



第二十届全国光散射学术会议

论文摘要集

2019年11月2-6日

中国 苏州

目录

大会报告

PL-1	纳米光腔的超灵敏光谱研究 徐红星.....	1
PL-2	Raman Spectroscopy of Laser-Trapped Microparticles – A Review W. Kiefer.....	2
PL-3	Optical Molecular Probes of Water and Ice Interfaces Mischa Bonn.....	3
PL-4	高压下限域碳材料的新结构和新性质 刘冰冰.....	4
PL-5	Optical investigation of strong light-matter interactions in 2D materials Ting Yu.....	5
PL-6	表面等离激元增强拉曼光谱：现状和机遇 任斌.....	6

分会报告

一会场 物理材料仪器（邀请报告、口头报告）

I1-1	黄昆先生：为人高尚的榜样和中国拉曼光谱学发展的大功臣 张树霖.....	8
I1-2	局域声子的拉曼散射和红外光谱 葛惟昆.....	9
I1-3	Discovering the forbidden Raman modes at the edges of layered materials Yang Chai.....	10
I1-4	范德华异质结中的电声耦合 林妙玲, 周煜, 李海, 姚望, 谭平恒.....	11
I1-5	角分辨拉曼方法及其在实验力学中的应用 仇巍, 常颖, 李如冰, 鲍华强, 孟田, 马路路.....	12
I1-6	新型光谱检测技术及仪器 张洁, 朱永, 王宁.....	13
I1-7	无机玻璃及其高温熔体团簇结构的拉曼光谱定量解析 尤静林, 王敏, 王建, 马楠, 吴志东, 马进进.....	14
I1-8	层状碳及碳氮材料的高压光谱研究 姚明光, 杨振兴, 胡阔, 王岩, 刘冰冰.....	15
I1-9	宽禁带半导体的深紫外拉曼光谱学研究 (Deep UV Raman Spectroscopic Investigation on Wide Gap Semiconductors) 冯哲川, 田明, 张乃霖, 万玲玉, 冯兆池, 李灿, Ian. T. Ferguson, 孙晓娟, 黎大兵.....	16
I1-10	Long wavelength acoustic modes driven negative thermal expansion in rhombohedral Zn₂GeO₄ 王家棋, 袁焕丽, 高其龙, 孙强, 梁二军.....	17
I1-11	超高真空低温 STM-TERS 研究二维材料的高分辨局域振动 吴克辉.....	18

II-12	超低波数拉曼在二维材料层间耦合作用研究中的应用 夏娟.....	19
II-13	二维材料的光-物质相互作用及新型传感应用 (Light-matter interactions of 2D materials and their novel sensing applications) 黄声希.....	20
II-14	Magnetic-Biased Spin-Phonon Coupling in Ferromagnetic Few-layer CrI ₃ Kai Guo, Longjiang Deng, Bo Peng.....	21
II-15	Semiconductor technologies based Raman and SERS Chang Chen.....	22
II-16	极端条件下氮的拉曼光谱研究 雷力.....	23
O1-1	用拉曼散射研究钛基超导母体材料 BaTi ₂ As ₂ O 中结构相变起因问题 任霄, 李源.....	24
O1-2	In situ Raman Evidence of Intermediates Adsorption Engineering by High-Index Facets Control during Hydrogen Evolution Reaction Jiasen Zhu, Hao Yang, Weihong Zhang, Jian Chen.....	25
O1-3	基于门控单光子相机的远程拉曼探测 方正军, 张世伟, 金鹏程, 任文贞.....	26
O1-4	等离子体-激子耦合 (Plexciton) 引致的拉比分裂 孙林春, 李泽, 王培杰.....	27
O1-5	二维闪烁异质结中的关联性: 起源、表征与调控 李华, 徐伟高.....	28
O1-6	原位制备钙钛矿量子点的连续激光发射研究 王雷, 陈岚, 黄胜, 吴显刚, 戴光, 邓罗根, 韩俊波, 邹炳锁, 张春峰, 钟海政.....	29
O1-7	基于等离激元超材料的表面增强基底设计和热点调控 王俊俏, 陈述, 范春珍, 梁二军.....	30
O1-8	分子化学特性对单分子层隧道结中等离激元激发的控制 王涛.....	31
O1-9	Ultrafast quasiparticle dynamics in monolayer FeSe/SrTiO ₃ and coherent phonon in iridate Sr ₃ Ir ₂ O ₇ and Dirac semimetal Cd ₃ As ₂ Jimin Zhao.....	32
O1-10	等离激元驱动稀土掺杂纳米晶体转变 郑海荣, 张正龙, 付正坤.....	33
O1-11	低温-磁场拉曼散射研究 MoS ₂ 的磁光耦合性质 杨洋, 田士兵, 黄元, 朱恪.....	34
O1-12	Brillouin Scattering Investigation on HTHP Carbon Dioxides Fangfei Li, Siyang Guo, Jiayu Wang, Xiaoli Huang, Qiang Zhou.....	35
O1-13	利用共振拉曼光谱确定一维碳链的光学带隙 石磊, Thomas Pichler.....	36
O1-14	二维材料的拉曼散射旋度反转效应 童廉明.....	37
O1-15	新型半导体 SERS 材料 杨勇, 杨莉莉, 彭宇思, 单玉凤, 黄政仁.....	38

O1-16	Plasmonic metal-organic frameworks for surface-enhanced Raman scattering	
	郑广超, Jorge Perez-Juste, 洪梅, Sara Bals, Luis M. Liz-marzan.....	39
O1-17	介电微球腔阵列光散射调控技术——从刚性衬底到柔性穿戴	
	闫胤洲.....	40

二会场 SERS (邀请报告、口头报告)

I2-1	基于表面特异性反应的拉曼探针构建	
	蔡彦嫔, 卫程华, 胡森、宣彤, 高赞, 邵菲, 郭小玉, 吴一萍, 应叶, 文颖, 杨海峰.....	41
I2-2	不同 pH 条件下金的氧还原机理的探究	
	田景华, 于海洋, 刘姣, 李晓凤, 张天珩, 杨瑞枝.....	42
I2-3	纳米酶表面增强拉曼基底的研究	
	宋薇.....	43
I2-4	液相界面拉曼分析中的分子吸附问题初探	
	苏梦可, 刘洪林.....	44
I2-5	富集型 SERS 检测方案及分子传感	
	方吉祥, 尤红军, 张东杰, 郝锐.....	45
I2-6	基于微流控液滴的表面增强拉曼光谱检测方法研究	
	徐章润.....	46
I2-7	SERS 揭示界面性能可逆调控新机制: 分子取向变化	
	杨士宽, 刘悦, 赵丽研.....	47
I2-8	SERS 快检中的基础科学问题初探	
	刘国坤, 谢丽芳, 卢江龙, 周志明, 邹义松, 王昕, 任斌, 田中群.....	48
I2-9	高灵敏毒品 SERS 检测方法研究	
	杨良保.....	49
I2-10	半导体 SERS 材料的结构调控	
	赵志刚, 丛杉, 王振, 陈志刚.....	50
I2-11	壳层隔绝纳米粒子增强系列光谱 (SHINE-X)	
	李剑锋.....	51
I2-12	通过拉曼散射进行原位构型指认的理论研究	
	段赛.....	52
I2-13	表界面化学 SERS 检测及在合成化学中的应用	
	谢微.....	53
I2-14	表面等离子激元调控及催化研究	
	张正龙, 郑海荣.....	54
O2-1	复杂样品表面增强拉曼光谱快速检测前处理方法研究进展	
	李攻科, 陈正毅, 张卓旻, 胡玉斐.....	55
O2-2	基于反应型纸基芯片的酒品特征气味分子 SERS 即时检测	
	李丹, 段化珍, 马亚丹.....	56
O2-3	构筑有效热点实现高灵敏 SERS 检测	
	朱利, 陆辉, 崔一平.....	57
O2-4	纳米粒子膜-单晶金片耦合体系中热点效应的研究	
	孙莹, 姚建林.....	58

O2-5	对氨基苯磺酰胺在银表面的吸附和 SERS 光谱的理论研究 沈晓茹, 庞然, 刘国坤, 吴德印, 田中群.....	59
O2-6	透明柔性胶带包覆 AuNPs/ITO 基底应用于农药 SERS 光谱分析 邱琼, 代瑞红, 刘晓琳, 张峰, 曹晓卫.....	60
O2-7	三维 SiO ₂ -Ag 多孔结构的制备及对挥发性有机物 (VOCs) 的检测 张茂峰, 刘雍凯, 王雅茹, 付硕, 叶诚, 鲍智勇, 吴玉程.....	61
O2-8	“泵浦-探测”共振拉曼光谱研究质子耦合电子转移反应 陈钧, 郑阳, 陈金繁, 刘樱.....	62
O2-9	对溴硝基苯表面增强拉曼光谱及光电化学研究 刘佳, 于欢欢, 周剑章, 吴德印, 田中群.....	63
O2-10	电化学 SERS 光谱中的化学增强效应和 SPR 化学反应 吴德印, 刘佳, 王家正, 沈晓茹, 王锐, 周剑章, 田中群.....	64
O2-11	一种具有压电调控特性的柔性表面增强拉曼光谱基底 张超, 陆佳骏, 郁菁, 宋玉志.....	65
O2-12	不同亲疏水性离子液体中金属/离子液体界面水的探究 张婧, 姚建林.....	66
O2-13	纳米催化反应的原位表面增强拉曼光谱研究 张华, 李剑锋.....	67
O2-14	氧化锌超结构的设计及其增强拉曼散射机制研究 李林芳, 岳晓敏, 宋薇, 纪伟.....	68
O2-15	含内标的空腔纳米金液液界面组装结构用于 SERS 检测研究 唐祥虎, 汪晓安, 黄行九, 刘锦淮.....	69
O2-16	铂单晶界面电催化反应过程原位拉曼光谱研究 董金超, 苏敏, 李剑锋.....	70
O2-17	一种基于电荷转移 SERS 的氨基酸对映体识别方法 王月, 刘婧, 徐章润.....	71
O2-18	拉曼重金属离子探针构筑策略 郭小玉, 肖东方, 宣彤, 高赟, 邵菲, 杨海峰.....	72
O2-19	单根纳米线腔模的激发及其驱动分子催化反应 SERS 研究 潘燕, 李泽, 尤冲, 王培杰.....	73
O2-20	双层金属结构长程表面等离子体场增强拉曼散射 刘钰, 徐抒平, 徐蔚青.....	74
O2-21	基于气液固三相界面的原位监测表面等离子体光催化反应的研究 高宇坤, 杨楠, 卢思辰, 殷鹏刚.....	75

三会场 分析药物其他 (邀请报告、口头报告)

I3-1	生物拉曼光谱: 从分子指纹到单一谱带分析 沈爱国, 胡继明.....	76
I3-2	基于光学显微镜的单颗粒化学成像 王伟.....	77
I3-3	基于单细胞拉曼光谱的临床病原菌抗生素药敏快检方法 杨凯, 朱永官, 崔丽.....	78

I3-4	基于表面增强拉曼光谱的生物分析新方法研究 常帅, 江蕾, 李家宾, 詹德生, 李大伟.....	79
I3-5	金属纳米粒子增强四波混频成像用于单细胞分析 丛丽丽, 耿乙迦, 曹方浩, 徐蔚青, 徐抒平.....	80
I3-6	Investigating the electron and phonon behaviors in layered black phosphorus using Raman spectroscopy Xi Ling.....	81
I3-7	基于纳米孔道限域空间的散射光谱研究 刘少创, 龙亿涛.....	82
I3-8	二维半导体过渡金属硫化物的光谱表征和光电性能调控 赵伟杰.....	83
I3-9	In situ Raman Spectroscopic Study and Adsorption Engineering for COOH* Intermediates during CO₂ Electroreduction Reaction Hao Yang, Yuwen Hu, Yexiang Tong, Jian Chen.....	84
I3-10	SERS 基底构建新策略及在食品安全检测中的应用 韩鹤友.....	85
I3-11	SERS 技术在疾病诊断和生物分析中的应用 肖瑞, 王升启.....	86
I3-12	生物医药拉曼光谱应用研究及其研发模式启示 陆峰, 唐瑞, 李皓, 高群, 张烁阳.....	87
I3-13	Biosensors in pathogenic bacteria detection: From powerful SERS analysis to portable colorimetric sensing Kaisong Yuan, Xinjie Guo, Zhengjin Jiang, Haibo Zhou.....	88
I3-14	少层黑磷的红外光谱研究 晏湖根.....	89
O3-1	具有 AIEE 效应的有机金属凝胶试纸对硝基芳香类爆炸物的快速可见识别研究 何璇, 刘毅, 刘渝.....	90
O3-2	无标记活细胞显微拉曼光谱成像方法研究 李洁, 宋东良, 余凡, 梁卓文, 秦杰, 王爽.....	91
O3-3	纸色谱-SERS 联用分析多种杀菌剂 宋雨琪, 王丰, 杨海峰.....	92
O3-4	Applications of relative Raman intensity analyses Xiangbai Chen.....	93
O3-5	基于拉曼光谱和改进极限学习机的葡萄糖浓度检测 邢凌宇, 王巧云, 杨磊, 尹翔宇.....	94
O3-6	基于“咖啡环”效应的 SERS 技术用于氯氮平中毒的快速检测 朱青霞, 俞晓艳, 吴泽兵, 陆峰, 原永芳.....	95
O3-7	拉曼积分球设计及其在气体检测中的应用 黄保坤, 朱琳, 韩晶峰, 欧阳顺利.....	96
O3-8	基于注射器式膜固相萃取和 LED 激发荧光光谱的快速检测装置和方法研究 杜一平, 李龙.....	97
O3-9	拉曼光谱在生物医学中的应用探讨 刘定斌.....	98

O3-10	生物硅光子晶体阵列应用于 TLC-SERS 分离检测食品及环境中违禁物 孔宪明, 沈正东, 王胜君, 孔宪明.....	99
O3-11	等离激元的普鲁士蓝纳米粒子用于零背景 SERS 与磁共振成像导航下的肿瘤光线治疗 朱伟, 沈爱国, 胡继明.....	100
O3-12	环状和线性刚柔嵌段共聚物的溶液自组装行为比较 屠迎锋, 季志超, 高凌锋.....	101
O3-13	Study of fluorescence blinking in two-dimensional transition metal dichalcogenides Yufeng Nie, Weigao Xu.....	102
O3-14	表面增强拉曼光谱 (SERS) 高灵敏检测复杂体系中的小分子 李盼, 葛美红, 杨良保.....	103
O3-15	阳离子效应对二钼酸盐晶体拉曼光谱的影响 王敏, 王建, LU Liming, 赵景泰, 尤静林.....	104
O3-16	纳米尺度表征钯金双金属表界面氧活性物种的形成与分布 苏海胜, 冯慧姝, 赵庆庆, 张霞光, 钟锦辉, 任斌.....	105
O3-17	拉曼光谱检测技术在核材料腐蚀研究中的应用 李海波, 李赣, 谷玥娇.....	106
O3-18	Tracking of pesticides on/inside vegetable leaves by <i>in situ</i> SERS imaging Feng Wang, Huichao Fang, Haifeng Yang.....	107
O3-19	“拉曼静默区”的百菌清光降解快速定性检测 宓淑娜, 许乐贝, 刘宇良, 谢云飞.....	108
O3-20	细胞膜上的金纳米束用于肿瘤细胞分析 曹玥, 胡丽, 蒋巧艳, 王杰, 陈峰, 龙亿涛.....	109
O3-21	准金属纳米结构的表面增强拉曼光谱性质 张琪琪, 叶雨廷, 白桦, 席广成.....	110

墙报

一会场 物理材料仪器

P1-1	基于光盘光栅结构制备纳米银阵列 SERS 活性基底 李玲, 段俊丽, 肖桂娜.....	111
P1-2	An Universal Three Phase Driven Self-assembly strategy for Fabricating Highly Reproducible Plamonic Monolayers Xiang Lin, Shuang Lin, Yuanlan Liu, Guoqiang Fang, Li Wang.....	112
P1-3	Flexible fabrication of paper-fluidic SERS sensor loaded with core-shell nanospheres monolayer for reliable quantitative SERS measurements Shuang Lin, Xiang Lin, Yuanlan Liu, Li Wang, Wuliji Hasi.....	113
P1-4	Borophene nanosheets as a new substrate for silver-coated gold nanoparticles enabled surface enhanced Raman spectroscopy 王金华, 周海波.....	114
P1-5	SERS 监控碳点/银纳米复合材料降解阳离子染料 李林甲, 金静, 刘君君, 杨柏, 宋薇, 赵冰.....	115
P1-6	AZO 纳米材料的中红外等离子性质的研究 王亚楠, 张传泽, 张檬, 阮伟东, 赵冰.....	116

P1-7	立方聚合氮 (cg-N) 的拉曼光谱研究 唐琦琪, 蒲梅芳, 刘珊, 冯雷豪, 戚磊, 张雷雷, 雷力.....	117
P1-8	新型生物正交共振拉曼探针的构建及其用于聚糖原位成像 曹俊, 沈爱国, 胡继明.....	118
P1-9	The stray laser light simulation and optimized design of beam dump for Thomson scattering system in HL-2M tokamak Chunhua Liu, Yuan Huang, Zhen Feng, Yuqin Wang, Zhipei Hou.....	119
P1-10	HL-2A 托卡马克上甲酸激光近零角前向相干散射测量系统 李永高, 李远, 王浩西, 易江, 周艳, 102 诊断研究室.....	120
P1-11	In situ multispectral mapping of aging area in organic light emitting diodes Yanrui Lin, Linlin Liu, Yuguang Ma.....	121
P1-12	有机光电器件的原位拉曼表征 刘琳琳.....	122
P1-13	基于等离激元共振的高强度低阈值激光器 吴亚南, 袁栋栋, 王俊俏.....	123
P1-14	表面光滑银纳米线与表面修饰银纳米线偏振特性比较 何玲玲.....	124
P1-15	由纳米线引致石墨烯上纳米尺度应变的拉曼光谱研究 崔苗苗, 王培杰.....	125
P1-16	基于酪胺信号放大技术的 SERS 免疫阵列 付翠翠, 吴燕, 石文兵, 曹海燕.....	126
P1-17	高通量细胞筛查的组合 SERS 芯片 沈亚敏, 沈爱国, 胡继明.....	127
P1-18	纳米尺度研究缺陷对薄层二硫化钼的电子性能影响 吴思思, 黄腾翔, 曹茂丰, 姚旭, 任斌.....	128
P1-19	几种铁(氧)化合物的高温原位拉曼光谱研究 龚晓晔, 尤静林, 王建, Liming Lu, 万松明.....	129
P1-20	基于无氰电沉积制备 AFM-TERS 金针尖 包一凡, 金磊, 吴思思, 黄腾翔, 杨防祖, 任斌.....	130
P1-21	具备光催化降解性能的 rGO 包覆核壳结构 TiO ₂ @Au 纳米复合多功能 SERS 基底 赵百川, 刘辉辉, 张丛筠.....	131
P1-22	自清洁 CuO/Cu ₂ O-Ag 复合 SERS 基底的制备及性能研究 刘辉辉, 赵百川, 张丛筠.....	132
P1-23	可控的周期性 SPR 金属纳米电极的制备及其应用 孙维鑫, 刘佳, 吴德印, 田中群.....	133
P1-24	ZnWO ₄ 晶体与熔体结构的拉曼光谱及其计算模拟研究 唐晓辉, 尤静林, 王敏, 龚晓晔, 马进进.....	134
P1-25	周期性币族金属纳米结构的 SPR 光响应理论计算 王家正, 孙维鑫, 周剑章, 吴德印, 田中群.....	135
P1-26	TPA-Ph-CN 和 TPA-Py-CN 的分子内电荷转移态和高压光谱研究 李爱森, 陶艳春, 初宁, 刘建伟, 徐抒平, 马志勇, 崔海宁, 徐蔚青.....	136
P1-27	二氧化钒晶体温致相变过程的拉曼光谱及计算模拟研究 张福, 尤静林, 王敏, 龚晓晔.....	137

P1-28	氮化铝超宽禁带半导体薄膜的拉曼及椭偏光谱学研究 王炳军, 尹军华, 孙晓娟, 黎大兵, 何开岩, 万玲玉, 冯哲川.....	138
P1-29	δ掺杂β-NaYF₄: Yb,Tm 在高压下荧光和结构研究 张华芳, 王涛, 毛艳丽.....	139
P1-30	Seedless one-spot synthesis of 3D and 2D Ag nanoflowers for multiple phase SERS-based molecule detection Yiran Tian, Hongmei Liu, Ying Chen, Canliang Zhou, Yong Jiang, Chenjie Gu, Tao Jiang, Jun Zhou.....	140
P1-31	逆结构 OLED 栅极控制纳米线阵列通道的高性能双压电集成光电晶体管 毕胜, 李奇昆, 江诚鸣.....	141
P1-32	Total Internal Reflection-based Extinction Spectroscopy of Single Nanoparticles Tinglian Yuan, Wei Wang.....	142
P1-33	Tracking the Rotational Dynamics of Single Nanorods with Surface Plasmon Resonance Microscopy Yingyan Jiang, Wei Wang.....	143
P1-34	Controllable coupling and applications of LSPR in ordered nanostructure array 朱奥男, 赵晓宇, 陈雷, 王雅新, 张永军.....	144
P1-35	高压下 Sc₃N@C₈₀ 对立方烷开环反应的催化作用 张盈, 姚明光, 刘冰冰.....	145
P1-36	高温高压合成可调控磷碳键含量的结晶磷/碳复合材料 杨振兴, 周裕红, 姚明光, 刘冰冰.....	146
P1-37	Creating “Hot” Reporter-embedded Hybrid Core-Shell Nanoparticles as SERS-labels Enzhong Tan.....	147
P1-38	AlN 晶体 (110) 面的偏振拉曼光谱研究 张颖, 金雷, 孙科伟, 程红娟.....	148
P1-39	共振瑞利散射法对普蔡洛尔特效适配体系的手性分析研究 张宇辉, 邢立刚, 程家维, 杨季冬.....	149
P1-40	基于拉曼光谱和改进 KNN 算法的油纸绝缘设备老化阶段判别 赵金勇, 周永阔, 陈钰, 韩丙光, 杨定坤.....	150
P1-41	MoSe₂/GeC vdW 异质结高效光催化分解水的第一性原理研究 柴健, 李月娥.....	151
P1-42	金纳米复合结构的制备及 SERS 研究 侯斐, 姚建林.....	152
P1-43	五氧化二铌超薄纳米片: 一种可光催化降解和可回收的表面增强拉曼散射衬底 彭宇思, 杨勇.....	153
P1-44	探索新型半导体 SERS 衬底 Ta₂O₅ 及其性能改善 杨莉莉, 彭宇思, 杨勇.....	154
P1-45	拉曼光谱探测石墨烯声学声子及其声速 从鑫, 谭平恒.....	155
P1-46	A Facile Method in removal of PVP Ligands from Silver Nanowires for High Performance and Reusable SERS Substrate Xingying Zhang, Ben Liu, Chenglong Hu, Shaoyun Chen, Xueqing Liu, Jiyan Liu, Fang Chen, Jian Chen, Fangyan Xie.....	156

P1-47	一种新型材料 LY143X 压制荧光调节 翟春光, 刘志鹏, 姚明光.....	157
P1-48	Spectroscopic visualization of hydrogenation and hydrogen diffusion on a bimetallic interface with high spatial resolution Hao Yin, Liqing Zheng, Wei Fang, Yinghung Lai, Nikolaus Porenta, Guillaume Goubert, Jeremy Richardson, Bin Ren, Jianfeng Li, Renato Zenobi.....	158
P1-49	KNbO₃ 和 NaNbO₃ 的原位高压拉曼散射与同步辐射 X 射线衍射研究 艾尼瓦尔·吾术尔, 鲁雅荣, Seiji Kojima, 艾尼瓦尔·吾术尔.....	159
P1-50	Li₄WO₅ 熔盐微结构的高温拉曼光谱以及密度泛函理论研究 王建, 尤静林, 王敏, Liming Lu, 万松明.....	160
P1-51	基底表面电性翻转辅助的等离激元纳米结构的多元化组装及其在信息编码领域的应用 王雅雯, 李东, 孙迎辉, 钟留彪, 江林.....	161
P1-52	Plasmonic Nanocavity Enhanced Interlayer Vibration of Graphene by Radially Optical Field Xuwei Li, Zhengkun Fu, Zhenglong Zhang, Hairong Zheng.....	163
P1-53	金纳米棒垂直阵列增强稀土上转化纳米晶体荧光的研究 王博扬, 张晨雪, 孙泽煜, 王忠玉, 王勇凯, 祁建霞, 高伟, 董军.....	164
P1-54	三种不同粒径氧化亚铜纳米球及其贵金属复合材料的 SERS 研究 盛双华, 卿晨, 刘应开.....	165
P1-55	纳米结构的表面声学声子振动 吴兴龙.....	166
P1-56	The Application of Infrared Spectroscopy in Technical Polymer Industry Pei Zhang, Haiyan Shao.....	167
P1-57	Raman Observing Dynamics and Activation Mechanism of Apoptosis Triggered by Photothermal Therapy 邢应芳, 罗晓俊, 康士丽, 祝晶甜, 吴萍, 蔡称心.....	168

二会场 SERS

P2-1	表面增强拉曼光谱实时动态监测硼氢化钠还原马兜铃酸 曹露, 袁凯松, 周海波, 陈建, 赖志辉.....	169
P2-2	双半导体耦合 SERS 活性基底制备及其增强机理的研究 罗谱强, 胡志伟, 罗志.....	170
P2-3	LSPR 诱导 Ag 纳米粒子定位生长研究 朱奥男, 张小龙, 陈雷, 张永军.....	171
P2-4	表面等离激元共振增强红光发射稀土荧光粉光致发光性能 游超瑜, 林隆辉, 李剑锋.....	173
P2-5	原位 EC-SERS 研究钠/钾离子在普鲁士蓝中嵌入机制 卢知轩, 黄雅君, 王翔, 任斌.....	174
P2-6	基于极化子跃迁和电荷转移协同作用的半导体 SERS 研究 李林芳, 宋薇, 纪伟.....	175
P2-7	基于比率型硅基 SERS 传感体系的水中氟离子检测 岳晓敏, 宿艳, 王馨楠, 李林芳, 纪伟.....	176
P2-8	基于门控单光子相机的远程拉曼探测 方正军, 张世伟, 金鹏程, 任文贞.....	177

P2-9	铈酰离子在氧化银聚集体上的 SERS 研究 王少飞, 杨善丽, 姜交来, 吴昊曦, 汪小琳.....	178
P2-10	基于轻质微球策略的超灵敏 SERS 检测 张东杰, 郝锐, 时明月, 方吉祥.....	179
P2-11	金纳米多枝结构的模板法生长及其 SERS 应用 贾红瑞, 方吉祥.....	180
P2-12	柔性衬底用于水果表面农药残留的直接快速 SERS 检测 张玲玲, 李小蝶, 郝锐, 贾红瑞, 方吉祥.....	181
P2-13	水油界面一步法自组装柔性金属膜用于 SERS 检测 杨楠, 高宇坤, 卢思辰, 尤汀汀, 殷鹏刚.....	182
P2-14	基于超连续白光光源的可调谐共振拉曼光谱测试系统 刘雪璐, 刘赫男, 谭平恒.....	183
P2-15	间距可控的银纳米颗粒阵列的表面催化反应的研究 刘彦齐, 赵艳.....	184
P2-16	SERS 光谱研究镍表面细胞色素 b ₅ 与细胞色素 c 间的相互作用 谢韩, 朱金玉, 韩晓霞, 赵冰.....	185
P2-17	基于毛细作用的富集型表面增强拉曼光谱(SERS)检测 郝锐, 尤红军, 方吉祥.....	186
P2-18	Rapid detection of oil oxidation process in edible oil by plasmonic metal liquid (PML)-SERS at liquid-liquid interface coupled with PCA 蒋伊帆, 苏梦可, 杜姗姗, 俞婷, 刘洪林.....	187
P2-19	金纳米膜用于多种糖的 SERS 检测 滕欣妍, 陈浮, 高赞, 杨海峰.....	188
P2-20	原位升温表面增强拉曼光谱研究 PNTp 偶联反应 蔡娇锋, 谢文昌, 蒋玉雄, 凌云, 汤傲.....	189
P2-21	电化学调控可回收 SERS 传感器检测酪氨酸酶活性 汪璐, 詹德生, 常帅, 李家宾, 李大伟.....	190
P2-22	喷墨打印柔性 SERS 活性基底应用于福美双检测 段俊丽, 李玲, 肖桂娜.....	191
P2-23	CaO-SiO ₂ 二元系熔体结构的高温原位拉曼光谱研究 马进进, 尤静林, 王敏, 王建, 龚晓晔.....	192
P2-24	表面增强拉曼研究 Ag/AgCl/Pd 异相催化 C-C 偶联反应 刘皓, 温思思, 赵冰, 宋薇.....	193
P2-25	Plasmonic polarization beam splitting based on single silver nanowire Longkun Yang, Pan Li, Zhipeng Li.....	194
P2-26	铜掺杂氧化镉的光学性质及其在增强光谱中应用的研究 张檬, 王亚楠, 李倩文, 阮伟东, 王旭, 赵冰.....	195
P2-27	载流子调控对基底局域表面等离子体共振和电荷转移效应的影响 张馨元, 杨景海, 陈雷.....	196
P2-28	Ag/PEDOT 复合体系的 SERS 性能研究 韩冰冰, 陈雷.....	197
P2-29	多孔 SERS 基底快速检测抗生素残留 肖东方, 应叶, 杨海峰.....	198

P2-30	基于 SPR 效应的 Ag/FeS/4-MBA 界面 SERS 研究 马宁, 陈雷.....	199
P2-31	高灵敏、无背景核壳型纳米粒子用于 SERS 检测细胞内源性硫化氢 张文姝, 王亚宁, 徐章润.....	200
P2-32	Enhanced Raman scattering on Lead Iodide Film Lin Zhu, Hao Ma, Peng Li, Lin Guo, Bing Zhao.....	201
P2-33	基于 MAPbCl ₃ 钙钛矿单晶界面电荷转移的 SERS 增强机制研究 于治, 郭春雷.....	202
P2-34	纳米金层级组装结构装载微流通路用于 SERS 监测催化反应 汪晓安, 唐祥虎, 黄行九, 刘锦淮.....	203
P2-35	电化学针尖增强拉曼光谱技术原位表征钯金双金属表界面的偶联反应 冯慧姝, 苏海胜, 任斌.....	204
P2-36	调整负载有纳米线对的 T 型二聚体的光学响应以改善 SERS 和传感的性能 任梦珂, 王俊俏, 王俊俏.....	205
P2-37	单根纳米线上激光偏振依赖的表面等离子体驱动催化反应 SERS 研究 李泽, 王培杰.....	206
P2-38	原位电化学暗场光谱监测单粒子氧还原过程 孙娟娟, 胡树, 任斌.....	207
P2-39	细胞线粒体原位和非原位表面增强拉曼光谱(SERS)分析 岳静, 申燕婷, 梁丽佳, 丛丽丽, 关鑫, 徐抒平, 施维, 梁重阳, 徐蔚青.....	208
P2-40	Design and Fabrication of Nanoporous Gold structures for Surface-Enhanced Raman Scattering Jinglin Huang, Kai Du, Zhibing He, Xiaoshan He.....	209
P2-41	固-液界面主客体组装行为的 SERS 研究 陈甘雨, 孙轶斌, 刘国坤, 曹晓宇, 田中群.....	210
P2-42	利用拉曼光谱研究晶核剂在玻璃析晶过程中的作用 张宇轩, 欧阳顺利, 李保卫.....	211
P2-43	放射性铀酰的表面增强拉曼光谱检测及其电荷转移增强机理 姜交来, 王少飞, 廖俊生.....	212
P2-44	极端行星环境下矿物就位 Raman 光谱表征研究 武中臣, 郭恺琛, 凌宗成, 朱香平, 刘长卿, 刘莉.....	213
P2-45	可见光催化二苯乙炔 C≡C 活化的 SERS 研究 李冉, 谢微.....	214
P2-46	SHINERS 拉曼光谱原位研究苯甲醇选择性氧化反应构效关系 崖瀚珑, 魏杰, 张华, 李剑锋.....	215
P2-47	基于 MXene 材料的 SERS 基底的制备及应用 刘荣阳, 姜丽.....	216
P2-48	压力诱导 MoS ₂ /Au/R6G 体系的 SERS 增强 孙欢欢, 姚明光, 刘冰冰.....	217
P2-49	等离激元与电荷转移耦合增强拉曼效应的研究 侯翔, 邱腾.....	218
P2-50	表面增强拉曼光谱法联合分子动力学模拟研究小分子及其适配体间的相互作用 崔晓林, 陆峰.....	219

P2-51	SERS 微阵列的制备及其等离子增强性能研究	
	刘蕊华, 王哲哲, 林林, 冯卓宏, 郑志强.....	220
P2-52	基于 SERS 技术的 GTX1/4 及其核酸适配体相互作用研究	
	柳艳, 陆峰.....	221
P2-53	Ag-Au alloy nanoparticles: synthesis and in situ monitoring SERS of plasmonic catalysis	
	Qingyan Han, Zhu Lu, Wei Gao, Jun Dong, Hairong Zheng.....	222
P2-54	金纳米棒垂直阵列衬底制备及其表面增强拉曼效应研究	
	王瑞, 赵星, 卢珠, 王忠玉, 王勇凯, 祁建霞, 董军.....	223
P2-55	石墨烯/金纳米棒阵列复合衬底的 SERS 效应研究	
	吴飞飞, 赵星, 曹艺, 王忠玉, 韩庆艳, 高伟, 董军.....	224
P2-56	从壳层隔绝纳米粒子增强光谱到单分子荧光的调控	
	张凡利, 彭微, 申泰龙, 李剑锋.....	225
P2-57	HER 新理解-Pd 单晶电极 HER 过程与界面水的原位拉曼光谱研究	
	王耀辉, 周如玉, 李剑锋.....	226
P2-58	温度对一维 SERS 基底表面结构的影响研究	
	马雍子岩.....	227
P2-59	壳层隔绝纳米粒子增强双金属纳米簇的发光	
	李梅, 袁鹏, 王靖宇, 蒙萌, 李剑锋.....	228
P2-60	表面增强拉曼光谱原位观测 Pd 单原子的形成及其催化反应	
	魏杰, 张华, 李剑锋.....	229
P2-61	Pt(hkl)单晶表面 CO 电氧化过程电化学原位拉曼光谱研究	
	苏敏, 董金超, 李剑锋.....	230
P2-62	基于表面增强拉曼技术实现纳米级别空间分辨研究	
	张月皎, 陈舒, 李剑锋.....	231
P2-63	三元金属氮化物复合薄膜制备及其 SERS 效应研究	
	王学沛, 吴明明, 刘燕梅, 裴媛, 魏颖娜, 陈颖, 魏恒勇, 吴振刚.....	232

三会场 分析药物其他

P3-1	西夏铜铃表面锈蚀物的科技分析研究	
	王艳玲.....	233
P3-2	Defect-induced Raman phonons in the van der Waals bonded ferromagnet Fe₃GeTe₂	
	程国峰, 黄泉坤, 尹晗迪, 姜斌斌, 王伟, 孙玥, 阮音捷.....	234
P3-3	Au Nanospheres@Ag Nanorods for Wide Linear Range Colorimetric Determination of Hypochlorite	
	Xinxin Li, Xiang Lin, Shulin Cong, Li Wang.....	235
P3-4	基于 DNA 介导的 SERS 编码探针和银包裹的磁性纳米粒子对多种肝癌标志物同时检测	
	吴家敏, 江正瑾, 周海波.....	236
P3-5	基于 MnO₂ NS-MoS₂ QDs/OPD 的比率型荧光探针用于谷胱甘肽的检测和细胞成像	
	唐肖, 曾雪仪, 刘惠梅, 杨亿立, 蔡怀鸿.....	237
P3-6	基于 SERS 的石墨烯负载阿霉素应用于小鼠光热治疗和 MRI 成像	
	盛兵兵, 周海波.....	238
P3-7	棉花纤维素累积过程中的拉曼光谱和 XRD 研究	

	张石定, 张李鹏, 李现常, 商海红.....	239
P3-8	自组装 SERS 器件用于变压器油中微量特定组分的检测 余东, 沈爱国, 胡继明.....	240
P3-9	上升脉冲模式研究气溶胶颗粒的分步动态潮解过程 马帅帅, 庞树峰, 张韞宏.....	241
P3-10	显微红外光谱峰形的变异性 徐也茗, 庞树峰, 张韞宏.....	242
P3-11	硝酸镁液滴中硝酸挥发性的真空红外及光镊观测 陈哲, 张云, 张韞宏.....	243
P3-12	二氧化硫对油酸和臭氧的非均相氧化过程的影响研究 杨妙, 庞树峰, 张韞宏.....	244
P3-13	丙二酸颗粒物 pH 的光谱测定 常翩翩, 陈哲, 张韞宏.....	245
P3-14	pH 对混合丙二酸和硝酸钙颗粒组分演变的影响 杜春云, 庞树峰, 张韞宏.....	246
P3-15	葡萄糖对酒石酸钠/硫酸铵混合气溶胶组分变化的研究 王玮, 杨辉, 庞树峰, 张韞宏.....	247
P3-16	黑磷的偏振拉曼光谱 冷宇辰, 孟达, 李晓莉, 林妙玲, 谭平恒.....	248
P3-17	拉曼光谱用于小米品种和产地的鉴别与化学成分关联研究 张石定, 卢全伟, 王涛, 刘金荣, 李现常.....	249
P3-18	基于金属有机骨架/Ag-Au 体系拉曼检测噻菌灵 宣彤, 高贇, 蔡彦娟, 郭小玉, 文颖, 杨海峰.....	250
P3-19	基于静电纺丝制备柔性农残拉曼快速检测试纸条 邵菲, 应叶, 吴一萍, 郭小玉, 文颖, 杨海峰.....	251
P3-20	有机/无机混合气溶胶体系液液相分离的拉曼光谱研究 郭亚欣, 王娜, 庞树峰, 张韞宏.....	252
P3-21	分子介导增强拉曼检测四环素 张悦, 王泽伟, 章琼, 张博, 任天瑞, 杨海峰, 王丰.....	253
P3-22	在湿度连续变化条件下测量$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶的质量增长因子 李琼, 马帅帅, 庞树峰, 张韞宏.....	254
P3-23	拉曼光谱表征聚己内酯结晶的初始形态 梁庆优, 宋国胜.....	255
P3-24	果蔬农残去除效率的拉曼评价方法 方会超, 王丰, 杨海峰.....	256
P3-25	基于蛋白质和小分子的作用增强拉曼检测马兜铃酸 I 高贇, 宣彤, 陈浮, 吴一萍, 郭小玉, 文颖, 杨海峰.....	257
P3-26	“双热”CuS@Au 基底用于调味品中 3-氯丙二醇酯的检测 沈垚, 沈爱国, 胡继明.....	258
P3-27	表面增强拉曼光谱法检测油中甲醇 李光茂, 乔胜亚, 朱晨, 邓剑平, 蔡汉贤.....	259
P3-28	基于催化发卡组装信号放大技术的比率型 SERS 生物传感器用于 miRNA 检测研究 吴燕, 陈锦杨, 付翠翠, 石文兵.....	260

P3-29	用共聚焦拉曼检测镉对小鼠肝脏和肾脏的损伤 吴海宁, 沈蓉, 李月娥, 王德贵.....	261
P3-30	可刻蚀的 SERS 纳米探针用于精确检测活细胞内 pH 及 H ₂ O ₂ 白璐, 王晓杰, 张开富, 谭小月, 张裕英, 谢微.....	262
P3-31	单层氮化碳功能化的银纳米棒阵列用于可循环的 SERS 检测 耿志琴, 郑佳佳, 杨国海, 渠陆陆.....	263
P3-32	基于可调控多孔等离子阵列的柔性 SERS 传感器的设计及应用 梁秀, 许冠辰, 孔彪.....	264
P3-33	基于不同萃取剂的油中糠醛拉曼光谱检测研究 乔胜亚, 陈莎莎, 熊俊, 杨森, 张宇.....	265
P3-34	面向现场检测的新型汞离子 SERS 传感芯片: 衬底、功能化及性能 张洪文, 赵倩, 蔡伟平.....	266
P3-35	纳米三角板的类过氧化物酶的二维相关光谱分析与探究 徐成娜, 周吉, 唐彬.....	267
P3-36	基于 SERS 和混合自建模算法的水果表面多种农残快速检测研究 胡冰雪, 孙大文, 付根迪, 蒲洪彬, 韦庆益, 张道瑞, 张翠云.....	268
P3-37	基于乙酰胆碱酯酶-可降解纳米酶的多米诺反应的有机磷农药比色纸基传感器 黄伦杰, 孙大文, 蒲洪彬, 韦庆益.....	269
P3-38	基于表面增强拉曼光谱法检测漱口水中乙酰磺胺酸钾 李静文, 段训凯, 渠陆陆, 韩彩芹.....	270
P3-39	以功能化的碳量子点为光散射探针快速检测花旗松素 程家维, 张宇辉, 杨季冬.....	271
P3-40	基于 Au@Ag-ATP 纳米粒子的白皮杉醇 SERS 传感检测方法 张佩瑶, 韦庆益, 孙大文, 蒲洪彬.....	272
P3-41	海藻酸钠复合功能纤维的制备及荧光/SERS 传感研究 贺颖, 周吉, 唐彬, 叶勇.....	273
P3-42	基于纳米金生长的比色法用于检测外泌体 王晓杰, 白璐, 付珂鑫, 张裕英	274
P3-43	基于动态表面增强拉曼光谱法的短链脂肪酸检测研究 欧阳琦镇, 陆峰.....	275
P3-44	基于核酸修饰的磁纳米颗粒增强拉曼检测黄曲霉毒素研究 蒲洪彬, 韦庆益, 何惠容.....	276
P3-45	基于 α 粒子对惰性气体的辐照诱导发光研究 任文省, 李晨光, 刘新, 苏明, 赵德山, 熊忠华.....	277
P3-46	基于颗粒散射理论的荒漠化地区光伏板结构优化 李兴财	278
P3-47	手性拉曼光谱研究葡萄糖磷酸化 唐宇轩	279
P3-48	人体细胞超连续谱特征光谱信息的提取 王泓鹏, 万雄.....	280
P3-49	Study on Quantitative Analysis Method of Methanol Raman Spectra in Oil By Extraction Technology Cong Wang, Jiayi Zhang, Shijie Song, Junying Gao, Bing Su.....	281

P3-50	表面增强拉曼光谱快速检测抗风湿类中成药中非法添加的美洛昔康 龚娅军, 姚卫蓉, 谢云飞.....	282
P3-51	敌草快的 SERS 检测: AuNPs@MoS ₂ @钛合金箔 蒋巧艳, 曹玥, 毛征生, 胡丽, 王杰, 陈峰.....	283
P3-52	液芯柱透镜中扩散过程的光线追迹成像-随浓度变化的液相扩散系数测量 魏利, 普小云.....	284
P3-53	纳米阵列在表面增强拉曼散射定量分析中的应用 郝祺, 倪振华, 邱腾.....	285
P3-54	贵金属/氮化钛复合 SERS 基底制备及其在药物检测中应用 裴媛, 刘燕梅, 王学沛, 张晓琳, 陈颖, 魏颖娜, 吴振刚, 魏恒勇.....	286
P3-55	乳腺癌的分子光谱成像及光谱分析 陆燕飞, 马丹英, 朱勇康, 赵远, 尹建华.....	287
P3-56	基于拉曼光谱和分子模拟技术研究中药小分子与细胞色素 C 的相互作用 连文慧, 韩晓霞, 惠歌, 赵冰, 赵雨.....	288
P3-57	骨关节炎软骨下骨的傅里叶变换红外光谱研究 符娟娟, 赵远, 朱永康, 翟明阳, 尹建华.....	289
P3-58	增强拉曼散射检测芯片定量关系的研究 张萌, 李志鹏.....	290
P3-59	三维 SiO ₂ 气凝胶 SERS 粉末的制备及挥发性物质检测 任志芳, 杨龙坤, 李志鹏.....	291
P3-60	利用拉曼光谱仪对氯氮平原料中杂质晶型的分析 康一苇, 李妍, 刘永佳, 张杰, 侯静文, 王瑞斌, 朱邦尚.....	292
P3-61	Electro-optical binding Analysis Based on the Confined Nanopore Platform Simin Lu, Xin Shi, Yitao Long.....	293

纳米光腔的超灵敏光谱研究

徐红星

徐红星院士长期从事等离激元光子学、纳米光学、单分子光谱和纳米光芯片等前沿领域的研究，做出了开创性和系统性的工作。实验上发现成对金属纳米颗粒在光场作用下能够在其纳米间隙中产生巨大的电磁场增强效应，是单分子表面增强拉曼光谱的原因，也是其它基于纳米间隙效应研究的物理基础；系统研究了单分子表面增强拉曼光谱的产生条件，解析了其机理；他推动多个相关重要研究方向的发展：提出了等离激元光学力和单分子捕获、表面增强拉曼与表面增强荧光统一的理论，发现表面增强光谱的纳米天线效应，研发了高真空针尖增强拉曼光谱系统，实现等离激元催化反应。他系统研究了等离激元在纳米波导中的传播，发现等离激元在光的驱动下呈现出克服光衍射极限的传播模式，不同模式的干涉在纳米线上形成可调控的光学拍，这一发现是实现纳米尺度上光传播及其调控的物理基础；发现纳米波导等离激元的激发、传播、发射、与激子相互作用的物理机理和调控机制；在纳米波导网络中实现光子路由器、完备的光逻辑、半加器和光逻辑的级联。这些工作使光学器件小型化和高密度集成成为可能，是研究等离激元纳米光芯片的重要基础。

Raman Spectroscopy of Laser-Trapped Microparticles – A Review

W. Kiefer

Institute for Physical and Theoretical Chemistry,
University of Würzburg, 97074 Würzburg, Germany,

and

Eisingen Laboratory for Applied Raman Spectroscopy, 97249 Eisingen, Germany,

Email: wolfgang.kiefer@uni-wuerzburg.de

Arthur Ashkin received in 2018 the Nobel Prize in Physics [1] for the optical tweezers and their application to biological systems. His pioneering work started already in 1970 when he first demonstrated optical trapping and optical levitation of single microparticles [2]. The application of these techniques to Raman spectroscopy had been first introduced by Thurn and Kiefer in 1984 [3]. In this lecture, a review will be given on the development of these techniques and their applications to Raman spectroscopy as well as on new discoveries based on these methods, e.g. Raman-Mie scattering.



