

中国科学院大学研究生教学辅导书系列

有机化合物的光化学

——从概念到应用

Photochemistry of Organic Compounds
From Concepts to Practice

[捷克] Petr Klán [瑞士] Jakob Wirz 著
李 嫵 杨国强 吴世康 译



科学出版社

中国科学院大学研究生教学辅导书系列

有机化合物的光化学 ——从概念到应用

Photochemistry of Organic Compounds
From Concepts to Practice

〔捷克〕 Petr Klán 〔瑞士〕 Jakob Wirz 著
李 嫻 杨国强 吴世康 译

科学出版社

北 京

图字：01-2017-1533号

内 容 简 介

本书较为全面地讲述了光化学基础知识和应用。第1章分类概述了量子力学处理电磁辐射与分子相互作用的基本内容，并列出了一些历史性评述；第2章描述了光物理和光化学，以及能量传递和光反应分类的基本概念；第3章给出了实验室技术和设备，包括量子产率的测定、Stern-Volmer动力学以及光谱数据全分析；第4章给出了描述电子激发和相关电子结构变化的模型，它们可以用来帮助读者理解并预测光化学反应活性；第5章描述了重要反应中间体机理研究和时间分辨研究的典型案例；第6章分类讨论了典型有机发色团的光化学，并在各部分列出了推荐的综述文章，以及理论和计算光化学的参考文献，同时还给出了39个案例，对一些具体例子给出了概述，包括实验方法的详细描述；第7章针对光化学在有机合成中的应用，按目标结构列出了光化学逆合成的图示汇总；第8章给出了各种信息来源和一些常用参数等。书中还穿插给出了45个专题，介绍了光化学在科学技术和日常生活中的应用。在章节末尾和部分章中给出了习题，以辅助读者对学习内容的深入理解。

本书可作为光物理、光化学、材料科学和生命科学等领域研究人员的工具书，也可作为相关领域研究生及本科高年级学生的学习教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化合物的光化学：从概念到应用/（捷克）彼得·克兰（Petr Klán），（瑞士）雅各布·维茨（Jakob Wirz）著；李娜，杨国强，吴世康译．—北京：科学出版社，2019.4

书名原文：Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice
中国科学院大学研究生教学辅导书系列
ISBN 978-7-03-061088-1

I. ①有… II. ①彼… ②雅… ③李… ④杨… ⑤吴… III. ①有机化合物-光化学-研究生-教材 IV. ①O622 ②O644.1

中国版本图书馆CIP数据核字（2019）第075431号

责任编辑：钱俊 周涵 田轶静/责任校对：杨然
责任印制：吴兆东/封面设计：陈敬

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>

北京虎彩文化传播有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年4月第一版 开本：720×1000 B5

2019年4月第一次印刷 印张：33

字数：666 000

定价：168.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

© 2009 P. Klán and J. Wirz

All Rights Reserved. Authorised Translation from the English Language edition published by John Wiley & Sons, Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with China Science Publishing & Media Ltd. (Science Press) and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

原书作者

Petr Klán

Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University Czech Republic, klan@sci.muni.cz

Jakob Wirz

Department of Chemistry, University of Basel, Switzerland, J.Wirz@unibas.ch

译者序

这是一本难得的、比较全面地涉及光化学基础知识和应用的书,可以作为光化学教学的教材和研究工作中随手翻阅的参考书。

光化学的基础知识涉及大量的物理学知识,通常对学习化学或进行化学研究的人员,特别是实验化学工作者而言,理论性很强,在学习过程中会有些难度。多年来,译者在自己的科研和教学工作中,一直希望有一本书可以将物理学中的相关内容和这些知识的来源等与光化学研究和应用紧密结合起来。在读到 Klán 和 Wirz 教授撰写的这本书后,感觉这就是我们寻找的那本书,因此希望将其翻译成中文介绍给国内的读者。

