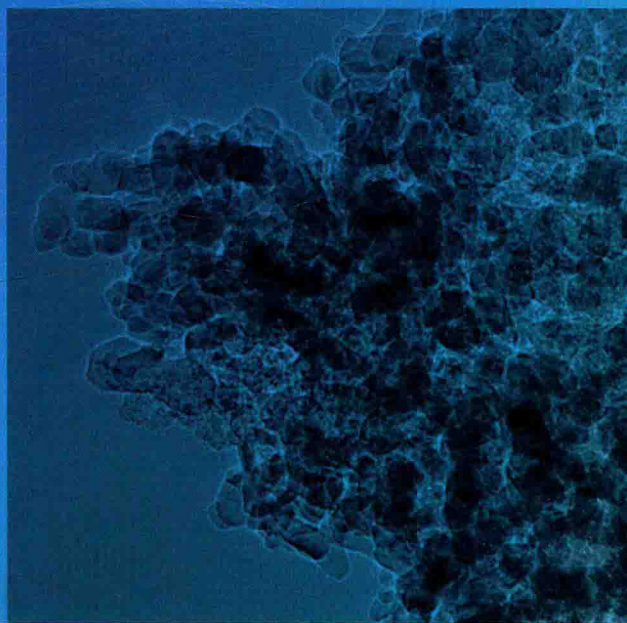


崔玉民 陶栋梁 李慧泉 著

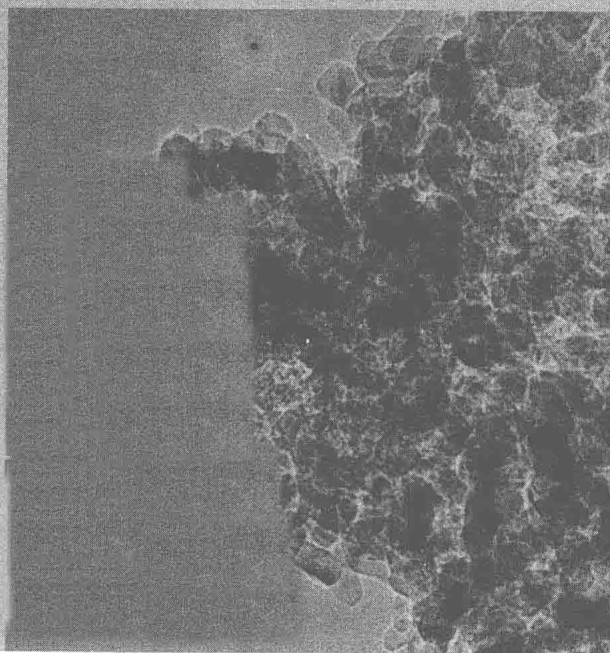


二氧化钛光催化技术

ERYANGHUATAI | GUANGCUI | HUAJI | SHU

中国书籍出版社

崔玉民 陶栋梁 李慧泉 著



二氧化钛光催化技术

ERYANGHUATAI GUANGCUIHUATECHU

中国书籍出版社

图书在版编目(CIP)数据

二氧化钛光催化技术/崔玉民,陶栋梁,李慧泉著. —北京:

中国书籍出版社,2010.12

ISBN 978-7-5068-2384-5

I. ①二… II. ①崔… ②陶… ③李… III. ①二氧化钛—光催化
IV. ①O614.41 ②O644.11

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第262138号

责任编辑/王哲

责任印制/孙马飞 张智勇

封面设计/中联华文

出版发行/中国书籍出版社

地址:北京市丰台区三路居路97号(邮编:100073)

电话:(010)52257142(总编室) (010)52257154(发行部)

