http://pmse.scu.edu.cn

相位敏感飞秒和频光谱技术及在高分子表界面表征的应用

王子云[1]，李柏霖[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：高分子材料表面是表界面科学的一个重要研究领域。然而，从分子水平上对高分子薄膜表面进行原位无损精准探测仍具有挑战性。文中自主研发了表界面敏感的共线相位敏感飞秒和频光谱，其具有分子绝对取向结构的分辨能力、高的相位稳定性和信噪比以及弱表面信号的探测能力。本系统采用35 fs的宽频红外激光，一次数据采集具有较宽的光谱测试范围。将此系统应用到聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚苯乙烯（PS）和聚己二酰己二胺（尼龙6/6）高分子薄膜表面的精准结构（绝对取向结构）的探测。结果表明，PMMA的酯甲基、PS的侧基苯环以及尼龙6/6的N—H基团在表面上有序取向且朝向空气一侧，其他基团在表面上相对无序取向或者倾向于平躺于表面上。文中开发了相位敏感飞秒和频光谱，并将其应用到了高分子薄膜表面领域，对高分子薄膜表面精准结构的认识以及表面性能的优化具有十分重要的意义。

关键词：相位敏感和频光谱；高分子薄膜；表界面

中图分类号：TQ320.72+1　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）04-0111-08

高分子材料表面与界面是表界面科学的一个重要研究领域[1,2]，然而从分子水平上原位无损地探测材料表界面结构相对较难。和频光谱（SFG）技术作为一种二阶非线性光学技术，具有超高的表界面选择性和亚单分子层灵敏性，能够实时原位无损地探测表界面的分子组成、取向与取向分布，并可对多种难以探测的包埋界面进行研究，如固/固包埋界面[3]、固/液包埋界面等[4]，因此被广泛应用于生物医药、表面化学反应与催化、吸附与抗吸附、摩擦与润滑、表界面黏结等各种领域[5~7]。采用SFG技术，国内外很多研究小组在各种材料表界面结构与行为表征、表界面超快动力学等方面做出了出色的工作[6~14]。随着科学探索的不断深入，一些重要的科学问题对SFG在界面精准结构探测方面提出了更高的要求，如需具有相位分辨功能（表界面分子绝对取向结构的探测能力），相位敏感飞秒SFG正是这样一种可获取表界面分子绝对取向结构的光谱技术，它可直接得到有效二阶非线性极化率（$\chi^{(2)}$）的实部和虚部，虚部含有相位信息，从虚部中可分析得到表界面分子的绝对取向（界面上的分子基团是朝上的还是朝下的），从而实现对表界面分子精准结构的探测[15]。普通SFG光谱探测的是有效二阶非线性极化率的平方值，不能区分实部和虚部，因此不具有相位分辨能力。

目前，主要有2种方法用来提取有效二阶非线性极化率的相位信息。首先是Shen等发展的相位敏感SFG技术[16]。在此光学设置中，可见光和红外光共线，并且经过相同的光学元件，因此具有较高的相位稳定性。然而，其采用是皮秒点扫描式的窄频红外光（IR），测量时间较长。第2种提取相位信息的方法是采用外差探测的飞秒宽频SFG技术。这种方法首先由Benderskii课题组[17]和Tahara课题组[18]提出。在

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0066
收稿日期：2023-06-08
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22203097）
通讯联系人：李柏霖，主要从事材料表界面研究，E-mail: lbl@hmfl.ac.cn

Benderskii的光路设置中，通过专用的光学原件单独产生SFG_{LO}（local oscillator的SFG信号），这种设置的相位容易偏移，需要进行相位矫正。在Tahara的实验设置中，虽然光束也都经过相同的光学元件，但可见光和红外光是非共线的，这对于样品高度的精确度以及实验者的光路调节技能要求很高。Benderskii和Tahara的方法均采用了飞秒宽频红外光，相比于皮秒点扫描式方法，大大缩短了数据采集时间。

以上2种方法各有优缺点，本文拟利用2种方法的优点，自主搭建相位敏感飞秒SFG系统。从仪器设计角度出发，为了使仪器同时具有较高的相位稳定性和较快的数据采集速度，自主搭建了共线相位敏感飞秒宽频SFG光谱仪器。在本设计中，皮秒窄频800 nm和可调谐的飞秒宽频红外光共线地通过同样的光学元件，同时利用Helium-Neon (He-Ne) 激光器输出的光（632 nm）照射在样品（或参比样品）表面，并将其反射光引至远距离处用来监测样品的水平。此外，通过自主搭建的相机装置来监测经过样品反射后的800 nm光在相机上的位置，进而监测样品的高度。以上光学设置为实验仪器和测量的相位稳定性提供了有力保障。从实际应用和科学问题的角度出发，高分子薄膜表界面的精准结构对于理解高分子薄膜表界面性能（如催化与表界面化学反应、有机半导体薄膜表面光电转换效率等）至关重要。然而，高分子薄膜表界面的精准结构（绝对取向结构）探测较难且鲜有报道，本文采用自主搭建的相位敏感飞秒SFG光谱仪器，选取了常用的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚苯乙烯（PS）和聚己二酰己二胺（尼龙6/6）样品，对旋涂的高分子薄膜表面精准结构进行了探测，揭示了其表面主要基团的绝对取向结构，为其相关性能的优化提供了实验基础。本研究将相位敏感飞秒SFG推广应用到高分子领域，为高分子薄膜表界面绝对取向结构的认识提供了强有力的表征手段。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚甲基丙烯酸甲酯：$M_w = 75 \times 10^3$，购于Scientific Polymer Products；聚苯乙烯：$M_w = 25.7 \times 10^3$，购于Polymer Source；尼龙6/6和3-氨丙基三乙氧基硅烷（APTES）：购于Sigma-Aldrich；氟化钙（CaF_2）：成都亚斯光电有限公司，氟化钙窗口用作样品和金膜的基底；二氧化硅窗口：直径为25 mm、厚度为3 mm，购于北京中成石英玻璃制品有限责任公司，二氧化硅窗口用于APTES的基底；甲苯和间甲苯酚：购于Sigma-Aldrich，甲苯用于溶解PMMA和PS样品，间甲苯酚用于溶解尼龙6/6样品。

1.2 样品制备

清洗二氧化硅窗口时，将二氧化硅窗口放置在新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24 h以上，随后用酒精、去离子水清洗，再用氮气吹干，最后用等离子体清洗机清洗。CaF_2窗口采用甲苯溶剂清洗表面可能的有机污染物，随后的清洗程序与二氧化硅窗口的清洗程序一致。采用薄膜旋涂仪将配制好的PMMA（质量分数2%）、PS（质量分数4%）和尼龙6/6（质量分数1%）溶液在CaF_2窗口上进行旋涂成膜，转速为2000 r/min，时间为60 s。然后，在真空干燥箱中对样品进行热处理（120 ℃，4 h）。PMMA（~100 nm）、PS（~80 nm）和尼龙6/6（~120 nm）厚度采用台阶仪（Veeco, DEKTAK 150）测量获得。采用电子束蒸发技术，在清洗干净的氟化钙窗口上蒸发一层金膜（蒸发之前先镀上10 nm厚的镍层用来提高金与氟化钙基底之间的黏结性能），金膜厚度大约为100 nm，作为Au膜参比样品。对于自组装单分子层APTES的制备，将二氧化硅基底浸泡在APTES的甲苯溶液中（3 mmol/L）过夜，在二氧化硅基底上就会形成APTES自组装单分子层，采用甲苯溶剂清洗掉表面未吸附的APTES分子后进行SFG测试。

1.3 共线相位敏感飞秒SFG仪器和实验方法

Fig.1所示为自主搭建的共线相位敏感飞秒SFG光路图。飞秒激光放大器（重复频率1000 Hz，脉冲能量为7 mJ，35 fs）产生800 nm飞秒宽频脉冲激光。一部分激光（约2 W）用于TOPAS（光学参量放大和差频）产生可调谐的飞秒宽频红外光（2.3~15 μm），经滤除杂光和偏振控制后被引入SFG实验样品台；一部分800 nm飞秒脉冲激光（约1 W）通过脉冲宽度整形（飞秒量级被整形成皮秒量级，~2 ps）、时间延迟、能量与偏振控制后引入SFG实验样品台。

