

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

光化学技术/曹怡, 张建成主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7

(高新技术科普丛书)

ISBN 7-5025-5878-0

I. 光… II. ①曹…②张… III. 光化学-普及读物 IV. O644. 1-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 077327 号

高新技术科普丛书

光化学技术

曹 怡 张建成 主编

总策划: 陈逢阳 周伟斌

责任编辑: 叶 露

责任校对: 李 林 崔世芳

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京兴顺印刷厂印刷

北京兴顺印刷厂装订

*

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 232 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5878-0/O · 58

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

数万年来，人类一直在了解、开发、利用我们周围的自然界，同时不断地认识着自身，科学技术也从一开始就随着人类的生存需求而产生和发展着。人类发展史充分验证了邓小平“科学技术是第一生产力”的论断。科学技术的发展，促进了人类文明和社会的发展。

21 世纪是信息时代，21 世纪是生命科技的世纪，21 世纪是新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的世纪，21 世纪是高效、洁净和安全利用新能源的时代，21 世纪是人类向空间、海洋、地球内部不断拓展的世纪，21 世纪是自然科学发生重大变革、取得突破性进展的时代。科学技术的发展、新技术的不断涌现，必将引起新的产业革命，对我国这样的发展中国家来说，既是挑战，也是机遇，而能否抓住发展机遇，关键在于提高全民族的科学文化水平，造就一支具有科学精神、懂得科学方法、具有知识创新和技术创新能力的高素质劳动者队伍。所以，发展教育和普及科学知识、弘扬科学精神、提倡科学方法是我们应对世纪挑战的首要策略。为此，1999 年 8 月，江总书记在视察中国科学院大连化学物理研究所时进一步强调了科普工作的重要性：“在加强科技进步和创新的同时，我们应该大力加强全社会的科学普及工作，努力提高全民族的科学文化素质。这项工作做好了，就可以为科技进步和创新提供广泛的群众基础。”

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社组织几位两院院士和专家编写了《高新技术科普丛书》。本套丛书的特点是：介绍当今科学产业中的一些高新技术原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景；突出“新”，介绍的新技术、新理论和新方法不仅经实践证明是成熟、可靠的，而且是有应用前景的实用技术；力求深入浅出，图文并茂，知识性、科学性与通俗性、可读性及趣味性的统一，并充分体现科学思想和科学精神对开拓创新的重要作用。

《高新技术科普丛书》涉及与我国经济和社会可持续发展密切相关的高新技术，第一批 9 个分册包括绿色化学与化工、基因工程技术、纳米技术、高效环境友好的发电方式——燃料电池、最新分离技术（如超临界流体萃取、吸附分离技术、膜技术）、化学激光、生物农药等。本套丛书以后还将陆续组织出版多种高新技术分册。相信该套科普丛书对宣传普及科技知识、科学方法和科学精神，正确地理解、掌握科学，提高全民族的素质将会起到积极的作用。

洛角祥

2000 年 9 月

前 言

刚刚过去的 20 世纪被称为电子的世纪，已经到来的 21 世纪则被称之为光子的世纪。与光相关的科学和技术将在 21 世纪受到更广泛的重视，并获得更快的发展，可望获得新的更大突破。

地球上的光化学反应已进行了几十亿年，但光化学反应被人类认识和研究只是近百年的事。光化学形成为化学的一个新的分支学科还不足半个世纪。光化学学科在 20 世纪 60 年代形成后，其发展一直十分迅速。光化学是化学的一个分支学科，也是化学和物理学的交叉学科。现在光化学技术早已不局限于化学和物理领域，它正在向信息、能源、材料、生物、环境等学科的诸多高新技术领域渗透，并正在形成诸如生物光化学、环境光化学、光电化学、光催化和光功能材料等新的分支学科和边缘学科。

介绍光化学理论和光化学反应的基础光化学专业书籍国内外（特别是国外）已有不少著作问世，但专门介绍光化学技术及其应用的书籍在国内外（特别是国内）却较为鲜见。迄今，光化学好像一直还是“阳春白雪”，少为“下里巴人”所问津。为此，我们认为，出版更多的有关光化学和光化学技术的通俗读物是十分必要的，让更多的人了解光化学，让非光化学专业、甚至非化学专业的科技人员更多地了解光化学。这有助于光化学进一步向其他相关学科渗透，也有助于光化学和光化学技术的进一步发展。这正是我们编写本书的初衷。

