

21世纪化学丛书

光化学

姜月顺 李铁津 等编



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

21 世纪化学丛书

光 化 学



Chemical Industry Press

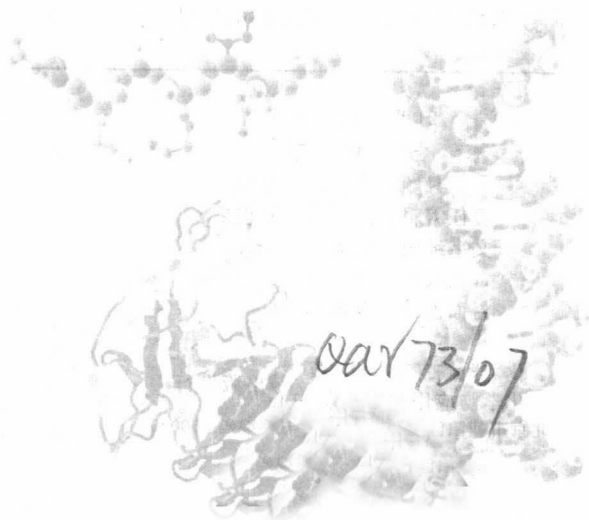
中国石化出版社
CHINA PETROLEUM PRESS

21世纪化学丛书

O644.1
J536

光 化 学

姜月顺 李铁津 等编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

光化学/姜月顺, 李铁津等编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 9

(21 世纪化学丛书)

ISBN 7-5025-6135-8

I. 光… II. ①姜…②李… III. 光化学 IV. O644. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 096672 号

21 世纪化学丛书

光 化 学

姜月顺 李铁津 等编

责任编辑: 陈 丽 刘俊之

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 李 林

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

~~http://~~ www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 22½ 字数 393 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6135-8/O · 66

定 价: 42.00 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

序

化学作为一门基础学科，其专业门类日臻完善；学科内、外渗透融合更趋紧密；新型交叉学科层出不穷。当今化学的研究内容不断突破传统化学的范畴，涉及范围日益广泛；方法手段愈加先进。从应用层面看，化学已深入到国民经济和人民生活的各个方面，成为改善产业结构，推动经济发展，提高人民生活质量和满足社会多元化需要的重要因素。与此同时，化学领域的发展和突破使其凸显出核心科学的地位。

为了更好地把握发展机遇，适应科教兴国、科技兴国发展战略的要求，适应我国经济建设的需要，造就具有基础扎实、知识广博、富有创新精神的复合型人才，化学工业出版社计划组织出版一套《21 世纪化学丛书》，并专门成立编委会，确定撰写这套丛书的宗旨和选题方向，并负责推荐各书撰写的专家。这套丛书内容包括材料化学、能源化学、催化化学、配位化学、纳米化学、胶体化学、界面化学、光化学、电化学、天然有机化学、药物化学、高分子化学、凝胶化学、计算化学、组合化学、环境化学、生物化学、食品化学等方面，着重介绍化学各分支学科领域的发展前沿，遵循学科继承、发展与创新的原则，突出反映其中的新知识、新成果、新应用和新趋势的“四新”内容，兼收并蓄，不拘一格，旨在体现化学科学的前瞻性、创见性、科学性和代表性以及学科间的交叉与渗透，力图使其成为一套内容丰富、体系完善、结构严谨、取材新颖的系列丛书。本丛书将由化学工业出版社陆续出版。

参与该丛书编撰的作者在各自的分支领域均具有丰富的科研积累与教学经验，他们创新的科学精神和认真的求实态度，将使该丛书各分册特色鲜明，各具风采。该丛书既介绍学科前沿的研究成果和进展，又反映学科的系统性和覆盖面，务使提高与普及兼顾，基础与实用并重。我们期望该丛书成为化学、化工、材料、环境、生命、医药卫生等相关领域的大专院校师生，科研院所的技术人员，政府和企业部门的管理人员以及其他各领域的化学爱好者有实用价值的综合参考书。

我们相信，通过编委和作者的共同努力，在广大科研和教学人员的积极参与和支持下，《21 世纪化学丛书》的出版，将成为更多青年步入化学领域的桥

梁和阶梯，给广大读者带来有用的知识和有益的启示，为我国化学事业的发展起积极的推动作用。

由于编者的水平和时间所限，本丛书各册中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正并积极建议，以使后续的分册越出越好。

