الفصل الرابع

بعض المصطلحات الضوئية

مقدمة

سوف نستعرض هنا بعض المصطلحات الضوئية المهمة، وهي: الضيائية الكيميائية، والفلورة، والفسفرة.

(i) <u>الضيائية الكيميائية</u>

عندما يحدث تفاعل كيميائى ضوئى فإن ضوء ذات طول موجى يمتص بواسطة المتفاعلات. وهناك بعض التفاعلات التى ينتج عنها ضوء، ويسمى انبعاث الضوء فى التفاعل الكيميائى عند درجة الحرارة العادية باسم الضيائية الكيميائية. وعليه تعتبر الضيائية الكيميائية هى عكس التفاعل الكيميائى الضوئى.

وهناك بعض الأمثلة على الضيائية الكيميائية

(أ) ينبعث الضوء من الديدان المتوهجة. وهذا بسبب أكسدة نوع من البروتين يسمى ليوسينفيرين الموجود فى هذه الديدان.

(ب) أكسدة الفسفور الأصفر فى جو من الأكسجين أو الهواء وذلك يعطى P_2O_5 عند درجة حرارة من 10°C إلى 40°C ، ويكون مصحوبا بإنبعاث ضوء منظور أخضر مبيض.

وفى هذه الحالات نستخدم بعضا من الطاقة المنبعثة أو كلها وذلك لإثارة الإلكترونات، وعندما تقفز الإلكترونات عائدة إلى المدارات الداخلية، فإن ضوء ما ينبعث نتيجة لذلك.

(ii) الفلورة Fuorescence

هي عملية انبعاث تلقائية Spontaneous Emission لفوتون من الحالة الاحادية المثارة S_1 والرجوع الى الحالة الاحادية المستقرة S_0. وتعرف عملية تخلص الجزئية المثارة من طاقة اثارتها بعملية فقدان النشاط. وهناك عددا من

العمليات التي يتم من خلالها فقدان النشاط وعندئذ يُصبح العمر الزمني τ مساوياً الى مقلوب ثوابت السرع للعمليات المشاركة في عمليات فقدان الطاقة أي :-

$$\tau = 1/\varepsilon n k_i$$

واذا كانت الفلورة هي الطريق الوحيد لفقدان طاقة الاثارة للجزئية فان العمر الزمني للاشعاع τ يعطي بالعلاقة التالية:

$$\tau_0 = 1/k_f$$

وهناك بعض المواد التى عندما تتعرض للضوء أو إلى إشعاعات معينة فإنها تمتص هذه الطاقة ثم بعد ذلك تبدأ إعادة بعث هذه الطاقة. هذه المواد تسمى المواد المفلورة، وتسمى هذه الظاهرة بـ "الفلورة".

ومن الواضح أن امتصاص الطاقة ينتج عنه إثارة الإلكترونات التى يتبعها فى الحال قفز الإلكترونات عائدة إلى مكانها الأصلى (المستويات الدنيا)، وبالتالى فإن الطاقة الممتصة تنبعث مرة أخرى.

وتبدأ عملية الفلورة بمجرد تعرض المادة للضوء، وتتوقف عملية الفلورة بمجرد قطع (توقف) المصدر الضوئى.

هناك بعض الأمثلة على المواد التى تظهر هذه الظاهرة، وهي:

(أ) الفلوريت CaF_2 فلوريد الكالسيوم.

(ب) بعض الصبغات العضوية، مثل: الإيوسين والفلورسين.

(ج) بعض المركبات غير العضوية، مثل: كبريتات اليورانيل UO_2SO_4.

وقد لوحظ أن في عملية الفلورة يكون الطول الموجى للضوء المنبعث أكبر من الطول الموجى للضوء الممتص. ويمكن تفسير ذلك على أساس أن الطاقة الممتصة ترفع الإلكترون إلى مستوى طاقة أعلى، وعند عودة الإلكترون مرة أخرى إلى المستوى الأصلى، فإنه يحدث على خطوات وذلك من خلال المستويات

البينية. وتكون الطاقة الناتجة فى كل قفزة أصغر، وبالتالى يكون الطول الموجى للضوء المنبعث أكبر من الطول لموجى للضوء الممتص.

