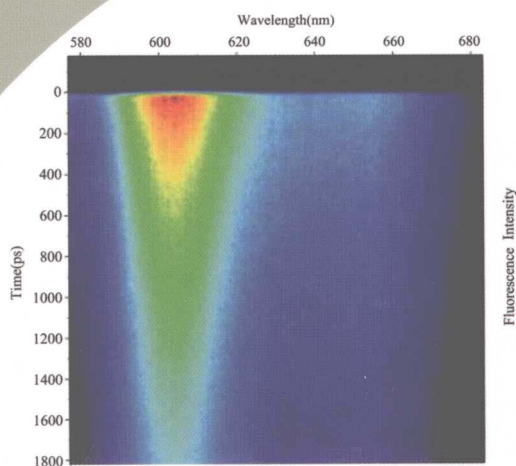


郭 础

时间分辨光谱基础

Introduction to Time-resolved Spectroscopy



郭 础

时间分辨光谱基础

Introduction to
Time-resolved
Spectroscopy

SHIJIAN FENBIAN GUANGPU JICHU



 高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图书在版编目(CIP)数据

时间分辨光谱基础 / 郭础著. — 北京: 高等教育出版社, 2012.10
ISBN 978-7-04-036009-7

I. ①时… II. ①郭… III. ①时间分辨率-高分辨光谱学-研究生-教材 IV. ①O433

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第208697号

策划编辑 刘剑波	责任编辑 焦建虹	封面设计 于涛	版式设计 余杨
插图绘制 尹莉	责任校对 胡晓琪	责任印制 朱学忠	

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社址	北京市西城区德外大街4号	网址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landrace.com
开本	787mm×1092mm 1/16		http://www.landrace.com.cn
印张	34.5	版次	2012年10月第1版
字数	570千字	印次	2012年10月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定价	79.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 36009-00

序 言

世界是物质的，物质是运动的。“研究分子运动的目的，不仅是在原子水平上揭示导致分子几何结构改变的化学键生成和（或）断裂等动态学图景，而更重要的是要通过对分子运动微观步骤的了解，使分子的化学转化过程能按照人们需求有效地实行调节和控制。”^[1]事实上，如果说研究物质分子在化学变化过程中，具有一定化学组成、分子结构的分子的浓度在不同条件下随时间改变的机理和宏观化学动力学（kinetics）规律，已为调控和建立各类石油、化工产品、有机聚合物高分子材料的高效生产工艺流程提供了必要的化学理论基础，那么监测物质分子的能量状态、空间构型在外界因素影响下随时间变换的微观化学动态学（dynamics）行为，将可望为揭示相关物质分子在一定条件下所呈现的各种物理功能、化学行为以及生命活动现象的奥秘，进而为探索新型功能材料、研制光电子分子器件（molecular optoelectronic devices）和发展生物工程、开辟太阳能利用新途径提供重要科学启示。时间分辨光谱（time-resolved spectroscopy）正是在传统的光谱学基础上与光脉冲技术和微弱、瞬变光信号检测方法相结合而发展起来的适用于研究物质分子的化学动态学微观图景的途径和方法的新兴学科。

时间分辨光谱研究是从英国化学家、诺贝尔化学奖获得者 George Porter 勋爵在 20 世纪 50 年代采用激发-探测双光脉冲技术为基础的“闪光光解”（flash photolysis）方法，实时监测电子激发态芳烃分子随时间衰变的动态学行为开始发展的。其基本思想是用一个光脉冲将分子激发到指定的非平衡高能状态，继之用另一光脉冲对该非平衡态分子随时间演变过程的微观图景实行跟踪监测。根据这一基本原理，随着激光脉冲技术和微弱瞬变信号检测手段的发展和引用，现在人们已可通过测量分子体系的电子吸收、荧光发射以及拉曼（Raman）散射等现象，将能够研究的分子范围，从处于平衡状态的稳态分子扩展到离子、自由基或处于激发态等各种非平

[1] 这是蜕化分枝链锁反应理论发展者、原苏联科学院尼·玛·埃马努埃尔（Н. М. Эмануэль）院士继承诺贝尔化学奖获得者尼·尼·谢苗诺夫的有关链锁反应的基本学术观念在给学生授课时反复强调的、极为正确重要但往往被人忽视的一个指导思想。

