

手性分子反-2, 3-环氧丁烷的旋光拉曼光谱研究*

赵彦牧¹⁾ 王培杰^{1)†} 方炎¹⁾ 吴国祯²⁾

1) (北京市纳米光电子学重点实验室, 首都师范大学物理系, 北京 100048)

2) (低维量子物理国家重点实验室, 清华大学物理系, 北京 100084)

(2012年3月30日收到; 2012年7月13日收到修改稿)

本文从拉曼峰强出发, 求得了反-2, 3-环氧丁烷分子的拉曼键极化率, 明确了拉曼激发下电荷的分布的信息. 还从旋光拉曼 (Raman optical activity, ROA) 谱的峰强, 求取了该分子的旋光拉曼键极化率. 由分子手性中心的 C-H 产生的偶极矩与拉曼激发过程中, 电荷流动产生的跃迁磁偶极矩的耦合, 来理解旋光拉曼活性产生的机理. 分析表明, 旋光拉曼活性分子手性中心的 C-H 键两侧的旋光拉曼极化率符号相反, 显示着手性分子局域的不对称性. 还得到了对称和反对称坐标的键极化率和旋光拉曼极化率, 并且从对称性的角度, 即 C_2 群的不可约表示, 讨论了这些极化率的内涵.

关键词: 旋光拉曼光谱, 拉曼峰强, 键极化率, 拉曼激发虚态

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

1 引言

手性是生物体的本质属性, 也是生命过程中的一个规律. 手性分子被生物摄取吸收、代谢转化、排泄的过程中, 往往存在手性选择性. 手性选择性是由手性分子的绝对构型和手性中心决定的. 因此, 手性分子绝对构型的研究就成为生物手性选择和相关活动过程的关键问题. 旋光拉曼光谱是研究手性分子绝对构型的现代光谱新技术. 旋光拉曼光谱 (Raman optical activity, ROA) 和表面增强旋光拉曼光谱 (surface enhanced Raman optical activity, SEROA) 技术被认为是继 X 射线晶体衍射和核磁共振技术之后, 研究生物手性分子的重大进展. 它们不仅可以直接探测手性分子的立体化学特性, 而且涉及蛋白质, 核酸中的二级结构, 三级折叠结构等丰富的信息. 由于手性拉曼光谱技术可用于水相和生命体中, 能原位显示分子结构及其变化, 因此, 它将会在手性药物、手性催化和生命科学等领域发挥积极的作用. 在基础物理与化学理论的领域中,

手性研究也是相当重要的. 随着旋光拉曼光谱仪器的发展和改进, 以及旋光拉曼光谱理论的进展, 旋光拉曼光谱逐渐成为近年来的热点领域.

手性在拉曼光谱中的表现, 即拉曼光学活性 (ROA) 早在上世纪 70 年代就被预测到^[1], 并为实验所观测到^[2]. 但是因为技术的局限以及这一效应非常微弱 (强度约是拉曼光谱强度的万分之一), 理论和实验的进展都非常缓慢. 到了 1990 年, ROA 的理论方面取得了重要的进展, 人们利用第一性原理的从头计算量子化学理论方法预测了手性分子的 ROA 谱图^[3]. 这一理论进展的重要性在于, 通过理论预测与实验结果的对比, 使得确定手性分子的绝对构型成为可能^[4]. 近年来, 随着仪器以及测量技术的发展, ROA 的测量已经成为分子光谱学中的重要技术手段. 然而, 量子化学计算对于 ROA 的表述, 包括分子电子态的跃迁电偶极矩与跃迁磁偶极矩耦合的积分, 以及对复杂分子, 高阶精确度的电子波函数也是难以求解的, 这就导致难以获得准确的计算结果^[4].

除了量子化学计算方法, 从实验测得的拉曼峰

* 国家自然科学基金 (批准号: 21153001, 21073124) 资助的课题.

† E-mail: pjwang@cnu.edu.cn

强度出发的键极化率理论在分子的拉曼光谱研究中有其特点和优势 [5-7]. 该理论主要思路是: 拉曼谱峰的强度由分子的极化率对简正振动坐标的微分值决定, 即与 $(\partial\alpha/\partial Q)^2$ (α 为电子极化率, Q 为简正坐标) 成正比. 从拉曼峰强, 经由坐标的变换, 我们可以求得 $\partial\alpha/\partial S$ (S 为键坐标, 或对称坐标), 则称之为键极化率. 分子键极化率反映的是分子在激发虚态时, 键上电子的活动空间信息, 它是透过电子与核的耦合这样的机制 (拉曼过程), 反映到峰强上来的一个物理量. 键极化率和激发的电荷分布有一定的相关性, 它反映着激发电荷在键上的多寡分布.

我们这一工作的基本目标是从键极化率理论出发, 研究反-2, 3-环氧丁烷分子的旋光拉曼谱, 以分析其旋光活性的机理. 该分子有从头计算及旋光光谱方面的研究报道 [8], 但从键极化率的角度研究该分子还是首次. 我们将从拉曼谱峰的强度入手, 求取反-2, 3-环氧丁烷分子的拉曼激发虚态键极化率和旋光拉曼键极化率. 同时, 我们使用 Gaussian 计算和 EHMO 两种方法求得了该分子基态时的键电荷密度. 将其与激发末态 (拉曼过程中, 电荷受到激发, 再弛豫至电子的基态) 的键极化率做对比, 我们明确了该分子激发虚态的弛豫性质. 我们求得了该分子的旋光拉曼键极化率, 对分子在拉曼过程中的电磁相互作用进行了分析, 获得了旋光拉曼产生的机理和非对称性方面的信息.

2 计算方法

从拉曼峰强求取分子键极化率的理论在文献 [9,10] 中有详细介绍, 下面我们简要说明一下其过程.

我们知道对于频率为 ν_j 的简正模, 其拉曼强度与极化率的关系是

$$I_j \propto I_0 \frac{(\nu_0 - \nu_j)^4}{\nu_j} (\partial\alpha/\partial Q_j)^2, \quad (1)$$

式中, I_0 是频率为 ν_0 的激发光强度, α 为分子极化率, Q_j 为 ν_j 对应的简正坐标. 通过简正振动分析, 可以得到对称坐标 (或内坐标) S 和简正坐标 Q 之间的关系

$$S_k = \sum L_{kj} Q_j. \quad (2)$$

把 (2) 式代入 (1) 式并两边开根号, 可得

$$\pm \sqrt{I_j} \propto \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} \sum L_{kj} (\partial\alpha/\partial S_k). \quad (3)$$

定义

$$a_{jk} = \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} L_{kj}, \quad (4)$$

并经由矩阵变换可得 (只考虑相对的峰强)

$$= [a_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} \partial\alpha/\partial S_1 \\ \partial\alpha/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\alpha/\partial S_{3N-6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_1 \sqrt{I_1} \\ P_2 \sqrt{I_2} \\ \vdots \\ P_{3N-6} \sqrt{I_{3N-6}} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

式中, P_j 为 + 号或 - 号, 称为相因子. 由此可知, 确定了 a_{jk} (即确定了 L_{kj}), I_j 和 P_j , 就可以求出 $\partial\alpha/\partial S_k$, 即我们所说的对称坐标键极化率. L_{kj} 可由简正振动分析得到, I_j 由实验获得. 事实上, 我们可以压缩上述的矩阵方程, 而只包括如键伸缩和少数弯曲的坐标, 这样方程的维数 n 就小于 $3N-6$ 了. 这里需要说明的是, 分子中因分子的对称性而等同的内坐标 (如键伸缩坐标) 可以组成对称坐标. 这样我们可以采用对称坐标, 从而求得它的极化率. 从对称坐标与内坐标的 (线性) 关系, 就可以求得内坐标的极化率了. 因为, 我们采用相对的峰强, 所以我们求得的对称坐标的极化率, 内坐标的极化率都是相对大小的. 我们所谓的键极化率一般指内坐标的极化率.

对于有 n 个峰的情况, 共有 2^n 个组合, 但是这 2^n 个组合中符合物理实际的解往往只有很少的几组 (甚至是一组) [11]. 只要加上适当的物理限制, 例如对称伸缩的键极化率都为正的条件, 就可以得到符合物理实际的少数组解.

另外, 我们还可以通过峰强讨论键极化率随时间的演化. 通过傅里叶变换

$$\int I_j(\nu) e^{i\nu t} d\nu = I_j'(t), \quad (6)$$

将峰强转换成时间的函数, 再代入之前求取键极化率的公式, 就可以得到键极化率随时间演化的关系. 当上式中, $t = 0$ 时,

$$\int I_j(\nu) d\nu = I_j'(0). \quad (7)$$

上式中, 左侧为频域谱上拉曼谱峰的面积. 以此求得的是激发虚态初始时 (初态) 的键极化率.

在拉曼过程弛豫结束时 (末态) 的键极化率分布, 当与分子的基态的键电荷密度分布趋于一致. 我们将选用两种计算基态电荷密度的方法, EHMO 和 Gaussian 密度泛函. 其中的结构参数则都采用 Gaussian 结构优化的结果.

在上述的过程中, 如果我们确定了相因子 P_j (具体方法, 后文会提到), 就可以求取旋光拉曼键极化率了. 旋光拉曼的峰强即是左旋偏振光和右旋偏振光散射下, 拉曼峰强的差值 $\Delta I = I_R - I_L$, 拉曼峰强则等于这两部分的和 $\Delta I = I_R + I_L$, 于是有 $I_R = (I + \Delta I)/2$, $I_L = (I - \Delta I)/2$. 对于左旋和右旋部分, 其键极化率和拉曼峰强分别满足(5)式, 即

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \partial\alpha_R/\partial S_1 \\ \partial\alpha_R/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\alpha_R/\partial S_{3N-6} \end{bmatrix} \\ &= [\alpha_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1\sqrt{I_{1R}} \\ P_2\sqrt{I_{2R}} \\ \vdots \\ P_{3N-6}\sqrt{I_{(3N-6)R}} \end{bmatrix}, \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \partial\alpha_L/\partial S_1 \\ \partial\alpha_L/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\alpha_L/\partial S_{3N-6} \end{bmatrix} \\ &= [\alpha_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1\sqrt{I_{1L}} \\ P_2\sqrt{I_{2L}} \\ \vdots \\ P_{3N-6}\sqrt{I_{(3N-6)L}} \end{bmatrix}. \quad (9) \end{aligned}$$

两式相减, 由于 $\Delta I \ll I$,

$$\begin{aligned} & P_1\sqrt{I_{1R}} - P_1\sqrt{I_{1L}} \\ &= P_1(\sqrt{I_1 + \Delta I_1} - \sqrt{I_1 - \Delta I_1})/\sqrt{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= P_1\sqrt{I_1} \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta I_1}{I_1}} - \sqrt{1 - \frac{\Delta I_1}{I_1}} \right) / \sqrt{2} \\ &\approx P_1\sqrt{I_1} \left(\left(1 + \frac{\Delta I_1}{2I_1}\right) - \left(1 - \frac{\Delta I_1}{2I_1}\right) \right) / \sqrt{2} \\ &= \frac{P_1\Delta I_1}{\sqrt{2}I_1}. \quad (10) \end{aligned}$$

由于键极化率是个相对值, 可以省略常数因子, 最终得到求取旋光拉曼键极化率, $\partial\Delta\alpha/\partial S$ 的表达式为

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \partial\Delta\alpha/\partial S_1 \\ \partial\Delta\alpha/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\Delta\alpha/\partial S_{3N-6} \end{bmatrix} \\ &= [\alpha_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1\frac{\Delta I_1}{\sqrt{I_1}} \\ P_2\frac{\Delta I_2}{\sqrt{I_2}} \\ \vdots \\ P_{3N-6}\frac{\Delta I_{3N-6}}{\sqrt{I_{3N-6}}} \end{bmatrix}, \quad (11) \end{aligned}$$

式中的 α_{jk} 矩阵元已在前面的计算中确定, ΔI 与 I 则由实验获得, 那么在已经确定相因子 P_j 之后, 即可求出相应的旋光拉曼键极化率. 从旋光拉曼键极化率的表达式, 我们也可称其为微分键极化率 (differential bond polarizability).

3 实验部分

实验所用的反-2, 3-环氧丁烷分子 (Trans-2, 3-EpoxyButane, TEB) 液体样品的纯度为 99%, 从 Alfa Asia 公司购买. TEB 分子的拉曼谱 (图 1) 由 Renishaw Invia 显微拉曼光谱仪采集, 使用 50 倍物镜. 激发激光波长为 532 nm. 样品表面功率约为 2 mW, 狭缝宽度为 50 μm , 积分时间为 60 s. 对于从实验得到的拉曼谱图, 我们采用洛伦兹线型对拉曼谱峰进行拟合, 同时对峰强进行了相应的矫正, 以消除 CCD 探测器和衍射光栅对不同频率响应的差异, 得到比较准确的归一化峰强. TEB 分子的旋光拉曼谱图 (图 2) 由 Biotools ChiralRAMAN-2X 型旋光拉曼光谱仪采集, 激发激光波长为 532 nm, 测量时间为 120 h.

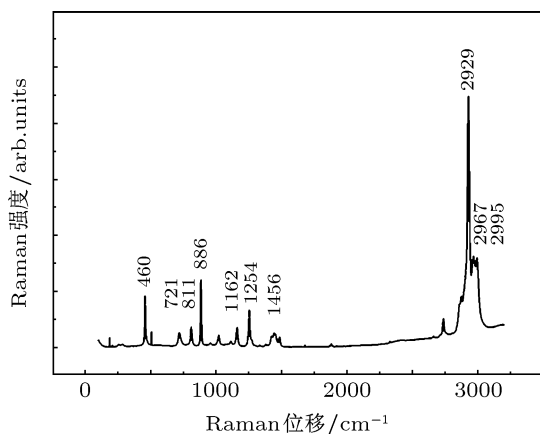


图1 532 nm 激光激发的 TEB 液体拉曼谱, 图中标注了计算用到的几个主要的峰位

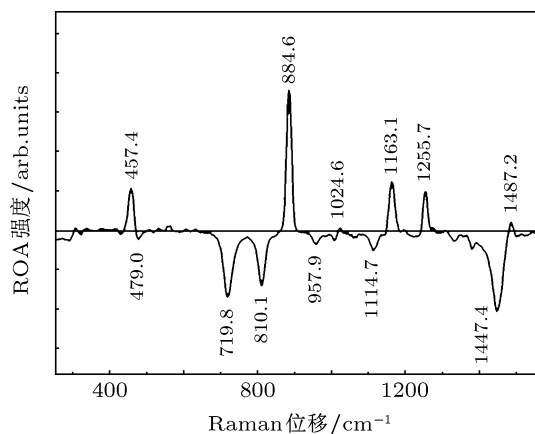


图2 532 nm 激光激发下, 旋光拉曼仪测得的 TEB 液体 ROA 谱

4 简正振动分析

TEB 的分子结构和原子编号如图 3 所示, 其中 3 号为 O 原子, 1, 2, 6, 8 号为 C 原子, 其他则为 H 原子. 我们使用 Gaussian 软件计算其结构参量和笛卡尔坐标力常数, 计算过程使用密度泛函下的 B3LYP 方法, 基组为 6-31G**. 我们定义了分子的内坐标和对称坐标, 通过简正振动分析, 可以将笛卡尔坐标力常数转换为对称坐标力常数. 通过威

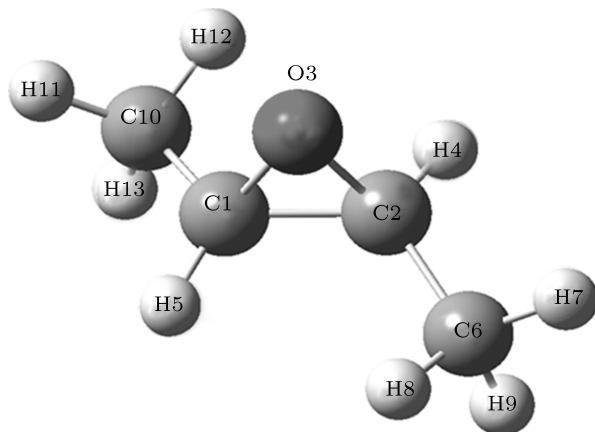


图3 TEB 分子的原子编号, 其中 3 号为 O 原子, 1, 2, 6, 8 号为 C 原子, 其他则为 H 原子, 分子具有 C_2 对称轴 (连接 O 原子和 C_1-C_2 键的中心点)

尔森 (Wilson) 的 GF 矩阵方法调整对称坐标力常数, 以拟合计算频率和实验频率, 并得到 L 矩阵. 表 1 为 TEB 分子的内坐标及对称坐标的定义. 此分子由 13 个原子构成, 总共有 33 个振动模式, 对其振动模式的指认可由简正振动分析对比实验谱图得到. 此分子具有 C_2 对称性 (C_2 轴为 O_3 和 C_1-C_2

中间的连接线), 振动模式可以区分为 17 个对称振动和 16 个反对称振动, 对称坐标也都按此两种对称性定义, 使得 L 矩阵能按对称和反对称坐标分块化. 表 2, 表 3 分别为实验和拟合的对称和反对称振动模式波数, 拉曼, ROA 峰强及模式归属的势能分布.

在表 1 中, 按照分子的对称性, 分子的坐标 (除 C_1-C_2 以外) 都可以分为对称和反对称, 如 $S_2 = C_1O_3 + C_2O_3$, $S_3 = C_1O_3 - C_2O_3$. 表中为表示方便, 只给出了分子左半边的振动坐标, 省略了分子右侧与之对称或反对称的坐标.

5 结果和讨论

如前所述, 此分子具有 C_2 对称性, 振动模式可以按对称性分为 17 个对称和 16 个反对称振动模式, 以下分述结果.

5.1 对称模式

对于对称的模式, 有 2^{17} 组解, 选解相因子的条件如下:

- 1) 所有 C—C 和 C—H 对称伸缩键极化率取正;
- 2) 由于拉曼弛豫过程中, 键极化率呈现指数单调衰减.

如此, 我们可以将解的范围缩小到 10 组, 如图 4 所示. 利用这 10 组解 (相角) 以及旋光拉曼峰的峰强, 我们就可以求出分子的 (对称) 旋光拉曼极化率.

表 1 TEB 分子的对称坐标定义

对称	反对称	坐标定义	振动模式
S_1		$r(C_1 - C_2)$	C-C stretching
S_2	S_3	$r(C_1 - O_3)$	C-O stretching
S_4	S_5	$r(C_1 - C_{10})$	C-C stretching
S_6	S_7	$r(C_1 - H_5)$	C-H stretching
S_8	S_9	$r(C_{10} - H_{11})$	C-H stretching
S_{10}	S_{11}	$r(C_{10} - H_{12})$	C-H stretching
S_{12}	S_{13}	$r(C_{10} - H_{13})$	C-H stretching
S_{14}	S_{15}	$6^{-1/2}[-a(C_2 - C_1 - H_5) - a(O_3 - C_1 - H_5) + 2a(H_5 - C_1 - C_{10})]$	C-H rocking
S_{16}	S_{17}	$2^{-1/2}[a(C_2 - C_1 - H_5) - a(O_3 - C_1 - H_5)]$	C-H rocking
S_{18}	S_{19}	$17^{-1/2}[a(C_2 - C_1 - C_{10}) + 4a(O_3 - C_1 - C_{10})]$	C-C-C and C-C-O deformation
S_{20}	S_{21}	$17^{-1/2}[4a(C_2 - C_1 - C_{10}) + a(O_3 - C_1 - C_{10})]$	C-C-C and C-C-O deformation
S_{22}	S_{23}	$6^{-1/2}[-a(C_1 - C_{10} - H_{11}) - a(C_1 - C_{10} - H_{12}) - a(C_1 - C_{10} - H_{13}) + a(H_{11} - C_{10} - H_{12}) + a(H_{11} - C_{10} - H_{13}) + a(H_{12} - C_{10} - H_{13})]$	CH3 symmetric deformation
S_{24}	S_{25}	$6^{-1/2}[-a(H_{11} - C_{10} - H_{12}) - a(H_{11} - C_{10} - H_{13}) + 2a(H_{12} - C_{10} - H_{13})]$	CH3 asymmetric deformation
S_{26}	S_{27}	$2^{-1/2}[-a(H_{11} - C_{10} - H_{12}) + a(H_{11} - C_{10} - H_{13})]$	CH3 asymmetric deformation
S_{28}	S_{29}	$6^{-1/2}[2a(C_1 - C_{10} - H_{11}) - a(C_1 - C_{10} - H_{12}) - a(C_1 - C_{10} - H_{13})]$	CH2 rocking
S_{30}	S_{31}	$2^{-1/2}[a(C_1 - C_{10} - H_{12}) - a(C_1 - C_{10} - H_{13})]$	CH2 rocking
S_{32}	S_{33}	$\tau(O_3 - C_2 - C_6 - H_7)$	CH out of CCC plane bending

