

光 化 学

—原理·技术·应用—

宋心琦
周福添 合著
刘剑波

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

光化学:—原理·技术·应用— 宋心琦,周福添,刘剑波
合著.—北京:高等教育出版社,2000
ISBN 7 - 04 - 009141 - 0

I 光... II ①宋...②周...③刘... III 光化学
IV 0644 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 75490 号

责任编辑 朱 仁 封面设计 于文燕 责任绘图 郝 蕾
版式设计 周顺银 责任校对 许月萍 责任印制

光化学 —原理·技术·应用—
宋心琦 周福添 刘剑波 合著

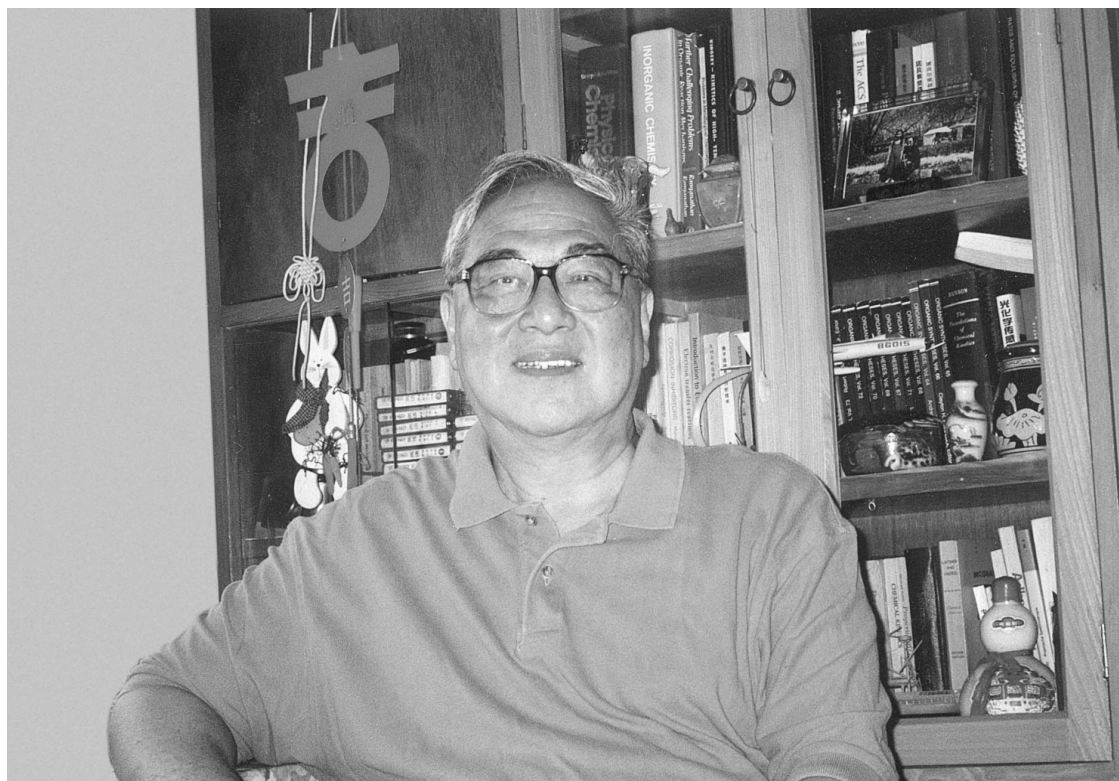
出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009
电 话 010 - 64054588 传 真 010 - 64014048
网 址 [http:// www hep .edu .cn](http://www.hep.edu.cn)
[http:// www hep .com .cn](http://www.hep.com.cn)

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本	850×1168	1/ 32	版 次	年 月第 版
印 张	12 25		印 次	年 月第 次印刷
字 数	310 000		定 价	15 50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究



