

基于键极化加和模型及其实验修正方法的超拉曼微观极化率张量元微分的简化方案- C_{2v} 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. 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. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049

摘要 相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)和相干反斯托克斯超拉曼光谱(CAHS)等高阶非线性光谱技术已经应用在动力学过程、基因表达谱筛选、高分辨率光谱分析等诸多领域。但因其涉及到的高阶微观极化率张量元数量众多,对其光谱信号进行定量分析非常困难。文献通过理论分析将CARS和CAHS的微观极化率张量元分解为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 $\beta'_{ij'k'}$ 的乘积,将高阶光谱定量分析的困难简化为对低阶光谱的分析。该研究处理了具有 C_{2v} 对称性分子基团,提出一种利用键极化加和模型及其实验修正的方法简化超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{ij'k'}$ 比值的方案。首先利用键极化加和模型方法,在对 C_{2v} 分子基团局域模式假设的基础上,进行单键的局域模式假设,通过对单键伸缩振动进行简正振动模式的分析,并与单键的偶极矩表达式进行比较,得到单键的超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{ij'k'}$ 。在单键 $\beta'_{ij'k'}$ 结果的基础上利用键极化加和模型,对 C_{2v} 分子基团进行对称性分析,将基团中两个单键伸缩振动的 $\beta'_{ij'k'}$ 耦合,得到 C_{2v} 分子基团对称振动和反对称振动两种简正振动模式的超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{ij'k'}$ 的表达式。在此基础上对 C_{2v} 分子基团对称振动和反对称振动的 $\beta'_{ij'k'}$ 表达式进行理论推导,结合对应振动模式下不同偏振组合的超拉曼退偏率 ρ_{HR-SS} 和 ρ_{HR-AS} 及HV偏振组合时实验测量的超拉曼光谱强度比,得到超拉曼实验修正的 C_{2v} 分子基团 $\beta'_{ij'k'}$ 之间的比值。再结合文献中拉曼实验修正的拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 之间的比值,即可得到 C_{2v} 分子基团CARS和CAHS的微观极化率张量元之间的比例关系,为定量分析高阶非线性光谱信息提供理论基础。

关键词 键极化加和模型;超拉曼光谱;微观极化率张量元微分; C_{2v} 对称性

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0124-06

引言

近十几年来,相干反斯托克斯拉曼光谱(Coherent Anti-Stokes Raman spectroscopy, CARS)及其表面增强方法^[1-4]以及相干反斯托克斯超拉曼光谱(Coherent Anti-Stokes hyper-Raman spectroscopy, CAHS)^[5-7]等高阶非线性光谱技术在动力学过程、基因表达谱筛选、高分辨率光谱技术等方面得到重要的应用。然而上述研究仅仅对光谱信号进行定性分析,缺乏对光谱信号进行定量分析。这在某种程度上限制了

其应用。作为高阶非线性相干光学过程,CARS和CAHS的光谱信号由分子基团的三、四阶微观极化率张量元贡献^[8],对于 n 阶非线性相干光谱,分子微观极化率张量元的数量为 3^{n+1} 个,例如CARS涉及81个分子微观极化率张量元。这些数量众多的分子微观极化率张量元将导致对高阶非线性相干光学过程进行定量分析存在着较大的困难^[8]。加之作为高阶非线性相干光学过程,CARS和CAHS的实验条件较为苛刻,为了便于分析结果,目前使用较多的实验构型为垂直入射式^[2]。但随着对高阶非线性光学过程理论的深入研究和高阶非线性光学技术的发展,实验技术和实验方法将会逐渐完善,非垂直入射的非共线实验构型的情况

收稿日期:2020-12-24,修订日期:2021-03-19

基金项目:海南省自然科学基金项目(119MS074),国家自然科学基金项目(21773258,21873104,91856121),三亚市院地科技合作项目(2018YD08)资助

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

* 通讯作者 e-mail: zhangz@iccas.ac.cn

下, 高阶微观极化率张量元的获得对光谱信号定量分析尤为重要。

基于二阶非线性光学过程的和频振动光谱(sum frequency generation vibrational spectroscopy, SFG-VS)定量分析的方法^[9-11], 在以往研究中提出了一种旨在简化 CARS 和 CAHRS 的高阶微观极化率张量元的方法^[8, 12], 通过对分子基团对称性分析使独立非零的高阶微观极化率张量元数量减少, 由此将 CARS 微观极化率张量元 $\beta'_{ij'k'l'}$ 表示成两个拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 和 $\alpha'_{k'l'}$ 的乘积; 将 CAHRS 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 $\beta'_{ij'k'}$ 和拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{l'm'}$ 的乘积, 再利用 $\alpha'_{ij'}$ 之间的比值及 $\beta'_{ij'k'}$ 之间的比值简化 $\beta'_{ij'k'l'}$ 和 $\beta'_{ij'k'l'm'}$ 之间的比值, 从而将求解高阶微观极化率张量元比值的问题简化为求解两种低阶微观极化率张量元微分比值的问题。最后归结为如何求拉曼和超拉曼微观极化率张量元微分比值。

