

## 二氧化硅—十八烷基三氯硅烷界面的和频光谱相位 测量及其测量精度分析

刘晓杰<sup>1,2</sup>, 徐帅<sup>1,2</sup>, 李玉琼<sup>1,2</sup>, 靳刚<sup>1,2</sup>, 冯冉冉<sup>1,2,3\*</sup>

1. 中国科学院力学研究所国家微重力实验室, 北京 100190
2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049
3. 北京大学化学与分子工程学院整合谱学中心, 北京 100871

**摘要** 相位测量和频振动光谱(SFG)可以获得物质表面分子取向等信息,但在实验重复性、实验设计和界面分析等方面仍有一些关键问题没有解决。相位误差会引起光谱变化并误导界面结构分析,因此分析并准确控制误差是相位测量 SFG 的关键技术。使用  $z$ -切石英作为相位标准,测量了修饰在熔融石英基底上的十八烷基三氯硅烷(OTS)在 C—H 振动波段的和频振动光谱,对 OTS 的相位光谱进行了解析,结果表明 OTS 虚部光谱中,2 878 和 2 936  $\text{cm}^{-1}$  处的两个正峰分别是末端  $\text{CH}_3$  的对称振动( $\text{CH}_3\text{ss}$ )和费米共振( $\text{CH}_3\text{FR}$ ),2 960  $\text{cm}^{-1}$  处的负峰为  $\text{CH}_3$  的反对称伸缩振动( $\text{CH}_3\text{as}$ ),这三个峰的光谱特征和指认与文献一致。2 910  $\text{cm}^{-1}$  附近的负峰为  $\text{CH}_2$  反对称伸缩( $\text{CH}_2\text{as}$ ),与文献比较,约有 20  $\text{cm}^{-1}$  的偏移,且在 2 850  $\text{cm}^{-1}$  附近还观察到一个负峰,归属为  $\text{CH}_2$  对称伸缩( $\text{CH}_2\text{ss}$ ),分析认为与文献的差异可能是因为样品制备时间影响了 OTS 的分子排列结构。通过建立 OTS 虚部谱与  $\text{CH}_3$  取向角的关系,发现  $\text{CH}_3$  的三种振动模式的  $c$  轴与表面法线的夹角均小于  $90^\circ$ ,其 H 更多为向上取向且排列有序,表明相位测量相较于强度测量可以获得更丰富的表面信息。同时,讨论了待测样品和参考样品位置的非一致性对相位测量精度的影响。通过测量 OTS 在三个不同位置(12.1, 12.3 和 12.73 mm)的虚部谱,并与模拟相位误差的引入对虚部谱的影响对比,发现待测样品与参考样品测量位置间 2.5  $\mu\text{m}$  的位移对应于  $1^\circ$  的相位误差,  $20^\circ$  相位的偏移会导致零点位置移动约 6  $\text{cm}^{-1}$ ,从而引起振动峰位置和符号等的改变,导致对光谱的错误解析。为了获得界面分子稳定可靠的相位信息,需要严格控制两次样品测量位置一致。实验研究结果为提高和频振动光谱相位测量的精度与准确性提供了指导,为界面分子表面态的检测与分析、及微小信号的探测提供了有效手段。

**关键词** 二阶非线性光学技术;和频振动光谱;界面分子检测;相位测量

中图分类号: O437.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)03-0789-07

### 引言

有机薄膜的界面结构决定了其功能,但关于界面特异性结构的研究还比较有限<sup>[1]</sup>。和频振动光谱(sum frequency generation, SFG)具有界面选择性和单分子层灵敏性,是研究有机薄膜界面结构的有效方法。SFG 能够识别界面分子组成,研究界面分子取向及界面动力学<sup>[2-4]</sup>,在纳米材料、生物传感、微机电等许多研究领域具有广泛的应用前景<sup>[5-7]</sup>。

和频振动光谱是通过测量样品的二阶非线性极化率( $\chi^{(2)}$ )来获得界面分子信息的技术, $\chi^{(2)}$ 是复数,普通 SFG 仅得到二阶非线性极化率的模,不能直接测量相位信息,需要通过光谱拟合等方法解析  $\chi^{(2)}$  的相位<sup>[8]</sup>。此外,如果研究体系复杂,普通 SFG 强度光谱中共振峰之间以及共振与非共振信号之间存在干涉,导致光谱拟合和分析困难。因此,实验直接测量  $\chi^{(2)}$  的相位对于解析 SFG 光谱和界面结构具有重要的意义。

Shen 等提出了利用窄带皮秒激光器进行相位 SFG 测

收稿日期: 2020-02-10, 修订日期: 2020-06-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(2177327), 国家自然科学基金青年科学基金项目(21303005), 中国科学院科研仪器设备研制项目(Y830031021)资助

作者简介: 刘晓杰, 1994 年生, 中国科学院力学研究所硕士研究生 e-mail: 2993068052@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: fengranran@pku.edu.cn

