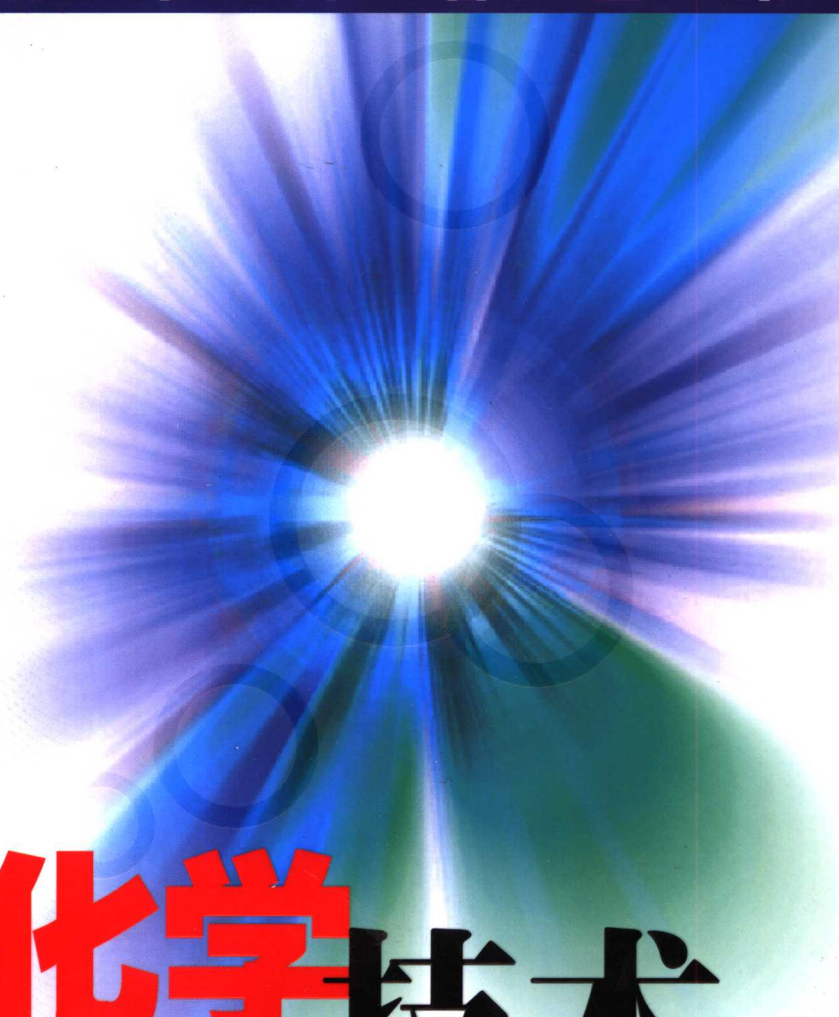


国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书



光化学技术

曹 怡 张建成 主编

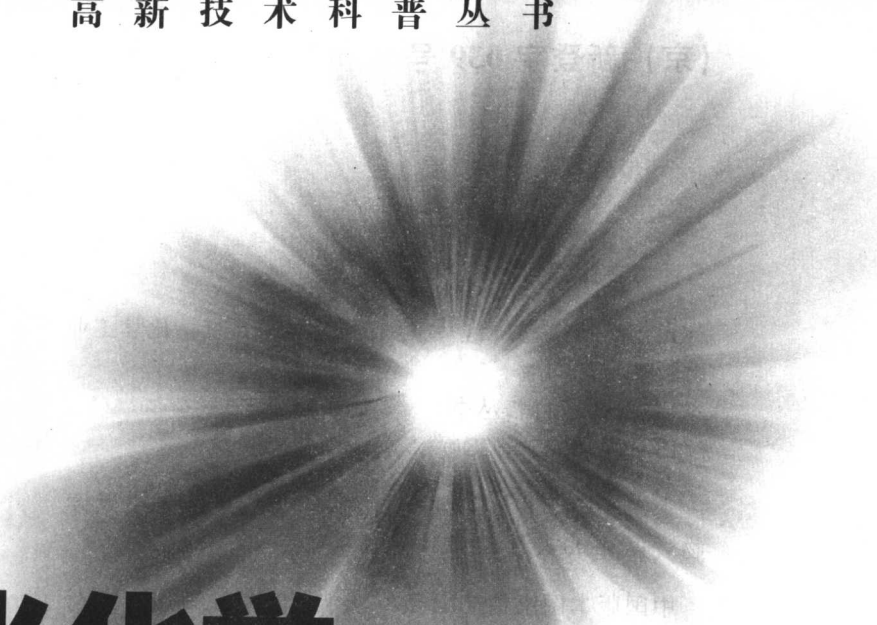
Chemical Industry Press



化学工业出版社

国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书



光化学技术

曹 怡 张建成 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

光化学技术/曹怡, 张建成主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7

(高新技术科普丛书)

