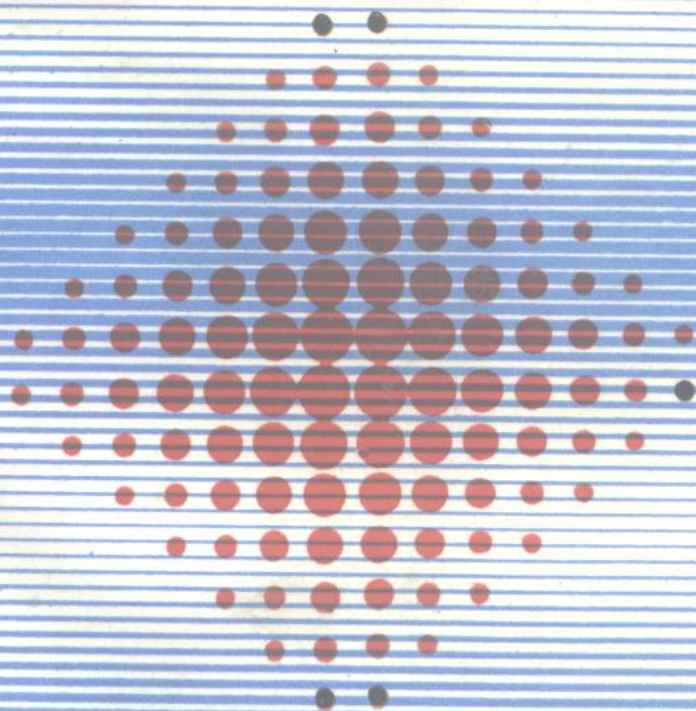


光化学原理 与应用

康锡惠 刘梅清 编著 / 天津大学出版社



O644.1

K23

440475

光化学原理与应用

康锡惠 刘梅清 编著

天津大学出版社

DL51/06
内 容 简 介

本书介绍了光化学基本原理和有代表性的光化学反应,重点介绍了光化学的实验方法和光化学的应用领域。全书共五章,分别介绍:光化学基本原理;光化学反应机理和动力学;光化学的实验方法;光化学反应;光化学的应用领域。书后附有习题、附录和参考文献。

本书可作为理工科大学化学、化工专业本科高年级学生的教材或学习参考书,也可供从事光化学研究的科技人员参。

光化学原理与应用

康锡惠 编著
刘梅清

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

邮编:300072

天津宝坻第二印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本:850×1168毫米 1/32 印张:10³/₈ 字数:270千

1995年12月第一版 1995年12月第一次印刷

印数:1—1000

ISBN 7-5618-0828-3

TQ·31 定价:8.80元

前 言

光化学的研究与应用对于发展基础理论、合成化学和能源利用都有重要意义,因此日益受到人们的重视。近三十多年来,光化学的研究得到了迅速发展,不仅积累了大量实验资料;提出了不少理论观点,而且在应用方面也取得了很大进展,尤其是通过光化学反应实现了许多热化学难以完成或热化学不能完成的合成反应。然而在这一领域仍有大量实际工作有待开展,许多理论问题也需要进一步深入探讨。光化学的研究和应用具有十分广阔的前景。

鉴于目前国内光化学方面的著作较少,为了满足教学和科研工作的需要,编著了本书——《光化学原理与应用》。本书参考了大量光化学著作和文献,并把作者有关光化学教学和科研工作体会渗透在有关章节中。为使读者通过学习能够了解光化学的基本原理和应用,掌握光化学研究的方法和技术,本书以循序渐进的方式将光化学和光物理的基本概念与光化学反应所应用的化学和物理方法相联系,力求理论与实践紧密结合。

本书不仅介绍了光化学的基本原理和典型反应,而且重点介绍了光化学的实验方法和光化学的应用。书后附有习题、附录和参考文献。

本书可作为理工科大学化学与化工类本科高年级学生的教材或学习参考书,也可以供从事光化学研究的科技人员参考。

本书的编写得到了天津大学化学工程系王榕树教授的热情鼓励和积极支持。本书编写之后,承蒙天津理工学院化学工程系邱履福教授的认真审核,并提出了宝贵意见。谨此一并致以衷心的感谢。

