

咔唑分子拉曼激发虚态的相关研究*

薄丽娟 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)

(2011年1月21日收到;2011年7月4日收到修改稿)

根据键极化率与拉曼峰强之间的关系,得到咔唑分子拉曼激发虚态随时间演化的键极化率. 将得到的键极化率的末态与用密度泛函理论得到的基态键电荷密度进行了对比,讨论并分析了拉曼激发虚态键极化率随时间弛豫的特征. 研究表明: 咔唑分子在拉曼激发初态时,电子由两个骨架六元环向连通两六元环的连通键上流动,而非非向外围的 C—H 键上流动. 拉曼激发末态键极化率分布趋势与基态键电荷密度分布很相似,说明激发的电子又流回到分子骨架,即弛豫到基态. 通过对拉曼激发虚态键极化率弛豫过程特征时间的研究,发现连通两六元环的 C—C 键以及靠近连通键的 C—C 键的键极化率的弛豫时间较其他键的极化率弛豫时间都长,进一步说明了拉曼激发虚态电子弛豫特征. 这些结果反映了咔唑这类具有连通键的多元环分子在拉曼激发虚态所具有的特征与性质,这对拉曼激发虚态的研究有重要意义.

关键词: 拉曼峰强, 键极化率, 拉曼激发虚态

PACS: 33.20.Fb, 31.15.ap, 31.15.ae, 33.20.Tp

1. 引言

咔唑(carbazole)主要存在于煤焦油中,是生产染料、润滑剂、橡胶抗氧剂等产品的重要原料. 随着科学技术的发展,咔唑的许多新用途正源源不断地被开发出来. 咔唑分子是一个双六元环含氮化合物,它的两个六元环由 C—C 键直接连通,边缘由 C—N 键间接连通,它在 514.5 nm 激光激发下吸收很弱,容易获得其拉曼光谱. 因此,咔唑是一种很好的从拉曼峰强的角度来研究拉曼激发虚态特征的分子. 我们通过研究对比环上各键和连通键键极化率的差异,探索咔唑拉曼激发虚态的电荷分布情况,并揭示其拉曼激发虚态电子结构的特征.

拉曼散射是一个双光子过程,分子先吸收一个光子,得到能量使电子跃迁到激发态,在随后发射光子时,激发的电子与核相互作用后发生能量转移,使得散射出来的光能量与原来有差别. 对于非共振拉曼过程而言,电子的激发态并非处于本征态. 非本征态(包括整个弛豫过程)称之为“拉曼激发虚态”^[1-4]. 拉曼激发虚态是中间所有可能的本征激发态的线性叠加,而且它的叠加系数是随时间

变化的,所以拉曼激发虚态很难用量子力学方法求得. 为了研究分子拉曼激发虚态的性质,吴国祯^[1]提出了分子键极化率理论. 该理论指出,拉曼谱峰的强度由分子的极化率对简正振动模的微分值决定,即与 $(\partial\alpha/\partial Q)^2$ (α 为分子极化率, Q 为简正坐标)成正比. 因此,通过分析拉曼峰强,可以求得拉曼激发虚态时的 $\partial\alpha/\partial Q$ ($\partial\alpha/\partial Q$ 称为键极化率). 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,它是透过与核的耦合机理(拉曼过程)反映到峰强上的一个物理量,和激发的电荷分布有一定的相关性,反映所激发的电荷在键上电荷量的多寡. 因此可用这一物理量来反映激发虚态的电子密度,即反映激发的电荷密度分布. 此外,对于电荷的弛豫过程,我们在考虑拉曼峰强的同时还要考虑到其他效应对峰宽的影响,比如晶格效应对拉曼谱峰展宽等. 但是,晶体中分子间的相互作用是很弱的,晶格效应也不明显. 另外,固体拉曼谱与液体或气体的拉曼谱很相近,而且有的固体拉曼谱比液体拉曼谱更精细. 所以,我们选用咔唑的固体拉曼谱进行分析研究. 同时,本文所讨论的是拉曼过程中不同键的相对特征弛豫时间,而不是绝对的电荷弛豫时间,所以利用咔唑分子固体拉曼谱峰

* 北京市自然科学基金(批准号:2082006)和国家自然科学基金(批准号:21073124)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangpeijie72@hotmail.com

的峰宽来研究电荷的弛豫是有效而可行的. 采用键极化率方法已成功探究了很多分子的拉曼激发虚态所具有的性质和特征^[5-9], 这一方法使得人们对拉曼散射机理的理解更为深入.

本文利用键极化率理论, 从拉曼峰强入手求取了咪唑分子随时间变化的键极化率. 键极化率反映了咪唑分子激发虚态的电子结构, 即激发虚态的电子在分子各个键的分布情况. 同时我们还利用密度泛函理论 (DFT)^[10,11] 求得了咪唑分子的基态电荷密度, 其对应于激发末态的分子键极化率. 通过比较激发虚态电子密度与基态电子密度的异同, 从而进一步明确了咪唑分子激发虚态的弛豫性质.

