفوتون الى ذلك الإلكترون الملفوظ والقسم الباقي من الطاقة يحملها الفوتون المنحرف باتجاه مختلف كما هو مبين فى الشكل التالي :



وان الطاقة الحركية للإلكترون الملفوظ تساوى طاقة الفوتون الساقط مطروحا منها طاقة الفوتون المنحرف .

حيث يمثل :

(أ) الذرة الممتصة للأشعة الكهرومغناطيسية .

(ب) الفوتون الساقط .

(ج) الإلكترون المرتد ويدعى إلكترون كومبتون (**Compton electron**)

(د) الفوتون المنحرف .

إذا كان معامل امتصاص كومبتون الكلى ($_{e}\sigma$) و($_{e}\sigma_{s}$) معامل الامتصاص لدى الفوتون المنحرف فان ($_{e}\sigma_{a}$) معامل امتصاص كومبتون الذي يمثل الجزء من الطاقة المنتقلة الى الالكترونات المدارية يكون مساويا الى :

$$_{e}\sigma_{a} = \sigma_{e} - {}_{e}\sigma_{s}$$

وإن كمية الطاقة المنتقلة الى المحيط (الممتصة) تقدر بما يلي :

$$\mathbf{E_m} = \frac{2E_i^2}{m_o c^2 + 2E_i}$$

حيث ($\mathbf{E_m}$) و($\mathbf{E_i}$) الطاقة المنتقلة الى المحيط وطاقة الفوتون الابتدائية و($\mathbf{m_o c^2}$) طاقة الإلكترون عند سكونه (**Rest Energy**) وتساوى (**0.51**) مليون إلكترون فولت ، وكذلك يكون معدل جزء الطاقة المنتقل الى المحيط أي الجزء الممتص بموجب المعادلة السابقة مساويا على وجه التقريب نصف طاقة الفوتون الابتدائية .

3) إنتاج مزدوج الإلكترون – بوزترون:

عند اقتراب أشعة اكس أو جاما من نوية الذرة تتحول الأشعة الى دقيقتي الإلكترون والبوزترون والعملية عبارة عن تحول الطاقة الى مادة وهى معاكسة للإنشطارات النووية إذ فى هذه الحالة تتحول المادة الى طاقة .

وتحتاج عملية توليد تلك الدقيقتين الى طاقة تعادل ($\mathbf{m_o c^2}$) لكل دقيقة منهما وبما أن قيمة ($\mathbf{m_o c^2}$) تساوى (**0.51**) مليون إلكترون فولت فان مجموع الطاقة اللازمة لتوليد تلك الدقيقتين يجب أن يكون مساوٍ الى :

$$\mathbf{2m_o C^2 = 2 \times 0.51 = 1.02}$$

لذلك تساوى طاقة الفوتون الساقط مجموع طاقتي الإلكترون والبوزترون مضافا اليهما (1.02) مليون إلكترون فولت اى :

$$E_\gamma = E_P + E_e + 2m_o c^2$$

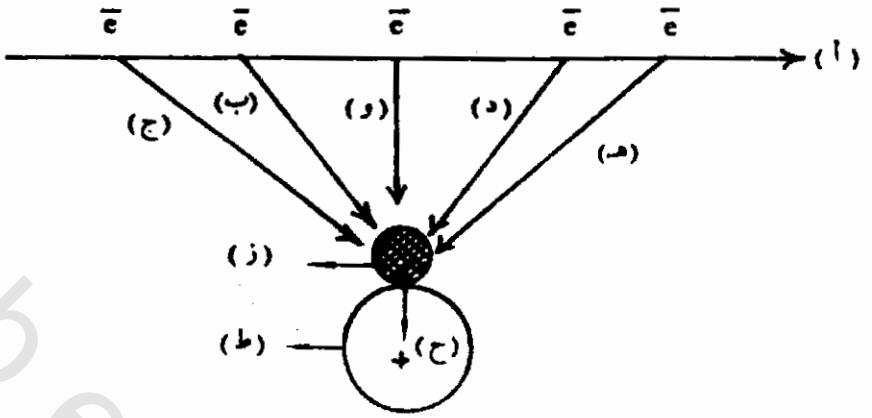
$$= E_P + E_e + 1.02$$

حيث (E_γ) و(E_p) و(E_e) طاقة الفوتون والبوزترون والإلكترون على التوالي . وتبطيء سرعة كل من البوزترون الذي يتواجد لفترة قصيرة جدا وتعادل 10^{-9} ثانية ، والإلكترون بنفس الطريقة ومن ثم يتحدان في النهاية محرران فوتونين بطاقة تعادل (0.51) مليون إلكترون فولت لكل فوتون ويسيران باتجاه متعاكس .

