

研究生规划教材

YANJIUSHENG

GUIHUA JIAOCAI

光化学

基础与应用

李晔 编



化学工业出版社

研究生规划教材

光化学基础与应用

李 晔 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

光化学是一门综合性很强的物理化学方面的课程,本书的编写是在让学生掌握光化学的基本概念以后,扩大学生的知识面。由面到点,先让学生对光化学的基本原理有个大概了解,再具体深入到不同的学科领域。不求面面俱到,但求使学生掌握牢固的基础知识和开阔他们的眼界。本书包括:总论、光和光化学技术基础、激发态的产生及物理特性、辐射跃迁、无辐射跃迁、能量转移和电子转移、光化学反应、激光简介、分子光谱的时间分辨和空间分辨、自然界中神奇的分子卟啉、光合作用和太阳能利用、光动力疗法、发光材料简介。

本书按照研究生课时教学要求设计编写,配合36个学时的教学,语言通俗易懂,是光化学初学者的入门读物。适合作为化学、化工、物理、生物、材料等专业的研究生和化学理科专业的高年级本科生教材。

图书在版编目(CIP)数据

光化学基础与应用/李晔编. —北京:化学工业出版社, 2010.6

研究生规划教材

ISBN 978-7-122-08520-7

I. 光… II. 李… III. 光化学 IV. 0644.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第084405号

责任编辑:杨 菁
责任校对:边 涛

文字编辑:陈 雨
装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张7¼ 字数169千字 2010年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:19.00元

版权所有 违者必究

前 言

光化学是一门综合性很强的物理化学方面的课程，对于研究生而言，只是在上大学物理化学的这门课的时候才略有涉及，但是，即使是化学化工专业的学生都是作为自学内容来要求。经过多次课前问卷调查表明，学生对光化学的基础知识几乎为零。本书的编写是在让学生掌握光化学的基本概念以后，扩大学生的知识面。由面到点，先让学生对光化学的基本原理有个大概了解，再具体深入到不同的学科领域。不求面面俱到，但求使学生掌握牢固的基础知识和开阔他们的眼界。因为研究生的教学特点决定了课堂教学的课时数不是很多。例如，北京科技大学开设的“光化学原理与应用”这门课的学时数仅为 36 学时。建议学时数分配如下：

总论	1 学时
第 1 章	光和光化学技术基础 3 学时
第 2 章	激发态的产生及物理特性 3 学时
第 3 章	辐射跃迁 7 学时
第 4 章	无辐射跃迁 1 学时
第 5 章	能量转移和电子转移 3 学时
第 6 章	光化学反应 3 学时
第 7 章	激光简介 3 学时
第 8 章	分子光谱的时间分辨和空间分辨 2 学时
第 9 章	自然界中神奇的分子卟啉 3 学时
第 10 章	光合作用和太阳能利用 3 学时
第 11 章	光动力疗法 2 学时
第 12 章	发光材料简介 2 学时

本书按照研究生课时教学要求设计编写，配合 36 个学时的教学，语言通俗易懂，是光化学初学者的入门读物。适合作为化学、化工、物理、生物、材料等专业的研究生和化学理科专业的高年级本科生教材。本书的出版得到了北京科技大学研究生教育发展基金资助。由于作者水平有限，疏漏和不足在所难免，真诚希望读者给予批评和指正。

目 录

总论	1
0.1 生活中的光化学现象	1
0.2 光化学和光物理	2
0.3 光化学反应	2
0.4 光化学基本定律	3
0.5 量子效率、量子产率和能量转化效率	3
0.6 光化学反应速率的平衡	4
0.7 光敏反应	4
0.8 光化学反应的特点	5
0.9 光化学的研究简史	5
0.10 光化学的分支	6
0.10.1 生物光化学	6
0.10.2 光合作用和光辐射	6
0.10.3 环境光化学	6
0.10.4 光催化	6
参考文献	7
第1章 光和光化学技术基础	8
1.1 光的研究史	8
1.2 黑体辐射——能量量子化	8
1.3 光电效应——光量子	9
1.4 光压——光的粒子性特征	9
1.5 偏振光	9
1.6 光学光谱区	10
1.7 光子能量单位	10
1.8 各种光源	10
1.8.1 光源的作用和种类	10
1.8.2 常用非相干辐射源能谱分布	11
1.8.3 市场上常见的光源	12
1.8.4 激光光源	13
1.8.5 同步辐射光源	14
1.9 光强的测量	14
1.10 光化学反应的实验装置	15
1.11 光化学中间体	15
参考文献	15

