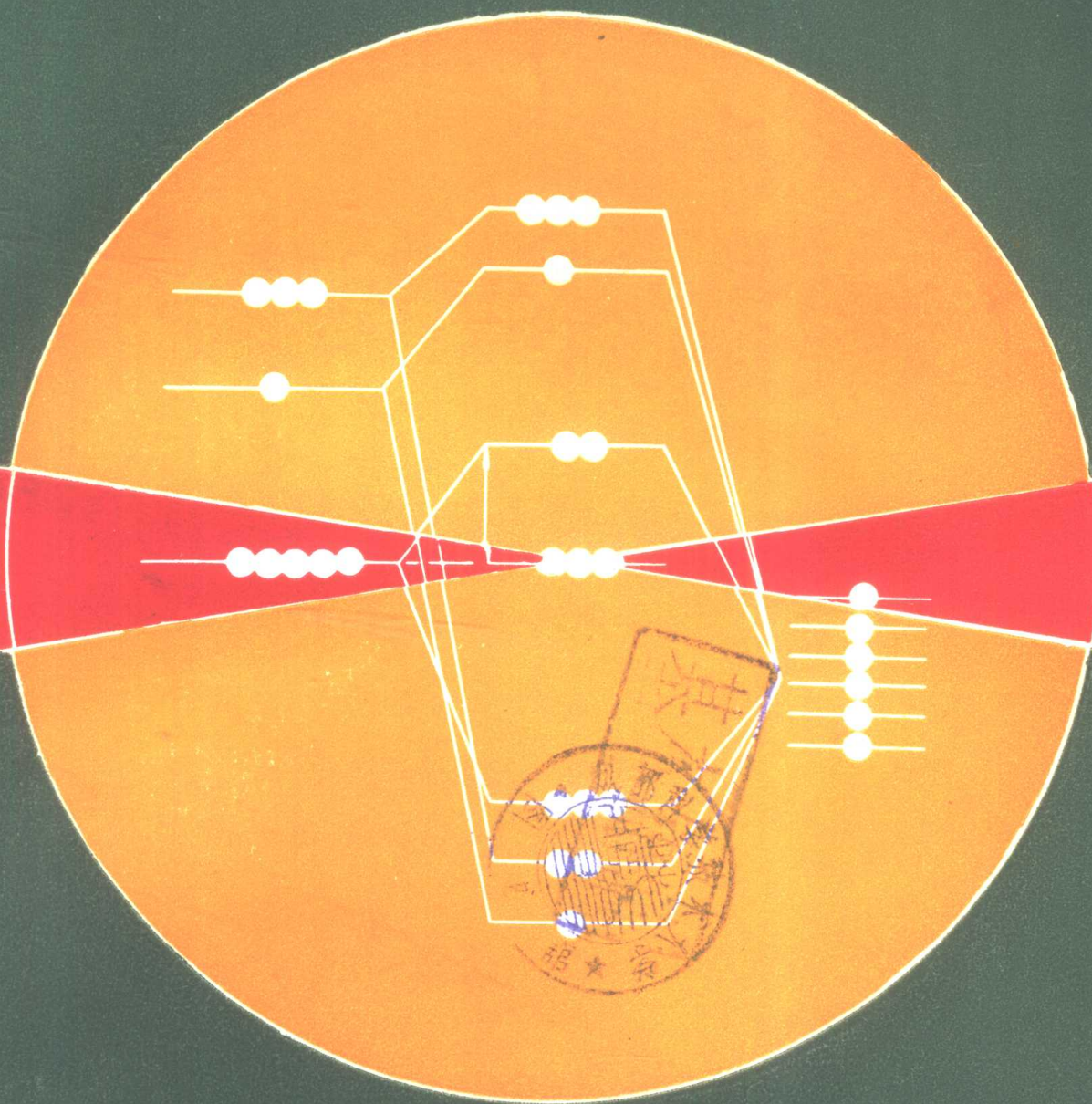


923978



光化学基础

〔印度〕 K. K. 罗哈吉-慕克吉 著

科学出版社

14
064

光化学基础

[印度] K. K. 罗哈吉-慕克吉 著

丁革非 孙万林 盛六四 等 译

胡照林 校

科学出版社

1991

内 容 简 介

本书较全面地介绍涉及光化学的基本概念和理论,详尽地讨论了光吸收机理、光化学和光物理的过程,展现了光化学的应用前景和现代研究课题,是一本极好的入门书。本书论述深入浅出,图文并茂,书末列出大量参考文献,可供读者进一步阅读参考。

