

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。

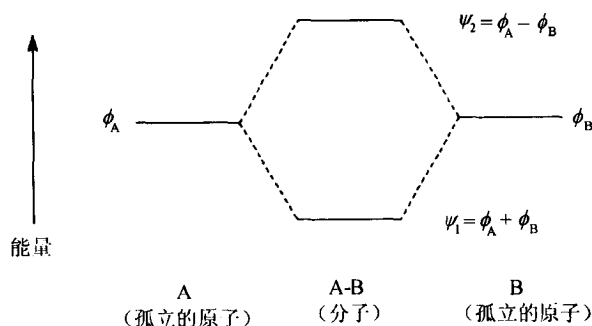


图 1.1 两个相等的原子轨道的相互作用

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。

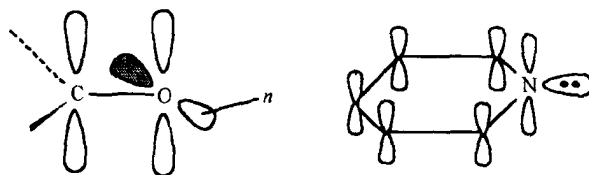


图 1.2

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。

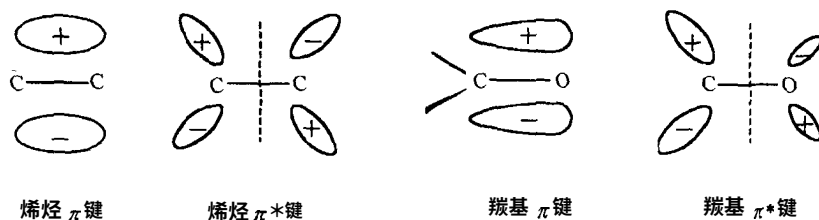


图 1.3

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。

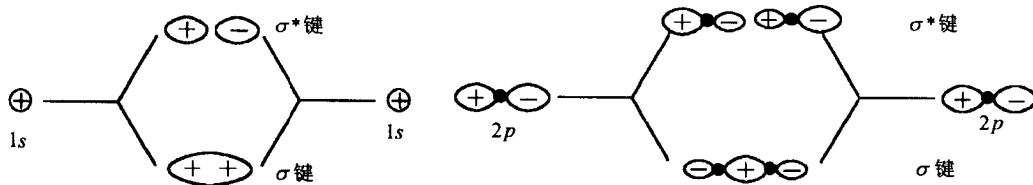


图 1.4

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,

用符号 S 表示之。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 Pauli 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 表示之。

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性能类似于双自由基,而 (π, π^*) 的单重态的化学类似于两性离子,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,不同多重态分别排列。

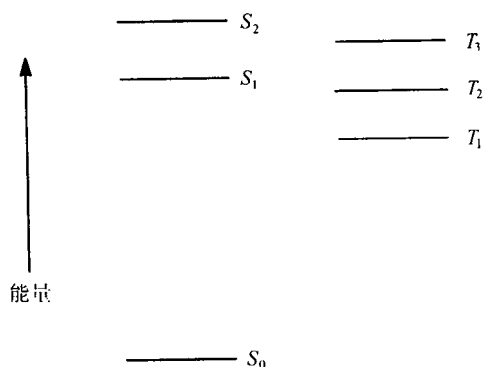


图 1.5 状态能级图

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,这和洪特规则——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-三重态能量差别小,一般为 $5 \sim 10 \text{ kcal}^* / \text{mol}$; 当占据的轨道空间重叠时,如 (π, π^*) 激发态,单重态-三重态能量差值较大,一般为 $30 \sim 70 \text{ kcal} / \text{mol}$ 。

* 非法定单位, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

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,例如,放电、电离辐射、化学激活(化学发光)等等,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。

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl} \quad \text{或} \quad \log(I_0/I) = \epsilon cl$$

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,对数以 10 为底时, ϵ 为摩尔消光系数。

只要不采用强度很大的光(如激光),经验定律——Lambert-Beer 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子,生成激发态。

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的用积分吸收强度表达,它是由全谱带范围内积分得到的。

$$\text{积分吸收强度} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu$$

其中, 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。

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu$$

1.3.4 选择定则

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. Frank-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，原子核可以看作是不动的，即电子跃迁过程中，分子的几何形状和动量不变，这就是 Frank-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^* 轨道是对称的， 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 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 跃迁 ($g \rightarrow g$) 是禁阻的 (图 1.6)。

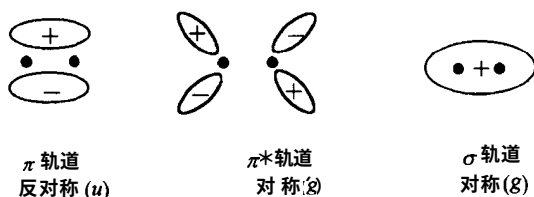


图 1.6

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。例如碳基化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 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。