2. 键极化率的计算方法

从拉曼峰强求取分子键极化率理论在文献 [3,4] 中已有详细介绍, 下面简要说明该理论的主要内容. 对应于频率为 ν_j 的第 j 个简正振动模, 与实验得到的拉曼峰强 I_j 和分子极化率微分之间的关系为

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

式中 I_0 是频率为 ν_0 的激发光强度. 时域峰强 $I_j(t)$ 和频域峰强 $I'_j(\nu)$ (ν 是频率) 的傅里叶变换关系为

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

当 $t = 0$ 时, (2) 式可表示为

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

式中 $\int I'_j(\nu) dt$ 就是在频域上拉曼峰的总面积, 用其求得的键极化率是 $\partial\alpha(t = 0)/\partial Q_j$. 这说明, 利用频域上峰的总面积所求出的键极化率是初始虚态时的键极化率. 由 (1) — (3) 式可得

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

式中 I_j^* 为相对拉曼峰强度, 即 $I_j^* = I_j/I_0$. 通过简正振动分析, 可以得到对称坐标 S 和简正坐标 Q 之间的变换关系为

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

则相对拉曼峰强度 I_j^* 用对称坐标表示为

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

定义

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

则 (6) 式可表示为

$$\begin{bmatrix} \partial\alpha(t)/\partial S_1 \\ \partial\alpha(t)/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\alpha(t)/\partial S_j \end{bmatrix} = [a_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1 \sqrt{I_1^*(t)} \\ P_2 \sqrt{I_2^*(t)} \\ \vdots \\ P_j \sqrt{I_j^*(t)} \end{bmatrix}. \quad (8)$$

这里的 $\partial\alpha(t)/\partial S_j$ 就是 j 键随时间演化的键极化率. 从 (8) 式可知, 如果能够确定 α_{jk}, I_j^*, P_j 那么就可以得到各键随时间演化的键极化率. I_j^* 由实验值与所用激光光强共同决定, 可以通过实验获得, a_{jk} 可以通过简正振动分析获得, 只要确定 P_j (我们称 P_j 为相因子) 就可以求得 $\partial\alpha(t)/\partial S_j$. 而对于有 n 个峰的情况, P_j 共有 2^n 种组合, 但是在 2^n 个组合中符合物理意义的解只有很少的几组 (甚至是一组)^[7]. 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等) 条件, 就可以得到符合物理意义的少数组解.

为了更进一步研究拉曼激发虚态过程的电子结构和电子行为, 我们应用高斯软件采用量子化学 DFT 中包含梯度修正的 Becke 交换泛函和 Lee, Yang, Parr 相关泛函联系在一起的 B3LYP 计算方法, 选用 6-311 (d,p) 基组计算了基态时分子键上的电子密度分布, 并与弛豫末态的键极化率进行了对比.

3. 实 验

咪唑分子的构型如图 1 所示. 此分子具有 C_{2v} 对称性, 为平面分子.

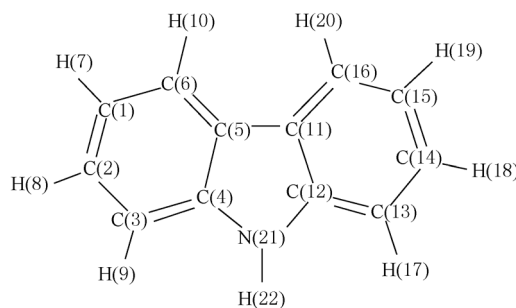


图 1 咪唑分子的结构

实验中利用英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型显微共焦拉曼光谱仪测量得到咪唑粉末的

拉曼光谱. 测量中选用 514.5 nm 的 Ar 离子激光器作为激发光源, 用 50 倍物镜进行 180° 背式散射, 达到样品表面的激光功率约为 2 mW, 狭缝宽度为 50 μm, 积分时间为 60 s. 测量得到的吡唑固体粉末拉曼光谱如图 2 所示, 图中星号表示本文用于键伸缩模式计算的谱峰.

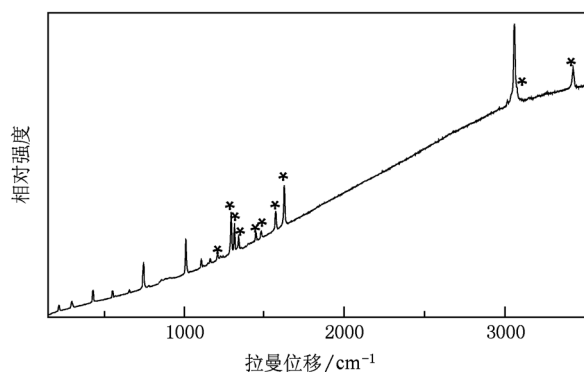


图 2 吡唑固体在波长为 514 nm 激光激发下的拉曼光谱

对于从实验得到的拉曼光谱, 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.

