

高效光化学过程

HIGHLY EFFICIENT PHOTOCHEMICAL PROCESSES

王奇予

光化学近 20 年来的迅速发展,使之成为化学科学中一个异常活跃的分支学科,并不断为现代高技术提供服务。特别是在激光技术有了长足发展的今天,把光化学研究推到了更高的层次。激光给了我们巨大的光能,它打开了在强光子领域中分子相互作用的新过程,尤其是可调谐的激光源还打开了许多通向非线性光谱领域的通道。传统的光化学考虑的只是一个光子被一个原子或分子吸收后在电子激发态所发生的化学反应过程,但在激光作用下,有两个可见光或紫外光子被分子吸收后,其分子状态就与只吸收一个单光子时完全不同了,往往是分子吸收的总能量已足以形成离子,从而开辟了通向离子化学的新途径。因此,利用激光所具有的单色性,定向性及其致密的能量等特点,可以控制高效率和高选择性的化学反应,这就为研制高性能新材料,高效率光能转换以及高选择性的精细化学合成新方法奠定了基础。许多科学家认为,如果说 20 世纪是电子产品时代,那么 21 世纪就将是光子产品的时代。当前,以信息科学,生命科学和材料科学为基础的高技术产业正在迅速发展,高效光化学过程将在这些方面大有用武之地。

一、开发高性能有机非线性光学材料

在强激光作用下,许多有机分子表现了突出的非线性光学特性,诸如很高的二次谐波效应、电光

效应、光学混频及多光子吸收等,从而为获取可调谐高强度相干光源开辟了新途径,也为寻找高灵敏光响应材料拓宽了研究领域。有机化合物作为非线性光学材料具有许多无机材料难以比拟的优点。以表征非线性光学性质的宏观二次超极化率 $\chi^{(2)}$ 的大小进行比较,可归纳成如下几点:(1)有机化合物的非线性光学系数比已得到实用的无机晶体如铌酸锂等大 1~2 个数量级;(2)有机化合物的非线性光学效应仅与电子从基态到电子激发态的激发过程有关,其本征开关时间可短至 10^{-14} 秒,而无机晶体的开关时间要受晶格振动激发时间的限制要比有机分子慢 100 多倍,这为寻找快速光响应材料打开了通道;(3)在强激光照射下,无机晶体因离子振动引起能量损失甚至晶体结构的破坏,有机化合物的光学损伤阈值较高,表现出较高的稳定性;(4)加工性能好是另一优点,有机化合物除了可获得晶体外,还可加工成薄膜,块材或纤维等多种形态的材料,最近更利用 LB 膜技术制成了取向有序的微晶薄膜材料,这些是无机材料无法比拟的。因此,近年来有机非线性光学及其材料的研究受到了极大关注。其中具有代表性的有机非线性化合物是带有手性基团的硝基苯胺衍生物,这类分子不具有对称中心,含有 π 共轭电子体系并具有分子内发生电荷转移的特性,从而具备了获取最大非线性光学特性的必要条件,是目前研究得最充分的一类有机非线性光学材料。此外,4-硝基-十八烷基氨基偶氮苯也是一类具有较大非线性光学效应的分子晶体,它具有偶氮基连接起来的共

体系, 在两端分别接有电子给体和受体, 因此具有很大的微观二次超极化率 β 值。但这类化合物的晶体往往具有反演中心, 使得宏观非线性二次超极化率 $\chi^{(2)} = 0$ 。若采用 LB 膜技术将其沉积在石英片上, 制成分子取向有序的微晶薄膜可克服这一缺点, 在表面分子密度为 $3 \times 10^{14} / \text{厘米}^2$ 和膜厚 20~30 埃条件下, 其宏观二次超极化率可与铈酸锂晶体相比。

为了改进材料的力学性能和加工性能, 可将这些分子引入高分子骨架或侧链上, 甚至直接溶在聚甲基丙烯酸甲酯中, 作成取向有序的薄膜。尽管有机非线性光学材料的研究取得了明显的进展, 但相对于无机晶体材料而言, 尚处于发展的初级阶段, 目前的主要问题是寻找能生长成良好晶体的具有非线性光学特性的有机化合物或制备薄膜的方法, 以提供可用于器件上的实用材料。

