

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520101151509

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

飞秒和频光谱系统和受激拉曼光谱系统的 研制

**Development of Femtosecond Sum Frequency Generation
Spectroscopy and Stimulated Raman Spectroscopy System**

陈桂琴

指导教师姓名: 王朝晖 教授

专 业 名 称: 分析 化 学

论文提交日期: 2013年 6月

论文答辩时间: 2013 年6月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013年 月

Development of Femtosecond Sum Frequency Generation Spectroscopy and Stimulated Raman Spectroscopy System



A Thesis Submitted for the Degree of

Master of Science

By

Gui-Qin Chen

Directed by

Prof. Zhao-Hui Wang

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 和频光谱研究背景.....	1
1.1 界面研究的意义.....	1
1.2 和频光谱的原理.....	2
1.3 和频光谱的特点.....	3
1.4 和频光谱的应用.....	5
1.5 和频光谱的发展.....	8
1.5.1 非线性光学的发展.....	8
1.5.2 纳秒和频光谱装置.....	10
1.5.3 皮秒和频光谱装置.....	10
1.5.4 飞秒宽带和频光谱装置.....	11
1.5.5 红外泵浦-SFG 探测装置.....	12
1.6 本论文的研究目的及设想.....	13
参考文献.....	14
第二章 飞秒和频光谱系统.....	28
2.1 飞秒和频光谱系统的构成.....	28
2.1.1 飞秒激光系统.....	29
2.1.2 红外脉冲激光和可见脉冲激光.....	30
2.2 红外光和可见光脉冲的表征.....	31
2.2.1 入射光的脉冲线宽.....	31
2.2.2 入射光的脉冲宽度.....	33
2.3 非共振背景抑制.....	35
本章小结.....	37
第三章 金表面自组装单分子膜的飞秒和频光谱.....	38
3.1 分子自组装与和频光谱.....	38
3.2 金表面自组装单分子膜的飞秒和频光谱.....	40
3.3 分子振动去相位过程.....	44
3.4 不同可见波长下的和频光谱.....	47
本章小结.....	49
参考文献.....	49
第四章 受激拉曼光谱系统的研制.....	52

4.1 受激拉曼光谱研究的背景	52
4.1.1 拉曼光谱的原理.....	52
4.1.2 拉曼光谱的应用.....	54
4.1.3 拉曼光谱的发展.....	54
4.1.4 受激拉曼光谱.....	56
4.2 受激拉曼振动光谱系统实验装置	58
4.2.1 激光系统.....	59
4.2.2 皮秒可见拉曼泵浦脉冲.....	59
4.2.3 超连续探测白光.....	59
4.3 受激拉曼振动光谱的获取	60
4.3.1 数据采集.....	60
4.3.2 数据处理.....	61
4.4 结果与讨论	63
4.4.1 时间延迟对受激拉曼光谱的影响.....	63
4.4.2 拉曼泵浦光功率对受激拉曼光谱的影响.....	64
4.4.3 拉曼探测光功率对受激拉曼光谱的影响.....	65
本章小结	67
参考文献	67
结论与展望	72
致谢	74

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chaptar 1 SFG research background.....	1
1.1 Significance of interface research.....	1
1.2. Principle of SFG.....	2
1.3 Character of SFG.....	3
1.4 Application of SFG.....	5
1.5 Development of SFG.....	8
1.5.1 Development of nonlinear optic.....	8
1.5.2 ns SFG setup.....	10
1.5.3 ps SFG setup.....	10
1.5.4 fs SFG setup.....	11
1.5.5 IR pump-SFG probe setup.....	12
1.6 Objectives and conceivability of this thesis.....	13
References.....	14
Chapter 2 FS-SFG system.....	28
2.1 Component of FS-SFG system.....	28
2.1.1 Femtosecond laser system.....	29
2.1.2 IR pulse and visible pulse.....	30
2.2 Characterization of IR pulse and visible pulse.....	31
2.2.1 Linewidth of incident light pulse.....	32
2.2.2 Pulse duration of incident light pulse.....	33
2.3 Background suppression.....	35
Conclusions.....	37
Chapter 3 FS-SFG spectrum of SAMs on gold.....	38
3.1 SAMs and SFG.....	38
3.2 FS-SFG spectrum of SAMs on gold.....	40
3.3 Monitoring FID by SFG.....	43
3.4 SFG spectrum at different visible wavelength.....	46
Conclusions.....	49
References.....	50
Chapter 4 Development of SRS setup.....	52

4.1 Research background of SRS	52
4.1.1 Principle of Raman spectroscopy.....	52
4.1.2 Application of Raman spectroscopy.....	53
4.1.3 Development of Raman spectroscopy.....	54
4.1.4 Stimulated Raman Spectroscopy(SRS).....	56
4.2 Experimental setup of SRS system	58
4.2.1 Experimental setup.....	58
4.2.2 ps visible Raman pump pulse.....	59
4.2.3 White light continuum Raman probe pulse.....	59
4.3 Acquisition of SRS	60
4.3.1 Data collection.....	60
4.3.2 Data processing.....	60
4.4 Results and discussion	62
4.4.1 Dependence of SRS on time-delay.....	63
4.4.2 Dependence of SRS on Raman pump power.....	63
4.4.3 Dependence of SRS on Raman probe power.....	65
Conclusions	66
References	67
Conclusions and Outlook	72
Acknowledgements	74

摘要

界面广泛存在于自然界，许多化学反应都是发生在界面上的，界面是化学、物理及环境等领域的重要研究课题。和频光谱是一种具有表面选择性的实验手段，可以实现亚单分子层检测，不仅可以提供界面分子的振动结构信息，还能获取界面分子的取向、微环境以及分子间相互作用等信息，具有广泛的应用前景。飞秒和频光谱系统使用超短脉冲作为光源，具有良好的时间分辨能力，能够实时跟踪界面分子的超快动力学过程。

拉曼光谱是分析分子结构的强有力工具，单次光谱可以包含丰富的样品结构信息，广泛应用在生物、化学等分子反应过程的研究，但是拉曼光谱的缺点是检测灵敏度低和荧光干扰等。受激拉曼光谱是一种自相位匹配的三阶非线性拉曼技术，由一束拉曼泵浦光和拉曼探测连续白光共同作用于样品产生的，具有灵敏度高、避免荧光干扰以及信号容易收集等优点。使用超短脉冲作为光源，使受激拉曼光谱具有很高的时间分辨能力，可以作为超快动力学研究的探测手段。

本论文工作主要围绕飞秒和频光谱实验装置的研制以及受激拉曼光谱实验装置的研制及应用而开展，主要工作内容和结果如下：

1、搭建飞秒和频光谱实验装置，包括光路的设计（光线准直、聚焦、时间延迟及信号的收集等），样品架的设计安装及相关自动控制装置的安装等。对不同波长的激光脉冲进行了测试和表征。

2、用搭建的飞秒和频光谱实验装置，分别测量了正十八硫醇（ODT）和异硫氰基孔雀石绿（MGITC）在金表面形成的自组装单分子膜的和频光谱，对谱峰做了归属。通过改变可见光的波长，观测了可见波长对和频光谱的影响，并获得金表面及自组装分子的吸收光谱。通过调控红外脉冲和可见脉冲作用于样品的相对时序，实时跟踪了和频光谱随延迟时间的变化，从而获得表面分子的振动去相位时间。测量了不同可见波长下表面分子的振动去相位时间，考察了金表面不同电子态对振动去相位过程的影响。

3、在飞秒激光器的基础上搭建了受激拉曼光谱实验装置，将一束皮秒脉宽的可见泵浦光和一束飞秒脉宽的探测白光共同作用于样品，产生受激拉曼信号。这套实验装置的拉曼泵浦光在可见和近紫外波段可连续调谐，可以同时获取受激

拉曼损失谱和增益谱，具有灵敏度高和抑制荧光干扰等优点。研究了时间延迟、拉曼泵浦光强度、拉曼探测光强度对受激拉曼光谱的影响。

关键词：和频光谱；振动去相位；受激拉曼光谱

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Interface exists in nature widely. Interface is an important research topic in chemistry, physics and environmental science. Many chemical reactions occur on interface. Sum Frequency Generation Spectroscopy is a surface selective experiment method, which can provide information about molecular structure, orientation, conformation, and molecular interactions of the interfacial molecules. Our newly developed Femtosecond Sum Frequency Generation system which uses ultrashort pulses as incident light is capable to monitor the ultrafast dynamic process of surface molecules in real time with sub-femtosecond time-resolved.

