

和频光谱信号增益光学参数依赖性分析与仿真

孙亚波, 王国华, 聂晶

(北京航空航天大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100191)

摘要: 水分子从气态到液态凝聚过程的微观尺度极小而难以观测, 是实现湿度计量量子化进程中的瓶颈问题; SFG 作为研究界面水分子动态演化的重要手段, 是推动湿度计量从经典宏观热力学范畴向量子化转变的重要支撑; 针对 SFG 实验平台结构复杂、实验参数空间广泛且各参数高度耦合的问题, 为优化 SFG 实验设置条件获取更高信噪比, 提出了一种基于增益因子的强度分析方法, 对传统 SFG 强度计算模型的光学参数进行了分离, 建立了 SFG 角度偏振及波长作用的信号增益模型, 对空气/水界面上红外光和可见光入射角度、中心波长、偏振组合对 SFG 信号增益的影响进行了仿真分析; 其中, 红外光与可见光入射角度与偏振组合之间存在协同响应关系, 需联合优化设计, 而光波长的影响主要表现为与样品材料的非线性极化率共振响应相关, 控制红外频率与分子振动频率的匹配程度是提升输出效率的关键; 为 SFG 实验中激光参数的选择、光路结构设计及信号增强策略提供了理论依据, 对水相变动态过程的高精度解析及湿度计量的量子化研究具有重要意义。

关键词: 湿度量子化; 和频生成光谱; 界面选择性; 增益仿真; 共振增强光谱; 实验优化设计

Analysis and Simulation of the Optical Parameter Dependence of Sum Frequency Generation Signal Gain

SUN Yabo, WANG Guohua, NIE Jing

(School of Instrumentation and Optoelectronic Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The microscopic size of water molecules during the condensation process from gas to liquid is extremely small and difficult to observe, which is a bottleneck in the process of quantifying humidity metrology. As an important method for studying the dynamic evolution of interface water molecules, sum-frequency generation (SFG) is a key support for promoting the transformation of humidity metrology from classical macroscopic thermodynamics to a quantum-based framework. The SFG experimental platform has the characteristics of complex structure, extensive experimental parameters, highly coupled between various parameters. To address this issue, a gain-factor-based intensity analysis method is proposed to optimize SFG experimental conditions and obtain higher signal-to-noise ratios, which extracts optical parameters in the traditional SFG intensity calculation model, and establishes a signal gain model for the effects of SFG angle, polarization, and wavelength. The model is applied to simulate the influence of the incident angles of infrared and visible light, central wavelength, and polarization combinations on the SFG signal gain at the air/water interface. Among them, there is a synergistic response between the incident angle and polarization combination of infrared and visible light, which requires joint optimization design. However, the effect of light wavelength is mainly related to the nonlinear polarization resonance response of the sample material. Matching infrared frequency with molecular vibration frequency is the key to improving output efficiency. This model provides a theoretical basis for selecting laser parameters, optical path design, and signal enhancement strategies in SFG experiments, which is of significance for the high-precision analysis of water phase transition dynamics and the quantum-oriented development of humidity metrology.

Keywords: quantum-level humidity measurement; sum frequency generation spectrum; interface selectivity; gain simulation; resonance-enhanced spectroscopy; experimental optimization design

收稿日期: 2025-04-15; 修回日期: 2025-05-14。

作者简介: 孙亚波(1997-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 聂晶(1985-), 男, 博士, 副研究员, 博士生导师。

引用格式: 孙亚波, 王国华, 聂晶. 和频光谱信号增益光学参数依赖性分析与仿真[J]. 计算机测量与控制, 2025, 33(7): 304-312, 329.

0 引言

水分子从气态到液态的凝聚过程, 尤其是空气/水界面处发生的非平衡、瞬态相变过程广泛存在于大气物理、催化反应、生物界面等多种复杂体系中^[1-4]。尽管水的相变过程在自然界中普遍存在, 其微观机制却因尺度极小、时域极快而难以观测, 特别是水分子气液相变成核过程分子间作用力演化、氢键网络构建等关键动态信息往往发生在皮秒或亚皮秒尺度下^[5-8]。然而, 目前主流的水分子相变测量技术多基于宏观热力学参数^[9-10], 缺乏对水分子相变过程本身的解析能力, 难以满足湿度测量的计量标准从宏观指标向分子分辨率转变的精密测量需求。对水分子气液相变动态过程的超高灵敏测量与解析是实现湿度测试与计量量子化进程中最具挑战性的环节。

具备界面选择性和时间分辨能力的先进光谱技术, 是解析水分子相变行为的辅助手段。其中, 和频生成光谱是 (SFG, sum frequency generation) 一种具有高度界面选择性的二阶非线性振动光谱技术, 该技术能够在分子振动层面探测界面区域的分子结构和取向信息, 具备良好的表界面灵敏性, 是研究界面水动力学与氢键网络演化的重要手段^[11]。相较于其他界面光谱技术, SFG 在表界面分子识别方面具有不可替代的优势。表面增强拉曼光谱 (SERS, surface-enhanced raman spectroscopy) 依赖于贵金属纳米结构以获得增强信号, 信号强度虽高, 但界面选择性差, 且实验环境复杂; 二次谐波光谱 (SHG, second harmonic generation) 虽具备界面响应能力, 但不具有分子振动频率分辨能力, 难以提供化学键层面的结构细节以获得结构细节信息。SFG 作为二阶非线性振动光谱技术, 能够在无需标记与增强结构的条件下, 以分子振动选择性方式探测界面分子排列与取向, 具有良好的结构灵敏性与时间分辨性, 尤其适用于研究气/液界面上水分子的相变动态过程, 在湿度计量量子化的基础研究中具有独特优势。

时间分辨和频光谱在近年来已经被应用于液体界面的超快动力学研究。国际上, 早在 2006 年, 加州大学的 Shen 等人^[12]首次用时间分辨和频振动光谱研究了空气/水界面, 这是实验上第一次获得界面水分子的微观结构信息; 2019 年, 德国帕德博恩大学的 Deepak Ojha 等人^[13]基于时间分辨的泵浦探测和频光谱技术原理, 对空气-水界面的水分子振动光谱的时间分辨特性进行了仿真计算, 证实了界面水分子中键合 OH 与自由 OH 之间的能量转换存在不同的时间尺度; 2024 年, Clara-Magdalena Saak 等人^[14]分析了泵浦探测和频技术的特性, 强调了表界面作为气相与凝结相的交汇点, 是研究水相变行为的重要切入点; 在国内, 中国科学技术大学

