

# 现代分子光化学

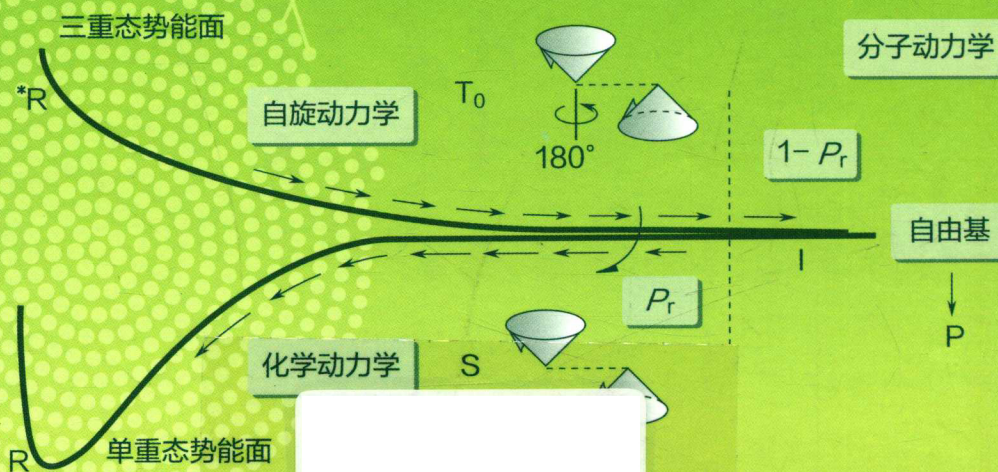
## (1) 原理篇

[美] N. J. 图罗 (Nicholas J. Turro)

[美] V. 拉马穆尔蒂 (V. Ramamurthy) 著

吴骊珠 佟振合 吴世康 等译

[加] J. C. 斯卡约诺 (J. C. Scaiano)



Modern Molecular  
Photochemistry  
of Organic Molecules



化学工业出版社

# 现代分子光化学

## (1) 原理篇

[美] N. J. 图罗 (Nicholas J. Turro)

[美] V. 拉马穆尔蒂 (V. Ramamurthy) 著

[加] J. C. 斯卡约诺 (J. C. Scaiano)

吴骊珠 佟振合 吴世康 等译



化学工业出版社

· 北京 ·

《现代分子光化学》是有关分子光化学的经典之作，中文版根据内容设置划分为原理篇和反应篇两个分册。“原理篇”系统总结了光化学与光物理的理论基础，如辐射跃迁、非辐射跃迁、电子组态、电子转移和能量转移等。“反应篇”在“原理篇”基础上，对有机光化学反应的机制进行了深入探讨，以各类典型有机分子如分子氧、烯烃、酮、烯酮、芳香族化合物、超分子化学为例，对其反应过程、反应产物及反应的可行性展开细致的讨论。

本书属于基础理论著作，对于从事光化学、材料化学、生物化学等相关领域的研究生和科研工作者都会有不同程度的裨益。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

现代分子光化学 原理篇/[美] 图罗(Turro, N. J.), [美] 拉马穆尔蒂(Ramamurthy, V.), [加] 斯卡约诺(Scaiano, J. C.)著; 吴骊珠等译. 北京: 化学工业出版社, 2015.5

书名原文: Modern molecular photochemistry of organic molecules

ISBN 978-7-122-23120-8

I. ①现… II. ①图… ②拉… ③斯… ④吴… III. ①分子-光化学-化学反应 IV. ①O644.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 038298 号

All rights reserved. This translation published under license. Authorised translation from the English language edition published by University Science Books. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, University Science Books.

