

甲基紫分子拉曼激发虚态的研究*

房 超 吴国祯†

(清华大学物理系, 原子分子纳米教育部重点实验室, 北京 100084)

(2008 年 6 月 22 日收到, 2008 年 7 月 23 日收到修改稿)

从拉曼峰强入手, 求得了甲基紫分子的“时间分辨键极化率”, 并与第一原理计算的基态电子密度做对比, 讨论了该分子的激发拉曼虚态的性质. 研究结果表明, 该分子的拉曼激发虚态中电子向分子外围以及两环之间的键流动, 并且拉曼弛豫后的键极化率分布与基态电子的密度分布相似. 通过研究键极化率的弛豫过程, 发现连接两环的键上的键极化率弛豫时间较其他键大. 这些结果说明了甲基紫这类双环分子拉曼激发虚态的性质, 这对于研究拉曼散射的中间态具有一定意义.

关键词: 拉曼峰强, 时间分辨键极化率, 弛豫特征时间

PACC: 3220F, 7830C

1. 引 言

分子在拉曼过程中的激发态(我们称之为虚态), 一般不是本征态(定态), 它不受核运动的明确规范. 从量子力学的观点来说, 它等同于所有激发本征态波函数的叠加. 因为它不是定态, 很难用一般求本征态的量子方法来求取激发态在整个弛豫过程中的电子结构信息. 我们创立了一个从拉曼峰强求取分子键极化率的方法^[1, 2]来研究该问题. 从求得的键极化率, 可以得到许多用别的方法难以获得的细致的分子内的电子行为. 从量子方法(即如, EHMO/RHF 等方法^[3])求得的键电荷密度, 体现的是分子在基态时的电子分布, 而从拉曼峰强求得的键极化率反映的是分子处在激发态弛豫过程中电子受核运动调制的反响. 因此, 它们的对比结果, 可提供拉曼过程中分子中的电荷分布随时间变化的信息, 从而研究拉曼激发虚态的性质.

2. 研究拉曼激发虚态的一般方法

与拉曼激发虚态相关的量是激发虚态电子密度, 即处于拉曼激发虚态的电子在分子中各个键上

的分布情况. 如果可以求得这个量, 再通过与基态电子密度的对比, 就能从中总结出拉曼激发虚态的性质.

2.1. 键极化率的求取方法

我们知道, 对应于 j 简正振动模, 其拉曼峰强 I_j , 可写为:

$$I_j \sim I_0 (v_0 - v_j)^4 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)^2 \langle \varphi_f | Q_j | \varphi_i \rangle^2, \quad (1)$$

式中 I_0 为激发光强, Q_j 为简正坐标, α 为随时间变化的极化率, v_0 为激光频率, φ_i, φ_f 分别为拉曼跃迁的始态和末态, v_j 为拉曼位移. 又因为,

$$\langle \varphi_f | Q_j | \varphi_i \rangle \sim v_j^{-1/2}. \quad (2)$$

所以有:

$$I_j \sim I_0 (v_0 - v_j)^4 / v_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)^2. \quad (3)$$

因为 $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j}$ 是分子整体的数量, 我们希望能将之转换为分子内坐标的变化量, 以理解其物理或化学内涵. 为此, 需将简正坐标转化为内坐标或对称坐标 S , 其间的变换关系可参照文献[4, 5]. 将坐标变换后的(3)式两边开根号, 可得:

$$\pm \sqrt{I_j} \sim (v_0 - v_j)^2 / \sqrt{v_j} \sum_k (L^T)_{jk} \frac{\partial \alpha}{\partial S_k}, \quad (4)$$

* 教育部重点实验室基金(批准号:306020)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20060003050)和国家自然科学基金(批准号:20773073)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn

式中的 \pm 号不能从实验中决定出来,这是所谓的相问题.在 X 射线衍射定晶体结构课题中,也有类似的问题,人们必需知道每个衍射斑点所对应的相角,才能对衍射斑点的强度进行傅里叶变换,从而得到晶体中电子云分布的结构.

为了方便,我们定义:

$$a_{jk} = (v_0 - v_j) / \sqrt{v_j} (L^T)_{jk}. \quad (5)$$

则(4)式可写为:

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

式中 P_j 为 + 或 - 号. a_{jk} 可以经由简正振动分析计算得到(此外只考虑相对的峰强和键极化率).

如果 P_j 可以求得,则经由上式 $\partial\alpha/\partial S_k$ 即可求得.此项的物理意义是很明确的,它对应于某个内坐标或对称坐标的分子电极化率微分值.我们就称之为分子键极化率,或简称为键极化率.

我们还可以讨论键极化率随时间演化的特征.将从实验测得的谱峰(频率域上)的峰强经由傅里叶变换 $\int I_j(v) e^{i\omega t} dv = I_j(t)$,将峰强转换为时间的函数,带入前面的极化率计算公式,就可以得到时间分辨的极化率.时间分辨键极化率体现着激发态形成后,键极化率或键上电子密度随时间而演化的行为.在此特别指出的是:当 $t = 0$ 时 $\int I_j(v) dv = I_j(0)$.

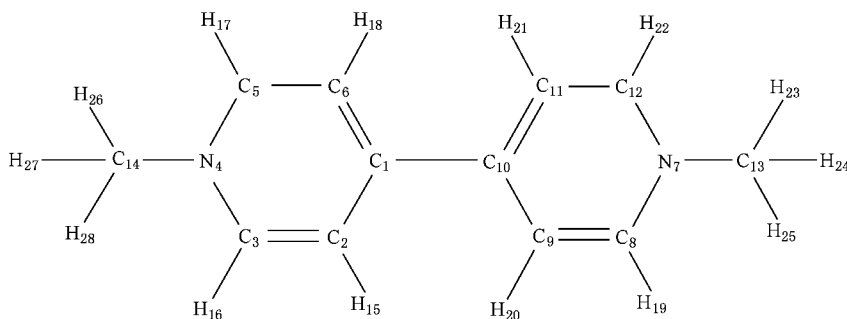


图 1 甲基紫分子的分子结构和原子标号

3.1. 实验

用 Renishaw RM-1000 型显微共焦拉曼光谱仪测量 MV 粉末(纯度为 99%)的拉曼光谱(514.5 nm 的氩离子激光作为激发光源,样品表面上的功率约为

即频谱域上积分的峰强等于时间域上 $t = 0$ 时的峰强.因此,从总峰强求得的键极化率,则其实为激发态开始形成时的键极化率.这样得到的键极化率,固然体现不了随时间演化的信息,但仍然反映了激发态重要的电荷分布信息.

综上所述,只要首先从实验上测出的峰强(要注意校正因仪器的光栅,探测器所造成的误差),进行傅里叶变换,转换为时间的函数,然后从简正振动分析求得 a_{jk} (实际的做法是以从文献或理论计算得来的键长、键角、力常数为基础去计算简正振动模的频率,并和实验所得到的振动模的频率拟合,以优化力常数,最终得到 L_{ij} 矩阵);最终设法判定出 P_j (能符合物理实际的解其实是非常有限的,有时只能得到唯一的解^[6]).通过上述三步,即可求得有关分子键极化率的信息.

2.2. 基态电子密度的求解方法

如引言所述,还要求得键的基态电子密度 ρ_i ,并与键极化率做对比,才能明确拉曼激发虚态的性质.我们采用量子化学中的密度泛函方法^[3]来求解 ρ_i .在这个体系的计算中,利用 ub31yp/cc-pvDZ 方法,求出基态各个键上的电子密度.

3. 甲基紫分子的拉曼激发虚态性质

甲基紫分子(Methylviologen,简称 MV)具有 D_{2h} 的对称性,分子近似为平面.其分子构型如图 1 所示.

3 mW).实验的狭缝宽度为 50 μm ,积分时间为 20 s,可以得到的拉曼谱图如图 2.

3.2. 结果分析与相关讨论

将峰强用高斯曲线拟合(如果遇到峰重叠的情

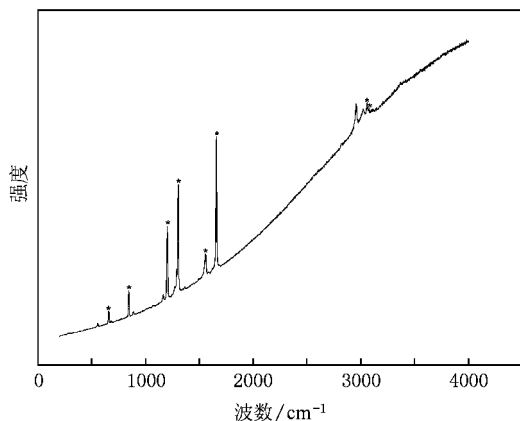


图 2 甲基紫固体的拉曼光谱,星号表示全对称、主要由键伸缩组成的模式的峰

况则进行分峰处理),进行傅里叶变换(以每个峰的中心作为它们各自的坐标原点,分别进行傅里叶变换)求得 $I_j(t)$ 在求取峰强的过程中对峰的强度进行了相应的校正)。

由于只关心体系全对称伸缩模式的极化率^[2],对于 MV 这个对称性为 D_{2h} 的体系^[7],只有 8 个全对称、主要由键伸缩组成的模式(属于 A_g 类)。该对称坐标可以写为内坐标的线性组合,形式如下(S 表示对称坐标, R 表示键伸缩的内坐标, R 的下角标中的元素符号的下角标数字代表 MV 中相应键的原子编号):

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_{N_4C_{14}} + R_{N_7C_{13}}),$$

$$S_2 = \frac{1}{2}(R_{C_5H_{17}} + R_{C_3H_{16}} + R_{C_8H_{19}} + R_{C_{12}H_{22}}),$$

$$S_3 = \frac{1}{2}(R_{C_6H_{18}} + R_{C_2H_{15}} + R_{C_{11}H_{21}} + R_{C_9H_{20}}),$$

$$S_4 = R_{C_1C_{10}},$$

$$S_5 = \frac{1}{2}(R_{C_5C_6} + R_{C_2C_3} + R_{C_{11}C_{12}} + R_{C_8C_9}),$$

$$S_6 = \frac{1}{2}(R_{C_1C_6} + R_{C_1C_2} + R_{C_9C_{10}} + R_{C_{10}C_{11}}),$$

$$S_7 = \frac{1}{2}(R_{C_3N_4} + R_{N_4C_5} + R_{N_7C_8} + R_{N_7C_{12}}),$$

$$S_8 = \frac{1}{\sqrt{6}}(R_{C_{14}H_{26}} + R_{C_{14}H_{27}} + R_{C_{14}H_{28}} + R_{C_{13}H_{23}} + R_{C_{13}H_{24}} + R_{C_{13}H_{25}}).$$

利用以上对称坐标,通过简正分析,可以求出 a_{jk} 矩阵。参考文献[7,8]的势能分布,把属于 D_{2h} 群中全对称、主要由键伸缩组成的模式的峰(在图 2 中

标了星号)进行了归属。我们得到的 MV 体系的实验峰频,简正分析所得的峰频,相对拉曼峰强(频谱域上峰的总面积)和势能分布如下表所示:

表 1 甲基紫固体在 514.5 nm 激发下的实验峰频、简正分析所得的峰频、相对拉曼峰强(频谱域上峰的总面积)以及势能分布,把 1057 cm^{-1} 的峰强定为 100

拉曼位移/ cm^{-1}		相对拉曼峰强	势能分布/%
实验值	拟合值		
3077	3084	2	$S_2(99)$
3059	3051	7	$S_3(99)$
1657	1652	100	$S_4(52), S_6(28), S_{10}(16)$
1554	1547	16	$S_7(63), S_{13}(19), S_8(7)$
1303	1307	76	$S_4(41), S_6(37), S_{12}(14)$
1201	1195	58	$S_1(44), S_{14}(33), S_{11}(9)$
844	844	20	$S_6(32), S_5(27), S_{10}(19), S_7(14)$
657	661	9	$S_1(46), S_{12}(25), S_6(19)$

有了拉曼峰强以及 a_{jk} ,并假定在键极化率衰减过程中,其值始终为正,就可以获得仅有的一组键极化率的解,如图 3 所示(将 C_5H_{17} 键在 $t=0$ 时的键极化率归一化为 10)由 $\partial\alpha/\partial S_k$ 就可以求得组成 S_k 的键极化率 $\partial\alpha/\partial R_i$ 。):

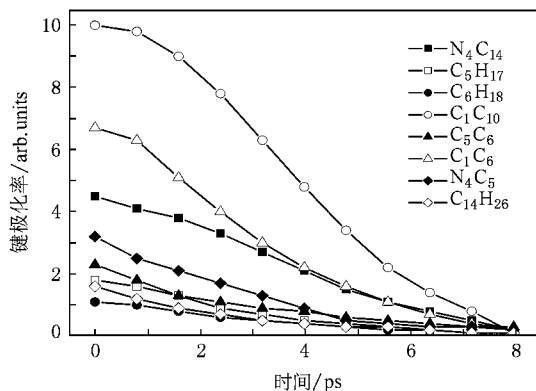


图 3 甲基紫分子的键极化率随时间的变化

从图 3 可以看出,不同键的极化率的初始值,末态值(指时间超过 10 ps),以及衰减情况都是不同的。为了更清楚的分析,我们把初态极化率($t=0$ ps),末态极化率($t=9$ ps)以及利用 DFIT(ub3lyp/cc-pvDZ 方法)计算得的基态电子密度画在一张图上,如图 4 所示(均以 N_4C_{14} 为基准,做归一化):

从图 4 可以很清楚地看到,基态电子密度的分布情况是:环上电子云分布比较密集。而在拉曼激发虚态($t=0$ ps),很明显的在 C_1C_{10} 、 C_1C_6 、 N_4C_{14} 上(以

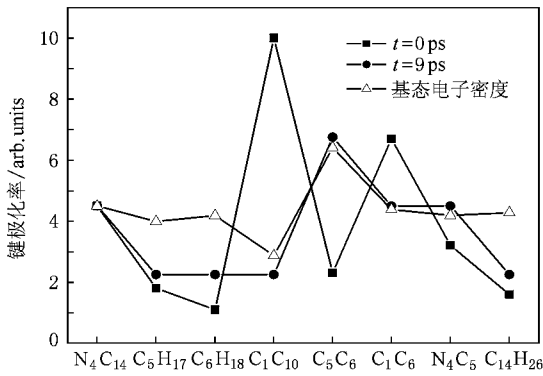


图4 514.5 nm 激光激发下,甲基紫分子各个键的极化率(实心方块表示初态极化率,实心圆表示末态极化率)和量子化学计算得到的基态电子密度(以空心三角表示)均以 N_4C_{14} 为基准,做归一化)

及因对称性等同的键,下同)的键极化率较大,说明激发虚态的电子流向 C_1C_{10} 、 N_4C_{14} 这两个键.从分子构型上看, C_1C_{10} 是连接两个环的键,而 N_4C_{14} 是分子中环上的一个支链,这两个键都是连通环与另一部分的键.从这个结果不难总结出,激发虚态的电子是流向分子外围键的(由于电子的相互排斥作用).这类似于向一盆水中投入石子后,水花会溅到盆的边缘.另外靠近 C_1C_{10} 的 C_1C_6 键,靠近 N_4C_{14} 的 N_4C_5 键,其键极化率也相对大一些,这也支持上述观点.当弛豫接近终结时($t = 9$ ps),末态键极化率的相对大小与第一原理计算得到的基态键电荷密度大小相似.即随着弛豫的过程,电子逐渐从外围的键上趋于分布在骨架上的 C—N, C—C 键上,这与文献[9]的结论是一致的.

上述结论说明:可以通过拉曼散射的峰强,来研究分子中电子在激发虚态,特别是落回基态时,键电荷密度的分布情形.即用从实验得到的拉曼峰强,经过分析,可以“看到”基态时,键上电荷的分布.

为了研究拉曼激发虚态键极化率的弛豫过程,我们对每个键的极化率做 $y = A \exp(-t/t_c)$ 函数的拟合,并把各个键极化率弛豫的特征时间 t_c , 总结如图5所示.因 C_1C_{10} 、 N_4C_{14} 这两个键的极化率弛豫并不是一个单指数函数衰减的形式,因此用双指数

函数对它们进行拟合,得到两个衰减特征时间(图5上显示为两个黑色的方块),而其他键极化率衰减均满足单指数衰减.这个现象表明 C_1C_{10} 、 N_4C_{14} 两个键上的极化率弛豫过程较其他键要复杂些.