本书可作为大学水平的教科书,适于化学、物理学、生物学的高年级学生、研究生阅读,也可供从事光化学教学和科研人员参考。

K. K. Rohatgi-Mukherjee

FUNDAMENTALS OF PHOTOCHEMISTRY

John Wiley & Sons, 1978

光 化 学 基 础

〔印度〕K. K. 罗哈吉-慕克吉 著

丁革非 孙万林 盛六四 等 译

胡照林 校

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1990年2月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1991年2月第一次印刷 印张: 16

印数: 0001—1300 字数: 360 000

ISBN 7-03-001905-9/O·376

定价: 15.80元

译者的话

光化学是化学的一个重要分支学科，是涉及物理和化学的交叉学科。光化学研究的是分子吸收紫外-可见光之后所发生的物理过程和化学变化。

相对说来，光化学是个不完善的学科。但自有了激光等新技术后，光化学得以蓬勃发展，使其研究和应用范围不断扩大。通过光化学反应可以合成像蛋白质、核酸等复杂的生物有机分子，以及用热化学难以合成的有机物；开展光化学在生物反应中的研究，可使我们认识光合成、趋光性、视觉等现象；将某些受到适当辐射会改变颜色的光敏性物质，应用在信息存贮和计算机的自显自灭的软片中；利用太阳能，进行光-电转换、光-化学能转换，解决能源危机的问题；了解光化学烟雾产生和消除的机制，这对开展环境科学的研究是必不可少的。

光化学在我国还是一个新开展的领域。为此，我们翻译了这本书以飨读者。

参加本书翻译工作的有：丁革非（北京1435信箱）、孙万林（北京122信箱）、盛六四（中国科学技术大学）、徐迎宾（中山大学）、颜达予（中国科技大学研究生院）、胡照林（中国科学技术大学研究生院）对全稿进行了审校工作。

由于译者水平有限，书中难免有许多缺点、错误，恳请读者批评、指正。

译者

1987年5月

序

不久以前，光化学还是一个薄弱学科，缺乏系统性，仪器设备不良。现在，理论为人们认识光与原子、分子相互作用提供了有效方法，并可买到有极高灵敏度和极高精度的测量设备。由于新光源、光电倍增器、电子仪器和色谱仪等的应用，致使这个学科的面貌发生了根本的改变。植物生长、视觉、光生物效应和高层大气化学的分子基础是目前正在高速开发的部分领域。很多领域的专家们发现，在他们的工作中光化学是必不可少的。这本书给出了光化学学科的全面描述，说明了光化学是怎样逐步发展到目前水平的。对于希望系统了解整个光化学领域知识的学生、教师和研究人員，本书将提供不可估价的帮助。

E. J. 鲍恩

1977年5月于牛津

EA005/08

前 言

在过去的十年中，人们在光化学方面的兴趣和活动有了惊人的增长。由于可调高强度激光束的问世，关于激发态的大量基础知识已经为人们知晓。这个领域里的工作发展如此之快，以致一些获得的知识在它们被充分领会之前又过时了。在这种形势下，或许另外编写一部教科书是有理由的。

本书可作为大学生的教科书，它也适合光化学、光物理学和光生物学领域中的毕业生、研究生阅读。在我从事多年的大学本科生和研究生光化学教学中，很难找到一部专一的教科书推荐给学生。对于光化学，我启蒙于鲍恩的《光的化学方面》(Chemical Aspects of Light)一书，它清楚地阐明了辐射和物质的相互作用及其后果。虽然自那以后，光化学又前进了一段路程，但我受它的影响最大。我受益于光化学方面现有书籍和文献，所有这些书籍都在参考文献的开头部分列出。J. B. Birks的《芳香族分子的光物理》，N. J. Turro的《分子光化学》，J. P. Simons的《光化学和光谱学》，A. A. Lamola和N. J. Turro的《有机光化学和能量转移》是其中的一部分。还有很多对我帮助极大的评述文章应该加进来，我从这些文章的一部分中引用过一些已被公认的图表。

正如书名所示的那样，这本书着重光化学的原理方面。第一章通过列出光化学的有关现象介绍光化学学科。由于光化学术语就是光谱学方面的术语，所以本书第二章所讨论的能级图和对称性很像是一个复习材料。第三章详细讨论光吸收的机理，因为吸收几率构成了光化学的基础。在人们领会光化学之前，适当了解吸收过程是必要的。第四、五、六章是描述电子激发态性能和光物理过程的基础知识。因为激发态化学反应带来某些新概念，所以初级光化学过程构成一个独立部分。本书的其余部分主要涉及所获知识对某些典型光化学反应的应用。在第九章中，提出了某些正在积极开展和极为中肯的现代课题。最后一章介绍确定各种光物理和光化学参数的最新设备和技术。书中试图尽可能通过简单例证来阐述有关概念。在前六章每部分的末尾还给出了主要涉及的基础方面的摘要。