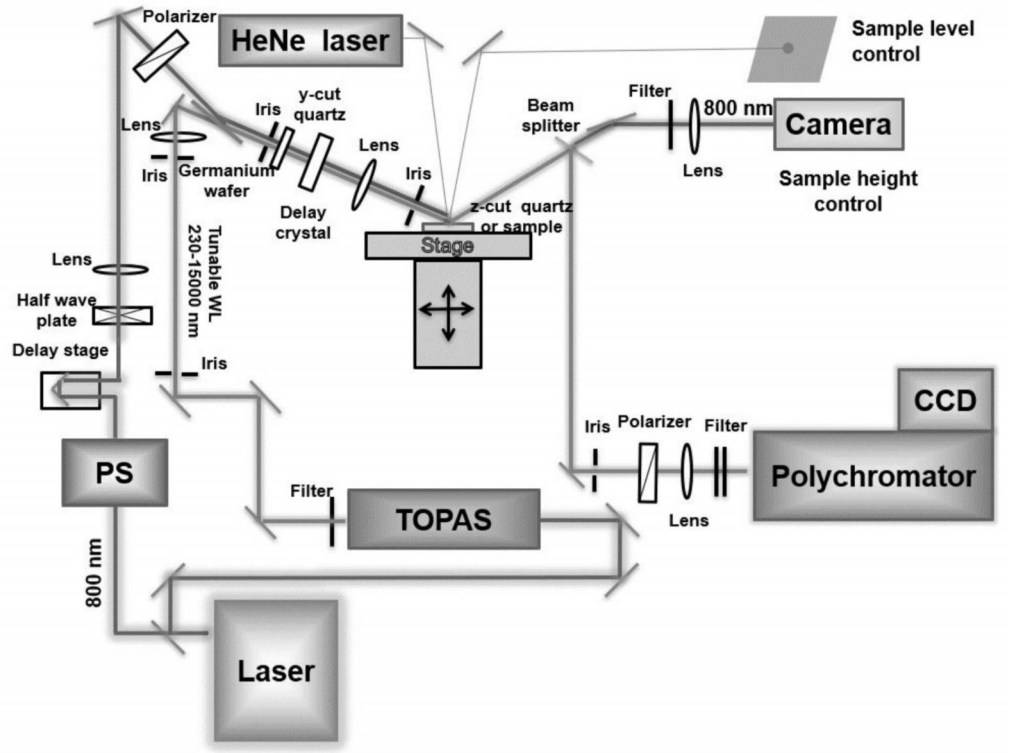


Fig. 1 Schematic of collinear phase-sensitive femtosecond SFG instrument

皮秒800 nm的光和飞秒宽频红外光分别通过锗片(采用布儒斯特角设置)反射和透射后,共线地重合在y-cut quartz(50 μm)晶体上并产生SFG_{LO}信号(y-cut quartz作为local oscillator),SFG_{LO}经延迟晶体(钛酸锶)被延迟约2 ps。随后,皮秒800 nm和飞秒宽频红外光在样品表面重合(入射角度均为60°),产生SFG_{sample}信号。此时SFG_{LO}和SFG_{sample}信号通过偏振控制和滤光后进入光谱仪(KYMERA-328i-D2)和CCD(DU420A-BEX2-DD),从而在CCD上产生SFG_{LO}和SFG_{sample}信号的干涉条纹。实验中采用Au膜作为参比样品,同理可以得到Au膜与y-cut quartz的干涉条纹。通过逆傅里叶变换、滤波、傅里叶变换等计算过程可对样品的干涉条纹进行相位信息的提取,获得$\chi^{(2)}$的实部与虚部信息,经分析可得到表界面分子的绝对取向。

此SFG系统设计具有很多优点和独特之处。首先,采用共线的2束光(皮秒800 nm与可调谐的飞秒红外光)都通过相同的光学元件;其次,采用Helium-Neon (He-Ne)激光器输出的光(632 nm)照射在样品(或参比样品)表面,并将其反射光引至远距离处用来监测样品是否水平;最后,通过自主搭建的相机装置来监测经过样品反射后的800 nm光位置,以上光学设置为实验仪器和测量的相位稳定性提供了强有力的保障。由于采用了35 fs的脉冲激光,因此一次光谱测量可得到较宽的光谱测试范围,且可快速采集数据。通过降低y-cut quartz的信号强度,提高了样品与y-cut quartz之间的干涉条纹强度,从而提高了信噪比。

采用Fig.2所示的SFG的2种实验方法,面朝下(Face-down, a)和面朝上(Face-up, b)实验几何构型来探测高分子薄膜表面相位敏感飞秒SFG光谱。本研究采用*ssp*(和频光、可见光和红外光分别为*s*,*s*和*p*偏振)偏振组合。

1.4　相位信息提取理论分析

实验上提取相位信息的关键在于如何获取样品与y-cut quartz之间的干涉条纹。要想得到相位信息,干涉条纹强度至少要占总强度的5%~10%。一般地,z-cut quartz(参比样品)与y-cut quartz(Local oscillator)都是和频信号比较强的晶体,它们之间容易获得较强的干涉条纹。然而样品(如聚苯乙烯薄膜)与y-cut quartz的干涉条纹却相对不容易获得,因为样品的信号相对于y-cut quartz是非常弱的。本研

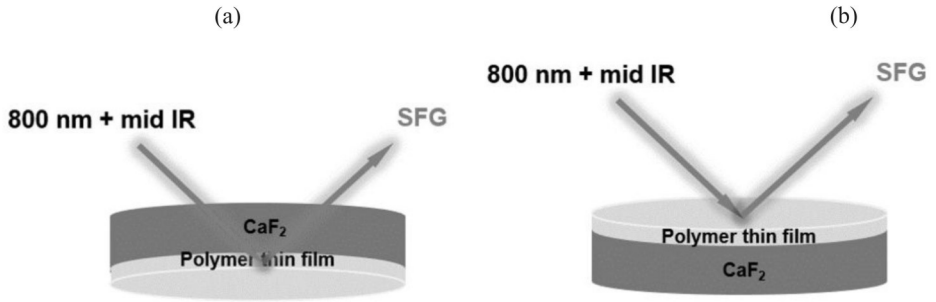


Fig. 2 SFG experimental methods of (a) face-down and (b) face-up

究中除了调节2束光的时间重合、空间重合、时间延迟等基本操作外，更为重要的是通过降低800 nm和红外光在y-cut quartz晶体上的聚焦度来降低y-cut quartz的SFG信号强度，从而相对地提高样品的SFG信号强度，使二者的信号强度趋于相等，进而提高二者之间的干涉条纹强度，在很短的时间内（60 s）可以获得很好的干涉条纹，提高了信噪比，因此更容易获得样品的相位信息。

理论上获取表界面分子的相位信息关键在于如何提取$\chi^{(2)}$的实部与虚部（含有分子绝对取向信息），从而分析得到表界面分子的绝对取向。下面以某样品为例（z-cut quartz作为参比样品，face-up几何构型），从理论上说明表界面分子绝对取向的获取。在频率范围内样品的SFG信号总强度可以用式(1)来表示

$$I_{\text{sample}} \propto |E_{\text{total}}|^2 = |E_{\text{sample}} + E_{\text{y-cut quartz}}|^2 = |E_{\text{sample}}|^2 + |E_{\text{y-cut quartz}}|^2 + E_{\text{sample}}E^*_{\text{y-cut quartz}}\exp(iwT) + E^*_{\text{sample}}E^*_{\text{y-cut quartz}}\exp(-iwT) \quad (1)$$

式中：E_{sample}和$E_{\text{y-cut quartz}}$——分别为样品和y-cut quartz的和频光电场在频域内的强度；T——它们之间的延迟时间。式(1)中的第3项或第4项是干涉条纹的来源，其含有相位信息。将频域中的第3（或第4）项通过逆傅里叶变换到时域内，然后采用滤波函数将第3（或第4）项抽提出来，最后再采用傅里叶变换使其变回到频域内，这样就可得到第3（或第4）项的实部与虚部信息。以这样的方法，可分别得到样品和Au膜（参比样品）的实部与虚部信息。

以第3项为例，对于和频光电场E_{sample}和$E^*_{\text{y-cut quartz}}$，可用式(2)和式(3)来表达

$$E^*_{\text{y-cut quartz}} = \alpha_{\text{y-cut quartz}}\chi^{(2)}_{\text{y-cut quartz}}E_1E_2 \quad (2)$$

$$E_{\text{sample}} = i\alpha_{\text{sample}}\chi^{(2)}_{\text{sample}}t_1^{\text{y-cut quartz}}E_1t_2^{\text{y-cut quartz}}E_2 \quad (3)$$

式中：$\chi^{(2)}_{\text{y-cut quartz}}$和$\chi^{(2)}_{\text{sample}}$——分别为y-cut quartz和样品的有效二阶非线性极化率；E_1和E_2——分别为800 nm和红外光的电场强度。在式(3)中包含i，因为样品本体不具有$\chi^{(2)}$活性；式(2)中不包含i，原因是y-cut quartz本体具有$\chi^{(2)}$活性。α_{sample}和$\alpha_{\text{y-cut quartz}}$均为正实数。$t_1^{\text{y-cut quartz}}$和$t_2^{\text{y-cut quartz}}$分别为y-cut quartz对于光电场$E_1$和$E_2$的透射系数。类似地，对于和频光电场$E_{\text{z-cut quartx}}$，可用式(4)来表达

$$E_{\text{z-cut quartz}} = \alpha_{\text{z-cut quartz}}\chi^{(2)}_{\text{z-cut quartz}}t_1^{\text{y-cut quartz}}E_1t_2^{\text{y-cut quartz}}E_2 \quad (4)$$

式(4)不包含i，因为z-cut quartz本体具有$\chi^{(2)}$活性。$\chi^{(2)}_{\text{sample}}$光谱可以通过归一化$E_{\text{sample}}E^*_{\text{y-cut quartz}}\exp(iwT)$（第3项）光谱来获得。如式(5)所示，将$E_{\text{sample}}E^*_{\text{y-cut quartz}}\exp(iwT)$除以$iE_{\text{z-cut quartz}}E^*_{\text{y-cut quartz}}\exp(iwT)$，归一化后，$E_1$，$E_2$，$t_1^{\text{y-cut quartz}}$和$t_2^{\text{y-cut quartz}}$可相互低消。$\alpha_{\text{sample}}$，$\alpha_{\text{z-cut quartz}}$和$\chi^{(2)}_{\text{z-cut quartz}}$均为正实数。因此可以获得$\chi^{(2)}_{\text{sample}}$的实部与虚部信息，从而分析得到分子在表界面处的绝对取向。

$$\frac{E_{\text{sample}}E^*_{\text{y-cut quartz}}\exp(iwT)}{iE_{\text{z-cut quartz}}E^*_{\text{y-cut quartz}}\exp(iwT)} = \frac{\alpha_{\text{sample}}}{\alpha_{\text{z-cut quartz}}\chi^{(2)}_{\text{z-cut quartz}}}\chi^{(2)}_{\text{sample}} \quad (5)$$

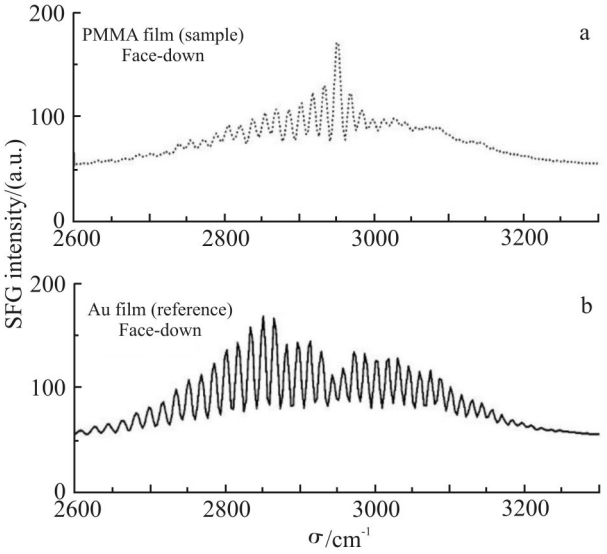


Fig. 3 Raw interference fringes of the (a) PMMA film and (b) Au film in the frequency domain, respectively

2 结果与讨论

2.1 表面绝对取向结构的获取

以PMMA薄膜为例,Fig.3所示为相位敏感飞秒SFG获得了PMMA薄膜表面(a)和Au膜参比样品表面(b)分别与y-cut quartz在频域内的原始干涉条纹(face down实验几何构型)。Au膜和PMMA薄膜光谱采集时间分别为10 s和60 s。从Fig.3中可以看到,在很短的时间内(60 s),就可获得样品PMMA(或Au膜)与y-cut quartz很强的干涉条纹,并且干涉条纹具有很宽的光谱范围(约600 cm^{-1})。此外,由于激光的脉冲宽度为35 fs,与其它相位敏感飞秒SFG光谱仪器(100 fs)相比,具有更宽的单次光谱扫描测试范围(Fig.3)。

根据相位信息提取的原理(式(1~5)),运用MATLAB程序,对相位敏感飞秒SFG测得的干涉条纹信号进行处理。通过逆傅里叶变换将干涉条纹变换到时间域中,如Fig.4(a)(PMMA薄膜表面)和Fig.4(b)(Au膜表面)所示,图中黑色的线代表滤波函数。随后,式(1)中的第3项($E_{sample}E^{*}_{y\text{-}cut\ quartz}\exp(iwT)$),插图中放大的干涉条纹)通过滤波函数滤出,滤出的时域光谱经过傅里叶变换重新变回到频率域内,如Fig.5所示。

