

文章编号: 1002-1582(2026)01-0094-07

基于飞秒激光的多功能材料表界面光谱探测技术

王宁芳^{1,2}, 徐金生^{1,2}, 朱昊^{1,2}, 李柏霖^{2*}, 盛志高^{2**}

(1. 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601)

(2. 中国科学院合肥物质科学研究院强磁场科学中心, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 材料表界面分子结构与表界面诸多性能息息相关, 因此开发超灵敏的多功能材料表界面探测技术具有重要意义。文章基于飞秒激光器, 开发了一体化的多功能飞秒非线性光谱系统 (和频振动光谱和二次谐波), 各功能间可方便地切换, 并将其应用于自组装十八烷基三氯硅烷单分子层、磷脂单层膜、高分子超薄膜和二维薄层材料的表界面结构与性能探测。结果表明该系统具有超高的单分子层灵敏度、相位敏感性和高时间分辨率, 可探测表面分子结构、绝对取向、对称性以及超快动力学过程。该系统的一体化设计极大地提高了飞秒激光器的利用效率, 为复杂材料表界面的多维度探测提供了强有力的手段。

关 键 词: 非线性光学; 飞秒激光; 表界面; 光谱探测; 多功能

中图分类号: O437.1; O433.1; TH744

文献标识码: A

Multifunctional spectroscopic technique for probing surfaces and interfaces based on a femtosecond laser

WANG Ningfang^{1,2}, XU Jinsheng^{1,2}, ZHU Hao^{1,2}, LI Bolin^{2*}, SHENG Zhigao^{2**}

(1. Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China)

(2. High Magnetic Field Laboratory, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The molecular structures at surfaces and interfaces of materials are fundamentally correlated with numerous surface/interfacial properties. Therefore, developing ultrasensitive, multi-functional probing techniques is of great importance. In this work, an integrated multi-functional femtosecond nonlinear spectroscopic system (sum frequency generation vibrational spectroscopy and second harmonic generation) was developed based on a femtosecond laser. The system allows convenient switching between functions and has been applied to probe the surface/interfacial structures and properties of self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayer, phospholipid monolayer, polymer ultrathin film, and two-dimensional layered material. The Results demonstrate that the system is of ultrahigh monolayer sensitivity, phase sensitivity, and high temporal resolution, enabling the detection of surface molecular structures, absolute orientations, symmetries, and ultrafast dynamic processes. The integrated design significantly enhances the utilization efficiency of the femtosecond laser, providing a powerful tool for multifunctional investigations of complex surfaces and interfaces of materials.

Keywords: nonlinear optics; femtosecond laser; surfaces and interfaces; spectroscopic detection; multifunctionality

收稿日期: 2025-08-03; 收到修改稿日期: 2025-10-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (22203097); 国家重点研发项目 (2023YFA1607703)

作者简介: 王宁芳 (2000—), 女, 硕士研究生, 从事非线性光谱研究。Q23301362@stu.ahu.edu.cn

李柏霖 (1987—), 男, 副研究员, 博士, 从事材料表界面光谱研究。

盛志高 (1980—), 男, 研究员, 博士, 从事材料磁光研究。

* 通讯作者: lbl@hmfl.ac.cn; zhigaosheng@hmfl.ac.cn

0 引言

2021年《Science》公布了新版全世界最前沿的125个科学问题,其中之一是“如何在微观层面测量界面现象?”。诺贝尔物理奖得主Herbert Kroemer教授提出“界面即器件”的著名论断。这些都充分说明了表界面研究的重要性。材料表界面分子结构与表界面诸多性能息息相关,如表界面化学反应与催化、吸附与抗吸附等^[1-3]。因此,研究材料表界面分子结构对于器件表界面性能提升具有重要的指导意义。

在过去的几十年里,各种实验和模拟手段被用于材料表界面的表征,如表面增强拉曼光谱^[4]、衰减全反射傅里叶变换红外光谱^[5]、分子动力学模拟^[6]等,并取得了很多的科研成果。然而,很多表界面表征技术缺乏足够的表界面选择性与灵敏度,很难实现在复杂表界面环境下的实时原位测量。幸运的是,非线性光谱技术,如和频振动光谱(SFG)和二次谐波(SHG),具有超高的单分子层灵敏性和表界面选择性,不仅能够实时原位无损地探测表界面分子结构、分子取向和取向分布,而且能够监测表界面的动态变化过程^[7]。通过优化实验设计,可对多种复杂表界面(如固/固界面、固/液界面等)和多种样品形态(如薄膜,粉末、颗粒和液体等)进行探测^[7-9]。遗憾的是,商业化的SFG仪器市场被立陶宛EKASPA公司所垄断,而国内尚无商业化的SFG仪器生产商。因此需要科学工作者进行自主研发。

