

学校编码: 10384
学号: 20520120153484

分类号
密级
UDC

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

宽带和频光谱的数值模拟和数据分析算法研究

Simulation and Data Analysis Algorithm for Broadband
Sum Frequency Generation Spectroscopy

何 玉 韩

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: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期:

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2016 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Simulation and Data Analysis Algorithm for Broadband
Sum Frequency Generation Spectroscopy**



A Dissertation Submitted for the Degree of

Doctor of Philosophy

By

Yuhan He

Directed by Prof. Zhaohui Wang

Department of Chemistry

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

May, 2016

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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。）

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘要.....	i
Abstract.....	iii
第一章. 绪论	1
1.1 SFG 光谱的原理.....	2
1.2 SFG 光谱技术的发展.....	7
1.3 SFG 光谱的研究进展.....	9
1.3.1 金表面自组装体系 SFG 光谱的性质.....	9
1.3.2 振动退相超快过程.....	11
1.3.3 振动弛豫.....	13
1.3.4 界面能量传递等超快动力学过程.....	14
1.4 BB-SFG 光谱的线型.....	15
1.5 数据处理方法.....	19
1.6 研究内容和意义.....	21
参考文献.....	22
第二章. 实验仪器和方法	33
2.1 光源.....	33
2.2 BB-SFG 光谱系统.....	34
2.3 实验试剂.....	34
2.4 自组装膜的制备.....	35
第三章. BB-SFG 光谱线型的模拟	37
3.1 BB-SFG 原理.....	37
3.2 傅立叶变换及其相关公式.....	40
3.3 二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 的线型.....	42
3.3.1 非共振和共振项相对相位 θ 的影响.....	43
3.3.2 非共振与共振项相对强度的影响.....	45

3.3.3	两共振峰重叠时 $\chi^{(2)}$ 的线型	47
3.3.4	振幅受周期性调制时 $ \chi^{(2)} $ 的线型	50
3.4	VIS 为高斯线型时 BB-SFG 光谱的线型	53
3.4.1	共振项的线型随延迟时间的变化	54
3.4.2	共振项线型随 VIS 脉宽的变化	60
3.4.3	非共振信号不为 0 时 BB-SFG 光谱的线型	62
3.4.4	两个共振峰重叠时的 BB-SFG 线型	65
3.5	可见脉冲为 Etalon 线型时的 BB-SFG 光谱	67
3.5.1	共振项 BB-SFG 光谱	68
3.5.2	非共振信号不为 0 时 BB-SFG 光谱的线型	69
3.5.3	两个共振峰相干叠加后的 BB-SFG 线型	72
3.6	共振峰振动频率发生移动时 SFG 光谱的线型	74
3.6.1	二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 的线型	74
3.6.2	VIS 为高斯线型时 BB-SFG 光谱的线型	77
3.6.3	VIS 为 Etalon 线型时 BB-SFG 光谱的线型	79
3.7	本章小节	80
	参考文献	82
第四章	BB-SFG 光谱的多曲线拟合方法	85
4.1	单曲线拟合方法中的不确定性问题	86
4.1.1	NB-SFG 和 HR-BB-SFG 中的共振项振幅不确定问题	86
4.1.2	BB-SFG 中的拟合不确定问题	88
4.2	多曲线拟合算法	90
4.3	模拟 BB-SFG 光谱的多曲线拟合	93
4.4	实验 BB-SFG 光谱的多曲线拟合	97
4.5	本章小节	103
	参考文献	103
第五章	频域直接迭代算法	105
5.1	频域直接迭代算法的意义	105
5.2	FDDI 算法的原理	107

5.3	FDDI 用于模拟光谱分析	110
5.4	FDDI 用于实验光谱分析	115
5.5	FDDI 的不足	120
5.6	本章小节	121
第六章	FDDI 改进算法	123
6.1	算法原理	123
6.1.1	FDNLR 算法	123
6.1.2	PA-LR 算法	124
6.1.3	PCGP 算法	126
6.1.4	算法应用扩展	129
6.2	模拟 BB-SFG 光谱的分析	129
6.3	实验 BB-SFG 光谱的分析	133
6.4	CTAB 的 BB-SFG 光谱分析	136
6.5	本章小节	140
	参考文献	141
第七章	金表面电子跃迁对 ODT/Au 的 SFG 光谱的影响	143
7.1	实验	143
7.2	数据处理	143
7.3	结果与讨论	144
7.3.1	金表面电子跃迁方式	144
7.3.2	时间分辨 BB-SFG 光谱	148
7.4	本章小节	157
	参考文献	157
第八章	SRS 光谱的模拟与分析	159
8.1	受激拉曼光谱的线型	159
8.2	BB-SRS 系统	160
8.3	受激拉曼的机理	161
8.4	SRS 光谱与 SFG 光谱对比	164

8.5	适用于 SRS 光谱分析的 FDNLR 算法.....	166
8.6	FDNLR 用于模拟 BB-SRS 光谱的分析.....	168
8.7	FDNLR 用于实验 BB-SRS 光谱的分析.....	170
8.8	本章小节.....	173
	参考文献.....	174
第九章	结论与展望.....	179
9.1	结论.....	179
9.2	展望.....	181
	参考文献.....	181
	博士在学期间发表论文.....	183
	致谢.....	185