وتسمى عملية الاتحاد بين الإلكترون والبوزترون بأنها أبطال أو إبادة أو كبح الإشعاع (Annihilation radiation) وتتداخل أو تتفاعل هذه الفوتونات المتكونة نتيجة اتحاد الإلكترون والبوزترون مع المادة بواسطة التأثير الكهروضوئي أو ظاهرة استطارة كومبتون .

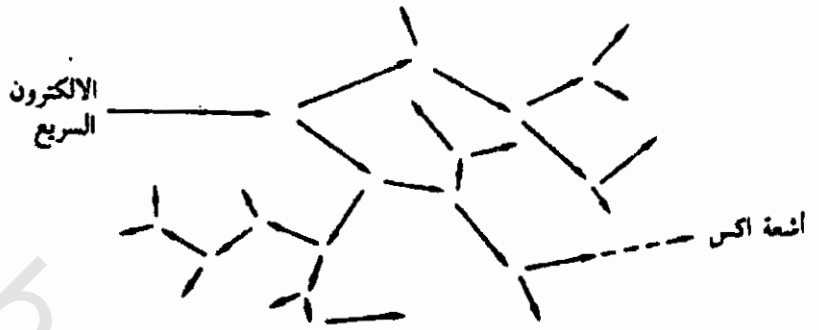
ثانيا : امتصاص دقائق بيتا والالكترونات المعجلة :-

وتلك الالكترونات ذات الطاقة العالية التي ترتفع نتيجة استطارة كومبتون تسبب جميع هذه الالكترونات عند امتصاصها من قبل المادة لفظ الالكترونات المدارية من الجزيئة أو الذرة بعملية تسمي التفاعل أو التداخل الكولومبي (Coulombic interaction) وتتم هذه العملية وفقا لما هو موضح فى الشكل التالي :



حيث يمثل كل من (ب) و(ج) و(د) و(هـ) قوى التنافر بين الإلكترون السريع (أ) المار فى مجال الذرة (ط) وإلكتروناتها المدارى (ز) بسبب التشابه فى الشحنة الكهربائية و (و) محصلة قوى التنافر هذه وتكون عالية عادة . وتتولد حالة الإثارة للذرة إذا كانت المسافة (و) قريبة من الإلكترون المدارى ويتم التأين بلفظ الإلكترون المدارى باتجاه السهم (ح) إذا كانت المسافة (و) قريبة جدا من الإلكترون المدارى .

وتسمى الالكترونات المدارية الملفوظة بهذه الطريقة الالكترونات الأولية وطاقتها اقل من طاقة الإلكترون السريع وهذه الالكترونات بدورها تقوم مقام الإلكترون السريع بتأين الذرات مكونة الكترونات ذات طاقة أقل من الالكترونات الأولية تسمي الالكترونات الثانوية كما فى الشكل التالي . وهذه بدورها تولد الكترونات ثالثية ذات طاقة اقل من طاقة الالكترونات الثانوية وتستمر هذه العملية الى أن تفقد الالكترونات مقدرتها على التأين .



وفى حالات نادرة تفقد الالكترونات السريعة ذات الطاقة العالية قسما من طاقتها بتفاعلها مع النويات باعثة أشعة اكس (**Bremstrahlung**) ، وتقدر الطاقة المفقودة بوحدة المسافة المقطوعة من قبل الدقيقة المشحونة بسبب انبعاث أشعة اكس وفقا للمعادلة التالية :

$$-\left(\frac{dE}{dX}\right) = K\ \frac{z^2 Z^2}{m^2}$$

حيث أن (**z**) و(**m**) يمثلان شحنة وكتلة الدقيقة و(**Z**) شحنة النوية و(**k**) كمية ثابتة . ويفقد قسم قليل من الطاقة أيضا على شكل إشعاع سيرينكوف (**Cerenkov radiation**) ، يصدر هذا الإشعاع على شكل توهج ازرق مذهل حين تبطئ الالكترونات السريعة وتصبح سرعتها مقاربة الى سرعة الضوء فى المواد التي يكون معامل انكسارها أعلى من واحد .