电子邮箱:chinabp@vip.sina.com

经销/全国新华书店

印刷/北京天正元印务有限公司

开本/710毫米×1000毫米 1/16

印张/14

字数/252千字

版次/2010年12月第1版 2010年12月第1次印刷

定价/30.00元

前 言

全球性的环境污染与生态破坏，使人们对全新无污染的清洁生产给予极大关注。当前人类对化学家们的要求，大致归结为：1. 合理开发和利用能源；2. 提供性能优异的新材料；3. 保护环境。光催化技术是一种新兴高效节能现代绿色环保技术，光催化技术是在催化剂的作用下，利用光辐射将污染物分解为无毒或毒性较低的物质的过程。在众多的光催化剂之中， TiO_2 以其催化性能优良、化学性能稳定、安全无毒、无副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用。从 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现受光照射的 TiO_2 微粒可使水持续地发生氧化还原反应，到美国和西班牙研究者开发的悬浮 TiO_2 水处理系统。从微弱光下环境自净材料的研究和 TiO_2 双亲特性的发现，直到前不久日本学者通过 N 掺杂制备的激发波长在可见光范围内的催化剂，半导体光催化技术以其强氧化性和能利用太阳光等特点吸引着众多学者。当前，由于人们对引用水中微污染有机物和空气中挥发性有机物等的关注，以及持久性污染物和内分泌干扰物概念的提出，具有潜在应用价值的光催化技术更加成为环境保护、化学合成和新材料等领域的研究热点。该技术具有结构简单、操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染等优点。

本书第 1 章阐述了二氧化钛光催化技术发展过程；第 2 章主要阐述 TiO_2 光催化反应机理；第 3 章着重阐述未掺杂二氧化钛光催化剂制备方法及其表征；第 4 章讲述影响二氧化钛光催化活性的因素；第 5 章讲述非金属改性二氧化钛光催化材料制备方法及其表征。

本书是著者根据多年从事 TiO_2 光催化技术科研和教学经验，参考国内外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成。目前，国内关于 TiO_2 光催化方面的专著较少见，该著作既具有较高的理论参考价值，又有较为广泛的应用价值，它既可提供科研部门相关专业的科研人员作为学术研究参考，也可供高等院校相关专业的本科生和研究生作为教学用书或参考书。

由于著者的学识水平所限，书中难免有错误或不当之处，还望读者给予批评指正！[本专著得到安徽高校省级自然科学研究重点项目（KJ2010A254）和安徽省科技计划项目（No. 090518026）共同资助]

著者：崔玉民，陶栋梁，李慧泉
2010年8月于阜阳师范学院

目 录

CONTENTS

第1章 绪论	1
第2章 二氧化钛光催化反应原理	4
§ 2.1 光化学基本原理	/ 4
§ 2.2 半导体光催化反应理论	/ 12
第3章 未掺杂二氧化钛光催化剂	30
§ 3.1 普通氧化钛制备	/ 30
§ 3.2 高活性二氧化钛纳米粒子的制备及表征	/ 31
§ 3.3 二氧化钛功能薄膜制备及表征	/ 46
§ 3.4 纳米管二氧化钛	/ 59
§ 3.5 纳米 TiO ₂ 材料应用	/ 69
第4章 影响二氧化钛光催化活性的因素	89
§ 4.1 半导体光催化剂晶型的影响	/ 89
§ 4.2 半导体光催化剂晶粒尺寸的影响	/ 93
§ 4.3 半导体光催化剂表面沉积贵金属的影响	/ 96
§ 4.4 耦合半导体对光催化反应活性的影响	/ 104
§ 4.5 离子修饰对光催化反应活性的影响	/ 106
§ 4.6 半导体的光敏化对光催化反应活性的影响	/ 123
§ 4.7 电化学辅助光催化法对光催化反应活性的影响	/ 125

§ 4.8 半导体与粘土交联对光催化反应活性影响	/ 129
§ 4.9 半导体表面羟基及表面结构对光催化反应活性影响	/ 131
第5章 非金属改性二氧化钛光催化材料	139
§ 5.1 氮掺杂 TiO ₂	/ 140
§ 5.2 S 的掺杂 TiO ₂	/ 153
§ 5.3 C 掺杂 TiO ₂	/ 164
§ 5.4 P 掺杂 TiO ₂	/ 173
§ 5.5 F 掺杂二氧化钛	/ 178
§ 5.6 碘掺杂 TiO ₂	/ 188
参考文献	200

第 1 章

绪 论

随着现代科学技术的发展，人类对能量的需求量越来越大，而矿物燃料的开采已有日趋涸竭之势，因而对新能源的开发和利用成为众所关注的重要课题。占地球上总能量 99% 以上的太阳能，取之不尽，用之不竭，又不污染环境，是人类将来所利用能量的最大源泉。

