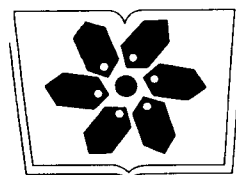


光化学基本原理 与 光子学材料科学

樊美公 等 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

光化学基本原理与光子学材料科学

樊美公 等 著

1025-1
62-117

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书分为3个部分。第1部分包括前5章,论述光化学基本原理,主要讨论激发态的基本性质,包括辐射跃迁和非辐射跃迁、能量转移、光致电子转移以及能量转移与电子转移之竞争等。第2部分包括第6~9章,主要论述激发态的化学反应,包括激发态反应动力学和超快过程、反应中间体的激发态和高级激发态的反应,并以双键的光异构化和分步光环合加成为典型例子,结合基本理论深入讨论了光化学反应机理。第3部分包括其余8章,主要讨论光子学材料科学中20世纪90年代蓬勃发展的一些研究领域,从理论与实践相结合的角度,既论述基本理论,又涉及器件研制与性能测试。本书收录了1400余条有价值的参考文献,为读者查阅原始资料提供了方便。

本书可供在光化学、光物理、材料科学和光信息存储与显示等光电子技术领域从事基础研究、开发研究的工程技术人员阅读。本书还可作为相关专业的研究生和高年级大学生的教学参考书,部分内容已在中国科学技术大学研究生院(北京)试作教学材料多年,取得了良好的教学效果。

图书在版编目(CIP)数据

光化学基本原理与光子学材料科学/樊美公等著.

-北京:科学出版社,2001

ISBN 7-03-008136-6

I. 光... II. 樊... III. ①光化学②光子-材料科学 IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第06465号

31127/18

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年2月第一版 开本:787×1092 1/16

2001年2月第一次印刷 印张:27

印数:1—2 800 字数:619 000

定价:54.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

前 言

我国分子光化学的系统研究与教学已有 20 年的历史。先后已有三本译著出版。G. Poter 的《闪光光解原理和技术》开创了分子光化学的先河。1978 年, N. J. Turro 的《现代分子光化学》从理论和反应机理两个方面进行了系统的论述。1993 年, 美国化学会化学评论杂志 *Chemical Review* 出版了光化学专集, 其中包括序言和 23 个专题, 全面总结了 1993 年以前的光化学成就。而本书是第一本国人编著的光化学基本原理和光子学材料科学的专著和教学参考书。

人类认识到光能可以诱导很多化学反应已有很长历史。然而, 直到 20 世纪 30 年代, 人们对光化学的认识和研究还是零散的、不系统的。30~50 年代建立了一些光化学基本定则, 50~70 年代, 随着光化学的发展, Marcus 电子转移理论和分子轨道对称守恒原理的建立以及一系列现代实验技术, 如“短脉冲”光解和激光技术, 磁共振技术包括 ESR, NMR, CIDNP 和 CIDEP 等方法的建立, 使光化学的研究可以在分子水平上进行, 从而诞生了现代分子光化学。20 世纪 80 年代以来, 皮秒 (ps) 和飞秒 (fs) 脉冲激光技术在光化学中的应用, 导致对一系列超快反应和分子动态过程的深入研究和理解以及对反应过渡态的构型、光谱和衰减过程的认识和理解; 导致对光化学理论的逐步深化和完善。超分子、分子聚集体和纳米光化学以及以光子为信息和能量载体的应用研究, 如光信息存储与显示器件、非线性光学器件、光折变器件、发光器件、光能和光电转换器件以及相关的光子学材料获得了很大发展。光子学从 20 世纪 70 年代诞生以来, 前 20 年是以无机材料为主, 近 10 年来, 有机光子学材料的研究与开发获得了重大突破。

中国科学技术大学和中国科学院研究生院, 在研究生教学中从一开始就很重视光化学的教育, 先后开设了三门有关课程, 它们是“有机光化学”、“光诱导反应机理新进展”和“激发态物理化学”。1994 年, 又创建了“光功能材料化学”, 讲授光子学材料, 特别是有机光子学材料的一些新成就和发展趋势。

本书主要是以近 10 年来光化学的基础和应用研究以及光子学材料的最新成果为素材的专著, 又是多年来教学工作的总结。本书大致分为三个部分。

光化学原理部分共五章, 分别论述光化学的基本理论问题, 主要讨论分子激发态的基本性质, 包括辐射跃迁和非辐射跃迁、能量转移、电子转移以及能量转移和电子转移之竞争。分别由佟振合、张建成、朱晋昌、沈涛和樊美公等专家撰写。