键极化加和模型方法(bond additivity model, BAM)在文献中^[9, 13]通常用来求解拉曼微观极化率张量元微分比值。Wu^[14]曾经在讨论空气/甲醇界面的 SFG-VS 信号时发现, 将传统 BAM 得出的拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 之间比值带入 SFG-VS 定量分析方法得到的结果与实验测量不符。为此其用实验修正的方法对 BAM 的结果进行了修正, 使其结果与实验测得的界面和频振动光谱能很好地吻合。本工作利用键极化加和模型及其实验修正的方法, 提出了计算 C_{2v} 对称性分子基团的超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{ij'k'}$ 的简化方案。

1 BAM 求解单键的 $\beta'_{ij'k'}$

BAM 方法是在分子基团局域模式假设的基础上, 进行单个键的局域模式假设。该模型通过对称性分析, 把基团中单个键的伸缩振动所对应的超拉曼微观极化率张量元微分耦合起来, 得到对应分子基团各简正振动模式的超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{ij'k'}$ 的表达式。在 BAM 方法中单键的讨论是整个分子基团讨论的基础, 因此首先讨论图 1 中具有 $C_{\infty v}$ 对称性的单键 AB 的 $\beta'_{ij'k'}$ 。

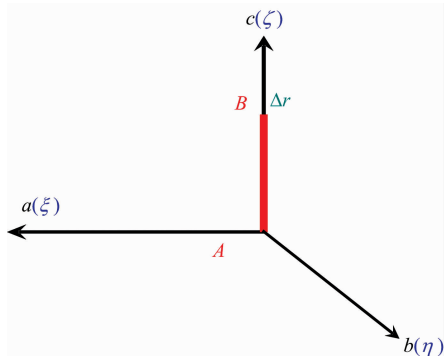


图 1 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团的分子坐标系
Fig. 1 Molecular coordinate system of $C_{\infty v}$ symmetric molecular group

单键 AB 的折合质量 G_{A_1} 和对称振动模式的简正坐标

Q_{A_1} 定义如式(1)和式(2)^[14]

$$G_{A_1} = 1/M_A + 1/M_B \quad (1)$$

$$Q_{A_1} = |\Delta r| / \sqrt{G_{A_1}} \quad (2)$$

式(1)和式(2)中 M_A 和 M_B 为原子 A 和 B 的质量, Δr 为 AB 沿着键坐标系(ξ, η, ζ)中 ζ 轴的振动矢量。从表达式(1)和式(2)可得式(3)

$$|\Delta r| = Q_{A_1} \sqrt{G_{A_1}} \quad (3)$$

对于 AB, 分子坐标系(a, b, c)与键坐标系(ξ, η, ζ)完全重合, 因此振动矢量 Δr 在分子坐标系中的投影分量分别在式(4)中表达

$$(\Delta r)_a = 0, (\Delta r)_b = 0, (\Delta r)_c = |\Delta r| \quad (4)$$

AB 的超拉曼微观极化率张量元微分之间的关系如式(5)

$$\beta'_{\zeta\zeta\zeta} = \beta'_{\zeta\eta\eta} = r_1 \beta'_{\zeta\zeta\zeta}, \quad \beta'_{\xi\xi\xi} = \beta'_{\xi\xi\xi} = \beta'_{\eta\eta\eta} = \beta'_{\eta\eta\eta} = r_2 \beta'_{\zeta\zeta\zeta} \quad (5)$$

其中 $\beta'_{\xi\xi\xi} = \partial\beta_{\xi\xi\xi}/\partial\Delta\xi$, $\Delta\xi$ 为 AB 沿着 ξ 轴的振动矢量 Δr 的模 $|\Delta r|$; r_1 和 r_2 为 AB 的超拉曼微观极化率张量元微分的比值。为简单计, 令 $\beta_0 = \partial\beta_{\zeta\zeta\zeta}/\partial\Delta\xi$ 。按照分子基团偶极矩的定义, 可以得到键坐标系中单键 AB 偶极矩的三个分量表达式

$$\mu_\xi = \beta_0 (r_2 E_\zeta E_\xi + r_2 E_\xi E_\zeta) \Delta\xi = 2\beta_0 r_2 E_\xi E_\zeta \Delta\xi \quad (6)$$

$$\mu_\eta = \beta_0 (r_2 E_\zeta E_\eta + r_2 E_\eta E_\zeta) \Delta\xi = 2\beta_0 r_2 E_\eta E_\zeta \Delta\xi \quad (7)$$

$$\mu_\zeta = \beta_0 (r_1 E_\xi E_\xi + r_1 E_\eta E_\eta + E_\zeta E_\zeta) \Delta\xi \quad (8)$$

