

# يك بررسی آموزشی از نوآوریهای فنون لیزری در سینتیک شیمیایی

لاری کوالنکو و استفن لئون

کرد. دومین کاربرد، استفاده از يك لیزر پیوسته به عنوان دایاب برای دنبال کردن رفتار گونه‌های معینی در يك واکنش، برحسب زمان است. برای بررسی این ایده‌ها لازم است که گستره‌ای از انواع لیزرها، لیزرهایی که زندهای نور فوق‌العاده کوتاه عمر فتو ثانیه‌ای (۱۵-۱۰) تالیزهایی که شعاعهای پیوسته‌ای از نور تولید می‌کنند، را مورد توجه قرار دهیم. در این مقاله با بسط دادن تعدادی از اصول سینتیک خواهیم دید که چگونه شیمیدانها بسیاری از خواص ویژه لیزر، مثل زندهای کوتاه، تکفامی، قدرت و قطبش را در آزمایشهایی که به دقت طراحی شده برای بررسی پدیده‌های سینتیکی به کار می‌گیرند. پس نخست باید بدانیم که لیزر چیست یا به عبارت دیگر چگونه کار می‌کند.

## لیزرها چگونه کار می‌کنند؟

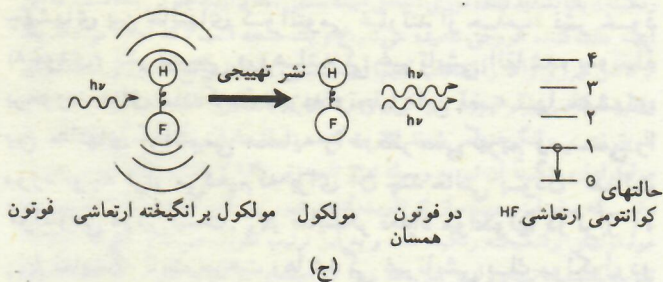
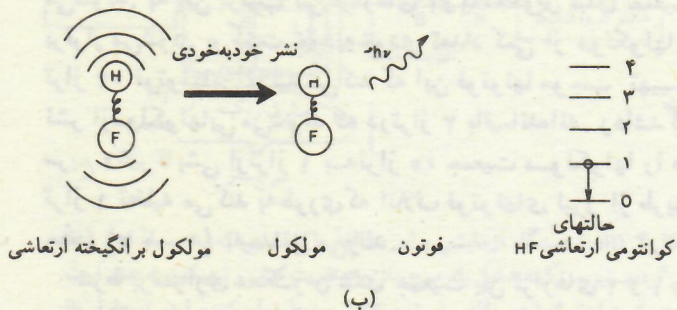
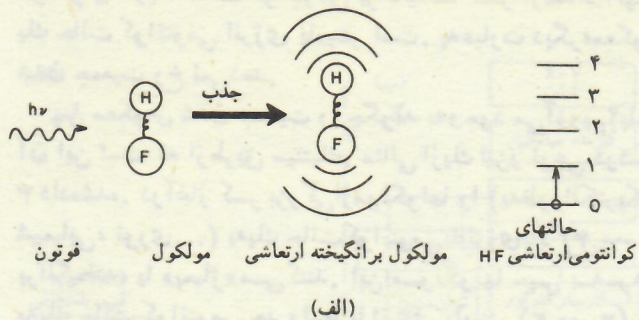
لیزر همانند يك شمع، يك لامپ برق، یا يك ستاره دنباله‌دار، منبع تابش است. این منابع مختلف، يك نوع از انرژی را به نوع دیگری از انرژی، یعنی نور، تبدیل می‌کنند. شمع، انرژی شیمیایی را از طریق احتراق به نور تبدیل می‌کند؛ لامپ برق، انرژی الکتریکی را از طریق گرم شدن يك سیم مقاومت به نور تبدیل می‌کند و ستاره دنباله‌دار هم انرژی مکانیکی را از طریق گرمای اصطکاک به نور تبدیل می‌کند. لیزرها نیز به نحو مشابه، انرژی از انواع مختلف را به نور تبدیل می‌کنند. ولی، در حالی که نور تولید شده مورد اول ناهمدوس است (فوتونهای بافرکانسها، جهتها و فازهای کاتوره‌ای)، لیزر تابشی کاملاً همدوس (شکل ۱) می‌دهد.

برای اینکه بدانیم يك لیزر چگونه تابشی همدوس تولید می‌کند، سه نوع برهم‌کنشی را که بین نور و ماده (بین يك فوتون و يك مولکول یا اتم) وجود دارد، در نظر بگیریم. جذب فرایندی است که به وسیله آن مولکولی فوتونی را می‌رباید و به این ترتیب به يك حالت کوانتومی بالاتر «برانگیخته» می‌شود (شکل ۲ الف). آیا فوتونی با هر مقدار انرژی جذب خواهد شد؟ باید آوری مفهوم کوانتایی شدن که نخستین بار توسط اینشتین برای توضیح

موقعی که درباره لیزر فکر می‌کنید، چه چیز در نظر شما مجسم می‌شود؟ شعاعی از نور که می‌تواند از زمین به ماه برسد؟ شعاعی چنان پر قدرت که می‌تواند آغازگر واکنشهای هسته‌ای باشد؟ این چنین تصاویری دقیقاً پاره‌ای از خواص خارق‌العاده لیزرها را مجسم می‌سازد. خواص دیگر آنها شامل تکفام بودن (فرکانس یا رنگ واحد)، قطبش (جهت میدان الکتریکی واحد) و همدوسی (فرکانس، جهت و فاز واحد) است. در زندگی روزمره خود در موارد زیادی با لیزرها برخورد می‌کنیم. در فروشگاههای بزرگ در محلهای خروجی برای پرداخت صورتحساب، ماشین حساب از روی کدگذاریهای موجود (که به صورت خطوط باریک هستند) روی اجناس خریداری شده به کمک لیزر این خطوط را خوانده و علائم حاصل را به صورت حسابی که روی نوار کاغذ ثبت و تحویل خریدار می‌شود، تبدیل می‌کند. لیزرها اطلاعات کدگذاری شده روی صفحات کوچک را خوانده، فرکانسها و دامنه‌ها را به صدا تبدیل می‌کنند. در زمینه پزشکی از لیزر برای وصل کردن پارگی شبکیه چشم، برای پاک کردن جدار عروق بسته شده و در دندانپزشکی برای اعمال جراحی در ریشه دندان به کار می‌رود. در زمینه ارتباطات، علائم نوری از لیزرها جای علائم الکتریکی را که از طریق سیم فرستاده می‌شود، گرفته است.

در شیمی هم نشان داده شده که برای بررسی بسیاری از پدیده‌های شیمیایی، لیزر وسیله پرازشی است. در این مقاله بحث خود را روی تعدادی از راههای پیشماری که از لیزرها در تلاش برای درک بهتر و بیشتر شیمی و از این رو برای اندازه‌گیری، کنترل کردن و خلق واکنشهای شیمیایی استفاده می‌شود، متمرکز می‌کنیم. در اینجا به طور عمده کار برد لیزرها را در زمینه سینتیک شیمیایی مورد ملاحظه قرار می‌دهیم. نمونه‌هایی از پیشرفت اخیر در زمینه استفاده از لیزرها در قالب شیمی اتمسفر و احتراق ارائه شده است.

در اینجا دو نوع کاربرد از لیزر را در شیمی مورد توجه قرار می‌دهیم. کاربرد نخست، استفاده از لیزر با زندهای کوتاه برای تهیه واکنش دهنده‌ای در يك حالت شناخته شده است که تحول بعدی آن را برحسب زمان می‌توان به وسیله آشکارسازی فلوروسانس دنبال



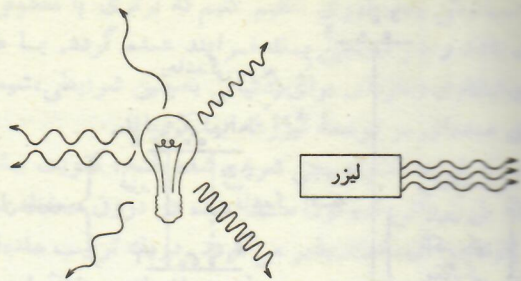
شکل ۲. الف) جذب فوتون به وسیله یک مولکول HF به هنگام جهش ارتعاشی  $v=0 \rightarrow 1$ . ارتعاش مولکولی را می توان به صورت نوسان دو گلوله که به وسیله فنی به یکدیگر متصل شده اند، تجسم کرد. ب) نشر خود به خودی فوتون به وسیله مولکول HF که در حالت برانگیخته ارتعاشی است، به هنگام جهش  $v=1 \rightarrow 0$ . ج) نشر تهییجی فوتون به وسیله مولکول HF در حالت برانگیخته ارتعاشی به هنگام جهش  $v=1 \rightarrow 0$ .

