

中国科学院大学研究生教材系列

分子光化学

樊美公 佟振合 等 编著



科学出版社

013027668

0644.1
09

中国科学院大学研究生教材系列

分子光化学

樊美公 佟振合 等 编著



科学出版社

北京

0644.1
09



北航

C1637311

838720910

内 容 简 介

本书为现代分子光化学基础理论和典型光化学反应机制的综合分析与论述。内容包括分子光化学导论;激发态的产生及其分子内物理衰变理论;分子激发态的能量转移与电子转移;分子激发态反应动力学和超快过程研究,特别侧重瞬态过程,涉及皮秒和飞秒过程动力学;光反应中间体和高级激发态的光化学;光氧化反应;双键的光异构化反应及其应用;光环合加成反应理论与反应中间体的捕获;分子基光功能配合物的光化学与光物理;固体表面光催化反应。

本书可供光化学、光物理、材料科学等光电子技术领域的科学家、科研人员、工程师使用,也可作为理工科相关专业高年级学生和研究生的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分子光化学 / 樊美公等编著. —北京: 科学出版社, 2013
中国科学院大学研究生教材系列
ISBN 978-7-03-037139-3

I. 分… II. 樊… III. 高分子化学-光化学-研究生-教材 IV. O644.1
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 049625 号

责任编辑:张淑晓 / 责任校对:张怡君
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张: 37 3/4

字数: 746. 000

定价: 128. 00

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

我国分子光化学的系统研究与教学已有近四十年的历史。从二十世纪八十年代开始,中国科学院的理化技术研究所(原感光化学研究所)和化学研究所等单位陆续开展了分子光化学的相关研究。与此同时,中国科学院研究生院(现为中国科学院大学,简称“国科大”)在国内首先开设了与现今分子光化学研究相结合的《有机光化学》和《光诱导反应机理新进展》两门课程。在此基础上,2006年,由张建成和王夺元编撰了《现代光化学》一书,该书同时作为《有机光化学》课程的主要教学参考书。2009年,由樊美公、佟振合和姚建年等撰写的《分子光化学与光功能材料科学》一书,也属于中国科学院研究生院的教学丛书,是《光诱导反应机理新进展》和《光功能材料化学》两门课程的主要教学参考书。

《分子光化学与光功能材料科学》是在中国科学院的理化技术研究所、化学研究所和国科大多年研究和教学的基础上撰写而成的。该书出版后,受到广大读者的热情关注,目前业已售罄。为便于教学和更加突出课程主题,经与国科大化学与化工学院讨论,并与佟振合院士和姚建年院士研究决定,现修订、增补成两部独立的专著和研究生教材——《分子光化学》和《光功能材料科学》。

《分子光化学》的内容大致分为两部分。第一部分为现代分子光化学基础理论论述,共分五章:分子光化学导论;激发态的产生及其分子内物理衰变理论;分子激发态能量传递与电子转移;分子激发态反应动力学和超快过程研究,特别侧重瞬态过程,涉及皮秒和飞秒过程动力学;光反应中间体及高级激发态的光化学,特别侧重分步和同步双光子光解过程的讨论。第二部分为一些典型的光化学反应机理的讨论:光氧化反应,这是一个既具有重要的理论意义,又具有广泛的应用价值,且与国民经济和人民生活密切相关的科学问题;双键的异构化反应,它是众多高技术、新材料的基础;光环合加成反应理论与中间体的捕获,涉及有机化学中的一个最重要理论问题,特别侧重分步光环合加成反应;分子基光功能配合物的光化学与光物理,它是在有机化学、无机化学和光学物理的基础上形成的一门前沿交叉学科;最后一章为固体表面光催化反应,这是当前最热门的课题之一,既具有重要的理论意义又具有实际意义和广泛的应用前景。