Fig 1. Arthur Ashkin (born on Sept 2, 1922), oldest Nobel Prize winner in physics (2018) sending greetings to Stockholm [1].

First, the physics of optical trapping and optical levitation as well as of spherical microparticles will be discussed. The latter leads us to the combination of inelastic (Raman) with elastic (Mie) scattering [4]. Morphology dependent resonances [5] and the electric field distributions in dielectric microspheres are explained in a tutorial way [5]. Then, applications of Raman-Mie scattering from dielectric microspheres are described: (i) evaporation studies [6], (ii) a liquid/solid phase transition [7], (iii) an acid-base reaction [8], and (iv) polymerization [9] - each performed in a single microdroplet. If time permits, stimulated Raman scattering from a single microdroplet using picosecond laser pulses will be discussed [10].

Most of the Raman work based on Ashkin's pioneering work, reviewed here, and performed these days in the field of inelastic light scattering is related to the optical tweezer. A short summary on the basic criteria for a Raman tweezer is given as well and examples of Raman spectra of single tweezed biological/biomedical microparticles are presented (e.g. tweezed cells [11]).

Acknowledgements

Most of the work described here has been performed by my former PhD students R. Thurn, K. Schaschek, J. Popp, M. Trunk, M. Lankers, J. Musick, V.E. Roman, and O. Sbanski, to whom I am most thankful.

References

1. ArthurAshkin – Nobel Lecture. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2019. Sat. 17 Aug 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2018/ashkin/lecture/>
2. A. Ashkin, Phys. Rev. Lett., **24**, 156 (1970).
3. R. Thurn, W. Kiefer, Appl. Spectrosc., **38**, 78 (1984).
4. G. Mie, Ann. Phys., **25**, 377 (1908).
5. R. Thurn, W. Kiefer, Appl. Opt., **24**, 1515 (1985).
6. K. Schaschek, J. Popp, W. Kiefer, J. Raman Spectrosc., **24**, 69 (1993).
7. M. Trunk, J.F. Lübken, J. Popp, B. Schrader, W. Kiefer, Appl. Opt., **36**, 3305 (1997).
8. M. Trunk, J. Popp, M. Lankers, W. Kiefer, Chem. Phys. Lett., **24**, 233 (1997).
9. J. Musick, J. Popp, M. Trunk, W. Kiefer, Appl. Spectrosc., **52**, 692 (1998).
10. V.E. Roman, J. Popp, W. Kiefer, Appl. Opt., **38**, 1418 (1999).
11. S. Dochow, C. Krafft, U. Neugebauer, T. Bocklitz, T. Henkel, G. Mayer, J. Albert, J. Popp, Lab. Chip, **1**, 148 (2011).

Optical Molecular Probes of Water and Ice Interfaces

Mischa Bonn

Max Planck Institute for Polymer Research, Department of Molecular Spectroscopy,

Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany.

e-mail: bonn@mpip-mainz.mpg.de

Water and ice surfaces and interfaces are ubiquitous, not just in nature (e.g. for various naturally occurring forms of snow and ice) but also in many technological applications (such as food science and artificial snow machines). Water is a rather unique liquid, owing to its strong intermolecular interactions: strong hydrogen bonds hold water molecules together. At the surface of ice, the water hydrogen-bonded network is abruptly interrupted, conferring distinct properties on the interface compared to bulk.

We elucidate the structure of interfacial water molecules at the surface of solid ice, and of water in contact with different materials, using surface-specific vibrational spectroscopy of interfacial water molecules. For ice, we find an excess of hydrogen bonds at the ice-vapor interface around 200 K, due to a competition between entropic and enthalpic contributions to the free energy. Around 250 K temperatures, surface melting of ice is found to occur in a bilayer-by-bilayer fashion. Finally, we relate the temperature-dependent molecular structure of the ice surface to the macroscopic friction coefficient, and explain why ice is most slippery around 264 K.

高压下限域碳材料的新结构和新性质

刘冰冰

刘冰冰教授现任吉林大学超硬材料国家重点实验室主任。1995年毕业于吉林大学超硬材料国家重点实验室凝聚态物理专业，获理学博士学位，师从邹广田院士；毕业后留校工作，并赴瑞典余默奥大学物理系高压物理研究小组作博士后研究2年，回国后任吉林大学超硬材料国家重点实验室教授、博士生导师；2006年任吉林大学超硬材料国家重点实验室副主任；2015年任吉林大学超硬材料国家重点实验室主任。刘冰冰教授长期从事高压物理和功能材料的基础研究，在高压科学前沿领域取得了重要研究成果，开展了纳米材料高压原位研究，围绕新型碳纳米材料、半导体纳米材料等蕴涵超硬、发光、超导性质的典型纳米体系，在超高压下结构相变和物理性质的变化规律等方面开展了深入系统的研究工作，取得了重要进展。2009年入选教育部“长江学者”特聘教授，2010年获国家杰出青年基金，2011年荣获中国青年女科学家奖，2012年入选科技部“创新人才推进计划”中青年科技创新领军人才，2014年入选中组部“万人计划”。现任Diamond & Related Materials期刊副主编、中国物理学会高压物理专业委员会秘书长、中国物理学会表面物理专业委员会委员、中国物理光散射专业委员会委员、吉林省物理学会理事。近年来，主持了国家科技部973计划课题、国家自然科学基金委重点项目、瑞典基金会国际合作等项目；在Science、PRL、Adv Mater等SCI刊物上发表论文400余篇。

Optical investigation of strong light-matter interactions in 2D materials

Ting Yu

Division of Physics and Applied Physics, School of Physical and Mathematical Sciences, Nanyang Technological University, 637371, Singapore

Corresponding Email: yuting@ntu.edu.sg

Abstract: Two-dimensional (2D) materials, such as graphene and monolayer transitional-metal-dichalcogenides (TMDs), have aroused great attention due to the underlying fundamental physics and the promising atomically-thin optoelectronic applications. Optical properties of these 2D materials are fundamentally interesting such as magneto-phonon resonance in graphene, patterned charge-phonon coupling in NbSe₂ and strong excitonic emission in monolayer WS₂. Meanwhile, development of practical optoelectronics based on 2D materials is very promising, which opens many opportunities for the next-generation light-emitting applications such as valley light-emitting diodes and on-chip vertical-cavity surface-emitting lasers (VCSELs). Here, we report observations of magneto-phonon coupling effects in graphene layers, collective charge density wave (CDW) phases in 2H-NbSe₂, wealthy excitonic emission states of monolayer WS₂, and 2D semiconductor lasing from monolayer WS₂ embedded VCSELs. Overall, our studies provide many new understandings on fundamental light-matter interactions in atomically thin materials and pave ways to develop industrially attractive light-emitting applications based on 2D semiconductors.

表面等离激元增强拉曼光谱：现状和机遇

任 斌*

厦门大学化学化工学院，固体表面物理化学国家重点实验室，厦门，361005

*Email: bren@xmu.edu.cn; Phone/fax : 0592-2186532

金、银等纳米结构因其独特的电子性质，使其在可见光区表现出独特的局域表面等离激元共振（LSPR）特性，从而在表面等离激元增强光谱（PERS）、表面等离激元传感、表面等离激元诱导化学等领域得到了空前的关注，并在表界面分析、生物分析、医学、环境、公安、毒品检测等领域等到了重要的应用。特别受益于纳米科学和纳米制备技术的发展，PERS得到了飞速的发展。

其中表面增强拉曼光谱（SERS）是利用金、银等纳米结构来显著增强在纳米结构附近或者表面上的待测物的拉曼信号，获得样品自身的指纹振动信息。SERS的增强效应常在6个数量级以上，甚至可以高达单分子的检测灵敏度，是一极具前景的生物分析检测技术。

本报告将首先介绍SERS增强的物理本源，阐述如何在对SERS物理机制的理解下理性指导设计和制备高SERS增强且均一的纳米结构，并合理的评估SERS基底的增强效应，选择合适的检测波长和检测条件。进一步介绍 SERS技术中LSPR对SERS谱峰相对强度的影响，并提出一种SERS背景校正获得本征的化学指纹信息，判断分子和表面的相互作用。

接着从SERS生物检测方法学的角度，阐述SERS的直接检测与间接检测方法。充分考虑SERS生物检测中涉及到的光-纳米材料表面-生物体系三者间异常复杂的相互作用，提高SERS检测结果的可靠性。比如，在直接检测中，由于任何靠近粒子表面的分子都可能给出信号，需要发展可靠的方法消除表面杂质让目标分子弱吸附物种能够作用到表面并给出信号。而在间接检测中，需要考虑采取适当的保护措施，保证拉曼探针分子在复杂生物体系中的稳定性，提高传感的可靠性。

然后介绍我们在利用PERS技术，以更高的灵敏度、更快的时间分辨率和更高的空间分辨率研究电化学的表面和界面过程。发展了基于水浸镜头光学方法提高检测灵敏度，并将该方法应用于宽场拉曼光谱、电化学暗场光谱和电化学针尖增强拉曼光谱技术中。

如用金银等纳米结构作为信号增强源，通过全局照明，结合液晶调控的窄带滤光片和成像EMCCD，发展出宽场成像拉曼光谱仪器，实现整个表面同一时间的信号收集和分析，并用于电化学氧化还原动态过程的实时检测，在此基础上，发展了一种基于电化学表面增强拉曼光谱技术的电化学显微镜，可以在电化学反应过程中，利用拉曼信号强度变化，重构电极表面分子局域的电化学电流，获得局域的电化学信息。

发展了高灵敏的电化学原位暗场光谱技术，显著提升电化学体系暗场光谱的检测灵敏度，研究单颗纳米粒子表面的电化学沉积过程。

发展了高灵敏的电化学针尖增强拉曼光谱（EC-TERS），提供SERS无法提供的纳米级的高空间分辨率，并将其用于电化学过程的纳米尺度高空间分辨的表征，研究了表面等离激元和电位的协同效应，原位研究了具有析氢活性的边缘位在电化学析氢过程中的演变等。

最后通过对现状的分析，提出PERS技术未来的机遇和挑战和近期的发展目标。

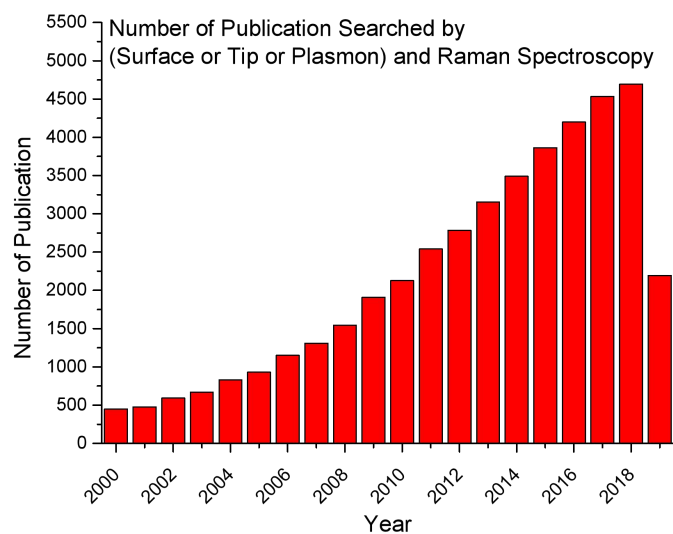


图1: 近二十年表面等离子激元拉曼光谱发展现状

关键词: 表面等离子激元; 拉曼光谱; 生物检测; 电化学界面

参考文献:

- [1] Zong, C.; Xu, M.; Xu, L.J.; Wei, T.; Ma, X.; Zheng, X. S.; Hu, R.; Ren, B. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4946–4980.
- [2] Wang, X.; Huang, S. C.; Huang, T. X.; Su, H. S.; Zhong, J. H.; Zeng, Z. C.; Zong, C.; Li, M. H.; Ren, B. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4020.
- [3] Zhong, J. H.; Jin, X.; Meng, L.; Wang, X.; Su, H.; Yang, Z.; Williams, C. T.; Ren, B.; *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 132.
- [4] Zeng, Z. C.; Huang, S. C.; Wu, D. Y.; Meng, L. Y.; Li, M. H.; Huang, T. X.; Zhong, J. H.; Wang, X.; Yang, Z. L.; Ren, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11928.
- [5] Lin, K. Q.; Yi, J.; Zhong, J. H.; Hu, S.; Liu, B. J.; Liu, J. Y.; Zong, C.; Lei, Z. C.; Wang, X.; Aizpurua, J.; Esteban, R.; Ren, B. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14897.

黄昆先生：为人高尚的榜样和中国拉曼光谱学发展的大功臣

张树霖

北京大学物理学院，100871 北京

黄昆先生在科学研究上的历史性贡献为世界公认，而在为人方面也是我们的高尚的榜样。

黄昆先生在中国拉曼光谱学发展上是大功臣。

黄昆先生也是我从事拉曼光谱学研究的引路人，更是我一辈子的指导者。

局域声子的拉曼散射和红外光谱

葛惟昆

北京大学物理学院, 北京海淀 100171

Email: wkg@pku.edu.cn

今年适逢声子物理第一人黄昆先生诞生 100 周年。对于光谱物理而言, 声子表现在拉曼散射、红外吸收和反射中相应的谱线, 以及发光光谱中的声子伴线。

玻恩和黄昆的《晶格动力学理论》¹一书奠定了声子物理的基础, 成为传世的经典名著。黄昆先生同时也是缺陷物理的奠基人之一, 他的科学研究的起点、博士论文, 就是研究晶体中缺陷的 x 光漫散射, 后来被称为为黄散射。在博士后阶段, 黄昆-里斯关于晶格弛豫导致的多声子跃迁理论, 则是处理与缺陷杂质相关的辐射和非辐射跃迁中电子与声子的耦合效应, 例如光谱中的声子伴线。

局域声子是杂质缺陷引起的局域化晶格振动, 它形成与声子的正则模式不同的模式: 局域模 (LVM, local vibration mode), 从而可以引起红外光谱和拉曼散射中相应的谱线, 所以成为缺陷杂质研究的重要依据。

黄昆先生在五十多年前的上世纪七十年代初, 就倡导对局域声子的研究。本文介绍对 O 在 GaAs 中²和 C 在 GaN 中³局域声子的拉曼和红外光谱研究。

关键词: 声子, 局域声子, 拉曼散射, 红外光谱

参考文献

- 1, 玻恩 黄昆著, 葛惟昆 贾惟义译 《晶格动力学理论》, 北京大学出版社, 1989 , 2005
- 2, Zhang Yong, Yu Qi, Zheng Jiansheng, Yan Bingzhang, Wu Boxi, Ge Weikun, Xu Zhongying, and Xu Jizong, *Solid. St. Commun.* **1988**, **68**, 707.
- 3, **Shan Wu, Xuelin Yang, Haishan Zhang, Lin Shi, Weikun Ge, Bo Shen**, *Phys Rev Lett*, **2018**, **121**, 141505.

Discovering the forbidden Raman modes at the edges of layered materials

Yang Chai

Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University

Email: ychai@polyu.edu.hk

The edges of layered materials have unique properties that substantially differ from the body regions. In this work, we perform a systematic Raman study of the edges of various layered materials (MoS₂, WS₂, WSe₂, PtS₂, and black phosphorus). The Raman spectra of the edges feature newly observed forbidden Raman modes, which are originally undetectable from the body region. By selecting the edge type and the polarization directions of the incident and scattered light, all forbidden Raman modes are distinctly detected. Optical simulations show that the edges of layered materials drastically distort the electromagnetic fields of both the incident and scattered light, so that the light interacts with the edges in a distinct way, which differs from its interactions with the body regions.

范德华异质结中的电声耦合

林妙玲¹, 周煜², 李海², 姚望³, 谭平恒^{1,*}¹中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083²南京工业大学先进材料研究院, 江苏南京, 211816³香港大学物理系理论和计算物理中心, 香港

*Email: phtan@semi.ac.cn ; Phone/fax : 010-82304247/10-82305056

电声耦合作为基础物理前沿科学的研究之一, 隐藏着许多新奇的物理现象。范德华异质结中多样的堆垛方式及组分选择性也为调控电声耦合提供了更多自由度。我们通过超低频拉曼光谱研究了六角氮化硼(hBN)/二硫化钨(WS₂)范德华异质结中的电声耦合, 发现了局域在少层WS₂的二维电子态和波函数延展到上百层范德华异质结的三维层间呼吸(LB)模声子态之间的跨维度耦合。相比在少层WS₂中只能观察到少数LB模, 在hBN/WS₂中可观察到大量LB模, 且其拉曼强度在激发光能量靠近少层WS₂的C激子能量时得到共振增强。我们提出了以界面耦合为媒介的微观模型和范德华异质结界面键极化率模型计算了电声耦合的强度, 完美解释了hBN/WS₂异质结中各LB模的相对强度。这个工作为操控多样范德华异质结中电声耦合提供了新的方法, 也为探究范德华异质结中与电声耦合相关的新奇量子现象和应用提供了更多的可能性。

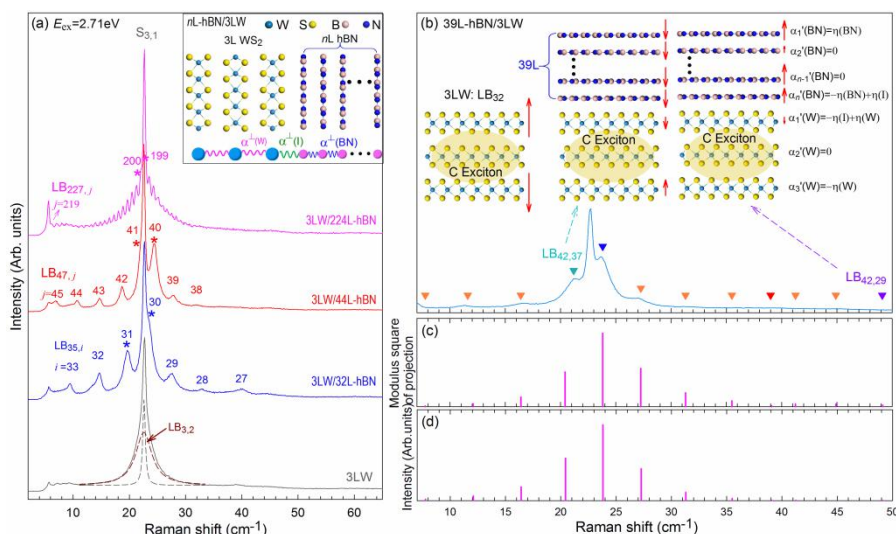


图1: (a) 三层WS₂(3LWS₂)/32-hBN, 3LWS₂/44L-hBN和3LWS₂/224L-hBN异质结和单独3LWS₂的超低频拉曼光谱, (a)中插图为线性链模型的简图。(b)39L-hBN/3LWS₂异质结的拉曼光谱, 异质结中LB_{42,37}, LB_{42,29}和3LWS₂中LB_{3,2}模的简正振动模式以及各层在z方向上极化率倒数。(c) 39L-hBN/3LWS₂中各LB模波函数在单独3LWS₂中LB_{3,2}模声子波函数投影的平方。(d)利用范德华键极化率模型计算的39L-hBN/3LWS₂异质结中各LB模的相对强度。

关键词: 电声耦合, 范德华异质结, 二维材料, 层间振动模, 激子

参考文献:

- [1] Lin M.-L.; Zhou Y.; Wu J.-B.; Cong X.; Liu X.-L.; Zhang J.; Li H.; Yao W.; Tan P.-H. *Nat. Commun.* 2019, 10, 2419

角分辨拉曼方法及其在实验力学中的应用

仇巍^{1,*}, 常颖¹, 李如冰¹, 鲍华强¹, 孟田¹, 马路路¹

¹天津大学机械工程学院力学系现代工程力学重点实验室, 天津, 300354

*Email: Qiuwei@tju.edu.cn; Phone/fax: 13920462608

显微拉曼光谱是研究实验力学的有效工具。传统的基于固定背散射几何构型的拉曼光谱法, 在先进纳米材料和微观结构的复杂应力应变分析中渐渐不再适用。本文提出了角分辨拉曼方法, 其中拉曼入射激光和散射激光的倾角、转角和偏振角是可调的。并建立了自行研制的斜向背散射角度分辨拉曼仪, 提出了C-Si平面应力状态解耦的理论模型。然后, 将该方法应用于{100}c-Si的非等双轴的应力状态分析、单层石墨烯应变传感器、磷烯的晶向识别等研究。

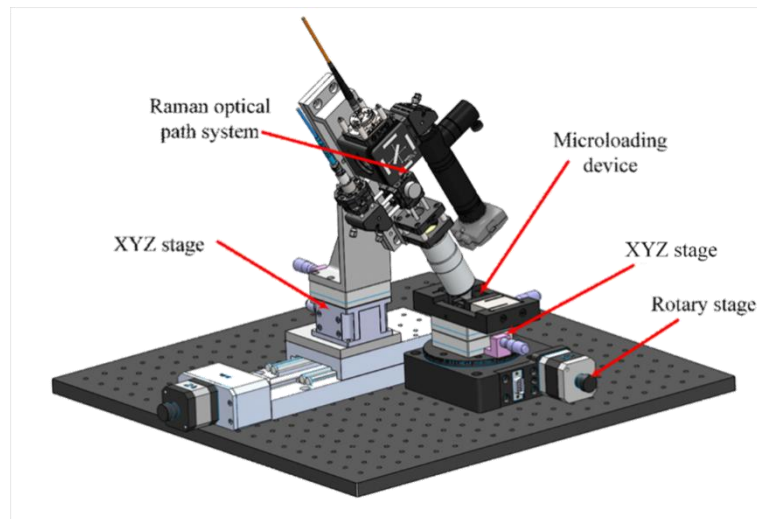


图1: 角度分辨拉曼系统的装配图

关键词: 拉曼; 角度分辨; 复杂应力测量; 晶向识别

参考文献:

- [1] Bao, H. Q., Li, R. B., Xing, H. D., Qu, C., Li, Q., & Qiu, W.. *Applied Sciences*, **2019**, 9(11), 2198.

新型光谱检测技术及仪器

张洁^{1,*}, 朱永¹, 王宁¹¹ 重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 400044

*Email: zhangjie@cqu.edu.cn; Phone/fax : 023-65111019

提高农产品（尤其是食品）的品质、保障供给安全是关系民生的重大问题，是我国农业供给侧改革的重要内容。研制和推广能够适应这些行业特征的新型快检设备和探测新型的检测模式和技术是最受关注的热点。本报告主要结合食品安全中的主成分和痕量毒害物质检测需求，介绍用于主成分检测的新型近红外光谱技术，以及用于痕量分子检测的表面增强拉曼散射光谱技术。具体包括：①提出“碳纳米管/石墨烯/金属纳米粒子复合体系SERS基底”新结构；揭示多协同增强拉曼散射机理；基于碳纳米管/石墨烯/Ag纳米粒子的表面增强拉曼散射研究。②提出“光MEMS调制器阵列和单点探测器”替代传统昂贵InGaSn阵列的光谱检测新思路；极大地减小仪器台间差，解决近红外光谱仪器模型传递的瓶颈问题；自主知识产权的数字MEMS微镜近红外光谱仪研制。③进一步拓展了光谱检测技术，研制了200~2500nm多谱段的光谱检测系统，在国防重大工程中进行了检测应用。

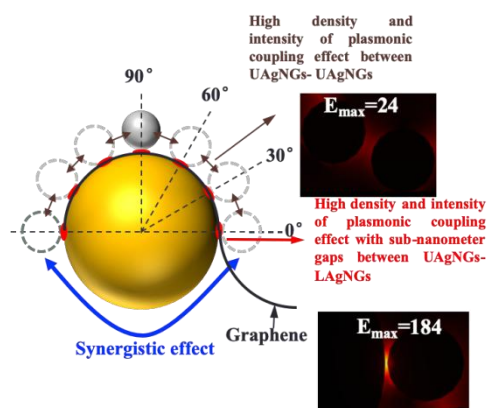


图1：多协同耦合效应用于拉曼增强



图2：产业化生产

关键词：拉曼光谱；近红外光谱；表面增强拉曼散射；碳纳米材料

参考文献：

- [1] Quan, J.; Zhang, J.; Li, J.; Zhang, X.; Wang, M.; Wang, N.; Zhu, Y. *Carbon* **2019**, 147, 105-111.
- [2] Zhang, J.; Yin, Z.; Zhang, X.; Zhu, Y. *Opt. Express* **2018**, 26, 23534-23539.
- [3] Zhang, J.; Yin, Z.; Gong, T.; Luo, Y.; Wei, D.; Zhu, Y.; *Opt. Express* **2018**, 26, 22432-22439.
- [4] Zhang, J.; Zhang, X.; Chen, S.; Gong, T.; Zhu, Y. *Carbon*, **2016**, 100, 395-407.
- [5] Gong, T.C.; Zhang, J.; Zhu, Y.; Wang, X.; Zhang, X.; Zhang, J. *Carbon*, **2016**, 102, 245-254.

无机玻璃及其高温熔体团簇结构的拉曼光谱定量解析

尤静林*, 王敏, 王建, 马楠, 吴志东, 马进进

省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海大学材料科学与工程学院, 上海, 200444, 中国

*E-mail: jlyou@staff.shu.edu.cn; Phone: 13331992297

无机物是一类种类繁多的化合物或混和物, 其赋存形态为晶体、玻璃和高温熔体, 涉及许多领域, 分布和用途也十分广泛。另一方面, 尽管物质微结构的实验研究方法很多, 但对于非晶态以及熔融态的无机物而言, 可用的方法则极少, 而且也存在难度和挑战, 不仅是实验技术还包括光谱解析技术的不完善。核磁共振技术在常规条件下结构分析优势明显, 尤其是其强度与含量直接成正比的特点, 但对于高温熔体则无法获取直接有用的结构信息。而拉曼光谱技术已经可以应用在常温和高温的玻璃和熔体检测中, 但由于内部团簇结构的拉曼光谱活性的差异, 却成为定量分析的障碍。

本工作旨采用量子化学从头计算方法, 理论解析内部团簇结构的光谱活性, 并结合其它如核磁共振方法等, 实现采用拉曼光谱技术应用到高温无机物熔体的结构解析。通过构建系列无机物玻璃和熔体中存在的团簇结构模型, 采用量子化学从头计算方法模拟团簇的振动波数和拉曼活性, 获取拉曼光谱散射截面函数。结果表明, 开发的拉曼光谱定量方法在无机物玻璃和熔体的结构解析上具有较好的适用性和独特优势。

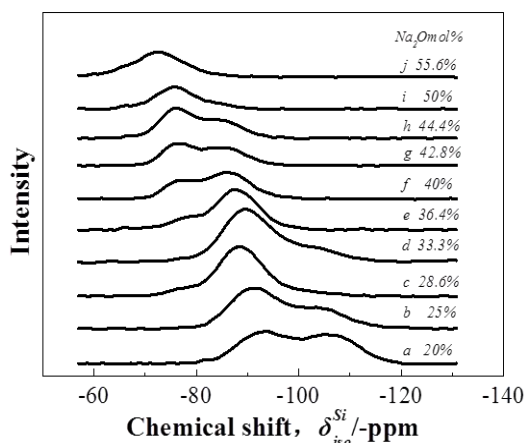


图1: 二元硅酸钠玻璃的核磁共振光谱

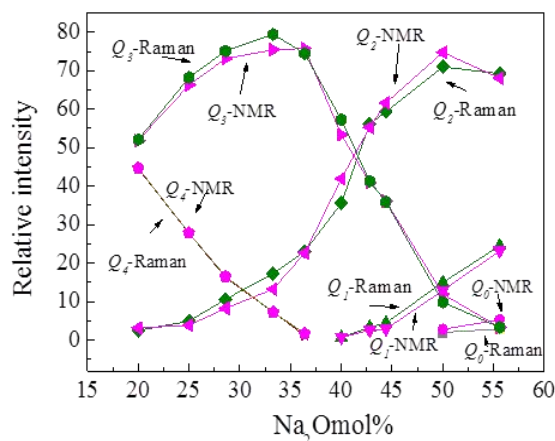


图2: 二元硅酸钠玻璃初级硅氧四面体结构的核磁共振和拉曼光谱解析结果比较

关键词: 无机熔体; 团簇结构; 高温原位拉曼光谱; 定量分析

参考文献:

- [1] Wang, M.; Simon, P.; Lu, L., et al. *Analytical Chemistry*. **2018**, 90(15): 9085-9092.
- [2] Ma, N.; You, J.; Lu, L., et al. *Inorganic Chemistry Frontiers*. **2018**, 5(8): 1861-1868.
- [3] You, J.; Jiang, G.; Hou, H. et al. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36(3): 237-249.

*国家自然科学基金(21773152)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题(SKCLASS2015-01, SKCLASS2017-02)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室自主课题(SKCLASS2016-Z01)、111 引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316C)资助。

层状碳及碳氮材料的高压光谱研究

姚明光¹, 杨振兴¹, 胡阔¹, 王岩¹, 刘冰冰¹

¹ 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 物理学院

*Email: yaomg@jlu.edu.cn

碳、氮都具有独特的成键能力, 可形成 sp^x ($x=1,2,3$) 杂化的共价键。通过 sp 、 sp^2 杂化, 碳/碳氮可以形成层状的结构, 具有不同的光学、电学等特性, 比如 sp^2 杂化的石墨烯可看成是半金属, 而 sp 、 sp^2 杂化的石墨炔是窄带半导体, sp^2 杂化的碳氮(C_xN_y)结构其带隙与 C: N 比例相关。因其丰富的物理、化学性质, 层状结构的碳/碳氮材料吸引了人们极大的研究热情, 其光学、电输运等物理性质与其电子结构密切相关。如何调控这些材料的电子结构, 揭示结构与性质之间的关联与变化规律一直是材料研究领域关注的热点。

压力作为一种重要的热力学参数, 能够有效地缩短材料中原子的间距、改变原子间的相互作用, 使其成键甚至排列发生转变, 诱发材料结构和电子态的变化, 因此, 是研究与调控碳/碳氮材料结构和物理化学性质的重要途径。本报告将主要介绍课题组最近围绕层状石墨炔/ C_xN_y 材料展开的高压研究工作。主要利用拉曼、红外光谱等实验手段, 研究了高压下这些材料的结构转变及其对性质的影响, 发现了压致层间作用变化、层间成键等对材料结构与电子结构有显著影响, 进而实现对对其光学、电学输运性质的压力调控, 并讨论了相应的机理。

关键词: 石墨炔; 氮化碳; 高压

宽禁带半导体的深紫外拉曼光谱学研究 (Deep UV Raman Spectroscopic Investigation on Wide Gap Semiconductors)

冯哲川^{1,*}, 田明¹, 张乃霖¹, 万玲玉¹, 冯兆池², 李灿², Ian. T.

Ferguson³, 孙晓娟⁴, 黎大兵⁴

¹ 广西大学, 物理科学与工程技术学院, 广西壮族自治区, 南宁市, 邮编: 530004.

² 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁省, 大连市, 邮编: 116000.

³ Southern Polytechnic College of Engineering and Engineering Technology, Kennesaw State University, Marietta, GA 30060, USA.

⁴ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 发光学及应用国家重点实验室, 吉林省, 长春市, 邮编: 130000.

*Email: fengzc@gxu.edu.cn ; Phone : 18377178295

我们对一系列宽禁带半导体 (GaN/Si, GaN/ZnO, AlGaIn/Sap, 6H-SiC, 同质外延4H-SiC 和立方3C-SiC/Si) 的进行了深紫外拉曼散射光谱的深入研究. 我们使用了两套266nm激发系统: 三级联复合光谱仪(系统A, 大连化物所)和微区单通道光谱仪(系统B, 广西大学), 均由卓立汉光公司制造. 我们已采用系统A对4H810及相似的一组同质外延4H-SiC半导体进行了266, 325, 360, 514nm多光谱激射拉曼的研究[1]. 图1报道了对同样8片宽禁带半导体的266nm激发的拉曼光谱. 可知三级联光谱仪可从200cm⁻¹开始并且线宽更窄, 微区单通道光谱仪需从300cm⁻¹开始, 线宽相较于系统A更宽, 并且300-500cm⁻¹之间存在鼓包(如右图). 系统B相较于系统A, 操作便捷, 成本低, 同时可以较快得到样品测试信息. 目前该系统极适合于SiC, AlN, AlGaIn等材料的研究. 细致的深紫外拉曼光谱和谱形分析及与可见光谱之比较亦给出.

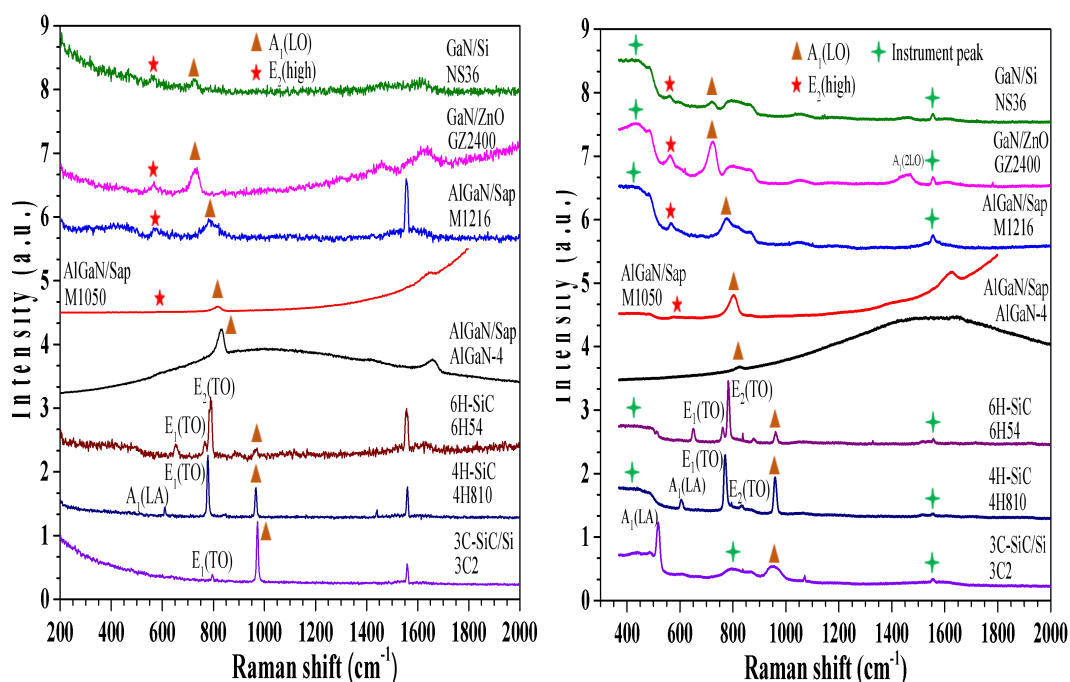


图1: 采用三级联光谱仪(左图)和微区单通道光谱仪(右图), 对一系列宽禁带半导体样品的拉曼光谱.

关键词: 拉曼光谱; 三级联光谱仪; 微区单通道光谱仪.

参考文献:

[1] Wan, L.; Zhao, D.; Wang, F.; Xu, G.; Tin, C.-C.; Lin, T.; Feng, Z.; Feng, Z.C. *Opt. Mat. Exp.* **2018**, 8, 119.

Long wavelength acoustic modes driven negative thermal expansion in rhombohedral Zn_2GeO_4

王家棋¹, 袁焕丽¹, 高其龙¹, 孙强¹, 梁二军^{1,*}

¹ 郑州大学物理学院, 郑州市科学大道 100 号, 450001

*Email: ejliang@zzu.edu.cn; Phone/fax :13837126869

Zn_2GeO_4 was reported to exhibit negative thermal expansion (NTE) below room temperature in experiment. However, the underlying mechanism of NTE has not been reported. In this work, we investigate the NTE in rhombohedral Zn_2GeO_4 using first-principles methods combined with quasi-harmonic approximation as well as temperature/pressure dependent Raman spectroscopy. It is shown that the system exhibits NTE below ~ 200 K and the calculated coefficients of NTE is in reasonable agreement with experiment. Detailed analysis of the phonon modes reveals that the low-frequency acoustic modes near the center (Γ point) and boundary of the first Brillouin zone, dominated by the collective movement of the Zn and Ge atoms along with their neighboring oxygens, contribute most while the optical phonon modes contribute little to the NTE of the Zn_2GeO_4 , which is in contrast to the conventional NTE mechanisms for the open-framework structures of oxides, where the phonon modes, such as transverse vibration and libration of bridge oxygens and rotations of the rigid-unit modes, play key roles in the NTE of the materials. Our results give a new understanding of NTE mechanisms for the more flexible framework oxide materials.

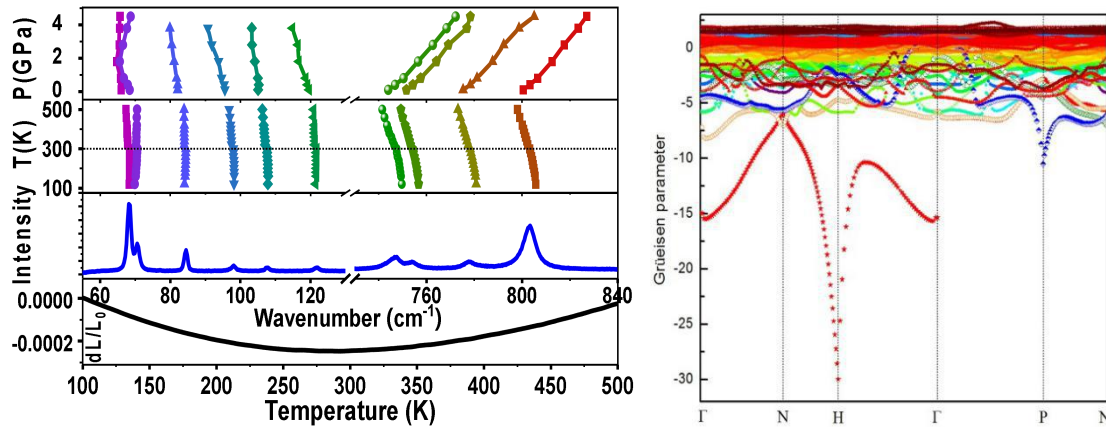


Fig. 1: Negative thermal expansion, temperature/pressure dependent Raman spectra and Grüneisen parameters in Zn_2GeO_4 .

关键词: Negative thermal expansion; Acoustic phonon modes; Temperature/pressure dependent Raman spectra

超高真空低温 STM-TERS 研究二维材料的高分辨局域振动

吴克辉

中国科学院物理研究所
北京市海淀区中关村南三街 8 号，邮编 100190

*Email: khwu@iphy.ac.cn

摘要：二维半导体材料具有很多和体材料截然不同的特性，很多特性需要从原子尺度上才能获得深入的理解，例如振动谱，传统拉曼光谱手段能够获得很高的能量分辨，并分析出很多丰富的低维材料层内和层间振动特性。但是传统拉曼手段的空间分辨率在微米尺度，利用大气下的针尖增强拉曼光谱（TERS）能够获得的空间分辨尚不能满足需要。本报告介绍我们研制的集成二维材料生长的分子束外延系统和低温STM中集成的TERS系统[1]，在二维硅烯、硼烯等体系中均实现了亚纳米空间分辨的局域拉曼光谱。利用这一手段分析了硅烯的不同相的振动特性[2]、硼烯的电声子耦合特性[3]、以及发现了一种纯五元环构成的硅原子线结构[4]。

关键词：针尖增强拉曼、二维材料

参考文献：

- [1] S. X. Sheng et al, *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89, 053107.
- [2] S. X. Sheng et al., *Phys. Rev. Lett.* **2017**, 119, 196803.
- [3] S.X. Sheng et al., *ACS Nano* **2019**, 13,4133(2019)
- [4] S. X. Sheng et al., *Nano Lett.* **2018**, 18, 2937.

超低波数拉曼在二维材料层间耦合作用研究中的应用

夏娟^{1,*}

¹单位电子科技大学，四川省成都市建设北路二段4号，610054

*Email: juanxia@uestc.edu.cn; Phone/fax : 028-83201445

在可替代硅基器件的下一代电子器件中，以过渡金属硫化物 (Transition metal dichalcogenides, TMDs) 为代表的二维层状半导体材料因其独特的微观结构及优异的物理化学性质，例如原子级厚度、可调控的层间堆垛角度、优异的可折叠性、理想的禁带宽度、高电子迁移率、非线性光学效应、独特的谷电子特性等，在场效应晶体管、光电传感、自旋-谷电子器件等电子及光电子领域极具前景，正在引起全世界的研究热潮。其中，堆垛角度调控是一种非常具有前景的手段，甚至可以大幅度地改变二维材料的物理特性，例如双层石墨烯在“魔角”下的超导特性已被证实和报道，相关方向也成为了目前二维材料研究中的热点。在本次报告中，我将主要介绍我们通过超低波数拉曼及高压技术等实验手段，辅助以第一性原理计算，研究堆垛方式调控下TMDs材料的结构、光学和光电等物理特性。基于此，我们可以利用仅具有不同堆垛方式、但相同厚度的同一种材料来设计并制备一些纳米电学和纳米光电器件，将为未来基于二维材料的超快、超薄、超平器件的实现提供一些理论和实验依据。

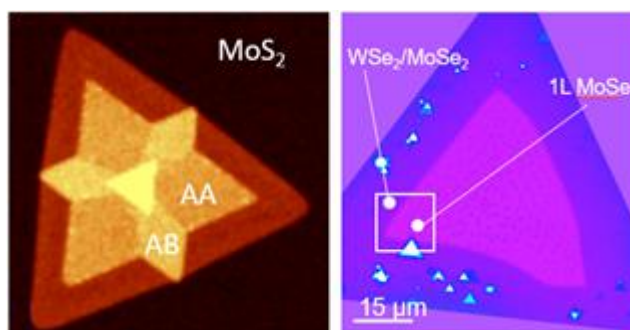


图1: CVD生长得到的具有不同堆垛结构的多层MoS₂超低波数Raman mapping (左) 及光学照片 (右)。

关键词: 超低波数拉曼; 二维材料; 层间耦合; 堆垛角度; 光电特性

参考文献:

- [1] Tan, P. H.; Han, W. P.; Zhao, W. J.; Wu, Z. H.; Chang, K.; Wang, H.; Wang, Y. F.; Bonini, N.; Marzari, N.; Pugno, N.; Savini, G.; Lombardo, A.; Ferrari, A. C. Nat Mater 2012, 11, (4), 294-300.
- [2] Yan, J.; Xia, J.; Wang, X.; Liu, L.; Kuo, J. L.; Tay, B. K.; Chen, S.; Zhou, W.; Liu, Z.; Shen, Z. X. Nano letters 2015, 15, (12), 8155-61.
- [3] Xia, J.; Yan, J.; Shen, Z. X. FlatChem 2017, 4, 1-19.

二维材料的光-物质相互作用及新型传感应用 (Light-matter interactions of 2D materials and their novel sensing applications)

黄声希 (Shengxi Huang)

宾夕法尼亚州立大学 (The Pennsylvania State University)

美国宾夕法尼亚州 (University Park, Pennsylvania, USA)

Novel two-dimensional (2D) materials have gained increasing attention due to their unique electronic and photonic properties. The realization of the optoelectronic applications of these materials still faces several challenges. For example, it is critical to gain clear understandings of (1) the fundamental light-matter interactions, which govern many of the key material properties, and (2) the coupling with other nanostructures, which is a required structure for devices and systems. This talk introduces new discoveries and pioneer work using optical spectroscopic techniques on these critical challenges, and novel applications of 2D materials in sensing. The first part of this talk presents the essential material properties investigated using spectroscopy, including interlayer coupling of Moiré patterns of 2D materials, and anisotropic light-matter interactions of 2D materials. The second part of this talk focuses on the interaction of 2D materials with other nanostructures and the related applications. The interactions of 2D materials and selected organic molecules revealed novel enhancement effect of Raman signals for molecules on 2D surface, which offers a new paradigm in biochemical sensing. The works presented in this talk are significant in fundamental nanoscience, and offer important guidelines for practical applications in optoelectronics and sensing technologies. The methodologies used here also provide a framework for the future study of many new 2D materials.

