

العمليات الكيميائية الضوئية Photochemical Processes :

يمكن تقسيم العمليات التي تحدث خلال تفاعل كيميائي ضوئي إلى مجموعتين :

أولاً : العمليات الأولية Primary processes :

تشمل عملية الامتصاص التي تؤدي إلى الحالة المهيجة إلكترونياً والعمليات التي تتضمن هذه الحالة المهيجة إلكترونياً، مثل عمليات تديد طاقة التهيج أو عمليات التحول الكيميائي للجزيئة المهيجة، وتنتهي باختفاء الجزيئة أو تحولها إلى حالة غير فعالة.

ثانياً : العمليات الثانوية (Secondary processes) :

تشمل هذه العمليات التفاعلات الحرارية لمختلف الفصائل الكيميائية، كالجذور الحرة أو المركبات غير المستقرة، الناتجة من العمليات الأولية.

منتوج الكم Quantum Yield :

استناداً إلى القانون الثاني في الكيمياء الضوئية يجب أن تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة إلى عدد الفوتونات الممتصة 1:1 ، أي اختفاء جزيئة متفاعلة واحدة، أو تكون جزيئة واحدة من الناتج، لكل فوتون ممتص.

ولقد طُبِقَ هذا القانون على تفاعلات عديدة فأظهرت النتائج وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي يؤدي امتصاص الفوتون الواحد فيها إلى تفاعل



جزيء واحد لإعطاء جزيء واحد فقط من ناتج التفاعل.

بينما أظهرت نتائج التفاعلات الكيميائية الضوئية الأخرى حدوث تفاعل أكثر من جزيئة واحدة لكل فوتون ممتص (بسبب تحفيز الجزيء النشط)، أو الجذور الناتجة، لسلسلة من التفاعلات الحرارية للمواد المتفاعلة.

ويمكن ذلك في تفاعل أقل من جزيء واحد لكل فوتون ممتص، بسبب عمليات الأحمال والتفاعلات الحرارية التي تعيد قسما من الجزيئات المهيجة إلى حالتها الأساسية (Ground state).

وفي بعض التفاعلات الكيميائية الضوئية تكون عمليات الأحمال والتفاعلات الحرارية بكفاءة بحيث تؤدي إلى رجوع جميع الجزيئات المهيجة والجذور الحرة الناتجة منها إلى الحالة الأساسية (أي حالة المواد المتفاعلة).

يتضح مما تقدم بأن كفاءة التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعل لآخر اعتمادًا على المادة المتفاعلة والظروف التي تُجرى فيها التفاعلات.

لذا ولأجل التعبير عن العلاقة بين عدد الجزيئات المتفاعلة (أو الناتجة) وعدد الفوتونات الممتصة في مدة زمنية معينة فقد أدخل المصطلح منتج الكم أو كفاءة التفاعل الذي يرمز له بـ Φ .

ويعرف منتج الكم (Φ) لأي تفاعل كيميائي بعدد الجزيئات المتفاعلة، أو المتكونة، لكل فوتون ممتص من الضوء المستخدم أي إن :

$$\Phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة (أو الناتجة) في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة في الزمن نفسه}}$$

أو

$$\Phi = \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة (أو الناتجة) في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الأينشتاينات الممتصة في الزمن نفسه}}$$



ويمكن التعبير عن بسط ومقام المعادلة السابقة لسرعة التفاعل الكيميائي وسرعة امتصاص الضوء على التوالي، وعليه تصبح المعادلة السابقة كما يلي:

$$\phi = \frac{\text{سرعة التفاعل الكيميائي}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}}$$

وتتراوح قيمة ϕ من صفر إلى حوالي مليون في عملية اتحاد Cl_2 مع H_2 ضوئياً.

