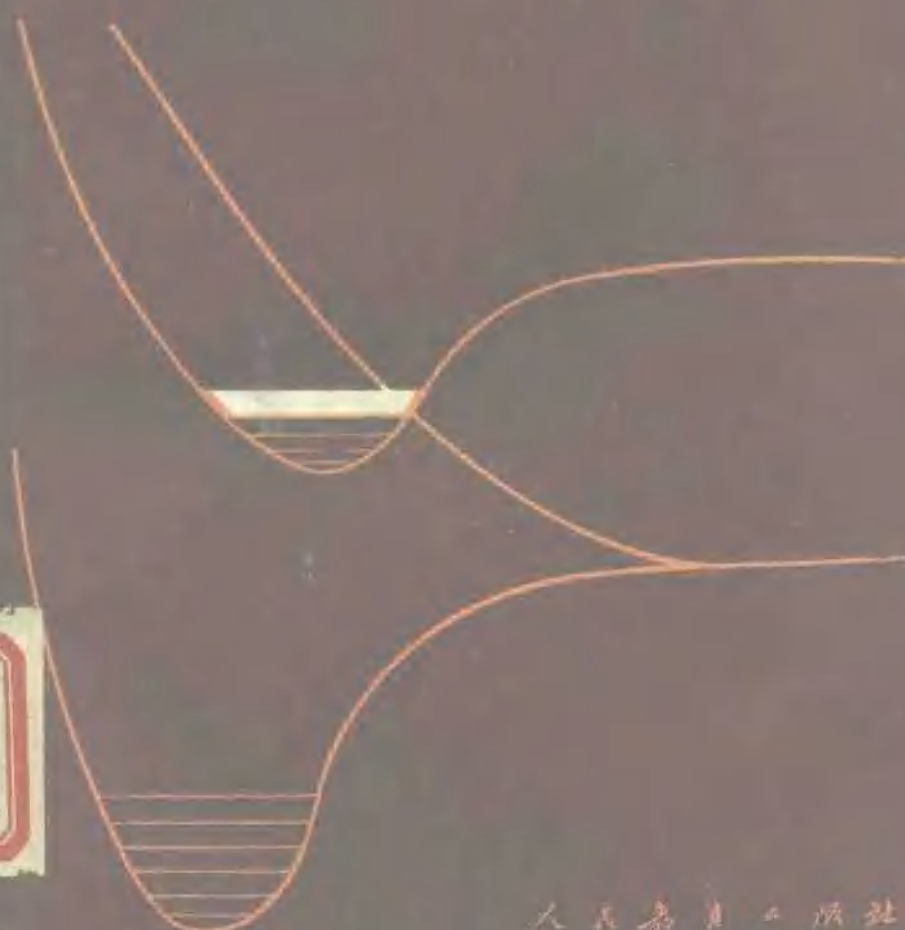


高等学校教学参考书

[英] P. 苏班 著

中山大学 陆志刚 译

光化学原理



人民教育出版社

54.2/
261

高等学校教学参考书

光 化 学 原 理

[英] P. 苏班著

中山大学 陆志刚 译

zks74/18



内 容 简 介

本书系英国皇家化学会编写的教师丛书之一,该书扼要介绍了光化学的基本原理和在有机化学、无机化学、生物化学中的应用,也提到了光化学在工业中重要性。本书可以作为理、工、农、医等高等院校师生和相应的科技人员参考。

高等学校教学参考书

光化学原理

[英] P. 苏班著

中山大学 陆志刚译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

青浦任屯印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 2.625 字数 60,000

1982年2月第1版 1983年6月第1次印刷

印数 00,001—10,000

书号 13012·0714 定价 0.36 元

译者的话

P. 苏班著的《光化学原理》是英国皇家化学学会编纂的 23 本“教师丛书”之一。作者以通俗流畅的笔法和精练的语言，既高度概括，又深入浅出地全面阐述了光化学的基本原理及它在各个领域中的简要应用。对于非光化学专业的化学教师和化学工作者，用较少时间就可初步了解这个领域，从而扩展思路和视野。对理、工、农、医等科大学生，特别是化学系的大学生，肯定可以从本书中获得有益的知识，因为光化学发展到今天，不仅在化学领域，而且在农业、能源、生物及许多学科领域和工业部门有着广泛和重要的用途。读者可以通过本书，迈进“山门”，为深入学习和攀登光化学领域的高峰打下初步基础。

