

第一章 绪言

太阳是最接近地球的恒星，每年到达地球大气层的太阳能约 $56 \times 10^{23} \text{J}$ ，对于人类和地球上的生命而言，太阳辐射是非常重要的。地球上的生命及其进化在 30 多亿年以前开始，所有的生命过程几乎都依赖太阳辐射能来维持。高等植物、藻类和某些细菌能够直接获取太阳辐射中的能量，并利用这些能量合成必须营养，维持自身的生存；动物虽然不能直接利用太阳辐射，但它们通过食用植物或吃以植物为生的动物获得能量。由植物利用太阳光进行的光合作用为人类提供了所有的食物、大部分燃料、大多数材料和化学制品，如谷物、石油、木材、天然药物等。另外，太阳辐射还维持地球上生命所需适宜的生存环境。

随着环境化学研究的日益深入，人们认识到，太阳辐射会引发大气圈、水体透光层和土壤表层中化合物的光化学反应，这是一个十分重要的进程，它对生命关键元素的生物地球化学循环、全球变化、人类健康与生物都有着非常重要的影响。因此，相关方面的研究成为环境化学一个新的分支。另一方面，人类一直没有中断过对太阳能利用的研究，在环境科学方面主要是应用光化学的基本原理，利用太阳辐射来治理人类活动排放污染物的研究，已经成为污染控制化学研究的热点之一。二十多年来，随着人们对上述两方面研究的不断推进，环境光化学这一术语已越来越频繁的出现在各个领域。但是，环境光化学是一个涵盖内容极为广泛的概念，目前尚未有统一、严格的定义。有些学者把研究在太阳辐射作用下大气中发生的光化学过程称为环境光化学，有些学者认为环境光化学应包括研究在太阳光的作用下全球各圈层中的化学物质发生直接或间接的光化学反应等方面的内容，有的学者把应用光化学方法控制人类活动排放的各种污染物的研究也纳入环境光化学的范畴。

本书通过较为系统地介绍上述两方面国内外研究进展的情况，使读者了解和掌握太阳辐射引发环境中化合物的光化学过程及其效应，以及如何应用光化学方法治理人类活动排放污染物的基本原理与基本知识。我们以为，环境光化学是环境化学的分支学科，它描述与认识在人类与生物生存的自然环境中太阳辐射引发何种化学过程，以及这些过程对人类和生物会产生什么样的影响，研究如何应用光化学的基本原理和方法消除人类活动排放的各种污染物。

第一节 光化学与环境问题

光化学 (Photochemistry) 是研究光与物质相互作用所引起的永久性化学变化的化学分支学科。由于历史的和实验技术方面的原因，光化学所涉及光的波长范围为 $100 \sim 1000\text{nm}$ ，即由紫外至近红外波段。比紫外波长更短的电磁辐射（如 X 射线或 γ 射线）所引起的光电离和化学变化，则属于辐射化学 (Radiochemistry) 的范畴。至于远红外或波长更长的电磁波，一般认为其光子能量不足以引起光化学变化，因此不属于光化学的研究范畴。近年来还发展了由高功率的红外激光所引发的红外激光化学。

一、光化学的发展简史^[1]

人类对光化学变化的认识可以追溯到 18 世纪前半期。早期的化学家们首先注意到无机银盐（硝酸银、氯化银等）的水溶液，暴露在日光下，感光变黑析出了金属银，并且发现在不同颜色的光线下具有不同的化学效应，如首先使氯化银变色的是紫外光，最不容易使氯化银变色的是红光。

后来德国化学家 T. 格罗特斯和英国化学家 J. W. 德雷珀分别在 1818 年和 1841 年提出了光化学活化原则：只有被物质吸收的光才能产生光化学反应，这就是现在的“光化学第一定律”，又称“格罗特斯-德雷珀定律”。

1854 年，本生和罗斯科进行了历史上经典的光化学研究，即氢气和氯气的光化学反应产生氯化氢。他们发现氯化氢产生的数量与光的强度和光照的时间成正比，更确切地说，与光的吸收量成正

比；而反应速度达到恒定以前，需要一定时间的预备光照，即所谓“光化诱导期”（Period of photochemical induction）。但是直到 20 世纪初的研究才表明，诱导期产生是由于存在着杂质（如氩），而不是光化学反应的本身特性。