我要感谢大学拨款委员会批准了写这本书的计划并提供了必需的经费和便利。感谢国立书籍托拉斯给本书提供的补贴。我还要利用这个机会对我所收到的来自各地区的帮助和建议表示谢意。我深深地感激牛津大学我的老师 E. J. 鲍恩博士，他极为仔细地审查和“梳理”了整个原稿，提出了许多建议和批评，还为本书写了序。完全是由于他的鼓励，我才可能大胆地着手这样重大的写作计划。我也要感谢 C. N. R. Rao 教授、M. R. Padhye 教授和 H. J. Arnikaar 教授所提供的许多宝贵意见。还一定要提到 S. K. Chakraborty, A. K. Gupta, P. K. Bhattacharya, S. K. Ash, U. Samanta, S. Basu 和 Shyamsree Gupta，他们在多方面给了我帮助。一切都应归功于学者、诗人、教授 P. Lal 赠给我的吠陀经 (Vedas) 中的两行漂亮诗句：太阳的光轮——世界的灵魂。

没有更恰当的语言能表达出我丈夫S. K. Mukherjee博士的如此耐心，他容忍我写了儿遍书稿而不承担应尽的家务职责。在完成这项艰巨任务的过程中，他的不断鼓励给了我非常需要的道德和精神支持。

K. K. 罗哈吉-慕克吉

加尔各答

目 录

第一章 光化学简介	1
1.1 光化学的重要性	1
1.2 光化学定律	2
1.3 光化学和光谱学	4
1.4 单位和量纲	4
1.5 热发射和光致发光(荧光)	6
第二章 光和物质的性质	9
2.1 光与物质间的相互作用	9
2.2 辐射的波动性	9
2.3 辐射的粒子性	12
2.4 物质的二象性	12
2.5 原子的电子能态	13
2.6 选择定律	20
2.7 双原子和多原子分子	21
2.8 电子态的光谱项	24
2.9 轨道对称性和分子对称性	25
2.10 有机分子激发态的表示法	28
2.11 无机络合物的能级	32
第三章 光化学中辐射的吸收和发射机理	35
3.1 电偶极跃迁	35
3.2 Einstein关于吸收和发射现象的论述	36
3.3 含时Schrödinger方程	38
3.4 含时微扰理论	39
3.5 与实验测量的关系	44
3.6 电子跃迁强度	46
3.7 控制两个能态间跃迁的定则	48
3.8 光吸收的方向性	56
3.9 原子和分子的电子激发态的寿命	57
3.10 有机分子的电子跃迁类型	59
3.11 双光子吸收光谱	63
第四章 电子激发态分子的物理特性	66
4.1 电子激发时的性质变化	66
4.2 电子能、振动能和转动能	66
4.3 势能图	67
4.4 吸收谱带的形状和Franck-Condon原理	68
4.5 发射光谱	72
4.6 环境对吸收和发射光谱的影响	73

4.7	激发态偶极矩	75
4.8	激发态酸性常数—— pK^* 值	77
4.9	激发态氧化还原势	81
4.10	偏振光的发射	82
4.11	一些电子激发态分子的几何构形	87
4.12	Wigner自旋守恒规则	88
4.13	用闪光光解实验和激光束研究激发态	89
第五章	电子激发态分子的光物理过程	91
5.1	光物理途径的类型	91
5.2	无辐射跃迁——内转换和系间窜跃	93
5.3	荧光发射	98
5.4	荧光和结构	100
5.5	三重态和磷光发射	103
5.6	发射性能和电子结构	105
5.7	单分子过程的光物理动力学	108
5.8	状态图	111
5.9	延迟荧光	112
5.10	温度对发射过程的影响	115
第六章	双分子过程的光物理动力学	119
6.1	动力学碰撞和光学碰撞	119
6.2	气体和蒸汽中双分子碰撞和荧光猝灭机理	119
6.3	溶液中的碰撞	122
6.4	碰撞猝灭动力学: Stern-Volmer方程	123
6.5	猝灭的浓度依赖性和受激激基复合物的形成	126
6.6	外添加物的猝灭作用	131
第七章	光化学的初级过程	152
7.1	光化学反应分类	152
7.2	反应能态的速率常数和寿命	152
7.3	光强对光化学反应速率的影响	157
7.4	光化学反应的类型	157
第八章	有机光化学和无机光化学的某些方面	170
8.1	光还原和有关反应	170
8.2	光氧化和光氧合作用	175
8.3	环加成反应	182
8.4	电环化反应的Woodward-Hofmann规则	184
8.5	化学发光	191
8.6	过渡金属配合物	194
第九章	光化学的某些近代课题	201
9.1	生命的起源	201
9.2	辐射的诱变效应	201
9.3	光合作用	202
9.4	激发态氧化还原反应的光电化学	206