近年来,随着飞秒超快激光技术的发展以及表界面超快动力学研究的需求,国内外很多个课题组,如Mischa Bonn组^[10]、Tahei Tahara组^[11]、Zhan Chen组^[12]、沈元壤组^[13]和王鸿飞组^[14]等,自主研发了普通飞秒SFG(表界面分子结构探测)、相位敏感飞秒SFG(绝对取向结构探测)、飞秒时间分辨SFG和SHG系统(超快动力学探测)。科研工作者利用自主研发的各种非线性光谱系统在材料表界面结构与行为、表界面超快动力学等研究领域做出了突出贡献。然而,随着多功能材料表界面探测的迫切需求,基于同一个激光器的一体化多功能飞秒非线性光谱系统仍然缺乏。

基于以上研究现状,本研究利用同一商业化飞秒激光器,通过光路的设计与优化,搭建了一体化多功能的表界面光谱探测系统(普通飞秒SFG、共线相位敏感飞秒SFG、飞秒时间分辨SFG和飞秒时间分辨(含普通)显微SHG系统),各子系统之间可以方便地转换。该系统的一体化设计极大地提高了飞秒激光器的利用效率,为复杂材料表界面的多功能探测提供了强有力的手段。

1 基本原理

SFG是一种二阶非线性光学技术,它涉及两束入射光,一束为固定频率的可见光和另一束为可调谐频率的红外光,两束光同时同空间聚焦在样品的表界面上,从而产生和频光(SFG)。SHG是SFG的一种特殊情况,可理解为两束频率相同的入射光作用在物质的表界面上,从而产生倍频光(即SHG)。对于反射式的实验几何构型,SFG信号强度可表示为^[15]

$$I(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \beta}{c^3 n_{1(\omega)} n_{1(\omega_1)} n_{1(\omega_2)}} |\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2 I_{1(\omega_1)} I_{2(\omega_2)} \quad (1)$$

式中, $n_{1(\omega)}$ 、 $n_{1(\omega_1)}$ 和 $n_{1(\omega_2)}$ 分别是介质在和频光、可见光及红外光频率下的折射率; β 为和频光的反射角; $I_{1(\omega_1)}$ 和 $I_{2(\omega_2)}$ 分别是入射的可见光和红外光强度; $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ 是有效二阶非线性极化率张量。

在电偶极近似下,对于具有中心反演对称性的材料本体, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ 等于零,不产生SFG信号。然而,在表界面上,由于中心反演对称性自然地被破坏, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ 不为零,可产生SFG信号^[16]。当可调谐红外光频率与表界面上的分子振动频率相匹配时,SFG信号会共振增强,从而得到表界面分子的振动信息。因此,SFG具有超高的表界面选择性和灵敏性,是分子水平上研究材料表界面的理想手段之一。

图1所示为多功能飞秒非线性光谱系统总体设计图。集5台非线性光谱系统于一体,分别是普通飞秒SFG、飞秒时间分辨SFG、共线相位敏感飞秒SFG、普通飞秒显微SHG和飞秒时间分辨显微SHG。这5台子系统共用同一飞秒激光器产生的800nm光,(1)经过光路1和2部分后为子系统普通飞秒SFG和子系统共线相位敏感飞秒SFG(两子系统间通过可翻折反射镜实现转换);(2)经过光路1、2和3部分后是子系统飞秒时间分辨SFG;(3)经过光路4部分后是普通飞秒显微SHG;(4)经过光路3和4部分后是子系统飞秒时间分辨显微SHG(通过可翻折反射镜可实现与子系统飞秒时间分辨SFG的切换)。虽然5个子系统不能全部同时运行,但部分子系统可以两两组合,同时工作且互不干扰。例如,普通飞秒显微SHG可以与共线相位敏感SFG、普通飞秒SFG或飞秒时间分辨SFG中的任意一个同时运行;飞秒时间分辨SHG也可以与普通飞秒SFG或共线相位敏感飞秒SFG同时运行。以上各子系统之间功能互补,可实现表界面分子结构、对称性、分子绝对取向以及超快动力学等多功能探测。