的 Tan 等人^[15]于 2023 年提出利用飞秒时间分辨和频振动光谱确定带电界面水的厚度。然而, 尽管已有诸多实验进展, 对 SFG 实验参数的系统性仿真与优化研究仍较为稀缺。鉴于 SFG 实验平台结构复杂、实验参数空间广泛且各参数间存在高度耦合, 仅依赖经验试错法进行条件筛选不仅耗时费力, 也易受技术瓶颈限制。因此, 亟需构建系统性的理论仿真框架, 对关键实验参数进行响应预测与优化设计, 从而明确实验窗口, 提升探测效率, 为超高灵敏的水相变动态测试提供坚实的技术支撑。

本文基于经典电磁场相互作用模型, 对传统的 SFG 强度计算模型的光学参数进行分离, 并构建了 SFG 信号强度增益因子计算框架, 对空气-水界面上典型入射条件下的非线性输出信号行为进行了仿真分析。通过系统地扫描红外光和可见光角度、中心波长及常见偏振组合 (如 ssp、pss、sps 等), 分析了不同参数对输出和频信号增益的调控作用, 研究了其对 SFG 信号输出的影响规律。研究结果不仅可以为后续 SFG 探测系统中激光参数的选择、光路设计与探测窗口的优化提供理论参考, 也为界面非线性信号生成机制的理解和瞬态相变过程的超高时间分辨测量奠定了关键技术基础。

1 和频光谱产生原理

1.1 二阶非线性效应相关理论

在强光场作用下, 介质的极化响应不再满足线性近似, 二阶非线性极化项成为描述多波混频过程的关键因素。当具有不同频率的红外光与可见光同时入射到具有空间反演对称性破缺的界面区域时, 由于界面上下介质性质不同, 中心对称性被打破, 从而产生二阶非线性光学过程。该过程的本质可以由经典电磁场理论中的极化作用展开描述。

光与介质相互作用时, 介质中的粒子在光电场的作用下产生电极化。在微观范围内, 介质的诱导偶极矩用泰勒级数展开, 可表示为^[16-18]:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{\beta} : \boldsymbol{E}\boldsymbol{E} + \boldsymbol{\gamma} : \boldsymbol{E}\boldsymbol{E}\boldsymbol{E} \quad (1)$$

式中, $\boldsymbol{\mu}$ 为在光电场作用下介质内粒子的诱导偶极矩, $\boldsymbol{\mu}_0$ 为分子的永久偶极矩, $\boldsymbol{\alpha}$ 、 $\boldsymbol{\beta}$ 和 $\boldsymbol{\gamma}$ 分别为分子的一阶、二阶和三阶超极化率。

在宏观范围内, 介质的电极化强度为单位体积内的电偶极矩, 也称电极化密度, 电极化强度也可以用光电场的幂级数展开来表示:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{P} = & \boldsymbol{P}^{(0)} + \boldsymbol{P}^{(1)} + \boldsymbol{P}^{(2)} + \boldsymbol{P}^{(3)} + \cdots = \\ & \boldsymbol{P}^{(0)} + \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(1)} \cdot \boldsymbol{E} + \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(2)} : \boldsymbol{E}\boldsymbol{E} + \\ & \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(2)} : \boldsymbol{E}\boldsymbol{E}\boldsymbol{E} + \cdots \end{aligned} \quad (2)$$

式中, $\boldsymbol{P}^{(0)}$ 是物质的固有极化率强度, $\boldsymbol{P}^{(n)}$ 为 n 阶极化强

度, $\chi^{(n)}$ 为介质 n 阶极化率, 为 $n+1$ 阶张量, $\chi^{(1)}$ 其中为线性极化率, $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$ 为非线性极化率。

二阶非线性过程具有界面选择性, 正是由二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 的性质所决定^[19-20], 经反演对称操作后, $\chi^{(2)}(\vec{r}) = -\chi^{(2)}(-\vec{r})$ 。在电偶极矩近似的条件下, $\chi^{(2)}$ 又直接反映介质的结构对称性, 具有反演对称中心的介质或者各向同性的介质的 $\chi^{(2)}$ 经过反演对称操作后保持不变。因此, 其二阶非线性极化率 $\chi^{(2)} = 0$, 而对于缺乏反演对称中心的界面或表面, $\chi^{(2)} \neq 0$ 。

在二阶非线性过程中, 当入射的光电场以简化的复振幅的形式表示时, $\vec{E}(t) = E e^{-i\omega t}$, 当频率为 ω_1 与 ω_2 的两束光与介质相互作用时, 光电场的叠加导致多种频率分量产生, 二阶极化强度为^[21]:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = & \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t})^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + \\ & \epsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + \\ & 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (3) \end{aligned}$$

展开式 (3) 中, 第一项和第二项为两束光的二次谐波, 第三项即为两束光的和频过程, 第四项为两束光的差频过程。可以通过合理设计实验参数, 实现对目标频率分量 (SFG) 的选择性响应。

二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 是描述和频信号生成效率的核心参数, 直接反映了界面分子的振动响应与空间构型特征。其时域表达式如式 (4) 所示, 由一个非共振项与多个共振振动模式叠加而成, 其中每个模式的贡献取决于该振动的振幅 A_q 、频率 ω_q 及弛豫时间 τ_q :

$$\chi^{(2)}(t) = A_{NR} \delta(t) e^{i\phi_{NR}} - i\epsilon(t) e^{-i\omega_q t - t/\tau_q} \quad (4)$$

其中: $\delta(t)$ 和 $\epsilon(t)$ 是冲激函数和阶跃函数。

将式 (4) 进行傅里叶变换可得频域表达式 (5), 进一步可分解为非共振项 $\chi_{NR}^{(2)}$ 与包含界面分子全部振动特征的共振项 $\chi_R^{(2)}$ 。该共振项包含界面分子的基团振动模式、相位关系、结构排列等信息, 是实现分子分辨率光谱探测的基础。

$$\begin{aligned} \chi^{(2)} = & A_{NR} e^{i\phi_{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega - \omega_q + i\Gamma_q} = \\ \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} = & \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (5) \end{aligned}$$

其中: Γ_q 是第 q 个振动模式的半峰宽。

在分子尺度上, $\chi^{(2)}$ 实质上来源于界面分子在入射光场作用下产生的二阶极化响应, 其宏观表现可通过分子张量平均过程与界面取向分布函数关联。对于具有 C_{2v} 对称性的水分子, 其主导贡献通常来自于 OH 振动模式, 其在界面上表现出明显的各向异性排列与取向选择性, 使得对应的张量分量随入射偏振与角度变化显著, 从而对和频信号产生非线性增强或抑制效应。振动模式的选择性激发能力及其与光场的耦合强度决定了输出信号的幅度与相位, 构成信号增强模型建立的物理