1- امتصاص دقائق ألفا والدقائق الثقيلة المشحونة الأخرى :

يتم امتصاص هذه الدقائق من قبل المادة بنفس الطريق الذي تم فيه امتصاص الالكترونات المعجلة ودقائق بيتا إذ يحدث الامتصاص التأين والإثارة

لجزيئات المحيط وبما أن الطاقة جميعها تتراكم بمسافة قصيرة لذلك تكون كثافة التأين عالية جدا وخاصة فى نهاية مدى الاختراق .

2- امتصاص النيوترونات :

لا تستطيع النيوترونات التفاعل مع الالكترونات المدارية لأنها دقائق غير مشحونة بشحنة كهربائية ولكنها تفقد طاقتها بواسطة التصادم المرن مع نويات الذرات وكلما كان العدد الذرى للنوية قليلا كانت كمية الطاقة المنتقلة لها كبيرة . وتبطئ النيوترونات اى تقل طاقتها . بعد عدة تصادمات وتصبح بعدئذ نيوترونات حرارية ذات طاقة تساوى على وجه التقريب **0.025** إلكترون فولت ، بعدئذ تجذب من قبل بعض نويات العناصر مسببة انبعاث أشعة جاما ثم ترتد النوية الجاذبة من جزيئاتها الأساسية .

وتسمى النوية المرتدة بالذرة الساخنة (**Hot atom**) ثم تقوم بدور يشبه الدور الذى تلعبه الدقائق المشحونة الثقيلة وتبعث بعض نويات العناصر بعد جذبها للنيوترون دقائق ألفا ، وتسمي هذه العناصر بمحولات الطاقة (**Energy Convertors**) ومثال ذلك عنصر البورون .

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n = ^{7}_{3}Li + \alpha$$

ونري أن العملية الأخرى التي تفقد بواسطتها النيترونات طاقتها هي التصادمات غير القوية مع النويات وتعد هذه اقل أهمية من التصادمات المرنة . خلال التصادم غير المرن ترتفع النوية نتيجة امتصاصها للنيترون الساقط الى الحالة المثارة ثم ينبعث النيترون الممتص مرة ثانية ولكن بطاقة اقل وترجع النوية الى حالتها الاعتيادية باعثة أشعة جاما .

وتعمل أشعة جاما المنبعثة على تأين وإثارة جزيئات المحيط وتصبح أهمية التصادم غير المرن كبيرة ومقاربة الى أهمية التصادم المرن عندما تكون طاقة النيترونات الساقطة أعلى من (10) مليون إلكترون فولت .

ثالثا : الحالة الفيزيائية بعد امتصاص المادة للأشعة المؤينة :-

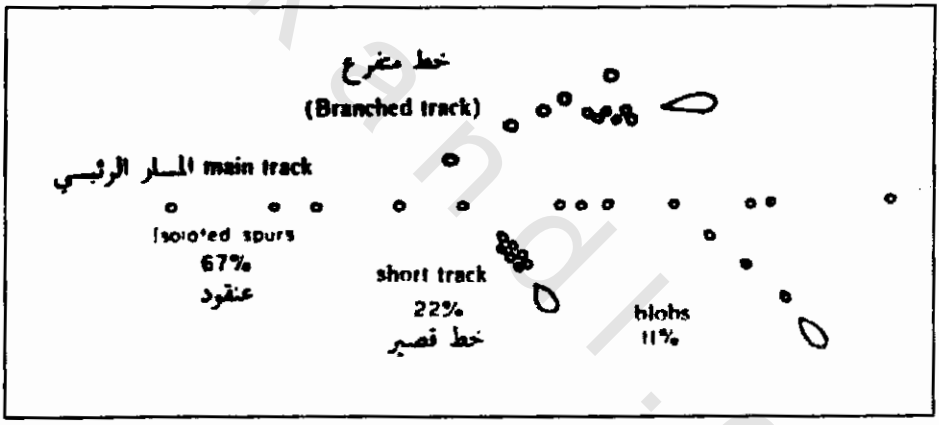
تتأين الذرة أو الجزيئة بلفظ احد الالكترونات المدارية إذا كانت الطاقة المنتقلة للإلكترون كافية للفظة من ذلك المدار وأما إذا كانت الطاقة غير كافية للفظه من مداره فمن المحتمل أن ينتقل الى مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقته الأول وبذلك تكون الذرة في حالة إثارة .