ISBN 7-5025-5878-0

I. 光… II. ①曹…②张… III. 光化学-普及读物 IV. O644. 1-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 077327 号

高新技术科普丛书

光化学技术

曹 怡 张建成 主编

总策划: 陈逢阳 周伟斌

责任编辑: 叶 露

责任校对: 李 林 崔世芳

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印刷

北京兴顺印刷厂装订

*

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 232 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5878-0/O · 58

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《高新技术科普丛书》编委会

主任

路甬祥 中国科学院院长，中国科学院院士，
中国工程院院士

委员

汪家鼎 清华大学教授，中国科学院院士

闵恩泽 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院教授，
中国科学院院士，中国工程院院士

袁 权 中国科学院大连化学物理研究所研究员，中国科学院院士

朱清时 中国科学技术大学教授，中国科学院院士

孙优贤 浙江大学教授，中国工程院院士

张立德 中国科学院固体物理研究所研究员

徐静安 上海化工研究院（教授级）高级工程师

冯孝庭 西南化工研究设计院（教授级）高级工程师

序

数万年来，人类一直在了解、开发、利用我们周围的自然界，同时不断地认识着自身，科学技术也从一开始就随着人类的生存需求而产生和发展着。人类发展史充分验证了邓小平“科学技术是第一生产力”的论断。科学技术的发展，促进了人类文明和社会的发展。

21 世纪是信息时代，21 世纪是生命科技的世纪，21 世纪是新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的世纪，21 世纪是高效、洁净和安全利用新能源的时代，21 世纪是人类向空间、海洋、地球内部不断拓展的世纪，21 世纪是自然科学发生重大变革、取得突破性进展的时代。科学技术的发展、新技术的不断涌现，必将引起新的产业革命，对我国这样的发展中国家来说，既是挑战，也是机遇，而能否抓住发展机遇，关键在于提高全民族的科学文化水平，造就一支具有科学精神、懂得科学方法、具有知识创新和技术创新能力的高素质劳动者队伍。所以，发展教育和普及科学知识、弘扬科学精神、提倡科学方法是我们应对世纪挑战的首要策略。为此，1999 年 8 月，江总书记在视察中国科学院大连化学物理研究所时进一步强调了科普工作的重要性：“在加强科技进步和创新的同时，我们应该大力加强全社会的科学普及工作，努力提高全民族的科学文化素质。这项工作做好了，就可以为科技进步和创新提供广泛的群众基础。”

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社组织几位两院院士和专家编写了《高新技术科普丛书》。本套丛书的特点是：介绍当今科学产业中的一些高新技术原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景；突出“新”，介绍的新技术、新理论和新方法不仅经实践证明是成熟、可靠的，而且是有应用前景的实用技术；力求深入浅出，图文并茂，知识性、科学性与通俗性、可读性及趣味性的统一，并充分体现科学思想和科学精神对开拓创新的重要作用。

《高新技术科普丛书》涉及与我国经济和社会可持续发展密切相关的高新技术，第一批 9 个分册包括绿色化学与化工、基因工程技术、纳米技术、高效环境友好的发电方式——燃料电池、最新分离技术（如超临界流体萃取、吸附分离技术、膜技术）、化学激光、生物农药等。本套丛书以后还将陆续组织出版多种高新技术分册。相信该套科普丛书对宣传普及科技知识、科学方法和科学精神，正确地理解、掌握科学，提高全民族的素质将会起到积极的作用。

洛角祥

2000 年 9 月

前言

刚刚过去的 20 世纪被称为电子的世纪，已经到来的 21 世纪则被称之为光子的世纪。与光相关的科学和技术将在 21 世纪受到更广泛的重视，并获得更快的发展，可望获得新的更大突破。

地球上的光化学反应已进行了几十亿年，但光化学反应被人类认识和研究只是近百年的事。光化学形成为化学的一个新的分支学科还不足半个世纪。光化学学科在 20 世纪 60 年代形成后，其发展一直十分迅速。光化学是化学的一个分支学科，也是化学和物理学的交叉学科。现在光化学技术早已不局限于化学和物理领域，它正在向信息、能源、材料、生物、环境等学科的诸多高新技术领域渗透，并正在形成诸如生物光化学、环境光化学、光电化学、光催化和光功能材料等新的分支学科和边缘学科。

