المحاضرة الثانية

حاصل الكم او كفاءة الكم: Quantum Yield or Quantum Efficiency

طبقا للقانون الثاني في الكيمياء الضوئية (ستارك- اينشتاين) يجب ان تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة الى عدد الفوتونات الممتصة 1:1, اي اختفاء جزيئة متفاعلة واحدة او تكون جزيئة واحدة من الناتج لكل فوتون ممتص. ولقد طبق هذا القانون على العديد من التفاعلات فأظهرت النتائج ان عدد قليل من المركبات الكيميائية التي يؤدي امتصاص الفوتون الواحد فيها الى تفاعل جزيئة واحدة لتعطي ناتج يتكون من جزيئة واحدة ايضا, بينما اظهرت نتائج التفاعلات الكيميائية الضوئية حدوث تفاعل اكثر من جزيئة واحدة لكل فوتون ممتص بسبب التحفيز الضوئي للجزيئة النشطة او الجذور الناتجة من سلسلة التفاعلات الحرارية للمواد المتفاعلة. وفي بعض التفاعلات الضوئية لا يتكون ناتج وانما تعود الجزيئة المتهيجة ضوئيا الى الحالة الاساسية (اي حالة المواد المتفاعلة).

ويتضح مما تقدم ان كفاءة التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعل الى اخر اعتمادا على طبيعة المواد المتفاعلة والظروف التي يجري فيها التفاعل.

لذلك ادخل مصطلح حاصل الكم او كفاءة الكم ويمثل النسبة بين عدد الجزيئات المتفاعلة او الناتجة في وحدة زمنية معينة الى عدد الفوتونات الممتصة او عدد الاينشتاينات الممتصة في نفس الزمن ويرمز له بالرمز (ϕ).

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات او المولات المتفاعلة او الناتجة في زمن معين}}{\text{عدد الفوتونات الممتصه في الزمن نفسه}}$$

او

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات او المولات المتفاعلة او الناتجة في زمن معين}}{\text{عدد الاينشتاينات الممتصه في الزمن نفسه}}$$

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{طاقة الفوتون}}$$

$$\text{عدد الاينشتاينات} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{طاقة الاينشتاين}}$$

مثال 1: سلط اشعاع ضوئي ذو طول موجي 254 nm على خلية تحوي على محلول حجمه ($10\ cm^3$)يحوي على (0.049 mole) من اوكزالات الامونيوم وان طاقة الفوتون الممتص تساوي ($0.8 \times 10^8\ erg$) احسب حاصل الكم للتفكك الضوئي للمادة اذا علمت ان:

$$(h= 6.625 \times 10^{-27}\ erg.s\ ,\ c= 3\times 10^{10}\ cm.s^{-1}\ )$$.

الحل:

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

$$E = \frac{6.625 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{254 \times 10^{-7}}$$

$$E = 0.078 \times 10^{-10} \text{ erg/quanta}$$

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{طاقة الفوتون}}$$

$$\text{quanta } 1025.6 = \frac{0.8 \times 10^{8} \ erg}{0.078 \times 10^{-10} \text{ erg/quanta}} =$$

$$\phi = \frac{0.049}{1025.6} = 4.77 \times 10^{-5}$$

مثال 1: في التفاعل الكيميائي الضوئي الاتي, $B \rightarrow C$ وجد ان $(1\times10^{-5} \text{ mole})$ من المادة C تكونت عند امتصاص طاقة فوتون مقدارها $(6.00 \times 10^{7} \text{ erg})$ و طول موجي يساوي 3600A°,احسب عدد الاينشتاينات الممتصه وكفاءة الكم. علما ان

$$(N = 6.02 \times 10^{23}, h = 6.625 \times 10^{-27} \text{ erg.s}, c = 3\times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1})$$

الحل:

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات او المولات المتفاعلة او الناتجة في زمن معين}}{\text{عدد الاينشتاينات الممتصه في الزمن نفسه}}$$

$$\text{عدد الاينشتاينات} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{طاقة الاينشتاين}} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\frac{NhC}{\lambda}}$$

$$= \frac{6.00 \times 10^{7}}{\frac{6.02 \times 10^{23} \times 6.625 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3600 \times 10^{-8} \text{ cm}}}$$

$$= 1.806 \times 10^{-5} \text{ erg . mol}^{-1}$$

$$\phi = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{1.806 \times 10^{-5}} = 0.553$$

العمليات الضوئية

1- التألق الضوئي Photoluminescence

التألق الضوئي: هو اصدار اشعاع مرئي او غير مرئي (ضوء) بدرجة الحرارة العادية من اي مادة نتيجة امتصاص طاقة مهيجة على شكل فوتونات او جسيمات مشحونة او تحول كيميائي وهذا الضوء يدعى الضوء البارد, عكس الضوء المنبعث من الاجسام المتوهجة مثل الفحم المشتعل او السلك المسخن بتيار كهربائي. تتضمن ظاهرة التألق الضوئي عمليتين هما :