衡态介稳分子的瞬间形态；而且监测的时间分辨率已由 20 世纪 50~60 年代的 ms (10^{-3}s) $\sim \mu\text{s}$ (10^{-6}s)，经 70~80 年代的 ns (10^{-9}s) $\sim \text{ps}$ (10^{-12}s) 到 90 年代的 fs (10^{-15}s) 数量级。从而使人们能够对分子的构型变换、激发能弛豫以及分子间的能量转移和电子传递等基元步骤进行直接实验研究，对分子运动变化过程的微观图景给出在原子水平上的直观描述，为阐明物质分子在一定条件下呈现特定物理、化学功能特性的机理，揭示一系列生命活动过程奥秘提供实验依据。

本书是我结合个人科研实践经验，并在纽约市立大学研究生院授课讲稿的基础上经整理后写成的，用 8 章的篇幅试图向读者就这一学科综合性很强的光谱新学科的基础知识予以概述。其中：第 1 章主要回顾时间分辨光谱的基本学术思想和发展历程；第 2 章集中对分子在不同状态、结构转化的化学动态学微观过程予以简要回顾；第 3、4 章概述时间分辨光谱测量中的一些基本实验技术，包括激光脉冲技术、微弱和瞬变光信号检测以及数据处理方法；其后的第 5、6 和 7 章分别介绍吸收、荧光和拉曼散射等几种主要时间分辨光谱测量方法与技术及其典型应用实例；最后一章简要展望时间分辨光谱方法应用在分子水平上探讨光合作用原初过程微观机理方面尚待研究解决的问题。

我能涉猎这一边缘科学领域和写出这一著作，首先应感谢傅鹰教授的科学启蒙、苏联学术导师埃马努埃尔院士和英国 George Porter 勋爵在学术成长道路上的谆谆教诲。写作本书的动议，则源自挚友林圣贤教授（美国 Arizona 州立大学的原理论化学教授、中国台湾“中央”研究院原子与分子科学研究所所长）的鼓励。故本书将用以告慰各位良师益友，并向他们致以衷心谢意。同时也深切感谢家人王世华、郭慧中、胡晖的关心和支持！

最后需要指出，时间分辨光谱方法及其巧妙应用涉及迅速发展的多个不同学科领域，书中表述不当、资讯遗漏之处难免，望读者不吝赐教，特此预致谢意！

作 者

2002 于纽约市立大学结构和界面分析中心 (CASI) 整理

2010 于北京定稿

目 录

第 1 章	时间分辨光谱概述	(1)
1.1	时间分辨光谱的基本原理	(2)
1.2	时间分辨光谱发展的简要回顾	(3)
第 2 章	分子运动变化的微观动态学过程	(11)
2.1	分子的状态描述及其能量计算方法	(12)
2.2	分子在不同状态间的跃迁概率	(17)
2.3	分子在不同量子状态间的辐射跃迁——爱因斯坦 辐射跃迁概率和 Franck-Condon 原理	(23)
2.4	分子在不同量子状态间的无辐射跃迁	(29)
2.5	激发能传递	(37)
2.5.1	共振传能机理	(39)
2.5.2	非弹性碰撞传能和激子能量传递	(44)
2.6	电子转移	(45)
2.6.1	电子转移速率的经典理论描述	(46)
2.6.2	电子转移速率的量子理论描述	(52)
2.7	分子转动扩散	(59)
2.8	激发态分子过程动力学	(67)
2.8.1	不同波形脉冲激发的简单激发态分子过程的 动力学规律	(67)
2.8.2	δ 脉冲激发的复杂激发态分子过程的衰变 动力学规律	(71)
附录 2.1	相互可逆转换的激发态分子衰变过程的 动力学方程	(76)
第 3 章	光脉冲技术的基本知识	(79)
3.1	脉冲放电闪光灯	(80)