本书译稿蒙袁全同志细心校阅。李曼孚副教授、张佛运讲师及吉林大学的蔡镛生教授、李铁津副教授对本书的译出曾给予关心和鼓励，在此谨致以衷心的感谢。

由于译者水平所限，谬误在所难免，敬希读者批评指正。

译者

1982 年 1 月于中山大学

目 录

1. 光化学过程	1
定义, ; 光和化学体系的相互作用, ; 光反应和暗反应, ; 光化学反应的特征, ; 光化学反应中过程的顺序	
2. 分子的能态	6
分子激发的类型, ; 激发能量, ; 原子的电子态, ; 波函数, ; 轨道的对称性, ; 吸收与发射, ; 分子的电子状态, ; 分子轨道的对称性, ; 分子的吸收光谱, ; 分子的发射光谱, ; 磷光和三重态, ; 迟滞荧光, ; 能级图, ; 系统间窜跃, ; 夫兰克-康登原理, 激发态分子的物理性质, ; 由激发态发生的光发射和化学反应, ; 激发态的无辐射退活化, ; 经典动力学和热力学在光化学反应中的应用, ; 反应在能量上的可能性, 。	
3. 有机光化学反应	33
单分子离解, ; 单分子重排(异构化), ; 酸-碱平衡, ; 双分子加成反应(受激准分子), ; 光还原, ; 光氧化, ; 取代反应, ; 电子转移反应, ; 光导, ; 化学发光, ; 原子敏化反应, ; 敏化作用与猝灭, ; 分子结构和光化学反应能力, 。	
4. 无机光化学反应	58
盐的还原, ; 金属络合物的光反应, ; 溶液中的离子, 。	
5. 生物的光化学反应	61
光合作用, ; 光生态学, ; 视觉, 。	
6. 光化学的实验室技术	67
照射, ; 露光测定法, ; 光谱测定法, ; 闪光光解, 。	
7. 光化学的实用和工业意义	74
光复制工艺, ; 染料, ; 农药的光稳定性, 。	
常用数据表	77

1. 光化学过程

定义

光化学过程是只有在光的作用下才进行的化学反应。

有许多光化学反应，涉及有机和无机化学、以及生物化学领域。对光化学实际重要意义的认识是从光合成、视觉和光色互变等生物过程对光的依赖关系得出的。

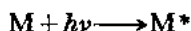
因为它与电磁辐射和物质的相互作用有关，所以光化学处于化学和物理的交叉点。因此在讨论光化学过程时，也必须考虑物理过程，例如光的吸收和发射，这个过程不包括严格的化学变化。

光 从根本上说，可见光应理解为近紫外和近红外的电磁辐射。这种对光化学作用有效的、在波长范围方面的限制，后面将详细解释。从光化学的目的来看，应该认为光是由能量 $E = h\nu$ 的独立光子组成的， h 是 Planck 常数（其数值见常用数据表）而 ν 是光的频率。光的这种图象，对光化学来说，是必不可少的。简单的波理论不能解释光化学反应的主要特征。

