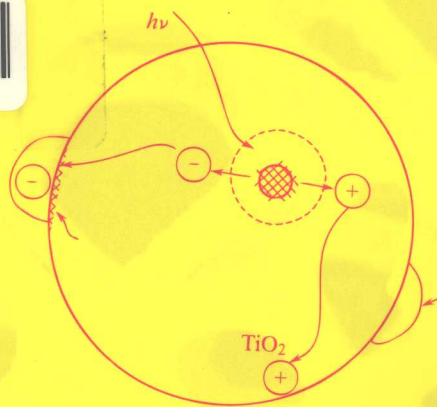


# 二氧化钛 光催化薄膜

崔玉民 张文保 洪文珊 著

TiO<sub>2</sub>



化学工业出版社

# 二氧化钛 光催化薄膜

崔玉民 张文保 洪文珊 著 ■



TiO<sub>2</sub>



NLIC 2970645371



化学工业出版社

· 北京 ·

本书简要介绍了二氧化钛薄膜光催化技术发展过程,阐述了TiO<sub>2</sub>光催化反应原理、光催化薄膜制备方法,详细介绍了影响TiO<sub>2</sub>薄膜结构的因素,重点分析了TiO<sub>2</sub>薄膜的改性方法(包括复合半导体改性、贵金属沉积改性、金属离子改性、非金属离子改性),并对TiO<sub>2</sub>光催化薄膜的应用进行了展望。

全书既具有较高的理论参考价值,又有较为广泛的应用价值,对于从事TiO<sub>2</sub>光催化方面研究的科研人员有很好的参考价值,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。

#### 图书在版编目(CIP)数据

二氧化钛光催化薄膜/崔玉民,张文保,洪文珊著. —北京:化学工业出版社,2011.7  
ISBN 978-7-122-10991-0

I. 二… II. ①崔…②张…③洪… III. 二氧化钛-光催化-半导体薄膜技术 IV. TN304.055

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第064446号

责任编辑:仇志刚  
责任校对:边涛

装帧设计:史利平

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:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张12 $\frac{3}{4}$  字数157千字

2011年7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: 48.00 元

版权所有 违者必究

# 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、节能的现代绿色环保技术,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物质的过程。在众多的光催化剂之中,  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  微粒上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  $\text{TiO}_2$  水处理系统;从对微弱光下环境自净材料的研究和  $\text{TiO}_2$  双亲特性的发现,到日本学者通过 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,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。当前,由于人们对饮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。

本书绪论阐述了二氧化钛薄膜光催化技术发展过程;第1章主要阐述  $\text{TiO}_2$  光催化反应原理;第2章着重阐述二氧化钛光催化薄膜制备方法;第3章讲述影响  $\text{TiO}_2$  薄膜结构的因素;第4章讲述复合半导体改性  $\text{TiO}_2$  薄膜;第5章讲述贵金属沉积改性  $\text{TiO}_2$  薄膜;第6章讲述金属离子改性  $\text{TiO}_2$  薄膜;第7章讲述非金属离子改性  $\text{TiO}_2$  薄膜;第8章讲述  $\text{TiO}_2$  光催化薄膜应用与展望。

本书是笔者根据多年从事  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  光催化方面的专著较少见,本书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。

