



生物难降解有机废水 新型光催化处理研究

肖羽堂 著



科学出版社

广东科学技术学术专著项目资金资助出版

生物难降解有机废水 新型光催化处理研究

肖羽堂 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

膜分离技术是一种新型的分离、净化技术,具有能耗低、设备体积小、操作方便、容易放大等优点。然而,膜污染导致膜通量下降,并缩短膜的使用寿命,是制约膜分离技术发展的主要瓶颈。近年发展起来的将光催化和膜分离耦合的新技术可以有效地解决以上两个问题。本书系统介绍了光化学、光催化的基本理论,以及几种新型的光催化技术对生物难降解有机废水的降解案例。

本书可供环境科学、环境工程、给水排水工程等学科领域的科研、教学人员和相关专业的学生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

生物难降解有机废水新型光催化处理研究/肖羽堂著. —北京:科学出版社, 2017.6

ISBN 978-7-03-053508-5

I. ①生… II. ①肖… III. ①有机废水处理—光催化—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第135985号

责任编辑:郭勇斌 彭婧煜/责任校对:刘亚琦
责任印制:张 伟/封面设计:蔡美宇

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年6月第一版 开本:787×1092 1/16

2017年6月第一次印刷 印张:10 1/2

字数:234 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

21 世纪人类面临着能源紧缺和环境污染等方面的重大问题,在各种解决能源问题的途径中,以太阳能转化和储存为主要背景的半导体光催化特性的研究是引人注目的研究方向之一。光催化是利用光能进行物质转化的一种途径,属于催化化学、光电化学、半导体物理学、材料科学和环境科学等多学科交叉的新兴领域。20 世纪 80 年代以来,多相光催化技术在环境保护领域对水和气相有机、无机污染物的光催化去除方面取得了较大的进展。光催化技术能够将多种有机污染物彻底矿化去除,为多种有机污染物和还原性的无机污染物,特别是生物难降解的有毒有害物质的去除提供了一种极具前途的环境污染深度净化技术。

鉴于光催化技术在环境保护、清洁能源、建筑材料、汽车工业、家电行业等众多领域具有广阔的应用前景和重大的社会效益,学术界、政府机构和企业对其高度重视,并开展了大量的基础理论研究、应用技术开发和工程化研究,使光催化技术成为近年来国内外非常活跃的研究领域之一。当前和今后一段时间,光催化技术研究焦点主要集中在:①开发可见光诱导的新型高效光催化剂和新催化技术,突破现有技术中低量子效率和低可见光利用率的限制;②通过各种先进手段研究光催化过程的微观机理,分析制约光催化效率的根本原因,为高效光催化技术的设计提供理论依据;③解决光催化试剂应用中的重大科学技术难题,加快光催化技术工程化和产业化的研究步伐并进一步拓宽光催化技术的应用领域。

本书系统地介绍了光化学、光催化的基本理论及几种新型的光催化技术对生物难降解有机废水的降解案例。希望借助本书将国内外光催化领域的主要发展动向和笔者多年的研究成果介绍给读者,与大家共同交流,促进我国光催化领域的研究和应用方面的进步。

尽管笔者力图在本书中注重系统性、实践性、前沿性,但光催化涉及学科多,成果更新快,同时由于笔者水平有限,书中难免有不妥之处,恳请专家和读者批评指正。

肖羽堂

2016 年 12 月

目 录

前言

第一章 环境光化学基础	1
第一节 基本概念与原理	1
一、光的能量和太阳辐射	1
二、光对分子的作用	4
三、光物理过程与光化学过程	9
第二节 天然水中化合物的直接光解	12
一、水体对光的衰减	12
二、水体对光的吸收率	13
三、直接光解速率	14
第二章 太阳光/电-Fenton 技术研究	15
第一节 光/电-Fenton 法的研究进展及发展趋势	15
一、电-Fenton 法	15
二、太阳光/电-Fenton 法	17
第二节 染料中间体概况	18
一、染料废水概况	18
二、染料中间体 H-acid 模拟废水的特点及处理方法	20
第三节 废水的主要分析方法	23
一、COD _{Cr} 测定	23
二、色度去除率	23
三、COD _B 测定	24
第四节 H-acid 模拟废水的太阳光-Fenton 处理	24
一、太阳光-Fenton 反应原理	24
二、H-acid 模拟废水 COD _{Cr} 和色度去除率的影响因素	26
三、与常规 Fenton 法的比较	30
第五节 IrO ₂ /SnO ₂ 阳极-太阳光/电-Fenton 法处理 H-acid 模拟废水的研究	31
一、IrO ₂ /SnO ₂ 阳极-太阳光/电-Fenton 法的原理	31
二、IrO ₂ /SnO ₂ 阳极-太阳光/电-Fenton 法处理 H-acid 模拟废水研究	32
第六节 Solar photo electro-Fenton 法降解 H-acid 的动力学研究	43
一、动力学基础理论与实验研究原理	43
二、太阳光/电-Fenton 法化学动力学建模实验	45