9.5 太阳能的转换和存储	210
第十章 仪器设备和技術	215
10.1 光源和光源的标定	215
10.2 发射特性的测量, 荧光, 磷光和化学发光	218
10.3 研究光化学反应中瞬态物的技术	224
10.4 光化学动力学中的激光	228
附录 I 描述两种平面偏振辐射组合的数学方程	232
附录 II 低温玻璃体	234
附录 III 确定量子产率的光动力学图解	235
参考文献	237

第一章 光化学简介

1.1 光化学的重要性

光化学涉及电子激发态分子引发的反应。这些电子激发态分子是通过吸收可见区或近紫外区中合适的光辐射而产生的。光化学是人类赖以生存的自然界的基础。围绕着太阳，生命本身必定起源于光化学作用。在地球早期的条件下，来自太阳的光辐射是唯一的能源。像甲烷、氨、二氧化碳这样一些简单的气体分子，必定是通过光化学反应才合成了像蛋白质、核酸这样一些复杂的有机分子。经过漫长的岁月，自然界完善了它对各种光生物现象利用太阳辐射能的复杂机制，并提供着能使生命自身繁衍下去的食物。光生物学，即生物反应的光化学是一个正在迅速发展的学科。它可以帮助我们认识像光合成、趋光性、光周期性、光动力学作用、视觉和光诱变效应等现象。但要真正认识这些现象，人们必须集中物理学、化学、生物学诸方面的知识。

与光化学密切相关的是它在科学技术方面的多种多样的应用。有机合成光化学已经提供了多种用非光化学反应所不能生产的化学制品的制造方法，这些方法有更高的效率和更好的选择性。在这里我们可列举一些在工业上很有潜力的光化学合成例子：（1）从某些酵母离析出的麦角甾醇合成维生素 D_2 。（2）合成抗病毒剂立方烷。（3）工业合成制尼龙6的单体。（4）通过光氯化反应制造清洁剂、杀虫剂和卤代芳烃（用作合成的中间体）。（5）以光硫化合合成抗氧化剂。

光引发聚合及光聚合已用于摄影，胶印印刷术及制造电子工业上的印刷电路。人们的日常生活经验告知，太阳光对染色棉布，特别是对窗帘的有害影响。这是因为用于织物染色的染料所吸收的光在纤维中引发了氧化链反应，从而导致棉布变脆。类似的解聚作用在塑料中也有。科研人员正在寻找合适的无色化学制品，把它们加入染料或塑料中来吸收染料分子的激发能，并将其通过非破坏性途径转为无害影响。这些化学制品被称为光稳定剂或能量软化剂，比如，间氢氧苯酚。

磷光和荧光的光物理现象有多种用途，如在荧光灯管、X射线、电视荧屏和钟表的发光显示、白色服装衣料中的“光学亮”、广告招贴画中用以突出鲜明感的颜料、用作金属部件裂纹的探测和跟踪河流通过洞穴的路径上用作微量分析试剂，等等。

某些化学物质在受到适当的辐射时，由于它们的吸收特性，会改变其颜色，而当辐射源移去后，化学物质又能恢复原态。这些物质被称为光敏材料。一个熟知的例子是螺旋吡喃。它们已用于变色太阳镜、信息存贮和数字计算机的自显自灭软片中。据说有一家实验这种彩色记忆的公司使用过紫外光书写信息，用绿光读信息，用蓝光消除信息。不幸的是有机物质常常缺乏对多次这种反复过程的稳定性。

另一类电子激发态分子系统的革命性应用是激光技术。激光器是产生单色和相干辐射的强光源。激光从1960年开发以来已经找到了广泛的应用领域。它们已经提供了研究各种互不相同现象（从月震到分子中激发能非辐射衰减的皮秒过程）的强有力工具。

这种强有力的相干辐射可集中于一点，用来做眼外科手术，切割金属，钻石打眼，还有如军事上的瞄准和探测装置及其它许多这样一类用途。可调谐染料激光器的出现已大大增加了它们在科学技术中应用的可能性。