光催化技术是一个崭新的技术领域，是光化学与催化化学的结合产物。光催化是在催化剂存在下所进行的光化学反应。当半导体光催化剂（如 TiO_2 等）受到能量大于禁带宽度（ E_g ）的光照射时，其价带上的电子（ e^- ）受到激发，越过禁带进入导带，在价带留下带正电的空穴（ h^+ ）。光生空穴具有强氧化性，光生电子具有强还原性，二者可形成氧化还原体系。当光生电子—空穴对在离半导体表面足够近时，载流子向表面移动到达表面，活泼的空穴、电子都有能力氧化和还原吸附在表面上的物质。光催化反应的特点是在光辐射下，激发催化剂分子或激发催化剂与反应物分子之间形成络合物，从而把光能转换为化学能，推动化学反应的进行。

在光催化及光电催化研究过程中，常采用金属氧化物（例如： TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 等）和金属硫化物（例如： CdS 、 MoS_2 等）为光催化剂。尤其 TiO_2 以其催化性能优良、化学性能稳定、安全无毒副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用^[1]。该催化剂光催化反应的研究领域非常广泛，如光解水制氢、合成氨、固定二氧化碳、有机合成、环境保护等方面。崔玉民^[2]在其论文中提到光催化技术是一种新兴的高效节能现代污水处理技术，他从离子修饰机理角度解释了离子修饰提高 TiO_2 光催化活性的原因。朱良俊等^[3]讨论了影响 TiO_2 薄膜光催化活性的主要因素：（1） TiO_2 薄膜的厚度与镀膜次数有较好的线性关系；（2）贵金属沉积可提高 TiO_2 薄膜光催化剂表面光生载流子的分离效率；（3）金属离子掺入 TiO_2 薄膜晶格中可能引起晶格位置缺陷或改变结晶度，从而使光催化性能得以改善。崔玉民^[4]从贵金属负载机理角度解释了贵金属负载提高 TiO_2 光催化活性的原因。崔玉民等^[5]以钨酸钠为主要原

料, 通过气液反应制备纳米 WO_3 粉体, 并运用 XRD, FT-IR 等手段对催化剂进行了表征。以 500W 氙灯为光源, 甲基橙的脱色为模型反应, 研究了纳米 WO_3 粉体的光催化活性。李红^[6] 利用溶胶—凝胶法自制 TiO_2 光催化剂, 采用悬浮体系, 研究了偶氮染料酸性红 B 的光催化降解过程。李娄刚^[7] 以偶氮染料直接耐酸大红 4BS 模拟废水为研究对象, 以 TiO_2 为光催化剂, 紫外灯作光源 (80W), 探究了不同 TiO_2 催化剂的用量、光照时间、溶液初始 pH 值及废水初始质量浓度等因素对偶氮染料废水降解率的影响。陈国宁等^[8] 研究了影响超声波协同光催化处理氯酚废水的主要因素。通过改变废水中的 TiO_2 浓度、溶解氧 (DO) 含量、pH 值、温度以及超声波功率, 考察它们对 2, 4 - 二氯酚 (DCP) 降解的影响。

以纳米半导体氧化物为催化剂的多相光催化是一种理想的环境污染治理技术, 已成为近年来国际上最为活跃的研究领域之一。近年来, 复合光催化剂以其更加优越的光催化性能越来越引起人们的注意。利用稀土元素独特的 4f 电子结构, 对 TiO_2 进行掺杂改性是常用的提高 TiO_2 光催化活性和太阳能利用率的方法。崔玉民等^[9] 采用溶胶—凝胶法制备纯的及掺杂不同量铈的 TiO_2 纳米粒子, 利用 UV-Vis 漫反射光谱及 XRD 等对所制备样品进行表征。李慧泉等^[10] 以硝酸铈和钛酸四正丁酯作为前驱体, 采用溶胶—凝胶法制备了 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米光催化剂, 并通过 XRD 和 BET 等手段进行了表征。杨英杰等^[11] 采用溶胶—凝胶法制备了活性炭负载型 TiO_2 催化剂, 采用了 XRD、BET 和 SEM 对催化剂进行表征。王英连等^[12] 采用溶胶—凝胶法在石英玻璃基底上制备出性能优良的 Ag 掺杂的纳米 ZnO 薄膜, 并通过 XRD、AFM 和 UV-Vis 吸收光谱对薄膜的结构及光吸收特性进行表征。李海龙等^[13] 以金红石相二氧化钛 (TiO_2) 粉体为原料, 采用水热法合成了二氧化钛纳米管 (TNTs), 得到表面载 Ag 的二氧化钛纳米管 (Ag/TNTs)。光催化降解甲基橙实验结果表明, Ag/TNTs 的光催化活性较金红石相二氧化钛粉体和纯 TNTs 有着显著的提高。卢旭东等^[14] 利用溶胶—凝胶法在 700℃ 制备了纯的和不同 Gd^{3+} 掺杂量的 TiO_2 纳米粉体, 并用 XRD 技术对样品进行了表征, 探讨了 Gd^{3+} 掺杂对纳米 TiO_2 的光催化活性。于竹芹等^[15] 用浸渍—提拉法将 TiO_2 负载到活性炭纤维 (ACF) 上, 在 254nm 的紫外光源下, 利用复合材料进行吸附光催化氧化甲醛气体动态实验研究。光电催化技术能有效提高光催化活性, 非金属掺杂则能提高其可见光利用率。苏雅玲^[16] 在其论文中提到 F 和 B 掺杂在表面产生氧空穴, 共掺杂具有协同效应, 能促使光生载流子分离, 加速可见光催化反应。王