本书特点鲜明,书中列出了 45 个专题,介绍了光化学在科学技术和日常生活中的应用,以及涉及地球上动植物(包括我们人类自己)和深度空间中的一些重要的光化学过程。另外,译者特别喜欢书中给出的 44 个案例,通过案例对研究工作进行详细的描述,甚至包括实验方法的详细说明,这些内容对充分理解书中涉及的基础知识和专业实验提供了很好的帮助。书中每一章节的末尾和部分章节中的习题训练,也可以帮助读者深入理解相关章节的内容,对于学习具有很大的帮助。

21 世纪将是信息科学、能源科学快速发展时期,光化学知识及其研究在信息社会和新能源开发中的地位将越来越重要。本书列举了大量与现代信息科学和能源科学相关的研究成果,对有关工作进行了总结,并对一些工作的应用前景进行了预期。相信这些内容将对从事相关领域工作的研究人员和相关专业的学生提供有效的帮助。

由于译者专业知识的限制,特别是一些理论物理知识的欠缺,再加上存在语言障碍,在翻译工作中难免有些不妥之处,希望有关的专业人士能给予指正和帮助,以便在后续的版本中改正。

感谢中国科学院大学教材出版中心对本书出版的资助。

李 嫻 杨国强 吴世康

2018年4月于北京

序

这是一本从几方面看都很及时的书。首先,光化学家和相关专业学生急需更换他们一直使用的过时的基础教科书和参考书,或至少补充最新的资料;其次,从最近的光化学会议可以看到,目前大多数光化学研究是由非光化学专业的科学家进行的,他们通常并不认为自己是光化学家,仅仅是将光诱导转换作为一种便利的工具,这也就不难理解这些人需要全面、易懂并包括当前进展介绍的书籍;再次,无论喜欢与否,人类正在被无情地拖入一个时代,在这个时代中,以可持续方式产生能量的能力尤为重要,而这几乎明确表示要对太阳能进行开发。如果不是化学家、化学工程师、材料科学家以及物理学家和生物学家,那谁来提供高效、经济、环境友好的将太阳能捕获以及将其转换为电和燃料的新材料、催化剂和方法呢?随着世界各国开始面对现实并认真投资太阳能研究,这些领域的研究人员将很快增多,对覆盖光物理和光化学并适合学生培训的一本好教科书的需求也与日俱增。

Klán 和 Wirz 教授撰写的这本书具有权威性,各部分很均衡,可以满足相关主题最新研究的需要。考虑到作者在该研究领域的丰富经验和地位,这并不出人意料。令我震撼的是他们提供了广泛和全面的光化学和光物理内容,我很欣赏他们以清晰简单的方式解释复杂概念的能力,即使是初学者也可以很好理解。或许是想掩饰主题中一些更为复杂的理论问题,但即使作者想这样,在书中也看得出来。他们避免泛泛肤浅的陈述,给出简明而准确的讨论,并辅以大量令人印象深刻的原始文献。我喜欢该书的组织结构,特别是大量案例研究和专题研究,它们并未干扰该书的主体内容走向;我也喜欢书中每章选定的习题。另外,第 7 章中的图示汇总特别有用。希望该书获得巨大成功。

Josef Michl

科罗拉多大学波尔得分校

(University of Colorado at Boulder)

前 言

物质对光的吸收打开了物理和化学过程的一个新维度,光化学本质上是一个跨学科领域,涉及所有自然科学和很多技术领域。本书旨在为各个领域的科学家以及化学专业的本科生和研究生提供实用指南,激励和帮助他们处理研究中伴随光吸收产生的有益和无益影响。我们试图面对而不是逃避困难,为读者提供简单的概念和指导原则,有时甚至是极度简化。

相关文献报道非常广泛,本书引用了超过 1500 篇参考文献,但显然仍不够全面,书中引用了当代(至 2008 年中期)以及早期开拓性研究,推荐了一些优秀文献,并在专题中进行了更深入的阐述。我们还借鉴了文献中的优秀内容和老师们的材料,但因个人偏爱可能还会漏掉某些重要的内容。书中插入了 45 个专题,在其中给出了光化学在化学、物理、医药、技术和实际生活中的特殊应用,以及在人体、绿色植物、大气,甚至在深度空间中重要的光化学过程。此外,书中 44 个案例研究对一些具体例子给出了概述,通常伴有实验方法的详细描述。章节末尾和部分章节中的习题训练是为了辅助读者对前期学习内容加深理解。