光化学研究已历经一个世纪，光化学学科形成也已近半个世纪。光化学研究在它诞生的初期以基础研究为主，自 20 世纪 80 年代以后，光化学进入了基础研究与高新技术应用开发研究并重的阶段。

本书的重点在光化学的技术方面，主要介绍了光化学在合成技术、太阳能利用、光功能材料、光生物化学和环境光

化学等领域的应用情况，并在涉及的领域介绍了一些相关的光化学反应。光化学是一门新学科，非本专业的读者可能不了解光化学的基础知识和基本概念，因此，本书第 1 章绪论用了相当的篇幅介绍光化学的基本概念和基础知识，这对于不熟悉光化学的读者理解本书的内容是十分必要的。

本书在保证基本概念的科学性、严谨性的基础上，力求表达得通俗易懂。期望本书不仅可供化学专业的学生和科教工作者阅读，也可供其他专业的学生与工作人员阅读。特别期望从事相关科技领域工作的人士，能够通过本书对其工作中的光化学和光化学技术问题有进一步的理解与认识。

本书第 2 章和第 3 章由曹怡、张宝文撰写，其余 4 章由张建成和王雪松撰写。全书书稿由曹怡和王雪松统一汇总审编。

在本书的编写过程中，参考和引用了书后所列的 30 余条书目、文献，编者仅向这些书目和文献的作者表示感谢。

由于水平有限，有些领域在编者的研究工作中也并未直接涉及。因此，书中出现疏漏、不妥和错误之处在所难免，衷心恳请广大读者予以批评和指正。

曹 怡 张建成
2004 年 4 月

目 录

第 1 章 绪论——光化学技术基础	1
1.1 浅谈光化学	3
1.2 光化学和光物理过程	5
1.2.1 激发态的产生	5
1.2.2 两种类型的激发态——单重态和三重态 ...	7
1.2.3 形成激发态的两种主要跃迁过程	10
1.2.4 激发态与基态的性质比较	13
1.2.5 激发态的失活	16
1.2.6 激发态寿命和量子产率	32
1.3 光化学发展的历史和趋势	35
1.3.1 光化学研究的开始	35
1.3.2 “一战”后的光化学研究	36
1.3.3 “二战”后的光化学研究	37
1.3.4 光化学学科的形成	38
1.3.5 中国光化学研究的起步和发展	38
1.3.6 光化学发展的趋势	38
1.4 自然界的光化学	40
1.4.1 光化学创造了生命和人类	40
1.4.2 光化学为人类的生存和发展准备了能源 ...	41
1.5 光化学开辟了科学技术研究与应用的新篇章 ...	42
1.5.1 光化学开拓了化学研究的新领域	42
1.5.2 光化学研究促进了瞬态技术的发展	42
1.5.3 光化学为太阳能的利用开辟了新途径	43
1.5.4 光化学开辟了材料科学的新天地	43
1.5.5 光化学将为改善人类的生存环境再铸辉煌 ...	44

1.5.6 光化学为生命科学的新发展铺设了道路·····	44
------------------------------	----

第2章 光化学合成技术 ····· 45

2.1 光化学反应及其特性 ·····	47
2.1.1 光子能量与光化学反应 ·····	47
2.1.2 激发态与光化学反应 ·····	48
2.1.3 敏化剂与光化学反应 ·····	49
2.2 光化学合成技术设备 ·····	51
2.2.1 光源 ·····	51
2.2.2 光化学反应器 ·····	58
2.3 高能不稳定化合物的合成 ·····	64
2.3.1 四元环的合成 ·····	65
2.3.2 三元环的合成 ·····	68
2.3.3 笼状化合物的合成 ·····	69
2.4 光化学合成药物与香料 ·····	72
2.4.1 光氧化反应 ·····	72
2.4.2 羰基化合物的光化学反应 ——Norrish 反应 ·····	78
2.4.3 光诱导的烯烃顺-反异构化反应与光重排 反应 ·····	81
2.4.4 周环反应 ·····	82
2.5 其他 ·····	84
2.5.1 光亚硝化反应 ·····	84
2.5.2 光诱导自由基连锁反应 ·····	85
2.6 结束语 ·····	88