量, 通过将样品与已知相位的参考样品干涉来推导二阶非线性极化率的相位<sup>[9]</sup>, 但是该方法是单光谱检测, 耗时时间长。之后, Tahara<sup>[10]</sup>和 Benderskii<sup>[11]</sup>等分别提出并实现了宽带 SFG 的相位测量, 弥补了窄带系统光谱采集时间长和信噪比较差的不足。随后, 国内外多个研究组发展了多种 SFG 相位测量方法, 包括共线/非共线构型, 标准内差/标准外差等测量方法, 并将之应用于气/液、气/固界面, 体现了相位测量在研究界面光谱和界面结构方面的优势<sup>[12-19]</sup>。

尽管相位测量 SFG 光谱具有比普通强度测量 SFG 光谱的优势, 但在实验重复性以及实验设计和界面分析方面仍有一些关键问题没有解决。例如, Shen 等首先进行了纯水界面的 SFG 光谱的相位测量, 结果显示低于  $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  区域的光谱虚部为正, 而较高频率  $3\ 200\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  的虚部为负<sup>[20]</sup>。Tahara, Chen, Tian 等再次测量了纯水界面的 SFG 相位, 但各研究组之间测得的光谱重复性不高, 尤其是关于氢键 OH 低频区域 ( $< 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ) 虚部相位是否为正存在争议<sup>[17, 21-26]</sup>。Tahara 认为相位标准样品石英导致待测样品的相位误差, 改用  $\text{D}_2\text{O}$  作为相位标准后, 发现纯水界面 OH 低频区域为零<sup>[21]</sup>。Allen 研究组在不同的时间测量得到的纯水界面的虚部谱也存在约  $20^\circ$  的相位误差<sup>[26]</sup>。最近有报道从实验和理论两个方面系统研究了石英、 $\text{D}_2\text{O}$  等标准样品的相位, 发现能产生较大体相偶极矩贡献的  $z$ -切石英的信号作为参考标准, 相位测量准确度高<sup>[25]</sup>。相位误差会引起光谱较大的变化并误导界面结构分析, 因此分析并准确控制误差是相位测量 SFG 的关键技术。标准样品的选择和样品位置的重复性是 SFG 相位误差分析的两个重要方面, 关于相位标准的选择, 相关工作<sup>[19, 25]</sup>已经做了详细的理论和实验分析, 而关于样品位置重复性的误差分析, 目前还未见有详细的报道。

本工作使用  $z$ -切石英作为相位标准, 测量了修饰在熔融石英基底上的十八烷基三氯硅烷 (octadecyltrichlorosilane, OTS) 在 C—H 振动波段的和频振动光谱, 对 OTS 的相位光谱进行了解析, 并讨论了所测样品和参考样品位置的非一致性对相位测量精度的影响。

## 1 相位测量系统及原理

图 1 为相位测量系统光路示意图, 主要由飞秒钛宝石激光器、光学参量放大器 (OPA, 自行搭建)、差频器 (DFG)、脉冲整形系统、干涉样品台和信号采集系统等组成。钛宝石激光器 (Allstrella Coherent, 1 kHz, 31 fs) 产生中心波长 810 nm 的激光经分束镜功率被分为两部分。其中约 2.5 W 用于泵浦光参量放大器 (OPA) 产生信号和闲散光, 再经差频系统 (DFG) 产生可调谐的中红外光。SFG 光谱的分辨率取决于可见光的带宽, 采用脉冲整形的方法 (衍射光栅、透镜、可调狭缝和高反镜) 将钛宝石激光器产生的 31 fs 的激光压缩到带宽约  $5\ \text{cm}^{-1}$ , 功率约为 12 mW。压缩后的可见光 (vis) 经延时控制和偏振控制, 与中红外光 (IR) 聚焦到金膜表面 (200 nm 厚, 第一样品台), 在满足相位匹配条件下产生和频光 ( $\text{SF}_1$ , Local Oscillator, LO)。Vis, IR 和  $\text{SF}_1$  经过凹面镜 (曲率半径

$R=25\ \text{cm}$ ) 聚焦到待测样品表面 (第二样品台) 产生第二束和频光 ( $\text{SF}_2$ , Sample)。 $\text{SF}_1$  经过 1 mm 厚的熔融石英片, 与  $\text{SF}_2$  之间产生约 1.7 ps 的相位延迟,  $\text{SF}_1$  和  $\text{SF}_2$  产生干涉, 经光谱仪分光后, 用电荷耦合器件 (CCD) 检测  $\text{SF}_1$  和  $\text{SF}_2$  的干涉光谱。

实验中, 先将待测样品 (修饰了 OTS 的熔融石英表面) 放置在第二样品台, 测量样品和金膜 (LO) 的 SFG 干涉光谱, 再将  $z$ -切石英 (参考样品) 放置在第二样品台, 测量  $z$ -切石英和金膜的 SFG 干涉光谱, 经反傅里叶和傅里叶变换等处理过程, 得到待测样品表面二阶极化率的实部和虚部光谱。在测量石英信号时, 要明确石英晶体的相位定义, 选择正确的方向, 避免待测样品的相位信息翻转  $180^\circ$ <sup>[19]</sup>。为了保证待测样品和参考样品在测量过程中处于相同的位置和扭转角度, 使用了位移传感器定位 (Keyence CL-3000, 精度:  $0.2\ \mu\text{m}$ )。实验中, 可见光和中红外光的入射角分别为  $45^\circ$  和  $55^\circ$ 。和频光、可见光和红外光的偏振分别是 S, S 和 P (SSP)。中红外光中心波长约  $3\ 450\ \text{nm}$ , 因此和频光谱采集的中心波长约为  $650\ \text{nm}$ 。实验过程中室温控制在  $20^\circ \pm 0.5^\circ$ , 湿度  $\text{RH} = 40\%$ 。