有关量子力学处理电磁辐射与分子相互作用的基本内容分类概述在第 1 章绪论中,同时还列出了一些历史性评述。第 2 章描述了光物理、光化学和能量传递的基本概念,以及光化学反应的分类。第 3 章描述了实验室技术和设备,包括量子产率的测定、Stern-Volmer 动力学,以及光谱数据的整体分析。第 4 章给出了简单却十分有用的描述电子激发和相关电子结构变化的模型,它们被设计用来帮助读者理解并预测光化学反应活性。第 5 章描述了重要反应中间体(如卡宾、自由基和烯醇)机理研究和时间分辨研究的典型案例。

内容丰富的第 6 章分为 8 节,讨论最典型的有机发色团的光化学,内容根据有机化学中常用的结构分类组织,如烷烃、烯烃、芳香化合物和含氧原子的化合物,并强调内容的形象描述。每节中包括了对相应发色团光物理性质和它们典型光反应的简单描述,同时也列出了一系列的综述文章及精选的理论和计算光化学参考文献。节中内容按光反应机制对各小节分类,首先对机制进行概括性讨论,随后给出一系列例子,包括详细反应机制图示和讨论;通常还会提供这些特定反应的基本信息,例如,活性激发物种的多重度、关键反应中间体和化学产率,并辅以各种文献作为参考。6.8 节重点讨论辅助发色团的反应,如光敏剂、光催化剂和光引发剂。

第 7 章为逆合成光化学,按目标结构列出了反应图示的汇总,这些目标结构可用第 6 章描述的光化学反应进行合成。

致谢

非常感谢阅读本书部分章节的同事,他们提出的宝贵意见提醒我们注意到本书的不足之处,他们是:Silvia Braslavsky, Silvio Canonica, Georg Gescheidt, Richard S. Givens, Axel Griesbeck, Dominik Heger, Martin Jungen, Michael Kasha, Jaromír Literák, Ctibor Mazal, Josef Michl, Pavel Müller, Peter Šebej, Jack Saltiel, Vladimír Šindelář, Aneesh Tazhe Veetil 和 Andreas Zuberbühler。

Petr Klán
Jakob Wirz

目 录

译者序
序
前言

第 1 章	绪论	1
1.1	谁在担心光化学?	1
1.2	电磁辐射	7
1.3	色彩的感知	10
1.4	电子态:分子量子力学原理	11
1.5	习题	20
第 2 章	光物理概述和光反应分类	22
2.1	光物理过程	22
2.2	能量传递、猝灭和敏化	40
2.3	光化学反应路径的分类	61
2.4	习题	65
第 3 章	实验技术和方法	67
3.1	光源、滤色器和检测器	67
3.2	制备型光反应设备与技术	75
3.3	吸收光谱	78
3.4	稳态发射光谱及校正	79
3.5	时间分辨发光	83
3.6	偏振光吸收和发射光谱	84
3.7	闪光光解	86
3.8	时间分辨红外和拉曼光谱	100
3.9	量子产率	101
3.10	低温研究与基质隔离	119
3.11	光声量热	120
3.12	双光子吸收光谱	122
3.13	单分子光谱	122
3.14	习题	123

第 4 章 电子激发与光化学活性量子力学模型	125
4.1 概述薛定谔方程	125
4.2 Hückel 分子轨道理论	128
4.3 HMO 微扰理论	131
4.4 对称性	135
4.5 电子激发的简单量子化学模型	138
4.6 成对理论和 Dewar 的 PMO 理论	142
4.7 需要改进的内容, SCF、CI 和 DFT 计算	145
4.8 自旋-轨道耦合	157
4.9 光反应活性的理论模型、相关图	158
4.10 习题	163
4.11 附录	164
第 5 章 光化学反应机理和反应中间体	167
5.1 什么是反应机理?	167
5.2 电子转移	167
5.3 质子转移	176
5.4 主要光化学中间体:实例和概念	181
5.5 双键的光异构化	202
5.6 化学发光和生物发光	204
5.7 习题	206
第 6 章 激发态分子的化学	208
6.1 烯烃和炔烃	208
6.2 芳香化合物	248
6.3 含氧化合物	265
6.4 含氮化合物	307
6.5 含硫化合物	343
6.6 卤化物	350
6.7 分子氧	363
6.8 光敏剂、光引发剂和光催化剂	379
第 7 章 逆合成光化学	406
第 8 章 信息来源、表格	416
参考文献	420
索引	498