华^[17]以碳纳米墙为基体,使用加热钨丝的化学气相沉积方法制备出碳纳米墙复合材料,得到碳纳米墙电极的光电流密度及光催化降解对硝基苯酚的降解效率高于所对照的三氧化钨纳米带阵列电极的结论。王华^[17]后来以碳纳米墙为基体,用金属有机化学气相沉积方法,制备出碳纳米墙复合材料,通过光催化降解苯酚的得出碳纳米墙电极的光催化活性高于二氧化钛纳米管阵列电极。王铮^[18]采用共沉淀—热分解法制备了复合 ZrO_2/ZnO 光催化剂,利用 XRD, SEM, TEM, FT-IR 等方法对其进行了表征,通过实验证实了 ZrO_2 的复合降低了 ZnO 的粒径,提高了 ZnO 的光催化活性。

当前,随着研究整体不断向前推进,应用研究不仅涉及到高效催化剂的制备和新型反应器的设计,应用范围也不再限于环境保护这一重要课题,已拓展到卫生保健、贵金属回收、化学合成等诸多方面。该技术具有结构简单、操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染等优点。

参考文献

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69.
- [2] 崔玉民, 材料科学与工程学报, 2007, 25 (5): 802.
- [3] 朱良俊, 崔玉民. 天津化工, 2008, 22 (2): 22.
- [4] 崔玉民, 贵金属, 2007, 28 (3): 62.
- [5] 崔玉民, 张文保. 稀有金属, 2006, 30 (6): 783.
- [6] 李红. 染料与染色, 2007, 44 (6): 43.
- [7] 李娄刚. 化学工业与工程技术, 2008, 29 (2): 11.
- [8] 陈国宁, 王双飞, 邓超冰等. 环保与综合利用, 2008, 27 (4): 58.
- [9] 崔玉民, 范少华, 张颖. 北京科技大学学报, 2006, 28 (10): 956.
- [10] 李慧泉, 陈伟凡, 崔玉民. 感光科学与光化学, 2006, 24 (3): 197.
- [11] 杨英杰, 陈建林, 程莹莹等. 环境保护科学, 2008, 34 (2): 41.
- [12] 王英连, 叶君耀, 吴汉水等. 人工晶体学报, 2008, 37 (4): 1033.
- [13] 李海龙, 罗武林等. 物理化学学报, 2008, 24 (8): 1383.
- [14] 卢旭东, 姜承志, 苏会东. 环境科学与技术, 2008, 31 (8): 26.
- [15] 于竹芹, 李坚等. 工业催化, 2008, 16 (7): 71.
- [16] 苏雅玲. 非金属掺杂 TiO_2 纳米管的制备及其光电催化性能研究 [D], 2008 年.
- [17] 王华. 基于碳纳米墙的半导体复合材料制备、表征及其光催化性能研究 [D], 大连理工大学, 2008 年.
- [18] 王铮. 复合光催化剂的制备及其降解水中染料的应用研究 [D], 同济大学, 2007 年.

