

الفصل الخامس

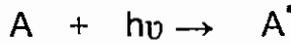
قوانين الكيمياء الضوئية

مقدمة

من المعلوم أن الضوء هو احدى صور الطاقة، ويمكن تفسير خواصه بدلالة الميكانيكا الموجية والنظرية الكمية ($E=h\nu$).

وهناك قانونان اساسيان في الكيمياء الضوئية، وهما: الأول وهو قانون جروثس Grothus (1943) وينص على أن: "الضوء الممتص فقط يمكن ان يكون مؤثراً في احداث تغير كيميائي ضوئي" وبالرغم من وضوح هذا التعبير إلا أن هناك تأثير لم يلاحظ من قبل العالمين المذكورين وهو أن الشعاع غير الممتص يمكن أن يحفز الجزيئية المثارة لكي تصبح مشعة.

اما القانون الثاني والذي وضع من قبل العالمين ستارك واينشتاين (1908-1912)، فإنه ينص على: "لكي تصبح الجزيئية مثارة يجب أن تمتص كماً واحداً من الطاقة". وينتج عن ذلك جزيئية ذات طاقة عالية تحصل العمليات الفيزيائية الضوئية



وسوف نتناول هذين القانونين بشيء من التفصيل في السطور التالية. والملاحظ عند تشعب المركبات ان جزءاً من الضوء سوف يمتص مع انعكاساً وانكساراً للقسم الاخر ولهذا وضع قانون بيرلامبرت ($\log I_0/I = \epsilon Cl$) ويؤدي امتصاص الضوء الى واحدة او اكثر من العمليات الاتية (فسفرة وفلورة أو انتقال الطاقة إلى جزيئية أخرى أو إلى تفاعل كيميائي وسوف نذكرها لاحقاً وبمخططات).

ومن الملائم كل من هذه العمليات بدلالة ناتج الكم Φ الذي يعرف لعملية معينة بأنه:

$$\Phi = \text{عدد الجزيئات المشتركة في العملية} / \text{عدد الفوتونات الممتصة}$$

وكذلك يعبر ناتج الكم بدلالة سرعة التفاعل او معدل التفاعل

$\Phi = \text{سرعة العملية (معدل العملية) / معدل امتصاص الاشعاع}$

$$-d[A]/dt / I_a = \Phi$$

حيث ان

I_a :- شدة امتصاص الشعاع الكهرومغناطيسي (شدة الشعاع الممتص) وتقاس شدة

الشعاع الممتص I_a بدلالة عدد المولات من الفوتونات الممتصة لكل وحدة زمن من

مقدار الطاقة الممتصة لكل وحدة زمن بالقسمة على $N_A h\nu$.

وبما ان عدد الفوتونات الممتصة يساوي عدد الجزيئات التي تعاني من بعض

التغيرات مثل الفلورة والتفاعل الكيميائي وفقدان الطاقة على شكل حرارة من خلال

التحول الداخلي وعمليات العبور البيني لذا فان ناتج الكم الكلي يساوي مجموع

نواتج الكم للعمليات المذكورة ويساوي واحد في العمليات الاولية.

ويتراوح ناتج الكم لتفاعل معين ما بين (0-1) في العمليات الاولية (أي لايزيد عن

الواحد) الى قيمة كبيرة جداً كما في حالة تكوين الجذور الحرة او في حالة وجود

حفاز يساعد في حدوث التفاعل المتسلسل .