第三章 TiO_2 光催化-膜分离耦合技术	50
第一节 TiO_2 光催化技术介绍	50
一、 TiO_2 光催化基础	50
二、纳米 TiO_2 的制备方法	54
三、 TiO_2 的掺杂改性	59
四、纳米 TiO_2 的负载固化	61
第二节 膜耦合技术的应用进展	64
一、光催化-膜分离耦合技术的应用形式	64
二、耦合工艺的主要影响因素	68
第三节 LDPE 膜负载型铁、氮共掺杂 TiO_2 光催化降解二苯胺的研究	71
一、二苯胺废水介绍	71
二、催化剂的制备方法	73
三、催化剂的表征	76
四、二苯胺的光催化降解研究	84
第四章 TiO_2 纳米管的光催化技术	92
第一节 TiO_2 纳米管介绍	92
一、 TiO_2 纳米管的制备	92
二、 TiO_2 光催化技术存在的问题	95
第二节 阳极氧化法制备参数对 TiO_2 纳米管形貌的影响	97
一、电解液成分的影响	97
二、阳极氧化电压的影响	98
三、电解液 pH 的影响	100
四、溶剂中有机成分的影响	101
五、阳极氧化过程中电流的变化	103
六、纳米二氧化钛形貌的形成及变化	106
第三节 TiO_2 纳米管阵列的光化学性能影响因素研究	107
一、XRD 分析	107
二、紫外-可见漫反射吸收光谱分析	110
第四节 TiO_2 纳米管光催化降解亚甲基蓝的研究	113
一、亚甲基蓝结构的紫外-可见吸收光谱分析	114
二、亚甲基蓝光催化降解过程的紫外-可见吸收光谱分析	115
三、紫外线催化降解对于亚甲基蓝色度的去除	116
四、影响亚甲基蓝紫外线催化降解过程的因素	116
五、 TiO_2 纳米管光催化剂稳定性	123
第五节 亚甲基蓝光催化降解动力学研究	124
一、 TiO_2 纳米管光催化降解亚甲基蓝反应动力学方程	124
二、不同催化剂的反应动力学研究	125
三、反应溶液 pH 变化的反应动力学研究	127

四、催化剂煅烧温度变化的反应动力学研究	130
五、亚甲基蓝初始浓度变化的反应动力学研究	132
第五章 新型光催化技术应用案例	135
第一节 TiO_2 纳米管阵列的光催化性能研究	135
一、阳极氧化电压影响	135
二、阳极氧化时间影响	136
三、电解液种类影响	137
四、硫酸铵比例影响	137
五、煅烧温度影响	138
六、小结	139
第二节 低浓度 Cu 掺杂 TiO_2 纳米管的光催化性能研究	140
第三节 Ag- TiO_2 纳米管的光催化性能研究	143
一、Ag 的负载含量	144
二、煅烧温度	146
三、甲基橙初始浓度	147
参考文献	149

第一章 环境光化学基础

光化学是研究光与物质相互作用所引起的永久性化学效应的化学分支学科。由于历史和实验技术方面的原因，光化学所涉及的光的波长范围为 100~1000 nm，即紫外至近红外波段。光化学过程是地球上最普遍、最重要的过程之一，绿色植物的光合作用，动物的视觉，涂料与高分子材料的光致变性，以及照相、光刻、有机化学反应的光催化，等等，无不与光化学过程有关。近几年，有关太阳能利用的研究得到积极开展并成为光化学研究的一个活跃领域。

在讨论环境中所发生的光化学过程之前，有必要了解光化学的一些基本概念、定律、原理，以及它们和环境化学中的实际表达形式和运用情况。本章介绍环境光化学的基础知识。

第一节 基本概念与原理

一、光的能量和太阳辐射

1. 光的能量

光化学第一定律指出，只有被分子（原子、离子）吸收的光才能诱发体系发生化学变化。光化学的初级过程是分子吸收光子使电子激发，分子由基态提升到激发态。分子中的电子状态、振动与转动状态都是量子化的，即相邻状态间的能量变化是不连续的。因此分子激发的初始状态与终止状态不同时，所要求的光子能量也不同，而且要求二者的能量值尽可能匹配。一个光子的能量（ E ）可表示为

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

式中， h ——普朗克常量（ $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ）；

ν ——光的频率（ s^{-1} ）；

c ——光速（ $3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ）；

λ ——光的波长（在紫外线和可见光的范围内，波长通常用 nm 表示， $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ）。

