

# 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- $C_{3v}$ 对称性

汪源<sup>1</sup>, 张贞<sup>2\*</sup>, 郭源<sup>2,3</sup>

1. 三亚学院理工学院, 海南 三亚 572022
2. 北京分子科学国家研究中心, 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(CAHS)已经广泛应用于分子的光谱特性、肿瘤细胞的结构及分子反应动力学等问题的研究。对这种复杂的高阶非线性光谱进行定量分析所面临的主要难题是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。在前期报道的  $C_{\infty v}$  对称性分子基团的 CARS 和 CAHS 的微观极化率张量元简化方案的基础上, 对分子对称性更加复杂的  $C_{3v}$  对称性的分子基团的 CARS 和 CAHS 的微观极化率张量元进行简化, 为定量分析  $C_{3v}$  对称性分子基团的 CARS 和 CAHS 光谱信息提供必要的理论基础。首先将 CARS 微观极化率张量元  $\beta_{i'j'k'l'}$  表示为拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  的乘积, CAHS 微观极化率张量元  $\beta_{i'j'k'l'm'}$  表示为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。用  $\alpha'_{i'j'}$  和  $\beta'_{i'j'k'}$  之间的比值关系简化  $\beta_{i'j'k'l'}$  和  $\beta_{i'j'k'l'm'}$  之间比值。对于  $C_{3v}$  对称类型分子基团的对称振动模式  $A_1$ , 9 个非零且 3 个独立的 CARS 微观极化率张量元可以用  $\alpha'_{i'j'}$  之间的 1 个比值参数  $R_{ij}^s$  进行描述, 21 个非零且 6 个独立的 CAHS 微观极化率张量元可以用  $\alpha'_{i'j'}$  之间及  $\beta'_{i'j'k'}$  之间的 3 个比值参数  $R_{ij}^s$ ,  $R_{ijk}^{st,1}$  和  $R_{ijk}^{st,2}$  进行描述。然后利用键极化加和模型方法, 通过计算  $C_{3v}$  对称性分子基团中的各个单键与单键之间的耦合关系, 得到  $C_{3v}$  对称性分子基团的对称伸缩振动模式  $A_1$  所对应的所有超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'}$  分量的比值, 结合文献中给出的拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  分量的比值, 进一步简化  $C_{3v}$  对称性分子基团 CARS 和 CAHS 微观极化率张量元之间的关系。从这些简化了的 CARS 和 CAHS 微观极化率张量元之间的关系, 可以进一步简化 CARS 和 CAHS 信号及广义取向泛函  $R_{ijk}(\theta)$  的表达式, 得到  $R_{ijk}(\theta)$  随界面分子基团取向角度  $\theta$  的变化规律。此外, 也详细推导了  $C_{3v}$  对称性分子基团对射式实验构型 CAHS 过程的强度因子  $d_{ijk}$ 、广义取向泛函  $R_{ijk}(\theta)$  及广义取向参数  $c_2$  和  $c_4$  的表达式, 为定量分析界面分子取向信息奠定了理论基础。

**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; 键极化加和模型; 分子取向; 定量分析;  $C_{3v}$  对称性

**中图分类号:** O657.37      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1382-06

## 引言

近年来, 三阶非线性光谱技术——相干反斯托克斯拉曼光谱(coherent anti-stokes Raman spectroscopy, CARS)<sup>[1-3]</sup>及其成像技术<sup>[4-8]</sup>以及四阶非线性光谱技术——相干反斯托克

斯超拉曼光谱(coherent anti-stokes hyper-Raman spectroscopy, CAHS)<sup>[9-10]</sup>已经广泛用于研究分子的光谱特性、肿瘤细胞的结构及分子反应动力学。作为四阶非线性光学过程, CAHS 具有与生俱来的界面选择性, 因此可以用来对界面和生物膜上分子进行研究。尽管三阶的 CARS 不具有界面选择性<sup>[11]</sup>, 但用其开展细胞膜分子结构的研究仍然具有其独

收稿日期: 2018-12-05, 修订日期: 2019-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21503235, 21673251, 21773258), 海南省自然科学基金项目(119MS074), 三亚市院地科技合作项目(2018YD08)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

特的优势<sup>[4-8]</sup>。

虽然在界面科学研究领域, 红外光谱(IR)及和频振动光谱(SFG-VS)是目前广为使用的技术手段, 但 CARS 和 CAHRS 在实验中不需要红外波段的激光脉冲这一特点可以很好地解决 IR 及 SFG 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信号损失的难题。这对于界面问题的研究具有更加重要的意义。

在高阶非线性光学过程中, 由于微观极化率张量元数量随非线性光学过程阶数的增加呈指数倍的增加, 因此对于 CARS 和 CAHRS 实验信号进行定量分析的关键问题就是如何对非零的三、四阶微观极化率张量元进行化简。我们在前期的工作<sup>[12]</sup>中报道了  $C_{\infty v}$  对称性分子基团的 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元进行简化的方案。对于其他对称性分子基团非零张量元的化简结果, 可以用类似的方法得出。与  $C_{\infty v}$  对称的分子基团相比,  $C_{3v}$  对称的分子基团的非零张量元之间的关系更加复杂。 $C_{\infty v}$  对称的分子基团 CAHRS 的 243 个微观极化率张量元  $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$  中非零张量元有 6 个独立项, 而  $C_{3v}$  对称性的分子基团有 17 个独立项<sup>[12]</sup>。所以, 有必要探索新的方案对其进行简化。本文给出  $C_{3v}$  对称性分子基团的 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元简化方案。