جمعیت درسیستمهای طبیعی از پدیده های نادر است. ۱. در شرایط تعادل گرمایی، جمعیت های  $N_0$  و  $N_1$  ترازهای انرژی حالت کوانتومی  $E_0$  و  $E_1$  به وسیله توزیع بولتسمان توصیف می گردد:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_1 - E_0)/kT}$$

در این رابطه،  $k$  ثابت بولتسمان و،  $T$  دمای مطلق است و ترازها را برای ساده بودن، غیر چندحالتی اختیار می کنیم. پس در شرایط تعادل گرمایی که معمولاً در طبیعت یافت می شود، همواره تعداد

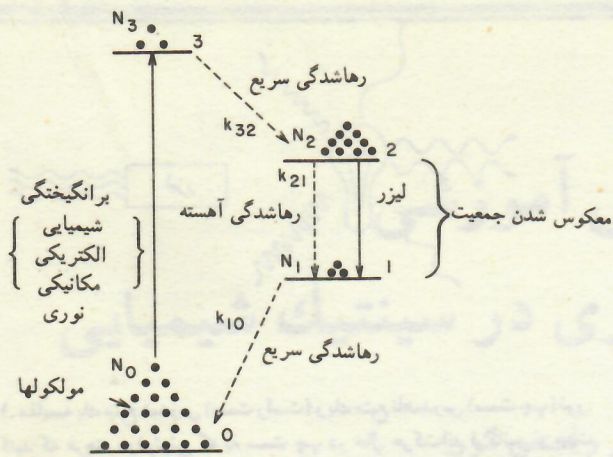
۱. اگر چه معکوس شدن جمعیت در سیستمهای طبیعی نادر است، شواهدی وجود دارد که معکوس شدن جمعیت در فضا به صورت میز (maser) اتفاق می افتد (در اینجا فرکانس تابشی که تقویت می شود در ناحیه ریز موج قرار می گیرد و از این رو حرف «m» در لیزر با حرف «m» جایگزین شده است). حرف اول microwave یا ریز موج است.



شکل ۱. مقایسه یک منبع همدوس (سمت راست) و یک منبع ناهمدوس (سمت چپ) نور. توجه کنید که هر چند دو فوتونی که به سمت چپ در حال حرکت اند فرکانس و جهت یکسان دارند، فاز آنها مخالف یکدیگر است، برعکس، ملاحظه می کنیم که نور همدوس دارای فرکانس، جهت و فاز یکسان است.

اثر فوتو الکتریک به کار برده شد، انرژی فوتون جذب شده،  $E_p$ ، برابر اختلاف انرژی بین دو حالت کوانتومی جهش مولکولی است:  $E_p = (E_1 - E_0)$ . همچنین یادآور می شود که انرژی یک فوتون به وسیله رابطه پلانک بایک فرکانس،  $\nu$ ، مربوط می شود:  $E_p = h\nu$  که در این رابطه  $h$  ثابت پلانک است. بنابراین، طول موج یا فرکانس فوتون جذب شده، مقدار مشخصی است که به وسیله اختلاف انرژی بین دو حالت کوانتومی تعیین می شود. فرایند دوم، نشر خود به خودی، فرایندی است که یک مولکول «برانگیخته» با نشر فوتون به یک حالت کوانتومی با انرژی پایینتر «برگشت» می کند (شکل ۲ ب). فوتون منتشر شده اگر چه برای فرکانس آن محدودیتی وجود دارد، می تواند هر جهت و هر فازی را داشته باشد. سومین فرایند برهم کنش بین نور و ماده، نشر تهییجی نامیده می شود: در اینجا یک فوتون یک مولکول برانگیخته را به نشر فوتونی همانند خود وامی دارد (شکل ۲ ج) و به این ترتیب مولکول به یک حالت کوانتومی با انرژی پایینتر «برگشت» می کند. این فرایند چندین خاصیت منحصر به فرد دارد. این فرایند به ایجاد دو فوتون یکسان از نظر فرکانس، جهت و فاز، یا به عبارت دیگر، نور همدوس، منتهی می گردد.

اگر چه به طور کلی هر سه این فرایندها در یک لیزر اتفاق می افتد، ولی فرایند سوم که نشر تهییجی باشد نسبت به دو فرایند دیگر تقویت می شود (نوعی واکنش زنجیری به وجود می آید که یک فوتون به دو فوتون و سپس چهار فوتون و الی آخر منتهی می گردد). کلمه لیزر (Laser) حروف اول Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation تقویت نور به وسیله نشر تهییجی تابش است. برای اینکه یک لیزر داشته باشیم باید احتمال وقوع این پدیده که فوتونی موجب تهییج نشر فوتون دیگر گردد، بیشتر از احتمال اتلاف آن از طریق جذب باشد. یک شرط اساسی برای رسیدن به این حالت، که معکوس شدن جمعیت نامیده می شود، این است که تعداد مولکولهای برانگیخته زیادتز باشد، به اندازه ای که سرعت تولید فوتون به وسیله نشر تهییجی بیشتر از سرعت اتلاف فوتون به وسیله جذب باشد. معکوس شدن



شکل ۳. يك لیزر چهار ترازى.  $N_1$  نمایشگر تعداد مولکولها در تراز ۱ است.  $k_{10}$  نمایشگر ثابت سرعت برای رهاشدگی غیرتابشی يك مولکول در حالت کوانتومی ۱ به حالت کوانتومی ۰ است. پس سرعت رهاشدگی غیرتابشی حالت کوانتومی ۱ به حالت کوانتومی ۰ برابر  $N_1 k_{10}$  است.

از حالت کوانتومی ۲، به حالت کوانتومی ۱، يك فرایند عمده است زیرا که چگالی انرژی نور در فرکانس جهش لیزری قابل ملاحظه است. پس، سرعت تغییر جمعیت را در تراز ۱ می توان به صورت زیر بیان کرد

$$\frac{dN_1}{dt} = N_2(k_{21} + A_{21} + \rho_{12}B_{21}) - N_1(k_{10} + \rho_{12}B_{12})$$

این معادله دیفرانسیل به عنوان يك معادله سرعت شناخته شده است. برای ساده کردن تجزیه و تحلیل آن، شرایط حالت پایا را فرض می کنیم. مفهوم آن این است که جمعیتهای مولکولی در هر حالت کوانتومی بر حسب زمان تقریباً ثابت است، به طوری که مشتق آن نسبت به زمان صفر است. پس معادله بالا را برابر صفر قرار می دهیم و نسبت جمعیتها را در دو حالت کوانتومی جهش لیزری به دست می آوریم

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{(k_{10} + A_{10} + \rho_{12}B_{12})}{(k_{21} + A_{21} + \rho_{12}B_{21})}$$

برای معکوس شدن جمعیت لازم است که  $N_2$  بزرگتر از  $N_1$  باشد. در شرایط چند حالتی بودن، ثابتهای سرعت جذب و نشر تهییجی بین دو حالت کوانتومی برابرند ( $B_{12} = B_{21}$ ). پس شرط معکوس شدن جمعیت این است که

$$(k_{10} + A_{10}) > (k_{21} + A_{21})$$

باشد و لازمه آن این است که تخلیه جمعیت تراز پایینی جهش لیزری سریعتر از جمعیت دار شدن آن باشد.