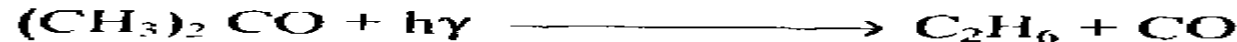
وتكمن أهمية معرفة منتج الكم لتفاعل كيميائي ضوئي في أنها تعطى معلومات عن العمليات التي يعانها الجزء المنشط وتفيد في تعيين ميكانية التفاعل. وتتبع بعض الطرق التحليلية لقياس عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة في مدة زمنية معينة. أما عدد الفوتونات الممتصة في المدة الزمنية نفسها (أي شدة الضوء الممتص) فيقاس باستعمال الأكتينوميتر (Actinometer).

وقد تقاس الشدة المطلقة للضوء المار في محلول مادة أو مواد باستعمال جهاز ثرموبابل (Thermopile) ويسمى الأكتينوميتر عندئذ بالفيزيائي (Physical Actinometer).

أو يكون أكتينوميتر كيميائي، حيث يقدر بواسطة عدد الفوتونات الممتصة في فترة زمنية معينة، وذلك من تعيين مقدار التغير الحادث في تفاعل كيميائي آخر سبق.

مثال :

شعبت عينة من بخار الأسيتون باستخدام ضوء مونوكروماتي طول موجته 313nm فأدت إلى التفاعل الكيميائي الضوئي التالي:



فإذا علمت أن بخار الأسيتون يمتص 91.5% من الضوء الساقط وأن حجم خلية التفاعل 59 سم³ والضغط الابتدائي 766.3 تورًا [(1) طور يساوي (133.322) نيوتن على المتر المربع] ودرجة الحرارة التي أجري فيها التفاعل 56.7 م وأن شدة (طاقة) الضوء الساقط هي 48.1×10^{-4} جولاً بالثانية. وبعد مرور (7) ساعات من التشعيع وجد أن ضغط خليط التفاعل قد أصبح 783.2 تور. احسب منتج الكم.

الحل :

لحساب منتج الكم يجب معرفة عدد المولات المتفاعلة وعدد الإينشتاينات الممتصة. تحسب عدد المولات كما يلي:

الزيادة في الضغط = $783.2 - 766.3 = 16.9$ تورًا وتمثل هذه الزيادة ضغط الأسيتون المتفاعل.

إذن عدد المولات المتفاعلة هي :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(16.9/760) \times (0.059)}{0.082 \times 329.86}$$

أما عدد الإينشتاينات الممتصة فيمكن معرفتها من معدل امتصاص الطاقة في فترة زمنية معينة وطاقة الإينشتاين، كما يلي :

$$E_{in} = \frac{hc}{\lambda} N$$

$$E_{in} = \frac{(6.62 \times 10^{-34} \text{ JB})(3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{3.13 \times 10^{-7}}$$

$$E_{in} = 38.197 \times 10^4 \text{ J/ mole}$$



بما أن عدد الإينشتاينات الممتصة

$$\frac{\text{معدل امتصاص الطاقة} \times \text{الزمن (ثانية)}}{\text{طاقة الإينشتاين}} =$$

$$\frac{(25200)(0.915)(48.1 \times 10^{-4})}{38.197 \times 10^{-4}} =$$

$$2.9 \times 10^{-4} =$$

عدد المولات المتفاعلة

$$\emptyset = \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة}}{\text{عدد الإينشتاينات الممتصة}}$$

