

八、光化学研究趋势

(一) 激发态的能量转移和迁移

在溶液中无辐射的电子激发能量转移和迁移是广泛存在的现象。它在许多重要的生命过程如 DNA 的信息传递、光合作用、视觉过程中起着重要的作用，同时也在许多不同的化学过程中都可观察到它的存在。

分子间的能量转移可区分为不同分子间和相同分子间能量转移两种情况。前者泛称为能量转移，而后者则称为能量迁移。后一现象，特别是在高浓度的给体分子体系或具有重复给体分子单元的高分子体系中易于观察到。如绿色植物光合作用过程中，光能传输就是经过天线色素，通过能量迁移而到达反应中心的。溶液中分子间的能量转移受到一系列因素的影响，包括如溶剂的极性、粘度、溶液的温度、给体分子的性质和浓度、受体分子的性质和浓度等。其中由浓度因素所带来的影响还涉及到，是否有二聚体生成？是否有激基缔合物生成？和统计的能量陷阱等。一般说来，在所有光化学反应中，能量转移的途径是具有决定作用的。如能量的散逸(辐射的或无辐射的)、各种能量转移途径间的竞争等决定了反应的产率、产品的分布以及反应的速率等。

在能量转移中尚有一系列需进一步研究的课题，如在反斯托克斯激发下的能量转移；前进及后退的能量转移；溶液中扩散对能量转移的影响；电子交换能量转移和电子转移过程在理论与实践上的异同和如何区别的问题；以及自猝灭和与它有关的荧光浓度去偏振现象。后者常被用于研究激发分子一系列可能发生的变化，如荧光分子的扭曲振荡，激发分子在低粘度溶液中的热旋转（旋转去偏振）；荧光分子的变性或退化以及是否发生了电子能量的迁移等，迄今仍是光化学家大量研究的对象。

分子内的能量转移涉及到分子内能量的再分布，而如何控制能量的分布和弛豫则是实现选键化学反应的关键所在，这是当代化学中最活跃的研究领域之一。由于调谐激光的应用，已可有选择地将分子激发到一些特殊状态。当能量转移到其他自由度（或发色团）时，可用不同的检测手段，特别是通过观察其发光来监测其变化，从而能直接掌握孤立分子内能量转移的种种因素（包括分子内振动能的再分配等），这是当前十分活跃的一个研究领域。

(二) 激发态的电子转移

1963 年维勒 (A.Weller) 报告了生成激发络合物时的发光现象，认为它是通过电子转移而生成的，并称之为激基复合物。不久，又发现激基复合物的生成与起始物的氧化还原电位相关，而偶极矩的测定进一步证实了激基复合物的电荷转移性质。70 年代，光化学家采用了新一代的激光闪光光解法、电导测定及磁性测定等技术来检测和研究在电子转移过程中形成的种种中间产物，进一步证实了反应的电子转移历程。此外，化学诱导核极化 (CIDNP) 技术在研究电子转移过程的动态学方面也显示出其特殊的功能。在 70 年代中，过渡金属络合物的光化学取得了很大的进展。大量工作涉及到这类化合物激发态的能量转移猝灭和电子转移猝灭，这大大地促进了电子转移猝灭过程理论的发展，包括如陶布 (H.Taube)、利比 (W.F.Libby)、马库斯

(R.A.Marcus) 以及胡希 (N.S.Hush) 等人的工作。这些概念还被苏亭 (N.Sutin)、巴尔占尼 (V.Balzani) 等人应用到太阳能的转换及水的光诱导分解反应中。电子转移在不同方面的研究近年来仍然十分活跃, 包括设计新的实验方案以验证经典的或非经典的电子转移理论; 研究激基复合物和离子自由基在溶液中的动态学; 观察和研究多元的激基复合物如三元激基复合物等; 研究在生物体系中的光诱导电子转移; 寻找新的有机和无机化合物的电子转移光敏化反应以及电子转移在太阳能转换中的作用等。

在光化学反应机制的研究中, 近年来对马库斯电子转移理论的验证占有重要位置。这一理论的实验证据长期未能得到, 其原因是分子间电子转移的速率常数 k 会因扩散控制的猝灭作用而掩盖起来。由于电子转移过程在光化学反应中的大量存在, 因此对该反应所存在规律的详细了解, 将有助于更好地掌握和运用电子转移反应。