1.4 激发态的衰减

1.4.1 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下述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。

1.4.2 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 $S_2 \rightarrow S_0$ 例如萘或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 $T_1 \rightarrow S_0$; $T_n \rightarrow S_0$ 则很少见。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。

1.4.3 无辐射跃迁

激发态分子回到基态或者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。

1. 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,例如 $S_m \sim \gg S_n$ 或 $T_m \sim \gg T_n$,这种跃迁是非常迅速的,只需 10^{-12}s 。

2. 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, $S_1 \sim \gg T_1$ 或 $T_1 \sim \gg S_0$ 。

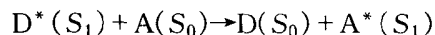
1.4.4 能量传递

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。

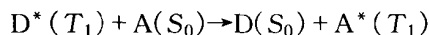


能量传递过程也要求电子自旋守恒,因此只有下述两种能量传递具有普遍性:

单重态-单重态能量传递:



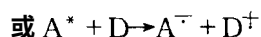
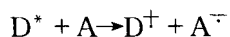
三重态-三重态能量传递：



能量传递的机制分为两种——共振机制和电子交换机制。前者适用于单重态-单重态能量传递，后者既适用于单重态-单重态能量传递，又适用于三重态-三重态能量传递。

1.4.5 电子转移

激发态的分子可以作为电子给体，将一个电子给予一个基态分子，或者作为受体从一个基态分子得到一个电子，从而生成离子自由基对。



激发态分子的 HOMO 上只填充了一个电子，很容易再接受另一个电子；另一方面，LUMO 上的高能电子很容易给出，所以，许多情况下，与基态分子相比，激发态分子既是很好的电子受体，又是很好的电子给体，这就使得电子转移成为激发态失活的一条非常重要的途径。

1.4.6 化学反应

激发态分子失活的另一条最重要的途径是发生化学反应生成基态产物，这一过程是光化学研究的主要内容，本书的许多章节涉及某些重要的光化学反应。

1.4.7 Jablonski 图解

上述激发态失活的过程可总结在 Jablonski 图中，该图表示出体系状态转变时可能出现的光化学和光物理过程。

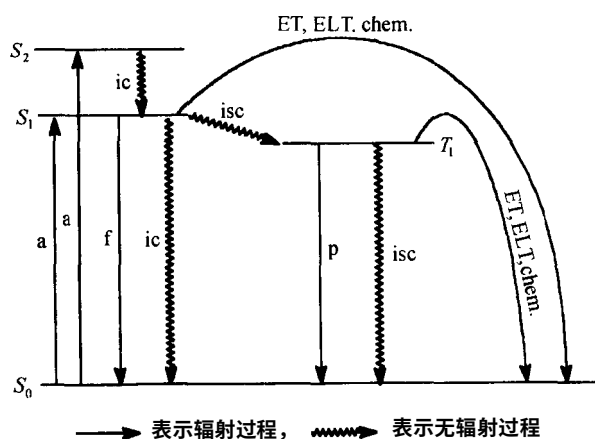


图 1.7 Jablonski 图解

a —吸收; f —荧光; p —磷光; ic —内转换; isc —系间窜越;

ET—能量传递; ELT—电子转移; chem.—化学反应

1.5 光化学发展的趋势

国际上光化学的研究已经进入了一个新的阶段，光化学发展的新趋势是：第一，在研究的时间尺度上，使用的手段正由稳态向瞬态发展，时间分辨技术（包括时间分辨的吸收光谱和发射光谱即闪光光解，时间分辨的 NMR, EPR, IR, 拉曼光谱）的出现和普及，使人们更深刻地认识光化学和光物理的机制已成为可能。第二，在研究的空间尺度上，正由分子层次向分子以上层次发展，分子光化学和超分子光化学紧密地相结合。第三，有应用前景的基础研究正在加强，光化学在理论上的研究成果加速向高技术转化。今后光化学的重点研究内容将是：

超分子光化学和光物理，包括分子间的弱相互作用；光功能超分子化合物的设计、合成；超分子体系中电子转移和能量传递以及通过化学键进行能量传递和电子转移的理论；分子的组装和组装体光化学和光物理特性；环状配体、分子聚集体和底物形成的主客体化合物中分子的识别及其光化学和光物理。

