

〔英〕P. 博雷尔 著

光化学入门

科学出版社

光化学入门

[英] P. 博雷尔 著

刘 后 明 译

科学出版社

1987

内 容 简 介

光化学是现代化学中发展十分迅速的重要分支。本世纪六十年代以来,光化学的研究已经形成高潮。本书全面、系统地阐述了光化学的基础理论与独特的实验技术,既有理论又有实践。语言简练,逻辑性强,是一本难得的光化学入门书。可供从事光化学、有机化学、分子化学、生物化学、生物物理、电化学等分支学科的科技工作者参考,也是大专院校有关专业师生的优秀基础读物。

Peter Borrell

PHOTOCHEMISTRY: A PRIMER

Edward Arnold, London 1973

光 化 学 入 门

〔英〕P. 博雷尔 著

刘 后 明 译

责任编辑 王玉生

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

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

1987年7月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987年7月第一次印刷 印张: 3 5/8

印数: 0001—3,600 字数: 78,000

统一书号: 13031·3628

本社书号: 5072·13-4

定价: 0.90元

译 者 的 话

光化学是研究光辐射作用下被激发的分子发生化学反应的一门边缘学科。它是现代化学中正在迅速发展着的一个重要组成部分。作者在第一章中对光化学的重要性做了比较全面的论述。译者认为特别值得强调的是：光化学在解决人类生产活动与生理活动的能源方面将发挥巨大的、不可取代的作用。因此可以毫不夸张地说，光化学将成为现代科学中最有希望的新兴学科之一。

二十世纪六十年代以来，光化学的研究处于高潮之中。我国化学工作者也正在努力从事这一新领域的研究。然而当译者细心研读这本基础读物时，却未见到光化学方面的中文专著或译本，故特地译出此书，供我国化学工作者参考。

由于水平所限，译本中难免出现不妥乃至错误之处，热诚希望读者提出宝贵意见。

刘后明

编者序言

研究辐射与物质之间的相互作用，是中学高年级和大学化学课程中的一个一般性论题。这项研究提供了许多关于辐射的本质以及被照射物质特性方面的宝贵知识。光化学就是其中一例。而且，它在最近几年已经取得了许多令人兴奋的进展。

迄今为止，化学丛书（本书的原著是《化学研究》丛书中的一本——译者注）的宗旨之一，仍是以通俗易懂的形式，向中学或者大学学生中的化学爱好者，就化学中的新成就提供权威性的解释。毫无疑问，这本书的重要性将是不可忽视的，因为它讨论了诸如视觉光化学、纳秒激光闪光光解以及近代照相过程理论这样一些悬而未决的问题。

B. J. 斯托克斯

A. J. 马尔佩斯

序 言

试就光化学做一个初步的叙述看来很有必要，因为它今天已经成为现代化学中正在迅速发展着的一个重要组成部分。然而由于这一学科的特性所决定，阐述它并非轻而易举。因为对能量富裕的激发分子所作的解释需要分子能量状态方面的知识，所以这本书首先对分子的能量状态提供了一个定性的描述。而重点在于叙述光化学技术，光化学反应的模式以及光化学实验结果。

随之，对两个饶有兴趣的重要问题：照相术与视觉光化学做了扼要的叙述。

光化学不像某些其它学科一样很容易进行基础水平的实际研究，因为照射与必要的分析都可能要耗费时间。然而引人注目的是等待光化学研究的问题比比皆是。本书还列举了一些示范与实验方面的建议。

(下略)

P. 博雷尔

目 录

译者的话

编者序言

序言

第一章 光化学涉及的范围：本书概要 (1)

1.1 光化学的重要性 (1)

1.2 本书概要 (2)

第二章 光：波，量子和能量 (4)

2.1 光的模型 (4)

2.2 波的概念 (4)

2.3 偏振光 (6)

2.4 量子的概念 (8)

2.5 光化学中的光与能量 (9)

2.6 公式 (10)

第三章 分子的能量状态与分子对光的吸收 (11)

3.1 分子的量子概念 (11)

3.2 分子的能量状态 (11)