第 2 章

二氧化钛光催化反应原理

半导体光催化反应是指半导体材料吸收外界辐射光能激发产生导带电子 (e^-) 和价带空穴 (h^+), 进而与吸附在催化剂表面上的物质发生一系列化学反应的过程。由于半导体光催化反应牵涉光化学、半导体催化原理, 因而在讲述半导体光催化反应原理之前, 首先要介绍光化学原理、半导体催化原理等基本知识。

§ 2.1 光化学基本原理

2.1.1 光化学反应

1. 第一个光化学定律——只有被吸收的光才对光化学过程是有效的, 这是 19 世纪由 Grotthus 和 Draper 总结的第一个光化学定律。

2. 光化学反应过程^[1]

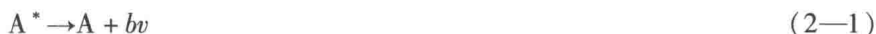
分子、原子、自由电子或离子吸收光子而发生的化学反应, 称为光化学反应。化学物种吸收光量子后可产生光化学反应的初级过程和次级过程。

初级过程包括化学物种吸收光量子形成激发态物种, 其基本步骤为:



式中: A^* ——物种 A 的激发态; $h\nu$ ——光量子。

随后, 激发态 A^* 可能发生如下几种反应:



式 (2-1) 为辐射跃迁, 即激发态物种通过辐射荧光或磷光而失活。式

(2—2) 为无辐射跃迁, 亦即碰撞失活。激发态物种通过与其它分子 M 碰撞, 将能量传递给 M, 本身又回到基态。以上两种过程均为光物理过程。式 (2—3) 为光离解, 即激发态物种离解成为两个或两个以上新物种。式 (2—4) 为 A* 与其它分子反应生成新的物种。这两种过程均为光化学过程。

次级过程是指在初级过程中反应物、生成物之间进一步发生的反应。如氯化氢的光化学反应过程:



式 (2—5) 为初级过程。式 (2—6) 为初级过程产生的 H 与 HCl 反应。式 (2—7) 为初级过程产生的 Cl 之间的反应, 该反应必须有其它物种如 O₂ 或 N₂ 等存在下才能发生, 式中用 M 表示。式 (2—6) 和式 (2—7) 均属次级过程, 这些过程大都是放热反应。

根据光化学第一定律, 首先, 只有当激发态分子的能量足够使分子内的化学键断裂时, 亦即光子的能量大于化学键能时, 才能引起光离解反应。其次, 为使分子产生有效的光化学反应, 光还必须被所作用的分子吸收, 即分子对某种特定波长的光要有特征吸收光谱, 才能产生光化学反应。

3. 光化当量定律——一个分子吸收一个光子而被活化, 或者说分子吸收光的过程是单光子过程。它也被称为 Einstein 定律。这个定律基础是电子激发态分子的寿命很短, $\leq 10^{-8}$ s, 在这样短的时间内, 辐射强度比较弱的情况下, 再吸收第二个光子的几率很小。当然若光很强, 如高通量光子流的激光, 即使在如此短的时间内, 也可以产生多光子吸收现象, 这时 Einstein 定律就不适用了。

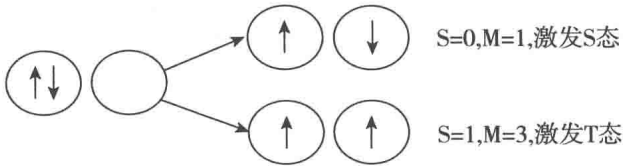
2.1.2 电子跃迁^[2,3]

分子吸收光子, 电子跃迁至高能态, 产生电子激发态分子。现在需要知道的是, 电子被激发至何能态以及激发态分子的能量为何?

电子跃迁时分子的重度 M (multiplicity) 起重要作用, 按定义 $M = 2S + 1$, S 为分子中电子的总自旋量子数, M 代表分子中电子的总自旋角动量在 z 方向上的分量的可能值。如果分子中电子自旋都是成对的, $S = 0$, 因此, $M = 1$, 这种状态被称为单线态 (singlet state) 或 S 态。对大多数分子 (O₂ 及 S₂ 例外), 特别是对绝大多数的有机化合物分子而言, 基态分子中电子自旋是成对