基础。

1.2 和频光谱产生过程

当红外光和可见光同时入射到介质时, 基态分子在吸收红外光子后跃迁到激发态, 处于激发态的分子吸收可见光光子后跃迁至虚能级, 再从虚能级回到基态的过程中释放出能量为红外光子与可见光光子能量之和的光子。如图 1 所示, 在和频光谱实验中, 频率为 ω_{VIS} 的可见光与频率为 ω_{IR} 的红外光分别以 β_{VIS} 和 β_{IR} 的入射角同时照射在界面上的同一点, 在透射方向和反射方向都会产生一束频率为 ω_{SFG} 的和频光 (以反射式实验构型为实施以下研究), 当和频光的频率与界面上的分子或基团的振动能级接近时, 出射的和频光被共振增强, 当红外光的频率在一定频率范围内激发分子的振动模时, 即可得到和频光谱。

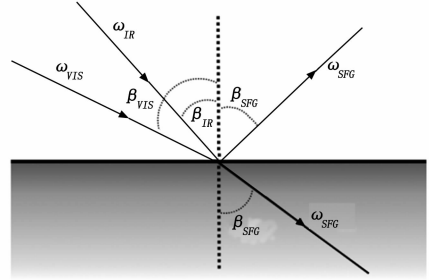


图 1 和频光谱实验示意简图

和频光的产生应当满足能量和动量守恒定律, 即有: $\omega_{SFG} = \omega_{VIS} + \omega_{IR}$, $k_{SFG} = k_{VIS} + k_{IR}$ 。通过相位匹配关系可以确定最有效的和频光的出射角, 即有:

$$k_{SFG} \sin \beta_{SFG} = k_{VIS} \sin \beta_{VIS} + k_{IR} \sin \beta_{IR} \quad (6)$$

式中, 光的波矢量 $k = 2\pi n(\omega_i) / \lambda_i$, $\lambda_i = 2\pi c / \omega_i$, 其中 $n(\omega_i)$ 为频率 ω_i 的光在介质中的折射率, c 为真空中光速, 因此在反射式的实验构型中有:

$$\begin{aligned} n(\omega_{SFG}) \omega_{SFG} \sin \beta_{SFG} = \\ n(\omega_{VIS}) \omega_{VIS} \sin \beta_{VIS} + n(\omega_{IR}) \omega_{IR} \sin \beta_{IR} \quad (7) \end{aligned}$$

此外, 通过对边界条件进行处理并解麦克斯韦方程组, 可以得到反射方向和频信号强度的表达式为^[22]:

$$\begin{aligned} I(\omega_{SFG}) = & \frac{8\pi^3 \omega_{SFG}^2 \sec^2 \beta_{SFG}}{c_0^3 n_1(\omega_{SFG}) n_1(\omega_{VIS}) n_1(\omega_{IR})} \cdot \\ & | \chi_{eff}^{(2)} | I(\omega_{VIS}) I(\omega_{IR}) \quad (8) \end{aligned}$$

式中, $I(\omega_{VIS})$ 与 $I(\omega_{IR})$ 分别为入射光的强度, $\chi_{eff}^{(2)}$ 为界面的有效二阶非线性极化率, 包含界面分子振动的所有信息。

1.3 和频光谱中光束角度及偏振耦合作用

如图 2 所示, 以电场方向表示电磁波偏振, 任意光束的电场可被正交分解为平行样品表面的 s 偏振光, 以及垂直于 s 偏振的 p 偏振光。坐标系中, s 偏振光电场仅有 Y 轴方向分量, p 偏振光电场同时具有 X 和 Z 轴

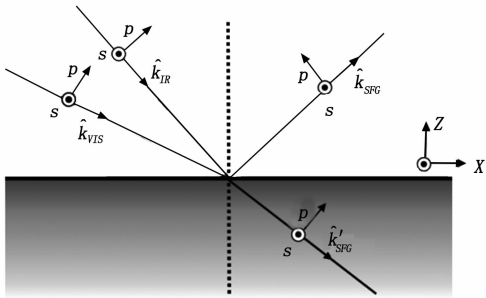


图2 s、p 偏振相对位置及相对坐标系示意图

分量, 根据以上分析, 二阶极化强度可以表示为三阶张量中 27 项独立分量之和。例如, 可见光电场沿 Y 轴方向的分量和红外光沿 Z 轴方向的分量在 X 轴方向产生的二阶效应对应的单位体积偶极矩可以写作^[23]:

$$P_{xyz}^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{xyz}^{(2)} E_{Vis,y} E_{IR,z} \tag{9}$$

进一步, 以 YZ 平面为对称面, 将坐标系作对称变换后, $E_{Vis,y}$ 与 $E_{IR,z}$ 不变, $P_{xyz}^{(2)}$ 变为 $-P_{xyz}^{(2)}$, 假设此时二阶响应系数记作 $\chi_{xyz}^{'(2)}$, 则有: $\chi_{xyz}^{'(2)} = -\chi_{xyz}^{(2)}$ 。通常情况下, 样品表面 (XY 平面) 具有二维各向同性。作上述变换之后, 作为物质本征属性, 仍满足: $\chi_{xyz}^{'(2)} = \chi_{xyz}^{(2)}$ 。

由 1.1 可知, 对于一般二维各向同性的界面, $\chi_{xyz}^{(2)}$ 恒为 0, 进一步分析不难得出, 此时 27 项中的非零项有: $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)}$ 。将 $\chi^{(2)}$ 中非零项按照所属偏振进行分类, 结果如表 1 所示。综上, 样品表面各向同性时, 具有二阶非线性响应的偏振组合有以下几种, 且各自对应三阶张量 $\chi^{(2)}$ 中的不同元素。

表 1 偏振组合对应的二阶非线性极化率非零项

偏振组合 (SFG, Vis, IR)	$\chi_{ijk}^{(2)} \neq 0$
sps	$\chi_{xyy}^{(2)}$
ssp	$\chi_{yyz}^{(2)}$
pss	$\chi_{zyy}^{(2)}$
ppp	$\chi_{xxz}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{zzz}^{(2)}$

2 SFG 信号增益分析及仿真模型

鉴于和频光谱信号受多参数影响显著, 实验优化过程中通常需分别评估不同物理因素的影响机制, 使得实验设计面临较大的不确定性和效率瓶颈。为突破现有以经验调参为主的模式, 本文提出从实验光学系统视角出发, 构建 SFG 信号增益因子模型, 以物理机制为导向地剖析角度、偏振与波长三者对信号增强的影响路径。具体而言, 入射角与偏振状态共同调控界面处光场的空间投影结构及菲涅尔因子耦合, 从而影响非线性极化强度, 表现为高度耦合的几何光学机制; 而波长参数则通过与材料本征振动模式的匹配调控分子共振响应能力, 体现为材料特性主导的“频域激发效率”机制。为突出二者在实验设计中的本质区别与联合优化潜力, 本文模型

在构建中将“角度—偏振组合”与“波长匹配”两个作用维度进行模块化分离建模, 以分别突出其在实验设计中的几何光学协同调控与材料响应选择性调控的重要性, 以期后续具备高度设计可控性的湿度量子化测量系统奠定模型基础。