光和化学体系的相互作用

只有被吸收的光才能导致光化学效应。这个意思是明显的，长期以来被称为光化学第一定律 (Grotthus-Draper)。

初级相互作用是一个分子和一个光子间的相互作用。可以用很普遍的式子写出



M 表示分子， $h\nu$ 是光子或光量子，而 M^* 是处于‘激发态’的分子。

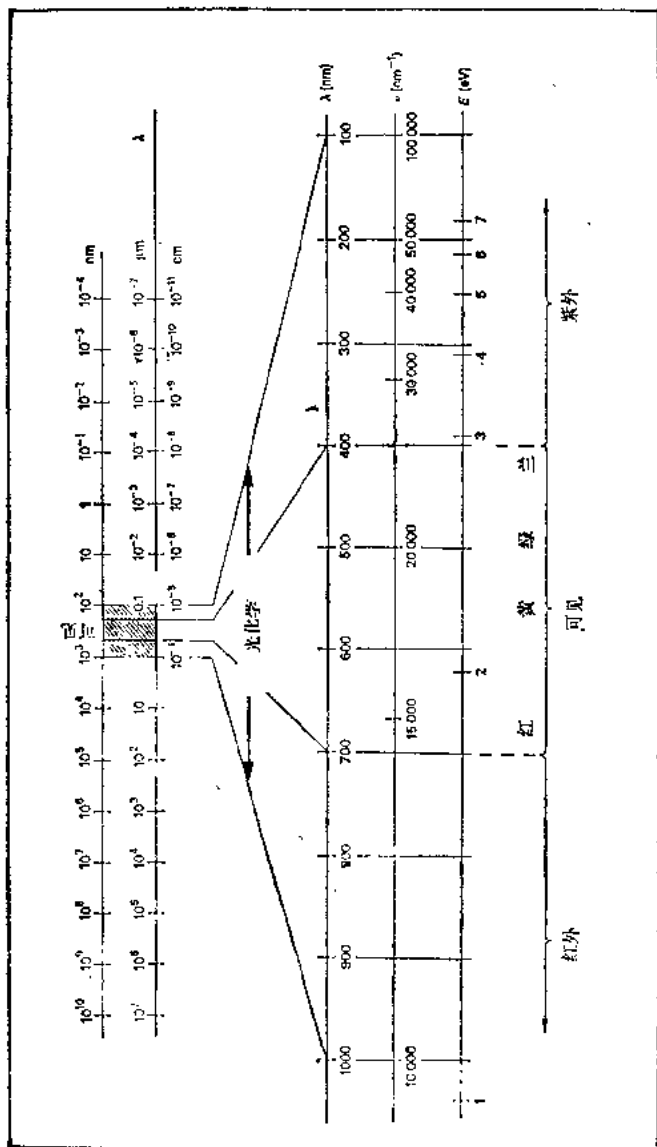


图 1 电磁辐射

正如反应式所指出的,受激分子是具有额外能量 $h\nu$ 的分子 M 。正是这一额外能量及其所赋予分子的特殊性质引起光化学过程。

在分子规模上,光化学反应以一个分子吸收一个光子开始。由此分子被激励成一种激发态。受激的分子是一种新的化学粒子,它具有自己特殊的化学和物理性质。

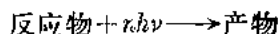
光反应和暗反应

在某些情况下,光对化学反应的效应可能表现为只不过是对于暗中也能进行的反应起加速作用。虽然明显的相似,但最重要的是对‘暗’和‘光’反应间的充分区别。光反应是激发分子 M^* 的反应,而暗反应则是通过基态分子 M 进行的。它们相似是巧合的。光催化 这一术语常被用来描述光化学反应。这是不幸的,因为光不应当和化学催化剂相比较。真正的催化剂在反应末了没有发生变化,而光却被吸收掉。催化剂只改变化学变化的动力学,但不改变热力学平衡本身;相反,许多光化学反应,却引起化学体系中自由能至少是暂时的增加(例如光合成)。

被光催化的反应,这一说法的原意,是指可找到的那种在暗中和在光中都能增加速度的反应。然而,这种相似是表面的,而光的作用不应当和化学催化剂相比较。

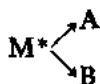
光化学反应的特征

通常,在一个只有光才能进行的反应中



产率 在一般的化学反应中,能够得到的产物的最大产率可以用处于热力学平衡时反应物转变成产物的百分数来定义。在光化学反应中,产率实际上取决于样品所吸收的光的量,在长时间照射时,往往可能获得接近于定量的产率。

光化学平衡 在实践中光化学反应的产率可能为多种因素所限制: (i) 竞争反应的发生, 例如



当所有的M反应掉时, 就按照两个过程的量子产率得到A和B的混合物; (ii) 产物进一步发生光化学反应。如果 $M^* \rightarrow A$, 但A能够吸收照射光且它又接着按 $A^* \rightarrow B$ 进行光化学反应, 则可以得的A的最大产率将取决于许多复杂的因素(照射的波长, 量子产率, 等等); (iii) 真正光化学平衡的存在



这个平衡将显著地依赖于照射的波长。(iv) 暗逆反应的存在



量子产率 光化学反应的量子产率(或量子效率)被定义为吸收每一个光子所生成的产物的分子数

$$\phi = \frac{\text{生成产物分子的数目}}{\text{吸收光子的数目}}$$

这是产物生成的量子产率的定义。同样可以定义反应物消失的量子产率:

$$\phi = \frac{\text{反应物分子消失的数目}}{\text{吸收光子的数目}}$$

这些量子产率通常小于一, 但在某些特殊情况下, 它们可以大于一, 例如链反应的情况。

光化学反应中过程的顺序

任何光化学变化都以一个分子M吸收一个光子和生成一个激发态的分子 M^* 开始



激发态分子 M^* 现在可能进行化学反应，或者通过重排，或者，例如，通过同另外的粒子 N 起反应



在化学上这个包含有激发态分子 M^* 的步骤 (b)，属于初级光化学过程。此后产物 P 可能进行进一步的反应，叫作次级过程。这些是暗反应，其结果是生成最终的、稳定的产物。