第2章 激发态的产生及物理特性	17
2.1 分子轨道理论和光化学	17
2.1.1 分子轨道理论简介	17
2.1.2 分子轨道理论的要点	17
2.1.3 原子轨道只有满足三个条件才能组成分子轨道	17
2.1.4 电子在分子轨道上排布要遵循三原则	17
2.1.5 关于轨道的对称性	18
2.2 激发态的产生	20
2.2.1 构造原理	20
2.2.2 光和分子的相互作用	21
2.2.3 几个重要的光化学定律	22
2.2.4 决定跃迁概率的因素	23
2.2.5 Frank-Condon 原理	23
2.2.6 宇称性规则	24
2.2.7 选择规则的修订	24
2.2.8 激发态	24
参考文献	26
第3章 辐射跃迁	27
3.1 辐射跃迁	27
3.1.1 辐射跃迁和无辐射跃迁	27
3.1.2 振动弛豫	27
3.1.3 内转移	27
3.1.4 系间窜跃	28
3.1.5 荧光发射	28
3.1.6 磷光发射	29
3.1.7 外转移	29
3.2 激发光谱曲线和荧光、磷光光谱曲线	29
3.2.1 Stokes 位移	30
3.2.2 荧光发射光谱的形状与激发波长无关	30
3.3 镜像规则	30
3.4 荧光和分子结构的关系	31
3.4.1 荧光与有机化合物的结构	31
3.4.2 共轭效应	31
3.4.3 影响荧光强度的其他因素	31
3.4.4 取代基效应	31
3.5 金属螯合物的荧光	33
3.5.1 螯合物中配位体的发光	33
3.5.2 螯合物中金属离子的特征荧光	33
3.6 溶液的荧光(或磷光)强度	33
3.6.1 影响荧光强度的因素	34

3.6.2	内滤光作用和自吸收现象	34
3.6.3	溶液荧光猝灭	35
3.7	荧光分析仪	35
3.8	分子荧光分析法及其应用	36
3.8.1	荧光分析方法的特点	36
3.8.2	定量分析方法	36
3.9	磷光分析法	36
3.9.1	低温磷光	37
3.9.2	室温磷光	37
3.9.3	磷光分析仪	37
3.10	化学发光分析	38
3.10.1	化学发光分析的基本原理	38
3.10.2	化学发光反应类型	39
3.11	荧光寿命(激发单线态寿命)测定	39
3.12	荧光寿命的实际测量	40
3.13	Stern-Volmer 在动态猝灭与静态猝灭中的应用	41
3.14	荧光寿命测定的应用	42
	参考文献	43
第4章	无辐射跃迁	44
4.1	无辐射跃迁	44
4.2	影响无辐射跃迁发生的因素	44
4.3	内转换(internal conversion)	44
4.3.1	内转换的分类	44
4.3.2	影响内转换发生的因素	45
4.4	系间窜跃	45
	参考文献	45
第5章	能量转移和电子转移	47
5.1	能量转移	47
5.1.1	能量转移的概念	47
5.1.2	能量转移的分类	47
5.2	辐射能量转移机理	48
5.2.1	辐射能量转移机理	48
5.2.2	辐射能量转移机理的适用范围	48
5.3	无辐射能量转移机理	48
5.3.1	无辐射能量转移机理的分类	48
5.3.2	交换能量转移	48
5.4	能量传递理论发展史	48
5.5	Förster 理论	49
5.5.1	能量耦合态	49
5.5.2	取向因子	49

