

亚乙基硫脲分子键伸缩模式与全耦合模式键极化率的对比及其拉曼激发虚态的相关研究*

陈艳荣 王培杰 方 炎[†]

(首都师范大学物理系,北京市纳米光电子学重点实验室,北京 100048)

(2009 年 8 月 24 日收到;2009 年 12 月 3 日收到修改稿)

从拉曼峰强着手,得到了键伸缩模式与全耦合模式两种不同计算条件下,亚乙基硫脲(ethylene thiourea, ETU)分子的键极化率,并比较分析了两种计算结果的异同.研究表明:在键伸缩模式的算法中,仅考虑势能分布中键对称伸缩比重相对较大的部分拉曼峰参与极化率计算,显然忽略了键伸缩与键弯曲间的相互耦合,造成了与弯曲振动耦合较强的部分键伸缩极化率值存在一定误差.因此,此方法虽能使问题简化,但却丢失了一些信息.而全耦合模式算法考虑了所有振动模式(键伸缩与键弯曲)相互影响的情况,能更全面的反映键电荷的分布情况,但却会使问题的求解过程变得复杂.同时,在拉曼激发虚态的相关研究中,两种计算方法却得到几乎一致的键极化率弛豫方式(呈单指数规律衰减)及相同的衰减特征时间.

关键词: 拉曼峰强, 键极化率, 键伸缩模式, 全耦合模式

PACC: 3220F, 7830C

1. 引 言

拉曼散射是涉及激发电子和原子核间耦合的一个双光子过程.它是研究分子振动的有力工具,并被广泛地应用于物质结构研究之中,在物理学、化学领域的光谱研究方面占据着很重要的地位,成为不可缺少的实验研究方法或常规的分析鉴定手段^[1].一般地,当一个分子被光照射后,它首先吸收一个光子使得电子被激发到激发态,然后弛豫并释放出一个光子.在这个过程中,能量将会在电子和原子核间转移.该电子的激发态(包括它的弛豫)称为拉曼激发虚态^[2-4].这里仅考虑非共振情况,此时激发态并不是电子的本征态.对于一个特征拉曼光谱,可以提供两个方面的信息,谱峰的位置(即频率)和谱峰的强度(包括峰形),前者反映着分子内原子相对移动的力场,即反映分子中化学键的强度;而后者由极化率确定,反映着分子内核与电子-振动耦合的诸多信息.可以将电子-振动耦合参数化为 $\frac{\partial \alpha(t)}{\partial Q_j}$, 它体现了电荷与原子核的相互作用.这里

$\alpha(t)$ 称为电极化率,而 Q_j 是原子核简正坐标.为了获取激发虚态的信息,我们必须求出每一个键坐标 S_k 上的 $\frac{\partial \alpha(t)}{\partial S_k}$. 为方便,我们称为键极化率.它反应了拉曼激发虚态时电子结构的丰富信息.

采用拉曼光谱的研究工作已经非常多,但大多数工作都集中于对拉曼谱峰频率及峰形变化的研究,而对于拉曼谱峰强度的研究报道还很少,已有的研究也局限于定性的或者半定量的相对峰强研究^[1,5].同时,拉曼激发虚态不是本征态,很难用量子力学解本征态的方法求得,以致目前为止很少有关于它的研究报道.吴国祯研究组提出了从拉曼峰强角度来研究拉曼散射和拉曼激发虚态电子结构的崭新思路,并已成功探究了很多分子的表面增强拉曼散射机理及分子在拉曼激发虚态所具有的性质和特性^[2-4,6-12].然而,在求取极化率过程中,一般的做法考虑沃肯斯坦(Wolkenstein)近似^[1],认为只有键伸缩坐标的极化率较大,这种近似往往忽略键伸缩与弯曲(包括面外弯曲、面内弯曲及键扭转)之间的振动耦合,势必会产生一定误差.而考虑所有键振动(包括伸缩和弯曲)的全耦合模式更全面,

* 北京市自然科学基金(批准号:2082006)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wedef@263.net

