

# 时间域方法分析镍卟啉的 共振拉曼强度与 $S_2$ 激发态结构<sup>\*</sup>

陈东明, 丛涤非, 何天敬, 章应辉, 刘凡镇<sup>\*\*</sup>

(中国科技大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 研究了入射光波长与  $S_0 \rightarrow S_2$  跃迁共振的情形下, 卟啉镍配合物(NiP)的振动拉曼光谱。用时间域方法计算了 NiP 的共振拉曼强度和吸收光谱。结果表明, 相对于基态  $S_2$  态 NiP 的分子构型沿着  $\nu_8$  和  $\nu_2$  简正坐标有较大的位移。这些简正坐标主要涉及卟啉环的  $C_\alpha C_m$  键和  $C_\beta C_\beta$  键伸缩运动, 以及  $C_\alpha C_m C_\alpha$  变角运动。与基态相比,  $S_2$  态的  $C_\beta C_\beta$ 、 $C_\alpha C_m$  和  $C_\alpha N$  键分别增大 0.27、0.14、0.07 pm, 而  $C_\alpha C_\beta$  键则减小 0.20 pm, 与前人的赝势分子轨道计算(SPMO)结果相近。还从 RR 强度角度讨论了  $S_2$  态的 Jahn-Teller 畸变。

**关键词:** 共振拉曼; 卟啉; 激发态

中图分类号: O644.2, O614 文献标识码: A

## 1 引言

分子的电子激发态结构是其重要性质。研究激发态结构的经典实验手段为高分辨电子吸收光谱或发射光谱以及电子能谱, 从其电子-振动跃迁的强度推断激发态相对于基态的平衡键长和键角的改变或势能面曲率(力常数)的改变。与此类似, 共振拉曼光谱(RRS)的强度分析也能够揭示相应的电子激发态的结构信息。溶液中的分子由于相互作用强往往难以获得高分辨电子谱, 共振拉曼光谱强度分析就显得更为重要。共振拉曼(RR)强度的理论计算主要有三种方法<sup>[1-3]</sup>: 直接的对态求和、Kramers-Kronig 变换, 以及 70 年代末期发展的时间域方法。其中 Kramers-Kronig 变换方法基于物质的光吸收截面与拉曼散射截面在一定近似下存在的 Kramers-Kronig 变换关系, 从吸收曲线计算共振拉曼谱带强度<sup>[2]</sup>。直接的对态求和时间域方法都是基于量子力学微扰理论给出的极化率 KHD 方程, 二者在方法上是等价的, 只是前者采用传统的态空间求和计算公式, 后者采用对波包重叠积分的计算公式<sup>[3]</sup>。后者因避免了繁复的对中间态的求和, 因此计算相对容易, 适合于处理包含大量振动模式的体系。

尽管卟啉及其金属配合物的拉曼光谱已有大量工作发表, 但用共振拉曼强度分析定量或半定量地探讨其激发态结构却并不多见<sup>[4-8]</sup>。最近, Spiro 等人用半经验量子化学方法估算卟啉镍配合物(NiP, 图 1)  $S_2$  激发态(B 态)相对基态的结构变化参数, 用 Kramers-Kronig 变换方法计算了 NiP 溶液共振拉曼强度, 其结果与实验相近, 引起人们的关注<sup>[9]</sup>。为比较不同方法处理结果的异同, 本文用时间域方法计算 NiP 的 RR 强度和吸收光谱。作为典型的金属卟

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(29873043)和教育部博士点专项基金资助课题。

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Email: fcliu@ustc.edu.cn

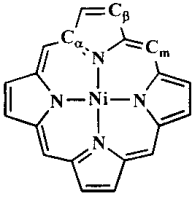


图 1 NiP 的结构简图

Fig.1 Structural sketch of NiP

镍卟啉 NiP 具有结构相对简单,对称性高(接近严格的  $D_{4h}$ ),无荧光的特点,是研究共振拉曼效应的理想体系。

## 2 实验和计算

### 2.1 实验部分

镍卟啉由自由碱卟啉  $H_2P$  (Midcentury Chemical)与醋酸镍(分析纯)在 DMF 中反应得到。产物纯度经 UV-Vis 光谱检验。用于拉曼光谱测量的 NiP 溶液( $CS_2$ )浓度为 0.5 mmol/L,吸收光谱测量的 NiP 溶液浓度为 2  $\mu$ mol/L。拉曼光谱在 Spex-1403 型拉曼光谱仪上测得,积分时间为 1 s/cm。激发光为  $Kr^+$  激光器 413 nm 线,入射光  $90^\circ$  方向收集散射光。