(iii) الفسفرة phosphorescence

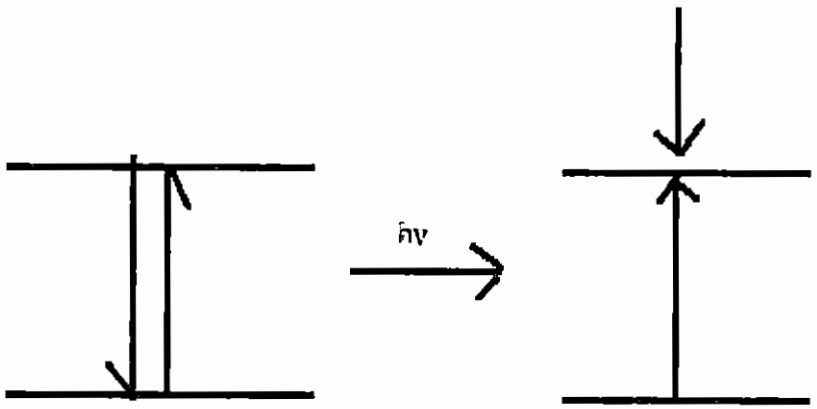
هي عملية اشعاعية يتم فيها الانتقال من أقل مستوي أهتزازي للحالة الثلاثية T_1 إلى المستويات الاهتزازية المختلفة لS_0. لذا، فإن طيف الفسفرة يشابه طيف الفلورة. وبما أن طاقة الحالة T_1 أقل من طاقة الحالة S_1، فإن طيف الفسفرة يلاحظ عند أطوال موجية أطول من طيف الفلورة.

وهناك بعض المواد التى تستمر فى التوهج لبعض لوقت حتى بعد أن نقطع الضوء الخارجى. وهذه المواد تسمى بالمواد المفسفرة. وبناءعلي ذلك، فإن عملية الفسفرة هى عملية فلورة بطيئة. وتوجد فى المواد الصلبة، وذلك لأن الجزيئات تكون مقيدة الحركة. وبالتالى، فإن الإلكترونات المثارة تستمر فى القفز إلى الخلف ببطء لبعض الوقت.

ومن ضمن المواد التى تظهر فيها عمليه الفسفرة: كبريتيد الخارصين وكبريتيدات عناصر الأقلاء الأرضية. وهو أن المواد الفلورة تعبر مفسفرة إذا ثبتت بالطرق المناسبة. فعلى سبيل المثال، هناك الكثير من الأصباغ التى تقوم بعملية الفلورة عندما تذوب فى بعض المواد. فالعديد من الصبغات التى تبدى عملية الفلورة عندما تذوب فى مصهور حمض البوريك أو الجليسرول ثم تبرد إلى كتلة جامدة، فإنها تصبح مفسفرة بعد ذلك.

تفسير آلية عملية الفلورة والفسفرة على ضوء حالات الجزيء المستقرة والمثارة:

عندما تسقط طاقة فى شكل ضوء على بعض الجزيئات فإن بعضا من الإلكترونات يمتص طاقة ويقفز إلى المدار الخارجى:



الحالة المستقرة
زوج من الالكترونات بغزل متعاكس
فى مدار واحد

الحالة المثارة
زوج من الالكترونات بغزل متعاكس
ولكن كل واحد فى مدار مختلف

تحدث الإثارة للإلكترون بسرعة لدرجة أنه ليس هناك وقت يسمح بتغير اتجاه الغزل فى الإلكترون؛ بمعنى أن الإلكترون الذى يدور فى اتجاه عقارب الساعة يستمر فى هذا الاتجاه بينما الإلكترون الذى يدور وضع عكس عقارب الساعة يستمر على ذلك.