وإذا لفظ إلكترون من مداره وانتقل آخر بنفس الذرة الى مستوى طاقة أعلى يصبح الايون المتكون في الحالة المثارة وتقوم الالكترونات الأولية أي الملفوظة بتأين وإثارة ذرات أو جزيئات المحيط مولدة الكترونات ثانوية تحتوى على طاقة اقل من طاقة الالكترونات الأولية وهكذا تستمر العملية الى أن تصل طاقة الالكترونات الى القيمة الحرارية (0.025) إلكترون فولت بحيث لا تستطيع آنذاك على تأين وإثارة الجزيئات .

وتسبب الالكترونات الثانوية في نهاية مسارها الإثارة بدرجة كبيرة وذلك لقلة طاقتها ، عندئذ تتولد طبقة من الحالات المثارة تحيط بطبقة الجزيئات المتأينة على طول مسار الدقيقة المؤينة . وتسمى الالكترونات الثانوية في اغلب الأحيان بأشعة دلتا (δ-Rays) ويكثر عددها وتزداد كثافتها عند نهاية مسارها في محيط المادة .

(1) الحالة الفيزيائية للفوتونات والدقائق الخفيفة المشحونة أي الإلكترونات :

وجد أن الالكترونات السريعة تتولد عند مرور أشعة جاما خلال جزيئات المادة وعندما تكون طاقة أشعة جاما الابتدائية بحدود المليون إلكترون فولت تكون الكترونات كومبتون هي الأكثر أهمية . وتعمل هذه الالكترونات على إثارة وتأين جزيئات المادة ونتيجة لذلك تتولد الالكترونات الثانوية التي تتخذ على طول مسارها الجزيئات المتأينة والمثارة شكلا عنقوديا (**Clusters or Spurs**) وخطوطا متفرعة (**Branched Tracks**) وخطوطا قصيرة (**Short Tracks**) و(**Blobs**) موزعة توزيعا غير منتظما ويعتمد حجم كل منهم على طاقة الالكترونات الثانوية كما بالشكل التالي :



ويقدر القطر الابتدائي للعنقود (**Spur**) بحوالى (2) **nm** والمسافة بين كل عنقودين حوالي (**100**) **nm** . ويحتوى كل عنقود على (**2-4**) مزدوج ايوني (الجزيئة الموجبة والإلكترون السالب) وذلك فى حالة الجزيئات ذات الوزن الجزيئى المنخفض مثل جزيئة الماء والامونيا والهيدرازين يحتوى العنقود على جزيئات مثارة أيضا .

وتتكون العناقيد قريبة جدا من بعضها إذا كانت طاقة أشعة دلتا اقل من خمسة ألاف إلكترون فولت وعندئذ تتداخل وتتشابك مع بعضها مكونة الخطوط القصيرة (**Short tracks**) التى تكون على هيئة اسطوانات تختلف تمام الاختلاف من حيث الشكل عن العناقيد أو الخطوط المتفرعة .

أما فى نهاية المسار الرئيسي فتنخفض طاقة الالكترونات الى حوالي (**500-100**) إلكترون فولت عندئذ تتكون مناطق كثيفة على شكل الكمثرى تحتوى على عدد كبير من الجزيئات المثارة والمتأينة تسمي (**Blobs**) وتشبه الى حد ما العناقيد ، وتكون النسب المئوية لهذه التشكيلات عند مرور الكترونات ذات طاقة مساوية الى مليون فولت خلال المادة كالآتي : **67** ٪ من العناقيد و**22** ٪ من الخطوط القصيرة و **11** ٪ من (**Blobs**) .