其中 E_ξ , E_η 和 E_ζ 分别为外界光场在键坐标系中的投影。将式(6)一式(8)变换到分子坐标系, 得

$$\mu_a = \beta_0 (r_2 E_c E_a + r_2 E_a E_c) |\Delta r| = 2\beta_0 r_2 E_a E_c |\Delta r| \quad (9)$$

$$\mu_b = \beta_0 (r_2 E_c E_b + r_2 E_b E_c) |\Delta r| = 2\beta_0 r_2 E_b E_c |\Delta r| \quad (10)$$

$$\mu_c = \beta_0 (r_1 E_a E_a + r_1 E_b E_b + E_c E_c) |\Delta r| \quad (11)$$

将 $|\Delta r|$ 的式(3)代入式(9)一式(11)中, 并与分子坐标系中偶极矩表达式 $\mu_{i'}$ = $\sum_{j', k'=a, b, c} \beta'_{ij'k'} E_j E_k$ 比较, 可得超拉曼微观极化率张量元 $\beta'_{ij'k'}$ 表达式如式(12)一式(14)

$$\beta_{aac} = \beta_{aca} = \beta_{bbc} = \beta_{bcb} = r_2 \beta_0 Q_{A_1} \sqrt{G_{A_1}} \quad (12)$$

$$\beta_{caa} = \beta_{abb} = r_1 \beta_0 Q_{A_1} \sqrt{G_{A_1}} \quad (13)$$

$$\beta_{acc} = \beta_0 Q_{A_1} \sqrt{G_{A_1}} \quad (14)$$

将 $\beta'_{ij'k'}$ 对 Q_{A_1} 求导, 可得到 $C_{\infty v}$ 对称性单键 AB 的 $\beta'_{ij'k'}$ 表达式

$$\beta'_{aac} = \beta'_{aca} = \beta'_{bbc} = \beta'_{bcb} = r_2 \beta_0 \sqrt{G_{A_1}} \quad (15)$$

$$\beta'_{caa} = \beta'_{abb} = r_1 \beta_0 \sqrt{G_{A_1}} \quad (16)$$

$$\beta'_{ccc} = \beta_0 \sqrt{G_{A_1}} \quad (17)$$

考虑到式(15)一式(17), 文献[12]中提及的 $C_{\infty v}$ 对称性分子基团 $\beta'_{ij'k'}$ 比值 $r_{SS,1}^{HR}$ 和 $r_{SS,2}^{HR}$ 表达式可化简如式(18)和式(19)

$$r_{SS,1}^{HR} = \beta'_{caa} / \beta'_{ccc} = r_1 \quad (18)$$

$$r_{SS,2}^{HR} = \beta'_{aac} / \beta'_{ccc} = r_2 \quad (19)$$

2 BAM 求解分子基团 AB_2 的 $\beta'_{ij'k'}$

把分子基团 AB_2 中两个单键的 $\beta'_{ij'k'}$ 耦合起来, 即可得到 AB_2 各简正振动模式的 $\beta'_{ij'k'}$ 表达式。

对于图 2 所示的具有 C_{2v} 对称性的分子基团 AB_2 ，简正模式的折合质量 G_{A_1} 和 G_{B_1} 如式(20)和式(21)定义^[14]

$$G_{A_1} = (1 + \cos\tau)/M_A + 1/M_B \quad (20)$$

$$G_{B_1} = (1 - \cos\tau)/M_A + 1/M_B \quad (21)$$

其中 τ 为 AB_2 的键角。简正坐标 Q_{A_1} 和 Q_{B_1} 的定义如式(22)和式(23)^[14]

$$Q_{A_1} = (|\Delta r_1| + |\Delta r_2|)/\sqrt{2G_{A_1}} \quad (22)$$

$$Q_{B_1} = (|\Delta r_1| - |\Delta r_2|)/\sqrt{2G_{B_1}} \quad (23)$$

其中 $|\Delta r_i|$ 为单键 AB_i ($i=1, 2$) 沿着各自键坐标系 (ξ_i, η_i, ζ_i) 中 ζ_i 轴的振动矢量 Δr_i 的模。从式(22)和式(23)可得式(24)和式(25)

$$|\Delta r_1| = \frac{1}{2}(Q_{A_1}\sqrt{2G_{A_1}} + Q_{B_1}\sqrt{2G_{B_1}}) \quad (24)$$

$$|\Delta r_2| = \frac{1}{2}(Q_{A_1}\sqrt{2G_{A_1}} - Q_{B_1}\sqrt{2G_{B_1}}) \quad (25)$$