### 1 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元的关系简化

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, 我们前期的工作<sup>[12]</sup>对电偶极近似下共振增强时 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元  $\beta_{ij'k'l'm'}^{(3)}$  和  $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$  进行了详细的分析, 得到式(1)和式(2)

$$\beta_{ij'k'l'm'}^{(3)} \propto (\alpha'_{ij'})^* \alpha'_{k'l'm'} \quad (1)$$

$$\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)} \propto (\beta'_{ij'k'})^* \alpha'_{l'm'} \quad (2)$$

以上两式角标的物理意义, 在文献<sup>[12]</sup>中已经给出, 这里不在赘述。满足  $C_{3v}$  对称性分子基团  $AB_3$  的分子坐标系如图 1 所示, (a, b, c) 表示分子坐标系, ( $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$ ) 表示分子键  $AB_i$  的键坐标系 ( $i=1, 2, 3$ ),  $\Delta r_i$  代表分子键  $AB_i$  在键长方向 ( $\zeta_i$  轴) 上的振动矢量。从图 1 可知, 分子基团  $AB_3$  有两

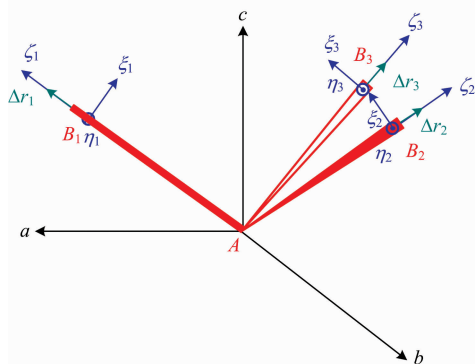


图 1  $C_{3v}$  对称性分子基团的分子坐标系  
Fig. 1 Molecular coordinate system of  $C_{3v}$  symmetric molecular group

种伸缩振动模式: 对称伸缩振动模式  $A_1$  和反对称伸缩振动模式 E。

对于对称伸缩振动模式  $A_1$ , 不为零的拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{ij'}$  和超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{ij'k'}$  的关系可推导如式(3)和式(4)

Raman

$$\alpha'_{aa}^{SS} = \alpha'_{bb}^{SS} (= R_{SS}^R \alpha'_{cc}^{SS}), \alpha'_{cc}^{SS} \quad (3)$$

Hyper-Raman

$$\begin{aligned} \beta'_{aac}^{SS} &= \beta'_{aca}^{SS} = \beta'_{bbc}^{SS} = \beta'_{cbb}^{SS} (= R_{SS,2}^{HR} \beta'_{ccc}^{SS}), \beta'_{ccc}^{SS} \\ \beta'_{aaa}^{SS} &= -\beta'_{bbb}^{SS} = -\beta'_{bab}^{SS} = -\beta'_{bba}^{SS} (= R_{SS,3}^{HR} \beta'_{ccc}^{SS}), \\ \beta'_{caa}^{SS} &= \beta'_{abb}^{SS} (= R_{SS,1}^{HR} \beta'_{ccc}^{SS}) \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $R_{SS}^R$  为拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{ij'}$  之间的比值,  $R_{SS,1}^{HR}$ ,  $R_{SS,2}^{HR}$  和  $R_{SS,3}^{HR}$  为超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{ij'k'}$  之间的比值, 它们都为实数。

利用关系式(1)—式(4), 可得  $C_{3v}$  对称类型分子基团对称振动模式  $A_1$  的 CARS 微观极化率张量元  $\beta_{ij'k'l'm'}^{(3)}$  之间及 CAHRS 微观极化率张量元  $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$  之间的关系。比如 CARS 微观极化率张量元  $\beta_{aac}^{SS}$  和 CAHRS 微观极化率张量元  $\beta_{aac}^{SS}$  可表示为

$$\beta_{aac}^{SS} \propto (\alpha'_{aa})^* \alpha'_{cc} = R_{SS}^R (\alpha'_{cc})^* \alpha'_{cc} \propto R_{SS}^R \beta_{ccc}^{SS} \quad (5)$$

$$\beta_{aac}^{SS} \propto (\beta'_{aac})^* \alpha'_{cc} = R_{SS,2}^{HR} (\beta'_{ccc})^* \alpha'_{cc} \propto R_{SS,2}^{HR} \beta_{ccc}^{SS} \quad (6)$$

同理, 可以得出所有非零的  $\beta_{ij'k'l'm'}^{(3)}$  之间及  $\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$  之间的关系。由此可知, 对于  $C_{3v}$  对称类型分子基团的对称振动模式  $A_1$ , 9 个非零且 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, 21 个非零且 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, 使得对非零且独立的 CARS 及 CAHRS 微观极化率张量元得到进一步的简化。上述分析同样适用于  $C_{3v}$  对称类型分子基团的反对称振动模式 E 以及其他对称类型的分子基团。

