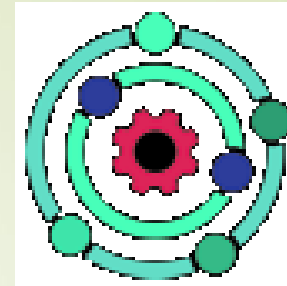




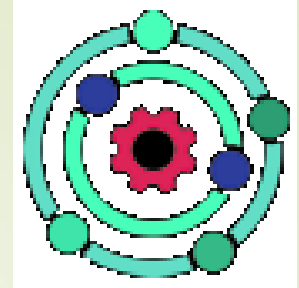
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



# ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ Ι

*«Αρχές Φωτοχημείας»*

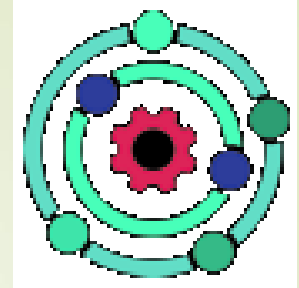
# Φωτοχημικές αντιδράσεις



Η φωτοχημεία συνδέεται με τη ζωή του πλανήτη μας από τη γέννησή του. Πιστεύεται, ότι ορισμένα στάδια της δημιουργίας απαραίτητων για τη ζωή μακρομορίων έγιναν με την επίδραση των ηλιακών ακτινών. Πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις, ανάμεσα στις οποίες ξεχωρίζει η φωτοσύνθεση, εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα καθώς η γη ακτινοβολείται με τεράστια ποσά ενέργειας.

Προσπίπτουσα ακτινοβολία :  $1,7 \times 10^{17}$  W/έτος  
Αποθήκευση μέσω φωτοσύνθεσης :  $4 \times 10^{13}$  W/έτος  
Ανθρώπινες ανάγκες :  $1 \times 10^{13}$  W/έτος

# Φωτοχημικές αντιδράσεις

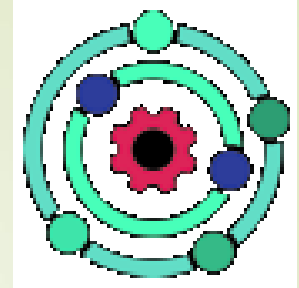


Φωτοχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν όταν μόρια, απορροφώντας ένα μέρος της ακτινοβολίας που δέχονται, μεταβαίνουν σε ενεργειακά υψηλότερες καταστάσεις (διηγευμένες καταστάσεις), οι οποίες οδηγούν τελικά σε χημική αντίδραση.

Υπάρχουν δύο κανόνες στη φωτοχημεία που σχετίζονται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα μόρια:

- Των **Grotthus-Draper** που αναφέρει ότι μόνο το φως που απορροφάται προκαλεί φωτοχημικές διεργασίες και
- Των **Stark-Einstein**, ο οποίος υποστηρίζει ότι ένα μόριο μπορεί να δεχτεί μόνο ένα φωτόνιο.

# Φωτοχημικές αντιδράσεις



Κατά τις φωτοχημικές αντιδράσεις δίνεται η δυνατότητα χρησιμοποίησης υψηλών ποσοτήτων ενέργειας που θερμικά θα ήταν εφικτή σε θερμοκρασίες της τάξεως των 60000 °C.

Η ένταση της απορρόφησης ακολουθεί τον νόμο του **Beer**

$$\log I_0/I = A = \epsilon Cd$$

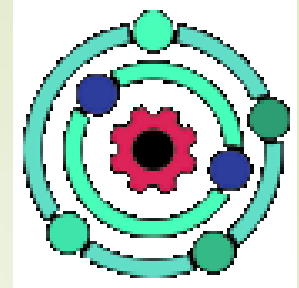
$I_0$  και  $I$  η ένταση της προσπίπτουσας και της διερχόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα,

$A$  η οπτική πυκνότητα,

$\epsilon$  ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, μια χαρακτηριστική σταθερά της συγκεκριμένης ένωσης σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος,

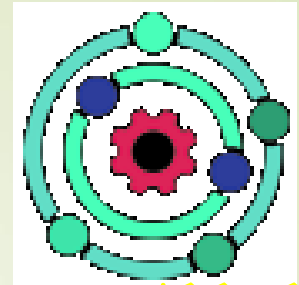
$C$  η συγκέντρωση της ουσίας και  $d$  το πάχος του διαλύματος.

# Φωτοχημικές αντιδράσεις



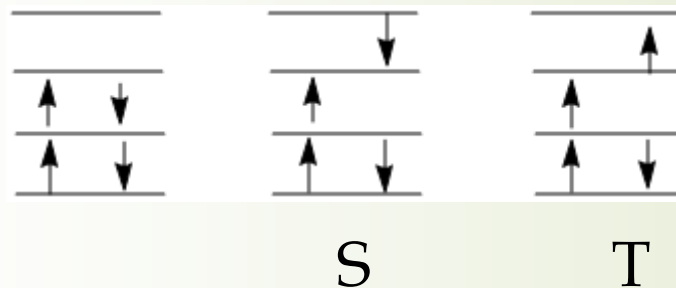
Επειδή οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις συμβαίνουν πολύ πιο γρήγορα ( $\approx 10^{-15}$  sec) απ' ό τι οι μοριακές δονήσεις ( $\approx 10^{-12}$  sec), η γεωμετρία της διεγερμένης κατάστασης που προκύπτει είναι κατ' αρχήν ίδια μ' αυτή της βασικής κατάστασης (αρχή **Franck-Condon**) · το μόριο δηλαδή διεγείρεται “παγωμένο”.

# Φωτοχημικές αντιδράσεις



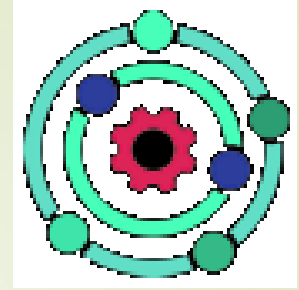
Όταν τα spin των ηλεκτρονίων είναι **αντιπαράλληλα** ονομάζεται **απλή** (S). Στην προκειμένη περίπτωση το ολικό spin ισούται με μηδέν και η πολλαπλότητα είναι:  $M=2S+1=1$ .

Όταν τα spin είναι παράλληλα, η κατάσταση ονομάζεται **τριπλή** (T), γιατί λόγω του ότι το ολικό spin έχει τιμή ένα, η πολλαπλότητα της κατάστασης είναι  $M=3$ .



Επειδή οποιαδήποτε αποδιέγερση της τριπλής πρέπει να συνοδεύεται από αναστροφή του spin, ο **χρόνος ζωής** (lifetime) της είναι μεγαλύτερος απ' ότι της απλής

# Φωτοχημικές αντιδράσεις



Από τη στιγμή που θα σχηματισθούν οι διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να ακολουθήσουν χονδρικά τρεις πορείες (διάγραμμα Jablonski):

- i. Να χάσουν την ενέργειά τους με μια **μη ακτινοβολούσα διεργασία**.
- ii. Να χάσουν την ενέργειά τους με παράλληλη εκπομπή ακτινοβολίας (**ακτινοβολούσα αποδιέγερση**).
- iii. Να μεταφέρουν την ενέργειά τους σε γειτονικά μόρια (πχ. διαλύτης).

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι πορείες (i) και (ii) είναι ενδομοριακές ενώ η (iii) διαμοριακή.