生物光化学，包括天然色素的结构和功能；植物光合作用的能量传递及模拟；天然和合成光疗药物的光疗机制的研究。

合成光化学，包括以洁净、节能、节约为目标的光化学合成新途径、新方法和新技术，特别注意研究利用特殊微环境以及远程光敏手段提高反应选择性的可能性。

光电化学和光催化，包括新型复合光电化学太阳能转换体系；高活性纳米光催化剂的合成和改性；纳米半导体光催化机制；利用太阳光光催化治理环境污染。

结合若干高新技术领域进行有关的光化学基础性研究，包括太阳能的光化学转换和光电转换与贮存，新型光记录、存贮和显示材料，微细光刻蚀技术，有机非线性光学材料，有机光电子材料及分子器件等。

本书的各章节将对上述的基本问题进行阐述。

参 考 文 献

- [1] Turro N. J. . Moden Molecular Photochemistry, New York: Benjamin, 1978
- [2] Arnold D. R. . et al. Photochemistry, an Introduction, New York: Academic Press, INC. 1974
- [3] 高振衡, 有机光化学, 人民教育出版社, 1979
- [4] Barltrop J. A. , Coyk J. D. , Principles of Photochemistry, 1978 ,宋心琦等译,光化学原理,清华大学出版社,1981

(佟振合)

第二章 激发态的辐射跃迁与非辐射跃迁

激发态分子处于高能和不稳定状态，很容易以各种方式释放出它从基态跃迁到激发态时所吸收的能量，重新回到稳定的基态。这一过程称为激发态分子的失活或猝灭。失活既可以是分子内的也可以是分子间的；既可以物理失活也可以通过化学反应失活。不管有没有分子间的失活过程，分子内的失活总是要不可避免地发生。而且分子内的失活速率常数也将不受分子间失活过程的影响，它是分子的固有属性。本章阐述的是激发态分子内的物理失活过程，主要包括辐射跃迁和非辐射跃迁。非辐射跃迁也被称为无辐射跃迁。

激发态分子内的物理失活，不仅是激发态分子的重要光物理过程，而且对激发态分子间物理失活及光化学反应也有重要影响。因此是光化学研究的不可缺少的重要内容，是光化学研究的重要基础问题之一。本章将着重介绍有关辐射跃迁和无辐射跃迁的基本概念和基本规律，并介绍某些近期的研究进展。

2.1 吸收和辐射的关系

辐射跃迁是通过释放光子而从高能激发态失活到低能态的过程，是光吸收的逆过程。因此辐射跃迁与光吸收有着多方面的密切关系。了解它们的关系与特征，对于我们认识和研究辐射跃迁具有重要意义。

(1) 吸收和辐射跃迁都导致分子轨道电子云节面的改变。辐射跃迁包括荧光和磷光过程，是光吸收的逆过程。光是电磁波的一部分，是有节面的。分子中电子的运动也具有波性，分子中电子运动轨道的能级是与其运动轨道的节面数相关的。光吸收的本质是导致分子中相应的电子运动轨道节面的增加——能量升高；辐射跃迁则导致分子中相应电子运动轨道节面的减少——能量降低。例如，丁二烯发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁时(光吸收)，丁二烯 π 键分子轨道 ψ_2 中的一个电子将跃迁到原来没有电子占据的 ψ_3 空轨道，新的最高占据轨道是 ψ_3 。由图 2.1 可看出，丁二烯的新的最高占据轨道 ψ_3 有两个节面，较 ψ_2 分子轨道增加了一个节面。相反，当丁二烯的 (π, π^*) 激发态分子经辐射跃迁失活时，被激

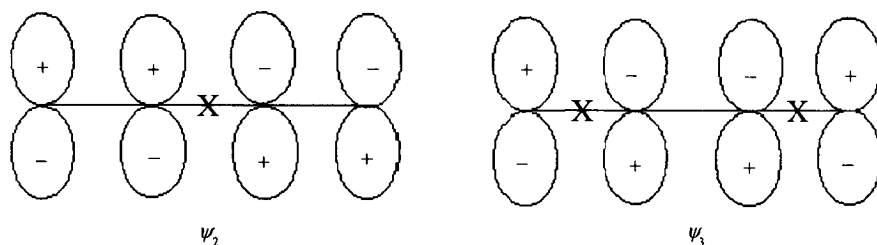


图 2.1 丁二烯的 ψ_2 和 ψ_3 分子轨道
X 为分子轨道的节面

发到的 ψ_3 轨道上的电子将重新回到 ψ_2 轨道。失活后的 ψ_2 仍为最高占据轨道，其节面数较 ψ_3 减少一个。总之，吸收光子的过程使分子的能量增加，导致相应分子轨道节面数的增加；辐射过程使分子能量降低，导致相应分子轨道节面数的减少。能量的增减将导致相应分子轨道节面数的增减。