分子内电子转移过程的研究使人们对电子转移过程的重大意义有了更清晰的认识。将电子给体与受体结合在一个统一的分子内, 在光的作用下引起电荷分离, 使分子极化, 是一个极其重要的过程。它不仅是一系列重要材料如有机光导体、非线性光学材料以及光电转换和贮存材料的理论基础, 而且是人工模拟许多生命过程研究的基础。用简单的双发色团有机分子作为模型化合物来考察电荷分离现象的机制, 是当前极为活跃的重要研究领域。通过对有关规律的掌握来达到控制电荷分离和电荷重合的目的, 使反应沿着指定的途径进行。对于这类化合物, 在多种情况下, 其电荷分离时的最佳分子构象常是一种分子内发生电荷转移的两个 (电子给体和受体) 部分 体系互相垂直的状态, 亦即互相轨道去偶。这就引出了一种扭曲的分子内电荷转移状态 (TICT 态)。具有 TICT 态化合物的光物理行为有许多奇特之处, 如双重荧光、强烈的环境效应以及温度依赖性等。应当指出, 这一问题的研究目前还处于起始阶段。近年来发现的具有反常光物理行为的化合物为数甚多, 都认为与 TICT 态有关。生物体系中有不少光化学问题需要深入研究, 此中包括建立更有效的模拟光生物体系及发展人工太阳能转换系统等。分子内电子转移是人工模拟光合作用和光电转换问题的基础。这是当前光化学研究中的前沿课题之一, 包括如合成与绿色植物光合作用系统相类似的分子内电子转移化合物—醌 (Q)—卟啉 (P)—胡萝卜素 (C), 即 QPC 化合物。研究它们的瞬态光电响应能力等, 都是极其重要而又十分活跃的研究领域。

(三) 光化学反应中间体及其激发态的研究

分子在吸收光子后, 其能量可通过不同途径而消失, 在多种不同的能量弛豫过程中某些过程如内转换、能量转移等并不改变该体系的化学性质, 而另一些过程如电子转移、键的断裂等则会导致永久性的化学变化。对这些光物理或光化学过程中能量耗失不同途径的了解, 是十分重要的。在 60 年代初, 由于实验条件限制, 光化学的研究方法大多仅限于稳态动力学的分析和对反应产物的分离、鉴定, 并假设激发三重态是相当普遍存在的反应中间体。但激发态分子的弛豫过程多发生于亚纳秒, 即 $< 1\text{ns}$ 时间范围内, 需要进行快速或超快速的动力学研究。激光的出现有力地促进了闪光光解技术的发展, 它的单色性和超快脉冲为研究光化学反应动态学提供了良好条件, 极大地推动了光化学反应机制细节的研究。70 年代, 由于时间分辨光谱得到进一

步发展，光化学反应中出现的分子激发态和一些传统的瞬态中间物（如激发三重态、卡宾、叶立德、自由基和双自由基等）得到了直接的光谱观察、表征和研究，同时另外一些中间物（如激发单重态、单重态及三重态的激基复合物、离子自由基等）也被列入到常见的中间物表列之中。到 80 年代，由于实验设备的进一步完善，纳秒级时间分辨光谱技术变得十分普遍，加上光化学反应机制研究中电子过程的广泛发现，一系列新的反应中间物（如接触离子对、溶剂分离的离子对等）也逐步为人们所熟悉，使对光化学反应过程机制的研究日益深入。目前，在不同的光化学反应中可研究的快速过程包括液体中分子的取向松弛，分子的能量转移，分子间和分子内的电荷转移，电子的分离和重合，光离子化和电子溶剂化，分子内的质子转移反应，光分解反应以及在溶液中的笼效应等。

随着激光技术和实验设备的快速发展，仪器的时间分辨能力已进入到飞秒级水平。但较长时间范畴的激光脉冲如皮秒级或更长的纳秒级脉冲，仍将继续通过吸收或发射的检测途径，来观察和研究形成瞬态产物的分子动力学信息。并继续对光物理和光化学的深入发展作出贡献。由于溶液中的电子吸收光谱和荧光光谱一般较宽，不能提供有关分子结构的信息，为此，具有皮秒级时间分辨本领的拉曼光谱获得发展。近年来人们还在注意发展时间分辨的振动光谱（在皮秒时间范围内的红外吸收技术），虽然在技术上相当困难，但将会给拉曼技术提供有价值的补充。

