

JICHU GUANG HUAXUE

基础光化学

戚文萃
金威枏

编著

武汉测绘科技大学出版社

基础光化学

戚文萃 金咸枏 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

武汉测绘科技大学出版社

(鄂)新登字 14 号

基础光化学

戚文萃 金威枬 编 著

责任编辑 冯 娟

武汉测绘科技大学出版社出版发行
武汉测绘科技大学出版社印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 1/32 6.5625 印张 · 152 千字

1993 年 3 月第 1 版 1993 年 3 月第一次印刷

ISBN 7-81030-254-X/O · 26

印数:1~1000 定价:4.50 元

序

光化学原为物理化学的一个分科,是在 60 年代兴起的,研究物质因受光的影响而产生化学效应的一门学科。物质一般在可见光或紫外线的照射下吸收光能而产生化学反应。光化学反应在植物的生长中或一些工业生产上,都起着巨大的作用。

在现代印刷工业中,无论是制版、印刷各过程中均离不开化学。而且绝大部分是经可见光或紫外线照射起光化学反应来完成的。因此,光化学是印刷工程技术人员必备的基本知识。

《基础光化学》从光化学的基础理论上进行阐述,阐明了光化学的基本概念,光化学反应,感光性高分子,激光及激光化学反应等方面的问题。该书对基础理论尽量阐述清楚,由浅入深,既不过分偏重理论阐述,也不仅仅是入门介绍;在内容选择上比较注重适应光化学应用领域的需要。

对于印刷技术专业学生来说,通过《基础光化学》的学习,打下了一个较好的光化学方面的基础,能进一步从光化学角度理解印刷工业中照相制版、电子制版、拷贝、晒版、激光照排等各工序中使用的各种感光材料及成象方法中的机理,对提高学生的理论水平起到了很好的作用。

当今的科学技术飞速发展,而我国印刷技术与先进国家相比,还有不少差距。从基础理论上提高工程技术人员的水平是很有必要的,在这个意义上说,本书是十分适应国内需要的。在我国广泛深入进行技术改造中,本书无疑将发挥它的积极作用。

邹毓俊

1991 年 11 月

前 言

万物生长靠太阳,这是人们凭直觉得出的结论。然而,人们并非都已知道光对万物生长所起作用的真正奥秘。正是太阳辐射光量子为某种基本的光合成单元所吸收,导致一系列光化学反应,从而为所有高级生命乃至人类的出现铺平道路。但是,光化学发展成为现代化学学科的重要分支,还只是近半个世纪以来的事情,从60年代开始,光化学才有了迅速发展。在我国,从70年代开始有专门的译著,并引起各界更多的注意,在研究和应用方面不断加速发展,逐步踏入国际光化学前进的行列。

光化学的发展与物理化学、有机化学、合成化学、生物化学、辐射化学、电化学、激光化学等密切相关,形成化学学科各个领域的相互渗透,为学科的理论与应用的发展提供了广阔的前景。光化学的应用已涉及到化学合成工业、电子工业、成象技术、印刷工业、涂料硬化技术、发光材料等众多的方面。

针对现代光化学发展的形势,我们认为有必要为与光化学密切相关的理工科非化学专业的大学生写一本介绍光化学的书——《基础光化学》,使他们能在较少的时间内就掌握光化学知识,并用于他们所学的专业。此书作为武汉测绘科技大学印刷技术专业的教材取得了良好的效果。本书以较少的篇幅,深入浅出地全面阐述了光化学基本原理以及它们的简要应用,并阐述了与之相关的理论知识。可以作为理工科非化学专业大学生的教材,也可作为需要光化学知识的大学生、研究生、教师和科技人员的自学参考书。凡具有大学物理及大学化学知识水平的人员均可阅读本书;以本书的知识为基础,经过进一步的钻研,将能够阅读近代光化学的文献资料。

本书共分为四章。第一章是概述光化学的基本原理；第二章集中讲述了光化学基本反应类型；第三章着重于感光性高分子的讲述，从应用领域加深对光化学反应的认识深度；第四章是激光与激光化学反应，扩大了光化学的相关领域的知识。书后的参考文献和书目，可供读者进一步选读。

在此，我们十分感谢武汉测绘科技大学印刷工程系主任邹毓俊教授的热情支持并提出宝贵建议，同时感谢他为本书作序。还要感谢华东化工学院曹瑾教授、中国人民解放军测绘学院严勉副教授、武汉测绘科技大学赵国传副教授的审阅和建议，以及武汉测绘科技大学吴敦政副教授、郑肇葆教授和其他有关同志对本书出版给予的热情支持，一并表示感谢。