(2) 吸收和辐射遵从相同的选择规则。如第一章所述，有些分子容易吸收光子，发生从基态到激发态的跃迁，而另外一些类型的分子则很难发生这种跃迁。这种跃迁是否容易发生主要与跃迁前后的电子自旋是否改变，跃迁涉及的分子轨道的对称性以及它们的重叠情况等因素有关，这就是跃迁的选择规则。符合选择规则的跃迁容易发生，不符合选择规则的跃迁则很难发生。这在化学上表现为有些化合物的摩尔消光系数很大，可达 $10^4 \sim 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$ ，而另外一些化合物的摩尔消光系数则很小，可达 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ m}^2/\text{mol}$ 。化合物的摩尔消光系数大体是从基态到激发态的跃迁容易与否的量度。相反，从激发态失活到基态的辐射跃迁，也遵从同样的选择规则，即电子自旋不发生改变、跃迁涉及的分子轨道的对称性发生改变并有较大空间重叠时，这类分子的辐射跃迁容易发生；而当电子自旋发生改变、跃迁涉及的分子轨道的对称性相同和空间重叠很小时，这类分子的释放光子的辐射跃迁将难于发生，或者说发生的几率很小。

(3) 吸收和辐射跃迁都将导致分子偶极矩的改变。我们知道从物理的角度上说，跃迁矩是吸收光子的跃迁是否容易发生的量度，跃迁矩为零的跃迁是严格禁阻的，跃迁矩越大则跃迁越容易发生。跃迁矩即跃迁前后分子偶极矩的改变。由于辐射跃迁是电子从一个高能轨道回到低能分子轨道，因此分子中电子的排布也发生了改变，这同样导致分子偶极矩的改变。这与吸收光子的跃迁导致的偶极矩改变在大小上是相反的。

(4) 辐射跃迁与光子的吸收都遵从 Franck-Condon 原理。与分子的光吸收过程一样，辐射跃迁也是垂直跃迁，即在跃迁时，分子的几何构型不发生改变。但我们知道，跃迁后分子为使其能量最低，其构型将发生改变。吸收光子到达激发态后，吸收部位的键长将变长，即跃迁的瞬间产生的是一个键长被“压缩”了的激发态。在辐射跃迁的瞬间，由于也是垂直跃迁，激发部位的键长未来得及改变，达到基态时，激发部位的键长仍如其在激发态时的情况(键长较基态时要长)。故辐射跃迁产生一个“伸张”了的基态分子。自然这个“伸张”的基态将由于能量和稳定的需要，很快达到原有的平衡和稳定构型。

(5) 吸收光谱和发射光谱

吸收光谱是将物质的吸光强度作为照射波长的函数所画出的图形。吸收光谱的 0-0 带，对应于跃迁所需要的最低能量。0-0 带的波长对应于基态和激发态的零振动能级之间的能差。从 0-0、0-1、0-2... 带的位置可以计算振动能级之间的能差。

发射光谱是将物质的发光强度(在某一固定吸收强度下)作为发射光谱波长的函数所画出的图形，其 0-0 带对应于发射辐射的最高能量。发射强度

$$I_e = 2.3 I_0 \epsilon_A l \phi_e^A [A] \quad (2.1)$$

式中， I_0 是照射光的强度， ϵ_A 是物质 A 的摩尔消光系数， ϕ_e^A 是分子 A 发射的量子产率， $[A]$ 是物质 A 的浓度， l 是光程长度——照射光作用于底物 A 的光程。根据 Kasha-Vavilov 规则， ϕ_e^A 与照射波长无关，由分子 A 的内在性质决定。因此在 $[A]$ 、 I_0 和 l 恒定时，

$$I_e \propto \epsilon_A \quad (2.2)$$

这时发射光谱将与吸收光谱有同样的形状，在多原子分子中常观察到这种情况。但在简

单分子中，发射光谱和吸收光谱没有这种关系，这是因为简单分子的激发态构型与基态构型相差很大，这被称为 Levschin 规则。

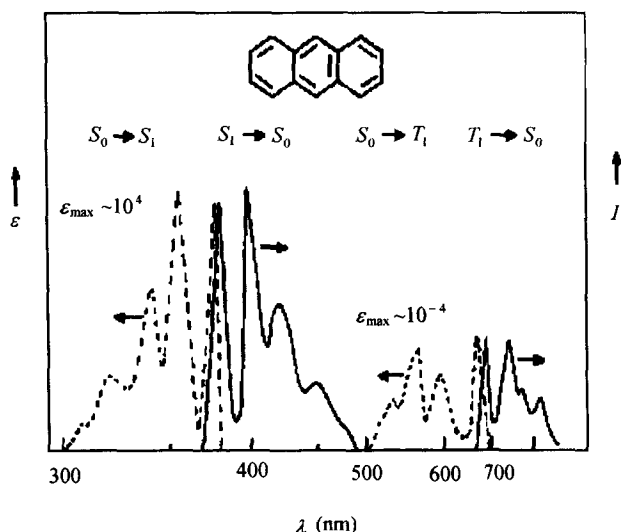


图 2.2 蒽在溶液中的吸收(虚线)和发射(实线)光谱

2.2 荧 光

2.2.1 荧光产生的条件

荧光是辐射跃迁的一种。化合物发射荧光有时可以用眼睛观测到，例如蒽在被光照射后，我们常可观测到它有淡黄绿色的光发出。像蒽、苝等分子，发射荧光的能力很强，其荧光很容易被观测到；但也有些化合物很难或根本不发射荧光，如吡啶、丁二烯等。是什么因素决定着一个物质是否能够发射荧光呢？