本专著得到安徽高校省级自然科学研究重点项目（KJ2010A254）、安徽环境污染物降解与监测省级实验室建设经费及省级特色专业《应用化学》建设点建设经费共同资助。

由于笔者的学识水平所限，书中难免有不当之处，还望读者给予批评指正！

崔玉民，张文保，洪文珊  
2011年2月于阜阳师范学院

# 目 录

绪论 .....	1
参考文献 .....	2
<b>第 1 章 二氧化钛光催化反应原理 .....</b>	<b>4</b>
1.1 光化学基本原理 .....	4
1.1.1 光化学反应 .....	4
1.1.2 电子跃迁 .....	6
1.1.3 选择定则 .....	7
1.1.4 激发态的衰减 .....	11
1.2 半导体光催化反应理论 .....	13
1.2.1 半导体光催化的理论基础 .....	13
1.2.2 光催化反应热力学分析 .....	23
1.2.3 光催化反应动力学分析 .....	23
1.2.4 TiO <sub>2</sub> 薄膜光催化反应机理 .....	28
参考文献 .....	33
<b>第 2 章 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜制备方法 .....</b>	<b>36</b>
2.1 溶胶-凝胶法 .....	36
2.2 化学气相沉淀法 .....	38
2.3 溅射法 .....	39
2.4 液相沉积法 .....	40
2.5 电化学法 .....	41
2.6 微波辅助沉积法 .....	43
2.6.1 微波辅助液相沉积法 .....	44
2.6.2 微波辅助化学浴沉积法 .....	45
2.7 水热法和溶剂热法 .....	45
2.8 热氧化法 .....	46
2.9 化学氧化法 .....	47

2.10 自组装法 .....	48
参考文献 .....	50
<b>第3章 影响 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构的因素 .....</b>	<b>53</b>
3.1 TiO <sub>2</sub> 的晶体结构对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	57
3.2 温度对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	58
3.3 氧分压对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	58
3.4 晶型对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	68
3.5 晶粒尺寸对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	73
3.6 结晶度和晶格缺陷对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	78
3.7 表面积和表面预处理对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构影响 .....	85
3.8 其它因素对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	88
3.8.1 表面羟基 .....	88
3.8.2 薄膜厚度对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	89
3.8.3 基体对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	89
3.8.4 光源及光强对 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构的影响 .....	90
参考文献 .....	90
<b>第4章 复合半导体改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜 .....</b>	<b>93</b>
4.1 SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 复合半导体纳米薄膜的结构和性能特征 .....	94
4.1.1 SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 复合半导体纳米薄膜的结构 .....	94
4.1.2 叠层结构 SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 复合半导体纳米薄膜的特性 .....	97
4.2 WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> 光催化薄膜特性 .....	104
4.2.1 催化剂的组成与 ARB 脱色率的关系 .....	104
4.2.2 煅烧前后光催化剂的活性 .....	105
4.2.3 ARB 起始浓度与脱色率的关系 .....	106
4.2.4 试液的 pH 值与脱色率的关系 .....	106
4.2.5 光照时间与脱色率的关系 .....	108
4.3 CdS/TiO <sub>2</sub> 纳米管复合薄膜特性 .....	109
4.3.1 CdS/TiO <sub>2</sub> 形貌分析 .....	109
4.3.2 物相分析 .....	110
4.3.3 吸收光谱特性 .....	111
4.4 TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 复合薄膜性能 .....	113

4.4.1	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 复合薄膜 X 射线衍射分析	113
4.4.2	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 复合薄膜粒子大小	113
4.4.3	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 复合薄膜 UV-Vis 透射光谱分析	114
4.4.4	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 复合薄膜光催化分解后的吸收光谱图分析	115
	参考文献	116
<b>第 5 章 贵金属沉积改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜</b>		<b>119</b>
5.1	Fe、Cu、Al 掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜特性	121
5.1.1	薄膜的 XRD 分析	121
5.1.2	薄膜的 Raman 光谱分析	122
5.1.3	薄膜的 XPS 分析	124
5.1.4	薄膜的形貌分析	125
5.1.5	薄膜的紫外可见吸收光谱	127
5.2	Pt 掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜光催化反应机理测定	127
5.2.1	反应级数的测定	128
5.2.2	反应活化能的测定	128
5.2.3	反应机理的探讨	129
	参考文献	130
<b>第 6 章 金属离子改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜</b>		<b>132</b>
6.1	第一过渡系金属离子改性 TiO <sub>2</sub> 薄膜	133
6.1.1	Fe <sup>3+</sup> 掺杂对 TiO <sub>2</sub> 相结构的影响	134
6.1.2	Fe <sup>3+</sup> 掺杂对 TiO <sub>2</sub> 薄膜表面形貌的影响	135
6.1.3	Fe <sup>3+</sup> 掺杂对 TiO <sub>2</sub> 薄膜 UV-Vis 吸收的影响	137
6.1.4	Fe <sup>3+</sup> 掺杂对光催化性能的影响	138
6.2	镧系金属离子改性 TiO <sub>2</sub> 薄膜	139
6.2.1	抗菌陶瓷的焙烧温度对光催化活性的影响	141
6.2.2	掺镧量对 TiO <sub>2</sub> 膜陶瓷光催化活性的影响	141
6.2.3	不同覆膜层数抗菌陶瓷的光催化性能	143
6.2.4	亲水性能	143
6.2.5	抗菌性能	144
6.3	其它金属离子改性 TiO <sub>2</sub> 薄膜	145
6.3.1	UV-Vis 吸收光谱分析	146