وتفقد الالكترونات طاقتها بسبب التصادم غير المرن من خلال التداخل الكولومبي مع الالكترونات المدارية لذرات المادة الممتصة كما ذكر سابقا محدثة التأين والإثارة لجزيئات أو ذرات تلك المادة ، وبموجب ذلك فلقد استطاع العالم بيث (**Bethe**) أن يشتق انتقال الطاقة الخطى **LET** ($-\frac{dE}{dx}$) (أو الطاقة المفقودة) لهذه الدقائق كما هو فى المعادلة التالية :

$$\frac{dE}{dx}=\frac{2\pi Ne^4Z}{m_0v^2}\left[In\frac{m_0v^2E}{2I^2(1-B)^2}-(2\sqrt{1-B^2}-1+B^2)Ln^2+1-B^2\frac{1}{8}(1-\sqrt{1-B^2})^2\right]erg/cm$$

حيث يمثل (**I**) متوسط جهد الإثارة لذرات المادة الممتصة ويساوى (**kz**) .

(**K**) كمية ثابتة تقاس عمليا .

(**Z**) العدد الذرى للذرة الممتصة .

(**B**) نسبة سرعة الإلكترون الى سرعة الضوء (**v/c**) .

(e) شحنة الإلكترون .

(N) عدد الذرات فى السنتيمتر المكعب الواحد .

(m_0) كتلة الإلكترون فى حالة السكون .

(E) طاقته .

(X) المسافة المقطوعة من قبل الإلكترون فى محيط المادة .

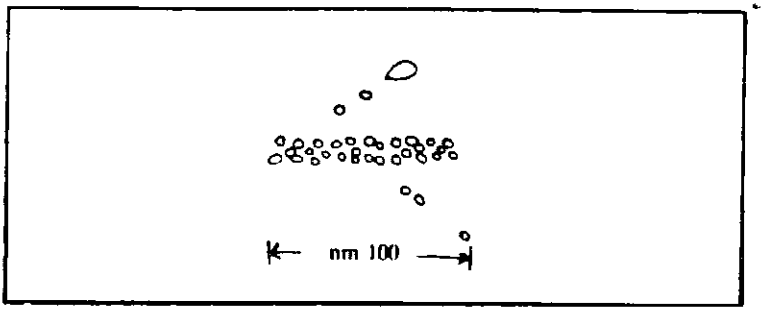
ونري أن أهم مظاهر المعادلة السابقة تناسب انتقال الطاقة الخطى عكسيا مع مربع سرعة الإلكترون ($1/v^2$) اى يزداد انتقال الطاقة الخطى كلما قلت طاقة الإلكترون وبذلك تكون قيمة انتقال الطاقة الخطى عالية جدا عندما تبطئ سرعة الالكترونات اى عند نهاية مسارها .

والمظهر الثاني هو أن حاصل ضرب (ZN) يتناسب مع انتقال الطاقة الخطى وبما أن (ZN) يمثل الكثافة الالكترونية فلذلك يكون انتقال الطاقة الخطي قليلا جدا في الغازات بالمقارنة مع المواد الصلبة والسائلة .

وأما المظهر الثالث فهو ظهور (I) في حد لوغاريتمي أي لا يؤثر إلا قليلا علي انتقال الطاقة الخطي مما يؤكد أن جميع الالكترونات لها علي وجه التقريب نفس الكفاءة بامتصاصها للطاقة، ولذلك فإذا تعرض خليط لأشعة معينة فان الجزء من مجموع الطاقة الممتصة من قبل مكونة واحدة في الخليط تساوي تقريبا الجزء من مجموع الالكترونات المتواجدة في تلك المكونة.

(2) الحالة الفيزيائية للدقائق الثقيلة المشحونة :

نجد أن كثافة التأين تصبح في حالة دقائق ألفا والبروتونات المعجلة عالية جدا بحيث تتداخل جميع النتائج مكونة سلسلة من الخطوط القصيرة والـ **(Blobs)** بالإضافة إلي نسبة قليلة من العناقيد تكون بواسطة الخطوط المتفرعة للالكترونات كما هو مبين في الشكل التالي :



ويكون انتقال الطاقة الخطي للدقائق الثقيلة المشحونة كدقائق ألفا والبروتونات والديوترونات عالي جدا بسبب الكتلة الكبيرة للدقيقة وانتقالها البطيء في المحيط بالمقارنة مع الالكترونات التي تملك نفس الطاقة، وتمثل المعادلة التالية قياس انتقال الطاقة الخطي لهذه الدقائق :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi\ e^4 Z^2}{m_O v^2}\ NZ\left[In\frac{2m_O v^2}{I\ (1-B)^2} - B^2 \right] erg/cm$$

حيث (**eZ**) شحنة الدقيقة و (**E**) طاقتها و (**v**) سرعتها ، ويحسب متوسط انتقال الطاقة الخطي بصورة عامة من تقسيم طاقة الدقيقة الابتدائية علي مدي اختراق الدقيقة في المحيط قيد الدرس.