关键词: 二维材料, 拉曼光谱, Moire pattern, 各向异性, 拉曼增强, 物质检测

Magnetic-Biased Spin-Phonon Coupling in Ferromagnetic Few-layer CrI₃

Kai Guo¹, Longjiang Deng¹, and Bo Peng^{1, *}

¹ *National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control
Materials, School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic
Science and Technology of China*

*Corresponding author: bo_peng@uestc.edu.cn

Long-range magnetic orders in atomically thin Ising ferromagnetic CrI₃ together with their promising electronic and optical properties give rise to new fascinating physics. However, to date, there has been no experimentally comprehensive understanding of the lattice dynamics in such 2D ferromagnets. Here, we report the layer, temperature and polarization dependence of interlayer breathing and shear Raman features in few-layer CrI₃. The A_g breathing (E_g shear) mode shifts to a higher (lower) frequency with an increased number of layers at 10 K. These modes simultaneously blueshift to higher energies due to phonon-phonon coupling as the temperature decreases from 200 to 60 K. Remarkably, a spin-phonon coupling emerges below 60 K ($\sim T_c$), which causes an anomalous temperature-dependent behavior for both the A_g and E_g mode. The A_g (E_g) mode maintains (reverses) the helicity of incident light at 10 K, which is independent of the magnetic field and originates from the phonon symmetry. Our work provides insights into the spin-phonon coupling and lattice dynamics of Ising ferromagnets.

References:

- [1] K. Guo, B. Peng, ^{*} *et al.*, *Nat. Photonics*. (submitted).
- [2] Q. Li, Lj. Deng, B. Peng, ^{*} *et al.*, *Nature. Mater.* (Revised).
- [3] B. Peng, ^{*} Q. Li, Lj. Deng, ^{*} *et al.*, *ACS Nano* **11**, 12257-12265 (2017).
- [4] B. Peng, K.P Loh, *et al.*, *ACS Nano* **10**, 6383-6391 (2016).

Semiconductor technologies based Raman and SERS

Chang Chen^{1,2}

¹Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology (SIMIT), CAS, Shanghai 200050, China.

²Shanghai Industrial μ Technology Research Institute (SITRI), Shanghai 201800, China

Following the Moore's law and the more than Moore development, advanced silicon technology such as CMOS and MEMS, not only plays an important role on the IT development, but also brings new perspectives on other scientific and industrial domains such as Raman technology. By leveraging the precise and uniform nanofabrication of silicon processing, we can develop Raman technologies in silicon. One of the interesting application is the engineered plasmonic or photonic substrates for SERS or Raman sensing or imaging. We have successfully developed ultra-dense (1.2×10^2 hot spots per μm^2) gold nanopillar-based SERS substrate with $<5\%$ CD cross the entire 300 mm wafer scale (Fig. 1a) [1]. With a dedicated engineered plasmonic nanopore placed in a nanopore-based fluidic channel, we can identify each bases on a DNA strand in real-time, which may pave a way for SERS-based sequencing (Fig. 1b) [2]. Beside the SERS substrate, silicon technology can also reform the Raman instrument. Use bio-photonic integrated circuits, we would collect Raman scattering photons from a SiN based waveguide, significantly extend the interaction volume between the excitation photons and the target molecules. And more than that, we would also realize a cm scale FT-Raman spectrometer based on spatially heterodyned technology (Fig. 1c) [3]. Such developed Raman in silicon can be used in many application scenarios which need high-throughput, high sensitivity, and portable.

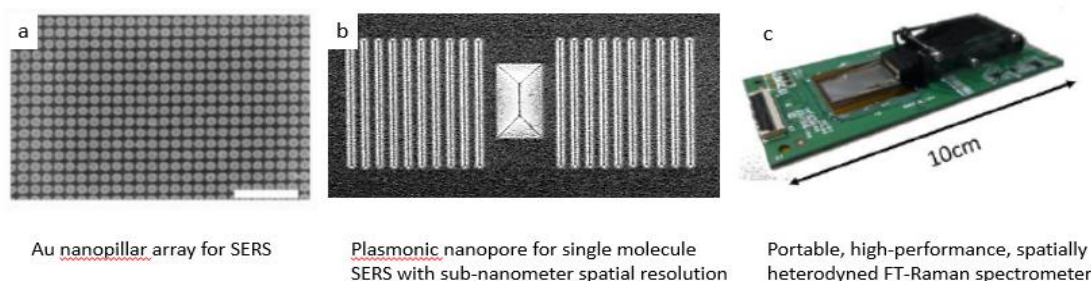


Figure 1. CMOS compatible processed SERS substrates (a, b) and FT-Raman spectrometer in silicon.

Acknowledgement:

Many thanks to my colleagues at imec and KU Leuven, Belgium, for their great contributions to the results shown in this presentation.

- [1] J. Li, C. Chen, H. Jans, X. Xu, N. Verellen, I. Vos, Y. Okumura, V. V Moshchalkov, L. Lagae, P. Van Dorpe, *Nanoscale* **2014**, 6, 12391.
- [2] C. Chen, Y. Li, S. Kerman, P. Neutens, K. Willems, S. Cornelissen, L. Lagae, T. Stakenborg, P. Van Dorpe, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1733.
- [3] P. Van Dorpe, T. Claes, C. Chen, M. Jayapala, C. K. Liao, P. Neutens, in *XXVII ICORS*, **2018**, pp. PS1-01-96.

极端条件下氮的拉曼光谱研究

雷力^{1*}¹ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都, 610065

* E-mail: lei@scu.edu.cn

氮在极端条件下表现出非常复杂的行为。分子氮在高压下会发生压致解离, 形成一系列固态分子相^[1](β , δ , δ_{loc} , ϵ , ζ , ζ' , κ , l , λ and η), 高压拉曼光谱是研究固态分子氮的重要手段。我们在室温下将氮压缩至 136 GPa, 截获了目前报道过的所有固态分子相, 并提出一种分子固体高压解离相变的对称性破缺解释^[2]。并且, 在不引入任何激光吸收材料的条件下, 利用双面金刚石压砧激光加热 (LHDAC) 技术, 在超高压 109-170 GPa、高温 1500-3000 K 的极端条件下成功合成国内首个立方聚合氮 cg-N^[3, 4]和六方聚合氮 LP-N^[1, 2]。本报告我将主要介绍四川大学极端条件光谱实验室最近在高压氮方面的研究进展。

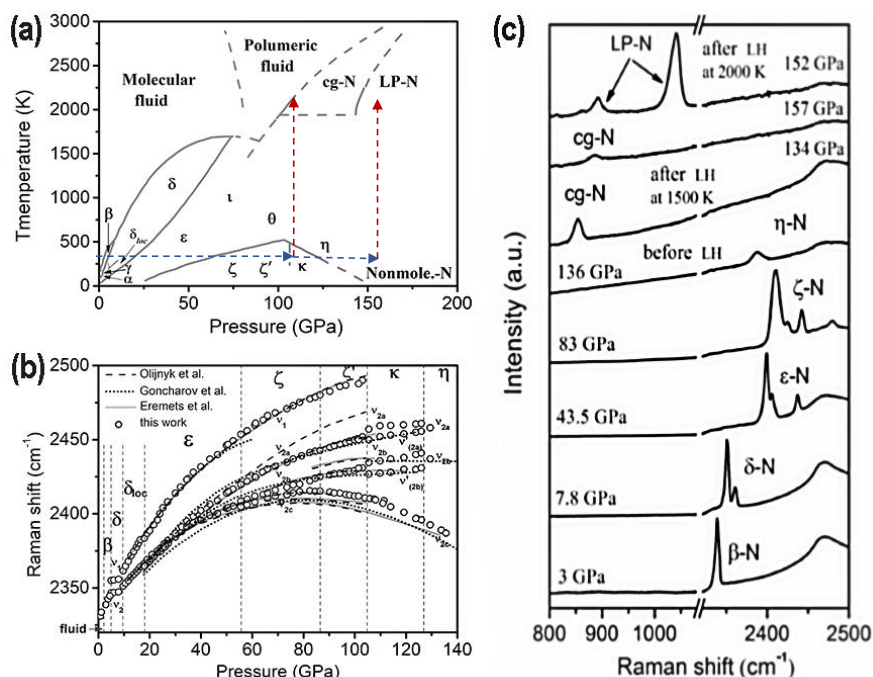


图 1: (a) 氮的相图及实验合成聚合氮的 P-T 路径图; (b) 固态分子氮的高频拉曼振动模随压力变化的关系; (c) 不同压力下氮的拉曼峰。

关键词: 氮; 高温高压; 拉曼散射; 激光加热金刚石压砧(LHDAC); 对称性破缺。

参考文献:

- [1] Meifang Pu, Shan Liu, Li Lei, Feng Zhang, Leihao Feng, Lei Qi, Leilei Zhang. *Solid State Communications*, **2019**, 298, 113645.
- [2] Meifang Pu, Li Lei. *arXiv*, **2018**, 1809.04619.
- [3] 雷力, 蒲梅芳, 冯雷豪, 戚磊, 张雷雷. *高压物理学报*, **2018**, 32, 020102.
- [4] 刘珊, 蒲梅芳, 张峰, 雷力. *光散射学报*, **2019**(31), 3, 233-238.

用拉曼散射研究钛基超导母体材料 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 中 结构相变起因问题

任霄²⁺, 李源^{1*}

¹ 北京大学, 北京市海淀区成府路 209 号, 北京大学物理学院量子材料中心, 100871

² 郑州大学, 郑州市高新区科学大道 100 号, 郑州大学物理学院, 450001

Email: *yuan.li@pku.edu.cn, +rxphy@zzu.edu.cn (报告人邮箱); Phone/fax :19937898653

本实验用拉曼散射研究钛基超导母体 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 在 $T_s = 200$ K 处发生的由高温四方相到低温正交相的结构相变。研究结果表明 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 在进入正交相后存在两支能量接近的软模, 意味着该结构相变是由晶格驱动的。根据先前 LDA 计算出的 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 在 T_s 以下对称性由 $P4/mmm$ 变为了 $Pbam$ 这一结果^[1], 结合声子对称性分析, 本实验推出, 参与 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 结构相变的序参量是一个二维表示。它们在低对称相中可约化为两个一维表示, 这和本拉曼实验中测到两个能量接近的软模这一结果一致。本实验的电子拉曼谱表明在正交相中存在很大能量尺度的电子信号, 该电子信号只在 T_s 以下产生, 被认为是电子对晶格畸变的响应。

关键词: 钛基超导; 结构相变; 拉曼光谱散射; 软模

参考文献:

[1] Nakano et al., *Sci. Rep.* **6**, 29661 (2016).

In situ Raman Evidence of Intermediates Adsorption Engineering by High-Index Facets Control during Hydrogen Evolution Reaction

Jiasen Zhu¹, Hao Yang³, Weihong Zhang^{2,3}, Jian Chen^{2,3*}

¹ School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University Zhuhai 519000

² Instrumental analysis and Research center, Guangzhou 510275

³ School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275

*Email: puscj@mail.sysu.edu.cn; Phone/fax: 020-84110788

High-index facet control is one of the most promising ways to achieve excellent hydrogen evolution reaction (HER) catalytic activity. However, the mechanism of the high-index facet enhancement remains unclear. In the present work, aiming to unravel the mechanism of HER catalytic performance enhanced by high-index facets, we developed the *In situ* Raman spectroscopy on a transition-metal-based electrocatalyst, Ti@TiO₂ nanosheets, during HER process. A simple hydrothermal method was employed to obtain Ti@TiO₂ nanosheets with different facets.¹ Both electrochemical measurements and theoretical calculation demonstrate the enhancement of HER catalytic activity of high-index facets controlled Ti@TiO₂ nanosheets. *In situ* Raman spectroscopic analysis was employed to further investigate the possible pathways and the adsorption of water during the HER process on high-index facets. This work lays the foundation for future exploration the mechanism of electrocatalysis on transition-metal-based electrocatalysts by *in situ* Raman spectroscopy in energy and environment-related issues.

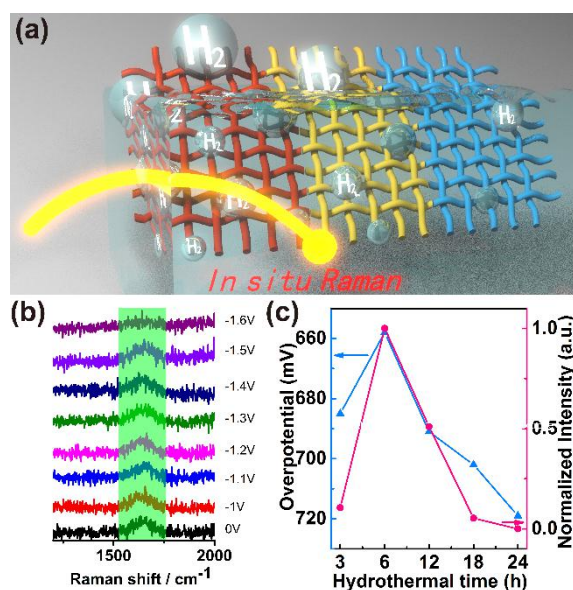


Fig.1 (a) Schematic illustration of the *In situ* Raman study of the HER process at Ti@TiO₂ nanosheets surface. (b) *In situ* Raman spectra of Ti@TiO₂ nanosheets from 0 V to -0.6 V vs. RHE. (c) The normalized intensity of the Raman peak at ~1650 cm⁻¹ at -0.5 V vs. RHE and the overpotentials at 10 mA cm⁻² on Ti@TiO₂ nanosheets with different hydrothermal time.

关键词: *In-situ Raman*, Intermediates adsorption, Hydrogen evolution reaction, TiO₂ nanosheets

致谢: This work is supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2018M640847, 2019T120764).

参考文献: [1]. Balogun, M. S.; Zhu, Y.; Qiu, W.; ACS Appl Mater Interfaces **2015**, 7 (46),25991-6003.

基于门控单光子相机的远程拉曼探测

方正军^{1,2} 张世伟^{1,2} 金鹏程¹ 任文贞^{1,2*}

¹ 中智科仪（北京）科技有限公司，北京昌平，100085.

² 西安中智科仪光电设备有限公司，陕西西安，710000.

*Email: wzren@cis-systems.com ; Phone/fax :18691492863

摘要正文：远程拉曼探测技术，对于公共安全防护、环境监测、矿石勘测、星际矿物探索等领域有重要的研究和应用价值。特别是公共安全领域，对易燃物品、爆炸物、毒品的远程检测，既可以实现快速甄别，又可以保证操作人员具有安全的操作距离。但目前，文献中报道的远程拉曼技术大多采用高能量低重频纳秒脉冲激光作为激发源，以纳秒甚至微秒级门控ICCD作为探测器。激发脉冲能量，峰值功率高，易损伤样品甚至存在引燃低燃点目标的危险；探测器处于“常开”状态，背景噪声、暗噪声一直存在，影响拉曼光谱信噪比。为解决上述问题，我们自主研发了具有单光子计数功能的纳秒门控单光子相机（最短门宽<3ns），并结合低能量高重频亚纳秒脉冲激光器基于距离选通原理搭建了远程拉曼的演示系统，如图1所示。并对0.5米处的氯苯溶液和硝酸钾粉末样品进行了环境光下拉曼探测，在积分时间1s的情况下，信噪比高、特征峰位易识别，如图2所示。本文初步展示了门控单光子相机在远程拉曼探测方面的优势和潜力，该技术具有较强的应用拓展性，在安检、矿石勘测等方面将有重要应用。

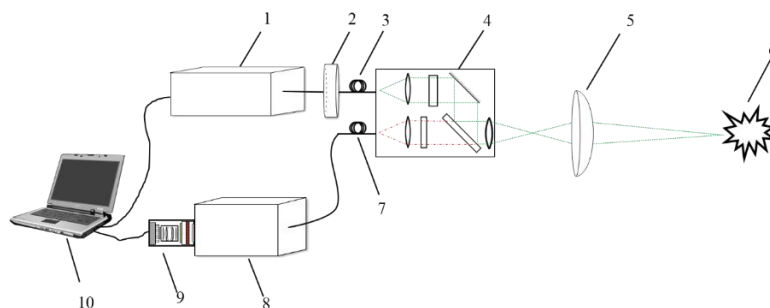


图1 远程拉曼系统示意图。其中1-压纳秒脉冲激光器，2-光纤准直器，3-光纤，4-拉曼探头，5-长焦透镜，6-样品，7-光纤，8-光谱仪，9-门控单光子相机，9-计算机。

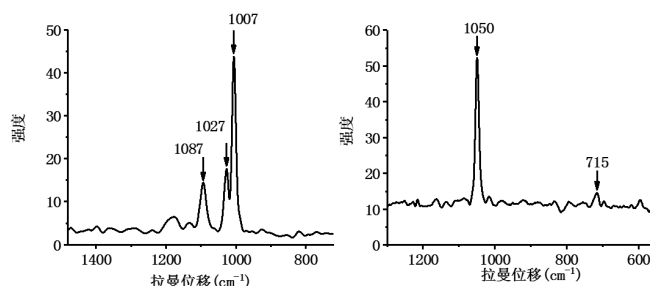


图2 环境光下0.5m处远程拉曼探测，积分时间1s。左右分别是氯苯和硝酸钾拉曼图谱。

关键词：拉曼；远程；单光子相机；距离选通

参考文献：

- [1] Angel, S.M.; Gomer, N.R.; Sharma, S.K.; McKay. *Applied Spectroscopy*, **2012**, 66, 137-150.
- [2] 王彦丁, 刘晓萌. *量子电子学报*, **2019**, 03:257-263.
- [3] 张莉, 郑海洋, 王颖萍, 丁蕾, 方黎. *物理学报* **2016**, 65, 05.

等离子体-激子耦合 (Plexciton) 引致的拉比分裂

孙林春¹, 李泽¹, 王培杰^{1,*}

首都师范大学物理系, 北京纳米光电子重点实验室, 北京市西三环北路 105 号, 100048

*Email: pjwang@cnu.edu

等离子体-激子耦合 (Plasmon-exciton coupling) 是当前等离子体光子学研究热点^[1]。纳米颗粒体系的等离子体具有很强的光能捕获能力, 半导体及分子 J 聚体体系的激子具有长的寿命优势, 二者的耦合将导致复合材料独特光学吸收和发射性质。本文首先制备出了 Ag@Au 空心纳米壳层(HNSs), 并通过化学手段调制其等离子体共振峰位置 (从 450-700nm 可调), 进而将分子 J-聚体吸附在 HNSs 表面, 通过温度控制形成 Ag@Au 空心纳米壳层(HNSs)和 j-聚集异质结构。该体系中的等离子体与激子发生强相互作用, 导致了拉比分裂, 如图 1A 所示, 在 570nm 激子吸收峰处形成凹陷, 进而等离子体-激子耦合形成两个新的吸收峰。

Ag@Au 空心纳米壳层(HNSs)与实心金属纳米颗粒相比, 具有更小的模体积, 对电磁场有更强的局域效果。J 聚体具有狭窄的共振峰 (15mev), 在常温液相环境中, 是较为理想的激子体系。随着等离子体峰的调制, 当其共振位置与激子峰位置相匹配时, 等离子体与激子发生相互作用, 并重现了能级的反交叉图, 如图 1B 所示。由此获得的拉比分裂达到了 220mev 的强度, 实现了等离子体与激子的强耦合。由于 Ag@Au 空心纳米壳层的等离子体模体积较小, 容易与 J 聚体耦合, 可以在单个等离子体纳米腔中实现光与物质的强相互作用, 这为腔量子电动力学提供了一个室温纳米腔实验平台, 在光检测和单光子器件方面具有广阔的应用前景^[2]。

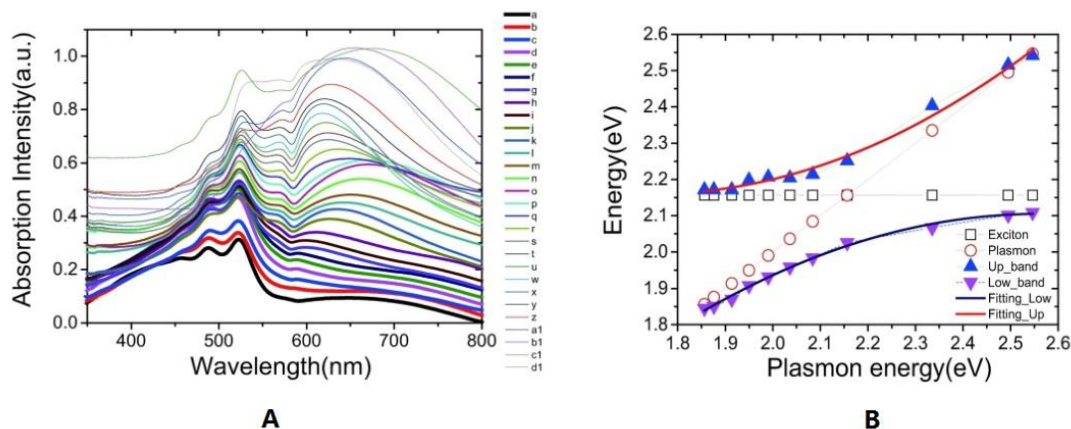


图1, A.混合系统动态吸收光谱; B.混合系统反交叉图

关键词: 等离子体-激子耦合; 拉比分裂;

参考文献:

- [1] Roller, E. M.; Argyropoulos, C.; Hogle, A.; Liedl, T.; Pais, M. P. Nano Lett. 2016, 16, 5962-5966.
- [2] Sun, LC; Li, Z; Wang PJ; "Twice Strong Coupling with Directional Absorption Features of Ag@Au Hollow Nanoshell/J-Aggregate Heterostructures" Submitted. 2019.

二维闪烁异质结中的关联性：起源、表征与调控

李华¹, 徐伟高^{1,*}¹南京大学化学化工学院, 江苏省南京市栖霞区仙林大道 163 号, 210046

*Email: lihua18@smail.nju.edu.cn ; Phone/fax :18851819899

在弱耦合的二维过渡族金属硫属化合物异质结中, 间歇性的电荷转移导致了关联性荧光闪烁现象[1]。不同于量子点的电离影响荧光强度, 闪烁的二维半导体异质结中, 荧光强度与载流子的浓度息息相关。这种集体性的量子输运行为为新型光电器件的设计提供了灵感, 比如, 在光学逻辑器件中, 正相关和负相关可以分别对应“是”和“非”两种逻辑关系; 以及相关性的随机切换可以实现真随机数的产生。为了理解这种非平衡态系统中关联性荧光闪烁的机理, 探索相关性符号的调控方法, 我们研究了三组分系统中的相关性。根据荧光成像的灰度分析和时间分辨荧光光谱的结果, 在二维半导体作为第三组分的异质结中, 相关性由两组分时的负相关反转为三组分中的正相关(图1); 而把异质结放在石墨烯上则可以实现正负相关信号随机出现。此外, 在氧气气氛和乙醇溶剂环境中, 分子的作用使基底参与了间歇性电荷转移, 导致两组分的相关性由负相关变为正负相关随机切换。分别利用半导体, 半金属(石墨烯)和绝缘体(SiO_2 基底)作为第三组分, 实现了动态荧光闪烁相关性符号的调控。利用不同种类物质中发光激子类型的差异, 可以研究有机半导体和量子点为组分的异质结构, 来探索相关性调控方法和二维异质结中荧光闪烁的机理。

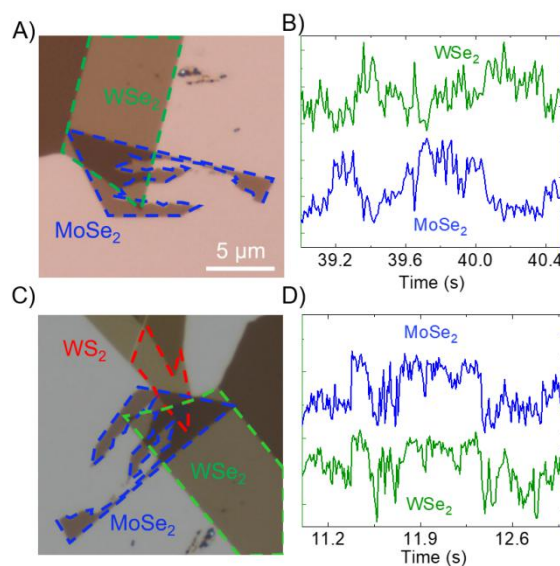


图1: 样品照片和发射强度的时间轨迹变化: A和B, $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ 二元异质结; C和D, $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ 三组分异质结

关键词: 荧光闪烁; 相关性; 调控

参考文献:

[1] Xu, W. G.; Xiong, Q. H.; et al. *Nature* **2017**, *541*, 62.

原位制备钙钛矿量子点的连续激光发射研究

王雷¹, 陈岚², 黄胜¹, 吴显刚¹, 戴光³, 邓罗根³, 韩俊波⁴, 邹炳锁³, 张春峰², 钟海政^{1*}¹ 北京理工大学材料学院, 北京, 100081² 南京大学物理学院, 南京, 210093³ 北京理工大学物理学院, 北京, 100081⁴ 华中科技大学国家脉冲强磁场科学中心, 武汉, 430074

*Email: hzzhong@bit.edu.cn; Phone /fax : 010-10-68918188

可片上集成的连续激光器是集成光子器件的核心部件之一^[1]。连续激光的实现依赖于增益材料的发展。目前, 适用于集成光子器件应用的连续激光器主要以外延生长的III-V族半导体激光器为主, 该类激光器制备工艺复杂、成本高且无法应用于柔性器件。钙钛矿量子点(PQD)是一类重要的发光材料, 可溶液法制备, 具有制备工艺简单、制造成本低廉、发光波长可调、半峰宽窄等优点^[2]。钙钛矿量子点光学膜可以通过直接涂敷前驱体的方式原位制备^[3], 适合片上和柔性集成。在本工作中, 我们选用聚丙烯腈(PAN)作为聚合物基质, 使用原位制备技术, 制备出了具有优异光学和热学性能的钙钛矿量子点/聚合物复合光学膜。该光学膜具有极高的荧光量子点产率(绿光膜量子产率 >95%), 高的热导率(室温下导热系数 $\approx 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)和极平整的膜表面(1.9 μm 膜厚下, 膜的均方根粗糙度 $\approx 0.784 \text{ nm}$)。同时, 在丙烯腈分子包裹下, 钙钛矿量子点产生“电子-空穴分离”效应, 有效减少量子点的自吸收。使用该光学膜作为增益介质, 结合DFB光学腔, 我们实现了极低阈值、颜色可调、室温工作的钙钛矿量子点连续激光发射。绿光、红光和蓝光连续激光的阈值分别为15 W/cm^2 、24 W/cm^2 和58 W/cm^2 。本文报道的连续激光阈值比 CdSe 类量子点连续激光的阈值低一个数量级, 为实现低阈值胶体量子点连续激光及其片上集成应用提供了新的思路。

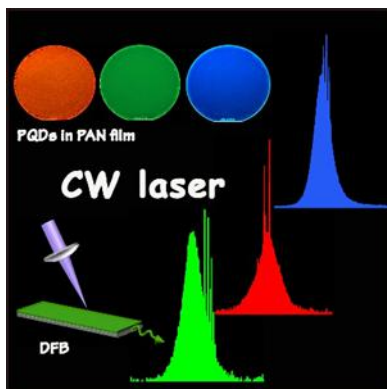


图1: 钙钛矿量子点连续激光

关键词: 钙钛矿量子点; 连续激光; 原位制备

参考文献:

- [1] Zhou Z., Yin B., Michel J., *Light Sci. Appl.* **2015**, 4, 358.
- [2] Zhang F., Zhong H., Chen C. et al, *ACS Nano* **2015**, 9, 4533.
- [3] Zhou Q., Bai Z., Lu W.G., et al, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 9163.

基于等离激元超材料的表面增强基底设计和热点调控

王俊俏*, 陈述, 范春珍, 梁二军

郑州大学物理工程学院, 河南省郑州市高新区科学大道 100 号, 450001

*Email: junqiaowang@126.com

对光与物质之间相互作用的理论和操控, 一直是物理学家梦寐以求的目标, 也是物理学领域当中至关重要的基础性研究课题。当电磁波与具有亚波长特征尺寸的等离激元超材料相互作用时, 会展现出一系列新颖的物理现象和效应, 在光学传感、光催化、非线性光学、光子学元器件、光学成像与隐身等领域具有重要的研究意义和应用前景。

利用等离激元超材料共振单元特殊的近场局域和热点调控, 我们可以实现对不同光谱的增强和调制。例如: 利用三明治超材料结构可以实现宽频段的吸收光谱增强、利用类电磁诱导效应实现色散调控和透射增强、利用Fano共振超材料结构中的暗模式实现表面增强拉曼散射光谱的增强、利用具有多共振效应的等离激元基底实现非线性光谱的增强、利用等离激元超材料实现发光增强等等。

通过对等离激元超材料在增强光谱领域中应用研究, 探究光与超材料相互作用机理, 为高灵敏分子探测、能源利用、纳米光源和显示等提供了借鉴和支撑。

关键词: 表面增强光谱; 热点调控; Fano共振; 等离激元超材料

参考文献:

- [1] Wang, J.; Wu, Y.; Fan, C.; Liang, E.; Li, Y.; Ding P., *J. Phys. Chem. Solids* **2020**, 136, 109125.
- [2] Wang, J.; Zhang, J.; Tian Y.; Fan C.; Mu K.; Chen, S.; Ding, P.; Liang, E. *Opt. Express* **2017** 25, 497-507.
- [3] Zhang, J.; Chen, S.; Wang, J.; Mu, K.; Fan, C.; Liang, E.; Ding, P. *Sci. Rep.* **2018** 8, 740.

分子化学特性对单分子层隧道结中等离激元激发的控制

王涛¹

¹苏州大学功能纳米与软物质研究院，苏州市工业园区仁爱路199号，215123

*Email: wangtao2019@suda.edu.cn ; Phone/fax : 0512-65881159

在单分子层隧道结中，电荷沿着分子骨架隧穿，其中部分隧穿电荷会经历非弹性隧穿过程而激发隧道结金属电极上的等离激元[1,2]。由于分子的化学性质可以极大地控制电荷的隧穿性质[3]，因此它也可以对单分子隧道结中的等离激元激发进行调控。在此次报告中，报告人将介绍单分子层隧道结的制作过程，并展示分子长度、分子能级、分子结构刚性、分子自组装倾斜角等化学性质对等离激元激发的调控作用[1,2]。这类单分子层隧道结，不仅可以用来研究分子的电荷隧穿特性，也可以作为片上可调控的等离激元光源来驱动等离激元集成回路。

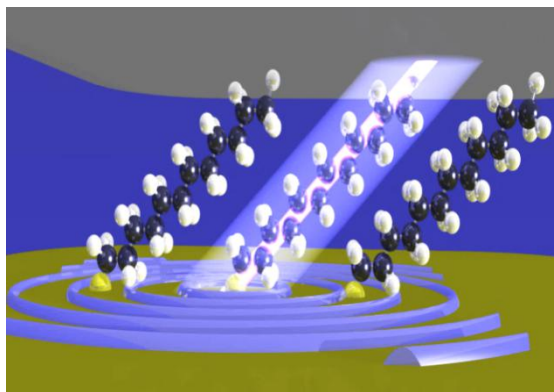


图1：单分子层隧道结中的等离激元激发。

关键词：单分子层；隧道结；等离激元

参考文献：

- [1] T. Wang, W. Du, N. Tomczak, L. Wang, C. A. Nijhuis. *Advanced Science*, **2019**, 6, 1900390.
- [2] W. Du, T. Wang, H. Chu, L. Wu, R. Liu, S. Sun, W. K. Phua, L. Wang, N. Tomczak, C. A. Nijhuis. *Nature Photonics* **2016**, 10, 274-280.
- [3] T. Wang, C. A. Nijhuis. *Applied Materials Today*, **2016**, 3, 73-86.

Ultrafast quasiparticle dynamics in monolayer FeSe/SrTiO₃ and coherent phonon in iridate Sr₃Ir₂O₇ and Dirac semimetal Cd₃As₂

Jimin Zhao

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Email: jmzhao@iphy.ac.cn; Phone/fax : 010-82649503

I will present two works, reflecting double sides of one coin. Solids are composed of electrons and atoms. I will show the ultrafast dynamics of photo-carriers in a superconductor monolayer FeSe/SrTiO₃ [1]; as well as the coherent phonons of a *5d* magnetic correlated material Sr₃Ir₂O₇ [2] and a Dirac semimetal Cd₃As₂ [3]. The physics uncovered thereby is rich, including electron-phonon coupling strength and pseudospin-lattice coupling. Ultrafast optical spectroscopy uncovers the interactions among different degrees of freedoms.

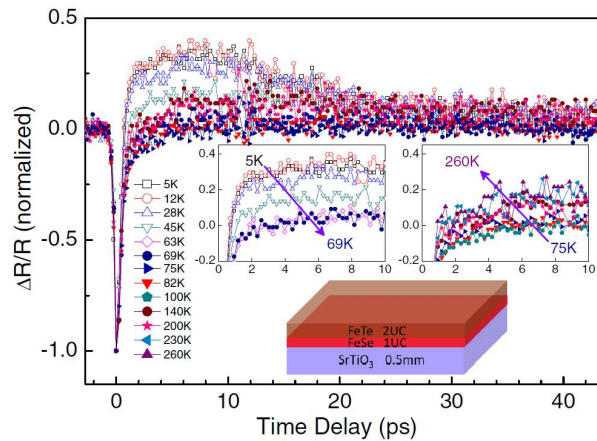


Fig. 1 Ultrafast quasiparticle dynamics in monolayer FeSe/SrTiO₃.

关键词： ultrafast dynamics; coherent phonon; superconductor; correlated material; Dirac semimetal

参考文献：

- [1] Yichao Tian, W. H. Zhang, F. S. Li, Y. L. Wu, Q. Wu, F. Sun, G. Y. Zhou, Lili Wang, Xucun Ma*, Qi-Kun Xue*, **Jimin Zhao***, *Ultrafast Dynamics Evidence of High Temperature Superconductivity in Single Unit Cell FeSe on SrTiO₃*, **PRL** 116, 107001 (2016).
- [2] L. L. Hu, M. Yang, Y. L. Wu, Q. Wu, H. Zhao, F. Sun, W. Wang, Rui He, S. L. He, H. Zhang, R. J. Huang, L. F. Li, Y. G. Shi, **Jimin Zhao***, *Strong pseudospin-lattice coupling in Sr₃Ir₂O₇: Coherent phonon anomaly and negative thermal expansion*, **PRB** 89, 094307 (2019).
- [3] Fei Sun, Q. Wu, Y. L. Wu, H. Zhao, C. J. Yi, Y. C. Yian, H. W. Liu, Y. G. Shi, H. Ding, X. Dai, P. Richard, and **Jimin Zhao***, *Coherent helix vacancy phonon and its ultrafast dynamics waning in topological Dirac semimetal Cd₃As₂*, **PRB** 95, 235108 (2017).

等离子激元驱动稀土掺杂纳米晶体转变

郑海荣, 张正龙, 付正坤

物理学与信息技术学院, 陕西师范大学, 西安, 中国

Email: hrzheng@snnu.edu.cn

稀土掺杂纳米晶体材料作为一种理想的发光中心, 因其发射带窄、覆盖范围广等优势, 被广泛应用于航空显示器、X 射线增感屏, 信息通讯等高科技领域。我们利用单颗粒发光探测技术, 深入研究了单颗粒稀土纳米晶的发光特性, 调控机制, 以及波导传输特性^[1-2]。此外, 具有高质量晶体结构的基质材料是稀土离子发光的重要保障, 但以传统方法获得高品质稀土微纳单晶材料一直是个难题, 其制备过程中苛刻的生长条件, 长时间高温退火处理, 晶体生长不易控制, 产物单分散性差等因素阻碍了这种优异的发光材料在实际中的应用。最近, 我们采用一种简单的方法在可见光照射下成功获得了单晶亚微米颗粒, 且该方法不仅适用于稀土掺杂微纳材料, 而且可用于其他无机纳米材料的快速晶体转变^[3-4]。与传统退火方法进行对比, 借助等离子激元效应仅在的可见光辐照 25ms (~20mW) 的条件下得到的产物, 要比几百度高温退火处理一小时后所得产物的晶体结构和光学特性更优异。利用铕离子的荧光光谱为探针, 揭示了晶体从多晶氟化物到单晶氧化物的转变动力学过程, 以及等离子激元催化的转变机理。

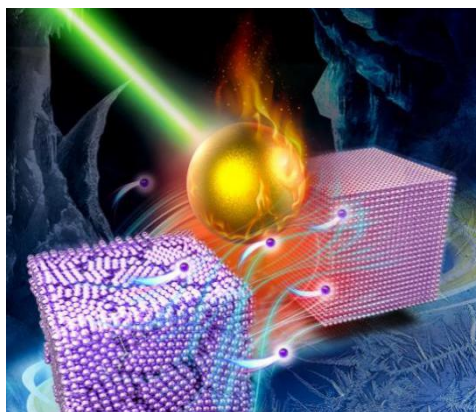


图 1. 等离子激元催化纳米晶体材料转变示意图

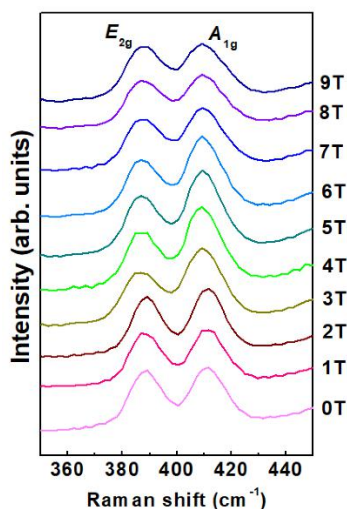
参考文献:

- [1] Gao Wei, Wang Ruibo, Han Qingyan, Dong Jun, Yan Longxiang, and Zheng Hairong, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119: 2349-2355.
- [2] Qingyan Han, Chengyun Zhang, Chi Wang, Zhaojin Wang, Caixia Li, Wei Gao, Jun Dong, Enjie He, Zhenglong Zhang, Hairong Zheng, *Sci. Rep.*, 2017, 7, 5371.
- [3] Chengyun Zhang, Jiangbo Lu, Nana Jin, Liang Dong, Zhengkun Fu, Zhenglong Zhang, Hairong Zheng, *Small*, 2019, 190128.
- [4] Zhenglong Zhang, Chengyun Zhang, Hairong Zheng, Hongxing Xu, *Acc. Chem. Res.*, 2019, DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00224.

低温-磁场拉曼散射研究 MoS₂ 的磁光耦合性质杨洋^{1,*}, 田士兵¹, 黄元¹, 朱恪¹¹ 中国科学院物理研究所, 北京市海淀区中关村南三街 8 号, 100190

*Email: yang.yang@iphy.ac.cn ; Phone/fax : 010-82649501

二维半导体材料 MoS₂ 由于其广泛的应用领域和独特的物理性质, 已经吸引了越来越多研究人员的兴趣 [1]。本文采用显微拉曼散射技术在低温 (4K) - 磁场 (9T) 条件下研究了化学气相沉积 (CVD) 方法制备的单层和少层 MoS₂ 的磁光耦合性质。我们发现拉曼光谱在变化磁场的过程中发生明显变化。尤其是相对于位于 380 cm⁻¹ 附近的 E_{2g}^1 模式, 位于 405 cm⁻¹ 的 A_{1g} 模式的强度随着改变施加磁场强度发生显著的变化。当磁场强度为 4.5T 时, A_{1g} 模式与 E_{2g}^1 模式的强度比值达到最大。这一现象归因于磁场导致的拉曼散射截面的对称性破缺 [2]。此外, 我们发现强度比值出现的磁场并不随 MoS₂ 的层数变化。这说明磁光耦合属于 MoS₂ 的本征物理性质, 并没有层厚依赖性。我们的结果证明拉曼散射是研究二维材料中磁光耦合性质的有效技术手段。

图 1 不同磁场强度下单层 MoS₂ 的拉曼光谱

关键词: 低温-磁场拉曼光谱; 少层 MoS₂; 对称性破缺

参考文献:

- [1] Xiao Huang, Zhiyuan Zeng and Hua Zhang, Chem. Soc. Rev., 42, 1934 (2013)
- [2] Jianting Jia, Anmin Zhang, Jiahe Fan, Yuesheng Li, Xiaoqun Wang, Jiandi Zhang, E. W. Plummer, and Qingming Zhang, PNAS 113, 2349(2016)

Brillouin Scattering Investigation on HTHP Carbon Dioxides

Fangfei Li, Siyang Guo, Jiayu Wang, Xiaoli Huang, Qiang Zhou*

¹State Key Lab of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

*Email: lifangfei@jlu.edu.cn

Under high pressures most molecular solids undergo distinct structural or physical property changes, such as electronic or crystal structure transition, molecular dissociation, and insulator-metal transition and so on. Investigations on the high pressure physical properties play an important role both on fundamental research and fundamental application research of condensed matter. Brillouin scattering consisting in the inelastic scattering of light by the sound waves (or thermal excitation) allows the determination of acoustic velocities and adiabatic elastic moduli in matter, and these data are crucial in many areas of science, such as fundamental physics, geosciences and technology, especially when measured as a function of the density (pressure). With in situ high temperature high pressure (HTHP) Brillouin scattering technique, we investigated the in situ HTHP synchrotron x ray diffraction and Brillouin scattering study on single crystal carbon dioxide (CO₂). Densities, acoustic velocities and elastic moduli of CO₂-I were obtained along different isotherms up to the phase transition boundaries. It was found that CO₂-I transforms to phase III and phase IV at room temperature (at 12.19 GPa) and 580 K (at 10.83 GPa), respectively. All elastic constants and thermal elasticity parameters of CO₂-I were obtained and analyzed using finite-strain theory and thermal equation of state modeling. Elastic anisotropy A is practically independent of pressure along each isotherms and increases from 1.75 to 1.9.

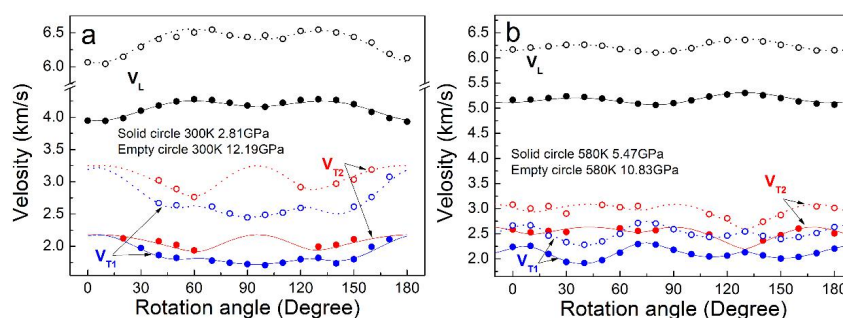


Figure1: Sound velocity variations vs rotation angle in one crystal plane at 300 K and 580 K.

Keywords: HTHP, Brillouin scattering, X-ray diffraction, elastic constants, carbon dioxide

This work was financial supported by the National Key Research and Development Program (No. 2017YFA0403704), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 11474127, 11574112) and National Found for Fostering Talents of Basic Science (No. J1103202).

利用共振拉曼光谱确定一维碳链的光学带隙

石磊^{1,*}, Thomas Pichler²¹中山大学, 广州, 510275²维也纳大学, 维也纳, 1090

*Email: shilei26@email.sysu.edu.cn ; Phone/fax : 18588611004

碳链是一种 sp^1 轨道杂化的新型碳的同素异形体, 具有直接带隙, 并且其带隙随着长度增加而减少; 当长度达到几纳米时即表现出半导体的行为。由于碳链具有特殊的原子宽度的一维结构, 其稳定性很差, 所以一般需要利用化学官能团来稳定碳链。近期, 我们利用碳纳米管为模板来制备并保护一维碳链, 其长度分布从几纳米到几百纳米, 创造了一维碳链的长度世界纪录【1】。为了研究不同长度的一维碳链的光学带隙, 我们利用可调激光波长来测试不同长度碳链的共振拉曼光谱, 从而得到了不同长度一维碳链的光学带隙的大小【2】。我们还发现, 一维碳链的拉曼光谱频率和其光学带隙呈线性关系, 并且斜率和碳链的周围环境无关, 因此未来对于未知的不同形式的碳链, 都可以通过测试其拉曼光谱, 并利用这种线性关系, 从而较为准确地确定其光学带隙。此外, 利用共振拉曼光谱来得到一维碳链的基态和激光态之间的偏移及其振动能阶的确定【3】。

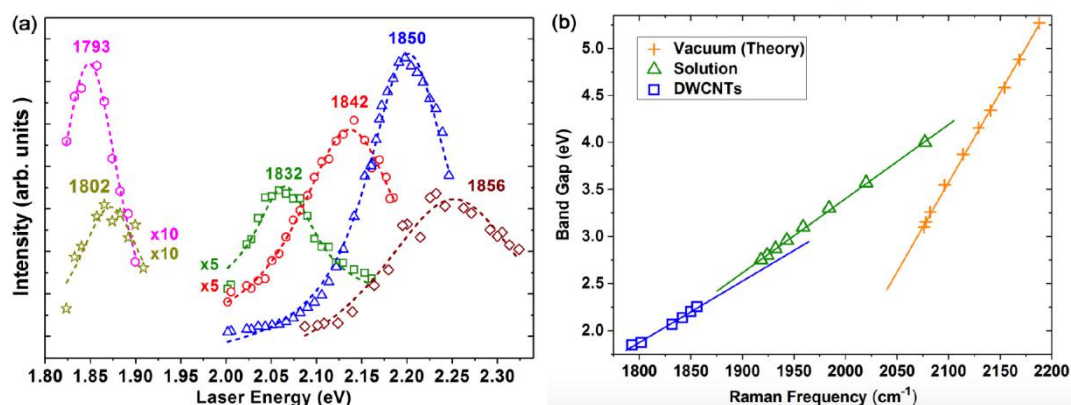


图1: (a) 不同长度碳链的共振拉曼强度; (b) 一维碳链光学带隙和其拉曼光谱频率的关系。

关键词: 拉曼光谱; 一维碳链; 带隙

参考文献:

- [1] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler. *Nature Materials* **2016**, *15*, 634-639.
- [2] L. Shi, P. Rohringer, M. Wanko, A. Rubio, S. Wasserth, S. Reich, S. Cambre, W. Wenseleers, P. Ayala, T. Pichler. *Physical Review Materials* **2017**, *1*, 075601.
- [3] L. Shi, S. Cambre, M. Martinati, W. Wenseleers, T. Pichler, H. Kuzmany. *In preparation* **2019**.