编委会

2004 年 2 月

前 言

光化学是研究光与物质相互作用时所发生的物理和化学过程的科学。近代光化学已经发展成为与典型的物理、化学和生物化学等基础研究以及激光技术、光电信息存储技术和太阳能的光电转换技术等高技术相关连的多学科交叉、有重大理论和应用前景的研究领域。近年来光化学研究的新动向表明，十分注意基础研究成果向高新技术应用的转化。

在 20 世纪，随着近代物理和化学取得的辉煌成就，有关光化学的理论和实验取得了重要进展。例如，对光的本质的认识。研究表明，光像原子或电子等其他基本粒子一样显示粒子和波动两重性质。在光化学事件中的光，要视为光子（光子）。又如，对原子内部的电子态、对分子以至生物分子内部化学键和分子间相互作用物理化学本质的认识。这样，人们不仅有可能确定基态，而且也能确定激发态的三维的动态分子结构。对光化学反应过程中基态和激发态分子势能变化的解析，人们可以看出被光诱导的电子的转移通道。

从实验技术角度看，除了自然界的光生物现象（如光合作用）是以太阳作为光子源以外，在光化学研究实验中主要用的是各种人造光源。由于光子与某物质（如原子、分子）相接触并被分子吸收，和处于激发态分子的原初过程都是非常快速的，所以，只有当脉冲光源问世后，研究取得了重大进展；例如，像脉冲闪光灯以及皮秒（ps）和飞秒（fs）脉冲激光器的发明，使人们才有条件揭示分子内和分子间的能量转移和电子转移以及复杂的光诱导分子动态学的快速过程。

值得提出的是，某种光合细菌的光反应中心的高精度的三维分子结构已经测定，另外，与光反应中心协同作用的吸光天线系统的三维分子结构也被揭示。研究表明，它们全是超分子组装的有序的纳米结构系统。从光物理与光化学的分子动态学观点看，它们显然有极其深刻的内涵。该领域的研究进展，将会对其他光生物课题以及相关光电子学高技术领域研究有重要启示。

本书包含理论基础、实验技术和专题介绍等内容。涉及光化学、光物理和光生物领域有关的基础知识以及近代蓬勃发展的某些热门研究领域。

本书的编写分工如下：第1章、第2章、第3章、第4章、第7章、第13章姜月顺；第5章、第6章、第9章李铁津；第8章杨文胜、江林；第10章杨文胜、陆子阳；第11章庄家骐、营文平；第12章白玉白、刘兆阅。由于作者水平有限，书中疏漏在所难免，请读者批评指正。

编 者

2004 年 7 月

目 录

第 1 章 分子轨道与吸收光谱	1
1.1 有机化合物的分子轨道	1
1.1.1 轨道相互作用原理	1
1.1.2 吸电子取代基对于共轭体系前线轨道的影响	3
1.1.3 推电子取代基对于共轭体系前线轨道的影响	5
1.1.4 共轭取代基对于共轭体系前线轨道的影响	6
1.1.5 具有推拉电子取代基的 D- π -A 型分子	7
1.2 配位化合物的前线轨道	7
1.2.1 第一种配位体的正八面体配合物	8
1.2.2 第二种配位体的正八面体配合物	10
1.2.3 第三种配位体的正八面体配合物	13
1.2.4 金属卟啉	14
1.3 吸收光谱的原理	17
1.3.1 辐射的吸收和 Lambert-Beer 定律	17
1.3.2 辐射跃迁的选择定则和吸收强度	19
1.3.3 Franck-Condon 原理和谱带形状	21
1.3.4 溶剂对于吸收光谱的影响	21
1.3.5 聚集作用对于吸收光谱的影响	21
1.4 有机化合物的吸收光谱	21
1.4.1 共轭多烯	22
1.4.2 链状 D- π -A 型分子	23
1.4.3 偶氮苯衍生物	24
1.4.4 苯及取代苯	25
1.5 配位化合物的吸收光谱	25
1.5.1 过渡金属配合物的 d $\rightarrow$ d 吸收带	26
1.5.2 过渡金属配合物的电荷转移吸收带	27
1.5.3 金属卟啉的吸收光谱	30
参考文献	31