وبالتعبير عن غزل الإلكترون فإننا نعبر عن الإثارة كما يلى:

الحالة الإلكترونية المثارة فيها زوج الإلكترونات بغزل متعاكس ويسمى حالة ترابط مفرد. ويمكن للصنف المثار أن يعود للحالة المستقرة بفقد الطاقة الزائدة بأحد الطرق التالية:

المسلك الأول

يمكن أن نتفقد الطاقة الكلية للجزئى وذلك من خلال التصادمات مع الجزيئات الأخرى. وفى هذه العملية تظهر الطاقة المنطلقة على هيئة حرارة ويمكن تمثيلها بالخط (~) المتعرج، ويمكن لهذه العملية أن تحدث بعدد من الطرق:

- حالة مثارة إلكترونياً، حالة ذات طاقة اهتزازية عالية.

- حالة مثارة إلكترونياً، حالة بها طاقة اهتزازية منخفضة.
- حالة استقرار إلكترونياً، حالة ذات طاقة اهتزازية عالية.
- حالة استقرار إلكترونياً، حالة منخفضة الطاقة الاهتزازية.

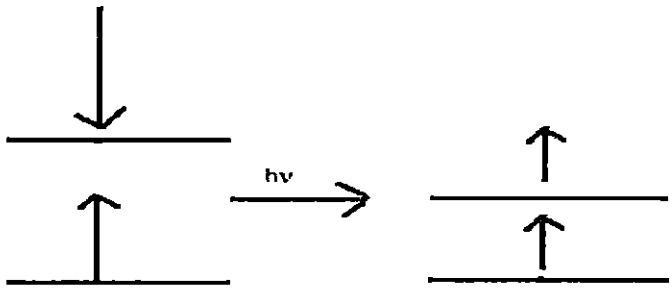
المسلك الثانى

يمكن للصنف المثار أن يفقد جزء من الطاقة على هيئة حرارة وذلك نتيجة لتصادماته مع الجزئيات الأخرى. ونتيجة لذلك فإنه يظهر فى حالة مثارة إلكترونياً لها طاقة اهتزاز منخفضة. وتعود الحالة المثارة ذات الترابط الأحادى إلى حالة الاستقرار، وذلك بفقد ضوء ممثلا بخط مستقيم. هذا التغير (الانتقال) إلى الحالة المستقرة عن طريق انبعاث فوتونا فى خطوة واحدة. وتكون طاقة الإشعاع المنبعث منخفضة وبالتالى يكون ذات طول موجى أطول من الإشعاع الممتص، ويسمى هذا الانبعاث بالفلورة. تحدث الفلورة لمدة 10^{-8} ثانية بعد الامتصاص، حيث تظهر المادة هذه الفلورة فقط فى وجود الشعاع الممتص.

المسلك الثالث والرابع

يمكن للحالة المثارة فى البداية أن تبدى تغيرا فى اتجاه الغزل معطية حالة منخفضة الطاقة لها إلكترونات فى مدارين مختلفين، ولكن يكون الغزل فى اتجاه واحد. وتسمى هذه الحالة ترابط إسهامى ثلاثى.

ويمكن للحالة ذات الترابط الإسهامى الثلاثى أن تفقد طاقة بالتصادم (شكل) أو بفقد طاقة ( ) عندما تعود إلى الحالة المستقرة. وهذا الانبعاث الضوئى يسمى الفسفرة. الحالات المثارة ذات الترابط الاسهامى الثلاثى عادة أطول فى زمن نصف العمر عن تلك الترابط المفرد، ولهذا السبب فإن الفسفرة تستمر حتى بعد رفع الإشعاع الممتص.



