

相干反斯托克斯拉曼及相干反斯托克斯超拉曼光谱 微观极化率张量元的简化方案- $C_{\infty v}$ 对称性

汪源¹, 张贞^{2*}, 郭源^{2,3}

1. 三亚学院理工学院, 海南 三亚 572022

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100010

3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)和四阶相干反斯托克斯超拉曼光谱(CAHRs)广泛应用于分子界面和生物膜表面的研究。然而, 高阶非线性光学过程中分子微观极化率张量元数量众多, 关系复杂, 使研究者对 CARS 和 CAHRs 很难进行定量分析。采取以下方案对属于 $C_{\infty v}$ 对称性的分子基团的 CARS 和 CAHRs 的微观极化率张量元进行简化。首先将 CARS 微观极化率张量元 $\beta'_{i'j'k'l'}$ 表示成拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{i'j'}$ 的乘积, CAHRs 微观极化率张量元 $\beta'_{i'j'k'l'm'}$ 表示成超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{i'j'k'}$ 和拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{i'j'}$ 的乘积, 再利用 $\alpha'_{i'j'}$ 之间的比值及 $\beta'_{i'j'k'}$ 之间的比值得到 $\beta'_{i'j'k'l'}$ 和 $\beta'_{i'j'k'l'm'}$ 之间的比值。使用这些 CARS 和 CAHRs 微观极化率张量元之间的关系, 能够得到 CARS 和 CAHRs 光谱的广义取向泛函及其广义取向参数, 进而对界面分子取向信息进行定量分析。

关键词 相干反斯托克斯拉曼光谱; 相干反斯托克斯超拉曼光谱; 微观极化率张量元; 分子取向; 定量分析

中图分类号: O657.37 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0465-06

引言

近二十年来, 三阶相干反斯托克斯拉曼光谱(Coherent Anti-Stokes Raman spectroscopy, CARS)^[1-3]和成像技术^[4-8]以及四阶相干反斯托克斯超拉曼光谱(Coherent Anti-Stokes Hyper-Raman spectroscopy, CAHRs)^[9-10]等高阶非线性光谱技术在研究分子的电子光谱、振动以及转动光谱、生物大分子的结构、燃烧过程以及分子反应动力学等方面, 发挥着越来越重要的作用。CARS 和 CAHRs 的特点在于实验不需要红外波段的激光脉冲, 这对于界面问题的研究具有更加重要的意义。目前在界面研究中广为使用的红外光谱(IR)及和频振动光谱(sum frequency generation vibrational spectroscopy, SFG-VS)遇到的最大困难是所需要的红外光在穿过含水的凝聚相时有较大的吸收而导致损失, 难以检测到掩埋的界面和生物膜上相干的振动光谱。如何减少红外光在界面的损失, 一直是一个富有挑战性的问题。从这种意义上讲, 与二阶 SFG-VS 一样具有界面选择性的四阶 CAHRs, 也就显得更加重要^[7-9]。尽管在电偶极近似下三阶的 CARS 不具有界面

选择性^[11], 但仍然可以在文献中看到用 CARS 研究细胞膜分子结构的报道^[4-8]。值得指出的是, 哈佛大学的 Xie 研究组用 CARS 成像技术在分子水平对生物大分子、各种生物的基因组、DNA 序列和细胞内的动力学等方面所进行的系统深入的研究^[4-7], 开创了用 CARS 研究生命体系的新局面。

然而, 在 CARS 和 CAHRs 的实验中, 我们发现文献中^[4-7]所采用的实验构型都是垂直入射的共线式实验构型, 它的弊端是信号太弱^[12], 这不仅影响了实验的精确度, 对后续的定量分析也造成困难。我们曾经讨论过^[13], SFG-VS 作为二阶相干的非线性光学过程, 信号的强度随实验构型有很大的变化。照此类推, 通过改变实验构型, 应能够改变 CARS 的强度。CARS 作为三阶的相干非线性光学过程, 信号较之 SFG-VS 更加微弱^[12], 如何选择合适的实验构型提高 CARS 信号强度是实验中面临的首要问题。

尽管非垂直入射信号强, 有利于提高实验的精确度和对界面进行定量分析, 但是在非垂直入射的非共线实验构型的情况下, 信号中非零的三阶宏观感应力张量元数量比垂直入射的共线式实验构型要多, 定量分析其实验数据的难度也随之增加。这也是目前大多数 CARS 实验使用垂直实验构型的

收稿日期: 2017-12-11, 修订日期: 2018-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21503235, 21673251)资助

作者简介: 汪源, 1984年生, 三亚学院理工学院副教授 e-mail: wangyuan0155@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhangz@iccas.ac.cn