∴ منتج الكم ∅ يساوي

$$= \frac{4.85 \times 10^{-5}}{2.9 \times 10^{-4}} = 0.17$$

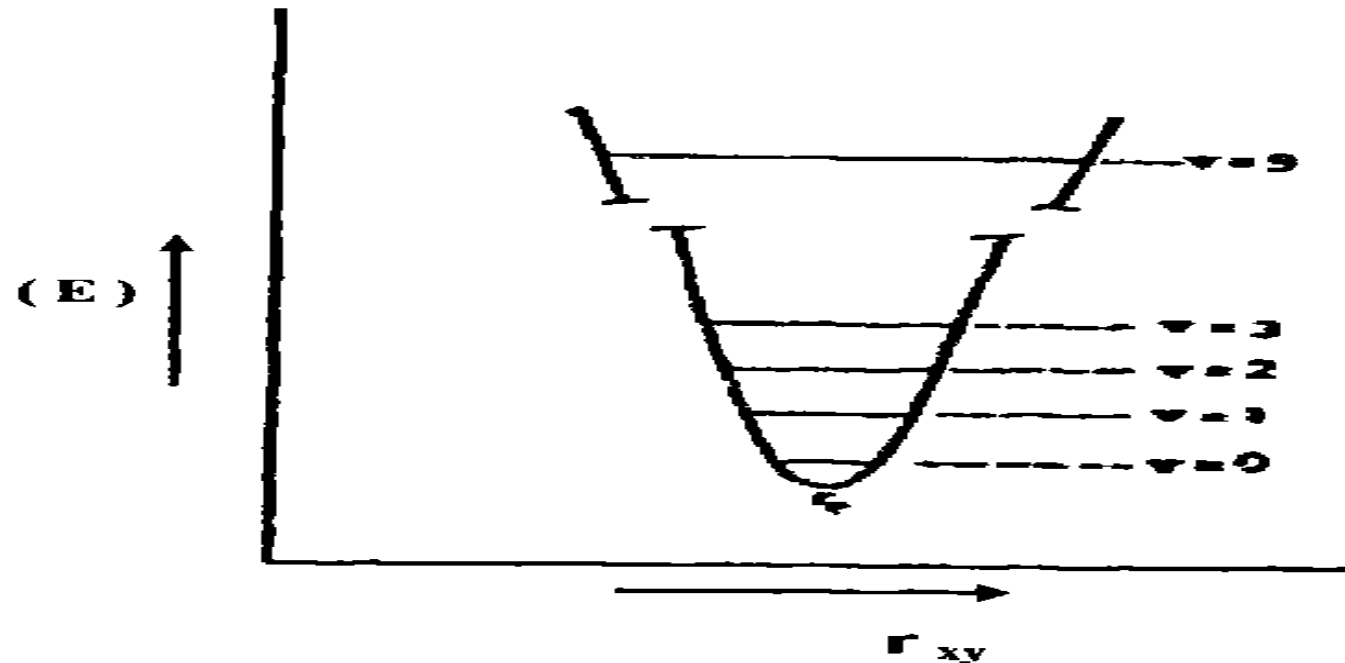


منحنيات الطاقة الكامنة

Potential Energy Curves

يعطي رسم الطاقة الكامنة لجزيء ثنائي الذرة (diatomic) (xy) مقابل المسافة (internuclear distance) بين النواتين (r_{xy}) منحنيًا يعرف بمنحني الطاقة الكامنة.

فإذا افترض أن الحركة الاهتزازية (Vibrational motion) للنواتين كما هو الحال في مهتز توافقي (Harmonic oscillator) فإن منحني الطاقة الكامنة يكون في مثل هذه الحالة، على هيئة منحنى قطع مكافئ (Parabola) كما في الشكل التالي :



مستويات الطاقة لجزيئة ثنائية الذرة (xy)، على اعتبارها مهتز توافقي



وتحسب الطاقة الكامنة (Potential Energy) في حالة المهتز التوافقي،
بدلالة المسافة من المعادلة التالية :

$$P.E = \frac{1}{2} kr^2$$

حيث r هو $|r - r_e|$ أي إن التغير الحادث في المسافة بين النواتين عن
قيمتها في حالة التوازن (r_e) و k ثابت القوة (Force Constant).

ولقد أظهر حل معادلة شرودينجر أنه يمكن التعبير عن طاقة المهتز
التوافقي بالمعادلة التالية :

$$E_v = h \gamma \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

حيث v عدد كم الاهتزاز (Vibrational Quantum No.) يأخذ أعدادا
صحيحة 0 ، 1 ، 2 .. إلخ.

γ تردد الاهتزاز للمهتز الكلاسيكي .

و h ثابت بلانك .

ويتضح من نتائج حل معادلة شرودينجر للمهتز التوافقي أن
مستويات الطاقة الاهتزازية الواقعة فوق مستوى الاهتزاز تساوي صفراً
(Zero-vibrational level) وتبعد الواحدة منها عن الأخرى بمسافات متساوية.