为表示方便,在以下的叙述中,只给出了分子左半边的键标号,省略了分子右侧与之对称(经由 C_2 转轴对应)的部分.

如图 4 所示,10 组不同的结果中,TEB 分子的键极化率分布在末态(即弛豫结束)时完全一致,在激发初态时(即拉曼过程的初始时),有微小的差异,但也总体上一致.在激发初始时($t = 0$ ps),分子外围、非骨架的 C—H 键都有较大的键极化率(在多种事例中,我们均观察到分子外围、非骨架的 C—H 键都有较大的键极化率.这应和拉曼激发的电荷因为相互的排斥,从而更多地分布在分子的外围和非骨架结构上.)至于其中的 C_{10} — H_{11} , C_{10} — H_{12}

和 C_{10} — H_{13} 键极化率的差异,可能来自 C—H 间复杂的耦合(超出简正振动的近似),导致峰强的变化所致.因此,对于这个差异,我们就不做更多的解读.另外一个特点是,对比于弛豫后的末态,激发初始时, C_1 — H_5 具有较大的键极化率,而 C_1 — O_3 的键极化率则明显较小.

总体上看,TEB 分子的初态键极化率展示了,初始激发时,电荷更多地从 C_1 — C_2 — O_3 环,往外围 C—H 键上分布,随着弛豫过程的进行,逐渐流回分子的环上. C_1 — C_{10} 键的初、末态键极化率分布没有明显变化,表明电荷是以 C_1 — C_{10} 为桥梁流向内部的 C_1 — C_2 键和 C_1 — O_3 键.

表 2 TEB 分子的 Gaussian 计算, 实验和拟合的对称振动模式波数, 峰强及模式归属的势能分布. 拉曼峰强以 2981 (cm^{-1}) 为 100, ROA 峰强以 1444 (cm^{-1}) 为 100

Gaussian/ cm^{-1}	实验 / cm^{-1}	拟合 / cm^{-1}	拉曼峰强	ROA 峰强	势能分布
					$S_{10}(70) S_{12}(12)$
3009	2995	2997	40	—	$S_8(11) S_6(7)$
2989	2967	2967	44	—	$S_{12}(53) S_8(47)$
2981	2929	2931	100	—	$S_6(93) S_{10}(7)$
					$S_8(43) S_{12}(34)$
2927	2901	2902	22	—	$S_{10}(23)$
					$S_{14}(24) S_1(22)$
					$S_{26}(21) S_{30}(10)$
1479	1487	1485	3	18	$S_4(9) S_2(8)$
1452	1456	1456	5	—	$S_{24}(89) S_{28}(6)$
					$S_{26}(69) S_{14}(13)$
1434	1425	1425	4	—	$S_1(6) S_4(5)$
1378	1380	1380	1	-4	$S_{22}(93) S_4(2)$
					$S_{14}(55) S_1(23)$
1254	1254	1254	11	28	$S_2(9) S_{20}(5)$
					$S_{16}(45) S_{28}(18)$
					$S_{18}(11) S_2(7)$
1162	1162	1162	7	52	$S_4(7) S_{30}(5)$
					$S_{30}(44) S_{20}(18)$
					$S_4(15) S_2(9)$
1115	1112	1113	4	-16	$S_{16}(7)$
					$S_{16}(42) S_{28}(37)$
1019	1021	1021	5	4	$S_4(5) S_{18}(5) S_2(5)$
					$S_2(44) S_{28}(26)$
892	886	888	12	80	$S_4(22)$
					$S_1(34) S_{30}(28)$
807	811	810	7	-38	$S_4(17) S_2(13)$
					$S_{20}(63) S_4(15)$
					$S_{18}(8) S_1(6)$
462	460	460	10	41	$S_{30}(5)$
					$S_{18}(78) S_{32}(9)$
262	258	259	1	-48	$S_{28}(5)$
206	—	—	—	—	$S_{32}(101)$

表 3 TEB 分子的实验和拟合的反对称振动模式波数, 峰强及模式归属的势能分布. 拉曼峰强以 2981 (cm^{-1}) 为 100, ROA 峰强以 1444 (cm^{-1}) 为 100