原因。所以,问题的关键归结为如何对非零的三、四阶宏观感率张量元进行化简,使得可以对界面的分子取向等信息进行定量处理。我们前期的工作^[12]在处理三、四阶张量元时,采用了如下的假设和简化。对实验可观察量用简并光进行处理,对宏观感率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 和 $\chi_{ijklm}^{(4)}$ 采取了 $C_{\infty v}$ 对称性的假设,对微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 和 $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$ 的处理,则按照不同的分子对称性进行简化。尽管这些简化对于研究宏观感率张量元和微观极化率张量元的关系非常重要,但经过化简的张量元数目仍然很多,使得后续定量处理仍然存在困难。例如对于 C_{2v} 对称性的分子来说,81 个微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 经过简化后的独立张量元,仍然有 21 项之多,即使对简单的 $C_{\infty v}$ 对称性的分子基团来说,经过简化后的非零张量元,仍然有 6 个独立项^[12]。所以,有必要对各种对称性的分子基团的非零张量元再进行简化。本文首先报道 $C_{\infty v}$ 对称性的分子基团的 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元进行简化的方案。 $C_{\infty v}$ 对称性的分子基团是非线性光谱学在研究界面和体相分子基团的重要研究对象,例如水和空气界面的氢键就属于 $C_{\infty v}$ 对称。此外,研究 $C_{\infty v}$ 对称性的分子基团是研究其他对称类型分子基团的基础。对 C_{2v} 和 C_{3v} 等其他对称性分子非零张量元的化简结果,我们将另文报道。

1 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元分解

CARS 和 CAHRS 的能级跃迁图^[12]如图 1(a)和(b)所示,其中 $|g\rangle$ 和 $|\nu\rangle$ 分别表示电子基态和振动激发态, $|n'\rangle$, $|n''\rangle$ 和 $|n'''\rangle$ 表示任意的实能级或虚能级。对 CARS 和 CAHRS 进行定量分析的前提是得到分子基团不同的微观极化率张量元之间的相对值。在 CARS 实验中,固定其中一束入射光的频率 ω_1 ,同时扫描另一束入射光的频率 ω_2 ,当 $\omega_1 - \omega_2$ 与被研究分子的振动频率相同时,CARS 信号就会得到共振增强。在电偶极近似下,CARS 的微观极化率张量元的表达式为^[14]

$$\beta_{ij'k'l'}^{(3)} = \sum_{\nu} \frac{\beta_{ij'k'l',\nu}^{(3)}}{\omega_1 - \omega_2 - \omega_{\nu g} + i\Gamma_{\nu g}} (\rho_g - \rho_{\nu}) + \beta_{ij'k'l'}^{NR} \quad (1)$$

其中, i' , j' , k' 和 l' 分别表示频率为 ω_{CARS} , ω_1 [图 1(a)中从 $|\nu\rangle$ 态跃迁到 $|n''\rangle$ 态]、 ω_2 [图 1(a)中从 $|g\rangle$ 态跃迁到 $|n'\rangle$ 态] 和 ω_2 的光的偏振方向; q 代表分子第 q 个振动模式; $\omega_{\nu g}$ 和 $\Gamma_{\nu g}$ 分别表示从电子基态 $|g\rangle$ 向振动激发态 $|\nu\rangle$ 跃迁的频率和弛豫时间; ρ_g 和 ρ_{ν} 分别表示电子基态 $|g\rangle$ 和振动激发态 $|\nu\rangle$ 的布居数; $\beta_{ij'k'l'}^{NR}$ 表示非共振项。表达式(1)中共振项 $\beta_{ij'k'l',\nu}^{(3)}$ 的表达式为^[14]

$$\begin{aligned} \beta_{ij'k'l',\nu}^{(3)} = & -\frac{1}{\hbar} \sum_{n'} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\langle \nu | e \cdot r(\omega_1)_{k'} | n' \rangle \langle n' | e \cdot r(\omega_2)_{l'} | g \rangle}{(\omega_1 - \omega_{n'g})} \right. \\ & \left. - \frac{\langle \nu | e \cdot r(\omega_2)_{l'} | n' \rangle \langle n' | e \cdot r(\omega_1)_{k'} | g \rangle}{(\omega_2 + \omega_{n'g})} \right) \times \\ & \sum_{n''} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\langle g | e \cdot r(\omega_{\text{CARS}})_{i'} | n'' \rangle \langle n'' | e \cdot r(\omega_1)_{j'} | \nu \rangle}{(\omega_{\text{CARS}} - \omega_{n''g})} - \right. \\ & \left. \frac{\langle g | e \cdot r(\omega_1)_{j'} | n'' \rangle \langle n'' | e \cdot r(\omega_{\text{CARS}})_{i'} | \nu \rangle}{(\omega_1 + \omega_{n''g})} \right) \quad (2) \end{aligned}$$

从表达式(2)中可以看出, $\beta_{ij'k'l',\nu}^{(3)}$ 项可以看成是从电子基态 $|g\rangle$ 向振动激发态 $|\nu\rangle$ 跃迁的斯托克斯拉曼微观极化率张

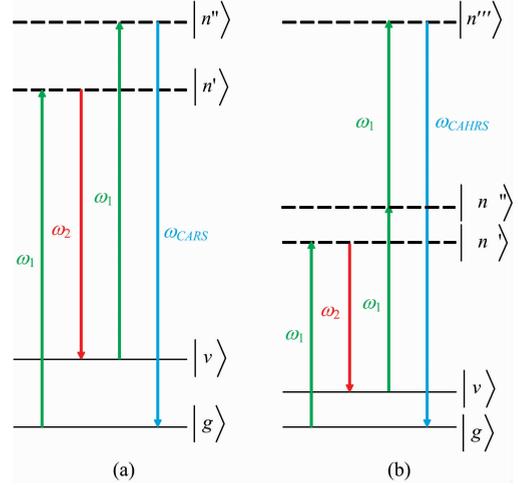


图 1 CARS(a)和 CAHRS(b)能级跃迁图

Fig. 1 Energy level transition map of CARS (a) and CAHRS (b)

量元对第 q 个振动模式的简正坐标 Q_q 的微分 $\partial \alpha_{k'l'}^s / \partial Q_q$ 和从振动激发态 $|\nu\rangle$ 向电子基态 $|g\rangle$ 跃迁的反斯托克斯拉曼微观极化率张量元对 Q_q 的微分 $\partial \alpha_{k'l'}^s / \partial Q_q$ 的乘积。此外,从图 1(a)中也可以看出,CARS 过程可以看成斯托克斯拉曼和反斯托克斯拉曼过程的加和。因此表达式(2)可以写为^[14-15]

$$\begin{aligned} \beta_{ij'k'l',\nu}^{(3)} = & -\frac{1}{2\omega_i \epsilon_0} \frac{\partial \alpha_{i'j'}^s}{\partial Q_q} \frac{\partial \alpha_{k'l'}^s}{\partial Q_q} \approx -\frac{1}{2\omega_i \epsilon_0} \left(\frac{\partial \alpha_{i'j'}^s}{\partial Q_q} \right)^s \frac{\partial \alpha_{k'l'}^s}{\partial Q_q} = \\ & -\frac{1}{2\omega_i \epsilon_0} (\alpha'_{i'j'})^s \alpha'_{k'l'} \quad (3) \end{aligned}$$

其中,用 $\alpha'_{k'l'}$ 表示 $\partial \alpha_{k'l'}^s / \partial Q_q$, ϵ_0 是真空中介电常数,上标 s 和 a 分别代表斯托克斯拉曼和反斯托克斯拉曼, $\alpha'_{k'l'}$ 和 $\alpha'_{i'j'}$ 的表达式为^[14]

$$\begin{aligned} \alpha'_{k'l'} = & \sqrt{\frac{2\omega_i \epsilon_0}{\hbar}} \sum_{n'} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\langle \nu | e \cdot r(\omega_1)_{k'} | n' \rangle \langle n' | e \cdot r(\omega_2)_{l'} | g \rangle}{\omega_1 - \omega_{n'g}} \right. \\ & \left. - \frac{\langle \nu | e \cdot r(\omega_2)_{l'} | n' \rangle \langle n' | e \cdot r(\omega_1)_{k'} | g \rangle}{\omega_2 + \omega_{n'g}} \right) \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha'_{i'j'} = & \sqrt{\frac{2\omega_i \epsilon_0}{\hbar}} \sum_{n''} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\langle g | e \cdot r(\omega)_{i'} | n'' \rangle \langle n'' | e \cdot r(\omega_1)_{j'} | \nu \rangle}{\omega - \omega_{n''g}} \right. \\ & \left. - \frac{\langle g | e \cdot r(\omega_1)_{j'} | n'' \rangle \langle n'' | e \cdot r(\omega)_{i'} | \nu \rangle}{\omega_1 + \omega_{n''g}} \right) \quad (5) \end{aligned}$$

当 $\omega_1 - \omega_2$ 与分子第 q 个振动模式的振动频率相同时,共振项 $\beta_{ij'k'l',\nu}^{(3)}$ 对信号的贡献远大于非共振项 $\beta_{ij'k'l'}^{NR}$ 。不同的 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 之间的比值和相对应的 $\beta_{ij'k'l',\nu}^{(3)}$ 的比值近似相同,此时 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 的比值可用相同振动模式的同一对称类型(对称振动模式或反对称振动模式)的斯托克斯拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{i'j'}$ 的比值进行估算。

同理,对于 CAHRS,微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$ 的表达式为^[15]

$$\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)} = \sum_{\nu} \frac{\beta_{ij'k'l'm',\nu}^{(4)}}{\omega_1 - \omega_2 - \omega_{\nu g} + i\Gamma_{\nu g}} (\rho_g - \rho_{\nu}) + \beta_{ij'k'l'm'}^{NR} \quad (6)$$

式(6)中, i' , j' , k' , l' 和 m' 分别表示频率为 ω_{CAHRS} , ω_1 [图 1(b)中从 $|n''\rangle$ 态跃迁到 $|n'''\rangle$ 态]、 ω_1 [图 1(b)中从 $|\nu\rangle$ 态跃迁到 $|n''\rangle$ 态]、 ω_1 [图 1(b)中从 $|g\rangle$ 态跃迁到 $|n'\rangle$ 态] 和 ω_2 的光的偏振方向; q , $\omega_{\nu g}$, $\Gamma_{\nu g}$, ρ_g 和 ρ_{ν} 的含义同表达式(1); $\beta_{ij'k'l'm'}^{NR}$

表示非共振项。 $\beta_{ij'k'l'm'}^R$ 表示共振项, 其表达式为

$$\beta_{ij'k'l'm'}^R \approx -\frac{1}{2\omega_q \epsilon_0} \frac{\partial \beta_{ij'k'l'm'}}{\partial Q_i} \frac{\partial \alpha'_{i'm'}}{\partial Q_j} \approx -\frac{1}{2\omega_q \epsilon_0} (\beta'_{ij'k'l'm'})^* \alpha'_{i'm'} \quad (7)$$

其中 $\beta'_{ij'k'l'm'}$ 表示斯托克斯超拉曼微观极化率张量元微分, $\alpha'_{i'm'}$ 表示斯托克斯拉曼微观极化率张量元微分。当 $\omega_1 - \omega_2$ 与分子第 q 个振动模式的振动频率相同时, $\beta_{ij'k'l'm'}^R$ 的比值可用相同振动模式的同一对称类型(对称振动模式或反对称振动模式)的 $\beta'_{ij'k'l'm'}$ 和 $\alpha'_{i'm'}$ 的比值估算。

2 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元的关系简化

满足 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团的分子坐标系如图 2 所示, (a, b, c) 表示分子坐标系, (ξ, η, ζ) 表示键坐标系, 其中分子坐标系 (a, b, c) 与键坐标系 (ξ, η, ζ) 重合, Δr 代表单键 AB 在键长方向(ζ 轴)上的振动矢量。从图 2 可知, 分子基团 AB 只有一种伸缩振动模式即对称伸缩振动模式 A_1 。

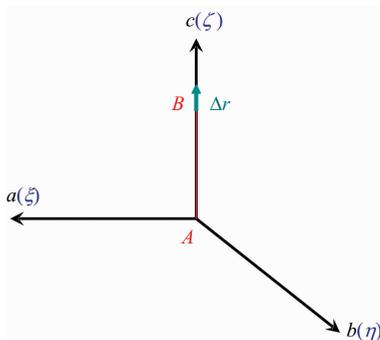


图 2 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团的分子坐标系
Fig. 2 Molecular coordinate system of $C_{\infty v}$ symmetric molecular group

文献[15]中将分子基团 AB 对称伸缩振动模式 A_1 中非零的拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{i'j'}$ 和超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{i'j'k'l'}$ 的关系描述为

$C_{\infty v-A_1}$ 振动模式:

Raman

$$\alpha'_{aa} = \alpha'_{bb} (= r_{SS}^R \alpha'_{cc}), \alpha'_{cc} \quad (8)$$

Hyper-Raman

$$\beta'_{caa} = \beta'_{abb} (= r_{SS,1}^{HR} \beta'_{ccc}), \beta'_{aac} = \beta'_{aca} = \beta'_{bbc} = \beta'_{bcb} (= r_{SS,2}^{HR} \beta'_{ccc}), \beta'_{ccc} \quad (9)$$

其中, r_{SS}^R 为拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{i'j'}$ 之间的比值, $r_{SS,1}^{HR}$ 和 $r_{SS,2}^{HR}$ 为超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{i'j'k'l'}$ 之间的比值, 皆为实数。

利用关系式(8)和式(9), 再结合表达式(3)和式(7), 就可得到 $C_{\infty v}$ 对称类型分子基团的对称振动模式 A_1 的 CARS 微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 之间及 CAHRS 微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$ 之间的关系。例如, CARS 微观极化率张量元 β_{aabb}^{SS} 可表示为

$$\beta_{aabb}^{SS} \approx -\frac{1}{2\omega_q \epsilon_0} (\alpha'_{aa})^* \alpha'_{bb} =$$

$$-\frac{1}{2\omega_q \epsilon_0} (\alpha'_{cc})^* \alpha'_{cc} (r_{SS}^R)^2 = (r_{SS}^R)^2 \beta_{cccc}^{SS} \quad (10)$$

同理, 我们可以得出所有非零的 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 之间及 $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$ 之间的关系, 结果如下:

$C_{\infty v-A_1}$ 振动模式:

CARS

$$\beta_{aaaa}^{SS} = \beta_{bbbb}^{SS} = \beta_{aabb}^{SS} = \beta_{bbaa}^{SS} (= (r_{SS}^R)^2 \beta_{cccc}^{SS})$$

$$\beta_{aaccc}^{SS} = \beta_{bccca}^{SS} = \beta_{caaac}^{SS} = \beta_{ccbcb}^{SS} (= r_{SS}^R \beta_{cccc}^{SS}), \beta_{cccc}^{SS} \quad (11)$$

CAHRS

$$\beta_{cccaa}^{SS} = \beta_{ccbbb}^{SS} (= r_{SS}^R \beta_{cccc}^{SS}), \beta_{aaccc}^{SS} = \beta_{bccca}^{SS} (= r_{SS,2}^{HR} \beta_{cccc}^{SS})$$

$$\beta_{caaaa}^{SS} = \beta_{caabb}^{SS} = \beta_{cbbaa}^{SS} = \beta_{cbbbb}^{SS} (= r_{SS,1}^{HR} r_{SS,2}^{HR} \beta_{cccc}^{SS})$$

$$\beta_{aaccc}^{SS} = \beta_{aacac}^{SS} = \beta_{bbccc}^{SS} = \beta_{bcbcc}^{SS} (= r_{SS,1}^{HR} \beta_{cccc}^{SS}), \beta_{cccc}^{SS}$$

$$\beta_{caaaa}^{SS} = \beta_{aacbb}^{SS} = \beta_{acaaa}^{SS} = \beta_{acabb}^{SS} = \beta_{bbbaa}^{SS} = \beta_{bbbbb}^{SS} =$$

$$\beta_{cbbaa}^{SS} = \beta_{cbbbb}^{SS} (= r_{SS,1}^{HR} r_{SS,2}^{HR} \beta_{cccc}^{SS}) \quad (12)$$

通过上述结果可知, 对于 $C_{\infty v}$ 对称类型分子基团的对称振动模式 A_1 , 关系式(11)中 3 个独立的 CARS 微观极化率张量元可以用 1 个比值参数 r_{SS}^R 进行描述, 关系式(12)中 6 个独立的 CAHRS 微观极化率张量元可以用 3 个比值参数 r_{SS}^R , $r_{SS,1}^{HR}$ 和 $r_{SS,2}^{HR}$ 进行描述, 从而对非零且独立的 CARS 及 CAHRS 微观极化率张量元进行进一步的简化。值得指出的是, 上面的分析过程也同样适用于其他对称类型的分子基团。

表 1 给出了化简前后 $C_{\infty v}$ 对称类型分子基团对称伸缩振动模式 A_1 的非零独立张量元数目的对比, 从中可以看出, 简化后的 CARS 及 CAHRS 微观极化率张量元之间相对关系较之前都有较大简化。

表 1 简化前后 $C_{\infty v}$ 对称类型分子基团
微观极化率张量元非零独立项对比

Table 1 Comparison of relative relations between micropolarizability tensor elements of $C_{\infty v}$ symmetrical type molecular groups before and after simplification

微观极化率张量元	分子基团 $AB(C_{\infty v})$	
$\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$	简化前非零独立项 简化后非零独立项	3 1
$\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$	简化前非零独立项 简化后非零独立项	6 3

通过上述方案, 我们将求解 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团的对称伸缩振动模式的 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元之间比值的问题转化为求解相同对称性分子基团的相同振动模式下拉曼和超拉曼微观极化率张量元微分之间比值的问题。因为拉曼光谱和超拉曼光谱的微观极化率张量元更容易通过实验测量数据得到, 降低了求解 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元之间比值的难度, 使得 CARS 和 CAHRS 的定量分析成为可能。

3 界面取向角的定量计算

根据上述讨论的 CARS 微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 之间的相对关系及前期工作中^[12]得到的微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 与

宏观感应率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 之间的关系, 再结合所研究分子基团的结构信息, 就可以得到 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 的相对简单的表达形式。CARS 的 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 与 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 的一般关系式如式(13)^[12]

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = N_S \sum_{i', j', k', l', \dots = a, b, c} \langle R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \rangle \beta_{ij'k'l'}^{(3)} \quad (13)$$

其中下标 i, j, k, l 和 i', j', k', l' 分别表示实验室坐标系 (x, y, z) 和分子坐标系 (a, b, c) 中所有可能的坐标, $R_{ii'}$ 是从分子坐标系到实验室坐标系的欧拉变换的矩阵元。分子取向的系综平均值定义如式(14)

$$\langle R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \dots \rangle = \frac{\int (R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} R_{ll'} \dots) \times e^{-U(\theta, \phi, \Psi)/kT} d\Omega}{\int e^{-U(\theta, \phi, \Psi)/kT} d\Omega} \quad (14)$$

其中 $U(\theta, \phi, \Psi)$ 是与分子取向角 (θ, ϕ, Ψ) 相对应的体系势能, k 是玻耳兹曼常数, T 是系统的温度, $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi d\Psi$ 是立体角 $\Omega(\theta, \phi, \Psi)$ 的微分元。通常, 有序分子体系中欧拉角 θ (定义为分子坐标系主轴 c 与实验室坐标系主轴 z 之间的夹角) 的分布为高斯分布或 δ 分布。

例如, 对于 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团 CH, 根据拉曼实验结果计算可得到的 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 之间相对比值 r_{SS}^R , 结合表达式(13), 可以将 CH 基团对称伸缩振动模式的宏观感应率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 简化成如式(15)的形式

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = N_S d_{ijkl}^{(3)} (1 + c_2^{(3)} \langle \cos^2 \theta \rangle + c_4^{(3)} \langle \cos^4 \theta \rangle) = N_S d_{ijkl}^{(3)} r_{ijkl}^{(3)}(\theta) \quad (15)$$

其中有 $d_{ijkl}^{(3)} \propto \beta_{ijkl}^{(3)}$ 。再利用 CARS 的宏观有效感应率 $\chi_{eff, IJK}^{(3)}$ 和宏观感应率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 之间的关系^[12], 可将宏观有效感应率 $\chi_{eff, IJK}^{(3)}$ 的表达式简化为

$$\chi_{eff, IJK}^{(3)} = N_S d_{IJK}^{(3)} (1 + c_2^{(3)} \langle \cos^2 \theta \rangle + c_4^{(3)} \langle \cos^4 \theta \rangle) = N_S d_{IJK}^{(3)} r_{IJK}^{(3)}(\theta) \quad (16)$$

其中 $d_{IJK}^{(3)}$ 为强度因子, $r_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 为三阶非线性光谱学的取向场泛函, $c_2^{(3)}$ 和 $c_4^{(3)}$ 为三阶非线性光谱学的广义取向参数, 它包含微观极化率张量元之间的比值信息、不同的实验构型信息和不同的偏振组合信息。

综上所述, CARS 信号的表达式可以写成

$$I(\omega_{CARS}) = A | \chi_{eff, IJK}^{(3)} |^2 I(\omega_1)^2 I(\omega_2) = A N_S^2 (d_{IJK}^{(3)})^2 R_{IJK}^{(3)}(\theta) I(\omega_1)^2 I(\omega_2) \quad (17)$$

其中有

$$R_{IJK}^{(3)}(\theta) = | r_{IJK}^{(3)}(\theta) |^2 = | 1 + c_2^{(3)} \langle \cos^2 \theta \rangle + c_4^{(3)} \langle \cos^4 \theta \rangle |^2 \quad (18)$$

$R_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 称为广义取向泛函, 直接反映 IJK 偏振组合下 CARS 信号与分子基团取向之间的关系。 $R_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 与分子基团取向角度的依赖关系由广义取向参数 $c_2^{(3)}$ 和 $c_4^{(3)}$ 决定。在 $c_2^{(3)} = 1$ 且 $c_4^{(3)} = 4$ 、 $c_2^{(3)} = 1$ 且 $c_4^{(3)} = -4$ 、 $c_2^{(3)} = -1$ 且 $c_4^{(3)} = 4$ 、 $c_2^{(3)} = -1$ 且 $c_4^{(3)} = -4$ 、 $c_2^{(3)} = 0.25$ 且 $c_4^{(3)} = 0.25$ 及 $c_2^{(3)} = 1$ 且 $c_4^{(3)} = 1$ 时, $R_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 随界面分子基团取向角度 θ 的变化规律模拟如图 3 所示。

随着实验构型的改变, 广义取向参数 $c_2^{(3)}$ 和 $c_4^{(3)}$ 的取值可以从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 。从图 3 的模拟曲线可以看出, 随着广义取向参数 $c_2^{(3)}$ 和 $c_4^{(3)}$ 的变化, 广义取向泛函 $R_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 随分子基团取向角 θ 变化的规律有显著差异, 这对于实验设计与

CARS 信号的分析都具有重要的作用。

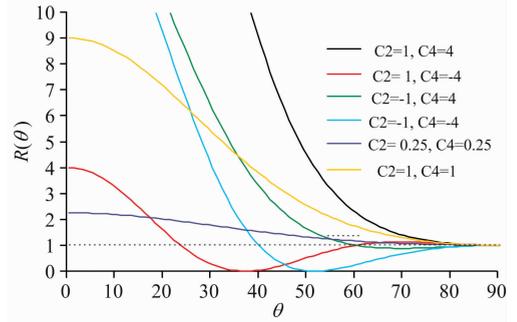


图 3 CARS 过程广义取向泛函随界面分子基团取向角度 θ 变化图

Fig. 3 Variation of generalized orientation functional in CARS process with angle of orientation of interfacial molecular groups

利用已知的 CARS 宏观有效感应率 $\chi_{eff, IJK}^{(3)}$ 与宏观感应率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 之间的关系、宏观感应率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 之间的关系以及 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团的 CARS 宏观感应率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 与微观极化率张量元 $\beta_{ij'k'l'}^{(3)}$ 之间的关系, 可以推导出 $\chi_{eff, IJK}^{(3)}$ 的具体表达式, 进而得到 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团的 CARS 过程的强度因子 $d_{IJK}^{(3)}$ 、广义取向泛函 $R_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 及广义取向参数 $c_2^{(3)}$ 和 $c_4^{(3)}$ 的表达式。下面我们以对射式实验构型的 CARS 过程中 $C_{\infty v}$ 对称类型分子基团的 $R_{PSP}^{(3)}(\theta)$ 为例进行推导, 其他对称类型分子基团的广义取向泛函 $R_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 可以进行类似地推导(这些结果, 我们将另文发表)。

利用文献中^[12] 已知的 CARS 宏观有效感应率 $\chi_{eff, PSP}^{(3)}$ 与宏观感应率张量元 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 之间的关系及 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团对称振动模式的 $\chi_{xyyz}^{(3, SS)}$ 和 $\chi_{zyyz}^{(3, SS)}$ 的表达式, 得到 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团对称振动模式的 CARS 宏观有效感应率 $\chi_{eff, PSP}^{(3)}$ 表达式为

$$\chi_{eff, PSP}^{(3, SS)} = N_S \frac{L_{xx}(\omega) L_{yy}^2(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2 \beta_{ccc}^{SS} (1 - R_{SS}^R)^2}{8} \left[1 + \left(\frac{4L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_2) \sin\Omega \sin\Omega_2}{L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2} - 2 \right) \langle \cos^2 \theta \rangle + \left(1 - \frac{4L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_2) \sin\Omega \sin\Omega_2}{L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2} \right) \langle \cos^4 \theta \rangle \right] \quad (19)$$

其中 R_{SS}^R 为拉曼微观极化率张量元微分的比值, 由表达式(19)可得

$$R_{PSP}^{(3, SS)}(\theta) = | r_{PSP}^{(3, SS)}(\theta) |^2 = \left[1 + \left(\frac{4L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_2) \sin\Omega \sin\Omega_2}{L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2} - 2 \right) \langle \cos^2 \theta \rangle + \left(1 - \frac{4L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_2) \sin\Omega \sin\Omega_2}{L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2} \right) \langle \cos^4 \theta \rangle \right] \quad (20)$$

$$c_{2, PSP}^{(3, SS)} = \frac{4L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_2) \sin\Omega \sin\Omega_2}{L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2} - 2 \quad (21)$$

$$c_{4, PSP}^{(3, SS)} = 1 - \frac{4L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_2) \sin\Omega \sin\Omega_2}{L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2} \quad (22)$$

$$d_{PSP}^{(3, SS)} = \frac{L_{xx}(\omega) L_{yy}^2(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \cos\Omega \cos\Omega_2 \beta_{ccc}^{SS} (1 - R_{SS}^R)^2}{8} \quad (23)$$

从表达式(21)和式(22)可知, 广义取向参数 $c_2^{(3)}$ 和 $c_4^{(3)}$ 与实验构型, 即入射角和出射角密切相关。

基于广义取向泛函 $R_{IJK}^{(3)}(\theta)$ 及广义取向参数, 我们就可以通过相同实验构型下两个不同偏振组合的 CARS 信号强度来定量分析界面分子取向的信息。设界面分子的取向分布为 σ 分布, 通过实验测量得到相同实验构型下两个不同偏振组合的 CARS 信号强度, 分别为

$$I_{IJK}(\omega) = A \left| \chi_{\text{eff}, IJK}^{(3)} \right|^2 I_{1, IJK}(\omega_1)^2 I_{2, IJK}(\omega_2) = AN_S^2 (d_{IJK}^{(3)})^2 \left| 1 + c_{2, IJK}^{(3)} \langle \cos^2 \theta \rangle + c_{4, IJK}^{(3)} \langle \cos^4 \theta \rangle \right|^2 I_{1, IJK}(\omega_1)^2 I_{2, IJK}(\omega_2) \quad (24)$$

$$I_{LMN}(\omega) = A \left| \chi_{\text{eff}, LMN}^{(3)} \right|^2 I_{1, LMN}(\omega_1)^2 I_{2, LMN}(\omega_2) = AN_S^2 (d_{LMN}^{(3)})^2 \left| 1 + c_{2, LMN}^{(3)} \langle \cos^2 \theta \rangle + c_{4, LMN}^{(3)} \langle \cos^4 \theta \rangle \right|^2 I_{1, LMN}(\omega_1)^2 I_{2, LMN}(\omega_2) \quad (25)$$

其中 $I_{IJK}(\omega)$ 和 $I_{LMN}(\omega)$ 为实验测量得到的 IJK 偏振组合和 LMN 偏振组合下的 CARS 信号强度, $I_{1, IJK}(\omega_1)$, $I_{2, IJK}(\omega_2)$, $I_{1, LMN}(\omega_1)$ 和 $I_{2, LMN}(\omega_2)$ 为两个偏振组合下实时监测的两束入射光的强度; $d_{IJK}^{(3)}$, $c_{2, IJK}^{(3)}$, $c_{4, IJK}^{(3)}$, $d_{LMN}^{(3)}$, $c_{2, LMN}^{(3)}$ 和 $c_{4, LMN}^{(3)}$ 可以从给定的实验构型, 偏振组合和研究体系计算得到。由表达式(24)和式(25)可得

$$\frac{I_{IJK}(\omega) I_{1, LMN}(\omega_1)^2 I_{2, LMN}(\omega_2)}{I_{LMN}(\omega) I_{1, IJK}(\omega_1)^2 I_{2, IJK}(\omega_2)} = \left(\frac{d_{IJK}^{(3)}}{d_{LMN}^{(3)}} \right)^2 \cdot \frac{\left| 1 + c_{2, IJK}^{(3)} \langle \cos^2 \theta \rangle + c_{4, IJK}^{(3)} \langle \cos^4 \theta \rangle \right|^2}{\left| 1 + c_{2, LMN}^{(3)} \langle \cos^2 \theta \rangle + c_{4, LMN}^{(3)} \langle \cos^4 \theta \rangle \right|^2} \quad (26)$$

从表达式(26)就可以计算界面分子的平均取向角 θ_0 。实验中偏振组合 IJK 和 LMN 选取的原则是选取信号最大的

两个偏振组合。如果通过实验准确地测量到三个偏振组合下的 CARS 信号强度, 就可以通过三个信号强度得到两个相对的比值来建立两个方程, 最终计算得到高斯分布的中心取向角 θ_1 和分布宽度 $\Delta\theta$ (假设界面分子的取向分布为高斯分布)。上面的分析过程也同样适用于其他对称类型的分子基团。

4 结 论

(1) 研究以 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团为例, 经过一系列理论推导, 得到 CARS 微观极化率张量元和 CAHRS 微观极化率张量元与拉曼微观极化率张量元微分及超拉曼微观极化率张量元微分的关系: CARS 微观极化率张量元 $\beta'_{ij'k'l'}$ 可以表示成拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 的乘积, CAHRS 的微观极化率张量元 $\beta'_{ij'k'l'm'}$ 表示成超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{ij'k'l'}$ 和拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 的乘积。

(2) 利用拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 之间的比值及超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{ij'k'l'}$ 之间的比值得到 CARS 微观极化率张量元 $\beta'_{ij'k'l'}$ 和 CAHRS 的微观极化率张量元 $\beta'_{ij'k'l'm'}$ 之间的比值, 从而简化了 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元之间的关系。

(3) 由简化的非零独立的 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元之间的关系, 推导出定量分析 CARS 和 CAHRS 的广义取向泛函以及广义取向参数, 由此可以得到界面分子的取向信息。

References

- [1] Simon L, Dan F, Gary R H, et al. Optics Letters, 2012, 37(10): 1652.
- [2] Erin S L, Simon L, Minbiao J, et al. Optics Letters, 2013, 38(20): 4154.
- [3] YANG Jie, LIU Jin-bo, CAO Ru, et al(杨杰, 刘金波, 曹睿, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(4): 1037.
- [4] Fu D, Xie X S. Anal. Chem., 2014, 86: 4115.
- [5] Uckermann O, Galli R, Tamosaityte S, et al. PLoS One, 2014, 9: e107115.
- [6] Lu F K, Calligaris D, Olubiyi O I, et al. Cancer Res., 2016, 76(12): 3451.
- [7] Cheng J X, Xie X S. Science, 2015, 350: aaa8870.
- [8] Ji M, Lewis S, Camelo-Piragua S, et al. Sci. Transl. Med., 2015, 309: 309ra163.
- [9] Fumero G, Batignani G, Dorfman K E, et al. Chem. Phys. Chem., 2015, 16(16): 3438.
- [10] Zhang Z, Bennett K, Chernyak V, et al. J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8(14): 3387.
- [11] Fu D, Lu F K, Zhang X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134: 3623.
- [12] WANG Yuan, CUI Zhi-feng, WANG Hong-fei(汪源, 崔执凤, 王鸿飞). Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报), 2007, (20): 449.
- [13] Wang H F, Velarde L, Gan W, et al. Annu. Rev. Phys. Chem., 2015, 66: 189.
- [14] Shen Y R. The Principles of Nonlinear Optics. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [15] Lee S H, Wang J, Krimm S, et al. J. Phys. Chem. A, 2006, 110: 7035.

A Simplified Method of Microscopic Hyperpolarizability of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy and Coherent Anti-Stokes Hyper-Raman Spectroscopy- $C_{\infty v}$ Symmetry

WANG Yuan¹, ZHANG Zhen^{2*}, GUO Yuan^{2,3}

1. Institute of Technology, University of Sanya, Sanya 572022, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100010, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) and Coherent Anti-Stokes Hyper-Raman Spectroscopy (CAHRS) are widely used in the study of molecular interfaces and biological membrane surfaces. However, for such a higher order nonlinear optical process, the number of molecular microscopic polarization tensor elements are so large and the relationships is so complex that the quantitative analysis of CARS and CAHRS is more difficult. In this paper, we present the simplified scheme for microscopic hyperpolarizability tensor elements of CARS and CAHRS. First, the CARS microscopic hyperpolarizability tensor elements $\beta'_{ij'k'l'}$ are expressed as the product of the differentiation of Raman microscopic polarizability tensor $\alpha'_{ij'}$. Then the CAHRS microscopic hyperpolarizability tensor elements $\beta'_{ij'k'l'm'}$ are expressed as the product of the differentiation of Raman microscopic polarizability tensor $\alpha'_{ij'}$ and the differentiation of hyper Raman microscopic polarizability tensor $\beta'_{i'jk'}$. The ratios between the $\beta'_{ij'k'l'}$ and the ratios between the $\beta'_{i'jk'}$ are then obtained from the ratios of $\alpha'_{ij'}$ and the ratios of $\beta'_{i'jk'}$. Using these relationships between the microscopic hyperpolarizability tensor elements of CARS and CAHRS obtained in this paper, the generalized orientational functional and generalized orientational parameters of CARS and CAHRS are obtained and ready to be used for quantitative analysis of interfacial molecular orientation information.

Keywords Coherent anti-stokes Raman spectroscopy; Coherent anti-stokes hyper-Raman spectroscopy; Microscopic hyperpolarizability; Molecular orientation; Quantitative analysis

(Received Dec. 11, 2017; accepted Apr. 30, 2018)

* Corresponding author