二维材料的拉曼散射旋度反转效应

童廉明^{1*}¹北京大学化学与分子工程学院, 北京, 100871

*Email: tonglm@pku.edu.cn; Phone/fax : 010-62767065

当以圆偏振光作为激发光时, 材料的拉曼散射光也可能为圆偏振光, 且散射光的旋度可能与入射光相同或者相反。已有报道表明, 对于二维过渡金属硫族化合物材料的一阶拉曼散射模式, 其中 A_{1g} 振动模的拉曼散射保持与入射激光一样的旋度, 而 E_{2g}^1 振动模的拉曼散射旋度发生反转, 这由材料的对称性、声子对称性以及拉曼散射过程中的电子/声子相互作用等因素共同决定。我们的工作发现, 在非共振激发下, 材料的 E_{2g} 振动模对应的拉曼散射发生旋度反转, 符合旋度选择定则, 而在激子共振激发时, E_{2g}^1 模的拉曼散射旋度不再完全地发生反转, 即旋度选择定则出现异常。我们在二维层状的 MoS_2 和 WS_2 中都观察到了这一拉曼旋度反转异常效应。我们将这种现象归因于共振激发下参与光子-电子相互作用的电子的波函数成分的变化。此外, 我们进一步地探究了共振激发时温度对 E_{2g}^1 模的旋度反转率的影响, 实验中发现随着温度的降低, 旋度反转率也降低。这种变化行为可能是由于温度的变化引起了电子能带结构的变化, 进而改变了参与拉曼散射过程的电子的波函数成分。

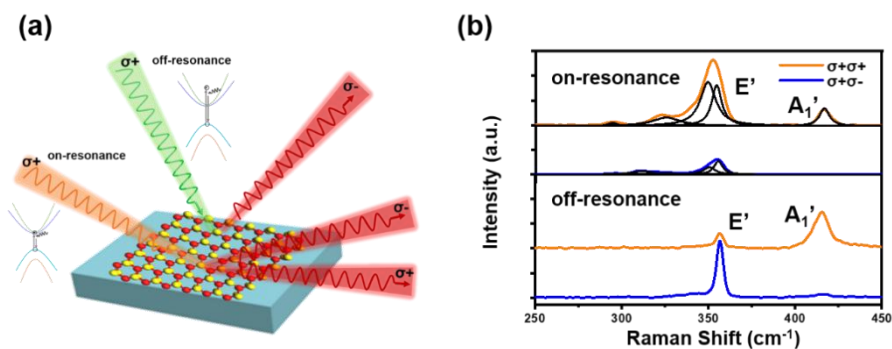


图1: WS_2 在共振与非共振激发下的 (a) 旋度反转异常示意图 (b) 旋度分辨拉曼光谱

关键词: 二维材料; 拉曼光谱; 旋度; 共振

参考文献:

- [1] Chen, S.; Zheng, C.; M S. Fuhrer; Yan, J. *Nano Lett.* **2015**, 15, 2526.
- [2] Yuki Tatsumi; Tomoaki Kaneko; Riichiro Saito. *Phys. Rev. B.* **2018**, 97, 195444.

新型半导体 SERS 材料

杨勇, 杨莉莉, 彭宇思, 单玉凤, 黄政仁

中国科学院上海硅酸盐研究所

E-mail: yangyong@mail.sic.ac.cn

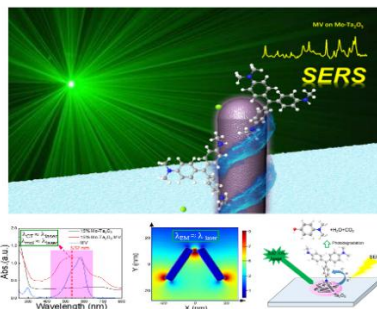


图 1. 半导体 SERS 统一共振增强理论示意图;

表面增强拉曼散射 (SERS) 作为一种高灵敏度的无损、快速分析技术, 在表面科学、光谱学、化学分析、生物探测等领域有着广泛的应用前景, 它利用衬底材料的电磁增强和(或)化学增强效应实现衬底上探针分子增强的拉曼信号探测。贵金属 Ag、Au 等纳米结构常用作 SERS 衬底, 其中“热点”效应起到关键作用, 可以实现探针分子 $10^3 \sim 10^{14}$ 的拉曼信号增强。然而贵金属衬底在化学稳定性、“热点”的构建、长波段激光激发下灵敏度不高、以及循环使用等方面还存在严重的不足与缺陷。事实上, 探索新型、高性能的非金属基底一直是 SERS 技术中最重要的研究方向之一。利用半导体特殊的物理化学特性可以克服贵金属衬底的诸多应用缺陷, 但是半导体本身 SERS 活性较差, 难以实现高灵敏度的 SERS 传感。

本工作提出了一种“统一共振”策略用于优化半导体的 SERS 灵敏度, 以实现三个准共振拉曼效应: 即通过计算及能带工程优化分子-半导体电荷转移 CT 过程中引起的共振激发 λ_{CT} , 通过缺陷工程对半导体的等离子体激元 LSPR 频率进行调控并优选半导体电磁增强 EM 波段 λ_{EM} , 多参数调制至激发波长谐振态以多维度提高半导体 SERS 材料灵敏度。

采用这一“统一共振”策略成功地发现一种新型的半导体 SERS 衬底材料-Ta₂O₅。采用水热法制备的 Mo 掺杂的 Ta₂O₅ 纳米棒 SERS 衬底 (Mo-Ta₂O₅) 对探针分子 methyl violet (MV) 的检测极限为 9×10^{-9} mol/L, 其增强因子 EF 达 2.2×10^7 , 并且优于目前报道大多数半导体 SERS 衬底。这项作为设计新型超灵敏半导体 SERS 衬底提供了一种经济有效的思路与途径。

同时采用该战略发掘了另一种新型半导体 SERS 活性衬底材料 Nb₂O₅, 可以显著增强生物医药领域染料分子的拉曼信号, 实现高灵敏检测。研究发现, Nb₂O₅ 在 633 和 780 nm 激光激发下, 探测亚甲基蓝染料的 SERS 增强因子高达 10^7 以上, 检测下限可达 10^{-6} mol/L 水平。Nb₂O₅、Ta₂O₅ 纳米材料有望作为一种新型半导体 SERS 材料, 取代贵金属, 在生物化学、表面科学、光谱学和化学分析检测领域发挥其巨大应用潜力。

关键词: 半导体纳米材料; SERS;

参考文献:

- [1] Lili Yang, Yusi Peng, Yong Yang,* et al., *Advanced Science*, 2019, 201900310
- [2] Yufeng Shan, Jianjun Liu, Yong Yang,* et al., *npj Computational Materials* 2017, 3, 11.
- [3] Huakang Yu, Yusi Peng, Yong Yang,* Zhiyuan Li, *npj Computational Materials*, 2019, 5:45.

Plasmonic metal-organic frameworks for surface-enhanced Raman scattering

郑广超^{1*}, Jorge Perez-Juste², 洪梅³, Sara Bals⁴, Luis M. Liz-Marzan^{5,*}

¹ 物理工程学院, 郑州大学, 郑州 450001, 中国

² CINBIO, Campus Universitario Lagoas- Marcosende, 36310 Vigo, Pontevedra, España

³ 化学生物学与生物技术学院, 北京大学深圳研究生院, 深圳, 518000, 中国

⁴ EMAT-University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, Antwerp, Belgium.

⁵ CIC biomaGUNE, Bionanoplasmonics Laboratory, San Sebastián, 20014, Spain.

*Email: gczheng@zzu.edu.cn; Phone/fax : 17620453396

摘要:

金属-有机骨架化合物 (metal-organic frameworks, MOFs) 由于其比表面积大、孔径均一等优点, 在催化、光学、电学等领域引起了广泛的关注。最近, 基于MOFs的形貌控制研究其性能的形貌依赖性是一个热点。众所周知, 表面活性剂能够很好的控制晶体纳米颗粒的形貌。在这里, 我们设计了一种利用双表面活性剂, 十六烷基三甲基溴化铵 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 和三羟甲基氨基甲烷 (tris(hydroxymethyl)aminomethane, TRIS), 来有效的控制MOFs的形貌[1]。另外, 单一的金属纳米颗粒包覆在MOFs当中形成的核-壳结构能够有效的提高该等离激元MOFs在催化过程中的稳定性和选择性。我们发展了一种不依赖与金属纳米颗粒形貌、组分、尺寸的等离激元MOFs的制备方法。同时, 由于等离激元纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应, 等离激元MOFs还可以通过利用表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 研究了MOFs孔径的灵活性[2]。

关键词: 等离激元MOFs; 孔径灵活性; 表面增强拉曼散射

参考文献:

[1] Zheng GC; de Marchi S.; Lopez-Puente V.; Sentosun, K. *et al.*, *Small*, 2016, **12**, 3935-3943.

[2] Zheng GC; Chen Z.; Sentosun K.; Perez-Juste I., *et al.*, *Nanoscale*, 2017, **9**, 16645-16651.

介电微球腔阵列光散射调控技术——从刚性衬底到柔性穿戴

闫胤洲¹

¹北京工业大学，激光工程研究院，北京 100124

*Email: yyan@bjut.edu.cn ; Phone/fax : 010-67393017

介电微球光学微腔在全光谱范围内具有低损耗的同时，兼具有光子纳米射流、光学回音壁模式以及定向天线等介观光场调控效应，在纳米粒子探测、荧光增强、增强拉曼光谱、光学超分辨成像等领域得到了广泛关注。本报告详细介绍了介电微球腔阵列对荧光及拉曼两种光散射过程的调控作用机制。通过在刚性衬底上构建介电微球腔阵列，分别实现了高质量宽禁带半导体薄膜紫外荧光增强及固态材料的增强拉曼光谱，全面阐述了微球腔聚焦效应、抗反射限光效应、光学回音壁谐振、定向天线效应以及衬底结构对光散射的增强通道，展示了及介电微球增强结构的环境适应性。之后，通过制备介电微球腔阵列/表面等离激元复合结构，分别实现了2个数量级的宽禁带半导体薄膜紫外荧光增强以及1个数量级的SERS拉曼检测极限提高。随着近年来个性化器件需求的不断提高，具有柔性、可延展、生物兼容的光电子器件得到广泛关注，尤其在柔性高效发光器件和POC领域具有广阔的应用前景。通过将介电微球腔与柔性有机薄膜结合，构建了柔性骨架/刚性微球阵列结构，实现了半导体量子点柔性薄膜3个数量级的发光增强以及混白光量子点复合柔性薄膜的高效发光增强；在增强拉曼光谱中，实现了三维结构表面拉曼痕量检测，揭示了柔性骨架对微球腔阵列光散射调控的影响，为高效可穿戴光电器件及POC现场无标记快速诊断技术的相关应用提供了新思路。

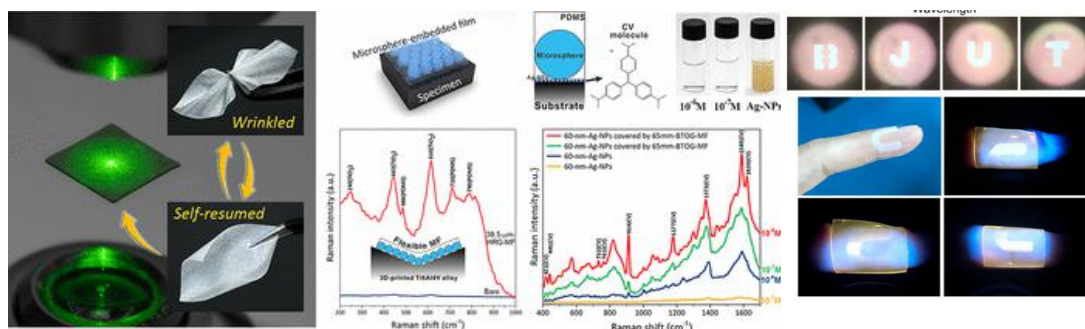


图1: 柔性基于介电微球腔阵列光散射增强衬底

关键词: 介电微球腔阵列；柔性可穿戴；光散射调控；荧光增强；增强拉曼光谱

参考文献:

- [1] Y. Yan, et al. *Advanced Optical Materials*, Under review.
- [2] Y. Yan, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 2017, 32896-32906.
- [3] Y. Yan, et al. *Optics Express*, 27, 2019, 15399-15412.
- [4] Y. Yan, et al. *Optics Express*, 25, 2017, 6000-6014.
- [5] Y. Yan, et al. *Applied Optics*, 57, 2018, 7740-7749.

基于表面特异性反应的拉曼探针构建

蔡彦嫔, 卫程华, 胡森、宣彤, 高赞, 邵菲, 郭小玉, 吴一萍, 应叶,

文颖, 杨海峰*

(资源化学教育部重点实验室, 资源化学教育部国际联合实验室, 上海市分子影像探针和传感器高校重点实验室, 上海师范大学化学系, 上海 200234, email:hfyang@shnu.edu.cn)

发展生物标志物、病毒和食品添加剂的快速传感分析方法是实现 POCT(Point-of-Care Test)和食品安全相关现场检测的迫切技术需求。策略之一,是在稳定的表面增强拉曼基底上修饰特异性反应层,可构建针对性的拉曼探针,有利于提高方法选择性。对金或银纳米粒子表面,进行基于表面反应体系的功能化,制备了多种高选择性的拉曼探针,检测了 RNA 型高致病性流感病毒、尿路感染标志物亚硝酸根、神经递质多巴胺、结肠癌标志物等体系,表现出良好的传感应用前景。如图 1 所示例,构筑了 Au@MIL-101 金属有机框架修饰的 SERS 基底,实现了粉丝中的乌洛托平的拉曼快速分析。

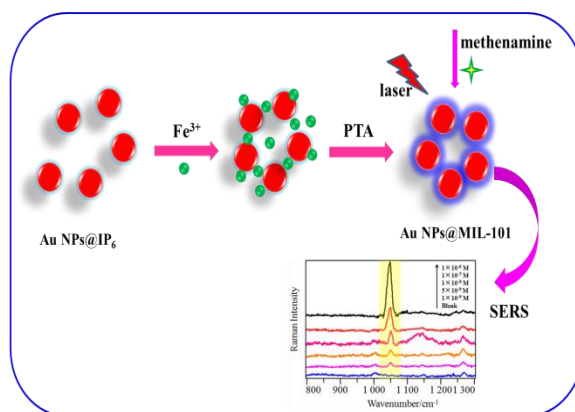


Figure 1. Core-shell Au@Metal-Organic-Framework for Promoting Raman Detection of Methenamine

关键词: 拉曼, 表面功能化, 拉曼探针

致谢

感谢国家自然科学基金委的基金支持 (No. 21475088)

参考文献

- [1]Wang N, Wen Y, Wang Y, Zhang R., Zhang X., Xiong D and Yang H. Journal of Materials Chemistry. **2010**, 20, 2317-2321
- [2]Wei C, Liu X, Gao Y, Wu Y,* Guo X, Ying Y, Wen Y, and Yang H * Analytical Chemistry., 2018, 90 (19), 11333–11339

不同 pH 条件下金的氧还原机理的探究

田景华*, 于海洋, 刘姣, 李晓凤, 张天珩, 杨瑞枝*

苏州大学能源学院, 能源与材料创新研究院, 江苏省, 苏州市, 215006

E-mail: jhtian@suda.edu.cn, Li@xmu.edu.cn, yangrz@suda.edu.cn

随着社会和经济的不断发展, 人类对能源的需求也随之猛烈增长。而传统的化石能源有着不可再生和环境污染等缺陷, 因此, 清洁的可再生能源的开发与发展迫在眉睫[1]。电化学氧还原反应(ORR)是燃料电池和金属空气电池等储能和转换系统的关键步骤。由于 ORR 一直存在着反应迟缓的动力学等问题, 因此一直被认为是金属空气电池和燃料电池技术的主要问题之一。在影响 ORR 性能的诸多因素中, pH 值一直有着不可忽视的重要影响。然而对其的研究却一直停留在传统的电化学研究和理论研究上, 由于直观证据的缺乏, pH 对于 ORR 过程的影响机理一直难以充分解释。

在本篇研究中, 我们通过旋转圆盘(RDE)、循环伏安法(CV)与原位表面增强拉曼光谱技术(in-situ SERS)联用对粗糙化的金电极在不同 pH 的电解液(0.1 M KOH, 0.1 M NaClO₄, 0.1 M HClO₄)中的 ORR 过程进行表征, 探究了粗糙化金电极在不同 pH 下的 ORR 机理, 并在此基础上提出了 pH 对粗糙化金电极 ORR 过程的影响的机制。图 1 为粗糙化金电极在碱性电解液中的原位电化学 SERS 图。

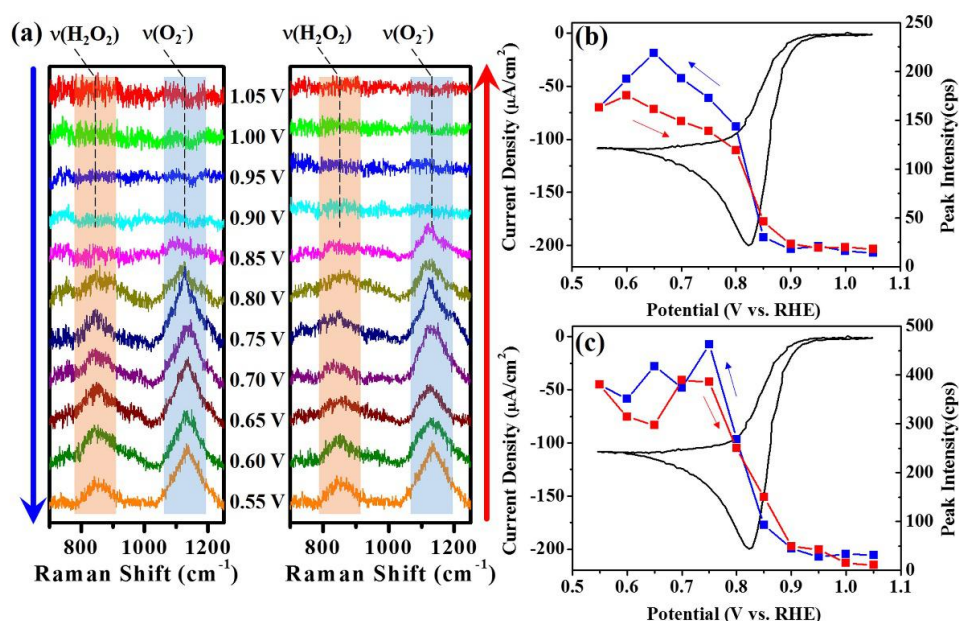


图1: (a)在O₂饱和0.1 M KOH溶液中, 粗糙化金电极的电化学原位SERS光谱。(b)和(c)分别为 $\nu(\text{O}_2^-)$ 和 $\nu(\text{H}_2\text{O}_2^*)$ 峰强随电位的变化(蓝色为负扫, 红色为正扫), 黑色线是扫速为1 mV/s的CV图。

关键词: 氧还原; 金电极; SERS

参考文献:

[1] N. Armaroli, V. Balzani, Angew. Chem., Int. Ed. 2007, 46, 52.

纳米酶表面增强拉曼基底的研究

宋薇*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: weisong@jlu.edu.cn ; Phone/fax : 043285168473

纳米酶催化剂近年来发展迅速, 引起了不同领域包括材料、化学、生物学、医学等学科的广泛研究兴趣。与天然酶相比, 纳米酶比表面积大, 表面活化中心多, 催化活性和催化效率大大增强, 并且纳米酶具有性质稳定、易于制备、成本低、可重复使用、环境耐受性强、绿色安全等优点, 其在催化研究领域不断取得新的成果。表面增强拉曼散射(SERS)是一种超灵敏的分子检测手段, 是研究分子的表面特性和分子与基底表面相互作用的有力工具。利用SERS技术以纳米复合酶作为新型催化剂, 可以在原位-动态环境条件下研究催化表界面和反应中间体(如自由基等), 对催化剂表面的分子转化催化过程进行指纹谱学监测, 间接获得对生物分子、重金属离子等SERS高灵敏检测。我们构筑了一系列兼具类酶催化活性和SERS活性的纳米酶SERS基底, 利用SERS及其他技术研究了类酶催化过程中分子的反应动力学过程, 提出了SERS研究纳米酶的动力学模型, 探讨了其类酶催化机理, 并将其应用于多种有机分子及生物分子的超灵敏检测中, 如图1 [1-4]。

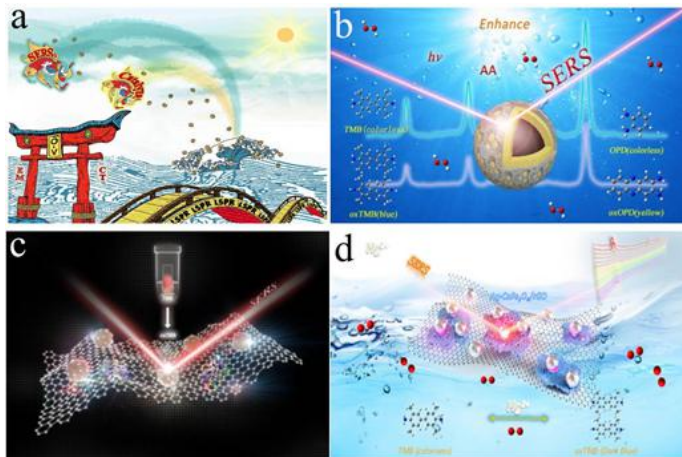


图1: (a) 氧空位对 MnCo_2O_4 纳米管 SERS 及催化活性影响与 SERS 催化动力学模型的建立; (b) 磁性 MOF 材料 SERS 基底构筑及其光诱导增强催化研究示意图; (c) $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料用于糖尿病患者指纹上血糖 SERS 检测示意图; (d) $\text{Ag}-\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ 类氧化物酶纳米复合材料用于比色和 SERS 双重检测 Hg^{2+} 示意图。

关键词: 表面增强拉曼; 纳米酶; 类酶催化

参考文献:

- [1] Ma, X.; Song, W. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 25726.
- [2] Guo, Y.; Song, W. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 19074.

液相界面拉曼分析中的分子吸附问题初探

苏梦可, 刘洪林*

合肥工业大学食品与生物工程学院, 合肥, 230009

* Email: liuhonglin@hfut.edu.cn

贵金属表面与待测分子间的亲和性会影响待测分子在纳米间隙(即等离激元热点)中的定位, 很大程度上影响表面增强拉曼散射(SERS)的增强效果。比如, 由于缺乏能与贵金属表面相互作用的有效官能团, 多环芳烃等非吸附性分子的定量和灵敏SERS检测仍然面临巨大挑战。如何促使此类分子足够接近贵金属表面, 一直是SERS分析中的关键科学问题。液相界面稠密纳米阵列, 比固相表面粗糙金属结构和溶液随机颗粒聚集体, 更具可调谐性、自有序性、多相可及性等优势; 而液相界面的分子物种吸附行为和富集规律, 与SERS近场效应的信号增强密切相关, 是液相界面拉曼分析的重要课题之一。我们发现, 0.1 ppm苯并芘分子在氯仿/水界面纳米阵列(PML)上产生的SERS信号, 比10 ppm苯并芘在传统固相衬底表面纳米阵列上产生的SERS信号强10倍以上, 克服了苯并芘分子与金属表面亲和性对SERS增强的限制。有趣的是, UV-Vis吸收光谱测量结果表明, 液/液界面纳米阵列对苯并芘分子并没有吸附或富集行为。同时, 我们研究了吸附分子和非吸附分子在液相界面纳米阵列上的SERS信号变化规律, 区分了不同吸附性分子SERS增强机理。在多重检测中, 发现吸附分子和非吸附分子之间、非吸附分子和非吸附分子之间, 均可产生竞争性的SERS信号强度变化。电场仿真计算结果表明, 液/液界面纳米阵列产生了双相可及的非对称性热点, 其中氯仿相的电场增强强度大于水相。我们推测双相可及热点的产生和氯仿提供的疏水环境是成功检测四种常见多环芳烃(苯并芘、芘、蒽和菲)的两个重要原因, 其中它们的检出限均达到10 ppb, 符合国家标准。目前, 我们小组利用PML-SERS技术, 已成功实现多种植物和动物油脂中一种或两种多环芳烃的同时检测分析, 具有良好的稳定性。水/油界面纳米阵列的构建、机理和应用为高效实用化SERS技术的发展研究提供了新的突破方向。这些跨越液-液界面的多通道传感和微尺度反应动力学跟踪等应用, 表明此类软界面可应用于合成化学、纳米技术、环境与工业安全等与多液体系统相关的广泛领域。

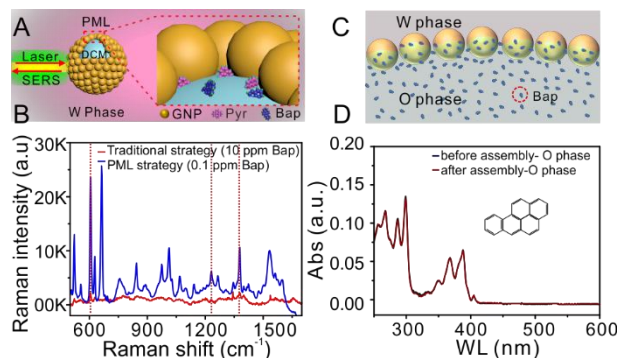


图1: (A) PML组装及SERS检测示意图; (B) PML和传统基底检测苯并芘的SERS光谱图; (C) 苯并芘在氯仿/水界面的未吸附示意图; (D) PML组装前后有机相中苯并芘的UV-Vis吸收光谱图。

关键词: 液相界面; 纳米阵列; 表面增强拉曼; 分子吸附; 多环芳烃

参考文献:

- [1] Tian, L.; Su, M.; Yu, F.; Xu, Y.; Li, X.; Li, L.; Liu, H.; Tan, W. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 12.
- [2] Su, M.; Li, X.; Zhang, S.; Yu, F.; Tian, L.; Jiang, Y.; Liu, H. *Ana. Chem.* **2019**, *91*, 2288-2295.

富集型 SERS 检测方案及分子传感

方吉祥*, 尤红军, 张东杰, 郝锐

西安交通大学, 电子信息与工程学院, 西安 710049

*Email: E-mail: jxfang@mail.xjtu.edu.cn ; Phone/fax: +86-82668150

表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术涉及到光-纳米材料-分子复杂的三体相互作用。在过去的十几年间, 研究人员集中的研究了光与纳米结构相互作用的基本科学问题, 同时也制备了诸如纳米间隙、纳米尖刺及纳米孔等多种贵金属热点结构¹⁻⁵。然而, 到目前为止, 对于小散射截面及弱吸附分子的SERS检测仍然面临巨大的挑战, 导致SERS技术在不同类型分子检测中灵敏度差别巨大, 不同领域应用效果良莠不齐。当前, 如何提高对低SERS活性分子的检测灵敏度仍然是SERS技术的关键问题之一。

目前商用的溶胶聚沉检测方案, 由于沉淀速度很快 (通常几十秒), 弱吸附分子不可能快速的吸附到贵金属纳米颗粒表面。因此, 这一本质缺陷导致该技术对于一些弱吸附分子很难奏效。而对于具有固定衬底的图形化SERS芯片, 待测分子与纳米结构的吸附过程也难以满足商用化的现场快速检测的应用要求。例如把芯片浸入待测分子溶液来吸附分子, 达到吸附平衡所需时间较长 (通常~小时)。而如果把待测分子滴到芯片表面, 其干燥过程, 很容易由于‘咖啡环’效应而导致分子分布不均⁶。而且, 对于很多具有精细结构的图形阵列衬底, 相对于大面积的图形表面, 实际的热点所占的面积仅占很小的比例, 在超低浓度检测中, 也不利于分子扩散到热点区域, 从而导致灵敏度的降低。当前, 如何高效的把待测分子在空间上局域化到等离激元热点区域仍然是提高SERS检测灵敏度至关重要的问题。因此, 我们呼吁加深对分子与纳米结构表面相互作用基本科学问题的理解。

在我组最近的工作中, 我们提出了两种分子富集型的SERS检测方案, 一种是基于轻质漂浮微球和超滑移衬底策略的分子富集方法 (如图1a所示)⁷, 另一种是基于毛细作用的分子富集方法 (如图1b所示)⁸。通过两种方法, 待测分子都能高度的局域化到空间上很小的区域, 从而显著的提高其SERS检测灵敏度。通过前一种方法的双颗粒策略, 我们获得了结晶紫 (CV) 分子在 10^{-14} M 100%的检出率。通过后一种方法, 我们获得了CV分子在 10^{-12} M 100%的检出率。两种方法均具有极强的实用性, 在基于SERS技术的现场、快速、便携式分子检测方面具有重要应用前景。

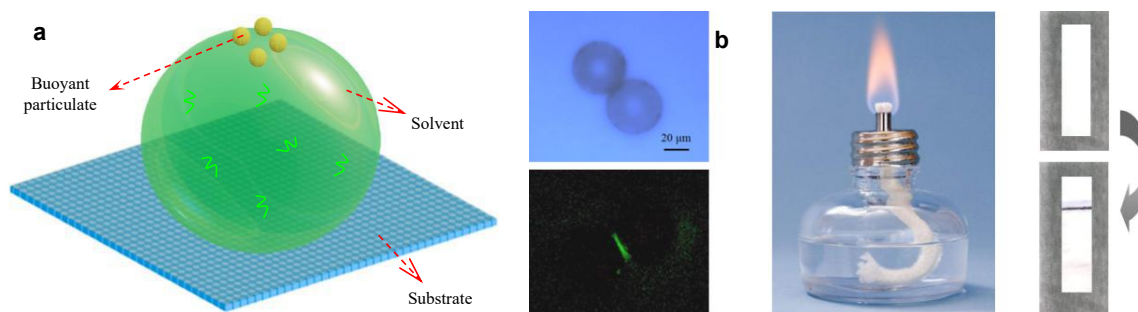


图 1 基于轻质微球/超疏水滑移表面及毛细作用的富集浓缩型SERS检测策略

关键词: SERS; 轻质微球; 毛细力; 富集浓缩

参考文献:

- [1] J. X. Fang J*, L. L. Zhang, J. Li, L. Lu, C. S. Ma, S. Chen, Z. Y. Li, Q. H. Xiong, H. J. You, Nat. Com. 2018, 9:521.
- [2] Z. Liu, Z. B. Yang, B Peng, C. Cao, C. Zhang, H. J. You, Q. H. Xiong*, Z. Y. Li*, J. X. Fang*. Advanced Materials, 2014, 26(15), 2431-2439
- [3] C. Ma, Q. Q. Gao, W. Hong, J. Fan, J. X. Fang*, Advanced Functional Materials, 2017, 27(2), DOI: 10.1002/ adfm.201603233
- [4] J. X. Fang, S. Y. Du, S. Lebedkin, Z. Y. Li, R. Kruk, M. Kappes, H. Hahn, Nano Lett. 2010, 10, 5006.
- [5] C.F. Tian, C. H. Ding*, S. Y. Liu, S. C. Yang, X. P. Song, B. J. Ding, Z. Y. Li*, J. X. Fang*, ACS Nano, 2011, 5 (12), 9442-9449
- [6] D. J. Zhang D, H. J. You H, L. Yuan, R. Hao, T. Li*, J. X. Fang*. Anal Chem. 2019, 91, 4687-4695.
- [7] R. Hao, H. J. You*, J. X. Fang*, Submitted
- [8] D. J. Fang, L. Q. Peng, X. L. Shang, W. X. Zheng, H. J. You, T. Xu, B. Ma, B. Ren*, J. X. Fang*, Submitted

基于微流控液滴的表面增强拉曼光谱检测方法研究

徐章润^{1,*}

¹ 东北大学分析科学研究中心, 辽宁沈阳, 110819

*Email: xuzr@mail.neu.edu.cn

表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 由于其高的灵敏度、丰富的特征指纹信息、不损伤样品等优势, 可实现单细胞和单分子水平的分析, 已被广泛应用于分析化学和生物医学等领域。构建高灵敏度、高重现性和集成化的SERS分析方法是研究热点之一。微流控液滴作为稳定的微反应器, 具有尺寸均一、混合速度快、传质和传热效率高等特点, 在材料合成、生物和化学分析等方面具有广泛的应用前景。因此, 结合微流控液滴和SERS技术, 构筑SERS基底以及基于液滴的定量分析方法, 对探索肿瘤生理活动、临床药物开发、催化机理等具有十分重要的科学意义。

本研究基于微流控液滴芯片, 制备了海藻酸钠凝胶微粒和聚乙二醇二丙烯酸酯凝胶微粒, 该探针具有稳定性好、SERS灵敏度高的优点, 可以实现定量监测肿瘤微环境pH值、血清中抗肿瘤药物及Fenton催化反应。另外, 利用微流控液滴平台, 集成样品混合、在线分离和SERS检测等步骤, 建立了快速定量检测血清中抗肿瘤药物和游离DNA的分析方法。

关键词: 微流控液滴; 凝胶微粒; 表面增强拉曼光谱

参考文献:

- [1] Yue, S.; Sun, X.T.; Wang, N.; Wang, Y.N.; Wang, Y.; Xu, Z.R.; Chen, M.L.; Wang, J.H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 39699.
- [2] Zhang, W.S.; Wang, Y.N.; Wang, Y.; Xu, Z.R. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2019**, *283*, 532.

SERS 揭示界面性能可逆调控新机制：分子取向变化

杨士宽^{1,*}, 刘悦¹, 赵丽研¹¹ 浙江大学材料科学与工程学院, 浙大路 38 号, 310027

*shkyang@zju.edu.cn ; Phone/fax : 0571-88276137

界面特性（如浸润性和斥液性）在众多领域有重要应用，尤其是在液体、热和分子操纵领域。经过百万年的进化，自然界中很多生物具备了特有的界面特性，著名的例子是超疏水的荷叶表面和猪笼草的超滑斥液表面。破译自然界的密码使我们能够模仿出具有优异界面特性的材料/结构。然而，现有制备方法往往需要多个复杂步骤。另一方面，倘若能杂交具有不同界面特性的物种，将能获得功能更加强大的界面。考虑到离子型表面活性剂分子具有亲水的无机头部和疏水的有机尾巴，我们在十二烷基硫酸钠和硝酸银水溶液中，采用一步电沉积方法制备了银的多孔膜。制备出的银膜展示出超亲水/油特性，出乎意料的是酒精处理后，银膜立即变成了超疏水。我们尝试了25种常见挥发性有机溶剂，均能实现超亲水到超疏水的转变。有趣的是，超疏水的银膜放到水中通电以后可以变回到超亲水状态。这个超亲水-超疏水可逆转变可以实现十多次（图1a）。受猪笼草启发设计的润滑液浸渍表面（SLIPS）在多个领域展示出应用前景，但需要对粗糙衬底做复杂的亲水/疏水修饰以便能够锁住水/油润滑液[1,2]。电沉积的银膜既可以锁住水实现斥油（SLIPS1, 图1b），也可以锁住油实现斥水（SLIPS2, 图1c）。超亲水-SLIPS1-超疏水-SLIPS2-超亲水形成一个复杂的回路，可以实现多次循环。这个复杂循环包含了荷叶表面的超疏水性和猪笼草的超滑斥液性，使该表面在防伪、液滴操纵、集水和油水分离等领域具有广阔应用前景。

SERS实时原位监测证实，可逆超亲水-超疏水的转变来源于锚定在银膜上的十二烷基硫酸根取向的可逆变化，这是一种实现界面性能可逆调制的新机制。该工作强调SERS的单分子检测能力有望在功能界面状态监控和设计领域发挥重要作用。以上结果投稿到*Science Advances*上，在修改之中[3]。

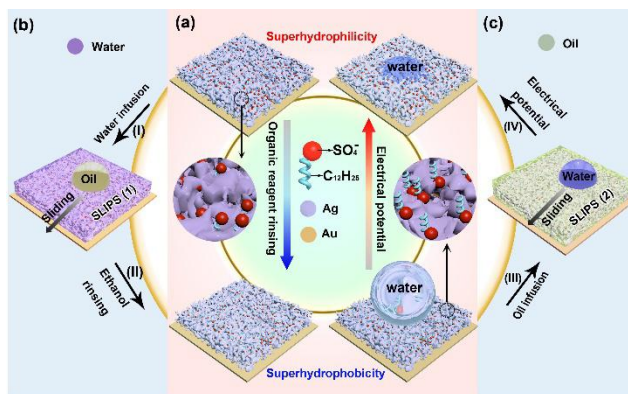


图1：电沉积银膜的界面可调性能及SERS监测揭示的分子转动新机制。

关键词：SERS；界面特性；润滑液浸渍表面（SLIPS）

参考文献：

- [1] Wong, T.; Kang, S.; Tang, S. K. Y.; Smythe, E. J.; Hatton, B. D.; Grinthal, A.; Aizenberg, J. *Nature* **2011**, 477, 443-447.
- [2] Yang, S.; Dai, X.; Stogin, B. B.; Wong, T. *PNAS* **2016**, 113, 268-273.
- [3] Liu, Y.; Zhao, L.; Lin, J.; Yang, S. *Sci. Adv.* **2019**, in revision.

SERS 快检中的基础科学问题初探

刘国坤^{1,*}, 谢丽芳¹, 卢江龙¹, 周志明¹,

邹义松³, 王昕², 任斌³, 田中群^{3,*}

¹ 厦门大学环境与生态学院, 厦门, 福建, 361005

² 厦门大学化学化工学院, 厦门, 福建, 361005

*Email: guokunliu@xmu.edu.cn

近年来, 借助于拉曼光谱仪的小型化和微型化, 表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术已经从实验室技术逐渐发展成为一种现场快检技术, 有望在迫切需要现场快速检测工具的食品安全、环境监测、国防和公共安全等领域得到广泛应用。SERS技术本质上是一个表面技术, 为此我们将基于近10年的应用研究工作基础, 从化学作用的角度, 剖析SERS领域尚待解决的一些基本科学问题。

1. 如何形成有效SERS热点。由于SERS增强主要源于电磁场增强, 因此对于溶胶体系, 通常使用无机盐作为团聚剂以形成与激发波长相匹配的具有高电磁场增强能力的团聚体。然而, 仅有团聚并不够, 只有当目标物和SERS热点间存在有效近距离相互作用时, 方能实现目标物的高灵敏检测。我们结合相关体系研究, 探讨通过选择合适的团聚剂来提高目标分子和SERS热点间的有效作用。我们也发现SERS增强的“第一层”效应显著影响目标物的检测灵敏度。

2. 准确可靠的SERS定量分析一直是SERS领域的热点和痛点问题, 迄今尚未能得到有效解决。目前, 大部分工作都聚焦于提高电磁场增强的稳定性, 包括: a) 重现可靠的(溶胶或固态)SERS基底的制备; b) 内标法消除热点区域的电磁场增强的高度不均匀性。然而, 不同浓度下, 由于目标分子与基底的相互作用方式, 如表面吸附构型、吸附位点等将发生改变, 从而可能影响定量分析结果。通过对比多种目标物在不同浓度下的吸附行为, 我们发现低浓度下大部分体系符合Langmuir吸附等温模型, 因此定量的线性范围仅局限于有限浓度范围内; 对于一些体系, 即便在较低浓度下, 也可能存在多种吸附构型, 加大了SERS定量分析的难度。

总之, SERS的实际应用研究拓展, 不仅仅是SERS基础研究的外延, 同时也反推并促进SERS机理的深入分析和理解。

关键词: SERS; 有效SERS热点; 定量分析

高灵敏毒品 SERS 检测方法研究

杨良保

中国科学院合肥物质科学研究院

本报告基于课题组三维 SERS 热点矩阵理论, 和液/固、液/液界面纳米阵列热点的可控构筑, 揭示了目标分子在热点间隙捕获、富集、信号输出机制等前期研究基础之上, 开展基于表面增强拉曼光谱技术的便携式毒品快速检测体系研究, 形成涉毒案件现场样品前处理模块, 研制基于贵金属纳米材料的 SERS 增强芯片, 建立常见毒品毒物 SERS 光谱数据库, 进行智能识别与光谱仪系统集成。实现对人体唾液、尿液和毛发毒品的快速检测与鉴定, 为各类涉毒案件的快速处置提供 SERS 解决方案、技术与设备支撑。

半导体 SERS 材料的结构调控

赵志刚^{*}, 从杉¹, 王振², 陈志刚²

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123

*Email: zgzhao2011@sinano.ac.cn ; Phone : 15995423583

摘要:

表面增强拉曼散射 (SERS) 通常仅在金、银、铜等贵金属的粗糙表面才具有高活性, 即需依赖贵金属表面电磁增强的“热点”效应, 基底选择有限; 且实际应用中这种精细调制的材料结构易受环境因素干扰, 稳定性差强人意。因此, 探索新型、高性能的非金属基底一直是SERS技术中最重要的研究方向之一, 尤其近年来半导体化合物被证实具有SERS活性, 其丰富的种类与化学组成引起人们极大的兴趣。通常认为金属材料中以电磁增强为主, 而半导体化合物表面化学增强则起决定作用; 正因为机制不同, 半导体材料用作SERS基底的设计应遵循完全不同于现有的贵金属材料的研究理念。我们基于化学增强机制, 通过半导体氧化物中的氧缺陷、表面修饰、填隙离子插入等组成结构调制方式实现其SERS性能的大幅提升。

关键词: 导体氧化物; SERS; 化学增强; 电荷传输

参考文献:

- [1] Cong, S.; Wang, Z.; Gong, W. B.; Chen, Z. G.; Lu, W. B.; Lombardi, J. R.; Zhao, Z. G. Electrochromic semiconductors as colorimetric SERS substrates with high reproducibility and renewability. *Nat. Commun.* 10, 678. 2019.
- [2] Zheng, Z. H.; Cong, S.; Gong, W. B.; Xuan, J. N.; Li, G. H.; Lu, W. B.; Geng, F. X.; Zhao, Z. G. Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation. *Nat. Commun.* 8, 1993, 2017.
- [3] Cong, S.; Yuan, Y. Y.; Chen, Z. G.; Hou, J. Y.; Yang, M.; Su, Y. L.; Zhang, Y. Y.; Li, L.; Li, Q. W.; Geng, F. X.; Zhao, Z. G. Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies. *Nat. Commun.* 6, 7800, 2015.