### 2.2 理论计算

按照时间域方法,分子的吸收截面由下式给出<sup>[3]</sup>

$$\sigma_A(E_L) = \left( \frac{4\pi e^2 E_L M^2}{3\hbar^2 c n} \right) \text{Re} \left[ \int_0^\infty \langle i | \dot{x}(t) \rangle \exp \frac{i(E_L + \epsilon_i)t}{\hbar} \exp \left( -\frac{\Gamma t}{\hbar} \right) dt \right] \quad (1)$$

从初振动态  $|i\rangle$  跃迁到末振动态  $|f\rangle$  的共振拉曼散射截面为:

$$\sigma_R(E_L, E_S) = \left( \frac{8\pi e^4 E_S^3 E_L M^4}{9\hbar^6 c^4} \right) \left| \int_0^\infty \langle f | \dot{x}(t) \rangle \exp \frac{i(E_L + \epsilon_i)t}{\hbar} \exp \left( -\frac{\Gamma t}{\hbar} \right) dt \right|^2 \quad (2)$$

方程(2)适用于激发光波长与单一激发态共振的情形,本文处理的问题满足这一条件。上两式中,  $M$  为偶极跃迁长度;  $n$  为溶剂折射率;  $E_L$  为入射光子的能量;  $E_S$  为散射光子的能量。含时函数  $|\dot{x}(t)\rangle = \exp(-iHt/\hbar)|i\rangle$  为垂直跃迁的振动波函数  $|i\rangle$  在激发态势能面上的时间演化,  $H$  为激发态的振动哈密顿算符。  $\epsilon_i$ 、  $\epsilon_f$  分别为振动初态  $|i\rangle$  和末态  $|f\rangle$  的能量,  $\Gamma$  为线宽因子。

(2)式表明拉曼谱带的强度依赖于运动波包  $|\dot{x}(t)\rangle$  与末态  $|f\rangle$  的重叠  $\langle f | \dot{x}(t) \rangle$ 。为使积分简化,一般采用下列标准近似(1)谐振子近似,即:认为基态与激发态的势能面均为谐振子势(2)Condon近似,即:忽略跃迁矩随核坐标的变化(3)无Duschinsky效应,即:激发态简正坐标的构成与基态相同(4)基态与激发态力常数相同,即:激发态势能面的形状不发生畸变,仅平衡位置与基态相比有变化。在这些近似下,波包重叠可表为如下的简单形式<sup>[3]</sup>

$$\langle f | \dot{x}(t) \rangle = \prod_k \left\{ \exp \left[ -\frac{\Delta_k^2}{2} (1 - e^{-i\omega_k t}) - \frac{i\omega_k t}{2} \right] \times \left[ \exp(-i\omega_k t) - 1 \right]^{n_k} \frac{\Delta_k^{n_k}}{(2^{n_k} n_k!)^{1/2}} \right\} e^{-iE_0 t/\hbar} \quad (3)$$

式中,  $E_0$  为激发态与基态间 0-0 跃迁的能量;  $\Delta_k$  为激发态平衡位置沿着第  $k$  个简正坐标相对于基态平衡位置的无量纲位移;  $\omega_k$  为第  $k$  个简正振动的圆频率;  $n_k$  为第  $k$  个简正振动的量子数。

共振拉曼强度计算程序在 Myers 教授的 FORTRAN 程序基础上用 C++ 改编<sup>[3]</sup> NiP 的简正振动分析用 Czernuszewicz 教授提供的 Ramvib 程序组处理<sup>[10]</sup>,采用文献[5]的力场和几何构型( $D_{4h}$ )。所有计算都是在 PII 233 微机上运行的。