表 1 给出了简化前后  $C_{3v}$  对称类型分子基团对称伸缩振动模式  $A_1$  和反对称伸缩振动模式 E 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有进一步的简化。

表 1 简化前后  $C_{3v}$  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  $C_{3v}$  symmetrical type molecular groups before and after simplification

微观极化率张量元		对称伸缩振动模式 $A_1$	反对称伸缩振动模式 E
$\beta_{ij'k'l'm'}^{(3)}$	简化前非零独立项	3	2
	简化后非零独立项	1	1
$\beta_{ij'k'l'm'}^{(4)}$	简化前非零独立项	6	6
	简化后非零独立项	3	6

通过上述方案, 可以将求解  $C_{3v}$  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,这样就降低了求解 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元之间比值的难度,有利于对 CARS 和 CAHRS 的定量分析。下面我们用键极化加和模型(bond additivity model, BAM)求解分子基团的超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'}$  之间的比值。

## 2 超拉曼微观极化率张量元微分比值的求解

BAM 方法是目前最广泛使用的定量分析和频振动光谱的方法。通过 BAM 方法能得到各种对称类型分子的拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  之间的比值。该方法能对分子基团进行对称性分析,把分子基团中每个单键( $C_{\infty v}$  对称类型)的伸缩振动所对应的拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  耦合起来,得到对应分子基团各简正振动模式的拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  之间的比值<sup>[13]</sup>。在前期的工作<sup>[12]</sup>中我们已讨论了  $C_{\infty v}$  对称类型分子基团的拉曼和超拉曼微观极化率张量元微分之间比值的问题。在此基础上,将通过 BAM 方法,得到  $C_{3v}$  对称性分子基团的超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'}$  之间的比值关系,从而进一步简化 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元。

$C_{3v}$  对称性分子基团  $AB_3$  如图 1 所示,简正模式的折合质量  $G_{A_1}$  和  $G_E$  为<sup>[13]</sup>

$$G_{A_1} = (1 + 2\cos\tau)/M_A + 1/M_B \quad (7)$$

$$G_E = (1 - \cos\tau)/M_A + 1/M_B \quad (8)$$

其中,  $\tau$  为三个单键 AB 的四面体角,  $M_A$  和  $M_B$  为原子 A 和 B 的质量。简正坐标  $Q_{A_1}$ ,  $Q_{E,a}$  和  $Q_{E,b}$  的定义如式(9)一式(11)<sup>[13]</sup>

$$Q_{A_1} = (|\Delta r_1| + |\Delta r_2| + |\Delta r_3|) / \sqrt{3G_{A_1}} \quad (9)$$

$$Q_{E,a} = (2|\Delta r_1| - |\Delta r_2| - |\Delta r_3|) / \sqrt{6G_E} \quad (10)$$

$$Q_{E,b} = (|\Delta r_2| - |\Delta r_3|) / \sqrt{2G_E} \quad (11)$$

其中  $|\Delta r_i|$  为单键  $AB_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 沿着键坐标系( $\xi, \eta, \zeta$ ) 中  $\zeta$  轴的振动矢量  $\Delta r$  的模。从表达式(9)一式(11)可得  $|\Delta r_i|$  表达式, 其中

$$|\Delta r_1| = \frac{1}{3}(Q_{A_1}\sqrt{3G_{A_1}} + Q_{E,a}\sqrt{6G_E}) \quad (12)$$

振动矢量  $\Delta r_1$  在分子坐标系中的投影分量分别为

$$(\Delta r_1)_a = |\Delta r_1| \sin\tau, (\Delta r_1)_b = 0, (\Delta r_1)_c = -|\Delta r_1| \cos\tau \quad (13)$$

其中,  $|\Delta r_2|$  和  $|\Delta r_3|$  的表达式及  $\Delta r_2$  和  $\Delta r_3$  在分子坐标系中的投影分量可以同理得出。

按照分子基团偶极矩的定义, 键  $AB_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 在键坐标系中偶极矩的三个分量可表达如式(14)一式(16)

$$\mu_{\xi_i} = \beta_0 (r_{SS,2}^{HR} E_{\xi_i} E_{\xi_i} + r_{SS,2}^{HR} E_{\xi_i} E_{\xi_i}) |\Delta r_i| = 2\beta_0 r_{SS,2}^{HR} E_{\xi_i} E_{\xi_i} |\Delta r_i| \quad (14)$$

$$\mu_{\eta_i} = \beta_0 (r_{SS,2}^{HR} E_{\xi_i} E_{\eta_i} + r_{SS,2}^{HR} E_{\eta_i} E_{\xi_i}) |\Delta r_i| = 2\beta_0 r_{SS,2}^{HR} E_{\xi_i} E_{\eta_i} |\Delta r_i| \quad (15)$$

$$\mu_{\zeta_i} = \beta_0 (r_{SS,1}^{HR} E_{\xi_i} E_{\xi_i} + r_{SS,1}^{HR} E_{\eta_i} E_{\eta_i} + E_{\zeta_i} E_{\zeta_i}) |\Delta r_i| \quad (16)$$

其中  $\beta_0 = (\partial\beta_{\xi\xi}^{HR}/\partial\Delta\xi)_0$ ,  $r_{SS,1}^{HR}$  和  $r_{SS,2}^{HR}$  为单键  $AB(C_{\infty v}$  对称性) 的超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'}$  之间的比值<sup>[12]</sup>, 因为三个单键除了取向以外完全相同, 所以具有相同的  $\beta_0$ ,  $r_{SS,1}^{HR}$  和  $r_{SS,2}^{HR}$ ;  $E_{\xi_i}$ ,  $E_{\eta_i}$  和  $E_{\zeta_i}$  代表外界光场在各自键坐标系中的投影。将三个键的偶极矩投影到分子坐标系中并加和, 得到

$$\mu_a = \mu_{\xi_1} \cos\tau + \mu_{\xi_2} \sin\tau - \frac{1}{2}\mu_{\xi_3} \cos\tau + \frac{\sqrt{3}}{2}\mu_{\eta_2} - \frac{1}{2}\mu_{\eta_3} \sin\tau - \frac{1}{2}\mu_{\xi_3} \cos\tau - \frac{\sqrt{3}}{2}\mu_{\eta_3} - \frac{1}{2}\mu_{\xi_3} \sin\tau \quad (17)$$

$$\mu_b = -\mu_{\eta_1} + \frac{\sqrt{3}}{2}\mu_{\xi_2} \cos\tau + \frac{1}{2}\mu_{\eta_2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\mu_{\xi_2} \sin\tau - \frac{\sqrt{3}}{2}\mu_{\xi_3} \cos\tau + \frac{1}{2}\mu_{\eta_3} - \frac{\sqrt{3}}{2}\mu_{\xi_3} \sin\tau \quad (18)$$

$$\mu_c = \mu_{\xi_1} \sin\tau - \mu_{\xi_2} \cos\tau + \mu_{\xi_3} \sin\tau - \mu_{\xi_2} \cos\tau + \mu_{\xi_3} \sin\tau - \mu_{\xi_3} \cos\tau \quad (19)$$

将表达式(14)一式(16)代入式(17)一式(19)中, 并与分子坐标系中的偶极矩表达式  $\mu_i = \sum_{j', k'=a, b, c} \beta'_{i'j'k'} E_j E_k$  进行比较即可得  $\beta'_{i'j'k'}$  的表达式, 例如

$$\beta_{cc} = -\beta_0 (|\Delta r_1| + |\Delta r_2| + |\Delta r_3|) \cdot \cos\tau (\cos^2\tau + r_{SS,1}^{HR} \sin^2\tau + 2r_{SS,2}^{HR} \sin^2\tau) \quad (20)$$

$$\beta_{ac} = \beta_{ca} = \beta_0 \left( |\Delta r_1| - \frac{1}{2} |\Delta r_2| - \frac{1}{2} |\Delta r_3| \right) \cdot$$

$$r_{SS,2}^{HR} \cos\tau + \beta_0 \left( |\Delta r_1| + \frac{1}{4} |\Delta r_2| + \frac{1}{4} |\Delta r_3| \right) \cdot \cos\tau (r_{SS,1}^{HR} \sin^2\tau - 2r_{SS,2}^{HR} \cos^2\tau - \sin^2\tau) \quad (21)$$

将  $|\Delta r_1|$ ,  $|\Delta r_2|$  和  $|\Delta r_3|$  的表达式代入  $\beta'_{i'j'k'}$  的表达式, 并将所得的  $\beta'_{i'j'k'}$  对  $C_{3v}$  对称性分子基团  $AB_3$  对称伸缩振动模式  $A_1$  的简正坐标  $Q_{A_1}$  求导, 即可得到属于  $C_{3v-A_1}$  振动模式不为零的超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'}$  的表达式及其之间的比值  $R_{SS,1}^{HR}$ ,  $R_{SS,2}^{HR}$  和  $R_{SS,3}^{HR}$ , 例如

$$\beta'_{acc}^{SS} = \beta'_{aca}^{SS} = \beta'_{bcb}^{SS} = \beta'_{cba}^{SS} = \frac{1}{2}\beta_0 \sqrt{3G_{A_1}} \cos\tau [(r_{SS,1}^{HR} - 1)\sin^2\tau - 2r_{SS,2}^{HR} \cos^2\tau] \quad (22)$$

$$\beta'_{cc}^{SS} = -\beta_0 \sqrt{3G_{A_1}} \cos\tau (\cos^2\tau + r_{SS,1}^{HR} \sin^2\tau + 2r_{SS,2}^{HR} \sin^2\tau) \quad (23)$$

$$R_{SS,2}^{HR} = \frac{\beta'_{acc}^{SS}}{\beta'_{cc}^{SS}} = \frac{\tan^2\tau + r_{SS,1}^{HR}(\tan^2\tau + 2) - 2r_{SS,2}^{HR} \tan^2\tau}{2(1 + r_{SS,1}^{HR} \tan^2\tau + 2r_{SS,2}^{HR} \tan^2\tau)} \quad (24)$$

将所得的  $\beta'_{i'j'k'}$  对  $C_{3v}$  对称性分子基团  $AB_3$  反对称伸缩振动模式 E 的简正坐标  $Q_E$  求导, 即可得到属于  $C_{3v-E}$  振动模式不为零的超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'}$  的表达式及其之间的比值。

文献<sup>[13]</sup>通过 BAM 方法讨论的  $C_{3v}$  对称性分子基团  $AB_3$  拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  之间的比值进行过详细的讨论, 本文不再烦述。

将表达式(24)代入关系式(6)中, 可得

$$\beta_{acc}^{SS} = \frac{\tan^2\tau + r_{SS,1}^{HR}(\tan^2\tau + 2) - 2r_{SS,2}^{HR} \tan^2\tau}{2(1 + r_{SS,1}^{HR} \tan^2\tau + 2r_{SS,2}^{HR} \tan^2\tau)} \beta_{ccc}^{SS} \quad (25)$$

通过拉曼和超拉曼实验得到的微观极化率张量元微分之间的比值, 即可确定  $C_{3v}$  对称性分子基团及其他对称性分子

基团的 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元之间的相对比值。

### 3 界面取向角的定量计算

对于  $C_{3v}$  对称性分子基团  $CH_3$ ，根据拉曼及超拉曼实验结果计算可得到的 CAHRS 微观极化率张量元  $\beta_{i'j'k'l'm'}$  之间相对比值，结合  $\beta_{i'j'k'l'm'}$  与 CAHRS 宏观感应率张量元  $\chi_{ijklm}^{(4)}$  之间及 CAHRS 宏观有效感应率  $\chi_{eff, IJK}^{(4)}$  和  $\chi_{ijklm}^{(4)}$  之间的关系，可将  $C_{3v}$  对称性分子基团  $AB_3$  的对称和反对称伸缩振动模式的 CAHRS 宏观有效感应率  $\chi_{eff, IJK}^{(4)}$  简化成如式(26)的形式

$$\chi_{eff, IJK}^{(4)} = N_S d_{IJK}^{(4)} (\langle \cos \theta \rangle + c_3^{(4)} \langle \cos^3 \theta \rangle + c_5^{(4)} \langle \cos^5 \theta \rangle) = N_S d_{IJK}^{(4)} r_{IJK}^{(4)}(\theta) \quad (26)$$

其中  $d_{IJK}^{(4)}$  为强度因子，对于对称伸缩振动模式有  $d_{IJK}^{(4)} \propto \beta_{cccc}^{(4), SS}$ ，对于反对称伸缩振动模式有  $d_{IJK}^{(4)} \propto \beta_{aaac}^{(4), AS}$ ； $r_{IJK}^{(4)}(\theta)$  为四阶非线性光谱学的取向场泛函； $c_3^{(4)}$  和  $c_5^{(4)}$  为四阶非线性光谱学的广义取向参数，由微观极化率张量元之间比值、实验构型和偏振组合等信息共同决定。上面分析过程也同样适用于其他对称类型的分子基团。

CAHRS 信号的表达式为

$$I(\omega_{CAHRS}) = A |\chi_{eff, IJK}^{(4)}|^2 I(\omega_1)^3 I(\omega_2) = AN_S^2 (d_{IJK}^{(4)})^2 R_{IJK}^{(4)}(\theta) I(\omega_1)^3 I(\omega_2) \quad (27)$$

$$R_{IJK}^{(4)}(\theta) = |r_{IJK}^{(4)}(\theta)|^2 = |\langle \cos \theta \rangle + c_3^{(4)} \langle \cos^3 \theta \rangle + c_5^{(4)} \langle \cos^5 \theta \rangle|^2 \quad (28)$$

$R_{IJK}^{(4)}(\theta)$  直接反映 CAHRS 信号与分子基团取向之间的关系，称为广义取向泛函。 $R_{IJK}^{(4)}(\theta)$  对分子基团取向角度  $\theta$  的依赖关

$$R_{SPS}^{(4), SS}(\theta) = |r_{SPS}^{(4), SS}(\theta)|^2 = |\langle \cos \theta \rangle + c_3^{(4), SPS} \langle \cos^3 \theta \rangle + c_5^{(4), SPS} \langle \cos^5 \theta \rangle|^2 \quad (30)$$

$$c_3^{(4), SPS} = \frac{L_{zz}^2(\omega_1) \sin^2 \Omega_1 (1 - 2R_{SS,1}^{HR} - 2R_{SS,2}^{HR}) - 4L_{xx}^2(\omega_1) \cos^2 \Omega_1 (1 - 2R_{SS,1}^{HR})}{L_{zz}^2(\omega_1) \sin^2 \Omega_1 R_{SS,2}^{HR} + 2L_{xx}^2(\omega_1) \cos^2 \Omega_1 (1 - 2R_{SS,1}^{HR} + R_{SS,2}^{HR})} \quad (31)$$

$$c_5^{(4), SPS} = \frac{(2L_{xx}^2(\omega_1) \cos^2 \Omega_1 - L_{zz}^2(\omega_1) \sin^2 \Omega_1) (1 - 2R_{SS,1}^{HR} - R_{SS,2}^{HR})}{L_{zz}^2(\omega_1) \sin^2 \Omega_1 R_{SS,2}^{HR} + 2L_{xx}^2(\omega_1) \cos^2 \Omega_1 (1 - 2R_{SS,1}^{HR} + R_{SS,2}^{HR})} \quad (32)$$

$$d_{SPS}^{(4), SS} = -\frac{1}{8} \beta_{cccc}^{SS} L_{yy}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \Omega_1 (1 - R_{SS}^R) [L_{zz}^2(\omega_1) \sin^2 \Omega_1 R_{SS,2}^{HR} + 2L_{xx}^2(\omega_1) \cos^2 \Omega_1 (1 - 2R_{SS,1}^{HR} + R_{SS,2}^{HR})] \quad (33)$$

从上述的表达式可知，广义取向参数与实验的入射角和出射角密切相关。

基于广义取向泛函  $R_{IJK}^{(4)}(\theta)$  及广义取向参数就可通过相同实验构型下两个不同偏振组合的 CAHRS 信号强度来定量分析界面分子取向的信息。

### 4 结论

(1) 以  $C_{3v}$  对称性分子基团为例，利用拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  之间的比值及超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'l'}$  之间的比值得到 CARS 微观极化率张量元  $\beta_{i'j'k'l'}$  和 CAHRS 的微观极化率张量元  $\beta_{i'j'k'l'm'}$  之间的比值，从而简化

系由  $c_3^{(4)}$  和  $c_5^{(4)}$  决定，变化规律模拟如图 2 所示。从图 2 模拟曲线可以看出，随着  $c_3^{(4)}$  和  $c_5^{(4)}$  的变化， $R_{IJK}^{(4)}(\theta)$  随分子基团取向角  $\theta$  变化的规律差别非常明显，这些差别对于实验的设计与 CAHRS 信号的分析都具有重要的作用。

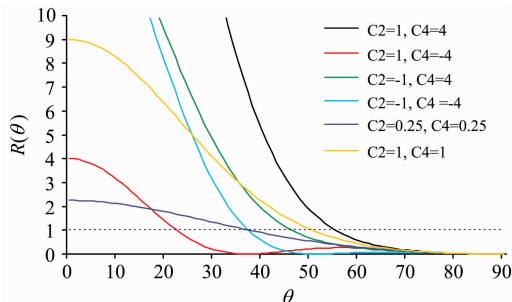


图 2 CAHRS 过程广义取向泛函随界面分子基团取向角度  $\theta$  变化图

Fig. 2 Variation of generalized orientation functional in CAHRS process with angle of orientation of interfacial molecular groups

利用文献[12]中已有的 CAHRS 宏观有效感应率  $\chi_{eff, SPS}^{(4)}$  与宏观感应率张量元  $\chi_{ijklm}^{(4)}$  之间的关系，得到  $C_{3v}$  对称性分子基团对称振动模式 A1 的 CAHRS 宏观有效感应率  $\chi_{eff, SPS}^{(4)}$  表达式为

$$\chi_{eff, SPS}^{(4), SS} = N_S d_{SPS}^{(4), SS} r_{SPS}^{(4), SS}(\theta) = N_S d_{SPS}^{(4), SS} (\langle \cos \theta \rangle + c_3^{(4), SPS} \langle \cos^3 \theta \rangle + c_5^{(4), SPS} \langle \cos^5 \theta \rangle) \quad (29)$$

其中广义取向泛函  $R_{SPS}^{(4), SS}(\theta)$ ，广义取向参数  $c_3^{(4), SPS}$  及  $c_5^{(4), SPS}$ ，强度因子  $d_{SPS}^{(4), SS}$  结果为

了 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元之间的关系。

(2) 利用键极化加和模型方法，通过计算  $C_{3v}$  对称性分子基团中的各个单键与单键之间的耦合关系，求得  $C_{3v}$  对称性分子基团的对称伸缩振动模式 A1 所对应的所有超拉曼微观极化率张量元微分  $\beta'_{i'j'k'l'}$  分量的比值，结合文献[13]中给出的拉曼微观极化率张量元微分  $\alpha'_{i'j'}$  分量的比值，进一步简化了  $C_{3v}$  对称性分子基团 CARS 和 CAHRS 微观极化率张量元之间的关系。

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

## References

- [ 1 ] Jukka S, Friederike G, Mervi L, et al. *Biotechnol. J.*, 2019, 14: 1800413.
- [ 2 ] Zirak P, Matz G, Messerschmidt B, et al. *APL Photonics*, 2018, 3: 092409.
- [ 3 ] Keigo H, Shuichiro F, Taichi F, et al. *APL Photonics*, 2018, 3: 092407.
- [ 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: 1054.
- [ 8 ] Ji M, Lewis S, Camelo-Piragua S, et al. *Sci. Transl. Med.*, 2015, 7(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(8): 3623.
- [12] WANG Yuan, ZHANG Zhen, GUO Yuan(汪源, 张贞, 郭源). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(2): 365.
- [13] Wu Hui, Zhang Wenkai, Gan Wei, et al. *J. Chem. Phys.*, 2006, (125): 133203.