二、探索高效光能转化新体系

自然界中存在着一个最有效的光能转化体系, 这就是人们熟悉的绿色植物的光合作用, 但只是在近 20 年内随着激光技术和现代分析仪器的的发展, 才有可能比较清楚地了解光合作用的化学本质。大家知道, 太阳光中能引起光合作用的部分有 2/3 在较低能量的红外及近红外光区域, 那么自然界怎样用这种低能量的光子促成光合作用呢? 原来, 在绿色植物中有两种称作 p-680 和 p-700 的叶绿素色素, 它们可以有效地吸收来自太阳光中 680 纳米和 700 纳米的近红外光, 研究证明了色素 p-680 首先吸收一个近红外光子形成高能量的电子激发态并引发一系列的电子转移反应, 包括水的分解并将光能贮存起来, 同时等待第二个近红外光子的到达。第二个光子到来后是站在第一个光子的肩上发挥作用的, 它们结合起来的能量在植物中就可引发大气中二氧化碳的还原, 最终生成有机物。从 p-680 吸收第一个光子到能量转移这一系列过程是在纳秒量级的时间内完成的。从目前人们的知识来看, 光合作用之所以如此高效, 至少是因为包括了一个双光子过程。由荷兰—澳大利亚联合化学家小组设计的模拟光合作用原初电子传递过程的刚性框架模型为此提供了证据。他们的模型是由长度不等的碳—碳键的刚性框架把电子给体(二甲氧基萘)和电子受体(二氯乙烯)联结起来, 在激光作用下, 分子内发生电子转移的速度极快 ($> 5.0 \times 10^{10} \text{ 秒}^{-1}$), 即使在电子给体—受体间有最大分离 (13.3 埃) 时, 电子传

递速度仍在 $1.47 \times 10^{10} \text{ 秒}^{-1}$, 这和光合作用原初电子传递速度一样快, 这说明刚性的碳—碳 σ 键不是绝缘的, 它可逐级推动被激发的电子通过供—受体之间的空间, 从而有效地传递了光能; 以亚利桑那大学为代表的另一个国际合作小组设计了 C-P-Q 三元体系模拟光合作用原初电荷分离过程, 他们使电子给体胡萝卜素 (C) 和电子受体苯醌 (Q) 通过光敏剂卟啉 (p) 联结起来, 用调制激光使卟啉分子激发, 在不到 100 皮秒内发生电子转移, 产生最初的电荷分离, 形成 $\text{C-P}^+-\text{Q}^-$ 自由基离子对, 随后发生第二次电子转移, 由胡萝卜素将电子传递给卟啉的自由基阳离子, 实现可控制电荷有效分离, 这种电荷分离状态的寿命可长达 3 微秒甚至更长, 量子效率为 25%, 这就有可能利用这些潜在的能量了。对这些电子传递过程的深入了解, 有可能导致改进俘获太阳能的新体系。美国人马克斯 (A. Marks) 依据这样的原理提出了设计高效转换太阳能装置的设想。据称他们设计的太阳能电池光电转换效率可高达 70~80%。虽然这种太阳能电池的基本光化学过程及其技术关键仍需深入研究, 但它给我们的启示是模拟天然光合作用可获得太阳能的最佳利用。

三、跟踪超高密度信息存储材料的研究

近年来, 世界范围内正围绕着光子计算机的研制展开剧烈的竞争。激光技术的发展, 使光化学进入更高层次, 一种称作光化学蚀孔 (PHB) 的超高密度信息记录材料及其相应技术正受到人们的重视。所谓光化学蚀孔就是用激光诱导的光化学反应在分子水平上直接记录、读出和擦除信息的新体系, 可用于大型计算机的外存。其工作原理简述如下, 由于有机活性分子在不均匀介质 (聚合物) 中存在频率展宽效应, 分子所处环境的不同会在能量分布上表现出差异, 从而形成一个宽带吸收光谱 (图 1), 它是由若干带宽为 γ_H 的窄谱带组成, 每一个窄带对应一群能量相近的分子。若应用调制激光技术, 控制带宽很窄的激光束在同一光谱带上扫描, 当激光束的频率 ω_l 与相应能量的分子群发生谐振时, 即在很小范围内发生光化学反应 (异构化、分解、加成、电子转移等) 而周围大部分分子保持原状, 结果发生了反应的部位吸光度降低, 好似在吸收带上出现光谱孔, 故称作光化学蚀孔。改变激光束频率 ω_n , 光谱孔就出现在不同位置上, 表