第3章 太阳能的光化学利用 ····· 89

3.1 太阳能趣谈 ·····	91
3.2 神奇的光合作用 ·····	93

3.2.1	光合作用功能膜的人工模拟·····	95
3.2.2	光合作用光能转换的模拟·····	96
3.3	太阳能的光化学储存·····	97
3.3.1	太阳能分子储存体系·····	97
3.3.2	降冰片二烯和四环烷的储能体系·····	100
3.4	太阳能催化光解水制氢·····	113
3.4.1	光解水制氢原理及其进展·····	113
3.4.2	复合催化体系光解水制氢·····	116
3.5	太阳能光电化学转换·····	118
3.5.1	有机分子电子转移、电荷分离的研究··	118
3.5.2	多元分子有序组装制备光电二极管·····	121
3.5.3	染料敏化纳晶半导体薄膜太阳能电池··	127

第4章 光功能材料····· 133

4.1	光信息存储材料·····	135
4.1.1	光盘·····	135
4.1.2	光记录材料·····	136
4.1.3	一种新型高密度光存储技术 ——光化学烧孔·····	137
4.2	光致变色材料·····	138
4.2.1	概述·····	138
4.2.2	有机光致变色化合物·····	139
4.2.3	光致变色光信息存储材料·····	141
4.2.4	光致变色材料的其他应用·····	142
4.3	发光材料·····	143
4.3.1	概述·····	143
4.3.2	光致发光材料·····	144
4.3.3	电致发光材料·····	145
4.3.4	射线致发光材料·····	148

4.3.5	等离子体发光材料	148
4.3.6	化学发光材料	149
4.4	高分子光功能材料	150
4.4.1	光致抗蚀剂	151
4.4.2	光固化涂料与油墨	152
4.4.3	光固化胶黏剂	152
4.4.4	激光直接制版印刷材料	152
4.5	光导材料	153
4.5.1	概述	153
4.5.2	光电导材料的分类及其表征	154
4.5.3	光导材料的应用	155
4.6	光折变材料	155

第5章 光生物化学技术

5.1	光合作用及其人工模拟	161
5.1.1	光合作用	161
5.1.2	光合作用色素的分布、结构和功能	163
5.1.3	光合作用的人工模拟	167
5.2	视觉过程的光化学	172
5.2.1	人的视觉	172
5.2.2	视色素及其光化学	173
5.3	新生儿黄疸病及其光疗机理	177
5.3.1	新生儿黄疸病	177
5.3.2	新生儿黄疸病的起因	178
5.3.3	新生儿黄疸病的光疗机理	179
5.4	光动力效应及其应用	180
5.4.1	光动力效应	180
5.4.2	光动力效应中生物基质的变化	180
5.4.3	光动力效应的应用——光动力治疗	181

5.5	生物发光及应用	184
5.5.1	生物发光	184
5.5.2	生物发光的类型	185
5.5.3	生物发光机理	186
5.5.4	生物发光的应用	188
5.6	荧光显微镜及免疫荧光技术	189
5.6.1	荧光显微镜	189
5.6.2	免疫荧光技术	191

第6章 环境光化学 197

6.1	光化学与环境的关系	199
6.2	臭氧层的光化学	201
6.2.1	臭氧层	201
6.2.2	臭氧层的生成及其平衡	203
6.2.3	人类活动对臭氧层的影响	205
6.2.4	氟里昂替代物的光化学	205
6.3	光化学烟雾	207
6.3.1	什么是光化学烟雾	207
6.3.2	光化学烟雾的危害	208
6.3.3	形成机制	209
6.4	酸雨	210
6.4.1	概述	210
6.4.2	酸雨形成的原因	211
6.4.3	大气光化学污染的防治	213
6.5	治理环境污染的光化学技术	213
6.5.1	概述	213
6.5.2	光化学氧化技术	214
6.5.3	塑料薄膜的光降解	218

参考文献	220
------------	-----

第1章

绪论——光化学技术基础

浅谈光化学

光化学和光物理过程

光化学发展的历史和趋势

自然界的光化学

光化学开辟了科学技术研究与应用的新篇章

对不少人来说，光化学可能还是一个陌生的领域，而光化学究竟与人类和现代社会有哪些关系，知之者就更少。本章将介绍什么是光化学、光化学发展的历史和光化学与人类社会的密切关系，并简要介绍光化学的基础知识，特别是基本的光物理过程，以有助于不熟悉光化学的读者理解光化学和光化学技术方面的有关问题。