壳层隔绝纳米粒子增强系列光谱 (SHINE-X)

李剑锋*

厦门大学化学化工学院, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn; Phone/fax: 0592-2186192

表面增强拉曼光谱 (SERS) 可提供分子的指纹结构信息, 同时具有极高的表面检测灵敏度, 故在痕量分析中具有广阔的应用前景。然而, 长期研究表明, 仅有少数金属 (Au、Ag、Cu 等) 在具有特定粗糙表面或纳米结构的情况下才可获得较高的 SERS 增强, 极大地限制了 SERS 在实际体系中的应用。针对这一长期瓶颈, 我们提出并建立了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS)。^[1]在 SHINERS 中, 通过在 Au 纳米粒子外极薄的惰性 SiO₂ 壳层, 利用内核 Au 纳米粒子产生极强的光电场百万倍增强附近待测物质的拉曼信号, 同时借助 SiO₂ 壳层隔绝 Au 内核对信号的干扰, 从而可实现各种表面上痕量物质的直接检测。在此基础上, 进一步建立了单晶电化学 SHINERS 新方法, 确定了析氢反应中 Au 单晶电极界面水分子构型及其变化规律; 实现了 Pt、Cu 等单晶表面氧还原、CO₂ 还原、CO 氧化等反应过程的原位光谱分析, 捕获了不同单晶表面反应中间物种 (HO₂*、OH*、O₂* 等) 的直接光谱证据, 并结合 DFT 理论计算, 阐明了氧化还原反应的分子机理。同时, 进一步发展了 SHINERS 卫星策略, 实现了实际纳米催化反应过程的原位拉曼研究, 揭示反应的构效关系。

另一方面, 我们还将壳层隔绝模式拓展至其它等离激元增强光谱。借助壳层隔绝模式所独具的非接触和距离精确可调等优势, 发展了壳层隔绝纳米粒子增强荧光光谱 (SHINEF), 实现了上万倍的荧光增强, 远高于传统的表面增强荧光。利用 SHINEF, 获得了单个分子的荧光发射光谱, 并同时观测到了相互关联的单个分子的拉曼和荧光信号, 揭示了谱学分析中电子能级和分子结构的实时演变信息。同时, 我们将壳层隔绝模式用于针尖增强质谱、针尖增强拉曼和荧光光谱, 将质谱的空间灵敏度从微米级大幅提升至纳米级, 将针尖增强拉曼光谱拓展至溶液体系, 并在单张针尖增强光谱图中同时获得了分子的荧光和拉曼信号。

我们也致力于拉曼光谱在实际生活中的应用。结合便携/手持拉曼光谱仪, 发展了适于公共安全、环境安全、食品安全等领域的表面增强拉曼光谱现场快检方法, 数十秒便可完成 ppb 级别的痕量毒害物质的多靶标快速现场检测, 并获得相关部门高度认可。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱; 能源分析; 中间物种; 快检分析

参考文献:

- [1] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* **2010**, *464*, 392.
- [2] Li, C. Y.; Le, J. B.; Wang, Y. H.; Chen, S.; Yang, Z. L.; Li, J. F.; Cheng, J.; Tian, Z. Q. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 697.
- [3] Dong, J. C.; Zhang, X. G.; Briega-Martos, V.; Jin, X.; Yang, J.; Chen, S.; Yang, Z. L.; Wu, D. Y.; Feliu, J. M.; Williams, C. T.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 60.

通过拉曼散射进行原位构型指认的理论研究

段赛^{1*}

¹复旦大学化学系, 上海, 200438

*E-mail: duansai@fudan.edu.cn; Phone: 13651803475

表面吸附物的原位构型控制着界面的性质, 对其准确无误的指认是理性设计功能化表面不可或缺的一环。通过高精度的理论模拟和实验测量光谱相比较从而指认吸附物的原位结构是实现这一目标的标准做法。在本次报告中, 我将通过几个例子介绍我所在的研究组在这方面的一些结果以及由此提出的一些理论模型的发展。具体包括:

- (1) 通过传统的簇模型方法研究不同电位下水在 Au(111)表面的吸附, 提出负电位下存在水 S-Type 的特殊结构[1]。
- (2) 提出从周期性边界条件的结构模拟中截取簇模型的改进方法, 得到了 DMAB 在表面的高精度拉曼光谱, 证实了 PATP 在表面上的反应[2]。
- (3) 发展了完全基于周期性边界条件的准解析方法计算表面单分子拉曼光谱, 指认了 4,4'-连吡啶分子在金分子筛中随电极之间距离变化的构型以及 4-氯代异腈苯在 Au(111)和 Pt(111)面上不同的吸附构型[3,4]。
- (4) 提出键矢量位移法研究一氧化碳自组装膜的表面拉曼光谱, 利用一氧化碳的探针效应阐明了一种新的纳米结构生长机制一起 Pt@Pd@Au 三元纳米粒子高电催化活性的原因[5,6]。
- (5) 建立了共振拉曼成像理论, 利用共振拉曼成像技术指认了 H₂TBPP 在 Ag(111)上的吸附构型以及实现了对顺反异构的偶氮苯在 Au(111)面上不同吸附构型的区分[7,8]。

关键词: 拉曼散射; 原位构型; 模型发展; 理论模拟

参考文献:

- [1] Sai Duan, De-Yin Wu, Xin Xu, Yi Luo, and Zhong-Qun Tian. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, *114*, 4051–4056.
- [2] Sai Duan, Yue-Jie Ai, Wei Hu, and Yi Luo. *J. Phys. Chem. C*. **2014**, *118*, 6893–6902.
- [3] Wei Hu, Sai Duan, Guangping Zhang, Yong Ma, Guangjun Tian, and Yi Luo. *J. Phys. Chem. C*. **2015**, *119*, 28992–28998.
- [4] Wei Hu, Sai Duan, Yujin Zhang, Hao Ren, Jun Jiang, and Yi Luo. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32389–32397.
- [5] Sai Duan, Ping-Ping Fang, Feng-Ru Fan, Ian Broadwell, Fang-Zu Yang, De-Yin Wu, Bin Ren, Christian Amatore, Yi Luo, Xin Xu, and Zhong-Qun Tian. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5441–5449.
- [6] Sai Duan, Yong-Fei Ji, Ping-Ping Fang, Yan-Xia Chen, Xin Xu, Yi Luo, and Zhong-Qun Tian. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4625–4633.
- [7] Sai Duan, Guangjun Tian, Yongfei Ji, Jiushu Shao, Zhenchao Dong, and Yi Luo. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9515–9518.
- [8] Zhen Xie, Sai Duan, Guangjun Tian, Chuan-Kui Wang, and Yi Luo. *Nanoscale* **2018**, *10*, 11850–11860.

表界面化学 SERS 检测及在合成化学中的应用

谢微

先进能源材料化学教育部重点实验室, 南开大学化学学院, 天津, 300071

*Email: wei.xie@nankai.edu.cn

表界面化学是多相催化的核心部分, 对其进行跟踪检测对于理解表界面反应机理具有不可替代的作用。表面增强拉曼光谱 (SERS) 具有灵敏度高、表面选择性强、分子结构信息丰富等优点, 可以从一个比较独特的视角研究表界面化学过程, 在过去的几年时间中实现了对各种表界面催化的原位检测¹⁻³。然而SERS检测比较依赖于对于金属表面具有较强吸附作用的分子, 而由于这些分子难以从固体表面脱附, 人们并不希望在实际催化体系中出现对表面有强吸附作用的分子。为了拓展SERS的研究范围, 更好地利用SERS来研究和发展表界面化学, 我们初步尝试了将检测与实际反应分开的研究方法。

首先我们将待研究的反应模型化, 使用带有巯基的反应物分子进行SERS原位检测。然后将SERS研究中得到的规律和原理应用于实际反应, 即不带有巯基等强吸附作用基团的分子反应中, 在实际反应中验证SERS检测的结果。结果显示, 带巯基化合物的反应同不带巯基分子的反应规律基本相同, 可以用SERS原位检测的结果来指导提升实际催化体系中催化剂的活性⁴, 甚至发现新的催化反应⁵。这表明SERS未来可以在物质合成和能源转化领域发挥更加重要的作用。

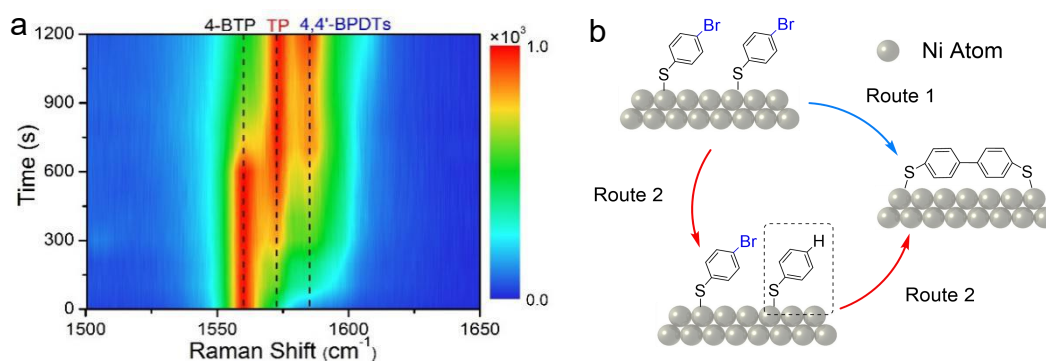


图1: a) 镍金属表面C-C偶联反应在不同反应时间的SERS谱图; b) 通过SERS谱图得出的两种可能反应路径。

关键词: 表面增强拉曼光谱 (SERS); 表界面化学; 原位检测; 纳米催化

参考文献:

- [1] Li, J. F.; Zhang, Y. J.; Ding, S. Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z. Q. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5002.
- [2] Xie, W.; Herrmann, C.; Kömpe, K.; Haase, M.; Schlücker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19302.
- [3] Xie, W.; Schlücker, S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7570.
- [4] Zhao, Y. R.; Du, L. L.; Li, H. X.; Xie, W.; Chen, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1286.
- [5] Li, Y. L.; Hu, Y. F.; Shi, F. X.; Li, H. X.; Xie, W.; Chen, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9049.

表面等离子激元调控及催化研究

张正龙, 郑海荣

物理学与信息技术学院, 陕西师范大学, 西安, 中国

Email: zlzhang@snnu.edu.cn; hrzheng@snnu.edu.cn

表面等离子激元由于其优异的光场局域性, 被认为是克服传统硅基电子器件局限性最有潜力的解决方案。如何精确控制大规模信号传输区域, 以及如何降低信号在传输过程的能量损耗是基于表面等离子激元器件急需解决的问题。这里展示了一种原子级平滑的三角形异构波导, 其不仅具有可控的多通道的传输而且具有相对较长的传输长度。结合实验和计算的近场及远场分布, 研究了二维表面等离子激元的激发以及传输特性^[1]。此外, 利用金属表面等离子激元共振的热和催化作用, 以一种简单的方法在可见光照射下成功实现了纳米晶体转变, 且该方法适用于多种无机纳米材料的快速晶体转变。这不仅为获得高品质单晶微纳材料提供一种新方法, 而且解决了传统制备过程中苛刻的生长条件, 长时间高温退火处理, 晶体生长不易控制, 产物单分散性差等技术瓶颈^[2-3]。

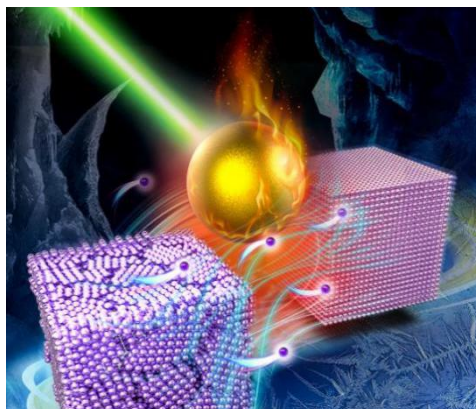


图 1. 等离子激元催化纳米晶体材料转变示意图

参考文献:

- [1] Tingting Zhang, Chi Wang, Huan Chen, Chengyun Zhang, Zhenglong Zhang, Yurui Fang, Hairong Zheng, *Adv. Opt. Mater.*, 2019, DOI: 10.1002/adom.201900930
- [2] Chengyun Zhang, Jiangbo Lu, Nana Jin, Liang Dong, Zhengkun Fu, Zhenglong Zhang, Hairong Zheng, Plasmon-Driven Rapid In Situ Formation of Luminescence Single Crystal Nanoparticle, *Small*, 2019, 190128.
- [3] Zhenglong Zhang, Chengyun Zhang, Hairong Zheng, Hongxing Xu, *Acc. Chem. Res.*, 2019, DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00224.

复杂样品表面增强拉曼光谱快速检测前处理方法研究进展

李攻科*, 陈正毅, 张卓旻, 胡玉斐

中山大学化学学院, 广州, 510275

*Email: cesgkl@mail.sysu.edu.cn ; Phone/fax : 020-84110922/020-84115107

表面增强拉曼光谱 (SERS) 具有指纹谱识别能力且检测速度快等优点在快速检测领域受到广泛关注, 但消除复杂样品基体的干扰是实现SERS快速检测的关键。本文综述了快速检测样品前处理技术研究现状, 针对复杂样品构建了微型热吹扫捕集装置、微阵列气膜分离装置及微气膜分离环炉装置, 开展了复杂样品系列SERS快速检测方法研究。

1. 研制了一种微型热助吹扫捕装置, 通过此装置可将易挥发或可转化为易挥发待测物与基体杂质分离, 经过重吸收或衍生化处理后转化成具有强SERS响应的物质从而进行SERS检测。装置的设计采用流体动力学模拟仿真优化, 降低死体积。研制的装置针对工业废水中具有SERS响应的苯硫酚、面粉中不具有SERS响应的甲醛、生活污水中可转化为挥发物的硫离子和酒精中难以衍生化的甲醇, 成功建立了相应的SERS快速检测方法, 样品前处理过程和SERS检测总耗时小于16 min, 方法的回收率为80.9%-110.0%, 与标准方法检测结果吻合。

2. 研制了一种微型阵列气膜分离装置, 该装置通量高, 且具有良好的基体消除能力, 可同时处理96个样品。待测物分子通过此装置气化处理后透过分离膜被吸收液吸收, 经衍生化处理后可进行SERS检测。装置的设计采用流体动力学模拟仿真优化, 通过模拟计算样品管内的死体积百分比和膜表面气流穿透相对速率, 获得最优样品管高度 (10 mm) 和接收液体积 (80 μL)。将优化的装置应用于尿液样品中乙醛和尿蛋白、蔬菜水果中农药残留四聚乙醛和福美双的SERS检测, 建立了SERS快速检测方法, 回收率为82.0%-123.3%, 与标准方法检测结果吻合。微型阵列气膜分离装置具有多通道, 一次处理96个样品仅需要45min。

3. 集气膜分离、环炉富集和SERS原位检测于一体, 研制了微型气膜分离环炉富集前处理装置, 该装置将分离、富集和SERS检测一体化, 进一步提高灵敏度。通过此装置, 气化的待测物分子经过气膜分离、衍生化处理转化成具有强SERS响应的待测物后, 经过环炉加热引发的咖啡环效应富集在环线上进行SERS原位快速检测。优化了咖啡环成环条件, 边缘处经浸润疏水化后的膜成环效果明显且SERS信号均一, RSD为6.7%。研制的装置应用于唾液中硫化氢和尿液中肌氨酸SERS检测, 硫化氢和肌氨酸的检出限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 和5.0 $\mu\text{g/L}$, 实际样品检测的回收率为89.5-120.0%, 与LC-MS/MS方法检测结果吻合。

关键词: 复杂样品; 表面拉曼增强光谱; 快速检测; 样品前处理.

参考文献:

- [1] Chen, Z.Y.; Li, G.K.; Zhang, Z.M. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(17):9593-9600.
[2] Chen, Z.Y.; Li, G.K.; Zhang Z.M. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1065 : 29-39.

*基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos.21675178、21775167、21575167和21976213) 和广东省食品安全重点领域研发计划 (No.2019B020211001) 资助。

基于反应型纸基芯片的酒品特征气味分子 SERS 即时检测

李丹*, 段化珍, 马亚丹

上海应用技术大学, 上海市奉贤区海泉路 100 号, 201418

*Email: dany@sit.edu.cn

本研究发展一种基于顶空进样和纸基传感芯片联用技术, 可实现二氧化硫(SO_2)比色法和表面增强拉曼光谱(SERS)双传感检测(Fig.1)。该纸基传感器具有特征的600 nm紫外吸收峰并呈现深蓝色, 当加入 SO_2 后会诱导卡尔-费休反应, 导致其表面褪色且产生明显的SERS信号, 因此, 该纸基传感器不仅可用于 SO_2 的比色传感器, 还可作为一种高灵敏SERS基底用于 SO_2 分析检测。基于顶空进样和纸基传感器的比色法和SERS分析在实际酒样 SO_2 的检测结果与传统Monier-Williams法分析结果吻合较好。

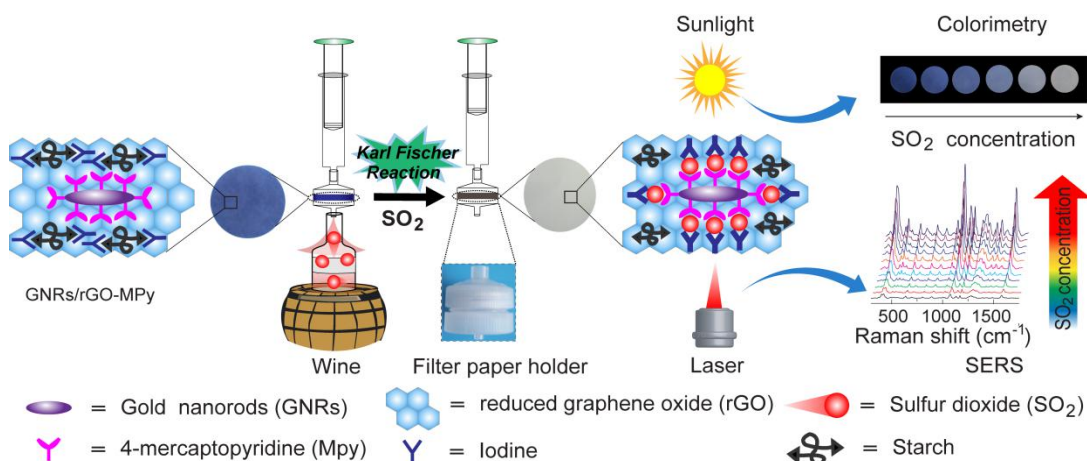


Fig.1 Schematic illustration of the HS-PAD procedure and its dual-modal sensing of SO_2 in wine.

关键词: 二氧化硫; 分析检测; 表面增强拉曼光谱; 纸基传感芯片

参考文献:

- [1] Li, D.; Duan, H. Z.; Ma, Y. D.; Deng, W. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 5719-5727.
- [2] Zhang, Q. M.; Li, D.; Cao, X. K.; Gu, H. X.; Deng, W. *Anal. Chem.* **2019**, doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02106
- [3] Li, D.; Ma, Y.; Duan, H.; Deng, W.; Li, D. *Biosen. Bioelectron.* **2017**, *99*, 389-398.

构筑有效热点实现高灵敏 SERS 检测

朱利^{12*}, 陆辉¹², 崔一平¹²

¹东南大学先进光子学中心, 南京市四牌楼2号, 210096

²东南大学电子科学与工程学院, 南京市四牌楼2号, 210096

*Email: li-zhu@seu.edu.cn; Phone/fax : 025-83792470/ 025-83790201

“热点”，即具有极强电磁场的空间局域，在拉曼增强中扮演了重要的角色。落入“热点”的少量分析物分子的SERS信号占据了整个测量的SERS信号的很高比例。因此，很多研究者致力于发展具有大量热点的SERS基底，以提高SERS检测的灵敏度。然而，分析物分子并不容易落入“热点”。为了解决分析物难以进入“热点”的问题，我们提出了两种解决方案。一种是基于微流混合器的“热点”占据策略（Mixer-assisted “hot spots” occupying, MAHSO），通过超快微流混合器使分析物分子均匀地吸附在每一个纳米颗粒表面，吸附了分析物的金属纳米颗粒在微流道壁沉积，形成固相SERS基底，而分析物自然地处于相邻的金属纳米颗粒之间，即“热点”中。该方法不仅具有高灵敏性，而且可实现生物大分子构象变化的原位研究。此外，我们提出一种吸附-收缩方式，利用具有热缩性质的SERS基底预先吸附分析物，加热缩减金属纳米颗粒间隙，即将分析物预置于“热点”中，再通过加热调控“热点”尺寸，以获得最大的拉曼增强。该方法的检测能力达到单分子水平，可实现复杂环境中污染物的超灵敏检测。

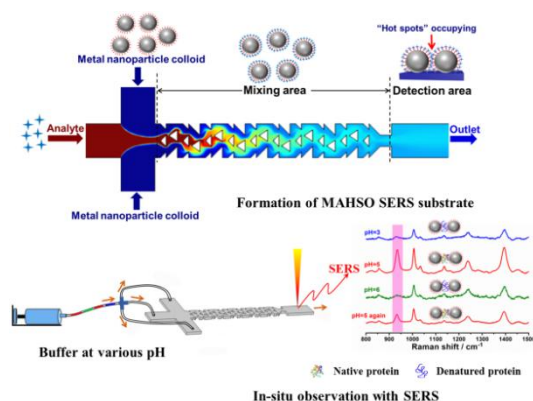


图1： MAHSO SERS基底的形成及原位检测应用

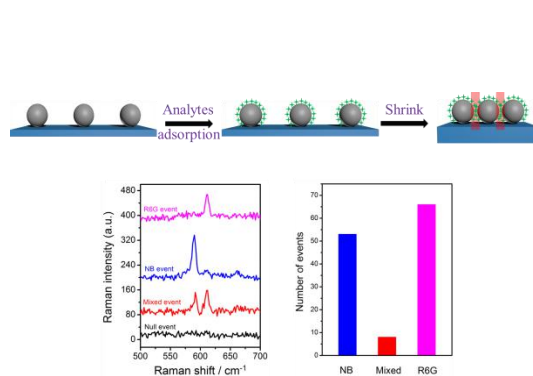


图2：收缩-吸附SERS基底形成及单分子检测

关键词：SERS热点；超快微流混合器；吸附-收缩；原位研究；痕量检测

参考文献：

- [1] Lu, H.; Zhu, L.; Zhang, C.; Chen, K.; Cui, Y. *Anal. Chem.* **2018**, 90, 4535.
- [2] Chen, K.; Lu, H.; Sun, M.; Zhu, L.; Cui, Y. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, 132, 338.
- [3] Lu, H.; Zhu, L.; Zhang, C.; Wang, Z.; Lv, Y.; Chen, K.; Cui, Y. *RSC Adv.* **2017**, 7, 8771.

纳米粒子膜-单晶金片耦合体系中热点效应的研究

孙莹, 姚建林*

苏州大学, 材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*Email: jlyao@suda.edu.cn; Phone/fax: 0512-65880359

表面增强拉曼光谱由于具有极高的表面灵敏度而广受关注。粗糙金属表面不同区域的信号并不相同, 绝大多数的信号由少数占据热点区域的分子贡献。因此, 对于热点效应的深入研究有助于进一步理解 SERS 增强机理^[1]。

本文以金纳米粒子膜-单晶金片耦合体系为模型, 研究激发波长对热点效应的影响。该模型中存在两种热点耦合模式, 即粒子-粒子间隙模式和粒子-平面间隙模式^[2]。为了将这两种热点位置处的信号区分, 我们设计了双探针分子策略, 即在粒子膜和单晶金片上修饰不同的分子。通过两种分子相对强度 ($I_{\text{PNTP}}/I_{\text{MBA}}$, PNTP 修饰在金片上, MBA 修饰在粒子膜上) 的变化, 反映热点的形成和转移。如图 1 所示, 当激发波长由 785 nm 变成 638 nm 时, PNTP/MBA 相对强度增加, 由此表明, 此时热点较多地从粒子-粒子之间转变为粒子-平面。因此, 借助双探针分子策略, 可以直观考察金属耦合体系中热点在不同耦合模式中的分布情况。从而可以通过选择合适的波长, 精确获得不同表面的分子信息。

其他金属种类、介质环境、波长等条件等对热点效应的影响, 正在进一步研究之中。

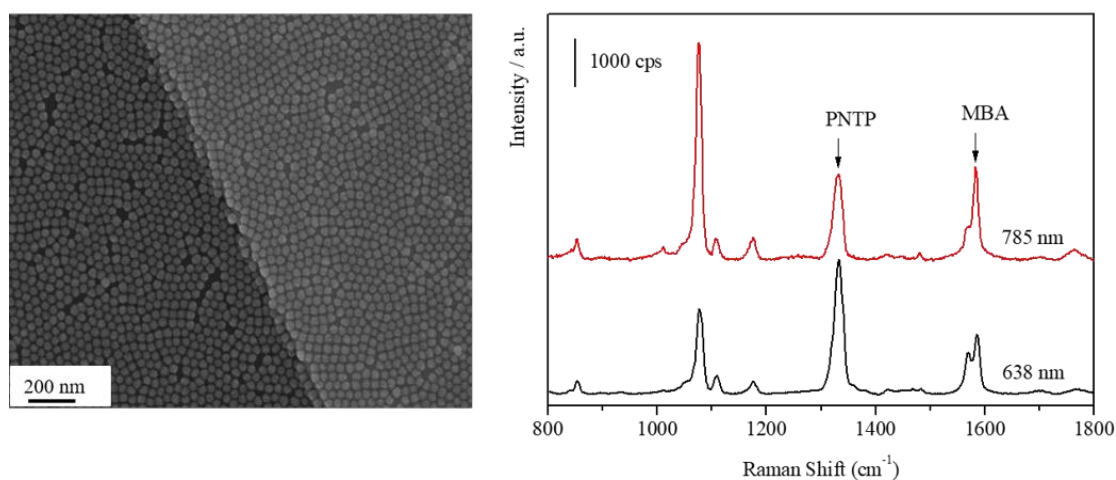


图 1 金纳米粒子膜-单晶金片的 SEM 图以及不同激发波长下的 SERS 光谱

关键词: 耦合体系; 热点; 单晶金片; 金纳米粒子膜

参考文献:

- [1] Fang Y.; Seong N. H.; Dlott D. D. *Science*, **2008**, 321, 388-392.
- [2] Wang, X.; Li, M. H.; Meng, L. Y.; Lin, K. Q.; Feng J. M.; Huang T. X.; Yang Z. L.; Ren, B. *ACS nano*, **2014**, 8, 528-536

对氨基苯磺酰胺在银表面的吸附和 SERS 光谱的理论研究

沈晓茹¹, 庞然¹, 刘国坤¹, 吴德印^{1*}, 田中群¹

(1 厦门大学化学化工学院化学系电化学研究所, 福建 厦门, 361005)

*Email: dywu@xmu.edu.cn

拉曼光谱是基于拉曼散射效应的振动光谱学检测方法。拉曼散射能用于分子的定性、定量分析以及分子的结构表征, 是获得分子指纹信息并用于分子识别的有力手段。1974年, Fleischmann等发现在粗糙银电极表面可以获得吸附吡啶分子的拉曼信号¹, Van Duyne等人研究发现这种信号在表面上被增强了百万倍, 并把这种现象称为表面增强拉曼光谱(SERS)²。

磺胺类药物作为一类重要的抗生素药物, 已被广泛应用了数十年, 是预防牛、猪和家禽等的感染性疾病和促进生长的有效抗菌药物³。目前, 磺酰胺作为磺胺类药物, 其制备占制药工业较大份额⁴。其中对氨基苯磺酰胺(PABS)是磺胺类抗生素中最为基本的分子, 发展对 PABS 检测方法的研究受到广泛关注。

研究中发现在碱性条件下 PABS 分子的 SERS 光谱与常规拉曼光谱相比发生了显著的变化⁵。为揭示该现象的本质, 我们采用密度泛函理论就对氨基苯磺酰胺分子(PABS)拉曼谱图(如图 1i)和在碱性条件下 SERS 谱进行了分析发现吸附 PABS 的拉曼谱不能解释文献观测的 SERS 光谱。基于理论分析结果, 我们提出 PABS 在碱性条件下可能发生表面催化偶联反应, 生成芳香偶氮化合物。其反应为芳香偶氮二聚体, 理论计算其拉曼光谱与实验谱⁵较好地吻合(如图 1ii)。

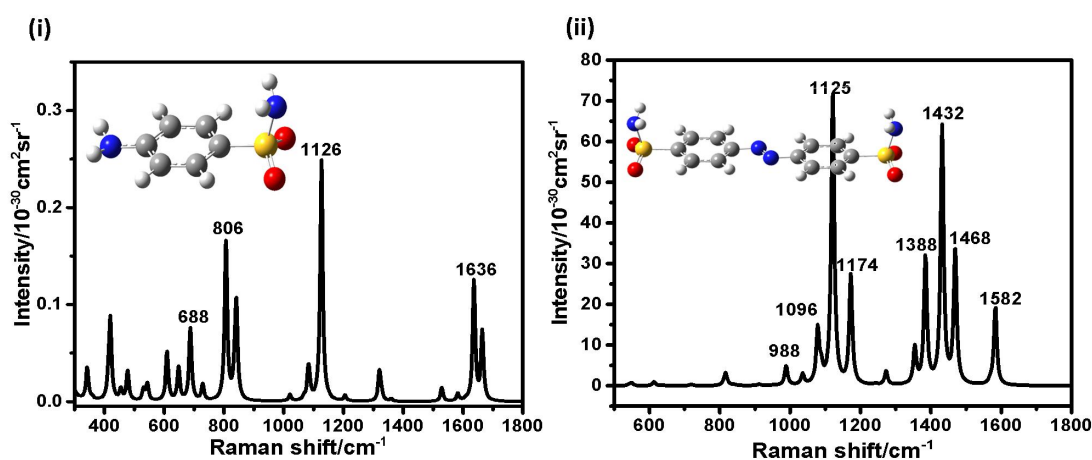


图 1. (i) PABS 的拉曼光谱;(ii)PABS 相应偶氮化合物的拉曼光谱

致谢: 感谢国家科技部 (Y2018YFC1602802)和自然科学基金(21703183,21533006,21373172)资助

关键词: 对氨基苯磺酰胺; 密度泛函理论; 表面增强拉曼光谱; 银; 表面催化偶联反应

参考文献

1. Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J., *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26 (2), 163-166.
2. Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P., *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84 (1), 1-20.
3. Sainz-Díaz, C. I.; Francisco-Márquez, M.; Soriano-Correa, C., *J. Pharm. Sci.* **2018**, 107 (1), 273-285.
4. Panicker, C. Y.; Hassan, F.; Varghese, H. T., et al., *Int. J. Chem. Sci.* **2010**, 8 (1), 29-40.
5. Zhu, X.; Wang, N.; Zhang, R., et al., *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40 (12), 1838-1843.

透明柔性胶带包覆 AuNPs/ITO 基底应用于农药 SERS 光谱分析

邱琼, 代瑞红, 刘晓琳, 张峰, 曹晓卫*

(上海师范大学化学与材料科学学院, 上海 200234)

摘要: 从复杂样表面有效提取目标分析物对于将表面增强拉曼散射(SERS)光谱技术的实际应用具有重要意义。本文利用兼具透明性和粘合性的普通胶带与具有良好 SERS 活性的沉积在铟锡氧化物导电玻璃(ITO)表面的金纳米粒子阵列(AuNPs)相复合作为 SERS 基底, 提出了一种应用于果蔬表面农药残留的 SERS 光谱快速检测方法。采用柔性胶带将分析物从实际的样品表面方便快捷地提取到作为 SERS 基底的金纳米粒子阵列(AuNPs/ITO)上, 通过简捷的“粘贴, 剥离和再粘贴”的过程直接提取水果和蔬菜表面的农药残留, 如福美双等, 实现对果蔬表面农药残留的 SERS 光谱快速检测。这能够为相关检测技术的建立提供有益的信息。

关键词: 表面增强拉曼散射光谱; 胶带; 福美双; 金纳米粒子; 电沉积

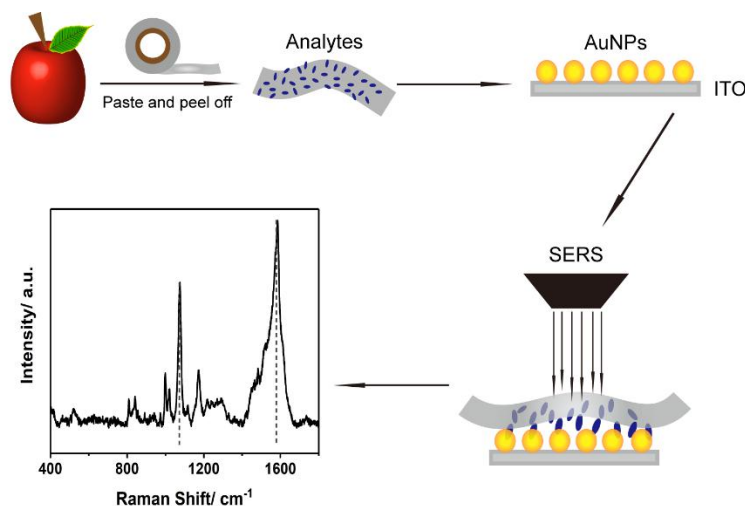


图 1. 用于果蔬表面农药残留检测的 Tape-SERS 方法的示意图

Fig 1. Schematic diagram of the Tape-SERS method for pesticide residue detection on fruits and vegetables

参考文献:

- [1] FAN M., ANDRADE G. F. S., BROLO A. G. A Review on the Fabrication of Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Their Applications in Analytical Chemistry [J]. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 693(1-2): 7-25.

三维 SiO₂-Ag 多孔结构的制备及对挥发性有机物 (VOCs) 的检测

张茂峰^{1*}, 刘雍凯², 王雅茹¹, 付硕², 叶诚¹, 鲍智勇^{2*}, 吴玉程²

(1 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009)

(2 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

*Email: mfzhang@hfut.edu.cn; Phone: 18788838218

摘要: 利用光化学还原法将Ag纳米粒子嵌入到三维SiO₂干凝胶中, 制备了三维SiO₂-Ag多孔复合结构材料。由于其表面上高浓度的硅羟基(Si-OH) 以及此结构具有大表面积, 高孔隙率的特点, 在物理吸附和化学键合双重作用下, 此基底具有良好的气体吸附和抓捕效果。此外, 通过Ag纳米粒子的SERS增强效果, 实现了高灵敏检测目标气体分子。以甲苯作为目标气体探测分子, 该基底显示出极好的信号均一性, 主振动峰785 cm⁻¹、1002 cm⁻¹、1210 cm⁻¹的相对标准偏差值(RSD)估计分别为1.59%, 1.4%和2.08%; 良好的信号稳定性, 存放40天后的基底仍有78%的信号强度; 对甲苯气体可检测到低至187 ppm。而且, 该基底对多组分混合气体表现出良好的检测效果。

关键词: SiO₂-Ag; 多孔结构; 拉曼光谱; 挥发性有机物; SERS

参考文献:

- [1] Bell, S.; Sirimuthu, N, M, S. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128(49), 15580-15581.
- [2] Zhang, M, F.; Chen, T.; Liu, Y, K.; Zhang, J, L. *ACS Sens.*, **2018**, 3(11), 2446-2454.
- [3] Qiao, X, Z.; Su, B, S.; Liu, C.; Qian, S. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(5), 1702275.
- [4] Yang, S, L.; Peng, L.; Sun, D, T.; Asgari, M. *Chemical Science*, **2019**, 10(17), 4542-4549.
- [5] Rolando, M, A.; Roque-Malherbe. 国防工业出版社, **2018**, 167-168.(Rolando, M, A.; Roque-Malherbe. *National Defense Industry Press*, **2018**, 167-168)
- [6] Craig, R, L.; Bondy, A, L.; Ault, A, P. *Analytical Chemistry*, **2015**, 87(15), 7510-7514.
- [7] Wang, K, Q.; Liu, Z, Y.; Zhang, T, L.; Qin, Y, P. *Colloids and Surfaces A.*, **2019**, 570, 89-95.
- [8] Mosier-Boss, P, A.; Lieberman, S, H. *Analytica Chimica Acta.*, **2003**, 488(1), 15-23.
- [9] Wong, C, L.; Dinish, U, S.; Schmidt, M, S.; Olivo, M. *Analytica Chimica Acta.*, **2014**, 844, 54-60.
- [10] Chen, J.; Sun, K.; Zhang, Y.; Wu, D. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2019**, 411(13), 2781-2791.
- [11] Saalberg, Y.; Wolff, M. *Clinica Chimica Acta*, **2016**, 459, 5-9.
- [12] Koh, C, S, L.; Lee, H, K.; Han, X.; Sim, H, Y, F. *Chemical Communications.*, **2018**, 54, 2546-2549

“泵浦-探测”共振拉曼光谱研究质子耦合电子转移反应

陈钧^{1,*}, 郑阳², 陈金繁¹, 刘樱³¹ 表面物理与化学重点实验室, 四川绵阳, 621908² 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连, 116023³ 中国工程物理研究院材料研究所, 四川绵阳, 621907

*Email: junchenspc@caep.cn

质子耦合电子转移(PCET)反应被发现存在于众多化学和生物过程中。PCET途径能够降低反应的活化能,可以介导长程电子传递。光合作用是地球上最大规模的太阳能转化存储过程,其光反应发生于光系统II(PSII)和光系统I(PSI),包括捕获太阳光、光电转化和质子传递等过程。其中光系统II利用太阳光将水氧化分解产生氧气和质子,同时产生高能电子并还原质体醌。近年来,光系统II的晶体结构已经获得高分辨的解析:除了捕光蛋白复合体外,光系统II单体包含20个蛋白亚基,分子量达到350 kDa。光系统II属于膜蛋白酶,能够动态地表征其生理过程对应的结构变化的技术手段很少,至今对光系统II的电子传递机理的认识还有待深入研究。近年来,作者等人率先研制发展了“泵浦-探测”紫外共振拉曼光谱技术(如图1所示)应用于光系统酶的研究^[1,2]。最近,作者等运用该技术针对蓝细菌光系统II的研究探测到电子传递链中酪氨酸自由基、质体醌自由基的分子振动光谱,发现质体醌Q_A发生PCET反应。该PCET反应一方面大幅度降低了质体醌的氧化还原电势,另一方面形成了电子直接从质体醌跃迁回P680的途径,避免了单重态氧的形成,起到了光保护作用。研究表明该技术手段对生物样品表征测试具有普适性。

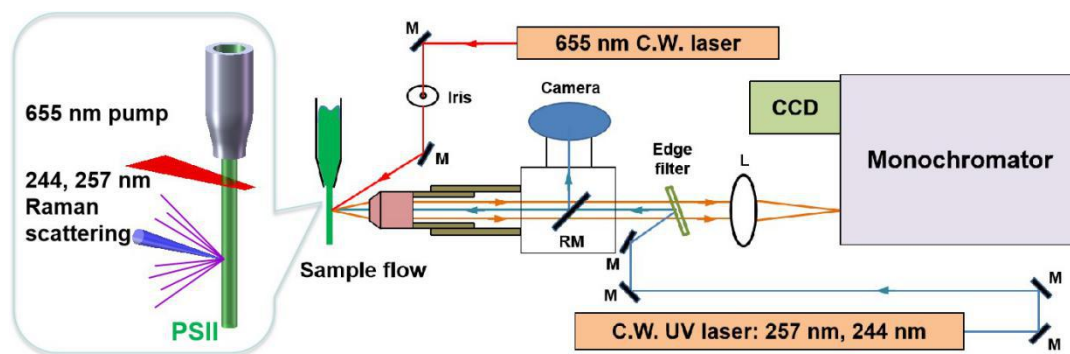


图1: “泵浦-探测”紫外共振拉曼光谱技术系统示意图

关键词: 紫外拉曼; 光系统; 质体醌; 酪氨酸。

参考文献:

- [1] Chen, J.; Barry, B.A. *Photochem. Photobiol.* **2008**, 84, 815.
- [2] Chen, J.; et al. *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2015**, 1847, 558.
- [3] Chen, J.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 3240.

感谢国家自然科学基金(21573223)资助。

对溴硝基苯表面增强拉曼光谱及光电化学研究

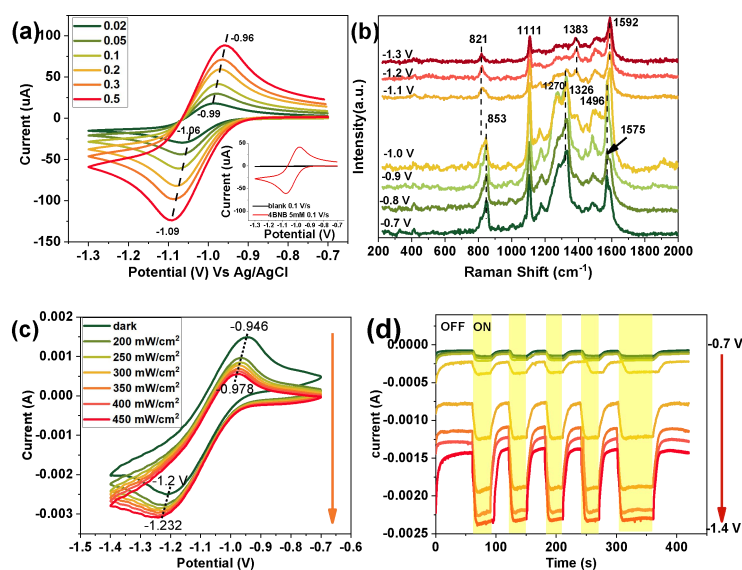
刘佳, 于欢欢, 周剑章, 吴德印*, 田中群

¹ 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005

*Email: dywu@xmu.edu.cn

表面等离子共振(SPR)指光照下贵金属纳米粒子表面自由电子的自由振荡^[1]。当可见光激发贵金属纳米结构电极表面时可产生SPR效应, 这不仅会影响吸附分子的光电化学反应路径, 而且会改变反应的选择性^[2]。电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)可以得到表面物种的指纹信息, 诱导反应的同时可监测反应, 探究电化学界面光电反应机理。

本工作以对溴硝基苯与银纳米粒子组装电极为研究体系, 构筑了SPR光电反应界面, 探究其反应的选择性。图1a显示随着扫速增加, 反应依然具有可逆性。在低扫速下氧化还原电子转移数为1, 说明该反应在-0.7 V到-1.3 V区间内发生了单电子转移的可逆反应。图1b为原位EC-SERS谱图。其中1326 cm⁻¹谱峰归属为对溴硝基苯的硝基对称伸缩振动模。此时对溴硝基苯还原生成对溴硝基苯负离子自由基。较负电位下产生的SERS峰821、1496和1592 cm⁻¹指认为极表面负离子自由基的谱峰。图1c为在银纳米粒子组装银膜电极上光照下循环伏安图, 图1d为不同电压下的光电流变化。随着光功率增加, 氧化电流和还原电流同时下降; 随着电位负移, 光电流也逐渐增大。证明在还原反应中光照会显著影响负离子自由基反应路径。



• Fig 1. Photoelectrochemical reaction characterization of 4-bromo-nitrobenzene. (a) Cyclic voltammograms on Ag silver electrode in CH₃CN solution (5 mM 4-bromo-nitrobenzene, tetrabutylammonium perchlorate 0.1 M in different scan rates); (b) EC-SERS on Ag, 532 nm, 0.5 mW; (c) CV curves of the Ag@AgNPs assembled electrodes (1×1 cm²) under different light power, scan rate 0.1 V/s; (d) the off-on photocurrent of a Ag@AgNPs assembled electrode at different applied potentials. reference electrode Ag/AgCl.

关键词: 局域表面等离子共振; 对溴硝基苯; 光电化学反应, 表面增强拉曼光谱

参考文献:

- [1] Zhan, C, Chen, X-J, Yi, J, Li, J-F, Wu, D-Y, Tian, Z-Q; *Nature Reviews Chemistry*. **2018**, 2, 216.
 [2] Nelson, D A, Schultz, Z D; *Faraday Discuss.* **2019**, 214, 465.