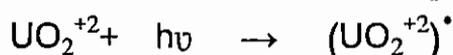
ولايجاد ناتج الكم عملياً هناك تفاعل يعطي نتائج مضبوطة وهو تفكك حامض

الايوكساليك بالتحسس الضوئي بواسطة املاح اليورانيل، حيث يمتص أيون

اليورانيل UO_2^{+2} الإشعاع عند طول موجي يتراوح بين (250-450 nm)

ويصبح أيوناً مثاراً $(UO_2^{+2})^*$ ثم تنتقل الطاقة إلى حامض الايوكساليك عديم اللون

فتؤدي إلى تفككه كما في المعادلات أدناه:



ويبقى أيون اليورانيل دون أي تغير خلال هذه العملية ويعرف بالمحسس

(Sensitizer)، أما مزيج التفاعل يعرف بالاكثينوميتر Actinometer. أن ناتج

الكم هذا التفاعل معروف يساوي 0.5 ويمكن تقدير تركيز حامض الاوكساليك بسهولة بمعيارته مع برمنجنات البوتاسيوم. وتقاس شدة الضوء الكمية في التفاعلات الضوئية ويمكن قياس شدة الضوء الممتص باستخدام عمود حراري (thermopile)

قوانين الكيمياء الضوئية

القانون الأول: قانون جروثس، درابر

عندما يسقط ضوء على خلية تحتوى على خليط التفاعل فإن هناك بعض الضوء الذى يمتص وينفذ الباقي (الضوء النافذ). من الواضح أن الضوء الممتص هو الضوء المؤثر فى إنتاج تفاعل كيميائى ضوئى، ويكون الضوء النافذ غير مؤثر كيميائياً.

وفى القرن التاسع عشر، تمكن كل من جروثس ودرابر بعد دراسة عدد من التفاعلات الكيميائية الضوئية من استنتاج التعميم التالى والمسمى بقانون جروثس ودرابر أو القانون الأول وينص على: "فقط الضوء الممتص هو المسئول عن إنتاج التفاعل الكيميائى الضوئى وهذا ليس معناه أن امتصاص الضوء لا يستلزم بالضرورة حدوث تفاعل كيميائى ضوئى. وعندما تكون الظروف غير مناسبة لحدوث التفاعل فإن الطاقة الضوئية تبقى بدون استخدام. ويمكن أن تتبعث مرة أخرى من المادة على هيئة حرارة أو ضوء.

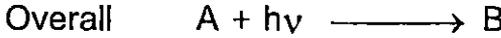
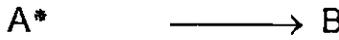
من الواضح أن قانون جروثس - درابر هو بسيط ويعتبر وصفى وليس كمى ولا يعطى أية فكرة عن العلاقة بين الإشعاع الممتص والجزيئات التى تدخل فى التفاعل.

القانون الثانى: قانون شتارك- اينشتين نلمكافى الكيمائى الضوئى

يدرس قانون شتارك اينشتين العلاقة الكمية فى التفاعلات الكيمائية الضوئية بتطبيق نظرية الكم للضوء. وتوصل كل من شتارك و اينشتين إلى أن كل جزئى يساهم فى تفاعل كيمائى ضوئى يمتص فوتون واحد من الضوء والجزئ الذى يمتص الفوتون ينشط ويدخل فى التفاعل.

ويمكن تفسير قانون شتارك اينشتين فى الصورة التالية:

ويمكن شرح القانون على صورة معادلات، كما يلى:



وفى الواقع، نستخدم كميات مولارية بمعنى أن واحد مول من A يمتص واحد مول من الفوتونات أو طاقة اينشتين E. والطاقة يمكن حسابها باستخدام المعادلة:

$$E = \frac{2.859}{\lambda} \times 10^5 \text{ k cal mol}^{-1}$$

حساب منتج الكم للتفاعل الكيمائى الضوئى:

تحدد قيمة منتج الكم لتفاعل ما بالقيمة ϕ ويعبر عنها بطريقتين هما:

عدد الجزئيات المتفاعلة أو المتكونة

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزئيات المتفاعلة أو المتكونة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

عدد الفوتونات الممتصة

عدد المولات المتفاعلة أو المتكونة

$$\phi = \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة أو المتكونة}}{\text{عدد المولات من الطاقة الممتصة}}$$

ويمكن حساب قيمة ϕ من القيم التالية:

(أ) كمية التفاعل المنحل في زمن معين.