## 3 结果与讨论

### 3.1 实验与计算结果

卟啉化合物的 UV - Vis 吸收谱来自从基态 ( $S_0$ ) 到两个最低激发单态  $S_1$  (Q 态) 和  $S_2$  (B 态) 的跃迁。其中  $S_0 \rightarrow S_1$  跃迁产生强度较弱的 Q 带 (550650 nm),  $S_0 \rightarrow S_2$  跃迁产生强烈的 B 带 (400450 nm)。NiP 具有典型的金属卟啉的 UV - Vis 吸收光谱, 其 B 带位于 399 nm, Q 带位于 511 ( $Q_1$ ) 和 543 nm ( $Q_0$ )<sup>[5,9]</sup>。本文中入射激光的波长为 413.1 nm, 接近 NiP 吸收谱的 B 带。由于激发光波长与 Q 带差别很大, 且 B 带的强度比 Q 带强得多, 因此满足入射光与单一激发态 ( $S_2$  态) 共振的条件。图 2 为 NiP 在 B 带区域的实验与理论计算吸收曲线, 激发波长位置 (413.1 nm) 在图中用箭头标出。图 3 为 413.1 nm 激发下 NiP 的实验与理论计算共振拉曼光谱。所有计算结果都是在同一组参数下得到的, 计算参数列于表 1。具体计算过程如下: 首先根据 UV - Vis 吸收谱的最大吸收位置及强度, 以及 RR 谱中各谱带的相对强度设定一组初始参数 ( $|\Delta|, \Gamma, M$ ), 然后计算分子的吸收截面和散射截面。反复调整各参数的取值, 使光谱的理论计算值和实验值相吻合。由于基频 RR 带的强度近似与  $\Delta^2$  成正比, 而倍频 RR 带的强度近似与  $\Delta^4$  成正比, 因此我们在计算中特别注意到重现  $\nu_8$  的基频带 ( $368 \text{ cm}^{-1}$ ) 和倍频带 ( $732 \text{ cm}^{-1}$ ) 的相对强度。需要指出, 位于  $732 \text{ cm}^{-1}$  的 RR 带是由  $2\nu_8$  和另一个振动  $\nu_7$  叠加而成, NiP 的同位素标记谱证明, 413.1 nm 激发下, 该带强度的约 80% 来自  $2\nu_8$ <sup>[5]</sup>。

由于卟啉的 B 带吸收对应于强烈的允许跃迁, 共振拉曼增强的 Condon 机制 (A 项机制) 起主导作用, 因此图 3 中较强的 RR 带, 如  $368 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_8$ )、 $1575 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ )、 $1377 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ )、 $1066 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) 和  $996 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_6$ ), 均为全对称振动 ( $A_{1g}$ )<sup>[5]</sup>。强度较弱的非全对称带  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{10}$ )、 $1505 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{11}$ ) 和  $1185 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{13}$ ) 的出现归因于 B 态的 Jahn-Teller 畸变。

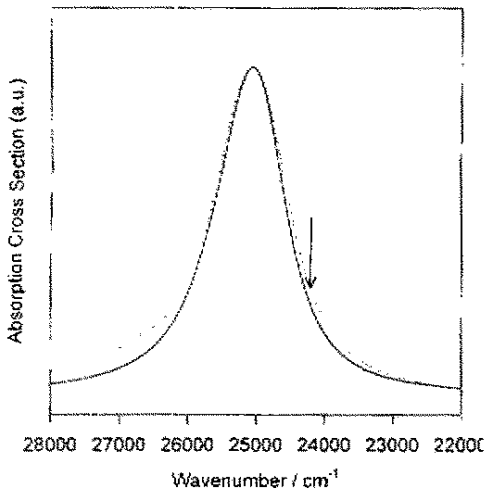


图 2 NiP 的 UV - Vis 吸收光谱  
— 计算; ..... 实验; → 拉曼激发光的位置。

Fig.2 Calculated (solid line) and experimental (dash line)

UV - Vis absorption curves for NiP.

The arrow marks the wavelength position of excitation light in Raman measurement.