2.1 空气/水界面角度偏振主导增益因子模型

空气/水界面在 XY 平面内分子热运动具有统计平均的特性, 因此通常在 SFG 建模中将其视为具有 XY 面内各向同性的系统。但由于界面在 Z 方向上存在显著介电差异及结构不对称性, 该系统同时表现出垂直方向上的各向异性与反演对称性破缺特征, 为 SFG 信号的产生提供了必要条件。

进而, 界面的有效二阶极化率 $\chi_{eff}^{(2)}$ 与真实二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 之间的关系可以表示为:

$$\chi_{eff,ssp}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{SFG}) L_{yy}(\omega_{Vis}) L_{zz}(\omega_{IR}) \sin\beta_{IR} \chi_{yyz}^{(2)} \tag{10}$$

$$\chi_{eff,pss}^{(2)} = L_{zz}(\omega_{SFG}) L_{yy}(\omega_{Vis}) L_{yy}(\omega_{IR}) \sin\beta_{SFG} \chi_{zyy}^{(2)} \tag{11}$$

$$\chi_{eff,spz}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{SFG}) L_{zz}(\omega_{Vis}) L_{yy}(\omega_{IR}) \sin\beta_{Vis} \chi_{zyy}^{(2)} \tag{12}$$

其中: 二阶为频率为 ω_j 的光对应的菲涅尔张量元素, 写作^[24]:

$$L_{yy}(\omega_j) = \frac{2n_1(\omega_j) \cos\beta_j}{n_1(\omega_j) \cos\beta_j + n_2(\omega_j) \cos\gamma_j} \tag{13}$$

$$L_{zz}(\omega_j) = \frac{2n_2(\omega_j) \cos\beta_j}{n_1(\omega_j) \cos\gamma_j + n_2(\omega_j) \cos\beta_j} \left(\frac{n_1(\omega_j)}{n'(\omega_j)} \right)^2 \tag{14}$$

其中: 定义 $n'(\omega_j)$ 为频率为 ω_j 的光在样品中的折射率, 根据所采用的偏振, 定义与 $\chi^{(2)}$ 、 $I(\omega_{Vis})$ 和 $I(\omega_{IR})$ 都无关的函数 G, 使得:

$$I(\omega_{SFG}) = G | \chi^{(2)} |^2 I(\omega_{Vis}) I(\omega_{IR}) \tag{15}$$

则有函数 G 的表达式:

$$G = \frac{\omega_{SFG}^2 \sec^2 \beta_{SFG}}{n_1(\omega_{SFG}) n_1(\omega_{Vis}) n_1(\omega_{IR})} \cdot | L(\omega_{SFG}) L(\omega_{Vis}) L(\omega_{IR}) \sin\beta |^2 \tag{16}$$

由此式可知, 不同偏振下函数 G 取值同红外光/可见光的波长、红外光/可见光的入射角、红外光/可见光在介质和界面的折射率密切相关。这样处理分离系统的光学影响与材料本征的二阶非线性响应, 从而可以更好地从实验系统的角度来分析最佳角度及偏振协同参数。

2.2 空气/水界面波长主导增益因子模型

在进一步研究红外与可见光波长对 SFG 输出增益函数 G 的影响时, 需要结合实际实验方法的光谱采集机制。根据红外激发的谱宽不同, 和频光谱通常可分为窄带和频光谱和宽带和频光谱两类^[25]: 窄带和频光谱通过调谐红外中心频率对研究对象的振动模式进行逐点

扫描；而宽带方式则在单次激发中同时覆盖所有振动模，具有更高的信号强度和信噪比，因而本工作以宽带和频光谱为代表展开仿真研究，以更贴近实际实验中广泛采用的信号采集方式。

在宽带 SFG 中，红外波段的激光主要作用是激发样品的振动模式，因此其频域范围需要覆盖目标分子在的典型振动频率区间；对于水分子而言，其界面振动模式主要集中在 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 与 $3\ 100\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ ，以及 $3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 等波数区域^[4, 26-27]，而为了保证频域光谱分辨率，可见光常选择窄带激发，其波长通常 $0.4\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ 之间选择。

为更贴合实际物理过程，需在原有输出增益函数的基础上引入材料的二阶非线性极化率的共振响应特性，以使得波长对输出的影响得以显示：

$$G_{\lambda} = G \cdot |\chi^{(2)}|^2 \quad (17)$$

其中： $\chi^{(2)}$ 的频率依赖形式为^[24, 28]：

$$\chi^{(2)} \propto \sum_q \frac{1}{\omega_q^2 - \omega_{IR}^2 + i\gamma\omega_{IR}} \quad (18)$$

其中： ω_q 为振动模式的本征频率， γ 为分子振动寿命相关因子。

3 结果与分析

3.1 光入射角度及偏振对输出增益因子的作用

为了获取最优的输出信号强度，获得更好的信噪比，基于上述 G 函数模型对不同实验条件下的 G 函数取值展开分析讨论。根据相关资料及经验参数，设定红外光波长为 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，可见光波长为 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ ，空气折射率为 1，水的折射率取 1.33，改变红外光和可见光的入射角度对信号输出的 G 函数进行从 0 到 90° 之间的角度扫描。

为了系统地分析不同角度组合对非线性信号输出的影响，构建了以红外光和可见光入射角为自变量，以输出信号 G 函数为因变量的二维角度扫描模型，结果如图 3 所示。横坐标为红外光入射角，纵坐标为可见光入射角，颜色强度为归一化的 G 函数取值的大小。

以 ssp 偏振为例，可以看出在特定角度区域内， G 函数呈现峰值。对于 3 种偏振 (ssp, sps, pss) 所得结果显示，信号具有类似的局部增强，显示出非线性增益对双光束入射角度具有高度的敏感性。这又可以归根于输出信号 G 对输入光偏振特性强烈的依赖性。

但是对于不同的偏振组合， G 增强的结果相似主要时源于多种光学机制在该角度协同作用的结果，其原因可归因于 G 函数本身复杂的角度响应结构，受菲涅尔因子耦合、偏振方向投影以及张量分量共同影响。首先， L 因子的角度相关性是 G 增强的主要原因，每个 L 因子都是菲涅尔函数，随角度非线性变化，且其乘积往往在某一角度组合下达到极值，因此，即便偏振组合不

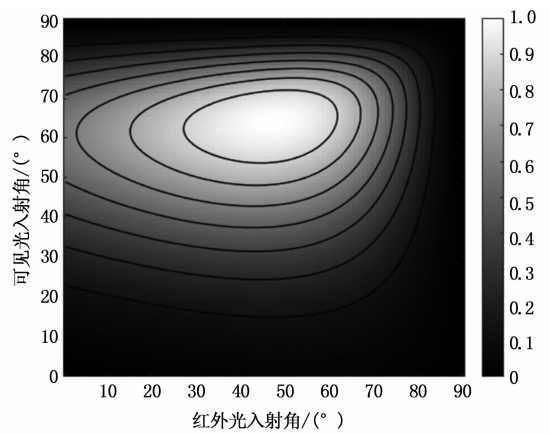


图 3 可见光与红外光入射角的二维扫描增益取值归一化结果

同，仍会在固定角度区域内形成 G 的局部峰值。

其次，SFG 信号是基于非线性极化产生，极化方向取决于两个入射光场和它们的偏振状态，此方向与信号出射方向之间的投影决定了输出的探测值，因而，在该角度区域内满足方向投影和光场叠加最大化条件，即使偏振组合不同，也会出现相似的增强结果。

之后结合输入角度关系对相同条件下不同偏振之间导致的增益变化做进一步分析。

固定红外光角度（以 3 种典型角度 50° 、 65° 、 75° 为例），分别绘制了 3 种偏振状态下的 G -Vis 曲线，如图 4 所示。结果表明，3 种曲线均呈现先增后减的趋势，观察发现，交点随红外角度增加而右移，并且在红外光入射角达到约 65° 时，其中存在一个不同偏振之间强度相对反转的转折点，当红外光角度小于 65° 时，交点位于峰值左侧， G 峰值次序为 $\text{sps} > \text{pss} > \text{ssp}$ ，当红外光角度大于 65° 时，交点位于峰值右侧，峰值关系相对反转，次序为 $\text{ssp} > \text{pss} > \text{sps}$ 。

类似地，固定可见光角度（以 3 种典型角度 30° 、 45° 、 60° 为例），分别绘制了 3 种偏振状态下的 G -IR 曲线，如图 5 所示。结果表明，3 种曲线均呈现先增后减的趋势，观察发现，交点仍然随红外角度增加而右移，并且在红外角达到约 45° 时，存在一个偏振强度相对反转的转折点，当可见光角度小于 45° 时，交点位于峰值左侧， G 峰值次序为 $\text{ssp} > \text{pss} > \text{sps}$ ，当可见光角度大于 45° 时，交点位于峰值右侧，峰值关系相对反转，次序为 $\text{sps} > \text{pss} > \text{ssp}$ 。

由表 1 可知，ssp、sps、pss、偏振对应的二阶非线性响应的分量依次为 $\chi_{yyz}^{(2)}$ 、 $\chi_{yzy}^{(2)}$ 、 $\chi_{zyy}^{(2)}$ ；说明红外光角度较小时，对应的 s 偏振光增强了对 $\chi_{zyy}^{(2)}$ 分量的激发作用，使得偏振组合下的信号获得更高的增益。随着红外光角度增大， $\chi_{yyz}^{(2)}$ 对应的 ssp 偏振组合逐渐占主导，表现出更强的非线性响应，显示出各偏振组合在 G 的复合张量结构下受到红外光角度调控的显著响应。

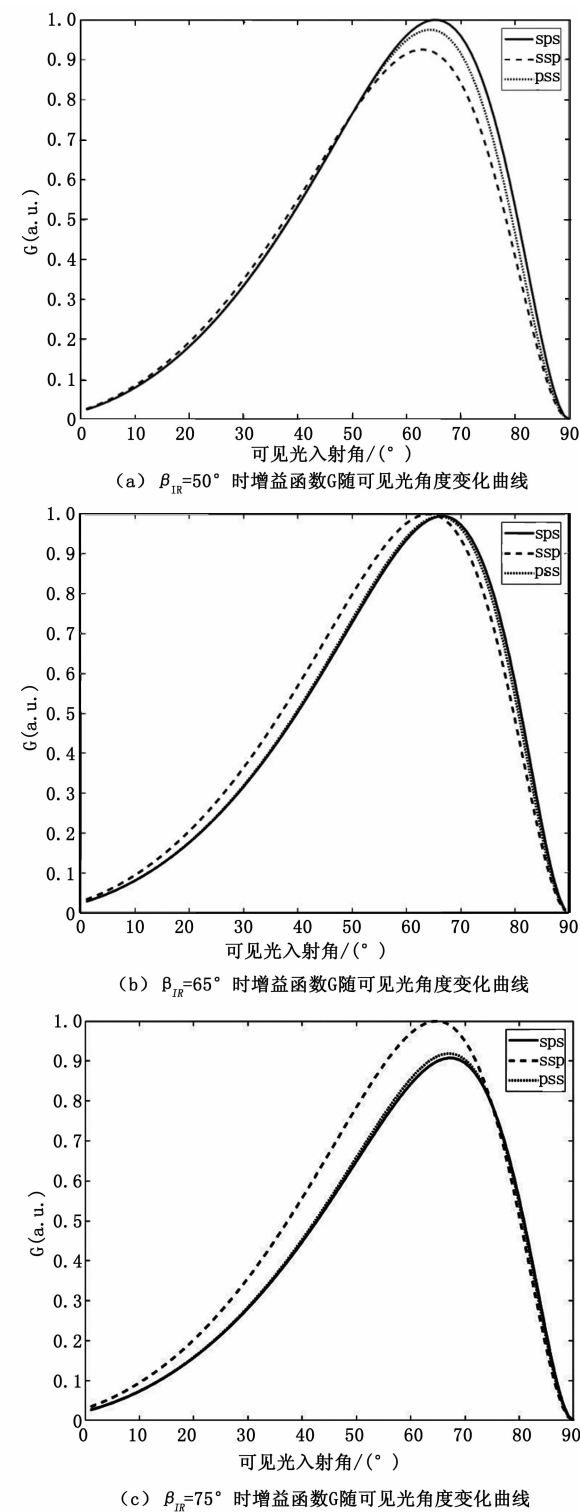


图 4 增益函数 G 随可见光角度变化 (G -Vis) 曲线

而对比两组曲线, 即从 G -Vis 曲线转换为 G -IR 曲线时, 3 种偏振组合间的相对强度关系也发生翻转, 说明在非线性极化过程中, 红外光和可见光对于分量的激发贡献并不等效, 尤其是对和两分量主导的偏振组合, 这主要归因于光程的不同和偏振投影对信号极化的作用

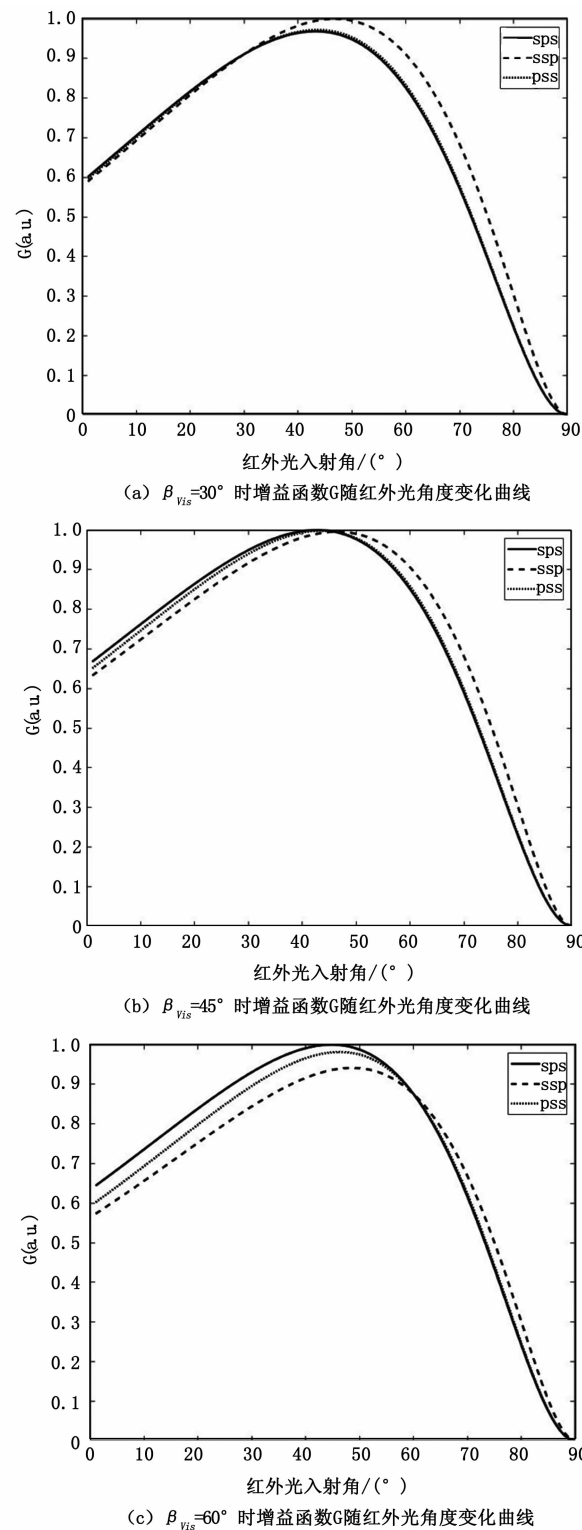


图 5 增益函数 G 随可见光角度变化 (G -IR) 曲线

不同。从实验优化角度来看, 红外光角度与可见光角度的协同调控能力不可忽视, 同一偏振组合在不同角度区间下的激发效率可发生交叉反转现象, 提示实际系统中需针对目标信号通道进行参数耦合优化, 而非简单固定某一偏振组合。

此外, 仿真结果显示, 不同偏振组合在红外光和可见光入射角度变化下的信号增益存在显著差异, 具有一定的选择性优化规律。在红外光入射角较小时 (小于 65°), sps 组合在大多数波长区间内表现出更高的信号增益; 当红外角增大至约 65° 时, 3 种偏振组合的信号强度逐渐趋于接近, 增益差异减弱; 而在更大的红外角 (大于 65°) 条件下, ssp 组合的信号增益明显增强, 成为主导偏振组合。

可见光入射角同样对最优偏振组合的选择具有调控作用。仿真表明, 当可见光角度较小时 (小于 45°), ssp 组合具有明显优势; 当角度增大至 45° 以上时, sps 组合的信号强度逐渐占优, 表现出与红外角度相互耦合的优化趋势。

综合上述分析, 在红外入射角约为 65° 、可见光入射角约为 45° 时, 3 种偏振组合的响应较为均衡, 适合作为实验系统参数扫描的优化起点; 若实验条件中存在空间或器件配置上的角度限制, 可优先选择在对对应角度下表现出最大增益的偏振组合。同时, 可根据具体实验系统的探测灵敏度、光路配置与目标信号强度需求, 灵活调整偏振组合, 以实现信噪比最大化与检测效率最优化。

3.2 光波长对输出增益因子的作用

为进一步量化红外光与可见光波长对输出信号增益的影响, 以 ssp 偏振为例, 构基于函数 G_λ , 构建了二维参数空间, 以红外光波数与可见光波长为自变量, 输出函数 G_λ 为因变量, 进行数值计算。如图 6 所示, 其中横轴为红外光波数, 纵轴为可见光波长, 颜色强度为归一化的 G_λ 函数取值的大小。

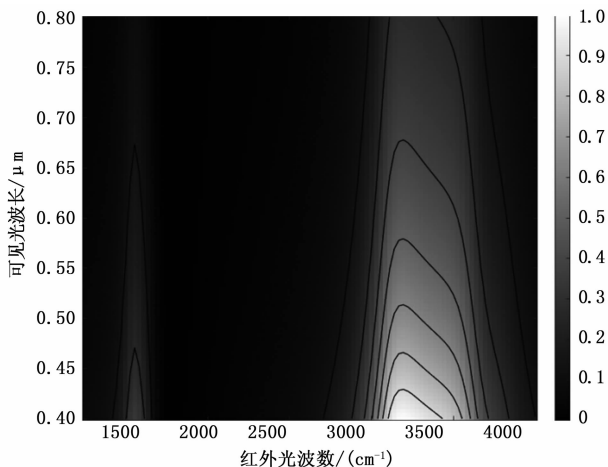


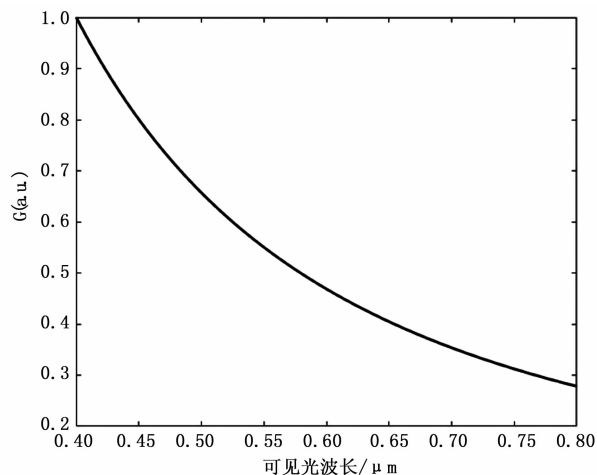
图 6 可见光与红外光入射波长的二维扫描增益取值归一化结果

结果显示, 在红外光频率接近水分子本征振动频率附近时, G_λ 值明显增强; 而远离共振区间时, G_λ 值迅速衰减。这清晰的说明了 $|\chi^{(2)}|^2$ 对输出信号的调制作用。