近年来，用分步双激光法来研究瞬态产物（如自由基）的激发过程，引起人们广泛的兴趣。双光子（或多光子）激发往往是采用同一波长的大的光脉冲，而分步双激光法则采用了两种不同波长的激光脉冲。前者是为产生中间物所用，后者则是为了激发中间物。在分步法中，后者可准确调谐到和中间物吸收相匹配的波长处，而且可改变两束激光脉冲间的延迟时间，使所得结果可提供更多的信息。目前主要研究的对象还多偏于如自由基、双自由基、卡宾等较长寿命的中间物，如研究它们的光分解反应、激发态的光物理性质等。已经发现这种方法不仅能为机制研究提供重要手段，而且还有可能提供具有产物合成价值的生产路线，是一个很值得注意发展的方向。

（四）激发态的外场效应

在光化学反应中自由基机制占有重要的位置，因此磁场效应对光化学反应的影响引起了广泛的注意。1985 年谭尼莫托（Y.Tanimoto）研究了磁场对于过氧化苯甲酰光分解反应的影响，指出，当溶液中因光化学反应而生成自由基对时，自由基对就被溶剂分子（笼）所包围，并保持其原有单重态或多重态先兆物的自旋多重性。单重态自由基对能在溶剂笼中重合，得到所谓的笼产物，而三重态自由基对则不能重合（某些情况下可回复到三重激发态）。未重合的自由基对可以从笼中逸出，成为逸出的自由基。它可以自身也可包括和溶剂发生反应，得到不同的产物，称之为“逸出产物”。自由基对的 S-T 转换能受外磁场和超精细相互作用（HFI）的影响。笼产物和逸出产物的产量将会因磁场的存在而受到影响。已发现一系列光化学反应如光分解、电子转移、光异构化以及氢提取反应等都会受磁场效应的影响。它们一般都可利用磁场效应对自旋的选择性进行解释。换言之，用小量的（通常所用磁场强度低于 2.5T）和电子与核自旋有关的作用能，就可在这些反应过程中起到“开关”

的作用。因此，磁效应在化学及光化学领域中开辟了一个新的研究园地，有人称此为“自旋化学”。

磁同位素效应是一种新的同位素效应。由于这一效应而引出的新的同位素分离方法是由于同位素间存在着核自旋的差异所致，而不是基于通常的核的质量差别。1976年布查琴科(A.L. Buchachenko)报道了光分解二苄基酮(DBK)可用以富集 ^{13}C 。其机理是分解产物中含 ^{13}C 的苯乙酰基会因超精细相互作用(HFI)使原来的三重态自由基对很快地转变为单重态而发生重合。相反，含 ^{12}C 的苯乙酰基则因 ^{12}C 无核自旋作用而仍保持原有的自旋多重性，最终生成了两个苄基自由基及其重合物。这样，就使得经光解后留下的DBK中 ^{13}C 的含量大大增加，达到了同位素富集的目的。不久，图罗(N.J. Turro)发现上述效应在某种受限制的体系(如胶束)中进行时能获得大幅度的增强。这一方法曾被建议用以分离重原子同位素，如已知 ^{238}U 具核自旋性，而 ^{235}U 则没有。但后来发现，由于重原子的旋轨偶合作用也能引起自由基对的S-T转换，将妨碍同位素分离的效果。因此到目前为止以磁同位素效应分离重原子同位素尚未见有超过Si的报道。从上面的简单介绍中可以看到，磁效应对于自由基对的反应动力学和产物有着重大影响。可以预期，这一过程在今后的十年内将得到普遍的发展并得到新的应用。

磁场效应不仅局限于通过自由基对或双自由基发挥作用，一些新的结果也不断出现，如气相中 D_2CO 的光分解反应。在磁场的作用下， D_2CO 的荧光会发生猝灭，而且还发现 D_2 的产率有所增大。因此有人提出了磁场诱导系间窜越机制，即 D_2CO 是通过三重激发态而发生裂解的。又如，在 CF_2HCl 的红外多光子离解中，磁场的存在可大大加速解离反应。这些磁场效应的机制还处于需进一步研究的阶段。这一诱人的科学领域已成为当前一个相当活跃的研究方向。