限于作者水平,难免有错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

作 者

1994年6月

目 录

第一章 光化学的基本原理	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 与光化学相关的光物理性质	(5)
1.2.1 光的波动性	(6)
1.2.2 光的波长和能量	(6)
1.2.3 光化学中适用的光	(8)
1.2.4 光的反射和折射	(9)
1.2.5. 反射光强度与折射系数	(10)
1.2.6 描述光的吸收和发射的物理参数	(11)
1.2.7 比耳-朗伯定律	(12)
1.3 光与原子的相互作用	(15)
1.3.1 原子光谱项和原子基态	(15)
1.3.2 原子吸收光谱的特点	(16)
1.3.3 原子的激发态和光敏化反应	(21)
1.4 光与分子的相互作用	(27)
1.4.1 分子的电子状态	(27)
1.4.2 分子对辐射的吸收	(32)
1.4.3 激发态分子的退激途径	(35)
1.4.4 激发态的辐射过程	(37)
1.4.5 激发态的无辐射过程	(40)
1.4.6 激发态的寿命	(40)
1.4.7 能量传递过程	(42)
1.4.8 光谱数据与分子能态	(47)

1.4.9	激发态分子的初级光化学反应	(53)
第二章	反应机理和动力学	(55)
2.1	反应机理的研究	(55)
2.1.1	定性方法	(55)
2.1.2	定量方法	(61)
2.2	光化学反应动力学	(71)
2.2.1	局部速率和总速率	(71)
2.2.2	光化学反应动力学原理	(73)
2.2.3	光化学反应速率方程的建立	(81)
2.2.4	温度对反应速率的影响	(84)
2.2.5	吸光强度对反应速率的影响	(87)
2.2.6	波长对反应速率的影响	(94)
2.2.7	反应物浓度和惰性组份 对反应速率的影响	(97)
第三章	光化学的实验方法	(100)
3.1	光化学中使用的光源	(100)
3.1.1	太阳光	(101)
3.1.2	汞灯	(104)
3.1.3	高压氙灯	(111)
3.1.4	荧光灯	(112)
3.1.5	碳弧灯	(112)
3.1.6	激光器	(113)
3.2	光反射器	(116)
3.2.1	光反射镜	(116)
3.2.2	光导纤维	(118)
3.3	光谱带的窄化方法和设备	(119)
3.3.1	单色仪	(120)
3.3.2	化学滤光液	(122)

3.3.3	光学滤光片	(125)
3.4	光化学反应容器	(130)
3.4.1	光窗材料	(130)
3.4.2	光化学反应容器	(131)
3.5	光谱测量方法和设备	(138)
3.5.1	吸收光谱的测量	(138)
3.5.2	荧光光谱的测量	(139)
3.5.3	磷光光谱的测量	(144)
3.6	光强度的测量	(147)
3.6.1	化学露光计法	(148)
3.6.2	光电管法	(157)
3.7	量子产率的测量	(159)
3.8	短寿命中间物的检测	(165)
第四章	光化学反应	(171)
4.1	单分子解离	(171)
4.2	分子重排(异构化)	(173)
4.3	光加成反应	(177)
4.4	光氧化反应	(185)
4.5	光还原反应	(190)
4.6	光取代反应	(194)
4.7	光消除反应	(199)
4.8	光敏聚合反应	(208)
4.9	金属离子和配位化合物的光化学反应	(210)
4.10	光催化反应	(215)
4.10.1	太阳能光解水	(216)
4.10.2	有机光催化反应	(222)
4.10.3	无机光催化反应	(226)
4.11	光合作用	(226)