感谢中国科学院大学、中国科学院理化技术研究所,以及科学出版社同志的关心与支持,使本书得以出版。本书作者衷心感谢广大读者的厚爱,欢迎批评指正。

樊美公

2013年2月于上庄家园

目 录

前言

第 1 章 分子光化学导论	1
1.1 分子轨道	1
1.1.1 n 轨道	2
1.1.2 π 轨道和 π^* 轨道	2
1.1.3 σ 轨道和 σ^* 轨道	2
1.2 电子激发态	3
1.2.1 激发态的电子组态	3
1.2.2 激发态的多重态	4
1.2.3 激发态的能量	4
1.3 激发态的产生	5
1.3.1 Lambert-Beer 定律	5
1.3.2 Stark-Einstein 定律	5
1.3.3 吸收光谱	6
1.3.4 选择定则	6
1.4 激发态的衰减	7
1.4.1 Kasha 规则	7
1.4.2 辐射跃迁	7
1.4.3 无辐射跃迁	8
1.4.4 能量传递	8
1.4.5 电子转移	9
1.4.6 化学反应	9
1.4.7 Jablonski 图解	9
1.5 光化学发展的趋势	10
参考文献	10
第 2 章 激发态的产生及其分子内物理衰变理论	11
2.1 激发态的产生及相关问题	11
2.1.1 构造原理	11
2.1.2 光和分子的相互作用	13
2.1.3 选择规则	14

2.1.4	跃迁及激发态的表示方法	20
2.1.5	单重态与三重态的性质比较	21
2.1.6	$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	23
2.1.7	激发态与基态的性质比较	27
2.1.8	激发态的寿命	30
2.1.9	量子产率	32
2.2	激发态的衰变概述	33
2.3	辐射跃迁与光吸收的关系	34
2.4	荧光	37
2.4.1	荧光产生的条件	37
2.4.2	影响荧光的主要因素	38
2.4.3	荧光速率常数、强度、量子产率和荧光寿命	41
2.4.4	荧光光谱和斯托克斯频移	43
2.4.5	高级激发态发射的荧光	45
2.5	磷光	46
2.5.1	磷光的产生及磷光速率常数	46
2.5.2	磷光量子产率	47
2.5.3	磷光光谱	48
2.5.4	室温下液态溶液中的磷光	48
2.6	延迟荧光	49
2.6.1	E型延迟荧光	49
2.6.2	P型延迟荧光	50
2.7	激基缔合物和激基复合物	51
2.7.1	电荷转移络合物与电荷转移跃迁	51
2.7.2	激基缔合物及激基复合物的形成与特征	52
2.8	荧光技术的应用	54
2.9	非辐射跃迁理论	55
2.10	内转换	57
2.10.1	速率常数	57
2.10.2	量子产率	59
2.11	系间窜越	59
2.12	单分子过程的光物理动力学	63
	参考文献	65
第3章	分子激发态能量转移与电子转移	68
3.1	分子激发态能量转移	68

3.1.1	引言	68
3.1.2	能量转移的基本理论	69
3.1.3	能量转移的典型实例	84
3.1.4	能量转移的研究方法	88
3.2	分子激发态电子转移	96
3.2.1	引言	96
3.2.2	电子转移的基本理论	97
3.2.3	电子转移的研究方法	111
3.2.4	能量转移与电子转移的对比	124
3.3	能量转移与电子转移的竞争	125
3.3.1	引言	125
3.3.2	双组分体系中的能量转移和电子转移	125
3.3.3	能量转移理论	127
3.3.4	电子转移过程	129
3.3.5	能量转移与电子转移的一般动力学处理	129
3.3.6	能量向多个激发态转移	129
3.3.7	能量转移与电子转移的竞争	131
3.3.8	能量转移与电子转移竞争的实例	132
	参考文献	133
第4章	分子激发态反应动力学和超快过程研究	147
4.1	反应动力学基本原理	147
4.1.1	分子激发态的产生	147
4.1.2	激发态的失活途径	148
4.1.3	激发态能量传递与电荷转移	151
4.2	时间分辨光谱技术简介	152
4.2.1	飞秒时间分辨吸收	153
4.2.2	皮秒时间分辨荧光	154
4.3	酮缺陷和链间相互作用对聚芴类分子绿光发射的影响	155
4.3.1	非树状化聚芴薄膜和溶液中的发光行为	156
4.3.2	带芴酮缺陷聚芴 PFN 薄膜和溶液中的发光行为	158
4.3.3	树状化聚芴薄膜和溶液中的发光行为	161
4.3.4	芴酮缺陷和链间相互作用的协同效应	162
4.4	菌紫质光循环中视黄醛超快异构化过程	164
4.4.1	近红外区的全局拟合	165
4.4.2	激发态吸收 450nm 动力学曲线的分析	166