更能反映键极化率的实际大小。

同时,表面增强拉曼散射具有很高的表面和界面敏感性以及探测灵敏度,是一种很好的表面分析手段,有着广泛的应用。但是关于其增强机理仍没有确定的解释。当前被普遍接受的有两种增强机理,化学增强和物理增强机理。前者是源于分子和金属基底之间的电荷转移导致的吸附分子极化率的改变;后者则是源于激发光在粗糙的金属基底表面导致的局域电磁场增强。在不同的条件下,二者分别或共同决定拉曼信号增强的大小。表面增强拉曼散射的一个突出特点是拉曼谱峰相对强度随电位的变化而发生很显著的变化,因此是良好的从拉曼峰强角度研究的对象^[1,5]。

本文测量了 ETU(ethylene thiourea)分子的固体拉曼散射光谱及不同电位下吸附银电极的表面增强拉曼光谱(surface enhance Raman spectrum, SERS),从拉曼峰强着手,根据键极化率与峰强的关系,通过简正振动分析,得到了激发虚态及不同电位下,键伸缩模式(考虑沃肯斯坦(Wolkenstein)近似,仅考虑键的伸缩振动模式的计算方法)与全耦合模式(考虑所有振动模式都参与的计算方法)两种计算条件下的分子键极化率,比较分析了两种计算模式下,分子键极化率的异同。

2. 键极化率的求取方法^[1,5]

首先,我们介绍从拉曼峰强求取极化率的算法,频率为 ν_j 的简正模的拉曼强度与极化率之间的关系为^[13]

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

式中 I_0 是频率为 ν_0 的激发光强度。 α 为分子电极化率,反映电子受核约束的大小。 Q_j 为简正坐标。 I_j 是实验中测量的拉曼峰强。

同时,时域的峰强 $I_j(t)$ 和频域的峰强 $I'_j(\nu)$ (ν 是频率)互为傅里叶变换

$$\int I'_j(\nu) e^{i\nu t} d\nu = I_j(t), \quad (2)$$

由此就可以得到随时间变化的拉曼峰强。值得注意的一点是:(2)式中,如果取 $t = 0$, 则有

$$\int I'_j(\nu) d\nu = I_j(0), \quad (3)$$

其中 $\int I'_j(\nu) d\nu$ 就是在频域谱上拉曼峰的总积分面积。以此求得的是 $\partial\alpha(t = 0)/\partial Q_j$ 。这就是说,用

频谱域上峰的总面积求得的极化率,是初始激发虚态的极化率。因此原来的(1)式可以拓展为

$$I_j(t) \propto \frac{(\nu_0 - \nu_j)^4}{\nu_j} \left(\frac{\partial\alpha(t)}{\partial Q_j}\right)^2. \quad (4)$$

由简正振动分析,可以得到内坐标 R 和简正坐标 Q 之间的变换关系为

$$R_k = \sum L_{kj} Q_j, \quad (5)$$

于是方程(4)变为

$$\pm \sqrt{I_j(t)} \approx \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} \sum L_{kj} (\partial\alpha(t)/\partial R_k), \quad (6)$$

通过定义

$$a_{jk} = \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} L_{kj}, \quad (7)$$

可得分子的键极化率与拉曼峰强的关系为

$$\begin{bmatrix} \partial\alpha(t)/\partial R_1 \\ \partial\alpha(t)/\partial R_2 \\ \vdots \\ \partial\alpha(t)/\partial R_{3N-6} \end{bmatrix} = [a_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1 \sqrt{I_1(t)} \\ P_2 \sqrt{I_2(t)} \\ \vdots \\ P_{3N-6} \sqrt{I_{3N-6}(t)} \end{bmatrix}. \quad (8)$$

此处仅利用拉曼峰强的相对大小。从(8)式可知,确定了 a_{jk} (或者说确定了 L_{kj}), I_j 和 P_j (为“+”,或“-”号)就可以求出 $\partial\alpha(t)/\partial R_k$, 我们称之为键极化率。

L_{kj} 矩阵可以通过简正振动分析得到,一般来说是调整键力常数,使其对应的频率与实验观测到的频率一致。如此,便可求得 L_{kj} , 以及 $[a_{jk}]$ 矩阵。 P_j 称之为“相因子”(它与 X 射线衍射实验中的相因子有类比之处)。对于有 N 个原子的分子振动,共有 $3N - 6$ 个振动模式,对应的 P_j 共 2^{3N-6} 组合。但实际上, 2^{3N-6} 组合中,符合物理实际的解只有很少的几组(甚至是一组)。因此,只要加上适当的物理意义考虑分析,就可以把位相组合的数量确定到少数个^[14]。例如在本文中,对 ETU 位相组合的选取规定如下:对于键伸缩模式的算法:1)对称伸缩的键极化率取全正;2)由于拉曼弛豫过程是呈现单调衰减的,所以在拉曼弛豫过程中,前一时刻的键极化率值总大于后一时刻的。对全耦合模式:1)对称伸缩的键极化率都为正;2)从数值的相对大小上来看,键伸缩极化率一般大于键弯曲极化率;3)拉曼弛豫过程中,前一时刻的键极化率值总大于后一时刻的。

为了进一步阐明激发虚态的性质,我们采用量子化学中的密度泛函法(DFT/B3LYP/6-311G)计算分子中每个键上的基态电子密度,将拉曼激发末态

的键极化率和基态电子密度作对比,从而明确 ETU 分子激发虚态的弛豫性质.

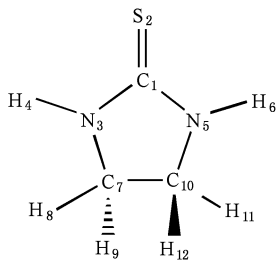


图 1 亚乙基硫脲分子的结构和原子标号

3. 实 验

亚乙基硫脲分子(ETU)的构型如图 1 所示. 此分子具有 C_2 的对称性,值得注意的是, C_7H_9 和 $C_{10}H_{12}$ 较垂直于分子平面,用 CH1 表示. C_7H_8 和 $C_{10}H_{11}$ 较平行于分子平面,用 CH2 表示.

实验中用 Renishaw RM-1000 显微共焦拉曼光谱仪获得 ETU 分子的拉曼光谱. 我们选用 514.5 nm 的氩离子激光器作为激发光源. 用 50 倍物镜进行背式散射,样品表面功率约为 4 mW,狭缝宽度为 50 μm ,积分时间为 60 s. 得到的 ETU 固体拉曼谱如图 2 所示.

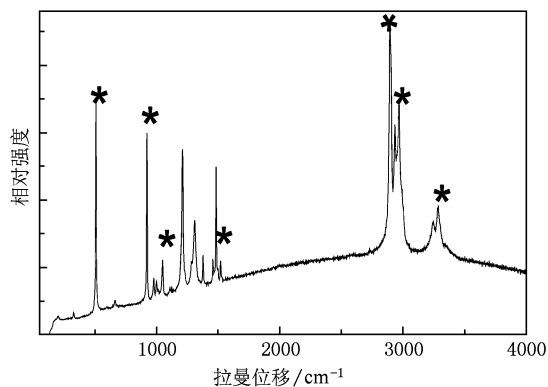


图 2 ETU 固体的拉曼光谱(*表示用于键伸缩模式计算的 7 个峰,见表 1)

有关 SERS 实验的图谱,数据来源于文献[2],在此非常感谢文献[2]的作者提供给我们高质量的 SERS 图谱. 图 3 所示是不同电位下吸附在银电极上的 ETU 分子的 SERS 图谱.

对于从实验得到的 Raman 谱图,我们采用洛伦

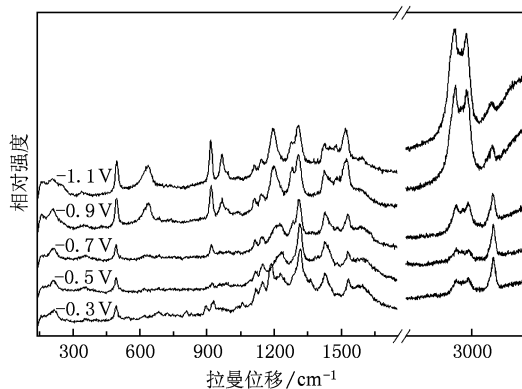


图 3 不同电位下吸附在银电极表面的 ETU 分子的 SERS(*表示用于键伸缩模式计算的 7 个峰,如表 1 所示)

兹线型对拉曼峰进行拟合,同时对拟合求取的峰强进行了相应的矫正,以消除 CCD 探测器和衍射光栅的频率响应差异. 估算最终拉曼峰强的不确定度小于 20%,由此导出的极化率值的不确定度小于 10%. 同时对频域拉曼峰进行傅里叶变换,求得时域拉曼峰强 $I_j(t)$.

4. 结果与讨论

1) 对于固体 ETU 分子,我们选用两种不同的方法计算分子键极化率:第一种方法,我们仅考虑全对称伸缩模式(共 7 个),此时忽略对称伸缩模式与弯曲模式间的耦合,简正振动分析所得的 L_{kj} 矩阵仅选取 7×7 维,参与计算的拉曼峰强仅选归属为对称伸缩的峰,如表 1 所示;第二种方法,将所有的 30 个 ($3N - 6$, 对于 ETU 分子, $N = 12$) 简正振动模都考虑, L_{kj} 矩阵选取 30×30 维,实验观测的所有 Raman 峰都参与键极化率的计算.

如图 4 分别为键伸缩模式与全耦合模式两种计算方法得到的随时间演化的键极化率(把 CS 键在 $t = 0$ 时的键极化率归一为 100). 从图中可以看出,不同的计算方法,激发初态($t = 0$ ps)时,个别键极化率的相对值相差很大,但激发末态时又趋于一致.

如图 5 所示,我们对初态极化率($t = 0$ ps),末态极化率($t = 8$ ps,对于 514 nm 激光激发时,激发虚态电荷的弛豫时间范围大约为 8 ps)以及利用量子化学方法计算的基态电荷密度进行了比较. 基态电子密度分布表明:电荷几乎均匀的分布于分子的各个键上,而在激发初态时($t = 0$ ps), (a) 和 (b) 显示: C_7H_8 ($C_{10}H_{11}$), N_3H_4 (N_5H_6) 及 C_7H_9 ($C_{10}H_{12}$) 这

表 1 用于键伸缩模式计算键极化率的 7 个拉曼模式: ETU 固体 Raman 频率强度及吸附在银电极上的 SERS 频率强度归属及势能分布 (固体 Raman 以 2895 cm^{-1} 处的峰强归一化为 100, SERS 以 -0.9 V 为例, 将 2882 cm^{-1} 处的峰强归一化为 100)

频率/ cm^{-1}	实验	拟合	固体的相对拉曼峰强	SERS 的相对峰强	振动归属
3284	3137	3287	39.2	7.2	$\nu(\text{N}_3\text{H}_4, \text{N}_5\text{H}_6)_s(100)$
2947	2970	2942	70.9	52.7	$\nu(\text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_{10}\text{H}_{11})_s(90) \nu(\text{C}_7\text{H}_9, \text{C}_{10}\text{H}_{12})_s(10)$
2895	2882	2898	100.0	100.0	$\nu(\text{C}_7\text{H}_9, \text{C}_{10}\text{H}_{12})_s(89) \nu(\text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_{10}\text{H}_{11})_s(9)$
1520	1518	1532	2.4	34.9	$\nu(\text{C}_1\text{N}_3, \text{C}_1\text{N}_5)_s(34) \delta(\text{N}_3\text{H}_4, \text{N}_5\text{H}_6)_s(42)$
1048	1036	1079	7.1	1.7	$\nu(\text{N}_3\text{C}_7, \text{N}_5\text{C}_{10})_s(74) \nu(\text{C}_7\text{C}_{10})_s(12)$
920	917	932	21.2	9.5	$\nu(\text{C}_7\text{C}_{10})_s(58) \delta(\text{ring})_s(11)$
507	495	505	28.6	8.7	$\nu(\text{C}_1\text{S}_2)(30) \delta(\text{ring})_s(41)$

注: ν 表示键伸缩振动, δ 表示面内弯曲振动。

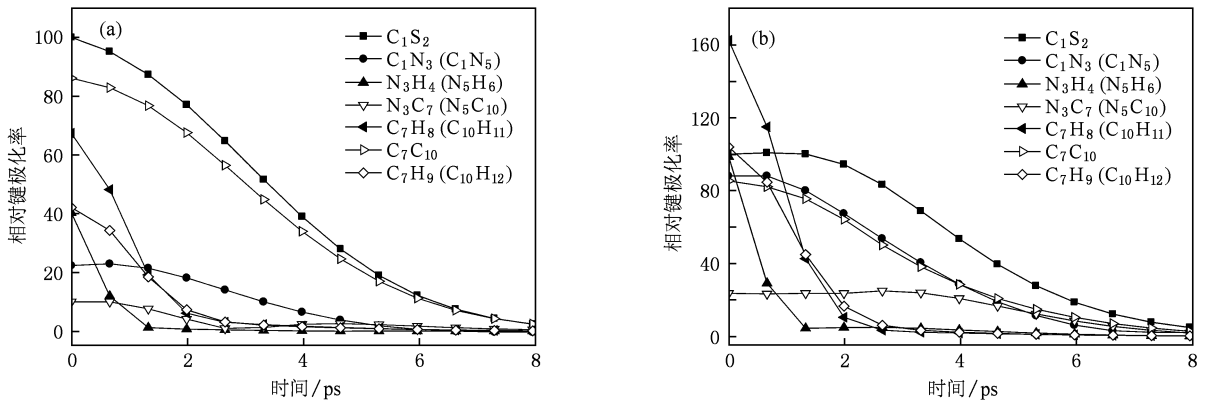


图 4 ETU 分子的键极化率随时间的变化 (把 C_1S_2 键在 $t=0$ 时的键极化率归一为 100) (a) 仅键伸缩模式计算的结果; (b) 全耦合模式计算的结果

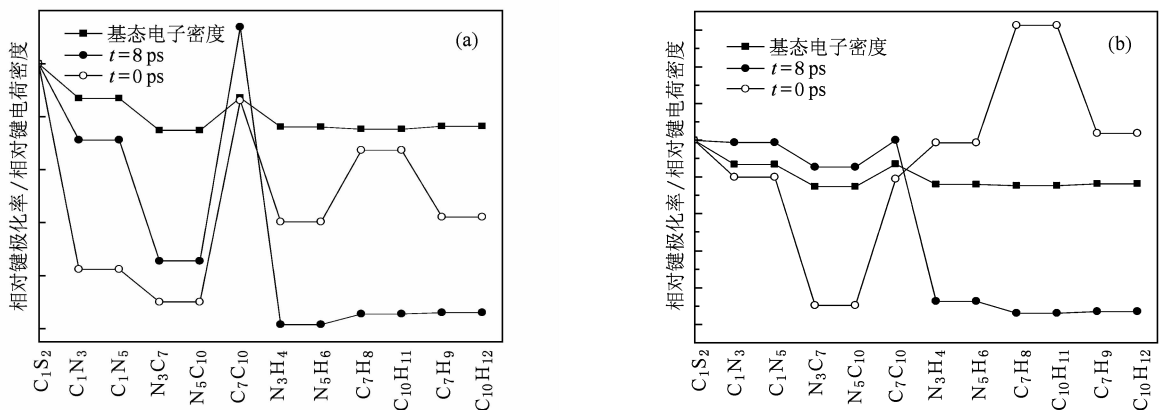


图 5 514.5 nm 激光激发下 ETU 分子的键极化率 (\circ 表示初态极化率 ($t=0 \text{ ps}$), \bullet 表示末态极化率 ($t=8 \text{ ps}$)) 和利用 DFT 方法计算得到的基态电子密度 (以 \blacksquare 表示) (均以 C_1S_2 键归一化) (a) 仅键伸缩模式计算的结果; (b) 考虑全耦合模式计算的结果

些分子外围键, 其键极化率较末态 ($t=8 \text{ ps}$) 明显变大, 同时, $\text{C}_1\text{N}_3(\text{C}_1\text{N}_5)$, $\text{N}_3\text{C}_7(\text{N}_5\text{C}_{10})$ 及 C_7C_{10} 这些内

部骨架键在初态时键极化率相对减小, 因此, 两种不同的算法, 从整体的变化趋势上, 大体能总结出

一致的物理过程^[4]:拉曼散射中,当分子吸收一个光子时,内部骨架 CC, CN 键上的电子被激发,由于电荷的排斥作用,处于激发虚态的电子就会流向分子外围边缘的 CH, NH 键上. 当弛豫到末态 ($t = 8$ ps), 键极化率的分布明显趋向于基态电荷密度分布. 但两种不同的计算方法仍存在部分差别: 比较图 5 的 (a) 和 (b), 以 C_7C_{10} 键的差异最为明显, 从表 1 的峰位归属及势能分布上看, 归属为 C_7C_{10} 键对称伸缩的 920 cm^{-1} 峰, 其 C_7C_{10} 键对称伸缩仅占 58%, 还有弯曲振动(环形变)很大比重的参与. 事实上从图 4 的 (a) 和 (b) 键极化率值的相对大小上看, SC 键也存在一定差异, 原因在于: 505 cm^{-1} 的拉曼峰, SC 键

对称伸缩占 30%, 同样也有环形变很大比重的参与. 因此, 键伸缩模式的算法中, 仅以势能分布中键对称伸缩比重相对较大的部分拉曼峰参与极化率计算, 显然忽略了伸缩与弯曲间的相互耦合, 造成了与弯曲振动耦合较强的部分键伸缩极化率值存在误差. 然而, 两种方法的结果虽有不同, 但并无本质的差别.

从图 4 键极化率随时间演化的曲线中, 我们发现每个键的极化率变化都满足单调衰减规律. 我们对每个键的极化率衰减做单指数 $\exp(-t/t_c)$ 拟合, 并把各个键极化率衰减的特征时间 t_c . 总结如表 2 所示.

表 2 两种计算方法得到的 ETU 分子各个键极化率弛豫的特征时间 (ps)

	C_1S_2	$C_1N_3(C1N_5)$	$N_3H_4(N_5H_6)$	$N_3C_7(N_5C_{10})$	CH2	C_7C_{10}	CH1
键伸缩模式	4.81	3.01	0.51	2.84	1.06	4.66	1.43
全耦合模式	4.70	2.88	0.50	3.40	1.13	2.84	1.37

从表 2 可知, 两种计算方法中尽管激发初态键极化率值的大小分布不一致, 但键极化率弛豫的特征时间却能较好符合. 此外, 在激发虚态, NH, CH1, CH2 这些分子外围键上的电荷弛豫速率较分子骨架上的要快得多.

因此, 通过对全耦合模式与仅考虑键伸缩模式的比较, 我们认为忽略键对称伸缩与键弯曲间的耦合、仅考虑键对称伸缩的方法虽能使问题简化, 但却丢失了一些信息. 不过有一点可以肯定, 两种计算方法能得到几乎一致的键极化率弛豫方式及相同的衰减特征时间. 显然 CC 键在两种计算中的不同也表现在特征时间的差异上.

2) 表面增强拉曼散射的显著特点是拉曼谱峰相对强度随电位的变化而发生很显著的变化. 我们对 ETU 分子吸附银电极的表面增强拉曼光谱进行了分析, 获得了表面增强条件下的键极化率, 如图 6 所示.

图 6 的 (a) 和 (b) 分别显示了仅考虑键伸缩模式和全耦合模式下的键极化率. 从整体上反映了不同电位下键极化率的变化趋势, 即键电荷密度的分布情况, 两种方法可以得出相当一致的结论^[5], 如 -0.3 V 至 -0.7 V 范围, 各个化学键的极化率都相对较小, 主要是电磁增强机制起作用, 而在 -0.7 V 至 -1.2 V , 除了 NH 键极化率减小以外, 其他键极化率都有不同程度的增大, 说明电荷转移机理开始占主导地位. 但键伸缩模式与全耦合模式仍存在部

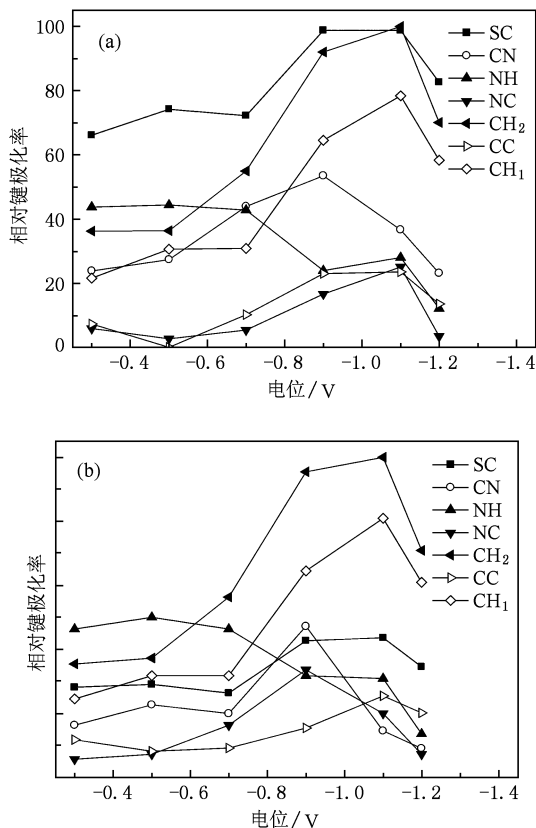


图 6 吸附在银电极表面的 ETU 分子键极化率随电位变化情况 (a) 仅键伸缩模式计算的结果; (b) 全耦合模式计算的结果

分差别: 以 SC 键最为显著, 从简正振动分析所得的势能分布上看, 归属为 SC 键伸缩振动的 505 cm^{-1}

峰,其 SC 键伸缩仅占 30%,还有环形变很大比重的参与,因此,键伸缩模式的算法中,仅以 505 cm^{-1} 处的拉曼峰强参与极化率计算,显然忽略了伸缩与弯曲间的相互耦合,造成了 SC 键极化率偏大.同时,我们还对不同电位下,每个键拉曼激发虚态键极化率的弛豫特征进行了比较,分析表明:两种计算方法得到的键极化率弛豫方式都呈单指数衰减,弛豫特征时间也很一致.

从对 ETU 分子 Raman 激发虚态的相关探究及其吸附银电极 SERS 机理的探究,两种方法能从整体上反映出相似的变化趋势.但通过对键极化率相对大小的进一步比较,我们不难总结出:仅考虑键伸缩模式的算法,对那些弯曲与伸缩振动耦合较强的键,得到的键伸缩极化率值就会存在一定的误差.从计算角度来讲,如果简正分析所得的 L 矩阵是近似块对角化的,即键对称伸缩与弯曲振动间的耦合矩阵元很小,也就是说它们之间的相互影响较小,这样,两种计算模式会趋向于得到一致的计算结果.

通过以上对 ETU 键极化率的计算与分析,不难总结:两种方法都能从整体上反映出较为一致的物理图像,但确有不同的优缺点:1) 键伸缩模式的优势在于简化计算过程,尤其对于原子数目大的复杂分子,仅考虑键伸缩的方法不失为一种便捷的方法.但前提是 L 矩阵尽量块对角化,键对称伸缩与弯曲振动间的耦合矩阵元很小.这样得出的极化率数值误差较小,可以有效地反映清晰的物理图像.2) 考虑所有键都参与的全耦合模式,计算结果更准确,更能反映真实的物理图像.只是对于原子数多

的复杂分子, L 矩阵维数大 ($(3n - 6) \times (3n - 6)$ 维),相因子组合多 (2^{3n-6} 组),使得计算过程复杂,因此,全耦合模式的算法适合于原子数少的简单分子.

