



**Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής  
Εργ. Φυσικοχημείας**

**Α.Π.Θ.**

**Τηλ. 2310-997785**

**[poulios@chem.auth.gr](mailto:poulios@chem.auth.gr)**

**<http://photocatalysisgroup.web.auth.gr>**



## Φωτοχημεία

Η **φωτοχημεία** αποτελεί κεφάλαιο της φυσικοχημείας και μελετά τις διεργασίες (αλλαγές) που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση του φωτός από τα χημικά συστήματα.

Η απορρόφηση του φωτός μπορεί να οδηγήσει σε μία χημική αντίδραση (χημική μεταβολή) ή στη διέγερση των μορίων, χωρίς όμως μεταβολή της σύστασης του χημικού συστήματος (φυσική μεταβολή).

Η διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης όπου συμμετέχει και το φως ονομάζεται **φωτόλυση**. Το φως, ως μορφή ενέργειας, συνήθως προέρχεται από το υπεριώδες (UV), το ορατό (Vis) ή το υπέρυθρο τμήμα (IR) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση των μορίων από τη κατάσταση αφετηρίας σε μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία είναι τελείως διαφορετική από την αρχική και η οποία στις χημικές αντιδράσεις οδηγεί τελικά στη μετατροπή των αντιδρώντων σε συγκεκριμένα προϊόντα, ενώ στις φυσικές μεταβολές στη διέγερση και αποδιέγερση του μορίου.

Γενικά φωτοχημικές αντιδράσεις ονομάζουμε όλες εκείνες τις αντιδράσεις που επιταχύνονται ή προκαλούνται από το φως και στις οποίες συγκαταλέγονται οι φωτοοξειδώσεις, φωτοαναγωγές, φωτοπολυμερισμοί, φωτοσυνθέσεις κ.α.



## Φωτοχημεία

Η σημαντικότερη φωτοχημική αντίδραση στη φύση, στην οποία οφείλεται και η ζωή στον πλανήτη, είναι η **φωτοσύνθεση**, κατά την οποία η απορρόφηση φωτός, συγκεκριμένου μήκους κύματος, από τη χλωροφύλλη των φυτών, μετά από πολλά στάδια παράγει υδατάνθρακες, χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Η **φωτογραφική τέχνη** από την άλλη μεριά αποτελεί μια σημαντική, ανθρωπογενούς προέλευσης, δραστηριότητα η οποία αξιοποιεί την επίδραση του φωτός σε κόκκους  $\text{AgCl}$  ή  $\text{AgBr}$  για τη δημιουργία της φωτογραφίας. Άλλη σημαντική διεργασία είναι η αλληλεπίδραση στη στρατόσφαιρα του φωτός με το οξυγόνο προς δημιουργία του **στρώματος του όζοντος**.

Η σημασία της φωτοχημείας με τη πάροδο του χρόνου κερδίζει έδαφος σε πολλούς τομείς όπως, στην αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας, στη παρασκευή χημικών ουσιών, στην ιατρική, στη βιολογία κ.α.



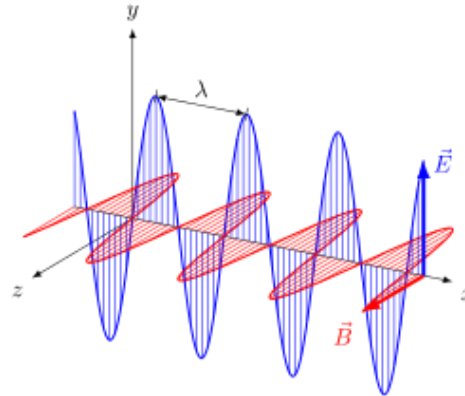
## Ιδιότητες του Φωτός

Το **φως (φωτεινή ακτινοβολία)** είναι μια μορφή ενέργειας, της οποίας οι ιδιότητες μπορούν να εξηγηθούν, είτε με τη θεωρία του κύματος (**κυματική φύση του φωτός**), είτε με τη θεωρία των κβάντα ή αλλιώς φωτονίων (**σωματιδιακή φύση του φωτός**). Η άποψη που επικρατεί μέχρι και σήμερα αποδίδει σε κάθε ακτινοβολία μία διττή υπόσταση. Η ακτινοβολία συνιστά μία υλική οντότητα, αλλά σε ορισμένα από τα φαινόμενα με τα οποία εκδηλώνεται η ύπαρξή της – διάθλαση, συμβολή, περίθλαση, πόλωση,- μπορούμε να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά της επικαλούμενοι την κυματική της υπόσταση. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, όπως είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ή το φαινόμενο που δίνει το σκεδασμό ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας, ( $\gamma$ -ακτίνες), για να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά τους, θεωρούμε ότι το φως αποτελείται από φωτόνια. Η θεωρία των κβάντα δεν αναιρεί την κυματική φύση του φωτός, διότι το φωτόνιο έχει και κυματικές ιδιότητες, λόγω του ότι η ενέργειά του εξαρτάται από τη συχνότητα του (το μήκος κύματος), που είναι κατ' εξοχήν κυματική ιδιότητα.



## Ιδιότητες του Φωτός

Ο Maxwell, το 1873 διατύπωσε τη θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, το φως είναι εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, τα οποία ξεκινούν από τη φωτεινή πηγή και διαδίδονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο Maxwell απέδειξε ότι, όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο ταλαντώνεται, παράγει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Σύμφωνα με τη κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι συγχρονισμένα ταλαντούμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, τα οποία ταλαντώνονται σε κάθετα επίπεδα μεταξύ τους και κάθετα προς την διεύθυνση διάδοσης. Διαδίδονται στο **κενό** με ταχύτητα ίση με τη **ταχύτητα του φωτός** ( $c=299.792.458 \text{ ms}^{-1}$ ), αλλά και μέσα στην ύλη με ταχύτητες λίγο μικρότερες απ' τη ταχύτητα του φωτός.



Διάδοση του φωτός με ηλεκτρικά (E) και μαγνητικά ανύσματα (B)



## Ιδιότητες του Φωτός

Η μονάδα μέτρησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι το **μήκος κύματος (μ.κ.)**, το οποίο συμβολίζεται με  $\lambda$  και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σημείων που έχουν την ίδια φάση. Το μήκος κύματος μετράται σε **μικρόμετρα** ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ) στην περίπτωση της φασματοσκοπίας υπερύθρου, ενώ στην ηλεκτρονική φασματοσκοπία χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον τα **νανόμετρα** ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ).

Ο αριθμός των κυμάτων που διέρχεται από ένα σημείο στη μονάδα του χρόνου, καλείται **συχνότητα της ακτινοβολίας** και συμβολίζεται με  $\nu$ . Η συχνότητα της ακτινοβολίας, είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος και έχει ως μονάδα μέτρησης το *Hertz* ( $1 \text{ Hz} = 1 \text{ κύμα sec}^{-1}$ ).