4.12	化学发光	(228)
4.13	光致导电	(232)
第五章	光化学的应用	(234)
5.1	信息的影像记录	(235)
5.1.1	银盐照相	(235)
5.1.2	非银盐照相	(236)
5.2	光致抗蚀和光化学表面涂层	(241)
5.2.1	光致抗蚀	(241)
5.2.2	光敏固化涂料和发光涂料	(246)
5.2.3	光稳定剂和光敏性粘合剂	(248)
5.2.4	光固化油墨	(256)
5.3	光化学合成	(258)
5.4	光化学分离	(272)
5.4.1	光化学分离的特点	(272)
5.4.2	铜系元素的光化学分离	(274)
5.4.3	过渡金属和镧系元素的光化学分离	(279)
5.5	太阳能变换和贮存	(281)
5.5.1	光电变换	(281)
5.5.2	太阳能光解水制备氢和氧	(285)
习题		(289)
附录		(298)
附录 1	某些物理常数值	(298)
附录 2	常用溶剂的透明波长范围	(299)
附录 3	未除气的常用溶剂中氧的浓度	(300)
附录 4	某些化合物的折射系数	(301)
附录 5	基态原子的电子结构和光谱项	(303)
附录 6	某些敏化剂和猝灭剂的三线态能量	(307)
附录 7	取代苯的吸收光谱特征数据	(308)

附录 8	发色团和助色团吸收光谱特征数据	(309)
附录 9	不同光学材料折射系数 与波长的关系(18°C)	(311)
附录 10	某些化学键的近似解离能 ($R-R'_{(g)} \rightarrow R_{(g)} + R'_{(g)}, \Delta H^{\circ}_{298}$)	(312)
附录 11	稀土元素的主要吸收谱带的 峰值波长(\AA)	(314)
参考文献	(315)

第一章 光化学的基本原理

1.1 引言

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,当时引起了化学家和物理学家的极大兴趣,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。1817 年,Grotthus 综合了十余年来各国科学家关于光化学研究的有关成果。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,即:只有被物质吸收的光才能诱发该物质发生光化学反应。未被吸收的光只能引起原子、分子、离子的瞬时扰动,不能诱发这些粒子发生化学变化。1900 年,Cimician 等人相继报道了他们在有机光化学领域中的科研成果。1905 年,Einstein 又提出了能量量子化概念,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。此后的 40 年中,有机光化学的研究领域十分活跃,但此间所涉及的多为气相中发生的光化学反应。到本世纪 50 年代初才开始对液相和固相中的光化学反应进行较为广泛的研究,同时无机光化学的研究也开始活跃起来。虽然无机光化学的研究起步较晚,但由于可见光和紫外光辐射能诱发绝大多数过渡元素、铜系元素和镧系元素的化合物发生在通常条件下热化学方法难以实现的化学变化,因此近四十年来无机光化学领域的研究十分活跃。尤其是近年来,太阳能利用研究的积极开展已成为这一领域的显著特点。

光化学是化学学科领域中发展较快的一个分支。它的任务是研究光与物质相互作用所引起的物理变化和化学变化,涉及由可见光和紫外光所引发的所有化学反应。由于它与电磁辐射和物质的相互作用有关,所以光化学这一学科领域处于化学和物理学的交叉点。在讨论光化学问题时,必须考虑有关的光物理过程。例如物质对光辐射的吸收和发射过程,虽然这些过程不属于化学变化,但是对光化学领域来说,它是必不可少的研究内容。

光化学所涉及的领域颇为广泛,例如植物的光合作用、动物的视觉损伤与恢复、紫外线杀菌、食品保鲜等都与光化学有关。日常工作中经常遇到的很多现象,例如纤维制品的着色和退色、塑料制品的老化,摄影中的显像等也都直接或间接地与光化学反应相联系。光化学的研究和光化学技术开发,在发展基础理论、合成新型材料、开发新能源、环境保护、生物工程、物质分离与纯化、同位素分离等领域占有重要地位,并展现出越来越广泛的应用前景。