本书中文简体字版由 University Science Books 授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2010-3678

责任编辑: 李晓红

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 边 涛

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 25½ 字数 494 千字 2015 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

# I 译者的话 I

呈献于读者面前的这本《现代分子光化学》包括原理篇和反应篇两册。本书英文版由国际著名光化学家 N. J. Turro、V. Ramamurthy 和 J. C. Scaiano 撰写并于 2009 年出版。该书完整地介绍了有机光化学的基础知识，包括光物理和有机光化学反应，内容丰富，论述条理清晰。它不仅为初学者介绍了现代分子光化学的基础，也为专家学者提供了详尽的参考资料，是从事光化学领域教学与研究工作者的必备参考书籍。

Turro 教授生前任职于美国哥伦比亚大学，是美国科学院院士。他是超分子化学、有机光化学、分子光谱学、主-客体化学、化学反应的磁场效应等领域的领导者和开拓者。Ramamurthy 教授现任职于美国佛罗里达州迈阿密大学。他在固体化学、超分子化学以及有机光化学等领域做出了杰出贡献。Scaiano 教授现任职于加拿大渥太华大学。他在光化学及物理有机化学等领域的杰出工作受到了同行的广泛认可。

早在 1987 年，中国科学出版社曾组织翻译出版过 Turro 教授所著的《现代分子光化学》一书（英文版 1978 年出版）。虽然 30 年前出版的这本译著积极推动了我我国光化学研究的发展，但由于当时有关电子转移理论以及超分子化学理论处于成长与发展阶段，相关理论都未成为书中的重要组成部分。因此，Turro、Ramamurthy 和 Scaiano 教授撰写了该图书，增加了 30 多年来光化学理论的发展与应用，弥补了之前的缺憾。同时，该书在结构编排上也做了较大的变动，许多理论用图形给出了清晰的描述，有助于读者理解相关内容。

“原理篇”详细介绍了分子的基态和激发态的电子构型、电子自旋和振动能级，讨论了光和物质的相互作用，深入论述了激发态失活过程，包括辐射跃迁（荧光和磷光）、非辐射跃迁（内转换和系间窜越）以及能量传递和电子转移过程，内容深入浅出，层次分明，使读者，特别是对现代量子力学不够熟悉的化学工作者能够清晰了解现代分子光化学的基础理论。

“反应篇”详细论述了各类激发态能够发生的化学反应，包括反应中间体和反应动力学以及检测相关中间体的技术，从前线轨道理论出发，按照发色团分类对反应机理进行了详尽的描述，具有显著的创新性和前瞻性。

参与本书翻译工作的人员分别是中国科学院理化技术研究所吴骊珠、佟振合、吴世康、陈彬、冯科、李治军、孟庆元、陈玉哲，华东理工大学赵春常，汕头大学佟庆笑，北京师范大学杨清正，北京大学汤新景，中国科学院大连化学物理研究所赵耀鹏，南昌大学周力，以及超分子光化学研究中心的多位研究生王登慧、丁洁、罗林、徐红霞、王文光、刘贤玉、李欣玮、汪晶晶、王晓军、俞茂林、王红艳、程素芳、彭荣鹏、

王格侠、王锋、邢令宝等。

“原理篇”由冯科（第1章和第2章）、孟庆元（第3章和第6章）、陈彬（第4章）、李治军（第5章和第7章）进行了修订和润色；“反应篇”由赵春常（第8章）、佟庆笑（第9章）、赵耀鹏（第10章）、汤新景（第11章）、杨清正（第12章）、陈玉哲（第13章）、冯科（第14章）、陈彬（第15章）进行了修订和润色；全书由吴骊珠、佟振合和吴世康进行了最后的汇总、修改和定稿。

由于本书涉及不同学科领域，限于我们水平、肯定存在许多不妥之处，恳请读者批评指正，我们将竭诚欢迎，并衷心感谢。

吴骊珠 佟振合 吴世康

2015年7月于北京

# 前言

《现代分子光化学》是一本内容全面、特色鲜明的教材。它可以使教师和学生理解有机光化学反应的机制及其在合成上的应用。这本书在详细介绍有机分子光物理和光化学知识的基础上，通过众多生动的实例描述了如何利用先进的光谱技术阐明有机光化学机制，如何利用激发态电子的自旋控制光化学反应的途径，如何利用官能团或发色团研究、分类和理解羰基、烯烃、烯酮、芳香化合物等光化学反应。这本书首次根据主客体非共价键相互作用介绍了超分子光化学，论述了单重态氧参与的有机光化学反应，有助于理解有机官能团光化学反应的本质。