4. 简正振动分析

我们根据量子化学 DFT 的 B3LPY 方法, 用 6-311(d, p) 基组对吡唑分子结构进行了优化, 计算得到吡唑分子在笛卡尔坐标系下各个键的坐标参数以及相应的力常数. 吡唑分子的对称坐标如表 1、表 2 和表 3 所列, 其中表 1 还给出了相应的键伸缩振动模式, 表 2 给出了相应的角弯曲振动模式, 表 3 给出了相应的环形变振动模式. 表 1—表 3 中的 r 表示键伸缩, α 表示键角弯曲, τ 表示键面外弯曲, D 表示键扭转, 其中 $a = \cos 144^\circ$, $b = \cos 72^\circ$.

表 1 吡唑分子的对称坐标及相应的伸缩振动模式

对 称 坐 标	振 动 模 式
$S_1 = \sqrt{2}(r_{C(1)-C(2)} + r_{C(13)-C(14)})$ $S_3 = \sqrt{2}(r_{C(1)-C(6)} + r_{C(14)-C(15)})$ $S_5 = \sqrt{2}(r_{C(2)-C(3)} + r_{C(12)-C(13)})$ $S_7 = \sqrt{2}(r_{C(3)-C(4)} + r_{C(11)-C(12)})$ $S_9 = \sqrt{2}(r_{C(4)-C(5)} + r_{C(11)-C(16)})$ $S_{11} = \sqrt{2}(r_{C(1)-C(2)} + r_{C(11)-N(21)})$ $S_{13} = \sqrt{2}(r_{C(6)-C(5)} + r_{C(15)-C(16)})$ $S_{15} = r_{C(5)-C(16)}$	C—C 键对称伸缩振动
$S_2 = \sqrt{2}(r_{C(1)-C(2)} - r_{C(13)-C(14)})$ $S_4 = \sqrt{2}(r_{C(1)-C(6)} - r_{C(14)-C(15)})$ $S_6 = \sqrt{2}(r_{C(2)-C(3)} - r_{C(12)-C(13)})$ $S_8 = \sqrt{2}(r_{C(3)-C(4)} - r_{C(11)-C(12)})$ $S_{10} = \sqrt{2}(r_{C(4)-C(5)} - r_{C(11)-C(16)})$ $S_{12} = \sqrt{2}(r_{C(1)-C(2)} - r_{C(11)-N(21)})$ $S_{14} = \sqrt{2}(r_{C(6)-C(5)} - r_{C(15)-C(16)})$	C—C 键反对称伸缩振动
$S_{16} = \sqrt{8}(r_{C(1)-H(7)} + r_{C(2)-H(8)} + r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} + r_{C(12)-H(17)} + r_{C(13)-H(18)} + r_{C(14)-H(19)} + r_{C(15)-H(20)})$	C—H 键对称伸缩振动
$S_{17} = \sqrt{8}(r_{C(1)-H(7)} + r_{C(2)-H(8)} + r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} - r_{C(12)-H(17)} - r_{C(13)-H(18)} - r_{C(14)-H(19)} - r_{C(15)-H(20)})$ $S_{18} = \sqrt{8}(r_{C(1)-H(7)} - r_{C(2)-H(8)} - r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} - r_{C(12)-H(17)} - r_{C(13)-H(18)} + r_{C(14)-H(19)} + r_{C(15)-H(20)})$ $S_{19} = \sqrt{8}(r_{C(1)-H(7)} - r_{C(2)-H(8)} - r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} + r_{C(12)-H(17)} + r_{C(13)-H(18)} - r_{C(14)-H(19)} - r_{C(15)-H(20)})$	C—H 键反对称伸缩振动
$S_{20} = \sqrt{8}(-r_{C(1)-H(7)} - r_{C(2)-H(8)} + r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} + r_{C(12)-H(17)} - r_{C(13)-H(18)} - r_{C(14)-H(19)} + r_{C(15)-H(20)})$ $S_{21} = \sqrt{8}(-r_{C(1)-H(7)} - r_{C(2)-H(8)} + r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} - r_{C(12)-H(17)} + r_{C(13)-H(18)} + r_{C(14)-H(19)} - r_{C(15)-H(20)})$ $S_{22} = \sqrt{8}(-r_{C(1)-H(7)} + r_{C(2)-H(8)} - r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} - r_{C(12)-H(17)} + r_{C(13)-H(18)} - r_{C(14)-H(19)} + r_{C(15)-H(20)})$ $S_{23} = \sqrt{8}(-r_{C(1)-H(7)} + r_{C(2)-H(8)} - r_{C(3)-H(9)} + r_{C(6)-H(9)} - r_{C(12)-H(17)} + r_{C(13)-H(18)} + r_{C(14)-H(19)} - r_{C(15)-H(20)})$	
$S_{24} = r_{N(21)-H(22)}$	N—H 键伸缩振动