تقابل كل منها وحدة $h \gamma$ ، كما في الشكل السابق. إن من مميزات المهتز
التوافقي تزايد قوة الاسترجاع بصورة تدريجية ومنتظمة وغير محدودة بزيادة أو
نقصان (r) عن (r_e) وكذلك يكون الحال بالنسبة للطاقة الكامنة كما تفرضه المعادلة

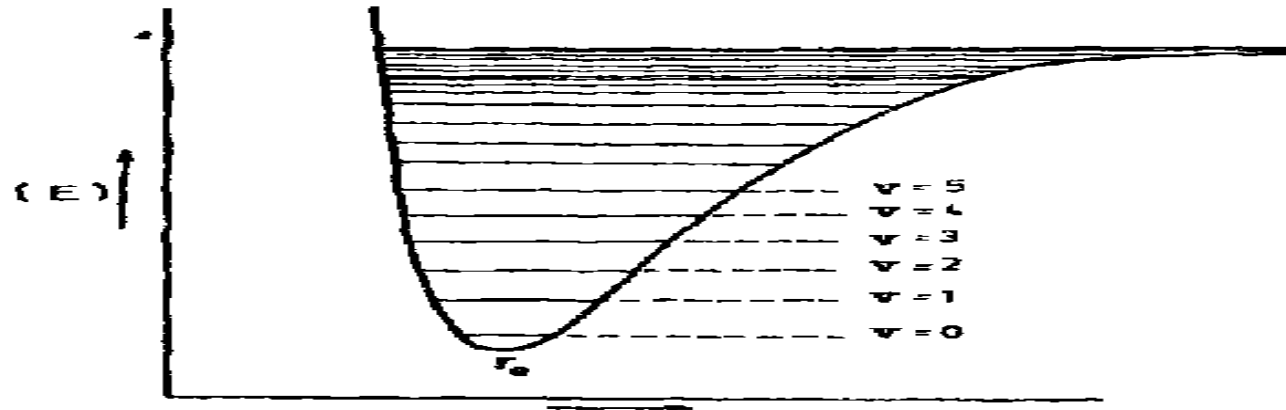


حيث إن الجزيئة لا تهتز بصورة فعلية اهتزازًا توافقياً عندما تكون قيمة (r) كبيرة جدًا أو صغيرة جدًا. وتكون الزيادة في الطاقة الكامنة عندئذ أكثر تدرجًا مما هي عليه في حالة المهتز التوافقي، كلما زادت (r) .

ويرجع ذلك إلى أن الرابطة تضعف كلما زادت (r) عن (r_e) إلى أن تصل إلى حد تنعدم فيه قوة الاسترجاع وعندها تتحطم الرابطة.

ومن ناحية أخرى، فإن الطاقة الكامنة تزداد بسرعة حيث تقلص (r) بسبب الزيادة المفاجئة في التنافر الكهربائي كلما تقربت النواتان الواحدة من الأخرى.

وبناء على ما تقدم فإنه من الأفضل اعتبار الحركة الاهتزازية للجزيئة (xy) كمهتز غير توافقي، ويمثل الشكل التالي منحنى طاقته الكامنة:



منحنى الطاقة الكامنة لمهتز غير توافقي

يمثل الخط العريض الأعلى في الشكل السابق طاقة تفكك الجزيئة. ويمكن ملاحظة ما يلي أيضًا من الشكل السابق.

أولاً : أن تشابه منحنى الطاقة الكامنة بالقرب من موقع التوازن لمنحنى الطاقة الكامنة للمهتز التوافقي.

ثانيًا : تقلص المسافات الفاصلة بين مستويات الاختراز كلما زادت قيمة v .