5. 结 论

本文利用键伸缩模式和全耦合模式两种方法计算得到了 ETU 分子拉曼散射的键极化率,并对两种方法得到的结果进行了对比分析.利用两种不同的算法获得的键极化率都可以从整体的变化趋势上得到一致的物理结论.但两种不同的计算方法仍存在着部分差别,忽略键对称伸缩与键弯曲间的耦合、仅考虑键对称伸缩的方法虽能使问题简化,但也会丢失了一些信息.而考虑所有 Raman 峰都参与键极化率的计算的全耦合模式虽然更全面,但却会使问题的求解过程变得复杂.关于拉曼激发虚态的电荷分布特性,两种计算方法都能从大体上总结出一致的物理过程:在拉曼散射中,当分子吸收一个光子时,分子内部骨架键上的电子被激发,由于电荷的排斥作用,处于激发虚态的电子就会流向分子外围边缘的 CH, NH 键上.而在弛豫过程中,分子外围边缘的 CH, NH 键极化率弛豫速率较快,当弛豫到末态时,键极化率的分布明显趋向于基态电荷密度分布.两种方法所得的键极化率弛豫方式都呈单指数衰减并有得到几乎相同的衰减特征时间.

感谢清华大学吴国祯教授对本文工作的悉心审阅和指导.

-
- [1] Liu Z J 2006 *Ph. D. Dissertation* (Tsinghua University) (in Chinese) [刘照军 2006 博士学位论文(清华大学)]
- [2] Fang C, Liu Z J, Wu G Z 2008 *J. Mol. Struct.* **885** 168
- [3] Fang C, Wu G Z 2009 *J. Raman Spectrosc.* **40** 308
- [4] Fang C, Wu G Z 2007 *J. Raman Spectrosc.* **38** 1416
- [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] Zhong F P, Wu G Z 1993 *J. Mol. Struct.* **298** 55
- [7] Wang P J, Wu G Z 2004 *Chem. Phys. Lett.* **385** 96
- [8] Huang Y, Wu G Z 1990 *Spectrochimica Acta A* **46** 377
- [9] Liu Z J, Wu G Z 2004 *Chem. Phys. Lett.* **389** 298
- [10] 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]
- [11] Fang C, Wu G Z 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 2345 (in Chinese) [房超,吴国祯 2009 物理学报 **58** 2345]
- [12] Wang H, Wu G Z 2006 *Chem. Phys. Lett.* **421** 460
- [13] Chantry G W 1971 *Polarizability Theory for the Raman Effect* (New York: Marcel Dekker)
- [14] Yoshino T, Bernstein H J 1959 *Spectrochim. Acta* **14** 127

The comparison of temporal bond polarizabilities of the nonresonant Raman excited virtual state of ethylene thiourea by two different algorithms*

Chen Yan-Rong Wang Pei-Jie Fang Yan[†]

(*Department of Physics, Beijing Key Lab for Nano-photonics and Nano-structure, Capital Normal University, Beijing 100048, China*)

(Received 24 August 2009; revised manuscript received 3 December 2009)

Abstract

We studied the temporal bond polarizabilities of ethylene thiourea (ETU) from the Raman intensities by two different algorithms. One algorithm includes only the bond stretching modes and the other includes all bond modes. Our analysis shows that, the algorithm using bond stretching modes, in which only the part of Raman peaks whose vibrational modes have relatively larger proportion in the bond stretching are considered, may have larger errors in certain situations where the stretching and bending modes have significant coupling. Otherwise, this algorithm is just suitable, although it may lose certain physical information. The bond polarizabilities provide much information concerning the electronic distribution of nonresonant Raman excited virtual state. At the initial moment of the 514.5 nm excitation, the tendency of the excited electrons is to spread to the molecular periphery. Meanwhile, the relaxation process of the bond polarizability and the characteristic times for these two models are almost the same.

Keywords: Raman intensity, bond polarizability, bond stretching mode, all bonds coupling mode

PACC: 3220F, 7830C

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing (Grant No. 2082006).

[†] Corresponding author. E-mail: weduf@263.net