编者

1991年11月于武汉

目 录

第一章 基本原理.....	(1)
§ 1-1 激发与去激	(1)
一、光的吸收	(4)
二、内部转变和系间窜跃	(6)
三、荧光和磷光	(8)
四、延迟荧光.....	(12)
§ 1-2 光化学动力学	(13)
一、速率.....	(14)
二、量子产率.....	(14)
三、寿命.....	(17)
§ 1-3 有机分子的电子跃迁与激发态	(19)
一、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	(21)
二、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	(23)
三、 $l \rightarrow \sigma_n$ 跃迁	(25)
四、分子内电荷转移跃迁.....	(25)
§ 1-4 产生激发态的其他方法	(27)
一、电激励.....	(27)
二、热激励.....	(27)
三、高能辐射激励.....	(28)
四、化学能激励.....	(28)
§ 1-5 激发态的猝灭	(30)
一、均激基双体和非均激基双体.....	(31)

二、猝灭动力学.....	(35)
三、猝灭过程和机理.....	(39)
四、氧的猝灭作用.....	(46)
第二章 光化学反应	(51)
§ 2-1 光化学反应的敏化和猝灭	(53)
一、光化学反应的敏化.....	(53)
二、光化学反应的猝灭.....	(56)
§ 2-2 光化学反应的类型	(57)
一、光分解反应.....	(57)
二、光转位反应.....	(63)
三、光异构化反应.....	(65)
四、光加成反应.....	(67)
五、光氧化反应.....	(69)
六、光还原反应.....	(73)
七、光二聚反应.....	(74)
八、光环化反应.....	(76)
九、光聚合反应.....	(78)
十、聚合物的光降解反应.....	(80)
十一、聚合物的光交联反应.....	(84)
§ 2-3 生物界的光化学反应	(86)
一、视觉光化学.....	(86)
二、光合作用.....	(89)
第三章 感光性高分子化合物	(102)
§ 3-1 重铬酸盐-高分子感光体系	(103)
一、重铬酸盐-高分子体系的光固化反应	(104)
二、重铬酸系感光性高分子的发展	(105)
§ 3-2 重氮系感光性高分子	(107)

一、重氮盐类	(107)
二、重氮醌类	(114)
§ 3-3 肉桂酸系感光性高分子	(120)
一、聚乙烯醇肉桂酸酯	(121)
二、肉桂酸系感光性高分子的发展	(125)
§ 3-4 叠氮系感光性高分子	(128)
一、有机叠氮化合物的光解	(129)
二、双叠氮橡胶系抗蚀剂	(131)
三、以叠氮基为感光基的其他抗蚀剂	(134)
§ 3-5 光聚合型感光体系	(136)
一、光聚合反应引发剂	(137)
二、光聚合型感光体系	(139)
§ 3-6 光降解型感光性高分子	(144)
§ 3-7 感电子束和感 X-射线的高分子	(148)
一、X-射线和电子束的性质和作用	(148)
二、电子束和 X-射线对高分子化合物的作用	(150)
三、感电子束抗蚀剂和感 X-射线抗蚀剂	(152)
第四章 激光与激光化学反应	(156)
§ 4-1 激光的产生	(157)
一、受激吸收、自发辐射和受激辐射	(157)
二、粒子数的正常分布和反转分布	(158)
三、激光的形成和激光器的基本组成部分	(162)
§ 4-2 激光的特性	(164)
§ 4-3 激光器	(168)
一、激光器的分类	(168)
二、激光器简介	(169)
§ 4-4 激光化学反应	(185)

一、激光化学反应的特点	(185)
二、红外激光化学反应	(186)
三、可见或紫外激光化学反应	(190)
附表 1 紫外和可见光区域内波长和能量的关系	(192)
附表 2.1 几种自由基源的键解离能	(192)
附表 2.2 键解离能	(193)
附表 3 敏化剂和猝灭剂的三线态能量	(194)
附表 4.1 光化学用光源的特性(1)	(196)
附表 4.2 光化学用光源的特性(2)	(198)
参考书目	(199)

第一章

基本原理

光化学是近代化学学科中发展很快的一个分支,它主要研究由可见光或紫外光作用而进行的化学变化过程。光化学的研究对于发展基础理论、合成化学、生物化学、能源利用及成象技术等具有重要的意义。

光化学也可以理解为激发态化学,因为光化学反应不是从分子的基态而是从分子的某个电子激发态起始的。从原则上讲,任何一种化合物的分子都是可以从电子基态提升到某一电子激发态的。但激发态的寿命非常之短,常常经某些速率很大的光物理过程而迅速地衰变回到基态。因此,假如光化学过程的速率不能超过光物理过程,则光化学反应不能进行,这就使可观察到的光化学反应数目受到了相当限制。

由于光物理过程与光化学过程有如此紧密的联系,因此讨论光物理过程对于全面认识光化学是完全必要的。在这一章中,我们将首先讨论由于光子的吸收而引起的物理和化学过程的一些基本原理。

§ 1-1 激发与去激

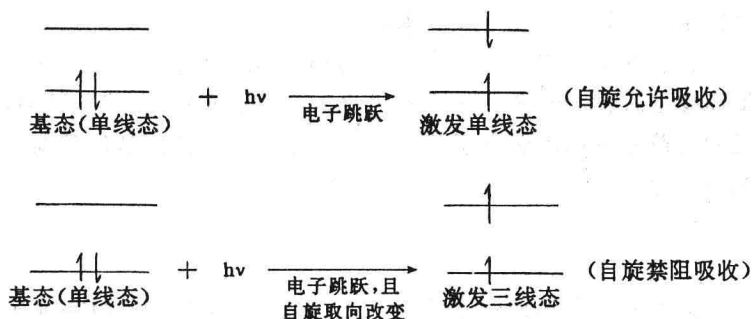
分子的激发随所给予能量的不同大小,而有不同的表现形式。需要能量最小的是转动激发,这种激发仅使分子发生转动能量的变化;其次是分子的振动激发,需要较高的能量,可以使分子激发到振动激发态;若给予更高的能量,则分子可能出现电子激发,即电子被激发到较高的能量轨道,而形成分子的电子激发

态。光化学反应,就是在分子的这些电子激发态上发生的。

一个分子具有许多电子态,其中之一是基态,其它各电子态都称为电子激发态。

有机化学中遇到的分子的基态几乎都是单线态,即全部电子都已配对。光吸收使分子中已配对电子中的一个跃迁至高能轨道。这样,可能导致两种电子激发态:一种是两个电子自旋成对的,称为激发单线态;另一种是自旋不成对的,称为激发三线态。

根据选择定则,自旋应力求保持守恒。导致上述第一种激发态的光吸收称为单线态-单线态吸收,是自旋允许吸收;而导致第二种激发态的光吸收为单线态-三线态吸收,是自旋禁阻吸收。在一般况下,它远弱于单线态-单线态吸收。用灵敏度高的分光光度计可以从某些化合物的吸收谱中找到单线态-三线态吸收带。



由于自旋相同的电子间的自旋-自旋相互作用具有排斥的性质,因而三线态的能量低于相应的单线态。这与洪特规则指出的最大多重度的态处于最低能量是一致的。

我们以符号 S_0 表示基态。以 S_1 、 S_2 、 S_3 ……表示第一、第二、

第三……激发单线态；以 T_1 、 T_2 、 T_3 ……表示第一、第二、第三……激发三线态。按照能量高低的顺序将这些电子态排列起来，并将不同多重度的电子态分开排列，则可以得到图 1.1 所示的简单态能级图。在图中，竖直方向表示能量的增高。

用这样的态能级图，还可以进一步表示出光的吸收，和由于光的吸收而引起的分子内各种物理过程，见图 1.2。

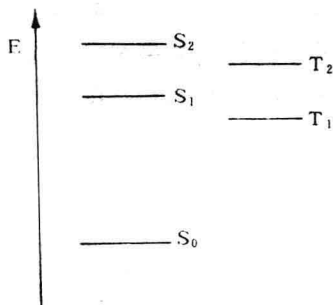


图 1.1 态能级图

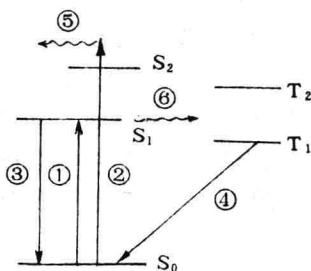


图 1.2 简单的 Jablonski 图解

在图 1.2 中，直线箭头①②表示光的吸收导致分子激发的过程；直线箭头③④表示辐射衰变过程（③荧光、④磷光）；波折线箭头⑤⑥表示无辐射衰变过程（⑤内部转变、⑥系间窜跃）。这种图解叫做杰布朗斯基(Jablonski)图解。图 1.2 是一种简单的杰布朗斯基图解。

激发态去除了图中所示的辐射过程和无辐射过程外，还有化学反应和能量传递等过程。能量传递是一种双分子过程，有时被称为猝灭过程。在猝灭过程中，激发态分子失去能量回到基态，而另一分子（猝灭剂 Q）得到能量被激发到高能态上去。关于猝灭过程，将在 § 1-5 中详述。

下面对杰布朗斯基图解中所述诸过程作一些说明：

一、光的吸收

光子紧贴一个分子掠过，并作用于分子时，光子有可能被分子吸收。光子被湮灭，而把能量留给了分子。分子的电子构型随之发生变化。

光吸收引起分子的电子激发是在激发光波的一个振动周期内发生的。若某光波的波长 λ 为 300nm，那么它的周期相应为 10^{-15}sec ，激发就是在 10^{-15}sec 之间发生的。这一时间间隔相对于分子的形状改变来说是太短了(分子的振动慢得多)，因而分子形成激发态的初始，其形状与基态相同。这一点，在图 1.3 以简单的双原子分子为例进行说明。

图 1.3 描述简单的双原子分子的两个电子态 S_0 和 S_1 。图中的曲线称为 Morse 势能曲线，它描述双原子体系的势能(E)与原子核间距(r)的函数关系。曲线上最低点的原子核间距为该电子态时两原子核间的平衡距离。从图中两条曲线可以看出，较高电子态(S_1)原子核间平衡距离比基态(S_0)原子核间平衡距离大。

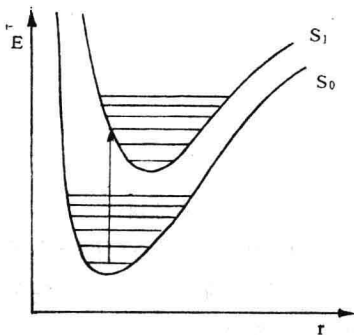


图 1.3 Franck-Condon 跃迁

势阱中的水平线表示各电子态的振动能级。沿着这些水平线，原子核间距变化，即分子振动，总的振动能量(势能+动能)不变。我们所研究的分子，在 25℃ 时大多数是处于最低振动能级的，因此激发就是从这个最低能级发生的。既然激发的最初始，分子的形状不发生变化，那么在光的吸收前后核间距是相同的，这称为 Franck-Condon 原理。图

1.3 中以垂直箭头来表示这种激发电子跃迁,称为垂直跃迁或 Franck-Condon 跃迁。

光的吸收是一个量子现象。即一个分子吸收一个光子的能量而发生电子跃迁。所吸收的光子,其能量 E 跟光的频率 ν 成正比,表示为

$$E=h\nu$$

$$\text{或} \quad E=hc/\lambda=hc\bar{\nu} \quad (1 \cdot 1)$$

式中, h 为普朗克(Planck)常数, c 为光速, λ 为波长, $\bar{\nu}$ 为波数。

如,波长为 200nm 的光子,其能量为

$$E=hc/\lambda=\frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{200 \times 10^{-9}}=9.93 \times 10^{-19} \text{J};$$

而 1mol 光子的能量则为

$$N_A E = 6.02 \times 10^{23} \times 9.93 \times 10^{-19} = 5.98 \times 10^5 \text{J}.$$

式中, N_A 为阿佛加德罗(Avogadro)常数。

Lambert-Beer 光吸收定律是光化学基本定律之一。这是一条实验定律。它不研究物质吸收了光以后怎样,只研究入射到物质的光有多少被吸收了,这反映出该物质在吸收光方面的性能。在一般情况下,化合物(气体、液体、固体或溶液)整体吸收特性可用式(1·2)表示:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}$$

$$\text{或} \quad \log(I_0/I_t) = \epsilon cl \quad (1 \cdot 2)$$

式(1·2)是 Lambert-Beer 定律的表达式。式中, I_0 为入射单色光的强度, I_t 为透射光的强度, C 为样品浓度(或分压、或密度), l 为通过样品的光程长度, ϵ 为消光系数,它与样品物质的性质以及入射光的波长有关。