الأطياف الإلكترونية وقاعدة فرانك - كوندن

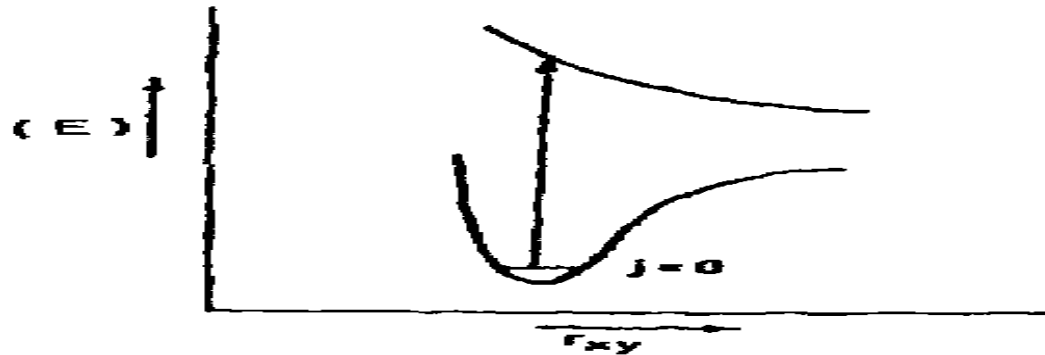
Electronic Spectra and Franck - Condon Principle

لكل مستوى طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية، ولكل من المستويات الأخيرة عدد من مستويات الطاقة الدورانية. وتكون الطاقة اللازمة لحدوث الانتقال الإلكتروني أكبر من الطاقة اللازمة لحدوث الانتقالات الاهتزازية والدورانية؛ لذلك فالانتقالات بين المستويات الإلكترونية قد يصاحبها انتقالات بين مستويات الاهتزاز والدوران.

وحيث إن عملية الانتقال الإلكتروني تسبب اختلافًا في الترتيب الإلكتروني الكلي في حالة الأساس والحالة النشطة؛ لذا فقد يؤدي هذا الاختلاف إلى تغير في المسافة بين النواتين (r) في الرابطة التي تعاني تفاعلًا وبصورة عامة.

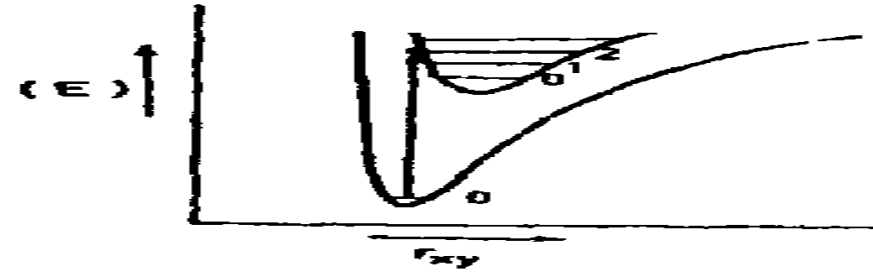
وبصورة عامة فإن (r'_e) في الحالة النشطة تكون أكبر من (r_e) في الحالة الأساس. ويرجع ذلك إلى وجود إلكترون في مدار مضاد للترتيب في الحالة النشطة التي تضعف فيها قوة الأنشطة ويقل استقرارها.

لذا فمستوى الطاقة الكامنة للحالة النشطة يقع فوق مستوى الطاقة الكامنة للحالة الأساس كما هو مبين في الشكل التالي:

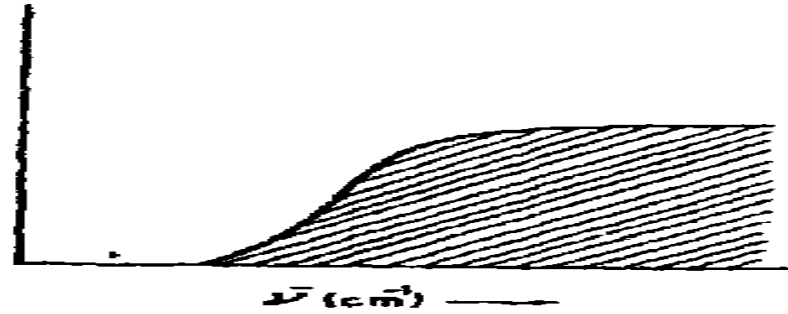


وهناك احتمالان للجزيئة في الحالة الإلكترونية النشطة، فإما أن تكون بترتيب إلكتروني مستقر ويتطلب هذا وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة النشطة (الشكل السابق).