宋心琦教授

作者简介

宋心琦,江西奉新人。1952 年清华大学化学系研究生肄业。先后任清华大学化学系教授、博士生导师;北京化学会理事长;中国化学会理事长。曾任国家教委第一届理科化学教学指导委员会委员。现任物理化学学报、大学化学、中国大百科全书等 6 种学术刊物编委。为北京化工大学、河北大学等 6 所大学兼职教授,中国科学院化学研究所学术委员。著作有:译著《光化学原理》;专著有:《未来化学中的激光》、《化学的明天》、《分子智能化猜想》等。

序 言

光化学过程是地球上最重要的化学过程之一,植物的光合作用不仅提供了动物赖以生存的碳水化合物,同时调节着维持生态环境所需要的大气中的氧气和二氧化碳的浓度。光化学过程对于距离地表 25~30 km 的臭氧层的形成和保持,被认为是地球上生命得以存在和发展的前提之一。现在的研究表明,视觉的本质也与光化学过程有关。利用光于化学合成、影像技术、涂料、医疗、太阳能储存与转化,以及光化学精细加工等等,可以认为是人类在自然光化学的启发下得到的多方面的成果。

光化学的意义不仅在于自然界和人类都在有意识地或者无意识地利用着它,它本身在化学学科中的基础性则更为突出。和人们所熟悉的基态化学不同,光化学的主要研究对象是处于电子激发态的物种。它们的化合、分解、异构化、发光和电子转移及能量转移等过程,以及有关体系和规律的应用构成了现代光化学的主要研究内容。也可以把光化学看成是研究光作用于物质(包括原子和分子)所引起的化学过程(和/或物理过程)的一门科学。由于在光化学中,作用物之一为光子,当另一方为分子或原子时,它们之间的作用可以比较精确地用量子化学的理论方法加以描述,同时物理光学理论与技术的发展又为光化学过程的研究提供了非常有力的手段,这就使得分子光化学成为化学学科中近年来发展最迅速的学科之一。光化学学科的发展又促进了光化学方法和技术在高新技术及产业中的广泛应用。遗憾的是,至今在化学专业教学计划中,光化学仍然没有得到应有的重视,也许缺少一本可供教

学之用的光化学教材是原因之一吧,这就是编写本书的缘起。

本书主要是一本为初学者入门之用的教科书或参考书,所以以光化学基本概念和基本理论为主,对于资料十分丰富的有机光化学和无机光化学涉及较少。为了使读者了解光化学的发展现状,书中除对玛库斯(R. A. Marcus)电子转移理论作了简要而系统的介绍外,还对大气光化学和光化学分子电子器件作了初步的介绍。这是国内现有的光化学教材中尚未涉及的。为了使读者便于查阅光化学的有关名词术语和它们的定义,特从 IUPAC 光化学委员会推荐的光化学名词及定义中选列了一部分作为本书的附录。

本书的第 1~9 章由宋心琦教授和刘剑波博士共同完成。美国加州理工大学的翁玉林教授和 R. A. Marcus 教授曾为此惠赠有关的学术论文和专著。第 10 章由香港理工大学应用生物与化学工艺学系的周福添教授完成,参与工作的有王德超博士、莫锦华博士和李柏辉博士。

本书的完成,有赖于清华大学化学系光化学研究组在这个领域内多年工作的积累。张复实教授、石鸿昌教授、唐应武教授和本书引文相关的杨迈之博士、曹红博士、邱勇博士、郭志新博士、周金渭博士和董润安博士等,都曾经为清华大学在光化学领域的科研与教学工作做出过贡献。在写作本书的过程中,关于本书结构和指导思想的多次有益的讨论,是使本书内容能够比较简明扼要而又接近该学科的发展现状的重要基础。对他们多年来在工作中所给予的信任和支持、合作和鼓励,作者在此表示由衷的感谢。

高等教育出版社编审朱仁教授对于本书的体系和选材提出过宝贵的建议,他的鼓励和督促,以及南京大学徐建华教授在审读书稿时所提出的极其中肯的修改意见,促成了本书的面世和保证了它的质量。在此一并表示衷心的感谢。