1908 年 J. 斯塔克和 1912 年 A. 爱因斯坦把能量的量子概念应用到分子的光化学反应上，提出量子活化原则，分子的光吸取是单光子过程，在初始光化学过程中活化一个分子，所以初始过程的量子产率之和应为 1。这就是“光化学第二定律”，又称“斯塔克-爱因斯坦定律”。在常规光化学系统中属低光强照射，第二光子的吸收几率极小，这个定律是对的。在高光强照射下，在高光子密度的光化学反应中，有时会发生双光子吸收。

以后，人们对光化学合成反应做了许多研究，例如，用氧气合成臭氧、用葱合成二葱等。早期光化学研究工作常常是利用光作为一种手段，进行一些有趣的合成反应，光化学被示为特殊的合成化学。这可能也是直到现在光化学仍然被划归有机化学分支的历史原因。

1913 年 M. 博登斯坦发现一个光子可以引发数百万个分子的反应。例如，氢气和氯气的光化学反应中，光子使一个氯分子分解为氯原子（ $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$ ）；接着氯原子和氢分子反应生成 HCl 和 H，后者再和氯分子反应……以这种方式，反应可以进行相当长的时间，直到由自由原子反应生成 H_2 和 Cl_2 才终止。后来的研究表明，这个反应实际上更为复杂，但并没有否定链反应历程的正确性，有时会引发非光化学反应的链反应。链反应理论已被扩展到其它反应中，包括一些非光化学反应。

20 世纪 60 年代以后，量子化学、分离检测技术以及光源的巨大进展为光化学研究提供了有力的理论基础和实验手段，光化学已从一种特殊的合成光化学发展到机制光化学（Mechanistic photochemistry）研究阶段。近年来由于一系列新的物理研究方法的出现，如时间分辨的快速与超快速光谱、波谱技术的广泛应用等，使我们对机制光化学研究中的光物理过程和光化学反应的认识不断提

高，有力地推动了光化学的进步。同时，光化学在化学科学领域中，不仅涉及新的与热化学不同的反应途径，也不只是简单地提供新的控制化学变化能力的方式，而是在帮助我们对一些根本的、化学基础性的问题的深入了解上起到重要的作用，大大地丰富和发展了如有机化学、无机化学、高分子化学以及生物化学等以对象研究为目标的各种化学分支学科。

二、光化学与环境问题

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（蚀）、有机化学反应的光催化等，无不与光化学过程有关。

一方面阳光是人类生存必不可少的物质，另一方面太阳辐射又能够使某些化合物产生化学反应。那么，阳光的作用能够引发环境问题吗？回答这一问题，可从两方面讨论。一般而言，在清洁的自然环境中，阳光引发的光化学过程不会造成环境问题。但是，当人类的各项活动所产生的化学物质大量进入环境后，则有可能对环境本身发生的光化学过程产生扰动或破坏，从而对人类和生态环境造成严重的不利影响和危害。人类已经有许多教训，较典型的是美国洛杉矶光化学烟雾事件和南极平流层的臭氧损耗。

1. 洛杉矶光化学烟雾

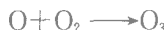
20 世纪 40 年代，在美国洛杉矶所发生的光化学烟雾事件就是由阳光引发严重环境问题的典型例子。1944 年，在美国的洛杉矶首次观察这种大气污染现象，其特征是空气呈现蓝色烟雾状，对人的眼睛有强烈的刺激作用，能够使橡胶开裂，使植物叶片受到伤害。经多年的研究，确认洛杉矶烟雾是由于汽车尾气排放的氮氧化物和烃类，在阳光中紫外线照射下引发复杂的化学反应，产生氧化性很强的产物如 O_3 、过氧乙酰硝酸酯（PAN）、醛类、 HNO_3 等，所产生的产物及反应物的混合物被称为光化学烟雾。继洛杉矶之后，世界其它一些城市也发生过光化学烟雾事件。从 20 世纪 50 年代以来，人们对光化学烟雾的产生条件、反应机理及模型、危害性、监测和控制等方面都开展了大量的研究工作，对这些问题已经