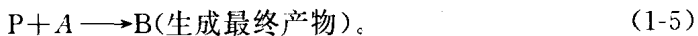
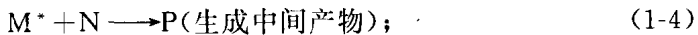
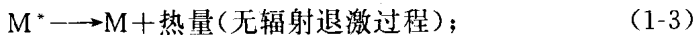
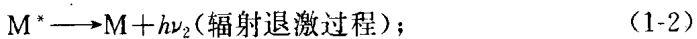
在光化学反应的应用研究范围里,人们尤为关注的是研究与开发那些热化学方法难以生产的新产品和采用光化学合成方法或改用光化学途径可以降低生产成本的新技术。在研究中,不仅关心提高目的产物的产率,而且要鉴定产物的类别、测定生成速率、观测反应物从吸收光辐射至形成最终产物所经历的反应途径,力求对光化学反应机理和动力学进行有益的探讨和描述。现代的物理和化学方法、先进的科学仪器与测量技术为光化学领域的基础研究、开发和应用提供了有利条件。

光化学是边缘学科,为了学习和掌握这一门科学,读者应有一定的光物理学、光谱学、量子化学和结构化学的基础知识。从事光化学研究的科技工作者,不仅自身要熟悉光化学学科的基础理论和实验技术,而且往往需要与其它学科的科技工作者互相配合和协作。

光化学和热化学这两个化学分支的基础理论并无本质差别。

用分子的电子分布与重新排布、大基团的立体效应和诱导效应来解释化学变化和反应速率等等,对所有化学反应都是适用的。光化学反应与热化学反应的主要区别在于光化学反应是由物质吸收光子能量使物质粒子(原子、分子、离子)由基态激发到能级较高的激发态,随即发生化学反应,而热化学反应是由基态开始发生化学反应的。因原子、分子、离子的激发态与其基态的电子排布不同,从而导致化学反应性能的差别。与热化学反应相比,光化学反应的主要特点有:

(1)光化学反应是从物质吸收光子开始的。任一光化学反应都是从物质(原子、分子、离子)的基态吸收光子形成激发态开始的,随后由激发态发生化学反应。这是光化学反应与热化学反应在反应过程顺序上的差别。在讨论光化学反应过程时,常常把基态分子吸收光子形成激发态分子,随后所发生的涉及激发态的反应步骤称为光化学反应的初级过程,把由初级过程中形成的中间产物及其所发生的后继反应步骤,称为光化学的次级过程。例如



把这个光化学反应过程中的式(1-2)至式(1-4)称为光化学初级过程,式(1-5)称为光化学次级过程。较复杂的光化学反应一般都包含初级过程和次级过程。

(2)一个有效的光化学反应是激发态分子化学退激与物理退激过程相竞争的结果。光化学中,把由激发态分子(或原子、离子)产生中间产物或直接生成产物的过程称为化学退激过程;把激发态分子(或原子、离子)光辐射退激和无辐射退激的过程称为物理退激。由于激发态的寿命很短,对于一个有效的光化学反应,欲生

成大量的光化学反应产物,则激发态的化学退激过程速度常数应足够大,否则难于与快速的辐射退激等激发态的物理退激过程相竞争。有许多光化学反应,由于化学退激过程的速率常数小,与快速的物理退激过程相竞争的结果,生成光化学反应产物很少,甚至表观上观察不到光化学反应发生。

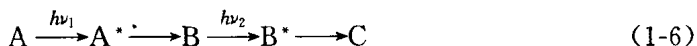
(3)光化学反应与热化学反应相比,其反应的选择性更强。虽然用来判断化学反应可能性的热力学规律适用于不同的化学领域,但光化学与热化学之间存在某些差别。从化学热力学来说,由于电子激发态的内能比基态的内能高,导致由激发态形成反应产物的选择性更强,尤其在激发态分子的中间产物是自由基、自由双基、有应力作用的环状化合物时更为明显。

在光化学反应中,由于各个反应步骤所涉及的能量变化差异很大,其中某一个或某两个反应步骤的速率常数比其余反应步骤的速率常数可能要大几个数量级。因此,激发态、中间物和产物之间往往不能达到热平衡,所以反应体系的动力学模型对于解释反应历程具有重要意义。