وقتی لیزری در حال کار است، بین سرعتهای برانگیختگی، نشر خودبه خودی، نشر تهییجی و رهاشدگی غیرتابشی، توازن سینتیکی حساسی برقرار است. اختلاف بین لیزرها و برای مثال شمعها، در همین نکته نهفته است. دريك شمع، مکانیسمهای متعدد غیرفعالسازی بر خوردی، مولکولهای برانگیخته را به سرعت به يك توزیع تعادلی بولتسمان رهامی کنند و به این ترتیب مانع از معکوس شدن جمعیت می گردند. برای به کار انداختن يك لیزر شرایط را

مولکولها دريك حالت کوانتومی برانگیخته کمتر از تعداد آنها در يك حالت کوانتومی انرژی پایینتر است. به عبارت دیگر، معکوس شدن جمعیت رخ نمی دهد.

پس معکوس شدن جمعیت را چگونه به وجود می آوریم؟ پاسخ آن این است که از طریق سینتیک. مثالی از يك لیزر نوعی در شکل ۳ داده شده. در آغاز کسر بزرگی از مولکولها را (به طور الکتريکی، شیمیایی، نوری...) به يك حالت کوانتومی با انرژی بالا (۳ → ۰) برانگیخته، یا «پمپاژ» می کنند. این مولکولها سپس به سرعت به يك حالت کوانتومی حد واسط با انرژی پایینتر (۲ → ۳) رها می شوند. به این ترتیب بین ترازهای ۱ و ۲ معکوس شدن جمعیت برقرار می شود. برگشت خودبه خودی تعداد کمی از مولکولهای تراز ۲، فوتونهای تولید می کند که این فوتونها موجب تهییج نشر از مولکولهایی می شوند که در تراز ۲ باقی مانده اند. رهاشدگی سریع و غیر تابشی از تراز ۱ به تراز ۰، جمعیت مولکولها را در تراز ۱ تخلیه می کند به طوری که اتلاف فوتونهای لیزر از طریق جذب (۱ → ۲) به حداقل می رسد.

شرط برقراری معکوس شدن جمعیت بین ترازهای ۱ و ۲ را می توان به صورت يك رابطه ریاضی نوشت. فرایندهای عمده برای جهشهای بین حالتها کوانتومی عبارتند از جذب، نشر خود به خودی، نشر تهییجی و رهاشدگی غیر تابشی القا شده به وسیله برخورد. برای ساده کردن تجزیه و تحلیل این قضیه تنها جهشهای بین حالتها کوانتومی همسایه را در نظر می گیریم و سیستمی را مورد توجه قرار می دهیم که برای آن چند حالتی بودن حالت کوانتومی در بین نیست.  $N_1$  نمایشگر تعداد مولکولها در تراز ۱،  $k_{10}$  نمایشگر ثابت سرعت رها شدگی غیرتابشی يك مولکول در حالت کوانتومی ۱ به حالت کوانتومی ۰،  $A_{10}$  ثابت سرعت برای نشر خودبه خودی از حالت کوانتومی ۱ به حالت کوانتومی ۰ است که همچنین به عنوان ضریب اینشتین نشر خودبه خودی شناخته شده، و  $\rho_{12}B_{12}$  ثابت سرعت برای جذب از حالت کوانتومی ۱ به حالت کوانتومی ۲ است که در اینجا  $\rho_{12}$  چگالی انرژی نور در فرکانس جهش لیزری است، و  $B_{12}$  ضریب اینشتین برای جذب است. (توجه کنید که چگونه ثابت سرعت برای جذب، فرایندی که به فوتون نیاز دارد، به مقدار نور موجود بستگی دارد در حالی که ثابت سرعت برای نشر خودبه خودی، فرایندی که به فوتون نیاز ندارد، به مقدار نور بستگی ندارد). نشر تهییجی از حالت کوانتومی ۱ به حالت کوانتومی ۰ قابل اغماض است زیرا که چگالی انرژی نور در آن فرکانس جهش غیر لیزری،  $\rho_{01}$ ، قابل اغماض است. پس سرعت تخلیه جمعیت تراز ۱ را می توان به صورت زیر نوشت:  $N_1(k_{10} + A_{10} + \rho_{12}B_{12})$ . به همین ترتیب، سرعت جمعیت دار شدن تراز ۱ را می توان به صورت

$$N_2(k_{21} + A_{21} + \rho_{12}B_{21})$$

نوشت که در اینجا اکنون  $\rho_{12}B_{21}$  ثابت سرعت برای نشر تهییجی

۱. سیستمی که برای آن چند حالتی بودن حالت کوانتومی در بین نیست، در هر انرژی فقط يك حالت کوانتومی دارد. برای مبحث چند حالتی بودن، که در آن برای يك انرژی معین، بیش از يك حالت کوانتومی وجود دارد، به کتابهای درسی شیمی فیزیک مراجعه کنید.

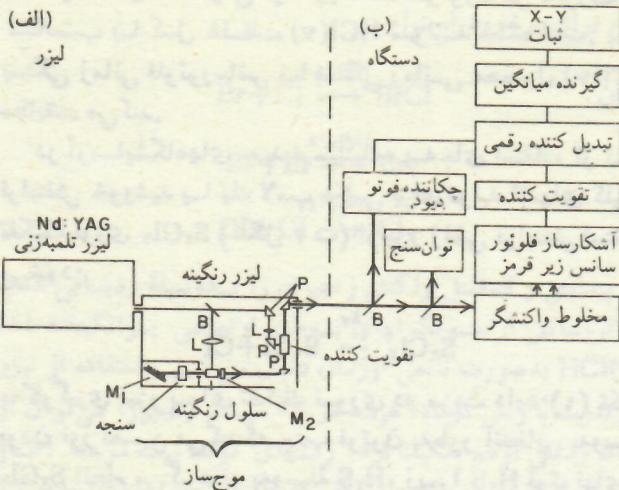
از نظر سینتیکی باید طوری تنظیم کنیم که برتری با معکوس شدن جمعیت باشد و نشر تهییجی يك فرایند عمده گردد. با طراحی راههای ابتکاری و تازه‌ای برای دستیابی به چنین شرایطی، شیمی‌دانها نقشهای عمده‌ای در توسعه لیزرها ایفا کرده‌اند.

وقتی که فرایند نشر تهییجی شروع شده باشد، تقویت بیشتر آن به وسیله بازگردانی فوتون منتشر شده در درون محفظه لیزر از طریق بازتابش آن، امکان پذیر می‌گردد. در يك ترتیب ساده‌ای که تشدید کننده نوری نامیده می‌شود در دو انتهای محفظه لیزر آینه قرار می‌دهند (شکل ۴ الف). تنها نوری که در امتداد محور آینه انتشار می‌یابد، به مقدار بیشتر تقویت می‌شود. یکی از آینه‌ها، که جفت کننده خروجی نامیده می‌شود، طوری ساخته شده که نور را به طور جزئی از خود عبور می‌دهد، در نتیجه مقداری از پرتو نور برای کاربردهای مختلفی که در زیر راجع به آنها شرح می‌دهیم از محفظه لیزر خارج می‌شود.

### اندازه گیرهای ثابت سرعت مطلق

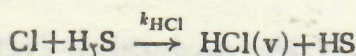
فرض کنید که می‌خواهیم از فرایند تهی شدن اوزون در اتمسفر زمین جلوگیری کنیم یا اینکه بازده موتورهای احتراقی را بالا ببریم و از آلوده کننده‌های تولید شده به وسیله آنها بکاهیم، برای انجام این منظورها لازم است که به جزئیات این سیستمها پی ببریم. بسیاری از این فرایندها هم‌اکنون به طور جزئی روشن شده‌اند. برای مثال، شواهد قابل ملاحظه‌ای در دست است که تهی شدن اوزون قسمتی مربوط به توالی پیچیده‌ای از واکنشهای شیمیایی در اتمسفر است که شامل فوتوشیمی کلروفلوئوروکربنهاست (CFC). در نتیجه، در ایالات متحده، استفاده از کلروفلوئوروکربنها در افشانه‌های گردپاش ممنوع شده است. این موضوع نیز شناخته شده که درجه اکتان بنزین بروی بازدهی احتراق اثر می‌گذارد و اینکه استفاده از بنزین بدون سرب می‌تواند از مقدار آلوده کننده‌های فلزی تولید شده بکاهد. پس علاقه شدیدی به استفاده از بنزین بدون سرب پیدا شده است. حتی اگر چه بسیاری از جنبه‌های عمومی این مسائل حل شده‌اند، هنوز هم با مسائل آلودگی محیط زیست، تهی شدن اوزون، و میل به اینکه به‌ازای هر لیتر بنزین تعداد کیلومترهای بیشتری را بپیماییم، روبرو هستیم. بنابراین دانشمندان سعی دارند که به مطالعه جزئیات نظریتر واکنش پذیری و ساختار شیمیایی در این سیستمهای پیچیده ادامه دهند.