有了较深入的认识。在未受污染的自然环境中，天然排放的超痕量氮氧化物和烃类在太阳光的作用下也会发生光化学反应，由于浓度极低，反应速率极慢，生成的产物极少。由于人类大量使用汽车，所排放的氮氧化物和烃的浓度高，使它们的光化学反应的速率大大加快，反应产物也大大增加，再加上地理和气象条件，产生的二次污染物不易扩散，而不断积累，从而形成光化学烟雾。

2. 平流层臭氧损耗

在平流层，在太阳辐射的作用下，氧发生光化学反应产生臭氧，臭氧又可发生光解。1930年，Chapman对它们之间的相互转化作了定量处理，提出下列反应：

臭氧的生成



臭氧的光解



上述三个反应使臭氧维持一稳态浓度，导致大气中的臭氧浓度的极大值出现在平流层。在可见光和紫外光范围， O_3 的吸收光谱共有三个谱带：Hartly带（200~300nm）、Huggins带（300~360nm）和Chappius带（400~850nm）。其中Hartly带为强吸收带，这一强吸收使到达对流层太阳辐射的波长大于290nm，阻断了太阳辐射波长低于290nm能量较高的紫外光。尽管臭氧在大气中的含量很少，但它对保护人类和生物十分重要。臭氧在大气中的含量减少1%，太阳紫外辐射的UV-B波段（290~320nm）透射到地面的含量增加1.5%~2.0%；而人类患皮肤癌的数目与UV-B波段的辐射强度成正比。

20世纪70年代，重要的研究结果是全球臭氧平衡中一定存在着重要的清除 O_3 的机制。一些发现指出痕量气体 NO_x 、CFCs对臭氧的破坏。

Crutzen（1970年）首先解释了氮氧化物能够破坏臭氧的机制：



净反应：



氯氟烃是化学性质非常稳定的化合，1974 年 Rowland 和 Molina 认识到，进入平流层的氯氟烃（CFCs）在太阳 UV 辐射的作用下可释放出的氯原子也能够摧毁臭氧：



净反应：



注以上引自 Oct. 16 issue of Chemical and Engineering News。

另外，某些化学物质在阳光的作用下，会转化为有毒的成分。

三、光化学与环境保护

二十多年来，利用光化学的基本原理，研究、开发处理各种污染物的新方法与新技术一直是污染控制化学研究的热点，国内外学者在这一领域作了大量的基础性工作，取得了许多的成果，逐步形成了污染控制的光化学方法。

光催化是一种发展较快、很有前途的方法。二十多年来，其中尤以半导体光催化的研究进展最快。当前，对各种具有半导体性质无机化合物的光催化性质研究较多，这些化合物多为金属氧化物，其中对 TiO_2 光催化的研究最为活跃，每年都有大量的研究论文报道。现在人们对 TiO_2 半导体光催化的原理已经有了较深入的了解，在此基础上发展起来的气相和液相中污染物的半导体光催化处理技术已经逐步成熟并走向实用。

光氧化技术是利用氧化剂在光的辐射作用下强氧化性，对有机物进行降解矿化的方法。在废水处理方面，它可以广泛应用于处理某些难降解有机物，包括毒性较大的一些有机物，如硝基芳烃、杂环化合物、酚类、表面活性剂、农药等。光氧化技术还可以应用水处理饮用水中的微量有机物。在光化学氧化的作用下，这些用一般

方法难以处理的有机污染物可以在较短时间内降解。

第二节 环境光化学

一、环境光化学的概念和范畴

1. 概念

太阳辐射透过大气层到达地表，在此过程中，太阳辐射作用于地球系统，使大气圈以及水圈、土壤圈表层的各种化合物发生各种物理和化学过程。人们研究在大气圈、水体透光层、土壤表面因太阳光引发化合物的化学过程；研究这些过程对人类健康及生存环境的影响；研究这些过程对生物和生态系统的影响；还研究如何利用光化学方法消除人类活动排放的各种污染物。因此，环境光化学是研究环境中化学物质在阳光作用下的化学特性、行为和效应以及利用光化学的原理与方法控制化学污染的一门学科。环境光化学是环境化学的一个重要分支和前沿领域。

2. 范畴

环境光化学涉及的研究内容多而复杂，迄今尚没有统一的认识，根据国内外二十余年来的研究与教学等工作，我们认为环境光化学范畴如表 1.1 所示。

表 1.1 环境光化学的范畴

范 畴	分 类	范 畴	分 类
天然环境介质光化学	大气光化学	环境光生物化学	污染生态光化学
	水环境光化学	污染控制光化学	大气污染控制化学
	土壤表面光化学		水污染控制化学