3.3 吸收与发射过程：布居数 (17)

3.4 比尔定律 (21)

3.5 光化学的含义 (23)

第四章 实验光化学 (24)

4.1 光化学的实验对象 (24)

4.2 光的产生 (24)

4.3 试样的制备与分析 (30)

4.4 光的测量 (32)

4.5 荧光和磷光 (35)

4.6 闪光光解和动力光谱学 (36)

4.7	纳秒激光闪光光解	(37)
4.8	光化学分子束实验	(39)
第五章	光化学机理与实验	(41)
5.1	典型的光化学反应	(41)
5.2	初级和次级反应	(42)
5.3	丙酮的光解: 引伸机理的实例	(44)
5.4	反应条件对实验量子产率的影响	(46)
第六章	电子激发态的分子	(54)
6.1	基态分子	(54)
6.2	电子激发态的分子	(55)
6.3	多原子分子	(59)
6.4	激发态的鉴别	(63)
第七章	一些实验结果	(64)
7.1	单质	(64)
7.2	氢化物	(67)
7.3	氧化物	(68)
7.4	有机化合物: 烃类	(72)
7.5	有机化合物: 羰基化合物	(74)
7.6	几种有机氮化物	(78)
7.7	金属有机化合物	(81)
7.8	溶剂化的电子	(82)
第八章	光敏反应	(83)
8.1	几个一般性问题	(83)
8.2	汞	(84)
8.3	苯酮	(86)
第九章	应用光化学: 视觉与照相术	(89)
9.1	视觉过程	(89)
9.2	AgBr的照相过程	(94)
9.3	结论	(100)
索引		(101)

第一章 光化学涉及的范围:

本书概要

1.1 光化学的重要性

你为什么能够看得见正在阅读的这一页书呢?这是因为从这一页书反射回来的光射进了你的眼睛的瞳孔,通过眼球并被其晶状体聚焦在眼球后部视网膜上的结果.那么你又是如何感应这种入射光的呢?如果从事先已经在暗处关了一段时间后杀死的动物眼睛中马上取出视网膜做实验,就可以看出入射光的作用在于使通常所说的视紫红质褪色.这种视紫红质存在于造成人们暗适应视觉(或者称为非常敏感的视觉)的视杆细胞的视网膜成分中.

入射光引起了视紫红质的光化学变化,正是这种化学变化触发了神经传导过程,从而告诉大脑,光已被接受了.对这种过程除了最初的光化学反应以外,其它方面几乎一无所知.这种最初的作用被解释为视杆细胞视觉的光化学过程.为此,哈佛大学教授沃尔德(George Wald)曾获得1967年度诺贝尔医学奖金.

第九章将要简单地介绍视觉光化学,用以说明光化学变化或者说光化学的重要性.另外一个大家熟悉的重要光化学过程,就是植物的光合作用.在光合作用中,二氧化碳被还原成了生命过程必不可少的有机化合物.同时,植物由于吸收光而得到的能量通过三磷酸腺苷(ATP)的制造而被贮存起来,然后靠三磷酸腺苷促进植物细胞中的各种变化过程.

实际上,在我们的生活中,包括我们人体的细胞和社会在内所需要的全部能量,都来自太阳的光合作用。我们吃的粮食,主要靠光合作用而茁壮成长的农作物。我们用于取暖和动力的燃料,直到核动力出现以前,也全部都是渊源于植物。

地球上的生命不仅依靠光化学过程来维持它们自己,而且还受到上层大气中所发生的光化学变化的保护。因为有许多简单的反应都可以产生臭氧,臭氧本身能够吸收那些若达到地面则对人类有害的波长的光,光的吸收可以使臭氧进行光解,直到再生成氧。反过来,氧又能够经过光化学作用再变成臭氧。

这些自然过程都充分地说明了光化学的重要性。而光化学在化学中同样还具有它自己的重要地位。光化学方法往往能为制备新的有机化合物和无机化合物提供极好的特殊途径。光的吸收还为向个别分子中注入特定数量的能量,产生与普通分子性质不同的激发分子提供了一种方法。因为激发态分子和通常称为游离基的活性分子碎片(它有时由激发分子分解形成)是许多化学过程的中间产物,所以光化学方法常常用来研究许多在控制条件下进行的化学反应过程。