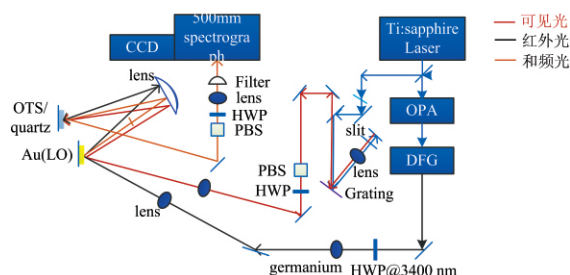


图 1 相位测量系统光路图

Ti: sapphire Laser: 钛宝石激光器; OPA: 光学参量放大器; DFG: 差频器; Grating: 衍射光栅; lens: 透镜; slit: 狭缝; PBS: 偏振分光棱镜; Filter: 滤波片; Spectrograph: 光谱仪

Fig 1 Optical path diagram of phase measurement system

待测样品与本地振荡器 (LO) 之间的干涉光谱可以表示为

$$I = |\vec{E}_{\text{sample}}|^2 + |\vec{E}_{\text{LO}}|^2 + \vec{E}_{\text{sample}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T) + \vec{E}_{\text{sample}}^* \vec{E}_{\text{LO}} \exp(-i\omega T) \quad (1)$$

式 (1) 中,  $\vec{E}_{\text{sample}}$  和  $\vec{E}_{\text{LO}}$  分别表示待测样品和本地振荡器的 SF 电场强度, 交叉项  $\vec{E}_{\text{sample}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T)$ ,  $\vec{E}_{\text{sample}}^* \vec{E}_{\text{LO}} \exp(-i\omega T)$  包含相位信息。将式 (1) 通过反傅里叶变换到时域将上述四项区分开, 其中的两个交叉项的中心分别在  $t=1.7\ \text{ps}$  和  $t=-1.7\ \text{ps}$ 。 $|\vec{E}_{\text{sample}}|^2 + |\vec{E}_{\text{LO}}|^2$  在  $t=0\ \text{ps}$ 。通过阶跃函数来选取  $t=1.7\ \text{ps}$  处的信号, 并将滤波后的信号通过傅里叶变换到频域, 得到复数谱  $\vec{E}_{\text{sample}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T)$ 。同理, 可以从参考样品和本地振荡器的干涉光谱中提取出复数谱  $\vec{E}_{\text{ref}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T)$ , 将待测样品与参考样品的复数谱相除, 可以得到

$$\frac{\vec{E}_{\text{sample}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T)}{\vec{E}_{\text{ref}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T)} = \frac{F_{\text{sample}} \chi_{\text{sample}}^{(2)} r_{1,\text{sample}} r_{2,\text{sample}}}{F_{\text{ref}} \chi_{\text{ref}}^{(2)} r_{1,\text{ref}} r_{2,\text{ref}}} \propto \chi_{\text{sample}}^{(2)} \quad (2)$$

式(2)中,  $F$  是菲涅耳因子,  $r_{j,x}$  是表面  $X$  ( $X$  为样品或本地振荡器) 处的  $\omega_j$  ( $j=1,2$ ) 电场的反射率。通过选择合适的方向 (对于  $z$ -切石英, 为  $x$  方向), 标准样品的  $\chi_{\text{ref}}^{(2)}$  在光谱范围内是实数。因此,  $\frac{\vec{E}_{\text{sample}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T)}{\vec{E}_{\text{ref}} \vec{E}_{\text{LO}}^* \exp(i\omega T)}$  的符号只是反映了界面处  $\chi_{\text{sample}}^{(2)}$  的符号。

## 2 OTS 相位光谱

主要存在两种常见的实验构型, 一是可见光和红外光先入射到本地振荡器, 再反射到样品表面; 二是可见光和红外光先到达样品表面, 经样品反射后再聚焦到本地振荡器。综合考虑表面反射率以及样品和本地振荡器的信号强度等因素, 选择了第一种实验构型, 实验测量的金膜与 OTS、金膜与石英的和频信号强度比分别为 20 : 1 和 6 : 1, 干涉条纹对比度较高, 有利于光谱分析。

图 2(a) 是测量的熔融石英表面 OTS 与金膜之间的干涉光谱, 经反傅里叶变换到时域 [图 3(a)], 再通过滤波函数选取  $t=1.7$  ps 处的信号并将滤波后的信号经傅里叶变换回频域, 得到复数谱, 如图 4(a) 所示。