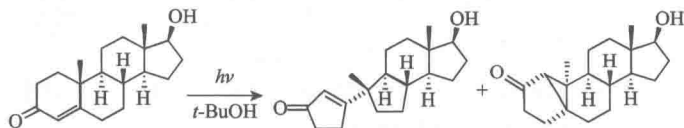
第 1 章 绪 论

1.1 谁在担心光化学?

光化学已成为所有科学分支不可分割的部分,诸如化学、生物化学、医学、生物物理学、材料科学、分析化学、信息传输学等。日常生活中,我们被通过光化学技术制造的产品或通过光化学和光物理过程发挥功能的产品所包围着,这些例子比比皆是,例如,信息技术(计算机芯片和通信网络、数据存储、显示、线路板和电子纸、精确时间测量),纳米技术,可持续技术(太阳能存储、污水净化),安全和分析设备(全息图像、传感器),化妆品(护肤、染发等),以及照明(发光二极管)。

脉冲激发产生的高活性激发态和中间体可用快速光谱技术表征,具有高灵敏度以及高空间和时间分辨能力新型设备的出现使人们对单个分子进行检测、监测单个分子的反应和跟踪其在空间的运动成为可能。为了利用不断增长的信息资源,了解光化学的各个方面,将需要许多跨学科领域的研究人员。电子激发态分子的高活性和短寿命是其在基态复合物、有序介质以及超分子结构中预结合具有超高灵敏度的原因,因为分子吸光到达激发态后极易与相邻区域的反应对象发生反应。

光与物质相互作用能产生惊人的影响,结果可能难以预测。光会按你所想的去做一些事情吗?例如,将硼氢化钠加到罂酮溶液中,一个受过良好训练的化学家对该反应可能出现的结果会有可信的判断,但当对罂酮的溶液进行光照时,他或她还敢对反应进行预测或作有把握的猜测吗(图示 1.1)?



图示 1.1

很多合成化学家回避使用关键光化学反应步骤^[1],而这些光化学反应的应用有可能大大减少合成所需产物的反应步骤,随着对绿色化学的日益重视,这一定会有所改变。电子激发态分子的化学活性与其基态有着根本性的不同,事实上,光反应活性的一般指导原则通常与其基态化学相反(作为例子可回想 Woodward-

Hoffmann 规则)。这就是合成化学的巨大潜力:很多情况下光化学可以获得基态化学不能得到的结果,光为化学增加了一个新的维度。克级规模的光化学合成简单,只需要一些相对廉价的设备。

阳光直接或间接(通过提供食品和燃料)驱动生物群中大多数的化学转换,太阳光谱的分布与温度为 5800 K 的黑体(black body)十分接近(图 1.1,粗实线)。地球大气层外侧面垂直于太阳光线的表面接收到的太阳辐射功率(太阳常数, solar constant)为 1366 W m^{-2} ,这一数值随一年中地球与太阳间距离和太阳活动的变化有百分之几的变化,地球接收的总辐射量由其截面积 πR^2 确定,地球表面积为 $4\pi R^2$,因此平均单位地表面积接收到的辐射为太阳常数的 1/4,即 342 W m^{-2} 。然而,地球表面测得的太阳辐射光谱在穿过大气层的过程中被吸收和散射修改,如图 1.1 中所示(虚线),平流层中的臭氧强烈吸收波长低于约 280 nm 的辐射(这是对生物有害的光谱范围,以 UVC 表示),因此只有 UVB(280~315 nm)、UVA(315~400 nm)以及可见光透过。水、二氧化碳和氧分子选择性吸收可见光,特别是红外区域,纬度、一天里的时间、季节和臭氧层的变化、云、烟、霾等都会进一步减少地表接收到的太阳辐射,因此,到达地球表面的全球平均辐射量约为 200 W m^{-2} ,为了比较,这里给出一名成年人的能量代谢量,一名成年人每天代谢消耗约 9000 kJ,相当于约 100 W 的能量耗散。