4.4.3	基态漂白 540nm 动力学曲线的分析	166
4.4.4	光产物 630nm 动力学曲线的分析	168
4.4.5	可见区受激荧光 710nm 动力学曲线的分析	168
	参考文献	169
第 5 章	光反应中间体及高级激发态的光化学	175
5.1	分步双激光技术与一般光化学方法	176
5.2	分步双激光技术的简介	176
5.3	激发态反应中间体的荧光光谱研究	178
5.3.1	自由基的荧光光谱	178
5.3.2	双自由基的荧光光谱	182
5.3.3	卡宾的发射光谱	184
5.4	激发态中间体的瞬态吸收	186
5.5	激发态中间体的单分子反应	190
5.5.1	单分子光裂解反应	190
5.5.2	分子内光裂解重排反应	192
5.5.3	单光子光电离	194
5.6	激发态反应中间体的分子间反应	195
5.6.1	氧与激发态自由基之间的反应	195
5.6.2	激发态自由基同烯烃的反应	196
5.6.3	激发态自由基同电子受体之间的反应	197
5.6.4	激发态自由基同电子给体之间的反应	198
5.6.5	卡宾的分子间反应	199
5.7	高级激发态	201
5.7.1	高级激发态——光物理	202
5.7.2	高级激发态的光化学	214
5.8	多光子过程理论	222
5.8.1	微扰方法	222
5.8.2	格林函数方法	233
	参考文献	240
第 6 章	光氧化反应	246
6.1	引言	246
6.1.1	氧原子和氧分子的电子结构和化学活性	246
6.1.2	光氧化反应的分类	248
6.2	自动氧化反应	249
6.2.1	自动氧化反应的动力学	249

6.2.2	引发	252
6.2.3	链传递	254
6.2.4	链终止	255
6.2.5	抗氧化剂	257
6.2.6	多不饱和脂肪酸的自动氧化	264
6.2.7	支链反应	270
6.2.8	金属催化的自动氧化反应	274
6.2.9	氮氧自由基催化的自动氧化反应	275
6.3	单重态氧反应	278
6.3.1	单重态氧的基本性质	278
6.3.2	单重态氧的产生	279
6.3.3	单重态氧的化学反应	283
6.3.4	杂环化合物的单重态氧反应	295
6.4	电子转移光氧化反应	309
6.4.1	经激发态反应物与氧的 CTC 或经激发态反应物与基态氧的电子转移进行的光氧化反应	310
6.4.2	经基态反应物与单重态氧进行电子转移而进行的光氧化反应	317
6.4.3	光诱导电子转移反应	323
6.4.4	激发态电子受体敏化剂引发的光氧化反应	325
6.5	分子筛以及某些超分子体系中的光氧化反应	355
6.5.1	分子筛中的光氧化反应	355
6.5.2	其他超分子体系中的光氧化反应	359
6.6	与单重态氧反应有关的化学发光现象	361
6.6.1	过氧化物反应中产生的单重态氧的化学发光	362
6.6.2	产生化学发光的能量要求	363
6.6.3	二氧杂环丁烷体系的化学发光	364
6.6.4	其他 CL 体系	370
6.6.5	化学发光在分析化学中的应用	374
6.7	生物体系中的光氧化反应	374
6.7.1	DNA 的氧化损伤	374
6.7.2	蛋白质的氧化损伤	382
6.7.3	光化学疗法	388
	参考文献	408
第 7 章	双键的异构化反应及其应用	445
7.1	碳-碳双键的异构化反应	445