6.3.2	Cs <sup>+</sup> 掺杂量对 TiO <sub>2</sub> 薄膜光催化性能的影响	147
6.3.3	退火温度对 TiO <sub>2</sub> 薄膜光催化性能的影响	149
6.3.4	不同波长光照对掺 Cs <sup>+</sup> 的 TiO <sub>2</sub> 薄膜光催化性能的影响	151
6.4	单离子掺杂与双离子掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜的光催化性能比较	153
6.4.1	单离子掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜的光催化性能	153
6.4.2	双金属离子掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜的光催化性能	155
6.4.3	单离子与双离子掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜光催化性能比较	156
	参考文献	158
<b>第 7 章</b>	<b>非金属离子改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜</b>	<b>162</b>
7.1	碳掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜	162
7.1.1	碳掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜制备方法	162
7.1.2	碳掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化反应机理	164
7.1.3	碳掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化剂薄膜表征	165
7.2	氮掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜	169
7.2.1	氮掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜制备方法	170
7.2.2	氮掺杂 TiO <sub>2</sub> 反应机理	171
7.2.3	氮掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化性能	172
7.3	磷掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜	180
7.3.1	磷掺杂 TiO <sub>2</sub> 薄膜光催化剂制备	180
7.3.2	磷掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化反应机理	181
7.3.3	磷掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化剂表征	181
	参考文献	185
<b>第 8 章</b>	<b>TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜应用与展望</b>	<b>190</b>
	参考文献	193

## 绪 论

随着现代科学技术的发展,人类对能源的需求量越来越大,而矿物燃料的开采已有日趋枯竭之势,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源的最大源泉。

1972 年, Fujishima 等<sup>[1]</sup>关于  $\text{TiO}_2$  单晶电极光分解水的报道引起了科技界的广泛关注,并相继开展  $\text{TiO}_2$  光催化材料的研究工作。至 1997 年, Wang 等<sup>[2]</sup>在 Nature 上发表了  $\text{TiO}_2$  具有光诱导超亲水性现象一文后,更加掀起了人们对  $\text{TiO}_2$  光催化材料研究的热潮<sup>[3,4]</sup>。 $\text{TiO}_2$  因其可见光透过率高、高折射率和化学稳定性好等优良特性在光催化降解有机物、染料敏化太阳能电池以及防雾自清洁等方面展现出广阔的应用前景<sup>[5~7]</sup>。但是  $\text{TiO}_2$  的宽禁带、较高的载流子复合率等不足,限制了其光催化活性。目前,关于提高  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化效率的研究主要集中于两个方面:降低光生电子-空穴对的复合率;扩大可吸收光的范围,提高对太阳光的利用率。金属离子掺杂是改善  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化性能的常用方法之一。研究表明<sup>[8~12]</sup>,采用溶胶-凝胶法、浸渍法和磁控溅射法等方法制备了 La、Fe、Al、Cu、Zn 和 V 等金属离子掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜,通过掺杂将金属离子引入到  $\text{TiO}_2$  晶格结构内部,在晶格中引入新电荷,形成缺陷或改变晶格类型,从而影响光生电子和空穴的运动状况、调整其分布状态或者改变  $\text{TiO}_2$  的能带结构,最终导致  $\text{TiO}_2$  的光催化活性发生不同程度的改变。采用电子束蒸发法制备 Fe、