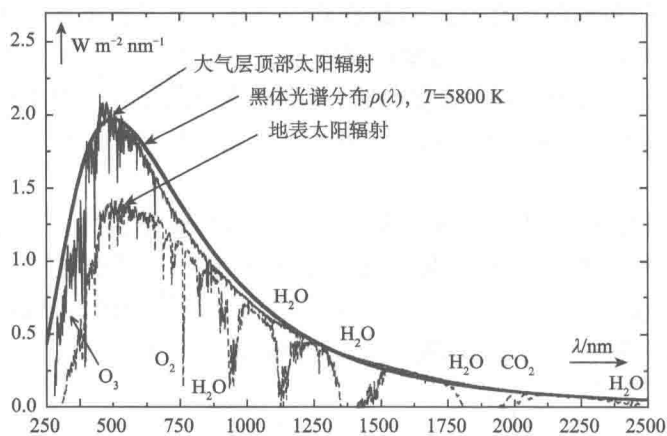
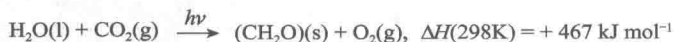


图 1.1 地球大气层外(—)和地表(---)太阳辐射光谱与 $T=5800 \text{ K}$ 黑体辐射谱(—)的比较。图中的光谱线可根据 ASTM(美国材料试验协会)标准 G173-03e1(太阳光谱辐射参考的标准表格)绘制。地表光谱中较宽的倒峰是图示地球大气中物质吸收所致,两个光谱短波长范围的锐线(Fraunhofer 线)是外围太阳气体吸收所致

光合作用(photosynthesis)(图示 1.2)是食物和化石燃料的来源,在生命起源

中起重要作用^①。一棵完全成熟的山毛榉在阳光明媚的日子里吸收约 10 m^3 的 CO_2 (包含在 $4 \times 10^4 \text{ m}^3$ 空气中), 产生相同数量的 O_2 和 12 kg 的碳水化合物。每年全球光合作用在生物质中储存约 $2 \times 10^{12} \text{ t}$ 的 CO_2 , 相当于 $2 \times 10^{19} \text{ kJ}$, 但它们中多数通过再氧化过程最终回到大气中。



图示 1.2 光合作用

太阳辐射在非生物环境光化学中也起着重要作用, 主要发生在地表水中, 但对这些过程的了解还很有限, 因为每个光敏物质都是以高度稀释状态存在的。在晴朗夏日正午, 欧洲中部地表水接收的阳光约 1 kW m^{-2} , 或每小时接收约 2 mol 波长在 $300 \sim 500 \text{ nm}$ 的光子(可引发光化学反应的波长范围), 每年积累的太阳辐射大约为此剂量的 1300 倍^[2]。

太阳辐射因其对生命物质的影响以及作为自然能源日益受到人们的重视, 目前人类的能量消耗^[3]为每年 $4.6 \times 10^{20} \text{ J}$ 或 $1.4 \times 10^{13} \text{ W}$, 约为到达地表太阳能的 0.015% , 或者是自然光合作用能量存储的 2.4% 。解决不断增长的全球变暖问题, 以及由于预期碳燃料消耗减少导致的能源供给缺口已成为 21 世纪的主要挑战之一^[4-6], 即使乐观地假设总消耗将趋于平稳, 如图 1.2(a) 所示[尽管发展中国家的能源需求不断增长, 图 1.2(b)], 当化石燃料的来源消耗殆尽时, 如何填补能源缺口, 以及强烈限制能量消耗的要求是否可以减缓全球变暖的速度, 这些都还远不清楚。值得开发的铀矿也是有限的, 余下几种可能的选择是通过可持续技术的实质贡献, 主要有太阳能存储(光伏和制氢)、核聚变、风能、潮汐以及地热资源。为了 21 世纪全球能源需求和不可再生资源的平衡, 我们需要努力提高所有需要能量过程的效率和寻找高耗能方式的替代方法。光驱动过程将成为低碳经济转型的主要贡献者^[7], 光伏电池的生产每年以约 40% 的速度增长, 一旦这些技术能够与化石燃料的成本上涨竞争, 可再生能源的开发将会大幅度地增加。