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$c$  η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο κενό  $c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \sim 300.000 \text{ kms}^{-1}$

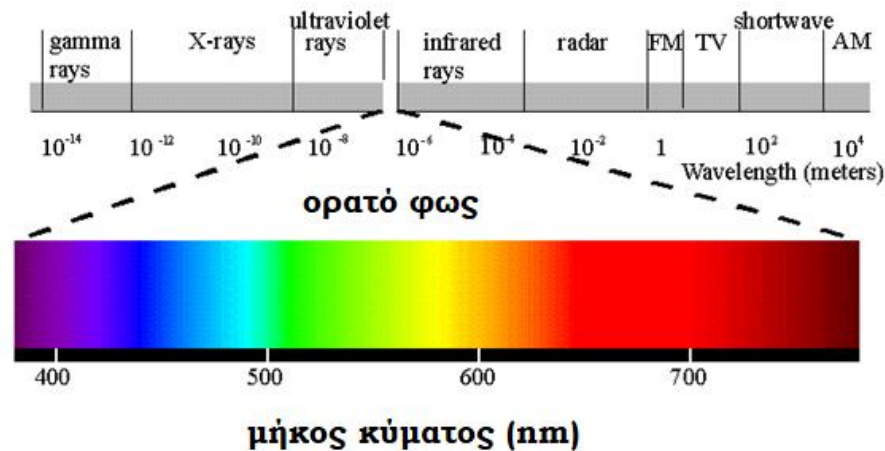
Εκτός του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) και της συχνότητας ( $\nu$ ), ως μονάδα ενέργειας χρησιμοποιείται επίσης και ο **κυματαριθμός** ο οποίος είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος και δίνει τον αριθμό των κυμάτων στη μονάδα μήκους. Εκφράζεται ως επί το πλείστον σε  $\text{cm}^{-1}$ .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$



## Ιδιότητες του Φωτός

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανάλογα με το μήκος κύματος (ή τη συχνότητα των κυμάτων της) και αντίστοιχα της ενέργειας που μεταφέρει, όπως φαίνεται και στο σχήμα 9.2, χωρίζεται σε περιοχές. Αυτές είναι τα [ραδιοκύματα](#), τα [μικροκύματα](#), οι [υπέρυθρες ακτίνες](#), το ορατό [φως](#), οι [υπεριώδεις ακτίνες](#), οι [ακτίνες X](#) και οι [ακτίνες γάμμα](#). Η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην οποία αποκρίνεται ο ανθρώπινος οφθαλμός εκτείνεται μεταξύ των 400 και 800 nm και αντιπροσωπεύει το ορατό φως, το οποίο δεν είναι παρά ένα μικρό μόνο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.





## Ιδιότητες του Φωτός

Παρ' όλο που η κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού ερμήνευσε σωστά ορισμένα φαινόμενα του φωτός, όπως η συμβολή, η περίθλαση, η πόλωση κ.ά., δεν κατόρθωσε να ερμηνεύσει κάποια άλλα, που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας με την ύλη. Πολλά πειραματικά δεδομένα δεν μπορούσαν να ερμηνευτούν με την παραδοχή ότι το φως είναι μόνο κύμα, όπως π.χ. εκείνο της μελέτης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, δηλαδή της εκπομπής ηλεκτρονίων κατά την ακτινοβόληση ενός μετάλλου με φως κατάλληλου μήκους κύματος.

Για την ερμηνεία της εκπομπής και της απορρόφησης του φωτός δεν αρκούσαν μόνο κάποιες επεκτάσεις της κλασικής θεωρίας. Το 1900 ο Planck, για να ερμηνεύσει την ακτινοβολία που παράγει ένα θερμαινόμενο σώμα, εισήγαγε τη **θεωρία των κβάντα (φωτονίων) φωτός**, την οποία εφάρμοσε αργότερα ο Einstein, για να ερμηνεύσει το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία του Planck, το φως (και γενικότερα κάθε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) εκπέμπεται και απορροφάται από τα άτομα της ύλης όχι κατά συνεχή τρόπο, αλλά, ασυνεχώς. Δηλαδή κάθε άτομο εκπέμπει ή απορροφά στοιχειώδη διακριτά ποσά ενέργειας, που ονομάζονται **κβάντα φωτός ή φωτόνια**. Από το άτομο λοιπόν δεν εκπέμπονται συνεχή κύματα, αλλά φωτόνια, καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη συχνότητα και έχει συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας  $E$ .





## Ιδιότητες του Φωτός

Όταν το φως προσπίπτει πάνω στην ύλη, τα άτομα της ύλης απορροφούν την ακτινοβολία ασυνεχώς, που σημαίνει ότι κάθε άτομο απορροφά μεμονωμένα φωτόνια. Η ενέργεια κάθε φωτονίου δίνεται από τη παρακάτω σχέση, η οποία αποτελεί τη **θεμελιώδη εξίσωση της θεωρίας των κβάντων**.

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

Το  $h$  είναι μια σταθερά, που ονομάζεται **σταθερά του Planck**, και έχει τιμή  $h=6,63 \cdot 10^{-34} \cdot \text{J} \cdot \text{s}$ ,  $\nu$  η συχνότητα,  $\lambda$  το μήκος κύματος και  $c$  η ταχύτητα του φωτός.

Ποσότητα φωτονίων ίση με 1 mole ( $6,02 \times 10^{23}$ ) ονομάζεται 1 *einstein* και η ενέργειά που περιέχει είναι:

$$E = N h \nu = 6,02 \times 10^{23} \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,196 \times 10^8}{\lambda} \text{Jeinstein}^{-1}$$

Γενικά η θεωρία του κύματος είναι απαραίτητη για την εξήγηση των φαινομένων που σχετίζονται με τη διάδοση του φωτός (διάθλαση, περίθλαση, πόλωση, κ.α.), ενώ η θεωρία των κβάντα χρειάζεται για τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη (π.χ. απορρόφηση, εκπομπή).



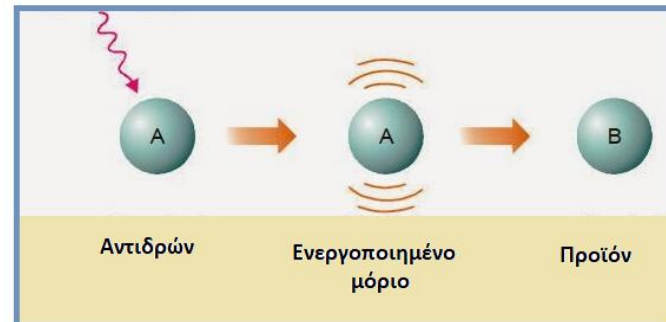
## Θεμελιώδεις νόμοι φωτοχημείας

### Νόμος των Grothuss-Draper

Από όλες τις ακτίνες που προσπίπτουν σε ένα χημικό σύστημα, μόνο εκείνες που απορροφούνται από το αντιδρών συστατικό μπορούν να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις. Ο νόμος αυτός αποτελεί θεμελιώδη αρχή όλων των φωτοχημικών αντιδράσεων. Η απορρόφηση φωτός όμως από ένα χημικό σύστημα δεν σημαίνει οπωσδήποτε ότι θα λάβει χώρα κάποια χημική μεταβολή (χημική αντίδραση). Υδατικά διαλύματα, όπως π.χ. του  $\text{KMnO}_4$  και του  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  απορροφούν φως από τη περιοχή του ορατού φάσματος χωρίς την τέλεση κάποιας αντίδρασης. Στις περιπτώσεις που οι συνθήκες δεν είναι κατάλληλες για να λάβει χώρα η χημική αντίδραση, η απορροφημένη ακτινοβολία μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, ακτινοβολία με χαμηλότερη ενέργεια (μεγαλύτερο  $\mu\text{.κ.}$ ) ή να παραμείνει αχρησιμοποίητη.