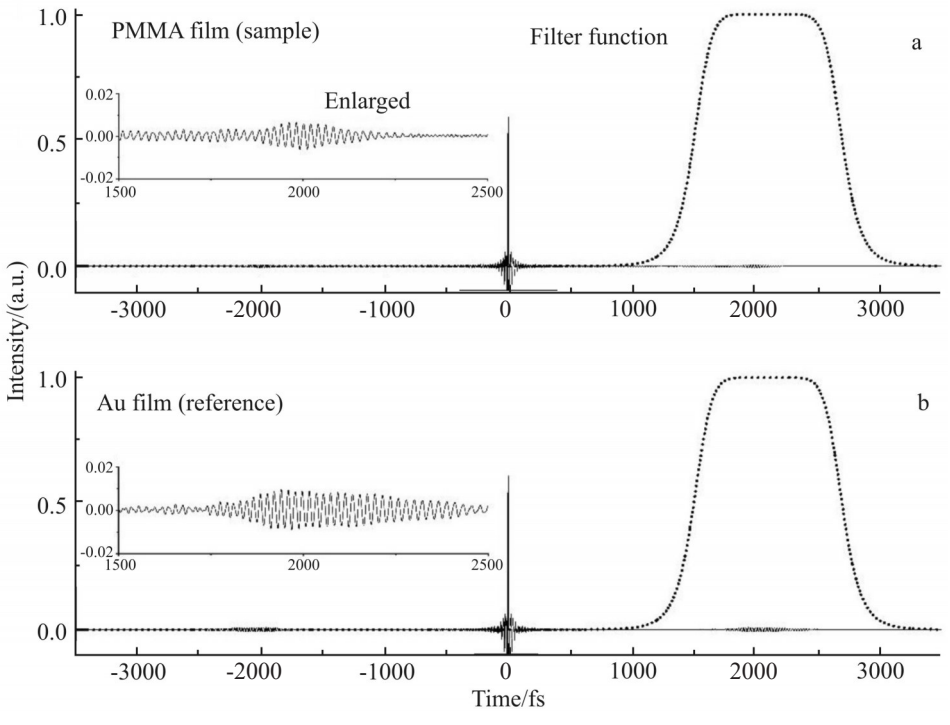


Fig. 4 Time domain spectra (a: PMMA film; b: Au film) obtained by the inverse Fourier transform of the spectra in the frequency domain (Fig.3), the filter function is plotted as the dot line

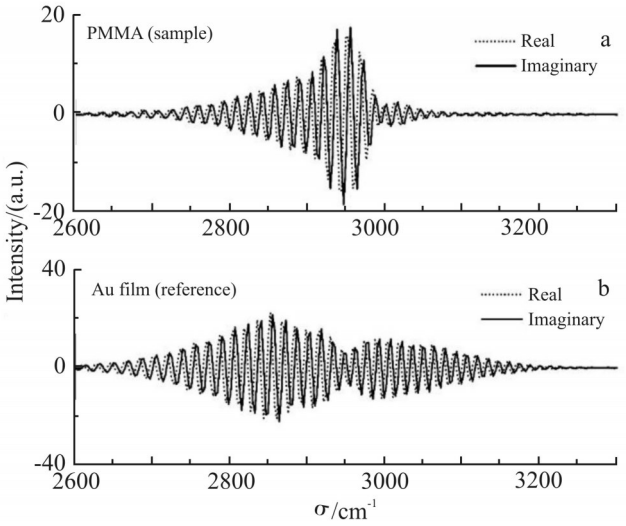


Fig. 5 Real (dot line) and imaginary (solid line) spectra (a: PMMA film; b: Au film) obtained by the Fourier transform of the filtered spectra in Fig. 4

用式(5)经过归一化处理之后，就得到了PMMA薄膜的实部和虚部（Fig.6）。从Fig.6中虚部可以看到光谱具有很高的信噪比。酯甲基的对称伸缩振动（2955 cm^{-1}）峰主导整个光谱，且为正峰，因此PMMA的侧基酯甲基在表面上是有序取向的且朝向空气一侧，而其他分子基团则是无序取向的或平躺在表面上。

2.2 聚苯乙烯薄膜表面相位敏感SFG虚部光谱

相比于PMMA薄膜，PS薄膜的表面和频信号较弱，但共线相位敏感飞秒SFG依旧可对其进行探测。如Fig.7所示为PS薄膜表面的相位敏感SFG虚部光谱（Au膜作为参比样品，face down实验几何构型）。2个主要的峰3037 cm^{-1}和3070 cm^{-1}分别归属于苯环的ν_{7a}和ν_2振动模式[19]，说明苯环基团在表面富集且有序取向。由于ν_{7a}和ν_2分别为负峰和正峰，因此苯环基团朝向空气一侧。从Fig.7中可以看到其他分子基团的信号相对较弱，表明它们是无序取向的或者平躺在PS薄膜表面上。对不同的样品位置（1，2和3）进行测试发现，除了信号强度略有不同之外，光谱的重复性很好，说明此系统具有很好的相位稳定性。

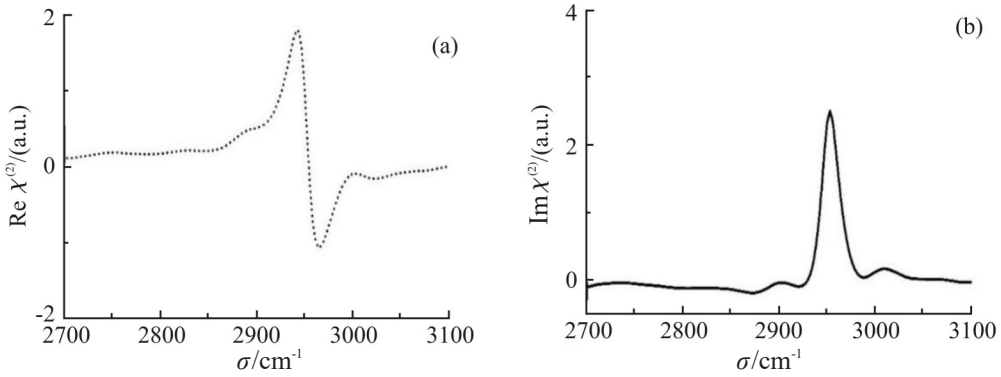


Fig. 6 SFG (a) real and (b) imaginary spectra of the PMMA film on CaF_2 (face-down geometry)