利用标准实验室技术, 通过物理有机化学良好设计的传统方法可以非常详细地了解瞬态中间体的性质和化学行为, 例如, 猝灭和敏化、捕获或自由基时钟(radical clock)^②, 但从稳定光产物的结构和其产率随各种添加物变化的逆向推理需要严格的制备和分析工作, 此外, 中间体的寿命只能从对猝灭或捕获速率常数作一

① 虽然查尔斯·达尔文(Charles Darwin)关于生命的起源含糊其词, 但在给朋友的一封信中曾给出了著名的关于“温暖小池塘”的猜测, 在小池塘中随着时间的推移可累积各种化学物质。大约 100 年后, Miller 和 Urey 用闪电穿透装有液体水“海洋”和富氢气体“大气”(如甲烷、氨和硫化氢)的烧瓶, 在后续实验中又加上了光, 他们在得到的“反应原液”中发现了包括各种氨基酸在内的各种化合物。

② 在化学中, 自由基时钟是一种化合物, 它以间接的方法协助测量自由基反应的动力学, 自由基时钟化合物本身以已知速率反应, 作为另一反应速率测定的校准。——译者注

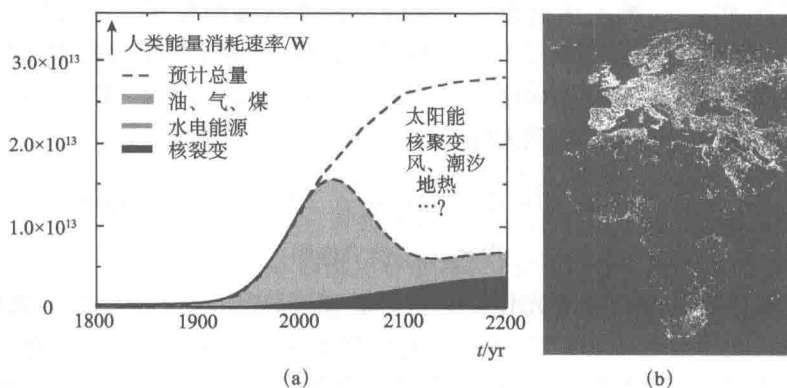


图 1.2 (a) 人类能量消耗速率。目前人均能耗约 2300 W (欧洲 6000 W, 美国 12000 W);
(b) 夜间非洲和欧洲人工光源分布的卫星照片

些假设后的数据进行估计(3.9.6 节);另一方面,闪光光解(3.7 节)毫不费力即可给出绝对速率常数,但产生的可用于鉴定观察的瞬态物种的确定信息极少,只用光学闪光光解得到的动力学数据进行归属很容易得到虚假的结果,因此强烈推荐两种方法联合使用。一旦反应机理被假设,定量比较加入试剂对产物分布、量子产率和瞬态动力学的影响,可以对闪光光解中观察到的瞬态物种的归属进行严格测试(3.9.8 节,公式 3.38)。其他时间分辨光谱技术(如 MS、IR、拉曼光谱、EPR、CIDNP 以及 X 射线衍射)提供的详细结构信息瞬态中间体得以明确归属,多数情况下还可确定它们的化学和物理性质。