对于像光化学这样一个充满了挑战 and 机会同时也是饶有兴趣的新领域,我们深深地感到至今仍然有一种初学者的感觉。尽管有了近 20 年的或深又浅的涉猎,但是对于光化学的了解,仍然只

限于它的概貌,因而在编写时常常有种力不从心的感觉。对于像有机光化学和无机光化学这样两个发展迅速而且内容十分丰富的领域,本书所涉及的更是既不完备也不够系统。也许这个问题要由不同背景的作者从不同的方面撰写多种光化学教材和参考书的方法来解决。作为光化学界的一员,迫切希望能够尽快见到更多更好的有关光化学家撰写的光化学教科书和专著的问世。

由于作者水平所限,疏漏与错误将在所难免,殷切期望读者给以批评和指正。

刘剑波

周福添

宋心琦(执笔)

2000年5月于清华园

目 录

第一章 引言和基本原理	1
1.1 热化学与光化学	2
1.2 分子的电子结构	4
1.3 电磁辐射	7
1.3.1 光的吸收	10
1.3.2 多组分体系的比耳 - 朗伯定律	11
1.4 电子激发态	12
1.4.1 自旋多重度	12
1.4.2 态图解	13
1.4.3 量子产率	15
1.4.4 次级反应: 中间体	16
1.4.5 激发态寿命	16
参考文献	18
第二章 光化学技术	19
2.1 光源	19
2.1.1 白炽灯	20
2.1.2 电弧灯	20
2.1.3 激光器	22
2.1.4 同步辐射光源	24
2.2 经典技术	24
2.2.1 光解与光化学反应	24
2.2.2 发射研究	29
2.3 光化学中间体的鉴定与测定	32
2.4 时间分辨光化学	36

2.5	高分辨光化学	39
	参考文献	41
第三章	分子的激发态(1)	43
3.1	影响吸收光谱强度的因素	43
3.1.1	光的吸收和发射	43
3.1.2	辐射寿命	45
3.1.3	电子跃迁强度	46
3.1.4	选择定则	49
3.1.5	振动重叠积分(弗朗克-康登原理)	50
3.1.6	自旋	53
3.1.7	电子跃迁矩和偏振	56
3.1.8	轨道重叠	57
3.1.9	振子强度和禁阻跃迁	57
3.1.10	影响吸收谱线强度的其它因素	58
3.2	跃迁类型及命名	59
3.2.1	命名法	59
3.2.2	$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	59
3.2.3	$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	61
3.2.4	电荷转移跃迁(CT)	62
3.2.5	接触 DAC 和相应的吸收	64
3.3	激发态的性质	65
3.3.1	激发态分子的几何构型	65
3.3.2	酸碱性质	68
3.3.3	偶极矩	72
3.4	激发态的能量	73
3.4.1	单线态-三线态分裂	73
3.4.2	单线态、三线态和双自由基	76
3.4.3	溶剂效应	79
3.5	(n, π^*) 态与 (π, π^*) 态的鉴别	81
	参考文献	82
第四章	光解离	83
4.1	光(学)解离	83

4.2	预解离	86
4.3	诱导预解离	88
4.4	复杂分子的无辐射跃迁和预解离	90
4.5	重要的原初解离过程	92
4.5.1	碳氢化合物	92
4.5.2	羰基化合物	93
4.6	溶液中的光化学	94
4.7	离子型物种的光化学	95
4.8	多光子解离和电离	97
	参考文献	100
第五章	分子的激发态(2)	102
5.1	能量耗散途径	102
5.2	发光	103
5.2.1	发光过程动力学和量子产率	103
5.2.2	荧光	108
5.2.3	磷光	112
5.2.4	延迟荧光	113
5.2.5	化学发光	116
5.3	分子内能量转移	119
5.3.1	复杂分子的无辐射跃迁	119
5.3.2	分子内能量转移的另一种情形	124
5.4	分子间能量转移	125
5.5	激发态的猝灭	126
5.5.1	猝灭和敏化	126
5.5.2	动态猝灭和静态猝灭的唯象理论	128
5.6	近程能量转移和电子交换作用	130
5.7	远程能量转移和库仑相互作用	134
5.8	激基缔合物与激基复合物	135
5.9	化学激光	137
	参考文献	142
第六章	光致电子转移反应	143
6.1	分子间的电荷(电子)转移	143

