

第八章 光化学

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。由于历史的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 纳米 ~ 1000 纳米,即由紫外至近红外波段。比紫外波长更短的电磁辐射,如 X 或 γ 射线所引起的光电离和有关化学属于辐射化学的范畴。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过程,因此不属于光化学的研究范畴。近年来观察到有些化学反应可以由高功率的红外激光所激发,但将其归属于红外激光化学的范畴。

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,无不与光化学过程有关。近年来得到广泛重视的同位素与相似元素的光致分离、光控功能体系的合成与应用等,更体现了光化学是一个极活跃的领域。但从理论与实验技术方面来看,在化学各领域中,光化学还很不成熟。因此,本章只就光化学有关方面作简要的介绍。

光化学反应与一般热化学反应相比有许多不同之处,主要表现在:加热使分子活化时,体系中分子能量的分布服从玻尔兹曼分布;而分子受到光激活时,原则上可以做到选择性激发(能跃值的选择,电子激发态模式的选择等),体系中分子能量的分布属于非平衡分布。所以光化学反应的途径与产物往往和基态热化学反应不同。只要光的波长适当,能为物质所吸收,即使在很低的温度下,光化学反应仍然可以进行。

一、光化学的形成和发展

远至 18 世纪前半期,德国化学家 J·H·舒尔兹(Johann Heinrich Schulze, 1687—1744)曾用粉笔蘸硝酸银溶液,取出暴露在日光下,发现粉笔表面变成深红包括紫蓝颜色,将此粉笔部分溶于硝酸,用水稀释后,暴于日光后,亦显现先前的颜色,但加热并不变色,若用黑纸剪字覆于瓶上则显出不变色的字迹来,这在当时是一项奇闻。

瑞典化学家舍勒(Karl Wilhelm, 1742—1786)发现氯化银感光变黑析出了金属银,他发现在紫光下变黑的速度快于其它光线。首次区别了不同颜色的光线具有不同的化学效应。舍勒似乎知道了舒尔兹的工作。

1782 年, J·塞尼巴尔(Senebier)发现不同颜色的光使氯化银变色的时间:紫光 15 秒、紫红色光 23 秒、蓝光 29 秒、绿光 37 秒、黄光 33 秒、桔红色光 720 秒、红光 1200 秒(后两者不能给出显著的变化)。

1801 年,德国化学家 J·W·里特(Johann Wilhelm Ritter, 1776—1810)发现湿的氯化银暴露在太阳光谱下,首先使氯化银变色的是紫外的部分,最不容易使氯化银变色的是红光。里特所发现的紫外线由英国化学家武拉斯顿(W.H. Wollaston, 1766—1828)所证实。而红外线则由舍勒发现而为德国—英国天文学家赫歇尔(Sir William Herschel, 1738—1822)再发现。

硝酸见光分解早已为舍勒所发现,硝酸银见光变黑亦已为人所熟知。时间到了 1787 年,有一英国人 J·罗比森(John Robison)将这两种实验连接起来,用透过硝酸瓶子的光照射硝酸银,他发现硝酸银变黑的程度显然比用直接光减弱了。此项实验为 C·W·G·卡斯特纳(Kastner)所证实。J·B·里

希特 (Richt) 得出结论说, 光线通过硝酸被吸收了。

1818 年, 德国化学家 T· 格罗特斯 (Theodor Grotthuss, 1785—1822) 发表论文进一步论述, 光只有被吸收才能发生光化学反应。此项结论为英国化学家 J·W· 德雷珀 (John William Draper, 1811—1882) 于 1841 年深入探讨了格罗特斯曾提出的光化学活化原则: 只有被物质吸收的光才能产生光化学反应, 今称光化学第一定律 (格罗特斯—德雷珀定律)。

经典的光化学研究首推本生和他的学生 H·E· 罗斯科 (Henry E. Roscoe, 1833—1915)。1854 年, 他们对氢气和氯气的光化学反应作了定量研究, 用给定强度的光对等体积的氢气和氯气混合物照射了不同的时间, 他们发现氯化氢形成的数量与光的强度和光照的时间成正比, 更确切地说, 产生化学的量与光的吸收量成正比。本生还注意到反应速度达到恒定以前, 需要一定时间的预备光照。他称这阶段为“光化诱导期”(Period of photochemical induction)。

由于没有正确的理论作指导, 在 19 世纪后半期对光化学反应性质的研究走向了死胡同, 非但没有澄清问题, 反而更令人迷惑不解了。20 世纪初的研究表明, 诱导期是由于存在着杂质如氨, 而不是光化反应的特性。这就再一次证明了范特霍光在他的著作中所表明的观点, 即反应的诱导作用或加速作用是由于干扰反应引起的, 而不是主反应的特性。