5.5.3 能量转移的各种形式	51
5.6 激子转移机理	51
5.7 各能量转移机理的适用范围	52
5.8 能量转移研究方法	52
5.9 荧光共振能量转移在生物学上的应用	52
5.10 电子转移	52
5.10.1 电子转移	52
5.10.2 电子转移体系	53
5.10.3 电荷分离态的实现	53
5.10.4 光诱导电子转移的产生过程	54
5.10.5 光诱导电子转移基本理论	54
5.10.6 分子间电荷转移的途径	55
5.10.7 电子跳跃转移	55
5.10.8 分子间电荷转移的研究方法	56
5.11 能量传递和光诱导电子转移的应用	56
5.11.1 模拟光合作用	56
5.11.2 太阳能电池	56
5.11.3 光催化分解水制氢	56
参考文献	56
第6章 光化学反应	58
6.1 光化学反应	58
6.2 激发态分子光化学反应的特点	58
6.3 光解离	59
6.3.1 气相光化学	59
6.3.2 溶液中的光化学	59
6.3.3 离子型物种的光化学	60
6.4 多光子解离和电离	60
6.5 常见的有机光化学反应	60
6.5.1 羰基化合物	60
6.5.2 烯烃的异构化	61
6.5.3 氮-氮双键的异构化	61
6.5.4 碳-氮双键的异构化	61
6.5.5 环合加成反应	62
6.6 环境中的主要光化学反应	62
参考文献	64
第7章 激光简介	65
7.1 激光	65
7.2 激光的产生原理	65
7.2.1 受激吸收	65
7.2.2 受激辐射	65

7.2.3 自发辐射	66
7.3 受激发射和光的放大	66
7.4 激光的产生过程	66
7.5 粒子数反转	67
7.6 激光器的结构	67
7.6.1 工作介质	67
7.6.2 三能级系统	67
7.6.3 四能级系统	68
7.6.4 激励源(泵浦或抽运)	68
7.6.5 光学谐振腔	68
7.7 激光器的种类	69
7.7.1 固体激光器	69
7.7.2 气体激光器	69
7.7.3 液体激光器	69
7.7.4 半导体激光器	70
7.8 激光技术发展简史	70
7.9 激光的应用	72
7.9.1 激光在自然科学研究中的应用	72
7.9.2 激光在军事领域的应用	72
7.9.3 激光用在制造加工领域	72
7.9.4 激光信息处理	73
7.9.5 激光通信	73
7.9.6 激光的生物应用	74
7.9.7 激光用于医学领域	74
7.9.8 激光与能源	74
参考文献	74
第8章 分子光谱的时间分辨和空间分辨	76
8.1 分子光谱的概念	76
8.2 分子光谱理论	76
8.3 时间分辨光谱技术	77
8.4 时间分辨光谱与能量传递过程	78
8.5 单分子光谱技术(single molecule spectroscopy, SMS)	80
8.5.1 单分子光谱	80
8.5.2 成像方法	81
8.6 单分子光谱研究蛋白质折叠	82
参考文献	83
第9章 自然界中神奇的分子卟啉	84
9.1 卟啉	84
9.2 卟啉分子涉及的主要研究方向	85
9.2.1 卟啉光诱导电子转移和能量传递研究	85