(1) 天然环境介质光化学 通常大气、水体、土壤表面的光化学被认为是环境光化学的主要组成部分。它们研究的主要内容有以下几方面。

① 大气光化学 大气中化学物质在阳光作用下发生的化学过程，主要涉及对流层、平流层中痕量组分 (O_3 、 NO_x 、硝酸/亚硝酸及其酯、卤代烃、醛等有机物) 的大气光化学、自由基反应；大气水相 (云水、雾水、雨滴等) 中微量化学成分及气溶胶等颗粒物

的光化学反应；大气污染的光化学烟雾模式等。

② 水环境光化学 水体表面透光层中化学物质的光化学反应；水中有机物光化学降解；光化学过程对溶解有机质（CDOM）等有机物迁移转化的影响和贡献；不同形态金属和类金属元素的光化学反应及氧化还原循环；水生生物引发和参与的光化学过程等。

③ 土壤表面光化学 土壤表面有机物（主要是农用化学品、土壤有机质等）的降解；光化学过程对化学物质从土壤表面向大气中迁移的影响等。

(2) 环境光生物化学 主要研究化学物质发生的光化学反应所产生的生态效应及其化学原理、过程和机制；生物引发或参与的光化学过程及其对某些重要元素的生物地球化学循环的影响。

(3) 污染控制光化学 污染控制光化学是一个新兴的污染控制化学的领域，它与环境工程学、化学工程学有密切的关系。它研究与污染控制有关的光化学机制与工艺技术中的光化学基础性问题，以便最大限度地控制化学污染，为开发经济而高效的污染控制技术提供科学依据。

二、环境光化学的形成与发展

环境光化学作为一门学科，随人类对自身生存环境的认识而不断发展。

19 世纪末以来，人们就观察到某些化合物在阳光的作用下会对生物产生不利的影响，1888 年，Marcacci 的研究结果表明，在阳光的作用下，生物碱对种子、植物和两栖动物的卵的不利影响比暗处更大。1900 年，Rabb 指出，草履虫在暗处暴露于吡啶或在清水中被阳光照射，它们几乎不受伤害，但是草履虫暴露于吡啶溶液，并在阳光的照射下，其死亡率增加几个数量级^[2]。

20 世纪 30 年代平流层臭氧的研究，可以认为是环境光化学研究的开端。在 1930 年，Chapman 提出了平流层臭氧生成的光化学模型，它在三十多年的时间里起了重要作用。

20 世纪 40~50 年代是洛杉矶光化学烟雾的研究时期。1944 年美国洛杉矶盆地发生的谷物毁坏，促进了对空气污染性质及其形成

机理广泛研究。城市的大气像是一只正在杂乱地进行化学反应的庞大的混合碗，追踪产生烟雾的真实化学反应是一件费时的的工作。但在 1951 年当光化学烟雾首次在实验室里重现时，终于获得了其生成过程的线索。后来的细致研究说明在生成烟雾过程中的化学反应是光化学的，而气体分散胶体是大气中化学反应生成二次污染物的场所和参加物及产物。光提供了一系列光化学反应的活化能，因而太阳的紫外辐射是生成光化学烟雾的能源。

20 世纪 60~70 年代是大气光化学和半导体光催化的研究阶段。这一时期，对于人类排放的氯氟烃类有机物进入平流层使臭氧层变薄的问题受到极大关注。1974 年，美国加利福尼亚大学的莫利纳（M. J. Molina）和罗兰德（F. S. Rowland）据此作出臭氧层减少的光化学反应机制，因而获得了 1995 年的诺贝尔化学奖。1972 年，日本本多健一等人利用 n 型二氧化钛半导体电极作阳极，而以铂黑作阴极，制成太阳能光电化学电池，在太阳光照射下，阴极产生氢气，阳极产生氧气，两电极用导线连接便有电流通过，即光电化学电池在太阳光的照射下同时实现了分解水制氢、制氧和获得电能。这一实验结果引起世界各国科学家高度重视，认为是太阳能技术上的一次突破。但是，光电化学电池制氢效率很低，仅 0.4% 只能吸收太阳光中的紫外光和近紫外光，且电极易受腐蚀，性能不稳定，所以至今尚未达到实用要求。