(ب) كمية الطاقة الإشعاعية الممتصة في نفس الوقت.

تمتص الطاقة بنظام التفاعل على هيئة فوتونات. لذا، لا بد من معرفة الطاقة المصاحبة للفوتون الواحد المصاحبة لعدد مول من الفوتونات.

طاقة الفوتونات أو الأينشتين

نحن نعلم أن طاقة الفوتون الواحد تعطى بالقيمة E ، من المعادلة:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

حيث أن h هي ثابت بلانك، وقيمتها هي 6.624×10^{-27} erg. sec.

ν = هي تردد الشعاع

λ = الطول الموجي للشعاع

c = سرعة الضوء (3×10^{10} cm sec⁻¹)

إذا عبرنا عن الطول الموجي بالسم (cm) يعبر عن الطاقة بالأرج.

الطاقة E لعدد أدوجادرو (N) من الفوتونات يشار إليها بالأينشتين، أي أن:

$$E = \frac{Nhc}{\lambda}$$

بالتعويض عن قيمة N وهي تساوى (6.02×10^{23})
 نحصل على قيمة الطاقة E بالقيمة:

$$E = \frac{1.196 \times 10^8}{\lambda} \text{ erg mol}^{-1}$$

إذا عبرنا عن λ بالأنجستروم $[1\text{Å} = 10^{-8} \text{ cm}]$

$$\therefore E = \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ erg mol}^{-1}$$

حيث أن السعر الحرارى (1 cal)

$$1 \text{ cal} = 4.184 \times 10 \text{ erg}$$

يمكن حساب الطاقة بالسعر كما يلي:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda \times 4184 \times 10^7} \\ &= \frac{2.8596 \times 10^8}{\lambda} \text{ cal mol}^{-1} \\ &= \frac{2.8596 \times 10^5}{\lambda} \text{ K cal mol}^{-1} \end{aligned}$$

ومن الواضح أن القيمة للأينشتينين تتناسب عكسياً مع الطول الموجى للشعاع، أى أنه بزيادة الطول الموجى تقل الطاقة لكل أينشتينين.

مسائل محلولة

(1) احسب الطاقة المصاحبة: (a) لواحد فوتون، (b) واحدا اينشتين لشعاع طوله الموجى (8000°A) .

الحل:

$$\frac{hc}{\lambda} = \text{طاقة الفوتون (أ)}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{8000 \times 10^{-8}}$$
$$= \frac{6.62 \times 3}{8.0} \times 10^{-12} \text{ erg} = 2.48725 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

(ب) الأينشتين

$$\frac{Nhc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{23} \times 6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{8000 \times 10^{-8}}$$
$$= \frac{6.62 \times 6.02 \times 3}{8.0} \times 10^{11} \text{ erg} = 1.4445 \times 10^{12} \text{ erg}$$

(2) عندما تتعرض المادة A للضوء فإن 0.002 ml من المادة تتفاعل في 20 دقيقة و4 ثوان. وفي نفس الوقت تمتص المادة A عدد 2.0×10^6 من الفوتونات لكل ثانية. احسب المنتج الكمي للتفاعل (عدد افوجادرو $N = 6.02 \times 10^{23}$).

الحل:

منتج الكم ϕ :

عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

عدد الفوتونات الممتصة

$$= \frac{0.002 \times 6.02 \times 10^{23}}{2.0 \times 10^6 \times 1204} = 5.00 \times 10^{11}$$

(3) عندما نستخدم شعاع موجى طوله 5000\AA تتحلل 1×10^{-4} mole كم عدد الفوتونات الممتصة أثناء التفاعل إذا كان منتج الكم للتفاعل 10.

