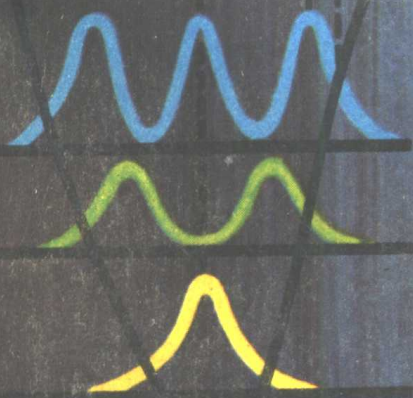


[美]冈田秀雄 著

# 小分子光化学



吉林人民出版社

[美]冈田秀雄 著

# 小分子光化学

汤国庆 白玉白 陆志刚 译

蔡镛生 李铁津 校

吉林人民出版社

## 小分子光化学

汤国庆 白玉白 陆志刚 译

蔡镗生 李铁津 校

\*

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行

长春新华印刷厂印刷

\*

850×1168毫米32开本 19印张 2插页 443,000字

1982年9月第1版 1982年9月第1次印刷

印数：1—4,360册

书号：13091·123 定价：2.40元

## 译者序

分子光化学是近代化学中有较大发展的边缘学科领域，其目的是研究激发态分子的化学性质。近年来，由于闪光光解动态光谱、激光光谱、光电子能谱以及分子束等技术的发展，使这一领域的研究有了根本改观。例如目前已有条件在毫微秒甚至微微秒的时间尺度上研究化学反应的初级过程。而在化学反应产物的分析上也可以测定低到几万个甚至几个分子的浓度，同时也可分析产物分子的构型、内能与取向。目前分子光化学已成为分子结构与化学键理论、分子光谱、化学动态学、分析化学、环境化学、能源科学与光生物学等方面研究的有力工具。

冈田秀雄(HIDEO OKABE)所著“小分子光化学”(Photochemistry of Small Molecules)是一本反映了现代气相分子光化学成就的专著。该书除介绍了小分子的光物理与光化学的基本原理和实验方法，还按章介绍了多达五个原子的分子光化学反应，总计涉及了近80个分子。最后介绍了在同位素分离、环境污染以及在星际天文学中之应用。应当指出，著者注意汇集了有关的数据图表，并引文献千余篇。所以本书既可以作为一本入门书，也可以作为专业工作者的必不可少的资料手册。我们相信，这本书的中译本的出版将为广大科技人员、教师和学生提供一本有益的参考书。

译者感谢王雅茹同志协助复印英文原本和复制插图。

由于译者水平所限，诚恳地希望读者对译本中的错误和不妥提出批评和指正。

FC66B7

## 序 言

本书撰写试图包括近年来气相光化学领域中多达五个原子的小分子研究的重要进展。

闪光光解—动力学光谱、激光技术和其它新技术的发展，使光化学初级产物的测定和光解离动态学的详细研究成为可能。在初级过程中所形成的原子和基，其次级过程也被广泛地进行了研究。已经发现，电子激发态的原子（C、O、S等）和基（C<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>等）的反应活性与相应的基态原子和基大不相同。这些研究结果和传统的最终产物分析和量子产率测量，极大地帮助我们对光化学过程，特别是对小分子光化学过程的理解。这些最新进展，及其有关的原理，在涉及约80个小分子的光化学中作了较详细的叙述。

研究小分子光化学过程的兴趣，并不仅仅在其本身，而且还对于了解同位素富集、对流层和同温层的空气污染、以及其他星球的大气层的光化学也具有重要意义。

本书是为了那些对光化学颇感兴趣的物理化学家、光谱学家和大气科学家而撰写的。欲使它能起到参考书之目的，书中列出了1977年7月以来约1200篇参考文献，其中包括一些开创性的经典研究。由于篇幅所限和过去十年中出版物数量甚多，难免有一些重要文献还没有被收入进来，在此谨向那些作者表示歉意。

因为光化学反应是通过吸收可见、紫外及真空紫外区的光而开始的，所以需要原子和分子光谱有所了解。第一章对原子和简单分子的电子态和跃迁作了简要的介绍。

第二章讨论了由于吸收光引起的初级光化学过程。许多论及

光解离动态学的资料（如反应物分子的激发态寿命，和在光碎片中电子、平动以及内能的分布），特别是双原子和三原子的资料都是最近得到的。许多工作者提出了和光解离动态学有关的量子力学理论。

关于光化学的各种实验技术在第三章作了简要的描述。更多的细节问题，已在Calvert和Pitts<sup>[4]</sup>、Noyes和Leighton<sup>[22]</sup>以及McNesby<sup>[685\*]</sup>的著作中作过介绍。

第四章讨论了各种电子激发态原子的产生、检测和反应活性。在光化学中，电子激发态原子反应的重要性，直到最近才弄清楚。

第五章到第七章讨论了多达五个原子的简单分子和达四个原子的基在气相中的光化学过程。凡能够收集到的许多分子的吸收系数均用图来表示，这对于从定量角度了解光化学是重要的。书中列举的键解离能，大部分是由附录表中所列的原子、基和分子的生成焓计算得到的。

最后介绍了用合适的单色光源，优先激发同位素粒子混合物中所需要的某一种同位素粒子，从而达到富集该种同位素之目的。与之有关的光化学在第八章作了扼要地叙述。为获得有关雾的形成、同温层的污染以及其它星球大气层的具体光化学过程的资料，最近作了很大的努力，本章也进行了简短的讨论。

*Goithersburg, Maryland*

1978年3月

HIDEO OKABE

(冈田秀雄)

## 引 言

光化学研究光与分子相互作用所引起的物理和化学变化。早在1817年，Grotthus首先从理论上对光化学进行了归纳。后来由于氢和氯交互反应的实验结果，于1843年，Draper又作了整理，从而把物质的光吸收与化学变化紧密地联系起来。虽然这种联系是定性的，但它却构成了近代光化学的重要基础。根据Grotthus和Draper定律，只有被分子吸收的光才能有效地引起体系内的化学变化。当分子跃迁到某一激发态，而此激发态具有的能量又足以使该分子中最弱的化学键断裂时，便发生化学变化。键解离能的范围从O<sub>3</sub>的1eV左右到CO的11eV以上，相应的波长范围，从12,400 Å到1130 Å以下。分子吸收微波(1—10cm)和红外(1—10μm)辐射，产生转动和振动激发，但是对引起化学变化却是无效的。

可是，现在用10.6μm强聚焦的CO<sub>2</sub>激光脉冲来照射多原子分子，却实现了化学变化。在这种情况下，要引发化学变化，分子必须同时吸收多于25个光子。可是，在大多数光化学研究中，光强度是10<sup>14</sup>到10<sup>18</sup> quanta·sec<sup>-1</sup>的数量级。在这种情况下，光化学遵循Stark-Einstein定律，每个分子吸收一个光子的过程是相当适用的。例如，我们假定浓度为10<sup>18</sup> molec·cm<sup>-3</sup>的气体，从发射10<sup>15</sup> quanta·sec<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>的光源吸收10%的光，产生了电子激发态的分子，其寿命为100nsec，在照射期间，受激分子数为

$10^7 \text{ cm}^{-8}$ 。如果我们进而假定基态和受激态分子有相同的吸收系数，那么第二次吸收光子的几率仅仅是  $10^7 / 10^{18} = 10^{-11}$ 。另一方面，如果使用  $3000 \text{ \AA}$ 、脉宽为  $10 \text{ nsec}$ 、能量为  $1 \text{ J}$  的激光脉冲，那么每个脉冲的总输出是  $1.6 \times 10^{18}$  个光量子，对于  $10\%$  的吸收，应当产生  $1.6 \times 10^{17}$  个受激分子。因此，双光子吸收的几率在脉冲末尾大约增加到  $0.19$ 。如果受激分子直接解离成游离基，则游离基吸收光的几率取决于化学反应使游离基衰减的快慢程度。如果反应慢，游离基在几毫秒内才消失，这一时间比  $10$  到  $100 \mu\text{sec}$  的典型闪光时间间隔长得多，那么大部分游离基在消失之前，还可以通过二级光解而进一步解离。

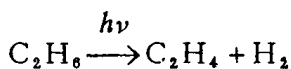
一些简单分子，象  $\text{O}_3$  和  $\text{NO}_2$ ，它们吸收可见光，但大多数简单分子仅吸收紫外 ( $2000-4000 \text{ \AA}$ ) 和真空紫外光 (低于  $2000 \text{ \AA}$ )。在光化学研究中使用的窗口材料，又进一步限制了它所利用的有效波长范围。石英窗的透光率，在  $1700 \text{ \AA}$  以下急剧降低，氟化锂窗口的透光率在  $1100 \text{ \AA}$  以下迅速下降。因此，有意义的波长范围大约从  $\text{LiF}$  窗口的透过滤  $1100 \text{ \AA}$  到能使一些简单分子发生物理和化学变化的吸收限  $7000 \text{ \AA}$ 。

在这一波长范围内，初级过程的产物一般是电子受激态或者是其解离产物，即游离基和稳定分子。在少数情况下，象  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ ，能形成一些母体离子。在这一方面，光化学反应不同于由  $\alpha$ -射线和  $\gamma$ -射线所引发的反应，在这些反应中，主要涉及的是产生离子以及离子和分子的反应。

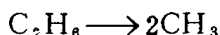
光化学反应也不同于热反应。在热反应中，基态分子与其它分子或器壁碰撞而跃迁到电子基态的较高振动能级，当有足够的能量聚集在欲断之键上时，便发生解离。与此相反，光化学反应涉及的是电子受激态分子。因此，在这两种情况下，解离的初始模式是很不相同的。



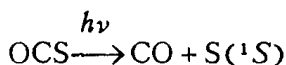
例如,  $C_2H_6$  的初级光化学过程是:



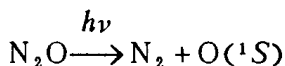
然而,  $C_2H_6$  的初级热反应是:



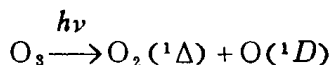
光化学的初级过程可以是非常单一的, 这与吸收的波段有关。例如过程:



主要在1400 Å 到1700 Å 的吸收区发生。同样,  $N_2O$  的分解:



主要局限在1200 Å 到1400 Å 的吸收区。臭氧光解的初级过程:



几乎只是在1200 Å 到3100 Å 范围内发生。在热反应中, 没有发现这种对能量的特殊依赖关系。

在光化学中, 使用多种单位来表示波长和能量。波长通常用微米 ( $10^{-6}m$ )、毫微米 ( $10^{-9}m$ ) 和埃 ( $10^{-10}m$ ) 表示。在本书中, 波长以埃 (Å) 为单位。有意义的波长范围, 大约从LiF窗口的透过限 1100 Å 到能使简单分子产生化学变化的吸收限 7000 Å。

按Planck关系式:  $E = hc \bar{\nu}$ , 用  $cm^{-1}$  表示的波数  $\bar{\nu}$  (每 cm 中波的数目) 与能量  $E$  相关联, 其中  $c$  是真空中光速 ( $2.99792458$

\* 原书误为  $2.99792458 \times 10^{-10} cm \cdot sec^{-1}$  ——译者。

$\times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ),  $h$  为 Planck 常数 ( $6.626176 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$ ). 在理论工作中, 常常使用频率  $\nu = c \bar{\nu}$ , 但在实验工作中, 使用波数更为普遍, 波数又常常用来度量能量.

在光化学中, 相应于波长  $\lambda$  的光能量, 通常用 eV (电子伏特)、 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  或  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  来表示. 一个 eV 是一个电子在电位差为 1 V 的电场中被加速时具有的动能. 这一能量相当于:

$$\frac{4.803242 \times 10^{-10}}{299.7925} = 1.602189 \times 10^{-12} \text{ erg} \cdot \text{molec}^{-1}$$

其中  $299.7925^{-1}$  是把 1 V 转换成静电单位制的换算因子,  $4.803242 \times 10^{-10}$  是以静电单位制表示的一个电子的电荷.

波长  $\lambda$  以  $\text{\AA}$  为单位时, 其光能量由下式给出:

$$\begin{aligned} E &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626172 \times 10^{-27} \times 2.9979246 \times 10^{10}}{\lambda \times 10^{-8}} \\ &= \frac{1.986478 \times 10^{-8}}{\lambda} \text{ erg} \\ &= \frac{12398.52}{\lambda} \text{ eV} \end{aligned}$$

能量也可以用卡来表示, 因为一个热化学卡相当于  $4.184 \times 10^7 \text{ erg} = 4.184 \text{ J}$ , 于是有:

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= \frac{1.602189 \times 10^{-12} \times 6.022045 \times 10^{23}}{4.184 \times 10^7} \\ &= 23.0604 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为一个波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 相当于  $1.986478 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{molec}^{-1}$ , 所以  $1 \text{ eV}$  等于  $8065.47 \text{ cm}^{-1}$ .

这些能量换算因子和其他一些因子一起列于下表:

## 能量换算因子

量	数 值	单 位
1eV	1.6021892	$10^{-12}$ erg·molec <sup>-1</sup>
	8065.479	cm <sup>-1</sup>
	23.0604	kcal·mol <sup>-1</sup>
	96.4847	kJ·mol <sup>-1</sup>
1cm <sup>-1</sup>	2.85915	cal·mol <sup>-1</sup>
	11.96268	J·mol <sup>-1</sup>
	1.986478	$10^{-16}$ erg·molec <sup>-1</sup>
	1.23985	$10^{-4}$ eV·molec <sup>-1</sup>
	285915/λ	kcal·mol <sup>-1</sup>
	12398/λ	eV·molec <sup>-1</sup>

以表A-1为根据.

## 内 容 简 介

《小分子光化学》(Photochemistry of Small Molecules)是一部反映现代气相分子光化学的重要研究成果的专著。

全书共分八章：①原子和分子光谱；②简单分子中的初级光化学过程；③光化学实验技术；④电子激发态原子的产生和猝灭；⑤双原子分子的光化学；⑥三原子分子的光化学；⑦多原子分子的光化学；⑧与光化学有关的各种课题。本书还汇集了有关数据和图表，并引用文献一千余篇。

本书对于从事光化学、激光化学、光谱学、物理化学、环境科学、大气科学、天文学和生物化学等科学研究人员、高等学校师生和工程技术人员均有参考价值。

## PHOTOCHEMISTRY OF SMALL MOLECULES HIDEO OKABE

Copyright©1978 by John Wiley & Sons, Inc.  
Printed in the United States of America

# 目 录

## 引言

## 第 I 章 原子和分子光谱

I-1 原子的电子态.....	( 2 )
I-1.1 一个外层电子的原子 .....	( 2 )
I-1.2 多个外层电子的原子 .....	( 3 )
I-2 双原子分子的量子态 .....	( 5 )
I-2.1 双原子分子的转动能级 .....	( 5 )
I-2.2 双原子分子的振动能级 .....	( 7 )
I-2.3 双原子分子的电子态 .....	( 8 )
I-2.4 双原子分子中转动与电子运动的偶合; Hund偶合情况 .....	( 10 )
I-3 多原子分子的量子态 .....	( 12 )
I-3.1 多原子分子的转动能级 .....	( 12 )
I-3.2 多原子分子的振动能级 .....	( 13 )
I-3.3 多原子分子的电子态 .....	( 14 )
I-4 热对光解离的影响 .....	( 16 )
I-4.1 双原子分子中的振动布居 .....	( 16 )
I-4.2 双原子分子中的转动布居 .....	( 18 )
I-4.3 热对光解离和荧光的影响 .....	( 19 )
I-5 原子中的电子跃迁 .....	( 22 )
I-5.1 Einstein跃迁几率 .....	( 22 )

I-5.2	原子的吸收强度 .....	( 24 )
I-5.3	振子强度 .....	( 26 )
I-6	原子的共振吸收和共振发射 .....	( 27 )
I-6.1	共振吸收的线轮廓; 自然增宽, Doppler 增宽和 压力增宽 .....	( 28 )
I-6.2	共振发射的线轮廓; 四类共振灯 .....	( 32 )
I-6.3	利用共振灯测量吸收强度 .....	( 38 )
I-7	分子体系中的谱带强度 .....	( 39 )
I-8	分子体系中的吸收系数 .....	( 45 )
I-8.1	分子体系中的Beer-Lambert定律 .....	( 45 )
I-8.2	对Beer-Lambert定律的偏离 .....	( 47 )
I-8.3	积分吸收系数的测量 .....	( 48 )
I-8.4	连续吸收光谱和温度的关系 .....	( 48 )
I-9	双原子分子中的电子跃迁 .....	( 51 )
I-9.1	电子跃迁中的振动结构 .....	( 52 )
I-9.2	Franck-Condon原理 .....	( 52 )
I-9.3	电子跃迁中的转动结构 .....	( 54 )
I-10	原子和分子体系的选择定则 .....	( 55 )
I-10.1	原子体系中的选择定则 .....	( 55 )
I-10.2	双原子分子中的电子跃迁 .....	( 56 )
I-10.3	多原子分子中的电子跃迁 .....	( 59 )

## 第 II 章 简单分子中的初级光化学过程

II-1	双原子分子中的初级过程 .....	( 64 )
II-1.1	双原子分子的光谱研究 .....	( 64 )
II-1.2	双原子分子的光化学研究 .....	( 67 )
II-2	简单多原子分子中的初级过程 .....	( 71 )
II-2.1	简单多原子分子的荧光 .....	( 71 )
II-2.2	简单多原子分子的光解离 .....	( 72 )

II-2.3 简单多原子分子的预解离 .....	( 75 )
II-3 光解离的相关规则 .....	( 77 )
II-3.1 自旋相关规则的实例 .....	( 79 )
II-3.2 对称性相关规则的实例 .....	( 81 )
II-4 光碎片中过剩能量的分布 .....	( 91 )
II-4.1 光碎片平动能的测量 .....	( 91 )
II-4.2 光碎片内能的测量 .....	( 97 )
II-5 光碎片的角分布 .....	( 99 )
II-6 光解离的能量分配模型 .....	( 103 )
II-6.1 统计模型 .....	( 104 )
II-6.2 冲击模型 .....	( 105 )
II-6.3 平衡几何模型 .....	( 106 )
II-6.4 其他模型 .....	( 107 )
II-6.5 转动激发 .....	( 108 )
II-7 键解离能的测定 .....	( 109 )
II-7.1 从热化学数据测定键解离能 .....	( 111 )
II-7.2 测定双原子分子的键解离能 .....	( 113 )
II-7.3 测定简单多原子分子的键解离能 .....	( 114 )

### 第 III 章 光化学实验技术

III-1 光源 .....	( 123 )
III-1.1 真空紫外区的原子线状光源 .....	( 123 )
III-1.2 紫外和可见区的原子线状光源 .....	( 128 )
III-1.3 分子带状光源 .....	( 131 )
III-1.4 激光 .....	( 133 )
III-2 用于光化学研究的材料 .....	( 138 )
III-2.1 窗口材料 .....	( 138 )
III-2.2 滤光器 .....	( 138 )
III-3 量子产率 .....	( 140 )