1972 年成立了美国光生物学会（The American Society for Photobiology），它的宗旨是促进光生物科学的研究，促使光生物科学的多门类学科的综合性研究，加速推广光生物科学知识的传播，为国内外提供光生物科学的信息。1972 年创办了会刊《光化学与光生物学 A 卷：化学》，涉及无机、有机和配位化学等体系，其范围就包括了大气光化学等环境光化学研究。1987 年又主办了《光化学与光生物学杂志 B 卷：生物学》，涉及光生物学的多学科领域，其中明确提出包括环境光生物学（environmental photobiology）。泛美光化学协会（Inter-American Photochemical Society, I-APS）成立于 1978 年，目前已经拥有 600 多位来自学术机构、

企业和政府部门的会员。日本光化学会 (The Japanese Photochemistry Association, JPA) 也成立于 20 世纪 70 年代末, 80 年代初。目前主办 2 本会刊。“Photochemistry (日文版)”每年 1 卷 3 期, 已经出版 31 卷, 主题涉及光化学各方向。2000 年新出版的由 Elsevier 公司发行的日本光化学会会刊《Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews》, 每年 1 卷 2 期。专门刊载光化学方面的综述和述评, 涉及气、液和固体相的基础分子光化学、有机光化学、无机光化学、超分子光化学光合作用和光生物学、光电化学、光催化、太阳能转换、光化学装置与设备、光纤等。

20 世纪 80 年代是关于水环境光化学的研究。1983 年, Miller 等在美国化学会主办的《环境科学与技术》杂志上发表了一篇题为《Photochemistry of natural waters systems》的文章^[3], 是 1983 年 9 月 12~16 日在 Cape Cod's Hole 海洋研究院举行的国际会议的总结, 文章称这一领域为一新的研究领域。1984 年, Oliver 等人又在该杂志上发表了一篇题为《Photochemistry of natural waters: Many compounds and environments are affected by sunlight-induced photochemistry》的文章^[4], 对在天然地表水中太阳光引发的光化学过程对化合物和水环境的影响作了总结, 他们都强调天然水系统光化学的重要性。而上述文章的作者正是近 30~40 年来在环境光化学研究领域的代表人物。

20 世纪 90 年代以来, 环境光化学的研究和发展进入一个欣欣向荣的阶段。我们可以从发表的专业文献看出近 30 年来环境光化学的飞速发展。图 1.1 是 20 世纪 70 年代至今国际工程索引 (EI) 收录的有关光化学、光降解、光氧化、光解和光催化 (剂) 主题的文献量。显然, 有关环境光化学的研究在进入 90 年代以后有了更加快速的增长, 尤其是光催化方面的研究可谓突飞猛进。

环境光化学的研究近年受到国际的关注, 成为国际光化学和光生物学会议的重要组成部分。2001 年 4 月 3~8 日, 第 6 界国际太阳能与应用光化学会议 (The Sixth International Conference on