برای حل این مسائل استراتژیهای مختلفی به کار گرفته می‌شود. به عنوان مثال، مسئله احتراق را در نظر بگیرید. در يك حد آن مطالعه روی توده مواد است. به عبارت دیگر، مخلوطهای مختلفی از هیدروکربنها و هوا را محترق نموده و تعیین می‌کنیم که چه مقدار انرژی و چه مقدار آلوده کننده به وجود آمده‌اند. در حد دیگر آن، مطالعات مفصل واکنشهای مجزاست: بوتان را با اتمهای اکسیژن ترکیب می‌کنیم، مقادیر ثابت سرعت تک تک واکنشها را اندازه می‌گیریم، و تعیین می‌کنیم که چه محصولات تولید شده‌اند و از آنجا که احتراق دمای واکنش دهنده را به طور بارزی بالا می‌برد، این موضوع را بررسی می‌کنیم که دما چگونه بر واکنش دهنده‌ها اثر می‌گذارد. برای درک واکنشهایی که بر این

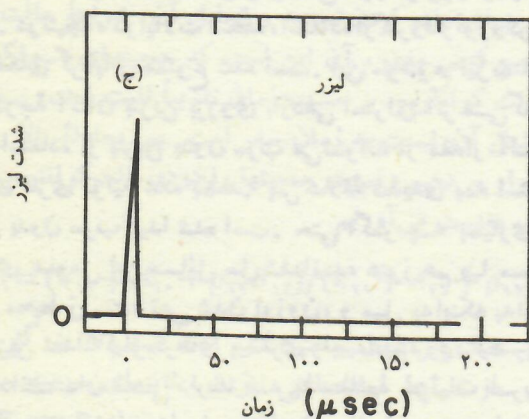
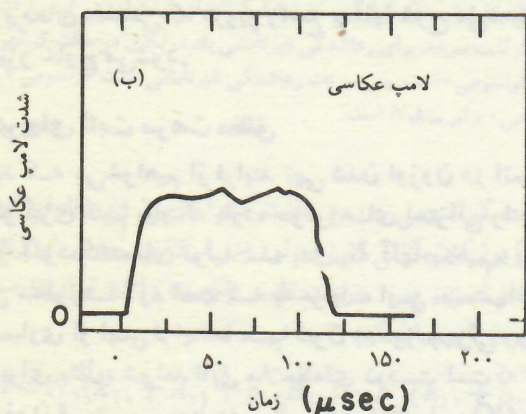
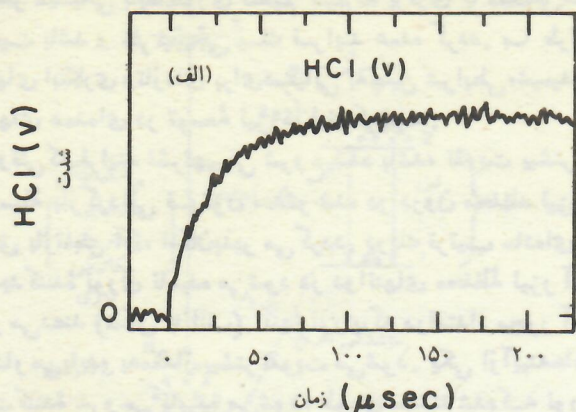


شکل ۴. الف) دستگاه آزمایشی برای مطالعه واکنشهای که به وسیله لیزر آغاز می‌گردند. لیزر رنگینه شامل يك موج ساز، يك تقویت کننده و اپتیکهای متعدد است. موج ساز عبارت از لیزر واقعی است و شامل محیط تولید کننده لیزر (محلول يك رنگینه)، يك تشدید کننده نوری (شامل آینه پشتی M<sub>1</sub> و آینه جلویی M<sub>2</sub> است که این آینه جفت کننده خروجی نامیده می‌شود) و يك سنگ سنج است (که اجازه می‌دهد يك فرکانس لیزری واحد را انتخاب کنیم) آینه پشتی، M<sub>1</sub>، در واقع يك توری است (برای تنظیم فرکانس پرتو لیزر). مولکولهای رنگینه با يك لیزر تلمبه‌زنی Nd:YAG به طریق نوری برانگیخته می‌شوند. تقویت کننده دقیقاً سلول رنگینه دیگری است، که مولکولهای رنگینه آن نیز به وسیله لیزر تلمبه‌زنی Nd:YAG برانگیخته می‌شوند. وقتی که پرتو لیزر موج ساز از تقویت کننده عبور می‌کند، موجب نشر تهییجی در مولکولهای برانگیخته رنگینه شده و به این ترتیب تقویت می‌شود. (توجه کنید که تقویت کننده به تنهایی لیزر نمی‌دهد زیرا که آینه‌های آن به کار نرفته است). بقیه اپتیکها برای بالا بردن کیفیت پرتو لیزر است. B = تقسیم کننده پرتو است (کسری از پرتو را در جهتی عمود بر جهت پرتو ورودی بازتاب می‌دهد در حالی که بقیه پرتو بدون انحراف به راه خود ادامه می‌دهد)، L = عدسیها، P = منشور (پرتو را به اندازه ۹۰° بازتاب می‌دهد). ب) پرتو لیزر مولکول پیش ماده کلردار را برای آغاز واکنش تفکیک نوری می‌کند. علامت فلونورسانس زیر قرمز از مولکولهای به طور ارتعاشی برانگیخته شده HCl(v) که محصول واکنش است، به وسیله آشکارساز زیر قرمز، آشکار شده، تقویت شده، به صورت عدد در آمده، میانگین گرفته شده و سرانجام ثبت می‌گردد. مقادیر کوچکی از پرتو لیزر برای راه‌اندازی سیستم آشکارسازی و برای ردیابی انرژی لیزر به کار می‌رود.

سیستمهای پیچیده حاکم‌اند باید سرعتهای آنها را بدانیم و بنابراین ما یلیم که ثابتهای سرعت آنها را اندازه بگیریم. ما بررسی خود را بامثالی از چگونگی اندازه گیری يك ثابت سرعت برای يك واکنش مجزا با استفاده از روش برانگیختگی بالیزر شروع می‌کنیم. این واکنش، واکنش اتمهای کلر با هیدروژن سولفید است:

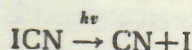


پیشرفت يك واکنش را بر حسب سرعت تغییر غلظت يك گونه شیمیایی اندازه می‌گیرند. در این مورد از این واقعیت بهره می‌گیریم که کسری از HCl(v) تولید شده به طور ارتعاشی برانگیخته می‌شود (از این رو نشانه v را به کار برده‌ایم که نمایشگر



شکل ۵. مقایسه (الف) زمان لازم برای واکنش اتمهای کلر با  $H_2S$  نسبت به (ب) زمان لازم برای تولید اتمهای کلر با لامپ عکاسی و (ج) زمان لازم برای تولید اتمهای کلر به وسیله لیزر زنجری.

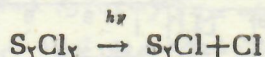
کرد. در حال حاضر می‌توانیم با به کار بردن زنجشهای لیزری که تنها ۴۰۰ فمتو ثانیه عمر دارند ( $10^{-15}s = 1fs$ ) فرایندهایی را که در مدت چند پیکو ثانیه انجام می‌گیرند، مشاهده کنیم. برای مثال، در تفکیک نوری ید سیانید



برای برانگیختن مولکول  $ICN$  به یک حالت کوانتومی الکترونی با

$HCl$  در حالت کوانتومی ارتعاشی ۰ یا ۱ است). شدت فوتونهایی که خود به خود منتشر می‌شوند و به شدت فلورئورسانس معروفند، متناسب با کل غلظت  $HCl(v)$  تولید شده است. پس بستگی زمانی فلورئورسانس با بستگی زمانی محصول  $HCl(v)$  مطابقت می‌کند.