حالة مثارة ذات ترابط مفرد (طاقتها عالية)

حالة مثارة ذات ترابط اسهامى ثلاثى (طاقتها منخفضة)

المحاسة الضوئية

هناك الكثير من المواد التى لا تتفاعل مباشرة عندما تتعرض للضوء ولكن عند وجود مادة أخرى يبدأ التفاعل الكيميائى الضوئى الحدوث، ولا تبدى المادة المضافة أى تغير كيميائى في تركيبها.

فهى فقط تقوم بامتصاص الطاقة الضوئية وتمررها إلى أحد المتفاعلات وتسمى المادة المضافة والتى لا تظهر أى تغير كيميائى تسمى "المحاسات الضوئية"، وتسمى العملية المحاسة الضوئية. وبذلك يعمل المحاس الضوئى كحامل للطاقة وناقلاً لها.

ومن الوهلة الأولى، يبدو أن المحاس الضوئى يشبه العامل المساعد ولكنه ليس كذلك، لأنه يعمل بآلية تختلف عن العوامل المساعدة أو الحفازة.

الأمثلة:

هناك بعض التفاعلات كأمثلة على المحاسات الضوئية التى يمكن وصفها كما يلى:

(1) تكسير حمض الاكساليك فى وجود كبريتات اليورانيل

وهذا التفاعل يمثل أساس ما يسمى بالأكتينومتير المستخدم لقياس شدة استضاءة الشعاع. تمتص أيونات اليورانيل الملونة الضوء وتمرره إلى حمض الاكساليك عديم اللون الذى يقوم بدوره بالانحلال إلى ثانى أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون والماء. ويعتمد مدى التكسير على طاقة الضوء الممتص.

$$UO_2^{2+} + h\nu \rightarrow \left(UO_2^{2+}\right)^*$$

$$\left(UO_2^{2+}\right)^* + \longrightarrow UO_2^{2+} + CO_2 + CO + H_2O$$

ويعمل أيون اليورانيل كمحاس ضوئي

(2) تكسير جزيئات الهيدروجين فى وجود بخار الزئبق

لا يمكن لجزيئات الهيدروجين أن تتفكك عند تعرضها للضوء الفوق بنفسجى، ولكن عندما نخلط غاز الهيدروجين مع بخار الزئبق ثم يتعرض الخليط إلى الضوء البنفسجى، فإن جزيئات الهيدروجين تتفكك وتعطى ذرات الهيدروجين، تبعاً للتفاعل التالى:

$$Hg + h\nu \longrightarrow Hg^*$$

$$Hg^* + H_2 \longrightarrow Hg + H + H$$

حيث أن Hg^* هى ذرات الزئبق المنشطة، وفى هذا التفاعل يعتبر الزئبق محاس ضوئى. وذرات الهيدروجين الناتجة تكون نشيطة وتختزل بسهولة أكاسيد العناصر، أكسيد النيتروز وأول أكسيد الكربون.

(3) التمثيل الضوئى للكربوهيدرات فى النبات

لا يستطيع كلا من ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء فى الهواء أن تمتص الضوء المنظور الآتى من الشمس. ولكن تستطيع المادة الخضراء فى النبات المسماة بالكلوروفيل والموجود فى النبات أن تمتص الضوء المنظور. وبعد الامتصاص تمرر الطاقة إلى جزيئات ثانى أكسيد الكربون والماء التى تتحد مع بعضها لتعطى الكربوهيدرات ويتصاعد غاز الأكسجين.

$$CO_2 + H_2O + h\nu \xrightarrow{\text{الكلوروفيل}} \tfrac{1}{6}(C_6H_{12}OC) + O_2$$

من الهواء — من الشمس — جلوكوز

وبالتالى يعمل الكلوروفيل كمادة محاسة للضوء فى التفاعل السابق.