光化学还有一个最重要的用途就是照相(9.2节)。光化学方法在塑料生产中可以引发聚合反应,也可在微电子电路制造中敷设金属薄膜,还可用于特殊有机化合物的小规模生产。光源用于化学反应时能量转换低,故从商业的观点来看,光化学方法用于大规模生产中是很不经济的。随着激光器潜力的挖掘,可能改变人们的这种看法。

1.2 本书概要

下两章涉及引发光化学反应的光的特性,提供有关分子的定性图式,以及光吸收定律。第四章叙述光化学的实验对

象与光化学独特的实验技术。在第五章中研究光化学反应的模式和用于探索光化学反应机理的实验。第六章叙述了激发分子的某些特性。第七、八两章提供了一些实验结果。结尾第九章阐述视觉与照相过程中的光化学变化。

第二章 光：波，量子 and 能量

2.1 光的模型

在光化学中我们首先遇到的问题是：光的波动与粒子的二重性；我们用光的波长来描述光，同时也设想分子因吸收辐射的单个量子而得到能量。在这一章中我们讨论描述光的特性的两个模型。

2.2 波的概念

今天，很容易用一个小型激光器进行的衍射光栅和干涉现象的实验，只能用光波的模型来解释。牛顿首先用棱镜证明了白光可以分成各种颜色的组分。如果我们用光谱仪或者单色仪，就能够分出这些成分中的一小部分，即得到单色光或者叫做单一颜色的光。波的模型把单色光描述成理想的单一波长的电磁辐射。用单色仪选择的光只包含一个狭小的波长范围。白光被描绘成光谱中在可见光波长范围内的一种特殊的混合辐射（见下面）。

光波可以用波长 λ ，频率 ν 和速度 c 来表示。图2.1表示一种简单波。波长是相邻的两个波峰之间的距离。如果我们想象波是沿着直线传播的，那么速度 c 就是通过一点波峰移动的速率。频率是在一秒钟内通过一点的波峰数。 λ 、 ν 、 c 这三个量之间的关系可以用下述方程式表示：

$$\lambda \nu = c \quad (2.1)$$

电磁辐射在真空中传播的速度 c 为 2.998×10^8 米/秒。电磁光谱包含从 γ 射线到无线电波波长范围以内的多种类型的

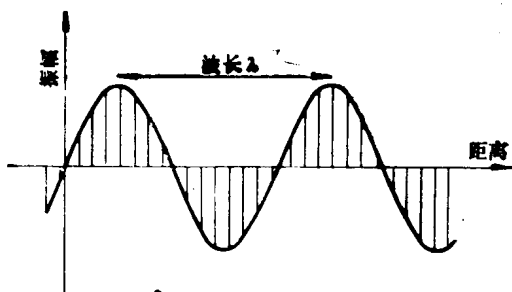


图2.1 用“冻结”态表示的简单波
两相邻波峰间的距离为波长 λ 。如果波沿着横轴以速度 c 移动，那么在一秒钟内通过某一点的波峰数即为频率 ν 。

辐射。这些辐射可以由图2.2所表示的它们的波长与频率来加以区别。电磁光谱的每一部分对于化学来说都是有意义的，然而在光化学中，我们关心的却是波长在 400×10^{-9} — 700×10^{-9} 米或者说400—700纳米范围内的可见光，200—400纳米的紫外线，以及50—200纳米的所谓真空紫外线。真空紫外线容易被空气中的成分吸收，所以它必须沿着真空管传播。

已知光的波长，其频率可以从方程式(2.1)求得。 $\lambda = 500$ 纳米的光，频率为 $3 \times 10^8 / 500 \times 10^{-9}$ 赫兹，即 6×10^{14} 赫兹（或1/秒）。