## 水平和方法

本书意在让研究者和学生能够熟悉有机光化学研究的基本概念和方法。每一章开始都配有详细的案例说明。具备大学普通化学、有机化学和物理基础知识的学生能够容易地理解这些材料。本书的特点在于避免了复杂的数学运算，而将这些理论概念转化为可视化的表达形式，给读者一个完整、统一的理论基础理解光化学反应的光吸收、辐射过程或非辐射过程。例如，结合分子势能面和简化分子轨道理论形象化地描述了光化学发生过程。这使得通过电子激发态将成千上万的有机光化学反应归类成为数不多的基本光化学反应。

这本书的任何更新、补充或勘误表都可以在 [www.uscibooks.com](http://www.uscibooks.com) 的书页上找到。

## 发展史

1978年出版的《现代分子光化学》(Modern Molecular Photochemistry, MMP)距今已有30多年，其中的概念和理论已成为当今光化学合成和机制研究的重要组成部分，同时也为物理有机化学、化学生物学、高分子化学、材料科学和纳米科学等领域的发展提供了有用的智能工具。大部分基本理论仍然是当前光化学反应机理研究和应用的基石，但该书对于电子自旋和电子转移过程尚未详细阐述。一本包含电子自旋和电子转移理论并融合MMP成功教学理念的教材显然有益于光化学家和他们的学生，对生物科学、高分子科学、材料科学和纳米科学等众多领域的专家大有裨益，并将光化学和光物理的概念融汇于相关研究和教学之中。

《现代分子光化学》作为一本入门书籍，包括原理篇和反应篇两部分。“原理篇”共7章，它从化学和其他学科学学生熟悉的原理入手，介绍了光化学和光物理的概念。书中先介绍初步概念，通过电子激发态的结构、光化学反应中间体和产物，论述了光

物理和光化学过程中光子和反应物分子结构的关系。通过图像化的描述,使得电子激发态、分子振动和电子自旋的相互作用易于理解,并应用于有意义的研究体系之中。对于光化学相关内容,书中首次采用图像化和矢量模型直观地描述了电子自旋及其对光化学和光物理过程的影响。运用这种模型更易于处理光化学和光物理过程中的自旋耦合、系间穿越、磁场效应等过程。此外,书中的光化学相关内容还首次将能量传递和电子转移的概念与其他基本概念集成起来,涵盖了电子转移在理论和实验中近年取得的巨大进展,特别有助于理解分子光化学中所阐述的内容。“反应篇”参照原理篇的这些概念,按官能团分类描述有机分子光化学的机制和反应。

## 致谢

本书源自有机光化学的课程和讲座。在此感谢我们三个课题组参与其中的学生。他们通过自身探索 and 不断提问,在求知和理解有机光化学过程中协助了本书的成形;感谢众多同事允许我们“借用大脑”,使得我们能够将一些深奥的数学概念转化为具体的模型表达帮助学生的理解。本书的完成比我们预计的时间要长,在此要感谢光化学委员会对我们的不断敦促,使我们最终能完成这个计划。特别感谢纽约大学 D. I. Schuster 教授和夏威夷大学 R. S. H. Liu 教授对本书初稿的批评和指正。同时感谢光化学家 J. R. Scheffer、F. D. Lewis、L. Johnson、C. Bohne 和 A. Griesbeck,他们仔细阅读了本书,并提出了建设性意见。感谢 J. Michl,通过讨论和阅读他的出版物,我们在光物理方面受益匪浅。

大学科学书籍的 Bruce Armbruster 和 Jane Ellis 一直耐心鼓励和支持我们冒险撰写这本书。感谢 J. Stiefel 对书稿的编辑, J. Choi、T. Webster 和 L. Muller 的版面设计, J. Snowden 和 P. Anagnostopoulos 的排版制作。对我们所有人而言,这是一个美妙而特殊的经历。

特别感谢我们的妻子和家人。在我们近二十年的构思和撰写过程中,正是他们的耐心和包容才成就了这本书。

**Nicholas J. Turro**

**V. Ramamurthy**

**J. C. Scainano**

# 《现代分子光化学》总目录

## (1) 原理篇

- 第1章 绪论
- 第2章 激发态的电子构型、振动及自旋
- 第3章 能态间的跃迁: 光物理过程
- 第4章 辐射跃迁
- 第5章 非辐射跃迁
- 第6章 分子光化学原理
- 第7章 能量转移和电子转移