9.2.2 作为模拟酶和光催化剂·····	86
9.2.3 卟啉类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用·····	86
9.2.4 在医学等方面的应用·····	87
9.2.5 卟啉化合物在分子器件中的应用·····	87
9.3 总结与展望·····	89
参考文献·····	89
第10章 光合作用和太阳能利用 ·····	90
10.1 光合作用·····	90
10.1.1 光合作用的发现·····	90
10.1.2 光合作用的两个步骤·····	90
10.1.3 光反应·····	91
10.1.4 暗反应·····	91
10.1.5 光合作用的重要意义·····	91
10.2 太阳能利用·····	92
10.2.1 太阳能研究现状·····	92
10.2.2 光电转换·····	93
10.2.3 光化学转换·····	93
参考文献·····	94
第11章 光动力疗法 ·····	95
11.1 光动力疗法的历史·····	95
11.2 光动力治疗的工作原理·····	95
11.3 光动力治疗的要素·····	96
11.4 光敏剂·····	96
11.5 光敏剂和蛋白质的相互作用·····	97
11.6 光敏剂在活体内的组织分布·····	97
参考文献·····	97
第12章 发光材料简介 ·····	99
12.1 长余辉发光·····	99
12.2 长余辉材料的相关指标·····	99
12.3 稀土激活的硫化物长余辉材料·····	100
12.4 稀土激活的碱土铝酸盐长余辉材料·····	100
12.5 稀土激活的硅酸盐长余辉材料·····	100
12.6 硫氧化物系列长余辉材料·····	100
12.7 长余辉发光材料的发光机理·····	101
12.8 长余辉发光材料的应用举例·····	101
12.8.1 塑料工业中的应用·····	101
12.8.2 涂料工业中的应用·····	101
12.8.3 玻璃、陶瓷工业中的应用·····	101
12.8.4 纺织工业中的应用·····	102
12.9 高分子发光材料·····	102

12.10 高分子发光材料的分类 102

 12.10.1 茈的衍生物 102

 12.10.2 香豆素衍生物 103

 12.10.3 吡唑啉衍生物 103

12.11 电致发光高分子材料 103

12.12 上转换发光材料 104

 12.12.1 上转换发光的机制 104

 12.12.2 激发态吸收 104

 12.12.3 能量转移 104

 12.12.4 光子雪崩 104

 12.12.5 上转换发光材料种类 105

 12.12.6 上转换的发光效率 105

 12.12.7 基质特性 105

 12.12.8 稀土离子浓度 105

 12.12.9 发光中心的能级结构 105

12.13 上转换材料研究现状和存在问题及展望 105

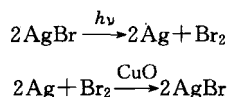
参考文献..... 106

总 论

0.1 生活中的光化学现象

人类开始系统地进行光化学研究已有近百年的历史，然而光化学形成化学的一个新兴分支学科则还不足半个世纪。光化学学科在 20 世纪 60 年代形成后，其发展十分迅速。在光化学形成化学的一个独立分支学科之前，高等学校的光化学课程一直归属于物理化学中动力学的教学内容。20 世纪 60 年代激光的发现和 70 年代初发生的石油危机，大大促进了化学和物理交叉学科的发展。现代光化学或称激发态化学的研究，早已不仅局限于化学和物理领域的交叉，它正在向材料科学、生命科学、环境科学、能源科学，甚至信息科学等诸多高新技术领域渗透，形成诸如生物光化学、环境光化学、光电化学、超分子光化学、光催化和光功能材料等新的分支和边缘学科。因此可以说，光化学现在已经是化学与材料科学、能源科学、生命科学、环境科学等诸多科技领域相关的一门基础学科。按照普遍的定义，光化学是研究物质（原子、小分子）因受光的影响而产生永久性化学效应的一个学科。由于历史的和实验技术方面的原因，光化学所涉及的光的波长范围为 100~1000nm，即由紫外至近红外波段。比紫外波长更短的电磁辐射，如 X 或 γ 射线所引起的光电离和有关化学变化，则属于辐射化学的范畴。至于远红外或波长更长的电磁波，一般认为其光子能量不足以引起光化学过程，因此不属于光化学的研究范畴。近年来观察到有些化学反应可以由高功率的红外激光所引发，将其归属于红外激光化学的范畴。