能源危机进一步促进了人们对光化学反应的研究，促使研究人员关注太阳能转换和贮存方面的问题。人们知道这类转化和贮存过程在植物中一直进行得非常有效。太阳能提供了一种最容易获取的能源，特别是那些处于南北回归线之间的国家。在这些地区每平方公里的日照光能相当于3千吨煤。如果能找到合适的光化学反应及有适合利用这种丰富能源的装置，全球一半的能源问题将可以得到解决。以光电效应原理工作的太阳能电池就是这样一种装置。对这个领域的基础研究来说，基本问题是要搞清各种光物理和光化学过程。分子激发态的基础研究自然而然地使人注目，纳秒或皮秒短寿命能态的反应动力学，已经使人们对化学反应的能量转移模式和物质的复杂结构有了一定的了解。闪光光解和脉冲激光光解是研究分子高能态的较新工具。现在已可以用调频染料激光器的相应光束去激发个别电子振动能级或同位素取代化合物。

1.2 光化学定律

早在1817年以前，就已经观察到了像染色材料褪色，植物中的光合成，卤化银变黑等光化学变化，并进行过定性的研究。光化学的定量研究是从19世纪初由Grothus和Draper开始的。他们认识到并不是所有的入射光都会引起化学变化。这就是光化学第一定律，即Grothus-Draper定律，它明确指出：

只有被一个系统吸收的光才可能引起化学变化。

Lambert-Beer定律给出了光吸收的几率或速率。Lambert定律指出：被透明介质所吸收的入射光的百分数与入射光的强度无关，且给定介质的每个相邻层所吸收入射光的百分数相同。Beer定律指出：被吸收的辐射量与吸收该辐射的分子数成正比，即与有吸收作用的物质的浓度 C 成正比。把这两个定律结合起来可表达如下：

$$\frac{dI}{I} = -\alpha C dl \quad (1.1)$$

α 为比例常数， Cdl 是该吸收层每单位面积内溶质量的量度， dl 是该层的厚度。由于

$$C = \frac{\text{摩尔}}{\text{体积}} = \frac{\text{摩尔}}{\text{面积} \times \text{厚度}}$$

因此，

$$Cdl = \frac{\text{摩尔}}{\text{面积}}$$

根据边界条件对方程(1.1)积分，取(i)当 $l=0$ 时 $I=I_0$ 。(ii)当 $l=l$ 时 $I=I$ 我们有

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha C l \quad (1.2)$$

作为吸收系数的 α ，是辐射频率或波长的函数。方程(1.2)用十进制对数表示时，

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon C l \quad (1.3)$$

式中 $\epsilon = \alpha / 2.303$ ，称其为摩尔消光系数，它是频率 ν 的函数。式中浓度用每升摩尔表

示。 l 是以cm表示的光程长度。用国际单位制(SI制)表示时, C, l, ϵ 分别为 mol dm^{-3} , mm, $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ 。 I_0 和 I 分别为入射光和透射光强度(图1)。量 $\log(I_0/I)$ 通常称为光学密度(简称OD)或吸收率(简称A)。 ϵ , (或其对数)对波长或波数所作的图可给出通常所熟悉的吸收带。因为,

$$I = I_0 10^{-\epsilon C l} \quad (1.4)$$

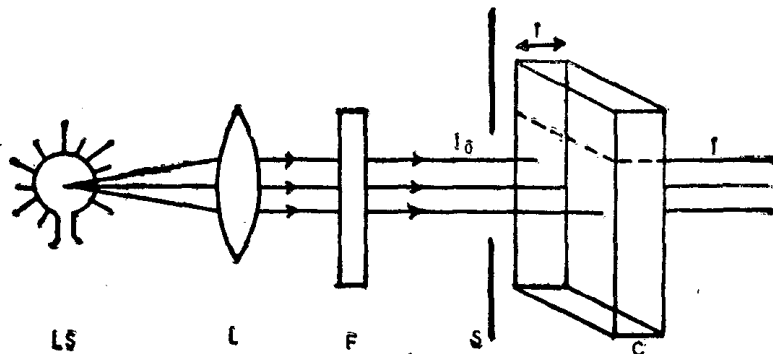


图 1.1 通过辐射截面为 A 的平行光束进行光化学反应的光学装置. LS=光源, L=镜头, F=透镜, S=平行挡板, l =光路长, I_0 =入射光强, I =透射光强.