3.2	脉冲激光器	(86)
3.2.1	固体激光器	(89)
3.2.2	气体激光器	(90)
3.2.3	半导体激光器	(91)
3.2.4	有机液体染料激光器	(92)
3.3	光束传输参数变换	(94)
3.3.1	光束空间传播方向变换——折射、聚焦和准直	(94)
3.3.2	光束偏振特性的选择和控制	(96)
3.3.3	光束的波长选择	(100)
3.3.4	光束传播的时间选通	(104)
3.4	激光器的 Q 调制和锁模	(112)
3.4.1	激光器的 Q 调制	(113)
3.4.2	激光器的锁模	(115)
3.5	单一激光脉冲“选取”	(122)
3.6	激光脉冲的光谱频率调制	(124)
3.6.1	光学混频	(126)
3.6.2	谐波产生	(130)
3.6.3	光参量振荡	(133)
3.6.4	受激拉曼散射	(136)
3.7	激光脉冲的能量放大	(140)
3.7.1	激光脉冲振幅变换过程分析	(140)
3.7.2	激光脉冲能量放大系统的原理结构设计	(146)
3.7.3	激光脉冲能量放大方法中的几个技术考虑	(150)
3.8	激光脉冲的时间特性调制——脉冲宽度“压缩”	(152)
第4章	微弱、瞬变光谱信号探测及数据处理	(155)
4.1	光信号探测器的基本特性参数及噪声	(156)
4.1.1	光信号探测器的基本特性参数	(157)
4.1.2	光信号探测器的噪声	(159)
4.2	光电探测器的类型	(161)
4.2.1	光电倍增管	(161)
4.2.2	光二极管及列阵式光探测器	(168)
4.2.3	条纹摄像管	(176)

4.3	信号再生技术	(184)
4.3.1	锁相放大	(184)
4.3.2	信号平均	(187)
4.3.3	光子计数	(189)
4.4	微弱、瞬变超短脉冲信号的非线性光学方法测量	(191)
4.4.1	激光超短脉冲宽度测量	(191)
4.4.2	快速分子过程的高时间分辨跟踪监测	(196)
4.5	脉冲光信号测量结果的数据处理	(196)
4.5.1	基本考虑	(197)
4.5.2	实验测量结果修正	(198)
4.5.3	解卷积处理的数学方法	(201)
4.5.4	实验数据处理中的几个实际问题	(217)
第5章	时间分辨吸收光谱方法	(223)
5.1	分子吸收光谱的特征参数	(225)
5.1.1	分子吸收光谱的频率特性	(225)
5.1.2	分子吸收光谱的强度	(228)
5.1.3	环境对电子吸收光谱的影响	(230)
5.1.4	吸收光谱实验测量中的几点技术考虑	(231)
5.2	时间分辨吸收光谱方法的原型——闪光光解	(233)
5.2.1	通用设备单元及相关的技术考虑	(234)
5.2.2	动力学光度测量技术	(235)
5.2.3	闪光光谱测量技术	(238)
5.2.4	应用示例	(240)
5.3	激光闪光光解-激发-探测双脉冲时间分辨吸收光谱方法	(245)
5.3.1	样品选择激发用的光脉冲	(247)
5.3.2	瞬态吸收探测用的激光脉冲	(248)
5.3.3	激发和探测光脉冲间的时间同步和 相对时间延迟	(250)
5.3.4	激发和探测光路设计	(252)
5.3.5	瞬态吸收的时间分辨吸收光谱的信号检测	(254)
5.3.6	典型的激发-探测双脉冲时间分辨吸收测量系统	(256)
5.4	ns 激发-探测双脉冲时间分辨吸收光谱的典型	

应用实例——醌类分子的电子激发三重态行为·····	(260)
5.5 ps、fs 激发-探测双脉冲时间分辨吸收光谱的典型应用·····	(264)
5.5.1 激发态分子在不同电子状态间的内转换—— $S_n \rightarrow S_{n-1}$ 、 $T_n \rightarrow T_{n-1}$ 、系间蹿跃等无辐射跃迁过程·····	(264)
5.5.2 分子空间取向弛豫·····	(266)
5.5.3 分子内和分子间的电子转移·····	(272)
附录 5.1 一些常用有机溶剂的性质参数·····	(278)
 第 6 章 时间分辨荧光光谱方法·····	(283)
6.1 分子荧光光谱的几个基本特性参数·····	(284)
6.1.1 分子荧光的频率特性·····	(285)
6.1.2 分子荧光的偏振特性·····	(289)
6.1.3 分子荧光的时间特性及荧光量子产率·····	(298)
6.1.4 分子荧光的猝灭现象——Stern-Volmer 方程·····	(303)
6.2 荧光强度测量的影响因素修正·····	(309)
6.2.1 自吸收效应·····	(309)
6.2.2 几何光学因素考虑·····	(311)
6.2.3 光栅效应修正·····	(312)
6.3 分子荧光过程的实时监测·····	(319)
6.3.1 条纹摄像技术用于荧光过程的实时测量的几个 基本技术考虑·····	(320)
6.3.2 典型的条纹摄像测量实验装置·····	(326)
6.4 荧光衰变过程的脉冲取样测量·····	(328)
6.4.1 电子学取样测量·····	(330)
6.4.2 光学取样测量·····	(332)
6.5 荧光过程的时间相关单光子计数测量·····	(337)
6.5.1 基本原理·····	(337)
6.5.2 测量方法·····	(339)
6.5.3 方法特点·····	(341)
6.5.4 测量系统和设备单元·····	(341)
6.5.5 几点具体的实验技术考虑·····	(349)
6.6 荧光衰变过程的相位调制测量方法·····	(358)
6.7 荧光衰变过程测量及荧光发射光谱谱图应用·····	(365)