深造读物

J. Calvert and J. N. Pitts Jr., *Photochemistry*, p 1-22. New York: Wiley, 1967.

R. P. Wayne, *Photochemistry*, p 25. London: Butterworths, 1970.

A. Cox and T. J. Kemp, *Introductory Photochemistry*. London: McGraw-Hill, 1971.

2. 分子的能态

初级光化学过程包含激发态分子 M^* 的化学反应, 它是由基态分子 M 吸收一个光子产生的。现在来考察这些激发态分子的性质是重要的。

分子激发的类型

转动激发需要的能量最小。这种激发导致分子围绕适当的轴旋转。但是在化学上分子却没有变化。

对于较高的能量, 分子可能被激励到振动激发态。这时分子在化学上仍然是不变的, 该能量以分子不同部位的振动形式出现。对于更高的能量, 分子将出现电子激发, 一个或几个电子被激励到较高的能量轨道。光化学反应就在分子的这些电子激发态上发生。

一个分子具有许多电子状态, 其中之一是基态, 所有其它的状态则为能量增加了的激发态。图 2 表明每个电子能级如何包含振动亚级 (v), 振动亚级又如何包含若干转动亚级。在非常高的能量时到达了吸收连续, 这里, 被吸收的电磁辐射的量子使分子电离或离解:

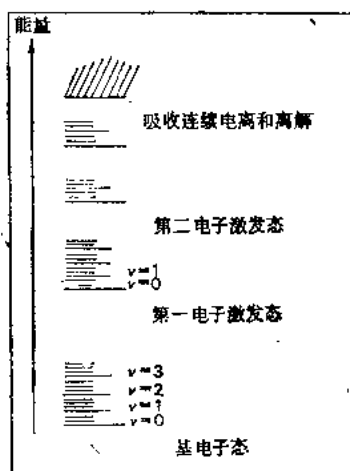
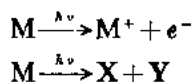


图 2. 多原子分子中电子、振动和转动态的划分



激发能量

对于单个的原子或分子, 状态的能量通常用电子伏特 (eV) 表示; 在化学家们的应用中, 能量也用千卡每摩尔表示。国际单位是千焦耳 (kJ) 每摩尔且 $1\text{eV} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{J}$ 。根据关系式 $E = h\nu$, 电磁辐射的频率 ν 和给定的能量 E 是等值的。光谱学家常用波数代替频率; 波数是频率除以光速 c 。

除了频率或波数外, 波长也常被引用:

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

波长仍然常用 $\text{\AA}$ 为单位表示 ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$), 但国际单位现在是用毫微米 ($1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$)。

图 3 给出了对应于不同激发类型(转动、振动、电子)的能量, 波

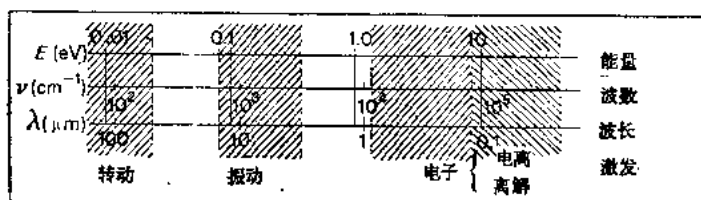


图 3 状态的能量和辐射的特征

数和波长的概念。室温时, 分子热激发的能量是 $RT = 144 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如果以此和图 3 中的数值比较, 可以看出‘热’分子(从热气体含义上)的能量主要是平动和转动能量。除了 $v=0$ 外, 某些最低振动能级也可以分布, 但电子激发则实际上不可能通过热获得。

原子的电子态

原子的波尔模型为讨论电子态的性质同光的吸收和辐射过程提供了最简单的例子。在这个模型中电子占有的一些分立的轨道，或者说占有随半径的增加而增加能量的三维空间的轨道。

这些轨道是用量子数来描述的。主量子数 n ($n=1, 2, 3$ 等) 是同从核至电子的平均距离有联系。角量子数 L ($L=0, 1, 2 \dots (n-1)$) 则和轨道的形状有关 ($L=0$ 是球形轨道)。