表2 咪唑分子的对称坐标及相应的角弯曲振动模式

对 称 坐 标	振 动 模 式
$S_{25} = \sqrt{2}(\alpha_{H(7)-C(1)-C(2)} + \alpha_{H(7)-C(1)-C(6)})$	C—H 面内角弯曲
$S_{26} = \sqrt{2}(\alpha_{H(8)-C(2)-C(1)} + \alpha_{H(8)-C(2)-C(3)})$	
$S_{27} = \sqrt{2}(\alpha_{H(9)-C(3)-C(2)} + \alpha_{H(9)-C(3)-C(4)})$	
$S_{28} = \sqrt{2}(\alpha_{H(10)-C(6)-C(1)} + \alpha_{H(10)-C(6)-C(5)})$	
$S_{29} = \sqrt{2}(\alpha_{H(17)-C(12)-C(11)} + \alpha_{H(17)-C(12)-C(13)})$	
$S_{30} = \sqrt{2}(\alpha_{H(18)-C(13)-C(12)} + \alpha_{H(18)-C(13)-C(14)})$	
$S_{31} = \sqrt{2}(\alpha_{H(19)-C(14)-C(13)} + \alpha_{H(19)-C(14)-C(15)})$	
$S_{32} = \sqrt{2}(\alpha_{H(20)-C(15)-C(14)} + \alpha_{H(20)-C(15)-C(16)})$	
$S_{33} = \sqrt{2}(\alpha_{H(22)-N(21)-C(4)} + \alpha_{H(22)-N(21)-C(11)})$	
$S_{42} = \tau_{H(7)-C(1)-C(2)-C(6)}$	C—H 面外角弯曲
$S_{43} = \tau_{H(8)-C(2)-C(3)-C(1)}$	
$S_{44} = \tau_{H(9)-C(3)-C(4)-C(2)}$	
$S_{45} = \tau_{H(10)-C(6)-C(5)-C(1)}$	
$S_{46} = \tau_{H(17)-C(12)-C(13)-C(11)}$	
$S_{47} = \tau_{H(18)-C(13)-C(14)-C(12)}$	
$S_{48} = \tau_{H(19)-C(14)-C(13)-C(15)}$	
$S_{49} = \tau_{H(20)-C(15)-C(14)-C(16)}$	
$S_{50} = \tau_{H(22)-N(21)-C(4)-C(11)}$	
$S_{51} = \tau_{C(5)-C(16)-C(11)-C(15)}$	
$S_{52} = \tau_{C(16)-C(5)-C(4)-C(6)}$	

咪唑分子具有 C_{2v} 对称性,两边六元环通过 N—H键且关于垂直纸面严格对称,对于 C—H 键的振动,共有 8 种振动模式,如图 3 所示.

根据 C—H 整体伸缩振动的特征,我们定义全对称振动模式是所有分布于两个五边形环上的 C—H 键振动的加和,而非局域坐标的定义.

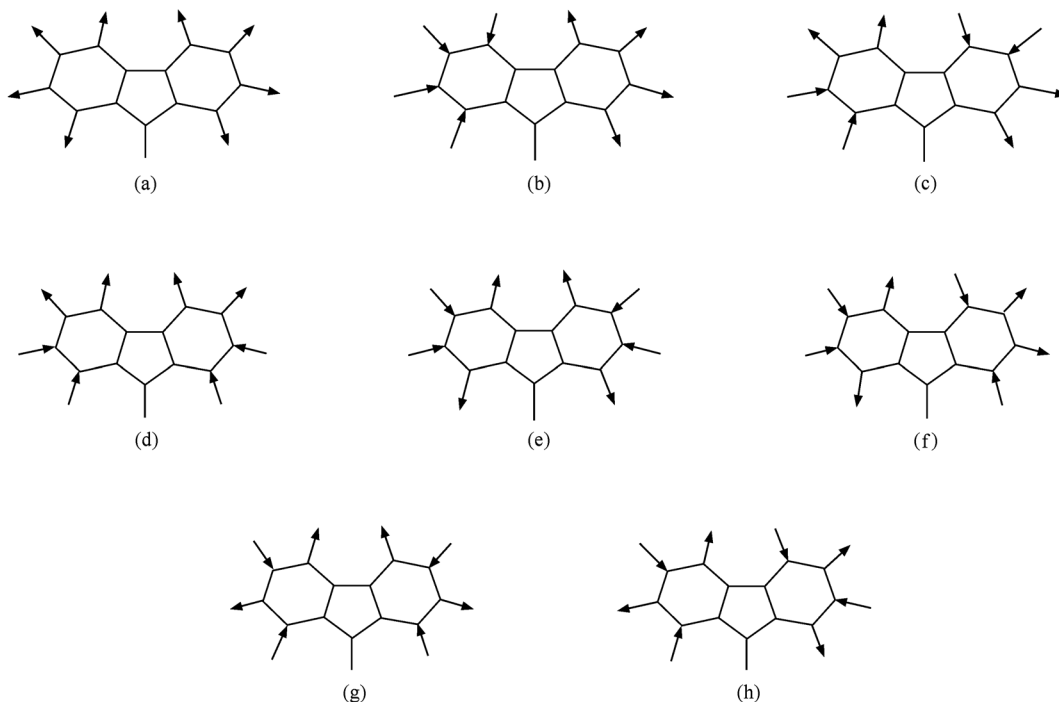


图3 C—H 键的全对称与反对称伸缩振动模式 (a) 全对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{16} ; (b) 反对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{17} ; (c) 反对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{18} ; (d) 反对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{19} ; (e) 反对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{20} ; (f) 反对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{21} ; (g) 反对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{22} ; (h) 反对称伸缩振动模式,其对应的对称坐标是 S_{23}

表3 咪唑分子的对称坐标及相应的环振动模式

对 称 坐 标	振动模式
$S_{34} = 6^{-1/2} [\alpha_{C(2)-C(1)-C(6)} - \alpha_{C(1)-C(2)-C(3)} + \alpha_{C(2)-C(3)-C(4)} - \alpha_{C(3)-C(4)-C(5)} + \alpha_{C(4)-C(5)-C(6)} - \alpha_{C(5)-C(6)-C(1)}]$ $S_{37} = 6^{-1/2} [\alpha_{C(16)-C(11)-C(12)} - \alpha_{C(11)-C(12)-C(13)} + \alpha_{C(12)-C(13)-C(14)} - \alpha_{C(13)-C(14)-C(15)} + \alpha_{C(14)-C(15)-C(16)} - \alpha_{C(15)-C(16)-C(11)}]$	六元环三角形变
$S_{35} = 12^{-1/2} [2\alpha_{C(2)-C(1)-C(6)} - \alpha_{C(1)-C(2)-C(3)} - \alpha_{C(2)-C(3)-C(4)} + 2\alpha_{C(3)-C(4)-C(5)} - \alpha_{C(4)-C(5)-C(6)} - \alpha_{C(5)-C(6)-C(1)}]$ $S_{36} = 2^{-1/2} [\alpha_{C(1)-C(2)-C(3)} - \alpha_{C(2)-C(3)-C(4)} + \alpha_{C(4)-C(5)-C(6)} - \alpha_{C(5)-C(6)-C(1)}]$ $S_{38} = 12^{-1/2} [2\alpha_{C(16)-C(11)-C(12)} - \alpha_{C(11)-C(12)-C(13)} - \alpha_{C(12)-C(13)-C(14)} + 2\alpha_{C(13)-C(14)-C(15)} - \alpha_{C(14)-C(15)-C(16)} - \alpha_{C(15)-C(16)-C(11)}]$ $S_{39} = 2^{-1/2} [\alpha_{C(11)-C(12)-C(13)} - \alpha_{C(12)-C(13)-C(14)} + \alpha_{C(14)-C(15)-C(16)} - \alpha_{C(15)-C(16)-C(11)}]$	六元环反对称形变
$S_{53} = \sqrt{6} [D_{C(1)-C(2)-C(3)-C(4)} - D_{C(2)-C(3)-C(4)-C(5)} + D_{C(3)-C(4)-C(5)-C(6)} - D_{C(4)-C(5)-C(6)-C(1)} + D_{C(5)-C(6)-C(1)-C(2)} - D_{C(6)-C(1)-C(2)-C(3)}]$ $S_{58} = \sqrt{6} [D_{C(15)-C(16)-C(11)-C(12)} + D_{C(16)-C(11)-C(12)-C(13)} + D_{C(11)-C(12)-C(13)-C(14)} + D_{C(12)-C(13)-C(14)-C(15)} + D_{C(13)-C(14)-C(15)-C(16)} + D_{C(14)-C(15)-C(16)-C(11)}]$	六元环对称扭曲
$S_{54} = 2^{-1/2} [D_{C(1)-C(2)-C(3)-C(4)} - D_{C(2)-C(3)-C(4)-C(5)} + D_{C(4)-C(5)-C(6)-C(1)} - D_{C(6)-C(1)-C(2)-C(3)}]$ $S_{59} = \sqrt{2} [D_{C(15)-C(16)-C(11)-C(12)} + D_{C(11)-C(12)-C(13)-C(14)} + D_{C(12)-C(13)-C(14)-C(15)} + D_{C(14)-C(15)-C(16)-C(11)}]$	六元环反对称扭曲
$S_{55} = 6^{-1/2} [2D_{C(2)-C(3)-C(4)-C(5)} - D_{C(1)-C(2)-C(3)-C(4)} - D_{C(3)-C(4)-C(5)-C(6)} + 2D_{C(5)-C(6)-C(1)-C(2)} - D_{C(4)-C(5)-C(6)-C(1)} - D_{C(6)-C(1)-C(2)-C(3)}]$ $S_{60} = \sqrt{12} [2D_{C(16)-C(11)-C(12)-C(13)} - D_{C(15)-C(16)-C(12)-C(13)} - D_{C(11)-C(12)-C(13)-C(14)} - D_{C(12)-C(13)-C(14)-C(15)} - 2D_{C(13)-C(14)-C(15)-C(16)} - D_{C(14)-C(15)-C(16)-C(11)}]$	六元环呼吸
$S_{40} = \sqrt{1+2a^2+2b^2} [\alpha_{C(5)-C(4)-N(21)} + a(\alpha_{C(4)-N(21)-C(11)} + \alpha_{C(4)-C(5)-C(16)}) + b(\alpha_{C(16)-C(11)-N(21)} + \alpha_{C(5)-C(16)-C(11)})]$	五元环对称形变
$S_{41} = \sqrt{1+2(a-b)^2+(1-a)^2} [(a-b)(\alpha_{C(4)-N(21)-C(11)} + \alpha_{C(4)-C(5)-C(16)}) + (1-a)(\alpha_{C(16)-C(11)-N(21)} + \alpha_{C(5)-C(16)-C(11)})]$	五元环反对称形变
$S_{56} = \sqrt{1+2a^2+2b^2} [D_{C(1)-N(21)-C(4)-C(5)} + a(D_{C(16)-C(11)-N(21)-C(5)} + D_{N(21)-C(4)-C(5)-C(16)}) + b(D_{C(5)-C(16)-C(11)-N(21)} + D_{C(4)-C(5)-C(16)-C(11)})]$	五元环扩散形变
$S_{57} = \sqrt{1+2(a-b)^2+(1-a)^2} [(a-b)(D_{N(21)-C(4)-C(5)-C(16)} + D_{C(16)-C(11)-N(21)-C(4)}) + (1-a)(D_{C(5)-C(16)-C(11)-N(21)} + D_{C(5)-C(16)-C(11)-N(21)})]$	五元环卷曲形变

这样定义可使随后的 GF 矩阵分析方法获得与实验频率更一致的拟合结果. 参考文献[12]中对峰的归属并结合 Gaussian03 计算结果对实验得到的峰进行了归属, 然后通过简正振动分析得到

本征矢量 L_{jk} (即得到了 $[a_{jk}]^{-1}$), 同时求得了分子简正振动各个频率的振动模式势能分布, 结果如表4所列, 表中的拉曼峰强已用 1625 cm^{-1} 的峰强进行了归一化.

表4 咪唑分子的拉曼频移、拉曼峰强及势能分布

拉曼频移(实验)/ cm^{-1}	拉曼频移(拟合)/ cm^{-1}	相对拉曼峰强	势能分布
3419	3418	59	S_{24} (99%)
3073	3070	29	S_{16} (88%)
1625	1662	100	S_7 (26%), S_{13} (19%)
1572	1611	43	S_1 (25%), S_7 (16%)
1482	1514	25	S_5 (20%), S_{15} (16%)
1450	1474	22	S_3 (22%), S_9 (15%)
1335	1370	34	S_7 (27%), S_1 (21%)
1310	1336	52	S_{15} (18%)
1289	1302	89	S_{11} (43%), S_5 (19%)
1205	1230	15	S_{13} (13%), S_9 (9%)

咪唑分子共有 22 个原子,具有 C_{2v} 对称性的分子有 $3N - 6 = 60$ ($N = 22$, N 为原子数) 种振动模式. 分析对角化的 L_{ij} 矩阵可知,全对称键伸缩振动模式与反对称伸缩模式的耦合矩阵元很小,几乎为零,因此可以将对称伸缩振动模式和反对称伸缩振动模式分开讨论. 近似地,我们仅考虑 10 个与键伸缩振动有关的对称伸缩振动模式,对其拉曼峰进行傅里叶变换,求取随时间演化的键极化率. 通过简正振动分析得到了 $[a_{jk}]^{-1} I_j$ 的值可由实验获得,接下来应确定 P_j . 在本文中咪唑分子中键的相位组合选取方法如下:对称伸缩振动的键极化率全取正;由于拉曼弛豫过程中键极化率呈指数单调衰减,因此前一时刻的键极化率值总是大于后一时刻. 我们由此获得了一组具有物理意义的解. 图 4 所示为各个键的键极化率随时间的变化,图中的键极化率已采用 C(5)—C(16) 键在 $t = 0$ ps 时的键极化率进行了归一化. 图 5 所示为咪唑分子各个键初末态的键极化率以及用 DFT 方法计算得到的基态键电荷密度,并以 C(3)—C(4) 键电荷密度为基准进行了归一化.

同时为了研究拉曼激发虚态键极化率的弛豫过程,我们用函数 $y = A \exp(-t/t_c)$ 对每一个键的极化率进行了拟合,得到各个键极化率的特征弛豫时间 t_c 如图 6 所示. 激发初态对电荷的激发并重新分布是拉曼弛豫过程的主要物理内涵,其中激发电荷在每个键上的分布对应着激发虚态键极化率的大小,键极化率随时间的演化过程对应着电荷的弛豫过程.