## (2) 反应篇

- 第8章 有机光化学
- 第9章 羰基化合物的光化学
- 第10章 烯烃光化学
- 第11章 烯酮和二烯酮的光化学
- 第12章 芳香化合物的光化学
- 第13章 超分子有机光化学: 通过分子间相互作用控制有机光化学和光物理
- 第14章 分子氧和有机光化学
- 第15章 有机光化学反应归纳



第1章 绪论	1
1.1 什么是分子有机光化学?	1
1.2 通过分子结构的形象化及其转换动态学来学习分子有机光化学	2
1.3 为什么要学习分子有机光化学?	3
1.4 图像化表示的价值和科学概念的形象化	4
1.5 分子有机光化学的科学范式	5
1.6 实验研究和理解分子有机光化学的指导性样本	6
1.7 分子有机光化学的范式	6
1.8 可能的、似乎可能的、最有可能的光化学过程的指导性范式	7
1.9 通过分子有机光化学的范式来回答几个重要的问题	8
1.10 从全局性范式到日常可用的工作范式	8
1.11 单重态、三重态、双自由基和两性离子: 经由 $*R$ 到P光化学途径的关键结构	11
1.12 能态图: 电子和自旋异构体	13
1.13 分子光化学势能面的描述	16
1.14 结构、能量和时间: 光化学过程中分子水平的基准和校正点	20
1.15 分子能量中的校正点和数值基准	21
1.16 光子计数	22
1.17 计算1mol 波长为 $\lambda$ 频率为 $\nu$ 的光子能量	23
1.18 电磁光谱中光子能量的范围	23
1.19 分子尺寸和时间尺度的校正点与数值基准	26
1.20 本书的计划	29
参考文献	30
第2章 激发态的电子构型、振动及自旋	32
2.1 通过分子有机光化学范式来考察电子激发态的结构	32
2.2 分子波函数和分子结构	34
2.3 Born-Oppenheimer 近似: 分子波函数及能量近似的起点	36
2.4 近似波函数的重要定性特征	38
2.5 从量子力学的假设到对分子结构的观察: 期望值与矩阵元	39
2.6 量子力学波函数、算符及矩阵元的运用精髓	41

2.7	从原子轨道, 到分子轨道, 到电子构型, 到电子态	41
2.8	基态及激发态的电子构型	42
2.9	从电子构型构建电子态	45
2.10	从电子激发构型和 Pauli 原理构建激发单重态和三重态	45
2.11	单重态和三重态的特征构型: 缩写符号	46
2.12	*R 单重态和三重态的电子能差: 电子相关性与电子交换量	47
2.13	相同电子构型下电子激发态 (*R) 单重态与三重态相对能量及单重态-三重态能隙的评价	48
2.14	分子体系中的单重态-三重态裂分样本	50
2.15	双自由基活性中间体单重态与三重态之间的电子能差: 自由基对 I(RP) 和双自由基 I(BP)	53
2.16	振动波函数模型: 经典谐振子	56
2.17	经典谐振子的量子力学版本	60
2.18	量子力学谐振子的振动能级	62
2.19	量子力学谐振子的振动波函数: 双原子分子波函数的形象化	63
2.20	谐振子模型的一级近似: 非谐振子	64
2.21	对于采用波函数来建立量子直觉	66
2.22	电子自旋: 形象化自旋波函数的模型	66
2.23	电子自旋的矢量模型	68
2.24	矢量的重要性质	68
2.25	电子自旋的矢量表示	68
2.26	自旋多重态: 电子自旋的允许取向	70
2.27	两个耦合电子自旋的矢量模型: 单重态与三重态	71
2.28	不确定原理和电子自旋的可能取向锥	73
2.29	两个 1/2 自旋耦合的可能取向锥: 以单重态和三重态取向锥为基础对自旋态的相互转换进行形象化	75
2.30	因自旋角动量而建立起自旋角动量与磁矩间的联系	75
2.31	角动量和磁矩的关系: 电子角动量的物理模型	76
2.32	电子在玻尔轨道上的磁矩	76
2.33	磁矩与电子自旋间的关系	78
2.34	经典磁体在外加磁场下的磁能级	79
2.35	无耦合磁场下的量子磁体	81
2.36	磁场中的量子力学磁体: 为外加磁场下的自旋构建磁态能级图	81
2.37	单电子自旋及两个耦合电子自旋的磁能级图	82
2.38	包括电子交换相互作用 $J$ 的磁能级图	83
2.39	两个磁偶极间的相互作用: 磁相互作用能量的取向和距离依赖性	84