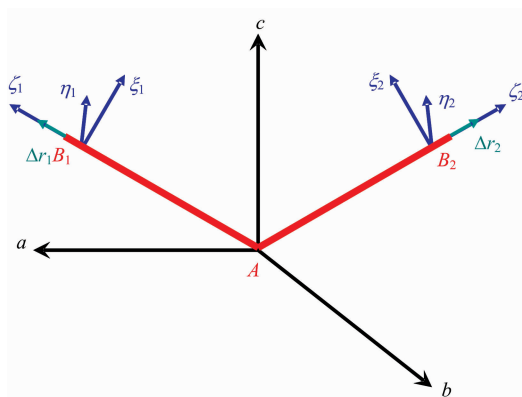


图 2 C_{2v} 对称性分子基团的分子坐标系

Fig. 2 Molecular coordinate system of C_{2v} symmetric molecular group

振动矢量 Δr_1 和 Δr_2 在分子坐标系中的投影分量分别为式(26)和式(27)

$$(\Delta r_1)_a = |\Delta r_1| \sin \frac{\tau}{2}, (\Delta r_1)_b = 0,$$

$$(\Delta r_1)_c = |\Delta r_1| \cos \frac{\tau}{2} \quad (26)$$

$$(\Delta r_2)_a = -|\Delta r_2| \sin \frac{\tau}{2}, (\Delta r_2)_b = 0,$$

$$(\Delta r_2)_c = |\Delta r_2| \cos \frac{\tau}{2} \quad (27)$$

按照分子基团偶极矩的定义，单键 AB_i (i 取 1, 2) 在键坐标系中偶极矩的三个分量表达式见式(28)一式(30)

$$\mu_{\xi_i} = \beta_0 (r_2 E_{\zeta_i} E_{\xi_i} + r_1 E_{\xi_i} E_{\zeta_i}) |\Delta r_i| = 2\beta_0 r_2 E_{\xi_i} E_{\zeta_i} |\Delta r_i| \quad (28)$$

$$\mu_{\eta_i} = \beta_0 (r_2 E_{\zeta_i} E_{\eta_i} + r_1 E_{\eta_i} E_{\zeta_i}) |\Delta r_i| = 2\beta_0 r_2 E_{\eta_i} E_{\zeta_i} |\Delta r_i| \quad (29)$$

$$\mu_{\zeta_i} = \beta_0 (r_1 E_{\xi_i} E_{\zeta_i} + r_1 E_{\eta_i} E_{\zeta_i} + E_{\zeta_i} E_{\zeta_i}) |\Delta r_i| \quad (30)$$

键 AB_1 和 AB_2 除了取向以外完全相同，所以两个单键皆具有相同的 β_0 , r_1 和 r_2 ; E_{ξ} , E_{η} 和 E_{ζ} 为外界光场在各自键坐标系中的投影，从其表达式为(见图 2)式(31)和式(32)

$$E_{\xi_1} = -E_a \cos \frac{\tau}{2} + E_c \sin \frac{\tau}{2}, E_{\eta_1} = -E_b,$$

$$E_{\zeta_1} = E_a \sin \frac{\tau}{2} + E_c \cos \frac{\tau}{2} \quad (31)$$

$$E_{\xi_2} = E_a \cos \frac{\tau}{2} + E_c \sin \frac{\tau}{2}, E_{\eta_2} = E_b,$$

$$E_{\zeta_2} = -E_a \sin \frac{\tau}{2} + E_c \cos \frac{\tau}{2} \quad (32)$$

将两个单键的偶极矩投影到分子坐标系中并相加，可得式(33)和式(34)

$$\mu_a = -\mu_{\xi_1} \cos \frac{\tau}{2} + \mu_{\xi_2} \sin \frac{\tau}{2} + \mu_{\zeta_2} \cos \frac{\tau}{2} - \mu_{\zeta_1} \sin \frac{\tau}{2} \quad (33)$$

$$\mu_b = -\mu_{\eta_1} + \frac{\mu_{\eta_2}}{2} \quad (34)$$

$$\mu_c = \mu_{\xi_1} \sin \frac{\tau}{2} + \mu_{\xi_2} \cos \frac{\tau}{2} + \mu_{\zeta_1} \sin \frac{\tau}{2} + \mu_{\zeta_2} \cos \frac{\tau}{2} \quad (35)$$