III-3.1	定义 .....	(140)
III-3.2	初级量子产率的计算 .....	(142)
III-4	露光测定术 .....	(144)
III-4.1	真空紫外区中的化学露光计 .....	(145)
III-4.2	紫外区中的化学露光计 .....	(147)
III-5	基元反应速率的测定 .....	(148)
III-5.1	活性粒子的准一级衰变 .....	(150)
III-5.2	活性粒子的二级衰变 .....	(152)
III-5.3	连串反应中基团浓度与时间的关系 .....	(154)
III-6	用基团捕获剂确定初级光化学过程 .....	(157)
III-6.1	实例 .....	(158)

#### 第 IV 章 电子激发态原子的产生和猝灭

IV-1	原子中的荧光猝灭; 猝灭截面 .....	(163)
IV-2	汞敏化反应 .....	(168)
IV-2.1	$\text{Hg} (^3P_1) + \text{H}_2$ .....	(169)
IV-2.2	$\text{Hg} (^3P_1) + \text{N}_2, \text{Hg} (^3P_1) + \text{CO}$ .....	(170)
IV-2.3	$\text{Hg} (^3P_1) + \text{H}_2\text{O}, \text{Hg} (^3P_1) + \text{NH}_3$ .....	(170)
IV-2.4	$\text{Hg} (^3P_1) +$ 链烷烃 .....	(171)
IV-2.5	$\text{Hg} (^3P_1) +$ 烯烃 .....	(171)
IV-2.6	$\text{Hg} (^1P_1)$ 敏化反应 .....	(171)
IV-3	其他原子的敏化反应 .....	(172)
IV-3.1	$\text{Cd} (^3P_1, ^1P_1)$ 敏化反应 .....	(172)
IV-3.2	$\text{H} (^2P)$ 敏化反应 .....	(172)
IV-3.3	$\text{Na} (^2P)$ 敏化反应 .....	(173)
IV-3.4	$\text{Ar} (^3P_1, ^1P_1)$ 敏化反应 .....	(173)
IV-3.5	$\text{Kr} (^3P_1, ^1P_1)$ 敏化反应 .....	(174)
IV-3.6	$\text{Xe} (^3P_1)$ 敏化反应 .....	(174)
IV-4	亚稳态 O 原子反应 .....	(175)



IV-4.1	O ( $^1D$ ) 原子	(175)
IV-4.2	O ( $^1S$ ) 原子	(180)
IV-5	亚稳态S原子的反应	(184)
IV-5.1	S ( $^1D$ ) 原子	(184)
IV-5.2	S ( $^1S$ ) 原子	(185)
IV-6	亚稳态和基态C原子的反应	(185)
IV-6.1	C ( $^1D$ ) 原子	(185)
IV-6.2	C ( $^1S$ ) 原子	(186)
IV-6.3	C ( $^3P$ ) 原子	(187)
IV-7	其他亚稳态原子的反应	(188)
IV-7.1	N ( $^3D, ^3P$ ) 原子	(188)
IV-7.2	Br ( $^2P_{1/2}$ ) 原子	(188)
IV-7.3	I ( $^2P_{1/2}$ ) 原子	(189)
IV-7.4	As ( $^2D_{3/2}, ^2P_{3/2}$ ) 原子	(189)
IV-7.5	Sn ( $^1D_{1/2}, ^1S$ ) 原子	(190)
IV-7.6	Pb ( $^1D_{1/2}, ^1S$ ) 原子	(190)

## 第 V 章 双原子分子的光化学

V-1	氢	(191)
V-2	卤化氢	(191)
V-2.1	氟化氢	(191)
V-2.2	氯化氢	(192)
V-2.3	溴化氢	(193)
V-2.4	碘化氢	(194)
V-3	一氧化碳	(196)
V-3.1	光化学	(197)
V-4	氮	(199)
V-4.1	高空大气中的光解离	(201)
V-5	一氧化氮	(202)