专题 1.1 历史评述

上述很多关于光化学对人类未来的影响早在 100 年前 Giacomo Luigi Ciamician(1857~1922)^[8,9]的预言中就已有表述。第一个将有机化合物颜色与它们分子结构关联的尝试可以追溯到 19 世纪中叶,当时合成染料已成为化学工业中最重要的产品。1876 年, Witt 引入了名词发色团(chromophore, 具有产生颜色潜力的分子基团)与助色团(auxochrome, 增加颜色深度的极性取代基), Diltthey, Witzinger 和其他人则进一步发展了这一基本模型。直至 1930 年后分子量子力学问世,这些颜色理论一直保持着经验性并且相当神秘,又经历了 20 年的时间, Platt 的自由电子模型(FEMO)、Hückel 的分子轨道理论(HMO)以及 Pariser、Parr 和 Pople 的构型相互作用模型(PPP SCF CI)等简单分子轨道理论对共轭分子电子光谱解释给出了清晰满意的模型,这些模型还成功地对相关系列分子给出了合理化趋势,并描述激发态电子结构和反应活性。

更为成熟的从头算(*ab initio*)方法可以并且也将越来越多地对适当大小有机分子的激发态能量、跃迁矩和激发态势能面提供准确预测,但这些方法并不适宜泛化、直觉判断或是对取代效应进行预测。因此,将定量的从头算结果转换为简单清晰的 MO 理论语言十分必要。

如何理解电子激发态分子反应活性的通用思路直到 1950 年后才出现, T. Förster、M. Kasha、G. Porter、E. Havinga、G. Hammond、H. Zimmerman、J. Michl、N. Turro 和 L. Salem 是智慧的领袖,他们发展了光化学中结构与反应活性关系的基本概念(4.1 节),图 1.3 为几位光化学领域偶像级人物的肖像。光谱技术与计算方法结合为激发态及其电子结构提供了充分的表征,像相关图这样的简单模型被用来定性预测势能面,低温基质隔离技术可对反应中间体作出明确鉴定。



图 1.3 几位光化学领域的偶像。上排(从左到右):Giacomo Ciamician(1857~1922), Theodor Förster(1910~1974),Michael Kasha(1920~2013^①)。下排(从左到右):George Hammond(1921~2005),George Porter(1920~2002),Ahmed Zewail(1946~2016^②)。照片经科学家 M. K. 和 A. Z. 或他们生前研究所继任者允许复制

商品激光器和电子设备的快速发展使利用闪光光解对原初瞬态中间体进行实时检测成为可能,光化学作为研究有机反应机理的主要学科出现,因为光化学反应可用来产生中间体,这些中间体被假设干扰基态化学反应。前沿研究提供了前所未有的空间分辨率和时间分辨率,可在原子尺度分辨率下监测结构动力学、检测工作状态的单个酶或 DNA 分子以及构筑光驱动分子器件。

① 2013 为译者加上的,Kasha 教授已于 2013 年 6 月 12 日去世。——译者注

② 2016 为译者加上的,Zewail 教授已于 2016 年 8 月 2 日去世。——译者注

专题 1.2 量的计算

按照惯例,在国际单位制(International System, SI)中物理量由数值和单位组成,有七个基本物理量(base quantity)(表 1.1),每一个物理量都有自己的量纲。目前,相应的基本单位(base unit)在国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)绿书——《物理化学中的量、单位和符号》(*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*)^[10]中给出了定义。单位名称和符号间应有明确的区别,例如,摩尔单位名称英文为 mole,其符号为 mol。

表 1.1 SI 基本物理量

名称	基本量		SI 单位	
	量的符号	量纲符号	名称	符号
长度	l	L	米(metre)	m
质量	m	M	千克(kilogram)	kg
时间	t	T	秒(second)	s
电流	I	I	安培(ampere)	A
热力学温度	T	Θ	开尔文(kelvin)	K
物质的量	n	N	摩尔(mole)	mol
发光强度	I_v	J	坎德拉(candela)	cd

测量相当于将对象与一个具有相同量纲的参考量进行比较(例如,用米尺量物体),物理量 Q 的大小可用数值或测量(numerical value or measure) $\{Q\}$ 和相关单位(unit) $[Q]$ 的乘积表示,见公式 1.1。

$$Q = \{Q\}[Q], \quad \text{如 } h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

