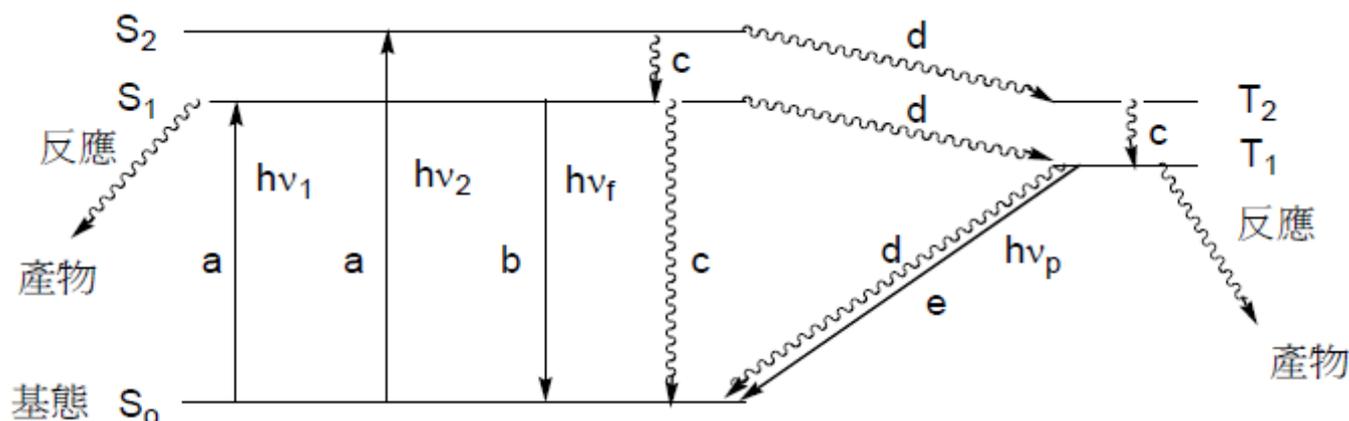


從乙烯激發態的單重態和三重態談起

蔡蘊明(2014/05/25)

我在談乙烯的光化學時提到單重態(singlet state)和三重態(triplet state)，藉此文再多做一點說明。簡單的說，這是與兩個電子的 spin state 組合有關，如果是配對的 (paired) 一定是單重態；如果是未配對的而且是 spin parallel，則會是三重態。在同一軌域的兩個電子 spin 一定要配對的，但是分在兩個軌域的兩個電子(每一個軌域各一)就可能有單重態或三重態兩種狀態，其中以三重態的能量較低。但是由於一個系統的 spin 必須守恆(conserved)，所以通常從單重態得到的產物一開始一定是單重態，例如下圖 (稱為 Perrin-Jablonski diagram) 所示，在基態的物質受到光的激發，某一軌域中的配對電子其中之一提升至高能階軌域，進入某激發態，但因 spin 守恆之故，一定是個單重激發態，但若是透過系間交換(intersystem crossing)或直接透過熱的釋放才會轉成三重態。此處所謂的“系”指單重態系統或三重態系統，系統相同者之轉換稱為系內，系統不同者之轉換稱為系間，系間轉換因 spin 不守恆，是不易發生的，常需要透過自旋與軌域之間的作用 (spin-orbital interaction) 來發生，因此一旦產生了單重激發態，最容易發生的就是很快速的透過放光，稱為螢光 (fluorescence)，回至基態，或是透過分子的振動釋放能量回到基態。若透過某些方式從單重激發態進入了三重激發態，此時要以放光的方式回到單重基態變得很慢，分子在三重激發態的存留時間長(long half-life)，這種放光稱為磷光。

Perrin-Jablonski diagram



- a: 吸收光子
- b: 螢光(fluorescence)
- c: 系內轉換(internal conversion; IC)
- d: 系間交換(intersystem crossing; ISC)
- e: 磷光(phosphorescence)
- : 有光放射或吸收的能階轉換
- ~~>: 無光放射的能階轉換
- S_1 : 能階最低的單重激發態
- S_2 : 能階第二低的單重激發態
- T_1 : 能階最低的三重激發態
- T_2 : 能階最低的三重激發態

具有放光性質的分子不但在材料科學中受到重視，在生命科學的領域中也有很重要的運用，透過發光基團(常稱發色團；chromophor)上取代基的修飾，改變能階，化學家有能力調控吸光與放光的波長。有機化學課程中討論紫外線與可見光光譜時，會教一些基本概念。