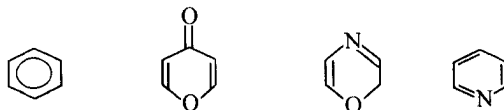
荧光是物质从激发态失活到多重性相同的低能状态时所释放的辐射。物质发射荧光的能力与其激发态的性质相关。我们知道激发态是物质的高能和不稳定的状态，它可以以向环境释放热量的形式释放激发能，回到基态或其他低能状态，这就是无辐射跃迁；它也可通过释放辐射形式回到低能状态，这时我们可观测到荧光或磷光；激发态还可由于其高能而不稳定，直接导致化合物的分解。显然当化合物跃迁时所需要的激发能越大，其分解时断裂最弱的化学键所需能量越低时，该化合物的激发态越容易直接分解。这时我们就不能观测到它的发光。因此一个化合物能够产生荧光的最基本的条件是它发生多重性不变的跃迁时所吸收的能量小于断裂最弱的化学键所需要的能量。例如丁二烯的 $\lambda_{\max}$ (乙醇) 为 210nm，此波长对应的能量是 590kJ/mol。此值大于丁二烯最弱的化学键的键能 525kJ/mol，因此丁二烯在乙醇中不可能有荧光。1,4-二苯基丁二烯的 $\lambda_{\max}$ 为 350nm，此波长对应的能量是 336kJ/mol。此值低于其最弱键的键能 525kJ/mol，这样 1,4-二苯基丁二烯可能产生荧光。

2.2.2 影响荧光的主要因素

一个化合物分子发生多重性不变的跃迁时所吸收的能量小于断裂其最弱的化学键所需要的能量，只是产生荧光的最基本的条件。一个化合物的荧光还受多种其他因素的影响。这些因素主要是：

(1) 荧光基团(fluorophores)

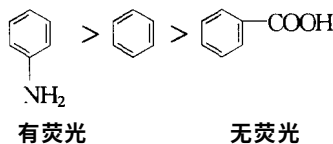
一个化合物要能发生荧光，在其结构中必须有荧光基团。常见的荧光基团主要是 $=C=O$ ， $-N=O$ ， $-N=N-$ ， $>C=N-$ ， $>C=S$



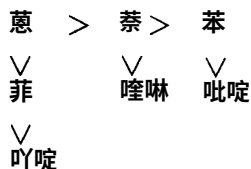
等。当这些基团是分子的共轭体系的一部分时，则该化合物可能产生荧光。

(2) 荧光助色团(fluorochromes)

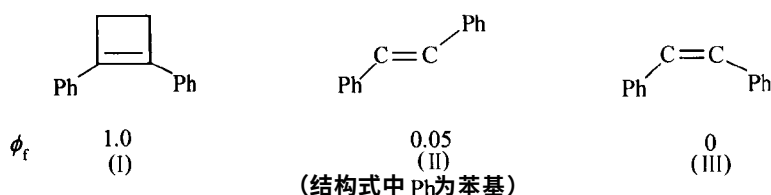
可使化合物荧光增强的基团被称为荧光助色团。荧光助色团一般为给电子取代基，如 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等。相反，吸电子基团如 $-COOH$ 、 $-CN$ 等减弱或抑制荧光的产生。这是因为给电子取代基使化合物给出 π 电子的能力增加，并使与之相连的不饱和体系的最高占有轨道(HOMO)的能级升高，也使该体系的最低空轨道(LUMO)能级降低。这样导致HOMO和LUMO之间的能隙减小。因此该化合物发生跃迁时所吸收的能量将减小，并容易发生向激发态的跃迁，从而有利于荧光的产生；而吸电子基团总是使化合物给出 π 电子的能力降低，并使与之相连的不饱和体系的HOMO能级降低，使其LUMO能级升高，从而导致HOMO与LUMO之间的能隙变大。因此该化合物发生跃迁时所需吸收的能量将更大，并导致向激发态的跃迁困难。根据荧光产生的条件及吸光过程与辐射过程遵从同样的选择规则，给电子取代基将有利于荧光产生，吸电子取代基将不利于荧光产生。例如苯胺、苯和苯甲酸的荧光依次减弱。