6.7.1	荧光强度衰变测量及典型应用	(366)
6.7.2	时间分辨荧光发射光谱谱图测量及典型应用	(369)
6.8	荧光各向异性弛豫及应用	(375)
6.8.1	一般理论描述	(376)
6.8.2	影响荧光各向异性弛豫过程动力学规律的一些因素 ..	(378)
6.8.3	荧光各向异性弛豫过程的测量方法及一些技术考虑 ..	(384)
6.8.4	荧光各向异性弛豫过程测量方法的一些应用实例	(392)
第7章	时间分辨拉曼光谱方法	(401)
7.1	拉曼散射的产生原理及特性——经典理论描述	(403)
7.1.1	拉曼散射的产生原理	(404)
7.1.2	拉曼散射的光强度及偏振特性	(407)
7.2	拉曼散射和分子振动的量子理论分析	(416)
7.2.1	拉曼散射现象的量子理论描述	(416)
7.2.2	拉曼散射的频率特性——非简谐振动和 费米共振现象	(419)
7.2.3	拉曼散射的强度特性——共振增强效应	(424)
7.3	简正振动频率计算	(431)
7.3.1	分子振动的经典理论描述——简正振动模式	(431)
7.3.2	多原子分子振动的内坐标和对称坐标表述	(435)
7.3.3	分子振动频率的定量计算示例	(438)
7.3.4	多原子分子振动的简正坐标分析方法概述	(442)
7.3.5	简正坐标分析用的各种力场	(447)
7.4	拉曼散射频率和分子结构关联——光谱谱带归属	(451)
7.5	拉曼散射光谱测量的基本实验设备	(461)
7.5.1	激发光源	(461)
7.5.2	拉曼散射样品激发及散射光信号采集	(462)
7.5.3	分光用的色散单元	(463)
7.5.4	拉曼散射的样品处理	(466)
7.5.5	拉曼散射信号的检测	(469)
7.5.6	拉曼散射信号的频率和强度标定	(471)
7.6	时间分辨拉曼散射光谱测量中的技术考虑及典型的 实验系统设计	(475)

7.6.1 拉曼散射信号增强	(477)
7.6.2 荧光背景抑制	(482)
7.7 时间分辨拉曼散射光谱应用的典型事例	(491)
附录 7.1 拉曼散射光谱谱带的基团频率	(502)
附录 7.2 四苯基卟啉拉曼振动模	(510)
附录 7.3 光谱信号的傅里叶变换检测	(515)
第 8 章 时间分辨光谱应用的新课题	(521)
8.1 人们对光合作用过程已知道了些什么	(523)
8.2 时间分辨光谱研究告诉了人们些什么	(530)
8.3 令人感兴趣的一个时间分辨光谱研究课题	(537)

时间分辨光谱概述

第 1 章

- 1.1 时间分辨光谱的基本原理 (2)
- 1.2 时间分辨光谱发展的简要回顾 (3)