一摩尔光子通常定义为一个 einstein，1 einstein 波长为 λ 的光子的能量为

$$E = N h \nu = N h c / \lambda = 6.02 \times 10^{23} h c / \lambda$$

式中， N ——阿伏伽德罗常量（ $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ）。

红外线、可见光与紫外线的能量可见表 1.1。

表 1.1 电磁辐射典型波长、频率、波数和能量范围

电磁辐射	典型的波长或范围 / nm	典型的频率范围 ν / s^{-1}	典型的波数范围 ω / cm^{-1}	典型的能量范围 / $kJ \cdot einstein^{-1}$
无线电波	$\sim 10^8 \sim 10^{13}$	$\sim 3 \times 10^4 \sim 3 \times 10^9$	$10^{-1} \sim 0.1$	$\sim 10^{-3} \sim 10^{-8}$
微波	$\sim 10^7 \sim 10^8$	$\sim 3 \times 10^9 \sim 3 \times 10^{10}$	$0.1 \sim 1$	$\sim 10^{-2} \sim 10^{-3}$
远红外	$\sim 10^5 \sim 10^7$	$\sim 3 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{12}$	$1 \sim 100$	$\sim 10^{-2} \sim 1$
近红外	$\sim 10^3 \sim 10^5$	$\sim 3 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{14}$	$10^2 \sim 10^4$	$\sim 1 \sim 10^2$
红	700	4.3×10^{14}	1.4×10^4	1.7×10^2
橙	620	4.8×10^{14}	1.6×10^4	1.9×10^2
黄	580	5.2×10^{14}	1.7×10^4	2.1×10^2
绿	530	5.7×10^{14}	1.9×10^4	2.3×10^2
蓝	470	6.4×10^{14}	2.1×10^4	2.5×10^2
紫	420	7.1×10^{14}	2.4×10^4	2.8×10^2
近紫外	400~200	$(7.5 \sim 15.0) \times 10^{14}$	$(2.5 \sim 5) \times 10^4$	$(3.0 \sim 6.0) \times 10^2$
真空紫外	200~50	$(1.5 \sim 6.0) \times 10^{14}$	$(5 \sim 20) \times 10^4$	$(6.0 \sim 24) \times 10^2$
X 射线	50~0.1	$(0.6 \sim 300) \times 10^{16}$	$(0.2 \sim 100) \times 10^6$	$10^3 \sim 10^6$
γ 射线	≤ 0.1	3×10^{18}	$\geq 10^8$	$> 10^6$

能量单位之间的关系见表 1.2。

表 1.2 常用能量单位之间的关系

$(kJ \cdot mol^{-1}) \times 0.2930 = kcal \cdot mol^{-1}$	$(cm^{-1}) \times 1.196 \times 10^{-2} = kJ \cdot mol^{-1}$
$\times 0.0104 = eV$	$\times 2.859 \times 10^{-3} = kcal \cdot mol^{-1}$
$\times 83.59 = cm^{-1}$	$\times 1.240 \times 10^{-4} = eV$
$(kcal \cdot mol^{-1}) = \times 4.184 = kJ \cdot mol^{-1}$	$(eV) \times 96.49 = kJ \cdot mol^{-1}$
$\times 0.04336 = eV$	$\times 23.06 = kcal \cdot mol^{-1}$
$\times 349.8 = cm^{-1}$	$\times 8.066 \times 10^3 = cm^{-1}$

2. 太阳辐射

太阳是离地球最近的一颗恒星，可看成是一个直径为 $1.4 \times 10^6 km$ ，距地面 $1.5 \times 10^8 km$ 的球型光源，入射到地球表面的阳光可看成是准直角为 0.5° 的平行光束。

(1) 太阳光谱

太阳发射的电磁辐射几乎包括了整个电磁波谱，太阳辐射能量在大气层顶上随波长的分布称为太阳光谱（图 1.1）。

从图 1.1 可知，太阳辐射能量的最大值在电磁波谱的可见光范围（ $400 \sim 800 nm$ ），它们占总发射能量的 50%，紫外线（ $200 \sim 400 nm$ ）占 7%，红外辐射（ $0.8 \sim 4.0 \mu m$ ）占 43%。因为太阳辐射短波（紫外线和可见光）的能量占优势，所以也称太阳辐射为短波辐射。

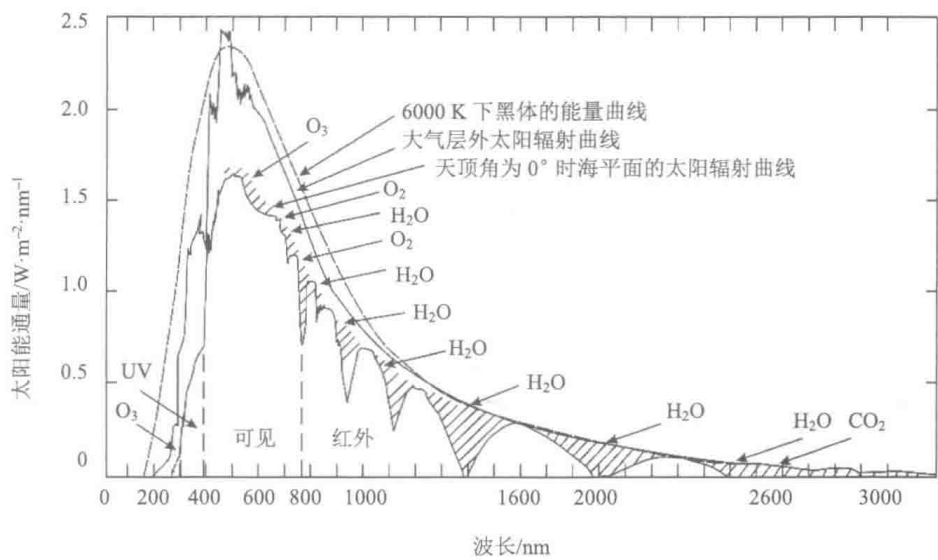


图 1.1 大气层外和海平面太阳能通量与 6000 K 黑体辐射的比较

(2) 大气层对太阳辐射的吸收

大气层是地球系统的一个重要圈层，按照大气在垂直方向上的温度变化和运动特点，大气层的结构可划分为对流层、平流层、中间层、热层。太阳辐射能够通过大气层到达地表，由于大气层的一些主要和微量气体对太阳辐射的选择性吸收，使到达大气热层、中间层、平流层、对流层和地球表面的太阳辐射波长有所不同（图 1.2）。在热层，太阳辐射的波长低于 170 nm；在中间层和平流层，太阳辐射的波长为 170~290 nm；在对流层和地表，太阳辐射的波长大于 290 nm。到达地表紫外线的波长为 290~360 nm，可以分为 UV-A 区（320~360 nm）和 UV-B 区（290~320 nm），后者对地球上生物的危害较大。

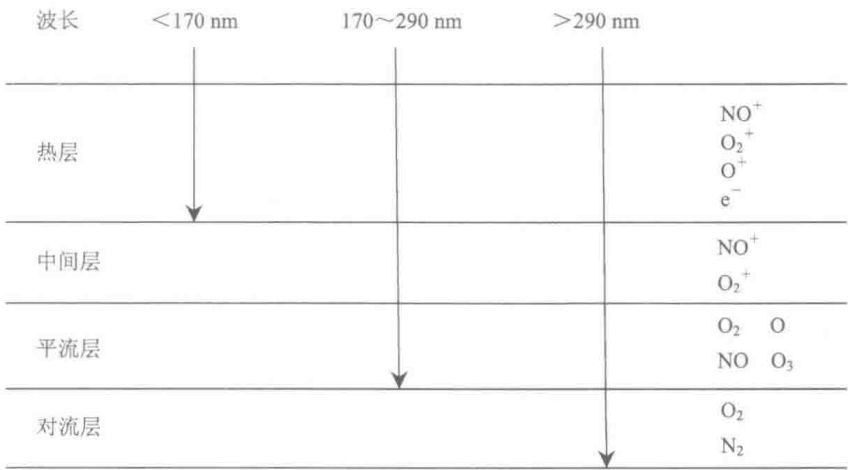


图 1.2 大气不同层次及地表太阳辐射的波长

太阳辐射穿透大气层时，其能量虽然有损失，但到达地表太阳辐射的能量仍然相当可观。有研究指出全球每年因商用消耗 80 亿 t 石油，相当于 9.5 TW 的功率分给 73 亿人，即每人 0.14 kW。在地球表面平均太阳能是每公顷 2 MW 或 26×10^{12} kW，即每人 3562 kW。

二、光对分子的作用

1. 分子的能量

物质由分子组成，分子的运动有平动、转动、振动和分子的电子运动，分子的每一种运动状态都具有一定的能量。如果不考虑它们之间的相互作用，作为一级近似，分子的能量 (E) 可表示为

$$E = E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}}$$

$E_{\text{平}}$ 为分子的平动能（位移能），它是温度的函数，分子平动时，不发生偶极变化； $E_{\text{转}}$ 是分子绕分子某一轴转动时所具有的能量； $E_{\text{振}}$ 是分子原子以较小的振幅在其平衡位置振动所具有的能量，此时可近似看作一谐振子； $E_{\text{电}}$ 是分子中电子运动所具有的能量。

由于分子平动时电偶极不发生变化，因而不吸收光，不产生吸收光谱。

与分子吸收光谱有关的只有分子的转动能级、振动能级和电子能级。每个分子只能存在一定数目的转动、振动和电子能级。和原子一样，分子也有其特征能级。在同一电子能级内，分子因其振动能量不同而分为若干“支级”，当分子处于同一电子能级时还因其转动能量不同而分为若干“支级”。

在分子的能级中，转动能级间的能量差最小，一般小于 0.05 eV；振动能级间的能量差一般为 0.05~1.00 eV；电子能级间的能量差最大，一般为 1~20 eV。

由表 1.1 可知，可见光和紫外线的能量大于 1 eV，而红外线的能量小于或等于 1 eV。当红外线作用于分子，只能引起分子转动能级与振动能级的改变，从而发生光的吸收，产生红外吸收光谱。当可见光与紫外线作用于分子时，可使分子的电子能级（包括转动能级和振动能级）发生改变，产生可见-紫外吸收光谱。

2. 分子对光的吸收

分子吸收光的本质是在光辐射的作用下，物质分子的能态发生了改变，即分子的转动、振动或电子能级发生变化（图 1.3），由低能态被激发至高能态，这种变化是量子化的。按照量子学说，能态之间的能量差必须等于光子的能量：