介绍光化学理论和光化学反应的基础光化学专业书籍国内外（特别是国外）已有不少著作问世，但专门介绍光化学技术及其应用的书籍在国内外（特别是国内）却较为鲜见。迄今，光化学好像一直还是“阳春白雪”，少为“下里巴人”所问津。为此，我们认为，出版更多的有关光化学和光化学技术的通俗读物是十分必要的，让更多的人了解光化学，让非光化学专业、甚至非化学专业的科技人员更多地了解光化学。这有助于光化学进一步向其他相关学科渗透，也有助于光化学和光化学技术的进一步发展。这正是我们编写本书的初衷。

光化学研究已历经一个世纪，光化学学科形成也已近半个世纪。光化学研究在它诞生的初期以基础研究为主，自 20 世纪 80 年代以后，光化学进入了基础研究与高新技术应用开发研究并重的阶段。

本书的重点在光化学的技术方面，主要介绍了光化学在合成技术、太阳能利用、光功能材料、光生物化学和环境光

化学等领域的应用情况，并在涉及的领域介绍了一些相关的光化学反应。光化学是一门新学科，非本专业的读者可能不了解光化学的基础知识和基本概念，因此，本书第1章绪论用了相当的篇幅介绍光化学的基本概念和基础知识，这对于不熟悉光化学的读者理解本书的内容是十分必要的。

本书在保证基本概念的科学性、严谨性的基础上，力求表达得通俗易懂。期望本书不仅可供化学专业的学生和科教工作者阅读，也可供其他专业的学生与工作人员阅读。特别期望从事相关科技领域工作的人士，能够通过本书对其工作中的光化学和光化学技术问题有进一步的理解与认识。

本书第2章和第3章由曹怡、张宝文撰写，其余4章由张建成和王雪松撰写。全书书稿由曹怡和王雪松统一汇总审编。

在本书的编写过程中，参考和引用了书后所列的30余条书目、文献，编者仅向这些书目和文献的作者表示感谢。

由于水平有限，有些领域在编者的研究工作中也并未直接涉及。因此，书中出现疏漏、不妥和错误之处在所难免，衷心恳请广大读者予以批评和指正。

曹 怡 张建成
2004年4月

目 录

第 1 章 绪论——光化学技术基础	1
1.1 浅谈光化学	3
1.2 光化学和光物理过程	5
1.2.1 激发态的产生	5
1.2.2 两种类型的激发态——单重态和三重态 ...	7
1.2.3 形成激发态的两种主要跃迁过程	10
1.2.4 激发态与基态的性质比较	13
1.2.5 激发态的失活	16
1.2.6 激发态寿命和量子产率	32
1.3 光化学发展的历史和趋势	35
1.3.1 光化学研究的开始	35
1.3.2 “一战”后的光化学研究	36
1.3.3 “二战”后的光化学研究	37
1.3.4 光化学学科的形成	38
1.3.5 中国光化学研究的起步和发展	38
1.3.6 光化学发展的趋势	38
1.4 自然界的光化学	40
1.4.1 光化学创造了生命和人类	40
1.4.2 光化学为人类的生存和发展准备了能源 ...	41
1.5 光化学开辟了科学技术研究与应用的新篇章 ...	42
1.5.1 光化学开拓了化学研究的新领域	42
1.5.2 光化学研究促进了瞬态技术的发展	42
1.5.3 光化学为太阳能的利用开辟了新途径	43
1.5.4 光化学开辟了材料科学的新天地	43
1.5.5 光化学将为改善人类的生存环境再铸辉煌 ...	44

