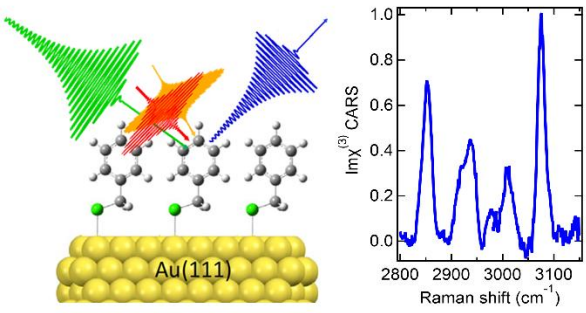
金属界面处埃尺度分子层的无等离激元和电子增强的相干拉曼检测

Toshiki Sugimoto[1,2,3*]、Tomoaki Ichii[1], Tsuneto Kanai[1], Ryu Yoshizawa[1,2], Shota Takahashi[1],Atsunori Sakurai[1,2,3], Keisuke Seto[1], 和 Jin Chengxiang[1,2]

[1] 日本爱知县冈崎市自然科学研究机构分子科学研究所，邮编444- 8585[2]日本爱知县冈崎市SOKENDAI综合研究大学院大学，邮编444-8585[3]日本兵库县佐用町RIKEN SPring-8中心激光驱动电子加速技术组，邮编679-5148

关键词：界面拉曼光谱、相干拉曼光谱学、非线性光谱学、分子振动、金属界面

摘要：相干拉曼散射通过非线性光物质相互作用提供高灵敏度的振动分析。然而，由于金属本征上具有较大的非共振背景（NRB），会淹没微弱的界面分子振动信号，因此在金属界面上的应用一直面临挑战；在不借助等离激元或电子增强的情况下实现直接拉曼检测尤为困难。在此，我们报道了一种时频混合相干拉曼光谱学方法，克服了这一限制，即使在原子级平坦金属表面上，也能灵敏检测埃级厚度的分子系统。我们的方法采用时频工程化检测方案，将飞秒泵浦和斯托克斯脉冲与具有时间延迟、非对称形状的皮秒探测脉冲相结合。通过利用金属非共振背景的瞬时时间响应，该脉冲配置可在时域内有效滤除占主导地位的金属非共振背景，同时保留受控的残余非共振背景，使其充当内部局部振荡器，从而对微弱的界面振动特征实现强干涉放大。这种全光相干增强策略为在各种表面上直接、无创地检测界面分子系统开辟了新途径，无需依赖特定于结构和材料的等离激元及电子增强机制。



TOC

分子振动为化学键合、结构和分子间相互作用提供了直接指纹，使振动光谱学成为化学、物理学和材料科学领域不可或缺的工具。[1-8] 拉曼光谱学通过非弹性光散射探测振动，因此已成为一种基石技术：它能够探测红外非活性振动，可在环境条件下运行，并为复杂系统提供广泛的化学特异性。[1, 9-12] 尽管具有这些优势，将拉曼光谱学拓展至局限于表面和界面处的分子系统，仍然面临根本性挑战，这是由于所涉及的分子数量极少，以及自发拉曼散射的截面本征上十分微弱。[13-18]

对于厚度从数纳米到埃级的界面分子层，自发拉曼测量通常需要较高的激发强度、较长的采集时间以及严格的实验条件来抑制荧光，但信噪比往往仍然有限。[13-16] 为克服这些局限，人们开发了多种增强策略，包括电子共振拉曼光谱学[2,11,19] 以及等离激元场增强方法，例如表面增强拉曼光谱（SERS）[11,17,18,20] 、壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱（SHINERS）[11,21,22] 和针尖增强拉曼光谱（TERS）。[2,11,18,23-25] 在某些情况下，金属-分子界面处的电荷转移相互作用还会对化学增强产生额外贡献。[11,17,18,26] 尽管这些方法显著提升了灵敏度，并推动了界面拉曼光谱的发展，但其适用性和可靠性往往取决于特定的纳米结构、材料或分子系统，而且可能扰动所研究的界面分子环境。[25,27] 因此，人们开始关注互补的拉曼方法，力求在不依赖这些增强策略的情况下实现高灵敏度。

相干拉曼散射技术，例如相干反斯托克斯拉曼散射（CARS），利用受激三阶非线性光-物质相互作用，为实现高灵敏度振动光谱学提供了另一种途径。[1, 28-32] 在 CARS 中，频率为 Ω_0 的拉曼活性分子振动由泵浦场（ω_1）与斯托克斯场（ω_2）之间的频差（$\omega_1 - \omega_2 \equiv \Omega = \Omega_0$，）相干驱动，随后，探测脉冲（$\omega_3$）通过四波混频过程将产生的振动相干性上转换为频率为 $\omega_{AS} = \omega 1 - \omega 2 + \omega 3$ 的反斯托克斯信号。该过程的相干性通常会产生定向信号，其强度可比自发拉曼散射高出数个数量级。[28-32] 然而，将相干拉曼光谱学应用于界面分子

系统仍然面临挑战，因为来自相邻体相介质或基底的强振动非共振背景（NRB）信号[33,32]往往会淹没界面处微弱的振动响应。为抑制占主导地位的非共振背景，人们开发了多种策略，例如偏振控制检测、[34] 干涉检测、[35] 和外差检测，[36,37]但这些方法仍不足以可靠地检测界面层的振动信号。

对于透明介电基底，其振动非共振的三阶非线性极化率通常较小，[28,38,39] 已证明在布儒斯特角附近采用特定的反射式几何构型和偏振方案可抑制非共振背景贡献，并实现界面分子层的相干拉曼检测。[33,40,41] 相比之下，金属基底构成了本质上更为严峻的挑战。由于其强光学反射率和较大的非共振三阶非线性极化率，[28,39] 金属产生的强烈非共振背景无法通过光学几何构型得到有效抑制，从而阻碍了相干拉曼技术向金属负载分子层的直接推广。[42,43] 因此，在实际中，金属上界面分子系统的相干拉曼光谱学往往依赖于等离激元纳米结构，[18] 从而限制了其普适性与定量适用性。

在本工作中，我们展示了一种CARS光谱学方法，克服了上述局限，并实现了平坦金属表面上埃级厚度分子层的灵敏检测。我们的方法采用混合时频检测方案，[32,44-49] 其中飞秒泵浦和斯托克斯脉冲产生振动相干性，而时间延迟的、具有尖锐飞秒级上升沿的非对称形状的皮秒探测脉冲则选择性采样非线性振动响应[50-53]（图1）。通过利用金属非共振背景时间响应固有的瞬时特性，这种经设计的脉冲构型可在时域中有效滤除主导背景，实现超过四个数量级的抑制。随后，我们并非完全消除非共振背景，而是将受控的残余非共振背景用作内部局部振荡器，从而对微弱的界面振动信号实现相干干涉放大。该方法提供了一条直接且非侵入的途径，即使在电子非共振条件下，也能在原子级平坦的非等离激元金属基底上对超薄分子层进行高灵敏拉曼检测。

作为无等离激元和电子共振增强的金属支撑埃级厚度分子层的模型体系，

苄硫醇（BM，~10^{14} 分子 cm^{-2}）[54-56] 的自组装单分子层（SAM）被制备在原子级平整的Au(111)表面上。BM-SAM提供了一个结构简单且化学表征充分的界面，由准中心对称苯环（厚~ 5 埃）和反中心对称亚甲基单元（厚~ 2 埃）组成，如图1(a)所示。该结构基元天然包含遵守或违反红外-拉曼互斥规则的振动模式，为评估当前CARS方法对拉曼活性界面振动的本征灵敏度提供了理想平台，且无需依赖红外活性。

所有测量均采用近红外激发，远离分子层和Au(111)基底的电子共振（低于540 nm）。采用飞秒Yb:KGW激光源实现三色CARS方案，产生飞秒泵浦（ω_1, λ_1 = 1034 nm，半高全宽≈ 8.5 nm）和可调谐宽带斯托克斯（ω_2, λ_2 = 1150–1500 nm，半高全宽 ≈ 80 nm）脉冲，并配合一个具有时间延迟、非对称整形的皮秒窄带探测脉冲 （ω_3, λ_3 = 1034 nm，半高全宽≈ 0.7 nm（6.3 cm^{-1}）。探测脉冲具有陡峭的飞秒上升沿，随后是皮秒衰减，从而能够选择性地对振动响应进行时间采样。这三束光在反射几何构型下于样品处空间重合，激发光为*p*偏振。在此构型下，检测到的*pppp* 偏振组合中的CARS信号主要由三阶非线性极化率张量$\chi^{(3)}_{zzzz}$的*zzzz*分量主导，其中*z*定义为表面法向方向。这种主导效应源于金属表面的菲涅耳局域场因子。[17,57] 在环境条件下未观察到可检测的热效应或激光诱导损伤，证实在当前辐照条件下，测量处于无侵入 რეჟიმ。

为了阐明时频混合三色CARS方法的设计原理，有必要考察金属负载界面分子系统中振动非共振与共振非线性响应在时间特性上的差异。非共振背景（NRB）源自金属基底本质上瞬时的四波混频响应，而振动共振CARS信号则由分子相干的自由感应衰减所决定，该相干性在振动退相干时间*T*2内持续存在。[32, 44-53] 在传统的双色CARS 方案中，泵浦场和探测场在频率上简并（$\omega_3 = \omega_1$），泵浦脉冲、斯托克斯脉冲与探测脉冲完全时间重叠，不可避免地会产生强烈的NRB，常常淹没界面分子层产生的微弱振动响应。相比之下，三色CARS构型（$\omega_3 \neq \omega_1$）结合具有飞秒尺度陡峭上升沿和皮秒尺度持续时间的时间非对称探测脉冲，

能够与泵浦-斯托克斯激发脉冲对（ω_1 和ω_2）以及随后产生的振动自由感应衰减实现受控的时间重叠（图1(b)）。这种时间门控在保持对共振振动贡献高灵敏度的同时，实现了对非线性光学响应的频域检测。

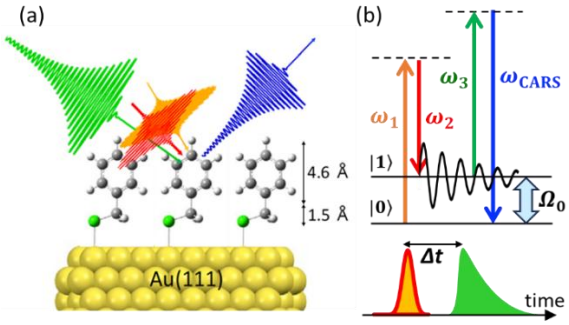


图1. (a) 应用于原子级平整Au(111)基底上埃尺度自组装单分子层的延迟时序飞秒/皮秒混合三色相干反斯托克斯拉曼散射方案的实验几何示意图。(b) 延迟时序三色CARS方案的能级图和时间脉冲序列。

图2(a)展示了C-H伸缩区内随拉曼位移（$\Omega \equiv \omega_1 - \omega_2$）和探测延迟 Δt变化的延时CARS强度光谱 $I_{\mathrm{CARS}}(\Omega;\Delta t)$。在较短的探测延迟（$\Delta t \lesssim 300$ fs）下，强烈的非共振背景（NRB） $I_{\mathrm{CARS}}(\Omega;\Delta t) \approx I^{(3)}_{\mathrm{NRB}}(\Omega;\ \Delta t) \propto \left|\tilde{P}^{(3)}_{\mathrm{NR}}(\Omega;\ \Delta t)\right|^2$ 完全掩盖了振动共振特征，其中 $\tilde{P}^{(3)}_{\mathrm{NR}}(\Omega;\ \Delta t)$表示源自金基底的频域振动非共振三阶极化。由于振动非共振三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}_{\mathrm{NR}}$ 通常与频率无关，[28, 31,32,46-49] 非共振背景呈现宽带且无特征的光谱轮廓，该轮廓由泵浦脉冲和斯托克斯脉冲的光谱分布卷积决定。非共振背景强度随探测延迟增加的衰减轮廓 Δt 见图2(b)，数值模拟考虑了探测脉冲的非对称时间轮廓，所得结果与之吻合良好。值得注意的是，随着探测延迟 Δt 增加，非共振背景强度逐渐受到抑制，相较于零探测延迟（$\Delta t = 0$ fs）时降低了四个数量级以上。

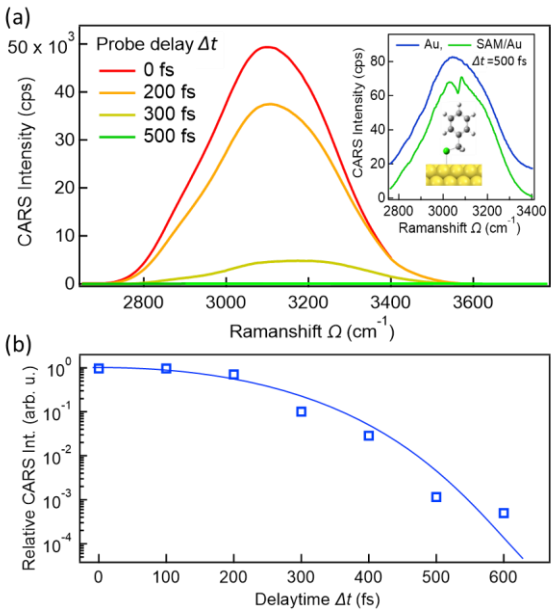


图2。 (a) 在不同探测延迟时间Δt下，测得覆盖有苄硫醇（BM）自组装单分子层（SAM）的 Au(111)基底的延时相干反斯托克斯拉曼散射强度光谱。插图： Δt = 500 fs 时的相干反斯托克斯拉曼散射强度光谱（绿色），与相同光学条件下裸 Au(111) 的测量结果（蓝色）对比。为便于观察，这些光谱在纵向上错开显示。(b) 振动非共振背景（NRB）强度随探测延迟时间的变化，并以 Δt = 0 fs 时的数值归一化。实线显示基于泵浦、斯托克斯和探测脉冲的时间重叠模拟得到的 NRB 随 Δt变化的曲线。

如图2(a)插图所示，在Δt = 500 fs时，宽带非共振背景光谱中出现了明显的凹陷特征。相比之下，在没有分子吸附的洁净Au(111)表面上则未出现这一光谱特征（图2(a)插图），证实其源于分子振动。~3070 cm^{-1} 处的凹陷与高对称性苯基C-H伸缩振动模式的共振频率非常接近；这些振动模式具有拉曼活性，但红外非活性（图 4）。值得注意的是，该凹陷特征源于频域中振动共振三阶极化 $\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)$与非共振极化 $\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)$ 的相干叠加。在这些条件下，非共振贡献仍比共振贡献大几个数量级（即 $\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}\right| \gg \left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}\right|$），因此振动相干反斯托克斯拉曼散射信号主要由两者的干涉项编码：

$$I_{\mathrm{CARS}}(\Omega;\Delta t) \propto \left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)+\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|^2$$
$$\approx \left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|^2 + 2\mathrm{Re}\left[\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)*}(\Omega;\Delta t)\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right], \qquad (1)$$

而纯共振项 $\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}\right|^2$ 可忽略不计。当泵浦脉冲和斯托克斯脉冲的时间宽度以及探测脉冲的前沿远短于振动退相干时间 T_2，且探测带宽窄于振动线宽时，共振极化可表示为

$$\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)=\tilde{P}_{\mathrm{R0}}^{(3)}\exp(-\Delta t/T_2)\chi_R^{(3)}(\Omega), \tag{2}$$

其中，$\chi_R^{(3)}(\Omega)=A_0/(\Omega_0-\Omega-i/T_2)$ 表示三阶非线性极化率中的振动共振贡献。该表达式将分子相干的时域衰减与频域振动线形联系起来（图 S4）。将式（2）代入式（1），并引入 ϕ_{NR} 作为 $\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}$ 的相位，可得

$$I_{\mathrm{CARS}}(\Omega;\Delta t)\approx\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|^2+2\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|\tilde{P}_{\mathrm{R0}}^{(3)}\exp(-\Delta t/T_2)\mathrm{Re}\left[e^{-i\phi_{NR}}\chi_R^{(3)}(\Omega)\right]。\text{将} \tag{3}$$

相干反斯托克斯拉曼散射强度 $I_{\mathrm{CARS}}(\Omega;\Delta t)$ 归一化到纯非共振背景强度 $I_{\mathrm{NRB}}(\Omega;\Delta t)\propto\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|^2$，可得到振动响应的简洁形式：

$$\frac{I_{\mathrm{CARS}}(\Omega;\Delta t)}{I_{\mathrm{NRB}}(\Omega;\Delta t)}\approx 1+S(\Delta t)\mathrm{Re}\left[e^{-i\phi_{NR}}\chi_R^{(3)}(\Omega)\right]\ . \tag{4}$$

其中 $S(\Delta t)\equiv 2\tilde{P}_{R0}^{(3)}\exp(-\Delta t/T_2)\ /\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}\ \Omega\ \Delta t\ \right|(\ ;\ )$。因此，归一化CARS强度的光谱形状由项 $\mathrm{Re}\left[e^{-i\phi_{NR}}\chi_R^{(3)}(\Omega)\right]$ 决定。当 $\phi_{NR}=0$ 或 π 时，归一化CARS强度的振动响应遵循 $\mathrm{Re}\chi_R^{(3)}(\Omega)$，因而呈现色散型（类似导数的）线形。相反，当 $\phi_{NR}=\pm\pi/2$ 时，归一化CARS光谱反映 $\mathrm{Im}\chi_R^{(3)}(\Omega)$，从而产生纯吸收峰。

图3(a)展示了归一化CARS光谱，该光谱由测得的CARS强度光谱除以非共振背景强度光谱得到，探测延迟为 Δt= 500 fs，所依据的数据如图2(a)插图所示。归一化光谱在 ~3070 cm^{-1} 附近呈现显著的类导数特征，同时在3010 cm^{-1} 附近出现较弱的色散型振动响应，这源于较不对称的苯基C-H伸缩振动模式，它们兼具拉曼活性和红外活性。如图S7(c)所示，使用两个洛伦兹分量 $\chi_R^{(3)}(\Omega)=\sum_{k=1}\ A_{0k}/(_2\quad\ \Omega_{0k}-\Omega-i\ T_{2k}\ /)$，进行拟合，并设定非共振相位为 $\phi_{NR}\approx\pi$，可以定性再现这些光谱特征。该分析表明，归一化CARS光谱中的振动贡献（图3(a)）主要反映 $\chi_R^{(3)}(\Omega)$ 的实部。

为在不假设任何先验模型的情况下进一步还原准确的谱线形状，我们将最大熵法（MEM）[31] 应用于归一化CARS光谱（图

3(a))。该方法成功重建了$\chi_R^{(3)}(\Omega)$的实部和虚部，从而以不依赖模型的方式表征界面振动响应。最大熵法分析得到的重建 $\mathrm{Re}[\chi_R^{(3)}(\Omega)]$ 和 $\mathrm{Im}[\chi_R^{(3)}(\Omega)]$ 光谱如图 3(b) 所示。在 $\mathrm{Im}[\chi_R^{(3)}(\Omega)]$ 光谱中，观察到清晰的振动峰，分别位于Ω~3075 cm^{-1} 和 Ω~3010 cm^{-1}。重要的是，$\mathrm{Im}[\chi_R^{(3)}(\Omega)]$ 光谱直接对应于自发拉曼光谱的谱线形状。[31] 因此，成功检测到这些源自埃尺度厚度分子层的振动模式，清楚地证明了我们的相干拉曼光谱方法具有灵敏探测金属负载超薄界面分子系统的能力，且无需依赖等离激元、电子或化学增强机制。[18,58]

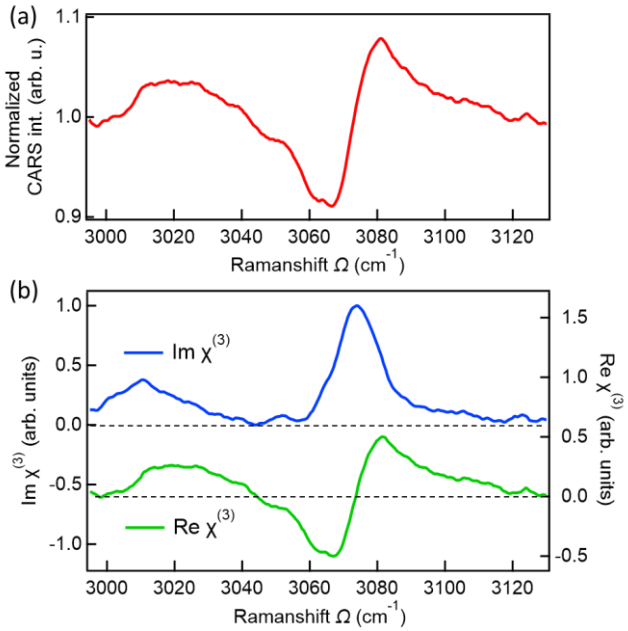


图3. (a) 在Au(111)上BM-SAM苯基的C-H伸缩区于 Δt = 500 fs测得的归一化CARS强度光谱。(b) 由(a)所示归一化CARS强度光谱经最大熵法提取的$\mathrm{Im}\chi_R^{(3)}(\Omega)$光谱（蓝色，左轴）和$\mathrm{Re}\chi_R^{(3)}(\Omega)$光谱（绿色，右轴）。

将ω_2 斯托克斯脉冲的中心波长调节至 1150 至 1500 nm 之间，并在Δt = 500 fs 时进行类似的延时CARS测量并结合最大熵法分析，我们获得了覆盖指纹区和 C-H伸缩区的 $\mathrm{Im}\chi_R^{(3)}(\Omega)$ 和 $\mathrm{Re}\chi_R^{(3)}(\Omega)$ 光谱（图 4）。$\mathrm{Im}\chi_R^{(3)}(\Omega)$ 光谱呈现出多个清晰的振动共振（A-K），可分为拉曼活性但红外

非活性模式（A-D、I 和 K），以及同时具有拉曼散射和红外吸收活性的模式（E-H 和 J）。如图 S10 中更详细所示，拉曼活性但红外非活性模式包括高度对称的苯环振动，例如环呼吸振动（A）、环弯曲振动（B）、与 CH_2 扭转耦合的环弯曲振动（C）、与 CH_2 扭转或摇摆耦合的多种环弯曲振动（D）、带有少量环变形特征的苯基 C–H 伸缩振动（I），以及苯基对称 C–H 伸缩振动（K）。相比之下，拉曼活性且红外活性的模式归属如下：（E） CH_2 摇摆振动；（F）与 CH_2 弯曲泛频发生费米共振的 CH_2对称 C-H 伸缩振动；（G）与环弯曲运动耦合的苯基 C–H 振动；（H）与对称 CH_2 C-H 伸缩振动发生费米共振的 CH_2 弯曲泛频；以及（J）多种较低对称性的苯基 C–H 伸缩振动模式。[55,56] 与孤立 BM 分子的计算拉曼强度（图 4(b) 中间）相比，模式 F 和 H 的实验强度相对较高，这可能反映了吸附诱导的、依赖于模式的金属界面拉曼响应改变（化学增强）。[26]

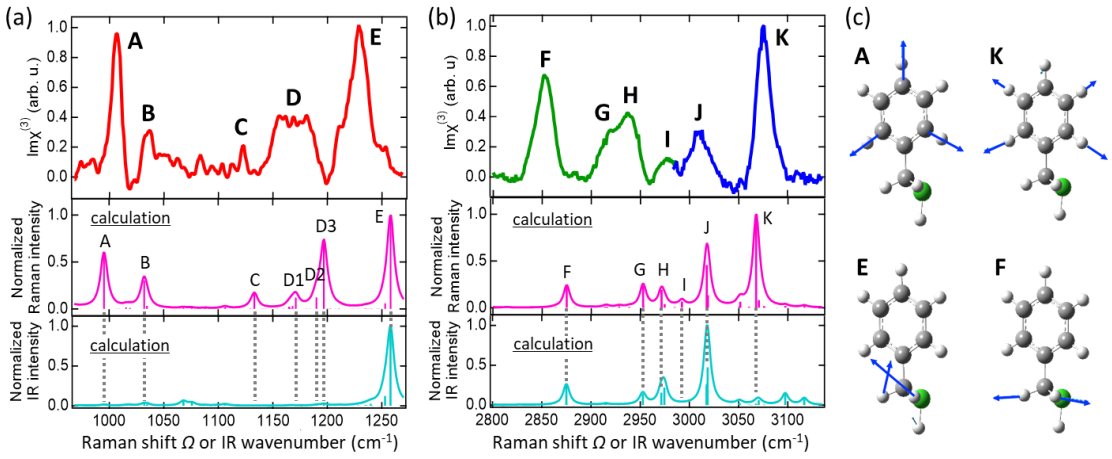


图 4. Au(111) 上 BM-SAM 在 (a) 指纹区和 (b) C-H伸缩区的振动光谱。上：实验获取的 $\mathrm{Im}\,\chi_R^{(3)}(\Omega)$ 光谱。中间和下方：通过密度泛函理论计算模拟的 BM 分子的拉曼强度和红外吸收光谱。(c) 准中心对称苯环中具有拉曼活性但红外非活性的模式（A、K），以及反中心对称亚甲基中同时具有拉曼活性和红外活性的模式（E、F）的代表性振动运动。

这项系统性归属表明，当前的界面相干反斯托克斯拉曼散射方法能够全面探测涵盖广泛分子对称性的振动模式，从高度对称、以拉曼活性为主的模式到对称性较低、兼具

拉曼活性和红外活性的模式。我们注意到，其他超薄分子层也进行了类似的延时CARS测量，并获得了相应的 $\mathrm{Im}\chi_R^{(3)}(\Omega)$ 光谱，这表明当前方法并非仅适用于此处展示的 BM-SAM。

基于这些界面CARS分子光谱学的演示，我们现在探讨一个根本问题：与厚度为微米尺度的块体样品相比，对于厚度为埃尺度的超薄界面体系，相干拉曼技术是否确实比自发拉曼散射具有灵敏度优势。[29,30] 从一般角度来看，自发拉曼散射本质上是非相干的，其信号随分子数N线性变化；而CARS信号的强度源自纯共振三阶极化，并随 $\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}\right|^2 \propto N^2$变化。这种二次标度关系导致一种普遍看法：在超薄极限下，相干拉曼技术的内在信号优势会减弱，尤其是对于厚度为埃尺度的分子层。在受金上BM-SAM损伤阈值限制的脉冲照射条件下，先前的理论分析[29,30] 表明，对于埃尺度的界面层，纯共振CARS产生的时间平均总光子通量与自发拉曼散射产生的光子通量相当，但通常高出数倍。

然而，在这一阶段，必须强调的是，此比较仅考虑纯共振贡献 $\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|^2$，尚未计入我们在金属基底上的界面CARS的一个关键特征。就我们的情况而言，来自金属基底的残余非共振背景信号（图2(a)插图）充当天然的局部振荡器[8,46,47,50]，通过光学干涉相干地放大微弱的界面振动响应。振动共振分量 $\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)$，与 $\chi_R^{(3)}(\Omega)$ 直接相关，出现在式（1）的第二项中。由于式（1）中的干涉项可表示为$2\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|\cos\Delta\Phi$，其中 $\Delta\Phi$ 是 $\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)$ 与 $\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)$ 之间的相位差，因此我们将相干放大因子定义为 w_{R}，即在 $\Omega=\Omega_0$ 处、无非共振背景时，放大后的共振项 $2\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|$ 与本征共振项 $\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega;\Delta t)\right|^2$ 之比：$w_{\mathrm{R}} \equiv 2\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega_0;\Delta t)\right|\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega_0;\Delta t)\right|/\left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega_0;\Delta t)\right|^2$。这也可等价地改写为 $w_{\mathrm{R}} = 2\left|\tilde{P}_{\mathrm{NR}}^{(3)}(\Omega_0;\Delta t)\right|^2 / \left|\tilde{P}_{\mathrm{R}}^{(3)}(\Omega_0;\Delta t)\right|$；在我们的实验中，该因子估计为 $w_{\mathrm{R}} \approx 28$（图2(a)插图）。结合这一

干涉放大因子，以及上述估算——纯共振CARS产生的总光子通量是自发拉曼散射的数倍——可以预期，这种经干涉放大的界面CARS方法的有效信号产生效率将比自发拉曼散射高约两个数量级。

除了这种信号生成优势外，信号检测效率也进一步改善了整体灵敏度平衡。自发拉曼光子各向同性发射，只能在有限的立体角内收集（通常仅为百分之几）；而相干拉曼信号则定向发射，收集效率接近 100%。考虑到这种信号方向性及由此带来的收集效率，估计本研究界面CARS方法在实验中可检测到的时间平均光子通量，比自发拉曼散射高约四个数量级。在此背景下，我们注意到，在 532 nm 和 633 nm 连续波辐照下进行的自发拉曼测量，采用与本研究CARS实验相当的光学配置和采集时间，未能检测到 Au(111) 上 BM-SAM 的信号。这一观察结果与早期报道一致：在平坦金属表面上，未经增强的亚纳米吸附层自发拉曼信号即使在探测强度显著更高、采集时间显著更长的情况下，也仅勉强可检测到。[13-17]

本方法能够直接探测埃尺度金属负载分子体系的拉曼活性振动模式。这一能力对于研究金属表面上具有重要化学意义但红外非活性的界面分子尤为重要，其中包括 H_2, N_2, 和 O_2, 等同核双原子物种；其界面行为一直难以通过实验探测。该脉冲激发方案还为研究界面分子动力学的时间分辨相干拉曼研究奠定了基础，包括红外非活性高频振动。

总之，我们开发了一种相干拉曼光谱学方法，无需等离激元和电子增强，即可灵敏地检测负载于金属表面的埃尺度超薄分子体系。该方法采用一种经时间与频率工程设计的相干反斯托克斯拉曼散射方案：飞秒泵浦和斯托克斯脉冲之后，施加一个具有时间延迟且形状不对称的皮秒探测脉冲，从而大幅抑制金属非共振背景。在这一背景降低的条件下，残余非共振背景充当内部局部振荡器，从而实现相干干涉放大

微弱的界面分子振动信号。CARS信号的定向发射还使得即使使用数值孔径（NA）适中的光学器件，也能高效收集信号，从而便于在各种实验几何构型下进行实际测量；相比之下，自发拉曼光谱通常需要将高数值孔径收集光学器件置于样品附近。总体而言，我们的方法确立了一种通用的光学策略，可在结构和环境限制极少的情况下实现高灵敏度界面拉曼光谱。作为针对特定结构和材料的等离激元及电子增强策略的补充，该方法为纳米科学、表面化学和分子界面研究提供了一个多功能平台；在这些领域中，超薄界面分子层发挥着关键的功能作用。

相关内容

通讯作者

***Toshiki Sugimoto** — 分子科学研究所，自然科学研究机构，日本爱知县冈崎 444-8585；综合研究大学院大学（SOKENDAI），日本爱知县冈崎 444-8585；RIKEN SPring-8中心激光驱动电子加速技术组，日本兵库县佐用町 679-5148 https://orcid.org/0000-0003-3453-6009 电子邮箱：toshiki-sugimoto@ims.ac.jp

作者

Tomoaki Ichii— 分子科学研究所、自然科学研究机构，冈崎，爱知县 444-8585，日本 https://orcid.org/0000-0002-7933-6134**Tsuneto Kanai** — 分子科学研究所、自然科学研究机构，冈崎，爱知县 444-8585，日本 https://orcid.org/0000-0003-1248-8122**Ryu Yoshizawa**— 分子科学研究所、自然科学研究机构，冈崎，爱知县 444-8585，日本；综合研究大学院大学，SOKENDAI，冈崎，爱知县 444-8585**Shota Takahashi** — 分子科学研究所、自然科学研究机构，冈崎，爱知县 444-8585，日本 https://orcid.org/0000-0002-7191-5051**Atsunori Sakurai** — 分子科学研究所、自然科学研究机构，冈崎，爱知县 444-8585，日本；综合研究大学院大学，SOKENDAI，冈崎，爱知县 444-8585，日本；激光驱动电子加速技术组，

理化学研究所SPring-8中心，佐用町，兵库县 679-5148，日本
https://orcid.org/0000-0002-4410-7518**Keisuke Seto** — 分子科学研究所、自然科学研究机构，冈崎，爱知县 444-8585，日本
https://orcid.org/0000-0002-2859-6593**Jin Cheng Xiang**— 分子科学研究所、自然科学研究机构，冈崎，爱知县 444-8585，日本；综合研究大学院大学，SOKENDAI，冈崎，爱知县 444-8585

作者贡献

T.S. 统筹了项目并设计了研究；T.I.、T.S.、A.S.、R.Y. 和 K.S. 开发了实验装置；S.T.、T.I.、R.Y. 和 J.C. 制备了样品；T.I.、R.Y. 和 K.S. 进行了实验；T.I.、T.K.、R.Y.、S.T. 和 K.S. 分析了数据；S.T. 完成了密度泛函理论计算；所有作者均讨论了研究结果；T.S. 在 T.I.、T.K.、S.T. 和 A.S. 的协助下撰写了手稿。

备注

作者声明不存在竞争性财务利益。

致谢

本研究获得日本学术振兴会科研费科学研究费补助金（A类）[22H00296], 挑战性研究（探索）补助金 [21K18896、24K21759],科学研究费补助金（B
ATLA 日本安全领域创新科学技术倡议 [JPJ004596], JST-FOREST [JPMJFR221U], JST-CREST[JPMJCR22L2], JST-K计划，[JPMJKP24W1], 天田财团一般研究与开发资助 [AF-2021212-B2], 自然科学研究机构（NINS）

参考文献

1. Rostron, P.; Gaber, S.; Gaber, D.，《拉曼光谱：综述》。 *Int. J. Eng. Tech. Res.* **2016**，*6*，2454–4698。2. Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. 采用振动和频生成光谱研究水界面的超快动力学。化学评论 **2017年**，*117*，10665–10693。3. Tuladhar, A.; Dewan, S.; Pezzotti, S.; Siro Brigiano, F.; Creazzo, F.; Gaigeot, M.-P.; Borguet, E. 离子调节界面水结构，并改变二氧化硅表面的疏水相互作用。美国化学会志 **2020年**，*142*，6991–7000。

4. Xue, B.; Wilhelm, M. J.; Han, J.; Dai, H.-L. 通过相干激发本征能级控制化学反应：以 SO_2 中的振电耦合为例。J. Phys. Chem. A 2021, 125, 9065–9070. 5. Ishioka, K.; Brixius, K.; Beyer, A.; Rustagi, A.; Stanton, C. J.; Stolz, W.; Volz, K.; Höfer, U.; Petek, H. 采用相干声子光谱表征埋藏式半导体异质界面的电子能带。Apple. Phys. Lett. 2016, 108, 051607. 6. Hu, H.; Flöry, T.; Stummer, V.; Pugzlys, A.; Zeiler, M.; Xie, X.; Zheltikov, A.; Baltuška, A. 利用放大的飞秒脉冲串实现超高光谱分辨率受激拉曼光谱，Light: Science & Applications 2024, 13, 61. 7. Shen, Y. R. 表面和频光谱的展望，J. Chem. Phys. 2025, 163, 240901. 8. Sakurai, A.; Takahashi, S.; Mochizuki, T.; Sugimoto, T. 用于分子振动纳米光谱学的针尖增强和频生成，Nano Lett. 2025, 25, 6390–6398. 9. Matousek, P. 活体组织和粉末的深层无创拉曼光谱。Chem. Soc. Rev. 2007, 36, 1292–1304. 10. Fukushima, T.; Tsuchimoto, K.; Oyamada, N.; Sato, D.; Minamimoto, H.; Murakoshi, K. 拉曼光谱观测镍基电极中电解质依赖的析氧反应中间体，J. Phys. Chem. C 2024, 128, 20156–20164. 11. Hess, C. 利用拉曼光谱表征催化剂和催化反应的新进展。Chem. Soc. Rev. 2021, 50, 3519–3564. 12. Yokosawa, K.; Tsuruta, M.; Kajimoto, S.; Sugimoto, N.; Miyoshi, D.; Nakabayashi, T. 对液-液相分离形成的 G-四链体形成型 RNA 液滴中浓度的定量。Chem. Phys. Lett. 2023, 826, 140634 13. Campion, A.; Brown J. K.; Grizzle V. M. 无增强表面拉曼光谱：Ni(111)上的硝基苯。Surf. Sci. 1982, 115, L153–L158. 14. Campion, A.; Mullins D. R. 吸附在银低指数晶面上的吡啶的普通拉曼散射。Chem. Phys. Lett. 1983, 94, 576–580. 15. Sueoka, T.; Inukai, J.; Ito, M. 吸附在 Au(111)表面的自组装分子的未增强表面拉曼光谱。J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1993, 64–65, 363–370. 16. Liu, Y.-C.; McCreery, R. L. 利用未增强拉曼光谱观测碳表面有机单分子层的反应。J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 11254–11259. 17. Moskovits, M. 表面增强光谱。Rev. Mod. Phys. 1985, 57, 783–826. 18. Voronine, D. V.; Zhang, Z.; Sokolov, A. V.; Scully, M. O. 表面增强FAST相干反斯托克斯拉曼散射：迈向量子纳米生物光子学。Nanophotonics 2018, 7, 523–548. 19. Otomo, A.; Mizuno, M.; Singh, M.; Shihoya, W.; Inoue, K.; Nureki, O.; Béjà, O.; Kandori, H.; Mizutani, Y. 共振拉曼研究日光视紫红质的发色团结构。J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 6431–6436. 20. Kamimura, R.; Maeda, S.; Hayashi, T.; Motobayashi, K.; Ikeda, K. 为什么表面增强拉曼散射对液态水不敏感？J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 22327–22334. 21. Li, J.-F.; Zhang, Y.-J.; Ding, S.-Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z.-Q. 核壳纳米粒子增强拉曼光谱。Chem. Rev. 2017, 117, 5002–5069. 22. Sakamoto, N.; Sekizawa, K.; Sato, S.; Jung, J.; Wakabayashi, T.; Kamada, K.; Nonaka, T.; Uyama, T.; Morikawa, T.; Saito, S. 利用操作态光谱阐明异相化分子铱催化剂的 CO_2电解机理。J. Am. Chem. Soc. 2025, 147, 47859–47866。

23. Yokota, Y.; Hong, M.; Hayazawa, N.; Kim, Y. 用于电化学界面显微研究的电化学针尖增强拉曼光谱。《表面科学报告》2022, 77, 100576. 24. Bao, Y.-F.; Zhu, M.-Y.; Zhao, X.-J.; Chen, H.-X.; Wang, X.; Ren, B. 通过针尖增强拉曼光谱对材料和界面进行纳米尺度化学表征。《化学学会评论》2024, 53, 10044–10079. 25. Shiotari, A.; Liu, S.; Trenins, G.; Sugimoto, T.; Wolf, M.; Rossi, M.; Kumagai, T. 物理吸附的 H2 和 D2 分子的皮腔增强拉曼光谱。《物理评论快报》2025, 134, 206901. 26. Zayak, A. T.; Hu, Y. S.; Choo, H.; Bokor, J.; Cabrini, S.; Schuck, P. J.; Neaton, J. B. 金属表面有机吸附物的化学拉曼增强。《物理评论快报》2011, 106, 083003. 27. Sugimoto, T.; Kunisada, Y.; Fukutani, K. 分子量子转子介导的非弹性电子隧穿。Phys. Rev. B 2017, 96, 241409(R). 28. Boyd, R. W. 《非线性光学》，第3版；学术出版社，2008. 29. Pestov, D.; Ariunbold, G. O.; Wang, X.; Murawski, R. K.; Sautenkov, V. A.; Sokolov, A. V.; Scully M. O. 相干与非相干拉曼散射、分子相干激发及测量。Opt. Lett. 2007, 32, 1725–1727. 30. Cui, M.; Bachler, B. R.; Ogilvie, J. P. 比较生物成像条件下的相干拉曼散射与自发拉曼散射。Opt. Lett. 2009, 34, 773–775. 31. Day, J. P. R.; Domke, K. F.; Rago, G.; Kano, H.; Hamaguchi, H.-o.; Vartiainen, E. M.; Bonn, M. 定量相干反斯托克斯拉曼散射（CARS）显微术。J. Phys. Chem. B 2011, 115, 7713–7725. 32. Wang, K.; Florence, J. T.; Hua, X.; Han, Z.; Shen, Y.; Wang, J.; Wang, X.; Sokolov, A. V. 脉冲整形辅助的相干振动反斯托克斯拉曼光谱。Molecules 2025, 30, 2243. 33. Xu, C.; Zhang, Y.; Feng, Q.; Liang, R.; Tian, C. 巨大相干反斯托克斯拉曼散射背景的自抑制，实现具有亚单分子层灵敏度的埋藏界面检测。J. Phys. Chem. Lett. 2022, 13, 1465–1472. 34. Lu, F.; Zheng, W.; Huang, Z. 椭圆偏振相干反斯托克斯拉曼散射显微术。Opt. Lett. 2008, 33, 2842–2844. 35. Konorov, S. O.; Blades, M. W.; Turner, R. F. B. 通过相消干涉抑制相干反斯托克斯拉曼散射光谱中的非共振背景。Opt. Express 2011, 19, 25925–25934. 36. Potma, E. O.; Evans, C. L.; Xie, X. S. 外差相干反斯托克斯拉曼散射（CARS）成像。Opt. Lett. 2006, 31, 241–243. 37. Jurna, M.; Korterik, J. P.; Otto, C.; Herek, J.-L.; Offerhaus, H. L. 通过相敏外差 CARS 实现无背景 CARS 成像。Opt. Express 2008, 16, 15863–15869. 38. Gubler, U.; Bosshard, C. 气体环境中熔融石英的光学三次谐波产生：三阶非线性光学极化率的绝对值 χ(3)。Phys. Rev. B 2000, 61, 10702. 39. Boyd, R. W.; Shi, Z.; De Leon, I. 金的三阶非线性光学极化率。Opt. Commun. 2014, 326, 74–79. 40. Zhang, C.; Wang, J.; Jasensky, J.; Chen, Z.-Q. 通过定量相干反斯托克斯拉曼散射光谱分析烷基亚甲基的分子取向。J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 1369–1374. 41. Wang, J.; Wloch, G.; Lin, T.; Chen Z. 利用四波混频和和频振动光谱研究硅油薄膜