(五) 微不均(微多相)体系中的光化学 和超分子光化学

光激发的化学物种和其他反应物在反应器内的相对分布和空间分布对于决定反应能否发生和反应的速率大小是至关重要的。因此将活性反应物在分子水平上进行一定程度的组织，如将它们放置到胶束、微乳液、囊泡以至LB膜或液晶中去，即所谓的微多相体系中去，将大大改善反应物的分布状况，从而有利于某些特定反应的发生。事实上，许多生命系统的基本结构，如细胞膜等，都可看成是一种微多相体系。这是当前光化学中特别是和光诱导电子转移反应过程相关的一个极其活跃的新的研究领域。在胶束体系中，疏水分子可以溶于其亲油的胶束中心，而亲水分子则易于集积在其亲水的表面。由于胶束表面常带有不同的电荷，因此可以通过库仑作用以及反应物和反应产物的疏水亲水特性实现在一定程度上合适的空间分布和隔离(这对某些电子转移体系的防止重合特别重要)，以促进反应的发生和防止一些已发生的过程逆向进行。此外，在胶束中还能使反应物在光激发前彼此接近，这对于避免光激发分子的扩散失活也大有裨益。

微乳液体系类似于胶束，也是一种微不均的体系。其特点是，作为微反应器可以选择为某种反应物所特需的溶剂作为其内核，它的表面电位肯定低

于离子胶束，因此库仑性质的作用不很突出。

囊泡体系在结构上比胶束、微乳液等更为复杂。由于其内部存在着不同的区域（双层内及内核），因而可以为反应物和反应产物提供不同的场所进行反应和存放。但由于它具有较大的几何尺寸，必然会使其作为微不均体系的某些优点丧失，即意味着囊泡中的反应物存在着一定的空间无规性，亦即在囊泡内的扩散作用是不能忽略的。

LB膜单分子层或多分子层体系提供了一种有序的分子排布结构，对于研究能量转移、迁移以及电子转移是一种极好的模型。德国的库恩（H.Kuhn）和莫必斯（D.Möbius）等人利用该体系研究了层间的光诱导电子转移，实现了电荷分离，测得了光生电压，并认为层间的电子转移是通过隧道效应而发生的。目前，LB膜技术已成为一种重要的分子组装手段，在光电分子器件的研究中将起到重要的作用。

上述诸微不均体系在结构上各有特点，在用途上也各不相同。近年来有人将反应物和能形成微不均体系的化合物（如表面活性剂）分子联结在一起，使反应物成为微不均体系结构中的一个部分，即所谓的功能性微不均体系；而有的则简单地将微不均体系作为一个主体反应器，反应物则成为主体反应器中的一个客体。有效地去设计这类体系，使之适用于不同类型的光化学反应，这就要求深入了解在这类体系内发生反应的物理和化学机制。对光化学反应而言，就要求了解在这类体系中光诱导过程的动态行为，如能量转移、激基缔合物的生成、三重态能量转移、三重态—三重态湮灭以及电子转移等。

近年来，由诺贝尔奖金获得者莱恩（J.M. Lehn）等提出的新科学领域——超分子化学，主要是研究分子内以及在主体中客体分子间（或主客体间）不同基团间的相互作用，以及有关该类分子的排列、组装和器件化问题等。主客体间的缔合作用会使客体分子处于一种与它存在于大块体相条件完全不同的微环境中，表现出奇特的化学和物理行为。和酶与底物的相互作用相似，主客体间的缔合作用有较强的识别能力。以环糊精为例，不同尺寸的环糊精能和底物生成不同比例的缔合物，且反应往往有较强的立体选择性。显然，超分子光化学研究是既能从模型化合物入手，用以对自然界存在的一系列复杂的光化学过程进行模拟研究，从而更深入和透彻地了解复杂过程的细节，同时又是发展一系列不同功能的光化学、光物理分子器件的基础，也是光化学学科用以联系实际的重要纽带之一。超分子光化学涉及的范围颇广，近年来得到光化学界的普遍重视，是当前化学学科中活跃的研究领域之一。