将式(33)一式(35)与分子坐标系中的偶极矩表达式 $\mu_{i'}$ = $\sum_{j', k'=a, b, c} \beta_{j'k'} E_{j'} E_{k'}$ 进行比较，可得式(36)一式(45)

$$\beta_{bb} = \beta_0 r_1 (|\Delta r_1| + |\Delta r_2|) \cos \frac{\tau}{2} \quad (36)$$

$$\beta_{abb} = \beta_0 r_1 (|\Delta r_1| - |\Delta r_2|) \sin \frac{\tau}{2} \quad (37)$$

$$\beta_{bbc} = \beta_{ccb} = \beta_0 r_2 (|\Delta r_1| + |\Delta r_2|) \cos \frac{\tau}{2} \quad (38)$$

$$\beta_{bba} = \beta_{aba} = \beta_0 r_2 (|\Delta r_1| - |\Delta r_2|) \sin \frac{\tau}{2} \quad (39)$$

$$\beta_{caa} = \beta_0 (|\Delta r_1| + |\Delta r_2|) \cos \frac{\tau}{2} \cdot \left(\sin^2 \frac{\tau}{2} + r_1 \cos^2 \frac{\tau}{2} - 2r_2 \sin^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad (40)$$

$$\beta_{ccc} = \beta_0 (|\Delta r_1| + |\Delta r_2|) \cos \frac{\tau}{2} \cdot \left(\cos^2 \frac{\tau}{2} + r_1 \sin^2 \frac{\tau}{2} + 2r_2 \sin^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad (41)$$

$$\beta_{acc} = \beta_0 (|\Delta r_1| - |\Delta r_2|) \sin \frac{\tau}{2} \cdot \left(\cos^2 \frac{\tau}{2} + r_1 \sin^2 \frac{\tau}{2} - 2r_2 \cos^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad (42)$$

$$\beta_{aaa} = \beta_0 (|\Delta r_1| - |\Delta r_2|) \sin \frac{\tau}{2} \cdot \left(\sin^2 \frac{\tau}{2} + r_1 \cos^2 \frac{\tau}{2} + 2r_2 \cos^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad (43)$$

$$\beta_{aac} = \beta_{aca} = \beta_0 (|\Delta r_1| + |\Delta r_2|) \cos \frac{\tau}{2} \cdot \left(\sin^2 \frac{\tau}{2} - r_1 \sin^2 \frac{\tau}{2} + r_2 \cos \tau \right) \quad (44)$$

$$\beta_{ca} = \beta_{ac} = \beta_0 (|\Delta r_1| - |\Delta r_2|) \sin \frac{\tau}{2} \cdot \left(\cos^2 \frac{\tau}{2} - r_1 \cos^2 \frac{\tau}{2} - r_2 \cos \tau \right) \quad (45)$$

由 $|\Delta r_1|$ 和 $|\Delta r_2|$ 的式(24)和式(25)可知

$$|\Delta r_1| + |\Delta r_2| = Q_a \sqrt{2G_a} \quad (46)$$

$$|\Delta r_1| - |\Delta r_2| = Q_b \sqrt{2G_b} \quad (47)$$

将式(46)和式(47)代入 $\beta'_{ij'k'}$ 的式(36)一式(45), 并将所得的 $\beta'_{ij'k'}$ 对 Q_{A1} 求导, 得到 C_{2v-A1} 振动模式 $\beta'_{ij'k'}$ 表达式如式(48)一式(52)

$$\beta'_{abb}^{SS} = \beta_0 \sqrt{2G_{A1}} r_1 \cos \frac{\tau}{2} \quad (48)$$

$$\beta'_{bbc}^{SS} = \beta'_{bcb}^{SS} = \beta_0 \sqrt{2G_{A1}} r_2 \cos \frac{\tau}{2} \quad (49)$$

$$\beta'_{caa}^{SS} = \beta_0 \sqrt{2G_{A1}} \cos \frac{\tau}{2} \left(\sin^2 \frac{\tau}{2} + r_1 \cos^2 \frac{\tau}{2} - 2r_2 \sin^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad (50)$$

$$\beta'_{aac}^{SS} = \beta'_{aca}^{SS} = \beta_0 \sqrt{2G_{A1}} \cos \frac{\tau}{2} \left(\sin^2 \frac{\tau}{2} - r_1 \sin^2 \frac{\tau}{2} + r_2 \cos^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad (51)$$

$$\beta'_{ccc}^{SS} = \beta_0 \sqrt{2G_{A1}} \cos \frac{\tau}{2} \left(\cos^2 \frac{\tau}{2} + r_1 \sin^2 \frac{\tau}{2} + 2r_2 \sin^2 \frac{\tau}{2} \right) \quad (52)$$