假如入射光强度是已知的,则吸收光强度 I_t 可以下式计算:

$$I_a = I_0 - I_t$$

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\epsilon c l}) \quad (1 \cdot 3)$$

Lambert-Beer 定律对于只要不是强度很大的光(如激光),一般是适用的。

另一量度吸收强度的物理量是振子强度 f 。可用式(1·4)求得 f 。

$$f = 4.3 \times 10^{-9} \int \epsilon d\tilde{\nu} \quad (1 \cdot 4)$$

振子强度和消光系数的主要区别在于振子强度是对整个谱带积分强度的量度,而消光系数是对单一波长的吸收强度的量度。

二、内部转变和系间窜跃

激发发生之后,激发态有几种主要的去激过程。其中一种是无辐射衰变过程,包括内部转变和系间窜跃。

如图 1.5,某一分子因激发而进行垂直跃迁到达激发态。在 A 点时的核间距与最低振动能量状态的 B 点时的核间距对比,差别是很大的。激发分子若回到平衡核间距,比最低能量高出了几个振动能级。换句话说,分子是有过量振动能量的。这些过量的振动能可以经由与溶剂分子碰撞等过程而散失。过量振动能的散失过程称为振动弛豫,记为 VR(vibrational relaxation)。振动弛豫

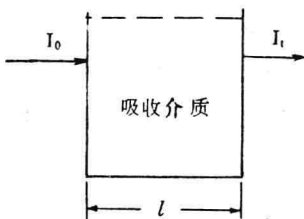


图 1.4 Lambert-Beer 定律

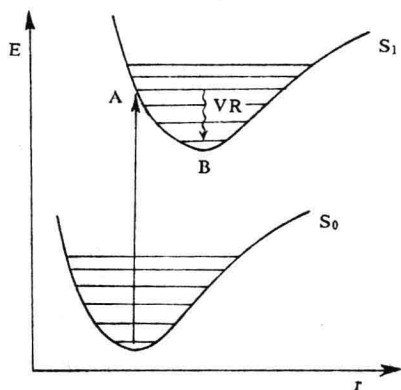


图 1.5 振动弛豫

过程是同一电子态分子的高振动能级到低振动能级的去激过程,通常比涉及电子态之间跃迁的分子内过程快几个数量级。这意味着大多数涉及电子态变化的过程在低的振动能级发生。

内部转变是指在相同多重度的态之间的无辐射跃迁,如单线态—单线态的跃迁,三线态—三线态的跃迁。内部转变记为 IC(internal conversion)。如, $S_1 \xrightarrow{k_{ic}} S_0$

内部转变是等能过程,紧接着经由振动弛豫到达低振动态。

不同多重度的态之间的无辐射跃迁称为系间窜跃。系间窜跃记为 ISC(intersystem crossing)。如, $S_1 \xrightarrow{k_{isc}} T_1$

系间窜跃也是等能过程,紧接着也经由振动弛豫到达低振动态。图 1.6 是一个比较详细的 Jablonski 图解。上面所述诸过程在图解中均有所描述。

影响内部转变和系间窜跃过程速率的两个主要因素:一是能隙大小,另一是自旋守恒。

能隙是两个电子态的最低振动能级之差。两个电子态的能隙愈大;则发生在这两个态之间的无辐射过程的速率愈小,相反,能隙愈小,则发生在这两个态之间的无辐射过程的速率愈大。高能态之间能隙小,因此发生在高能态之间的无辐射过程如 $S_m \xrightarrow{\quad} S_n$ 或 $T_m \xrightarrow{\quad} T_n$ 非常迅速,从而发生在较高能态的发射往往可忽略。发生在第一激发单线态到基态的内部转变 $S_1 \xrightarrow{\quad} S_0$ 相对较慢,其速率可以与荧光过程相比拟。有代表性的有机分子的内部转变 $S_2 \xrightarrow{\quad} S_1$ 过程及 $S_1 \xrightarrow{\quad} S_0$ 过程的速率常数如下:

$$k_{(S_2 \rightarrow S_1)} = 10^{11} \sim 10^{14} \text{sec}^{-1}$$

$$k_{(S_1 \rightarrow S_0)} = 10^5 \sim 10^8 \text{sec}^{-1}$$

从自旋力求守恒这个原则来看,不同多重度的电子态之间的跃迁,因自旋不守恒,所以是禁阻跃迁;而相同多重度的电子态之间的跃迁是允许跃迁。因此,一般来说,系间窜跃过程相对