第六至九章, 分别论述激发态的化学反应, 包括激发态分子反应动力学和超快过程; 围绕高级激发态和反应中间体的激发态讨论一些新反应、新理论及其与高技术新材料的关联; 第八章和第九章选取了双键的光异构化反应和分步光环合加成反应为典型例子, 结合基本理论深入讨论光化学反应机理。分别由何勇、樊美公、孔繁敖、朱爱平和樊平等专家撰写。

光子学材料科学部分共八章, 从理论和应用两个方面进行了深入讨论。第十章光子

学微结构，可以认为是这部分的一个导论。第十一至十五章选取了一些典型的光子学材料分别进行论述。第十六章的讨论是针对信息科学中的一个前沿领域——光子存储原理和材料。第十七章为半导体和纳米材料，是当前的热门研究领域，分别由张光寅、明阳福、樊美公、沈玉全、邱玲、王雪松、张宝文、曹怡、吴世康、王利祥、景遐斌、王佛松、潘桂兰、姚建年和杨永安等专家撰写。

本书对从事光化学、光物理、材料科学和光电子技术等领域的基础研究、开发研究和工程技术人员提供了理解相关基本理论和技术的途径，又可做为化学、材料、信息和光电子学等领域的研究生和本科相关专业的教学参考书。该书收录了 1400 多条近期参考文献，对读者查阅原始资料有重要的参考价值。

由于作者水平有限，撰写错误在所难免，衷心欢迎有关专家和各界朋友批评指正。

樊美公

一九九九年七月

致谢：本书获得了中国科学院出版基金、国家自然科学基金相关项目和国家重点基础研究 973 项目（G1999 0330）的资助与扶持，并得到中国科学院感光化学研究所的关心、支持与资助；在立论和章节设置等方面得到了王佛松院士、张滂院士和佟振合院士的鼓励、指导和帮助。作者们表示衷心感谢。

目 录

前 言	xi
第一章 光化学基本原理	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	3
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	5
1.3.4 选择定则	5
1.4 激发态的衰减	6
1.4.1 Kasha 规则	6
1.4.2 辐射跃迁	7
1.4.3 无辐射跃迁	7
1.4.4 能量传递	7
1.4.5 电子转移	8
1.4.6 化学反应	8
1.4.7 Jablonski 图解	8
1.5 光化学发展的趋势	9
第二章 激发态的辐射跃迁与非辐射跃迁	10
2.1 吸收和辐射的关系	10
2.2 荧光	12
2.2.1 荧光产生的条件	12
2.2.2 影响荧光的主要因素	13
2.2.3 荧光强度、量子产率、速率常数和荧光寿命	14
2.2.4 荧光光谱和斯托克位移	15
2.2.5 高级激发态发射的荧光	16
2.3 磷光	16
2.3.1 磷光的产生及磷光速率常数	16
2.3.2 磷光量子产率	16
2.3.3 磷光光谱	17
2.3.4 室温下液态溶液中的磷光	17

2.4 延迟荧光	18
2.4.1 E型延迟荧光	18
2.4.2 P型延迟荧光	19
2.5 激基缔合物和激基复合物	19
2.6 无辐射跃迁理论	20
2.7 内转换	21
2.7.1 内转换速率常数	22
2.7.2 内转换量子产率	23
2.8 系间窜越	23
2.9 单分子过程的光物理动力学	27
第三章 激发态能量转移	29
3.1 概述	29
3.2 能量转移的基本理论	30
3.2.1 辐射能量转移	30
3.2.2 无辐射能量转移	30
3.3 能量转移的典型实例	43
3.3.1 Förster 机理的实例	43
3.3.2 交换机理的实例	44
3.3.3 通过键的超交换机理的实例	45
3.3.4 激子转移的实例	45
3.4 能量转移的研究方法	46
3.4.1 能量转移的实验研究方法	46
3.4.2 能量转移的理论研究方法	49
第四章 光致电子转移	58
4.1 概述	58
4.2 相关的概念和理论	59
4.2.1 激发态失活的途径	59
4.2.2 电子转移中的自由能变化 (ΔG)	60
4.2.3 Weller 理论与 Marcus 理论的比较	61
4.2.4 势能面	62
4.2.5 与电子转移有关的速率数据	62
4.2.6 Franck-Condon 原理	62
4.2.7 逆电子转移	63
4.2.8 激基复合物和激基缔合物	63
4.3 研究方法和实验范例	63
4.3.1 闪光光解检测	63
4.3.2 电子自旋共振 (ESR) 和自旋捕获方法	64
4.3.3 化学诱导动态核极化 (CIDNP) 方法	64
4.3.4 其他实验方法	64
4.3.5 光致电子转移反应的一些实际考虑	64
4.3.6 给体 (D) 与受体 (A) 之间的距离	65