7.1.1	一般理论分析	445
7.1.2	基态顺-反热异构化反应	446
7.1.3	光异构化或激发态异构化反应	447
7.2	氮-氮双键的异构化	462
7.2.1	偶氮苯类化合物	463
7.2.2	氨基偶氮苯类型	463
7.2.3	假1,2-二苯乙烯类型	464
7.2.4	偶氮苯的光异构化机制	464
7.3	碳-氮双键的异构化	468
7.3.1	含一个双键的异构化	468
7.3.2	碳-氮双键的单向光异构化	469
7.3.3	含两个碳-氮双键化合物的异构化	470
7.4	甲嵌衍生物的异构化反应	471
7.5	双键异构化的应用	473
7.5.1	离子识别	473
7.5.2	对映体的分离	473
7.5.3	光控蛋白和多肽的结构	474
7.5.4	光控树枝状化合物的定向药物输送	474
7.5.5	偶氮苯的异构化在光控分子机器中的应用	475
7.5.6	含偶氮苯衍生物的液晶材料的研究	475
	参考文献	475
第8章	光环合加成反应理论和反应中间体的捕获	478
8.1	碳-碳双键之间的分步光环合加成反应	478
8.1.1	芳烃中碳-碳不饱和键的光环合加成反应	480
8.1.2	α,β -烯酮的光环合加成反应	483
8.2	羰基和硫羰基参与的分步光环合加成反应	486
8.3	含碳氮双键化合物的分步光环合加成反应	491
8.4	协同光环合加成反应	505
	参考文献	508
第9章	分子基光功能配合物的光化学与光物理	513
9.1	配合物中的电子激发态	513
9.1.1	配体内的电荷跃迁	514
9.1.2	金属中心的电荷跃迁	514
9.1.3	配体到配体的电荷跃迁	514
9.1.4	配体到金属的电荷跃迁	515

9.1.5	金属到配体的电荷跃迁	515
9.1.6	金属-金属到配体的电荷跃迁	515
9.1.7	其他类型的电荷跃迁	515
9.2	金属有机配合物的光取代反应机制	516
9.2.1	压力对光诱导取代反应的影响	517
9.2.2	$M(\text{CO})_4(\text{phen})$ 和 PR_3 的光诱导取代反应机制	518
9.3	光致发光的Pt(II)多联吡啶配合物	526
9.3.1	多联吡啶Pt(II)配合物的电子光谱	528
9.3.2	光致发光多联吡啶Pt(II)配合物	528
9.3.3	光致发光多联吡啶Pt(II)配合物的应用	530
9.4	d^{10} 电子构型铜(I)和金(I)配合物的结构和光物理性质	533
9.4.1	$\text{Cu}(\text{NN})_2^+$ 和 $\text{Cu}(\text{PP})_2^+$ 类配合物	534
9.4.2	光致近紫外高能发射的 $\text{Au}_2(\text{dcpm})_2(\text{Y})_2$ ($\text{Y}=\text{ClO}_4^-$ 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^-) 配合物	537
	参考文献	539
第10章	固体表面光催化反应	549
10.1	非均相光催化反应	549
10.1.1	基本概念	549
10.1.2	反应机制	551
10.1.3	反应过程动力学	553
10.1.4	反应影响因素	556
10.2	光催化剂	561
10.2.1	TiO_2 的结构	561
10.2.2	能带弯曲和肖特基势垒	564
10.3	光催化剂的表面修饰	567
10.3.1	复合半导体	568
10.3.2	染料敏化	572
10.3.3	金属沉积	573
10.3.4	掺杂	579
10.3.5	多元化修饰技术	582
10.3.6	光催化剂的负载	584
10.3.7	量子点修饰	586
10.4	展望	587
	参考文献	589