在光化学和光谱学著作中遇到的另一个量是每1厘米中波的数目，也就是通常所说的波数，即厘米波长的倒数。因为波数与频率成正比而且数值较小，所以很有用。波数的符号是 $\tilde{\nu}$ ，它是厘米波长的倒数 $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ， $\nu = \tilde{\nu}c$ 。波长 $\lambda = 500$ 纳米的光， $= \tilde{\nu}20,000 \text{厘米}^{-1}$ 。

其它的单位，本书中采用了国际单位制(SI)。在早先

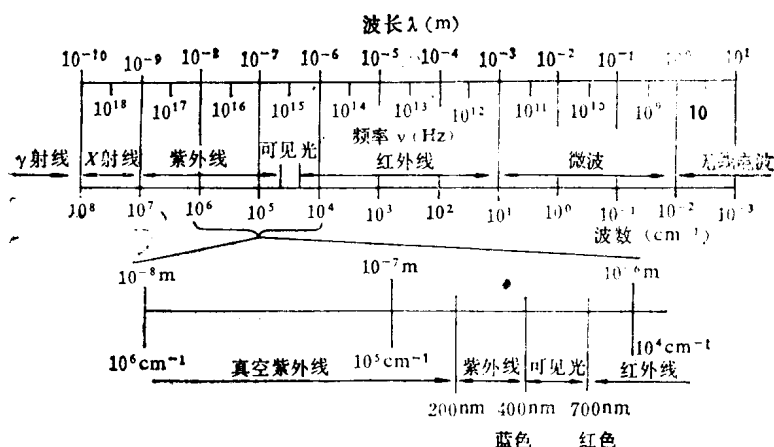


图2.2 表示电磁波的波长、频率和波数的示意图
图的下部是对光化学有意义的电磁波（波长 10^{-6} — 10^{-8} m）
放大图。

的教科书中还能见到其它的单位。波长通常采用埃 ($\text{\AA}$) 为单位； $1 \text{\AA} = 10^{-10}$ 米。也采用纳米 (nm)； $1 \text{nm} = 10^{-9}$ 米 = 1nm 。赫兹通常称周/秒，简写成cps或c/s。

2.3 偏振光

来自单色仪的光束通过由尼科耳棱镜做的偏振镜或者一片偏振片时 (图2.3)，它的光强度就被降低。而出现的光束则被“面偏振”到一个由偏振器方位所决定的角度。这一点可以通过在光束中放置另一片偏振片 (检偏镜) 来检验。当检偏镜旋转时，随着检偏镜与偏振镜的相对方位的变化，光束中断或者全部透过。这种作用可以用一组偏振片太阳镜透镜，将其中的一片放在另一片的后面观察光源，并且旋转其中的一片来得到证实。用图2.4表示的波的模型可以解释这一

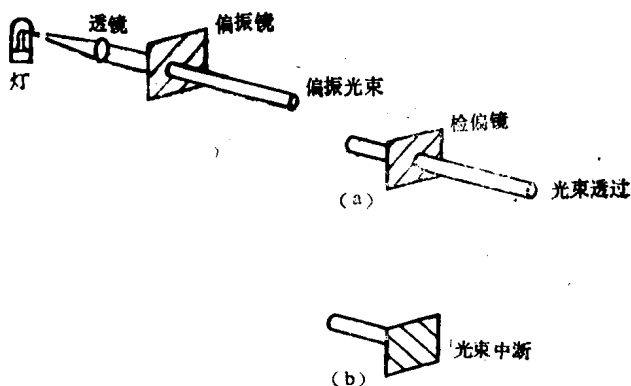


图2.3 偏振光

- (a) 检偏镜与偏振镜平行，光透过检偏镜；
 (b) 检偏镜与偏振镜垂直，光被检偏镜中断。

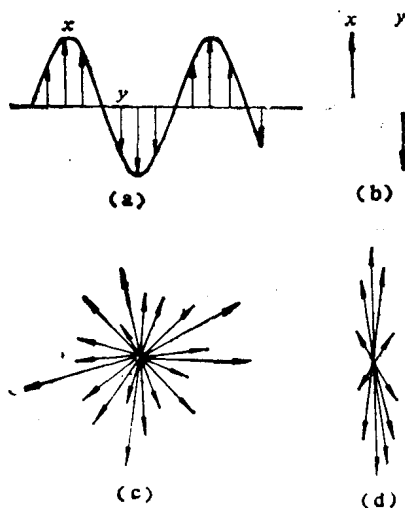


图2.4 (a) 平面波侧视图，(b) 平面波，不同时间从平面波的两端观察的结果；(c) 从一端观察一些向四面八方发射的平面波组成的普通光；(d) 从一端观察平面偏振光，一些具有一般相同方位的平面波。