4.3.7 光致电子转移与其他过程之间的竞争	65
4.3.8 环境效应	65
第五章 激发态能量转移与电子转移的竞争	68
5.1 概述	68
5.2 双组分体系中的能量转移和电子转移	68
5.2.1 电子能量转移	68
5.2.2 光诱导电子转移	68
5.2.3 电荷转移发光	69
5.2.4 电荷复合化学发光	70
5.3 能量转移理论	70
5.3.1 经典的能量转移理论	70
5.3.2 经相遇复合物的能量转移	71
5.4 电子转移过程	71
5.5 能量转移与电子转移的一般动力学处理	71
5.6 能量向多个激发态转移	72
5.6.1 相遇复合物有相同多重度的转移	72
5.6.2 相遇复合物有不同多重度的转移	73
5.7 能量转移与电子转移的竞争	73
5.8 能量转移与电子转移竞争的实例	74
第六章 分子激发态反应动力学和超快过程研究	77
6.1 纳秒量级的激发态反应动力学	77
6.1.1 光激发过程	77
6.1.2 辐射和非辐射速率	77
6.1.3 双分子过程	79
6.1.4 激基缔合物和激发复合物体系	81
6.1.5 Stern-Volmer 方程式	82
6.2 飞秒量级的超快动力学	83
6.2.1 飞秒荧光亏蚀谱的实验方法	84
6.2.2 飞秒时间分辨荧光亏蚀谱的理论描述方法	87
6.2.3 液相染料分子的超快振动弛豫	89
6.2.4 酞菁和卟啉分子超快内转换	93
第七章 光反应中间体及高级激发态的光化学	103
7.1 分步双激光技术与一般光化学方法	103
7.2 分步双激光技术的简介	104
7.3 激发态反应中间体的荧光光谱研究	105
7.3.1 自由基的荧光光谱	106
7.3.2 双自由基的荧光光谱	109
7.3.3 卡宾的发射光谱	110
7.4 激发态中间体的瞬态吸收	111
7.5 激发态中间体的单分子反应	115
7.5.1 单分子光裂解反应	115

7.5.2 分子内光裂解重排反应	116
7.5.3 单光子光电离	118
7.6 激发态反应中间体的分子间反应	119
7.6.1 氧与激发态自由基之间的反应	120
7.6.2 激发态自由基同烯烃的反应	120
7.6.3 激发态自由基同电子受体之间的反应	121
7.6.4 激发态自由基同电子给体之间的反应	122
7.6.5 卡宾的分子间反应	123
7.7 高级激发态研究	124
7.7.1 强制 Norrish I 型反应	124
7.7.2 高级激发态的键断裂	126
7.7.3 高级激发态的光电离	126
7.7.4 高级激发态的光异构化反应	127
7.7.5 高级激发三重态的能量转移	128
7.8 发展前景与高技术	128
第八章 分步光环合加成和反应中间体的捕获	131
8.1 碳-碳双键之间的光环合加成反应	131
8.1.1 芳烃中碳-碳不饱和键的光环合加成反应	133
8.1.2 α , β -烯酮的光环合加成反应	135
8.2 羰基和硫羰基参与的光环合加成反应	137
8.3 含碳氮双键化合物的光环合加成反应	141
第九章 双键的异构化反应	157
9.1 碳-碳双键的异构化反应	157
9.1.1 一般理论分析	157
9.1.2 基态顺-反热异构化反应	158
9.1.3 光异构化或激发态异构化反应	159
9.2 氮-氮双键的异构化	171
9.2.1 偶氮苯类化合物	171
9.2.2 氨基偶氮苯类型	171
9.2.3 假 1, 2-二苯乙烯类型	172
9.2.4 偶氮苯的光异构化机理	172
9.3 碳-氮双键的异构化	175
9.3.1 含一个双键的异构化	175
9.3.2 碳-氮双键的单向光异构化	177
9.3.3 含两个碳-氮双键化合物的异构化	177
9.4 甲嵌衍生物的异构化反应	178
第十章 光子学微结构	181
10.1 概述	181
10.2 光子学微结构的种类与发展现状	181
10.3 光子学微结构研究的新课题	185
10.3.1 周期极化非线性光学晶体与变频激光器	185