1. 5. 6 光化学为生命科学的新发展铺设了道路·····	44
--------------------------------	----

第 2 章 光化学合成技术 ····· 45

2. 1 光化学反应及其特性 ·····	47
2. 1. 1 光子能量与光化学反应 ·····	47
2. 1. 2 激发态与光化学反应 ·····	48
2. 1. 3 敏化剂与光化学反应 ·····	49
2. 2 光化学合成技术设备 ·····	51
2. 2. 1 光源 ·····	51
2. 2. 2 光化学反应器 ·····	58
2. 3 高能不稳定化合物的合成 ·····	64
2. 3. 1 四元环的合成 ·····	65
2. 3. 2 三元环的合成 ·····	68
2. 3. 3 笼状化合物的合成 ·····	69
2. 4 光化学合成药物与香料 ·····	72
2. 4. 1 光氧化反应 ·····	72
2. 4. 2 羰基化合物的光化学反应 ——Norris 反应 ·····	78
2. 4. 3 光诱导的烯炔顺-反异构化反应与光重排 反应 ·····	81
2. 4. 4 周环反应 ·····	82
2. 5 其他 ·····	84
2. 5. 1 光亚硝化反应 ·····	84
2. 5. 2 光诱导自由基连锁反应 ·····	85
2. 6 结束语 ·····	88

第 3 章 太阳能的光化学利用 ····· 89

3. 1 太阳能趣谈 ·····	91
3. 2 神奇的光合作用 ·····	93

3.2.1	光合作用功能膜的人工模拟	95
3.2.2	光合作用光能转换的模拟	96
3.3	太阳能的光化学储存	97
3.3.1	太阳能分子储存体系	97
3.3.2	降冰片二烯和四环烷的储能体系	100
3.4	太阳能催化光解水制氢	113
3.4.1	光解水制氢原理及其进展	113
3.4.2	复合催化体系光解水制氢	116
3.5	太阳能光电化学转换	118
3.5.1	有机分子电子转移、电荷分离的研究 ..	118
3.5.2	多元分子有序组装制备光电二极管	121
3.5.3	染料敏化纳晶半导体薄膜太阳能电池 ..	127

第4章 光功能材料

4.1	光信息存储材料	135
4.1.1	光盘	135
4.1.2	光记录材料	136
4.1.3	一种新型高密度光存储技术 ——光化学烧孔	137
4.2	光致变色材料	138
4.2.1	概述	138
4.2.2	有机光致变色化合物	139
4.2.3	光致变色光信息存储材料	141
4.2.4	光致变色材料的其他应用	142
4.3	发光材料	143
4.3.1	概述	143
4.3.2	光致发光材料	144
4.3.3	电致发光材料	145
4.3.4	射线致发光材料	148

4.3.5	等离子体发光材料	148
4.3.6	化学发光材料	149
4.4	高分子光功能材料	150
4.4.1	光致抗蚀剂	151
4.4.2	光固化涂料与油墨	152
4.4.3	光固化胶黏剂	152
4.4.4	激光直接制版印刷材料	152
4.5	光导材料	153
4.5.1	概述	153
4.5.2	光电导材料的分类及其表征	154
4.5.3	光导材料的应用	155
4.6	光折变材料	155

第5章 光生物化学技术 159

5.1	光合作用及其人工模拟	161
5.1.1	光合作用	161
5.1.2	光合作用色素的分布、结构和功能	163
5.1.3	光合作用的人工模拟	167
5.2	视觉过程的光化学	172
5.2.1	人的视觉	172
5.2.2	视色素及其光化学	173
5.3	新生儿黄疸病及其光疗机理	177
5.3.1	新生儿黄疸病	177
5.3.2	新生儿黄疸病的起因	178
5.3.3	新生儿黄疸病的光疗机理	179
5.4	光动力效应及其应用	180
5.4.1	光动力效应	180
5.4.2	光动力效应中生物基质的变化	180
5.4.3	光动力效应的应用——光动力治疗	181

5.5	生物发光及应用	184
5.5.1	生物发光	184
5.5.2	生物发光的类型	185
5.5.3	生物发光机理	186
5.5.4	生物发光的应用	188
5.6	荧光显微镜及免疫荧光技术	189
5.6.1	荧光显微镜	189
5.6.2	免疫荧光技术	191

第6章 环境光化学 197

6.1	光化学与环境的关系	199
6.2	臭氧层的光化学	201
6.2.1	臭氧层	201
6.2.2	臭氧层的生成及其平衡	203
6.2.3	人类活动对臭氧层的影响	205
6.2.4	氟里昂替代物的光化学	205
6.3	光化学烟雾	207
6.3.1	什么是光化学烟雾	207
6.3.2	光化学烟雾的危害	208
6.3.3	形成机制	209
6.4	酸雨	210
6.4.1	概述	210
6.4.2	酸雨形成的原因	211
6.4.3	大气光化学污染的防治	213
6.5	治理环境污染的光化学技术	213
6.5.1	概述	213
6.5.2	光化学氧化技术	214
6.5.3	塑料薄膜的光降解	218
	参考文献	220