### Νόμος των Einstein-Stark

Κατά τη τέλεση μιας φωτοχημικής αντίδρασης, κάθε μόριο που υφίσταται χημική μεταβολή απορροφά ένα φωτόνιο. Η απορρόφηση από ένα μόριο ενός φωτονίου, είναι το πρώτο στάδιο, το οποίο δημιουργεί ένα ενεργοποιημένο μόριο το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μην αντιδράσει ή να ξεκινήσει μια αλυσιδωτή αντίδραση με τη συμμετοχή πολλών μορίων (chain mechanism).





## Θεμελιώδεις νόμοι φωτοχημείας

### Νόμος των Bunsen-Roscoe

Η συγκέντρωση του προϊόντος ( $C$ ) μιας φωτοχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογη της έντασης ( $I$ ) και του χρόνου ( $t$ ) της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας

$$C = aIt$$

### Νόμος του Lambert

Σύμφωνα με το νόμο του Lambert, η ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας ( $I$ ) που εξέρχεται από μια καθαρή χημική ουσία, είναι εκθετική συνάρτηση του πάχους της στοιβάδας της ουσίας ( $d$ ), μέσω της οποίας διέρχεται η ακτινοβολία, και της αρχικής της έντασης ( $I_0$ ).

$$I = I_0 e^{-kd}$$

### Νόμος των Lambert-Beer

Στην περίπτωση των διαλυμάτων, για την απορρόφηση του φωτός ισχύει ο νόμος των Lambert-Beer, σύμφωνα με τον οποίο ισχύει ότι η ένταση του εξερχομένου μονοχρωματικού φωτός από ένα διάλυμα είναι εκθετική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος και του πάχους της στοιβάδας, δια της οποίας διέρχεται το μονοχρωματικό φως.

$$I = I_0 e^{-aCd}$$

Όπου  $a$  μια σταθερά,  $C$  η συγκέντρωση του διαλύματος και  $d$  το πάχος της στοιβάδας.



## Φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών, με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολία με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα).

Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να προκαλέσει ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας ή/και μεταβάσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων, οδηγώντας στις ακόλουθες τρεις περιπτώσεις:

- μετάβαση από ένα ενεργειακό επίπεδο προς ένα υψηλότερο με μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το άτομο ή το μόριο η οποία ονομάζεται **απορρόφηση**.

- μετάβαση από ένα ενεργειακά υψηλότερο επίπεδο σε ένα χαμηλότερο, όταν η διεργασία συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας στο πεδίο της ακτινοβολίας, και η οποία ονομάζεται **εκπομπή**.

- ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας, σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της με την ύλη, η οποία ονομάζεται **σκέδαση** και μπορεί να συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας (π.χ., αλλαγή στο μήκος κύματος).

Βάσει αυτών των ιδιοτήτων οι φασματοσκοπικές τεχνικές κατηγοριοποιούνται σε **Φασματοσκοπία Απορρόφησης**, **Φασματοσκοπία Εκπομπής** και **Φασματοσκοπία Σκέδασης**.

Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της δομής των ατόμων και των μορίων.

Γενικά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, τη κινητική, τη ταυτοποίηση, τη ποσοτική ανάλυση διαφόρων χημικών ενώσεων, κ.α. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι ότι



## Φασματοσκοπία

**Μοριακή Φασματοσκοπία** είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα μόρια, όπως και **Ατομική Φασματοσκοπία** είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα. Σε αντίθεση με την ατομικά φάσματα, τα οποία προέρχονται μόνο από μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ ενεργειακών σταθμών διαφορετικής ενέργειας ενός ατόμου, τα μοριακά φάσματα οφείλονται τόσο σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, όσο και σε μεταπτώσεις δονήσεως και περιστροφής των ατόμων εντός ενός μορίου. Για το λόγο αυτό τα μοριακά φάσματα είναι πολυπλοκότερα των ατομικών και αποτελούνται από ζώνες απορρόφησης ή εκπομπής.

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τα φάσματα των μορίων εξαρτώνται από το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα:

- Η φασματοσκοπία **υπεριώδους/ορατού (UV/Vis Spectroscopy)** χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των μορίων. Τα φάσματα παρατηρούνται στην ορατή περιοχή ( $\lambda=400-800$  nm), στην εγγύς υπεριώδη (200-400 nm) και στην άπω υπεριώδη (0.1-200 nm).

- Η φασματοσκοπία **υπερύθρου (IR, Infrared Spectroscopy)** χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δόνησης των μορίων και δίνει πληροφορίες για την ακαμψία και την ισχύ των χημικών δεσμών. Τα φάσματα παρατηρούνται στην εγγύς υπέρυθη περιοχή ( $\lambda=20-1$   $\mu\text{m}$ ,  $\nu=500-10000$   $\text{cm}^{-1}$ ).

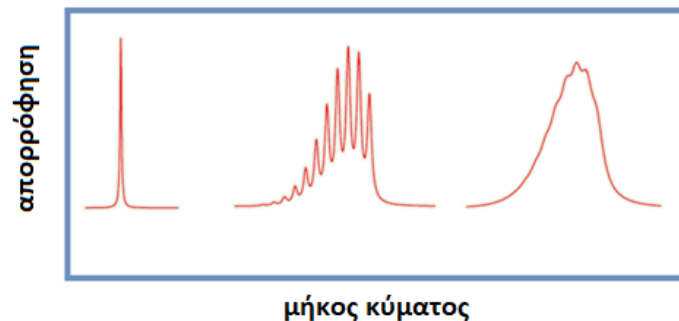
- Η φασματοσκοπία **μικροκυμάτων (Microwave Spectroscopy)** μελετά τη περιστροφή των μορίων και επιτρέπει τον υπολογισμό των ροπών αδράνειας και του μήκους των δεσμών των ατόμων εντός των μορίων. Τα φάσματα παρατηρούνται στη περιοχή των μικροκυμάτων ( $\lambda=1-100\mu$ ,  $\nu=1-100$   $\text{cm}^{-1}$ ) και στην άπω υπέρυθη ( $\lambda=100-20$   $\mu\text{m}$ ,  $\nu=100-500$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Επιπλέον υπάρχει ένα πλήθος άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών, οι οποίες στηρίζονται στις ιδιαιτερότητες, τόσο της προς μελέτη ουσίας, όσο και στο τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Σε αυτές ανήκουν μεταξύ άλλων, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance, NMR), η φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin (electron spin resonance, ESR), η φασματοσκοπία RAMAN, η φασματοσκοπία Mossbauer, κ.α.