1.1 时间分辨光谱的基本原理

时间分辨光谱 (time-resolved spectroscopy) 是在传统光谱学的基础上由光脉冲技术和微弱、瞬变光信号检测方法相结合而发展起来的一个新兴学术领域。它与以考查处于平衡状态下的“稳定分子”结构以及这些稳定分子浓度随时间变化的化学动力学过程为主的传统化学科学不同, 时间分辨光谱的基本任务是实时监测分子在某些物理、化学过程或特定的生命活动中所呈现的瞬间结构、状态及其运动变化的微观步骤, 而在分子水平上揭示相关物质体系的各种物理功能、化学行为以及生命活动现象的奥秘, 进而为寻求调节或控制这些分子过程的有效途径提供科学启示和实验依据。因此, 时间分辨光谱在方法上和传统的光谱学的方法相同, 它也是在光辐射场和物质分子的相互作用过程中, 通过测量光辐射场的强度、频率或偏振方向的改变而探求物质分子结构和所处的能量状态; 但它和传统的光谱学的方法有重大不同, 即它所探测的对象不是处于平衡状态的“稳定”的分子, 而是对分子在某些物理、化学、生命活动过程中从一种平衡状态转化到另一种平衡状态的运动变化时相继出现的各种“介稳态中间物”的瞬间形态, 并对这些瞬间形态转化的微观动力学步骤进行跟踪监测。

时间分辨光谱的方法原理^[1]是英国化学家、诺贝尔化学奖获得者 George Porter 勋爵 (图 1.1.1) 在 1951 年发展的“闪光光解”(flash photolysis) 技术的基础上确立的。这一方法的基本思想是: 当以一个持续时间 Δt_p 远小于某一分子过程持续时间 Δt_c 的“激发”光脉冲激发该分子体系时, 若在经过一定的时间延迟 Δt 后, 用持续时间相同 (或相近) 但其强度在一个较宽波长范围内均匀、连续分布的“探诊”光脉冲探测这一被激发体系时, 由所记录的光谱信号在不同波长处的分布

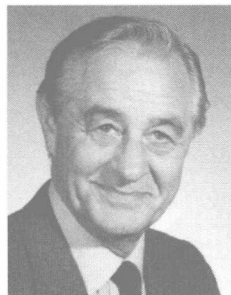


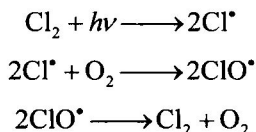
图 1.1.1 1967 年诺贝尔化学奖获得者、时间分辨光谱方法原理的奠基人 George Porter 勋爵 (1920.12.6—2002.8.31)

[1] Porter G. Flash photolysis and some of its applications. Nobel lecture, 1967.

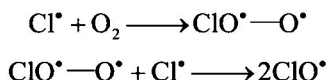
$I_i(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ ，即可获得被激发态分子在此瞬间 Δt_i 的结构、形态的资料。若用某一选定波长 λ_i 且脉宽 Δt_p 小于某一分子过程持续时间 Δt_c 的“探诊”光脉冲，在经过不同时间延迟后，逐步跟踪监测这一被激发体系在此特定波长 λ_i 处光谱信号在不同时间的强度变化 $I_{\lambda_i}(\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n)$ ，将获得有关激发态分子随时间演变的微观步骤的信息。

1.2 时间分辨光谱发展的简要回顾

根据时间分辨光谱方法的上述原理，不难看出：作为直接跟踪监测分子运动变化的手段，它的时间分辨率，即测量分子体系在某一瞬间的结构和状态的最短时间间隔，是决定它的应用潜力的基本因素之一。早在时间分辨光谱方法发展的初期，最初被称之为闪光光解的原理装置设计是采用两个在高压气体中放电产生的闪光脉冲作用于被测量的分子体系：其中一个闪光脉冲用于使体系中的化学分子开始发生化学反应，而另一个闪光脉冲（摄谱光脉冲）则以“拍电影”的方式在经过不同的时间间隔后将分子体系的光谱谱图随时间的变化逐步进行记录。图 1.2.1 所示为在 1949 年建立的第一台用于研究气相化学反应的“闪光光解”方法实验装置的原理示意图。利用这一装置，Porter 等首次成功地记录了自由基或带电荷的离子等分子的“碎片”，以及处于电子激发三重态 T_1 的高能态的介稳分子的瞬态电子吸收光谱谱图。作为典型事例， $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ 混合物在闪光脉冲作用下发生光分解而产生的 $\text{ClO}^\bullet$ 自由基的电子吸收光谱谱图如图 1.2.2 所示。通过分析所记录电子吸收光谱谱图随时间的变化，他们推测，在这一分子体系中发生的化学变化应包括以下三个：