被 n 和 L 值所确定的任何轨道可以容纳两个电子，它们必须具有不同的自旋量子数(保里不相容原理)。自旋量子数可以取以

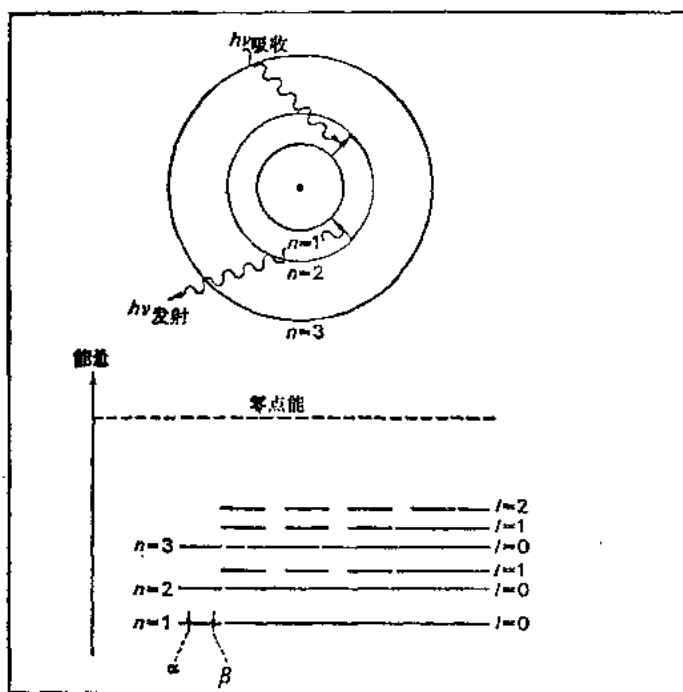


图4 氢原子轨道的能量

$\hbar/2\pi$ 为单位的 $S = \frac{1}{2}$ 或 $S = -\frac{1}{2}$ 二值之一。通常用符号 α 和 β 分别表示 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。

如果光子的能量对应于分立轨道间的能量，则电磁辐射的光子被吸收就是可能的。类似地，当电子从外层轨道跳回到内层轨道时，原子就发射出量子。孤立原子吸收光的频率和发射的频率是相同的。

原子的基态是所有电子按能量增加的次序填入可用轨道的状态。电子激发态是一个或多个电子占据较高能量的轨道，并在较低的轨道留下一个或多个空位的状态。基态只能吸收，而不能发射光。激发态可以或者发射光(这样能量下降到基态或回到较低的激发态)或者吸收光(这样能量上升到较高的激发态)。

波函数

轨道可以用其波函数 ψ 定量地定义。 $\psi^2(x, y, z)$ 表示被坐标 x, y, z (核在原点) 确定的点处所找到的电子机率。这样 ψ^2 在整个空间的积分值必须归一化等于 1 (即在空间某处找到电子的机率相当于一个确定值)。图 5 示出 s 轨道随核距离的变化。

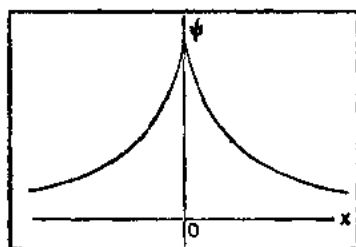
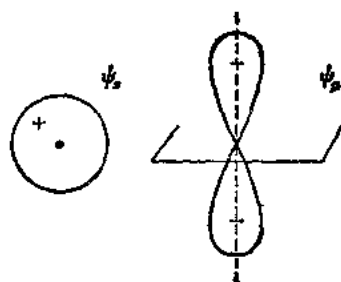


图 5 原子 s 轨道的波函数

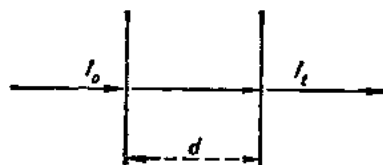
轨道的对称性

s 轨道是球形对称的；对于单独原子的波函数其符号是不定的，因为从 $+\psi$ 和 $-\psi$ 得到的 ψ^2 值都一样。 p 轨道对于其轴是对称的，而对于平面则是反对称的。实际上这就描述了 p 轨道参与决定键的取向作用的事实。



吸收与发射

考虑一束频率为 ν 和强度为 I_0 的单色光入射在厚度为 d 的试样上：



如果试样吸收了这一特定频率 ν 的光，则通过试样的透射光强度将为 I_t ，它由比耳(Beer)定律给出：

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon c d}$$

c 是试样中吸收光的分子的摩尔浓度， ϵ 是在频率 ν 处吸收光的分子的摩尔吸收系数，而光程长 d 则用厘米(cm)表示。比耳定律只有在单色光条件下才能精确地应用，所以当使用的是一定的波长