## A Simplified Method of Microscopic Hyperpolarizability of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy and Coherent Anti-Stokes Hyper-Raman Spectroscopy- $C_{3v}$ Symmetry

WANG Yuan<sup>1</sup>, ZHANG Zhen<sup>2\*</sup>, GUO Yuan<sup>2,3</sup>

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

2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), 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) recently have been widely used in the study of the spectral properties of molecules, the structure of tumor cells and the dynamics of molecular reactions. However, the main difficulty in quantitative analysis CARS and CAHRS is that the number of molecular, microscopic hyperpolarizability tensors in the high order nonlinear optical process are large and the relationships are complex. Our previous work has reported the simplification scheme for CARS and CAHRS microscopic hyperpolarizability tensor elements based on the  $C_{\infty v}$  molecular symmetry. In this paper, we present the simplified scheme for microscopic hyperpolarizability tensor elements of CARS and CAHRS belonging to the  $C_{3v}$  symmetry. First, the tensor elements  $\beta'_{i'j'k'l'}$  of the CARS microscopic hyperpolarizability are expressed as the product of the differentiation of Raman microscopic polarizability tensor  $\alpha'_{i'j'}$ . The CAHRS microscopic hyperpolarizability tensor elements  $\beta'_{i'j'k'l'm'}$  are expressed as the product of the differentiation of Raman microscopic polarizability tensor  $\alpha'_{i'j'}$  and the differentiation of hyper Raman microscopic polarizability tensor  $\beta'_{i'j'k'}$ . The ratio between  $\beta'_{i'j'k'l'}$  and  $\beta'_{i'j'k'l'm'}$  can be simplified by using the ratio between  $\alpha'_{i'j'}$  and  $\beta'_{i'j'k'}$ . For the symmetric vibrational mode A1 of  $C_{3v}$  symmetric type molecular groups, 9 non-zero and 3 independent CARS microscopic hyperpolarizability tensors can be described by a ratio between  $R_{SS}^R$  and  $\alpha'_{i'j'}$ , and 21 non-zero and 6 independent CAHRS microscopic hyperpolarizability tensors can be described by three ratios of  $R_{SS}^R$ ,  $R_{SS,1}^{HR}$  and  $R_{SS,2}^{HR}$  between  $\alpha'_{i'j'}$  and  $\beta'_{i'j'k'}$ . Then, the Bond Additivity Model method is used to calculate the coupling between every single bond in the  $C_{3v}$  symmetric molecular group, from which the ratio of hyper Raman microscopic polarizability tensor differential  $\beta'_{i'j'k'}$  for the symmetric vibrational mode A1 of  $C_{3v}$  symmetric type molecular groups is obtained. Combined with the ratio of the Raman microscopic polarizability tensor differential  $\alpha'_{i'j'}$  component given in the literature, the relationship between the CARS and CAHRS microscopic hyperpolarizability tensors of  $C_{3v}$  symmetry molecular group is further simplified. These relationships between the microscopic hyperpolarizability tensor elements of CARS and CAHRS obtained in this paper are ready to be used for simplifying the expression of CARS and CAHRS signals and generalized oriented functional  $R_{JK}(\theta)$ , which can obtain the variation of  $R_{JK}(\theta)$  with the orientation angle  $\theta$  of the interface molecule group. Furthermore, the expressions of

intensity factor  $d_{IJK}$ , generalized oriented functional  $R_{IJK}(\theta)$  and generalized orientation parameters  $c_2$  and  $c_4$  are obtained. This work provides a theoretical basis for quantitative analysis of interface molecular orientation information.

**Keywords** Coherent anti-stokes Raman spectroscopy; Coherent anti-stokes hyper-Raman spectroscopy; Microscopic hyperpolarizability; Bond additivity model; Molecular orientation; Quantitative analysis;  $C_{3v}$  symmetry

\* Corresponding author

(Received Dec. 5, 2018; accepted Apr. 22, 2019)

## 第 21 届全国分子光谱学学术会议暨 2020 年光谱年会 (第二轮通知)

由中国光学学会和中国化学会主办的“第 21 届全国分子光谱学学术会议”暨由中国光学会光谱专业委员会主办的“2020 年光谱年会”将于 2020 年 10 月 30—11 月 2 日在成都召开,会议由四川大学分析测试中心承办。本次大会将秉承前 20 届分子光谱学学术会议之宗旨,以期形成自由研讨的学术氛围,让光谱相关或相近的思想撞击出火花,期待颠覆性创新创造力泉涌。

### 一、会议简要日程安排

2020 年 10 月 30 日

全天注册报到

16:00—18:00 组织委员会和学术委员会会议;《光谱学与光谱分析》编委会会议

2020 年 10 月 31 日

08:30—12:00 开幕式、大会报告

14:00—18:00 大会报告

2020 年 11 月 1 日

08:30—12:00 分组邀请报告和口头报告

14:00—18:00 分组邀请报告和口头报告

2020 年 11 月 2 日

08:00—12:00 大会报告及闭幕式

### 二、学术报告

本次会议将采用邀请报告和申请口头报告相结合的形式,同时也将开设青年论坛和墙报展示。组委会对青年学者、博士和硕士研究生等设立优秀论文奖(包括优秀口头报告和墙报),届时将组织专家进行评选。

#### 2.1 邀请报告

已经确认参加会议并作大会报告的院士及国内外著名学者:

李 灿 院士 中国科学院大连化学物理研究所

陈洪渊 院士 南京大学

田中群 院士 厦门大学

孙世刚 院士 厦门大学

谭蔚泓 院士 湖南大学

张 锦 院士 北京大学

邀请报告信息将陆续更新,请大家关注会议主页浏览相关信息:

<http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/index.php?mid=24>

#### 2.2 口头报告

会议将开放一定数量的口头报告,大家可以自由申请,申请方式为在会议注册系统中提交口头报告题目(在口头报告栏目),并在会议截稿日期前通过会议稿件提交系统按要求提交论文摘要,申请截止日期为 2020 年 6 月 30 日。

(下转 1392 页)

their anion. And when  $n \geq 5$ , the  $\text{CrSi}_5$  and  $\text{CrSi}_8$  of neutral  $\text{CrSi}_n$  are more stable than their neighboring clusters; the  $\text{CrSi}_4$  and  $\text{CrSi}_7$  of anionic  $\text{CrSi}_n$  are less stable than their neighboring clusters. The VDEs of  $\text{CrSi}_n$  are predicted to be 2.26 eV for  $\text{CrSi}_3$ , 3.21 eV for  $\text{CrSi}_4$ , 2.72 eV for  $\text{CrSi}_5$ , 3.54 eV for  $\text{CrSi}_6$ , 2.45 eV for  $\text{CrSi}_7$ , 2.71 eV for  $\text{CrSi}_8$  and 2.95 eV for  $\text{CrSi}_9$ . They are in excellent agreement with experimental data except for  $\text{CrSi}_4$ , the average absolute deviations from experimental data are only 0.073 eV. The AEAs of  $\text{CrSi}_n$  are evaluated to be 2.07 eV for  $\text{CrSi}_3$ , 1.95 eV for  $\text{CrSi}_4$ , 2.4 eV for  $\text{CrSi}_5$ , 2.32 eV for  $\text{CrSi}_6$ , 2.38 eV for  $\text{CrSi}_7$ , 2.67 eV for  $\text{CrSi}_8$ , and 2.63 eV for  $\text{CrSi}_9$ . Except for  $\text{CrSi}_6$ , they are in excellent agreement with experimental data. The average absolute deviations from experimental data are only 0.09 eV. Besides, the photoelectron spectra (PES) of ground-state structures of anionic  $\text{CrSi}_n$  ( $n=3\sim 9$ ) are simulated at the PBE1PBE/6-31G(2df, p) level, and compared to the corresponding experiment data, it is concluded that the ground-state structures obtained in this paper are reliable.

**Keywords** Chromium doped silicon clusters; Ground-state structure; Stability; Photoelectron spectra

(Received Apr. 16, 2019; accepted Aug. 29, 2019)

\* Corresponding author

(上接 1387 页)

### 2.3 青年论坛

对于青年学者, 博士和硕士研究生可以申请青年论坛报告, 申请办法和截止日期与口头报告相同, 组委会将组织专家进行优秀报告评选, 并颁发优秀论文证书和奖金。

### 2.4 墙报展示

墙报展示作为本次会议的一种主要形式。墙报要求制作规范, 内容体现研究工作的创新点。在准备墙报时注意以下几个方面:

1. 墙报尺寸: 高 110 公分  $\times$  宽 80 公分;
2. 墙报内容不包括中英文摘要和参考文献;
3. 墙报内容以图文为主, 层次分明, 主要体现研究工作的创新性, 主要结果和结论;
4. 墙报右上侧写上论文编号;

拟作墙报展示的代表, 在会议注册系统中提交墙报题目和编号。组委会将组织专家对青年学者、博硕士研究生墙报进行评审, 并对优秀墙报颁发优秀论文证书和奖金。

### 三、会议稿件

会议截稿日期为 2020 年 6 月 30 日, 请大家按照会议第一轮通知的要求继续投稿。

<http://www.sinospectroscopy.org.cn/readnews.php?nid=94098>

### 四、会议注册

#### 4.1 会议注册费

2020 年 9 月 20 日以前缴纳注册费: 正式代表: 1600 元/人; 学生代表: 1000 元/人; 2020 年 9 月 20 日后及现场缴纳注册费: 正式代表: 1800 元/人; 学生代表: 1200 元/人, 现场缴费将邮寄发票。由于酒店房间是预留, 2020 年 9 月 20 日后及现场缴纳注册费的代表将不能保证房间; 陪同家属 1000 元/人(没有发票)。

会议注册费收缴方式:

银行汇款, 如网银、手机银行、支付宝、微信转账、银行柜台等。

收款单位: 四川大学(请注明: 2020 光谱+姓名);

帐号: 5100 1870 4690 5988 8666;

开户行: 建行成都川大支行;

汇款成功后请务必将姓名、参会编号、单位发票抬头、单位税号、汇款金额通过邮箱(atcpubs@scu.edu.cn)告知会务组, 以便核实会议注册费发票信息。(如果需要开具增值税发票, 请注明并提供单位名称、纳税人识别号、地址、电话、开户行及账号)

发票联系人: 张亮 联系邮箱: zhang.liang@scu.edu.cn 联系方式: 15902844473

(下转 1401 页)