10.3.2	非线性光子晶体与光控光器件	185
10.3.3	红外半导体非线性光学晶体与中红外可调谐激光器研究	185
10.3.4	光折变晶体的缺陷态控制工程方法与动态相位栅光子器件	185
10.3.5	可集成微腔微结构与微腔激光器阵列	185
10.3.6	光敏光纤的折射率工程化与全光纤集成光子器件	185
10.3.7	激光脉冲感应瞬态折射率突变新效应、新材料与新器件	185
10.3.8	有机聚合物与玻璃态介质的全光极化与非线性光子器件	185
10.3.9	多功能集成光子器件	186
10.4	结束语	186
第十一章	有机光致变色材料	187
11.1	概述	187
11.1.1	光致变色定义	187
11.1.2	光致变色研究的发展历史	189
11.1.3	主要的有机光致变色体系简介	190
11.2	俘精酸酐家族化合物	193
11.2.1	引言	193
11.2.2	芳香环取代俘精酸酐	196
11.2.3	杂环取代俘精酸酐	199
11.2.4	俘精酸酐衍生物	204
11.2.5	俘精酸酐的分子结构与光致变色性能之间的关系	208
11.2.6	杂环俘精酸酐在聚合物中的光致变色	211
11.2.7	光致变色机理	211
11.3	二芳基乙烯类光致变色体系	214
11.3.1	二芳杂环基乙烯的结构及合成方法	214
11.3.2	二芳基乙烯类化合物的光致变色性能	217
11.3.3	二芳基乙烯类化合物的光致变色反应机理	220
11.4	吡喃类化合物	221
11.4.1	萘并吡喃	221
11.4.2	芳杂环并吡喃	223
11.5	螺吡喃和螺噁嗪	226
11.5.1	螺吡喃	226
11.5.2	螺噁嗪	228
11.6	光致变色化合物的酸致变色	235
11.6.1	螺噁嗪与盐酸形成的变色产物的吸收光谱	236
11.6.2	酸致变色产物的光致变色	237
11.6.3	螺噁嗪的酸致变色、光致变色与热致变色	237
11.7	光致变色希夫碱	238
11.7.1	晶体结构与光致变色和热致变色的关系	238
11.7.2	双希夫碱类化合物	240
11.7.3	希夫碱的光致变色反应机理	240
11.7.4	光致变色产物和热致变色产物的结构	242
11.8	光致变色材料的应用	243

11.8.1	光信息存储与光致变色材料	243
11.8.2	生物分子活性的光调控	244
11.8.3	光致变色超分子	245
11.8.4	露光计	245
11.8.5	自显影感光胶片和全息摄影材料	246
11.8.6	光计算	246
11.8.7	防护与装饰材料	246
11.8.8	印刷板和印刷电路	246
11.8.9	伪装材料	246
11.8.10	防伪和鉴伪	246
第十二章	有机非线性光学材料和器件	260
12.1	有机非线性光学材料的分子设计、分子非线性可极化率与频率因子和分子跃迁频率的关系	260
12.1.1	引言	260
12.1.2	实验	260
12.1.3	结果和讨论	261
12.2	有机电光材料研究的近期进展和应用前景	267
12.2.1	引言	267
12.2.2	稳定性问题	268
12.2.3	光学损耗问题	270
12.2.4	电光系数的提高	271
12.2.5	结束语	271
12.3	含推拉型偶氮苯侧基的系列——聚酰亚胺二阶非线性光学材料的合成及表征	272
12.3.1	引言	272
12.3.2	实验	273
12.3.3	结果与讨论	274
12.4	具有非线性光学活性的偶氮类聚酯的合成及其表征	277
12.4.1	引言	277
12.4.2	实验	278
12.4.3	结果与讨论	280
12.5	三阶非线性光学材料, 新型氧钒酞菁的光学克尔效应及其弛豫动力学分析	283
12.6	有机/聚合物电光调制器及其他光子学组件的应用和研制进展	286
12.6.1	聚合物电光调制器和它们在社区电视 (CATV) 等低带宽系统中的应用	286
12.6.2	高速网络用聚合物调制器	287
12.6.3	调制器是相控阵的主要组件, 相控阵的全聚合物延迟线网络	288
12.6.4	计算机系统平行互连用聚合物调制器阵列	288
12.6.5	聚合物热光开关和超快全光开关	288
12.6.6	光学泵浦的以及电驱动的聚合物激光	289
12.6.7	光学互连聚合物技术	290
12.6.8	有机光子学器件制备技术的发展	291