1.1 浅谈光化学

英国光化学家威尔斯 (C. H. J. Wells) 在《分子光化学导论》(Introduction to Molecular Photochemistry) 一书中给出的光化学的定义是：光化学研究的是吸收了紫外光和可见光的分子的化学行为和物理过程。美国光化学家、哥伦比亚大学特罗 (N. J. Turro) 教授在他的《现代分子光化学》(Modern Molecular Photochemistry) 一书中给出的定义是：光化学研究的是分子吸收光子后而引起的物理变化和化学变化的过程。威尔斯和特罗对光化学的表述方法虽不尽相同，但实质完全一样。因为物质通过吸收光可以达到它的激发态，多数物质通常是靠吸收紫外光或可见光而达到激发态的。所以他们的定义都是说光化学研究的是激发态分子的化学和物理问题。参照威尔斯和特罗的定义，查阅了众多的光化学书籍，并结合广大科学工作者的工作，笔者认为，光化学是研究各种物质的电子激发态的产生、结构、特性及其物理行为和化学行为的一门科学。

各种物质通常都处于它们的稳定状态，这种稳定的状态被称之为基态 (ground state)。在物质吸收紫外光或可见光后，它将到达一个高能的和不稳定的状态，被称之为激发态 (excited state)。因为物质在激发过程中，其分子中的一个电子在吸收光能以后，从原来的能级跃迁到了更高的能级，所以这种激发态也被称之为电子激发态。

有的物质容易吸收光，有的物质不容易吸收光，不同的物质通常吸收不同波长的光。也就是说，不是任何一种物质随便用光

一照就能产生激发态的。因此，研究光化学首先要研究产生激发态的机理、激发态形成所遵循的规律及相关问题，这就是光化学的选择规则（selection rules）及有关问题。

物质吸收光（当然也可能通过其他途径）后从基态达到激发态，电子能级改变了，化合物达到一个高能状态。这个激发态的高能化合物分子为了自身的稳定，就要重新调节其内在力场，也就是调整分子的结构，例如改变分子内原子间的键长、键角和电荷分布等。这样激发态分子的结构将不同于其基态的结构。自然，激发态分子的化学性质（行为）和物理性质（行为）都会有所改变，甚至产生基态时所没有的许多新性质。例如，物质在基态时不会发光，而在激发态时则可能发光；有些在基态时不能发生的化学反应，但在激发态情况下却可能很容易发生。

激发态是物质的高能和不稳定的状态，就好比是在空中的物体获得了额外的势能，如果没有其他外力的作用，它很容易失去多余的势能，而重新回落到地面——稳定状态。类似地，激发态分子也很容易失去其所获得的能量，重新回到其低能稳定的基态。所以激发态的寿命通常很短，一般为 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ s，只有极个别化合物激发态的寿命可达到秒的数量级。正是由于激发态的不稳定和短寿命，所以它长期不为人们所认识，只是在近代才开始被认识和研究。光化学是一门新兴学科，比较一致的看法认为，光化学作为化学的一门分支学科形成于 20 世纪 60 年代。

鉴于激发态的不稳定和短寿命，故对它的研究不能只用传统的化学方法，而需更多地借助于现代物理手段。激发态的形成、结构及物理行为研究也不是传统的化学问题，同样要更多地借助于物理方法和物理学家的参与。这清楚地表明，光化学是化学和物理的交叉学科和边缘学科。综上所述，光化学是形成于 20 世纪 60 年代的化学和物理的交叉和边缘学科，它研究的是激发态的产生、结构、特性及物理和化学行为的一门新兴学科。在学科分类上，光化学被列为物理化学的一个分支学科。但是光化学的研究决不局限于此。实际上，光化学涉及有机化学、无机化学、分析化学、高分子化学、材料科学、生命科学、能源科学、信息科学、环境科学和光物理等众多领域。光化学的应用也已深入到越来越多的现代科技领域。

1.2 光化学和光物理过程

上一节对什么是光化学作了浅显和基本的介绍，但要真正理解光化学和光化学技术问题，还必须对激发态是怎样产生和形成的，激发态又是怎样衰变（或称失活）等相关的物理过程与化学过程作一简要的介绍。本节内容是理解光化学和光化学技术十分必要的基础知识。

1.2.1 激发态的产生

各种物质通常都处于稳定的基态。要认识光化学，必须了解物质是怎样从稳定的基态到达不稳定的高能激发态的，并要初步了解激发态的种类和特性。本节将简要、通俗地介绍这方面的相关基础知识。

(1) 光和分子的相互作用——激发态的产生

众所周知，光和分子周围的电子都具有波粒二象性。也就是说，光子和电子既具有粒子的性质，也具有光的波动性质。当光波通过物质的分子周围时，可能与分子外层的（也是能量高的）电子发生相互作用，其光能为分子所吸收，使分子的一个外层电子进入到能量更高的轨道，这样分子因吸收光能而获得了额外的能量，从原来的基态到达了激发态。不同的分子一般吸收不同能量的光子。光子的能量是由光的频率 ν 或波长 λ 决定的。即一个激发态分子所增加的能量 E 为：