(4)对于光化学反应来说,用光源辐照反应体系,不仅能够提高化学反应速率,而且可以改变化学反应平衡状态。对于某一热化学反应体系来说,在一定温度下其反应平衡常数限定了该反应能够达到的程度。若这一反应中的某一反应物吸收光子,形成激发态,随后能够发生光化学的初级过程和次级过程,并形成与热化学反应相同的产物,那么由于激发态分子比基态分子形成产物的选择性更大,所以增加了该反应的正向反应速率。在光辐照下正向反应速率比热力学平衡状态下的正向反应速率大,使反应平衡向右移动,这表明了光化学反应与热化学反应的差别。光辐射对化学平衡移动程度的大小与产生激发态分子的数量和激发态分子的性质有关。欲使这一化学平衡移动存在,则激发态分子的寿命要足够长,否则难于发生光化学反应。

一个只有在光辐照下才能发生的化学反应中,其反应产物的产率与光源辐射强度、反应物吸光量、激发态分子寿命等因素有关。理论上,延续光辐照的时间,可以使反应物完全转化,对于只生成一种产物的反应,反应产物的产率可以达到100%。而热化学反应中,反应物的一次转化率和一次反应生成产物的产率均受热力学平衡的限制。

(5)光化学反应产物和产物的产率与光源辐射波长密切相关。对于一个连串光化学反应,例如:



按照光化学第一定律,即只有被物质吸收的光才能引起该物质发生光化学反应,若选用的光源同时发射 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 两个波长的光,分别可被起始物 A 和中间产物 B 吸收,则这一连串的光化学反应可以连续进行下去。若光源只辐射 $h\nu_1$ 波长的光,则反应只能进行到产生产物 B,下一步反应不能继续下去。不难看出,当用辐射 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 的光源照射时,产物 A 和 B 的产率与 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 的光子通量密度、光辐照时间、量子产率等因素有关。对于一个光化学可逆反应,例如



这种可逆光化学反应的平衡状态强烈地受光源辐射波长、起始物 A 和反应产物 B 对 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 的吸收能力及正向和逆向反应的量子产率等因素的影响。若光化学反应的目的产物是 B,则应选择发射 $h\nu_1$ 的光通量密度高,发射 $h\nu_2$ 的光通量密度低的光源。更理想的是选用不发射 $h\nu_2$ 的光源作为这类光化学可逆反应的光源。

1.2 与光化学相关的光物理性质

光化学反应是从反应物吸收光子开始的。光化学第一定律指出,只有被分子(原子、离子)吸收的光子才能诱发体系发生化学变

化。当分子吸收光子被激发到具有足以破坏最弱化学键的高能级激发态时,才可能引起化学化应。因此,光化学反应需要具有一定能量的光子来诱发。本节仅对与光化学相关的光物理性质做简要介绍。

1.2.1 光的波动性

光是在垂直于传播方向并又互相垂直的两个平面上相互交变的电场和磁场,其电场和磁场在空间各点的依时强度,可以用图1-1所示的正弦函数来描述。电场强度 E_y 和磁场强度 H_z 与传播方向 x 和传播时间 t 之间的关系表达式为

$$E_y = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-8)$$

$$H_z = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-9)$$

其中, A ——电场矢量振幅;

ϵ ——介质的介电常数;

μ ——介质的磁导率;

λ ——光的波长;

ν ——光的频率;

x ——光的传播方向。

在真空中, $\epsilon = \mu = 1$; 在空气中可以视为 ϵ 和 μ 值近似为 1。

1.2.2 光的波长和能量

光是电磁辐射,可以用 λ (波长)、 ν (频率)、 E (光子能量)、 c (光速)来表示其特征。这些表征光的性质的物理量之间的关系为

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{1 个光子的能量}) \quad (1-10)$$

$$E_N = N h \nu = N h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{1 摩尔光子的能量}) \quad (1-11)$$

其中, E ——光子的能量;

h ——普朗克常数;

ν ——光子频率;