12.6.9 有机/聚合物材料热稳定性问题的简单评估	291
第十三章 新型高分子光折变材料	296
13.1 概述	296
13.2 高分子光折变材料的必要组分及性能表征	298
13.2.1 高分子光折变材料的必要组分及相互间能级关系	298
13.2.2 高分子光折变材料的性能表征	299
13.2.3 外电场对高分子光折变材料的影响	301
13.3 高分子光折变材料	302
13.3.1 以非线性光学聚合物为基础的高分子光折变材料	302
13.3.2 以光导性聚合物为基础的高分子光折变材料	306
13.3.3 全功能型高分子光折变材料	310
13.4 高分子光折变材料中的取向增强作用	313
13.5 高分子光折变材料展望	314
第十四章 荧光探针和荧光化学敏感器	319
14.1 分子内共轭的电荷转移化合物的辐射衰变与非辐射衰变	320
14.2 分子内共轭的电荷转移化合物的环境效应和其作为探针应用的根据	323
14.3 分子信号系统与荧光化学敏感器的发展与应用	326
14.4 荧光化学敏感器中的信息传递机制	326
14.4.1 $n\pi^*$ 激发态发光体的应用	326
14.4.2 $\pi\pi^*$ 激发态发光体的应用	327
14.4.3 金属中心 (MC) 激发态	327
14.4.4 电荷转移 (CT) 激发态	328
14.5 激基缔合物与激发单体发光强度的转变	331
14.6 荧光化学敏感器分子内的接受体问题	332
14.7 羧酸和羧酸盐的络合	336
第十五章 有机/高分子电致发光材料与器件	342
15.1 概述	342
15.1.1 历史背景	342
15.1.2 快速发展	342
15.2 有机/高分子电致发光原理	344
15.2.1 载流子注入	344
15.2.2 载流子传输	345
15.2.3 载流子复合与激子形成	346
15.2.4 激子衰减与发光	346
15.3 有机电致发光材料和传输材料	346
15.3.1 有机电致发光材料	346
15.3.2 有机空穴传输材料	349
15.3.3 有机电子传输材料	350
15.4 高分子电致发光材料和传输材料	351
15.4.1 聚苯乙烯撑	351
15.4.2 聚噻吩	355

15.4.3 聚对苯撑和聚烷基芴	355
15.4.4 高分子空穴传输材料	357
15.4.5 高分子电子传输材料	357
15.5 器件结构	359
15.5.1 单层结构器件	359
15.5.2 多层结构器件	360
15.5.3 量子阱结构器件	361
15.5.4 微腔结构器件	361
15.6 器件性能	362
15.6.1 发光颜色	362
15.6.2 发光效率	362
15.6.3 稳定性和寿命	364
15.7 展望	365
15.7.1 材料分子工程	365
15.7.2 电子结构和电子能态	365
15.7.3 激发态和激发过程	365
15.7.4 相态和界面	366
15.7.5 老化和稳定性	366
第十六章 光子型信息存储原理和材料	371
16.1 光子存储原理和材料的物理化学特性	372
16.1.1 光子烧孔	372
16.1.2 电子俘获	372
16.1.3 光折变存储	373
16.1.4 光致变色存储	373
16.2 光子存储的记录方式和特点	374
16.2.1 斑点式	374
16.2.2 矢量式	374
16.2.3 图像式	374
16.2.4 全息式	374
16.3 有机光致变色化合物用作光存储介质	374
16.4 可擦重写光致变色光盘的研制	375
16.4.1 可擦重写光致变色光盘的工作原理	375
16.4.2 光致变色盘片的制备	375
16.5 体相三维光存储	377
16.5.1 双光子存储原理	378
16.5.2 三维空间内写入、读出信息	379
16.5.3 三维体相存储材料	381
16.6 光子存储的发展方向	384
第十七章 半导体和纳米材料	387
17.1 概述	387
17.2 过渡金属氧化物半导体光致变色材料	388

17.2.1 简介	388
17.2.2 MoO_3 , WO_3 的光致变色	389
17.2.3 小结	395
17.3 过渡金属氧化物的电致变色	395
17.3.1 简介	395
17.3.2 组成	396
17.3.3 机理研究	400
17.3.4 器件开发	403
17.3.5 其他	405
17.3.6 小结	406
17.4 二氧化钛薄膜及纳米颗粒——环境治污明星	406
17.4.1 简介	406
17.4.2 实际应用	408
17.5 半导体光诱导特性在绝缘体表面金属化的应用	410
17.6 展望	412

