

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 فظهرت 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) .

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

او

$$\Phi = \frac{\text{عدد الجزيئات او المولات المتفاعلة او الناتجة في زمن معين}}{\text{عدد الاينشتاينات الممتصة في الزمن نفسه}} = \frac{\text{عدد الفوتونات}}{\text{طاقة الفوتون}} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{طاقة الفوتون}}$$

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

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 اوكلالات الامونيوم وان طاقة الفوتون الممتص تساوي $(0.8 \times 10^8 \text{ erg})$ احسب حاصل الكم للتفكك الضوئي للمادة اذا علمت ان:

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

الحل:

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

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

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

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{\text{الطاقة الممتصة}}{\text{طاقة الفوتون}} = \frac{0.8 \times 10^8 \text{ erg}}{0.078 \times 10^{-10} \text{ erg/quanta}} = \text{quanta } 1025.6$$

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

مثال 1: في التفاعل الكيميائي الضوئي الآتي، $B \rightarrow C$ وجد أن $(1 \times 10^{-5} \text{ mole})$ من المادة C تكونت عند امتصاص طاقة فوتون مقدارها $(6.00 \times 10^7 \text{ erg})$ و طول موجي يساوي $3600 \text{ \AA}$ ، احسب عدد الاينشتاينات الممتصة 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:

عدد الجزيئات او المولات المتفاعلة او الناتجة في زمن معين

عدد الاينشتاينات الممتصة في الزمن نفسه

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

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

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

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

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 الالكتروني 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 .

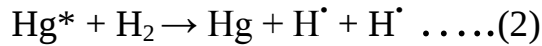
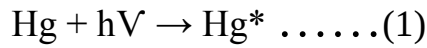
❖ **الفسفرة Phosphorescence:** عند امتصاص الجزيئة طاقة الضوء يؤدي الى اثاره الالكترونات الى مستويات طاقة عالية ولكن عودتها الى مستوى طاقي اوطى يحدث ببطء كبير ولفترة زمنية تتراوح بين عدة ثواني الى عدة ايام والسبب أن عملية الفسفرة تدوم لفترة أطول من الفلورة لأن الإلكترونات المثارة تقفز إلى مستوى طاقة أعلى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

مقارنة بين عمليتي الفلورة والفسفرة

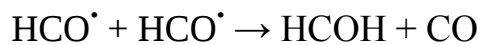
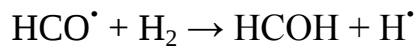
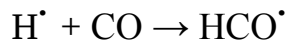
الفسفرة	الفلورة
ينبعث من الجزيئة المثارة اشعاعاً مرئياً عند الانتقال ببطء من مستوى الكتروني ذو طاقة عالية الى مستوى طاقي اقل ولفترة زمنية تتراوح بين عدة ثواني الى عدة ايام	ينبعث من الجزيئة المثارة اشعاعاً مرئياً عند الانتقال من مستوى الكتروني ذو طاقة عالية الى مستوى طاقي اقل ولفترة زمنية تتراوح بين 10-15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

2- التحسيس الضوئي Photosensitization

يمكن دفع الجزيئات التي لا تتفاعل ضوئياً بشكل مباشر إلى التفاعل الضوئي باستخدام جزيئة أخرى ماصة للضوء تعرف donor حيث تكون هذه الجزيئة قادرة على نقل طاقتها إلى الجزيئة الأخرى الخاملة ضوئياً والتي تعرف acceptor بواسطة التصادم وبعد أخذها للطاقة العالية سوف تثار ضوئياً إلى مستوى طاقة أعلى أما الجزيئة المانحة للطاقة سوف ترجع إلى الحالة المستقرة ويجب أن لا تقل طاقة الجزيئة المانحة عن 5 kcal أو أكثر لاثارة الجزيئة المستقبلية 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 إلى Hg* بامتصاص الضوء ومن ثم تصطدم مع جزيئات H₂ كما موضح بالمعادلات الآتية:

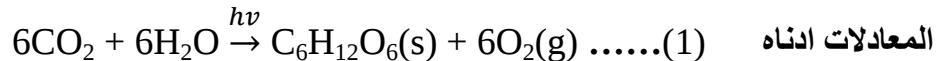


التفاعل الأخير (معادلة رقم 3) يمثل تفاعل البدء لتفاعلات التحسيس الضوئي لتحضير الفورمالديهايد من أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين كما توضحه المعادلات أدناه



3- التمثيل الضوئي Photosynthesis:

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



حيث تمثل المعادلة الأولى عملية اختزال ثاني أكسيد الكربون إلى كلوكوز وأكسدة الماء إلى أوكسجين.

وبعدها يتم احتراق الكلوكوز ويعطي ثاني أكسيد الكربون والماء حسب المعادلة أدناه