الحل:

$$\phi = 10.00 \text{ منتج الكم}$$

$$\text{عدد المولات المنحلة} = 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{عدد الجزيئات المنحلة} = 1 \times 10^{-4} \times 6.02 \times 16^{23}$$

$$= 6.02 \times 10^{19}$$

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المنحلة}}{\text{عدد الفوتونات}}$$

$$= \frac{6.02 \times 10^{19}}{10} = 6.02 \times 10^{18}$$

(4) عندما نسلط ضوء ذات طول موجى $\lambda = 3020\text{\AA}$ على بروبينولدهايد (Propionaloehye) لتكوين أول أكسيد الكربون والإيثان، تبعاً للمعادلة التالية:



ووجد أن قيمة ϕ للتفاعل هي 0.54. فإذا كانت طاقة الضوء الممتص هي $15000 \text{ erg mol}^{-1}$ فى الوقت المحدد للتفاعل، احسب كمية أول أكسيد الكربون المتكون بالمول فى نفس الوقت.

الحل:

من العلاقة

$$E = \frac{1.146 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ erg / mol}$$

عندما تكون λ تساوى 3020 \AA

$$\text{one einstein} = \frac{1.146 \times 10^{16}}{3020} \text{ erg / mol}$$

أو

$$= \frac{15000 \times 3020}{1.146 \times 10^6}$$

$$= 3.78 \times 10^{-4} \text{ einstein}$$

ولكن

$$\phi = \frac{\text{No. of mole coformed}}{\text{No. of einsteins absorbed}}$$

$$= 0.54$$

$$\text{Amount of CO formed} = 9.54 \times 3.78 \times 10^{-4}$$

$$= 2.04 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

الإثارة الحزبية وشكل جابلونوسكى

فى الإثارة الالكترونية يثار واحد إلكترون من زوج الالكترونات فى الرابطة إلى مستوى أعلى، فإذا كان غزل الإلكترون المثار مضاد إلى غزل الإلكترون المتبقي

تسمى الحالة المثارة ذات ترابط مفرد. ولكن فى حالة أن غزل الإلكترون المثار فى اتجاه الإلكترون المتبقى تسمى الحالة ترابط أسهامى ثلاثى.

فى معظم الجزيئات فإن امتصاص الكوانتم يؤدى إلى الانتقال من ترابط حالة مستقرة أحادى إلى حالة مثارة مفردة. وهناك حالات ترابط ثلاثية أسفل الترابط الأحادى المثار.

وبعد تحفيز الإلكترون الأول، تحدث تغيرات سريعة قبل حدوث التفاعل الكيميائى.

فى الحالة المثارة، يمكن للجزيئ أن يفقد طاقته الزيادة بطرق مختلفة:

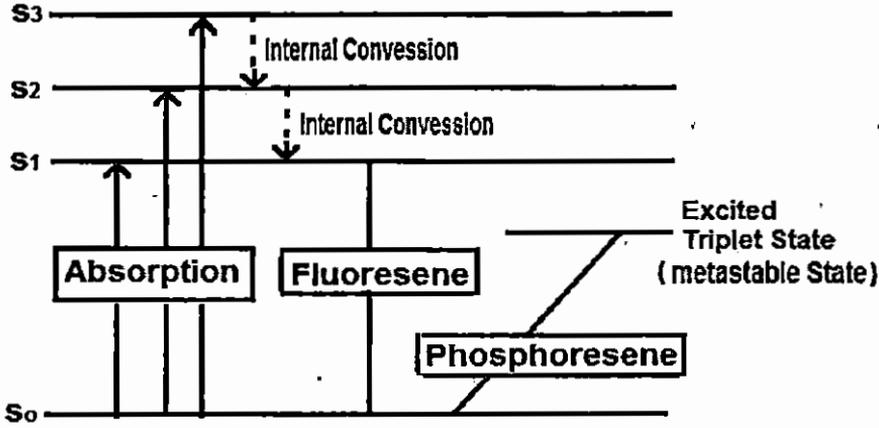
أولاً: ما يسمى الانتقال الداخلى، وفيها يحدث انتقال مشع للطاقة إلى حالة إثارة ذات ترابط أحادى.