(3) 增加稠合环可增强荧光。增加共平面的稠合环的数目，特别是当稠合环以线型排列时，将有利于体系内 π 电子的流动，从而使体系发生跃迁所需吸收的能量降低，从而有利于荧光的产生。例如下列化合物的荧光强弱次序是：



(4) 提高分子的刚性可增强荧光。这是因为刚性增加后，将减弱分子的振动，从而使分子的激发能不易因振动而以热能形式释放；另一方面，分子刚性的增加，常有利于增加分子的共平面性，从而有利于增大分子内 π 电子的流动性，也就有利于荧光的产生。例如下列化合物的荧光量子产率 ϕ_f 分别是：



化合物(I)有较强的刚性,故荧光量子产率很大 反式化合物(II)较顺式化合物(III)有更好的平面性, 故荧光量子产率大于顺式化合物(III)。

(5)激发态电子组态的影响。根据 Kasha 规则,我们观测到的物质的荧光,都是从 S_1 态(第一激发单重态)发出的。有机化合物的第一激发单重态(S_1) 通常有两种电子组态。一是 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态,另一种是 $S_1(n, \pi^*)$ 态。由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁是一种允许的过程,因此其发射荧光的辐射跃迁 $\pi^* \rightarrow \pi$ 也是一个允许的过程;相反 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是一禁阻的过程,因此其发射荧光的辐射跃迁 $\pi^* \rightarrow n$ 也是一个禁阻的过程。所以当 S_1 态的电子组态是 (π, π^*) 态时,有利于荧光的产生 当 S_1 态的电子组态是 (n, π^*) 态时,不利于荧光的产生。例如,苯的 S_1 态为 (π, π^*) 态,其荧光量子产率 ϕ_f 为 0.2,同样条件下 S_1 态为 (n, π^*) 态的二苯酮,其 $\phi_f=0$ 。

(6)分子内的重原子将导致荧光量子产率 ϕ_f 的降低,这是因为重原子具有增强系间窜越的作用,将增大从 S_1 态向 T_1 态(第一激发三重态)的系间窜越的速率常数和量子产率,从而导致降低荧光量子产率。例如下列化合物随着萘分子中的重原子的增强,荧光量子产率 ϕ_f 逐步降低。

化合物	萘	1-Cl-萘	1-Br-萘	1-I-萘
ϕ_f	0.2	0.05	0.002	0

(7)增加溶剂的极性,一般有利于荧光的产生。例如喹啉、吡啶、吡啶在非极性溶剂中无荧光,而在极性溶剂中它们都可以产生荧光。4'-N,N-二甲基黄酮在环己烷中的荧光量子产率 ϕ_f 仅为 0.007,而在乙腈中 ϕ_f 为 0.96。但黄酮类化合物在质子性溶剂中 ϕ_f 会明显降低,这是分子内电荷转移导致荧光猝灭造成的。

(8)降低体系温度可以提高荧光量子产率。例如,顺式二苯乙烯在 25℃时,其荧光量子产率 $\phi_f=0$,但在 77K 时, $\phi_f=0.75$ 。这也是因为温度降低后,分子的热振动降低,不利于以散热的方式失活,有利于提高其以释放光子的形式失活,即提高了荧光的量子产率。

(9)其他因素,如氢键、吸附、溶剂黏度增加等均可提高荧光的量子产率,这都可以从上述分析中找到根据。

2.2.3 荧光强度、量子产率、速率常数和荧光寿命

荧光强度、量子产率、速率常数和荧光寿命都是描述荧光性质的重要物理量。

荧光量子产率、速率常数和荧光寿命是一个化合物激发态的固有性质。荧光强度 F 则不是激发态的固有性质,它随物质所吸收的光强及激发光波长而改变。

$$F = \phi_f I_a = \phi_f I_0 (1 - e^{-2.303 \epsilon c l}) \quad (2.3)$$

式中, I_0 是入射光强度, ϵ 是摩尔消光系数, c 是浓度, l 是光程长度。在只有小部分光被吸收时, 上式可以简化为

$$F = \phi_f I_0 2.303 \epsilon c l \quad (2.4)$$

式中, ϕ_f 是荧光量子产率。 ϕ_f 被定义为荧光发射量子数与被物质吸收的光子数之比, 也可表示为荧光发射强度与被吸收的光强之比, 或表示为荧光发射速率常数与光吸收速率常数之比。