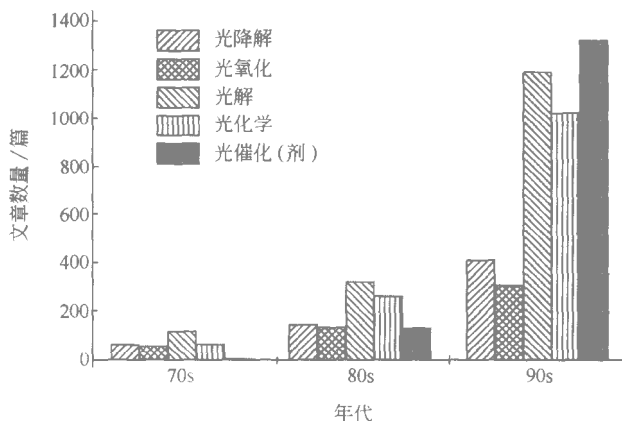


图 1.1 不同年代工程索引 (EI) 网络
版收录的光化学领域文章数量的比较

Solar Energy and Applied Photochemistry [SOLAR '01]) 暨第 3 界国际环境光化学专题讨论会议 (The 3rd International Training Workshop on Environmental Photochemistry, [ENPHO '01]) , 在埃及开罗 Ain Shams 大学光能中心召开。会议主题涉及光化学、光生物学和光物理学领域的基础与应用方面, 主要包括: 纳米科技、超分子科技、荧光/生物发光/化学发光分析的应用、药物的光生物学和光稳定性及光动力学治疗、空气/水/土壤中污染物的光催化和光降解、半导体光电学和分子光电学及其应用、其它新技术的应用 (如静电复印技术、涂料、半导体微型器件、太阳能电池、燃料电池、电致变色、光致变色、激光技术、成像技术等)。在会议发表的 39 个报告和 131 个海报中, 涉及环境领域的有近三分之一涉及环境光化学领域。在亚洲, 1996 年在香港举办了首届亚洲光化学研讨会, 1999 年在韩国举办了第二届, 2002 年在印度举办了第三届, 是亚洲地区最重要的国际光化学会议, 光催化技术及其在环境保护方面的应用成为会议的重要议题和热门话题^[5]。

最近, 英国皇家化学会 (Royal Society of Chemistry, RSC) 认为光化学与光生物学是具有重要科学意义的越来越活跃的领域,

初步统计 1995~2000 年间光生物学领域文献引用量增加了 40%，光化学领域增加了 25% 左右。特别是考察环境与生命系统相互作用以及影响健康的环境因素、价廉高效的光催化剂或替代能源等方面的研究越来越丰富。因此，2002 年 1 月 RSC 以欧洲光生物学协会（European Society for Photobiology, ESP）和欧洲光化学协会（European Photochemistry Association, EPA）名义发行了一本新杂志《光化学与光生物科学（Photochemical and Photobiological Sciences）》以适应该领域科学研究信息发展的需要。

参 考 文 献

- 1 Porter G. J. Photochem Photobiol. A: Chem., 1996, 102: 3~6
- 2 Finlayson-Pitts B J and Pitts J N Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, Inc., 1986, 62
- 3 Miller. Environ. Sci. Technol. 1983, 16: 568A~570A
- 4 Oliver. Environ. Sci. Technol. 1984, 16: 358A~371A
- 5 郭保章. 20 世纪化学史. 2002 （网络版）
http://zhenyuan.sdedu.net/Resource/Book/Edu/JXCKS/TS012057/0002_ts012057.htm

第二章 环境光化学基础

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，以及它们对环境化学中的实际表达形式和运用情况。本章就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

1. 光的能量

一个光子的能量 (E) 可表示为：

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

式中 h ——Planck 常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{光子}^{-1}$;

ν ——光的频率, s^{-1} ;

c ——光速, $2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$;

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

1 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：

$$E = N_A h\nu = N_A hc/\lambda = 6.02 \times 10^{23} hc/\lambda$$

式中 N_A ——阿伏加德罗常数, $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ 。

电磁辐射红外、可见与紫外光的能量可见表 2.1。

表 2.1 电磁辐射典型波长、频率、波数和能量范围^[1]

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 $/\text{kJ} \cdot \text{einstein}^{-1}$
无线电波	约 $10^8 \sim 10^{13}$	约 $3 \times 10^4 \sim 3 \times 10^9$	$10^{-6} \sim 0.1$	约 $10^{-3} \sim 10^{-8}$
微波	约 $10^7 \sim 10^8$	约 $3 \times 10^9 \sim 3 \times 10^{10}$	$0.1 \sim 1$	约 $10^{-2} \sim 10^{-3}$
远红外	约 $10^5 \sim 10^7$	约 $3 \times 10^{10} \sim 3 \times 10^{12}$	$1 \sim 100$	约 $10^{-2} \sim 1$

续表

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 $/\text{kJ} \cdot \text{einstein}^{-1}$
近红外	约 $10^3 \sim 10^5$	约 $3 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{14}$	$10^2 \sim 10^4$	约 $1 \sim 10^2$
可见光				
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 2.2。

表 2.2 常用能量 单位换算关系

单位符号	换算关系	单位符号	换算关系
$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$0.2930 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$1.196 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
eV	$0.0104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$2.859 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
cm^{-1}	$83.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	eV	$1.240 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$4.184 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	96.49 eV
eV	$0.04336 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	23.06 eV
cm^{-1}	$349.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	cm^{-1}	$8.066 \times 10^3 \text{ eV}$