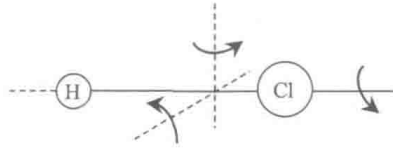
$$E_2 - E_1 = \Delta E = E = h\nu$$

其中， E_1 和 E_2 分别为分子的初能态和终能态。

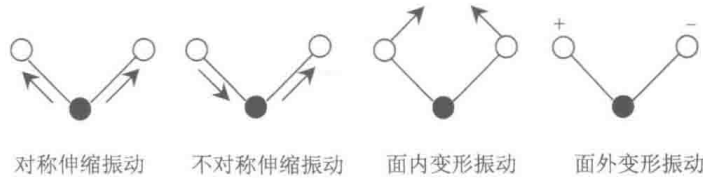
分子的平动



分子的转动



分子的振动



对称伸缩振动

不对称伸缩振动

面内变形振动

面外变形振动

图 1.3 分子运动示意图

+表示由纸面向外, -表示由纸面向内

电子不能在任意两能级间跃迁, 要产生跃迁, 应遵循一定的规律(选律): 在两个能级之间的跃迁, 电偶极的改变必须不等于零方能发生。

光是一种电磁波, 它以不断做周期变化的电场、磁场在空间传播, 它可以对带电的粒子(如电子、核)和磁场偶极子(如电子自旋、核自旋)施加电力和磁力(图 1.4)。作用在分子电子上的总作用力(F)可表示为

$$F = \text{电力} + \text{磁力} = e\varepsilon + evH/c$$

式中, e ——电子的电荷;

v ——电子的速度 ($3 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$);

ε ——电场强度;

H ——磁场强度;

c ——光速 ($3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。

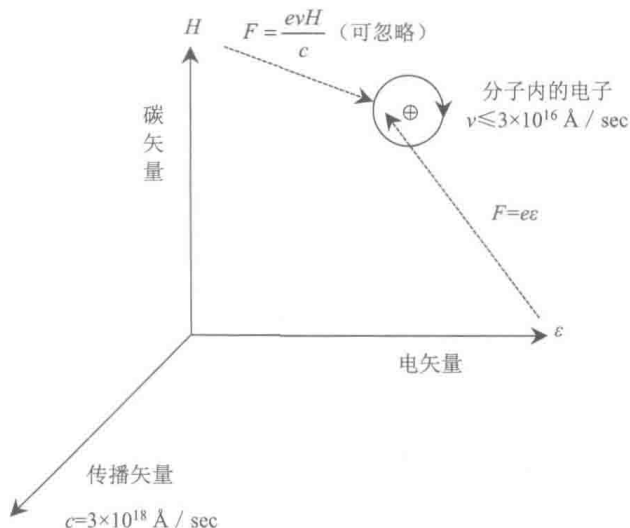


图 1.4 光对分子作用示意图

由于 $c > v$, 所以 $e\varepsilon > evH$, 施加在电子上的作用力可近似为: $F = e\varepsilon$, 即光波通过时, 作用在电子上的力主要来源于光波的电场 ε 。

由于电场的周期变化(振荡电场)使得分子电子云的任一点也产生周期变化(震荡偶极子), 即一个体系(光)的振动, 通过电场力的作用与第二个体系(分子中的电子)发生耦合, 从而引起后者的振动(即共振)。因此可以把光与分子的相互作用看作是辐射场(震荡电场)与电子(震荡偶极子)会聚时的一种能量交换。这种相互作用应满足能量守恒:

$$\Delta E = h\nu$$

另外, 由于光波电场强度的变化是周期性的, 即可从 0 开始, 而后达一最大值(产生吸引), 再降到 0, 然后产生一个相反的电场, 达极大值(产生排斥), 再降到 0, 然后开始另一周期变化。这样的作用使分子产生瞬时偶极矩 μ_i (也称跃迁偶极矩), μ_i 和 ε 之间的一个重要关系是 μ_i 的方向总是与外部电场的方向平行。瞬时偶极矩的产生类似于带电极板使分子产生诱导偶极矩, 如图 1.5 所示。

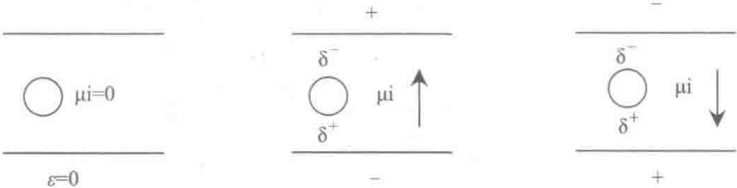


图 1.5 电场诱导产生的偶极矩

一个电子从原来较低能量的轨道被激发到原来空着的反键轨道上, 被吸收的光子能量用于增加一个电子的能量, 这通常称为电子跃迁。

有机分子电子跃迁的方式有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (图 1.6 和表 1.3)。后两种跃迁需要的能量较高, 一般需要波长小于 200 nm 的真空紫外线。