当只有分子内物理失活时, 荧光量子产率可以表示为

$$\phi_f = k_f / (k_f + k_{ic} + k_{st}) \quad (2.5)$$

式中, k_f 是荧光发射速率常数, k_{ic} 和 k_{st} 分别为内转换与系间窜越速率常数。 ϕ_f 不随激发光波长而改变, 这被称为 Kasha-Vavilov 规则。不同化合物的 ϕ_f 差别可以很大, ϕ_f 也受环境(如温度, 溶剂极性等)的影响。例如低温导致一个化合物的 ϕ_f 增大, 高温导致一个化合物的 ϕ_f 降低。

激发态的寿命是激发态分子失活到初始时的 $1/e$ 所需要的时间。荧光寿命就是荧光强度衰减为初始时的 $1/e$ 所需要的时间。自然荧光辐射寿命 τ_f^0 (natural radiative lifetime) 是假定激发态只有荧光失活过程, 没有其他失活过程时的荧光寿命。因此自然荧光辐射寿命

$$\tau_f^0 = \tau_f / \phi_f \quad (2.6)$$

也可以表示为

$$\tau_f^0 = 1/k_f \quad (2.7)$$

k_f 是荧光发射速率常数, 或称荧光速率常数, 是荧光自然辐射寿命的倒数, 可表示为

$$k_f = 1/\tau_f^0 \quad (2.8)$$

荧光速率常数是由分子激发态的固有性质决定的, 一般与温度及其他环境因素无关。有机分子的荧光速率常数一般在 $10^8 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。

2.2.4 荧光光谱和斯托克位移

荧光强度是发射波长的函数的图形表示称荧光光谱。它是激发态的重要物理特性之一, 可用荧光光谱仪测得。并可通过荧光光谱得知激发态的有关性质, 例如可通过 0-0 带的位置来确定 S_1 态的能量。

荧光发射是光吸收的逆过程。荧光光谱与吸收光谱有类似镜影的关系, 但荧光光谱总是较相应的吸收光谱红移(见图 2.2), 这被称为斯托克位移(Stoke's shift)。产生斯托克位移的主要原因有二: 一是跃迁到激发态高振动能级的激发态分子, 首先以更快的速率发生振动弛豫(其速率在 10^{13} s^{-1} 数量级), 散失部分能量, 到达零振动能级; 二是激发态分子的构型将很快进一步调整, 以达到较低能级的稳定态, 这又损失了部分能量, 二者都导致荧光量子的能量低于被吸收光子的能量。也就是与吸收光谱相比, 荧光光谱将发生向长波方向的位移。不过有时在高温下也可观察到反斯托克位移现象, 即荧光光谱移向吸收光谱的短波方向。这是由于高温使更多的激发态分子处于高振动能级, 荧光主要从激发态的高振动能级发出。

如果激发态的分子构型与基态分子有很大的不同, 则观察不到荧光光谱与吸收光谱

的镜像关系，这就是所谓的 Levschin 规则。对于结构简单的有机分子，常难测到这种情况。

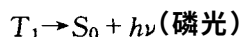
2.2.5 高级激发态发射的荧光

根据 Kasha 规则，在凝聚相我们通常观测到的只是第一激发单重态 (S_1 态)发射的荧光。这是因为高级激发态间的能隙通常都比较小，无辐射跃迁的速率很大，因此高级激发态主要是以无辐射失活形式（向环境释放热量而不是释放辐射）衰变到能量较低的激发态。所以我们观测不到从高级激发态发射的荧光。但有的化合物，像萘和硫酮，它们的 S_1 与 S_0 态间的能隙很小，而 S_2 与 S_1 态间的能隙却较大，因此 S_2 向 S_1 的无辐射跃迁速率很低，仅为 $7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。因此我们可观测到从 S_2 态向 S_0 跃迁时发射的荧光；相反，萘的 S_0 与 S_1 之间的能隙很小，内转换速率常数 $k_{ic}(S_1 \rightarrow S_0)$ 很大，为 10^{12} s^{-1} ，因此从 S_1 态发射的荧光比从 S_2 态发射的荧光弱得多。在气相中，高级激发态的内转换速率可能很低，因此有时可观测到从高级激发态发射的荧光。例如，在低压下，硫光气的 S_2 态发射荧光的量子产率接近为 1。硫酮类化合物在溶液中也能由 S_2 态发出弱的荧光。这也是因为 S_1 和 S_2 之间有较大的能隙。

2.3 磷 光

2.3.1 磷光的产生及磷光速率常数

磷光是激发态辐射跃迁的另一重要类型，是激发态分子失活到多重性不同的低能状态时所释放的辐射。通常观测到的磷光都是从第一激发三重态 (T_1)向基态(S_0)跃迁时所释放的辐射(Kasha 规则)。