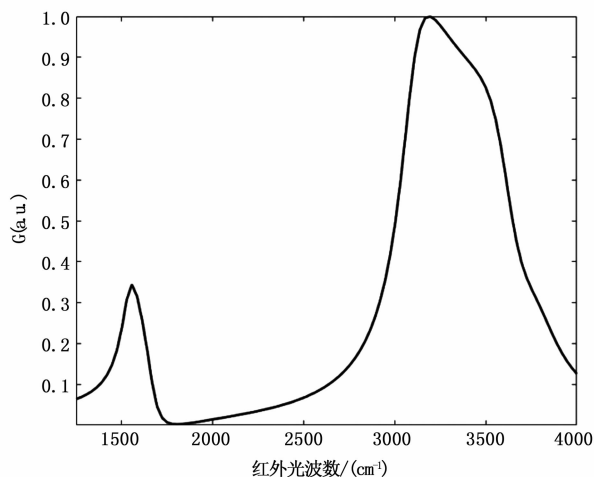
为进一步可视化波长作用机制, 选取了特定波长进行分析, 如图 7 所示, 图 7 (a) 中固定红外光波数为 $3\ 300\text{ cm}^{-1}$, 扫描可见光波长, G 因子随着可见光波长

增加而单调减小, 说明较短的可见光波长, 更有利于输出信号的增强。

图 7 (b) 中固定可见光波长为 $0.4\ \mu\text{m}$, 扫描红外光波数, 观察到在共振频率附近存在明显的增益峰, 再次证实红外光的共振激发是影响 SFG 信号输出的主导因素。



(a) 红外光波数为 3300 cm^{-1} , G 随可见光波长变化曲线



(b) 可见光波长为 $0.4\ \mu\text{m}$, G 随红外光波长变化曲线

图 7 增益函数 G 随波长变化趋势

仿真结果表明, 红外波长的选择对输出信号的增益影响具有显著的振动共振依赖性, 其增强区域紧密对应目标分子的本征振动模式频率; 而可见波长主要影响的是光场与极化率耦合效率, 其对增益函数的调节表现为相对平滑的单调变化。这说明, 在实验构型确定的前提下, 红外波长的选择对 SFG 强度起决定性作用, 而可见光的作用则更多依赖于系统整体的光学设计与信号匹配优化。与前述研究入射角对 G 增益的几何影响相比, 应当从样品的角度考虑波长效应, 该效应更多是与样品固有非线性光学响应的物性特征相关, 具有更强的物理本征特性。

因此, 在和频过程中, 若红外光频率精确匹配目标

分子振动模式, 非线性极化率的共振想将显著增强, 进而提升整体 SFG 信号强度。基于水分子的红外吸收及振动光谱特性, 应当优先选取红外中心波长对应 $3\,700\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 等频率附近区域进行扫描, 结合不同偏振组合下的信号响应, 确定最优激发波长区间。此外, 为提升共振带宽内的耦合效率, 也可选用带宽覆盖上述频率区间的中红外飞秒激光源, 从而实现多模态共振增强的复合响应。在实际实验设计中提供明确的红外波长调谐与匹配路径, 有助于提升信噪比。

值得指出的是, 在实际实验中, 波长的选择不仅受目标振动模式频率的约束, 还受到频率变换技术 (如光学参量放大 OPA)、脉冲色散补偿、探测器响应范围等光学系统因素的综合影响^[16, 29]。因此, 未来的建模工作可进一步引入样品实际吸收谱线、激光器脉宽对频谱展宽的影响, 以及色散对激发效率的调节机制, 以提高模型对真实实验环境的适配能力和预测精度。

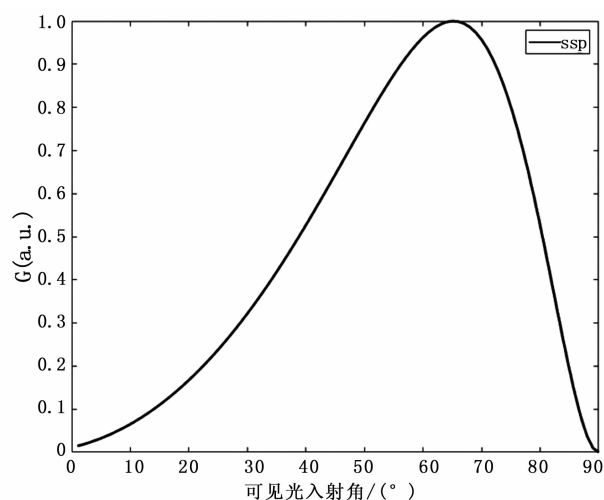
3.3 验证与分析

为初步评估仿真模型的物理合理性与结果趋势的可信性, 参考已有典型 SFG 实验研究进行间接验证分析。文献 [14] 指出, 在空气/水界面上, 不同偏振组合所产生的 SFG 信号强度存在显著差异, 这主要源于界面非中心对称性与 Fresnel 系数选择规则的耦合效应, 导致仅部分极化分量能有效激发非线性极化, 从而增强信号。

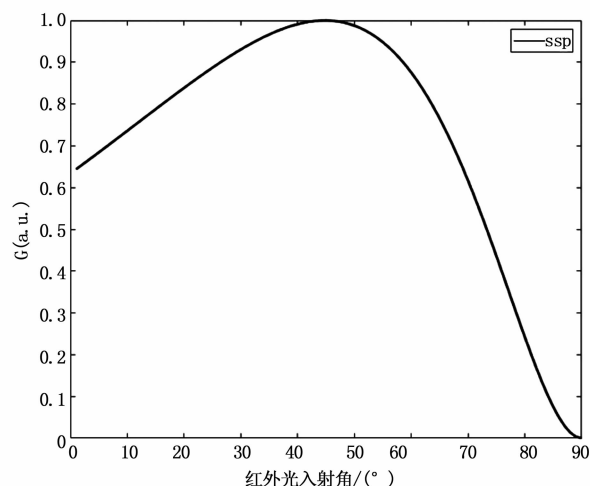
在入射角度与偏振组合调控方面, 研究^[30]表明, 不同实验工作中因采用不同的可见光和红外光入射角度, 即使在相同界面体系下, SFG 信号的谱图也存在明显差异, 说明 SFG 响应对入射几何条件高度敏感。在更具代表性的实验研究中, 文献 [31] 在特定的“内外反射”几何结构下, 系统测量了 ssp、sps 等多种偏振组合在不同可见光入射角下的 SFG 强度变化, 结果显示, 在 ssp 偏振条件下, 当可见光入射角为 48.8° 、红外光为 63° 时, 可获得最大信号输出。该实验所得趋势与本文仿真中得到的“可见光角度约 45° 最优、红外光角度约 65° 响应均衡”的规律十分接近。值得指出的是, SFG 信号最强点的存在并非孤立现象, 而是入射角与极化张量项共同作用的结果。仿真结果中信号增强峰出现于 65° 附近, 正对应于 ssp 构型下 Fresnel 系数乘积项局域极值的重叠区域。这种“几何 - 张量协同激发”规律在文献实验中也有体现, 为本文所构建角度增益模型的有效性提供了实验侧面的支持。

为进一步验证本模型的预测有效性, 参考文献 [32] 提供的 SFG 实验参数进行对比分析。文中利用 SFG 对空气/水界面进行了探测, 其中采用具有代表性的实验构型: 光束组合为 ssp 偏振, 红外光中心波长为 $4\,000\text{ nm}$, 入射角度为 40° , 可见光中心波长为 800 nm , 入射角度为 70° ; 在保持与文献一致的波长等参数设置

下, 基于本模型, 对入射角度进行扫描, 首先设定红外光入射角度为 40° , 扫描可见光入射角结果如图 8 (a) 所示, 显示最佳入射角在 $60\sim 70^\circ$ 之间。之后设定可将光入射角度为 70° , 扫描红外光入射角结果如图 8 (b) 所示, 显示在 $40\sim 50^\circ$ 之间输出响应最优。由此可见, 在保持其他参数一致的前提下, 本模型能够较准确地预测特定入射角条件下, 另一激发光束的最佳入射角区间, 不仅验证了模型在特定构型下的预测能力, 也进一步表明该模型在实验参数优化中的实用价值。



(a) 红外光设定为 40° 扫描可见光入射角



(b) 可见光设定为 70° 扫描红外光入射角

图 8 基于文献 [32] 实验数据的入射角度预测

在红外波长共振方面, 文献 [33] 的研究进一步表明, 当红外光频率与水分子的一OH 振动模态发生共振时, SFG 信号将显著增强。在典型的空气/水界面 SFG 谱中, $3\,700\text{ cm}^{-1}$ 处可观察到自由一OH 的尖锐拉伸峰, 而 $3\,200\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处则对应氢键 - OH 的宽谱拉伸带。这些振动峰分别代表了水分子中不参与氢键的自由一OH (指向气相) 与处于氢键网络中的一OH。实验还进一步通过冰/水界面对比发现, 在自由一OH 共振区, 两者均出现增强信号, 但在氢键一OH 频段, 冰界

面的信号强度明显高于液态水,反映了体系微观结构差异。以上红外频率响应规律与本文所建立的“基于振动共振匹配机制的波长优化模型”相符,进一步验证了仿真分析在物理机制上的一致性与正确性。

综上,通过与已有文献中 SFG 实验结果在偏振组合、入射角调控和红外共振响应等多个维度的对比分析,本文所构建模型在趋势预测与调控方面具备良好的-致性,能够在实际系统设计中的应用提供一定的理论支撑。

4 结束语

SFG 技术是研究界面水分子的动态演化的重要手段,为优化 SFG 实验参数,获得更高的信噪比,本文通过对传统的 SFG 强度计算模型光学参数进行分离,并构建了 SFG 信号增益的仿真计算框架,从实验系统光学设计的视角出发,系统分析了不同可见光和红外光入射角度、偏振组合及激发波长对信号强度增益的影响规律。研究表明了角度与偏振参数之间存在非线性耦合关系,可在特定参数区间实现 SFG 信号的协同增强;而波长参数的优化效果主要依赖于红外光频率与目标分子振动模态之间的共振匹配机制,体现出更强的材料本征依赖性。结果指出了几何光学参数与材料响应之间应分模块优化,为实验系统中实现高效率 SFG 信号检测提供了可行路径。

本研究的创新点在于从 SFG 信号增益角度出发,提取并量化光学系统参数对信号强度的影响,提出了一种基于增益因子的强度分析方法,从而实现了在复杂参数空间中对 SFG 信号响应的直观分析与快速筛选。

本研究仍存在一些有待进一步完善的方面,后续研究可结合时域脉冲模型、界面处样品实际吸收谱测量结果联合建模,从而实现更高保真度的仿真预测,未来研究可基于本模型扩展至时间分辨 SFG 系统、飞秒激发过程的参数响应分析,或结合人工智能算法进行多参数协同调控设计,从而进一步提升模型的工程适配能力与预测精度。综上,本文的工作为 SFG 实验平台参数设计提供了理论依据,为实现超高灵敏的水相变动态测试提供了坚实的技术基础,对推进湿度计量的量子化进程具有重要意义,在环境监测、相变探测及能源材料表面研究中也具有广泛的应用潜力。

参考文献:

- [1] ANIM-DANSO E, ZHANG Y, ALIZADEH A, et al. Freezing of water next to solid surfaces probed by infrared-visible sum frequency generation spectroscopy [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135 (7): 2734 - 40.
- [2] HASEGAWA T, TANIMURA Y. A polarizable water model for intramolecular and intermolecular vibrational

- spectroscopies [J]. J Phys Chem B, 2011, 115 (18): 5545 - 53.
- [3] KONDO T, TSUMAKI M, DIÑO W A, et al. Influence of reactive gas-phase species on the structure of an air/water interface [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50 (24): 244002.
- [4] MEDDERS G R, PAESANI F. Dissecting the molecular structure of the Air/Water interface from quantum simulations of the sum-frequency generation spectrum [J]. J Am Chem Soc, 2016, 138 (11): 3912 - 9.
- [5] NAGATA Y, USUI K, BONN M. Molecular mechanism of water evaporation [J]. Physical Review Letters, 2015, 115 (23): 236102.
- [6] SENESI R, FLAMMINI D, KOLESNIKOV A I, et al. The quantum nature of the OH stretching mode in ice and water probed by neutron scattering experiments [J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139 (7): 1089.
- [7] WANG Z-J, WANG S-Y, WANG D-Q, et al. Water vapor condensation on binary mixed substrates: A molecular dynamics study [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 184: 122281.
- [8] YANG J, DETTORI R, NUNES J P F, et al. Direct observation of ultrafast hydrogen bond strengthening in liquid water [J]. Nature, 2021, 596 (7873): 531 - 5.
- [9] ZHAO Y, BI Q, HU R. Recognition and measurement in the flow pattern and void fraction of gas - liquid two-phase flow in vertical upward pipes using the gamma densitometer [J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 60 (1-2): 398 - 410.
- [10] BAO B, FADAEI H, SINTON D. Detection of bubble and dew point using optical thin-film interference [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 207: 640 - 9.
- [11] SHEN Y R. Basic theory of surface sum-frequency generation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116 (29): 15505 - 9.
- [12] SHEN Y R, OSTROVERKHOV V. Sum-Frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: Polar orientation of water molecules at interfaces [J]. Chemical Reviews, 2006, 106 (4): 1140 - 54.
- [13] OJHA D, KALIANNAN N K, KÜHNE T D. Time-dependent vibrational sum-frequency generation spectroscopy of the air-water interface [J]. Communications Chemistry, 2019, 2 (1): 116.
- [14] SAAK C M, BACKUS E H G. The role of sum-frequency generation spectroscopy in understanding on-surface reactions and dynamics in atmospheric model-systems [J]. J Phys Chem Lett, 2024, 15 (17): 4546 - 59.

(下转第 329 页)