2.40 概要：电子、振动、自旋的结构和能量 .....	86
参考文献 .....	86
<b>第3章 能态间的跃迁：光物理过程</b> .....	<b>87</b>
3.1 能态间的跃迁 .....	87
3.2 状态间模式转换的起始点 .....	89
3.3 经典的化学动力学：一些初步的评述 .....	90
3.4 量子动力学：态与态间的跃迁 .....	90
3.5 扰动理论 .....	90
3.6 跃迁概率选择规则的宗旨 .....	94
3.7 作为电子跃迁触发的核的振动运动；电子振动耦合和电子振动态： 核运动对于电子能量和电子结构的影响 .....	95
3.8 振动对于电子态间跃迁的影响；Franck-Condon 原理 .....	98
3.9 Franck-Condon 原理对辐射跃迁的经典和半经典谐振子模型 .....	99
3.10 Franck-Condon 原理及辐射跃迁的量子力学解释 .....	102
3.11 Franck-Condon 原理和非辐射跃迁 .....	104
3.12 在不同多重性自旋态间的辐射和非辐射跃迁 .....	108
3.13 自旋动力学：角动量矢量的经典进动 .....	109
3.14 在可能取向的锥体中量子力学磁体的进动 .....	112
3.15 自旋进动的重要特征 .....	113
3.16 耦合磁场强度和进动速度间的一些定量基准的关系 .....	114
3.17 自旋态间的跃迁：磁能及相互作用 .....	116
3.18 在电子自旋耦合中，电子交换 ( $J$ ) 的作用 .....	116
3.19 自旋与磁场耦合：自旋跃迁和系间窜越的图像化 .....	117
3.20 磁态间跃迁的矢量模型 .....	119
3.21 自旋-轨道耦合：有机分子中诱导自旋变化的主要机制 .....	120
3.22 两个自旋与第三个自旋的耦合： $T_+ \rightarrow S$ 和 $T_- \rightarrow S$ 跃迁 .....	126
3.23 涉及两个相关自旋的耦合： $T_0 \rightarrow S$ 跃迁 .....	128
3.24 双自由基 I(D) 中的系间窜越：自由基对，I(RP) 和双自由基 I(BR) .....	129
3.25 I(D) 中的自旋-轨道耦合：相关轨道取向的规则 .....	129
3.26 柔性双自由基的系间窜越 .....	132
3.27 各种跃迁的共同特征 .....	135
参考文献 .....	135
<b>第4章 辐射跃迁</b> .....	<b>136</b>
4.1 有机分子的光吸收和光发射 .....	136
4.2 光的本质：系列范式的变迁 .....	136