的，因此分子的基态大多数为单线态或 S 态（以 S_0 表示之）。

在考虑电子跃迁时，我们只考虑激发时涉及的那一对电子，假设其它电子状态在激发时不变，这样就将出现两种可能的情况：



如果被激发至空轨道的电子的自旋与原先在基态轨道的方向相同，则激发态的 $S = 0$ ， $M = 1$ ，此种电子激发态仍属 S 态，按其能量的高低可以 S_1 ， S_2 ，... 表示之。如果受激电子的自旋方向与原在基态的相反，产生了在两个轨道中的自旋方向平行的两个电子，则 $S = 1$ ， $M = 3$ ，此种态被称作三线态 (triplet state)。因为在磁场中，分子中电子的总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同值的分量，因此，三线态是三度简并的态，以 T 表示，按能量高低可有 T_1 ， T_2 ，...，等激发 T 态。

由于在三线态中，两个处于不同轨道的电子的自旋平行，两个电子轨道在空间的交盖较少，电子的平均间距变长，因而相互排斥的作用降低，所以 T 态的能量总比相应的 S 态为低（图 2-1）。

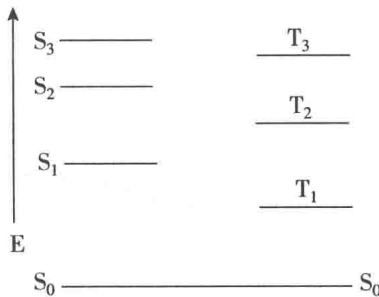


图 2-1 电子跃迁能级图

电子跃迁光谱的谱带的位置决定于电子在 n 和 m 两态间跃迁的能量差，即 $\Delta E = E_m - E_n$ ， $m > n$ 而谱带的强度则与许多因素有关。

光谱带的强度不同是由于电子的跃迁几率不同。高强度谱带有大的跃迁几率，这种跃迁被称为是允许的 (allowed)；强度弱的谱带的跃迁几率小，这种跃迁被称为是禁阻的 (forbidden)。

和其它光谱一样，在电子光谱中从理论和实验结果可以得出一些选择定则 (selection rules)，它告知何种跃迁是禁阻的，何者为允许的。

2.1.3 选择定则^[4,5]

一种电子跃迁是允许的还是禁阻的决定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程度。

(1) Franck-Condon 原理

分子中的电子跃迁时伴随有转动和振动能级的变化，这种变化构成了吸收光谱的振动精细结构。与电子跃迁不同，从分子中的一个电子态至另一个电子态时，对振动能级的变化没有选则，因而从基态 S_0 的 $v=0$ 振动能级至 S_1 态中任何一个振动能级的跃迁均为可能，但是振动精细结构中各谱线的相对强度都可以由 Franck-Condon 原则来决定。

用双原子分子的光谱最容易说明 Franck-Condon 原则，它可以推广至多原子分子的情况。

Franck-Condon 原则认为：相对于双原子分子的振动周期（约为 10^{-13} s）而言，电子跃迁所需的时间是极短的（约为 10^{-15} s）。因此，在电子跃迁的瞬间内，核间距和速度都可以是固定不变的。

图 2-2 给出了双原子分子的基态和第一激发态的势能曲线，横坐标为核间距，纵坐标为势能。由于激发态比基态的稳定性差，因此激发态的势能曲线一般都位于基态的右上方；而且，电子被激发时跃迁至排斥的反键轨道，所以激发态的势能曲线一而言均向大的核间距方向偏移。按照 Franck-Condon 原则，分子被由基态激发至第一激发态时，必然沿着垂直于核间距坐标的线跃迁（图 2-2 中箭头所示方向），这种跃迁可称之为 Franck-Condon 跃迁。

图 2-2 (a) 中电子激发态的平衡核间距与基态的相似。根据 Franck-Condon 原则，只有从基态的 $v=0$ 振动能级至激发态的 $v'=0$ 振动能级的跃迁（即 $0 \rightarrow 0$ 跃迁）几率最大；由于从基态的 $v=0$ 至激发态的 $v'=1, 2, \dots$ 等振动能级跃迁时，核间距要依此发生相当的变化，所以，在这种情况下，振动谱线以 $0 \rightarrow 0$ 跃迁的强度最大。在图 2-2 (b) 中，根据 Franck-Condon 原则可以预言，不是 $0 \rightarrow 0$ 跃迁，而是 $0 \rightarrow 1$ 跃迁谱线的强度最大 [见图 2-2 中 (e)]。有时激发态的平衡核间距位移如此之大，以致由基态 $v=0$ 出发的 Franck-Condon 跃迁与激发态势能曲线相交于离解渐进线之上 [见图 2-2 中 (c)]。这是因为电子被激发后，分子应立即进行振动，此时原子间已无回收力，因而分子立即离解为原子。在这种情况下，向渐进线以下的不连续跃迁虽然是可能的；