但考虑到反应的速率等因素，他们进一步推测，其中后两步反应过程中还应包括生成中间物 $\text{ClO}^\bullet - \text{O}^\bullet$ 和 $\text{ClO}^\bullet - \text{OCl}^\bullet$ 的步骤，即



和

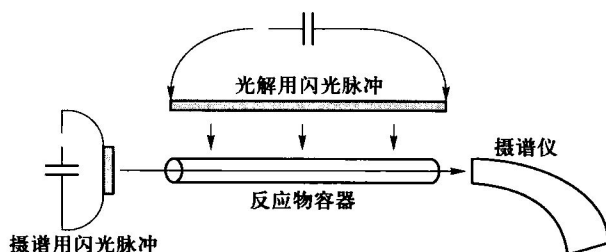
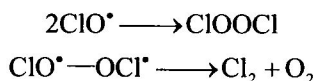


图 1.2.1 “闪光光解”方法实验装置的原理示意图

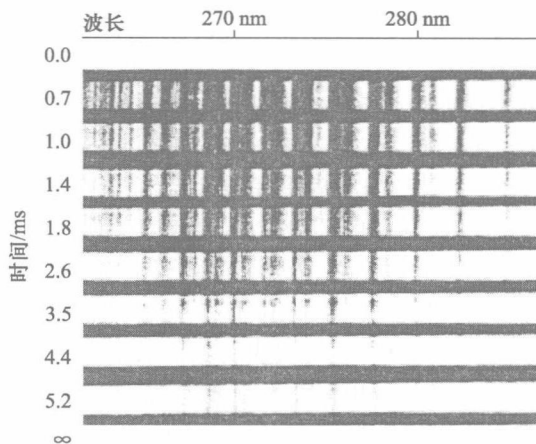


图 1.2.2 $\text{ClO}^\bullet$ 自由基的电子吸收光谱谱图^[1]

20 世纪 60 年代后, 随着激光脉冲技术的应用, 时间分辨光谱方法的时间分辨率由仅为 $\text{ms} \sim \mu\text{s}$ ($10^{-3} \sim 10^{-6} \text{s}$) 的初期水平扩展到 ns (10^{-9}s)、 ps (10^{-12}s) 甚至 fs (10^{-15}s) 数量级, 使人们能够在原子水平上对导致分子结构改变的化学键生成和(或)断裂的微观动力学行为直接跟踪监测^[2]。其中, 第一个成功的实验演示是实时跟踪监测 ICN 在“单分子半碰撞”(unimolecular half-collision) 光分解反应过程中的“过渡态中间物” $[\text{I} \cdots \text{CN}^\bullet]^*$ 的生成:

[2] Zewail A H. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers. Nobel lecture, 1999.



在这一实验中, Zewail 等用脉冲宽度约为 60 fs、波长为 307 nm 的激光超短脉冲 λ_{ex} 将 ICN 分子激发到可发生的高能状态, 而通过采用另一波长 λ_{p} 的激光超短脉冲激发这一高能状态分解产生的 $\text{CN}^*(B^2\Sigma^+)$ 荧光 I_{LEF} , 对此高能状态分子的动态学行为进行实时监测。此时, 所检测到的荧光随分子分解脉冲 λ_{ex} 和荧光激发 λ_{p} 激光脉冲之间的时间延迟 ($\Delta t = t_{\text{p}} - t_{\text{ex}}$) 加大将逐渐增强并出现最大中间值 $I_{\text{LEF}}^{\text{max}}$, 这个事实 (图 1.2.3) 直接表明“过渡态” $[\text{I}\cdots\text{CN}^*]^*$ 的逐步生成和随之消失的微观动态学步骤。