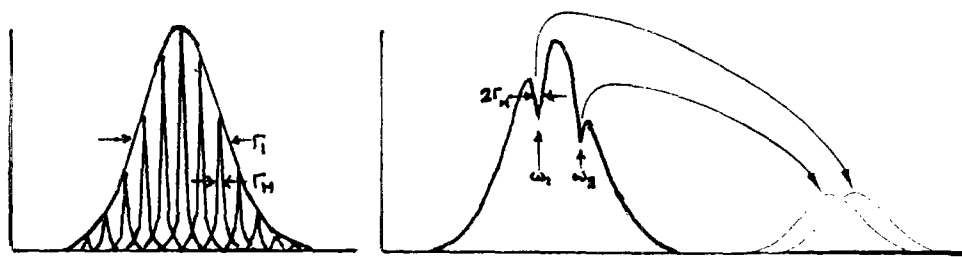


图1 光化学蚀孔原理图

现出反应具有位置选择性，这样就烧出许许多多的光谱孔。如以在某一频率处有孔或无孔分别表示信息的1和0，就可以在一个非均匀线宽范围内记录许多按频率分布的编码孔，从而增加了一个频率维的存贮空间，这就大大提高了光信息的存贮容量。一般光盘材料的一个单元只能记录一位信息，其极限记录密度为1亿位/平方厘米。利用光化学蚀孔技术后，由目前激光技术达到的脉宽可使同一单元内的信息记录量提高一千倍，使记录密度高达1000亿位/平方厘米，这当然是存贮器发展的非常诱人的前景。但是，通过单光子作用记录下的信息在读出时出现了信息失真，这是由于用单光子进行信息记录时在能量上没有阈值限制的缘故。为了克服这一缺点，出现了光子选通技术(photo-gated spectral hole burning)，1985年IBM首先开发出双波长双光子选通新技术，即在选频激发光 λ_1 之后，再引入 λ_2 的门控激光束，使已处于激发态的活性分子生成其离子化态，将信息永久记录下来。在读取信息时，用弱光强的 λ_1 调谐激光束来扫描测量材料的吸光度，即可得到编码的光谱孔已记录的信息，此时既不会引入新的光谱孔，也不会破坏已写入的信息。两年后IBM又报道了完全由有机分子组成的双波长双光子选通新体系，通过电子转移反应机理实现了信息的存贮。他们所选用的特殊电子给体是meso—四对甲基苯基—四苯并卟啉金属(Zn和Mn)配合物，电子受体是氯代甲烷，将它们分散在聚甲基丙烯酸甲酯中，在低温(4.2K)下形成薄膜，在1.4K进行了光化学蚀孔实验，结果在 300 cm^{-1} 的不均匀增宽的吸收带上，烧出了 2.5GH ($1\text{ cm}^{-1}=30\text{GH}$)的光谱孔，这相当于在100埃的空间内可烧出几千个光谱孔，是迄今为止光化学蚀孔密度最高的体系之一。目前，应用光子选通技术实现信息的高密度存贮只能在极低温度下进行，然而，实现在液氮温区的光子选通更有实际意义，这需要我们付出不懈努力。

四、光动力效应是癌症的克星

生物光化学的研究表明，在光敏色素、氧氢存在下，光对生物体引起的损伤作用称为光动力效应。这种对生物体的损伤作用并非全是坏事，近年来在诊治肿瘤方面发展的光动力光疗(PDT)新技术，就是直接应用光动力效应向癌症挑战的事例。在生物光化学的基础研究中已知道，对癌细胞有选择性滞留的血卟啉衍生物(PHD)对特定波长的光很敏感，若用调制激光束作用在PHD上，在生物体内可诱发产生高活性氧，其中主要的一种是单重态氧，这种高活性氧对癌细胞的氧化作用可能是抑制癌细胞增殖的原因，这在皮肤癌的治疗中已获得肯定的效果。然而用于光动力光疗的敏化剂PHD是从动物血液中提取出来的一种卟啉衍生物的混合物，其组成复杂，质量不易控制，来源受到限制，加之接受治疗的病人会变得对光特别敏感，甚至害怕见光，因此在使用中受到限制。现在科学家们又找到或合成了一些性能更好的光敏剂(图2)。其中一类是取代的酞菁化合物，同卟啉化合物有着类似的环状结构，特点是对红光有较强吸收能力，稳定性好，合成方法简便。国内外已相继开展对酞菁及其金属配合物对癌细胞杀伤能力的研究。它是一类有发展前途的人工合成亲肿瘤试剂。日本也开发了一种用于激光诊治癌症的新光敏物质，代号为NPe6，是一种类似叶绿素二氢卟吩的物质。它能与天冬氨酸结合富集于癌变组织内，用激光照射聚集于有NPe6的癌组织时可发出荧光，应用光导纤维就可以诊断出用一般方法难于发现的体内深层的癌组织，变换激光能量，在癌组织中可诱发产生杀伤癌细胞的活性氧，抑制癌细胞的增殖，因此对于诊治癌症均有效力。最近，美国科学家合成了含有5个配位氮原子的类卟啉大环化合物，称作得萨卟(Texaphyrin)，这种化合物是以邻苯二胺代替卟啉中四个吡咯环中的一个，形成中间空穴更大的大