但强度不大 [见图 2-2 中 (f), $0 \rightarrow m$, $0 \rightarrow m-1$ 等], 向渐进线以上的跃迁由于没有量子化条件的限制, (能量不是分立的), 而呈现为连续的吸收谱。这时电子跃迁导致分子的离解, 至少离解产物之一处于激发态的。

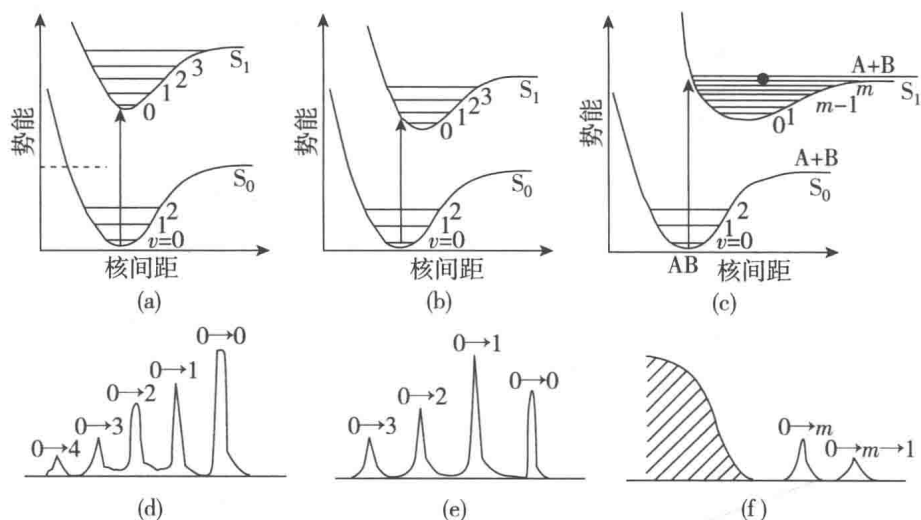


图 2-2 双原子分子电子跃迁势能曲线相应的振动精细谱带

Franck-Condon 原则也适用于发射过程。由于在凝聚相中, 激发态之间的振动能及电子弛豫过程的速率比发射辐射的速率快得多, 因此发射辐射总是从最低激发态的 $v' = 0$ 振动态出发的 [见图 2-3 中 (a)], 图 2-3 中 (b) 示出相应的发射 Franck-Condon 跃迁。根据 Franck-Condon 原则, 最可几的发射是自 S_1 态的 $v' = 0$ 垂直发射的; 与吸收相反, 基态势能曲线的最低点现在位于最低激发态势能曲线最小点的左方, 因此最可几发射将产生一个伸长了的基态, 而吸收时随着跃迁产生一个压缩了的激发态, 图 2-3 中 (b) 示出了发射谱振动结构的相对强度。

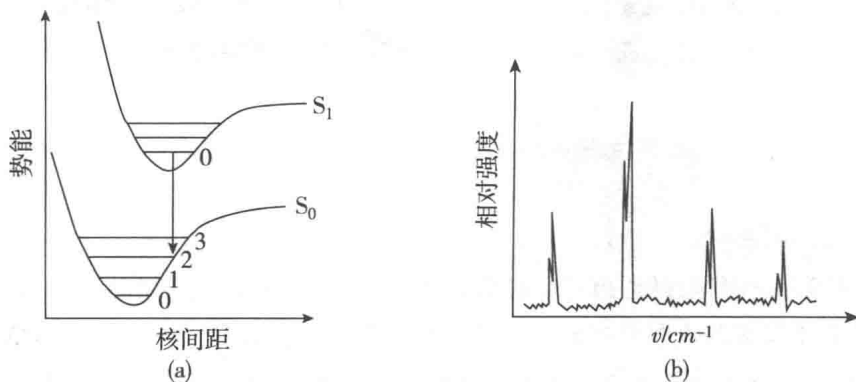


图 2-3 发射过程的 Franck-Condon 跃迁

(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 三重态和三重态 \rightarrow 单重态跃迁是禁阻的。