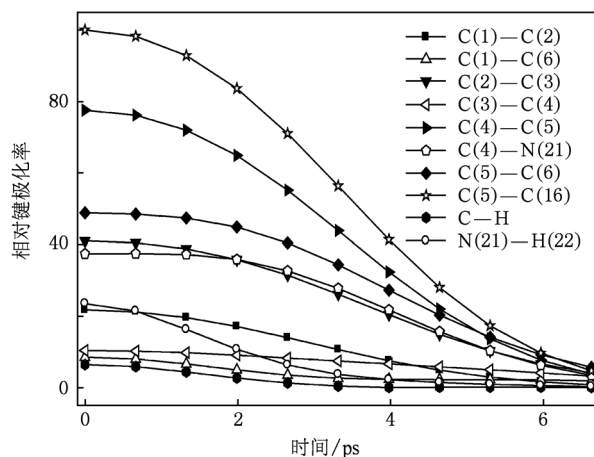


图 4 咪唑分子的键极化率随时间的变化

5. 结果分析及讨论

在拉曼激发初态 ($t = 0$ ps), 每个键的电荷都被激发,只是激发的程度有所不同. 其中 C(5)—C(16) 键初态较末态键极化率的变化最大,从分子的结构(图 1)看,C(5)—C(16) 键是直接连通两个六元环的连通键,而靠近连通键 C(5)—C(16) 键的 C(5)—C(6) (C(15)—C(16)) 键、C(4)—C(5) (C(11)—C(16)) 键的极化率末态较初态的变化也很显著. 这就说明在拉曼激发初态电子流向了连通六元环的连通键上,文献[7]也得出了类似的结论. 从弛豫时间(图 6)上看,C(5)—C(16) 键的弛豫时间最长,这印证了连通两个六元环的 C(5)—C(16) 键确实存在较多的受激电子,以致于拉曼激发虚态

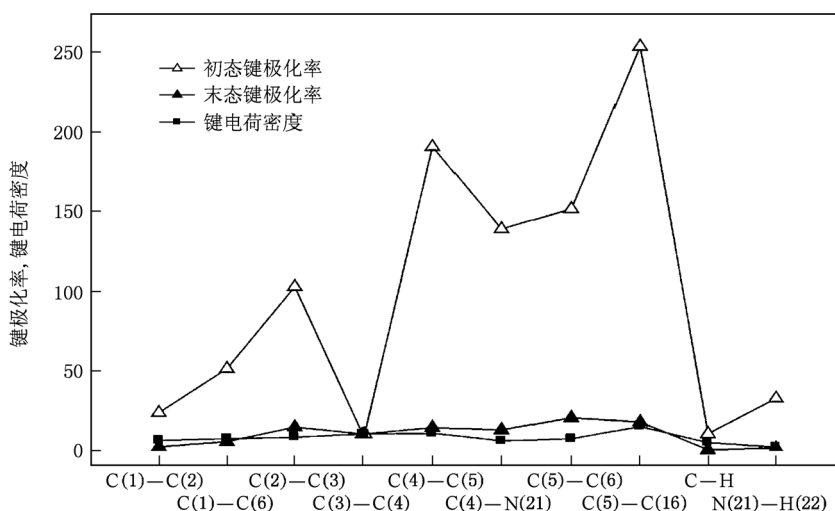


图 5 咪唑分子各键初末态键极化率以及用 DFT 法计算得到的基态键电荷密度

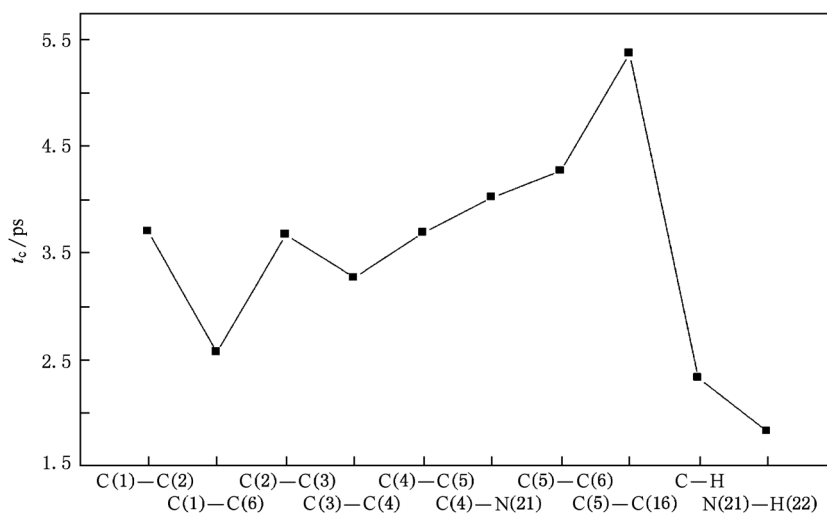


图6 咪唑分子中各键的极化率特征时间

电子在其上停留时间长,才造成键极化率衰减慢,弛豫的特征时间增大.另外,靠近C(5)—C(16)键的C(4)—C(5)键和C(5)—C(6)键的键极化率衰减时间也相对较长,这也支持了上述结论.以上特征可以说明,对于咪唑这样具有连通键的多元环分子,在拉曼激发初态时电子倾向于往连通键上流动.

据文献[3]报道,激发态的电子总是流向分子所有外围的C—H键和N—H键.如图5所示,在本研究中我们可以看到N—H键初态的键极化率较末态的键极化率有明显的变化,同样也证实了在激发初态时电子总是流向分子外围的观点.与上述其他工作不同的是,在本研究中C—H键初态键极化率较末态键极化率变化不是很明显.至此我们可以断定,在拉曼激发初态时电子更倾向于向连通键流动而不是流向分子外围的键.