具体地,对于普通飞秒SFG(图2),采用钛蓝宝石激光器(Solstice Ace, Spectra Physics, 1KHz,

7mJ, 35fs) 产生 800nm 的飞秒脉冲激光, 此激光通过分束镜被分成 4 部分 (图 1)。第 1 部分 800nm 激光 (1mW) 通过 4f 系统进行脉冲整形 (飞秒量级整形形成皮秒量级, $\sim 2\text{ps}$)、时间延迟、能量与偏振控制后引入实验台, 作为 SFG 实验的其中一束入射光 (800nm); 第 2 部分 800nm 激光 (2.5mW) 用于光参量放大和差频过程 (Topas 1, 激光可调波长范围为 240~1500nm), 从而产生宽频红外光, 此红外光与 800nm 的入射光同时同空间地聚焦在样品表面上, 800nm 和宽频红外光的入射角度分别为 65° 和 55° (相对于表面法线), 从而在样品表面产生和频光。和频信号通过狭缝 1 进入电荷耦合装置 (CCD) 从而被检测到。通过以红外光的频率为 x 轴, SFG 信号强度为 y 轴作图, 即可以获得普通飞秒 SFG 光谱。光谱图的峰位置代表表面分子的振动频率。基于此, 可确定表面分子基团的种类。此普通飞秒 SFG 可探测光谱频率范围为 $1100\sim 3800\text{cm}^{-1}$; 可采用多种偏振组合进行测试 (如 ssp、ppp 和 sps 等); 基于同一偏振组合下不同分子振动模式的强度比 (或不同偏振组合下同一振动模式的强度比), 通过计算即可获得表面分子的取向角 (分子坐标系下分子主轴与实验室坐标系下的表面法线之间的夹角)。

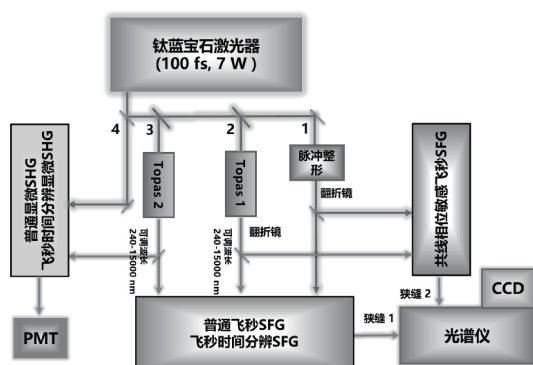


图 1 多功能飞秒非线性光谱系统总体设计示意图

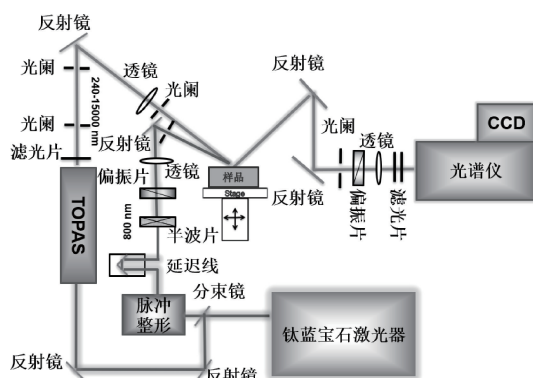


图 2 普通飞秒 SFG 光路设计图

共线相位敏感 SFG 是在普通飞秒 SFG 基础上搭建, 将同一 800nm 的光和同一 Topas1 产生的飞

秒宽频红外光分别通过翻折镜, 将其同时同空间聚焦在样品表面, 从而产生 SFG 信号, 经过偏振控制和滤光等进入光谱仪的狭缝 2 和同一 CCD, 从而记录 SFG 光谱图。共线相位敏感 SFG 可探测的光谱频率范围为 $2100\sim 4000\text{cm}^{-1}$; 可采用 ssp 和 psp 等偏振组合。本设计中两束光以共线方式通过相同的光学元件, 并辅以自主搭建的成像装置监测样品的垂直位置和水平度, 从而确保了非常好的相位稳定性, 这是本系统的一大独特优势。本系统的局限性在于无法探测振动频率在 2100cm^{-1} 以下的物质结构 (如蛋白质的二级结构), 其原因是光路中使用的 y 切割石英片和钛酸锶晶体在低于 2100cm^{-1} 的波数范围内对红外光有强烈吸收。详细光路图和介绍请参考之前发表的文章^[17, 18], 这里不再赘述。

飞秒时间分辨 SFG (图 3) 也是在普通飞秒 SFG 基础上搭建。第 3 部分 800nm 的光用于泵浦 Topas2 (激光可调波长范围为 240~1500nm), 产生可调谐的飞秒宽频红外光, 经滤除杂光和偏振控制后被引入飞秒时间分辨 SFG 实验台, 作为飞秒时间分辨 SFG 的第三束光 (泵浦光)。将三束光 (800nm 的光、Topas1 出射的红外光和 Topas2 出射的泵浦光) 同时同空间聚焦在样品表面上, 通过调节 800nm 光的时间延迟, 找出最强的普通飞秒 SFG 信号, 然后调节泵浦光的时间延迟, 找出最强的四波混频信号, 从而确定出时间零点。采用函数发生器控制振镜的上下摆动, 振镜的上/下与光学斩波器作用下泵浦光的开/关实现同步, SFG 信号通过狭缝 1 进入 CCD, 泵浦光“开”与“关”状态下的信号可在 CCD 芯片上进行分离, 通过自主编写 LabVIEW 程序, 自动采集不同泵浦光时间延迟下泵浦光“开”“关”状态下的信号, 进而解析出材料表面分子的超快动力学过程。本系统的一个显著优势在于采用了双入口 (狭缝 1 和狭缝 2) 的光谱仪, 避免了不同子系统间切换光路所造成的时间损耗。