电化学 SERS 光谱中的化学增强效应和 SPR 化学反应

吴德印, 刘佳, 王家正, 沈晓茹, 王锐, 周剑章, 田中群

¹ 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005

*Email: dywu@xmu.edu.cn

电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)在分子水平表征电极界面分子的吸附和反应过程。这主要依赖电极表面的纳米结构和可见光作用产生的表面等离子共振(SPR)效应, 它可以使远场光有效地转化为近场光, 从而导致电极表面局部区域的光电场显著增强几个数量级, 导致吸附于该区域分子的拉曼信号得到显著增强。同时, 电极界面SPR弛豫产生热载流子的几率增加, 诱导光电化学反应发生。

在本文中, 我们将以巯基硫酚类以及芳香胺类化合物为模型分子, 探讨其在金属表面的吸附结构、表面增强拉曼光谱特征以及其反应特征。首先, 基于密度泛函理论计算, 研究了一系列分子与金属表面的作用, 确定其在银和金纳米粒子表面的吸附结构, 并与有关文献进行比较分析。对于苯硫酚化合物, 其硫原子偏向在表面桥位吸附, 而对于芳香胺类化合物, 其氨基氮顶位吸附于表面。然后, 从化学增强角度, 我们探讨了化学增强效应对这两类分子的拉曼光谱的影响。对于芳香硫酚类化合物, 我们比较了化学成键和电荷转移机理对SERS光谱的增强机理, 而对芳香胺类化合物, 我们特别讨论了氨基氮吸附导致大振幅振动模的非谐性对拉曼增强效应影响。最后, 我们对芳香胺类化合物的氨基氧化机理进行了比较, 发现在银电极上碱性溶液中发生不同于偶氮反应的途径, 如对巯基苯胺可能发生两种氧化路径, 形成不同表面产物。为了研究SPR光电化学反应, 我们考虑了当分子在纳米间隙中, 吸附分子的拉曼光谱信号与分子化学反应的关系, 比较电极界面的能级排布结构与反应动力学模型。

致谢: 感谢国家自然科学基金(No. , 201703183, 201773197)和科技 (Y2018YFC1602802) 资助。

关键词: 表面等离子共振; 电化学表面增强拉曼光谱; 芳香硫酚; 芳香胺; SPR光电化学反应

一种具有压电调控特性的柔性表面增强拉曼光谱基底

张超^{1,*}, 陆佳骏¹, 郁菁¹, 宋玉志¹

¹ 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358

*Email: czsdu@126.com ; Phone : 15215410855

摘要: 电调控表面增强拉曼光谱 (E-SERS) 技术可对金属纳米结构的等离子体共振峰进行调节, 进而提高SERS基底的检测灵敏度。但通常的E-SERS需要额外的附加设备引入电位, 且多为硬性基底, 一定程度上限制了其在便携式、原位、快速检测技术上的应用。聚偏氟乙烯 (PVDF), 作为压电材料, 在压力作用下其表面会产生电荷形成电位差, 从而将压力导致的形变能转换成电能。同时, PVDF作为柔性基底, 柔韧性好, 拉曼特征峰少, 可提高待测分子的识别度, 是柔性导电SERS基底材料的最佳选择。

课题组利用柔性PVDF膜和银纳米线制作了一个自激的SERS基底, 银纳米线起到了柔性导电电极和等离子体活性结构的双重作用。以 10^{-6} mol/L的罗丹明6G (R6G) 溶液为探针分子, 通过把基底弯曲至不同的角度研究了不同弯曲程度对拉曼特征峰强度的影响, 通过在基底上方的同一位置放置不同质量的砝码和在不同位置处放置同一质量的砝码, 分别研究了在不同压力作用下及不同作用位置下的拉曼光谱。最后我们使用COMSOL多物理场耦合软件模拟了不同压力作用下, 基底受力点周围的电势分布情况。

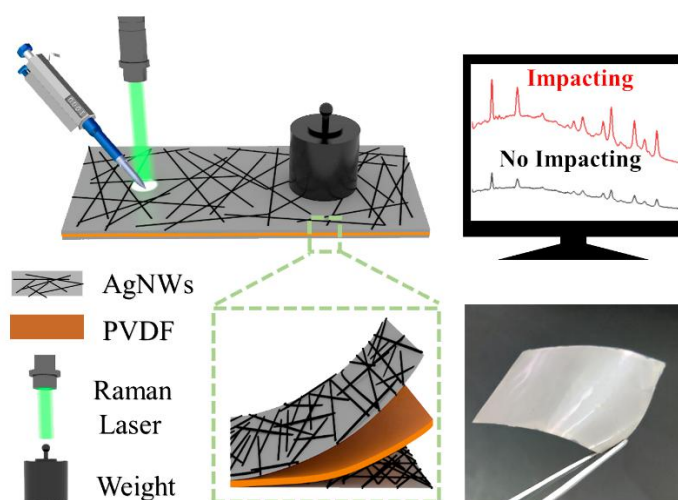


图1: 柔性压电基板的制备和SERS测量过程

关键词: 电调控表面增强拉曼光谱(E-SERS); 压电效应; 聚偏氟乙烯 (PVDF)

参考文献:

[1] Y. M. Yousry.; K, Yao.; S, Chen.; W.H. Liew. Adv. Ele. Mater. **2018**, 4, 1700562.

不同亲疏水性离子液体中金属/离子液体界面水的探究

张婧, 姚建林*

苏州大学, 材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*Email: jlyao@suda.edu.cn ; Phone/fax : 0512-65880359

离子液体 (Ionic Liquids, ILs) 作为一类新兴的离子材料, 具有许多独特的物理化学性质。相较于传统电解质溶液, 其电化学窗口宽, 可广泛应用于电沉积、电合成、电容器等电化学领域。离子液体的电化学特性主要依赖于阴阳离子构成的层状界面结构。当离子液体从环境中吸收一定量的水后, 不仅会改变体系的电化学窗口, 水分子的吸附还会对电化学体系界面结构产生影响。因此, 水分子在离子液体中扮演了非常重要的角色^[1]。通过研究潮湿离子液体中水分子的吸附, 解析水分子在界面的结构, 为离子液体在电化学领域的实际应用提供依据。

在此项工作中, 我们采用表面增强拉曼光谱结合电化学 (EC-SERS) 的方法, 研究了离子液体的亲疏水性对潮湿离子液体中水分子吸附的影响。以4,4'-二巯基偶氮苯 (DMAB) 在负电位下转化为对氨基苯硫酚 (PATP), 这一对水分子具有依赖性的反应作为体系中界面水的传感器^[2], 通过检测电位调制下DMAB与PATP分子SERS峰强度, 反映界面水的含量。此次研究中选取了三种阳离子相同, 阴离子不同的离子液体, 其阴离子疏水性顺序为: $[\text{BMIm}]\text{BF}_4 < [\text{BMIm}]\text{PF}_6 < [\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ 。实验结果如图1(a)、(b)所示, 随电位负移, 当离子液体中无外加水分子存在时, DMAB不发生还原反应, 当加入少量水分子时 (摩尔分数为0.01), DMAB发生还原反应, 其还原程度顺序与离子液体的疏水性相吻合, 即离子液体阴离子的疏水性越强, 水分子越易于吸附在荷负电的金属电极界面上 (如图1(c)所示)。实验结果表明, 离子液体的亲水性阴离子可以阻碍水分子在荷负电的电极上的吸附。

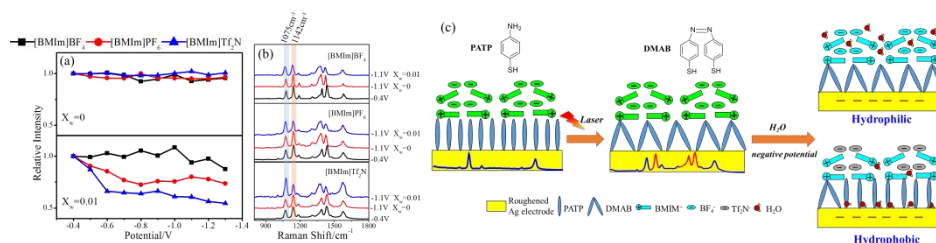


图1:(a) $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$, $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ 离子液体中, 当水的摩尔分数为0和0.01时, 1142 cm^{-1} (DMAB) 和 1075 cm^{-1} (PATP和DMAB) 两峰相对强度随电位的变化曲线; (b) 三种离子液体体系在-0.4 V和-1.1 V电位下粗糙银电极上获得的SERS光谱; (c) PATP修饰的粗糙银电极上亲水性和疏水性离子液体中水分子电吸附示意图

关键词: 离子液体; 界面水; EC-SERS; 亲疏水性

参考文献:

- [1] Cui, T.; Lahiri, A.; Carstens, T.; Borisenko, N.; Pulletikurthi, G.; Kuhl, C.; Endres, F., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (17), 9341-9349.
- [2] Huang, Y. F.; Zhu, H. P.; Liu, G. K.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (27), 9244-9246.

纳米催化反应的原位表面增强拉曼光谱研究

张华^{1,2}, 李剑锋^{1*}

¹厦门大学化学化工学院, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361005

²厦门大学材料学院, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn; Phone/fax: 0592-2186192

发展原位光谱技术, 实现催化反应过程的动态分析, 对深入理解反应机理、设计高效催化剂具有重要意义。拉曼光谱可提供待测物质的指纹结构信息, 因此是多相催化研究中常用的原位表征技术。然后, 受限于其较低的灵敏度, 常规拉曼光谱较难用于原位检测具有浓度低、寿命短等特点的催化剂表面吸附/中间物种。为了解决这一瓶颈问题, 我们发展了一种利用壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS) 原位监测纳米催化过程的通用策略, 简称为SHINERS卫星结构策略 (图1)。^[1]在该策略中, 通过将纳米催化剂组装于壳层隔绝纳米粒子 (SHINs) 表面, 形成SHINERS卫星结构, 利用SHINs增强催化剂表面的拉曼信号, 从而直接获得了纳米催化剂表面物种的拉曼信号。利用这种策略, 实现了Pd基、Pt基纳米催化剂表面CO氧化反应的原位监测, 观测到了反应条件下催化剂表面吸附物种 (例如表面氧化物、氧物种、Pt-C及Pd-C等), 确定了分子氧的活化在对反应活性的重要影响, 并结合DFT计算, 对反应机理与构效关系进行了阐述。在此基础上, 进一步将SHINERS拓展至电、光催化反应的原位研究, 并可同时实现光催化性能的提升。^[2]这些结果不仅加深了对催化反应机理的理解, 还表明SHINERS可作为原位跟踪催化反应过程的有效方法, 为纳米催化的原位研究提供了一种新的思路。

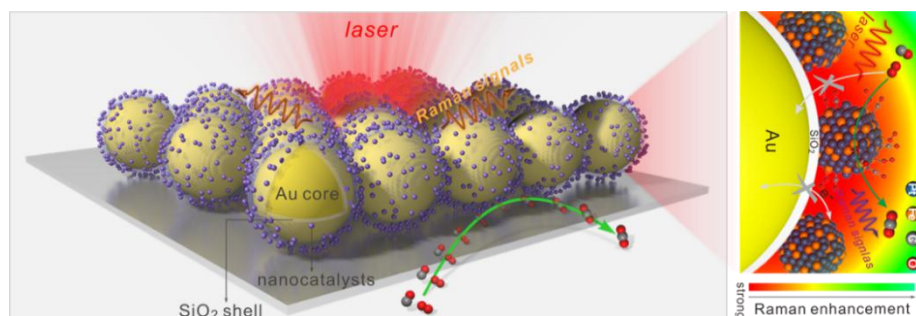


图1: SHINERS卫星结构策略研究纳米催化反应过程

关键词: 表面增强拉曼光谱; 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱; 纳米催化; 原位研究; 反应机理

参考文献:

- [1] Zhang, H.; Wang, C.; Sun, H. L.; Fu, G.; Chen, S.; Zhang, Y. J.; Chen, B. H.; Anema, J. R.; Yang, Z. L.; Li, J. F.; Tian, Z. Q.; *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15447.
- [2] Xu, J.; Yang, W. M.; Huang, S. J.; Yin, H.; Zhang, H.; Radjenovic, P.; Yang, Z. L.; Tian, Z. Q.; Li, J. F.; *Nano Energy* **2018**, 49, 363.

氧化锌超结构的设计及其增强拉曼散射机制研究

李林芳¹, 岳晓敏¹, 宋薇², 纪伟^{1,*}

¹大连理工大学化工学院, 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, 116024

²吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林省长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: jiwei@dlut.edu.cn

半导体材料独特的化学、光学及电学性质赋予了表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 光谱新的活力^[1]。目前, 半导体 SERS 技术在化学传感、可再生 SERS 基底构筑、生化反应研究和光电器件表征等领域展现出巨大的应用潜力^[2-4]。然而, 具有高增强因子的 SERS 活性半导体基底的可控合成与制备成为制约半导体 SERS 技术进一步发展的藩篱。我们从 SERS 增强机理出发, 提出并构建了可显著增强拉曼散射的亚微米球形氧化锌超结构^[5]。研究结果表明通过对超结构的尺寸进行调控, 可以诱发 Mie 共振, 产生电磁增强作用。同时, 源于氧化锌纳米晶体初级结构的高效电荷转移进一步增强了 SERS 信号。二者协同作用使得氧化锌超结构对非共振拉曼探针分子可产生高达 10^5 的增强。本工作对 Mie 共振散射近场效应的研究不仅为半导体 SERS 电磁场增强机制研究奠定了基础, 同时也为高性能 SERS 活性半导体基底的设计提供了新思路。

关键词: SERS; 半导体; 电荷转移; Mie共振; 协同作用

参考文献:

- [1] Han, X. X.; Ji, W.; Zhao, B.; Ozaki, Y. *Nanoscale* **2017**, 9, 4847-4861.
- [2] Ji, W.; Zhao, B.; Ozaki, Y. *J. Raman Spectrosc.* **2016**, 47, 51-58.
- [3] Ji, W.; Wang, Y.; Tanabe, I.; Han, X.; Zhao, B.; Ozaki, Y. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 342-348.
- [4] Ji, W.; Song, W.; Tanabe, I.; Wang, Y.; Zhao, B.; Ozaki, Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7641-7644.
- [5] Ji, W.; Li, L.; Song, W.; Wang, X.; Zhao, B.; Ozaki, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2019**, DOI: 10.1002/anie.201907283.

含内标的空腔纳米金液液界面组装结构用于 SERS 检测研究[✉]唐祥虎^{1,*}, 汪晓安^{1,2}, 黄行九¹, 刘锦淮^{1,*},¹ 中国科学院合肥智能机械研究所, 安徽合肥, 230031² 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽合肥, 230601

*Email: tangxh2011@iim.ac.cn, jhliu@iim.ac.cn; Phone/fax :+86-0551-65595607

稳定可靠且具有一定普适性的定量检测能力是评估一种检测分析方法是否成熟的基本条件, 而目前, 在实际应用中, SERS检测仍多只能用于初筛的定性检测。只有将SERS检测拓展到定量检测领域, 才能使该检测分析方法具有更为广阔的实用前景。嵌入式内标标记法, 即首先在内核上标记合适的内标分子, 然后进行壳层生长, 从而形成壳层保护内标分子的纳米结构单元, 这种方法由于不存在内标分子与待测物竞争吸附问题, 且嵌入式内标对待测体系基本无干扰, 因此成为当前的研究重点和热点。但目前将含内标分子粒子引入界面组装解决原位定量检测的研究相对较少, 仍有待于进一步研究。基于此, 本研究中, 根据内标分子筛选原则, 选择了高拉曼活性4-Mpy分子作为内标均匀修饰在Au NPs核表面, 探索了含内标空腔纳米金合成方法, 研究了核壳结构的LSPR光学活性, 并对不同壳层厚度对内标信号的影响进行了考察。然后, 利用液液界面组装构筑高密度SERS纳米探针阵列, 且在液液界面组装过程中, 待测物分子随着颗粒聚集富集在界面膜表面, 从而有利于SERS检测。通过系统研究Au@4-Mpy@Ag的SERS效应, 探讨了其用于SERS界面定量检测的可能性, 并将其实际应用于水体中抗生素MG及农残thiram分子的模拟定量检测, 结果表明, 在一定条件下Au@4-Mpy@Ag可以用于多种目标物的SERS定量检测。

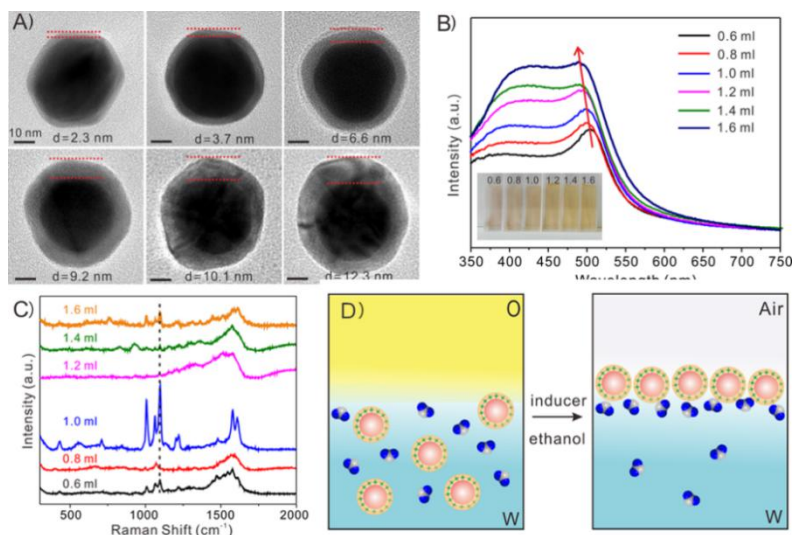


图1: 含内标的空腔纳米金液液界面组装结构用于SERS检测。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 定量检测; 液液界面组装; 含内标纳米空腔

参考文献:

- [1] Mao, M.; Zhou, B.; Tang, X.; Chen, C.; Ge, M.; Li, P.; Huang, X.; Yang, L.; Liu, J., *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24 (16), 4094.

[✉]基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21505138 & 61875206)。

铂单晶界面电催化反应过程原位拉曼光谱研究

董金超¹, 苏敏¹, 李剑锋^{1,*}¹厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

*Email: li@xmu.edu.cn ; Phone/fax : 0592-2186192/0592-2181906

界面催化反应、特别是固/液界面电催化反应在新能源开发中有着重要的作用。鉴于电催化反应过程的复杂性, 人们对大多数催化反应机理还没有很清晰的认识。原子级平滑的模型单晶表面具有确定的原子排布结构、确定的光电场和能级, 在基础科学研究、特别是界面反应机理的研究中具有非常关键的作用。但常规单晶界面电催化反应过程的研究通常是利用传统的电化学技术, 例如循环伏安法、旋转环盘等方法从宏观角度上研究界面反应过程, 无法给出界面吸附物种的种类及具体吸附构型等微观信息, 所以需要引入一些原位的、能反映界面吸附物种微观信息的光谱技术。作为一种指纹光谱技术, 拉曼散射光谱能非常灵敏的反映样品内部结构的细微变化, 同时可实现样品的无损检测, 并十分适宜于水相体系的研究。但常规拉曼信号非常弱, 直接限制了其在表界面反应过程研究等方面的应用。表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 技术虽然能极大的增强表界面的拉曼信号, 但是无法直接获得单晶表面的拉曼信号。而壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS) 技术的出现使得我们可以利用原位拉曼光谱获得单晶表面吸附物种的直接光谱信息。我们课题组已利用SHINERS技术对单晶界面反应过程进行了非常细致深入的研究, 例如我们利用原位SHINERS技术系统研究了单晶界面吡啶、CO、异氰苯等分子的吸附以及单晶界面电氧化等反应过程。

作为燃料电池最重要的阴极反应, 氧还原反应 (ORR) 及其机理的研究长期以来都受到人们的关注, 但由于一直无法直接在单晶表面获得ORR反应中间物种的原位光谱证据, 使得人们对其机理和反应路径一直都有很大的争议。我们利用原位电化学SHINERS技术详细研究了铂单晶三个基础晶面上的ORR反应过程, 并对pH效应、晶面结构效应等因素进行了详细的考察, 获得了ORR反应重要中间物种超氧、过氧、OH等的直接光谱证据。同时结合同位素验证和DFT理论模拟, 确认这些中间物种在电极表面的吸附构型和存在状态, 进而提出一条合理的ORR反应机理, 为揭示、理解ORR反应本质提供了非常重要的实验支持。鉴于高指数晶面往往具有较高的ORR催化活性, 最近, 我们也利用原位SHINERS技术详细研究了高指数铂单晶表面的ORR反应过程, 成功在同一晶面上获得过氧、OH等物种的直接光谱证据, 进一步加深了人们对铂单晶界面ORR反应过程的认识, 为高效ORR催化剂的制备提供了直接的理论支持。

关键词: 原位拉曼光谱; 铂单晶; 电催化; 氧还原; 中间物种

参考文献:

- [1] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* **2010**, *464*, 392.
- [2] Li, C. Y.; Le, J. B.; Wang Y. H.; Chen, S.; Yang, Z. L.; Li, J. F.; Cheng, J.; Tian, Z. Q. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 697.
- [3] Dong, J. C.; Zhang, X. G.; Briega-Martos, V.; Jin, X.; Yang, J.; Chen, S.; Yang, Z. L.; Wu, D. Y.; Feliu, J. M.; Williams, C. T.; Tian, Z. Q. Li, J. F. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 60.

一种基于电荷转移 SERS 的氨基酸对映体识别方法

王月*, 刘婧, 徐章润

东北大学, 辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, 110819

*Email: yuewang@mail.neu.edu.cn

氨基酸是生命组成中重要的一类有机物, 参与了生命体中绝大多数的生理过程, 一些氨基酸可作为细胞的信号分子, 在调控基因表达和控制细胞代谢等方面发挥了重要作用。然而, 不同的氨基酸对映体存在截然不同的生理、药理和毒理活性。因此, 对氨基酸对映异构体的高灵敏识别具有重要意义。本文通过构建具有较高SERS活性的Ag-TiO₂-Ag夹层基底, 将S-β-环糊精和对巯基苯胺(PATP)分子通过Ag-S键修饰在该基底上, 制备手性传感基底, 随后将该手性传感基底与三种不同芳香族手性氨基酸分子结合。由于环糊精分子的手性选择作用, 氨基酸分子能够与手性选择剂环糊精通过疏水作用和氢键作用形成分子复合物, 并且不同氨基酸对映体分子与PATP分子形成的氢键也不相同。氢键的差异导致不同手性体系的电荷转移不同, 使体系中PATP分子的SERS谱峰相对强度发生改变, 从而使不同手性氨基酸对映体的信号得以区分, 实现了对L-氨基酸分子的选择性识别。在我们的识别体系中, 修饰在基底上的非手性PATP分子作为手性信号的探针分子, 传感以及放大所识别的L氨基酸对映体; 而S-β-环糊精分子则作为手性捕获分子, 用来捕获氨基酸对映体分子, 拉近其与手性传感分子PATP以及夹层基底之间的具体, 使手性信息更好地被识别传感。我们所提出的氨基酸对映体识别方法具有较高的识别灵敏度, 可实现对10⁻⁷ mol/L色氨酸的识别。

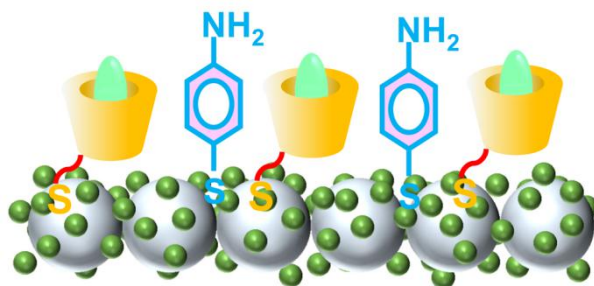


图1: 对映体识别传感体系的对L-氨基酸分子选择性识别示意图

关键词: 对映体识别; 氨基酸; SERS; 电荷转移。

参考文献:

- [1] Wang, Y.; Ji, W.; Yu, Z.; Li, R.; Wang, X.; Song, W.; Ruan, W.; Zhao B.; Ozaki Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 3153.
- [2] Wang, Y.; Yu, Z.; Han, X.; Su, H.; Ji, W.; Cong, Q.; Zhao, B.; Ozaki, Y., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 29374.

拉曼重金属离子探针构筑策略

郭小玉¹, 肖东方², 宣彤³, 高赞⁴, 邵菲⁵, 杨海峰^{1,*}¹上海师范大学, 上海市桂林路 100 号, 200234

*Email: hfyang@shnu.edu.cn ; Phone/fax : 021-64321701

重金属离子污染一直是环境安全所面临的重大问题之一。例如, 汞离子 (Hg^{2+}), 是一种非常普遍存在的环境污染物金属离子, 较低浓度的 Hg^{2+} 就会对人体造成心血管、肠胃、泌尿系统、神经系统方面的疾病, 美国环境保护署规定饮用水中 Hg^{2+} 的含量不得高于 2ppb (10 nM)^[1]。传统的检测重金属离子的方法存在检测周期长、样品前处理复杂等问题。表面增强拉曼光谱 (Surface Enhanced Raman scattering, SERS) 灵敏度高、对样品无损、快速, 并且适用于水溶液中物质结构研究, 近年来已在环境污染物分析, 特别是重金属离子检测方面表现出潜在的应用前景^[2]。

本文针对不同的重金属离子, 在SERS基底表面进行特异性修饰, 制备了 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 拉曼探针, 并对其进行定性、定量分析。干扰性实验结果表明所制备的重金属离子探针不受其它金属离子影响, 具有较高的选择性。

- (1) 利用肌醇六磷酸酯修饰的银纳米粒子 ($\text{AgNPs}@IP_6$) 为SERS基底, 罗丹明6G (R6G) 作为拉曼信标分子, 利用 Fe^{3+} 与 IP_6 间的较强的络合作用, 将分散的 AgNPs 聚集, 提高R6G的拉曼信号, 实现对 Fe^{3+} 的快速高灵敏、快速检测。
- (2) 在 $\text{AgNPs}@IP_6$ 表面修饰L-半胱氨酸 (L-Cys) 制备 Cu^{2+} 拉曼探针。R6G为拉曼信标分子, 当 Cu^{2+} 出现时, Cu^{2+} 被银表面的 IP_6 富集, 并氧化L-Cys形成胱氨酸, 导致纳米粒子分散, 拉曼信号降低, 实现对 Cu^{2+} 的检测。
- (3) 制备以谷胱甘肽修饰的 AuNPs ($\text{GSH}@AuNPs$) 为 Cd^{2+} 拉曼探针, R6G为拉曼信标分子, 在一定pH条件下利用 Cd^{2+} 与GSH形成球形四配体 ($\text{Cd}(\text{SG})_4$) 实现对 Cd^{2+} 的特异性检测。
- (4) 制备 Hg^{2+} 拉曼探针芯片。4-巯基吡啶 (4-MPy) 作为拉曼信标分子, 通过“Au-S”键自组装到二维金膜表面, 形成致密的4-MPy分子层, 当 Hg^{2+} 出现时, Hg^{2+} 与4-MPy分子上裸露在外的N原子作用, 改变吡啶环上电子分布及分子取向更偏向于垂直方向, 从而提高4-MPy拉曼信号, 实现对 Hg^{2+} 的拉曼快速检测。

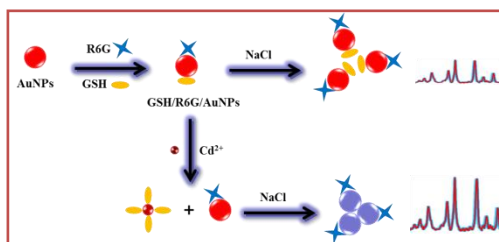


Fig.1 The cartoon of construction of R6G/GSH/AuNPs and detection of Cd^{2+} by using the Raman probe.

关键词: 拉曼探针; 重金属离子; 快速检测

参考文献:

- [1] Wu, Y.; Jiang, T. T.; Wu, Z. Y.; Yu, R. Q. *Biosens. Bioelectron.* 2018, 99, 646.
- [2] Sun, Z. I.; Du, J. J.; Jing, C.Y. *J. Environ. Sciences* 2016, 134.

单根纳米线腔模的激发及其驱动的分子催化反应 SERS 研究

潘燕, 李泽, 尤冲, 王培杰*

首都师范大学物理系, 北京市纳米光电子重点实验室, 北京 100048

*Email: pjwang@cnu.edu.cn

贵金属(金、银)纳米线由于其新颖的低维结构、独特的光电特性及表面等离子体传导特性等优势,被广泛应用在透明导电电极、生物传感等新型功能纳米器件领域。纳米线表面电子集体共振形成表面等离子体,其衰退有两种方式,分别为辐射衰退(辐射出光子)和无辐射衰退(产生热电子),由无辐射衰退产生的热电子提供化学反应所需要的电子及克服化学反应势垒的动能^[1]。本文通过改变激发光的入射方向,从斜入射(如图1(a)插图)和垂直入射(如图1(b)插图)两个方面研究了激发光的入射方向对单根纳米线和硅基底之间腔模的影响,并利用SERS监控手段研究了腔模驱动的催化反应效率^[2]。

对硝基苯硫醇(4NBT)可以在腔模的作用下生成4,4'-二巯基偶氮苯(DMAB)。图一(a)(b)分别为激光倾斜入射和垂直入射情况下,距离纳米线不同位置时的SERS光谱图, $\nu_2=1338\text{cm}^{-1}$ 和 $\nu_6=1345\text{cm}^{-1}$ 分别是4NBT分子和DMAB分子的拉曼特征峰,图1(a)中可以明显的看出随着检测位置逐渐靠近纳米线时, ν_2 峰逐渐减小最终消失, ν_6 峰逐渐增强,图1(b)中 ν_2 峰没有消失只是 ν_6 峰出现并变强,显然监测位置的4NBT只有极少部分发生了二聚化反应。我们利用 ν_2 、 ν_6 拉曼峰强计算了4NBT和DMAB分子表面覆盖率,得到了激光斜入射和垂直入射条件下4NBT分子的反应率,分别为25.21%和0.15%。进一步的FDTD数值模拟腔模的电磁场分布表明,当激光斜入射时纳米线时,腔模被极大的激发,局域在纳米线和基底间隙之间的电磁场相较于激光垂直入射时有显著增强;同时,在两种情况下电磁场的强度随着纳米线的距离增加而逐渐减弱。

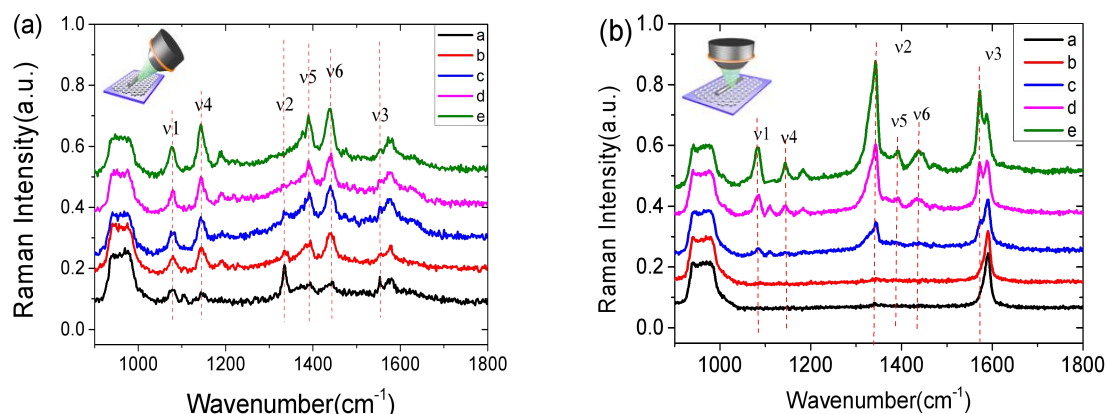


图1: (a)(b)分别为激光斜入射和激光垂直入射时腔膜驱动的4NBT生成DMAB的催化反应的SERS光谱图,监测点e位于纳米线上,a、b、c、d分别距纳米线约1、2、3、4微米。

关键词: 腔膜; 等离子体; 拉曼光谱; 催化反应

参考文献:

- [1] Y. Huang, H. Zhu, G. Liu, D. Wu, B. Ren and Z. Tian, J. Am.Chem. Soc., **2010**, 132, 9244.
[2] Li, Z.; Gao, YN.; Zhang, LS.; Fang, Y. *Nanoscale*. **2018**, 10, 18720.

双层金属结构长程表面等离子体场增强拉曼散射

刘钰^{1*}, 徐抒平², 徐蔚青²

¹中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 应用光学国家重点实验室, 吉林省长春市东南湖大路 3888 号, 130033

²吉林大学, 超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林省长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: liuyu0102@126.com ; Phone/fax : 0431-86176580

本文构筑了一种新的双层金属结构的长程表面等离子体共振结构, 此结构为五层结构即 K9 棱镜/银膜/氟化镁膜/银膜/水。该结构和传统的 SPR 结构相比较^[1], 具有更强的消逝场强度, 更长的电场穿透深度, 以及更窄的 SPR 曲线半峰宽。本文利用该 5 层结构测量了角度相关的表面增强拉曼光谱信号, 如图 1 所示。实验结果显示, 在该结构的共振角下, 消逝场激发的 SERS 信号强度是传统 SPR 结构下 SERS 信号强度的 10 倍以上; 此外实验结果也表明在该结构下电场的穿透深度远远大于传统 SPR 结构下电场的穿透深度, SPR 曲线的半峰宽也更窄。该结构有利于 SPR 检测灵敏度的提升以及 SERS 检测灵敏度的提高。

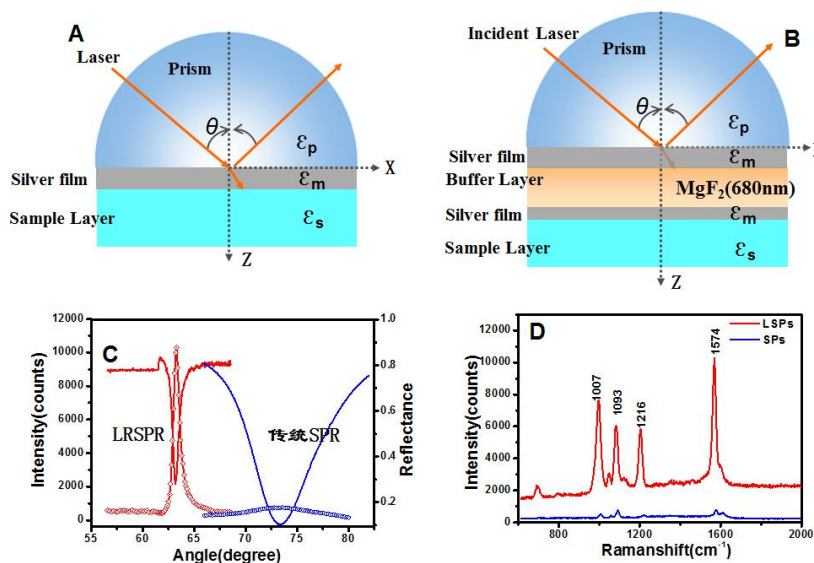


图1: A) 传统的SPR结构, 银膜厚度为45nm; B) 双层金属的长程表面等离子体共振结构; C) 双层金属的长程表面等离子体共振结构以及传统的SPR结构下的表面等离子体共振曲线和SERS强度随入射角的变化曲线, 样品层为4-MPY分子的水溶液; D) 双层金属的长程表面等离子体共振结构以及传统的SPR结构共振角下的SERS光谱。

关键词: 表面等离子体; SERS; 消逝场

参考文献:

[1] Liu, Y.; Xu, S. P.; Tang, B.; Wang, Y.; Zhou, J.; Zheng, X. L.; Zhao, B.; Xu, W. Q.; Rev. Sci. Instrum., **2010**, *81*, 036105.

基于气液固三相界面的原位监测表面等离子催化反应的研究

高宇坤, 杨楠, 卢思辰, 殷鹏刚*

¹ 北京航空航天大学, 北京市海淀区学院路 37 号, 100083

*Email: pgyin@buaa.edu.cn ; Phone/fax : 010-82337978

表面等离子催化反应近年来在理论上和实验中得到了验证与研究。^{[1][2]} 本课题组在超疏水基底表面构造气液固三相界面, 并在界面处实时监测表面等离子反应的发生过程, 探索其反应机理。利用简单快捷的电化学沉积法在基底上沉积贵金属微纳米结构, 经低表面能修饰后, 形成表面超疏水性质。将被测物液滴直接滴在基底表面时, 液滴呈现球形, 与表面接触角大于 150° , 这是由于表面微纳米结构的存在, 一部分空气被困在缝隙当中, 形成气液固三相界面的接触模式, 如图1所示。我们将利用这种特殊现象, 在气液固三相界面处对对氨基苯硫酚 (PATP)、对硝基苯硫酚 (PNTP) 等分子溶液进行原位表面等离子催化反应的监测, 观察其催化氧化成为二巯基偶氮苯 (DMAB) 的过程及变化情况。我们选用几种具有不同表面亲疏水性的基底作为对比实验, 发现在超疏水表面基底上被测分子具有较高的反应程度, 验证了氧气在整个催化反应过程中的重要作用。同时, 为了验证疏水表面的高催化效果, 我们利用不同形貌基底进行了重复实验, 均发现疏水基底上可以得到比亲水基底更高的反应程度。由此, 本课题的进行在对表面等离子催化反应的研究中提供了新的发展方向。

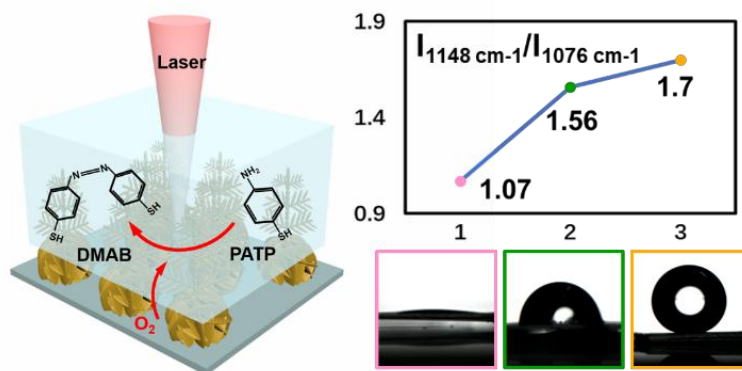


图1: 在表面超疏水SERS基底上进行三相界面的PATP分子表面等离子催化反应的示意图, 以及三种表面浸润性基底 (亲水, 疏水, 超疏水) 上反应程度的对比图。

关键词: 表面等离子催化反应; 气液固三相界面; 实时监测

参考文献:

- [1] Y.F. Huang, H.P. Zhu, G.K. Liu, D.Y. Wu, B. Ren and Z.Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9244-9246.
- [2] M. Sun and H. Xu, *Small*, 2012, **8**, 2777-2786.

生物拉曼光谱：从分子指纹到单一谱带分析

沈爱国*, 胡继明

武汉大学化学与分子科学学院, 生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉 430072

*Email: agshen@whu.edu.cn; Phone/fax : 027-68752439-8063/027-68752136

近年来, 随着激光技术, 检测技术和纳米技术等领域的进展, 激光拉曼光谱在探索生物医学奥秘中取得了长足的进步。我们组围绕阿尔茨海默氏症、翼状赘肉、牙变色、脊髓损伤、肝损伤、膀胱癌、上消化道肿瘤等疾病的诊疗以及优质胚胎的快速筛选, 血栓形成和血液pH值的活体监测等领域开展了一系列原位拉曼光谱新技术和新方法研究。此外, 本组近年来着力发展实用、定量和活体的SERS检测技术^[1-3], 从金银等贵金属纳米结构的构建到实用SERS检测器件的研制; 从单一组分到复杂体系中多组分检测; 从单一细胞器无标记成像到多细胞器(分子)多色成像; 从离体细胞到动植物活体成像等, 上述研究皆表明生物拉曼光谱研究已从原先的分子指纹识别变为具有唯一性识别特征的单一谱带的精确分析。这一发展趋势将更多地吸引分析化学、生物、医学、药学、环境和催化等其他学科研究者对拉曼光谱这一技术的关注。

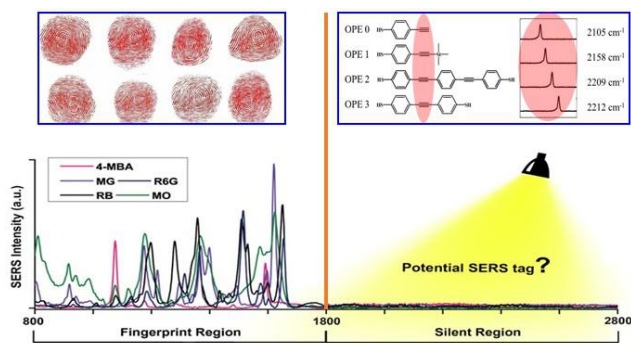


图 1: 具有唯一性识别特征的参键 SERS 标签

关键词: SERS; 光学标签; 编码技术

参考文献:

- [1] Zeng, Y.; Ren, J. Q.; Shen, A. G.; Hu, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10649.
- [2] Bai, X. R.; Wang, L. H.; Ren, J. Q.; Bai, X. W.; Zeng, L. W.; Shen, A. G.; Hu, J. M. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 2955.
- [3] Lv, Q.; Min, H.; Duan, D. B.; Fang, W.; Pan, G. M.; Shen, A. G.; Wang, Q. Q.; Nie, G. J.; Hu, J. M. *Adv. Healthcare Mater.* **2019**, 8, 1801257.
- [4] Lv, Q.; Gao, M. Y.; Cheng, Z. H.; Chen, Q.; Shen, A. G.; Hu, J. M.; *Chem. Comm.* **2018**, 54, 13399.
- [5] Chen, Y.; Ren, J. Q.; Zhang, X. G.; Wu, D. Y.; Shen, A. G.; Hu, J. M. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 6115.

基于光学显微镜的单颗粒化学成像

王伟

南京大学化学化工学院，南京 210023

*Email: wei.wang@nju.edu.cn

优良的化学反应活性是纳米材料最重要的特性之一，也是其在能源、材料、生命和环境等诸多重要领域获得广泛应用的基础和潜力所在。与分子具有相对确定的化学组成和结构不同，纳米材料的结构和功能都表现出显著的个体差异性。如何克服传统测量方法在空间分辨率和灵敏度两方面的不足，在单颗粒水平上研究纳米材料的化学反应活性既是化学测量学领域面临的重大挑战，也是纳米化学的关键科学问题之一。

近年来，我们研制成一种基于高数值孔径物镜的新型SPR显微镜，克服了基于棱镜的传统SPR成像技术的光学畸变效应，将其光学放大倍数从传统的1~5倍大幅提升到100~150倍，从而实现了单颗粒光学质量（介电常数与几何体积之乘积）的高灵敏度、高分辨率成像。进一步利用SPR显微镜的高灵敏度（单颗粒、单分子）和高分辨率（光学衍射极限甚至超衍射极限），通过监测化学反应过程引起的单颗粒光学图像变化，实现单颗粒化学活性的成像和测量。一方面，单颗粒自身作为反应物发生化学反应时往往伴随着相应的体积或介电常数的改变。另一方面，单颗粒作为催化剂参与化学反应时，由于反应物和产物光学或光谱学性质的不同，也会引起局域光学图像的改变。

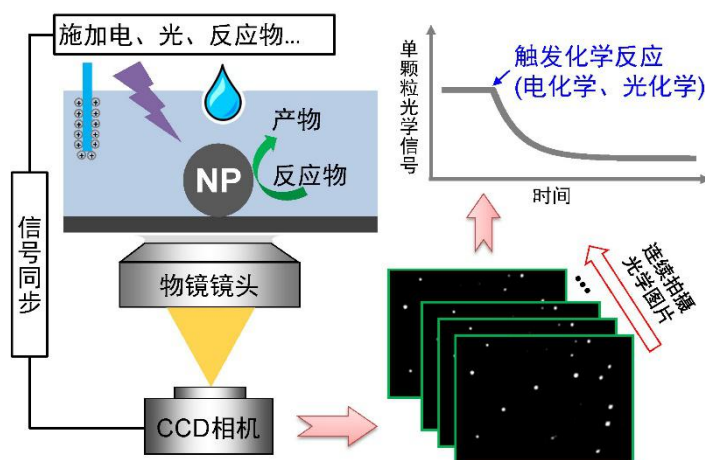


图1. 利用光学显微镜开展单颗粒化学成像与测量的研究思路示意图。借助光学显微成像技术的高灵敏度和高分辨率克服传统测量技术面临的瓶颈问题。

关键词：表面等离激元共振；单颗粒；化学成像

参考文献：

- [1] J Chen, K Zhou, YJ Wang, J Gao, HY Chen, W Wang, *PNAS*, 2019, 116, 12678.
- [2] YY Jiang, H Su, W Wei, YJ Wang, HY Chen, W Wang, *PNAS*, 2019, 116, 6630-6634.
- [3] M Li, TL Yuan, YY Jiang, HY Chen, W Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 572.
- [4] W Wang, Imaging the chemical activity of single nanoparticles with optical microscopy, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 2485-2508.

基于单细胞拉曼光谱的临床病原菌抗生素药敏快检方法

杨凯¹, 朱永官, 崔丽^{1,*}

¹中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021

*Email: lcui@iue.ac.cn ; Phone/fax : 05926-190560

抗生素是现代医学史上最伟大的发现之一, 抗生素有效控制了细菌感染, 挽救了数以亿计生命。但是由于抗生素的过度和不合理使用, 细菌对抗生素产生了耐药性, 导致细菌感染无法有效治愈, 目前已在世界范围内出现了对多种抗生素耐药的“超级细菌”, 严重威胁了全球人类的健康。为了应对抗生素耐药这一严峻考验, 临床上亟需发展抗生素药物敏感性快速检测技术(药敏快检), 即检测细菌对不同抗生素的敏感或耐药程度。了解致病菌对抗生素的敏感性, 不仅可指导临床合理用药, 避免抗生素滥用错用, 减少医疗费用和死亡率, 而且可遏制抗生素耐药的发生和蔓延, 防范耐药超级细菌的危险, 保障人类健康。

该方法通过快速富集和转移尿道感染病人尿液的细菌(仅需15分钟)直接进行药敏检测, 克服冗长尿培养限制; 借助单细胞拉曼对低至单个细菌进行检测的优势, 解决了临床样品细菌数量少的难题; 联用单细胞拉曼和重水标记, 利用抗生素作用下, 耐药菌和敏感菌“饮用”重水活性不同, 在仅标记重水半小时后, 即可根据氘相关拉曼特征峰判断细菌对抗生素的活性响应, 筛选出有效抗生素。该方法从接收尿液到药敏结果读出的全流程, 可在2.5小时内完成, 远远快于尿道感染标准药敏检测所需的48小时, 为临床迅速诊断和选择合适抗生素进行感染治疗提供依据, 尤其为危急细菌感染提供了宝贵的黄金诊疗时间。

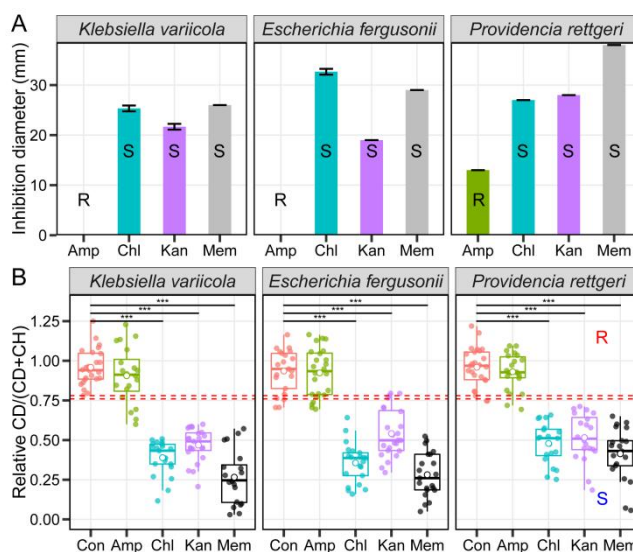


图 1: 基于标准的药敏纸片扩散法(A)和快速的单细胞拉曼-重水标记法(B)获得了完全一致的耐药(R)和敏感(S)药敏结果。三种病原菌分别来自三个尿道感染病人。

关键词: 单细胞拉曼; 抗生素抗性; 药敏快检; 病原菌

参考文献:

[1] Yang, K.; Li, H. Z.; Zhu, X.; Su, J. Q.; Ren, B.; Zhu, Y. G.; Cui, L. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 6296-6303.