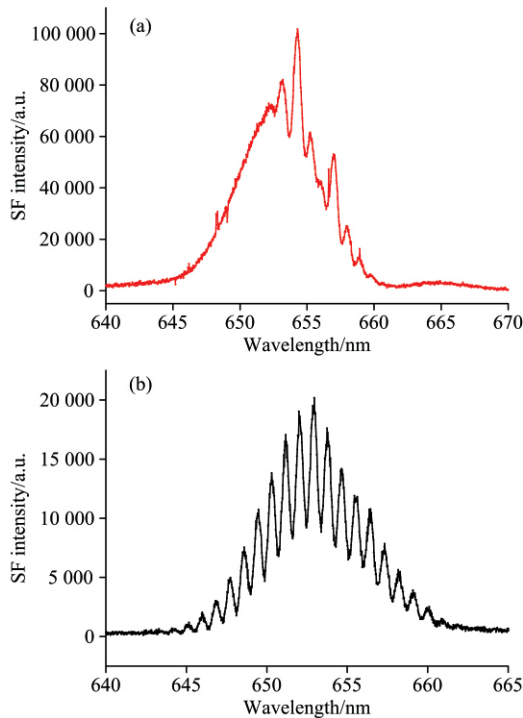


图 2 (a) 金膜和熔融石英上 OTS 的和频干涉光谱; (b) 金膜和  $z$ -切石英的和频干涉光谱

Fig 2 (a) Sum frequency interference spectrum of gold film and OTS on fused quartz; (b) Sum frequency interference spectrum of gold film and  $z$ -cut quartz

类似地, 用  $z$ -切石英作为参考样品, 得到  $z$ -切石英和金膜的干涉光谱 [图 2(b)], 与上述数据处理流程类似, 相继得到图 3(b) 和图 4(b)。将修饰了 OTS 的石英和  $z$ -切石英的复数谱相比即得到 OTS 的实部和虚部光谱, 如图 5 所示, 黑色

和蓝色分别是虚部谱和实部谱, 实线是拟合曲线。

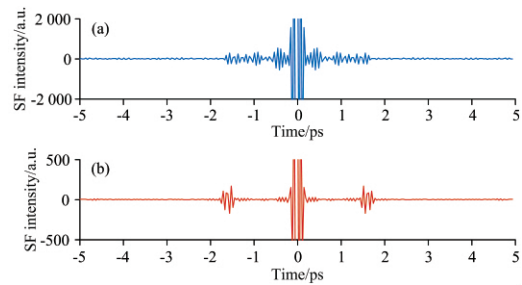


图 3 (a) 金膜和熔融石英上 OTS 干涉的时域谱; (b) 金膜和  $z$ -切石英干涉的时域谱

Fig 3 (a) Time domain spectrum of gold film and OTS on fused quartz interference; (b) Time domain spectrum of gold film and  $z$ -cut quartz interference

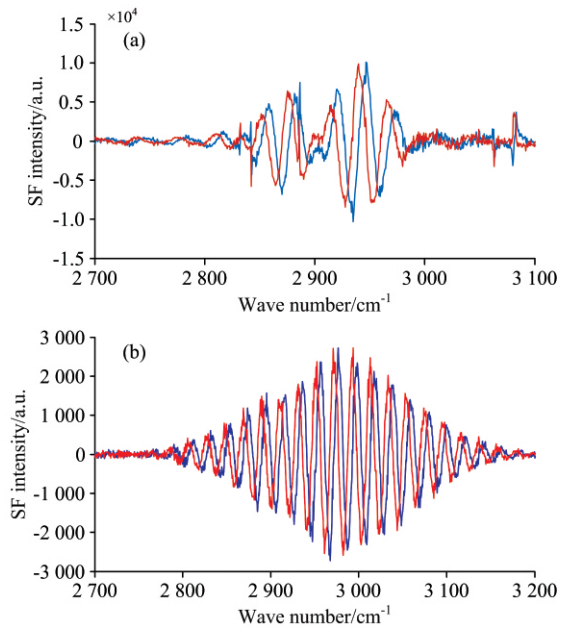


图 4 (a) 金膜和熔融石英上 OTS 滤波后的光谱实部 (橙色) 和虚部 (绿色) 图; (b) 金膜和  $z$ -切石英滤波后的光谱实部 (红色) 和虚部 (蓝色) 图

Fig 4 (a) Real (orange) and imaginary (green) part after filtered spectra of gold film and OTS on fused quartz; (b) Real (red) and imaginary (blue) part after filtered spectra of gold film and  $z$ -cut quartz

在 SSP 偏振组合下, 二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$  由式(3)给出<sup>[19]</sup>

$$\chi_{\text{eff, SSP}}^{(2)} = L_{yy}(\omega)L_{yy}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\sin\beta_2\chi_{yyz}^{(2)} \quad (3)$$

