



所内邮箱

用户名:

密码:

所长信箱 | 留言信箱

科学传播

- 科普动态
- 科学普及
- 科学图片



现在位置: 首页 > 科学传播 > 科学普及

光化学

发表日期: 2010-08-12

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100~1000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变化, 则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引发, 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、量重要的过程之一, 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。

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耳兹曼分布; 而分子受到光激活时, 原则上可以做到选择性激发, 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。

光化学的初级过程是分子吸收光子使电子激发, 分子由基态提升到激发态。分子中的电子状态、振动与转动状态都是量子化的, 即相邻状态间的能量变化是不连续的。因此分子激发时的初始状态与终止状态不同时, 所要求的光子能量也是不同的, 而且要求二者的能量值尽可能匹配。

由于分子在一般条件下处于能量较低的稳定状态, 称作基态。受到光照射后, 如果分子能够吸收电磁辐射, 就可以提升到能量较高的状态, 称作激发态。如果分子可以吸收不同波长的电磁辐射, 就可以达到不同的激发态。按其能量的高低, 从基态往上依次称做第一激发态、第二激发态等等; 而把高于第一激发态的所有激发态统称为高激发态。

激发态分子的寿命一般较短, 而且激发态越高, 其寿命越短, 以致于来不及发生化学反应, 所以光化学主要与低激发态有关。激发时分子所吸收的电磁辐射能有两条主要的耗散途径: 一是和光化学反应的热效应合并; 二是通过光物理过程转变成其他形式的能量。

光物理过程可分为辐射弛豫过程和非辐射弛豫过程。辐射弛豫过程是指将全部或部分多余的能量以辐射能的形式耗散掉, 分子回到基态的过程, 如发射荧光或磷光; 非辐射弛豫过程是指多余的能量全部以热的形式耗散掉, 分子回到基态的过程。

决定一个光化学反应的真正途径往往需要建立若干个对应于不同机理的假想模型，找出各模型体系与浓度、光强及其他有关参量间的动力学方程，然后考察何者与实验结果的相符合程度最高，以决定哪一个是最可能的反应途径。

光化学研究反应机理的常用实验方法，除示踪原子标记法外，在光化学中最早采用的猝灭法仍是非常有效的一种方法。这种方法是通过被激发分子所发荧光，被其他分子猝灭的动力学测定来研究光化学反应机理的。它可以用来测定分子处于电子激发态时的酸性、分子双聚化的反应速率和能量的长程传递速率。

由于吸收给定波长的光子往往是分子中某个基团的性质，所以光化学提供了使分子中某特定位置发生反应的最佳手段，对于那些热化学反应缺乏选择性或反应物可能被破坏的体系更为可贵。光化学反应的另一特点是用光子为试剂，一旦被反应物吸收后，不会在体系中留下其他新的杂质，因而可以看成是“最纯”的试剂。如果将反应物固定在固体格子中，光化学合成可以在预期的构象(或构型)下发生，这往往是热化学反应难以做到的。

地球与行星的大气现象，如大气构成、极光、辐射屏蔽和气候等，均和大气的化学组成与对它的辐照情况有关。地球的大气在地表上主要由氮气与氧气组成。但高空处大气的原子与分子组成却很不相同，主要和吸收太阳辐射后的光化学反应有关。

大气污染过程包含着极其丰富而复杂的化学过程，目前用来描述这些过程的综合模型包含着许多光化学过程。如棕色二氧化氮在日照下激发成的高能态分子，是氧与碳氢化物链反应的引发剂。又如氟碳化物在高空大气中的光解与臭氧屏蔽层变化的关系等，都是以光化学为基础的。

(转自：大科普网)

» 评论



版权所有：中国科学院理化技术研究所 Copyright © 2002-2008

地址：中国·北京 京ICP备05002791号