一般磷光要比荧光弱得多，这是因为发射磷光的 T_1 态通常不易从 S_0 态直接吸收光子而形成， T_1 态主要是从 S_1 态经系间窜越而形成的。由于受荧光与内转换过程的竞争，从 S_1 态向 T_1 态系间窜越的量子产率就大大降低了。 T_1 态形成的量子产率 ϕ_{T_1} 是

$$\phi_{T_1} = \phi_{st} = k_{st} / (k_{st} + k_{ic} + k_f) \quad (2.9)$$

另一方面，与荧光过程不同，磷光发射过程是自旋禁阻的过程。自旋禁阻因子通常在 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ 。因此磷光发射速率常数 k_p 远较荧光速率常数 k_f 小。 k_p 一般为 $10^{-1} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。磷光速率常数 k_p 被定义为自然磷光辐射寿命 τ_p^0 （假定只有磷光失活而没有其他失活过程时激发三重态的寿命）的倒数，即

$$k_p = 1 / \tau_p^0 \quad (2.10)$$

$$\tau_p^0 = \phi_{st} \cdot \tau_p / \phi_p \quad (2.11)$$

τ_p 是三重态的寿命，即三重态失活到 $1/e$ 所需要的时间。

$$\tau_p = 1 / \sum k_d \quad (2.12)$$

即失活速率常数之和的倒数。 k_p 将因重原子效应或顺磁性分子的影响而提高。

2.3.2 磷光量子产率

磷光量子产率 ϕ_p 是被吸收的光子在磷光过程中利用效率的量度，也就是激发态发射

的磷光量子数与被吸收的光子数之比,可表示为

$$\phi_p = \phi_{st} \cdot k_p / (k_p + k_{ts}) \quad (2.13)$$

式中, ϕ_{st} 是从 S_1 态系间窜越的量子产率, k_p 和 k_{ts} 分别是 T_1 态发射磷光和向 S_0 态系间窜越的速率常数, 磷光量子产率 ϕ_p 也可表示为

$$\phi_p = \text{磷光发射强度} / \text{被吸收的光的强度} = k_p [T_1] / I_a \quad (2.14)$$

由于磷光过程是一自旋禁阻的过程, 所以磷光量子产率 ϕ_p 通常较低, 为提高磷光量子产率, 通常采用重原子效应, 降低体系温度和向体系引入顺磁性分子等方法。

1. 重原子效应

所谓重原子效应包括分子内重原子效应和分子外重原子效应, 分子内重原子效应是指用 Br 或 I 等原子量大的原子取代研究对象分子内的氢原子, 分子外重原子效应是指用含重原子的溶剂, 如溴代丙烷、碘代丙烷等代替普通轻溶剂。这是因为重原子可增强旋轨偶合作用, 从而提高电子自旋翻转的跃迁的速率常数, 因此可以提高磷光速率常数与磷光量子产率。例如萘在轻溶剂、氯丙烷及溴丙烷中磷光量子产率分别为 0.05, 0.08 和 0.24; 萘、1-溴代萘和 1-碘代萘的 ϕ_p 分别为 0.05, 0.55 和 0.7。

2. 降低体系温度

许多化合物的磷光量子产率都很低, 在室温下很难观测。为观测磷光, 常需在低温 (77K) 情况下进行。因为降低温度后, 与磷光过程竞争的无辐射跃迁速率可大大降低, 从而提高磷光过程的量子产率。例如, 25°C 时, 1-氯代萘的 ϕ_p 小于 10^{-4} 而在 77K 时, 其 ϕ_p 可达 0.3。

3. 向体系引入顺磁性分子

O_2 、NO 是顺磁性分子, 顺磁性分子有类似于重原子效应那样的增强旋轨偶合的作用。从而可以提高电子自旋翻转跃迁的速率和量子产率。

2.3.3 磷光光谱

磷光光谱是将磷光发射强度作为其波长函数的图形表示。一个分子的磷光光谱总是在其荧光光谱的右侧——长波方向。这是因为第一激发三重态 (T_1) 的能量总是低于该化合物的第一单重态 (S_1) 的能量。磷光光谱是激发三重态的重要物理性质, 并可用之确定 T_1 态的电子组态及 T_1 态的能量。若 T_1 态是 (π, π^*) 态, 则对重原子效应等表现敏感; 相反, 电子组态为 (n, π^*) 的 T_1 态, 其磷光光谱对重原子效应不敏感。这是因为 $T_1(n, \pi^*)$ 本身已具有增强电子自旋翻转的能力, 外来的增强效应就不明显了。从磷光光谱的发射峰的位置 (波长或波数) 可以确定一个化合物 T_1 态的能量。

2.3.4 室温下液态溶液中的磷光

我们通常是在溶液中观测和研究一个化合物的磷光性质, 磷光一般较弱, 当 $\phi_p < 10^{-4}$ 时, 就很难观测了。如果不考虑从 S_1 态向 T_1 态系间窜越的量子产率 ϕ_{st} , 在实际观