6.1.1	分子间电荷转移的途径	143
6.1.2	分子间电荷转移过程的自由能变化	147
6.2	分子内的电荷转移	150
6.3	玛库斯电子转移理论	154
6.3.1	玛库斯理论的物理模型	154
6.3.2	动力学和速率常数表达式	158
6.3.3	应用实例	160
6.4	电子转移理论的现状	162
6.4.1	几种电子转移理论的简介	162
6.4.2	电子转移反应的研究前沿	166
6.5	超分子光化学简介	167
6.5.1	从分子化学到超分子化学	167
6.5.2	超分子光化学和分子光子器件简介	168
	参考文献	174
第七章 激发态的反应活性和反应		175
7.1	引言	175
7.2	激发态物种的反应活性	175
7.2.1	激发态的电子排布与反应活性	176
7.2.2	激发态的能量和寿命	182
7.3	相关规则和对称守恒	183
7.3.1	相关规则	183
7.3.2	对称性守恒	184
7.4	分子内过程:异构化与重排	189
7.4.1	烯烃的光诱导顺反异构化	189
7.4.2	光致价键异构化	192
7.4.3	光致结构异构化	194
7.5	分子内过程:氢提取反应	196
7.6	分子间过程:氢提取反应	197
7.7	分子间过程:加成反应	200
7.7.1	链烃和多烯的光二聚作用	201
7.7.2	芳族化合物的光环加成反应	202
7.7.3	α, β -不饱和酮的光环化加成	203

7.7.4	羰基和链烯烃加合生成氧杂环丁烷的反应	203
7.7.5	分子氧的光加成反应	204
	参考文献	207
第八章 光化学反应机理研究方法		209
8.1	研究反应机理的定性方法	210
8.1.1	产物	210
8.1.2	中间体	212
8.1.3	(能量)最低激发态	219
8.1.4	活性激发态	220
8.2	定量方法	223
8.2.1	量子产率	223
8.2.2	猝灭动力学	227
8.2.3	激发态寿命	233
8.2.4	可控变量	235
8.3	激发态电子转移过程动力学:马库斯理论简介	239
	参考文献	242
第九章 应用光化学		243
9.1	应用光化学	243
9.2	大气化学	243
9.2.1	大气的起源和进化	243
9.2.2	平流层	246
9.2.3	对流层	251
9.3	光合作用	256
9.4	光化学成像	263
9.4.1	重氮成像材料	265
9.4.2	自由基成像体系	266
9.5	光致变色体系	268
9.5.1	有机光致变色体系	269
9.5.2	无机光致变色体系	273
9.6	高聚物的光化学	274
9.6.1	光聚合反应类型和特点	274
9.6.2	自由基光聚合引发体系	276

9.6.3	阳离子光敏聚合体系	279
9.6.4	光聚合体系的应用简介	280
9.7	超分子光化学和光化学分子器件(PMD)	281
9.7.1	简介	282
9.7.2	PMD 的基本部件及通用符号	283
9.7.3	以光诱导电荷转移为基础的 PMD	284
9.7.4	以(电子)能量转移为基础的 PMD	292
9.7.5	化学合成与自组织作用	298
	参考文献	301
第十章 光化学及光谱学理论方法		304
10.1	群论及其应用	304
10.1.1	对称元素及对称操作	304
10.1.2	群表示	307
10.1.3	特征标表	309
10.1.4	群论的应用	311
10.2	分子轨道理论及其应用	317
10.2.1	引言	317
10.2.2	从头算理论	318
10.2.3	从头算法的应用	322
10.2.4	从头算在光化学和光谱学中应用的实例	323
10.2.5	常用从头算软件包	325
10.3	光谱模拟	327
10.3.1	双原子分子的 FCF 计算	329
10.3.2	多原子分子的 FCF 计算	334
10.3.3	光谱模拟和从头算的应用	336
	参考文献	342
附录 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)光化学委员会		
	近期推荐的光化学名词及其定义(选)	344