第 2 章 分子激发态的命运——光物理和光化学过程	33
2.1 激发态的光物理和光化学行为	33
2.1.1 激发态的能量耗散机制	33
2.1.2 辐射与无辐射跃迁的速率	34
2.1.3 无辐射跃迁的选择定则	36
2.1.4 光化学反应	37
2.2 发射光谱	37
2.2.1 辐射的发射与荧光光谱的测试	37
2.2.2 Franck-Condon 原理和电子光谱的形状	38
2.2.3 二萘嵌苯、二苯甲酮和蒽的发射光谱	39
2.2.4 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 衍生物的发射光谱	40
2.3 激发态的猝灭和激基缔合物的光物理	41
2.3.1 激发态的猝灭	41
2.3.2 吡的激基缔合物的势能图	42
2.3.3 吡的吸收光谱和稳态发射光谱	43
2.3.4 吡的时间分辨荧光光谱	44
2.4 激发态的能量转移	45
2.4.1 激发态的能量转移机制	45
2.4.2 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} \rightarrow \text{Cr}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{O}_2$ 的能量转移	47
2.4.3 $^3\text{C}_{60}^{\bullet}(T_1)$ 与分子氧的能量转移	48
2.5 激发态的电子转移	48
2.5.1 首次电子转移的热力学	48
2.5.2 首次电子转移的动力学	51
2.5.3 光诱导电荷分离和电子传递	53
参考文献	55
第 3 章 有机光化学反应	56
3.1 顺-反异构化反应	56
3.1.1 光化学的无辐射跃迁势能示意图	56
3.1.2 烯烃的顺-反异构化反应	58
3.1.3 共轭多烯的顺-反异构化反应	60
3.1.4 偶氮苯的顺-反异构化	62
3.2 苯的价键异构化反应	63
3.3 光环化与光开环	66
3.3.1 二芳基乙烯的光环化反应	66

3.3.2	俘精酸酐的光环化	66
3.4	光致变色	67
3.4.1	光致变色的特点	67
3.4.2	螺吡喃和螺噁嗪的光致变色	67
3.4.3	俘精酸酐的光致变色	71
3.4.4	二芳基乙烯的光致变色	71
3.4.5	希夫碱的光致变色	72
3.5	羰基化合物的光化学反应	73
3.5.1	光反应原初过程中轨道相互作用	73
3.5.2	氢提取反应	74
3.5.3	与胺的电子提取反应	75
3.5.4	与富电子烯的环加成反应	75
3.5.5	与缺电子烯的环加成反应	75
3.6	[2+2] 环加成	76
3.7	电子转移反应	78
3.7.1	$^3\text{C}_{60}^*$ 与 NADH 型分子的光氧化-还原反应	78
3.7.2	$^3\text{C}_{60}^*$ 与 AcrH_2 的光氧化-还原反应	79
3.7.3	$^3\text{C}_{60}^*$ 与胺的反应	80
3.7.4	聚噻吩衍生物 PC BET 的光降解	81
3.7.5	C_{60} 与聚噻吩的二重光诱导电子转移	82
	参考文献	83
第4章	无机和半导体材料的光化学与光电化学	85
4.1	配位化合物的光化学	85
4.1.1	$d \rightarrow d^*$ 激发态的光化学行为	85
4.1.2	MLCT 激发态的光化学行为	87
4.1.3	LMCT 激发态的光化学行为	88
4.1.4	金属卟啉衍生物的光化学行为	89
4.2	半导体材料的光物理	90
4.2.1	半导体材料的能级结构	90
4.2.2	半导体材料的光吸收	91
4.2.3	半导体材料的吸收光谱和量子尺寸效应	92
4.2.4	半导体材料的发射光谱	94
4.3	半导体材料的光化学	97
4.3.1	半导体材料的光诱导电荷分离	97