مثبطات الضوء

ما هو المقصود بمثبطات الضوء؟ ما هى طريق عملها؟

هناك بعض المواد التى تقلل منتوج الكم لبعض التفاعلات الكيميائية الضوئية. فعلى سبيل المثال، فى عملية تخليق كلوريد الهيدروجين وجد أن تواجد كمية بسيطة من الأكسجين فى وسط التفاعل يتسبب فى انخفاض منتوج الكم للتفاعل. وهناك بعض المواد التى لها نفس التأثير، مثل: أكسيد النيرتك، وثانى أكسيد الكبريت، والبروبلين. وتسمى المواد التى تتسبب فى خفض منتوج الكم للتفاعلات الكيميائية الضوئية بـ "المثبطات الضوئية". ويعتقد أن هذه المواد تتفاعل مع ذرات أو الشقوق المسئولة عن نموا السلسلة مسببة توقف نمو السلسلة (إنهاء التفاعل). فعملية إنهاء السلسلة فى تفاعل تخليق كلوريد الهيدروجين فى وجود كمية قليلة من الأكسجين يتم كما يلى:

$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + O_2 + HCl \longrightarrow HO_2 + Cl_2$$

الإتزان الكيميائى الضوئى Photo chemical equilibrium

فى التفاعل:

$$A \underset{\text{dark}}{\overset{\text{light}}{\rightleftharpoons}} B$$

يتناسب تركيز النواتج عند الاتزان مع شدة الضوء. ففى التفاعل السابق، تتحول المادة A إلى المادة B بامتصاص الضوء، وإذا أنعكس التفاعل فى صورة تفاعل ضوئى أو فى الظلام (تفاعل حرارى) يمكن كتابة العلاقات التالية:

$$A \overset{\text{light}}{\rightleftharpoons} B$$

$$A \overset{\text{light}}{\underset{\text{thermal}}{\rightleftharpoons}} B$$

فى أى الحالات سوف نصل مرحلة يكون سرعة التفاعل الأمامى متساوية مع سرعة التفاعل الخلفى، وعليه فإن أى زيادة فى الضوء الممتص لا تؤدى إلى أى تغير كيميائى، ويقال أن التفاعل وصل إلى حلة الاتزان الكيميائى الضوئي.

أمثلة:

(i) انحلال ثانى أكسيد النيتروجين

$$2NO_2 \underset{\text{Thermal}}{\overset{\text{light}}{\rightleftharpoons}} 2NO + O_2$$

(ii) الانحلال الضوئى لثانى أكسيد الكبريت:

$$2SO_3 \underset{\text{thermal}}{\overset{\text{light}}{\rightleftharpoons}} 2SO_2 + O_2$$

ثابت الاتزان الضوئى

يختلف ثابت الاتزان فى الاتزان الكيميائى الضوئى عن الاتزان فى التفاعلات الكيميائية العادية، ويرجع هذا إلى الحقيقة القائلة بأن سرعة التفاعل الكيميائى الضوئى لا تعتمد على تركيز المتفاعلات ،لكن تعتمد على شدة الضوء الممتص. فللتفاعل:

$$A \underset{\text{thermal}}{\overset{\text{light}}{\rightleftharpoons}} B$$

سرعة التفاعل الأمامى تتناسب مع شدة الضوء الممتص:

Rate of forward reaction α $I_{abs} = k_1 I_{abs}$

Rate of backward reaction α $[B] = k_2 [B]$

وعندما تتساوى سرعتى التفاعلين الأمامى والخلفى، أى أن:

$$k_1 I_{abs} = k_2 [B]$$

$$\therefore \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{I_{abs}}$$

حيث أن $k = \frac{k_1}{k_2}$ وتسمى ثابت الاتزان الكيمياء الضوئى.

$$\therefore \quad k = \frac{[B]}{I_{abs}}$$

ويتضح من المعادلة السابقة أن ثابت الأتزان الكيميائى الضوئى تعتمد على شدة الضوء الممتص:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} I_{abs}$$

من هذه المعادلة، نجد أن تركيز النواتج المتكونة فى التفاعل عند الاتزان يتناسب تناسباً طردياً مع شدة الضوء الممتص فى التفاعل.