基于表面增强拉曼光谱的生物分析新方法研究

常帅, 江蕾, 李家宾, 詹德生, 李大伟*

华东理工大学化学与分子工程学院, 上海市梅陇路 130 号, 200237

*Email: daweil@ecust.edu.cn

细胞内 H_2S 、 HClO 等信号小分子以及亮氨酸氨肽酶(LAP)和酪氨酸酶(TYR)等生物大分子与多种生理和病理疾病密切相关, 例如: 肝损伤、神经退行性疾病和黑色素瘤等¹。然而, 常规测定方法经常受到灵敏度低、背景干扰或光漂白以及制备过程需要标记等局限。因此, 迫切需要开发一些有效的检测分析方法用以信号通路研究、早期疾病诊断等。表面增强拉曼散射(SERS)技术是一种能在分子水平上获取物质化学结构信息的分析技术, 可提供分子指纹识别谱图, 具有灵敏度高、检测速度快、定性能力强、荧光背景干扰小、适合多组分分析等优点²。本课题组制备了一系列基于化学反应或生物作用的SERS纳米探针或传感体系用于细胞内重要信号小分子及酶活性检测。待测物可通过特异性反应使探针或传感器表面的识别分子发生结构变化, 从而引起SERS光谱的变化进而完成检测。由于传感反应的专一性和SERS可提供指纹信息的综合优势, 该方法具有高选择性; 同时, 在超过二个数量级的浓度范围内显示出良好的线性关系, 并且具有很高的灵敏度。此外, 这类基于特异性反应的SERS检测方法, 可胜任细胞样品或血清样本中信号小分子及酶活性的检测分析, 在疾病病理分析和相关的药物筛选中具有一定的潜力。

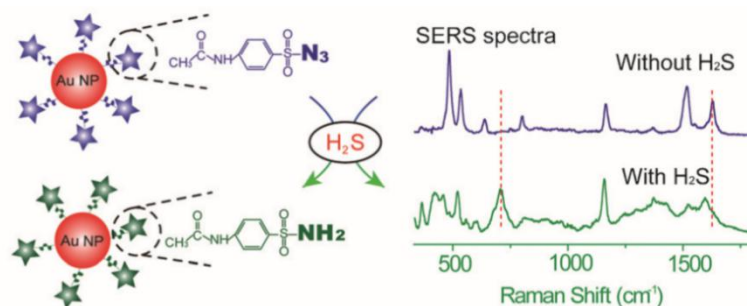


图1: 基于增强拉曼光谱的重要生物活性物质分析方法示意图(以 H_2S 为例)

关键词: 表面增强拉曼散射; 信号小分子; 酶活性; 检测

参考文献:

- [1] Mirica, L.M.; Vance, M.; Rudd, D. J.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I.; Stack, T. D. P., *Science*, **2005**, 308, 1890.
- [2] Zong, C.; Xu, M.; Xu, L. J.; Wei, T.; Ma, X.; Zheng, X. S.; Hu, Z.; Ren, B., *Chem. Rev.*, 2018, 139, 272.

金属纳米粒子增强四波混频成像用于单细胞分析

丛丽丽¹, 耿乙迦¹, 曹方浩¹, 徐蔚青¹, 徐抒平^{1,*}¹ 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 理论化学研究所, 吉林 长春 130012

*Email: xusp@jlu.edu.cn; Fax: 86-431-85193421

单细胞分析不仅可以阐明细胞多样性和异质性, 还可以探索生物标志物如何发挥其功能, 进而准确阐明其作用机制。目前, 研究单细胞的技术包括流式细胞仪、微流控系统、光镊、膜片钳、单细胞微操作等。

光学成像技术用于单细胞研究主要结合图像采集、处理技术和高通量统计分析^[1]。四波混频(FWM)^[2,3]是一种三阶非线性光学效应。它通常需要两到三束不同波长的光。在一定的相位匹配条件下, 可以产生另一束光。如果激光的波长与样品的某一特征振动相匹配, 就会产生共振效应, 可以观察到FWM信号。由于表面等离子激元共振效应, 金属纳米粒子在FWM成像中可提供较大的成像对比度、较高的检测灵敏度。本研究提出了一种基于微滴阵列与纳米银增强四波混频成像相结合的高通量检测单细胞表面聚糖的方法。研究评价了银纳米粒子在FWM成像中的表现, 并利用4-巯基苯硼酸修饰银纳米探针^[4,5], 在FWM成像下对单个活细胞表面聚糖进行了含量测定。这种基于液滴-等离子激元增强FWM成像技术不仅具有较高的成像灵敏度和较快的成像速度, 而且可以避免生物样品光损伤。此外, 该探针具有抗光漂白, 可以实现单个活细胞水平上的检测。该技术在生物成像研究中具有广阔的应用前景, 可应用于生物、抗体药物代谢示踪、癌症诊断、单细胞分析等领域。

本研究受国家自然科学基金(编号为: 21873039、21573087、21573092)资助。

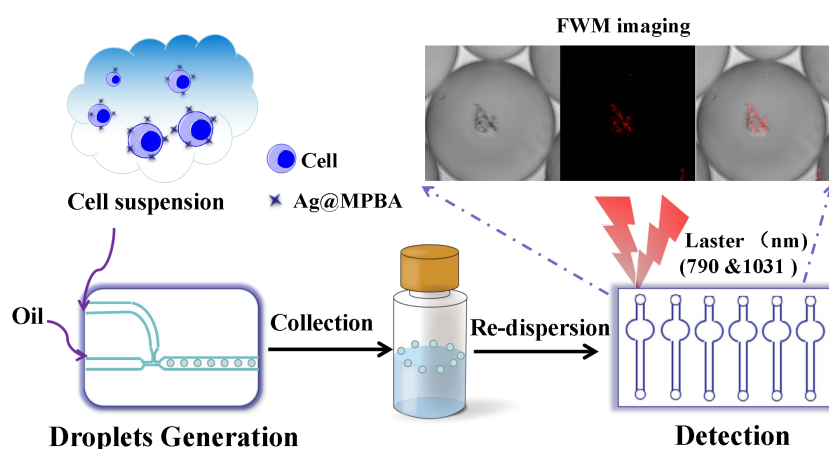


图1: 利用等离子体纳米探针, 通过微滴-FWM成像平台对单个活细胞进行聚糖检测的示意图

关键词: 银纳米粒子; 四波混频成像; 微液滴; 单细胞; 聚糖s

参考文献:

- [1] Mikami, H.; Lei, C.; Nitta, N. et al. *Chem*, **2018**, 4, 2278–2300
- [2] Jung, Y.; Chen, H.; Tong, L.; Cheng, J. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 2657.
- [3] Masia, F.; Langbein, W.; Watson P.; Borri, P. *Proc. Of. SPIE*, **2011**, 7911, 79110Y.
- [4] Liang, L.; Qu, H.; Zhang, B. et al., *Biosen. Bioelectron.*, **2017**, 94, 148.
- [5] Cong, L.; Liang, L.; Cao, F. et al., *Microchimica Acta*, **2019**, 186, 367.

Investigating the electron and phonon behaviors in layered black phosphorus using Raman spectroscopy

Xi Ling

Department of Chemistry, Boston University

Abstract

Layered black phosphorus attracts lots of attention as a potential candidate for advanced electronic and optoelectronic devices, due to its thickness dependent direct band gap and anisotropy. Since its rediscovery in 2014, Raman spectroscopy has played an important role in providing valuable structural information about black phosphorus, such as the number of layers, crystalline orientation and defects. Combining with the resonant Raman scattering effect, our recent work further investigated the excitation states in black phosphorus and the vibration-symmetry dependent electron-phonon coupling. First, anomalous Raman modes are observed under the resonant condition. Second, the Raman excitation profiles show distinct resonant peaks for black phosphorus with different number of layers, where the resonant energies matches well with the electronic transition energies reported in literature. Moreover, we find that the in-plane A_g^2 mode shows significantly stronger resonance effect across the excitation wavelengths with a resonant peak around 2.7 eV when the laser polarization is along armchair direction ($A_g^2//AC$), compared to that of zigzag direction ($A_g^2//ZZ$) and the out-of-plane A_g^1 mode ($A_g^1//AC$ and $A_g^1//ZZ$). This phenomenon is attributed to the vibration-symmetry dependent electron-phonon coupling, which allows us to develop a comprehensive understanding on the physical origin of the complex Raman scattering in BP, and resolve the existing controversies on Raman identification of BP's crystalline orientation.

基于纳米孔道限域空间的散射光谱研究

刘少创^{1,2}, 龙亿涛^{1,2*}

¹ 南京大学化学化工学院, 南京大学生命分析化学国家重点实验室
南京市栖霞区仙林大道 163 号, 210023

² 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海市梅陇路 130 号, 210037

*Email: shaochuangliu@gmail.com; yitaolong@nju.edu.cn

表面等离子体共振散射光谱是近年来逐步发展起来的一种可进行单颗粒以及单分子水平检测的纳米光谱分析技术, 通过在纳米尺度的表面等离子体基质界面上构建生物识别体系, 可以研究蛋白质、DNA、糖等多种生物分子间的相互作用动力学与反应机制, 监测在单颗粒上发生的化学过程等^[1-3]。

纳米孔道技术是一种新颖的电化学单分子分析技术, 通过纳米孔道形成的超灵敏电化学限域空间进行单分子的高灵敏检测。结合贵金属的表面或局域等离子体共振散射性质, 我们构建了具有高空间和高时间分辨率的等离子体共振散射-电化学光电限域空间, 将纳米孔道空间限域效应在电化学俘获并检测单分子方面的优势与表面等离子体共振散射在光检测有机的结合起来, 可以实现纳米孔道的单分子电化学和光谱同步分析^[4-5]。该方法构建的等离子体共振散射传感界面是一个具有三维空间分辨的单分子光电传感界面, 借助于纳米孔道可以实时、无标记的将单分子长时间捕获并限制在该光电限域空间中, 从而实现单分子高通量的电化学和散射光谱分析, 在蛋白质折叠、单分子构象解析、生物分子间相互作用和酶的功能研究等方面具有广阔的应用前景。

关键词: 纳米孔道限域空间, 单分子分析, 电化学, 散射光谱

参考文献:

- [1] Qin, L.-X.; Li, Y.; Long, Y.-T., *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2012**, 51 (1), 140.
- [2] Shi, L.; Jing, C.; Ma, W.; Long, Y.-T., *Angew. Chemie.*, **2013**, 125(23), 6127.
- [3] Zhang, L.; Li, Y.; Li, D. -W.; Long, Y.-T., *Angew. Chemie*, **2011**, 123(30), 6921.
- [4] Shi, X.; Gao, R.; Ying, Y.-L.; Si, W.; Chen, Y.; Long, Y.-T., *Faraday Discuss*, **2015**, 184, 85.
- [5] Shi, X.; Gao, R.; Ying, Y.-L.; Si, W.; Chen, Y.-F.; Long, Y.-T., *ACS Sensors*, **2016**, 1 (9), 1086

二维半导体过渡金属硫化物的光谱表征和光电性能调控

赵伟杰^{1,2}

¹南洋理工大学物理与应用物理系, 新加坡, 637371

²新加坡国立大学物理系, 新加坡, 117551

*Email: wjzhao82@gmail.com

层状过渡金属硫化物是近年来引起学界广泛关注的新型二维半导体材料, 具有优良的光学和电学特性, 因此在电子、光电子和光子学器件方面有着广泛的应用。同时, 该类二维半导体具有极大的激子结合能, 为研究激子多体效应和相关的光学非线性现象等提供了良好的平台。我们利用拉曼和荧光光谱系统研究了二维半导体的能带结构和本征光学性质[1]。并进一步发展了利用光场、电场和界面工程等多维度调控二维半导体光电特性和提高器件性能的有效方法: (1) 利用表面等离激元的局域电磁场增强效应和准粒子间的耦合作用, 实现了对二维半导体的光吸收和自发辐射效率的动态调控[2]; (2) 发展了以有机薄膜为电介质层的TMDCs场效应晶体管, 极大改善了其电学输运性能, 并揭示了电场调控下二维半导体的非线性光学效应[3]。这些结果对低维半导体光电性质的多场调控和非线性光电器件的设计具有重要意义, 为研究基于二维半导体材料的光与物质强相互作用提供了重要参考。

关键词: 二维半导体; 荧光光谱; 表面等离激元; 光与物质相互作用; 场效应晶体管

参考文献:

- [1] W.J. Zhao, R.M Ribeiro and G. Eda, Accounts of Chemical Research 48, 91–99 (2015).
- [2] W.J. Zhao, S.F. Wang, B. Liu, I. Verzhbitskiy, S.S. Li, F. Giustiniano, D. Kozawa, K.P Loh, K. Matsuda, K. Okamoto, R.F. Oulton and G. Eda, Advanced Materials 28, 2709–2715 (2016)
- [3] B. Liu#, W.J. Zhao#, Z.J. Ding, I. Verzhbitskiy, L.J. Li, J.P. Lu, J.Y. Chen, G. Eda and K.P. Loh, Advanced Materials 28, 6457–6464 (2016)

In situ Raman Spectroscopic Study and Adsorption Engineering for COOH* Intermediates during CO₂ Electroreduction Reaction

Hao Yang¹, Yu-wen Hu², Yexiang Tong^{2,*}, Jian Chen^{1,3,*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275

² School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275

³ Instrumental analysis and Research center, Guangzhou 510275

*Email: puscj@mail.sysu.edu.cn; Phone/fax: 020-84110788

The challenge in the artificial CO₂ reduction to fuel is achieved high selective electrocatalysts. Here, we propose a simple strategy to modified Cu₂O/CuO heterostructure nanowires with metal nanoparticles for the intermediates adsorption engineering of COOH* during CO₂ reduction reaction. The Cu₂O/CuO@ nanowires modified by Ni nanoparticles exhibit superior catalytic performance with high faradic efficiency (95% for CO). Theoretical and experimental analyses show that the hybridization of Cu₂O/CuO nanowires and Ni nanoparticles could not only adjust the d-band center of electrocatalysts to enhance the intrinsic catalytic activity but also improve the adsorption of COOH* intermediates and suppressing the hydrogen evolution reaction to promote the CO conversion efficiency during CO₂ reduction reaction. *In situ* Raman spectroscopic study further confirm the existence of COOH* species and the engineering intermediates adsorption. This work offers new insights for facile designing of non-precious transition metal compound heterostructure for CO₂ reduction reaction through adjusting the reaction pathway.

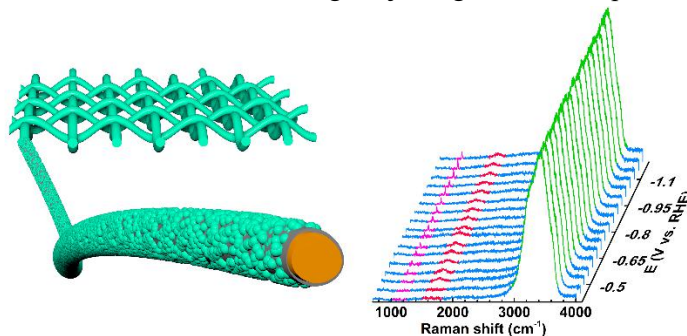


图1: *In situ* Raman spectra of Cu₂O/CuO@Ni during CO₂ reduction reaction.

关键词: Cu₂O nanowires; heterostructure; intermediates; *in situ* Raman; CO₂ reduction reaction

致谢: This work is supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2018M640847, 2019T120764).

参考文献:

- [1] Yang, H.; Hu, Y.W.; Chen J.J.; Balogun, M.S.; Fang, P.P.; Zhang, S.Q.; Chen, J.; Tong, Y.X. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, Just accepted, DOI: 10.1002/aenm.201901396.

SERS 基底构建新策略及在食品安全检测中的应用

韩鹤友^{1,2}¹ 华中农业大学农业微生物学国家重点实验室, 湖北武汉, 430070² 华中农业大学理学院, 湖北武汉, 430070

*Email: hyhan@mail.hzau.edu.cn; Phone: 027-87288505

表面增强拉曼光谱作为一种高灵敏检测技术,在食品安全领域发挥着越来越重要的作用。

食品安全中许多待测目标为小分子物质,相比于特异性抗体,核酸适配体具有稳定性好,特异性高等特点。基于核酸适配体技术,我们构建了三种适配体传感器用于食品安全检测:(1)构建了磁珠分离turn-off型SERS适配体传感器,实现了BT转基因序列高灵敏检测,同时提高了SERS方法的重现性;(2)设计制备了芯片型核酸外切酶辅助的信号放大SERS适配体传感器用于AFB1超灵敏检测;(3)构建了纳米银/DNA纳米镊结构,实现了对AFB1的快速高灵敏检测。

SERS技术同时具有高灵敏度和分子光谱“指纹”鉴别能力,因此非常适合于目标物的直接测试,符合食品安全领域快速低成本检测需求。但SERS技术应用于食品安全检测也面临巨大挑战,如基底选择性、均匀性、采样技术等。针对以上问题,(1)构建了二氧化硅/银核壳结构分子印迹SERS基底用于检测双酚A,具有高度选择性和灵敏度;(2)制备了仿壁虎脚柔性SERS基底,大大提高了采样效率;(3)构建了高均匀仿花椰菜SERS基底,实现了三种真菌毒素的免标记快速测定。

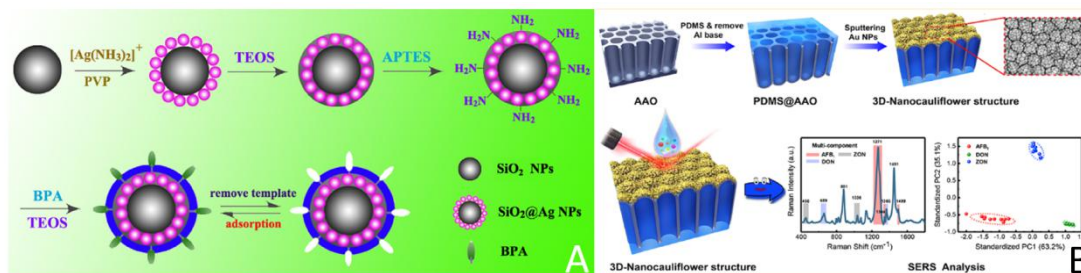


图1: 食品安全SERS检测方法示意图。A) 二氧化硅/银核壳结构分子印迹SERS基底检测双酚A; B) 仿花椰菜结构SERS基底检测生物毒素

关键词: 表面增强拉曼散射; 食品安全; 适配体; 分子印迹; 仿生SERS基底

参考文献:

- [1]Long Wu, Xiaoyan Xiao, Kun Chen, Wenmin Yin, Qin Li, Pan Wang, Zhicheng Lu, Jing Ma, Heyou Han*. *Biosens.Bioelectron.***2017**, 92,321.
- [2]Qin Li†, Zhicheng Lu†, Xuecai Tan, Xiaoyan Xiao, Pan Wang, Long Wu, Kang Shao, Wenmin Yin, Heyou Han* . *Biosens.Bioelectron.***2017**, 97,59.
- [3]Pan Wang†, Long Wu†, Zhicheng Lu, Qing Li, Wenmin Ying, Fan Ding, Heyou Han* .*Anal.Chem.***2017**,89,2424.
- [4]Wenmin Yin, Long Wu, Fan Ding, Qin Li, Pan Wang, Jinjie Li, Zhicheng Lu, Heyou Han*. *Sensor Actuat. B-Chem.***2018**, 258, 566.
- [5]Jinjie Li, Heng Yan, Xuecai Tan, Zhicheng Lu,Heyou Han*. *Anal.Chem.***2019**,91, 3885.

SERS 技术在疾病诊断和生物分析中的应用

肖瑞, 王升启*

军事科学院军事医学研究院辐射医学研究所, 北京市海淀区太平路 27 号, 100850

*Email: ruixiao203@163.com; Phone/fax :010-66932274

准确检测是疾病有效治疗的前提, 快速、高灵敏、高通量、自动化是诊断技术的发展方向。随着临床医学诊疗技术的迅速发展, 许多传统、常规的体外诊断技术已不能满足临床医学发展的需要, 纳米材料是一门迅速发展的新兴材料学科, 纳米材料在体外分子诊断技术领域内的应用越来越广泛。纳米材料与诊断技术融合后具有检测限更低、灵敏度更高、选择性更强等特性, 纳米材料与临床诊断分析技术相结合必将史无前例地把临床体外诊断分析学科推向新的发展生长点。

拉曼光谱 (Raman spectra) 是一种散射光谱, 物质的“指纹”。基于纳米结构的表面增强拉曼散射 (SERS) 是标准拉曼散射的一种延伸和拓展, 是一种极具发展前景的新兴生物检测技术, 可以在分子水平上提供待测生物化学物质的信息, 在高灵敏度, 高可靠性的现场实时检测领域具有重大的应用潜力。

报告系统介绍了增强拉曼的基本原理、增强机制以及表面增强拉曼检测技术在病毒、细菌、蛋白质等生物小分子、大分子方面的检测应用。在此基础上, 报告重点介绍了本实验室在新型拉曼增强基底材料方面的研究进展以及基于研制的新型拉曼增强基底材料所做的检测应用。报告最后总结了 SERS 检测技术目前存在的问题, 并对其未来的发展提出了展望。



图 1: 纳米材料及应用

关键词: 表面增强拉曼; 纳米材料; 分子诊断

参考文献:

- [1] Wang, C; Li, P; Wang, J; Rong, Z; Xiao, R; Wang, S. *Nanoscale*. **2015**, 7, 18694.
- [2] Wang, J; Wu X; Wang, C; Shao N; Xiao R; Wang, S. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, 7, 20919.
- [3] Shao, L; Zhang, A; Rong, Z; Wang, C; Jia, X; Zhang, K; Xiao, R; Wang, S. *Nanomedicine: NBM*. **2018**, 14, 451.
- [4] Wang, C; Zhang, K; Zhou, Z; li, Q; Shao, L; Hao, R; Xiao, R; Wang, S. *INT J Nanomed.* **2017**, 12, 3077.

生物医药拉曼光谱应用研究及其研发模式启示

陆峰*, 唐瑞, 李皓, 高群, 张烁阳

¹海军军医大学药学院, 上海市国和路 325 号, 200433

*Email: 13917563512@163.com; Phone/fax: 13917563512

摘要 报告首先借最新的一篇综述阐述了生物医药拉曼光谱领域应用研究的大致现状, 然后介绍了课题组开展的部分应用研究, 包括血液CTC细胞的SERS检测、AgNP与药物协同抗真菌的SERS评价, 以及再包装过期药品的快检等, 借此进一步阐明了目前在应用研究领域“重成分分析、轻构象与功能检测”的现状。报告还探讨了技术导向还是需求导向的两种研发模式的区别与侧重, 并对生物医药领域内某些待填补的研究洼地作了一定的探讨与展望, 希望籍此引起业界同行尤其是年轻科研人员的注意。

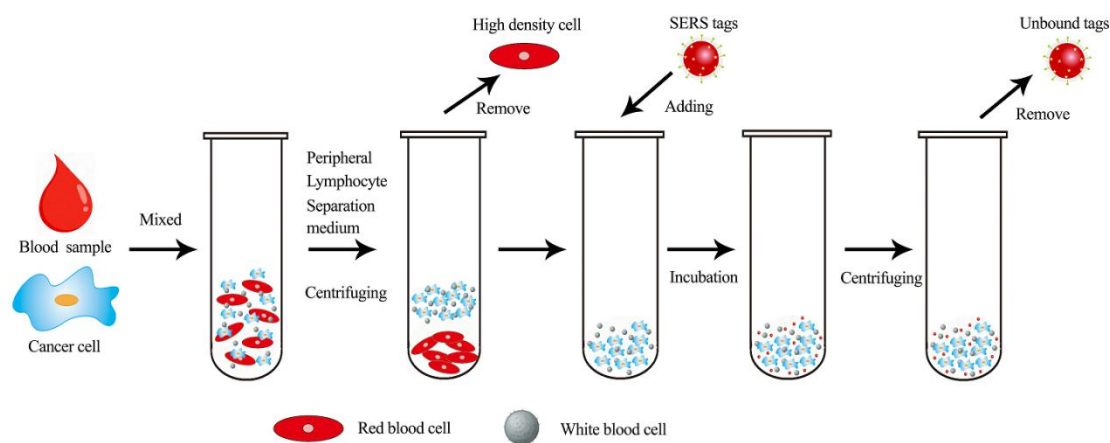


图1: 基于SERS探针的CTCs检测流程

关键词: 生物医药; 拉曼光谱; 应用研究; 研发模式

参考文献:

- [1] Langer, J.; Liz-Marzán, L.M.; et al. *ACS Nano*. DOI: 10.1021/acsnano.9b04224
- [2] Tang, R.; Lu, F.; et al. *Sensor & Actuator B*. **2019**, 284, 468.
- [3] Li, H.; Lu, F.; et al. *Nanotoxicology*. **2018**, 12, 1230.
- [4] Gao, Q.; Lu, F.; et al. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **2014**, 94, 58.
- [5] Zhang, S.Y.; Lu, F.; et al. *Spectrochim. Acta Part A*. **2020**, 224, 117407.

Biosensors in pathogenic bacteria detection: From powerful SERS analysis to portable colorimetric sensing

Kaisong Yuan¹, Xinjie Guo¹, Zhengjin Jiang¹, Haibo Zhou^{1*}

¹ Institute of Pharmaceutical Analysis, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China.

*Email: haibo.zhou@jnu.edu.cn

Infections caused by bacterial diseases are a global health threat to the general public and demand the development powerful diagnostic methods.^[1,2] To make the bacteria detection in a quick, sensitive and specific way, we first developed a biosensor based on a sandwich structure for the isolation and detection of multiple bacterial pathogens via magnetic separation and SERS tags (Fig.1). This novel assay relies on antimicrobial peptide (AMP) functionalized magnetic nanoparticles as “capturing” probes for bacteria isolation and gold coated silver decorated graphene oxide (Au@Ag-GO) nanocomposites modified with 4-mercaptophenylboronic acid (4-MPBA) as SERS tags. While different kinds of bacterial pathogens are combined with the SERS tags, the “fingerprints” of 4-MPBA show corresponding changes due to the recognition interaction between 4-MPBA and different components of bacterial cell wall. Thus, three bacterial pathogens were successfully isolated and detected. To make the pathogenic bacteria sensing method in a portable and viable way, a colorimetric strategy also has been designed for colorimetric sensing of *Klebsiella pneumonia* (Fig.2). This sensing strategy relies on aptamer modified Au@Fe₃O₄NPs as “capturing” probes for specific isolation of *K. pneumonia*, and 4-MPBA modified Au@AgNPs to reduce the oxidized TMB. When sandwich structures were formed and mixed with the oxidized TMB, Au@AgNPs would reduce the oxidized TMB, which lead to color changes and further detected by naked eye. Therefore, we also offer a novel platform to construct artificial enzymatic catalytic systems for sensing of pathogenic bacteria without extra equipment.

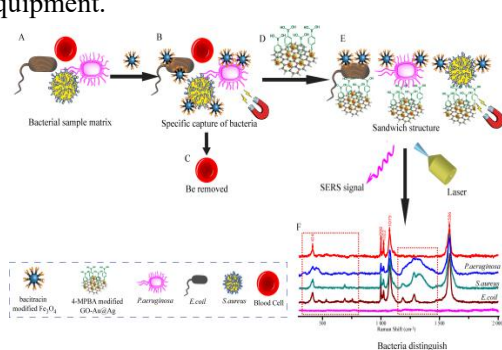


Fig.1 SERS detection of bacteria

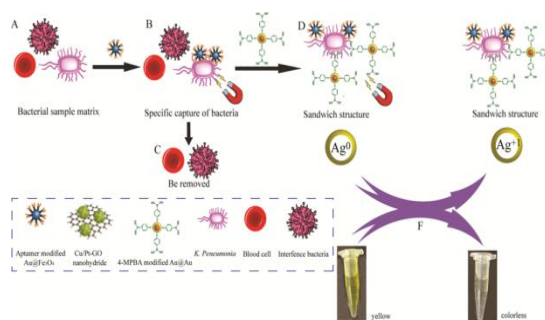


Fig.2 Colorimetric sensing of bacteria

Keywords: Surface enhanced Raman scattering (SERS); pathogen bacteria; colorimetric detection

References:

- [1] Wu R.; Ma Y.; Pan J.; Lee S. H.; Liu J.; Zhu H.; Gu R.; Shea K.J.; Pan G. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *101*, 52.
- [2] Mei Q.; Jing H.; Li Y.; Yisibashaer W.; Chen J.; Li B.N.; Zhang Y. *Biosens. Bioelectron.*, **2016**, *75*, 427.

少层黑磷的红外光谱研究

晏湖根

复旦大学

黑磷是一种有独特性质的层状半导体，它的直接带隙随层数有明显变化。另外，黑磷也具有很强的面内各向异性。在本报告中，我将详细讨论少层黑磷的红外光学性质，包括带隙光学跃迁和高阶跃迁随层数的变化，激子束缚能的演化，以及应变及温度对少层黑磷的能带调控。

具有 AIEE 效应的有机金属凝胶试纸对硝基芳香类爆炸物的快速可见识别研究

何璇*, 刘毅, 刘渝

中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川省绵阳市游仙区绵山路 69 号

*Email: xuan.hellen@gmail; xuan.hellen@caep.cn; Phone/fax: 0816-2494163

2001 年, 唐本忠院士课题组发现了一种聚集诱导发光 (AIE) 现象, 推开了发光材料领域一扇全新的大门。^[1] 通常具有 AIE 效应的化合物都含有大芳环或 π 共轭体系,^[2] 与前述报道不同, 我们首次设计了富氮多环配体 (4,5-双 (1H-四唑-5-基) -2H-1,2,3-三唑 (H3BTT)), 与金属 Cd(II) 络合后, 获得的络合物胶体在二元溶剂体系中表现出很明显的聚集诱导增强发光 (AIEE) 特性。同时, 通过荧光信号的猝灭, 该溶胶可以对一系列硝基芳香族爆炸物, 如苦味酸 (PA), 间二硝基苯、三硝基苯和 TNT 等表现出高的灵敏性和选择性, 对 PA 的检出限低至 $9.3 \times 10^{-7} \text{M}$ 。

随后, 我们将 Cd(II)-H₃BTT 熟化成稳定的金属有机凝胶, 制成对 PA 能够可见识别的凝胶试纸。首次猝灭后, 通过乙醇简单清洗, 试纸就可以再次用于检测 PA, 循环测试 5 次以上仍具有很好的灵敏性, 证明了 Cd(II)-H₃BTT 金属有机凝胶膜具有优异的重复使用能力和实际应用价值。更有趣的是, 该金属有机凝胶在放置 16 个月以后, 通过超声转变为溶胶态, 仍然保持了与新制凝胶相同的 PA 检测能力。这些制备工艺简单、廉价、灵敏度高、贮存稳定的特点, 为基于肉眼快速识别的金属有机凝胶传感器的设计和合成提供了新的思路。

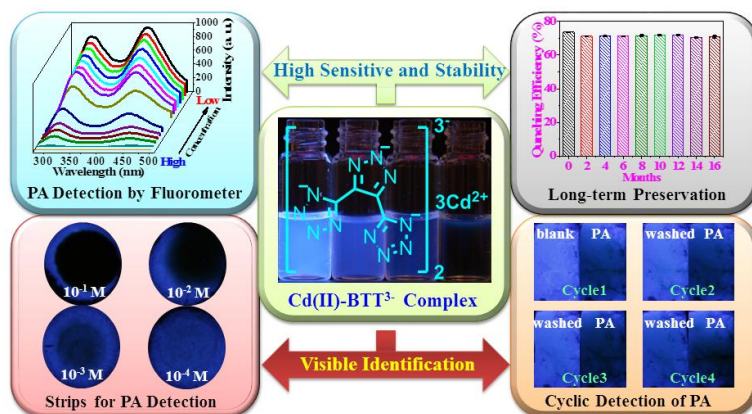


图1: 具有AIEE效应的络合物传感器对PA具有高灵敏、高稳定性和快速可见识别。

关键词: 聚集诱导增强发光 (AIEE); 有机金属凝胶; 可见识别; 爆炸物; 长期稳定

参考文献:

- [1] Mei, J.; Leung, N. L.C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z.; *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940.
- [2] Yan, X. Z.; Wang H. Z.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 15276-75286.
- [3] Chen, W. L.; Li, G. Fu.; Liu X. M; *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 1730-1733.

无标记活细胞显微拉曼光谱成像方法研究

李洁¹, 宋东良¹, 余凡¹, 梁卓文², 秦杰³, 王爽^{1,*}¹ 西北大学光子学与光子技术研究所, 陕西省西安市太白北路 229 号, 710069² 空军军医大学西京医院骨科医院, 陕西省西安市长乐西路 15 号, 710032³ 西安交通大学第二附属医院骨科, 陕西省西安市西安市西五路 157 号, 710004

*Email: swang@nwu.edu.cn ; Phone/fax : 029-88303281

摘要正文

细胞是组成生物体的基本单位, 细胞的特异性决定了个体生物的特异性, 细胞异常变化反映了多种疾病的演进特征及规律。目前, 研究单细胞的技术主要有扫描探针显微技术、毛细管电泳技术、荧光光谱技术、微流控技术等, 但大多数技术无法从分子水平定量阐述细胞成分含量及其结构信息。共聚焦拉曼光谱成像技术 (Confocal Raman Microspectral Imaging, CRMI), 有效地排除了焦平面以外光信号的干扰, 显著提高了光学系统空间分辨率, 在活细胞生化特性检测、生物组织生化分析及重大疾病早期诊断等研究领域具有重要的临床应用价值。本课题组采用 CRMI 技术, 通过定性、定量与定位检测活细胞成分与结构特征, 开展了细胞生长、细胞病变、细胞药物反应机制的研究工作。并且, 通过构建多种光谱数据分析方法, 通过归类分析、特征识别、量化评估细胞内核酸、蛋白质、酯类成分含量及其分布特征差异, 直观反映了背根神经节结构特征及其神经轴突与雪旺细胞 (共培养) 生长和骨肉瘤细胞演化机制, 半定量研究了骨肉瘤细胞与 Notch 信号通路特异性阻断剂 (DAPT) 相互作用。这些研究作为更深入挖掘拉曼光谱在单细胞研究中的应用价值, 研发新型单细胞快速图谱分析技术奠定了一定的研究基础。

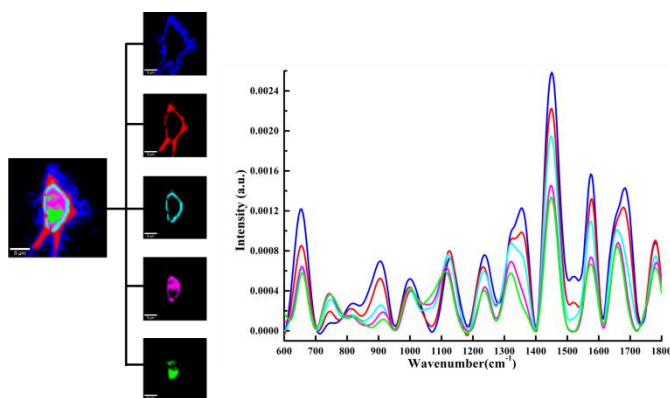


图 1: 活骨肉瘤细胞科 k 均值聚类重构拉曼光谱

关键词: 显微拉曼光谱成像; 活细胞; 神经细胞; 骨肉瘤细胞; 药物反应

参考文献:

[1] Jie, L.; Jie, Q.; Xu, Z.; Rui, W.; Zhuowen, L.; Qingli, H.; Zhe, W.; Kaige, W.; Shuang, W. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2019**

纸色谱-SERS 联用分析多种杀菌剂

宋雨琪, 王丰*, 杨海峰

资源化学教育部重点实验室, 资源化学教育部国际联合实验室, 上海市分子影像探针和传感器
 高校重点实验室, 上海师范大学化学系, 上海 200234

*Email: Wangfeng@shnu.edu.cn ; Phone/fax : 021-64328850

孔雀石绿和结晶紫都是脂溶性的三苯甲烷类化合物, 在鱼体和环境中残留时间长, 并且具有高残留、高毒性, 对人体会导致突变、致畸、致癌等危险。但由于其廉价高效, 目前仍存在违法违规使用情况。因此, 对养殖用水中的孔雀石绿、结晶紫的快速检测十分必要。

在成分复杂的实际样品检测中, SERS 信号易受干扰, 难以准确分析混合物的信号从而获得各个成分的信息。因此, 首先将混合物进行色谱分离, 再利用 SERS 技术获得各组分光谱信息的色谱-SERS 联用技术可实现复杂样品的灵敏、快速分析。纸色谱成本低廉、操作简单, 纸色谱-SERS 联用技术可以实现现场高效超灵敏检测的目的。

本工作采用离子溅射法制备金纳米岛纸色谱条(Au-PC), 采用Au-PC分离-SERS检测联用技术检测养殖水中杀菌剂混合物(孔雀石绿(MG)、结晶紫(CV)和亚甲基蓝(MB))。由于滤纸的微米级纤维结构, 表面溅射的金倾向于通过Volmer-Weber模式来形成纳米级岛状结构, 结合纸带上的Au岛之间的纳米间隙可以产生大量电磁热点, 从而导致拉曼散射信号的大幅增强^[1,2]。该方法制备简单、快速、成本低廉, 基底均匀性和稳定性良好, 对水体中的MG、MB、CV检测限达到0.1 μM 。

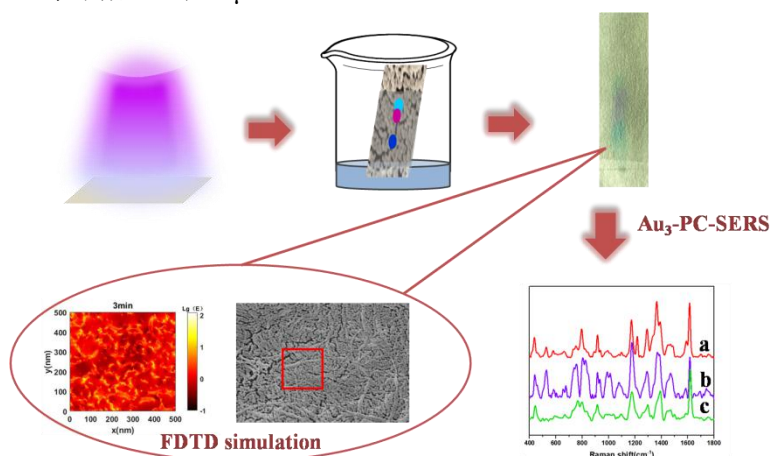


图1: Au₃-PC分离后 (a) MG, (b) CV和 (c) MB的SERS光谱图

关键词: SERS; 纸色谱; 离子溅射

参考文献:

- [1] Park, M.; Jung, H.; Jeong, Y.; Jeong, K. *ACS Nano* **2017**, 11(1), 438-443.
 [2] Weatherston, J. D.; Seguban, R. K. O.; Hunt, D.; Wu, H. *ACS Sensors* **2018**, 3(4), 852-857.

Applications of relative Raman intensity analyses

Xiang-Bai Chen*

School of Science and Hubei Key Laboratory of Optical Information and Pattern Recognition,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

*Email: xchen@wit.edu.cn; Phone: +86-17786043606

Abstract:

Raman spectroscopy is a non-destructive and information rich technique which can provide detailed physical, chemical, and structural properties of investigated materials. In Raman analyses, studying the relative intensity ratios of characteristic Raman modes is more powerful than investigating the intensity of a particular mode, as it can provide more reliable and more detailed intrinsic information of the investigated materials.

In this presentation, we discuss the applications of relative Raman intensity analyses for studying anomalous behaviors of spin wave scattering, quality screening of vegetable oil, and impurity influence on active center of artemisinin. In the first part, the large asymmetry of anti-Stokes to Stokes intensity ratio of spin wave scattering is discussed for understanding the mechanism of spin wave and the manipulation of spin wave propagation. In the second part, relative Raman intensity analyses is applied for possible quality evaluation of various types of edible vegetable oils. In the third part, it is discussed that relative Raman intensity analyses provides a simple method for quantitative measurement of impurity content in artemisinin, which can be a good alternative to the commonly applied high performance liquid chromatography method for measuring impurity content.

Keywords: Relative Raman intensity analyses; spin wave; vegetable oil; artemisinin.

基于拉曼光谱和改进极限学习机的葡萄糖浓度检测

邢凌宇, 王巧云*, 杨磊, 尹翔宇

(东北大学信息科学与工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 拉曼光谱技术由于其快速、简单且无损等优势, 广泛地应用于组分的定量分析。目前常用的定量回归方法包括偏最小二乘、人工神经网络、支持向量机等, 为寻求新方法, 本文对 41 组葡萄糖样本的拉曼光谱数据研究, 以极限学习机为定量回归基础, 结合遗传算法、粒子群算法、人工蜂群算法等优化算法, 比较分析后提出一种新型自适应差分进化的人工蜂群算法应用于极限学习机, 该模型对差分进化的变异率和交叉率做了调整, 能够降低极限学习机容易陷入局部最优和差分进化对参数依赖性大的问题, 优化后模型的评价指标较传统极限学习机和基于其它优化算法都有显著提升。实验表明, 基于自适应差分进化人工蜂群算法的极限学习机提高了预测精确度和模型稳健性。

关键词: 人工蜂群算法; 自适应差分进化; 拉曼光谱; 葡萄糖样本; 极限学习机

中图分类号: O657.37 文献标志码: A

Glucose concentration detection based on Raman spectroscopy and improved Extreme Learning Machine

XING Ling-yu, WANG Qiao-yun*, YANG Lei, YIN Xiang-yu

(College of information science and engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China.)

Abstract: Raman spectroscopy is widely used in the quantitative analysis of components because of its advantages of fast, simple and nondestructive. Currently, quantitative analysis methods of Raman spectroscopy include Partial Least Squares, Artificial Neural Network, Support Vector Machine, etc. In order to seek new methods, in this paper, the Raman spectroscopy data of 41 groups glucose samples were studied. The Extreme Learning Machine was used for quantitative regression. The optimization algorithms such as Genetic Algorithm, Particle Swarm Optimization Algorithm and Artificial Bee Colony Algorithm were used to improve it. After comparison and analysis, a new type of model was proposed, which called Self Adaption Differential Evolution Artificial Bee Colony Algorithm applied to the Extreme Learning Machine. The model adjusted the mutation rate and crossover rate of differential evolution, which can reduce the influence of the Extreme Learning Machine on local optimization and the differential evolution on parameter dependence. Comparing with the traditional Extreme Learning Machine and other optimization algorithm models, the optimized model evaluation index had a significant boost. Experiment showed that Extreme Learning Machine based on Self Adaption Differential Evolution Artificial Bee Colony Algorithm improved the prediction accuracy and model robustness.

Key words: Artificial Bee Colony Algorithm; Self Adaption Differential Evolution; Raman spectroscopy; glucose sample; Extreme Learning Machine

基于“咖啡环”效应的 SERS 技术用于氯氮平中毒的快速检测

朱青霞¹, 俞晓艳¹, 吴泽兵¹, 陆峰², 原永芳^{1*}

¹上海交通大学医学院附属第九人民医院, 上海市宝山区漠河路 280 号, 200199

²海军军医大学, 上海市杨浦区国和路 325 号, 200433

*Email: qxzhu2015@163.com ; Phone/fax : 15721570965

摘要

背景: 在药物中毒的病例中, 抗精神病药物中毒占有较高的比例。临床医生在遇到这类中毒患者时, 非常希望能对患者所服的药物进行快速定性、定量检测, 指导对患者的救治。氯氮平是第一个非典型抗精神病药物, 根据神经精神药理学与药物精神病学协会制定的精神科治疗药物监测 (TDM) 共识指南, 有必要对服用氯氮平的患者进行 TDM 监测, 从而及时调整剂量避免药物中毒现象的发生。目的: 本文旨在针对氯氮平中毒的尿液样品进行研究, 并建立相应的检测方法。方法: 利用表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术对氯氮平中毒的大鼠尿样进行检测, 采用薄层色谱法实现尿样中氯氮平及其代谢产物的分离纯化, 借助“咖啡环”效应捕获更多的 SERS 热点, 从而获得更稳定、灵敏的 SERS 检测方法。结果: 本文建立了氯氮平的定量曲线 $y=0.0146x+0.3294$, $R^2=0.9997$, 线性范围为 $0.5\sim 50\mu\text{g/mL}$, 该方法对氯氮平、去甲氯氮平、N-氧化氯氮平的最低检测浓度分别为 $1\mu\text{g/mL}$, $0.04\mu\text{g/mL}$, $5\mu\text{g/mL}$ 。利用该方法对大鼠尿液中的氯氮平进行定量检测, 结果与 LC-MS/MS 方法基本一致。结论: 该方法特异性强、灵敏度高、准确快速, 可用于精神类药物中毒的快速筛查, 将为 TDM 监测新技术研究提供一种新的思路。

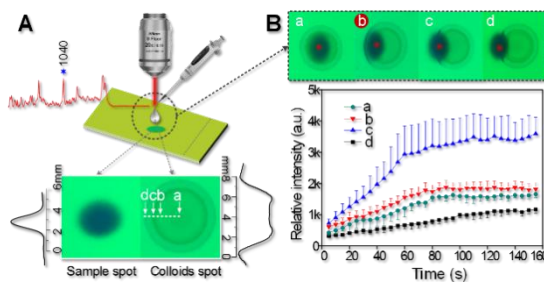


图1: “咖啡环”SERS检测方法

关键词: 抗精神病药物中毒监测; 氯氮平; 表面增强拉曼光谱; “咖啡环”效应; 尿液代谢物

参考文献:

- [1] Q. Zhu, X. Yu, Z. Wu, F. Lu and Y. Yuan, *Analytica chimica acta*, **2018**, 1014, 64-70.
- [2] S. Tang, Y. Li, H. Huang, P. Li, Z. Guo, Q. Luo, Z. Wang, P. K. Chu, J. Li and X. F. Yu, *ACS applied materials & interfaces*, **2017**, 9, 7472-7480.