رابعا : الحالة الكيميائية بعد امتصاص المادة للأشعة المؤينة :-

تجري العديد من التفاعلات الكيميائية السريعة حال اجتياز الأشعة المؤينة لمحيط المادة بسبب تكون الالكترونات السالبة والايونات الموجبة لجزيئات المادة وحالات إثارتها والجذور الحرة التي قد تتكون منها نتيجة التفكك .

$$A \rightarrow A^{+} \cdot \quad e^{-} \cdot \quad A^{*}$$

الايون الإلكترون الحالة

الموجب السالب المثارة

وتشمل هذه التفاعلات تلك التي تتم بين المركب غير المستقر نفسه أو مع المركبات غير المستقرة الأخرى وسنذكر الآن أهم أنواع هذه التفاعلات .

(1) تفكك الحالة المثارة :

ترجع الحالة المثارة إلي حالة الجزيئة الاعتيادية وذلك بعد انبعاث كمية من الطاقة تدعي الكوانتا **(quantum)** وتساوي **hυ**

$$A^{*} \longrightarrow A + h_{\upsilon}$$

أو تتحمل التحلل إلي ذرتين متعادلتين تدعي الجذور الحرة **(Homolysis)**

$$A^{*} \longrightarrow X. + Y.$$

أو تتحمل انشقاقا مولدة زوجا أيونيا **(Heterolytic scission)**

$$A^{*} \longrightarrow X^{+} + Y^{-}$$

أو تتحمل حذف جزيئة مستقرة **(Molecular elimination)** من تركيبها وعادة تكون الجزيئة المحذوفة غاز الهيدروجين.

$$A^{*} \longrightarrow B + C$$

(2) تفاعلات الايون الموجب :

يتفاعل الايون الموجب مع الجزيئة الأم مولدا جذور حرة أخري ويسمي هـذا التفاعل تفاعل الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة **(Ion-molecule reaction)** .

$$A.^{+} + A \longrightarrow AD^{+} + E.$$

$$A.^{+} + A \longrightarrow A_2.^{+}$$

أو يتجزأ الايون الموجب (**Ion-fragmentation**) مكونـا جـذور حـرة تختلف عن تلك المتولدة نتيجة تفاعل الايون الموجب مع الجزيئة المتعادلة.

$$A^{\cdot +} \longrightarrow X^{+} + Y.$$

وهناك تفاعل آخر للايون الموجب مع الإلكترون السالب سيذكر فـي فقـرة تفاعلات الإلكترون .

(3) تفاعلات الجذور الحرة :

تتفاعل الجذور الحرة تفاعلات كثيرة مع نفسها أو مع بعضها كما يلي :

(أ) الانتقال الالكتروني مكونة الايون السالب

$$X^{\cdot} + e^{-} \longrightarrow X^{-}$$

$$Y^{\cdot} + e^{-} \longrightarrow Y^{-}$$

(ب) السلب الهيدروجيني :-

انتقال ذرة هيدروجين الى الجذر الحر من جزيئة متواجدة فى المحلول وتحتوى على ذرة هيدروجين مولدة جزيئة مستقرة وجذر حر جديد .

$$X^{\cdot} + A \longrightarrow XH + R.$$

$$Y^{\cdot} + A \longrightarrow YH + R.$$

(ج) التفاعل مع نفسها أو مع بعضها مكونة مركبات مستقرة نهائية.

$$X. + X. \longrightarrow X_2$$

$$X^{\cdot} + y. + A$$

(د) تفاعلاتها مع الجزيئة المتعادلة (الجزيئة الأم) مكونة جذورا حرة جديدة.

$$X^{\cdot} + A \longrightarrow AX^{\cdot}$$

$$Y^{\cdot} + A \longrightarrow AY^{\cdot}$$

(هـ) تفاعلات التفكك مكونة جذور حرة جديدة ومركبات مستقرة.