第1章

绪论——光化学技术基础

浅谈光化学

光化学和光物理过程

光化学发展的历史和趋势

自然界的光化学

光化学开辟了科学技术研究与应用的新篇章

对不少人来说,光化学可能还是一个陌生的领域,而光化学究竟与人类和现代社会有哪些关系,知之者就更少。本章将介绍什么是光化学、光化学发展的历史和光化学与人类社会的密切关系,并简要介绍光化学的基础知识,特别是基本的光物理过程,以有助于不熟悉光化学的读者理解光化学和光化学技术方面的有关问题。

1.1 浅谈光化学

英国光化学家威尔斯 (C. H. J. Wells) 在《分子光化学导论》(Introduction to Molecular Photochemistry) 一书中给出的光化学的定义是:光化学研究的是吸收了紫外光和可见光的分子的化学行为和物理过程。美国光化学家、哥伦比亚大学特罗 (N. J. Turro) 教授在他的《现代分子光化学》(Modern Molecular Photochemistry) 一书中给出的定义是:光化学研究的是分子吸收光子后而引起的物理变化和化学变化的过程。威尔斯和特罗对光化学的表述方法虽不尽相同,但实质完全一样。因为物质通过吸收光可以达到它的激发态,多数物质通常是靠吸收紫外光或可见光而达到激发态的。所以他们的定义都是说光化学研究的是激发态分子的化学和物理问题。参照威尔斯和特罗的定义,查阅了众多的光化学书籍,并结合广大科学工作者的工作,笔者认为,光化学是研究各种物质的电子激发态的产生、结构、特性及其物理行为和化学行为的一门科学。

各种物质通常都处于它们的稳定状态,这种稳定的状态被称之为基态 (ground state)。在物质吸收紫外光或可见光后,它将到达一个高能的和不稳定的状态,被称之为激发态 (excited state)。因为物质在激发过程中,其分子中的一个电子在吸收光能以后,从原来的能级跃迁到了更高的能级,所以这种激发态也被称之为电子激发态。

有的物质容易吸收光,有的物质不容易吸收光,不同的物质通常吸收不同波长的光。也就是说,不是任何一种物质随使用光

一照就能产生激发态的。因此,研究光化学首先要研究产生激发态的机理、激发态形成所遵循的规律及相关问题,这就是光化学的选择规则(selection rules)及有关问题。

物质吸收光(当然也可能通过其他途径)后从基态达到激发态,电子能级改变了,化合物达到一个高能状态。这个激发态的高能化合物分子为了自身的稳定,就要重新调节其内在力场,也就是调整分子的结构,例如改变分子内原子间的键长、键角和电荷分布等。这样激发态分子的结构将不同于其基态的结构。自然,激发态分子的化学性质(行为)和物理性质(行为)都会有所改变,甚至产生基态时所没有的许多新性质。例如,物质在基态时不会发光,而在激发态时则可能发光;有些在基态时不能发生的化学反应,但在激发态情况下却可能很容易发生。

激发态是物质的高能和不稳定的状态,就好比是在空中的物体获得了额外的势能,如果没有其他外力的作用,它很容易失去多余的势能,而重新回落到地面——稳定状态。类似地,激发态分子也很容易失去其所获得的能量,重新回到其低能稳定的基态。所以激发态的寿命通常很短,一般为 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ s,只有极个别化合物激发态的寿命可达到秒的数量级。正是由于激发态的不稳定和短寿命,所以它长期不为人们所认识,只是在近代才开始被认识和研究。光化学是一门新兴学科,比较一致的看法认为,光化学作为化学的一门分支学科形成于20世纪60年代。

鉴于激发态的不稳定和短寿命,故对它的研究不能只用传统的化学方法,而需更多地借助于现代物理手段。激发态的形成、结构及物理行为研究也不是传统的化学问题,同样要更多地借助于物理方法和物理学家的参与。这清楚地表明,光化学是化学和物理的交叉学科和边缘学科。综上所述,光化学是形成于20世纪60年代的化学和物理的交叉和边缘学科,它研究的是激发态的产生、结构、特性及物理和化学行为的一门新兴学科。在学科分类上,光化学被列为物理化学的一个分支学科。但是光化学的研究决不局限于此。实际上,光化学涉及有机化学、无机化学、分析化学、高分子化学、材料科学、生命科学、能源科学、信息科学、环境科学和光物理等众多领域。光化学的应用也已深入到越来越多的现代科技领域。