为了探测微米量级大小的二维材料的对称性和超快动力学过程, 基于以上同一激光器, 继续研制了飞秒时间分辨显微 SHG (含普通显微 SHG) 系统 (图 4)。将第 4 部分 800nm 的光用于飞秒时间分辨 SHG 的探测光 (同时也是普通显微 SHG 的探测光), 将 Topas2 出射的光用于飞秒时间分辨 SHG 系统的泵浦光。泵浦光先经过时间延迟线、二向色镜等元件, 随后与探测光汇合, 以共线方式依次通过反射镜、格兰棱镜、半波片、分束镜和二向色镜, 最后经过显微物镜聚焦到样品上, 从而产生 SHG 信号 (400nm)。此 SHG 信号由同一显微物镜收集, 沿原路返回后, 经二向

色镜、格兰棱镜、透镜、400nm带通滤光片等元件，最终进入单色仪和光电倍增管（PMT），将光信号转换成电信号，传输到锁相中。此外，本系统集成白光科勒照明光路，用于样品的可视化，从而确保了对二维材料待测区域的精确定位。

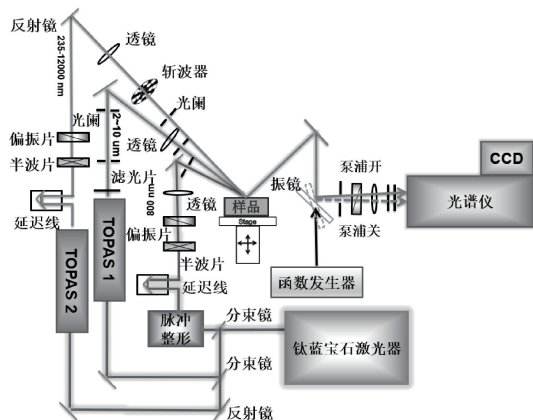


图3 飞秒时间分辨SFG的光路设计图

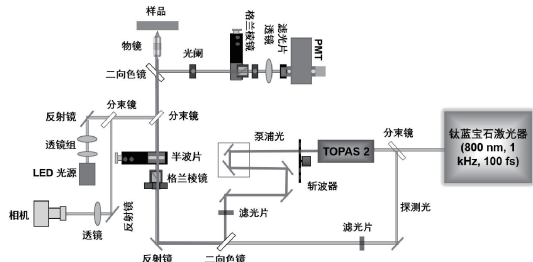


图4 飞秒时间分辨显微SHG(含普通显微SHG)光路设计图

2 实验部分

2.1 实验方法

采用图 5 所示的实验几何构型来探测表界面分子的 SFG (a) 和 SHG (b) 信号。对于普通和相位敏感飞秒 SFG 测试采用 ssp (和频光、可见光和红外光分别为 s、s 和 p 偏振) 偏振组合。对于飞秒时间分辨 SFG 测试采用 sspp 偏振组合。对于 SHG 测试, 采用 pp (入射光和出射光分别为 p 和 p 偏振) 偏振组合。

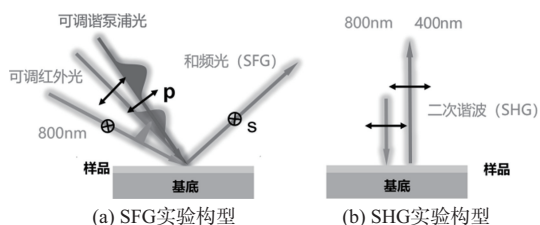


图5 非线性光谱实验几何构型的示意图

2.2 实验材料和样品准备

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, $M_w=75\text{kg/mol}$) 购于 Scientific Polymer Products; 二棕榈酰磷脂酰甘油 (DPPG) 购于 Avanti Polar Lipids 公司; 十八烷基三氯硅烷 (OTS) 购于 Sigma-Aldrich; MoS_2

晶体购于深圳六碳科技有限公司。二氧化硅窗口（直径25mm，厚度3mm）购于上海昂维科技有限公司。二氧化硅基底的清洗步骤如下：将二氧化硅窗口放置在新鲜配制的食人鱼洗液中（体积比为3:1的98%的浓硫酸和30%的双氧水）浸泡24h以上，除去表面有机污染物，随后用去离子水清洗，再用氮气吹干，最后用等离子体清洗机清洗。

对于OTS单分子层的制备,将二氧化硅基底浸泡在OTS的甲苯溶液中(3mM)过夜,OTS会在二氧化硅基底上自组装形成OTS单分子层。采用Langmuir-Blodgett(LB)系统制备DPPG磷脂单层膜。对于PMMA薄膜的制备,采用薄膜旋涂仪将配制好的PMMA(2wt%)溶液进行旋涂成膜,转速为2000rpm,时间为60s。然后,在真空干燥箱中对样品进行热处理(120℃,4h)。通过椭圆偏振仪测量PMMA的厚度约为60nm。采用机械剥离的方法制备了MoS₂薄层。将多层MoS₂通过蓝胶带转移到聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底上,确保样品与PDMS基底的良好接触,在光学显微镜下找到目标样品,利用二维材料转移平台将MoS₂转移到二氧化硅基底上。

3 结果与讨论

3.1 交叉相关曲线

图6显示了飞秒时间分辨SFG自相关测试结果。采用高斯函数对其进行拟合,得到自相关曲线的半高全宽(FWHM)为189fs。本实验的飞秒激光脉冲为高斯型激光脉冲,根据强度自相关曲线半高宽与实际脉冲宽度(Δt)之间的关系($\Delta t=189\text{fs}\times 0.707$)^[19],从而得到实际脉冲宽度为134fs,因此飞秒超快非线性光谱系统的时间分辨率约为134fs。

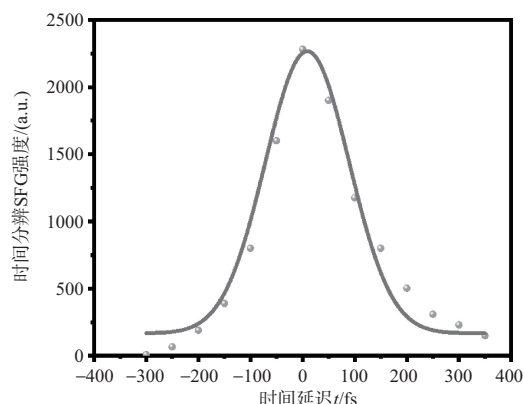


图6 飞秒时间分辨SFG自相关曲线

3.2 SFG 探测

采用自主搭建的多功能飞秒非线性光谱系统,对一系列有机材料表界面进行了探测。图7所示为十八烷基三氯硅烷(OTS)自组装单分子层的普通飞秒SFG光谱测试结果。两个明显的振动峰位

于 2875cm^{-1} 和 2935cm^{-1} , 分别归属于 OTS 单分子层的甲基 (CH_3) 的对称伸缩振动和费米共振^[20]。SFG 光谱中未观察到亚甲基 (CH_2) 的峰, 这表明 OTS 分子层的烷基链无扭曲缺陷 (gauche defect), 呈现全反式构象 (all-trans) 且排列紧密的自组装单分子层有序结构, 该测试结果与国外其他课题组采用皮秒 SFG 测试一致^[21], 表明了该自主搭建的飞秒 SFG 系统的具有单分子层测试灵敏性。

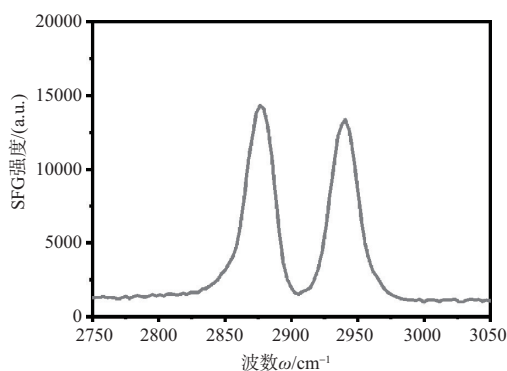


图7 十八烷基三氯硅烷自组装单分子层的普通飞秒SFG光谱

虽然普通 SFG 可获得表界面分子组成和取向结构信息, 但无法获取表界面分子的绝对取向结构 (分子基团朝上还是朝下), 因此需要具备相位分辨能力的非线性光谱系统。自主搭建的相位敏感 SFG 系统可实现这一功能。在相位敏感 SFG 测试中对单层膜样品和参比样品 (z-cut quartz) 分别进行测量, 再通过逆傅里叶变换、滤波和傅里叶变换化等过程获得样品的相位信息 (绝对取向信息)。详细的相位信息提取和数据分析方法请参考之前发表的文章^[17, 18]。

采用共线相位敏感飞秒 SFG 对磷脂单层膜的绝对取向结构进行了探测。图8为二棕榈酰磷脂酰甘油 (DPPG) 磷脂单分子层的虚部、实部 SFG 光谱及总 SFG 光谱。结果表明 DPPG 分子呈现有序的单分子层结构。虚部光谱中可观察到 CH_3 的对称伸缩振动 (2875cm^{-1})、费米共振 (2935cm^{-1}) 和反对称伸缩振动峰 (2860cm^{-1})。从结果中可看出对称伸缩振动和费米共振都为负峰, 表明 CH_3 朝向空气一侧 (DPPG/空气表面外侧); 而 CH_3 的反对称伸缩振动为正峰, 进一步证明了 CH_3 的绝对取向是朝向空气一侧。该测试结果与 Shen 课题组采用共线相位敏感皮秒 SFG 以及 Petersen 课题组采用外差探测的飞秒 SFG 测量的 OTS 单分子层结果一致^[22, 23]。此外, 通过优化滤波函数^[17], 与同类共线相位敏感飞秒 SFG 系统相比^[24], 本系统的光谱分辨率得到显著提升。以上结果表明, 共线相位敏感飞秒 SFG 具有超高的单分子层探测灵敏性和相位分辨能力。