范围时必须加以注意。

光的发射可以是自发的或者是受激的。任何受激的原子或分子都将最终通过自发发射而失去额外的能量，这是以实际寿命或半衰期来表征的。一个试样从强度 I_0 开始，经时间 t 后，其发射强度为

$$I_t = I_0 e^{-kt}$$

k 为发射速度常数。平均辐射寿命为 $1/k$ 。注意这里的寿命和放射性蜕变动力学中所用的“半衰期”并不相同；在定义上半衰期是到达 $I_t = \frac{1}{2} I_0$ 后的时间，而平均辐射寿命则是到达

$$I_t = \frac{1}{e} I_0$$

后的时间。

分子的电子状态

分子是由多个原子键合作用在一起形成的。例如在 H_2 分子

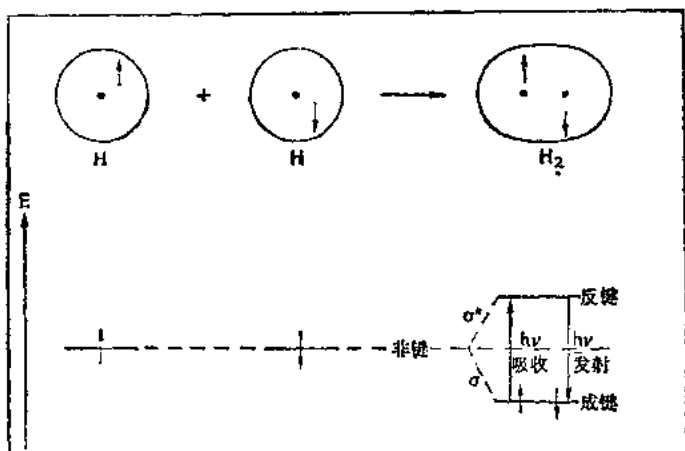


图6 非键原子轨道可组合为成键或反键分子轨道，电子在这些轨道间的跃迁对应于被分子吸收或发射的光。

中,两个电子共享一个分子轨道,这个轨道是用量子数 $n=1, L=0$ (图6)所描述的两个原子的 s 轨道叠加而成的。图6示出了从具有非键 $1s$ 轨道的两个分开的原子转变为分子的过程,在分子中两个电子共享一个分子轨道,即较低能量的、成键 σ 轨道。这时还有较高能量的反键轨道 σ^* 存在,但在基态分子中这个轨道是空的。当一个电子从 σ 跳到 σ^* 时,就发生光的吸收;在相反的过程 σ^* 到 σ 中,则发生光的发射。当一个电子在 σ^* 轨道而另一个在 σ 轨道时,分子处于 $\sigma-\sigma^*$ 态。

对于有机光化学感兴趣的许多分子,我们须要讨论三种类型的轨道。 σ 轨道相应于价键概念中的单键; π 键对应于价键概念

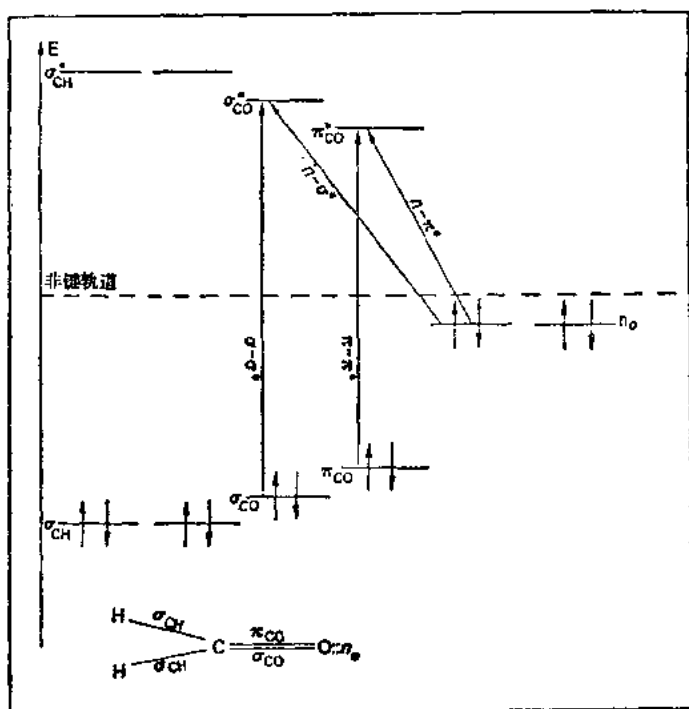


图7 甲醛中电子的配置