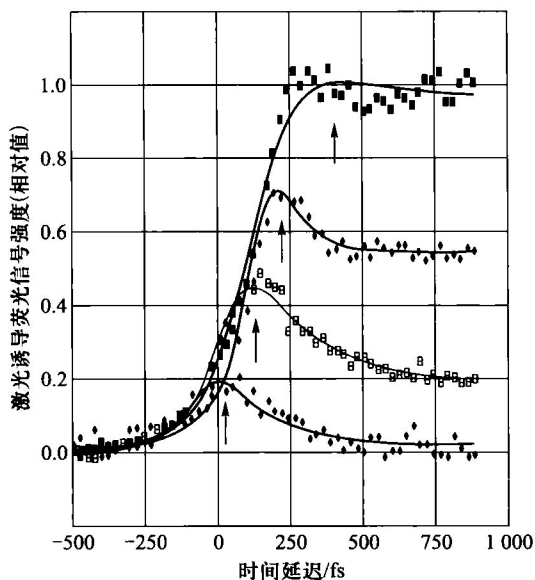


图 1.2.3 脉冲宽度约为 60 fs、波长为 307 nm 的激光超短脉冲引发的 ICN 分子分解反应的过渡态络合物 $[\text{I}\cdots\text{CN}^*]^*$ 生成和衰变过程^[2] (激发过渡态络合物荧光的探测光脉冲波长 λ_{probe} 为 389.7 nm、389.8 nm、390.4 nm 和 391.4 nm)

利用类似的方法也同样地表明: 采用 fs 激光超短脉冲的时间分辨光谱测量, 也可直接获得有关处于非平衡状态的“过渡态”分子中化学键断裂以及原子振动轨迹等动态学行为的微观信息。例如: 在采用波长为 310 nm 的激光超短脉冲将 NaI 激发到其原子振动周期约为 1 000 fs 的高

能激发态 $[\text{Na}^+ \cdots \text{I}]^*$ 时, 在两个原子的振动而使其核间距 $d_{\text{Na-I}}$ 达到 0.693 nm 的一瞬间, 一部分 (约 10%) 的高能激发态 $[\text{Na}^+ \cdots \text{I}]^*$ 将转化为“过渡态” $[\text{Na} \cdots \text{I}]^*$, 并最终分解而生成 Na 和 I 自由原子。类似的时间分辨光谱测量同样也可在原子运动水平上监测“双分子单次碰撞” (bimolecular single-collision) 的化学反应过程的“过渡态”: $\text{A} + \text{BC} + h\nu \longrightarrow \text{A}^* + \text{BC} \longrightarrow [\text{A} \cdots \text{BC}]^* \longrightarrow \text{AB} + \text{C}$ 。例如, H 原子和 CO_2 分子间生成 HO 的过程的“过渡态” $[\text{H}-\text{O} \cdots \text{C}-\text{O}]^*$ 的存活时间已被证实约为 1 ps。有趣的是: 利用时间分辨率为 fs 数量级的时间分辨光谱方法直接跟踪监测多原子分子化学反应过程时, 更能具体地判明分子中的哪个 (或哪些) 化学键优先参与化学反应。例如, 在四氟二碘乙烷 ($\text{C}_2\text{I}_2\text{F}_4$) 中脱去两个碘原子而生成四氟乙烯 (C_2F_4) 的化学反应过程中, 尽管分子中的两个 C—I 化学键彼此相同, 但在反应过程中发现它们是一个接着一个地相继分开而不是同时断裂:



但在环丁烷发生“开环”反应而分裂为两个乙烯分子 C_2H_4 的过程中, 则可通过“过渡态”同时将两个 C—C 键断开 [图 1.2.4 (a)], 或只断开一个 C—C 键而生成两个乙烯分子 [图 1.2.4 (b)]。

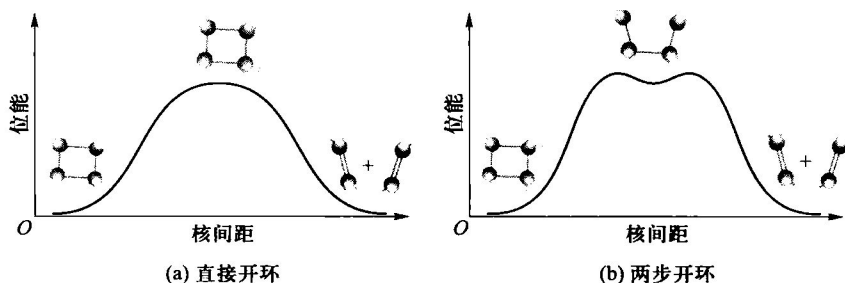


图 1.2.4 环丁烷分子生成两个乙烯分子 C_2H_4 的“过渡态”络合物结构

此外, 利用时间分辨率为 fs 数量级的时间分辨光谱方法直接跟踪监测 1,2-二苯乙烯 (stilbene) 分子在光辐射场作用下顺式 (*cis*-) 和反式 (*trans*-) 结构间的异构化反应过程的实验还表明, 整个分子的空间构型的改变是两个苯环同步地进行转动的结果: