



南开大学 *Nankai University*

光化学的初级过程和次级过程

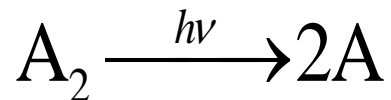
南开大学化学学院 朱志昂教授

E-mail: zazhu@nankai.edu.cn

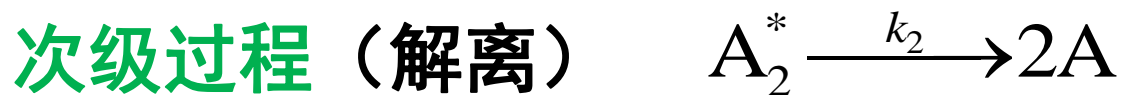
一、光化学的初级过程

不少物理化学教材将**反应物分子吸收光的过程称为初级过程**；**反应物分子吸收光后继续进行的过程称为次级过程**。

以最简单的光化学反应



为例，假设其历程为



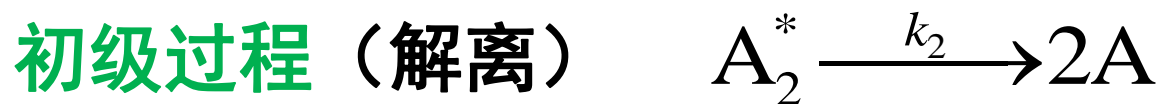
大多数物理化学教材都是这样描述的。这种初级过程的定义是不确切的。

光化学初级过程的确切定义：

初级过程不仅包含反应物分子吸收光而被激发的过程，还包含激发态分子能量衰减的光物理和光化学过程。简言之，**凡含有激发态分子的过程均为初级过程。**

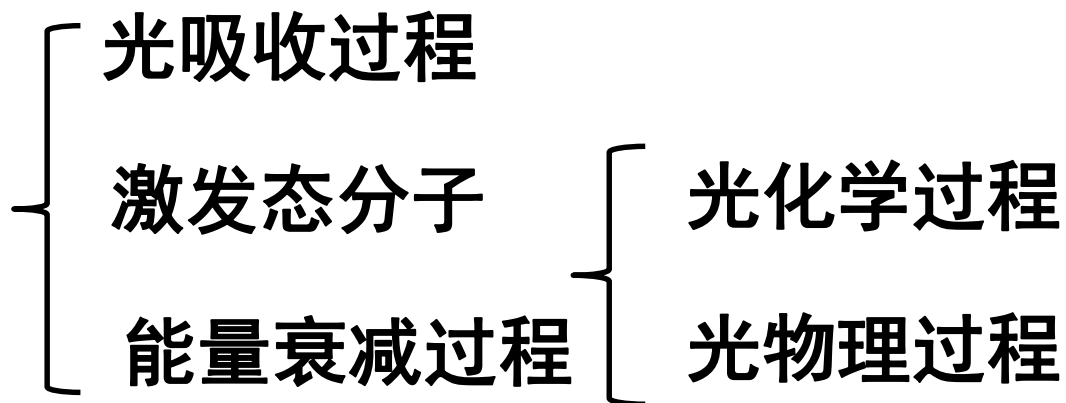
上例中均为初级过程。

正确的表示为:





光化学初级过程



光化学次级过程：继初级过程后进行的一系列反应，它不是一种光化学步骤，这是一种热反应，也可称为热次级反应、暗反应或次级反应。

二、光化学第二定律

“在光化学初级过程中，体系每吸收一个光子则活化一个分子(或原子)”。这又称为斯塔克-爱因斯坦定律，或称光化当量定律。

注意：

1. 该定律仅适用于初级过程的光吸收激发过程。
2. 高能的激光不遵守这一定律。还有一些异常的例子

例如，液 O_2 为淡蓝色，吸收630nm(红)光后，吸收的每个光子同时激发两个相碰的 O_2 分子到 O_2 的最低激发态上(Ogryzlo E A. 1965. J Chem Educ, 42: 647)

3. 光激发过程的速率只与吸收光强度有关，而与反应物性质、浓度无关。这只是一种近似，不是绝对的。

论证如下：

当入射光的强度为 I_0 ，透过一浓度为 c 、厚度为 l 和吸收率或消光系数为 ε 的介质时，其透射光的强度 I 遵守朗伯-比尔定律

$$\lg I/I_0 = -\varepsilon cl \quad (1)$$

即 $I = I_0 10^{-\varepsilon cl} = I_0 \exp(-2.303 \varepsilon cl)$

故吸收光的强度应为

$$I_a = I_0 - I = I_0 [1 - \exp(-2.303 \varepsilon c l)] \quad (2)$$

可看出， I_a 是与浓度 c 、反应物性质 ε 有关的。

当反应物浓度很稀时，因

$$\exp(-2.303 \varepsilon c l) \approx 1 - 2.303 \varepsilon c l$$

式(2) 可表示为： $I_a \approx 2.303 I_0 \varepsilon c l$ (3)