Cu 和 Al 掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 研究金属离子掺杂种类对  $\text{TiO}_2$  薄膜结构和光学性质的影响。相对于其它方法而言, 选择电子束蒸发法主要优点在于: 不同金属元素及可控含量的混合组分靶材制备较为简单, 成本低廉。朱良俊等<sup>[13]</sup>讨论了影响  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化活性的主要因素: (1)  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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<sup>[14]</sup>从贵金属负载机理角度解释了贵金属负载提高  $\text{TiO}_2$  光催化活性的原因。崔玉民等<sup>[15]</sup>以钨酸钠为主要原料, 通过气液反应制备纳米  $\text{WO}_3$  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  $\text{WO}_3$  粉体的光催化活性。李红<sup>[16]</sup>利用溶胶-凝胶法自制  $\text{TiO}_2$  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<sup>[17]</sup>以偶氮染料直接耐酸大红 4BS 模拟废水为研究对象, 以  $\text{TiO}_2$  为光催化剂, 紫外灯作光源 (80W), 探究了不同  $\text{TiO}_2$  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<sup>[18]</sup>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  $\text{TiO}_2$  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。

当前, 随着研究整体不断向前推进, 应用研究不仅涉及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。光催化技术具有结构简单、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] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor elec-

- trode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-in-duced amphiphilic surfaces [J]. *Nature*, 1997, 388: 431-432.
- [3] Sopyan I, WatanabeM, Murasawa S, et al. Efficient TiO<sub>2</sub> powder and film photocatalysts with rutile crystalstructure [J]. *Chemistry Letters*, 1996 (1): 69-70.
- [4] Frach P, GlêßD, Metzner Chr., et al. Deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> layers by pulse magnetron sputte-ring and by p lasma-activated evaporation [J]. *Vacuum*, 2006, 80: 679-683.
- [5] 于华, 李新军, 郑少健等. Ni 控制掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光电化学及光催化活性 [J]. *无机化学学报*, 2006, 22 (6): 978-982.
- [6] O'Regan B, Gr<sup>3/4</sup>tzelM. A low2cost high2efficiency solar cell based on dye2sensitised colloidal TiO<sub>2</sub> films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737-738.
- [7] 刘彭义, 叶勤, 唐振方等. 退火温度对纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构对亲水性的影响 [J]. *真空科学与技术学报*, 2004, 24 (2): 133-136.
- [8] 薛霞, 唐超群, 周文斌, 等. 镧铁掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光吸收性能研究 [J]. *材料导报*, 2006, 20 (VI): 87-88.
- [9] 谢琦. 过渡金属掺杂纳米氧化钛薄膜的制备及表征 [J]. *纳米科技*, 2008 (4): 63-67.
- [10] 陈云霞, 周学东, 何鑫. UV-Vis 光谱研究 Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 薄膜光学禁带宽度的影响 [J]. *中国陶瓷工业*, 2007, 14 (5): 6-10.
- [11] Sonawane R S, Kale B B, DongareM K. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85: 52-57.
- [12] 黄佳木, 蔡小平, 赵培等. 磁控溅射制备非晶态 TiO<sub>2</sub>-V 薄膜的光催化性能研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29 (2): 209-212.
- [13] 朱良俊, 崔玉民. *天津化工*, 2008, 22 (2): 22.
- [14] 崔玉民. *贵金属*, 2007, 28 (3): 62.
- [15] 崔玉民, 张文保. *稀有金属*, 2006, 30 (6): 783.
- [16] 李红. *染料与染色*, 2007, 44 (6): 43.
- [17] 李娄刚. *化学工业与工程技术*, 2008, 29 (2): 11.
- [18] 陈国宁, 王双飞, 邓超冰等. *环保与综合利用*, 2008, 27 (4): 58.