$$X. \longrightarrow M^{\cdot} + N$$

$$Y^{\cdot} \longrightarrow P^{\cdot} + O$$

(و) التفاعلات المتفاوتة (غير المتناغمة) **(Disproportionation)** مولدة جزيئتين مستقرتين.

$$X^{\cdot} + X^{\cdot} \longrightarrow I + J$$

(4) تفاعلات الإلكترون:

ينفذ الإلكترون لصغره بعيدا عن موقع تولده فى العناقيد والخطوط القصيرة والـ (**Blobs**) أسرع من الايونات الموجبة الثقيلة ، وبموجب نظرية صمائيل – ماكى لا تستطيع هذه الالكترونات الهرب أو التحرك من القوى

الالكتروستاتيكية التى تربطها مع ايوناتها الموجبة وخاصة فى جزيئة الماء والجزيئات القطبية الأخرى .

وخلافا لذلك فقد اقترح بولتزمان أن أكثر هذه الالكترونات تهرب من تلك القوى الالكتروستاتيكية وقد أصبح معلوما الآن بان نسبة الالكترونات التى تجذب الى ايوناتها الموجبة وتتحمل اتحاد المزدوج الأيوني (**Geminate recombination**) تعتمد عكسيا على ثابت عزل مادة المحيط (**Dielectric comstant**) وتكون النسبة قليلة فى الماء والمواد القطبية الأخرى وكبيرة فى السوائل العضوية .

وفى حالة المذيب القطبي تحيط جزيئاته الإلكترون والايون الموجب كل على انفراد مقللة احتمالية إتحادهما . أن اتحاد الإلكترون مع أيونه الموجب يكون الجزيئة الأم بحالتها المثارة لاحتواء كل منهما على طاقة عالية أثناء تولدهما ثم تضمحل الحالة المثارة فى إحدى الطرق التي ذكرت توا .

$$A^{\bullet+} + e^{-} \longrightarrow A^{*}$$

ويتفاعل الإلكترون مع الجذور الحرة الجزيئة المتعادلة وخاصة الجزيئة الأم مكونة ايونات سالبة وهناك تفاعلات أخرى كثيرة تتم بين الجذور الحرة الثانوية أي المتولدة نتيجة تفاعلات الايون الموجب وتفاعلات الجذور الحرة الناتجة من الحالات المثارة والايونات السالبة والموجبة وبين الجزيئات المستقرة والجذور الحرة من جهة والالكترونات من جهة أخرى .

خامسا: تفاعلات الالكترونات والجذور الحرة النافذة :

تسمى الأصناف التي تهرب من مواقع تولدها فى العناقيد والخطوط القصيرة والـ (**Blobs**) الى المحيط بالأصناف الأولية (**Primary species**) وليس من الضروري أن تكون هذه الأصناف هي الأصناف المبكرة جدا فى النظام بعد امتصاص الأشعة مباشرة ولكنها المبكرة فى التفاعلات الكيميائية .

وينفذ الصنف الأكثر استقرارا من غيره بعيدا عن موقع تكونه ويتحمل تفاعلات كالتي ذكرت مع مكونات النظام الاخري كالمواد المضافة للنظام والشديدة الفعالية مع تلك الأصناف وتسمي هذه المواد بالمواد الكاسحة (**Scavangers**) . وهناك نوعان من المواد الكاسحة الأول خاص للجذور الحرة ويسمي المواد الكاسحة للجذور.

$$A^{\bullet} + S \longrightarrow AS.$$

والثاني خاص للالكترونات ويسمى المواد الكاسحة للالكترونات . حيث يتفاعل الإلكترون بعد أن تصل طاقته الى الطاقة الحرارية ثم يحاط بجزيئات المذيب القطبي مع تلك المواد مكونا جذرا سالبا يسمى الإلكترون بعد أن يحاط بجزيئات المذيب بالإلكترون المتمذوب (e_{solv})

$$e^{-} + solvent \longrightarrow e^{-}_{solv}$$

$$e^{-}_{solv.} + S \longrightarrow S.^{-}$$

وتستعمل المركبات (**AS.**) و($S.^{-}$) في اغلب الأحيان لتعيين كمية الأصناف الفعالة (الالكترونات والجذور الحرة) المتكونة نتيجة تسليط الأشعة بمعدل جرعة معينة على المادة المراد دراستها وتتفاعل المواد الكاسحة مع جميع الأصناف النافذة إذا كان تركيزها بحدود (10^{-4}) مولار ومن المحتمل تفاعلها مع الأصناف الأولية إذا كان تركيزها أعلى من (**0.1**) مولار عندئذ تمنع الكثير من التفاعلات التي تجرى داخل العناقيد والخطوط القصيرة .