4.3	黑体辐射和“紫外灾难”及光能的普朗克量子化：能量量子化	138
4.4	光电效应与爱因斯坦的光量子化——光的量子：光子	139
4.5	如果光波具有粒子的性质，那么粒子是否也具有波动的性质呢？——德布罗意统一物质和光	141
4.6	有机分子的吸收和发射光谱：分子光物理的态能级图	142
4.7	有机分子的吸收和发射光谱实验：基准	143
4.8	光的本质：从粒子到波动，再到波动的粒子	145
4.9	光吸收的图像表达法	145
4.10	电子与光的电力和磁力间的相互作用	146
4.11	光与分子相互作用的机制：光作为一种波动	147
4.12	光和物质相互作用的样本：氢原子	148
4.13	对氢原子与氢分子光吸收的经典叙述到量子力学的叙述	149
4.14	光子，一种无质量的试剂	152
4.15	光谱实验值与理论值的关系	154
4.16	振子强度概念	155
4.17	振子强度的经典概念与量子力学瞬时偶极矩间的关系	156
4.18	$\epsilon$ , $k_c^0$ , $\tau_c^0$ , $\langle \psi_1/P/\psi_2 \rangle$ 与 $f$ 间关系的例子	157
4.19	与发射和吸收光谱相关的定量理论实验测试	159
4.20	吸收和发射光谱的形状	160
4.21	Franck-Condon 原理和有机分子的吸收光谱	163
4.22	Franck-Condon 原理和发射光谱	166
4.23	轨道组态混合与多重性混合对辐射跃迁的影响	167
4.24	有机分子对光的吸收或发射的实例	170
4.25	吸收、发射和激发光谱	171
4.26	辐射跃迁参数的数量级估计	173
4.27	发光 ( $R \rightarrow R+h\nu$ ) 量子产率	178
4.28	荧光量子产率的实验例子	183
4.29	从发射光谱测定 $E_S$ 和 $E_T$ 的“态能量”	187
4.30	自旋-轨道耦合和自旋禁阻的辐射跃迁	188
4.31	涉及多重性变化的辐射跃迁： $S_0 \leftrightarrow T(n, \pi^*)$ 和 $S_0 \leftrightarrow T(\pi, \pi^*)$ 跃迁的样本	189
4.32	自旋禁阻辐射跃迁的实验样本： $S_0 \rightarrow T_1$ 吸收和 $T_1 \rightarrow S_0$ 的磷光辐射	192
4.33	磷光量子产率 $\Phi_p$ ： $T_1 \rightarrow S_0+h\nu$ 过程	194
4.34	在室温下流动溶液的磷光	195
4.35	电子激发态的吸收光谱	196
4.36	涉及两个分子的辐射跃迁：络合物和激基复合物的吸收	197
4.37	基态的电荷转移吸收络合物的例子	198

4.38	激基缔合物和激基复合物	199
4.39	激基缔合物的样本: 茈和芳香化合物	203
4.40	激基复合物和激基复合物的发射	205
4.41	扭曲的分子内电荷转移态 (TICT)	207
4.42	“上层”激发单重态和三重态的发射; 萘的反常	209
	参考文献	210
<b>第5章</b>	<b>非辐射跃迁</b>	<b>213</b>
5.1	非辐射跃迁是电子弛豫的一种形式	213
5.2	非辐射电子跃迁可看作是代表点在电子势能面上的运动	214
5.3	态与态间非辐射跃迁的波动力学解释	217
5.4	非辐射跃迁与 Born-Oppenheimer 近似失效	221
5.5	强避免与匹配势能面间的本质区别	221
5.6	接近于零级能面交叉的锥体交集	221
5.7	非辐射跃迁参数化模型的公式表述	222
5.8	通过振动运动及电子振动混合促进非辐射跃迁的图像化	222
5.9	系间窜越: 通过自旋-轨道耦合促进非辐射跃迁及其图像化	226
5.10	分子中系间窜跃的选择规则	227
5.11	分子结构与非辐射跃迁效率和速率间的关系: 诱导电子非辐射跃迁的伸缩和扭曲机制	231
5.12	“油滑栓” (loose bolt) 和“自由转子”效应: 促进体与接受体的振动	232
5.13	大能量间隔“匹配”面间的非辐射跃迁	234
5.14	影响振动弛豫速率的一些因素	236
5.15	从定量的发射参数来评估非辐射过程的速度常数	238
5.16	从光谱发射数据来评价光物理过程速率的例子	240
5.17	内转换 ( $S_n \rightarrow S_1$ , $S_1 \rightarrow S_0$ , $T_n \rightarrow T_1$ )	242
5.18	$^*R$ 的激发态结构与内转换速率的关系	243
5.19	内转换 ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) 的能隙定律	245
5.20	内转换的氘代同位素试验	246
5.21	$S_n \rightarrow S_1$ 内转换反常减慢实例	247
5.22	$S_1 \rightarrow T_1$ 的系间窜越	247
5.23	$S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越与分子结构间的关系	248
5.24	$S_1 \rightarrow T_n$ 系间窜越的温度依赖性	250
5.25	系间窜越 ( $T_1 \rightarrow S_0$ )	250
5.26	$T_1 \rightarrow S_0$ 系间窜越与分子结构间的关系	250
5.27	$T_1 \rightarrow S_0$ 系间窜越的能隙定律: 氘同位素对系间窜越的影响	251