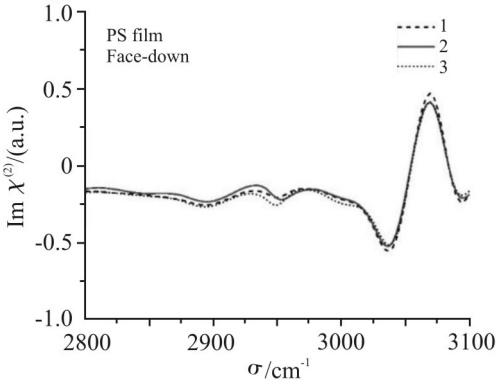


Fig. 7 SFG imaginary spectra of polystyrene (PS) film on CaF_2 (face-down geometry). 1, 2, and 3 denote different spots of measurements

2.3 尼龙薄膜表面相位敏感SFG虚部光谱

除了可探测C—H基团的振动频率范围外，此系统还可以探测其它光谱范围，如N—H的伸缩振动频率范围。本研究以尼龙6/6薄膜为例进行探测。尼龙6/6是带有酰胺键的高分子，它的N—H伸缩振动的信号很弱。为了证明此自主搭建相位敏感SFG系统具有弱信号探测的能力，采用了Face-up的实验几何构型（通常地，Face-up的信号强度比Face-down更弱）。Fig.8(a)所示为CaF_2基底上尼龙6/6薄膜表面相位敏感SFG虚部光谱（光谱采集时间为100 s）。从图中可以看出主要的振动峰为3270 cm^{-1}，归属于尼龙N—H的伸缩振动模式[6]。不同的样品位置（1，2和3）的测试结果重复性好，进一步验证了此仪器具

有很好的相位稳定性。为了揭示N—H基团的绝对取向结构,探测了二氧化硅基底上自组装单分子层APTES的相位敏感SFG虚部光谱(Fig.8(b))。自组装APTES的N—H基团是指向空气一侧的,在SFG虚部光谱中为负峰。尼龙6/6薄膜表面SFG虚部光谱也为负峰,因此尼龙6/6薄膜表面N—H基团也是指向空气一侧的。以上结果表明此相位敏感飞秒SFG不仅仅可探测C—H振动频率范围(2800~3100 cm^{-1}),也可以探测N—H振动频率范围(3100~3400 cm^{-1})。此外,对于非常弱的表面信号,即使采用Face-up的实验几何构型,本系统也具有足够的探测灵敏度。前期研究报道尼龙薄膜表面的酰胺基团可与其他高分子(如马来酸酐接枝的聚乙烯)薄膜反应,然而,酰胺基团的绝对取向结构却不清楚[6],本研究表明尼龙6/6的N—H基团朝向空气的一侧而不是朝向薄膜本体内部,这为酰胺基团表面化学反应的进行提供了有力条件。

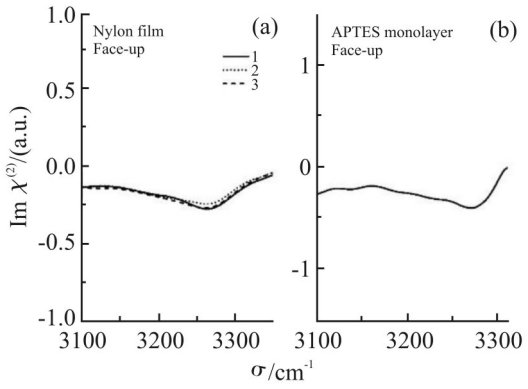


Fig. 8 SFG imaginary spectra of nylon 6/6 film on (a) CaF_2 and (b) APTES monolayer on silica (face- up geometry), respectively. 1, 2, and 3 represent different spots of measurements

3　结论

本研究自主搭建了相位敏感飞秒和频光谱,其具较高的相位稳定性(不同点的测量重复性好)和信噪比、较短的数据采集时间(如60 s得到很好的PMMA薄膜表面光谱)和较强的弱表面信号(尼龙6/6的N—H基团)探测的能力。采用了35 fs的激光,一次测量具有较宽的光谱测试范围(约600 cm^{-1})。将此系统推广应用到高分子薄膜表界面领域,探测了PMMA、PS和尼龙6/6高分子薄膜表面精准结构(绝对取向结构)。结果表明,PMMA的酯甲基、PS的侧基苯环及尼龙6/6的N—H基团均朝向空气的一侧,其他分子基团在表面上相对无序取向或平躺在表面上。本研究为高分子表界面结构研究提供了强有力的手段,为高分子薄膜表面性能的优化提供了实验基础。

参考文献:

[1] Hao Z, Ghanekarade A, Zhu N, *et al.* Mobility gradients yield rubbery surfaces on top of polymer glasses[J]. Nature, 2021, 596: 372-376.