有机化合物中能够吸收紫外线或可见光的基团称为生色团。

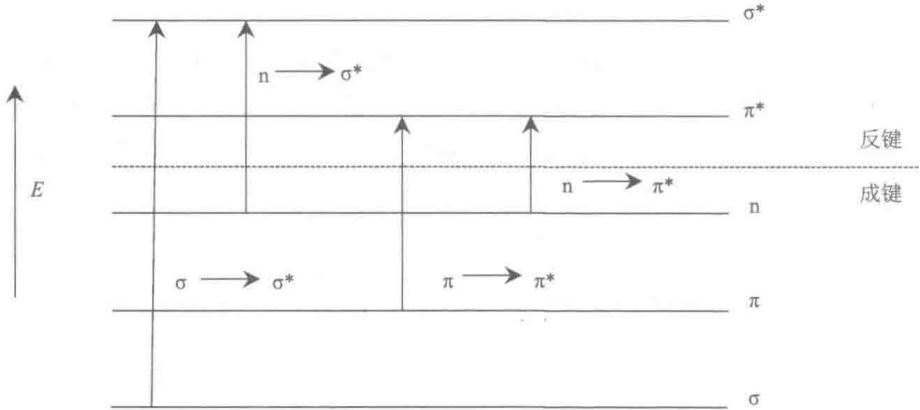


图 1.6 分子轨道能量和电子跃迁的可能方式示意图

表 1.3 一些典型有机生色团的吸收波长和跃迁类型

生色团	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\varepsilon_{\max}$	跃迁类型	生色团	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\varepsilon_{\max}$	跃迁类型
C—C	<180	1 000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	C=C	180	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C—H	<180	1 000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	C=C—C=C	220	20 000	$\pi \rightarrow \pi^*$

续表

生色团	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	跃迁类型	生色团	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\epsilon_{\max}$	跃迁类型
苯	260	200	$\pi \rightarrow \pi^*$	N=N	350	100	$n \rightarrow \pi^*$
萘	310	200	$\pi \rightarrow \pi^*$	N=O	660	200	$n \rightarrow \pi^*$
蒽	380	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C-C=O	350	30	$n \rightarrow \pi^*$
C=O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$	C=C-C=O	220	2 000	$\pi \rightarrow \pi^*$

3. 分子的电子组态

分子的电子组态是指分子轨道中电子的分布及自旋状态。

(1) 分子基态的电子组态

分子在基态时其轨道中电子的分布及自旋状态称为分子基态的电子组态。它通常用分子最高占有分子轨道(HOMO)或者用两个最高能级的已填满电子的分子轨道来表示。例如, 甲醛、乙烯分子的基态电子组态可简化表示为

$$\begin{aligned}\Phi(\text{H}_2\text{C}=\text{O}) &= \text{K}(\pi_{\text{co}})^2(\text{n}_\text{o})^2 \\ \Phi(\text{CH}_2=\text{CH}_2) &= \text{K}(\pi_{\text{cc}})^2\end{aligned}$$

此处 K 表示分子的“核心”电子, 它们受核的作用较强, 在光物理和光化学过程中不受扰动。 π_{co} 指碳-氧键的 π 分子轨道, n_o 指氧原子上非键分子轨道, π_{cc} 指碳-碳键的 π 分子轨道。

(2) 分子激发态的电子组态

分子在激发态时其轨道中电子的分布及自旋状态称为分子激发态的电子组态。分子激发态的电子组态通常用两个单电子占据的分子轨道来表示。当分子吸收紫外线或红外线后, 它的一个电子从基态跃迁到能量较高的空的分子轨道。此时, 它的两个电子分别占据原来的最高占有分子轨道和最低空轨道(LOMO), 分子激发态的电子组态则由这两个分子轨道及轨道上电子的自旋状态来决定(图 1.7)。

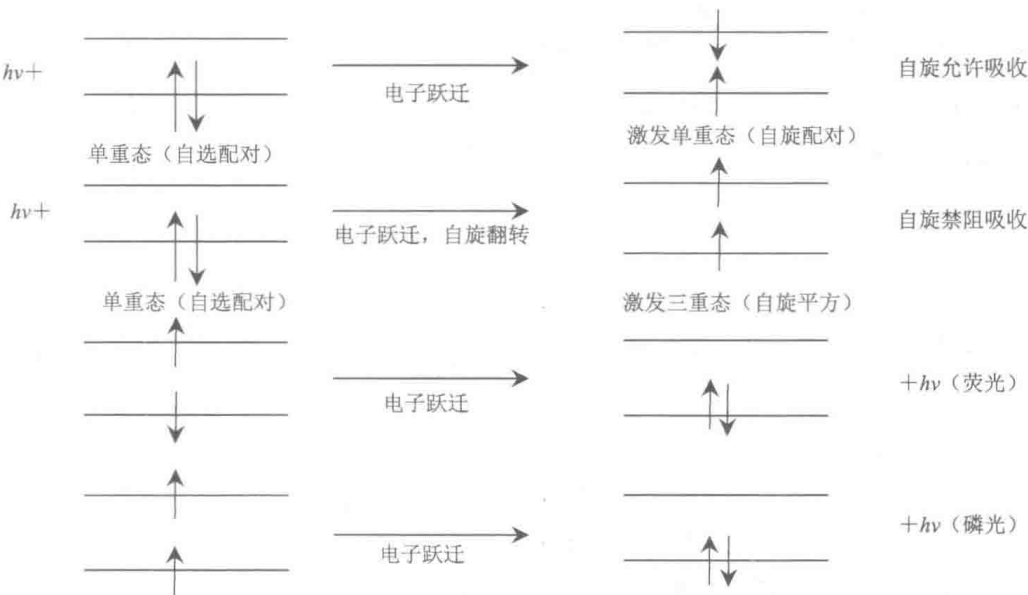


图 1.7 分子轨道、电子跃迁及电子组态示意图

如果只笼统考虑分子轨道和轨道上电子的自旋，即不考虑分子轨道在空间的伸展方向，如只考虑 π 、 π^* ，而不考虑 π_x 、 π_y 和 π_x 、 π_y^* 。那么，分子激发态的电子组态可分为单重态 (singlet, S) 和三重态 (triplet, T)。