4.3.2	半导体材料的光诱导氧化还原作用	99
4.3.3	紫精衍生物的光催化还原	101
4.3.4	OH^- 、 SCN^- 和 X^- 的光催化氧化	103
4.4	TiO_2 微粒的光催化	103
4.4.1	$\text{PB}/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 体系的光诱导氧化还原	104
4.4.2	光催化分解水	104
4.4.3	CO_2 的光催化还原	105
4.4.4	光催化氧化分解有机污染物	105
4.4.5	茜素/ TiO_2 纳米晶薄膜	106
4.4.6	CdS/TiO_2 复合半导体	107
4.5	半导体材料的光电化学	107
4.5.1	TiO_2 纳米晶电极	108
4.5.2	联吡啶钌衍生物/ TiO_2 纳米晶电极	110
4.5.3	CdSe 纳米棒和 P3HT 混合物光电池	112
	参考文献	114
第5章	激光化学与分子动力学	115
5.1	化学反应的激光控制	115
5.1.1	模式选择的化学	116
5.1.2	立体动态学的控制	117
5.1.3	量子控制	119
5.2	来自分子光离解的自旋极化氢原子	122
5.3	强激光光场与物质的相互作用	124
5.4	气相离子亲核位移反应动力学	127
5.4.1	动力学	128
5.4.2	微溶剂化	130
5.5	氢键网络的分子动力学	131
5.6	从单量子态的碳隧穿	135
5.7	化学反应动态学的量子理论	139
5.7.1	量子反应动力学	140
5.7.2	简单反应	140
5.7.3	多原子反应	141
5.7.4	时间分辨动力学	143
	参考文献	144

第 6 章 飞秒化学	145
6.1 超短脉冲激光的发展	145
6.2 飞秒激光系统	145
6.3 飞秒激光与分子束的联合装置	146
6.4 飞秒化学的研究范畴	148
6.5 飞秒化学研究的范例	151
6.5.1 化学键断裂的动态学	151
6.5.2 NaI 研究中的发现	153
6.5.3 马鞍形点的过渡态	153
6.5.4 测不准原理的论点	157
6.5.5 双分子反应, 成键和断键	157
6.5.6 有机化学的反应	158
6.5.7 电子和质子转移	159
6.5.8 无机和大气化学	160
6.5.9 介观相: 团簇和纳米结构	162
6.5.10 凝聚相: 浓流体、液体和高分子	163
6.6 新研究领域的探索	165
6.6.1 从超快速电子衍射 (UED) 探索瞬态结构	165
6.6.2 反应控制	166
6.6.3 生物动态学	169
6.7 飞秒化学引入的一些新理念	171
6.7.1 时间分辨——达到过渡态的极限	171
6.7.2 原子尺度的分辨	172
6.7.3 方法的普遍性	172
6.7.4 关于物理和化学的几个概念	172
参考文献	175
第 7 章 有机分子体系的光电子转移催化	176
7.1 光电子转移催化反应的类型	176
7.2 光电子转移催化反应的例子	178
7.2.1 光电子转移催化取代反应	178
7.2.2 光电子转移催化异构化反应	179
7.2.3 环加成和开环	180
参考文献	182

第 8 章 超分子组装体系的光物理和光化学过程	183
8.1 非共价相互作用诱导的超分子组装体系	183
8.2 超分子组装体系的光物理和光化学过程	185
8.2.1 超分子的光化学	185
8.2.2 无机超分子组装体的光化学和光物理过程	187
8.2.3 有机超分子组装体的光化学和光物理过程	190
8.3 有机纳米晶的光化学和光物理过程	196
参考文献	203
第 9 章 光和表面与界面化学	205
9.1 真实表面	205
9.1.1 表面态的寿命	206
9.2 吸附表面	207
9.2.1 吸附过渡态	209
9.2.2 在金属表面的水分子	212
9.2.3 在疏水表面上的水分子	216
9.3 光活性表面	218
9.3.1 电子转移	218
9.3.2 光诱导生成双亲性表面	220
9.3.3 在光活性表面上光驱动液体的运动	222
9.4 表面化学反应	225
9.4.1 化学诱导激发	225
9.4.2 振动激发	227
参考文献	229
第 10 章 摄影感光材料化学	231
10.1 银盐感光材料	231
10.1.1 卤化银	231
10.1.2 成像原理	235
10.1.3 彩色显影	237
10.2 影响感光度的主要因素	240
10.2.1 光吸收	240
10.2.2 潜影形成效率	244
10.2.3 最小潜影中心的尺寸	248
10.3 非银盐影像材料	249
10.3.1 感光树脂	249