در آزمایشگاههای جدید سینتیک، به جای استفاده از نور فرابنفش خورشید یا یک لامپ عکاسی برای تولید اتمهای کلر از تفکیک نوری  $S_2Cl_2$  (شکل ۴ ب) از لیزر زنجری فرابنفش استفاده می‌شود:



به کارگیری لیزر برای تفکیک نوری دو مزیت دارد: (۱) تکفام بودن نور تضمین می‌کند که جذب فوتون به طور انتخابی به وسیله  $S_2Cl_2$  انجام می‌گیرد نه به وسیله  $H_2S$ ، زیرا  $H_2S$  فوتونهای با فرکانسهای متفاوتی را جذب می‌کند، و (۲) طول عمر کوتاه زنجش اتمهای کلر در مقیاس زمانی برای واکنش بعدی، به «طور آنی» تولید می‌کند. نمونه‌ای از ردیابی شدت فلورئورسانس ( $v=1$ )  $HCl$  به صورت تابعی از زمان (در مقیاس میکروثانیه) در شکل ۵ الف نشان داده شده است. این شکل را با مدت دوام لامپ عکاسی و زنجش لیزر (شکل ۵ ب و ج) مقایسه کنید.

معادله سرعت برای این واکنش دومولکولی (دوجزء برخورد-کننده) به صورت زیر است

$$d[HCl(v)]/dt = k_{HCl}[H_2S][Cl]$$

که در اینجا [ ] نشانه غلظت است. در شرایط تجربی مناسب، که شرایط شبه مرتبه یک نامیده می‌شود و در آن  $[H_2S]$  به اندازه‌ای بالاست که مقدار آن طی انجام واکنش تغییر قابل اغماضی دارد، از انتگرال گیری معادله سرعت داریم:

$$[HCl(v)] = C(1 - e^{-k_{HCl}[H_2S]t})$$

که در اینجا  $C$  مقداری ثابت است. پس زمان نمائی صعود،  $\tau_{صعود}$ ، علامت فلورئورسان  $HCl$  محصول را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\tau_{صعود} = 1/k_{HCl}[H_2S]$$

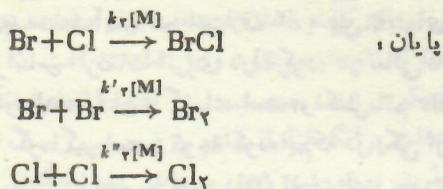
چنانچه اندازه گیریهای زمانهای صعود (در ردیف میکرو ثانیه) را برای گستره‌ای از غلظتهای  $H_2S$  انجام دهیم، نمودار عکس زمان صعود در مقابل  $[H_2S]$  خطی می‌دهد که شیب آن  $k_{HCl}$  است. در این مورد ثابت سرعت در دمای اتاق

$$(7.3 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

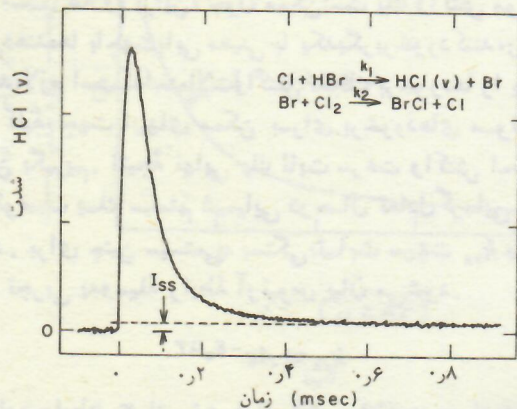
است. با زنجشهای لیزری کوتاهتر، پدیده‌های سریعتر را می‌توان مطالعه

۱. برای انجام این انتگرال گیری به جای  $[Cl]$  معادل آن  $[Cl] - [HCl(v)]$  را قرار دهید و مفهوم آن این است که هر اتم کلری که در واکنش مصرف شده یک مولکول  $HCl(v)$  داده است. (در آغاز  $[HCl(v)] = 0$  است بنابراین  $[Cl] = [Cl]$ . سرانجام، تمامی  $Cl$  تولید شده بر اثر نورکافت واکنش داده و  $HCl(v)$  تشکیل شده است. پس  $[HCl(v)] = [Cl]$ .)

سرانجام، در مرحله پایان زنجیر، رادیکالهای آزاد از نو ترکیب شده، محصولات واکنش ناپذیر تولید می کنند (M در اینجا یک جزء سوم برای برخورد است):



پیدایش و تسلسل واکنش زنجیری را به وسیله ردیابی شدت فلئوئورسانس از مولکولهای به طور ارتعاشی برانگیخته شده  $\text{HCl}(v)$  به صورت تابعی از زمان دنبال می کنیم. با استفاده از لیزر کم قدرت با زنش کوتاه، هر سه مرحله سیستم زنجیر را می توان از لحاظ زمانی از هم تفکیک کرد. زنشهای کوتاه یک مرحله آغاز «آنی» را تضمین می کند، در حالی که قدرت کم به واکنشهای کند در مرحله پایانی منجر می گردد. در شکل ۶ شدت فلئوئورسانس مولکولهای  $\text{HCl}(v)$  محصول از چنین موردی، به صورت تابعی از زمان نشان داده شده است. صعود سریع در ابتدا با واکنش سریع کلیه اتمهای کلر تولید شده در مرحله آغازی مطابقت می کند. زوال سریع، با رهاشدگی غیرتابشی القاشده به وسیله برخورد مولکولهای  $\text{HCl}(v)$  برانگیخته شده به طریق ارتعاشی، مطابقت می کند. در غیاب یک واکنش زنجیری این علامت فلئوئورسانس باید به صفر زوال یابد، ولی، ادامه علامت کوچکی از فلئوئورسانس  $\text{HCl}(v)$  در زمانهای طولانیتر حاکی از این واقعیت است که  $\text{HCl}(v)$  به طور پیوسته تولید می شود و این نتیجه دومین واکنش انتشار زنجیر است، که به کندی به تولید اتمهای کلر واکنش پذیر ادامه می دهد. پس غلظت حالت پایا ( $I_{ss}$ )، هر چند هم کوچک، از مولکولهای  $\text{HCl}(v)$  برانگیخته شده به طریق ارتعاشی برای زمانهای طولانی ادامه می یابد. زوال حتمی این علامت فلئوئورسانس با واکنشهای کند مرحله پایان زنجیر که از مرتبه سوم هستند (برخورد همزمان



شکل ۶. غلظت  $\text{HCl}(v)$  برانگیخته شده به طور ارتعاشی از واکنش  $\text{Cl} + \text{HBr}$  به صورت تابعی از زمان. مرحله آغاز روی این مقیاس زمانی، «آنی» است. صعود زوال سریع با  $\text{HCl}(v)$  تولید شده به وسیله واکنش اتم کلری ( $\text{Cl}$ ) که در مرحله آغاز تشکیل شده، مربوط است. علامت حالت پایا ( $I_{ss}$ ) با  $\text{HCl}(v)$  تولید شده به وسیله اتم کلری ( $\text{Cl}$ ) که در مرحله انتشار زنجیر تشکیل شده، مطابقت می کند. زمان طولانی زوال این علامت مربوط به اتلاف رادیکالهای  $\text{Cl}$  و  $\text{Br}$  در واکنشهای مرحله پایان زنجیر است.

انرژی بالاتر از زنش ۴۰۰ فمتو ثانیه ای لیزر استفاده شده است. جزء  $\text{CN}$  تولید شده بر اثر تفکیک، به وسیله فلئوئورسانس القا شده بالیزر بر حسب زمان ردیابی شده است. فلئوئورسانس القا شده بالیزر شبیه به فن آشکارسازی فلئوئورسانس که در بالا شرح داده شد، می باشد منتها در اینجا به جای ردیابی فلئوئورسانس حاصل از مولکولهایی که به طریق شیمیایی برانگیخته شده اند و لومینسانس شیمیایی نامیده می شود، فلئوئورسانس از مولکولهای محصول که بالیزر برانگیخته شده اند، ردیابی می شود. معلوم شده که مولکول  $\text{ICN}$  بلافاصله بر اثر جذب فوتون تفکیک نمی شود و طول عمر حالت برانگیخته  $100 \pm 600$  fs اندازه گیری شده است.