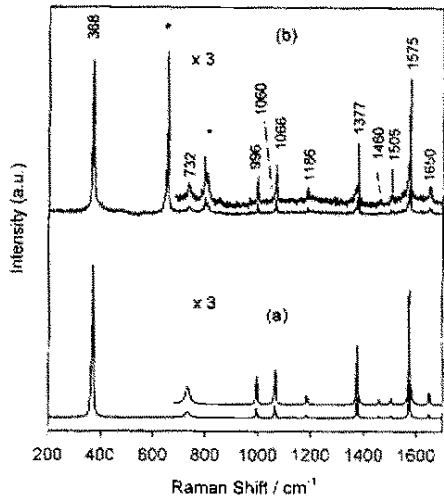


图 3 413.1 nm 激发下 NiP 的共振拉曼光谱  
(a) 计算 (b) 实验; \* 溶剂 ( $CS_2$ ) 的拉曼谱带。

Fig.3 Calculated (a) and experimental (a) resonance

Raman spectra of NiP excited at 413.1 nm

The solvent ( $CS_2$ ) peaks were marked as asterisks.

表 1 计算 NiP 的共振拉曼强度和 UV - Vis 吸收光谱所用参数。

Table 1 Parameters for Calculations of Resonance Raman Intensities and UV - Vis Absorption Spectrum of NiP

$\nu/\text{cm}^{-1}$	$ \Delta $	$ \Delta ^{[9]}$	$\nu_j^{[5, A]}$	Assign <sup>[5, A]</sup>
1650	0.066	0.0345	$\nu_{10}$	$B_{1g}$ ( $\chi(C_\alpha C_m)$ )
1575	0.197	0.176	$\nu_2$	$A_{1g}$ ( $\chi(C_\beta C_\beta) \setminus \chi(C_\alpha C_m)$ )
1505	0.050	0.037	$\nu_{11}$	$B_{1g}$ ( $\chi(C_\beta C_\beta)$ )
1460	0.045	0.055	$\nu_3$	$A_{1g}$ ( $\chi(C_\beta C_\beta) \setminus \chi(C_\alpha C_m)$ )
1377	0.146	0.121	$\nu_4$	$A_{1g}$ ( $\chi(C_\alpha N) \setminus \chi(C_\alpha C_\beta)$ )
1186	0.060	0.013	$\nu_{13}$	$B_{1g}$ ( $\chi(C_\beta H)$ )
1066	0.119	0.121	$\nu_9$	$A_{1g}$ ( $\chi(C_\beta H)$ )
1060	0.035	0.035	$\nu_{17}$	$B_{1g}$ ( $\chi(C_\alpha C_\beta) \setminus \chi(C_\alpha N)$ )
996	0.110	0.073	$\nu_6$	$A_{1g}$ ( $\chi(C_\alpha C_\beta) \setminus \chi(C_\alpha N)$ )
732	0.006	0.001	$\nu_7$	$A_{1g}$ ( $\chi(NC_\alpha C_m) \setminus \chi(C_\alpha N)$ )
368	0.658	0.738	$\nu_8$	$A_{1g}$ ( $\chi(C_\alpha C_m C_\alpha) \setminus \chi(C_\alpha C_m)$ )

$$E_0 = 24940 \text{ cm}^{-1}, n = 1.624, \Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}.$$

### 3.2 $S_2$ 态相对基态的平均键长变化

无量纲位移  $\Delta_k$  反映了激发态相对于基态的结构变化沿第  $k$  个简正坐标的投影。作为比较,表 1 同时列出了 Spiro 等人用 Kramers - Kronig 变换处理 NiP 拉曼强度的  $|\Delta|$  值<sup>[9]</sup>对于多数 RR 带,文献 [9] 与本文的  $|\Delta|$  值比较接近,表明用时间域方法和 Kramers-Kronig 变换方法对共振拉曼强度的处理结果是基本一致的。个别谱带(如  $\nu_{13}$ )的  $|\Delta|$  值差别较大,部分原因是由于这些谱带太弱,实验强度误差较大。由表 1 可见,  $\nu_8$  ( $368 \text{ cm}^{-1}$ ) 具有最大的无量纲位移 ( $|\Delta| = 0.658$ ), 其内坐标构成主要涉及卟啉环的  $C_\alpha C_m C_\alpha$  变角运动和  $C_\alpha C_m$  键伸缩运动<sup>[5]</sup>, 因此该带较大的  $|\Delta|$  值表明  $S_2$  态的  $C_\alpha C_m C_\alpha$  键角和  $C_\alpha C_m$  键长相对基态有较大的改变。在高波数区,  $\nu_2$  ( $1575 \text{ cm}^{-1}$ ) 具有大的无量纲位移 ( $|\Delta| = 0.197$ ), 该振动涉及  $C_\beta C_\beta$  和  $C_\alpha C_m$  键伸缩运动。其它具有较大  $|\Delta|$  值的谱带有  $1377 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ,  $C_\alpha N$  和  $C_\alpha C_\beta$  键伸缩,  $|\Delta| = 0.146$ ) 和  $1066 \text{ cm}^{-1}$  带 ( $\nu_9$ ,  $C_\beta - H$  面内弯曲,  $|\Delta| = 0.119$ ) 和  $996 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_6$ ,  $C_\alpha C_\beta$  和  $C_\alpha N$  键伸缩,  $|\Delta| = 0.110$ )。综合以上分析,  $S_2$  态的 NiP 相对基态的键长改变次序为:  $C_\beta C_\beta C_\alpha C_m > C_\alpha C_\beta C_\alpha N$ , 同时  $C_\alpha C_m C_\alpha$  键角有较大改变, 这与分子轨道计算结果一致。例如, INDO 计算表明  $S_2$  态 NiP 的  $C_\alpha C_m$ 、 $C_\beta C_\beta$ 、 $C_\alpha N$  键相对基态分别增加  $0.74$ 、 $0.80$ 、 $0.16 \text{ pm}$ ,  $C_\alpha C_\beta$  键长相对基态减小  $0.20 \text{ pm}$ <sup>[9]</sup>, 而 SPMO 法计算得到的键长改变分别为:  $+2.8 \text{ pm}$  ( $C_\alpha C_m$ )、 $+2.5 \text{ pm}$  ( $C_\beta C_\beta$ )、 $+0.05 \text{ pm}$  ( $C_\alpha N$ ) 和  $-0.20 \text{ pm}$  ( $C_\alpha C_\beta$ )<sup>[11]</sup>。两种方法得到的具体数值虽有差异, 但键长变化的趋势是一致的。

将无量纲位移值转化为内坐标的实际位移按下式进行<sup>[3]</sup>:

$$\delta_i = 5.8065 \sum_j (\mu\omega)^{-1/2} L_{ij} \Delta_j \quad (4)$$

其中,  $L_{ij}$  为第  $j$  个简正规式对应的本征向量, 即该简正坐标的内坐标组成,  $\mu$  为等效折合质量 ( $\mu = f/4\pi^2 c^2 \nu^2$ ,  $f$  为力常数), Li 等人曾根据 NiP 及其多种同位素取代物的振动频率数据对其进行了详细的简正振动计算<sup>[5]</sup>。我们采用文献 [5] 的力场和几何构型 ( $D_{4h}$ ), 计算出各简正规式对应的本征向量 ( $L_{ij}$ ), 表 2 列出了各全对称模式 ( $A_{1g}$ ) 的本征向量分量。用 (4) 式可以估

算出 S<sub>2</sub> 态相对于基态的平均键长改变量,其中 C<sub>β</sub>C<sub>β</sub>、C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>和 C<sub>α</sub>N 键长分别增加 0.27、0.14、0.07 pm,而 C<sub>α</sub>C<sub>β</sub> 键长减小 0.2 pm(表 2)。这些结果与 SPMO 计算相近,比 INDO 法得到的数据小。我们认为 INDO 法可能高估了激发态的键长改变量。本文得到的 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub> 键长改变量偏小,可能是由于未能考虑相邻 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub> 键的振动耦合。

表 2 NiP 的全对称简正振动(A<sub>1g</sub>)的构成及 S<sub>2</sub> 态 NiP 的键长改变Table 2 Normal mode compositions for totally - symmetric vibrations (A<sub>1g</sub> block) of NiP and the bond - length changes on S<sub>2</sub> state

ν <sub>j</sub>	Δ <sub>j</sub>	L <sub>ij</sub>			
		C <sub>β</sub> - C <sub>β</sub>	C <sub>α</sub> - C <sub>m</sub>	C <sub>α</sub> - N	C <sub>α</sub> - C <sub>β</sub>
1575	0.197	0.14271	0.07242	-0.03190	-0.07310
1460	-0.045	-0.11850	0.09126	-0.06840	-0.00500
1377	0.146	-0.03620	0.00890	0.08805	-0.09830
1066	0.119	0.05334	0.01799	0.01770	0.02843
996	-0.110	-0.03500	0.01107	0.04374	0.06140
732	0.006	0.00222	0.01661	0.03647	-0.02610
368	0.658	0.00989	0.02062	0.00847	0.01282
f /mdyn pm <sup>-1</sup>		7.12	6.98	5.64	5.27
δ/pm		+0.27	+0.14	+0.07	-0.20

### 3.3 S<sub>2</sub> 态的 Jahn-Teller 畸变

图 3 中非全对称振动的出现归因于 S<sub>2</sub> 态的 Jahn-Teller 畸变。对于共振电子态与基态点群对称性一致的情形,非全对称振动的运动波包重叠为零,Condon 机制对 RR 强度无贡献,非全对称振动带的 RR 强度主要来自激发态的振动耦合。对于 Jahn-Teller 畸变情形,激发态的点群对称性比基态下降,Jahn-Teller 活性振动在激发态的点群对称性下为全对称的,其运动波包重叠不为零。因此 S<sub>2</sub> 态 Jahn-Teller 畸变诱导的共振拉曼增强可以理解为 Condon 机制的一种特殊情形。由于 S<sub>2</sub> 态的对称性为 E<sub>u</sub>,可以预计 Jahn-Teller 活性振动具有 B<sub>1g</sub>和 B<sub>2g</sub>对称性<sup>[4]</sup>。而 RR 谱中显著增强的非全对称振动 ν<sub>10</sub>、ν<sub>11</sub>、ν<sub>13</sub>均为 B<sub>1g</sub>对称性,表明 S<sub>2</sub> 态的 Jahn-Teller 畸变主要沿这些简正坐标发生。由于 Jahn-Teller 活性模的 RR 强度较弱,结构畸变的定量估算比较困难。简正分析表明,ν<sub>10</sub>主要来自 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>的不对称伸缩振动,它含 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>坐标伸缩的成份为 0.15339,ν<sub>11</sub>主要来自 C<sub>β</sub>C<sub>β</sub>的伸缩振动,它含 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>坐标伸缩的成份为 0.16881。据此可粗略估算出 Jahn-Teller 畸变引起 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>和 C<sub>β</sub>C<sub>β</sub>的键长改变量分别为 0.07 和 0.05 pm。

综上所述,我们用时间波包方法分析了 S<sub>2</sub> 态共振激发下 NiP 的拉曼强度,结果表明激发态构型沿 ν<sub>8</sub>和 ν<sub>2</sub>简正坐标具有大的无量纲位移,暗示激发态的 C<sub>β</sub>C<sub>β</sub>和 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>键长以及 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>C<sub>α</sub>键角相对于基态有较大改变。结合简正振动分析,给出了 S<sub>2</sub> 态相对于基态的平均键长改变,与赝势分子轨道(SPMO)计算结果相近。S<sub>2</sub> 态 Jahn - Teller 畸变引起的 C<sub>α</sub>C<sub>m</sub>和 C<sub>β</sub>C<sub>β</sub>的键长改变量大约为 0.07 和 0.05 pm。