(3) 宇称禁阻

宇称禁阻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，称为反对称的；如果不改变符号，称为对称的。选择规则指出 $u\rightarrow g$ 和 $g\rightarrow u$ 的跃迁是允许的，而 $g\rightarrow g$ 和 $u\rightarrow u$ 的跃迁是禁阻的。例如，乙烯的分子中， π 轨道是反对称的， π^* 是对称的， σ 轨道是对称的，因此，乙烯的 $\pi\rightarrow\pi^*$ ($u\rightarrow g$)跃迁是允许的，而 $\sigma\rightarrow\pi^*$ ($g\rightarrow g$)跃迁是禁阻的，如图2-4所示。

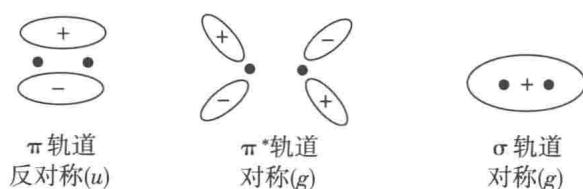


图2-4 乙烯分子轨道

(4) 轨道重叠

如果电子跃迁涉及的两个轨道在空间的同一区域，即相互重叠，这种跃迁是允许的，否则是禁阻的。例如羰基化合物的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁是允许的，而 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁是禁阻的。

一种电子跃迁，只有被上述所有选择定则允许，这种跃迁才是允许的；如果被其中一个选择定则禁阻，这种跃迁发生的可能性就很小。

2.1.4 激发态的衰减

1. Kasha 规则

基态分子吸收一个光子生成单重激发态，依据吸收光子的能量大小，生成的单重激发态可以是 S_1 , S_2 , S_3 , \dots ，由于高级激发态之间的振动能级重叠， S_2 、 S_3 等会很快失活到达最低单重激发态 S_1 ，这种失活过程一般只需 10^{-13} s，然后由 S_1 再发生光化学和光物理过程。同样，高级三重激发态(T_2 , T_3 , \dots)失

活生成最低三重激发态 T_1 也很快。所以，一切重要的光化学和光物理过程都是由最低激发单重态 (S_1) 或最低激发三重态 (T_1) 开始的，这就是 Kasha 规则。

激发态分子失活回到基态可以经过以下光化学和光物理过程：辐射跃迁、无辐射跃迁、能量传递、电子转移和化学反应。

2. 辐射跃迁

分子由激发态回到基态或由高级激发态到达低级激发态，同时发射一个光子的过程称为辐射跃迁，包括荧光和磷光。

(1) 荧光

荧光是多重度相同的状态间发生辐射跃迁产生的光，这个过程速度很快。有机分子的荧光通常是 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁产生的，虽然有时也可以观察到 $S_2 \rightarrow S_0$ (如某些硫代羰基化合物) 的荧光。当然由高级激发三重态到低级激发三重态的辐射跃迁也可以产生荧光。

(2) 磷光

磷光是不同多重度的状态间辐射跃迁的结果，典型跃迁为 $T_1 \rightarrow S_0$ ；而 $T_n \rightarrow S_0$ 则很少见。因为这个过程是自旋禁阻的，因此和荧光相比，其速度常数要小得多。

3. 无辐射跃迁

激发态分子回到基态或高级激发态到达低级激发态，但不发射光子的过程称为无辐射跃迁。无辐射跃迁发生在不同电子态的等能的振动—转动能级之间，即低级电子态的高级振动能级和高级电子态的低级振动能级间耦合，跃迁过程中分子的电子激发能变为较低级电子态的振动能，由于体系的总能量不变，不发射光子。这种过程包括内转换和系间窜越。

(A) 内转换

内转换是相同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁，跃迁过程中电子的自旋不改变，如 $S_m \sim {}^M S_n$ 或 $T_m \sim {}^M T_n$ ，这种跃迁是非常迅速的，只需 10^{-12} s。

(B) 系间窜越

系间窜越是不同多重度的能态之间的一种无辐射跃迁。跃迁过程中一个电子的自旋反转，例如， $S_1 \sim {}^M T_1$ 或 $T_1 \sim {}^M S_0$ 。

4. 能量传递

激发态分子另一条失活的途径是能量传递，即一个激发态分子 (给体 D^*) 和一个基态分子 (受体 A) 相互作用，结果给体回到基态，而受体变成激发态的过程。