此时吸收光强度与反应物浓度、 ε 成正比。

仅当 εcl 数值很大时，因 $\exp(-\varepsilon cl) \approx 0$ ，式(2)变为

$$I_a \approx I_0 \quad (4)$$

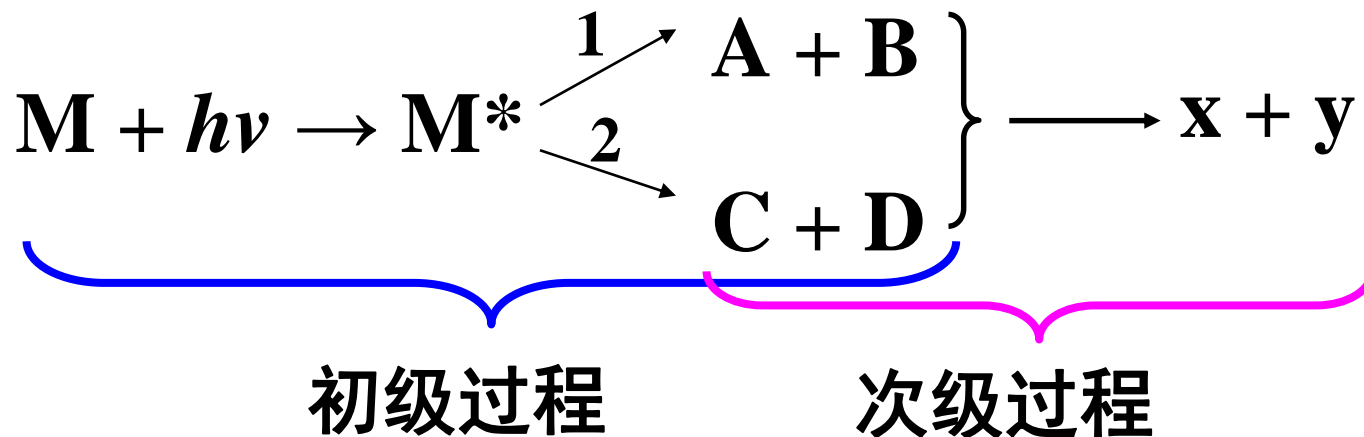
吸收光的强度才可认为与反应物浓度无关，吸收光的强度等于入射光强度。此时方可认为光激发过程的速率只与吸收光强度有关，而与反应物性质、浓度无关。

三、初级过程的量子产率

初级过程是由光的吸收和激发态分子的一系列光物理和光化学步骤共同组成，某一步骤的量子产率 φ_i 定义为

$$\varphi_i = \frac{\text{指定过程指定物质的生成速率}}{\text{吸收光子的速率}}$$

对每一个 ϕ_i 必须指明是哪一步骤的。例：



(1) 过程1的产物A的量子产率

$$\phi_{1,A} = \frac{\text{生成分子A的数目} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})}{\text{M所吸收的光子的数目} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})} = \frac{d[\text{A}] / dt}{I_a}$$

其中， I_a 为单位体积单位时间内吸收光子的数目，或吸收光子的物质的量，或吸收光子的爱因斯坦数。

同理

$$\varphi_{1,B} = \frac{d[B]/dt}{I_a} \quad \varphi_{1,C} = \frac{d[C]/dt}{I_a} \quad \varphi_{1,D} = \frac{d[D]/dt}{I_a}$$

(2) 过程的量子产率

过程1的量子产率： $\varphi_1 = \frac{r_1}{I_a} = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} \Big/ I_a = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} \Big/ I_a$

过程2的量子产率: $\varphi_2 = \frac{r_2}{I_a} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} / I_a = \frac{1}{\nu_D} \frac{d[D]}{dt} / I_a$

初级过程的量子产率: $\varphi = \sum_i \varphi_i = \varphi_1 + \varphi_2$

注意: (1) 初级过程的量子产率 φ 并非总等于1, 其值通常为0~1。

(2) 初级过程的量子产率 $\varphi=1$ 的条件是初级过程中没有激发态分子失活的光物理过程。

因为发荧光和激发态分子的碰撞失活等光物理过程都会无效地消耗光能，从而降低量子产率。

(3) 激发态分子发荧光或碰撞失活的程度越大，初级过程的量子产率 ϕ 值越小。

四、总包反应的量子产率（对产物而言）

稳定的最终产物无论它们是由初级过程还是由次级过程生成，其浓度都可以测定。故最终产物的量子产率更为常用。对上述反应，

产物 x 的量子产率：
$$\Phi_x = \frac{d[x]}{dt} / I_a$$

总包反应的量子产率：
$$\Phi_{\text{yield}} = \frac{1}{\nu_x} \frac{d[x]}{dt} / I_a$$

五、总包反应的量子效率（对反应物而言）

反应物M的量子效率：
$$\Phi_M = -\frac{d[M]}{dt} / I_a$$

总包反应的量子效率：
$$\Phi_{\text{eff}} = -\frac{1}{\nu_M} \frac{d[M]}{dt} / I_a$$

六、由量子产率得到一些光化学反应机理信息

由于初级过程产生的自由原子或自由基，在次级过程中可引起一系列化学反应（如链反应）。

故 Φ_x 、 Φ_{yield} 、 Φ_M 、 Φ_{eff} 可小于1，可大于1，也可等于1。从其数值可得到一些反应机理的信息。

i) 若 $\Phi \ll 1$ ，则退活化、荧光或其他光物理步骤是主要的能量衰减步骤，这些步骤抑制了纯化学反应。

ii) 若 $\Phi \gg 1$ ，则可能发生链反应，如 $\Phi = 10^6 \sim 10^7$ 。

iii) 若产物的 $\Phi \approx \text{常数}$ ，且不随实验条件的变化而改变，则意味着产物在初级过程中生成。

除此之外，还有一些其他的经验规则，可参考相关著作。一般来说，同一光化学反应在液相中进行时的总量子产率比在气相中进行时要低，因为激发态分子在液相中易与溶剂或其他分子碰撞而去活化。

参考资料

1. 朱志昂, 阮文娟. 2014. 物理化学. 5版. 北京: 科学出版社, p.297
2. 刘国杰, 黑恩成. 2015. 光化学的初级过程和次级过程. 大学化学, 30(3): 61
3. LEVINE I N. 1987. 物理化学(下册). 李芝芬译. 北京: 北京大学出版社, p456