第 1 章 分子光化学导论

光化学是研究处于电子激发态的原子、分子的结构及其物理化学性质的科学。现代分子光化学是一门多学科交叉的边缘学科,包括有机光化学、无机光化学、高分子光化学、生物光化学、光电化学和光物理等门类。现代光化学对电子激发态的研究所建立的新概念、新理论和新方法大大开拓了人们对物质认识的深度和广度,对了解自然界的光合作用和生命过程、对太阳能的利用、环境保护、开创新的反应途径、寻求新的材料提供了重要基础,在新能源、新材料和信息处理新技术等高新技术领域中发挥着越来越重要的作用。国际光化学研究的新动向之一,是人们利用光化学多年来在理论上的积累,解决当前高技术发展过程中所提出的种种新的课题。例如,高效光电转换材料和太阳能的利用,高密度、大容量的光信息记录、显示和存储材料,有机非线性光学材料,有机光导和超导材料,分子电子器件,高密度的超微细加工技术等。所以,现代光化学是一门既有重大理论意义,又有应用前景的前沿学科。

本书将对光化学和光功能材料研究的一些主要问题进行讨论,为以后章节叙述的方便,本章将对光化学的一些基本原理做一介绍。

1.1 分子轨道

按 LCAO-MO(linear combination of atomic orbital-molecular orbital)法,分子轨道是由构成分子的原子价壳层的原子轨道线性组合形成的。原子轨道和分子轨道可以用电子波函数描述。例如,两个相等的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 相互作用产生两个分子轨道:

$$\psi_1 = \phi_A + \phi_B \quad (1-1)$$

$$\psi_2 = \phi_A - \phi_B \quad (1-2)$$

其中一个分子轨道是成键的,它比原来的原子轨道更稳定,另外一个分子轨道是反键的,它比原来的原子轨道能量高。这种情况可用图 1.1 描述。

分子光化学中主要涉及五种类型的分子轨道:未成键电子 n 轨道、成键电子 π 和 σ 轨道、反键电子 π^* 和 σ^* 轨道。

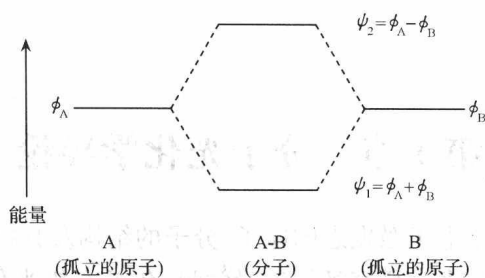


图 1.1 两个相等的原子轨道的相互作用

1.1.1 n 轨道

在含有杂原子的分子中,杂原子的未共用电子对在未成键轨道中,这种轨道不参与分子的成键体系。例如,在羰基化合物中,氧原子的未成键 2p 轨道(n 轨道)上有两个电子(图 1.2)。p 轨道是哑铃式的,在中心原子那里有一个节面。