利用光化学和光物理方法研究和表征微不均体系的物理和化学特性是近年来受人重视和迅速发展的领域，诸如研究微不均体系的粒子形态、尺寸、分子聚集数以及粒子内部和外部的物化性质，如极性、粘度、透过能力等，这不仅发展了一系列新的研究方法，同时也为在微不均体系中进行光化学反应提供了重要参数。微不均体系还包括多孔固体、半导体粉末、以及和胶束体系密切有关的，如预胶束体系以及亲水介质中的疏水簇集体和疏水介质中的亲水簇集体等。这些都是十分活跃的研究领域。

（六）成像过程中的光化学

成像过程的光化学涉及广泛的研究课题，可以按卤化银照相和非卤化银照相两类体系来进行讨论。传统的卤化银成像体系在光照下的潜影形成机理

仍然是今天银盐照相中重要的研究课题。在卤化银晶体内潜影的形成是一种在固相条件下的光化学反应。在光的激发下，晶体内产生了光激电子与空穴，随之引出了一系列过程，构成了潜影生成的整个历程。如电子与空穴在晶格中的迁移运动，填隙银离子的形成机理及其迁移，电子与填隙银离子的相互作用，空穴与填隙银离子与电子间相互作用的竞争，中性银原子的凝聚与成核过程以及上述各种中间物种的特征参数如迁移率、寿命、与温度的依赖关系等的测定及研究，都是从固体物理概念出发，在潜影形成机理研究中受到关注的问题。为结合实际照相效果来阐明潜影的生成，要求研究的体系易于用感光测定的方法来进行照相评价。于是就出现了对一系列模型体系的研究以联系潜影的形成与照相效果间的关系，包括研究引入不同添加物所造成的增感或减感效应等。

增感或敏化问题是卤化银成像研究中另一个重要的课题。增感后的卤化银层的照相敏度比原始卤化银层的敏度可提高几个数量级。原始卤化银晶体只能吸收短波长的紫外和蓝紫光，通过染料敏化后，可使卤化银对长波长光敏感，在机理上也存在着能量转移和电子转移之分。此外，由于卤化银照相中主要的光敏组分是卤化银晶体，因此对于晶体成长中的各种问题如晶体缺陷、掺杂、外延及组合结晶结构（核壳）等也是卤化银体系中受到广泛注意的课题。在卤化银成像体系的研究中，目前总的状况可以认为是理论落后于实践。如上述的不同精细结构卤化银微晶对光化学形成潜影的影响如何？在潜影形成过程中，一定的显影条件下，究竟含几个银原子的簇可以形成潜影？在光谱增感过程中，在什么情况下以能量转移增感为主，而在什么情况下则以电子转移增感为主？增感染料的分子结构和它在卤化银晶体表面吸附的聚集状态怎样影响增感作用？都是和光化学有关，需进一步深入研究的课题。如果对这些问题的研究取得进展，必将大大改进卤化银成像材料的性能。

非卤化银照相包括了极为广泛的研究对象和体系。其成像原理涉及一系列不同的光化学反应，即以不同的光-化学变化或光-物理变化将外部信息通过光的形式引入体系而记录下来，如光分解反应（重氮盐照相），光聚合反应（各种光聚合照相），光交联反应（光刻胶），光氧化反应（重铬酸盐-明胶法制版），光异构化反应（偶氮光色材料）以及光导现象（电照相复印）和光致极化现象（永久内极化电照相）等。对于照相记录材料最重要的两项功能指标是其感光度和分辨率。一般说来，目前非银感光材料的感光度均低于银盐体系，但非卤化银照相的基本光敏单元可小到一个分子，即分辨率可达到分子水平，表明非银照相在分辨率的提高上大有潜力。

在当前高技术发展中，对成像、记录材料所提出的要求越来越高，如要求优良的清晰度、高度的分辨率、大信息容量、允许擦除和重复使用、快速、超快速及实时显示以及加工简单等。在这些方面非银照相是大有可为的。目前非银照相还存在许多不足，如感光度较低、光谱敏感范围偏紫。因此，发展新型的非银感光体系，进一步提高现有体系的敏度和光谱敏感范围，深入研究不同非银感光体系的敏化增感问题是十分迫切的。此外，通过不同的辅助性方法和后处理来提高影像反差（各种反差增强措施），提高或强化潜影的放大过程来提高量子产率（如自由基照相），都是当前十分活跃的研究课题，有明确的应用前景。