点。我们可以设想光波在空间具有特殊的方位(a)和(b), 灯光是向四面八方发射的混合平面波(c)。偏振镜选择由偏振晶体的方向性所决定的特殊角度的波(d)。检偏镜的作用与偏振镜相同。因此, 如果偏振镜与检偏镜垂直就没有光透过。要是检偏镜的方位与偏振镜平行, 那么检偏镜就完全透过偏振光。

普通的光源不放射偏振光, 可是从激光器发出的光本身就是偏振的。另外, 光的反射也能引起部分的偏振作用; 偏振片太阳镜试图通过消除光的偏振部分, 同时降低一般的光强度来减弱因海洋、窗户等等的光反射所造成的耀眼的阳光。

平面偏振光和通常所说的椭圆形及圆形偏振光, 被用于确定分子的详细几何构型。

迄今为止, 偏振光在光化学中用得还很少, 但是激光正在改变这种现状, 如4.8节中所叙述的那种形式的实验正在发展着。

2.4 量子的概念

在光的第二个模型中, 光束被认为是光子流, 即量子流, 换句话说被认为是一束能量。本世纪初的一些实验表明, 经典的光波概念已经不可能解释观察到的下列现象:

(a) 光从钨丝中放射出来; (b) 金属吸收光以后发射出电子, 如在光电管中; (c) X射线通过固体后被散射; (d) 原子和分子吸收光, 如在光谱学与光化学中。

为了解释这些现象, 产生了新的量子理论。从量子的观点来看, 一束单色光就是具有相同能量光子的光子流。光子没有静止质量^①, 但是它具有特定数量的能量 e 。这个能量与

① 原文为“A Photon has no mass”。——译者注

光的频率 ν 有关，用普朗克关系式表示如下：

$$e = h\nu \quad (2.2)$$

式中 h 系普朗克常数。一束白光由具有特定波长范围能量的光子组成。

分子以单个量子的形式吸收光，它吸收光子的能量形成激发分子。方程式(2.2)可以用来计算光子的能量；就绿光而言， $\lambda = 500$ 纳米，而 $\nu = 6 \times 10^{14}$ 赫兹； $h = 6.62 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒。因此， $e = 3.97 \times 10^{-19}$ 焦耳。

2.5 光化学中的光与能量

为了了解 e 的大小，我们必须把它与化学反应中的活化能进行比较。这些能量通常用每摩尔(6.022×10^{23} 个分子)反应物的千焦耳数表示，亦即千焦耳/摩尔。如果我们设想一个摩尔的分子吸收一个爱因斯坦的光子(6.022×10^{23} 个光子)，相当于一个光子被一个分子所吸收。那么我们求得 $\lambda = 500$ 纳米时的摩尔数光子的能量 $E = 3.97 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23} = 239$ (千焦耳/摩尔)。

破坏溴分子 Br_2 的键生成溴原子 2Br 所需要的能量为193千焦耳/摩尔；破坏甲烷中的 $\text{C}-\text{H}$ 键所需要的能量是416千焦耳/摩尔；一摩尔的氢燃烧后变成水释放出来的能量为242千焦耳/摩尔。因此，分子吸收可见光波长范围的光子时获得的能量，与破坏分子中的正常键所需要的能量具有同一个数量级。在较短的波长下，如在紫外光波长范围内，每一个光子可以往分子中注入更多的能量。

用图2.2中的数据进行类似的计算，我们就可以了解到为什么具有非常短的波长的X射线和 γ 射线对生物那么有害。反之，吸收波长超过1000纳米的辐射时，因为每个光子的能量都不足，所以不会引起光化学破坏。然而，即使在一种长