光谱学。Langmuir 2021, 37, 14540– 14549. 42. Fukutani, K.; Sugimoto, T. 分子氢在固体表面的物理吸附与正氢–仲氢转化。Prog. Surf. Sci. 2013, 88, 279–348. 43. Chen, N.; Li, S.; Zhao, P.; Liu, R.; Xie, Y.; Lin, J.-L.; Nijhuis, C. A.; Xu, B.; Zhang, L.; Xu, H.; Li, Y. 超长寿命自组装单分子层，实现空气稳定的分子结。Sci. Adv. 2023, 9, eadh3412. 44. Prince, B. D.; Chakraborty, A.; Prince, B. M.; Stauffer, H. U. 开发同步频率和时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射，用于超快检测分子拉曼光谱。J. Chem. Phys. 2006, 125, 044502. 45. Pestov, D.; Murawski, R. K.; Ariunbold, G. O.; Wang, X.; Zhi, M,; Sokolov, A. V.; Sautenkov, V. A.; Rostovtsev, Y. V.; Dogariu, A.; Huang, Y.; Scully, M. O. 优化相干拉曼光谱学的激光脉冲配置。Science 2007, 316, 265–268. 46. Wang, X.; Wang, K.; Welch, G. R.; Sokolov, A. V. 通过相位控制本征背景实现外差相干反斯托克斯拉曼散射。Phys. Rev. A 2011, 84, 021801. 47. Suzuki, T.; Misawa, K. 结合光谱相位调制与时间延迟技术，实现高效外差 CARS 测量。Opt. Express 2011, 19, 11463–11470. 48. Stauffer, H. U.; Miller, J. D.; Slipchenko, M. N.; Meyer, T. R.; Prince, B. D.; Roy, S.; Gord, J. R. 采用皮秒时长探测脉冲的时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射（CARS）时间和频率依赖模型。J. Chem. Phys. 2014, 140, 024316. 49. Choi, D.-S.; Rhee, H.-J.; Cho, M. 利用时间和频率分辨相干反斯托克斯拉曼散射光谱区分凝聚态有机材料中拥挤的振动峰。J. Phys. Chem. B 2023, 127, 3958–3968. 50. Sakurai, A.; Takahashi, S.; Mochizuki, T.; Hirano, T.; Morita, A.; Sugimoto, T. 使用时间非对称脉冲的针尖增强和频光谱，用于检测微弱振动信号。J. Chem. Phys. 2026, DOI: 10.1063/5.0310824 51. Miller, J. D.; Slipchenko, M. N.; Meyer, T. R. 高温下混合飞秒/皮秒相干反斯托克斯拉曼散射中用于非共振抑制的探测脉冲优化。Opt. Express 2011, 19, 13326–13333. 52. Kumar, V.; Osellame, R.; Ramponi, R.; Cerullo, G.; Marangoni, M. 利用1 MHz镱激光器实现无背景宽带 CARS 光谱学。Opt. Express 2011, 19, 15143–15148. 53. Stauffer, H. U.; Miller, J. D.; Roy, S.; Gord, J. R.; Meyer, T. R. 使用窄带时间非对称探测脉冲的混合飞秒/皮秒转动相干反斯托克斯拉曼散射测温。J. Chem. Phys. 2012, 136, 111101. 54. Hallmann, L.; Bashir, A.; Strunskus, T.; Adelung, R.; Staemmler, V.; Wöll, C.; Tuczek, F. Au(111)表面上苄硫醇和对氰基苄硫醇的自组装单分子层：结构与光谱表征。Langmuir 2008, 24, 5726–5733. 55. Hong, M.; Yokota, Y.; Hayazawa, N.; Kazuma, E.; Kim, Y. 通过针尖增强拉曼光谱揭示取代作用促使芳香硫醇盐在 Au(111)表面的二元自组装单分子层中均匀分散。J. Phys. Chem. C 2020, 124, 13141–13149. 56. Rajalingam, K.; Hallmann, L.; Strunskus, T.; Bashir, A.; Wöll, C.; Tuczek, F. 金表面苄硫醇和对氰基Wolf苄硫醇自组装单分子层：表面红外光谱表征。Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 4390–4399.

57. Sugimoto, T.; Matsumoto, Y. 异质外延冰中的取向有序。*Phys. Chem. Chem.Phys.* **2020年**, *22*, 16453–16466. 58. Virga, A.; Ferrante, C.; Batignani, G.; Fazio, D. D.; Nunn, A. D. G.; Ferrari, A. C.; Cerullo, G.; Scopigno, T. 单层和多层石墨烯的相干反斯托克斯拉曼光谱。自然通讯 **2019年**, *10*, 3658.