Gaussian/ cm^{-1}	实验 / cm^{-1}	拟合 / cm^{-1}	拉曼峰强	ROA 峰强	势能分布
3012	—	—	—	—	$S_{11}(63) S_7(17) S_{13}(12)$
2988	—	—	—	—	$S_{13}(54) S_9(47)$
2985	—	—	—	—	$S_7(83) S_{11}(14)$
2926	—	—	—	—	$S_9(43) S_{13}(34) S_{11}(23)$
1457	1456	1456	5	—	$S_{25}(71) S_{27}(17)$
1444	1443	1443	4	-100	$S_{27}(73) S_{25}(19)$
1382	1380	1380	1	—	$S_{23}(91) S_5(12)$
1331	1335	1334	1	-10	$S_{15}(84)$
1148	—	—	—	—	$S_{17}(63) S_{31}(18)$
1100	—	—	—	—	$S_5(40) S_{29}(32) S_{19}(14)$
1012	—	—	—	-3	$S_5(40) S_{29}(32) S_{19}(14)$
951	958	967	2	-14	$S_{31}(61) S_{17}(32) S_{15}(10)$
741	722	728	8	-56	$S_3(90)$
475	—	—	—	-7	$S_{19}(79) S_{29}(15)$
294	286	289	2	-5	$S_{21}(76) S_9(13)$
224	—	—	—	—	$S_{33}(94)$

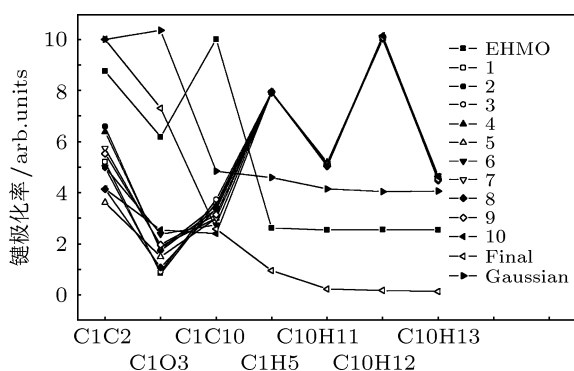


图 4 532 nm 激光激发下的 TEB 分子的 (相对的) 初、末态键极化率及基态键电荷密度 (图中标号 1 至 10 的曲线分别对应于 10 组不同的初态键极化率, Final 对应于末态的键极化率, EHMO 和 Gaussian 分别对应于用 EHMO 方法和 Gaussian 软件计算的基态键电荷密度)

末态时, 键极化率的分布集中于 C—C 键及 C—O 键上, 与 Gaussian 程序计算的基态键电荷密度有很好地符合, 与之相比, EHMO 计算的基态键电荷密度在 $C_1—C_{10}$ 键上有较大的差异.

EHMO 计算采用较简单的物理模型, 在计算时非常方便, 并且有非常明确的物理意义. 但是由于模型的简单, 其计算的结果比较粗糙, 在大多数情况下, 同类键上的电荷密度相差非常小.

如前所述, 对 TEB 分子拉曼初、末态键极化率分布的比较, 在弛豫过程中电荷主要由最外围的 C—H 键经 $C_1—C_{10}$ 键, 流向分子内部骨架 $C_1—C_2$ 键和 $C_1—O_3$ 键. 我们姑且设想, 拉曼过程形成两个主要的电荷流动渠道, 沿着 $C_{10}—C_1—C_2$ 与 $C_{10}—C_1—O_3$, 它们分别产生 (跃迁) 磁偶极矩 m_{C_2} 和 m_{O_3} , 而如前所述, $C_1—H_5$ 键有着很强的 (跃迁) 电偶极矩 (大的键极化率) μ . 从而, 该偶极矩同电荷流动产生的 (跃迁) 磁偶极矩相互耦合. 图 5 是对映体的电磁耦合示意图, 注意图中标出为电荷流动的方向 (而电流方向与之相反). 此时, $\mu \cdot m_{C_2} = -\mu \cdot m_{C_2}$, $\mu \cdot m_{O_3} = -\mu \cdot m_{O_3}$. 这种耦合所造成镜像的符号差异, 是 TEB 分子旋光拉曼活性的主要因素.