اندازه گیری طول عمر حالت برانگیخته به درک دینامیک گسستن پیوند کمک می کند. آیا مولکول مورد نظر بر اثر جذب یک فوتون، قبل از گسسته شدن، زمان کافی برای چرخش دارد یا خیر؟ آیا انرژی فوتون به طور آماری روی تمامی مولکول توزیع می شود یا اینکه در یک محل، یا شیوه ارتعاشی متمرکز باقی می ماند؟ در مورد  $\text{ICN}$ ، عمر کوتاه مولکول برانگیخته  $\text{ICN}$  نشان می دهد که حالت برانگیخته کاملاً ناپایدار است یا به عبارت دیگر، سطح انرژی پتانسیل حالت برانگیخته پس زنده است. مولکول حالت برانگیخته، قبل از تفکیک شدن، فقط برای کسر کوچکی از یک دوره چرخشی دوام دارد. مطالعه مشابهی با مولکول متیل یدید نشان داد که پیوند  $\text{I}-\text{CH}_3$  پس از برانگیخته شدن، حتی زودتر از مولکول بالا، در محدوده دوام ۴۰۰ فمتو ثانیه ای زنش لیزر، شکسته می شود. برای اندازه گیری دقیق طول عمر آن باید منتظر توسعه لیزرهایی با زنشهای باز هم کوتاهتر باشیم.

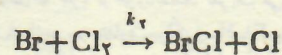
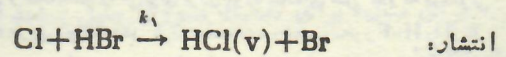
### واکنشهای زنجیری آغاز شده با لیزر

احتراق و بسیاری از فرایندهای اتمسفری شامل مکانیسمهای واکنش زنجیری است. یک نمونه اساسی که مراحل مختلف یک واکنش زنجیری را مجسم می کند واکنش آغاز شده بالیزر، کلر با هیدروژن برمید است. علاوه بر مزیتهای تکفام بودن، که تفکیک انتخابی  $\text{Cl}_2$  را امکان پذیر می سازد در حالی که روی  $\text{HBr}$  اثر ندارد، و زنشهای کوتاه، که فرایند زنجیری را، در مقیاس زمانی برای واکنش بعدی، «به طور آنی» آغاز می کند، در مورد استفاده از لیزر برای فرایندهای زنجیری، مزیت سومی هم وجود دارد که همانا قدرت بالای لیزر است. افزایش قدرت لیزر، افزایش چگالی رادیکال را، که سرعت پایان زنجیر را تعیین می کند، به دنبال دارد.

در نخستین مرحله یک واکنش زنجیری، رادیکالهای آزاد تولید می شوند که در این مورد به وسیله جذب فوتون فرابنفش است:



در مرحله دوم، رادیکالهای آزاد، واکنش داده دیگر رادیکالهای آزاد را تولید می کنند:



سه جزء) مطابقت می کند. ثابتهای سرعت برای واکنشهای انتشار،  
به ترتیب  $k_1$  و  $k_2$

$10^{-11} \times (105 \pm 5)$  و  $10^{-15} \times (104 \pm 5)$   $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  به دست آمده اند. اختلاف  $10^4$  بین ثابتهای سرعت را می توان بر اساس الزامات انرژی درک کرد. در حالی که واکنش اتم Cl به اندازه  $65 \text{ kJ/mol}$  گرماده است، واکنش اتم Br به اندازه  $24 \text{ kJ/mol}$  گرماگیر است. توجه کرده ایم که در یکی از این بررسیها، مراحل پایانی زنجیر با تغییر دادن قدرت لیزر مورد مطالعه قرار گرفته است.

سیستمهای احتراق معمولاً از این سیستم پیچیده ترند. به تدریج که احتراق پیش می رود، واکنش دهنده ها گرم شده و سرعتهای واکنش افزایش می یابد. چنانچه این سیستم بتواند سریعتر از زمانی که واکنشها رخ می دهند به تعادل گرمایی برسد، این سیستم را می توان به وسیله ثابتهای سرعت واکنش در دماهای معین مشخص کرد. ولی سیستمهای احتراق معمولاً در تعادل گرمایی نیستند. بنابراین لازم است که درباره مفهوم ثابتهای سرعت واکنش بیشتر تحقیق کنیم.

### در محدوده ثابت سرعت: بستگی انرژی

در سیستمهای شیمیایی معمولی مثل اتمسفر یا موتورهای احتراقی، مولکولهای واکنشگر با جهت یابیهای مختلف و با اقسام انرژیهای یکدیگر برخورد می کنند. این موضوع که آیا برخوردی به واکنش منجر می شود یا خیر، به جهت یابی خاص اجزای برخورد کننده، سرعت برخورد مولکولها، و انرژیهای درونی اجزای برخورد کننده بستگی دارد. برای مثال، معمولاً، هر اندازه سرعت نسبی برخورد دو مولکول بیشتر باشد، احتمال وقوع واکنش هم بیشتر خواهد بود. ولی در یک تعادل گرمایی توزیع مولکولها، برخوردهای بسیار پر انرژی نادرند. پس ثابت سرعت برای واکنش در یک سیستم شیمیایی، متوسط وزن آماری احتمالات واکنش در کلیه انرژیهای برخورد است. ضریب وزن آماری، توزیع بولتسمان در آن دمای خاص است. علاوه بر این، چون ممکن است یک واکنش موقعی که واکنش دهنده ها با جهت یابی معینی با یکدیگر برخورد کنند، راحت تر رخ بدهد، لازم است که احتمالات واکنش تک تک برخوردها را با در نظر گرفتن کلیه جهت یابیهای ممکن برای برخوردهای مولکولی، میانگین بگیریم. نتیجه نهایی یک ثابت سرعت واکنش است که برای توصیف یک سیستم شیمیایی در حال تعادل گرمایی به کار می رود. برای چنین سیستمی، بستگی ثابت سرعت  $k_{rx}$  به دما به طور تجربی به وسیله رابطه آرنیوس بیان می شود.

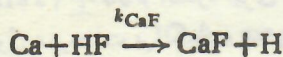
$$k_{rx} = A e^{-E_a/kT}$$

که در این رابطه  $E_a$  انرژی فعال سازی،  $k$  ثابت بولتسمان،  $T$  دمای مطلق، و  $A$  ضریب پیش نمایی است.

برعکس، چنانچه مولکولهای تولید شده در واکنشهای شیمیایی مثلاً در احتراق، قبل از اینکه واکنش دیگری بدهند، فرصت کافی برای متعادل شدن به یک دمای کاملاً مشخص را نداشته باشند، چه وضعی داریم؟ آیا چنانچه انرژی در یک نوع حرکت، مثلاً حرکت ارتعاشی، متمرکز شده باشد، نسبت به وضعی که همین مقدار

انرژی در شکل متفاوتی از حرکت، مثلاً حرکت انتقالی متمرکز شده باشد، بر روی سرعت واکنش تأثیر متفاوتی دارد؟ به کمک لیزرها می توانیم واکنشها را به طور مشروحتری بررسی کنیم و دو جزء بستگی انرژی و بستگی جهت یابی (یا صف بندی) را از هم تفکیک نماییم به طوری که پاسخ به پاره ای از این پرسشها امکان پذیر گردد. در اینجا دو مثال را در نظر می گیریم، نخست بررسی بستگی انرژی و سپس بستگی صف بندی<sup>۱</sup>.

