

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201510022

www.dxhx.pku.edu.cn

光电子寿命与介电常数的关系及其对光催化效果的影响

林则东 戴玉华* 李可心*

(南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘要: 通过理论推导给出了描述光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数关系的方程。根据该方程和光催化剂的催化机理, 通过理论分析我们发现, 光催化剂的催化效果与光催化剂的介电常数之间满足如下关系: 光催化剂的介电常数越大, 光催化剂导带上的光电子寿命就越长, 光催化剂导带上的光电子越不容易通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合, 提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间就越长, 越有利于光催化反应的进行。

关键词: 光催化效果; 光电子寿命; 介电常数

中图分类号: O6; G64

Relationship between Photoelectron Lifetime and Dielectric Constant and Its Effect on the Photocatalysis

LIN Ze-Dong DAI Yu-Hua* LI Ke-Xin*

(College of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China)

Abstract: In this article, the relationship equation between the photoelectron lifetime of the conduction band of photocatalyst and the dielectric constant of photocatalyst is derived. According to the photocatalytic mechanism and the derived equation, the relationship between the photocatalytic and the dielectric constant of the photocatalyst is elucidated as follows: the larger dielectric constant of the photocatalyst, the longer the photoelectron lifetime. Consequently, the transition of the photoelectrons from conduction band to the valence band to combine with the holes becomes harder through the stimulated emission and spontaneous emission, facilitating effective production of hydroxyl free radicals via the sufficient oxidation of hydroxyl ion and water by the holes occurring on the surface of photocatalyst.

Key Words: Effect of photocatalysis; Photoelectron lifetime; Dielectric constant

光催化机理表明: 光催化剂中电子的能量分布服从能带结构。价带能级 E_v 中的电子吸收了一定频率 ν 的光子 ($h\nu = E_c - E_v$, h 为普朗克常量) 后就会被激发跃迁到导带能级 E_c , 形成带负电的高活性光电子, 同时在价带上产生带正电的空穴, 光催化剂的空穴可以吸收吸附在光催化剂表面的氢氧根离子和水分子, 并将它们氧化成羟基自由基。羟基自由基活性很高, 能氧化水中大多数的有机污染物及部分无机污染物, 将其最终降解为二氧化碳、水等无害物质以达到降解水中污染物的目的^[1]。根据光催化剂催化机理, 空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基是光催化剂催化反应过程中最重要的一个环节。空穴和光电子是通过价带中的电子吸收光子激发跃迁到导带形成的。但是根据能级跃迁理论, 导带上的光电子也会通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复

*通讯作者, Email: dyh-8808@sohu.com; likx880@hotmail.com

合。空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基是需要时间的。光电子越不容易通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合,提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间就越长,越有利于光催化反应进行。导带上的光电子通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合的难易程度用光电子寿命 τ_c 来描述(光电子寿命越长,光电子就越不容易通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合)。所以光催化剂催化效果的好坏与光电子寿命的长短有关,如果导带上的光电子寿命太短,则会因为提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间太短而造成空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基很难进行,进而不利于光催化反应的进行。但是由于光电子寿命观测起来是很困难的,所以我们不得不寻找一个与光电子寿命有关、容易观测的物理量,通过测量该物理量便能知道光电子寿命的长短,进而用来判断光催化剂催化性能的好坏。通过理论分析,我们找到了这一物理量,它就是光催化剂的介电常数。根据量子力学的能级跃迁理论,我们发现光催化剂导带上的光电子寿命与光催化剂的介电常数满足方程:

$$\tau_c = 3g_c \epsilon h / 4\pi^3 \sum_v \left(4v_{cv}^3 / c^3 + \rho(\omega_{cv}) / h \right) |D_{cv}|^2 = 3g_c \epsilon_r \epsilon_0 h / 4\pi^3 \sum_v \left(4v_{cv}^3 / c^3 + \rho(\omega_{cv}) / h \right) |D_{cv}|^2$$

式中 τ_c 为光催化剂导带上的光电子寿命, ϵ 为光催化剂的介电常数, ϵ_r 为光催化剂的相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, h 为普朗克常量, g_c 为光催化剂导带上光电子所处能级的简并度, D_{cv} 为电偶极矩阵元, $\rho(\omega_{cv})$ 为光催化反应照射光能量谱密度中频率为 v_{cv} 的光的能量密度。指标 v 代表价带能级,指标 c 代表导带能级, $v_{cv} = (E_c - E_v) / h$ 为导带能级上的光电子跃迁到价带能级辐射出的光子的频率, c 为真空中的光速。根据该方程我们可以发现光催化剂导带上的光电子寿命与光催化剂的介电常数成正比,光催化剂的介电常数越大,光催化剂导带上的光电子寿命越长;光催化剂的介电常数越小,光催化剂导带上的光电子寿命越短。所以只要测量出光催化剂的介电常数,便能知道光电子寿命的长短,进而用来判断光催化剂催化性能的好坏。

1 研究光催化剂介电常数对光催化效果影响的意义和思路

光催化剂的介电常数是一个很容易测量的物理量,任何不同种类光催化剂的介电常数都是不同的,即使是同一种类光催化剂由于晶型不同,它们的介电常数也是不相同的。如果我们研究出光催化剂导带上的光电子寿命与光催化剂的介电常数的关系,建立起描述光催化剂导带上的光电子寿命与光催化剂的介电常数之间的关系方程,那么我们只要测量出光催化剂的介电常数,便能知道光催化剂导带上的光电子寿命的长短,进而判断出光催化剂催化性能的好坏。通过这种方式来判断光催化剂的催化性能,能够绕开光电子寿命这一难以测量的物理量,通过测量光催化剂的介电常数这一容易测量的物理量就能判断出光催化剂的催化性能,使得用光催化剂的属性来判断光催化剂的催化性能容易很多。这项研究还能给合成高性能光催化剂理论指导,即通过控制光催化剂的介电常数这一可以控制的指标来实现合成高性能光催化剂。

光催化剂介电常数的大小影响光催化剂导带上光电子寿命的长短,光催化剂导带上光电子寿命的长短影响到光催化剂的催化效果。我们用图1来表示光催化剂的光催化效果、光催化剂导带上的光电子寿命、光催化剂的介电常数三者之间的关系。根据这一关系,我们先研究光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数的关系,推导出描述光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数的关系方

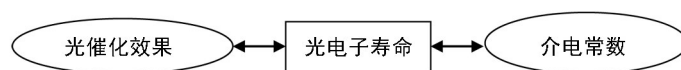


图1 光催化效果、光电子寿命和介电常数三者之间的关系

程。然后再根据推导出的方程和光催化剂的催化机理分析光催化剂的催化效果与光催化剂介电常数之间的关系。

2 光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数的关系

自发辐射和受激辐射是决定导带上光电子寿命的两个因素,因为光催化剂导带上的光电子是通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合的。为此,我们先计算出描述导带上光电子自发辐射的自发辐射系数 A_{cv} 和描述导带上光电子受激辐射的受激辐射系数 B_{cv}^{ω} , 然后再根据计算出的光催化剂导带上光电子的自发辐射系数 A_{cv} 和受激辐射系数 B_{cv}^{ω} 来推导导带上光电子寿命与介电常数的关系。

2.1 光电子的自发辐射系数 A_{cv} 和受激辐射系数 B_{cv}^{ω} 的计算

激光学给出自发辐射系数 $A_{ki} = (1/g_k)(16\pi^3 v^3 / 3\epsilon_0 \hbar c^3) |D_{ik}|^2$, 受激辐射系数 $B_{ki} = (1/g_k)(\pi / 3\epsilon_0 \hbar^2) |D_{ik}|^2$ 。但是由于光催化反应是在浸透了被降解液体的光催化剂这种介质中进行,上面两式不再适用。我们必须将上面两式推广到一般介质的情况。下面我们沿着激光学中自发辐射系数和受激辐射系数的推导思路将上面两式进行推广,得到适用于描述在光催化反应中光催化剂导带上光电子的自发辐射系数和受激辐射系数。

光催化剂是一种半导体材料,半导体中电子的运动规律要用量子力学来描述。因为我们的目的是计算光催化剂导带上每一个光电子的寿命,所以我们只需研究半导体中一个电子的运动。它的运动状态用波函数 $\psi(r, t)$ 来描述,运动状态 $\psi(r, t)$ 随时间的改变满足量子力学的基本方程:

$$i\hbar \partial \psi(r, t) / \partial t = H \psi(r, t)$$

$$\psi(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) u_n(r) \exp(-iE_n t / \hbar) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) \phi_n(r, t)$$

$H = H_0 + \tilde{H}$ 为在光场微扰下的半导体中电子的哈密顿算符,由于光催化反应是在光照下进行的,所以我们可以将体系的哈密顿量分为2部分来进行讨论。 H_0 为无光场微扰下的半导体中电子的哈密顿量, $\tilde{H}$ 为导致半导体中电子跃迁的光场对电子的作用微扰,其中 $\phi_n(r, t) = u_n(r) \exp(-iE_n t / \hbar)$ 。

无光场微扰下半导体中的电子满足的能量本征方程为:

$$H_0 u_n(r) = E_n u_n(r)$$

$u_n(r)$ 为能量本征值为 E_n 的本征态。

设入射光为波矢量为 k 的单色平面电磁波,电场强度和磁感应强度分别为:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kr) \quad (1)$$

$$B = k \times E / |k|$$

因为入射光是可见光,式(1)中的 $kr \ll 1$, 所以:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kr) \approx E_0 \cos \omega t = (E_0/2)(\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t))$$

所以 $\tilde{H} = ED = E_0 \cos \omega t (-e)r$, D 为电偶极矩^[3,4]。

由于光催化剂主要研究导带和价带,我们先研究电子在价带和导带上两个能级之间的跃迁,用本征能量分别为 E_v 和 E_c 的本征态 $|v\rangle$ 和 $|c\rangle$ 分别表示处于价带和导带上的这2个能级:

$$\psi(r, t) = C_v(t) u_v(r) \exp(-iE_v t / \hbar) + C_c(t) u_c(r) \exp(-iE_c t / \hbar) \quad (2)$$

$|C_v(t)|^2$ 、 $|C_c(t)|^2$ 分别表示在时刻 t 系统处于价带能级 $|v\rangle$ 和导带能级 $|c\rangle$ 上的几率。

将式(2)和 $H = H_0 + \tilde{H}$ 代入 $i\hbar \partial \psi(r, t) / \partial t = H \psi(r, t)$, 得:

$$\begin{aligned} & i\hbar(dC_v(t)/dt)u_v(r)\exp(-iE_v t/\hbar) + i\hbar(dC_c(t)/dt)u_c(r)\exp(-iE_c t/\hbar) \\ & = C_v(t)\tilde{H}u_v(r)\exp(-iE_v t/\hbar) + C_c(t)\tilde{H}u_c(r)\exp(-iE_c t/\hbar) \end{aligned}$$

我们将上式两端分别乘以 $u_v(r)$ 和 $u_c(r)$ 的共轭函数 $u_v^*(r)$ 和 $u_c^*(r)$ 并对空间进行积分，得到如下2式：

$$dC_v(t)/dt = -(i/\hbar)(C_v(t)\tilde{H}_{vv} + C_c(t)\tilde{H}_{vc}\exp(i\omega_{vc}t)) = -(i/\hbar)C_c(t)\tilde{H}_{vc}\exp(i\omega_{vc}t) \quad (3)$$

$$dC_c(t)/dt = -(i/\hbar)(C_c(t)\tilde{H}_{cc} + C_v(t)\tilde{H}_{cv}\exp(-i\omega_{vc}t)) = -(i/\hbar)C_v(t)\tilde{H}_{cv}\exp(-i\omega_{vc}t) \quad (4)$$

其中 $\tilde{H}_{vv} = 0$ ， $\tilde{H}_{cc} = 0$ ， $\omega_{vc} = (E_v - E_c)/\hbar$ 。又有：

$$\tilde{H}_{vc} = \int u_v^*(r)\tilde{H}u_c(r)d\tau = \int u_v^*(r)E \cdot Du_c(r)d\tau = -eE \int u_v^*(r)ru_c(r)d\tau = ED_{vc} = ED_{cv}$$

令 $\Omega_{vc} = E_0 D_{vc}/\hbar = \Omega_{cv}$ ，则可以将式(3)、式(4)约化为：

$$dC_v(t)/dt = -(i/2)\Omega_{vc}(\exp(i(\omega - \omega_{cv})t) + \exp(-i(\omega + \omega_{cv})t))C_c(t) \quad (5)$$

$$dC_c(t)/dt = -(i/2)\Omega_{vc}(\exp(-i(\omega - \omega_{cv})t) + \exp(i(\omega + \omega_{cv})t))C_v(t) \quad (6)$$

假定在 $t = 0$ 时刻电子处于低能级的价带能级 E_v 上，即 $C_v(t = 0) = 1$ ， $C_c(t = 0) = 0$ 。假定辐射场的振幅足够小，当 $t < T$ ，导带能级 E_c 上的电子占据数仍然远小于价带能级 E_v 上的电子占据数，即 $|C_c(t < T)|^2 \leq 1$ 。

由于光催化的光照辐射场是弱辐射场，所以可用迭代法来求解式(5)、式(6)。初始值为 $C_v(t = 0) = 1$ ， $C_c(t = 0) = 0$ 。利用这些假设，根据式(5)、式(6)得：

$$dC_v(t)/dt = 0 \quad (7)$$

$$dC_c(t)/dt = -(i/2)\Omega_{cv}(\exp(-i(\omega - \omega_{cv})t) + \exp(i(\omega_{cv} + \omega)t)) \quad (8)$$

利用初始条件 $C_v(t = 0) = 1$ 、 $C_c(t = 0) = 0$ ，从0到 t 对式(7)、式(8)积分可得：

$$C_v(t) = C_v(0) = 1$$

$$C_c(t) = (\Omega_{vc}/2)(\exp(i(\omega - \omega_{cv})t) - 1)/(\omega - \omega_{cv}) - (\Omega_{vc}/2)(\exp(i(\omega + \omega_{cv})t) - 1)/(\omega + \omega_{cv}) \quad (9)$$

在电子从辐射场中吸收能量从价带能级 E_v 跃迁到导带能级 E_c 过程中，在光学频率范围内， $|\omega_{cv} - \omega| \ll \omega_{cv}$ ，因为只有当辐射场的频率 ω 接近于本征频率 ω_{cv} ，即 $\omega - \omega_{cv} \approx 0$ 的时候，才会发生显著的吸收。所以，式(9)中 $(\exp(i(\omega + \omega_{cv})t) - 1)/(\omega + \omega_{cv}) \ll (\exp(i(\omega - \omega_{cv})t) - 1)/(\omega - \omega_{cv})$ ， $(\exp(i(\omega + \omega_{cv})t) - 1)/(\omega + \omega_{cv})$ 可以忽略不计，所以根据式(9)可以得到在时刻 t 系统处于能级 E_c 上的几率为：

$$\begin{aligned} P_{vc}(t) & = |C_c(t)|^2 \approx |\Omega_{vc}/2|^2 \left| (\exp(i(\omega - \omega_{cv})t) - 1)/(\omega - \omega_{cv}) \right|^2 \\ & = (\Omega_{vc}/2)^2 \left(\sin((\omega - \omega_{cv})t/2) / ((\omega - \omega_{cv})/2) \right)^2 \end{aligned}$$

当时间 t 充分长以后，只有 $\omega \approx \omega_{cv}$ 的入射光才对价带能级 E_v 上的电子跃迁到导带能级 E_c 上有明显贡献。此时：

$$P_{vc}(t) = |C_c(t)|^2 = \pi t (\Omega_{vc}/2)^2 \delta((\omega_{cv} - \omega)/2)$$

所以电子在单位时间内从辐射场中吸收能量从价带能级 E_v 跃迁到导带能级 E_c 的受激吸收跃迁几率为：

$$\begin{aligned} dP_{vc}(t)/dt & = 2\pi(\Omega_{vc}/2)^2 \delta(\omega_{cv} - \omega) = (\pi/2\hbar^2) |D_{vc} \cdot E_0|^2 \delta(\omega_{cv} - \omega) \\ & = (\pi/2\hbar^2) |D_{vc}|^2 E_0^2 \cos^2 \theta \delta(\omega_{cv} - \omega) \end{aligned}$$

其中 θ 是 D_{vc} 与 E_0 的夹角。如果入射光为非偏振光, 光偏振 E_0 的方向是完全无规则的, 因此需要把 $\cos^2\theta$ 换为它对空间各方向的平均值:

$$\overline{\cos^2\theta} = (1/4)\int d\Omega \cos^2\theta = (1/4\pi)\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta d\theta = 1/3$$

所以:

$$dP_{vc}(t)/dt = (\pi/6\hbar^2)|D_{vc}|^2 E_0^2 \delta(\omega_{cv} - \omega)$$

这里 E_0 是角频率为 ω 的单色光的电场强度。以上讨论的是理想单色光。严格的单色光在自然界中是不存在的。光催化反应照射的光是自然光, 对于自然光引起的跃迁, 需要对上式中各种频率的成分的贡献求和^[5]。我们将自然光的强度 I 用电磁波的能量谱密度 $\rho(\omega)$ 表示为:

$$I = v \int \rho(\omega) d\omega$$

式中 v 为光在介质中的速度, $\rho(\omega)$ 为光的能量谱密度, 表示角频率为 ω 的电磁场的能量密度^[7]。

所以自然光中频率为 ω 的单色光的强度为:

$$I = v \int \rho(\omega) \delta(\omega - \tilde{\omega}) d\tilde{\omega} = v \rho(\omega) \quad (10)$$

由于光催化反应是在浸透了被降解液体的光催化剂这种介质中进行, 所以我们要研究电磁场在介质中的能量。电磁场的能量密度由电场能量密度和磁场能量密度两部分组成。

电场能量密度为:

$$\omega_e = (1/2)DE = (1/2)\epsilon EE = (1/2)\epsilon E^2 = (1/2)\epsilon (E_0 \cos(\omega t - kr))^2 = (1/2)\epsilon E_0^2 \cos^2(\omega t - kr)$$

磁场能量密度为:

$$\begin{aligned} \omega_m &= (1/2)BH = (1/2)\mu HH = (1/2)\mu H^2 = (1/2)\mu (H_0 \cos(\omega t - kr))^2 \\ &= (1/2)\mu H_0^2 \cos^2(\omega t - kr) = \omega_e \end{aligned}$$

电磁场的能量密度为:

$$\omega = \omega_e + \omega_m = 2\omega_e$$

所以:

$$\omega = 2 \times (1/2)\epsilon E_0^2 \cos^2(\omega t - kr) = \epsilon E_0^2 \cos^2(\omega t - kr)$$

电磁场能量密度的时间平均值为:

$$\langle \omega \rangle = \langle \epsilon E_0^2 \cos^2(\omega t - kr) \rangle = \epsilon E_0^2 \langle \cos^2(\omega t - kr) \rangle$$

因为:

$$\langle \cos^2(\omega t - kr) \rangle = (1/T) \int_t^{t+T} \cos^2(\omega t - kr) dt = 1/2$$

所以电磁场能量密度的时间平均值为:

$$\langle \omega \rangle = (1/2)\epsilon E_0^2$$

坡印亭矢量为:

$$S = S\hat{n} = \omega v \hat{n}$$

所以电磁波强度为:

$$I = \langle S \rangle = \langle \omega v \rangle = \langle \omega \rangle v = (1/2)v\epsilon E_0^2 \quad [6]$$

根据式(10)和上式, 得:

$$I = v\rho(\omega) = (1/2)v\epsilon E_0^2$$

所以:

$$\rho(\omega) = (1/2)\epsilon E_0^2$$

其中, $E_0^2 = 2\rho(\omega)/\epsilon$, 所以电子在单位时间内从辐射场中吸收能量从价带能级 E_v 跃迁到导带能级 E_c 的受激吸收跃迁几率为:

$$\begin{aligned} dP_{vc}(t)/dt &= \int (\pi/6\hbar^2) |D_{vc}|^2 E_0^2 \delta(\omega_{cv} - \omega) d\omega = \int (\pi/6\hbar^2) |D_{vc}|^2 (2\rho(\omega)/\varepsilon) \delta(\omega_{cv} - \omega) d\omega \\ &= (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{vc}|^2 \rho(\omega_{cv}) \end{aligned}$$

$\rho(\omega_{cv})$ 为共振数值，它表示光催化反应照射光能量谱密度中频率为 ν_{cv} 的光的能量密度。所以

$$dP_{vc}(t)/dt = (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{vc}|^2 \rho(\omega_{cv}) = B_{vc}^o \rho(\omega_{cv})$$

所以电子吸收光子从价带能级 E_v 跃迁到导带能级 E_c 的受激吸收的 Einstein 系数 B_{vc}^o 就是：

$$B_{vc}^o = (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{vc}|^2$$

D_{vc} 为电偶极矩阵元， $D_{vc} = D_{cv} = -e \int u_v^*(r) r u_c(r) dr$ 。

以上讨论中假定的导带能级 E_c 和价带能级 E_v 是非简并的，当价带能级 $|v\rangle$ 和导带能级 $|c\rangle$ 是简并能级的时候，需要对价带能级 $|v\rangle$ 和导带能级 $|c\rangle$ 的所有子能级 $|v_m\rangle$ 和 $|c_n\rangle$ 的跃迁进行求和。

因此，两个简并价带能级 $|v\rangle$ 和导带能级 $|c\rangle$ 之间的受激吸收跃迁的 Einstein 系数 B_{vc}^o 就是^[2-5]：

$$B_{vc}^o = (1/g_v) \left(\sum_{m=1}^{g_v} \sum_{n=1}^{g_c} (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{v_m c_n}|^2 \right) = (1/g_v) (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{vc}|^2$$

它表示光催化剂价带中一个能级的子能级上的一个电子通过受激吸收跃迁到导带中一个能级的受激吸收跃迁的 Einstein 系数。

根据受激吸收的 Einstein 系数 B_{vc}^o 、受激辐射的 Einstein 系数 B_{cv}^o 和自发辐射的 Einstein 系数 A_{cv} 之间的关系：

$$B_{vc}^o = (g_c/g_v) B_{cv}^o$$

$$A_{cv} = (4h\nu_{cv}^3/c^3) B_{cv}^o$$

所以光催化剂导带上光电子的受激辐射系数 B_{cv}^o 为：

$$B_{cv}^o = (g_v/g_c) B_{vc}^o = (g_v/g_c) (1/g_v) (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{vc}|^2 = (1/g_c) (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{vc}|^2 = (1/g_c) (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{cv}|^2$$

它表示光催化剂导带中一个能级的子能级上的一个电子通过受激辐射跃迁到价带中一个能级的受激辐射跃迁的 Einstein 系数。

所以光催化剂导带上光电子的自发辐射系数 A_{cv} 为：

$$A_{cv} = (4h\nu_{cv}^3/c^3) B_{cv}^o = (4h\nu_{cv}^3/c^3) (1/g_c) (\pi/3\varepsilon\hbar^2) |D_{cv}|^2 = (1/g_c) (16\pi^3 \nu_{cv}^3 / 3\varepsilon h c^3) |D_{cv}|^2$$

它表示光催化剂导带中一个能级的子能级上的一个电子通过自发辐射跃迁到价带中一个能级的自发辐射跃迁的 Einstein 系数。

根据我们计算出的光催化剂导带上光电子的自发辐射系数 A_{cv} 和受激辐射系数 B_{cv}^o ，我们可以发现光催化剂导带上光电子的自发辐射和受激辐射跟光催化剂的介电常数有关。

2.2 光电子寿命与光催化剂介电常数的关系

我们已经得到光催化剂导带中一个能级的子能级上的一个电子通过受激辐射跃迁到价带中一个能级的受激辐射跃迁的 Einstein 系数和光催化剂导带中一个能级的子能级上的一个电子通过自发辐射跃迁到价带中一个能级的自发辐射跃迁的 Einstein 系数。但光催化剂的价带上存在着能量本征值不同的能级，而相同能量本征值的能级又存在简并能级。而且光催化剂导带中的光电子能够通过自发辐射和受激辐射跃迁到价带上的所有能级，所以决定处于导带能级 E_c 的光电子有效寿命的总跃迁几率等于导带上的光电子通过自发辐射、受激辐射跃迁到所有价带上的能级的几率之和。所以导带上的光电子寿命 τ_c 就可由下式得到：

$$1/\tau_c = \sum_v (A_{cv} + B_{cv}^o \rho(\omega_{cv}))$$

它表示对导带上光电子通过自发辐射、受激辐射跃迁到所有价带上的能级的几率进行求和。因此：

$$\tau_c = 1/\sum_v (A_{cv} + B_{cv}^\omega \rho(\omega_{cv}))$$

因为：

$$A_{cv} = (4h\nu_{cv}^3/c^3)B_{cv}^\omega = (4h\nu_{cv}^3/c^3)(1/g_c)(\pi/3\epsilon\hbar^2)|D_{cv}|^2 = (1/g_c)(16\pi^3\nu_{cv}^3/3\epsilon\hbar c^3)|D_{cv}|^2$$

$$B_{cv}^\omega = (g_v/g_c)B_{vc}^\omega = (g_v/g_c)(1/g_v)(\pi/3\epsilon\hbar^2)|D_{vc}|^2 = (1/g_c)(\pi/3\epsilon\hbar^2)|D_{vc}|^2 = (1/g_c)(\pi/3\epsilon\hbar^2)|D_{cv}|^2$$

所以：

$$1/\tau_c = \sum_v ((1/g_c)(16\pi^3\nu_{cv}^3/3\epsilon\hbar c^3)|D_{cv}|^2 + (1/g_c)(\pi/3\epsilon\hbar^2)|D_{cv}|^2 \rho(\omega_{cv}))$$

$$\tau_c = 1/\sum_v ((1/g_c)(16\pi^3\nu_{cv}^3/3\epsilon\hbar c^3)|D_{cv}|^2 + (1/g_c)(\pi/3\epsilon\hbar^2)|D_{cv}|^2 \rho(\omega_{cv}))$$

$$= 3g_c\epsilon\hbar/4\pi^3 \sum_v (4\nu_{cv}^3/c^3 + \rho(\omega_{cv})/h)|D_{cv}|^2$$

这样我们就推导出了描述光催化剂导带上光电子寿命与介电常数的关系方程为：

$$\tau_c = 3g_c\epsilon\hbar/4\pi^3 \sum_v (4\nu_{cv}^3/c^3 + \rho(\omega_{cv})/h)|D_{cv}|^2 = 3g_c\epsilon_r\epsilon_0\hbar/4\pi^3 \sum_v (4\nu_{cv}^3/c^3 + \rho(\omega_{cv})/h)|D_{cv}|^2$$

此式就是我们得到的描述光催化剂导带上光电子寿命与介电常数的关系方程。

以上结果也可以用电磁学直观理解。根据库仑定律 $F = (1/4\pi\epsilon)(q_1q_2/r^2)^{[8]}$ ，光催化剂的介电常数越大，则光催化剂传递半导体中原子的原子核产生的电场的的能力就越差，光催化剂导带上的光电子受到原子核的库仑引力就越小，光催化剂导带上的光电子就越不容易回到价带。反之，光催化剂的介电常数越小，则光催化剂传递半导体中原子的原子核产生的电场的的能力就越强，光催化剂导带上的光电子受到原子核的库仑引力就越大，光催化剂导带上的光电子就越容易回到价带。

3 光催化效果受光电子寿命与介电常数关系的影响

我们知道光催化剂导带上光电子寿命的长短影响到空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基这一光催化反应的最重要环节，进而影响到光催化剂的催化效果(光催化效果与光电子寿命的关系)，而我们已经推导出了描述光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数的关系方程，知道了光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数有关(光电子寿命与介电常数的关系)，所以下面我们可以用推导出的描述光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数的关系方程来讨论光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数的关系对光催化剂催化效果的影响(光催化效果、光电子寿命、介电常数三者之间的关系)，进而得出光催化剂催化效果受光催化剂介电常数的影响。下面我们根据光催化机理结合所推导出的描述光催化剂导带上光电子寿命与光催化剂介电常数的关系方程来讨论光催化剂的催化效果与光催化剂的介电常数之间的关系。根据光催化机理，羟基自由基能氧化大多数有机污染物及部分无机污染物，将其最终降解为二氧化碳、水等无害物质。而且羟基自由基对反应物几乎无选择性，在光催化氧化中起着决定性作用。所以光催化剂的空穴吸收吸附在光催化剂表面的氢氧根离子和水分子，并将它们氧化成羟基自由基是光催化剂催化反应过程中最重要的一个环节。空穴和光电子是通过价带中的电子吸收光子激发跃迁到导带形成的。但是根据能级跃迁理论，导带上的光电子也会通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合。因为空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基需要时间。如果导带上的光电子寿命太短，则会因为提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间太短而造成空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基很难进行，进而不利于光催化反应的进行。反之如果导带上的光电子寿命足够长，提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间足够长，空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基才能较好进行，进而才能有利于光催化反应的进行。我们用光电子寿命来描述导带上的光电子通过受激辐射和自发辐射跃迁回到

价带与价带上的空穴复合的难易程度, 让我们来分析我们推导出的描述光催化剂导带上的光电子寿命与介电常数的关系方程:

$$\tau_c = 3g_c \varepsilon h / 4\pi^3 \sum_v \left(4v_{cv}^3 / c^3 + \rho(\omega_{cv}) / h \right) |D_{cv}|^2 = 3g_c \varepsilon_r \varepsilon_0 h / 4\pi^3 \sum_v \left(4v_{cv}^3 / c^3 + \rho(\omega_{cv}) / h \right) |D_{cv}|^2$$

分析上式结合光催化剂催化机理我们得到如下结论: 导带上的光电子寿命与介电常数(或相对介电常数)成正比, 也就是说光催化剂的介电常数(或相对介电常数)越大, 光催化剂导带上的光电子寿命越长。光催化剂的介电常数(或相对介电常数)越小, 光催化剂导带上的光电子寿命越短。根据光催化剂催化机理, 分布在表面的带正电的空穴吸收吸附在光催化剂表面的氢氧根离子和水分子并将它们氧化成羟基自由基是光催化剂催化反应过程中最重要的一个环节。空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基需要时间。所以光催化剂的介电常数(或相对介电常数)越大, 光催化剂导带上的光电子寿命越长, 光催化剂导带上的光电子越不容易通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合。提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间就越长, 越有利于光催化反应进行。反之, 光催化剂的介电常数(或相对介电常数)越小, 导带上的光电子寿命越短, 光电子就越容易通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合。提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间就越短, 越不利于光催化反应进行。

4 结 论

综上所述, 我们得出以下结论:

1) 光催化剂导带上的光电子寿命越长, 光催化剂导带上的光电子越不容易通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合, 提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间就越长, 越有利于光催化反应的进行。

2) 通过理论推导得出光催化剂导带上的光电子寿命与介电常数满足的关系方程为:

$$\tau_c = 3g_c \varepsilon h / 4\pi^3 \sum_v \left(4v_{cv}^3 / c^3 + \rho(\omega_{cv}) / h \right) |D_{cv}|^2 = 3g_c \varepsilon_r \varepsilon_0 h / 4\pi^3 \sum_v \left(4v_{cv}^3 / c^3 + \rho(\omega_{cv}) / h \right) |D_{cv}|^2$$

3) 光催化剂的介电常数越大, 光催化剂导带上的光电子寿命就越长, 光催化剂导带上的光电子越不容易通过受激辐射和自发辐射跃迁回到价带与价带上的空穴复合, 提供给空穴氧化光催化剂表面的氢氧根离子和水分子形成羟基自由基的时间就越长, 越有利于光催化反应的进行。

参 考 文 献

- [1] 贺泓, 李俊华, 何洪, 上官文峰, 胡春. 环境催化——原理及应用. 第1版. 北京: 科学出版社, 2008: 320.
- [2] 苏汝铿. 统计物理学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 220—226.
- [3] Demtroder, W. 激光光谱学(第一卷). 第1版. 姬扬, 译. 北京: 科学出版社, 2012: 4—36.
- [4] 苏汝铿. 量子力学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 265—279.
- [5] 曾谨言. 量子力学(上册). 第4版. 北京: 科学出版社, 2007: 385—403.
- [6] 陈治, 陈祖刚, 刘志刚. 大学物理(下册). 第1版. 北京: 清华大学出版社, 2007: 38—100.
- [7] 高文琦. 光学. 第3版. 南京: 南京大学出版社, 2013: 228—239.
- [8] 赵凯华, 陈熙谋. 电磁学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 5.