## Φασματοσκοπία

Τα άτομα και τα μόρια, λόγω της παρουσίας σε αυτά ηλεκτρονίων, εμπεριέχουν ενέργεια η οποία ονομάζεται **ηλεκτρονιακή ενέργεια**, επιπλέον δε στη περίπτωση των μορίων και **δονητική ενέργεια**, η οποία οφείλεται στις δονήσεις των ατόμων από τα οποία αποτελείται το μόριο. Τόσο η ηλεκτρονιακή, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη, όσο και η δονητική καταλαμβάνουν ορισμένες καθορισμένες τιμές ενέργειας, οι οποίες ονομάζονται **ενεργειακές στάθμες**. Οι περισσότερες από τις φασματοσκοπικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, η οποία ακτινοβολία δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στη περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια, στο στάδιο της αποδιέγερσης, τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της έντασης της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή με τη συχνότητα ή με τον κυματαριθμό της ακτινοβολίας, αποτελεί το **φάσμα απορρόφησης**, που είναι γραμμικό στα άτομα και εμφανίζεται υπό μορφή ταινίας στα μόρια.



Φάσμα απορρόφησης ενός ατόμου, ενός δυατομικού μορίου και ενός μορίου με περισσότερα άτομα.

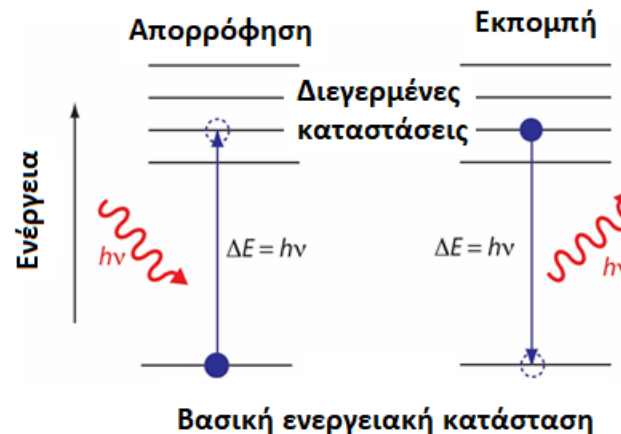


## Φασματοφωτομετρία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis Spectroscopy)

Η πιο κοινή φασματοσκοπική μέθοδος είναι αυτή που μελετά την αλληλεπίδραση των μορίων με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που ανήκει στο υπεριώδες-ορατό, ονομάζεται **φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-Vis)** και εκτείνεται στην περιοχή των μ.κ από 100 έως 800 nm, τα οποία αντιστοιχούν σε ενέργειες μεταξύ  $36\text{-}286 \text{ kcal mole}^{-1}$  ( $\sim 170\text{-}1200 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Διακρίνεται στις ακόλουθες περιοχές

- Vacuum UV (VUV): 100-200 nm
- UV-C: 200-280 nm
- UV-B: 280-315 nm
- UV-A: 315-400 nm

Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η μετακίνηση των ηλεκτρονίων από μια βασική σε μια διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση, υπό την προϋπόθεση ότι η παροχόμενη φωτεινή ενέργεια είναι επαρκής για αυτή τη μετακίνηση

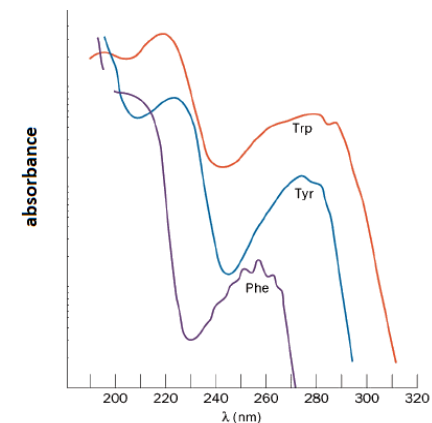
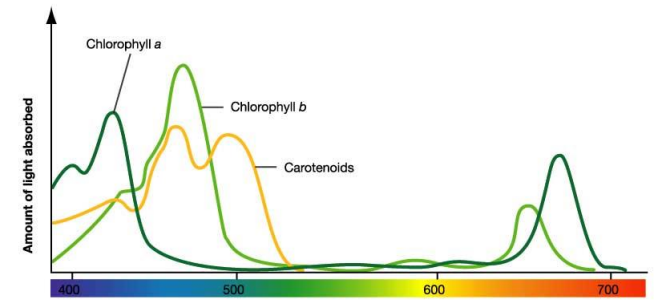
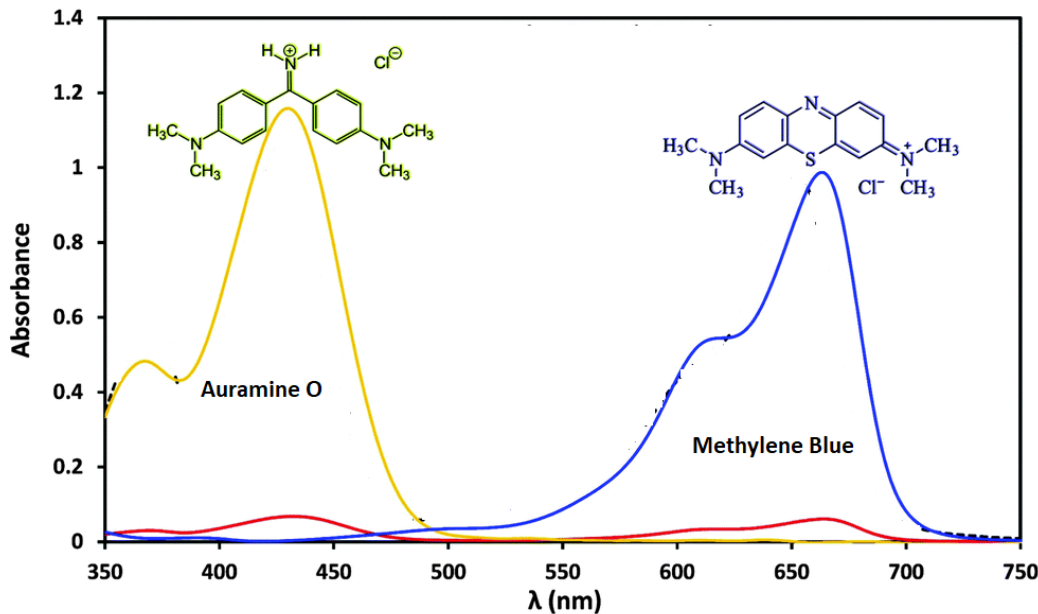


Διέγερση και αποδιέγερση κατά την απορρόφηση και εκπομπή φωτονίων.



## Φασματοφωτομετρία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis Spectroscopy)

Αντικείμενο της φασματοφωτομετρίας Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis) είναι ο προσδιορισμός της κατάλληλης ακτινοβολίας, η οποία είναι ικανή να προκαλέσει, σε ένα είδος μορίων ή ατόμων, τη μετάβαση από μια βασική ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη διεγερμένη, καθώς επίσης και η μέτρηση του ποσοστού απορρόφησης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας, που διέρχεται μέσα από μια ουσία ή ένα διάλυμα. Η γραφική παράσταση της ποσότητας της απορροφούμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της δίνει το **φάσμα απορρόφησης**, το οποίο παριστάνει το ποσοστό της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας που απορροφήθηκε από μια ουσία ή ένα διάλυμα. ως συνάρτηση του μήκους κύματος.