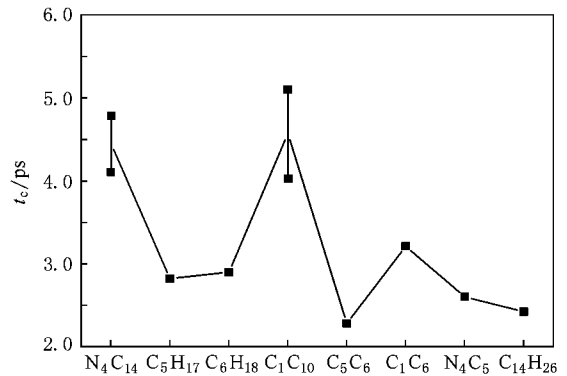


图5 甲基紫分子各个键极化率弛豫的特征时间

另外从图5不难看出, C_1C_{10} 、 N_4C_{14} 两个键的极化率弛豫时间较其他键要长很多,这证明了这两个键上的确有激发的电子,以致激发电子在键上停留的时间长,才造成了这两个键的极化率衰减时间长,特别是 C_1C_{10} 的键极化率弛豫时间最长.可以看到:极化率大的键,其键极化率弛豫时间长些,极化率小的键,其键极化率弛豫时间也就短些.

4. 结 论

此工作的特点在于:通过拉曼峰强求得键极化率,从键极化率和用量子力学方法求得的键上电子密度的对比,以及键极化率随时间的演化行为,来了解有关拉曼激发态和其弛豫过程中的电子结构信息.此项工作虽属拉曼谱学的基本研究,但仍然可以结合表面和电化学界面的学科,如表面增强拉曼效应,我们也已经做了一些相关的研究^[10,11].另一个值得关注的方面是把该方法用于研究共振拉曼激发态的性质.对于共振拉曼,始态和末态都是确切的,则键极化率会和激发前后电荷密度的变化有关.可以期待运用拉曼峰强求取键极化率的方法,将能揭示出更多有关共振拉曼过程中电-核相互作用的信息.



- [1] Chantry G W 1971 *Polarizability Theory for the Raman effect* (New York :Marcel Dekker)
- [2] Wu G Z 2007 *Raman Spectroscopy : An Intensity Approach* (in Chinese) [吴国祯 2007 拉曼谱学——峰强中的信息(北京 : 科学出版社)]
- [3] David C Y 2001 *Computational Chemistry : A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems* (New York :John Wiley & Sons)
- [4] Tian B G ,Liu G H 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7300
- [5] Wilson E B ,Decius J C ,Cross P C 1955 *Molecular Vibrations* (New York :McGraw-Hill)
- [6] Wang H R ,Wu G Z 2006 *Chem. Phys. Lett.* **421** 460
- [7] Ghoshai S ,Lu T ,Feng Q ,Cotton T M 1988 *Spectrochim. Acta A* **44** 651
- [8] Hester R E ,Suzuki S 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 4626
- [9] Fang C ,Wu G Z 2007 *J. Light. Scattering* **4** 1 (in Chinese) [房 超、吴国祯 2007 光散射学报 **4** 1]
- [10] Fang C ,Liu Z J ,Wu G Z 2008 *J. Mol. Struct.* **885** 186
- [11] Liu Z J ,Wu G Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6315 (in Chinese) [刘照军、吴国祯 2006 物理学报 **55** 6315]

The study of Raman excited virtual state : a case study of methylviologen *

Fang Chao Wu Guo-Zhen[†]

(Department of Physics and the National Key Laboratory of Atomic and Molecular Nanosciences of MOE ,Tsinghua University ,Beijing 100084 ,China)

(Received 22 June 2008 ; revised manuscript received 23 July 2008)

Abstract

An algorithm is employed to elucidate the molecular bond polarizabilities of methylviologen , including their temporal relaxations from Raman intensities. The main characteristic of the Raman excited virtual state of MV is that the excited electrons tend to flow to the molecule periphery and to the bond connecting its two rings due to electronic repulsion. The bond electron densities of its ground state can be mapped out by the temporal bond polarizabilities at the final stage of relaxation.

Keywords : Raman intensity , temporal bond polarizability , relaxation of bond polarizability

PACC : 3220F , 7830C

* Project supported by the Key Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 306020) , the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20060003050) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20773073).

[†] Corresponding author. E-mail :wgz-dmp@tsinghua.edu.cn