该系统的光吸收量 I_a 为

$$\begin{aligned} I_a &= I_0 - I = I_0 - I_0 10^{-\epsilon C l} \\ &= I_0 (1 - 10^{-\epsilon C l}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

对多于一个吸收组分的系统来说,光学密度是 $\sum_i \epsilon_i C_i$,此处 ϵ_i 是浓度为 C_i 的第 i 组分在频率为 ν_i 处的摩尔吸收率(假定路程长是一个单位)。于是,这时测得的OD为

$$OD = OD_1 + OD_2 + OD_3 + \dots \quad (1.6)$$

Stark于1908年, Einstein于1912年先后对光化学第二定律作了阐述。Stark-Einstein定律指出: **每个吸收光的和消失掉的反应物分子吸收了一个光子**。Warburg和Bodenstein (1912—1925)的工作澄清了早期存在于光子吸收与所观察到的化学变化之间的混淆之处: 吸收了光子的那些分子成为物理上的“激发态”分子, 这必须与化学上的“激活”分子区别开来。因为物理上的激发态分子可以通过非化学反应途径失去其能量, 也可以触发有高化学产率的热反应。因此, 这个所谓的“定律”在其严格意义上讲很难成立。更确切地说, 这个定律只是提供了关于光化学初级作用的本质信息。

为了表示一个光化学反应的效率, 人们定义了一个称为**量子效率 ϕ** 的量:

$$\phi_{\text{反应}} = \frac{\text{分解或生成的分子数}}{\text{吸收的光量子数}} \quad (1.7)$$

量子产率或量子效率的概念是由 Einstein 首先提出来的。由于光化学反应过程常有的复杂性, 因此, 所观察到的量子产率可以在上百万到一个很小的分数之间变化。用闪光灯或激光器一类高强度光源可以产生“双光子”光化学效应。这种效应修改了Einstein定律的用法。在强度非常高的辐射作用下, 一个分子可以同时吸收两个光子, 但较普遍的是分两个步骤: 分子先通过吸收第一个光子的作用产生一个亚稳态(三重态或自由基)组

分, 然后这个亚稳态组分再吸收一个波长较大的光子, 在此, 光产物的性质和量子产率都与光强有关. 量子产率的概念可以推广到任何由吸收光能而引起的物理或化学作用中去. 它提供了一种模式来记录所吸收的光量子在各通道中的分配情况.

$$\phi_{\text{过程}} = \frac{\text{经历某过程的分子数}}{\text{所吸收的量子数}} = \frac{\text{某过程的速率}}{\text{吸收速率}} \quad (1.8)$$

1.3 光化学和光谱学

由于初级光过程是吸收一个光子产生一个光激发的分子, 因此, 光化学和光谱学是密切相关的. 在描述这些分子的能量状态时, 量子力学起了至关重要的作用.

对于任一化学反应, 需要两个方面的能量: (1) 活化能 ΔE_a , (2) 反应热 ΔH 或焓. 需要活化能是因为将发生反应的两个“伙伴”在充分接近时, 它们的电子云互相排斥. 所以, 要使这种化学反应确能进行, 反应物必须有足够的能量来克服电子云排斥所形成的能垒. 反应的焓是与断裂和形成反应产物化学键有关的净热变. 在热或非光反应中, 活化能由热能供给. 在光化学反应中, 由于电子激发而克服了此能垒, 并且产物之一还可以出现在激发态.

对于大多数分子, 化学键断裂所需的能量在 $150-600 \text{ kJ mol}^{-1}$ 之间. 这些能量可以分别从波长在 800 nm 和 200 nm 之间的光子 (光子数目为 Avogadro 数) 获得. 它们对应于电磁波谱的可见光和近紫外光区. 在大多数原子和分子中, 电子跃迁所需要的能量也在此区域内. 例如, 蒽分子的一个吸收带在波长 365 nm 处有一极大值. 这表明该波长的一个光子被一个蒽分子所吸收, 并使这个分子从基态 E_1 跃迁到了较高能态 E_2 . 根据 Bohr 关系式, 一个该波长的光子的能量可按下式计算

$$E_{365} = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.9)$$

式中 h 为 Planck 常数, ν 是吸收辐射的频率. 用波数 (厘米的倒数, 即 cm^{-1}) 或用波长 (nm) 表示时, 代入 h 和 c (光速) 的数值, 得到

$$E_{365} = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (\nu = c\bar{\nu}) \quad (1.10)$$

$$= \frac{hc}{\lambda} \quad (\bar{\nu} = 1/\lambda) \quad (1.11)$$

$$= \frac{6.62 \times 10^{-27} \text{ ergs} \times 3.00 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}}{365 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$= 5.44 \times 10^{-12} \text{ erg 光子}^{-1}$$

1.4 单位和量纲

按照近代习惯, 一些可测量的量用国际标准单位制 (SI 制) 表示, 而取代了厘米·克·秒 (CGS) 制. 在国际单位制中, 长度单位是米 (m), 质量单位是千克 (kg), 时间单位是秒 (s). 所有其它单位都可以从这些基础单位来导出. 热能的单位由焦耳 (J) 替代卡, 使