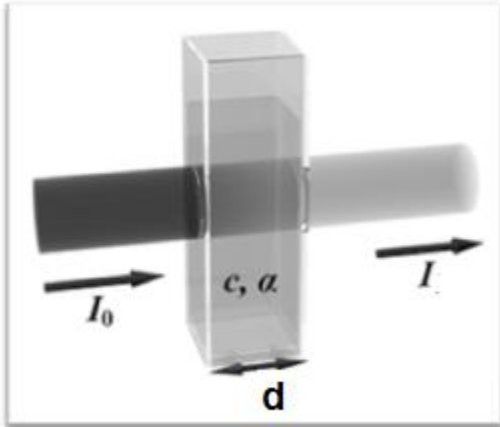


Παραδείγματα φάσματος απορρόφησης ενώσεων χημικού και βιολογικού ενδιαφέροντος στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους.





## Νόμος των Lambert-Beer



$$I = I_0 e^{-\alpha C d}$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon C d$$

$$D = -\log T$$

$$D = \epsilon C d$$

$\alpha$ : συντελεστής απορροφήσεως

$\epsilon$ : μοριακός συντελεστής απόσβεσης

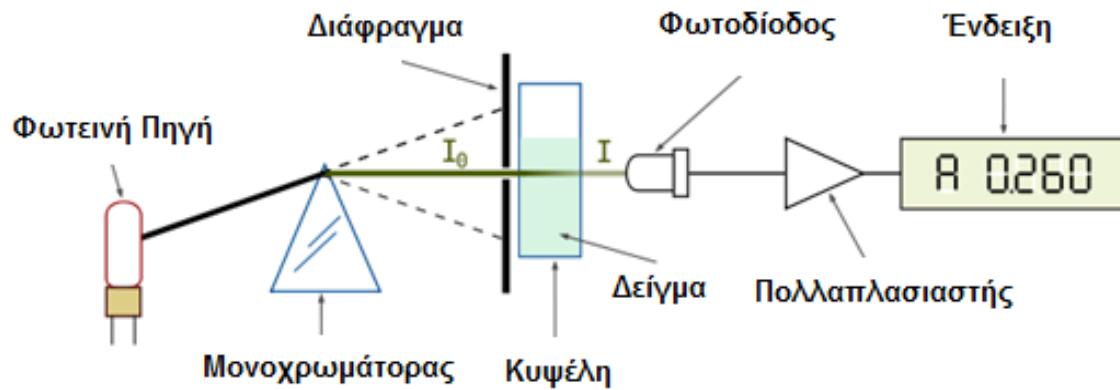
$$= \alpha / 2.303$$

T: οπτική διαπερατότητα

D: οπτική πυκνότητα



## Σχηματική διάταξη του οπτικού συστήματος του φασματοφωτομέτρου





## Φασματομετρία Υπερύθρου (IR Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως, δηλαδή με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος που εκτείνεται μετά το ορατό και φθάνει ως τα μικροκύματα.

Διακρίνεται στις ακόλουθες τρεις περιοχές.

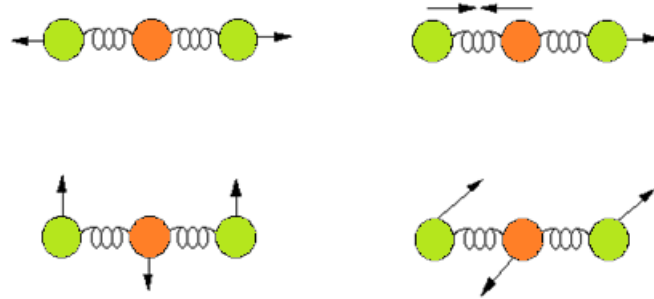
- Εγγύς υπέρυθρο (Near IR) (0.8-2.5  $\mu\text{m}$ ),
- Μέσο υπέρυθρο (Mid-IR) (2.5-50  $\mu\text{m}$ ) και
- Άπω υπέρυθρο (Far IR) (50-1000  $\mu\text{m}$ ).

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στο χαρακτηριστικό γνώρισμα των ατόμων των μορίων, ότι ακόμη και στη βασική τους ενεργειακή κατάσταση δεν παραμένουν ακίνητα άλλα εκτελούν κινήσεις δόνησης και περιστροφής. Η απορρόφηση από τα άτομα των μορίων ακτινοβολίας κατάλληλης συχνότητας (μ.κ.) από την περιοχή του υπέρυθρου, προκαλεί διεγέρσεις των μορίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες δόνησης ή περιστροφής, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Οι συχνότητες αυτές εξαρτώνται από τη μάζα των ατόμων, καθώς και από το τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου. Χαρακτηρίζεται ως φασματοσκοπική τεχνική μοριακής δόνησης (ή περιστροφής).

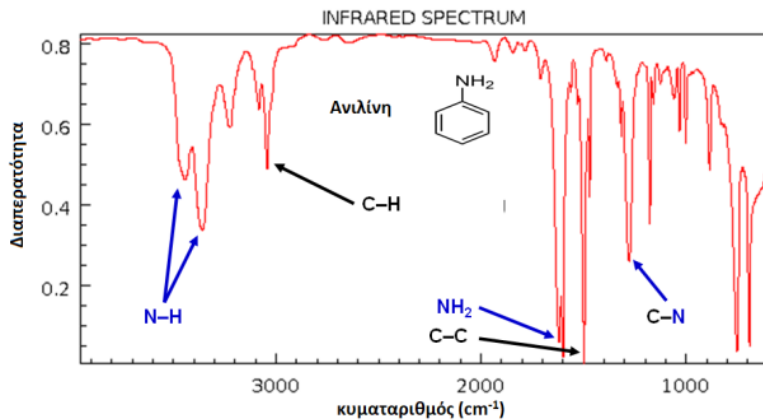
Οι διεγέρσεις που λαμβάνουν χώρα μπορούν να γίνουν ενδεχομένως ευκολότερα κατανοητές αν θεωρήσουμε τα άτομα στο μόριο ως σφαίρες και τους μεταξύ τους χημικούς δεσμούς ως ελατήρια (Σχήμα 9.9), παραδοχές που δεν βρίσκονται μακριά από τη πραγματικότητα.