یک مثال عالی از بررسی بستگی انرژی شامل، واکنش اتمهای کلسیم با هیدروژن فلئورید است



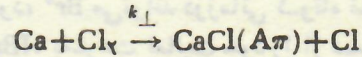
از لیزر برای برانگیختن مولکول هیدروژن فلئورید به یک حالت کوانتومی ارتعاشی کاملاً مشخص ( $v=1$ ) استفاده شد. معلوم شد که در دمای اتاق واکنش کلسیم با مولکول HF که به طور ارتعاشی برانگیخته شده ( $v=1$ ) با  $10000$  بار سریعتر از واکنش آن با HF حالت اصلی ( $v=0$ ) است. این اختلاف مبهوت کننده را می توان به وسیله تصویر ساده ای از گسسته شدن پیوند توضیح داد. یک مشاهده کلی درباره این چنین واکنشهای گرماگیر این است که واکنشهای مذکور نسبت به برانگیختگی شیوه ارتعاشی در امتداد مختصه واکنش کاملاً حساس اند. برانگیختگی ارتعاشی پیوند HF در این مورد انرژی را درست در جایی قرار می دهد که به آن حداکثر نیاز وجود دارد. فرض کنید به جای این کار سعی کرده بودیم که واکنش را به وسیله حرارت دادن سرعت ببخشیم. گرما دادن انرژی را در کلیه درجات آزادی مولکول، برانگیختگی انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی قرار می دهد، ولی فقط بعضی از آنها برای گسستن پیوند مفیدتر واقع می شوند. شیمی دانها در حال حاضر سعی بر این دارند که به وسیله هدایت انرژی به جایی که از همه مؤثرتر باشد، شیعی کنترل شده با لیزر را برای استفاده در فرورش فن-شناختی، برای مثال در صنایع الکترونیک توسعه و تکامل بخشند. همیشه این طور نیست که اضافه کردن انرژی احتمال واکنش را بالا ببرد. در آخرین مثالی که خواهیم آورد، ملاحظه خواهید کرد که چگونه قراردادادن انرژی در محلی نامناسب در واقع موجب باز داشتن واکنش می شود. ولی نخست مثالی را ذکر می کنیم که نشان می دهد چگونه صف بندی واکنشگرها در یک برخورد می تواند بر احتمال واکنش اثر بگذارد.

### در محدوده ثابت سرعت: بستگی صف بندی واکنشگر

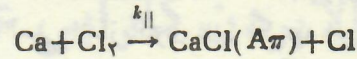
برای کسب بینشی در این باره که صف بندی واکنشگر چگونه بر واکنش پذیری اثر می گذارد خاصیت چهارمی از لیزرها را به کار می گیریم: نشر نود قطبیده. از نور قطبیده لیزر برای برانگیختن انتخابی اوربیتال p کلسیم جهت صف بندی یا تنظیم این اوربیتال

۱. مفاهیم جهت یابی و صف بندی را می توان برای مورد ساده ای مثل HF که مولکولی غیر چرخشی است به طریق زیر مشخص کرد. صف بندی، وضعیت محور H-F را از نظر عمود بودن یا موازی بودن یا جزء برخورد کننده، تعریف می کند. جهت یابی همچنین مشخص می کند که کدام یک از دو سر متفاوت مولکول، H یا F، به سمت جزء برخورد کننده متوجه است.

به طور عمود یا موازی با جهت پرتوی از مولکولهای کلر استفاده می کنیم :



یا



معلوم شده که احتمال این واکنش برای تولید حالت به طور الکترونی برانگیخته شده  $A\pi$  موقعی که صف بندی اوربیتال Ca عمود باشد بیشتر از موقعی است که صف بندی آن موازی باشد ( $k_{\perp}/k_{\parallel} = 1.35$ ). این موضوع را می توان با ارتباط دادن اوربیتالهای اتمی و واکنش دهنده، کلسیم، با اوربیتالهای مولکولی مولکول محصول، کلسیم کلرید، درک کرد. چنین پیشنهاد شده که اوربیتال p اتم کلسیم به اوربیتال مولکولی خاصی از CaCl تبدیل می شود. به این ترتیب صف بندی عمود به یک اوربیتال مولکولی  $\pi$  منجر می شود در صورتی که صف بندی موازی به یک اوربیتال مولکولی  $\sigma$  منتهی می شود. پس برای تشکیل حالت الکترونی محصول ( $A\pi$ )، واکنشی که شامل صف بندی عمود باشد تقارن اوربیتالی را حفظ می کند در حالی که یک واکنش شامل صف بندی موازی تقارن اوربیتالی را برهم می زند.

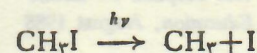
### لیزرها به عنوان ردیاب

در این بخش آخر مثالی را ذکر می کنیم که از لیزر به جای این که برای آغاز یک واکنش استفاده شده باشد، از آن برای ردیابی پیشرفت یک واکنش استفاده شده است. فن بهره لیزری در مقابل طیف بینی جذبی، اندازه گیری تغییر شدت یک پرتو لیزری پیوسته به عنوان ردیاب، برحسب زمان است. در شرایط عادی، موقعی که نور از درون نمونه عبور می کند شدت آن به خاطر جذب کاهش می یابد. شدت نهایی،  $I_f$ ، را می توان به وسیله قانون بیر-لامبر توصیف کرد:

$$I_f = I_i e^{-\alpha l}$$

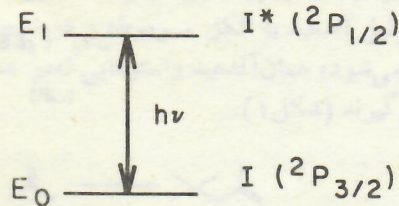
در این رابطه  $I_i$  شدت اولیه نور،  $l$  طول مسیر عبور نور،  $\alpha$  ضریب خاموشی، و  $C = C_0 - C_1$  اختلاف غلظت بین ترازهای انرژی پایینی و بالایی جهش است. در یک سیستم دارای تعادل گرمایی، تعداد مولکولها در حالت انرژی پایینتر بیش از تعداد آنها در حالت انرژی بالاتر است. بنابراین  $C_0 - C_1$  مثبت بوده و برتری با فرایند جذب است ( $I_f < I_i$ ). ولی در شرایط معینی می توان تعداد مولکولهای بیشتری را در حالت های انرژی بالاتر نسبت به حالت های انرژی پایینتر داشت به طوری که  $C_0 - C_1$  می تواند منفی باشد و معکوس شدن جمعیت برقرار گردد و در آن صورت برتری با فرایند نشر تهیجی است. به این ترتیب پرتو لیزر ردیاب تقویت می شود ( $I_f > I_i$ ) که به این پدیده بهره لیزری گفته می شود.

برای مثال، برای تفکیک نوری متیل یسید از لیزر استفاده می شود :

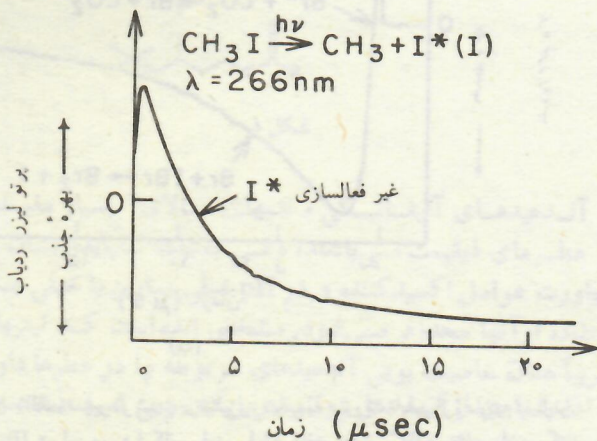


لیزر ردیاب دومی (باموج پیوسته) را با انرژی جهش بین حالت های برانگیخته اصلی اتم ید (شکل ۷ الف) میزان می کنیم. شکل ۷ ب تغییر شدت پرتو ردیاب را به صورت تابعی از زمان به دنبال زنش نور کانت نشان می دهد. پرتو ردیاب در آغاز با عبور از درون نمونه تقویت می شود و این شاهدهی است که تفکیک نوری  $\text{CH}_3\text{I}$  معکوس شدن جمعیت را در اتم ید تولید کرده است. جمعیت حالت برانگیخته اتم های ید برحسب زمان به علت رهاشدگی از طریق برخورد، کاهش می یابد. پس معکوس شدن جمعیت از بین می رود و برتری با فرایند جذب خواهد شد. مقایسه شدت های نسبی برای بهره لیزری ردیاب و جذب، اساس فن کاملاً موفقیت آمیزی را برای اندازه گیری بازده کوانتومی نور شیمیایی تشکیل می دهد که می تواند برای مطالعه نور شیمی بعضی از سازنده های اتمسفر مفید واقع شود.