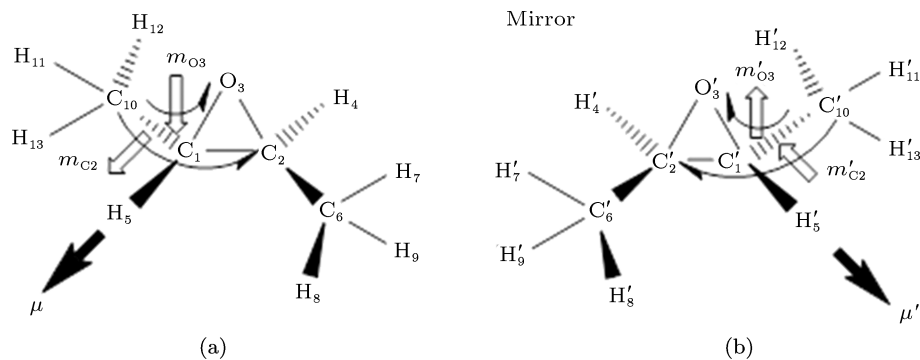


图5 TEB 分子 (a) 及其对映体 (b) 在拉曼激发过程中的电荷转移以及电磁耦合示意图

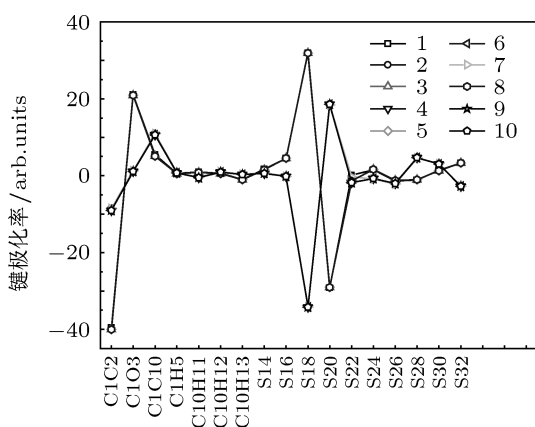


图6 对称旋光拉曼键极化率 (相对值), 横坐标为键伸缩坐标和键弯曲坐标

旋光拉曼键极化率的结果, 如图 6 所示, 这些结果 (对应于不同的相角) 可以分为两类, 最大的旋光拉曼极化率以 C₁—C₂, C₁—O₃, C₁—C₁₀, 对称坐标 S₁₈ 和 S₂₀, 最为突出. 其中, S₁₈ 和 S₂₀ 这两个对称坐标分别对应于 C₁—C₁₀ 键偏向 O₃ 方向和 C₂ 方向的摆动, 两组结果中 S₁₈ 和 S₂₀ 的旋光拉曼极化率符号始终相反, 这说明 C₁—C₁₀ 键在这两个方向的摆动, 在电磁耦合所造成的效果上是相反的. 类似的, 还有 C₁—C₂ 键与 C₁—O₃ 键的旋光拉曼极化率符号也相反.

由这两组解的旋光极化率可知, 除 C₁—C₂ 键, C₁—O₃ 键, S₁₈ 与 S₂₀ 以外, 其他的键伸缩 (除了 C₁—C₁₀) 以及对称坐标对 TEB 分子的电磁耦合基本没有明显的效应. 观察分子的构型, 这四个坐标 (C₁—C₂, C₁—O₃, 对称坐标 S₁₈ 和 S₂₀) 都分布在 C₁ 原子周围, 而 C₁ 原子是分子的手性中心, 并且它们正好在 C₁₀—C₁—H₅ 所构成平面的两侧, 它们的旋光拉曼极化率符号也正好相反. 这个结果体

现了手性中心局域的不对称性.

5.2 反对称模式

与反对称振动相关的 16 个模式也可以类似地求取对应的键极化率和旋光拉曼键极化率. 我们有 13 组解. 反对称的键极化率如图 7 所示, 反对称的旋光拉曼键极化率如图 8 所示. 除 C₁O₃, C₁C₁₀, S₁₈ 和 S₂₀ 外, 其它坐标的旋光拉曼键极化率都相对较小. 另外, 我们也看到 S₁₈ 与 S₂₀ 旋光拉曼键极化率较大且符号相反的现象, 这与对称模式部分的结果相同. 这个分子具有 C₂ 对称性 (C₂ 轴为 O₃ 和 C₁—C₂ 中间的连接线, 定义为 z 方向), 对称坐标属于 A (x², y², z², xy), 反对称坐标属于 B (xz, yz) 不可约表示.

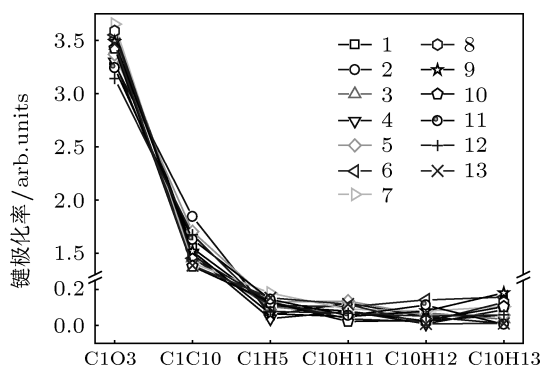


图7 反对称键极化率图

我们看到, C₁—C₂ 键位于 x-y 面内, 即有更多的 x, y 分量, C₁—C₁₀ 次之, 而 C₁O₃ 则有更多沿 z 方向的分量. 因此, 从对称键极化率言 (即 A 表示), 我们会有 C₁—C₂ > C₁—C₁₀ > C₁—O₃. 这和图 4

的所示(初始时的值)一致. 而从反对称的 B 表示看, C_1-C_2 没有 z 的分量, 即无 xz, yz 分量, 故无反对称的键极化率(见图 7). 另外, C_1-O_3 较 C_1-C_{10} (z 的分量非常小) 有更多的 xz, yz , 这和图 7 的反对称键极化率所示一致.