第一章 光化学基本原理

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、环境的保护、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,是人们充分地注意到利用光化学多年来在理论上的积累,来解决当前高技术发展过程中所提出的种种新的课题,诸如: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、显示和存贮材料,有机非线性光学材料,有机光导和超导材料,分子电子器件,高精度的超微细加工技术等等。所以,现代光化学是一门既有重大理论意义、又有重大应用前景的前沿学科。

本书将对光化学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作一介绍。

1.1 分子轨道

按 LCAO-MO 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:

$$\Psi_1 = \phi_A + \phi_B$$

$$\Psi_2 = \phi_A - \phi_B$$

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。

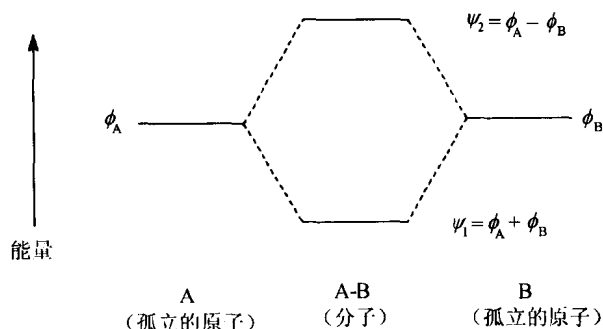


图 1.1 两个相等的原子轨道的相互作用

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。

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(见图 1.2)。 p 轨道是哑铃式的,在中心原子那里有一个节面。

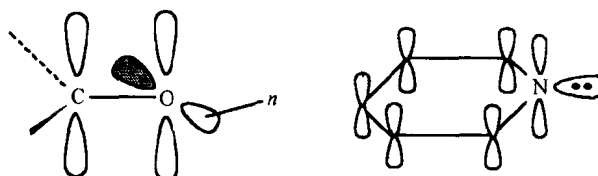


图 1.2

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。通常这种轨道用图像表示为 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)成垂直。

与烯烃类似,羰基的 π 和 π^* 轨道也表示在图 1.3 中, 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。

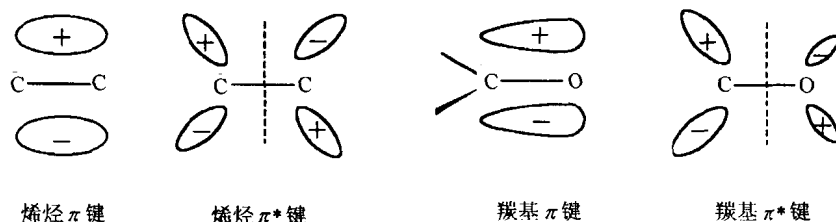


图 1.3

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 表示其中两种。

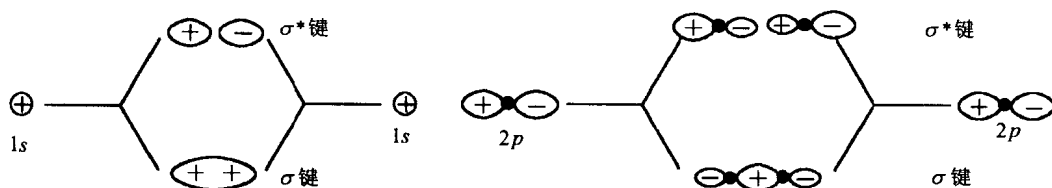


图 1.4

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如下:

$$S_0 = (1s_O)^2(1s_C)^2(2s_O)^2(\sigma_{CH})^2(\sigma_{CH}^*)^2(\sigma_{CO})^2(\pi_{CO})^2(n_O)^2(\pi_{CO}^*)^0(\sigma_{CO}^*)^0$$

上式中每个括号右上脚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有轨道和最低空轨道,上式可以简化为:

$$S_0 = (\pi_{CO})^2(n_O)^2(\pi_{CO}^*)^0$$

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 $n \rightarrow \pi^*$ (或 $\pi^* \leftarrow n$) 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	电子跃迁	电子组态
n, π^*	$n \rightarrow \pi^*$	$(\pi_{CO})^2(n_O)^1(\pi_{CO}^*)^1(\sigma_{CO}^*)^0$
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 $+1/2$ 或 $-1/2$ 。根据 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 $+1/2$ (用 $\uparrow$ 表示),另一个一定是 $-1/2$ (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,