其中,  $L_{yy}(\omega)L_{yy}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)$  项是菲涅尔因子,  $\beta_2$  是红外光的入射角,  $\chi_{yyz}^{(2)}$  可以表示为<sup>[27]</sup>

$$\begin{aligned} \chi_{yyz}^{(2)} &= \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_q \frac{\chi_{yyz}^q}{\omega_{ir} - \omega_q - i\Gamma_q} \\ &= \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_q \frac{\chi_{yyz}^q (\omega_{ir} - \omega_q + i\Gamma_q)}{(\omega_{ir} - \omega_q)^2 + (\Gamma_q)^2} \end{aligned}$$

$$= \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_q \frac{\chi_{\text{v}yz}^q (\omega_{\text{ir}} - \omega_q)}{(\omega_{\text{ir}} - \omega_q)^2 + (\Gamma_q)^2} + \sum_q \frac{\chi_{\text{v}yz}^q (i\Gamma_q)}{(\omega_{\text{ir}} - \omega_q)^2 + (\Gamma_q)^2} \quad (4)$$

其中  $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$  是非共振项,  $\omega_{\text{ir}}$  是红外光频率,  $\omega_q$  和  $\Gamma_q$  分别是第  $q$  个振动模式的频率和阻尼常数。虚部包含了分子的共振部分

$\chi_{q, \text{v}yz}$ 。

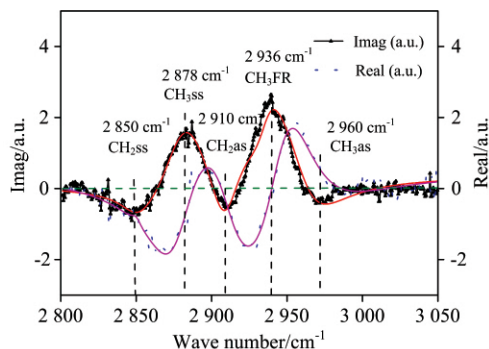


图 5 熔融石英上 OTS 的实部 (蓝色) 和虚部 (黑色) 光谱, 实线是拟合曲线

Fig 5 Real (blue, right axis) and imaginary (black, left axis) spectra of the OTS on fused quartz, the solid line is the fitted curve

图 5 所示的 OTS 虚部光谱中, 2878 和 2936  $\text{cm}^{-1}$  处的两个正峰, 分别指认为末端  $\text{CH}_3$  的对称振动 ( $\text{CH}_3\text{ss}$ ) 和费米共振 ( $\text{CH}_3\text{FR}$ ), 2960  $\text{cm}^{-1}$  处的负峰指认为  $\text{CH}_3$  的反对称伸缩振动 ( $\text{CH}_3\text{as}$ ), 这三个峰的光谱特征和指认与文献相同<sup>[19, 28]</sup>。Wang 用内差相位测量方法, 将位于  $\sim 2891 \text{cm}^{-1}$  并与  $\text{CH}_3\text{ss}$  反相位的峰归属为  $\text{CH}_2$  反对称 ( $\text{CH}_2\text{as}$ )<sup>[19]</sup>。Aimin 等也将在  $\sim 2886 \text{cm}^{-1}$  处的峰归属为  $\text{CH}_2\text{as}$ 。在 2910  $\text{cm}^{-1}$  附近也观察到一个负峰, 与上述文献比较, 约有 20  $\text{cm}^{-1}$  的偏移, 对照文献, 可以暂时归属为  $\text{CH}_2\text{as}$ 。在 2850  $\text{cm}^{-1}$  附近还观察到一个负峰, 归属为  $\text{CH}_2$  对称伸缩 ( $\text{CH}_2\text{ss}$ )<sup>[29-30]</sup>, Wang 和 Amini 没有测量到 2850  $\text{cm}^{-1}$  处的峰, 原因可能是样品制备条件不同影响了 OTS 的分子排列结构, Wang 将石英晶体浸入 0.1% OTS 溶液 (溶剂为 200 mL 的十六烷, 30 mL 的四氯化碳和 20 mL 的混合溶剂) 中 30 min 后在鼓风干燥炉中 (60  $^\circ\text{C}$ ) 烘烤 2 h<sup>[19]</sup>。Ge A 的样品制备条件为将石英基底浸入 0.15 Wt% 的 OTS 溶液 (溶剂为十六烷/四氯化碳/氯仿 = 80 : 12 : 8 (体积比)) 中 3 h 后在 110  $^\circ\text{C}$  下烘烤 1 h<sup>[28]</sup>。

为分析末端甲基的取向信息, 需推导  $\text{Im}\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  和  $\theta$  之间的关系。由式 (4) 可知,  $\text{Im}\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  符号由共振项中  $\chi_{\text{v}yz}^q$  符号决定, 且与  $\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  符号一致。

图 6 模拟了  $\text{CH}_3$  对称 (蓝色) 和反对称 (红色) 振动峰的  $\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  与取向角  $\theta$  之间的关系。其中, 对称和反对称振动模式的  $\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  用式 (5) 和式 (6) 表示<sup>[19]</sup>

$$\chi_{\text{v}yz}^{\text{ss}} = \frac{1}{2} N_s \beta_{\text{ccc}} [(1+R)\langle \cos\theta \rangle - (1-R)\langle \cos^3\theta \rangle] \quad (5)$$

$$\chi_{\text{v}yz}^{\text{as}} = -N_s \beta_{\text{aca}} [\langle \cos\theta \rangle - \langle \cos^3\theta \rangle] \quad (6)$$

其中,  $N_s$  是界面能产生 SFG 信号的分子数目。  $R = \frac{\beta_{\text{aac}}}{\beta_{\text{ccc}}} = \frac{\beta_{\text{bc}}}{\beta_{\text{cc}}}$   $= 4.21^{[31]}$ ,  $\beta_{\text{ccc}} > 0$ ,  $\beta_{\text{aca}} > 0$ 。图 5 中 2878 和 2936  $\text{cm}^{-1}$  振动峰的  $\text{Im}\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  为正, 2960  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{as}$  的虚部符号为负, 所以 OTS 的末端  $\text{CH}_3$  基团以其氢向上取向。

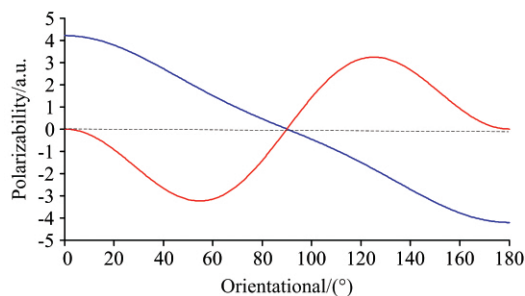


图 6  $\text{CH}_3$  的  $\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  与取向角  $\theta$  之间的关系

蓝色:  $\text{CH}_3\text{ss}$ ; 红色:  $\text{CH}_3\text{as}$

Fig 6 The relationship between the  $\chi_{\text{v}yz}^{(2)}$  of  $\text{CH}_3$  and the orientation angle  $\theta$

blue:  $\text{CH}_3\text{ss}$ ; red:  $\text{CH}_3\text{as}$

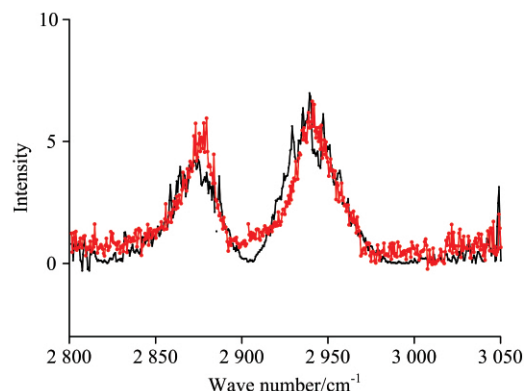


图 7 相位测量 (黑色) 和强度测量 (红色) 对比光谱图

Fig 7 Phase measurement (black) and intensity measurement (red) are compared to the spectrum chart

通过图 5 中的实部谱和虚部谱可以得到强度光谱  $|\chi^{(2)}|^2$ 。与实验直接测得的强度光谱进行对比, 如图 7 所示, 通过相位测量和强度测量两种方法得到的强度光谱吻合性较好, 验证了相位测量实验结果的可靠性。与强度测量相比, 相位测量得到的虚部谱在 2960, 2850 和 2910  $\text{cm}^{-1}$  处均观察到了明显的峰。更重要的是, 相位测量可以直接获得界面分子的取向信息:  $\text{CH}_3$  的三种振动模式的  $c$  轴与表面法线的夹角均小于  $90^\circ$ , 表明  $\text{CH}_3$  的 H 更多为向上取向且排列有序。

### 3 位置重复性对测量精度的影响

实验过程中, 待测样品与参考样品的相对测量位置会影响相位测量的精度。在替换样品过程中, 要求待测样品与参考样品的位置完全一致, 否则会引入相位误差。因此, 研究



了待测样品与参考样品的位置非一致性对相位测量精度的影响。实验中采用了位移传感器和红外指示灯同时监测样品的位置,以保证参考样品和待测样品处于相同的位置。样品放置在一维手动平移台上,通过螺旋调节器控制样品的位置。图8(a)是OTS样品台位于不同位置时的OTS虚部谱(螺

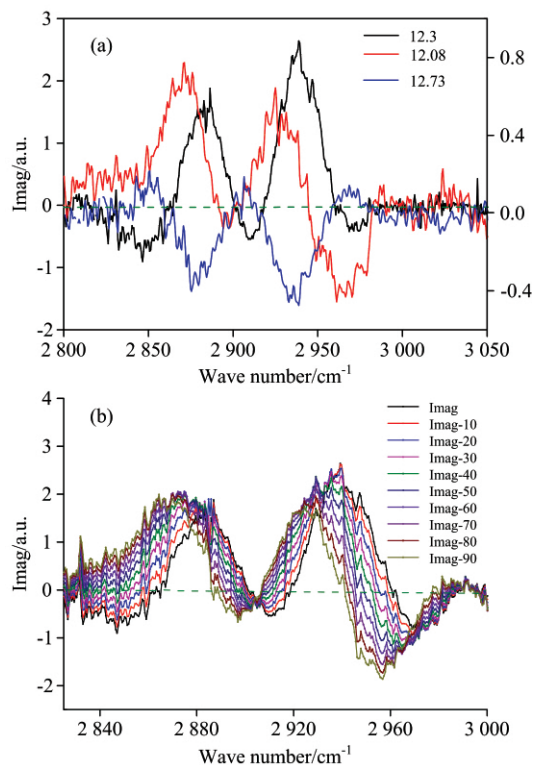


图8 (a) OTS在三个不同测量位置的相位测量虚部谱:(黑色)12.3 mm,(红色)12.1 mm,(蓝色)12.75 mm;(b)模拟在待测样品和参考样品之间引入 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 的相对相位后虚部谱的变化