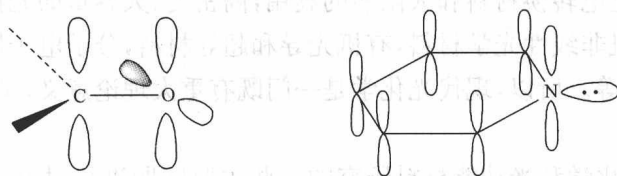


图 1.2 氧原子轨道电子示意图

1.1.2 π 轨道和 π^* 轨道

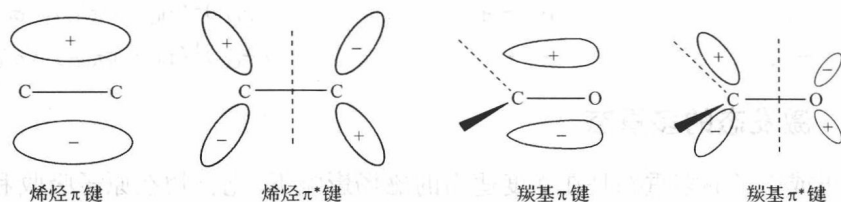
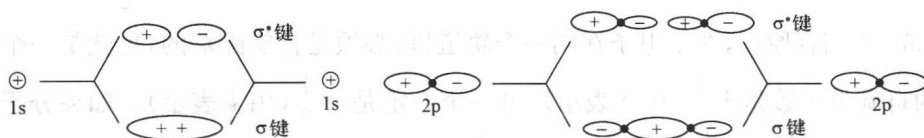
原子的 2p 轨道边靠边(平行)重叠,形成 π 轨道。通常这种轨道图像表示为 p 轨道的线性组合,在分子平面上有一个节面。在烯烃中, π 键电子在分子平面两侧对称分布。与 π 轨道相对应的是反键 π^* 轨道。如图 1.3 所示,两个 p 轨道的线性组合产生两个分子轨道,一个是成键轨道(π),另一个是反键轨道(π^*)。反键轨道能量比成键轨道能量高。

反键轨道有两个节面,一个在分子的平面(x,y)中,另一个在以 π 键相连的两个原子之间,与分子骨架(y,z)平面垂直。

与烯烃类似,羰基的 π 和 π^* 轨道如图 1.3 所示。 π 轨道中,电荷密度转向电负性比较强的氧原子, π^* 键中电子转向碳原子。

1.1.3 σ 轨道和 σ^* 轨道

σ 轨道是组成分子骨架的轨道。 σ 键比 π 键强。两个 s 轨道交盖,或一个 s 轨道和一个 p 轨道交盖,或两个 p 轨道交盖,都可以形成 σ 键。图 1.4 表示其中

图 1.3 羰基的 π 和 π^* 轨道图 1.4 σ 和 σ^* 轨道

两种。

1.2 电子激发态

1.2.1 激发态的电子组态

将电子填充到分子轨道上可得到分子的电子组态,例如,甲醛分子的基态可表示为

$$S_0 = (1s_0)^2 (1s_C)^2 (2s_0)^2 (\sigma_{CH})^2 (\sigma_{CH'})^2 (\sigma_{CO})^2 (\pi_{CO})^2 (n_O)^2 (\pi_{CO}^*)^0 (\sigma_{CO}^*)^0 \quad (1-3)$$

式(1-3)中每个括号右上角的数字表示该轨道上的电子数目,由于与化学反应最有关的是最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO),式(1-3)可以简化为

$$S_0 = (\pi_{CO})^2 (n_O)^2 (\pi_{CO}^*)^0 \quad (1-4)$$

光化学中电子激发态是指将一个电子由低能轨道转移到高能轨道所形成的状态。甲醛分子中 n 轨道上的一个电子可以被激发到 π^* 轨道上,这种激发被称为 $n \rightarrow \pi^*$ ($\pi^* \leftarrow n$) 跃迁。跃迁后所形成的状态称为 (n, π^*) 态,同样一个 π 电子可以被激发到 π^* 轨道,这种跃迁称为 $\pi \rightarrow \pi^*$ (或 $\pi^* \leftarrow \pi$) 跃迁,形成的状态为 (π, π^*) 态。

羰基化合物的激发态、跃迁及其电子组态如下:

激发态

n, π^*

电子跃迁

$n \rightarrow \pi^*$

电子组态

$(\pi_{CO})^2 (n_O)^1 (\pi_{CO}^*)^1 (\sigma_{CO}^*)^0$

n, σ^*	$n \rightarrow \sigma^*$	$(\pi_{CO})^2 (n_O)^1 (\pi_{CO}^*)^0 (\sigma_{CO}^*)^1$
π, π^*	$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^1 (n_O)^2 (\pi_{CO}^*)^1 (\sigma_{CO}^*)^0$