人们对日常生活中的光化学现象早就观察到了。例如，染过色的衣服经光的照射会褪色。这是因为染色衣物经多次水洗和长期日晒，使衣物上的染料发生光分解和光氧化，从而使衣物出现了褪色现象。这种现象不是一蹴而就，而是逐步发生的，其过程是比较复杂的。这正是光化学反应的特点。当阳光照射在染色衣物上时，光能激发了染料分子使之活化。活化的染料分子更容易与其他物质发生反应，例如跟空气中的氧反应，若有水分子的存在则会进一步加剧化学反应的程度。由于染料分子的氧化或还原反应，而使染色衣物发生褪色。如用偶氮染料染色的棉纤维织物经日晒褪色，是因为氧化作用的结果，而用同种染料染色的蛋白纤维织物经日晒褪色，却是还原作用的结果。又如，变色镜片是在普通玻璃中加入了适量的溴化银和氧化铜的微小晶粒。当强光照射时，溴化银分解为银和溴。分解出的银的微小晶粒，使玻璃呈现暗棕色。当光线变暗时，银和溴在氧化铜的催化作用下，重新生成溴化银，于是，镜片的颜色又变浅。具体反应如下：



植物受到光照会生长（光合成），即我们常说的光合作用。光合作用是指绿色植物通过叶绿体，利用光能，把二氧化碳和水转化成储存着能量的有机物，并且释放出氧的过程。我

们每时每刻都在吸入光合作用释放的氧，我们知道在地球上的生命是依靠太阳的能量生存着，而光合作用是唯一能捕获此能量的重要生物途径。所以，光化学过程是地球上最普遍、最重要的过程之一，不论是通过理论还是实验技术的方法，与光合作用相关的光化学研究一直是一个极活跃的领域。

0.2 光化学和光物理

了解了光化学以后，另一个和光化学休戚相关的名词是光物理。了解具体的光化学过程必须要熟悉激发态的物理性质。所以说它们二者之间互相渗透，互相补充。特别是近 30 年来，由于激光的问世，光学的面貌发生了深刻的变化，光物理的研究内容也从传统的光学与光谱学迅速扩展到光学与物理其他分支学科的交汇点。诸如激光物理、非线性光学、高分辨率光谱学、强光光学和量子光学正不断趋于完善和成熟。有的则正在积累形成新的分支学科，如光子学、超快光谱学和原子光学等。光物理与化学、生物学、医学及生命科学的交叉也越来越广泛和深入。光物理学中的新理论、新概念和新方法已成为激光、光纤通信等高新技术产业发展的重要依托。

0.3 光化学反应

我们说光化学是研究光与物质相互作用的科学，如果在光的作用下，物质发生了化学反应我们称为光化学反应。光化学反应与一般热化学反应相比有许多不同之处，主要表现在：加热使分子活化时，体系中分子能量的分布服从玻尔兹曼分布；而分子受到光激活时，原则上可以做到选择性激发，体系中分子能量的分布属于非平衡分布。所以光化学反应的途径与产物往往和基态热化学反应不同，只要光的波长适当，能为物质所吸收，即使在很低的温度下，光化学反应仍然可以进行。

光化学反应系统中光化学过程可分为初级过程和次级过程。初级过程是分子吸收光子使电子激发，分子由基态提升到激发态，激发态分子的寿命一般较短。光化学主要与低激发态有关，激发态分子可能发生解离或与相邻的分子反应，也可能过渡到一个新的激发态上去，这些都属于初级过程，其后发生的任何过程均称为次级过程。分子中的电子状态、振动与转动状态都是量子化的，即相邻状态间的能量变化是不连续的。因此分子激发时的初始状态与终止状态不同时，所要求的光子能量也是不同的，而且要求二者的能量值尽可能匹配。

由于分子在一般条件下处于能量较低的稳定状态，称为基态。受到光照射后，如果分子能够吸收电磁辐射，就可以提升到能量较高的状态，称为激发态。如果分子可以吸收不同波长的电磁辐射，就可以达到不同的激发态。按其能量的高低，从基态往上依次称为第一激发态、第二激发态等，光化学研究中，把高于第一激发态的所有激发态统称为高激发态。

激发态分子的寿命一般较短，而且激发态能级越高，其寿命越短，以致来不及发生化学反应，所以光化学主要与低激发态有关。激发时分子所吸收的电磁辐射能有两条主要的耗散途径：一是和光化学反应的热效应合并；二是通过光物理过程转变成其他形式的能量。

光物理过程可分为辐射弛豫过程和非辐射弛豫过程。辐射弛豫过程是指将全部或部分多余的能量以辐射能的形式耗散掉，分子回到基态的过程，如发射荧光或磷光；非辐射弛豫过程是指多余的能量全部以热的形式耗散掉，分子回到基态的过程。

决定一个光化学反应的真正途径往往需要建立若干个对应于不同机理的假想模型，找出各模型体系与浓度、光强及其他有关参量间的动力学方程，然后考察哪个模型与实验结果的相符合程度最高，以决定哪一个是最可能的反应途径。

光化学反应机理的研究中常用实验方法很多。研究中一般需要结合各种稳态，瞬态的光谱仪器，分析光化学研究反应过程的中间体。如采用同位素示踪原子标记法等方法可以更方便地确定反应历程。在光化学中最早采用的荧光猝灭法仍是一种简单有效的方法。这种方法是通过被激发分子所发荧光，被其他分子猝灭的动力学测定来研究光化学反应机理的。由于吸收什么波长的光往往是由分子中某个基团的性质决定的，所以光化学可以使分子中某特定位置直接发生化学反应，对于那些缺乏选择性热化学反应或者反应发生后的体系被破坏的热化学反应更为可贵。光化学反应的另一特点是用光子作为反应试剂，一旦被反应物吸收后，不会在体系中留下其他新的杂质，因而可以看成是“最纯”的试剂。所以和热化学方法相比，光化学合成方法具有反应速率快、产物单一和副产物少等优点。

光化学反应是自然界十分重要的现象。可以说有光的地方就有光化学反应的发生。地球与行星的大气现象，如大气构成、极光、辐射屏蔽和气候等，均和大气的化学组成与对它的辐照情况有关。处于高空处大气的原子与分子吸收太阳辐射后会发生光化学反应。导致它和在地表上我们熟知的主要由氮气与氧气组成的空气完全不同。

光化学的基本知识在大学教科书中有部分涉及，但是由于这部分内容属于自学内容，研究生考试中也并没有相关的考试内容，所以学习之前还应该熟悉一下光化学的如下几个方面基本内容。

0.4 光化学基本定律

光化学有两条基本定律，光化学第一定律是在 1818 年由 Grotthuss 和 Draper 提出：只有被系统吸收的光才可能产生光化学反应。不被吸收的光（透过的光和反射的光）则不能引起光化学反应。只有为反应所吸收的辐射光，才能有效地产生光化学变化。光化学第二定律是在 1908~1912 年由 Einstein 和 Stark 提出：在初级过程中，一个光量子活化一个分子。

0.5 量子效率、量子产率和能量转化效率

(1) 量子效率

为了衡量一个光量子引致指定物理或化学过程的效率，在光化学中定义了量子效率。量子效率可以定义为生成产物的分子数与吸收的光子数的比值，也可以定义为生成产物的物质的量与吸收光子的物质的量的比值，可以表示如下：

$$\phi = \frac{\text{生成产物的分子数}}{\text{吸收的光子数}} = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

量子效率 ϕ 是光化学反应中一个很重要的物理量，可以说它是研究光化学反应机理的敲门砖，可为光化学反应动力学提供许多信息。当 $\phi > 1$ ，是由于初级过程活化了一个分子，而次级过程中又使若干反应物发生反应。如： $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ 的反应，1 个光子引发了一个链反应，量子效率可达 10^6 。当 $\phi < 1$ ，是由于初级过程被光子活化的分子尚未来得及反应，便发生了分子内或分子间的传能过程而失去活性。

(2) 量子产率 (quantum yield)

$$\phi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收的光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{吸收光的物质的量}}$$

由于受化学反应式中计量系数的影响, 量子效率与量子产率的值有可能不等。例如, 下列反应的量子效率为 2, 量子产率却为 1。一般也用符号 ϕ 表示, 也有很多书并不区量子效率和量子产率。



(3) 能量转化效率

对一定波长的单色光进行的光化学反应, 能量转化效率可以表示如下:

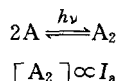
$$\eta = \frac{\Delta_r G_m \phi}{E_v}$$

式中, $\Delta_r G_m$ 为激发态的吉布斯自由能; ϕ 为将光子转化为化学产物的量子产率; E_v 为入射光的总辐照度, W/m^2 。

值得注意的是光化学反应的量子效率可以小于 1, 也可以大于 1。但无论量子效率是小于 1, 还是大于 1, 其能量转化效率都不能超过 1。

0.6 光化学反应速率的平衡

光化学反应跟热化学反应不同, 光化学反应是一个缓慢的过程。从本质上说光化学反应是一个对峙反应。在反应发生的正反两个方向, 只要有一个方向是光化学反应, 则其平衡即称为光化学平衡。并且光化学平衡的浓度与反应物吸收光的强度成正比。下式为一个简单分子 A 的光聚合反应。A 可以在光照的作用下聚合生成聚合体 A_2 , 生成的 A_2 也可以分解为 A。 A_2 的浓度正比于光照的强度。



在光化学反应速率中反应速率常数正比于光强度, 也就是说跟吸收光的强度有关。即: $r = kI_a$, 其中, I_a 为吸收光速率。在光化反应动力学中, 用下式定义光化学反应量子产率更合适:

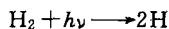
$$\phi = \frac{r}{I_a}$$

式中, r 为反应速率, 用实验测量; I_a 为吸收光速率, 用露光计测量。

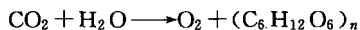
0.7 光敏反应

有些物质对光不敏感, 不能直接吸收某种波长的光而进行光化学反应。如果在反应体系中加入另外一种物质, 它能吸收这样的辐射, 然后将光能传递给反应物, 使反应物发生作用, 而该物质本身在反应前后并未发生变化, 这种物质就称为光敏剂, 又称感光剂。光敏反应就是由光敏剂引发的反应。它的概念有点类似我们熟悉的催化剂。

例如:



这个反应可以用 Hg 为光敏剂。



这是我们熟悉的光合作用，反应中叶绿素为光敏剂。

0.8 光化学反应的特点

光化学反应与一般热化学反应相比有许多不同之处，主要表现在：热化学反应中，加热使分子活化时，体系中分子能量的分布服从玻尔兹曼分布。而光化学反应中，分子受到光激活时，原则上可以做到选择性激发（包括能量跃迁值的选择，电子激发态模式的选择等），体系中分子能量的分布属于非平衡分布。所以光化学反应的途径与产物往往和热化学反应不同。只要光的波长适当，能为物质所吸收，即使在很低的温度下，光化学反应仍然可以进行。温度对光化学的影响甚微，可以忽略不计。而热化学反应对温度十分敏感。

光化学反应与热化学反应动力学也不相同。反应物分子活化是通过吸收光量子而实现的。光化学反应的速率及平衡组成与吸收光强度 (I_a) 有关，有时与反应物浓度无关。温度对光化学反应几乎没影响。热反应的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$ ，而光化学反应的吉布斯自由能可能 $\Delta G > 0$ 。热化学反应的速率常数 k 比较大，而光化学反应的速率常数 k 很小，有的时候近似于 0。