5.28	自旋禁阻非辐射跃迁的扰动	252
5.29	重原子效应对系间窜越的内扰动作用	253
5.30	系间窜越的外部扰动作用	254
5.31	非辐射跃迁与光化学过程间的关系	255
	参考文献	256
<b>第6章 分子光化学原理</b>		<b>259</b>
6.1	有机光化学反应导论	259
6.2	势能曲线和势能面	261
6.3	经典代表点在势能面上的运动	262
6.4	碰撞和振动对代表点在能面上运动的影响	263
6.5	在势能面上的非辐射跃迁：从 $R^*$ 到P过程中的能面极大、能面极小和漏斗	264
6.6	有机光化学反应的范式	264
6.7	以势能面为基础的有机光化学反应的一般性理论	266
6.8	光化学反应中可能的分子结构和可能的反应路径	267
6.9	从激发态能面到基态能面的“漏斗”的拓扑学：光谱极小、延伸的能面接触、能面的匹配、能面的交叉及分开	267
6.10	从二维PE曲线到三维PE面：二维到三维的“跳跃”	270
6.11	初始光化学过程中涉及的对应于面回避和面接触的漏斗	270
6.12	“非交叉规则”及其违例：锥形交叉及其可视化	271
6.13	锥体交叉的一些重要且独特的性质	272
6.14	类双自由基结构及其几何构型	276
6.15	从伸长的 $\sigma$ 键和扭曲的 $\pi$ 键产生类双自由基结构	278
6.16	由 $\sigma$ 键伸长和键的断裂产生类双自由基几何结构的范例：氢分子 $\sigma$ 键的伸长	278
6.17	$\pi$ 键的扭转和断裂产生类双自由基几何学结构的范例：乙烯 $\pi$ 键的扭曲	281
6.18	前线轨道相互作用导向能面上的最低能量途径和能垒	283
6.19	前线轨道的最大正重叠原理	285
6.20	通过轨道相互作用的稳定性：基于最大正相重叠和最小能隙的选择规则	285
6.21	有机光反应中常见的轨道相互作用	286
6.22	从反应 $R^* \rightarrow I$ 或 $R^* \rightarrow F \rightarrow P$ 的轨道相互作用来选择反应坐标：涉及类双自由基中间体的协同光化学反应和光化学反应的范例	288
6.23	电子轨道和态相关图	289

6.24	光化学协同周环反应的范例：环丁烯的电环开环和 1,3-丁二烯的闭环反应	289
6.25	涉及以自由基为半充满分子轨道模型的前线轨道相互作用	290
6.26	轨道和态的相关图	293
6.27	选定反应坐标的电子轨道和态相关图的构建	294
6.28	对于协同光化学周环反应的典型态相关图	294
6.29	环丁烯和 1,3-丁二烯电环反应的轨道和状态分类：一个协同反应的范例	294
6.30	协同的光化学周环反应和锥体的交集	297
6.31	非协同光反应的典型态相关图：含中间体（双自由基和两性离子）的反应	297
6.32	固有的轨道相关图	298
6.33	小势垒在决定光化学过程效率中的作用	298
6.34	$n, \pi^*$ 态光化学反应的范例	299
6.35	对称面的假设：Salem 图表	300
6.36	$n, \pi^*$ 态的 $n$ 轨道引发的反应的态相关图：通过共平面反应坐标提取氢	301
6.37	样本态相关图扩展到达的新境况	303
6.38	酮的断裂的态相关图	303
6.39	$\pi, \pi^*$ 和 $n, \pi^*$ 态可能的初级光反应标准组	306
6.40	$\pi, \pi^*$ 态可能的初级光化学反应特征	306
6.41	$n, \pi^*$ 态可能的特征初级光化学过程	307
6.42	结论：能面可作为反应图表	308
	参考文献	309
<b>第 7 章</b>	<b>能量转移和电子转移</b>	<b>310</b>
7.1	能量转移和电子转移概述	310
7.2	能量和电子转移的电子交换相互作用	314
7.3	能量转移和电子转移的“简易”机制	318
7.4	能量和电子转移的机制：相同点和不同点	321
7.5	偶极-偶极相互作用能量转移的图像化：发射天线与接收天线机制	324
7.6	偶极-偶极能量转移的 Förster 理论定量分析	325
7.7	$k_{ET}$ 与能量转移效率和给受体间距离 $R_{DA}$ 的关系	328
7.8	偶极-偶极能量转移的实验测试	330
7.9	电子交换过程：由碰撞和轨道重叠机制所引起的能量转移	333
7.10	电子交换：能量转移的轨道重叠或碰撞机制	334
7.11	导致激发态产生的电子转移过程	335