أما إذا كان تركيز المواد الكاسحة اقل من (10^{-4}) مولار فتتفاعل مع قسم من الأصناف النافذة تاركة القسم الأخر يتفاعل مع بعضها البعض . وفى بعض الأحيان تستعمل مواد كاسحة خاصة لصنف متنافذ معين إذ تسمح للأصناف الأخرى بالتفاعل مع بعضها .

سادسا : المقياس الزمني للأحداث الفيزيائية والكيميائية في الكيمياء الإشعاعية:

يبين الجدول التالي المقياس الزمني للأحداث الفيزيائية والكيميائية مباشرة بعد امتصاص الأشعة المسببة للتأين ولحد انتهاء جميع التفاعلات الكيميائية وتكون المواد الناتجة المستقرة .

المقياس الزمني للأحداث الفيزيائية والكيميائية بعد امتصاص الأشعة

الوقت بالثانية	الحدث الفيزيائية أو الكيميائي
10^{-18}	اجتياز الأشعة المؤينة الجزيئة الواحدة
10^{-18}	الفترة الزمنية بين تأينين متعاقبين
10^{-18}	تفكك الحالات المثارة وبدء تفاعلات الايونات الموجبة مع الجزيئة
10^{-18}	اختزال طاقة الالكترونات الي القيمة الحرارية
10^{-18}	بدء تنافذ الجذور الحرة والأصناف الآخري من العناقيد الي المحيط .
10^{-18}	تكون الالكترونات المتمذوبة .
10^{-18}	انتهاء التفاعلات السريعة جدا الموجهة أو المنظمة من قبل عملية التنافذ (Diffuson controlled reactions).
10^{-18}	انتهاء تكون النواتج الجزيئية المستقرة والاضمحلال الاشعاعي للحالات المثارة الاحادية (Singlet state) .
10^{-18}	اتحاد الجذور الحرة مع المركبات الكيميائية المضافة للنظام .
10^{-18}	الاضمحلال الاشعاعي للحالات المثارة الثلاثية (Triplet state)
10^{-18}	انتهاء أغلب التفاعلات الكيميائية ، وفي هذا الوقت تستمر في بعض الأنظمة الكيميائية الاشعاعات المتأخرة (اشعاعات النظام نفسه بعد تعرضه للأشعة لعدة أيام (Post-irradiation)) .

الأسئلـــــــة

1- وضح بالتفصيل كيفية امتصاص أشـــعة جامـــا وإكـــس . موضـــحاً إجابتـــك بالمعادلات .

2- وضح بالشرح والرسم التأثير الكهروضوئي .

3- اكتب مذكرات تفصيلية عن كل مما يأتي :

أ- استطارة كومبتون .

ب-إنتاج مزدوج الإلكترون – بوزترون .

4- تكلم بالتفصيل عن كيفية امتصاص دقائق بيتا والالكترونات المعجلة . موضحاً إجابتك بالرسم ؟

5- وضح كيفية امتصاص دقائق ألفا والدقائق الثقيلة المشحونة الأخري . ثم بـــين كيف يتم امتصاص النيترونات ؟

6- بين بالشرح الحالة الفيزيائية بعد امتصاص المادة للأشعة المؤينة وكذلك الحالة الفيزيائية للفوتونات والالكترونات ؟ وأيضاً الدقائق الثقيلة المشحونة ؟

7- وضح الحالة الكيميائية بعد امتصاص المادة للأشـــعة المؤينـــة . ثـــم اذكـــر بالمعادلات اهم التفاعلات التي تتم بين المركب غير المســـتقر نفســـه أو مـــع المركبات غير المستقرة الأخرى .

8- أكتب مذكرات علمية عن ما يأتي :-

أ- تفاعلات الالكترون . ب-تفاعلات الجذور الحرة

ج- تفاعلات الالكترونات والجذور الحرة النافذة .

obeikandl.com