由式(48)一式(52)即可求得 C_{2v-A1} 振动模式中 $\beta'_{ij'k'}$ 的比例关系

$$R_{SS-1}^{HR} = \frac{\beta'_{aca}^{SS}}{\beta'_{ccc}^{SS}} = \frac{1 - r_1 + r_2 \left(\cot^2 \frac{\tau}{2} - 1 \right)}{\cot^2 \frac{\tau}{2} + r_1 + 2r_2} \quad (53)$$

$$R_{SS-2}^{HR} = \frac{\beta'_{caa}^{SS}}{\beta'_{ccc}^{SS}} = \frac{1 + r_1 \cot^2 \frac{\tau}{2} - 2r_2}{\cot^2 \frac{\tau}{2} + r_1 + 2r_2} \quad (54)$$

$$R_{SS-3}^{HR} = \frac{\beta'_{bcb}^{SS}}{\beta'_{acc}^{SS}} = \frac{r_2 \csc^2 \frac{\tau}{2}}{\cot^2 \frac{\tau}{2} + r_1 + 2r_2} \quad (55)$$

$$R_{SS-4}^{HR} = \frac{\beta'_{abb}^{SS}}{\beta'_{acc}^{SS}} = \frac{r_1 \csc^2 \frac{\tau}{2}}{\cot^2 \frac{\tau}{2} + r_1 + 2r_2} \quad (56)$$

从式(53)一式(56)可知, 各比值满足 $R_{SS-1}^{HR} + R_{SS-4}^{HR} = R_{SS-2}^{HR} + R_{SS-3}^{HR}$ 的关系, 且各比值只与 AB_2 的键角 τ 及单键 AB 的超拉曼微观极化率张量元微分比值 r_1 和 r_2 有关, 而 r_1 和 r_2 可用实验测量超拉曼退偏率的方法得到^[14]。

将 $\beta'_{ij'k'}$ 对 Q_{B1} 求导, 即可得 C_{2v-B1} 振动模式 $\beta'_{ij'k'}$ 表达式及其比例关系。

3 AB_2 分子基团 $\beta'_{ij'k'}$ 的实验修正

通过对 AB_2 分子基团进行入射光和出射光不同偏振组合的超拉曼光谱测量, 可以实现对 AB_2 的 $\beta'_{ij'k'}$ 进行实验修正。图 3 表示测量超拉曼退偏率的实验光路图, (x, y, z) 为实验室坐标系, 入射光的偏振为平行(H)或垂直(V)于水平面(xy 面)的方向, 出射光在与入射光成 90° 的方向进行检测, 检测的偏振方向为垂直(V)方向。

通过选择入射光的偏振可以得到两个偏振组合的超拉曼光谱信号 I_{HR}^{HV} 和 I_{HR}^{VV} 。分子基团 AB_2 的超拉曼退偏率 $\rho_{HR}^{[14]}$ 定义为

$$\rho_{HR} = I_{HR}^{HV}/I_{HR}^{VV} = \langle \beta'_{zyy}^2 \rangle / \langle \beta'_{zzz}^2 \rangle \quad (57)$$

式(57)中 $\langle \beta'_{IJK}^2 \rangle (I, J, K = x, y, z)$ 的表达式^[14]为

$$\langle \beta'_{IJK}^2 \rangle = \frac{\sum_{i, j, k, i', j', k'} \beta'_{ijk} \beta'_{i'j'k'}}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} R_{Ii} R_{Jj} R_{Kk} R_{Ii'} R_{Jj'} R_{Kk'} \sin \theta d\theta d\phi d\psi} \quad (58)$$