致谢:感谢 Myers 教授和 Czernuszewicz 教授提供计算程序。

### 参 考 文 献

- Photochem.* , 1991 , **16** : 119
- [ 2 ] ( a ) Tonks D L , Page J B. *Chem. Phys. Lett.* , 1979 , **66** : 449 ; ( b ) Blazej D C , Peticolas W L. *J. Chem. Phys.* , 1980 , **72** : 3134
- [ 3 ] ( a ) Lee S Y , Heller E J J. *Chem. Phys.* , 1979 , **71** : 4777 ; ( b ) Myers A B. In " Laser Techniques in Chemistry , Vol 23 " , Myers A B , Rizzo T R , Ed. , Wiley Interscience , 1995 : 325 ; ( c ) Lawless M K , Wickham S D , Mathies R A. *Acc. Chem. Res.* , 1995 , **28** : 493 ; ( d ) Markel F , Myers A B. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **98** : 21 ; ( e ) Markel F , Ferris N S , Gould I R , Myers A B. *J. Amer. Chem. Soc.* , 1992 , **114** : 6208
- [ 4 ] ( a ) Spiro T G , Li X Y . in *Biological Application of Raman Spectroscopy* , Spiro T G , Ed . , Wiley - Interscience , New Youk , 1988 , Vol. III : 1 ( b ) Kitagawa T , Ozaki Y. *Struct. Bonding Berlin* , 1987 , **64** : 71
- [ 5 ] Li X Y , Czernuszewicz R S , *et al.* *J. Phys. Chem.* , 1990 , **94** : 31
- [ 6 ] Shelnut J A , Cheung L D , Cheng C C , Yu N T , Felton R H. *J. Chem. Phys.* , 1977 , **66** : 3387
- [ 7 ] Chen Dongming ( 陈东明 ) , He Tianjing ( 何天敬 ) , Liu Fanchen ( 刘凡镇 ) , *et al.* . *Chem. J. Chin. Univ.* ( 高等学校化学学报 ) , 1999 , **20** : 1097
- [ 8 ] ( a ) Mou C , Chen D , He T , Liu F C , *et al.* . *Chem. Phys. Lett.* , 1991 , **179** : 237 ; ( b ) Chen Dongming ( 陈东明 ) , Li Xiaoyuan ( 李晓原 ) , Yu Naiteng ( 尤乃亭 ) . *Chin. J. Light Scatter.* ( 光散射学报 ) , 1998 , **10** : 115
- [ 9 ] Rush III T , Kumble R , Spiro T G , *et al.* . *J. Phys. Chem.* , 1996 , **100** : 12076
- [ 10 ] Fraczkiewicz R , Czernuszewicz R S. *J. Mol. Struct.* , 1997 , **435** : 109
- [ 11 ] Sekino H , Kobayashi H. *J. Chem. Phys.* , 1987 , **86** : 5045

## Resonance Raman Intensities and Structure of $S_2$ State of Nickel( II ) Porphyrin by Time – Dependent Approach \*

Chen Dongming , Cong Difei , He Tianjing , Zhang Yinghui , Liu Fanchen \*\*

( Department of Chemical Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 )

**Abstract** Resonance Raman intensities and UV-visible absorption spectrum of nickel( II ) porphyrin ( NiP ) were analyzed with time-dependent formulas under standard approximations for Condon mechanism of enhancement. The resultant dimensionless displacements on  $S_2$  state are comparable with those obtained by Spiro et al. from Kramers-Kronig transform methods. It was deduced from the calculations that there are large dimensionless displacements on the excited state along  $\nu_8$  and  $\nu_2$  coordinates. These normal modes consist of relatively large components of  $C_\beta C_\beta$  ,  $C_\alpha C_m$  bond stretching and  $C_\alpha C_m C_\alpha$  bond bending motions. Compared with the ground state , the average bond-lengths of  $C_\beta C_\beta$  ,  $C_\alpha C_m$  , and  $C_\alpha N$  bonds at  $S_2$  state increase respectively by 0.27 , 0.14 , and 0.07pm , while that of  $C_\alpha C_\beta$  bond decreases by 0.20pm , which are well in coincident with the SPMO calculations in literature.

**Key words** Resonance Raman , Porphyrin , Excited state

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( 29873043 ) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education ( RFDP ).

\*\* To whom correspondence should be addressed , Email address : fcliu@ustc.edu.cn