图1中的C(1)—C(2)(C(13)—C(14))键、C(1)—C(6)(C(14)—C(15))键、C(2)—C(3)(C(12)—C(13))键、C(3)—C(4)(C(11)—C(12))键是咪唑分子外围六元环的骨架,而C(1)—C(2)键和C(2)—C(3)键初末态键极化率的变化较C(1)—C(6)键和C(3)—C(4)键大些,这是在激发初态由于共轭效应造成的差别.与中间的五元环上的C—C键相比较,两边六元环上的C—C键的键极化率变化是很微小的.从极化率弛豫时间(图6)上看,六元环骨架上键的弛豫时间相差不是很明显,但是连通键C(5)—C(16)的弛豫时间较其他C—C

键的弛豫时间都长.这些都表明:咪唑分子在拉曼激发初态时,由于电子之间的排斥作用,电子更倾向于流向分子的连通键上而并不是流向分子的外围.同时,我们推测与咪唑类似的具有连通键的多元环分子也具有相似特征.

从图5可以看出,弛豫末态($t = 10$ ps)时的键极化率与利用DFT方法计算得到的基态电荷密度符合很好,在初态被激发的C(4)—C(5)键、C(5)—C(6)键、C(5)—C(16)键、C(4)—N(21)键、N(21)—H(22)键的极化率明显减小.由此可以断定,电子在弛豫过程中很快从边缘的连通键以及连通键的外围N(21)—H(22)键上回落,趋于更均匀地分布在六元环骨架的C—C键上.

6. 结 论

本文通过求取咪唑分子拉曼激发虚态随时间演化的键极化率,获得了激发虚态及弛豫过程中电子在各个键上的分布情况,明确了咪唑分子在激发虚态的一些性质.研究表明:该分子在拉曼激发虚态时,电子向连通两六元环的键(包括直接连通键和间接连通的侧支键)及连通两六元环连通键的外围N—H键上流动,而非流向外围C—H键.这使得拉曼虚态所激发的电子在连通六元环的连通键上停留时间较长,造成连通键的键极化率弛豫时间较其他键长.同时,弛豫过程中,电子很快从连通端外围的C—H键和N—H键上流向骨架的C—C键和C—N键上.我们希望把本文的研究方法应用于

其他分子,以期得到对拉曼激发虚态的一般理解,为拉曼激发虚态这种非本征态的研究提供一种新的途径.

感谢清华大学吴国祯教授对本文工作在理论上的悉心指导.

- [1] Wu G Z 2007 *Raman Spectroscopy: A Intensity Approach* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [吴国祯 2007 拉曼谱学——峰强中的信息 (北京:科学出版社)]
- [2] Chantry G W 1971 *Polarizability Theory for the Raman Effect* (New York: Marcel Dekker)
- [3] Fang C, Wu G Z 2009 *J. Raman Spectrosc.* **40** 308
- [4] Fang C, Liu Z J, Wu G Z 2008 *J. Mol. Struct.* **885** 168
- [5] Liu Z, Wu G Z 2004 *Chem. Phys. Lett.* **389** 298
- [6] Liu Z J, Wu G Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6315 (in Chinese) [刘照君,吴国祯 2006 物理学报 **55** 6315]
- [7] Fang C, Wu G Z 2007 *J. Light. Scatt.* **19** 296 (in Chinese) [房超,吴国祯 2007 光散射学报 **19** 296]
- [8] 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]
- [9] Wang P J, Fang Y, Wu G Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113201
- [10] Qi K T, Yang C L, Li B, Zhang Y, Sheng Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6956 (in Chinese) [齐凯天,杨传路,李兵,张岩,盛勇 2009 物理学报 **58** 6956]
- [11] Chen L, Xu C, Zhang X F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1603 (in Chinese) [陈亮,徐灿,张小芳 2009 物理学报 **58** 1603]
- [12] Bree A, Zwarzch R 1986 *J. Chem. Phys.* **49** 8

The study of nonresonant Raman excited virtual state of carbazole molecule*

Bo Li-Juan Chen Yan-Rong Wang Pei-Jie† Fang Yan

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

(Received 21 January 2011; revised manuscript received 4 July 2011)

Abstract

According to the relationship between Raman intensity and the bond polarizability, we investigate the temporal bond polarizabilities of carbazole molecule from the Raman intensities. We obtain the bond polarizability of the final state and compare it with the electronic density of the ground state by the density functional theory method, then we discuss and analyze the characteristics of carbazole temporal bond polarizabilities. The results show that at the initial stage of excitation, the excited electrons tend to flow toward the bond that we called connecting bond, which connects the two six-member ring, but not toward the molecular periphery. The bond electronic density of the molecule ground state can be mapped out by the temporal bond polarizabilities at the final stage of relaxation, therefore we conclude that the excited electrons flow back to the skeleton bond. Furthermore, we find the relaxation characteristic time of connecting the bonds is longer than that of connecting the other bonds, this further confirms our observations mentioned above. These conclusions will improve our understanding of Raman excited virtual states of the molecule with the bridge bonds.

Keywords: Raman intensity, bond polarizability, Raman excited virtual state

PACS: 33.20.Fb, 31.15.ap, 31.15.ae, 33.20.Tp

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2082006) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21073124).

† Corresponding author. E-mail: wangpeijie72@hotmail.com