Raman spectroscopy is a powerful analytical technique for revealing molecular structure. It is widely used in biology, chemistry and studies of molecular reaction process, and can provide broadband vibrational spectrum of sample molecules. Low sensitivity and fluorescence interference are the major shortages of Raman spectroscopy. Stimulated Raman Spectroscopy (SRS) is a third-order nonlinear Raman technique, which involves 2 incident laser pulses, a Raman pump light and White light continuum Raman probe light interacting with sample molecules. SRS is a self-phase matching process, which leads to a relatively free experimental geometry and high efficient and ease collection of SRS signals. The major advantages of SRS are high sensitivity, fluorescence rejection comparing to spontaneous Raman.

The major work of this thesis is development and application of Femtosecond Sum Frequency Generation Spectroscopy setup and Stimulated Raman Spectroscopy setup. The main contents and results are as followings:

1. Build of the Femtosecond Sum Frequency Generation (FS-SFG) Spectroscopy setup, includes designing optical path (collimation, focusing, time-delay and signal collection optical path), and setting up sample holder, auto-control equipments and so on, test and characterization of major parameters of the incident light pulses and the FS-SFG setup.

2. Time-resolved spectroscopy of ODT and MGITC self assembling monolayers

on gold by our newly built FS-SFG setup. Study of the influence of visible wavelength on SFG, and obtain surface selective absorption spectra of gold and surface molecules. Measuring vibrational dephasing time constant of surface molecules at different visible wavelengths to study the influence of electronic structures on vibrational dephasing processes.

3. Build of Stimulated Raman Spectroscopy experimental setup based on femtosecond laser system, involves a Raman pump light and White light continuum Raman probe light interacting with sample molecules to generate SRS signals. The Raman pump can be tuned through visible and near UV spectral band. When Raman pump is set around 600 nm, spectra of SRS loss and gain can be obtained simultaneously. The dependence of SRS on time-delay of pump and probe, Raman pump intensity and Raman probe intensity had been investigated respectively.

Key words: Sum Frequency Generation; vibrational dephasing; Stimulated Raman Spectroscopy

第一章 和频光谱研究背景

1.1 界面研究的意义

界面是相与相之间的交界面,即两相间的接触表面,根据两个接触相的形态,可分为气/固界面、液/液界面、固/液界面、固/固界面和气/液界面。界面是两相的过渡区域,通常只有一个或是几个原子/分子的厚度^[1-3],分子所处的状态与体相分子所处的状态是有所区别的,即处于体相的分子,受到周围其他分子的吸引力是各向同性的,因此所受的合力为零;处于界面的分子,由于处在两相的过渡区域,两相对处于界面分子的作用力不同,因此所受到的合力不为零。界面层会形成跟相邻两相有差别的独有性质,且许多化学反应就发生在界面上,因此界面是化学、物理、环境等领域非常重要的研究课题和前沿领域^[4-11]。

界面科学的发展与研究手段的发展密不可分,因为界面的厚度只有一个或是几个原子/分子层,而且界面容易被污染以及界面状态的复杂性,因此很长时间以来界面研究仅限于宏观的水平上。随着科技的进步,人们将强电场、光子、离子、原子、电子等与界面互相作用,得到表面组成、表面形貌、表面电子结构、表面原子分子结构等重要物理化学信息,发展了多种表面/界面研究的探测手段,界面微观水平的研究也越来越广泛。对于气/固界面^[12-13],现在常用的实验手段有原子力显微镜(AFM)、扫描电镜显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、拉曼光谱(Raman)等。对于气/液界面,通过测定界面的表面张力来了解分子在界面的吸收量,有助于从宏观的角度上理解气/液界面。但是一般的表面实验手段,对表面分子没有选择性,界面分子的信号贡献往往被大量的体相分子所掩盖,无法从分子的微观角度单独探测界面分子的状态。随着科技的发展,特别是激光技术的进步,陆续发展了一些从分子微观水平上研究界面的实验手段^[14-17],例如X射线反射法,椭圆光度法、中子反射、表面准弹性散射、和频光谱和二次谐波等。

激光技术的发展开辟了许多新的研究领域,其中非线性光学就是其中重要的一部分。和频光谱就是一种具有表面选择性的非线性光学技术,不仅能够提供与界面结构相关的界面分子的振动信息,还能够获取界面分子的表面取向、微环境

及排列方式、分子间相互作用及分子吸附等诸多信息。和频光谱因为具有良好的表面选择性和很高的灵敏度等优点，近年来发展迅速，已经广泛应用于材料、生物、电化学、催化等研究领域，成为一种研究界面的非常有效的方法。

1.2 和频光谱的原理

光束通过一种介质时，介质材料的响应取决于光的强度。当光的强度较低时，材料的响应信号与光的强度成线性关系，介质的感应极化强度 P 与电场强度 E 成正比，即

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$$

ϵ_0 是介电常数， $\chi^{(1)}$ 是介质的线性电极化率。当不止一个电磁场作用于介质时，那么介质的总极化强度为入射场对介质的极化之和。例如，当有两个入射场 E_1 和 E_2 作用于介质时，总的感应极化强度与两个入射场的关系为

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} (E_1 + E_2) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E_1 + \epsilon_0 \chi^{(1)} E_2 = P_1 + P_2$$

对于一般的反射过程，两束光的反射过程相对独立，不会相互干扰。

但是对于强度很大的光来说，介质的响应与所施加的电磁场强度成非线性的关系，介质的感应极化强度不再与施加的电场 E 成正比关系，即

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E_1 + \chi^{(2)} E_2 + \chi^{(3)} E_3 + \dots] = P_L + P_{NL}$$

此时感应极化强度 P 包括线性极化以及二阶、三阶甚至更高阶的非线性极化， $\chi^{(i)} (i > 1)$ 是非线性极化率。当光的强度较低时，高阶的非线性项很小，可以忽略不计，所以认为是单一的线性过程。但是当光的强度达到足够强的时候，非线性项就不能忽略不计。当两个足够强的光 E_1 和 E_2 同时作用于介质时，二阶项为

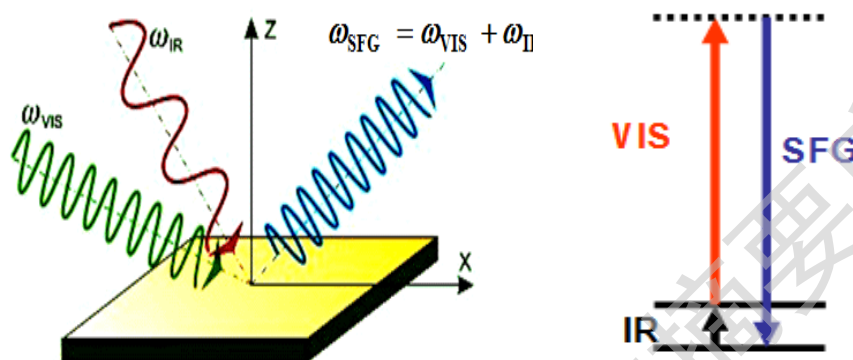
$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 + E_2)^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1^2 + E_2^2 + 2E_1 E_2)$$

与线性过程不同的是，二阶极化过程不遵守叠加原则，而且二阶极化过程会伴随二阶谐振、和频或是差频等新的频率产生。

和频光谱 (SFG, Sum Frequency Generation) 就是一种具有表面选择性的二阶非线性光谱方法，由两束入射光 ω_1 和 ω_2 共同作用于介质的表面，在满足相位匹配条件的方向 $k_3 = k_1 + k_2$ 获得入射光频率之和 ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$) 的和频信号^[19]。通常，其中一束入射光为红外光 (IR)，对应表面分子的振动跃迁；另一束为可见光 (VIS，有时用近红外光)，对应表面分子的电子跃迁。和频过程可以理解为一

个拉曼散射过程加上一个红外吸收过程,因此只有同时具有拉曼活性和红外活性的振动模式,才会有 SFG 活性。

图 1.1 和频光谱原理示意图



SFG 信号的强度与两束光在表面上的诱导极化率成正比:

$$I_{SFG} \propto |P_{SFG}^{(2)}|^2 = |\chi^{(2)}(\omega_{IR}\omega_{VIS})E_{IR}E_{VIS}|^2$$