单重态 (S)：在能量低的和能量高的分子轨道上两个电子自旋配对 (反平行) 时的状态称为单重态。这种态总的自旋磁矩为零。

三重态 (T)：在能量低的和能量高的分子轨道上两个电子自旋不配对 (自旋平行) 时的状态称为三重态。这种态产生自旋磁矩。

单重态和三重态的名称来源于历史上的实验结果：当一束分子 (或原子) 射线通过强磁场时，处于某种电子组态的原子或分子，可以分裂为三个可分辨的状态 (有三个能阶)，于是称这样的原子或分子处于三重态。如果磁场不分裂射线束，则称这样的原子或分子处于单重态。

一些常用的符号：

S_0 表示分子基态单重态。

$S_1, S_2, \dots$ 表示分子的激发单重态，脚标表示激发态相应的能级。 S_1 为第一激发单重态，依此类推。

$T_1, T_2, \dots$ 表示分子的激发三重态，脚标表示激发态相应的能级。 T_1 为第一激发三重态，依此类推。

4. 氧分子的电子组态

环境中的光化学过程，氧分子是一个重要的参与者，这是由于其具有独特的分子结构。对氧分子的磁性研究表明，氧分子具有顺磁性，即在分子中存在未配对的电子 (物质的磁性主要由物质的分子、原子或离子中电子自旋产生的磁矩而产生。如果分子存在未配对的电子，这些电子的自旋磁矩的取向将与外磁场方向一致，因而能被外磁场吸引，这就是顺磁性物质。如果物质分子内部的电子配对，两个电子产生的自旋磁矩因取向相反而抵消，这类物质在磁场中被排斥，称为抗磁性物质)。

由于 π_x^* 和 π_y^* 轨道是简并的 (能量相同)，又由于基态时有两个电子占有了这些轨道，因此根据 Hund 规则，能量相等的轨道，电子尽可能以相同自旋方向分占不同的分子轨道。那么，分子氧的基态是三重态，即简并的电子组态是最高的多重态而能量却是最低的。如果仔细研究两个电子在 π_x^* 和 π_y^* 轨道分布及它们相应的自旋状态，就发现分子氧的电子组态有一个最低能量三重态及三个单重态，可分别表示为

T——($\pi_x^* \uparrow$)($\pi_y^* \uparrow$) 称为 $^3\Sigma$

S——($\pi_x^* \uparrow$)($\pi_y^* \downarrow$) 称为 $^1\Sigma$

S——($\pi_x^* \uparrow \downarrow$) 称为 $^1\Delta_x$

S——($\pi_y^* \uparrow \downarrow$) 称为 $^1\Delta_y$

这 4 个电子组态的光谱项符号分别为 $^3\Sigma$ 、 $^1\Sigma$ 、 $^1\Delta_x$ 、 $^1\Delta_y$ 。

两个电子分占 π_x^* 和 π_y^* 轨道，用 Σ 表示；

两个电子同在 π_x^* 或 π_y^* 轨道，用 Δ_x 或 Δ_y 表示；

左上标表示电子组态的多重度。

两个 Σ 态的电子分布是绕键轴形成圆柱状对称, Δ 态的电子分布是两个电子同在一个 π 轨道 (π_x^* 或 π_y^*) 上, $^1\Delta_x$ 和 $^1\Delta_y$ 在零级近似中是简并的, 其他的分子接近它们时就会引起这两个态的分裂。将简并能态忽略不计, 将 S_1 表示 $^1\Delta$ ($^1\Delta_x$ 或 $^1\Delta_y$), 所以通常将具有 $^1\Delta$ 态的氧分子称为单重态氧, 常以 $^1\Delta O_2$ 表示, 为方便可简化写成 1O_2 。

实验研究表明, 分子氧的电子组态能量次序为

$$^3\Sigma < ^1\Delta(22.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) < ^1\Sigma(37.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

氧分子处于基态时, 两个电子分占两 π^* 轨道, 并且自旋平行, 电子组态为 $^3\Sigma$, 当氧分子吸收一定能量时, 两个不成对的电子在一般情况下变为共占一个 π^* (π_x^* 或 π_y^*) 轨道, 并且自旋相反, 另一个 π^* 空着, 此时电子组态为 $^1\Delta$ 。