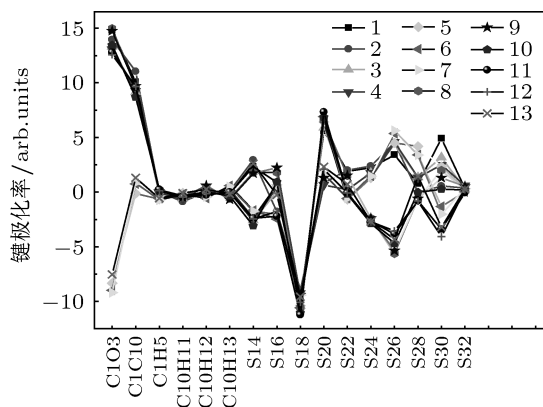


图 8 反对称旋光拉曼键极化率

拉曼旋光效应会更多地反映在极化率的非对称角元上^[12], 从对称坐标言, 就是 A 表示中的 xy 分量. 按含 x, y 分量的多少, 旋光拉曼键极化率的大小次序为, $C_1-C_2, C_1-C_{10}, C_1O_3$, 所以图 6 中最可能的解, 当为解 10 等的所示. 而从旋光拉曼反对称键极化率 C_1-O_3 比 C_1-C_{10} 含较多的 xz, yz 分量, 与图 8 所示的 C_1-O_3 比 C_1-C_{10} 的旋光拉曼键极化率大是一致的. S_{18} ($O_3-C_1-C_{10}$ 弯曲,

较多的 z 分量), 较 S_{20} ($C_2-C_1-C_{10}$ 弯曲) 含更多的 z 分量, 所以其值(不计符号)也较大, 也如图 8 所示.

最后, 我们了解到, 在对比键极化率和基态键电荷密度的计算中, 我们只需考虑极化率对称的部分, 忽略反对称的部分是合理的, 这是因为考虑了 x^2, y^2, z^2 就足以涵盖了电荷分布的信息了.

6 结论

我们通过反-2,3-环氧丁烷分子的拉曼谱, 研究了其拉曼激发态的电子结构信息, 并通过旋光拉曼谱研究了其旋光拉曼产生的机理. 拉曼过程初始时, 激发电荷主要集中在外围的 $C-H$ 键上. 拉曼过程结束时, 各个键极化率的分布趋于基态键电荷密度的分布. 弛豫过程中, 电荷由外围 $C-H$ 键经 C_1-C_{10} 键流向 $C-C$ 与 $C-O$ 键, 并由此产生(跃迁)磁偶极矩, 与 C_1-H_5 键上大的(跃迁)电偶极矩的耦合, 则导致 TEB 分子旋光拉曼活性的产生.

分子的手性中心 $C1$ 周围的坐标 (C_1-C_2, C_1-O_3 , 对称坐标 S_{18} 和 S_{20}) 位于 $C_{10}-C_1-H_5$ 所构成平面的两侧, 它们的旋光拉曼极化率符号也正好相反. 这体现了手性中心局域的不对称性.

另外, 我们还得到了反对称坐标的键极化率和旋光拉曼键极化率, 并且从对称性的角度, 即 C_2 群的不可约表示, 讨论了这些极化率的内涵.

- [1] Barron L D, Buckingham A D 1971 *Mol. Phys.* **10** 1111
 [2] Barren L D, Bogaard M P, Buckingham A D 1973 *J. Am. Chem. Soc.* **95** 603
 [3] Polavarapu P L, Hecht L, Barron L D 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 1793
 [4] Polavarapu P L 1997 *Mol. Phys.* **91** 3551
 [5] Wu G Z 2007 *Raman Spectroscopy: A Intensity Approach* (Beijing: Science Press) p70-84 (in Chinese) [吴国祯 2007 拉曼谱

- 学 - 峰强中的信息 (北京: 科学出版社) 第 70-84 页]
 [6] Fang Y, Wu G Z, Wang P 2012 *Chemical Physics* **393** 140
 [7] Fang Y, Wu G Z, Wang P 2012 *Spectrochimica Acta Part A* **88** 216
 [8] Thomas M Black, Pranati K B 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 1479
 [9] Fang C, Wu G Z 2009 *J. Raman Spectrosc.* **40** 308
 [10] Fang C, Liu Z J, Wu G Z 2008 *J. Mol. Struct.* **885** 168
 [11] Fang C, Wu G Z 2007 *J. Raman Spectrosc.* **38** 1416
 [12] Shen H, Wu G Z, Wang P J, *Chin. Phys. B* (已接受)

Raman optical activity of chiral trans-2,3-epoxybutane molecule*

Zhao Yan-Mu¹⁾ Wang Pei-Jie^{1)†} Fang Yan¹⁾ Wu Guo-Zhen²⁾

1) (Department of Physics, Beijing Key Lab for Nano-Photonics and Nano-Structure, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

2) (State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 30 March 2012; revised manuscript received 13 July 2012)

Abstract

In this article, Raman bond polarizability of trans-2,3-epoxybutane is derived from its Raman intensity, and the charge distribution of its Raman excited virtual state is obtained. The differential bond polarizability is also obtained from its Raman optical activity (ROA) intensity. The Raman chirality is explained via the coupling between the dipole moment induced by the C-H bond around the chiral center and the magnetic dipole moment which is caused by the electronic current generated in the Raman process. Further analysis shows that the differential bond polarizabilities on the two opposite sides of the C-H bond around the chiral center are of opposite sign. This demonstrates the local asymmetry of this chiral molecule. The symmetric and antisymmetric coordinates are also analyzed, and their results are explained via the irreducible representations of C_2 group.

Keywords: Raman optical activity (ROA), Raman intensity, differential bond polarizability, Raman excited virtual state

PACS: 02.10.Yn, 33.15.Vb, 98.52.Cf, 78.47.dc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21153001, 21073124).

† E-mail: pjwang@cnu.edu.cn