$\chi^{(2)}$ 是介质的二阶非线性极化常数, E_{IR} 和 E_{VIS} 是两束入射光的电场强度。当 IR 与分子的振动能级发生共振,扫描红外波长可以得到分子的振动谱^[18-23]。当 VIS 与表面分子的电子跃迁能量匹配时,发生共振,扫描可见光波长可以得到表面分子的可见吸收光谱。我们把 IR 和 VIS 同时与表面分子共振的情况称为双共振 (Double Resonance), 双共振效应可以增大和频光谱的信号强度^[24-28]。

1.3 和频光谱的特点

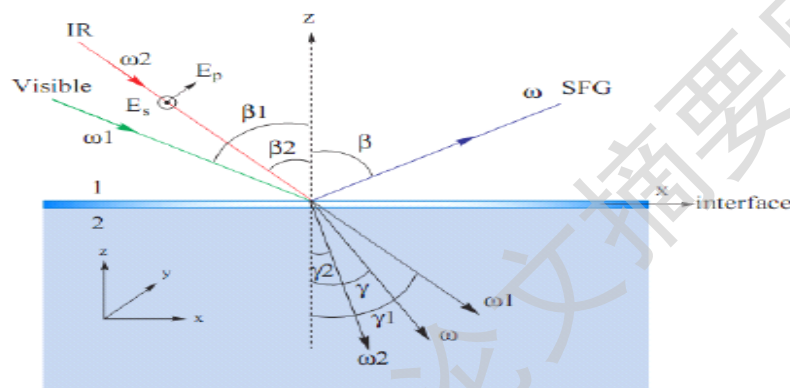
(1) 表面选择性

非线性极化率张量 $\chi^{(i)}$ 具有反映介质的结构对称性的特性。对于 n 阶极化率的反演操作有以下关系: $\chi^{(i)} = (-1)^{(i+1)}\chi^{(i)}$, 这意味着对于具有反演对称性的体相介质来说, 二阶非线性极化率是零。但是对于界面分子来说, 反演对称性被破坏, 界面分子的二阶非线性极化率不为零, 和频光谱就是基于二阶非线性极化率而产生的, 因此体相分子不会产生和频信号, 只有界面分子才会产生和频信号, 这就是和频光谱具有表面选择性的原因。

(2) 探测界面分子的结构

和频光谱是由一束红外光和一束可见光共同作用于界面得到的信号，当红外光与界面分子的振动能级发生共振时，和频信号增强，通过扫描红外波长，得到的和频光谱其实就是界面分子的振动光谱，可以对界面分子进行有效归属。更重要的是，和频信号还能提供界面分子的表面取向及分子吸附排列方式等相关的结构信息。

图 1.2 和频光谱的光学示意图



和频光谱信号的强度可以表示为

$$I_{SFG}(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta}{c^3 n(\omega) n(\omega_1) n(\omega_2)} \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I(\omega_1) I(\omega_2)$$

其中， $I_{SFG}(\omega)$ 是和频信号的强度， ω 、 ω_1 、 ω_2 分别是和频信号、可见光、红外光的频率， $I(\omega_1)$ 、 $I(\omega_2)$ 分别是可见光、红外光的光场强度， $n(\omega)$ 、 $n(\omega_1)$ 、 $n(\omega_2)$ 分别是和频光、可见光及红外光在介质中的折射率， β 是和频信号的反射角， $\chi_{eff}^{(2)}$ 是界面有效的二阶非线性极化率。

$\chi_{eff}^{(2)}$ 依赖于实验中的各束光的偏振组合，可见光、红外光及和频光可以进行多种偏振组合，通过对不同偏振组合下和频光谱进行偏振分析，就可以得到界面分子的基团取向及结构等相关信息。对于这三种光的偏振组合，只有四种偏振组合方式中 $\chi_{eff}^{(2)}$ 不为零，这四种偏振组合分别是 ssp 、 sps 、 pss 和 ppp ， s 表示光电场的偏振方向垂直于入射平面， p 表示光电场的偏振方向平行于入射平面，在每种偏振组合中，第一项代表的是和频光的偏振方向，第二项是入射的可见光的偏振方向，第三项是入射的红外光的偏振方向。四个不为零的偏振组合的有效二阶非线性极化率 $\chi_{eff}^{(2)}$ 的表达式为：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库