* $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$. ——译者注

热能的定义更合理。这样Planck常数

$$h = 6.62 \times 10^{-34} (\text{Js}),$$

光速

$$c = 3.00 \times 10^8 (\text{ms}^{-1}),$$

辐射波长 λ 用 nm 表示 ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)。因此, 在 SI 制单位中,

$$\begin{aligned} E_{365} &= \frac{6.62 \times 10^{-34} (\text{Js}) \times 3.00 \times 10^8 (\text{ms}^{-1})}{365 \times 10^{-9} \text{ m}} \\ &= 5.44 \times 10^{-19} \text{ J光子}^{-1} \end{aligned}$$

这个能量包含在波长为 365 nm 的 1 个光子中。而 1 Avogadro 个光子称为 1 einstein。使 1 mol 蒽分子从基态跃迁到第一激发电子态所吸收的能量是

$$\begin{aligned} &= 5.44 \times 10^{-19} (\text{J光子}^{-1}) \times 6.02 \times 10^{23} (\text{光子 mol}^{-1}) \\ &= 3.27 \times 10^5 (\text{J mol}^{-1}) \\ &= 327 (\text{kJ mol}^{-1}) \end{aligned}$$

这就是波长为 365 nm 的 1 mol 或 1 einstein 个光子所含的能量。

1 einstein 的波长为 λ (用 nm 表示) 的辐射的能量可用下面简化表达式计算

$$\frac{1.196 \times 10^8}{\lambda} (\text{J einstein}^{-1})^* \quad (1.12)$$

以每单位面积每秒 einstein 表示的吸收速率:

$$I_a = \frac{1.196 \times 10^8}{\lambda} (\text{einstein m}^{-2} \text{s}^{-1})^{**} \quad (1.13)$$

辐射能量常用每摩尔千卡 (kcal/mol) ($1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$) 来表示。有时候只用一个简单的 cm^{-1} (波数单位) 来表示能量, 其中隐含一个比例常数 hc 。在单个原子和分子的场

* 原文中这几个关系式不妥, 应该是

$$[\text{辐射强度}] = [\text{功率/面积}] = \text{W m}^{-2} = \text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$$

当以每平方米每秒的光量子数表达时有

$$\begin{aligned} I &= \left(\frac{n}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{E}{h\nu c} (\text{光子 m}^{-2} \text{s}^{-1}) = \frac{W}{h\nu c} (\text{光子 m}^{-2}) \\ &= 5.03 \times 10^{15} \lambda W (\text{W光子 m}^{-2}) \end{aligned}$$

式中 λ 以 nm 为单位, W 以 W 为单位, 下式同。

这个强度也可以用 einstein 来计算光量子数

$$1 \text{ einstein} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 光子}$$

所以,

$$I = 8.36 \times 10^{-9} \lambda W (\text{einstein m}^{-2})$$

• •

$$dE = E_\lambda d\lambda = \frac{c}{4} \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{A}{e^{h\nu/\lambda kT} - 1} d\lambda \quad (\text{W})$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\lambda} &= \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{A}{e^{h\nu/\lambda kT} - 1} = \frac{3.744 \times 10^{-16} A}{\lambda^5 (e^{h\nu/\lambda kT} - 1)} (\text{W nm}^{-2}) \\ &= \frac{3.744 \times 10^{-7} A}{\lambda^5 (e^{h\nu/\lambda kT} - 1)} (\text{W nm}^{-1}) \end{aligned} \quad (1.17)$$

此式最后一步的等式在实际应用时, 面积 A 必须取 m^2 为单位的数值; 波长 λ 必须取 m 为单位的数值代入 ——译者注

合常用电子伏特(eV) 为单位。1V的化学势是指每分子1eV的能量。

表1.1中列出了一些可见光和紫外光区内的辐射能量值。

表 1.1 用不同单位表示的, 在可见光和紫外区的电磁光子的能量

区 域	近似波长区域 (nm)	波 数 (cm ⁻¹)	(kJ)	能 量 (kcal mol ⁻¹)	(eV)
紫 外 紫 蓝 绿 黄 橙 红	200	50,000	598	142.9	6.20
	400	25,000	299	71.4	3.10
	450	22,222	266	63.5	2.78
	500	20,000	239	57.1	2.48
	570	17,544	209	49.9	2.16
	590	16,949	203	48.5	2.10
	620	16,129	192	45.9	2.0
	750	13,333	159	38.0	1.6

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}}(\text{cm}^{-1}) = 10^{-9}(\text{m})$$

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 2.859 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$= 0.0135 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ eV mol}^{-1} = 23.06 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$= 96.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