ثانياً: عبور بين الأنظمة، وذلك من حلة مثارة مفردة حيث تنقل بعض الطاقة إلى ترابط ثلاثى بعملية غير إشعاعية. فكل كوانتم يمتصه جزيئ عديد الذرات يكون لديه احتمال أن يجزأ بين حالة إثارة مفردة وحالة أخرى ثلاثية.

الحالات المثارة تكون قصيرة العمر لها فترة نصف عمر قدرها 10^{-9} sec ولها القدرة على فقد طاقة.

الجزيئ المثار المتكون فى الخطوة الأولى يمكن له أن يشع كوانتم $h\nu$ لها نفس التردد أو مختلفة فى ترددها عن الضوء الساقط، وهذا الانبعاث إما أن يكون فلورة أو فسفرة، تبعاً لتسمية لويس: الانتقال الإشعاعى بين حالتين لها نفس التعددية (عادة من S_1 إلى S_0) تسمى الفلورة. بينما الانتقال الإشعاعى بين حالتين لها تعددية مختلفة (فى العادة من ترابط ثلاثى إلى أحادى $(T_1 \rightarrow S_0)$ يسمى الفسفرة. وتمتاز الحالة الثلاثية بأنها أطول عمراً، وبالتالي فإن الإشعاع الفوسفورى ينبعث ببطء.

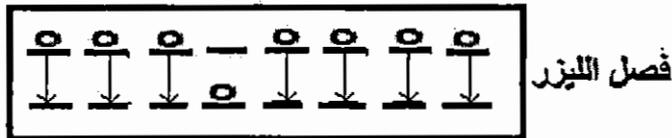
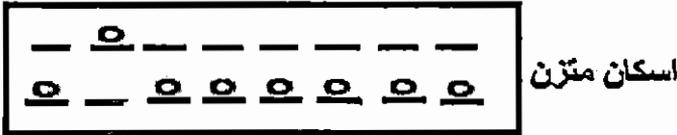
وهذه الظواهر الفيزيائية تبدو فى الرسم المقابل.



شكل جابلونوسكي

فعل الليزر Laser action

تغير الفلورة والفسفرة أنظمة للعودة إلى الحالة المستقرة بالانبعاث التلقائي للضوء. الاسم المختصر لليزر معناه تضخيم الضوء بانبعاث الإشعاع النشط تعتمد على الانبعاث بعمليات تنشيط. ويكون توضيح عملية الليزر من الرسم المقابل.



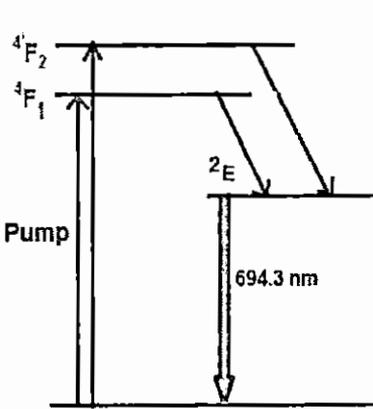
شكل يوضح الخطوات المثالية للوصول إلى فعل الليزر

الخطوات المثالية للوصول إلى فعل الليزر

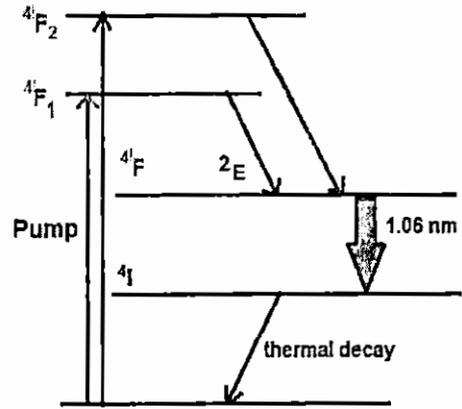
يوضح الشكل التالي عملية الوصول إلى الليزر. وبطريقة أو بأخرى تثار معظم الجزيئات في العينة أو تضخ إلى الحالة العليا. وتوضع العينة في فجوة بين مرآتين وعندما ينبعث الفوتون تلقائياً فإنه يصطدم بالمرآة أمام وخلف. ووجودها يستحث جزيئات أخرى لأن تبعث بالضوء. وبذلك تضاف فوتونات أكثر بنفس التردد في الفجوة، وهذا الفوتونات تستحث جزيئات أكبر لكي تبعث بالضوء، التعاقب في الطاقة سوف يستمر وبسرعة.

