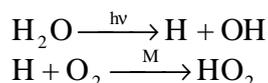


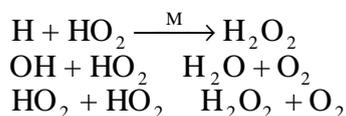
## 五、气相光化学

气相光化学是研究处于气体状态的原子和分子的光物理与光化学过程的光化学分支学科。随着闪光光解化学动力学、激光光谱学和超高真空分子束等新技术的发展，这一领域内的研究逐渐改观。例如，目前已有条件研究气体光化学初级产物和光解离动态学。在化学反应产物的分析方面，可测定低到几万个甚至几个分子的浓度，也可分析产物分子的构型、内能和取向，而且测量的时间分辨率可达纳秒甚至皮秒。已经发现，电子激发态的原子（如碳、氧、硫）和自由基（如  $C_2O$ 、 $CH_2$ ）的反应活性与相应的基态原子和自由基大不相同。这些研究成果，配合传统的最终产物分析和量子产率测量，极大地帮助了对光化学过程，特别是对气体光化学过程的理解。这些研究对于了解同位素富集与分离、大气污染、气相光化学合成等实用课题研究均有重要意义。

定量测定初级光产物（原子或自由基）的产率是气体光化学的难题。除光学光谱学方法外，更为实用的方法是加入少量原子或自由基捕获剂，它与活性品类的光产物的相互作用，比与反应物分子的相互作用要快得多。这里要求捕获剂不与反应物和反应产物等分子发生热化学反应，这样就能够从反应产物的定量变化来求得初级产物原子或自由基的生成量。有些捕获剂（如氧气和一氧化氮）与初级光产物形成不稳定产物，从而可进一步分解或反应。如用 1470 埃的光来光解  $H_2O+O_2$  体系：



式中 M 为空气。HO<sub>2</sub> 自由基将通过几种途径而消失：



有些捕获剂如碘化氢和硫化氢，与 H 和  $CH_3$  反应，分别生成稳定产物氢气和甲烷。

亚稳态的原子或分子，因处于长寿命的激发态，故有重要应用。如 Hg ( $^3p1$ ) 原子在基态以上 4.886 电子伏，寿命是 0.114 微秒。Hg ( $^3p1$ ) 可作为能量载体完成汞敏化反应。

气相光化学在 80 年代以来进展甚快，它与光物理、激光光谱、分子反应动力学等相关学科相互渗透，蓬勃发展，形成了一个非常活跃的领域。特别是近几年来，由于超声膨胀喷管技术和激光激发的广泛应用，气相光化学已从对较小分子的研究，扩展到对处于激发态的复杂多原子分子衰变动力学的研究，以及对大分子、络合物和分子簇光谱的研究。气相光化学研究具有重要的学术意义，由于分子在气相条件下受环境的影响较小，以及超声喷管对于分子的“冷却”作用，光谱分析相对比较简单，使人们有可能较清楚地认识这些分子的能级结构，认识分子在受光辐照后的稳定性、反应能力以及与此相关的过程，包括如分子的传能、弛豫、猝灭和辐射等。由于气相光化学（包括大气光化学）涉及广泛的研究领域，且在研究方法和对象上与凝聚相有较大的差异，已构成一个全新的化学分支。