多功能飞秒非线性光谱系统除了可探测表界面

分子结构和相位外, 还具备飞秒时间分辨功能, 能够对表界面超快动力学进行探测。图9展示了金基底上聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 薄膜中酯甲基 ($-\text{OCH}_3$) 对称伸缩振动的飞秒时间分辨 SFG 光谱图 (泵浦光波长为 3384nm)。在延迟时间 $t=0$ 时, 可观察到 SFG 信号瞬时强度降至初始值的 94%, 经过约 0.5ps 后, SFG 信号迅速恢复至初始水平, 这与加州大学 Xiong 课题组报道的测试结果一致^[25]。该现象源于 Au 表面电子向 PMMA 的酯甲基转移以及电子的超快弛豫过程, 表明 PMMA 的酯甲基对称伸缩振动和金表面的自由电子振荡存在超快耦合作用。

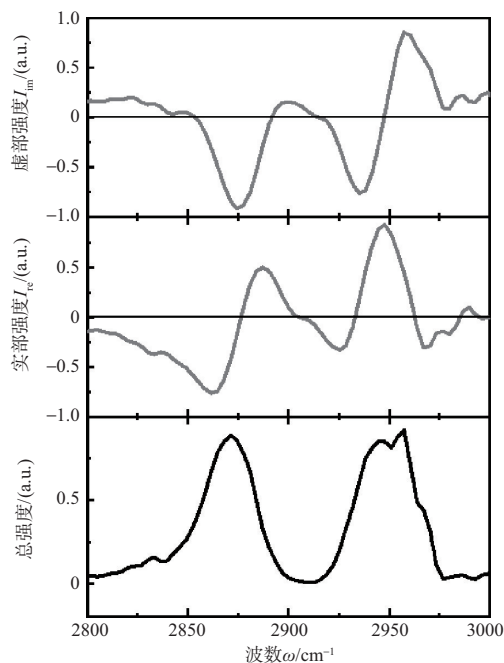


图8 二棕榈酰磷脂酰甘油磷脂单层的共线相位敏感飞秒SFG光谱

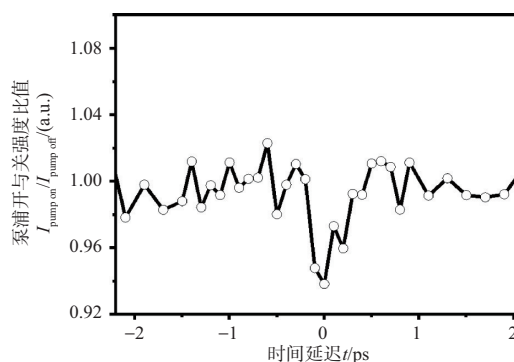


图9 Au基底上PMMA薄膜表面酯甲基的超快弛豫动力学过程

3.3 SHG 探测

该多功能非线性光谱系统除了可对有机材料表界面进行探测外, 还能对无机材料表界面进行探测, 例如机械剥离制备的少层二硫化钼 (MoS_2 , 图10中左上角插图)。图10中右下角插图展示了 MoS_2 在 pp 偏振配置下的静态 SHG 极化图。从图中

可见, SHG 图案呈六瓣花形状, 这与 MoS₂ 单层的非中心对称结构 (D_{3h} 对称性) 相一致。静态 SHG 测试表明, 少层 MoS₂ 具有强的面内各向异性非线性光学响应。同时, 采用飞秒时间分辨显微 SHG 系统, 对少层 MoS₂ 的激子的超快动力学过程进行了探测 (图 10), 实验中探测光波长为 800nm, 泵浦光波长为 680nm。通过调节探测光与泵浦光之间的时间延迟, 可获取不同时间点的 SHG 信号强度, 进而分析其超快动力学过程。结果显示, 飞秒泵浦光激发样品后, 瞬间 (百飞秒量级) 产生了非平衡态激子, 随后激子逐渐趋于恢复, 通过指数衰减函数拟合 (如实线所示) 分析, 得到恢复时间大约为 26ps。该飞秒时间分辨 SHG 系统为二维材料的对称性分析、表界面超快动力学过程研究等提供了显微光学技术支撑。