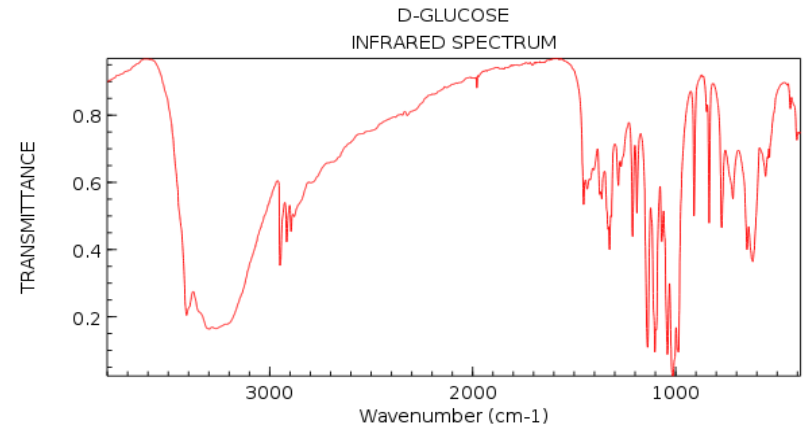
## Φασματομετρία Υπερύθρου (IR Spectroscopy)



Δονήσεις τάσης και κάμψης ατόμων σε ένα μόριο (π.χ. CO<sub>2</sub>)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

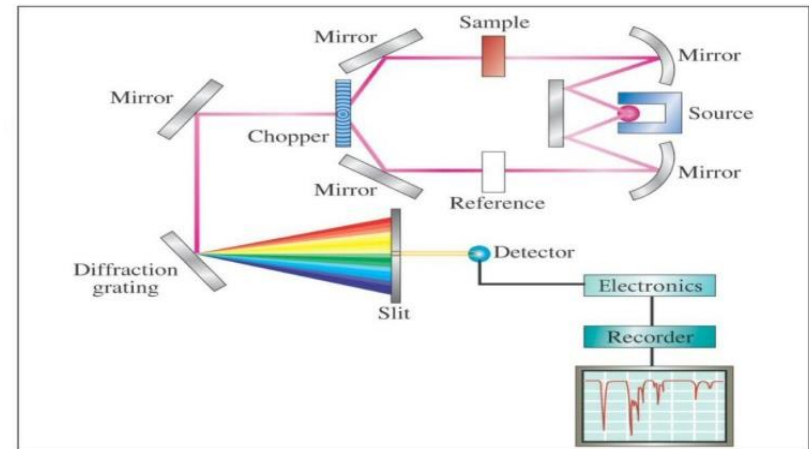


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Φάσματα απορρόφησης ενώσεων χημικού και βιολογικού ενδιαφέροντος στη περιοχή του υπερύθρου.



## Φασματόμετρο Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)





## Φασματομετρία Υπερύθρου (IR Spectroscopy)

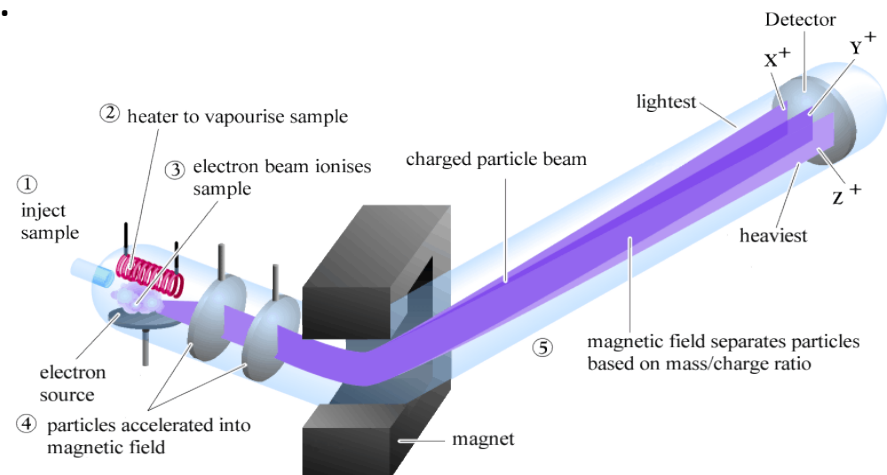
Η φασματοσκοπία υπερύθρου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές, με τη βοήθεια της οποίας είναι δυνατή η διερεύνηση της μοριακής δομής των μορίων και σε συνδυασμό και με άλλες τεχνικές, η ταυτοποίηση αγνώστων οργανικών ενώσεων. Δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο, καθώς επίσης και για τον προσανατολισμό τους στον χώρο. Έχει μεγάλη εκλεκτικότητα, γι' αυτό και το φάσμα τους χαρακτηρίζεται ως **δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης**. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη βιολογικών μορίων και ως εκ τούτου η εφαρμογή της στον τομέα των ιατρικών επιστημών συνεχώς επεκτείνεται. Ένα μεγάλο πλήθος βιολογικών συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων των λιπιδίων, πρωτεϊνών, πεπτιδίων, μεμβρανών, νουκλεϊκών οξέων, μικροβιακών κυττάρων και ζώντων ιστών, έχουν μελετηθεί επιτυχώς με την υπέρυθρη φασματοσκοπία. Καθένα από τα παραπάνω είναι δυνατό να ανιχνευτούν και να προσδιοριστούν μέσω των χαρακτηριστικών ταινιών απορρόφησης που εμφανίζουν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, και κυρίως στη μέση υπέρυθρη περιοχή, όπου συνήθως απαντώνται και οι σπουδαιότεροι τύποι δονήσεων των περισσότερων οργανικών μορίων.



## Φασματοσκοπία Μαζών

**Φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry, MS)** ονομάζεται η αναλυτική τεχνική κατά την οποία τα μόρια (συστατικά) ενός δείγματος, με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης, μετατρέπονται σε ταχύτατα κινούμενα ιόντα και στη συνέχεια διαχωρίζονται σε σχέση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους ( $m/z$ ). Η φασματομετρία μαζών είναι από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές ανάλυσης και εφαρμόζεται, ευρέως, σε πολλούς επιστημονικούς τομείς. Η πρόοδος στη μικροηλεκτρονική και οι αυξανόμενες απαιτήσεις στη χημική ανάλυση, έχουν προωθήσει την ανάπτυξη της και την έχουν καταστήσει σημαντικό εργαλείο για μεγάλο φάσμα επιστημονικών δραστηριοτήτων. Κύριο πεδίο εφαρμογής είναι οι επιστήμες ζωής, των τροφίμων, οι περιβαλλοντικές επιστήμες και οι τεχνολογίες optics. Αυτό συμβαίνει γιατί η φασματομετρία μαζών μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για: α) τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση αγνώστων μιγμάτων, β) τη χημική δομή πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων, γ) τη παρουσία και το ποσοστό ισοτόπων, δ) τη δομή και σύσταση επιφανειών με μορφή απεικόνισης (MS Imaging).

### Διάταξη φασματογράφου μαζών

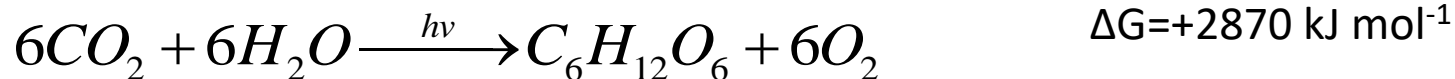




## Φωτοσύνθεση

Η φωτοσύνθεση αποτελεί τη βασική πηγή ενέργειας, τόσο για τους ζώντες οργανισμούς, όσο και για τον πλανήτη γενικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς (παράδειγμα) σχετικά με τους τρόπους, με τους οποίους ο άνθρωπος θα μπορούσε να αξιοποιήσει τις δυνατότητες που του παρέχει ο ήλιος. Μέσω της φωτοσύνθεσης δημιουργείται ετησίως βιομάζα σε ξηρή μορφή ίση με  $2 \cdot 10^{11}$  τόνους, που περιέχει ενέργεια ίση με  $3 \cdot 10^{21}$  J. Η ενέργεια αυτή ισοδυναμεί με το δεκαπλάσιο της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται από τον άνθρωπο ετησίως.