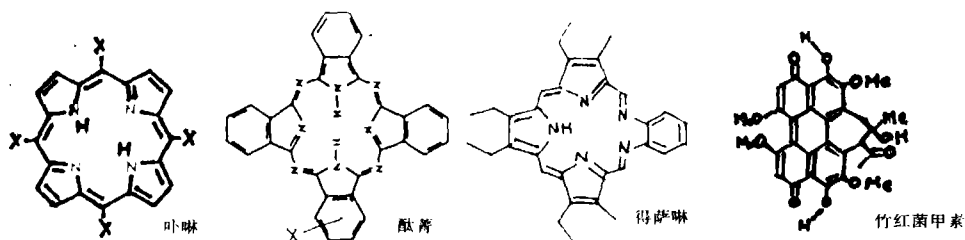


图2 用于光动力光疗的光敏剂

环，它本身吸收光谱的峰位在 752 纳米，把它用作光动力光疗的敏化剂时，可避开血红素对入射激光束的吸收而引起的副作用。此外，这种大环化合物同稀土元素形成的配合物可在医用核磁共振造影术中用作诊断肿瘤的试剂。值得提及的是，我国科学家在选择新型光敏剂的研究中发现，从产于我国云南省的一种箭竹中提取出的光敏色素——竹红菌甲素，具有很强的荧光，对癌细胞有很高的选择性吸附，这对于癌症的早期诊断很有意义。实验证明，竹红菌甲素可以有效地产生单重态氧，其抑制癌细胞的能力不亚于 PHD，临床试验还表明，在体内

滞留时间比 PHD 短得多，这就使患者免除了怕见光的痛苦，从而成为一种很有实用价值的光动力光疗试剂，目前正在进行临床试验。

光化学发展到今天，已不仅仅局限于基础理论的研究了，在诸如对光合作用等基本理论问题研究取得的成果的基础上，在高效光响应材料方面开拓新应用展示了光明前景，特别为发展高技术提供了新颖思想和新技术贮备。

本文作者王夺元 (Wang Duoyuan) 系中国科学院感光化学研究所副研究员。

科技动态

我国第一座低温核供热反应堆启动运行成功 (封面说明)

清华大学核能技术研究所研究与建造的我国第一座 5 兆瓦低温核供热试验反应堆于 1989 年 11 月 11 日启动运行成功。这是我国在核能开发和利用领域取得的一项突破性进展。

这个反应堆采用一体化自然循环壳式轻水堆方案，具有优异的固有安全特性。反应堆设置有压力壳和安全壳双重安全屏障，并设有中间隔离回路，因而既简单可行，又安全可靠。5 兆瓦堆还采用了新型水力驱动控制棒系统，这种控制棒为我国所独创、也是世界上首次成功地应用于反应堆的新型控制棒系统。5 兆瓦低温核供热堆的主要设备均为国产；也是世界上第一座投入运行的壳式核供热堆，技术上达到了国际先进水平。

低温核供热堆是近年来出现的专门用于城市集中供热供暖的、安全性能好的新型核动力堆。它为核能的和平利用开辟了一条新途径。目前，苏联、加拿大、联邦德国、瑞士等十多个国家已经开展了低温核供热堆研究，除苏联外，大都处于工程设计阶段。5 兆瓦低温堆的建成和运行成功，使我

国在这一重要领域跨入世界先进行列。

低温核供热堆具有显著的经济效益、社会效益和环境效益。利用低温核供热实现以核代煤，解决我国北方城市集中供热问题，可以节省大量煤炭。一座 20 万千瓦低温核供热堆可以满足 500 万平方米的建筑面积供暖，每年可节省近 30 万吨原煤，减少 1.5 亿吨公里的铁路运量。低温核供热堆是一种安全清洁的热源，一座 20 万千瓦低温堆每年可减少烟尘排放量 1 万 5 千吨，二氧化硫近 4 千吨，这对于改善城市环境十分有益。初步经济分析表明，低温核供热成本只相当于锅炉供热成本的四分之三。如果把工艺供热、低温发电、低温制冷、辐射加工与供暖结合起来，开展综合利用，那么其经济效益会更好。因而，低温核供热堆不仅在我国城市供暖方面有着广阔的应用前景，而且也可用来进行某些工业部门的供热。此外，这种具有固有安全性的中、小型反应堆，还可以为“第二核时代”的固有安全性中小型核电站的发展提供有益的经验。

清华大学核能技术研究所 马相泉