0.9 光化学的研究简史

光化学的研究是从有机化合物的光化学反应开始的。

18 世纪末期 Hales 首次报道了植物的光合作用，开始研究光与物质相互作用所引起的一些物理变化和化学变化。

1843 年 Draper 报道了 H_2 与 Cl_2 在气相中发生光化学反应的科研成果，并提出了光化学反应第一定律。

1905 年 Einstein 又提出了能量量子化的概念，并且把量子产率应用于光化学中，可以说这时才是系统研究光化学反应的新起点。

诺贝尔奖已经多次授予从事光化学以及和光化学相关研究的科学家。

1915 年，R. 威尔斯泰特，从事植物色素（叶绿素）的研究。

1961 年，M. 卡尔文，揭示了植物光合作用机理。

1986 年，李远哲，在化学动力学、动态学、分子束及光化学方面贡献卓著。

1988 年，J. 戴森霍弗、R. 胡伯尔、H. 米歇尔分析了光合作用反应中心的三维结构。

1992 年，R. A. 马库斯，对溶液中的电子转移反应理论做出了贡献。

1999 年，艾哈迈德-泽维尔利用飞秒光谱学研究化学反应过渡态的实验使用了超短激光技术，即飞秒光学技术。犹如电视节目通过慢动作来观看足球赛精彩镜头那样，他的研究成果可以让人们通过“慢动作”观察处于化学反应过程中的原子与分子的转变状态，从根本上改变了我们对化学反应过程的认识。

2000 年，艾伦·J. 黑格，美国公民，半导体聚合物和金属聚合物研究领域的先锋，目前主攻能够用作发光材料的半导体聚合物，包括光致发光、发光二极管、发光电气化学电池以及激光等。这些产品一旦研制成功，将可以广泛应用在高亮度彩色液晶显示器等

许多领域。

0.10 光化学的分支

0.10.1 生物光化学

生物光化学是介于化学、生物学和物理学之间的边缘学科，是研究光在动植物体内所引起的生化现象，它与有机体的生命现象、生长发育规律、各种生理过程、能量来源及光合色素作用等密切相关，同时在生物进化中也发挥重要作用。

0.10.2 光合作用和光辐射

光合作用是由光引起的电子迁移作用，它把来自太阳的辐射能转化为化学能，消耗了二氧化碳和水合成了有机物，并释放出氧气。光合作用涉及两个最关键的光化学反应，即光能的转化和二氧化碳的同化。

0.10.3 环境光化学

环境光化学是研究光在环境中所引起的一系列化学反应现象，它与环境污染、环境保护等密切联系，是环境化学的重要组成部分，是环境科学的一个分支。环境化学三个最基本的研究对象，大气、水、土壤均跟光化学过程有密切的关系。例如：大气污染过程包含着极其丰富而复杂的化学过程，目前用来描述这些过程的综合模型包含着许多光化学过程。如棕色二氧化氮在日照下激发成的高能态分子，是氧与碳氢化合物链反应的引发剂。又如氟碳化物在高空大气中的光解与臭氧屏蔽层变化的关系等，都是以光化学为基础的。氟碳化物在高空大气中的光解与臭氧屏蔽层的变化是当前人们最为关心的环境问题。人类在农业生产中，大量使用化学农药，使得其残留在土壤中造成环境问题。例如：对酰胺类除草剂在水环境中的光降解行为，国内外已有一些学者在详细研究。与水资源保护有关的海洋光化学是海洋化学的重要研究分支，它与海洋生物、海洋环境、海洋地球化学等密切相关。人类科技发展的同时，将大量有害的物质排入海洋。海水中有有机物质的光化学反应研究已受到海洋科学工作者的高度重视。如对海洋中常见的污染物，石油、蒽、苯并噻吩、二苯并噻吩酚类有机物的光化学动力学和反应机理。海水表面膜中原油烃组分，在模拟的环境条件下可被光氧化。苯并噻吩作为原油组分中硫杂稠环芳烃的典型化合物，在阳光照射下，苯并噻吩会被氧化成苯并噻吩-2,3-醌，它在水解后失掉 CO，S 发生完全氧化，结果生成了 2-磺基苯甲酸环境光化学。

0.10.4 光催化

光催化反应可以将有机污染物彻底降解成二氧化碳、水或其他有机物，且一般在常温下即可进行，因而其有广阔的应用发展前景。光催化反应一般需要在光催化剂作用下进行，常用的光催化剂是纳米二氧化钛，它因安全无毒、性能稳定、光催化氧化能力强等独特优点而被广泛应用。

综上所述，光化学是一门综合性很强的，涉及生物、材料、化学等领域的基础性学科。