式(58)中 R_{li} 为从分子坐标系到实验室坐标系中欧拉变换的矩阵元^[8], $\beta'_{ij'k'}$ 为超拉曼微观极化率张量元微分。

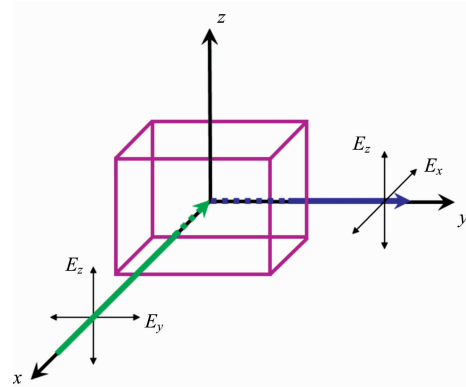


图 3 超拉曼光谱实验光路图

Fig. 3 Experimental light road of Hyper-Raman spectroscopy

将 τ , r_1 和 r_2 表示的分子基团某振动模式的 $\beta'_{ij'k'}$ 代入式(57), 即可得到该分子基团相应振动模式的超拉曼退偏率 ρ_{HR} 与 r_1 和 r_2 的函数关系。同时测量对称振动模式和反对称振动模式的超拉曼退偏率 ρ_{HR-SS} 和 ρ_{HR-AS} , 就可利用 ρ_{HR-SS} 和 ρ_{HR-AS} 求出 r_1 和 r_2 的值。例如对于具有 C_{2v} 对称类型的乙烯中 CH_2 基团, 有键角 $\tau = 120^\circ$, $M_C = 12$, $M_H = 1$, 则 ρ_{HR-SS} 和 ρ_{HR-AS} 的表达式为

$$\rho_{HR-SS} = \frac{I_{SS-1}^{HV}}{I_{SS-1}^{VV}} = \frac{24 + 8r_1 - 96r_2 - 16r_1 r_2 + 108r_1^2 + 96r_2^2}{39 + 6r_1 + 12r_2 + 100r_1 r_2 + 25r_1^2 + 100r_2^2} \quad (59)$$

$$\rho_{HR-AS} = \frac{I_{AS-1}^{HV}}{I_{AS-1}^{VV}} = \frac{8 + 40r_1 - 32r_2 - 80r_1 r_2 + 92r_1^2 + 32r_2^2}{55 + 62r_1 + 116r_2 + 100r_1 r_2 + 23r_1^2 + 108r_2^2} \quad (60)$$

将实验测量的 ρ_{HR-SS} 和 ρ_{HR-AS} 代入式(59)和式(60)中即可得 CH 单键的 r_1 和 r_2 值。

与处理拉曼微观极化率张量元微分相同^[14], 在处理不同对称振动模式的超拉曼微观极化率张量元微分比值时需要结合同一偏振组合的超拉曼光谱的实验数据对 BAM 方法进行进一步修正。例如对于乙烯的 CH_2 分子基团, HV 偏振组合时对称振动模式和反对称振动模式的超拉曼光谱强度比值式(61)

$$\frac{I_{SS-1}^{HV}}{I_{AS-1}^{HV}} = \frac{24 + 8r_1 - 96r_2 - 16r_1 r_2 + 108r_1^2 + 96r_2^2}{8 + 40r_1 - 32r_2 - 80r_1 r_2 + 92r_1^2 + 32r_2^2} \frac{G_{A1}}{G_E} \quad (61)$$

利用 BAM 得到的 $\beta'_{ij'k'}$ 的表达式可以表示任意两个

$\beta'_{i'j'k'}$ 的比值, 例如 β'_{cc} 与 β'_{aaa} 的比值为

$$\frac{\beta'_{cc}}{\beta'_{aaa}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{1+3r_1+6r_2}{3+r_1+2r_2} \sqrt{\frac{G_{A_1}}{G_E}} \quad (62)$$

结合式(61)和式(62)可得式(63)

$$\frac{\beta'_{cc}}{\beta'_{aaa}} = \sqrt{\frac{I_{SS, HR}^{HV}}{I_{AS, HR}^{HV}}} \frac{1}{3} \frac{8+40r_1-32r_2-80r_1r_2+92r_1^2+32r_2^2}{24+8r_1-96r_2-16r_1r_2+108r_1^2+96r_2^2} \cdot \frac{1+3r_1+6r_2}{3+r_1+2r_2} \quad (63)$$

通过结合超拉曼光谱实验测量求出 r_1 和 r_2 , 及对称振动模式和反对称振动模式的超拉曼光谱强度比, 就可得到实验修正的超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{i'j'k'}$ 之间的比值, 再结合文献中实验修正的拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 之间的比值, 即可得到 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元之间的比例关系。

4 结 论

(1) 本研究以 C_{2v} 对称性分子基团为例, 利用键极化加和

模型方法, 通过对单键伸缩振动进行简正振动模式的分析, 得到单键的超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{i'j'k'}$ 。

(2) 在单键 $\beta'_{i'j'k'}$ 分析的基础上, 通过分析 C_{2v} 分子基团的对称性, 得到 C_{2v} 分子基团对称振动和反对称振动两种简正振动模式的超拉曼微观极化率张量元微分 $\beta'_{i'j'k'}$ 的表达式。