Fig 8 (a) OTS phase measurement imaginary spectrum at three different measurement positions: (black) 12.3 mm, (red) 12.1 mm, (blue) 12.75 mm; (b) Simulate the change of the imaginary part spectrum after introducing a relative phase of  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$  between the test sample and the reference sample

旋调节器示数分别为12.1, 12.3和12.73 mm),发现三次实验的虚部谱产生了相对位移,甚至翻转,这是由于样品台前后位置的移动在OTS和石英之间引入了相对相位。

模拟了在待测样品和参考样品之间引入相位误差后虚部谱的变化[图8(b)].黑色的谱线是实验测量数据,在此基础上分别引入 $10^{\circ}, 20^{\circ}, 30^{\circ}, \dots$ 等相位误差。如图8所示,相位误差的引入会引起振动峰位置的改变、正负号等,导致对光谱的错误解析,例如 $20^{\circ}$ 相位的偏移会导致零点位置移动约 $6\text{ cm}^{-1}$ 。严格控制两次样品测量位置的一致性对相位测量非常重要。结合图8中实验和模拟结果,估计了样品台前后位置改变与相位测量角度的关系: $0.2\text{ mm}$ 的位移对应于约 $80^{\circ}$ 的相位误差, $0.43\text{ mm}$ 的位移对应于约 $180^{\circ}$ 的相位误差,因此 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的位移对应于 $1^{\circ}$ 的相位误差。实验中使用的样品台底座的螺旋调节器的最小测量精度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ ,这将引入约 $4^{\circ}$ 的相位测量误差。综上,待测样品与参考样品测量位置的相对位移会造成过零点的光谱位置的变化、各振动峰之间的振幅比以及相位谱整体形状的改变等,故需借助位移传感器和指示灯等保证待测样品和参考样品测量位置的一致性。

## 4 结论

通过宽带相位敏感和频振动光谱方法对修饰在熔融石英表面的OTS进行了相位测量,从干涉光谱中提取出OTS的相位信息并解析了各振动峰的归属,表明OTS中末端 $\text{CH}_3$ 的H更多为向上取向,且在 $2850\text{ cm}^{-1}$ 处测量到亚甲基的对称伸缩,其虚部为负, $2910$ 和 $2960\text{ cm}^{-1}$ 处分别测量到亚甲基和甲基的反对称振动峰,表明相位测量相较于强度测量可以获得更丰富的表面信息。同时,通过实验和模拟,研究、分析了待测样品与参考样品的位置非一致性对相位测量精度的影响。结果表明 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的测量位移对应于 $1^{\circ}$ 的相位误差, $20^{\circ}$ 相位的偏移会导致零点位置移动约 $6\text{ cm}^{-1}$ ,引起振动峰位置和符号等的改变,导致对光谱的错误解析,因此待测样品与参考样品位置的一致性在保证相位测量精度的必要条件。本实验研究结果为提高和频振动光谱相位测量的精度与准确性提供了指导,为界面分子表面态的检测与分析、及微小信号的探测提供了有效手段。

## References

- [1] Wang Q, Astruc D. Chem. Rev., 2020, 120(2): 1438.
- [2] Hosseinpour S, Roeters S J, Bonn M. Chemical Reviews, 2020, 120(7): 3420.
- [3] Adhikari N M, Premadasa U I, Rudy Z J. Appl. Spectrosc., 2019, 73(10): 1146.
- [4] Roy S, Covert P A, FitzGerald W R. Chem. Rev., 2014, 114(17): 8388.
- [5] Wang J, Wu X, He Y. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(45): 27712.
- [6] Khuat T T H, Liang L, Phan T T. Surface and Interface Analysis, 2019, 51(1): 120.
- [7] Casford M T L, Davies P B, Smith T D. Tribology Letters, 2016, 62(1): 11.
- [8] Shen Y R. Annu. Rev. Phys. Chem., 2013, 64: 129.
- [9] Ostroverkhov V, Shen Y R. Chem. Rev., 2006, 106: 1140.
- [10] Nihonyanagi S, Yamaguchi S, Tahara T. J. Chem. Phys., 2009, 130(20): 204704.
- [11] Stiopkin I V, Jayathilake H D, Bordenyuk A N, et al. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(7): 2271.