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, 他们提出量子活化原则, 分子的光吸取是单量子 (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额之和应为 1。这就是光化学第二定律。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。

1912 年, 爱因斯坦在布拉格根据普朗克量子论把他的光化学当量定律运用到这一领域。爱因斯坦建议, 当一个分子经过光化学变化时, 吸收一份能量, 则 1 摩尔吸收的总能量为: $U=Nh\nu$ 。U 表示 1 摩尔吸收的能量, N 是阿佛伽德罗常数、h 是普朗克常数 (6.62×10^{-27} 尔格秒), ν 是光的频率。因为频率与波长的变化成反比, 很明显吸收的每份能量越大, 波长就越短。因此, 紫外光比可见光有效, 因为它能提供较大的能量。经验指出, 这一普遍规律是合理的, 而副反应经常使之复杂化。

以后, 光化学的研究揭示出反应少有这样的简单。人们对光化学合成反应做了许多研究, 例如在氧气转变为臭氧、葱转变为二葱的反应中, 生成物的自由能都增加了。其他一些反应中, 尤其是由元素合成氯化氢, 少量的光子就能产生显著的效果。1913 年 M· 博登斯坦 (Max Bodenstein, 1871—1942) 发现一个光子可以引发数百万个分子的反应。他提出的解释这个现象机理在 1917 年被能斯特发展了。这个机理假定光子使一个氯分子分解为氯原子。 $Cl_2+h\nu \rightarrow 2Cl$; 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 才停止。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他反应中, 但不全是光化学反应。负催化反应理论也获得一些成功, 其中催化剂可以在链的中断方面起作用。

还有一件事, 值得在此一述。1873 年, 柏林的 H·W· 沃格尔 (Vogel,

Hermann Wilhelm, 1834—1898) 观察到可被充当敏化剂的次级物质 (secondary substance) 吸收。这个结果提供了改进照相胶卷的基础。卤化银对紫外光和可见光谱中短波长的光是很敏感的。全色胶卷是加入对光谱中橙色和红色区域敏感染料制成的。这种染料吸收低能量光子, 传递积累起来的能量去使卤化银敏化。这样, 全色胶卷能得到令人满意的结果。

激光技术是根据爱因斯坦受激辐射概念 (1916 年) 于 60 年代发展起来的。激光技术出现 30 年来, 人们所发现的光学新现象和新效应的总数, 大大超过了以往发现的普通光学现象和效应的总数, 也使光化学研究走上一个新台阶。科学家们对所有这些强光效应进行深入研究, 统称为“强光光学”, 通过强光与物质的相互作用的研究, 可以获得物质的组成、结构、状态、能量耦合及转化、内部运动变化过程等方面的信息。激光有引起定向化学反应和选择化学反应的作用, 在基础化学研究中也有重要的作用。

早期光化学研究工作的特征, 是人们利用光作为一种手段, 以产生有趣的产物和发现新的反应。然而在 60 年代以后, 由于量子化学、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研究阶段。

在物质与光发生相互作用后, 存在着一系列基态与激发态、激发态与激发态间相互转化的跃迁, 其中包括一系列辐射的和无辐射的过程。当这些过程发生以后, 如分子的基态 (S_0) 组成和组态结构保持不变, 则该过程被称为光物理过程; 相反, 如经历了上述过程后所得到的已非原来物质分子的 S_0 态结构, 则表明其间发生了光化学反应。研究光化学反应不能对发生的光物理问题不加注意。光物理过程是光化学反应的先兆, 而光化学反应则应是光物理过程的后继。作为不同的过程而言, 它们间还存在着相互竞争。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。

光化学反应在分子动态学研究中占有相当重要的地位。在作为化学科学前沿的分子动态学研究中, 光化学为之提供了一系列有价值的研究对象, 并在研究解决光化学反应机制种种问题的同时, 大大地丰富和促进了分子动态学问题的研究。因此可以看出, 光化学在化学科学领域中, 不仅涉及一种新的化学反应途径 (虽然这条途径和传统的热化学反应完全不同, 有着自己的特殊规律), 也不只是简单地提供一种新的控制化学变化能力的方式, 而确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。

光化学的研究和发展, 显然还大大地丰富和发展了以对象研究为目标的各种化学分支学科, 如有机化学、无机化学、高分子化学以及生物化学等, 并为这些学科谱写了新的篇章。