第一章 引言和基本原理

光化学是研究光(从紫外到红外)的化学效应的化学分支学科。由于参与光化学过程的分子,通常是分子的某个电子激发态,也有人把光化学定义为分子(的)激发态的化学。后者虽然更直接地反映出了光化学过程的特点,但是它忽略了分子的激发态在光化学里系来自光与分子的相互作用这一重要前提。因为使分子由基态跃迁到激发态的方法远非只有光的作用(电学、磁学、声学 and 力能学等方法也都证明是有效的)。所以 IUPAC 建议的定义为前者。

光化学反应指由于吸收了紫外、可见或红外光后引起的化学反应。经典光化学反应只限于紫外和可见光为光源的反应体系,自从红外激光器成为一种可实现多光子吸收的新光源之后,红外光化学也成为光化学的一个部分。

光合作用是典型的光化学过程,它和地球上的生命几乎是同在的。太阳对地球的辐照,提供了植物和某些低等微生物进行光合作用时所需的能量,并演化成地球为生物界特别是人类和高等动物生存所需的食物源、能源和生态环境。光合作用、动物的视觉,和由此延伸和演化出来的信息储存和传递系统、太阳能利用等问题,一直是光化学研究的重要课题,并有不少成果已转化成为产业。

光化学的研究体系包括气、液和固三相。有机合成光化学已有近半个世纪的历史,但固相有机合成光化学却是近年来才受到关注的一个新领域。

能量高于基态的任何一种状态都属于激发态。所以不仅有电子激发态,还可以有振动激发态和转动激发态,但是所有的激发态都是介稳态。因此与化学反应相关的激发态,不仅要求具有使基态活化的激发能,而且要求在寿命期限里能够满足完成化学反应所需的时间。只有分子的电子激发态有可能同时满足这两方面的要求,所以光化学过程主要与分子的电子激发态有关。

电子激发态也有高低之分,但是高电子激发态往往因为寿命太短,真正参与光化学过程的通常是它弛豫后形成的低电子激发态。

激发态分子的反应途径在数量上和产物形式上都可以不同于基态时的反应。许多在基态时起重要作用的结构因素,如双键基团的转动受限制、环张力作用、构象互变时的位阻作用等,在光化学过程中都大为减弱,因此在光化学领域中将展现为远较基态反应更复杂也更自由的一种化学景象。

和基态化学过程相仿,为了提高化学反应的专一性和产物的产率,为了寻求和环境更加友好的绿色化学工艺,详尽的反应机理和有关因素所起作用的评价,同样是光化学的重要课题。与电子激发态的能量耗散有关的光物理过程研究,却是光化学所特有的。从这个意义上说,光化学更具有综合性和挑战性。

1.1 热化学与光化学

热化学反应所需的活化能是由温差推动的热流来提供的,因而以玻耳兹曼分布定律为动力学模型。光化学反应的活化能主要由分子所吸收的光子能量转化而来,通常以体系的光稳态为动力学模型的基础。尽管如此,它们所依据的化学基本理论和涉及化学行为的结构化学原理却没有根本的区别。

热化学和光化学的主要区别,在于前者为基态化学,后者为电子激发态化学。亦即尽管反应物种相同,但在发生反应时二者分

子中的电子排布不同。

由于光所具有的二象性,当分子确定之后,它所能吸收的光的波长是严格地由这种分子的两种电子态之间的能量差别所限定的。当波长确定之后,分子吸收的能量则必须是光子能量($h\nu$)的整数倍(通常为 1)。因而利用光化学体系来实现光能和化学能的转化,能的利用率存在着接近 100% 的可能性,问题在于如何控制光能被分子吸收后的耗散途径和比率。

加热是一种简单易行的促进化学反应的手段,热化学反应的实践不仅与人类的历史同样的悠久,而且是整个化学的基础,但是热力学第二定律已经证明,热是一种做功效率较低的低级能。在日益受到能源、环境等问题困扰的今天,难道我们不应把注意力多分给热化学以外的领域一点吗?