(3) 推导了键极化加和模型得到的 C_{2v} 分子基团 $\beta'_{i'j'k'}$ 表达式, 结合测量得到的不同偏振组合下超拉曼光谱信号强度, 得到修正的 C_{2v} 分子基团 $\beta'_{i'j'k'}$ 之间的比值。

(4) 由文献中实验修正的拉曼微观极化率张量元微分 $\alpha'_{ij'}$ 之间的比值, 即可得到 CARS 和 CAHRS 的微观极化率张量元之间的比例关系, 为定量分析高阶非线性光谱信号提供理论基础。

References

- [1] Wallace M P, Leonardo N F, Vita S, et al. Appl. Spec., 2020, 74(7): 751.
- [2] Sinjab F, Hashimoto K, Zhao X Q, et al. Opt. Lett., 2020, 45(6): 1515.
- [3] Liu G Y, Narducci F A, Malinovskaya S A. J. Mod. Opt., 2020, 67(1): 21.
- [4] PENG Ya-jing, SUN Shuang, SONG Yun-fei, et al(彭亚晶, 孙爽, 宋云飞, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2018, 67(2): 152.
- [5] Fumero G, Batignani G, Dorfman K E, et al. Chem. Phys. Chem., 2015, 16(16): 3438.
- [6] Fumero G, Batignani G, Dorfman K E, et al. Chem. Phys. Chem., 2015, 16(16): 3533.
- [7] Zhang Z D, Bennett K, Chernyak V, et al. J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8(14): 3387.
- [8] Wang Y, Cui Z F, Wang H F. Chin. J. Chem. Phys., 2007, (20): 449.
- [9] Wang H F, Gan W, Lu R, et al. Int. Rev. Phys. Chem., 2005, (24): 191.
- [10] Wang H F. Prog. Surf. Sci., 2016, 91: 155.
- [11] Wang H F, Velarde L, Gan W, et al. Annu. Rev. Phys. Chem., 2015, 66: 189.
- [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): 465.
- [13] Zhang D, Gutow J, Eisenthal K B. J. Phys. Chem., 1994, 98: 13729.
- [14] Wu H, Zhang W K, Gan W, et al. J. Chem. Phys., 2006, 125: 133203.

A Simplified Method of Microscopic Polarizability Tensor Differential of Hyper-Raman Spectroscopy Based on Experimental Correction Bond Additivity Model- C_{2v} Symmetry

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

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. School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) and Coherent Anti-Stokes Hyper-Raman Spectroscopy (CAHRS), as the high-order nonlinear spectroscopy techniques, have been used in many research studies fields such as dynamic process, gene expression spectrum screening, and high-resolution spectroscopy. However, it is difficult to make a quantitative analysis of the spectral signals that involved many high-order micro-polarizability tensors. It has reported that the CARS and CAHRS microscopic hyperpolarizability tensor elements can be decomposed into the product of the differentiation of Raman microscopic polarizability tensor α'_{ij} and Hyper-Raman microscopic polarizability tensor β'_{ijk} which simplifies the difficulty of quantitative analysis of higher-order spectra to the analysis of lower-order spectra. In this paper, we use the bond additivity model (BAM) combined with the experimental correction to address the C_{2v} symmetry molecular and present the simplified scheme for differentiation of Hyper-Raman microscopic polarizability tensor elements β'_{ijk} . The differentiation of Hyper-Raman microscopic polarizability tensor elements β'_{ijk} of the C_{2v} molecular group is obtained and the expressions of β'_{ijk} for symmetric and antisymmetric vibrations of the C_{2v} molecular group also are deduced. According to the experimental measurement of the Hyper-Raman spectral intensity ratio of different polarization combinations of the ρ_{HR-SS} and ρ_{HR-AS} , along with HV polarization combinations of the corresponding vibration modes, the ratio between β'_{ijk} of C_{2v} molecular group modified by Hyper-Raman experiment is obtained. Finally, substituting the experimentally corrected differentiation of Raman microscopic polarizability tensor elements α'_{ij} in the literature into the ratio above can obtain the proportional relationship between CARS the microscopic polarizability tensor elements and CAHRS of the C_{2v} molecular group. This method can provide the basis for the quantitative analysis of high-order nonlinear spectral.

Keywords Bond additivity model; Hyper-Raman spectroscopy; Microscopic polarizability tensor differential; C_{2v} symmetry

(Received Dec. 24, 2020; accepted Mar. 19, 2021)

* Corresponding author