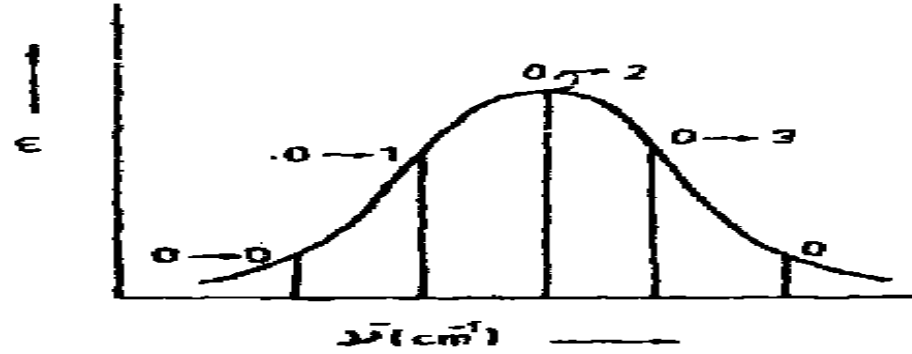
أو أن تكون بترتيب إلكتروني غير مستقر لجميع قيم (r) . ومعنى ذلك عدم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة النشطة. كما في الشكل التالي:



لذا فإن الانتقال الإلكتروني إلى الحالة النشطة غير المستقرة يؤدي إلى تفكك الجزيئة مباشرة وإعطاء حزمة امتصاص مستمرة (Continuous absorption band) كما في الشكل التالي.



بينما يعطى الانتقال الإلكتروني إلى الحالة الإلكترونية النشطة المستقرة طيفاً لحزمة واحدة (Band Spectrum) كما في الشكل التالي :



ومن تحليل هذه الحزمة تظهر أنها مكونة من خطوط متقاربة جداً تمثل مستويات الاهتزاز والدوران المختلفة للحالتين الأساس والنشطة. وفي الشكل السابق يتبين فقط المستويات الاهتزازية.

ويمكن تفسير الاختلاف في شدة الخطوط التي تمثل الانتقالات الاهتزازية في حزمة طيف الامتصاص باستخدام قاعدة فرانك - كوندن التي تنص "حيث الانتقالات الإلكترونية (10^{-15} ثانية) هي أسرع بكثير من الحركة الفوقية (10^{-12} ثانية) .

ويمكننا الافتراض أن المسافات بين النويات في الجزيئة تبقى ثابتة لا تتغير بعد الانتقال الإلكتروني مباشرة، أي عدم تغير سرعة ومواقع النويات خلال الانتقال الإلكتروني. ولهذا السبب يمثل الانتقال الإلكتروني بخط عمودي على منحنيات الطاقة الكامنة.



واستنتجنا إذاً إلى قانون التوزيع ليولترمان (Boltzman Distribution Law) فإن معظم الجزيئات (للراويط) تحتل مستوى الاهتزاز صفر ($0=v$) في الحالة الأساس، لذلك تبدأ جميع الانتقالات الإلكترونية من هذا المستوى.

يلاحظ في الشكل (A) أيضاً أن الانتقال الإلكتروني يبدأ من نقطة بالقرب من منتصف الخط الأفقي والذي يمثل مستوى الاهتزاز صفر، وإلى نقطة قريبة من مكان تقاطع الخط الأفقي الذي يمثل الاهتزاز $v > 0$ ، مع منحنى الطاقة الكامنة للحالة المثيعة.

ويمكن فهم هذا الأمر بالرجوع إلى الشكل التالي والذي يمثل رسم الدوال الذاتية الاهتزازية (Vibrational Eigen function) (القيم 0، 1، 2.. إلخ) على مستويات الطاقة للحالتين الأساس والمثيعة. ويتضح من الشكل أن أعلى احتمال لوجود النواتين عندما تكون $0=v$ هو عند منتصف مستوى الاهتزاز.