ويعتمد خواص شعاع الليزر على الطريقة التي أنتجتها فإنها وحيدة اللون لأن الفوتونات تستحث فوتونات لها نفس التردد، وكذلك أوساط المجال الكهربى للفوتونات في خطوات. أيضاً هذا الشعاع غير متفرق.

ويعتمد شعاع الليزر الأول على انتقالات في العقيق (حيث يكون أكسيد الألومنيوم مع أيونات الكروم الثلاثي Al_2O_3 & Cr^{+++}).
يوضح الرسم التالي تتابع الخطوات للحصول على الليزر.



(a) العقيق (الكروميم)



(b) نيوديميم (انتقالات الليزر)

انعكاس الإسكان (ضخ معظم الأيونات إلى الحالة المثارة)، يتم بوهج قوى من مصدر آخر، مثل: لمبة الزينون أو أى ليزر آخر. هذه الحالات المثارة تبدأ توزيعها الإلكتروني وتتحول إلى الحالة التى يرمز لها بالرمز 2E . الانتقال من 2E إلى الحالة المستقرة هو انتقال الليزر وتعطى أشعة حمراء بطول قدره 694nm .

أما ليزر النيوديميوم فإنه يعمل بطريقة مختلفة، حيث أن انتقال الليزر يحدث بين حالتين إثارة نرمز لها بالرمز 4F , 4I كما هو موضح بالشكل المرفق. ويمتاز هذا النوع حيث أن الانعكاس فى التسكين يتم بين نوعين (حالتى إثارة)، وهذا يكون أسهل كثيراً من الانتقال بين حالة مثارة وحلة مستقرة أكثر تسكيناً.

يتم فعل الليزر فى السوائل والمحاليل، مثل: المواد الصلبة. ليزر الصبغة يحتوى على صبغات عضوية سريعة الامتصاص، مثل: رودامين 6G المذابة فى الميثانول كوسط فعال. ويمتاز هذا النوع بمقدرته على العمل فى مدى كبير من الأطوال الموجبة وبعملية تحويل فى تصميم الكوة (الفجوة)، وذلك بوضع لوح مشئت بدلاً من أحد المرايات، ويمكن للإشعاع أن يتناغم مع الطول الموجى المستخدم.

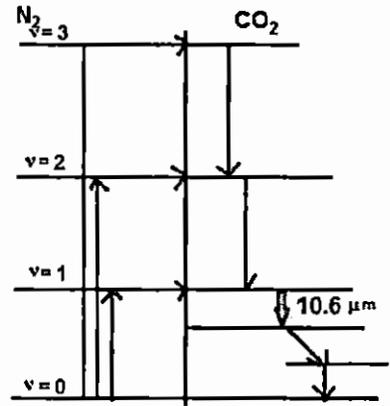
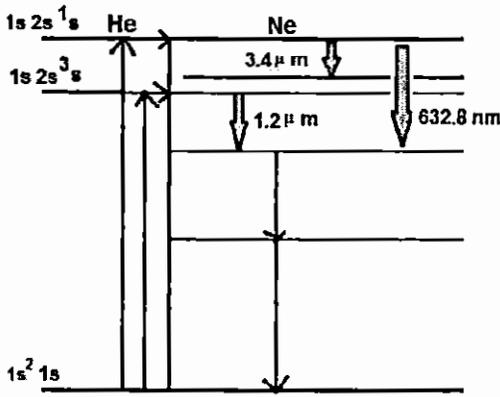
وتتحصر عيوب صبغة الليزر فى أن الحالة المثارة تتراجع وبسرعة كبيرة إلى الحالة المستقرة عن طريق الوسط. ويستخدم ليزر الغاز بكثرة وحيث أن التبريد يتم بالتأكد من أن الغاز ينساب بسرعة خلال الفجوة فإنها تستغل فى الحصول على إشعاع قوى. وتتضمن خطوة الضخ أصناف أخرى غير مادة الليزر نفسها. فعلى سبيل المثال، تكون خطوة الإثارة الأولى فى ليزر الهيليوم-النيون ينتقل إلى الحالة $1s \ 2S_1 \ S$ كما فى الشكل. وهذه الانتقالات الممنوعة طيفياً ($2s \leftarrow 1s$) يمكن أن تحدث فى تفريغ كهربي (على سبيل المثال: تصادمات بين إلكترونات سريعة