- **الفلورة Fluorescence: عند امتصاص جزيئات المادة لطاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي سوف ترتفع الالكترونات في الجزيئة المثارة الى مستوى طاقي اعلى وفي هذه العملية جزء من طاقة بعض الجزيئات يفقد بالتصادم مع جزيئات اخرى وعند عودتها من المستوى الالكتروني ذو الطاقة العالية الى مستوى الكتروني اقل طاقة سوف تبعث الطاقة الزائدة بشكل ضوء مرئي و بطول موجي اكبر وزمن قصير جدا يتراوح من 10-15 ثانية وتعرف المواد التي تظهر عملية الفلورة بالمواد القابلة للتفلور .**

- **الفسفرة Phosphorescence: عند امتصاص الجزيئة طاقة الضوء يؤدي الى اثارة الالكترونات الى مستويات طاقة عالية ولكن عودتها الى مستوى طاقي اوطئ يحدث ببطء كبير ولفترة زمنية تتراوح بين عدة ثواني الى عدة ايام والسبب أن عملية الفسفرة تدوم لفترة أطول من الفلورة لأن الإلكترونات المثارة تقفز إلى مستوى طاقة أعلى من تلك في حالة الفلورة. وعليه تمتلك الإلكترونات مزيد من الطاقة لتفقدها وقد تقضي وقتًا في مستويات طاقة مختلفة بين الحالة المثارة والحالة المستقرة وتعرف هذه المواد بالمواد القابلة للتفسفر.**

مقارنة بين عمليتي الفلورة والفسفرة

الفلورة	الفسفرة
ينبعث من الجزيئة المثارة اشعاعا مرئيا عند الانتقال من مستوى الكتروني ذو طاقة عالية الى مستوى طاقي اقل ولفترة زمنية تتراوح بين 10-15 ثانية	ينبعث من الجزيئة المثارة اشعاعا مرئيا عند الانتقال ببطء من مستوى الكتروني ذو طاقة عالية الى مستوى طاقي اقل ولفترة زمنية تتراوح بين عدة ثواني الى عدة ايام
يتوقف انبعاث الضوء بعد ازالة مصدر الاثارة	يستمر الانبعاث الضوئي من الجزيئة المثارة حتى بعد قطع مصدر الضوء الساقط
المواد المتفلورة قد تكون سائلة او صلبة عضوية او لاعضوية	تكون اكثر المواد المتفسفرة في حالة صلبة
مثال عليها مصابيح الفلورسنت ولوحات النيون	مثال عليها الالعاب النارية و الطلاءات الفسفورية

2- التحسيس الضوئي Photosensitization

يمكن دفع الجزيئات التي لا تتفاعل ضوئيا بشكل مباشر الى التفاعل الضوئي بأستخدام جزيئة اخرى ماصة للضوء تعرف donor حيث تكون هذه الجزيئة قادرة على نقل طاقتها الى الجزيئة الاخرى الخاملة ضوئيا والتي تعرف acceptor بواسطة التصادم وبعد اخذها للطاقة العالية سوف تثار ضوئيا الى مستوى طاقة اعلى اما الجزيئة المانحة للطاقة سوف ترجع الى الحالة المستقرة ويجب ان لا تقل طاقة الجزيئة المانحة عن 5 kcal او اكثر لاثارة الجزيئة المستقبلة للطاقة. مثال على تفاعلات التحسيس الضوئي هو تفاعل توليد الهيدروجين الذري حيث يتم اثارة غاز الهيدروجين عن طريق بخار الزئبق وبطول موجي مقداره (254nm) من مصباح التفريغ الزئبقي حيث تثار ذرات الزئبق Hg الى Hg* بأمتصاص الضوء ومن ثم تصطدم مع جزيئات H_2 كما موضح بالمعادلات الاتية:

$$Hg + hV \rightarrow Hg^* \ldots\ldots(1)$$

$$Hg^* + H_2 \rightarrow Hg + H^{\cdot} + H^{\cdot} \ldots..(2)$$

$$Hg^* + H_2 \rightarrow HgH + H^{\cdot} \ldots\ldots(3)$$

التفاعل الاخير(معادلة رقم 3) يمثل تفاعل البدء لتفاعلات التحسيس الضوئي لتحضير الفورمالديهايد من احادي اوكسيد الكاربون والهيدروجين كما توضحه المعادلات ادناه

$$H^{\cdot} + CO \rightarrow HCO^{\cdot}$$

$$HCO^{\cdot} + H_2 \rightarrow HCOH + H^{\cdot}$$

$$HCO^{\cdot} + HCO^{\cdot} \rightarrow HCOH + CO$$

3- التمثيل الضوئي Photosynthesis:

وهي احدى التفاعلات الضوئية حيث تمتص النباتات الضوء بطول موجي يتراوح بين (400-700 nm) وتتحول هذه الطاقة الضوئية الى طاقة كيميائية خلال تصنيع الجزيئات المعقدة وهو الكلوكوز من جزيئات بسيطة وينتج زيادة في الطاقة الحرة للنظام الكيميائي. وكما توضحه المعادلات ادناه

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \ldots\ldots(1)$$

حيث تمثل المعادلة الاولى عملية اختزال ثاني اوكسيد الكاربون الى كلوكوز واكسدة الماء الى اوكسجين.

وبعدها يتم احتراق الكلوكوز ويعطي ثاني اوكسيد الكاربون والماء حسب المعادلة ادناه

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta G = -686\ Kcal.mol^{-1}$$