由于在光化学反应中,分子已从所吸收的光子处获得使电子激发所需的能量,温度对于光化学反应一般并不重要。大气上端的光化学过程的存在是一个很好的例证(对流层顶为 -56°C ,平流层顶为 -2°C ,中间层顶为 -92°C ,距地面的高度分别为: 10~16km、50km 和 85km)。光化学中的阿仑尼乌斯方程的形式仍为

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

或

$$k = A \exp(-nh\nu / kT)$$

式中, k 为反应速率常数, h 为普朗克常量, ν 为光的频率, n 为光子数, k 为玻耳兹曼常数, T 为热力学温度, E_a 为活化能, R 为摩尔气体常数。 A 为玻耳兹曼方程中的指前因子。

分子的电子激发态同时存在着多种能量耗散的过程,只有激发态的原初光化学反应速率足够大时(如 $10^8 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)才具有竞争能力,否则将难以实现或观察到。即使是光化学过程的速率与其它光物理过程的速率相近,仍存在如何调控以改变激发态能量耗散途径或比率的问题。近年来提出的有关“分子调控”的概念,正是由此而发,是一个值得重视的研究领域。

1 2 分子的电子结构

分子轨道法虽然是一种用来描述分子中价电子的组合或分布的近似方法,对于阐明分子,尤其是有机分子吸收电磁辐射前后的电子结构及其相关的能量变化是最简明而清晰的。分子轨道理论的主要内容可概括如下:

(1) 分子中的每个电子,可以近似地看成是存在于由所有的原子核和其余的电子所组成的平均势场中。其运动状态可以用单电子波函数 ψ 来描述。 ψ 称为分子轨道,它具有量子力学赋予波函数的一切特征。

(2) 分子轨道 ψ 可以近似地用能级相近的原子轨道经线性组合而成。分子轨道数等于参与线性组合的原子轨道数。

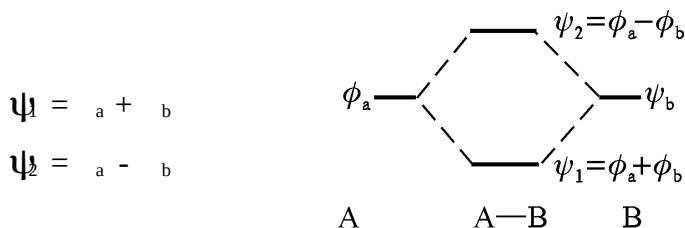
(3) 由原子轨道有效地组合成分子轨道时,必须满足能级高低相近、轨道最大重叠和对称性匹配的条件。

(4) 电子在分子轨道中填充时,遵守泡利原理、能量最低原理和洪特规则。

以 A 和 B 组成的双原子分子为例,设它们参与成键的价电子所处的原子轨道分别为 ϕ_a 与 ϕ_b 。A—B 的分子轨道 ψ 可表示为

$$\psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b = c_1 (\phi_a + \lambda \phi_b)$$

此处 $\lambda = c_2 / c_1$,如将归一化系数 c_1 略去,并假定 A—B 为同核双原子分子时, $\lambda = \pm 1$,由 ϕ_a 和 ϕ_b 组成的一对分子轨道为



ψ_1 称为成键轨道, ψ_2 称为反键轨道。反键轨道在光化学中有特别重要的意义,是了解分子激发态性质的关键。

分子轨道的形状用来判断它们的能级高低时,比较简明,同一组分子轨道中,节面越多的,所处能级越高。下面是 1,3 - 丁二烯的 π 分子轨道示意图(图 1.1)。图中的虚线表示节面。由 π_i 轨道的高低和它们的节面数,分子轨道能级的高低次序依次为 $\pi_4 > \pi_3 > \pi_2 > \pi_1$ 。