# 第 1 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。

## 1.1 光化学基本原理

### 1.1.1 光化学反应

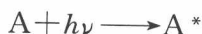
#### (1) 第一个光化学定律

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<sup>[1]</sup>

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;

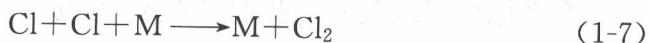
$h\nu$  ——光量子。

随后, 激发态  $A^*$  可能发生如下几种反应:



式(1-1)为辐射跃迁,即激发态物种通过辐射荧光或磷光而失活。式(1-2)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(1-3)为光离解,即激发态物种离解成两个或两个以上新物种。式(1-4)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(1-5)为初级过程。式(1-6)为初级过程产生的H与HCl反应。式(1-7)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O<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>等存在下才能发生,式中用M表示。式(1-6)和式(1-7)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

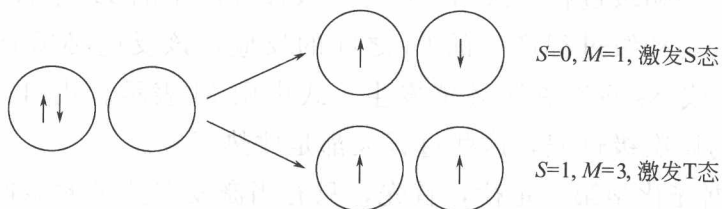
较弱的情况下，再吸收第二个光子的几率很小。当然若光很强，如高通量光子流的激光，即使在如此短的时间内，也可以产生多光子吸收现象，这时 Einstein 定律就不适用了。

### 1.1.2 电子跃迁<sup>[2,3]</sup>

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。

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 ( $O_2$  及  $S_2$  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  $S_1$ ， $S_2$ ， $\dots$  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  $T_1$ ， $T_2$ ， $\dots$  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 1-1）。

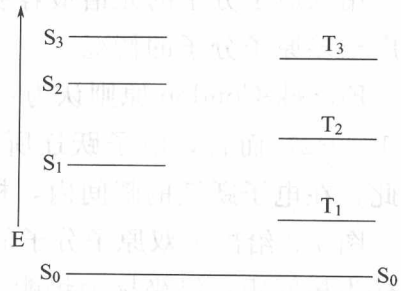


图 1-1 电子跃迁能级图

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。

### 1.1.3 选择定则<sup>[4,5]</sup>

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  $\nu=0$  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 1-2 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 1-2 中箭头所示方向），这种跃迁可称之为 Franck-Condon 跃迁。

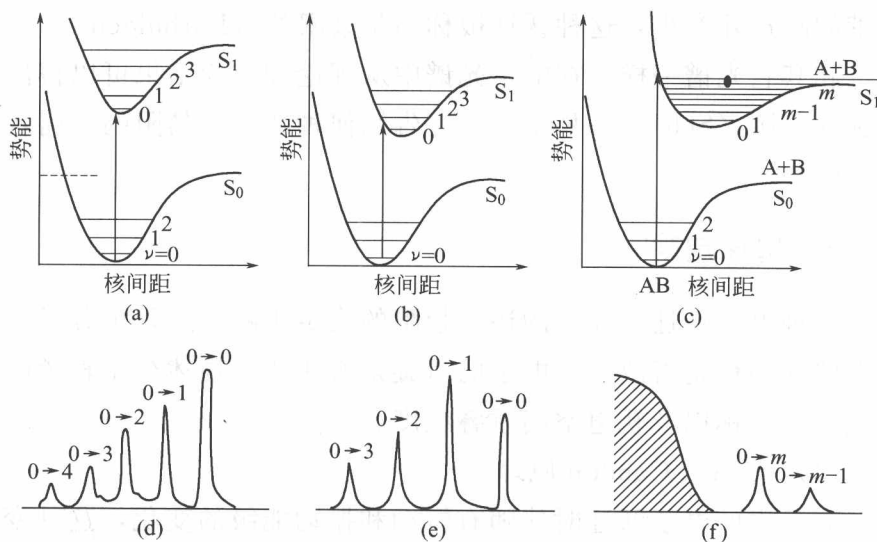


图 1-2 双原子分子电子跃迁势能曲线相应的振动精细谱带

图 1-2(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  $\nu=0$  振动能级至激发态的  $\nu'=0$  振动能级的跃迁（即  $0 \rightarrow 0$  跃迁）几率最大；由于从基态的  $\nu=0$