2. 太阳辐射

太阳是最靠近地球的一颗恒星，可看成是一个直径为 $1.4 \times 10^6 \text{ km}$ ，距地面 $1.5 \times 10^8 \text{ km}$ 的球形光源，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。太阳能通量与 600K 黑体辐射的比较见图 2.1。

从图 2.1 可知，太阳辐射能量的最大值在电磁波谱的可见光范围（400~800nm），它们占总发射能量的 50%，紫外光（200~

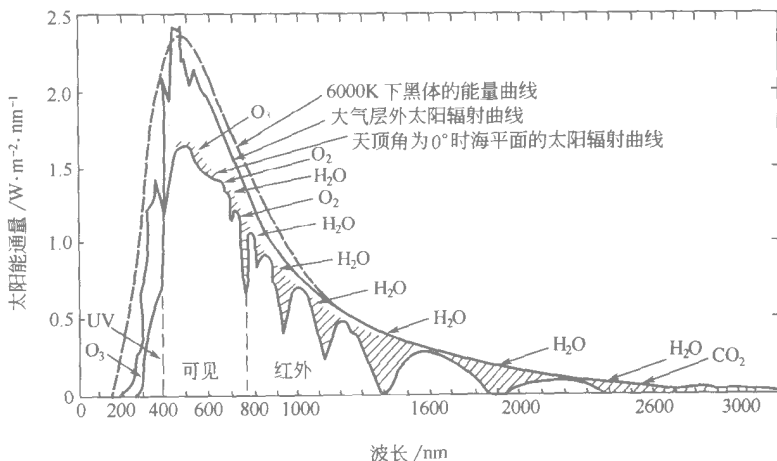


图 2.1 大气层外和海平面太阳能通量与 6000K 黑体辐射的比较^[3]

400nm) 占 7%，红外辐射 ($0.8 \sim 4.0 \mu\text{m}$) 占 43%。因为太阳辐射短波(紫外光和可见光)的能量占优势，因此也称太阳辐射为短波辐射。

(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成分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 2.2)。在热层，太阳辐射的波长低于 170 nm，在中间层和平流层，太阳辐射的波长在 170~290nm 的范围内，在对流层和地表，太阳辐射的波长大于 290 nm。到达地表紫外光的波长在 290~360 nm 范围，可以分为 UV-A 区(320~360nm)和 UV-B 区(290~320nm)，后者对地球上生物的危害较大。

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。有研究指出全世界每年因商用消耗 80 亿吨石

波长	<170nm	170~290 nm	>290 nm
热层	↓		NO ⁺ O ₂ ⁺ O ⁺ e ⁻
中间层			NO ⁺ O ₂ ⁺
平流层		↓	O ₂ O NO O ₃
对流层			O ₂ N ₂

图 2.2 大气不同层次及地表太阳辐射的波长^[1]

油，相当于 9.5 TW 的功率分给 53 亿人，即每人 1.8 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 5000 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。图 2.3 为分子运动示意。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：

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

式中 $E_{\text{平}}$ ——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；

$E_{\text{转}}$ ——分子绕分子某一轴转动时所具有的能量；

$E_{\text{振}}$ ——分子原子以较小的振幅在其平衡位置振动所具有的能量，此时可近似看做一谐振子；

$E_{\text{电}}$ ——分子中电子运动所具有的能量。

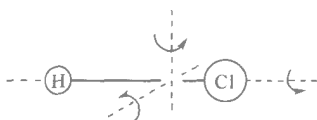
由于分子平动时电偶极不发生变化，因而不吸收光，不产生吸收光谱。

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

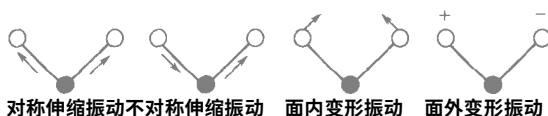
分子的平动



分子的转动



分子的振动

图 2.3 分子运动示意图^[3]

+表示由纸面向外，-表示由纸面向内

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 0.05eV ；振动能级间的能量差一般在 $0.05\sim 1.00\text{eV}$ 之间；电子能级间的能量差最大，一般在 $1\sim 20\text{eV}$ 之间。

由表 2.1 可知，可见光和紫外光的能量大于 1eV ，而红外光的能量小于或等于 1eV 。

当红外光作用于分子，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。当可见光与紫外光作用于分子时，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，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：