- [12] Backus E H G, Cyran J D, Grechko M. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(9): 2401.
- [13] Laaser J E, Xiong W, Zanni M T. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(11): 2536.
- [14] Nihonyanagi S, Mondal J A, Yamaguchi S. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2013, 64: 579.
- [15] Luo T, Zhang R, Peng X. *Surface Science*, 2019, 689: 121459.
- [16] Gotte L, Parry K M, Hua W. *J. Phys. Chem. A*, 2017, 121(34): 6450.
- [17] Xu X, Shen Y R, Tian C S. *J. Chem. Phys.*, 2019, 150(14): 144701.
- [18] Xu B, Wu Y, Sun D. *Opt. Lett.*, 2015, 40(19): 4472.
- [19] Hu X H, Wei F, Wang H. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(24): 15071.
- [20] Ji N, Ostroverkhov V, Tian C S. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(9): 096102.
- [21] Nihonyanagi S, Kusaka R, Inoue K. *J. Chem. Phys.*, 2015, 143(12): 124707.
- [22] Ohto T, Usui K, Hasegawa T. *J. Chem. Phys.*, 2015, 143(12): 124702.
- [23] Medders G R, Paesani F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(11): 3912.
- [24] Sun S, Liang R, Xu X. *J. Chem. Phys.*, 2016, 145(16): 167102.
- [25] Sun S, Liang R, Xu X. *J. Chem. Phys.*, 2016, 144(24): 244711.
- [26] Hua W, Jubb A M, Allen H C. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(20): 2515.
- [27] Chowdhury A U, Taylor G J, Bocharova V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(1): 290.
- [28] Ge A, Peng Q, Qiao L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(27): 18072.
- [29] Ye S, Nihonyanagi S, Uosaki K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(16): 3463.
- [30] Liu Y, Wolf L K, Messmer M C. *Langmuir*, 2001, 17: 4329.
- [31] Nihonyanagi S, Miyamoto D, Idojiri S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 7034.

## Sum—Frequency Spectrum Phase Measurement of the Silica—Octadecyltrichlorosilane Interface and Measurement Accuracy Analysis

LIU Xiao-jie<sup>1,2</sup>, XU Shuai<sup>1,2</sup>, LI Yu-qiong<sup>1,2</sup>, JIN Gang<sup>1,2</sup>, FENG Ran-ran<sup>1,2,3\*</sup>

1. National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. School of Chemistry and Molecular Engineering, Advanced Spectroscopy Center, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** Phase measurement sum-frequency vibration spectroscopy (SFG) can obtain molecular orientation information of the material surface, but there are still some key issues that remain unresolved, including experimental repeatability, experimental design, and interface analysis. Phase error can cause spectral changes and mislead interface structure analysis. Therefore, analyzing and accurately controlling errors is the key technique for phase measurement SFG. We used *z*-cut quartz as the phase standard, measured the sum frequency vibration spectrum of octadecyltrichlorosilane (OTS) modified on the fused silica substrate in the C—H vibration band, analyzed the phase spectrum of OTS. The results show that in the OTS imaginary spectrum, the two positive peaks at 2 878 and 2 936  $\text{cm}^{-1}$  are the symmetrical vibration ( $\text{CH}_3\text{ss}$ ) and Fermi resonance ( $\text{CH}_3\text{FR}$ ) of the terminal  $\text{CH}_3$ , and the negative peak at 2 960  $\text{cm}^{-1}$  is anti-symmetric stretching vibration of  $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_3\text{as}$ ), and the spectral characteristics and designation of these three peaks are consistent with the literature. The negative peak near 2 910  $\text{cm}^{-1}$  is  $\text{CH}_2$  anti-symmetrical stretching ( $\text{CH}_2\text{as}$ ). Compared with the literature, there is an offset of about 20  $\text{cm}^{-1}$ , and a negative peak is also observed near 2 850  $\text{cm}^{-1}$ , which belongs to  $\text{CH}_2$  symmetrical stretching ( $\text{CH}_2\text{ss}$ ). We think that the difference from the literature may be due to the effect of sample preparation time on the molecular arrangement of OTS. By establishing the relationship between the imaginary part spectrum of OTS and the orientation angle of  $\text{CH}_3$ , it is found that the angle between the *c*-axis and the surface normal of the three vibration modes of  $\text{CH}_3$  is less than 90°, and its H is more oriented upward and arranged in order, indicating that the phase measurement can obtain richer surface information, compared with the intensity measurement. At the same time, the influence of the inconsistency of the position of the test sample and the reference sample on the phase measurement accuracy is discussed. By measuring the imaginary part spectrum of OTS at three different positions (12.1, 12.3, and 12.73 mm), and compared with simulated phase error on the imaginary part spectrum, indicate that the 2.5  $\mu\text{m}$  displacement between the measurement position of the test sample and the reference sample corresponds to 1° phase error the

phase shift of  $20^\circ$  will cause the zero position to move about  $6\text{ cm}^{-1}$ , which causes changes in the position and sign of the vibration peaks, leading to incorrect interpretation of the spectrum. Therefore, in order to obtain stable and reliable phase information of the interfacial molecules, it is necessary to strictly control that the measurement positions of the two samples are consistent. The results of this experimental study provide guidance for improving the accuracy of phase measurements and provide an effective means for the detection and analysis of surface states of molecular molecules, including the detection of small signals.

**Keywords** Second-order nonlinear optical technology; Sum frequency vibration spectrum; Interfacial molecular detection; Phase measurement

(Received Feb. 10, 2020; accepted Jun. 16, 2020)

\* Corresponding author