این فن همچنین برای ردیابی واکنش اتم های Br با یدمونوبرمید IBr، که ویژگی جالب توجهی را در این واکنش آشکار می سازد، به کار برده شده است. کسر کوچکی از مولکولهای IBr تفکیک نوری می شوند. بهره لیزری فوری در یک لیزر ردیاب که با فرکانس جهش  $\text{Br} \rightarrow \text{Br}^*$  میزان شده، به علت معکوس شدن جمعیت  $\text{Br}^*$  که



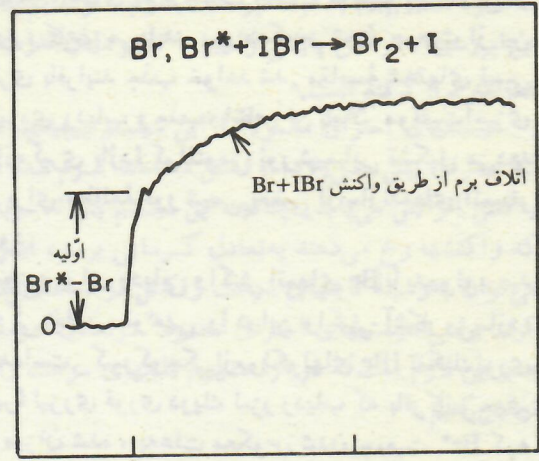
حالت های کوانتومی الکترونی اسپین - مدار برای اتم ید



(ب)

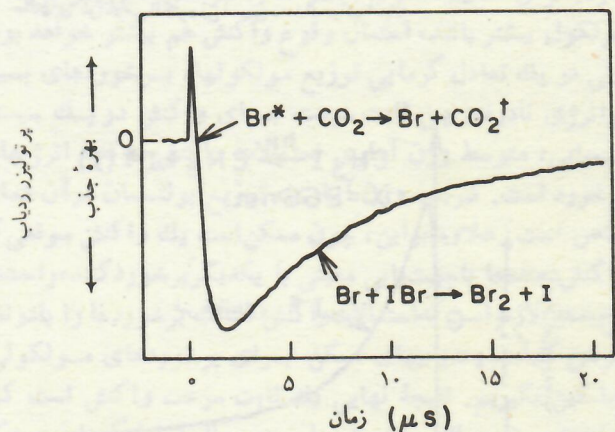
شکل ۷. الف) حالت های کوانتومی الکترونی اسپین - مدار برای اتم ید. تفکیک نوری متیل یسید می تواند اتم های ید را در هریک از این دو حالت کوانتومی الکترونی تولید کند. انرژی لیزر ردیاب،  $\nu$ ، را با انرژی این جهش میزان می کنیم،  $(E_1 - E_0)$ :  $\nu = (E_1 - E_0)/h$ . ب) تغییر شدت پرتو لیزر ردیاب به صورت تابعی از زمان به دنبال زنش نور کافت  $\text{CH}_3\text{I}$ . تقویت اولیه پرتو لیزر ردیاب به علت معکوس شدن جمعیت  $\text{I}^*$  که بر اثر نور کافت تولید می شود. زوال بعدی علامت مشاهده شده با رهاشدگی از طریق برخورد اتم های  $\text{I}^*$  به حالت اصلی اتم های I است که به جذب خالص پرتو ردیاب منتهی می گردد.

به طور مستقیم از تفکیک نوری تولید می شود (شکل ۸ الف) مشاهده می شود. به دنبال این بهره لیزری سریع، افزایش دیگری در بهره لیزری، به علت تقویت معکوس شدن جمعیت به وسیله اتلاف ترجیحی اتمهای حالت اصلی از طریق واکنش با IBr، مشاهده می شود. برای اندازه گیری ثابت سرعت برای واکنش



زمان ( $\mu s$ )

(الف)



زمان ( $\mu s$ )

(ب)

شکل ۸. الف) تغییر در شدت پرتو لیزر ردیاب به صورت تابعی از زمان به دنبال نور کافت IBr. در این مورد فرکانس لیزر را با فرکانس جهش  $Br \rightarrow Br^*$  میزنان می کنند. صعود فوری نشانه تقویت پرتو لیزر به علت معکوس شدن جمعیت  $Br^*$  تولید شده به وسیله نور کافت است. صعود کندتر بعدی با افزایش دیگری در دامنه پرتو ردیاب به علت تقویت معکوس شدن جمعیت، مطابقت می کند. این تقویت مربوط به افزایش جمعیت  $Br^*$  نبوده بلکه به نقصان جمعیت Br از طریق واکنش ترجیحی Br حالت اصلی با IBr مربوط است. ب) تغییر در شدت پرتو لیزر ردیاب به صورت تابعی از زمان به دنبال نور کافت IBr که در اینجا افزایش  $CO_2$  موجب فرونشانی سریع  $Br^*$  به  $Br$  می گردد ( $CO_2^+$  نمایشگر مولکول  $CO_2$  که به طور ارتعاشی برانگیخته شده می باشد). زوال بعدی جذب به اتلاف Br از طریق واکنش  $Br + IBr \rightarrow Br_2 + I$  مربوط است، که اندازه گیری ثابت سرعت آن را امکان پذیر می سازد.

حالت اصلی Br با IBr، کربن دیوکسید، فرونشاندۀ سریع  $Br^*$  به مخلوط واکنش دهنده اضافه شد. به طوری که در شکل ۸ ب مشاهده می شود،  $Br^*$  می تواند در زمانی کوتاه نسبت به واکنش بعدی Br با IBr، به سرعت فعالیت خود را از دست داده به حالت اصلی Br برود. از روی زوال علامت جذب در شکل ۸ ب ثابت سرعتی برابر  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 46$  برای واکنش اتمهای حالت اصلی اندازه گیری شد. اگر چه این آزمایش مانع از اندازه گیری ثابت سرعت برای واکنش  $Br^*$  با IBr است (در اینجا مجموع ثابتهای سرعت فرونشانی و واکنش، اندازه گیری می شود)، معلوم شد که این ثابت سرعت حداقل ۴۰ بار کندتر است. پس ملاحظه می شود که حالت الکترونی اصلی دارای انرژی پایتتر در واقع با IBr واکنش پذیرتر است تا حالت الکترونی دارای انرژی بالاتر. همیشه این طور نیست که واکنش پذیری با انرژی افزایش یابد.

نقصان واکنش پذیری با انرژی الکترونی را در این مورد می توان به وسیله یک توصیف ارتباط آدیباتیک و ملاحظات ترمودینامیکی فهمید. یک واکنش آدیباتیک واکنشی است که در امتداد یک سطح انرژی پتانسیل الکترونی واحد مربوط به سیستم پیش می رود. پس برای این سیستم یک واکنش آدیباتیک منجر به محصولی می شود که حالتی الکترونی آن با حالتی الکترونی واکنش دهنده یکسان است: Br واکنش داده، I می دهد و  $Br^*$  واکنش داده،  $I^*$  می دهد. ولی واکنش اخیر به اندازه  $32 \text{ kJ/mol}$  گرما گیر است و از این رو انتظار نمی رود که به سهولت واکنش اول رخ بدهد. واکنش  $Br^*$  که حالت اصلی را بدهد، و از نظر ترمودینامیکی مساعد است، یک جهش غیر آدیباتیک را بین حالتی الکترونی ایجاد می کند. ولی، در این سیستم به خصوص، تصور می رود که این قبیل اثرهای غیر آدیباتیک ضعیف باشند.

### نتیجه گیری

با لیزرها به عنوان آغازگر و ردیاب فرایندهای شیمیایی بسیاری از پرسشهای بنیادی و پیچیده را درباره واکنش پذیری شیمیایی می توان پاسخ گفت. دیدیم که صرفاً با اضافه کردن انرژی به یک سیستم الزاماً واکنش پذیری آن افزایش نمی یابد. شکلی را که انرژی به خود می گیرد، خواه الکترونی، ارتعاشی، انتقالی یا چرخشی، حائز اهمیت است. تکفام بودن لیزرها به ما امکان می دهد که انرژی را به طور انتخابی در سیستم وارد کنیم. دیدیم که چگونه صف بندی اجزای برخورد کننده می تواند بر روی احتمال واکنش اثر بگذارد. قطبش نور لیزر انتخاب صف بندیهای ویژه ای را برای واکنش امکان پذیر می سازد. زنشهای کوتاه و قدرت بالای لیزرها مطالعه واکنشهای فوق سریع و تفکیک زمانی واکنشهای زنجیری را امکان پذیر می سازد.

ترجمه منصور عابدینی

• Innovative Laser Techniques in Chemical Kinetics, A Pedagogical Survey

Laurie J. Kovalenko and Stephen R. Leone  
Journal of Chemical Education, August 1988