7.12	三重态-三重态湮灭 (TTA)：通过电子交换相互作用能量转移的特例	336
7.13	电子转移：机制和能量学原理	338
7.14	电子转移的 Marcus 理论	345
7.15	对电子转移反应坐标的进一步考察	354
7.16	对光诱导电子转移 Marcus 反转区的实验证明	356
7.17	一些证明 Marcus 理论的光诱导电子转移的例子	358
7.18	长程电子转移	359
7.19	长程电子转移的机理：通过空间和通过键的相互作用	360
7.20	三重态-三重态能量转移和电子转移的定量比较	362
7.21	分子内的电子、空穴以及三重态转移的关系	363
7.22	通过柔性连接体连接的给体与受体间的光诱导电子转移	363
7.23	溶液中自由扩散物种的 Marcus 反转区实验观测	364
7.24	通过控制电子转移驱动力 ( $\Delta G$ ) 的变化来控制电子转移分离的速度和效率	365
7.25	Marcus 理论在控制产物分布中的应用	367
7.26	电荷转移到自由离子的结构连续性：激基复合物、接触的离子对、溶剂分离的离子自由基对以及自由的离子对	369
7.27	激基复合物与接触的离子自由基对间的比较	373
7.28	能量转移和电子转移的平衡	375
7.29	能量转移的平衡	375
7.30	基态下的电子转移平衡	377
7.31	激发态的电子转移平衡	378
7.32	电子转移反应导致激发态的生成：化学发光反应	378
7.33	溶液中能量转移和电子转移过程的分子扩散作用	379
7.34	通过扩散控制的能量转移样本	380
7.35	对扩散控制过程速率常数的估算	382
7.36	近程-扩散控制反应的实例：碰撞复合物的可逆生成	385
7.37	笼效应	386
7.38	扩散的距离-时间相互关系	388
7.39	涉及荷电物种体系中的扩散控制	389
7.40	概要	390
	参考文献	391



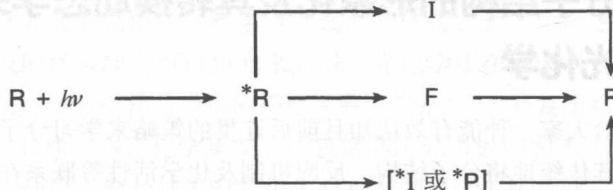
# 第1章

## 绪论

### 1.1 什么是分子有机光化学?

分子有机光化学是研究光与有机分子间相互作用而导致相关结构和动态变化的科学,按其研究领域可方便地分为有机光物理(光和有机分子相互作用而引起净的物理变化)和有机光化学(光和有机分子相互作用而引起净的化学变化)。分子有机光化学是一门相当宽广的交叉性学科,涵盖了化学物理、分子光谱学、物理有机化学、合成有机化学、计算有机化学及超分子有机化学等。

用最简单的术语来说(图示1.1),分子有机光化学一般包括这样的全过程: $R+h\nu \rightarrow *R \rightarrow P$ , 式中的有机分子R吸收了一个光子( $h\nu$ ),其频率为 $\nu$ , $*R$ 是电子激发分子,P是分离产物(或产物)。另一方面,分子有机光物理则包括这样的全过程: $R+h\nu \rightarrow *R \rightarrow R$ ,式中的有机分子R吸收了一个光子后,并没有发生任何净化学变化。通常说来,R不仅代表了吸收光子的反应物分子,而且还代表任何为得到产物(P)而必须引入的分子(M)。如未作明确说明,可假设所述反应均在惰性试剂溶液中或在近室温条件(约 $25^{\circ}\text{C}$ )下进行。电子激发态分子( $*R$ )则是在所有光化学和光物理过程中通用的重要物种。



图示1.1 有机光化学反应的总范式

注:为简化起见,这里并不包括由 $*R$ 回到R的光物理过程。有关 $*R \rightarrow R$ 的光物理过程参见图示2.1

本书将着重采用结构、机理、理论、实验术语等形象化的方式来描述光化学全过