Φωτοσυνθετική δραστηριότητα παρουσιάζουν στη φύση τα φωτοσυνθετικά βακτήρια (κυανοβακτήρια), τα φυτά και τα φύκη (κόκκινα, πράσινα και μπλε-πράσινα). Τα πρώτα έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το  $\text{CO}_2$  και να το μετατρέπουν σε υδατάνθρακες, χωρίς όμως την οξείδωση του νερού προς  $\text{O}_2$ , ενώ η δεύτερη κατηγορία, η οποία είναι και η σημαντικότερη, εκτός της δέσμευσης και μετατροπής του  $\text{CO}_2$  προς υδατάνθρακες, έχει την ικανότητα επιπλέον να οξειδώνει το νερό προς  $\text{O}_2$ . Η συνολική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα κατά τη φωτοσύνθεση π.χ. της γλυκόζης, είναι η ακόλουθη,



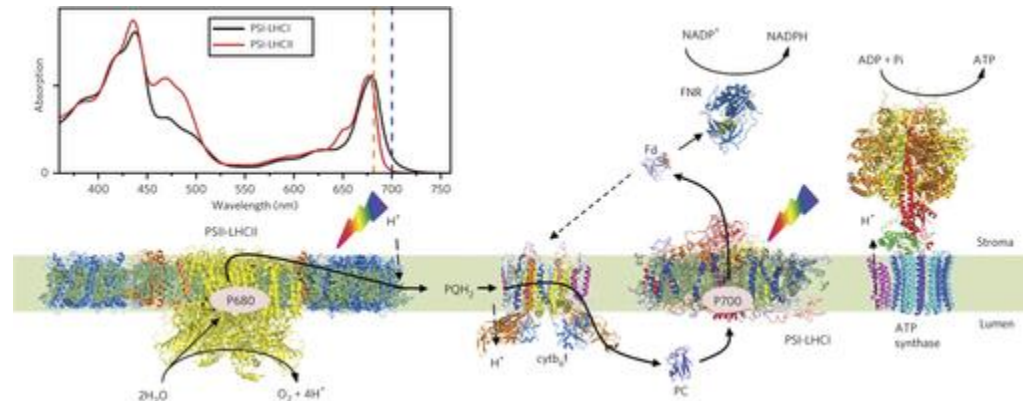




Κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία στα φυτά και στους ευκαρυωτικούς οργανισμούς, που φωτοσυνθέτουν, η συλλογή της ηλιακής ενέργειας λαμβάνει χώρα στα θυλακοειδή των χλωροπλαστών, από συγκεκριμένες φωτοσυνθετικές μονάδες, οι οποίες ονομάζονται **φωτοσύστημα I** και **φωτοσύστημα II** και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου (οξειδοαναγωγική δράση). Καθένα από αυτά είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση φωτονίων συγκεκριμένου εύρους μηκών κύματος (Σχήμα 9.13).

Και τα δύο φωτοσυστήματα περιέχουν χλωροφύλλη α και β, αλλά σε διαφορετική αναλογία. Η διαφορά τους βρίσκεται στο γεγονός ότι στο φωτοσύστημα I υπάρχουν μεγάλες ποσότητες συμπλόκων χλωροφύλλης-α/πρωτεϊνών, που απορροφούν σε μήκη κύματος  $< 710$  nm, ενώ το φωτοσύστημα II διεγείρεται από φως με μήκη κύματος  $< 680$  nm. Τα δύο φωτοσυστήματα είναι γνωστά ως **P700** και **P680**, από το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης, που παρουσιάζουν στο φάσμα του ηλιακού φωτός ή ως P1 και P2 αντίστοιχα.

Για τη μέγιστη δυνατή απορρόφηση του φωτός στις φωτοσυνθετικές μονάδες, υπάρχουν κι επιπλέον χρωστικές (π.χ. καροτινοειδή), οι οποίες μπορούν να απορροφούν φωτόνια, τα οποία αδυνατούν να απορροφήσουν οι χλωροφύλλες, και να μεταφέρουν την απορροφούμενη ενέργεια κατόπιν σ' αυτές. Η απορρόφηση δύο φωτονίων (1+1) έχει σαν αποτέλεσμα τη διέγερση των δύο φωτοσυστημάτων και τη μετάβασή τους στις φωτοευαισθητοποιημένες ενεργειακά υψηλότερες μορφές P1\* και P2\*. Από αυτές, το μέν φωτοσύστημα P2\* μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οδηγεί, εκτός των άλλων, και στη διάσπαση του νερού, ενώ το φωτοσύστημα P1\* μέσω διαφορετικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ανάγει το NADPH<sup>+</sup> σε NADPH (Nicotinamide-Adenine-Dinucleotide-Phosphate), το οποίο στη συνέχεια ανάγει το CO<sub>2</sub> σε υδατάνθρακες.



Μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μέσω των θυλακοειδών μεμβρανών κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία.



## Φωτοσύνθεση

Οι κυριότερες ιδιότητες της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- Το φάσμα απορρόφησης του φωτός είναι ανεξάρτητο από το μ.κ. της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, για μ.κ. μικρότερα από 680 nm (1.8 eV). Αυτό σημαίνει ότι για όλα τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από 1.8 eV η κβαντική απόδοση είναι πρακτικά ίδια.
- Σε κάθε κέντρο αντίδρασης υπάρχουν εκατοντάδες μόρια, τα οποία απορροφούν τη φωτεινή ενέργεια και τη διοχετεύουν στα φωτοσυστήματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συγκέντρωση (αύξηση) της δεσμευόμενης ενέργειας, άρα και αύξηση των αποδόσεων της φωτοσύνθεσης.
- Μεταξύ των δύο φωτοσυστημάτων, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, υπάρχει μία περιοχή, η οποία λειτουργεί στιγμιαία ως χώρος αποθήκευσης των ηλεκτρονίων. Αυτή η αποθήκευση (~ 10 ηλεκτρόνια) σκοπό έχει το συγχρονισμό των δύο φωτοσυστημάτων.

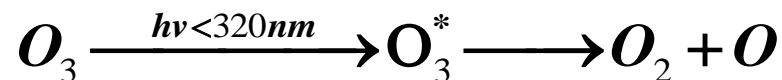
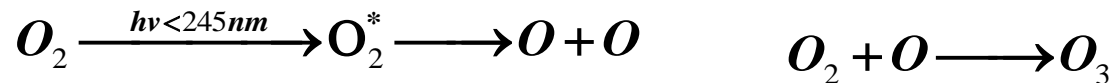


## Καταστροφή του όζοντος της στρατόσφαιρας (τρύπα του όζοντος).

Το στρατοσφαιρικό όζον ή αλλιώς το «καλό» όζον δρα ως φίλτρο που προστατεύει όλα τα ένβια όντα από τις επιβλαβείς υπεριώδεις ακτινοβολίες. Η δημιουργία του είναι αποτέλεσμα της φωτοχημικής αντίδρασης του οξυγόνου με υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερου των 245 nm, η οποία εκπέμπεται από τον ήλιο και εισέρχεται στην ατμόσφαιρα ή ως αποτέλεσμα ηλεκτρικών εκκενώσεων.