1.2.2 激发态的多重态

分子或原子的多重态是在强度适当的磁场影响下,化合物在原子吸收和发射光谱中谱线的数目。分子或原子光谱中呈现 $(2s + 1)$ 条谱线。这里, s 是体系内电子自旋量子数的代数和。一个电子的自旋量子数可以是 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。根据泡利(Pauli)不相容原理,两个电子在同一个轨道里,必须是自旋配对的,也就是一个电子的自旋量子数是 $+\frac{1}{2}$ (用 \uparrow 表示),另一个一定是 $-\frac{1}{2}$ (用 \downarrow 表示)。如果分子轨道里所有电子都是配对的($\uparrow\downarrow$),自旋量子数的代数和等于零, $(2s+1)$ 为1。多重态 $(2s+1)$ 是1的分子状态称为单重态,用符号S表示。大多数分子的基态都是单重态,但也有例外,最明显的是氧分子的基态是三重态。

如果分子中一个电子激发到能级较高的轨道上去,并且被激发的电子仍然保持其自旋方向不变,这时 s 仍然等于零,体系处在激发单重态。如果被激发的电子在激发时自旋方向发生了改变,不再配对, ($\uparrow\uparrow$)或($\downarrow\downarrow$),由于两个电子不在同一条轨道,不违背泡利原理,这时自旋量子数之和 $s = 1, 2s + 1 = 3$,体系处在三重态,用符号T表示。

激发态的电子组态和多重态是决定它的化学和物理性能的两个最重要的因素。例如, (n, π^*) 激发态的单重态和三重态,以及 (π, π^*) 三重激发态在化学反应中的性能类似于双自由基,而 (π, π^*) 单重态的化学性能类似于两性离子,也可以进行周环反应。羰基的激发态可用下述符号表示:

激发态	电子跃迁	电子组态
$^1(n, \pi^*)$	$n \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^2 (n_{O\uparrow})^1 (\pi_{CO\downarrow}^*)^1 = S_1$
$^3(n, \pi^*)$	$n \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^2 (n_{O\uparrow})^1 (\pi_{CO\uparrow}^*)^1 = T_1$
$^1(\pi, \pi^*)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO\downarrow})^1 (n_O)^2 (\pi_{CO\downarrow}^*)^1 = S_2$
$^3(\pi, \pi^*)$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO\uparrow})^1 (n_O)^2 (\pi_{CO\uparrow}^*)^1 = T_2$

1.2.3 激发态的能量

激发态的能量是决定激发态的化学和物理性质的另一个最重要的因素。一个分子的各种激发态的能量常用状态能级图来表示,图1.5中将单重态和三重态分别按能量高低的顺序排列起来,并按顺序编号,其中 S_0 表示分子的基态。为清楚起见,将不同多重态分别排列。

由图1.5可以看出,对于同一电子组态的激发态,单重激发态的能量比三重激

发态的能量要高,这是因为自旋相同的电子间的排斥力比自旋不同的电子间的排斥力小,这和洪德(Hund)规则——原子的电子组态应具有最大的多重度——是一致的。单重和三重激发态的能量差值的大小取决于所涉及轨道的空间重叠程度。当电子占据的轨道空间不重叠时,如羰基化合物的(n, π^*)激发态,单重态-三重态的能量差别小,一般为 $5 \sim 10 \text{kcal}^{①} / \text{mol}$; 当占据的轨道空间重叠时,如(π, π^*)激发态,单重态-三重态的能量差值较大,一般为 $30 \sim 70 \text{kcal} / \text{mol}$ 。