الحركة من الذرات. وبالمصادفة، فإن طاقة الحالة المثارة توائم طاقة النيون. وفي أثناء التصادم بين الهيليوم والنيون يحدث انتقال كافي للطاقة مؤدية إلى تكوين نيون في حالة إثارة عالية بينما تبقى الحالات الأقل إثارة قليلة التشكيل. وفعل الليزر يولد إشعاع طوله يصل إلى 632.8 nm وذلك بين حوالى مائة خط آخر، والتي يمكن أن تستحث.

ويعمل ليزر ثاني أكسيد الكربون بنفس الطريقة (شكل)، وفي هذه الحالة يعمل غاز النيتروجين كغاز فعال. وفي سياق تفرغ التردد الراديومي فإنها تثار اهتزازياً بالتصادم مع الالكترونات. وقد وجد أن مستويات الإثارة الاهتزازية تتواءم مع سلم مستويات الطاقة لطراز المد غير المتماثل لغاز CO₂ الذى يلتقط الطاقات عن طريق الانتقال الترددى أثناء التصادم كما بالشكل التالي. ويحدث الليزر من المستوى المنخفض (v=0) لهذ النموذج إلي المستوى (v=1) للمد التماثل والذى يبقى بدون تسكين أثناء التصادمات. ويتولد عن ذلك إشعاع طوله 1.06 nm (في مجال الأشعة تحت حمراء). وفي بعض الأحيان، فإن ليزر غاز النيتروجين عند (337.1 nm) فإن كفاءة الانتقال المستحث تكون كبيرة بحيث أن المرور الفردي يكون كافياً لتكوين إشعاع، ونستخدم الفجوة في هذه الحالة مرآة واحدة. ويسمى الليزر الحادث في هذه الحالة طراز عالى الإشعاع.

ويمكن استخدام التفاعلات الكيميائية لتكوين أصناف غير متزنة ومعكوسة الإسكان. على سبيل المثال: التحلل الضوئى لجزيئات الكلور يعطى ذرات الكلور التى تهاجم جزيئات الهيدروجين الموجودة فى خليط من الهيدروجين والكلور. وينتج عن ذلك جزيئات كلوريد الهيدروجين HCl وذرات الهيدروجين التى تهاجم بمفردها جزيئات الكلور Cl₂، وينتج عن ذلك كلوريد الهيدروجين الساخن (والمثار اهتزازياً). حيث أن جزيئات كلوريد الهيدروجين المتكونة تتميز حالتها المثارة اهتزازياً بأنها غير متزنة الإسكان، ويمكن الحصول منها على ليزر حيث أنها تنبعث منها

إشعاعات عند عودتها إلى الحالات الدنيا. وهذا يعطى مثالا على إمكانية تحويل الطاقة الكيميائية إلى أشعة كهرومغناطيسية ذات اتجاه إشعاعي مترابط.



(b) انتقالات ليزر ثاني أكسيد الكربون.

شكل () (a) هيليوم-نيون،