Η απορρόφηση από ένα μόριο οξυγόνου ενός φωτονίου ενέργειας που αντιστοιχεί σε μήκη κύματος από την περιοχή του υπεριώδους ( $\lambda < 245 \text{ nm}$ ) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ενεργοποιημένου μορίου, το οποίο κατόπιν διασπάται σε δύο ιδιαίτερα δραστικά άτομα οξυγόνου. Κάθε άτομο οξυγόνου κατόπιν αντιδρά με ένα μόριο  $O_2$  προς δημιουργία ενός μορίου όζοντος ( $O_3$ ).

Τα δημιουργούμενα μόρια του όζοντος λειτουργούν κατόπιν ως φίλτρα απορροφώντας την υπεριώδη ακτινοβολία και θωρακίζοντας έτσι την επιφάνεια της Γης από τη υπεριώδη ακτινοβολία που προέρχεται από τον Ήλιο, η οποία προκαλεί βλάβες στο DNA των βιολογικών οργανισμών. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες

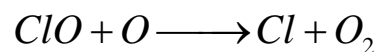
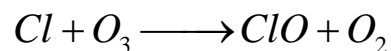
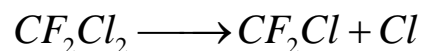
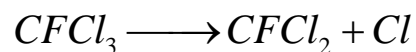




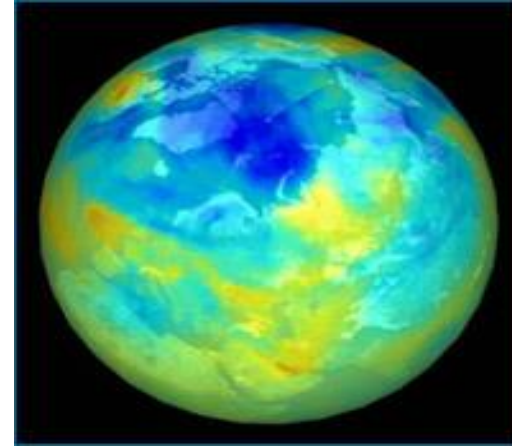
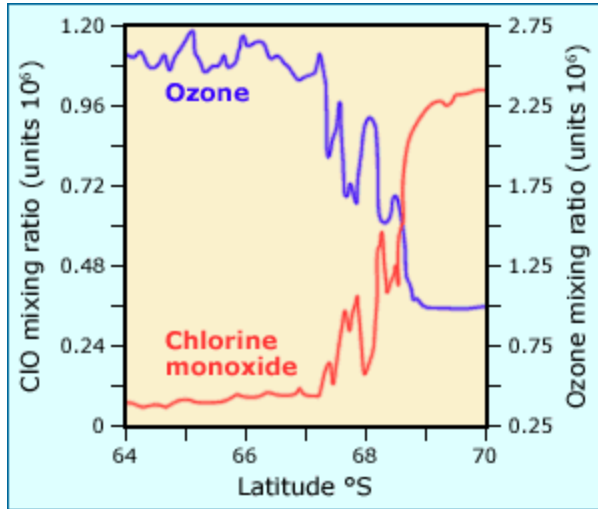
Στη στρατόσφαιρα (15-50 km) βρίσκεται περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης. Η μείωση του, γνωστή και ως «**τρύπα του όζοντος**», από την χρήση ανθρωπογενών χημικών προϊόντων, όπως οι χλωροφθοράνθρακες ( $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , κ.α.), τις τελευταίες δεκαετίες του 20<sup>ου</sup> αιώνα είναι ένα πρόβλημα παγκόσμιας κλίμακας και απασχολεί τόσο την επιστημονική κοινότητα, όσο και την κοινή γνώμη και τις κυβερνήσεις των κρατών.

Το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, τη τροπόσφαιρα (0-15 km).

Οι χλωροφθοράνθρακες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά, προωθητικά για σπρέι και ως διογκωτικά μέσα, είναι σχετικά αδρανείς χημικές ενώσεις (χρόνος ημίσειας ζωής ~ 100 χρόνια), οι οποίες συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και κατόπιν εισέρχονται στη στρατόσφαιρα. Ευρισκόμενα εκεί διασπώνται από την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου, δίνοντας ιδιαίτερα δραστικά άτομα χλωρίου, τα οποία αντιδρούν με το  $\text{O}_3$  σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις



Η συνολική αντίδραση οδηγεί στην μείωση του  $\text{O}_3$  από τη στρατόσφαιρα. Τα άτομα του χλωρίου παίζουν το ρόλο ενός ομογενούς καταλύτη και οδηγούν στη δημιουργία του ενδιάμεσου προϊόντος, του μονοξειδίου του χλωρίου (ClO). Κάθε άτομο χλωρίου μπορεί να οδηγήσει στην διάσπαση ~ 100.000 μορίων  $\text{O}_3$ , πριν το ίδιο απενεργοποιηθεί μέσω άλλων αντιδράσεων.



(α) Επίδραση του ClO στη μείωση της συγκέντρωσης του O<sub>3</sub> στη στρατόσφαιρα,

(β) Δορυφορική λήψη της Γης με εμφανή τη περιοχή με μειωμένη συγκέντρωση του O<sub>3</sub> στη στρατόσφαιρα.



Το όζον χαμηλά στο έδαφος είναι ένας ρύπος που συνδέεται με επεισόδια φωτοχημικού νέφους σε αστικά κέντρα και γύρω από αυτά, όπου μπορεί να προκαλέσει ποικίλα προβλήματα στον άνθρωπο και την φύση, όταν ξεπεραστούν κάποιες οριακές τιμές. Για αυτό τον λόγο έχει επικρατήσει να αποκαλούμε το *τροποσφαιρικό όζον* ως το «κακό» όζον. Σήμερα γνωρίζουμε ότι η προέλευση του τροποσφαιρικού όζοντος αφενός είναι η φωτοχημική παραγωγή υπό την παρουσία διάφορων πρωτογενών ρύπων (π.χ. οξειδία του αζώτου, υδρογονάνθρακες) και του φωτός, και αφετέρου η μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα.

Ακόμα και όταν το όζον είναι σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις η εισπνοή του μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από προβλήματα υγείας όπως πόνους στο στήθος, βήχα, ερεθισμό του λαιμού, συμφόρηση, και να επιδεινώσει καρδιακά προβλήματα, βρογχίτιδα, εμφύσημα και άσθμα.

Επιπλέον το όζον λόγω της οξειδωτικής του δράσης είναι και φυτοτοξικό στοιχείο, λόγω της ικανότητας διείσδυσης στους πόρους των φύλλων των φυτών και της οξειδωτικής του δράσης σε πολλά ένζυμα και βιομόρια (μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας). Όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνεται επικίνδυνο για τα φυτά και τα δάση, κάνοντας τα πιο ευάλωτα στις αρρώστιες, τα έντομα και τις άσχημες καιρικές συνθήκες.