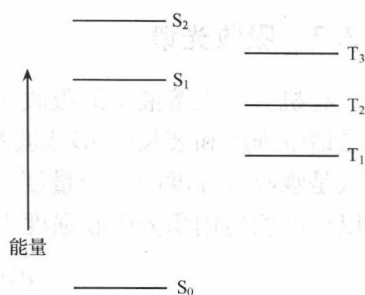


图 1.5 状态能级图

1.3 激发态的产生

有多种方法可以将基态的分子激发到激发态,如放电、电离辐射、化学激活(化学发光)等,但光化学中最常用的方法是分子吸收光产生激发态。本节主要讨论光激发。

1.3.1 Lambert-Beer 定律

在正常情况下,化合物的吸收特性可以用下述方程表示:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l} \text{ 或 } \lg(I_0/I) = \epsilon c l \quad (1-5)$$

式中, I_0 为入射单色光的强度; I 为透射光的强度; c 为样品浓度; l 为通过样品的光程长度; 消光系数 ϵ 为与化合物性质和所用光的波长有关的常数。当 c 用摩尔单位, l 用厘米时, ϵ 为摩尔消光系数。

只要不采用强度很大的光(如激光), Lambert-Beer 经验定律一般是适用的。用强光时,光照区域内的分子有一部分不是处于基态而是处于激发态,此时 Lambert-Beer 定律不适用。

1.3.2 Stark-Einstein 定律

在光化学发展的早期, Grotthus 和 Draper 提出“只有被分子吸收的光才可以引起光化学变化”。Stark 和 Einstein 用量子理论进一步完善了这个定律,提出“一个分子在吸收一个光子后即生成电子激发态”。在一般情况下,光化学反应是符合这个规律的,但在某些情况下则不然。例如,近年来发现用强激光束进行照射,一个分子可以连续吸收两个光量子,生成激发态。

① $1 \text{cal} = 4.184 \text{J}$ 。

1.3.3 吸收光谱

有机分子在溶液中的吸收光谱是在紫外-可见光谱仪上测定的。紫外光谱仪记录谱带强度和波长(nm)或波数(cm^{-1})的函数关系。最大吸收波长的摩尔消光系数是吸收带强度的一个量度。应用 Beer 定律可以得到吸收带强度。吸收强度可以更准确地用积分吸收强度表达,它是由全谱带范围内积分得到的。

$$\text{积分吸收强度} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu \quad (1-6)$$

式中, ν_1 和 ν_2 是吸收带边界的界限,以波数表示。

积分吸收强度与描述电子跃迁强度的基本理论单位振动强度 f 有关,最大允许的跃迁的振动强度的数值是 1。应用这个方程式可以计算任何一个吸收带的振动强度,并且可以将这个计算值与 1 比较,来判断产生这一能带的电子跃迁是允许的还是禁阻的。

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu \quad (1-7)$$

1.3.4 选择定则

一种电子跃迁是允许的还是禁阻的取决于跃迁过程中分子的几何形状和动量是否改变、电子的自旋是否改变、描述分子轨道的波函数是否对称以及轨道空间重叠的程度。

1. Franck-Condon 原理

由于质量的差别,组成分子的原子核的运动比电子的运动要慢得多,电子跃迁一般在 10^{-15} s 完成,在这个时间间隔内,原子核可以看做是不动的,即电子跃迁过程中,分子的几何形状和动量不变,这就是 Franck-Condon 原理。符合这个原理的跃迁是允许的,违背这个原理的跃迁是禁阻的。

2. 自旋选择定则

在电子跃迁过程中电子的自旋不能改变,符合这一规则的跃迁,如单重态 \rightarrow 单重态、三重态 \rightarrow 三重态跃迁是允许的,违背这一规则的跃迁,如单重态 \rightarrow 三重态、三重态 \rightarrow 单重态跃迁是禁阻的。

3. 宇称禁阻

宇称禁阻是由跃迁所涉及的轨道的对称性决定,分子轨道的对称性取决于描述分子轨道的波函数在通过一个对称中心反演时符号是否改变。波函数分为对称的(g)和反对称的(u)两类。通过对称中心反演,分子轨道的波函数改变符号,称