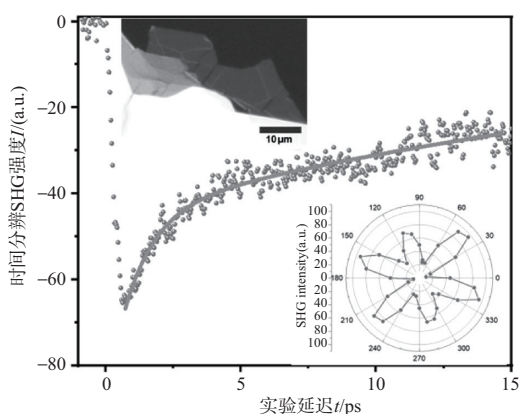


图 10 MoS₂ 飞秒时间分辨 SHG 光谱图。插图为 MoS₂ 的光学显微镜照片 (左上角) 和静态 SHG 极化图 (右下角)。

4 结 论

本研究基于同一飞秒激光器, 研制了一套集成化多功能飞秒非线性光谱系统, 实现了不同功能的子系统间自由切换, 并将其应用于自组装十八烷基三氯硅烷 (OTS) 单分子层、磷脂单层膜、高分子超薄膜及二维薄层材料的表界面结构与性能表征。结果表明, 该系统具有优异的单分子层检测灵敏度、相位分辨能力及超快时间分辨能力, 能够精确解析表面分子结构、绝对取向及超快动力学过程。该集成化设计大幅提升了飞秒激光光源的利用效率, 为复杂材料表界面的多维度探测提供了先进的研究工具。

参考文献:

- [1] Huang Hao, Zhang Chengcheng, Crisci Ralph, et al. Strong surface hydration and salt resistant mechanism of a new non-fouling zwitterionic polymer based on protein stabilizer TMAO [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(40): 16786—16795.
- [2] Kusaka Ryoji, Nihonyanagi Satoshi, Tahara Tahei. The photochemical reaction of phenol becomes ultrafast at the air-water interface[J]. *Nature Chemistry*, 2021, 13(4):306—311.
- [3] Xu Ying, Ma You-Bo, Gu Feng, et al. Structure evolution at the gate-tunable suspended graphene-water interface[J]. *Nature*, 2023, 621(7979):506—510.
- [4] Han Xiao Xia, Rodriguez Rebeca S, Haynes Christy L, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1):87.
- [5] Mudunkotuwa Imali A, Al Minshid Alaa, Grassian Vicki H. ATR-FTIR spectroscopy as a tool to probe surface adsorption on nanoparticles at the liquid - solid interface in environmentally and biologically relevant media[J]. *Analyst*, 2014, 139(5): 870—881.
- [6] Wang Ruiyu, Klein Michael L, Carnevale Vincenzo, et al. Investigations of water/oxide interfaces by molecular dynamics simulations[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2021, 11(6):e1537.
- [7] Li Bolin, Andre John S, Chen Xiaoyun, et al. Observing a chemical reaction at a buried solid/solid interface in situ[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(20):14145—14152.
- [8] Hu Pengcheng, Li Bolin, Bai Chen, et al. Sum frequency generation vibrational spectroscopy using evanescent waves—toward probing irregular and complex surfaces of mesoscopic-scale materials[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(24):14222—14229.
- [9] Tan Junjun, Zhang Jiahui, Li Chuanshan, et al. Ultrafast energy relaxation dynamics of amide I vibrations coupled with protein-bound water molecules[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1):1010.
- [10] Ghosh Avishek, Smits Marc, Bredenbeck Jens, et al. Femtosecond time-resolved and two-dimensional vibrational sum frequency spectroscopic instrumentation to study structural dynamics at interfaces[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79(9):71.
- [11] Yamaguchi Shoichi, Tahara Tahei. Heterodyne-detected electronic sum frequency generation: "Up" versus "down" alignment of interfacial molecules[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(10):353.
- [12] Rossi Daniel, Wu Yuchen, Wu Guangyao, et al. In operando and ex situ investigation of the formation and aging processes of sei/cei c-h chemistry in liquid electrolyte lithium-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2025, 16(11): 2759—2763.
- [13] Xu Xiaofan, Shen Y. Ron, Tian Chuanshan. Phase-sensitive sum frequency vibrational spectroscopic study of air/water interfaces: H₂O, D₂O, and diluted isotopic mixtures[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150:144701.
- [14] Velarde Luis, Zhang Xian Yi, Lu Zhou, et al. Communication: Spectroscopic phase and lineshapes in high-resolution broadband sum frequency vibrational spectroscopy: Resolving interfacial inhomogeneities of "identical" molecular groups[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(24):519.
- [15] Wang Jie, Chen Chunyan, Buck Sarah M, et al. Molecular chemical structure on poly (methyl methacrylate) (PMMA)