公式 1.1

用于表示单位的符号以罗马字体印刷,表示物理量或数学变量的符号以斜体字印刷,通常使用单个字母,如果需要还可用下标或上标作进一步说明。任何物理量的单位均可用 SI 基本单位的乘积表示,其指数为整数,例如 $[E] = \text{m}^2 \text{kg s}^{-2}$ 。无量纲物理量,更恰当的是称为量纲为一的量,是纯数值物理量,例如,溶剂的折射率 n 。作为一个数和一个单位乘积的物理量,无量纲量的单位也为一,因为乘法的中性元是一,不是零。

量的计算(quantity calculus)、数值和物理量以及单位的运算遵循一般代数规则^[11]。组合单位各单位间用空格分开,如 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 。物理量及其单位的比值 $Q/[Q]$ 为纯数值,物理量的函数必须以纯数值函数表示,例如 $\log(k/\text{s}^{-1})$ 或 $\sin(\omega t)$ 。无量纲量(scaled quantities) $Q/[Q]$ 对表头或图中坐标轴标记尤其有用,因为在表格条目或图的坐标轴处只出现单纯的数值。我们在实际“处理”方程中还将大量使用无量纲量 $Q/[Q]$, 这样的方程非常便于重复使用,而且明确

了应用中必须采用哪些单位。例如,公式 1.2 给出的理想气体公式的实用形式。

$$p = 8.3145 \frac{n}{\text{mol}} \frac{T}{\text{K}} \left(\frac{V}{\text{m}^3} \right)^{-1} \text{Pa}$$

公式 1.2

如果压力需要以 psi 为单位,则公式可通过乘以转换因子 $1.4504 \times 10^{-4} \text{ psi} = 1 \text{ Pa}$,得到公式 1.3

$$p = 1.206 \times 10^{-3} \frac{n}{\text{mol}} \frac{T}{\text{K}} \left(\frac{V}{\text{m}^3} \right)^{-1} \text{psi}$$

公式 1.3

本书中,质子(**proton**)和电子(**electron**)分别用化学家们常用的符号 H^+ 和 e^- 来表示,而不用 IUPAC 建议的符号 p 和 e 表示,符号 e 表示基本电荷,电子的电荷为 $-e$,质子电荷为 e 。化学图示中这些电荷将分别以 \oplus 和 \ominus 表示。一些基本物理量和能量转换因子在表 8.1 和表 8.2 中给出。

1.2 电磁辐射

我们考虑的是光与物质的相互作用,这里“光”的表述很宽泛,包括跨度超过 20 个数量级的整个电磁波谱(图 1.4)的近紫外区(UV, $\lambda = 200 \sim 400 \text{ nm}$)和可见光区(VIS, $\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$)。

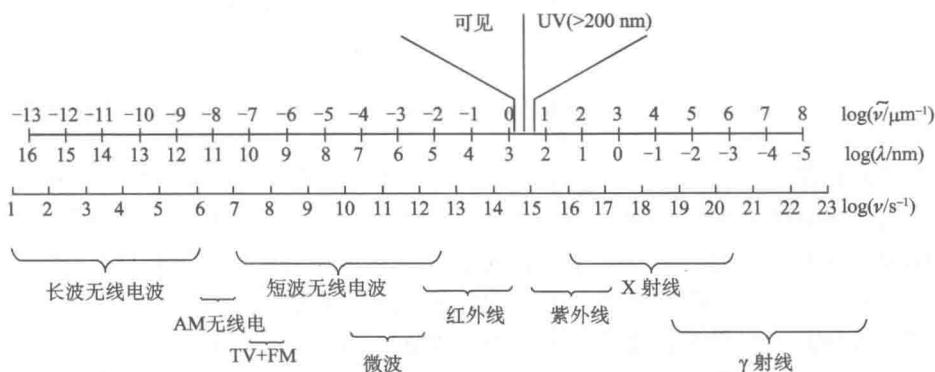


图 1.4 电磁波谱

光化学第一定律 (the first law of photochemistry, Grothus, 1817; Draper, 1843) 指出,只有被吸收的光在光化学转化中是有效的。

光化学第二定律 (the second law of photochemistry, Einstein, 1905) 指出,光吸