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

式中， h 是普朗克（Planck）常数，其数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ （ J 是能量单位，焦耳； s 是时间单位，秒）； c 是光速，其值为 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。
1 mol（摩尔，其值为 6.023×10^{23} ）光子的能量 E 是：

$$E = Nhc/\lambda = 1.196 \times 10^5 / \lambda \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

式中， λ 的单位是纳米，nm，即 10^{-9} m 。

上式表明，波长越短（即频率越高）的光波，所具有的能量也越大。例如，被波长为 254 nm 的紫外光激发后，1 mol 分子所获得的激发能是 471 kJ。被波长为 700 nm 的可见光激发后，1 mol 分子所得的激发能只有 171 kJ。一般情况下，一个分子达到激发态是通

过吸收一个光子实现的。

(2) 影响分子吸收光的因素

当一束光照射于分子时，是否一定能被受照射的分子吸收呢？答案是否定的。因为每种分子激发态和基态的能量都是确定的，也就是分子基态和激发态之间的能量差都是确定的。一个光子所具有的能量，应等于或大于分子所需要的激发能，即激发态与基态之间的能差。如果某种分子激发所需要的能量大，就必须用较短波长的光照射；如果分子激发所需要的能量小，要激发这种分子就可以用波长较长的光来照射。这是能量守恒定律（即热力学第一定律）所要求的。

当照射光波的能量满足分子激发所需要的能量时，光波是否一定能被分子吸收呢？答案也是否定的。原来不同的分子吸收光能的能力是千差万别的，其吸收光能的能力是被一个叫做跃迁矩的物理量决定的。一个分子的跃迁矩越大，其吸收光子的能力（当然光子所具有的能量必须满足该分子的激发所需）越强，即越容易被激发。简言之，跃迁矩就是分子激发前后偶极矩（一个描述分子极性大小的物理量）的改变情况。跃迁矩是由电子跃迁（即分子中的一个电子从基态所处的轨道到达激发态所处的轨道的过程）前后所处的两个轨道的重叠情况、对称性以及跃迁前后电子的自旋方向是否发生改变等因素决定的。分子的吸光能力（即分子被激发的能力）可以近似地用另一个很容易测定的物理量——摩尔消光系数来表示。摩尔消光系数是分子吸光能力的试验数值表示，其单位通常为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。不同分子的摩尔消光系数可以相差百万倍。摩尔消光系数通常用希腊字母 ϵ 表示，其值可以方便地用紫外可见光谱仪来测定。现在绝大多数分子的摩尔消光系数可以方便地从物理化学手册中查到。摩尔消光系数与反映跃迁能力的理论量跃迁矩一般是平行的，只是偶有例外。

从理论上讲，一个分子的最高能级（即能量最高的轨道）上的电子（可简单形象地理解为分子的最外部的电子）在达到激发态后所处的轨道如果与原所处的轨道不重叠、此两个轨道的对称性相同且跃迁电子的自旋方向发生改变，这样光子就不能被吸收，即分子的激发不能实现，称为跃迁禁阻。从理论上讲，跃迁涉及的两个轨道不重叠、轨道对称性不变和跃迁时电子自旋方向改变这三个因素，只要有一个因素存在，跃迁就不能发生。跃迁过程是分子中的一个电子跃迁到不同的能级，也可以说是分子从一个状态跃迁到另

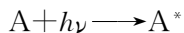
一个状态。例如，分子从基态跃迁到激发态或其逆过程都是跃迁。电子实现在不同能级上的跃迁是一个十分迅速的过程，其时间在 10^{-16} 秒(s)数量级。应当注意，这是指一个分子完成状态或能级跃迁所需的时间。但一个体系中的众多分子不会同时实现跃迁。

实际上完全禁阻的跃迁是没有的。电子跃迁前后的轨道不重叠、轨道对称性未发生变化或电子自旋方向发生改变的跃迁都还是可能发生的，只是发生的概率较小而已。即没有摩尔消光系数绝对为零的分子，只有其值很小的分子。这是为什么呢？我们知道，根据热力学第三定律，绝对零度永远不可能达到。这表明分子总是处在运动状态，不会绝对静止。事实上，分子中化学键的长短、键角等都是在不断地变化中，也就是原子的位置、电子的轨道及其自旋方向都是在不断地运动和变化着，这种运动会导致原来完全禁阻的跃迁具有了某种可能性。因此理论上完全禁阻的跃迁，实际上还是能够发生的，只是发生的概率较小而已，即表现为宏观实验值摩尔消光系数较小。