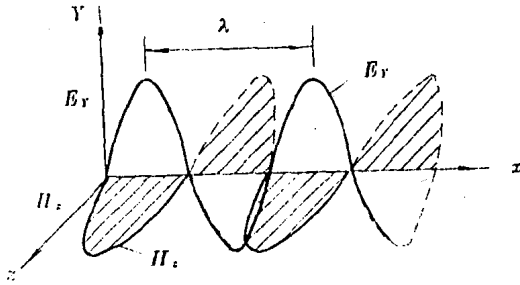


图 1-1 光波的瞬时电磁场强度 E_y 和 H_z 与传播距离的关系

λ ——光子波长；

c ——光速；

N ——阿佛加德罗常数。

(1-10)式用于计算某一波长的 1 个光子的能量,(1-11)式用于计算某一波长的 1 摩尔光子的能量。在光化学中,有时把 1 摩尔光子称为 1 爱因斯坦。

光是量子化的,光化学体系中,光的发射、吸收和透射过程都是以整数个光子进行的。1 个分子吸收 1 个光子就有可能被激发到比基态高 1 个光子能量的激发态。在光化学著作和文献中常用的能量单位有 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 eV 、 cm^{-1} 等。应当指出, cm^{-1} 作为能量单位来使用,严格说来是不正确的,因为与光的性质有关的波数虽然与光的能量有对应的关系,但其定义是指每厘米长度中波长的倍数。

利用(1-12)式可以计算出以不同能量单位表示的光子能量 E

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{3.634 \times 10^{-16}}{\lambda} (\text{Cal}) = \frac{1.986 \times 10^{-15}}{\lambda} (\text{J}) \\
 &= \frac{1.24 \times 10^4}{\lambda} (\text{eV}) = \frac{1.197 \times 10^6}{\lambda} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 &= \frac{2.865 \times 10^5}{\lambda} (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1-12)
 \end{aligned}$$

其中, λ 为光子的波长, 单位为 nm。

光化学中表示光辐射的能量单位之间的关系和不同波长的光具有的能量分别示于表 1-1 和表 1-2 中。

表 1-1 光化学中光辐射能量单位间的关系

$1\text{erg/molec} = 1.440 \times 10^{13} \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.242 \times 10^{11} \text{eV} = 5.035 \times 10^{15} \text{cm}^{-1}$
$1\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.947 \times 10^{-14} \text{erg} \cdot \text{molec}^{-1} = 4.336 \times 10^{-2} \text{eV} = 3.498 \times 10^2 \text{cm}^{-1}$
$1\text{eV} = 23.06 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.602 \times 10^{-12} \text{erg} \cdot \text{molec}^{-1} = 8.066 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$
$1\text{cm}^{-1} = 2.859 \times 10^{-3} \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.986 \times 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{molec}^{-1} = 1.240 \times 10^{-4} \text{eV}$

表 1-2 光辐射波长和相应的能量

光辐射波长范围的近似划分	代表性的波长, nm	频率, cycles \cdot sec $^{-1}$	波数, cm $^{-1}$	能量, kcal \cdot einstein $^{-1}$
远红外	10000	3.00×10^{13}	1.00×10^3	2.86
近红外	1000	3.00×10^{14}	1.00×10^4	28.6
可见光	红	4.28×10^{14}	1.43×10^4	40.8
	橙	4.84×10^{14}	1.61×10^4	46.1
	黄	5.17×10^{14}	1.72×10^4	49.3
	绿	5.66×10^{14}	1.89×10^4	53.9
	蓝	6.38×10^{14}	2.13×10^4	60.8
紫	7.14×10^{14}	2.38×10^4	68.1	
近紫外	300	1.00×10^{15}	3.33×10^4	95.3
远紫外	200	1.50×10^{15}	5.00×10^4	142.9

1.2.3 光化学中适用的光

光化学反应中, 分子吸收的光子所具有的能量与化学反应中分子的能量变化相适应才能引起化学变化。光化学中适用的光, 其具有的能量应足以使化学键断裂, 此能量对应应有相应波长范围。例如, Br_2 分子的 $\text{Br}-\text{Br}$ 键和 CH_4 分子的 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂需要的能量分别是 $46.2 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $99.5 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 物质吸收波长 $>$