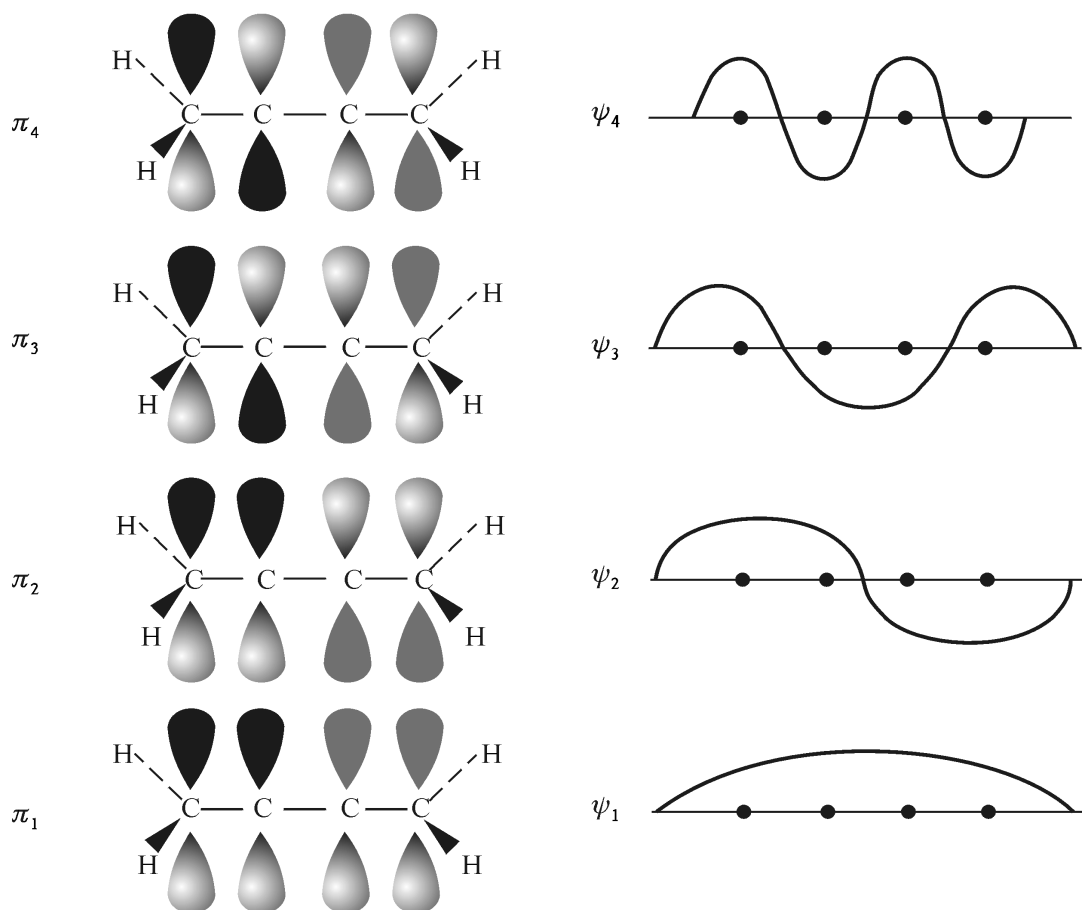


图 1.1 1,3 - 丁二烯的 π 分子轨道示意图

与此相似,有机分子的 σ 骨架也是由包括全部原子在内的分子轨道所构成的^①。但是并不要求经常考虑这个问题,因为在大

① 此处采用了 σ - π 近似。由于 σ 轨道和 π 轨道的对称性不同,因此在讨论分子结构时,认为这两种轨道的波函数线性无关而忽略它们之间的相互作用,是一种合理的近似。