来自光源入射流的强度一般以功率表示, 即 每单位截面积瓦特 ($W = \text{Js}^{-1}$)。由于功率是单位时间的能量, 且与每个光子具有的能量有关, 因此, 强度 I 也可以每平方米每秒的量子数表示。我们已有 $E = nh\nu$ 及

$$\text{功率的单位} = \frac{W}{\text{m}^2} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{s}}$$

$$I\left(\frac{\text{n}}{\text{m}^2 \text{s}}\right) = \frac{E}{h\nu} \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{s}}\right)$$

$$= \frac{W}{h\nu} = 5.03 \times 10^{24} \times \lambda(\text{nm}) \times \text{功率}(W)$$

$$I = \left(\frac{\text{einstein}}{\text{m}^2 \text{s}}\right) = 8.36 \times \lambda(\text{nm}) \times \text{功率}(W)$$

例如, 功率为 $2 \times 10^{-3} \text{ W}$ 的氦氖激光器在 632.8 nm 处发射出 6.37×10^{15} 光子 $\text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 或 $1.66 \times 10^{-8} \text{ einstein s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。如果反应器受辐照的面积为 A , 那么入射速率等于光强 I 乘以面积 A 。

1.5 热发射和光致发光 (荧光)

原子的和分子的电子构型决定了它们只能吸收一些特定的辐射频率。在适当的条件

下, 原子、分子也可发射这些频率中的某些频率. 人们把可以吸收全部照射在它上的辐射, 并且在稳态条件下以一致的效率发射全部频率的物体定义为完全吸收体. 这样的吸收体称为黑体. 当一个系统与其环境处在热平衡时, 吸收速率和发射速率相等 (Kirchhoff 定律). 如果有其他来源的能量流入体系, 这种热平衡则被打破. 由吸收光而产生的那些电子激发态分子与其相邻的分子就不再处于热平衡状态了.

Stefan-Boltzmann 定律指出: 在温度 T 下, 黑体在每秒、每平方米内, 在所有波长上所发射的总能量为

$$E = \sigma T^4 \quad (1.14)$$

式中 Stefan 常数 $\sigma = 5.699 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ deg}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

根据 Planck 辐射定律, 每立方米辐射场的能量或辐射密度 ρ 在波长 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 之间的部分是 $\rho_\lambda d\lambda$.

$$\rho_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} = \frac{C_1}{\lambda^5} \left(\frac{d\lambda}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \right) \quad (1.15)$$

此处 $C_1 = 4.992 \times 10^{-24} \text{ J m}$, $C_2 = 1.439 \times 10^{-2} \text{ m deg}$, $k = \text{Boltzmann 常数} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$. 与此相应, 频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的辐射密度是

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.16)$$

当用 $c/4$ 乘以方程 (1.15) 时 (c 是光速), 能量密度转换成能通量 E , 即每单位面积黑体每秒在波长 λ 处单位波长间隔内所发射的能量 (常以 $\text{Js}^{-1} \text{ m}^2 \text{ nm}^{-2}$ 为单位). 因此, 温度为 T 时, 表面积为 A 的理想黑体在 λ 到 $\lambda + d\lambda$ 之间的能通量是⁽⁶⁾

$$\begin{aligned} dE = E_\lambda d\lambda &= \frac{c}{4} \frac{8\pi hc \times 10^{-7} \times A}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} d\lambda \quad (\text{Js}^{-1} \text{ nm}^{-1}) \\ \frac{dE}{d\lambda} &= \frac{2\pi hc^2 \times 10^{-7} \times A}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (\text{Js}^{-1} \text{ nm}^{-1}) \\ &= \frac{3.74 \times 10^{-7} \times A}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)} \quad (\text{W nm}^{-1}) \end{aligned} \quad (1.17)$$

若用 $h\nu$ 除以 Planck 方程, 便得到以每立方米的量子数为单位的形式

$$Q_\nu (\text{量子数}/\text{m}^3 \text{ s}) = \frac{\rho_\nu (\text{J m}^{-3})}{h\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \left(\frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad (1.18)$$

Q_ν 是每秒每单位频率间隔的量子密度. 用 $c/4$ 除可得到单位面积单位波数间隔的发射速率.

严格地说, Planck 方程只适用于在绝对零度下空间中的发射. 但来自白炽灯光源的可见光和紫外光区域内的波长, 在本质上与在室温空间的辐射没有区别. 对于低温和上述光范围 $e^{h\nu/kT} \gg 1$ 的情况, 可以得到下面的简化式

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \exp^{-h\nu/kT} \quad (1.19)$$

$$Q_\nu = \frac{8\pi \nu^3}{c^2} \exp^{-h\nu/kT} \quad (1.20)$$