[2] Li B, Zhang S, Andre J S, *et al.* Relaxation behavior of polymer thin films: Effects of free surface, buried interface, and geometrical confinement[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 120: 101431.

[3] Zuo B, Zhou H, Davis M J B, *et al.* Effect of local chain conformation in adsorbed nanolayers on confined polymer molecular mobility[J]. Physical Review Letters, 2019, 122: 217801.

[4] Tan J, Zhang J, Li C, *et al.* Ultrafast energy relaxation dynamics of amide i vibrations coupled with protein- bound water molecules [J]. Nature Communications, 2019, 10: 1010.

[5] Kusaka R, Nihonyanagi S, Tahara T. The photochemical reaction of phenol becomes ultrafast at the air–water interface[J]. Nature Chemistry, 2021, 13: 306-311.

[6] Li B, Andre J S, Chen X, *et al.* Observing a chemical reaction at a buried solid/solid interface in situ[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92: 14145-14152.

[7] Hosseinpour S, Roeters S J, Bonn M, *et al.* Structure and dynamics of interfacial peptides and proteins from vibrational sum- frequency generation spectroscopy[J]. Chemical Reviews, 2020, 120: 3420-3465.

[8] Zhang Y, Qin X, Zhu X, *et al.* Direct observation of long- range chirality transfer in a self-assembled supramolecular monolayer at interface in situ[J]. Nature Communications, 2022, 13: 7737.

[9] Liang R, Xu H, Shen Y, *et al.* Nucleation and dissociation of methane clathrate embryo at the gas – water interface[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116: 23410-23415.

[10] He Y, Ren H, You EM, *et al.* Polarization- and wavelength-dependent shell- isolated- nanoparticle- enhanced sum- frequency generation with high sensitivity[J]. Physical Review Letters, 2020, 125: 047401.

[11] Luo T, Zeng W W, Zhang R, *et al.* Hydrophobic modification of silica surfaces via grafting alkoxy groups[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 3: 1691-1698.

[12] Hou J, Sun G, Liu J, *et al.* Liquid/vapor interface of dimethyl carbonate – methanol binary mixtures investigated by sum frequency generation vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124: 4211-4221.

[13] Wang J, Li L, Hu H, *et al.* Toward dendrite-free metallic lithium anodes: From structural design to optimal electrochemical diffusion kinetics[J]. ACS Nano, 2022, 16: 17729-17760.

[14] Kwon H J, Li X, Hong J, *et al.* Non-lithographic direct patterning of carbon nanomaterial electrodes via electrohydrodynamic-printed wettability patterns by polymer brush for fabrication of organic field-effect transistor[J]. Applied Surface Science, 2020, 515: 145989.

[15] Yamaguchi S, Otosu T. Progress in phase- sensitive sum frequency generation spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23: 18253-18267.

[16] Ji N, Ostroverkhov V, Chen C Y, *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: 10056-10057.

[17] Stiopkin I V, Jayathilake H D, Bordenyuk A N, *et al.* Heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 2271-2275.

[18] Yamaguchi S, Tahara T. Heterodyne- detected electronic sum frequency generation: “Up” versus “down” alignment of interfacial molecules[J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 129: 101102.

[19] Li B, Chen L, Zhang S, *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.

Technique of Phase-Sensitive Femtosecond Sum Frequency Generation Spectroscopy and Its Application in Polymer Surface and Interface

Ziyun Wang[1], Bolin Li[2]

(*1.Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China;*
2. High Magnetic Field Laboratory (HMFL), Hefei Institutes of Physical Science (HFIPS),
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

ABSTRACT: The surface of polymer materials is an important research area of surface and interfacial science. However, it is still challenging to detect the surface of polymer thin films in situ nondestructively and accurately at molecular level. In this study, a collinear phase- sensitive femtosecond sum frequency generation (SFG) spectroscopy, with the resolution of absolute molecular orientation, high phase stability, high signal-to-noise ratio, and the detectability of weak surface signal, was developed. A 35 fs broadband infrared laser was employed in this system, which has a wider spectral measurement range in one data acquisition. This system was applied to probe the precise structure (absolute orientation structure) of the surface of poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS), and poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6/6) polymer films. The results indicate that the ester methyl of PMMA, phenyl ring of PS, and N—H group of nylon 6/6 are orderly oriented on the surface and toward the air side, while other groups are relatively disordered or tend to lie down on the surface. The measurement results of different sample positions demonstrate the good experimental reproducibility and high phase stability of the system. Phase- sensitive femtosecond SFG is applied to the field of polymer film surface, which is of great significance for the understanding of the precise structure of polymer film surface and the optimization of polymer surface properties.

Keywords: phase-sensitive sum frequency generation; polymer thin film; surfaces and interfaces