- surface studied by sum frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(48):12118—12125.
- [16] Shen Y. Ron. Basic theory of surface sum-frequency generation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(29):15505—15509.
- [17] 王子云, 李柏霖. 相位敏感飞秒和频光谱技术及在分子表面表征的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(04): 111—118.
Wang Ziyun, Li Bolin. Phase-sensitive femtosecond sum-frequency spectroscopy technology and its application in the characterization of polymer surfaces and interfaces[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2024, 40(04):111—118.
- [18] Li Bolin, Chen Lei, Zhang Shuqing, et al. Absolute molecular structure of the polystyrene at the buried polystyrene/silica interface and its relationship to dewetting during annealing[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611:155715.
- [19] 吴磊, 阴万宏, 俞兵, 等. 飞秒激光脉冲宽度和脉冲波形测试技术[J]. *应用光学*, 2019, 40(02):291—299.
Wu Lei, Yin Wanhong, Yu Bing, et al. Research on femtosecond laser pulse width and pulsed waveform measurement technology[J]. *Journal of Applied Optics*, 2019, 40(02):291—299.
- [20] Li Bolin, Ma Yonghao, Han Xiaofeng, et al. Enhanced sum frequency generation for monolayers on au relative to silica: local field factors and spr effect[J]. *Langmuir*, 2022, 39(1):659—667.
- [21] Liu Yi, Wolf Lauren K, Messmer Marie C. A study of alkyl chain conformational changes in self-assembled n-octadecyltrichlorosilane monolayers on fused silica surfaces[J]. *Langmuir*, 2001, 17(14):4329—4335.
- [22] Ji Na, Ostroverkhov Victor, Chen Chao-Yuan, et al. Phase-sensitive sum-frequency vibrational spectroscopy and its application to studies of interfacial alkyl chains[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(33):10056—10057.
- [23] Vanselow Heather, Petersen Poul B. Extending the capabilities of heterodyne-detected sum-frequency generation spectroscopy: probing any interface in any polarization combination[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(15):8175—8184.
- [24] Hu Dan, Chou Keng C. Re-evaluating the surface tension analysis of polyelectrolyte-surfactant mixtures using phase-sensitive sum frequency generation spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(43):15114—15117.
- [25] Xiang Bo, Li Yingmin, Pham C. Huy, et al. Ultrafast direct electron transfer at organic semiconductor and metal interfaces [J]. *Science Advances*, 2017, 3(11):e1701508.

(上接第 85 页)

- Bi Qianhui, Peng Yujuan, Chen Run, et al. Theory and application of bound states in the continuum in photonics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43:1623008.
- [19] Fang Y T, Qin X L, Zhang G L, et al. Dynamical evolution of bic-fano dual modes under misalignment of two waveguide-coupled gratings[J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025:e00341.
- [20] 方奇, 方云团, 郑改革. 连续谱中束缚态与法诺共振的耦合及调控[J]. *光学学报*, 2025, 45:0326001.
Fang Qi, Fang Yuntuan, Zheng Gaige, Coupling and Tunability of bound state in continuum and fano resonance[J]. *Acta Optica Sinica*, 2025, 45:0326001.
- [21] Liu S D, Leong E S P, Li G C, et al. Interplay of magnetic responses in all-dielectric oligomers to realize magnetic fano resonances[J]. *ACS Nano*, 2016, 10:1442—1453.
- [22] Lin W, Zhang H, Chen S C, et al. Microstructured optical fiber for multichannel sensing based on Fano resonance of the whispering gallery modes[J]. *Opt. Express*, 2017, 25:994—1004.
- [23] Cui C C, Zhou C B, Yuan S, et al. Multiple Fano resonances in symmetry-breaking silicon metasurface for manipulating light emission[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5:4074—4080.
- [24] Mi Q, Sang T, Pei Y, et al. High-Quality-factor dual-band Fano resonances induced by dual bound states in the continuum using a planar nanohole slab[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2021, 16:150.
- [25] Kikkawa R, Nishida M, Kadoya Y. Polarization-based branch selection of bound states in the continuum in dielectric waveguide modes anti-crossed by a metal grating[J]. *New Journal of Physics*, 2019, 21:113020.
- [26] Moharam M G, Pommet D A, Grann E B, et al. Stable implementation of the rigorous coupled-wave analysis for surface-relief gratings: Enhanced transmittance matrix approach[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1995, 12:1077.
- [27] Harris S E, Field J E, Imamoglu A. Nonlinear optical processes using electromagnetically induced transparency[J]. *Physical Review Letters*, 1990, 64(10):1107—1110.
- [28] Field D J E. Observation of electromagnetically induced transparency in a ruby[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(22): 3062—3065.
- [29] Limonov M F, Rybin M V, Poddubny A N, et al. Fano resonances in photonics[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11:543—554.
- [30] Miroshnichenko A E, Flach S, Kivshar Y S. Fano resonances in nanoscale structures[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(3):2257—2298.
- [31] Wu C, Khanikaev A B, Shvets G. Fano resonance for biosensing: promises and challenges[J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(8):997—1009.