10.3.2	重氮盐成像材料	251
10.3.3	自由基照相	252
10.4	电子照相技术	255
10.4.1	电子相机	256
10.4.2	电子打印技术	258
	参考文献	262
第 11 章	光信息存储材料和技术	265
11.1	光存储介质——有机光致变色材料	266
11.1.1	光致变色染料体系	267
11.1.2	非染料体系的光致变色有机分子衍生物	269
11.1.3	光致变色液晶共聚物	272
11.2	无机光质变色材料	273
11.2.1	WO_3 和 MoO_3 的光致变色性能	274
11.2.2	WO_3 和 MoO_3 的无机复合体系	276
11.2.3	WO_3 和 MoO_3 的有机复合体系	277
11.3	生物光致变色材料——视紫红质	278
11.3.1	细菌视紫红质 (BR) 的结构和生物功能	278
11.3.2	视紫红质的应用	280
11.3.3	BR 的光致变色分子材料	280
11.3.4	BR 在信息存储方面的应用	282
11.4	新型光信息存储技术	284
11.4.1	突破衍射局限——SIL 和 SNOM	285
11.4.2	纳米孔	286
11.4.3	多级存储	287
11.4.4	全息存储	288
11.4.5	杂化记录	289
11.4.6	非热效应型光学存储机制	289
11.4.7	小结	291
	参考文献	292
第 12 章	纳米晶光电化学太阳能转换	295
12.1	电化学太阳能电池的发展	295
12.2	太阳光谱	296
12.3	光电化学太阳能电池的评价参数	297
12.4	半导体的电子性质	298

12.4.1	带边位置·····	298
12.4.2	空间电荷层和带弯·····	299
12.4.3	平带电位·····	301
12.4.4	半导体的光致电荷分离·····	302
12.5	染料敏化纳米晶光电化学太阳能电池的结构和工作原理·····	303
12.5.1	p-n 结固态太阳能电池的结构和工作原理·····	303
12.5.2	染料敏化纳米晶光电化学太阳能电池 (DSC) 的结构·····	304
12.5.3	染料敏化纳米晶光电化学太阳能电池的能带结构和工作原理·····	304
12.6	纳米晶半导体电极·····	305
12.6.1	纳米晶半导体电极的特点·····	305
12.6.2	纳米晶半导体电极的制备·····	306
12.6.3	纳米晶半导体电极的光致电荷分离·····	307
12.6.4	核壳、混合半导体电极对光生电荷复合的抑制·····	308
12.7	敏化剂·····	311
12.7.1	敏化剂的特点·····	311
12.7.2	敏化剂在半导体电极表面的吸附·····	311
12.7.3	多吡啶钉络合物敏化剂·····	312
12.7.4	有机染料敏化剂·····	313
12.7.5	窄带隙半导体敏化剂·····	315
12.8	电解质·····	315
12.8.1	液体电解质·····	315
12.8.2	空穴传输材料·····	316
12.8.3	p-型半导体材料·····	316
12.8.4	高分子凝胶电解质·····	317
12.8.5	室温离子液体电解质·····	318
12.9	结论·····	319
	参考文献·····	320
第 13 章	光合作用 ·····	324
13.1	紫色光合细菌的光反应中心·····	324
13.1.1	光反应中心的立体结构·····	325
13.1.2	RC 的光诱导电荷分离和电子传递·····	327
13.1.3	类胡萝卜素的光保护作用·····	329
13.2	紫色光合细菌的光系统·····	329

13. 2. 1	LH-Ⅱ 的结构	330
13. 2. 2	紫色光合细菌的光系统	331
13. 2. 3	光系统中能量转移	332
13. 3	光系统Ⅱ 和光系统Ⅰ	332
13. 3. 1	PSⅡ 的 RC	332
13. 3. 2	LHC-Ⅱ 的结构与能量转移	333
13. 3. 3	PSⅠ 的 RC 和核心聚光天线复合物	334
13. 4	植物光合作用中电子转移和质子转移	336
13. 4. 1	类囊膜上光电子和质子转移	336
13. 4. 2	PSⅠ、PSⅡ 和紫色光合细菌的氧化还原性质	337
13. 4. 3	植物光反应中电子传递	337
13. 4. 4	植物光反应中质子传递和光合磷酸化	339
	参考文献	340