Table of contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	iii
Chapter I. Introduction	1
1.1 Principle of SFG	2
1.2 Develop of SFG technique	7
1.3 Progress of SFG spectroscopy	9
1.3.1 Property of SFG spectrum of SAM on Au surface	9
1.3.2 Ultrafast process of vibrational dephasing	11
1.3.3 Vibrational relaxation	13
1.3.4 Ultrafast process of energy transmission on interface	14
1.4 Lineshape of BB-SFG spectrum	15
1.5 Data analysis method	19
1.6 Objective and contents	21
References	22
Chapter II. Experimental methods and Instruments	33
2.1 Light source	33
2.2 Setup of BB-SFG	34
2.3 Reagents and materials	34
2.4 Preparation of SAM	35
Chapter III. Simulation of BB-SFG lineshape	37
3.1 Principle of BB-SFG	37
3.2 Fourier transfer and relative equations	40
3.3 Lineshape of second order susceptibility $\chi^{(2)}$	42
3.3.1 Influence of relative phase θ between non-resonant and resonant signal	43
3.3.2 Influence of relative intensity between resonant and non-	

resonant signal	45
3.3.3 Lineshape of $\chi^{(2)}$ with two resonant peaks.....	47
3.3.4 Lineshape of $\chi^{(2)}$ with modulated resonant amplitude.....	50
3.4 Spectral lineshape of BB-SFG with Gaussian VIS.....	53
3.4.1 Delaytime depended lineshape of resonant peak.....	54
3.4.2 Duration depended lineshape of resonant peak	60
3.4.3 Spectral lineshape of BB-SFG with nonresonant signal.....	62
3.4.4 Spectral lineshape of BB-SFG with two resonant peaks...	65
3.5 Spectral lineshape of BB-SFG with VIS generated by Etalon .	67
3.5.1 Resonant peaks of BB-SFG	69
3.5.2 Spectral lineshape of BB-SFG with nonresonant signal.....	70
3.5.3 Spectral lineshape of BB-SFG with two resonant peaks	72
3.6 Spectral lineshape of SFG with frequency shift on dephasing .	74
3.6.1 Lineshape of $ \chi^{(2)} $	74
3.6.2 Spectral lineshape of BB-SFG with Gaussian VIS.....	77
3.6.3 Spectral lineshape of BB-SFG with VIS generated by Etalon .	79
3.7 Summary.....	80
References	82

Chapter IV. Multi-curve fitting methods of BB-SFG spectroscopy.

.....	85
4.1 Uncertainty in single-curve fitting method.....	86
4.1.1 Uncertainty of amplitude in NB-SFG and HR-BB-SFG	86
4.1.2 Uncertainty in BB-SFG	88
4.2 Algorithm of multi-curve fitting method	90
4.3 Multi-curve fitting for simulated BB-SFG spectra	93
4.4 Multi-curve fitting for experimental BB-SFG spectra	97
4.5 Summary.....	103
Reference	103

Chapter V. Frequency domain direct interaction.....105

5.1	Objective of FDDI	105
5.2	The princile of FDDI.....	107
5.3	Analysis of simulated BB-SFG spectra with FDDI.....	110
5.4	Analysis of experimental BB-SFG spectra with FDDI	115
5.5	Defficiency of FDDI	120
5.6	Summary.....	121
Chapter VI. Improved algorithm of FDDI.....		123
6.1	Principle of algorithms	123
6.1.1	Frequency domain non-linear regression.....	123
6.1.2	Phase adaptive linear regression	124
6.1.3	Principal component generalized projections	126
6.1.4	Extended application of algorithm.....	129
6.2	Analysis of simulated BB-SFG spectra	129
6.3	Analysis of experimental BB-SFG spectra	133
6.4	Analysis of BB-SFG spectra of CTAB with PCGP	136
6.5	Summary.....	140
	References	141
Chapter VII. Electronic transmtion effect on BB-SFG spectra of ODT/Au.....		143
7.1	Experimental methods.....	143
7.2	Data analysis method.....	143
7.3	Result and discussion.....	144
7.3.1	Electron transmtion at Au surface	144
7.3.2	Time-resolved BB-SFG sepctra.....	148
7.4	Summary.....	157
	References	157
Chapter VIII.Simulation and data analysis of SRS spectra		159
8.1	Lineshape of SRS	159

8.2	Setup of BB-SRS system.....	160
8.3	Principle of SRS	161
8.4	Comparison between SRS and SFG spectroscopy	164
8.5	FDNLR for spectral analysis of SRS.....	166
8.6	Analysis of simulated BB-SRS spectra with FDNLR	168
8.7	Analysis of experimental BB-SRS spectra with FDNLR.....	170
8.8	Summary.....	173
	References	174
Chapter IX. Conclusions and prospects		179
9.1	Conclusions.....	179
9.2	Prospects	181
	Reference.....	181
Publicataion during Ph.D work.....		183
Acknowledgements		185

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