如果吸收的能量更大, 在一个轨道上的配对的两个电子就变为分占两个 π^* 轨道, 并且自旋配对, 电子组态为 $^1\Sigma$, 此状态的能量比 $^1\Delta$ 高约 67%, 亦因而不稳定, 易向 $^1\Delta$ 转变, 所以单重态氧分子常见的电子组态为 $^1\Delta$ 。

由于单重态氧是分子氧的一种激发态, 具有较高的活化能, 并因 $^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma$ 的无辐射跃迁是禁阻的, 因此在大气中的寿命是可观的。 $^1\Delta$ 的寿命为 $2.7 \times 10^3 \text{ s}$, 而 $^1\Sigma$ 的寿命为 7.1 s 。由于 1O_2 具有较高的能量, 并在蒸气中存在的寿命较长。因此, 它在气相的光化学过程中起较重要的作用。

三、光物理过程与光化学过程

1. 光化学反应

光化学反应是指在紫外线和可见光的作用下物质发生化学反应。光化学反应与热化学反应的差别在于: ①光化学反应的活化主要是通过分子吸收一定波长的光来实现, 热化学反应的活化主要是分子从环境中吸收热能而实现。②光化学反应受温度的影响小, 有些反应可在接近 0 K 发生。③一般而言, 光活化的分子与热活化分子的电子分布及构型有很大的不同, 光激发态的分子实际上是基态分子的电子异构体。被光激发的分子具有较高的能量, 可以得到一些内能高的产物, 如自由基、双自由基等。

2. 光化学定律

(1) 光化学第一定律

光化学第一定律也称 Grothus-Draper 定律, 只有被分子吸收的光, 才能有效地引起分子的化学反应。

(2) 光化学第二定律

光化学第二定律也称 Stark-Einstein 定律, 发生光化学变化是由于分子吸收一个光量子的结果。或者说, 在光化学反应的初级过程, 被吸收的一个光子, 只能激活一个分子。

(3) 量子产率

光化学反应的效率通常用量子产率 (Φ) 表示, 其定义为

$$\Phi = \text{分解或生成的分子数} / \text{吸收的光量子数}$$

3. 态能级图

态能级图是表示在一个给定的固定和几何构型时, 分子的基态、激发单重态和三重态的相对能态图(图 1.8)。一般假定, 在态能级图中, 所有态的核几何构型与基态的核几何构型没有很大差别。

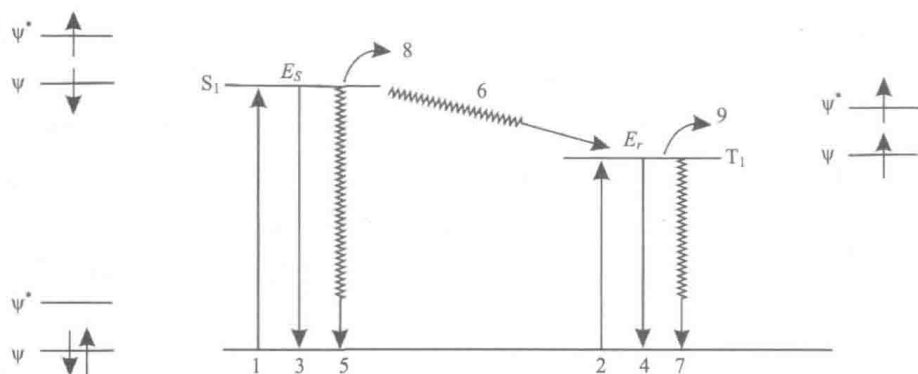


图 1.8 态能级图

1: 单重态-单重态吸收, 2: 单重态-三重态吸收, 3: 荧光, 4: 磷光, 5: 系内窜跃
6: 系间窜跃, 7: 系间窜跃, 8: 单重态反应, 9: 三重态反应

4. 光物理过程

一些重要的光物理过程可分为辐射和无辐射过程, 如图 1.8 中的一些过程。由态能级图可以了解一些重要的光物理过程。

光物理过程可定义为各激发态间或各激发态与基态之间发生互转化的跃迁。

(1) 光物理辐射过程

$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$, 单重态-单重态吸收。

$S_0 + h\nu \rightarrow T_1$, 单重态-三重态吸收。

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, 单重态-单重态发射, 发射的光称为荧光。此时电子组态未改变。

$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$, 三重态-单重态发射, 发射的光称为磷光。此时电子组态发生改变。

(2) 光物理无辐射过程

$S_1 \rightarrow S_0 + \text{热量}$ 发生热失活, 称为内转换。受激发的分子与其他分子碰撞, 激发能以热能的形式耗散。

$S_1 \rightarrow T_1 + \text{热量}$ 不同激发态电子组态之间的跃迁, 称为系间窜跃。

$T_1 \rightarrow S_0 + \text{热量}$ 激发三重态与基态之间的跃迁, 也称为系间窜跃。

一些重要的光物理辐射过程可通过可见-紫外吸收光谱和分子荧光光谱、磷光光谱来了解。

5. 光化学过程

光化学过程是指分子吸收光能后变成激发态而发生各种反应, 通常遇到的光化学过程类型较少, 如图 1.8 中的 8 和 9 过程。光化学反应是复杂的, 涉及多个过程和分步反