简言之，跃迁前后相应的电子轨道有较大的重叠、轨道对称性发生改变（轨道对称性分为对称与反对称两类，对称轨道与反称轨道之间的跃迁是允许的，而对称轨道之间以及反称轨道之间的跃迁是禁阻的。对称轨道与反对称轨道分别用g和u表示）和电子自旋（电子自旋有两种方向，分别用 α 和 β 表示，其间的相互转变称为电子自旋翻转）没有发生改变的跃迁是最容易发生的，即符合这些条件的分子被光照时最容易被激发。相反，不符合这几个条件的分子不容易在光照时被激发。在这几个影响状态跃迁的因子中，电子自旋翻转是最强的禁阻因子，其值在 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ 数量级。而轨道是否重叠和轨道对称性是否改变对跃迁的影响要小得多，其禁阻因子一般在 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 数量级。多重性（其含义将在1.2.2节中介绍）改变的跃迁因其必然伴有电子自旋翻转，所以发生的概率总是很小。

1.2.2 两种类型的激发态——单重态和三重态

分子吸收光能达到激发态，为了表示激发态分子，通常是在其右上角加注星号*。如分子A的激发态表示为 A^* 。这一过程可表示为



绝大多数分子在基态时其电子是配对的，即这种分子的每个轨道上都有两个电子。根据保利(Pauli)不相容原理，这两个电子必然是

自旋相反的,这称之为电子配对。在磁场中,这种分子的能级不能发生分裂,在光谱仪中只显示一条相应的能级线,故被称为单线态或单重态 (singlet) 分子。物质的单重态常用大写的英文字母 S 来表示。处于基态的单重态分子用 S_0 表示,右下角的 0 表示是能量最低的状态。只有极少数分子在基态时电子未完全配对。例如,氧分子有两个能量完全相同的轨道,即能量最高的占有轨道是简并的 (一个分子内的能量相同的轨道被称为简并轨道),这两个轨道上各有一个电子。根据洪特 (Hund) 规则,为使分子的能量最低,处于简并轨道上的两个电子,在基态时其自旋方向必须是相同的。这种有两个电子处于自旋平行状态而又未与其他电子配对的分子,在磁场中其相应的能级会发生分裂。在磁场影响下,原来的单一能级裂分为三条线,故这种分子被称为三线态或三重态 (triplet) 分子。通常用大写英文字母 T 表示三重态分子, T_0 表示处于基态的三重态分子。

由于绝大多数分子的基态是单重态,故其发生自旋允许的跃迁时,产生了激发单重态。能量不同的激发单重态分别用 S_1 、 S_2 、 S_3 等来表示。类似地,能量不同的激发三重态分子分别用 T_1 、 T_2 、 T_3 等来表示。 S_1 和 T_1 是能量最低的激发单重态和激发三重态,分别称为第一激发单重态和第一激发三重态。能量更高的激发单重态和激发三重态 S_2 、 S_3 、 T_2 、 T_3 等由于其寿命很短,故研究得都很少。对于光化学来说,当前研究得最多和最重要的是第一激发单重态和第一激发三重态。一个分子 A 的激发单重态和激发三重态也可分别表示为 $^1A^*$ 和 $^3A^*$,这通常是指分子 A 的第一激发单重态和第一激发三重态。

简言之,在基态时分子的能量最高的一对配对电子中的一个电子被激发到更高能级,如果激发后被激发的电子的自旋方向不变,这样形成的激发态就是单重态。也就是在单重态情况下,激发后产生的分处两个不同能级的未配对电子的自旋方向相反。若激发后产生的分别处于两个不同能级的未配对电子的自旋方向相同 (即被激发的电子的自旋发生了翻转),则形成的激发态是三重态。

基态和两种激发态的电子自旋状况和所处的能级由图 1.1 可清楚地看出。

在图 1.1 中,自下而上的一条条短的横线表示能量不断增高的一个个轨道,横线上的向上和向下的箭头分别表示电子的两种自旋状况。从图 1.1 中可以看出, S_1 态与 S_0 态的区别是有一个电子从 HOMO (有电子占据的能量最高的分子轨道) 跃迁到了更高的能级