拉曼积分球设计及其在气体检测中的应用

黄保坤^{1,*}, 朱琳¹, 韩晶峰², 欧阳顺利³

¹江苏海洋大学, 江苏省连云港市海州区苍梧路 59 号, 222005

²中国科学院大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, 116023

³内蒙古科技大学内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古自治区包头市阿尔丁大街 7 号, 014010

*Email: huang_baokun@163.com ; Phone/fax : 15142498681

拉曼积分球由光散射共焦激发收集系统和四直角反射镜增光程系统组成, 其中光散射共焦激发收集系统由N套共焦点的拉曼散射信号收集光具组组成, 提高拉曼散射信号收集立体角度N倍, 四直角反射镜增光程系统由4个直角反射镜组成, 利用激光光斑直径d小于拉曼散射信号收集光具组通光直径D和平行光会被聚焦镜聚焦到同一焦点的特点, 由4个直角反射镜将激光多次来回反射组成立体激发光路, 理想情况下可以提高激光穿过样品点的次数为 $D^2/2d^2$ 。理想情况下拉曼积分球提高气体拉曼光谱强度 $ND^2/2d^2$ 倍。

拉曼积分球可以原位、无损的对多成分混合气体中所有的气体分子进行准确的定性、定量分析, 并且具有较高的空间分辨率, 适用于气体分子分布梯度的检测。

拉曼积分球技术广泛应用于气相化学反应原位监控、汽车尾气检测、化工厂尾气排放监控、气体污染物排查等多个领域。

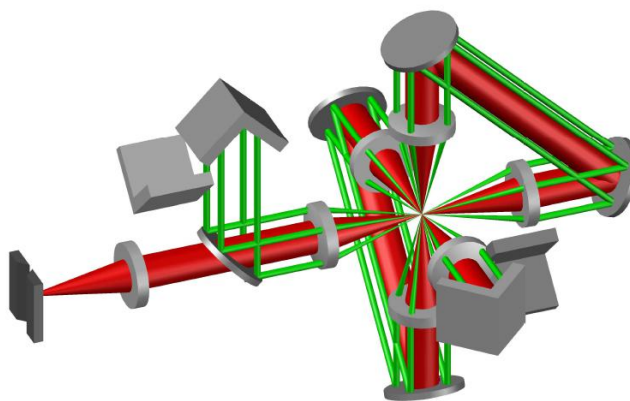


图 1: 拉曼积分球示意图

关键词: 拉曼积分球; 气体分子; 定量分析

参考文献:

- [1] 黄保坤, 王经卓, 宋永献, 朱琳, 张明哲, 欧阳顺利, 吴楠楠. 光谱学与光谱分析, **2020**, 26, 1051.
- [2] 黄保坤, 朱琳. 光散射共焦激发收集系统, 201711287351.5, PCT/CN2018/114414.
- [3] 黄保坤, 朱琳. 一种四直角反射镜增光程系统, 201810100498.7, PCT/CN2018/114460.
- [4] 黄保坤, 朱琳. 一种透明样品光散射信号采集装置, 201820389067.2.
- [5] 黄保坤, 安虹宇, 范峰滔. 光散射学报, **2017**, 29(4): 58-63.
- [6] 黄保坤, 凌友青, 夏攀, 张玉荣, 安虹宇, 范峰滔. 光散射学报, **2017**, 29(3): 228-233.

基于注射器式膜固相萃取和 LED 激发荧光光谱的快速检测装置和方法研究

Device and method development based on syringe membrane SPE and LED exciting fluorescence for rapid determination

杜一平*, 李龙

(华东理工大学上海市功能材料化学重点实验室, 上海 200237; yipingdu@ecust.edu.cn)

利用注射器将荧光物质选择性地富集到微孔滤膜上, 利用 LED 灯作为激发光源, 检测富集有被测物质的膜上荧光光谱, 实现被测组分的快速、灵敏荧光检测。设计和研制了膜固相萃取装置 (下图左) 和固相光谱检测装置 (下图右), 研制了一种罗丹明系的荧光探针, 与被测物伏马毒素 FB1 反应生成具有高强度荧光信号的荧光物质, 并利用膜固相萃取技术进一步富集被测物, 通过固相荧光检测完成低浓度伏马毒素的快速定量分析。

结果显示, 该方法在 FB1 浓度范围 0.5 - 5.0 $\mu\text{g/L}$ 内, 浓度与荧光光谱强度具有理想的线性关系, $R^2 = 0.991$, 检出限达 0.119 $\mu\text{g/L}$ 。样品中 FB1 浓度测定结果与 HPLC-MS 方法很接近, 加标回收率为 79.0-81.3%, 重复检测的相对标准偏差 RSD 为 3.8-5.2%。富集和荧光检测可以在 5 分钟之内完成, 能够满足粮食作物、饲料, 以及一些食品中 FB1 毒素的快速检测要求。

关键词: 膜固相萃取, 固相荧光光谱, LED 激发, 伏马毒素, 快速检测

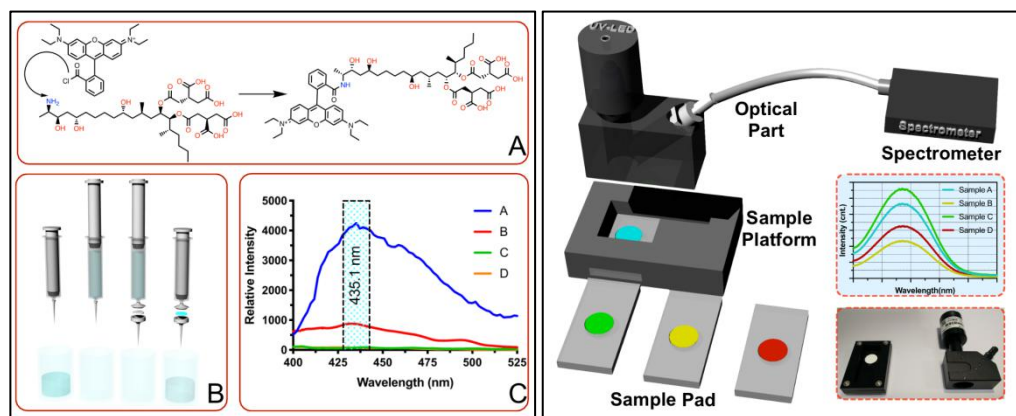


图 1 伏马毒素与荧光探针反应 (A)、注射器式膜富集装置 (B)、荧光光谱 (C), 以及膜上荧光检测装置 (右图)

拉曼光谱在生物医学中的应用探讨

刘定斌 *

南开大学化学学院, 药物化学生物学国家重点实验室, 天津市南开区卫津路 94 号, 370001

*Email: liudb@nankai.edu.cn ; Phone/fax : 022-23497708

表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 的热点效应因其超高灵敏度和单分子指纹特性而备受关注。^[1,2] 在生物医学领域, 利用拉曼热点效应成像活细胞中特定分析物面临巨大挑战。我们通过制备不对称功能化的金纳米颗粒SERS探针, 实现了靶标介导金纳米颗粒探针的可控组装, 进而实现了复杂活细胞体系中构建无背景干扰的电磁热点。^[3,4] 此外, 拉曼探针在指纹区的指纹峰, 与细胞内源性物质的信号峰产生了重叠。我们利用拉曼染料上的炔基或氰基等外源性基团, 实现了在细胞拉曼沉默区的SERS成像, 避免了背景信号的干扰 (图1)。通过控制探针表面的序列, 可实现对各检测靶标的同步成像。最后, 通过对摄入了多色拉曼探针的单细胞进行拉曼光谱成像扫描, 利用活细胞三维成像技术, 可获取各种拉曼探针在细胞中的分布信息, 从而实现单分子水平的多靶标同步示踪。此方法能够延伸到细胞水平特异性病理生理相关生物标志物的检测。^[5]

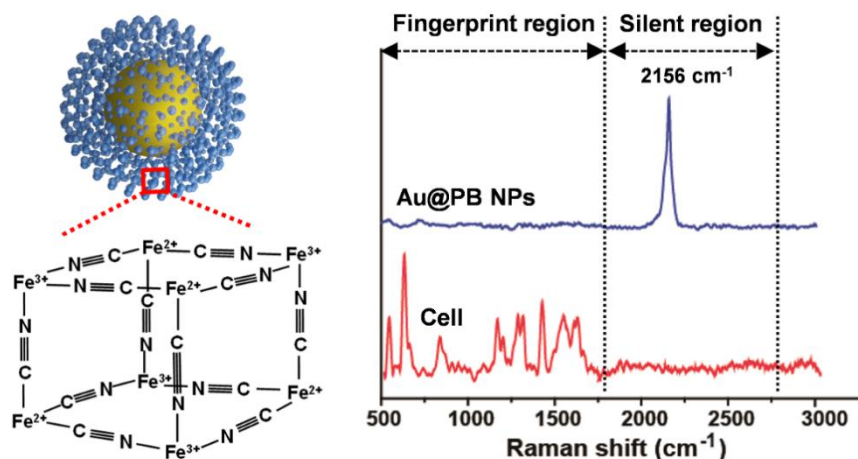


图1: 利用生物拉曼沉默基团进行分析成像, 避免了背景信号干扰。

关键词: SERS; 生物拉曼沉默区; 高信背比成像

参考文献:

- [1] Zhou, W.; Gao, X.; Liu, D.; Chen, X. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10575.
- [2] Nie, S. M.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102.
- [3] Li, M.; Li, J.; Di, H.; Liu, H.; Liu, D. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 3532.
- [4] Zhou, W.; Li, Q.; Liu, H.; Yang, J.; Liu, D. *ACS Nano*, **2017**, *11*, 3532.
- [5] Yin, Y.; Li, Q.; Ma, S.; Liu, H.; Dong, B.; Yang, J.; Liu, D. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 1551.

生物硅光子晶体阵列应用于 TLC-SERS 分离检测食品及环境中违禁物

孔宪明¹, 沈正东¹, 王胜君¹, 孔宪明^{1,*}

¹ 辽宁石油化工大学, 抚顺, 113001

*Email: xmkong@lnpu.edu.cn; Phone: 18340316126

表面增强拉曼光谱 (SERS) 作为一种灵敏、快速和准确的分析手段被广泛应用于食品及药品检测中。现实中的样品多为混合物, 在 SERS 检测之前需要对样品进行分离。薄层析色谱 (TLC) 是一种简单快速的分离方法[1]。TLC-SERS 技术被广泛应用于药物及环境检测。目前 TLC-SERS 技术中所使用的色谱板大都为商品化的硅胶板及氧化铝板。为了提高 TLC-SERS 的检测灵敏度, 硅藻土被用作固定相制备薄层析色谱板。硅藻土作为硅藻的化石结构其表面的周期性孔道具有部分光子晶体效应, 金属纳米粒子的表面等离子与光子晶体效应耦合后可以提高 SERS 灵敏度。将所制备的硅藻土色谱板应用于食品中苏丹红的分离检测, 检测限可以达到 1ppm[2]。流体在色谱板表面展开过程中不可避免的会发生横向扩散, 为了限制流体的横向扩散, 提高色谱板表面待测分子浓度。将硅藻土固定相图案化, 如图1所示, 窄带阵列可以有效的限制流体的横向扩散, 极大的提升检测灵敏度。该芯片应用于 TLC-SERS 分离检测血浆中的可卡因, 其检测限可以达到 10ppb[3]。

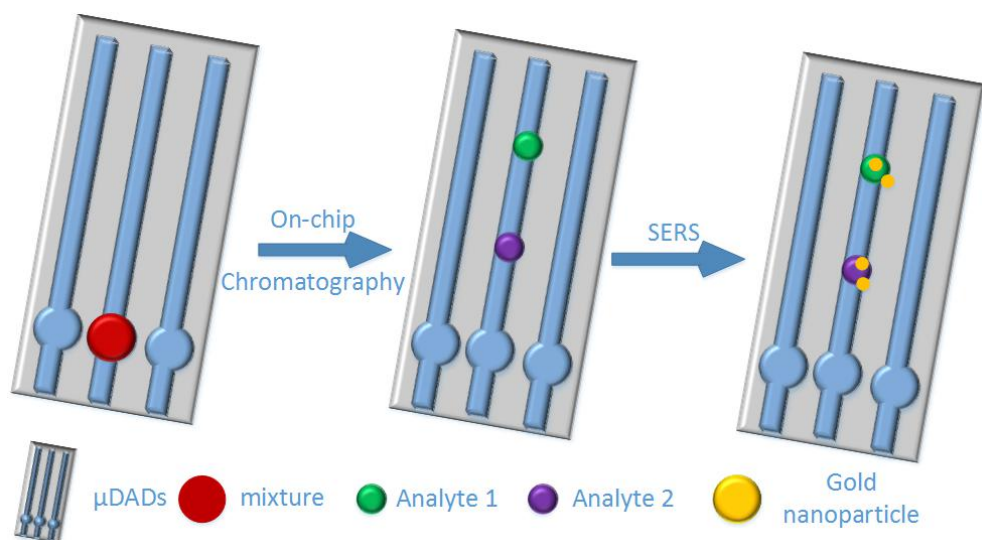


图1: 生物硅光子晶体阵列应用于 TLC-SERS 分离检测过程

关键词: 光子晶体; TLC-SERS; 可卡因; 苏丹红

参考文献:

- [1] Zhu, Q.; Cao, Y.; Cao, Y.; Chai, Y.; Lu, F. Anal Bioanal Chem, 2014, 406, 1877
- [2] Kong, X.; Chong, X.; Squire, K.; Wang, A. Food control. 2017, 79, 258.
- [3] Kong, X.; Chong, X.; Squire, K.; Wang, A. Sensors and Actuators B: Chemical. 2018, 259, 587

等离激元的普鲁士蓝纳米粒子用于零背景 SERS 与磁共振成像导航下的肿瘤光线治疗

朱伟, 沈爱国*, 胡继明

武汉大学化学与分子科学学院, 生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉 430072

*Email: agshen@whu.edu.cn; Phone/fax : 027-68752439-8063/027-68752136

几十年来, 肿瘤逐渐成为威胁人们生命安全的“头号杀手”, 其具有易转移, 易复发, 易致死等特点, 针对肿瘤的早期诊断和治疗的研究也备受人们关注^[1]。本文制备出了普鲁士蓝包覆贵金属金纳米粒子和金纳米棒复合材料, 实现了三键的氰基SERS的信号输出而用于浅表皮肿瘤的无干扰拉曼检测, 其中普鲁士蓝是含铁元素的配合物并具备光热和光动力转换效力的敏化分子, 从而赋予了纳米复合材料具备MR成像和肿瘤光线治疗功能, 即实现了SERS和MR成像协同光线治疗的诊疗一体化。同时, 纳米复合材料引入了透明质酸分子, 可增加纳米复合材料的生物相容性, 并也赋予纳米复合材料的对肿瘤的主动靶向功能。已查阅文献得知^[2], 此工作首次利用三键特征的谱带信号输出而达到SERS引导的浅表皮肿瘤的光线治疗, 有望推动三键分子更多的用于活体的诊断与治疗方面的研究。

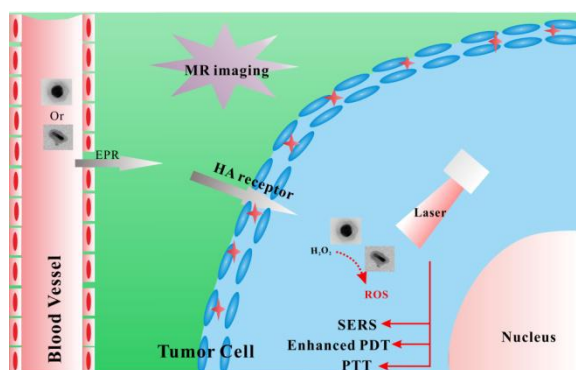


图1: SERS/MR引导下的光线治疗原理图

关键词: 零背景; SERS; 光线治疗;

参考文献:

- [1] Lv, Q.; Min, H.; Duan, D. B.; Fang, W.; Pan, G. M.; Shen, A. G.; Wang, Q. Q.; Nie, G. J.; Hu, J. M. *Adv. Healthcare Mater.* **2019**, 8, 1801257.
- [2] Lv, Q.; Gao, M. Y.; Cheng, Z. H.; Chen, Q.; Shen, A. G.; Hu, J. M.; *Chem. Comm.* **2018**, 54, 13399.

环状和线性刚柔嵌段共聚物的溶液自组装行为比较

屠迎锋^{1,*}, 季志超¹, 高凌锋¹¹ 苏州大学材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*Email: tuyingfeng@suda.edu.cn; Phone/fax : 0512-65882130

摘要正文。

随着具有生物活性的环状生物大分子如环状多肽和环状RNA的发现, 以及其在药物等方面的应用, 环状聚合物的合成和性能引起了科学家的广泛兴趣[1,2]。相对于线性聚合物而言, 环状聚合物具有一些特殊的性能, 如具有较高的玻璃化转变温度, 较低的粘度以及较高的折光指数等。然而, 环状聚合物通常需要在极稀溶液中由线性聚合物进行关环得到, 因此难以制备得到大量的环状聚合物。尽管环状嵌段共聚物具有丰富的自组装性能, 但由于合成的难度很大, 对于其性能的研究报道较少。其中, 尽管在结构和性能上更接近于环状生物大分子, 有关环状刚柔嵌段共聚物的合成和性能的研究尚未有报道。

本报告介绍了一种利用嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装, 通过临界胶束浓度(CAC)控制高分子单链(unimer)在选择性溶剂中的浓度, 由高分子单链和胶束之间的动态交换, 从而在较高共聚物浓度下合成环状刚柔嵌段共聚物的方法。通过静态激光光散射(SLLS)测量了共聚物的临界胶束浓度, 系统考察了临界胶束浓度和共聚物浓度对环状共聚物合成产率的影响。通过静态激光光散射和动态激光光散射(DLLS)联合的方法研究了环状刚柔嵌段共聚物和其线性刚柔嵌段共聚物前体在选择性溶剂中自组装行为的区别。发现在相同的条件下, 环状刚柔嵌段共聚物具有较大的第二维里系数, 较高的临界胶束浓度, 在选择性溶剂中自组装形成体积较大但是质量较小的具有核壳结构的球状胶束。

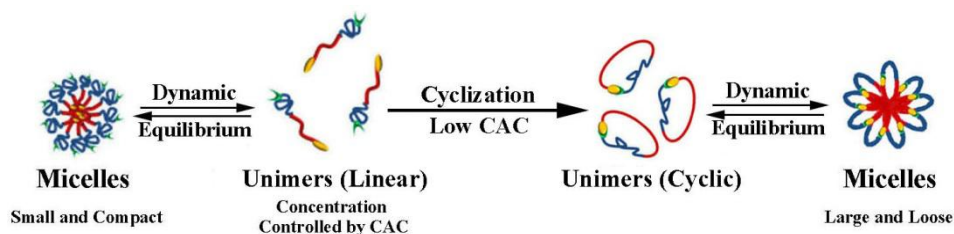


图1: 环状刚柔嵌段共聚物在选择性溶剂中的合成及其与线性前体自组装性能的区别示意图

关键词: 激光光散射; 环状聚合物; 刚柔共聚物; 临界胶束浓度; 自组装

参考文献:

- [1] Wrighton, N. C.; Farrell, F. X.; Chang, R.; Kashyap, A. K.; Barbone, F. P.; Mulcahy, L. S.; Johnson, D. L.; Barrett, R. W.; Jolliffe, L. K.; Dower, W. J. *Science* **1996**, 273, 458-463.
- [2] Kazlauskienė, M.; Kostiuk, G.; Venclovas, Č.; Tamulaitis, G.; Siksnys, V. *Science* **2017**, 357, 605-609.

Study of fluorescence blinking in two-dimensional transition metal dichalcogenides

Yufeng Nie, Weigao Xu*

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023

*Email: xuwg@nju.edu.cn

Fluorescence blinking, random switching between bright and dark states of an emitter under its continuous excitation, is a long-standing puzzling phenomenon in nanomaterials such as quantum dots and nanowires. Two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDCs) exhibit a unique combination of atomic-scale thickness, dangling bond-free surface, direct bandgap and strong excitonic effect, providing a new platform to study this phenomenon with a more tunable way.

Here we report a new type of blinking system which is a 2D semiconductor-metal heterostructure consisting of vertically stacked monolayer WS₂ and graphene coupled by weak van der Waals interaction. Dynamic fluorescence imaging combined with simultaneously electrical measurement shows an intriguing correlation between fluorescence intensity of WS₂ and the charge carrier concentration of graphene. The emission of WS₂ became bright while the electron concentration in graphene became higher, vice versa. Such correlated effect indicates a unique dynamic and random interlayer charge transfer in WS₂-graphene heterostructure. Fluorescence spectroscopy can probe the excitonic emission nature in WS₂. The dark states always exhibit higher distribution density of charged exciton while the bright states possess more neutral exciton. This is consistent with the V_g dependence of the fluorescence spectra of the WS₂ device. These results not only gain the mechanistic insights into the fluorescence blinking of nano-emitters, but also promote the understand of key factors affecting the possibilities of TMDCs for optoelectronic device applications.

关键词： Fluorescence blinking; Transition metal dichalcogenide; Charge transfer; Neutral exciton; Charged exciton

参考文献：

- [1] Xu, W. G.; Liu, W. W.; Schmidt, J. F.; et al. *Nature* **2017**, 541, 62.
- [2] Efros, A. L.; Nesbitt, D. J. *Nature Nanotechnology* **2016**, 11, 661.
- [3] Mak, K. F.; Shan, J. *Nature Photonics* **2016**, 10, 216.

表面增强拉曼光谱（SERS）高灵敏检测复杂体系中的小分子

李盼，葛美红，杨良保*

中国科学院合肥物质科学研究院，蜀山湖路 1110 信箱，230031

*Email: lbyang@iim.ac.cn ; Phone/fax : 0551-65592701

自从 1974 年英国南安普敦大学的 Fleischmann 教授在粗糙的 Ag 电极表面发现吡啶的拉曼信号被巨大增强，到美国西北大学 Van Duyne 教授和英格兰肯特大学 Creighton 教授[10]对此现象的理论解释，SERS 因具备高灵敏度、检测条件温和、可实现原位现场检测等优点，已被广泛应用于包括分析化学和生命科学的各个领域。

利用SERS技术检测目标物的前提条件是待测分子的散射截面大且能够有效吸附或靠近SERS活性基底。组胺物质的散射截面小，拉曼活性低，在生物体内含量低，干扰多，很难直接实现其高灵敏选择性检测。针对低拉曼活性物质的检测，目前普遍采用的检测策略是引入SERS探针。SERS 探针通常包括两大类。第一类，将高拉曼活性物质（罗丹明、结晶紫等染料分子）直接吸附在纳米粒子表面，通过诱导聚集，间接利用染料分子的信号强度变化反应目标物的检测。不过，这些染料分子容易受到复杂样品的干扰，甚至会从 SERS 基底表面脱离而游离到溶液中，从而导致信号重现性差，甚至出现假阳性结果。第二类，将具备化学发色团且能够与待测物稳定结合的分子修饰在纳米单元表面，通过耦合之后的光谱差异间接反应目标物的检测，检测的稳定性和准确度较高。

因此，我们发展通过化学作用稳定修饰在纳米单元表面，且能够执行快速捕获目标物的SERS探针，最终通过配合物的SERS特征指纹光谱，间接实现各种小分子的高灵敏选择性检测。

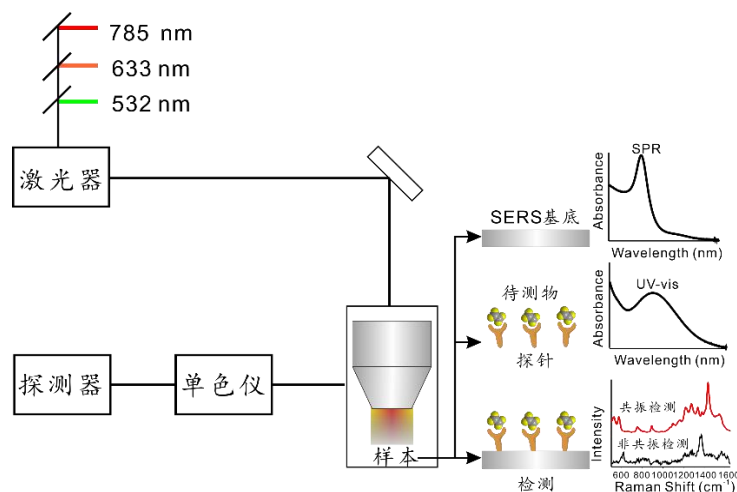


图1：检测原理示意图

关键词：SERS；共振增强；拉曼探针

参考文献：

- [1] Li P, Zhou BB, Cao XM, Tang XH, Yang LB*, Hu L, Liu JH; Chemistry-A European Journal. 2017, 23(57): 14278.
- [2] Li P,* Ge MH, Cao CT, Lin DY, Yang LB.* Analyst. 2019, 144, 4526-4533.

阳离子效应对二钼酸盐晶体拉曼光谱的影响

王敏¹, 王建¹, LU Liming², 赵景泰¹, 尤静林^{1,*}¹省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444²CSIRO Mineral Resources, Technology Court, Pullenvale, Queensland 4069

*Email: jlyou@staff.shu.edu.cn

影响化合物振动频率的因素有很多, 如电负性、键级、键长、结构等。本文将从阳离子尺寸、电荷、质量、电负性等阳离子效应角度对 $MRE(MoO_4)_2$ ($M = Li, K; RE = Y, Bi, Gd, Eu$) 系列及 $KAl(MoO_4)_2$ 二钼酸盐晶体的拉曼光谱进行比较分析, 并进一步实现对其高温熔体拉曼光谱及熔体结构的解析。

对于 $MRE(MoO_4)_2$ 的晶体结构类型, 即形成类白钨矿型还是层状等其它结构, 这主要取决于过渡或稀土离子与碱金属阳离子的半径差异及电荷这两个因素; 白钨矿型结构的形成条件

明确限制在 $|r_{ion}(M^+) - r_{ion}(RE^{3+})|$ 小于 $0.49 \text{ \AA}$ 。阳离子效应对拉曼光谱的影响规律概括如下: 离子半径之比 $r_{ion}(M^+)/r_{ion}(RE^{3+})$ 与离子半径之差 $|r_{ion}(M^+) - r_{ion}(RE^{3+})|$ 主要影响光谱的形状、位置和强度。白钨矿型二钼酸盐中的阳离子在白钨矿结构中 Ca^{2+} 的位置是统计分布还是有序分布, 取决于 $r_{ion}(M^+)/r_{ion}(RE^{3+})$, 即当半径之比小于1.27时, 两种阳离子为统计分布, 而超过1.32时为完全有序分布。对于电荷效应, 随着阳离子核电荷数的增加, 使得 $[MoO_4]^{2-}$ 阴离子基团的偶极矩发生变化, $Mo-O$ 键上的电子云分布发生偏移, 键能发生改变, 从而导致肩峰的出现。另一方面, 考虑到 M^+ 和 RE^{3+} 离子间库仑力的相互作用, 若阳

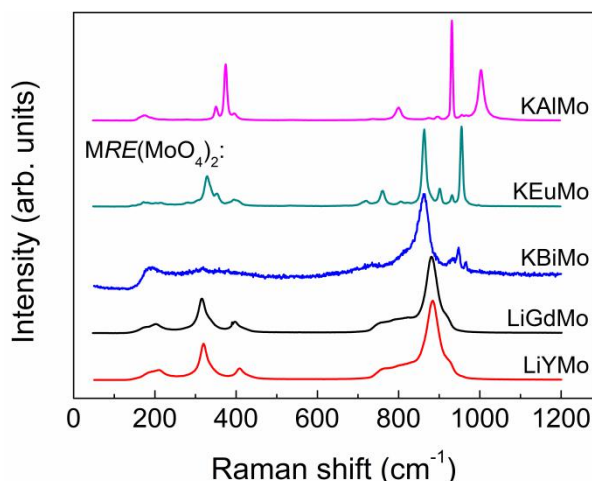


图1: $MRE(MoO_4)_2$ ($M = Li, K; RE = Y, Bi, Gd, Eu$) 系列及 $KAl(MoO_4)_2$ 二钼酸盐的常温拉曼光谱

离子有序排列, 则最可能的方式是每一种离子周围仅排布另一种离子, 这也就导致 M^+ 层和 RE^{3+} 层的形成, 从而导致晶体对称性的降低和振动谱峰的分裂。质量效应主要影响低波数的外部振动(晶格振动)模式, 随着三价阳离子质量的增加, 离子平移所需的能量增加; 但对于不同结构的晶体, 还要综合考虑电离势、键能、离子半径和电荷等多种因素。此外, 碱金属与三价阳离子质量之差越大, 则低波数区的谱峰越分裂, 并向有一定频谱差的两个包络峰方向演变。

关键词: 二钼酸盐; 拉曼光谱; 阳离子效应

参考文献:

- [1] Kolesov, B. A.; Kozeeva, L. P. *J. Struct. Chem.* **1994**, *34*, 534-539.
[2] Jeong, N. C.; Lee, J. S.; Tae, E. L.; Lee, Y. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10128-10132.

*基金项目: 国家自然科学基金(21773152)、上海市科委科技基金(12520709200)、111 引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316C)资助、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题(SKCLASS2015-01, SKCLASS2017-02)和自主课题(SKCLASS2016-Z01)资助

作者简介: 王敏, 上海大学博士后

纳米尺度表征钯金双金属表界面氧活性物种的形成与分布

苏海胜, 冯慧姝, 赵庆庆, 张霞光, 钟锦辉, 任斌*

厦门大学化学化工学院, 能原材料化学协同创新中心, 福建厦门, 361005

*Email: bren@xmu.edu.cn; Phone/fax: 0592-2181906

氧活性物种在异相催化领域是一类重要的中间产物,其可以诱导许多反应的进行。然而,目前对于氧活性物种在催化剂,特别是多组分催化剂表界面的动态行为的表征仍然是一个比较大的挑战。在此,我们利用针尖增强拉曼光谱(tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS)研究在过氧化氢(H_2O_2)介导的硫醇分子的氧化反应中,氧活性物种羟基自由基在钯金(PdAu)双金属表界面的形成与分布。我们发现Pd位点是产生羟基自由基的活性位点,特别是Pd的边缘位具有更强的催化 H_2O_2 生成羟基自由基的活性。同时,我们观察到在Pd的边缘位存在羟基自由基由Pd位点向Au位点的扩散行为。在平衡状态时,羟基自由基的扩散长度约为6纳米,由此估算其寿命在纳秒尺度。该工作在纳米尺度下直接观察到了双金属催化剂的表面活性位,为继续对相关体系进行原位表征奠定了重要的基础。

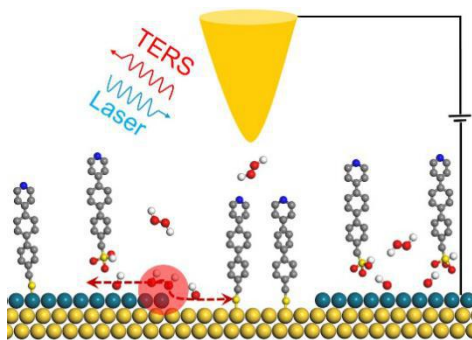


图1: 针尖增强拉曼光谱研究在过氧化氢中硫醇分子在钯金双金属表界面的氧化行为。

关键词: 针尖增强拉曼光谱; 羟基自由基; 钯金双金属

参考文献:

- [1] Su, H.-S.; Zhang, X.-G.; Sun, J.-J.; Jin, X.; Wu, D.-Y.; Lian, X.-B.; Zhong, J.-H.; Ren, B. *Angew.Chem. Int. Ed.* **2018**, 57: 13177.
- [2] Wang, X.; Huang, S.-C.; Huang, T.-X.; Su, H.-S.; Zhong, J.-H.; Zeng, Z.-C.; Li, M.-H.; Ren, B. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46: 4020.

拉曼光谱检测技术在核材料腐蚀研究中的应用

李海波^{1,*}, 李赣¹, 谷玥娇¹¹中国工程物理研究院材料研究所, 四川绵阳, 621000

*Email: lihaibo635@163.com

金属铀等核材料是重要的战略资源,在国防科技和民用领域都具有重要应用,但其化学性质活泼,容易发生腐蚀,难以长期贮存,材料的腐蚀评价和腐蚀机理研究对延长材料服役寿命、确保可靠性都有重要意义。拉曼光谱作为一种无损、非接触的光谱检测技术,非常适合检测高放射性、昂贵的核材料,在腐蚀检测中有巨大的应用潜力。本文根据铀氧化物信号非常微弱的特点和现场无损检测需求,研制了高灵敏-低背景的便携式拉曼光谱仪,成功用于材料氧化腐蚀的现场检测和评价(图1a);基于薄膜内应力引起的晶格变化导致的拉曼频移,开发了材料氧化膜内应力无损检测方法(用铈作为模拟材料)(图1b);研究了氧化膜内氧空位浓度对氢化腐蚀的影响,对认识氢化机理有重要作用(图1c);建立了具有自主知识产权的高分辨率拉曼光谱面成像系统(图1d),该技术作为一种实用、好用的无损分析手段,对提高核材料化学老化和腐蚀的科学认识有重要帮助。

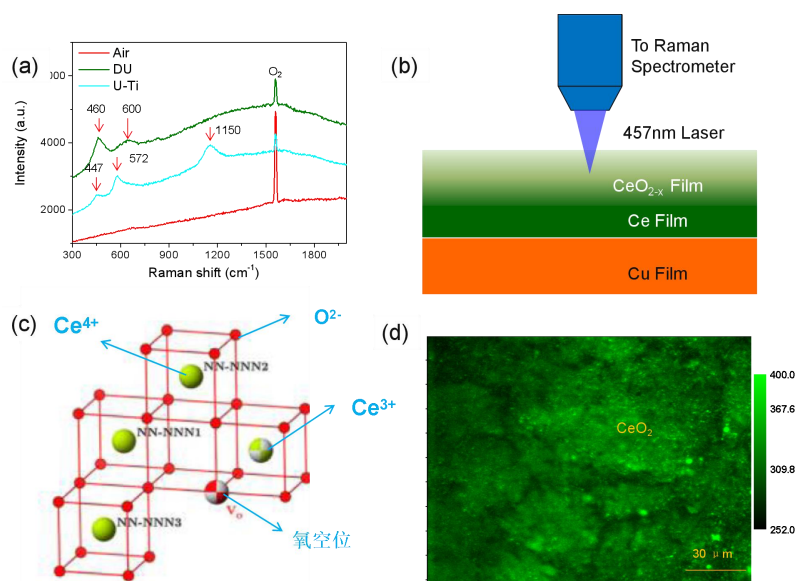


图1: (a) 便携式拉曼光谱仪用于铀材料腐蚀评价 (b) 拉曼光谱检测铈氧化膜内应力 (c) 拉曼光谱研究氧化膜内氧空位浓度 (d) 铈氧化膜缺陷的拉曼光谱成像

关键词: 腐蚀; 氧化膜; 现场检测; 拉曼成像

参考文献:

- [1] Haibo Li, Wenhua. Luo, Gan. Li, Guangfeng Zhang, Pengcheng. Zhang, Changmao Li,1 and Yuejiao Gu* *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89,8:083103.
- [2] Haibo Li, Shuaipeng Wang, Wenhua Luo, Guangfeng Zhang, Yuejiao Gu, Piheng Chen and Gan Li* *J. Alloy Compd.* **2018**, 35: 890-896
- [3] Haibo Li, Pengcheng Zhang, Gan Li, Junbo Lu, Quanwen Wu, Yuejiao Gu*, *J. Alloy Compd.* **2016**, 682, 132-137.

Tracking of pesticides on/inside vegetable leaves by *in situ* SERS imaging

Feng Wang^{1,*}, Huichao Fang¹, Haifeng Yang

¹ Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, PR China

*Email: wangfeng@shnu.edu.cn ; Phone/fax : 13402154463

Pesticide residues are harmful to human health. However, most present techniques that can be used for the detection and identification of pesticides are time consuming, and cannot be adopted for *in situ* and real time detection. In this study, we applied *in situ* SERS technique to detect and discriminate pesticides on/inside vegetable leaves in a rapid, sensitive way. AuNPs suspension was dropped onto vegetable leaves. AuNPs with a diameter of 40 nm can penetrate as deep as 300 μm after 12 hr. Pesticide was then applied on vegetable leaves pre-penetrated with AuNPs (Figure 1), Z-stack SERS imaging results proved the feasibility of *in situ* SERS imaging technique for pesticide penetration study. *In situ* SERS imaging was then applied to study the pesticide removing effect of different washing reagents on/inside vegetable leaves (Figure 2).

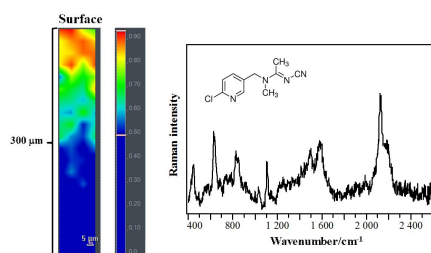


Figure 1. Z-stack SERS imaging of acetamiprid and the corresponding SERS spectrum.

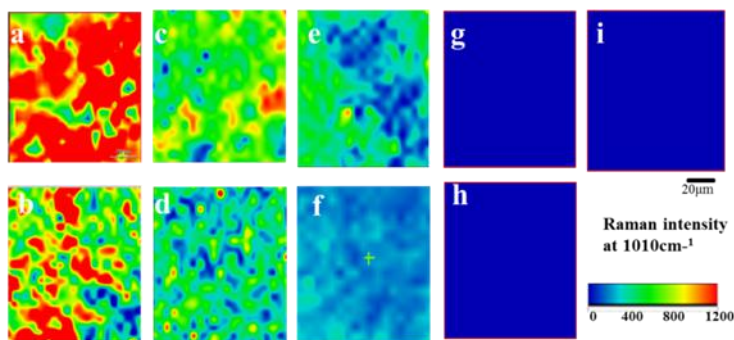


Figure 2. SERS surface mapping of leaf surface with thiabendazole after different washing treatments: (a) without washing, (b) tap water for 2 min, commercial washing agent for (c) 5 min and (d) 10 min, NaHCO_3 solution for (e) 5 min, (f) 10 min and 15 min, (h) AuNPs on the leaf surface, and (i) leaf surface alone for comparisons.

Keywords: SERS; *in situ* imaging; pesticide; vegetable leaves

References:

[1] Yang, T. *et al. Anal. Chem.* **2019**, *91*, 2093.

“拉曼静默区”的百菌清光降解快速定性检测

宓淑娜, 许乐贝, 刘宇良, 谢云飞*

江南大学, 食品学院, 无锡 214122

*Email: xieyunfei@jiangnan.edu.cn ; Phone/fax : 0510-85912123

百菌清是全球范围内广泛使用的杀菌剂, 常用于防治作物、植物等的霉变病变。虽然百菌清对人体的急性毒性不高, 但对人体的肾脏、输尿管、膀胱具有潜在的慢性致癌作用。因此, 开发一种可靠、快速、方便的农产品中百菌清残留检测方法十分紧迫^[1,2]。本研究针对在百菌清的检测中, 氰基官能团在“拉曼静默区”(1800~2800 cm^{-1}) 没有信号这一现象, 研发出一种简单快速检测百菌清的方法。这种方法根据氰基的伸缩振动频率对周围环境的变化敏感这一事实, 引入紫外光照来改变氰基在 SERS 中的表现。在 SERS 检测中, 食品中复杂基质常常在“拉曼指纹区”(<1800 cm^{-1}) 有多个光谱带, 它们通常与来自目标分子的谱峰重叠, 因此导致干扰。本文通过识别氰基在正常键能 2246 cm^{-1} 处特征峰和键能减弱后 2140 cm^{-1} 处特征峰, 可排除复杂基质干扰, 实现对百菌清的定性检测。

图 1 是在两种条件下百菌清的光降解 SERS 检测过程。由图所示, 若对百菌清直接进行 SERS 检测, 其在拉曼静默区不出峰。但将百菌清溶液先进行紫外照射后, 再用 SERS 检测, 可观察到其在拉曼静默区有明显出峰。这是由于在照射过程中, 氰基的极化率发生变化, 百菌清通过吸收紫外线能量在其结构中产生激发和弱化的 C≡N 键, 从而产生两种相应的峰。对实验条件进行优化后, 可使检测限达到 0.1 mg/L, 并进行干扰物研究, 表明该方法针对百菌清的检测具有一定的特异性。以橙皮作为真实食品模型进行加标萃取实验, 该方法的检测限为 1 mg/L。

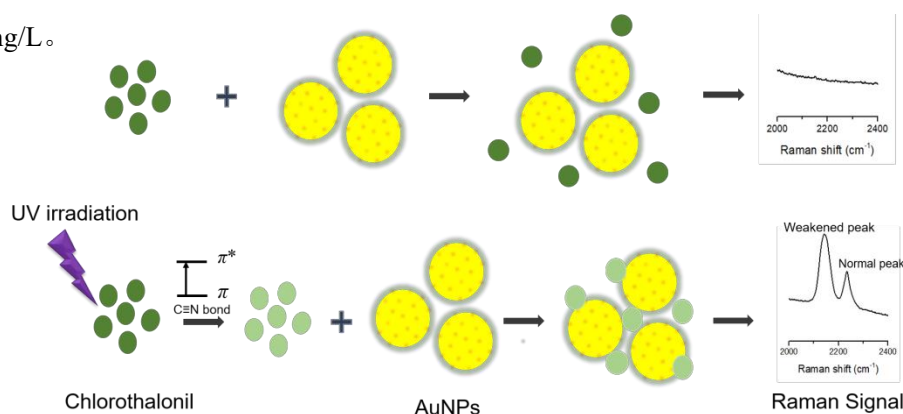


图 1: 百菌清光降解快速定性检测示意图

关键词: 表面增强拉曼散射 (SERS); 百菌清; 拉曼静默区; 快速检测

参考文献:

- [1] Hou F, Zhao L, Liu F. *Food Analytical Methods*, **2016**, 9(3), 656
 [2] Chaves A, Shea D, Daneshmandi D. *Chemosphere*, **2008**, 71(4), 629

细胞膜上的金纳米束用于肿瘤细胞分析

曹玥¹, 胡丽¹, 蒋巧艳¹, 王杰¹, 陈峰^{1,*}, 龙亿涛^{2,*}¹南京医科大学, 南京市龙眠大道 101 号, 211166,²南京大学, 南京市栖霞区仙林大道 163 号, 210023,

*Email: fchen@njmu.edu.cn; yitaolong@nju.edu.cn

在肿瘤细胞内, p53蛋白通常会发生变异, 变异后p53蛋白 (MUp53) 的异常表达被认为是刺激肿瘤产生的重要因素之一^[1], 干扰细胞的正常生长的调控机制。因此了解p53蛋白的信号通路和在细胞内的表达对癌症诊断具有十分重要的意义。随着暗场显微技术 (DFM) 和等离子体共振瑞利散射 (PRRS) 光谱技术的发展, 生物传感、单颗粒分析、细胞检测等领域越来越多的出现了等离子体纳米粒子的应用。尤其值得关注的是, AuNP可以吸收可见光并转化为热量, 可用于光热治疗^[2]。本文设计了一种基于金纳米颗粒的自组装成等离子体纳米束, 用于研究肿瘤光热治疗时p53蛋白表达的通路关系(图1)。该体系在细胞表面结合时, DFM成像可以观察到AuNPs的自组装聚集, 并可以通过等离子体瑞利散射谱 (plasmon resonance Rayleigh scattering, PRRS), 针对探针在肿瘤细胞表面的光照治疗从而发现细胞内p53蛋白的变化是新的尝试, 为癌症的诊断提供了新的思路。

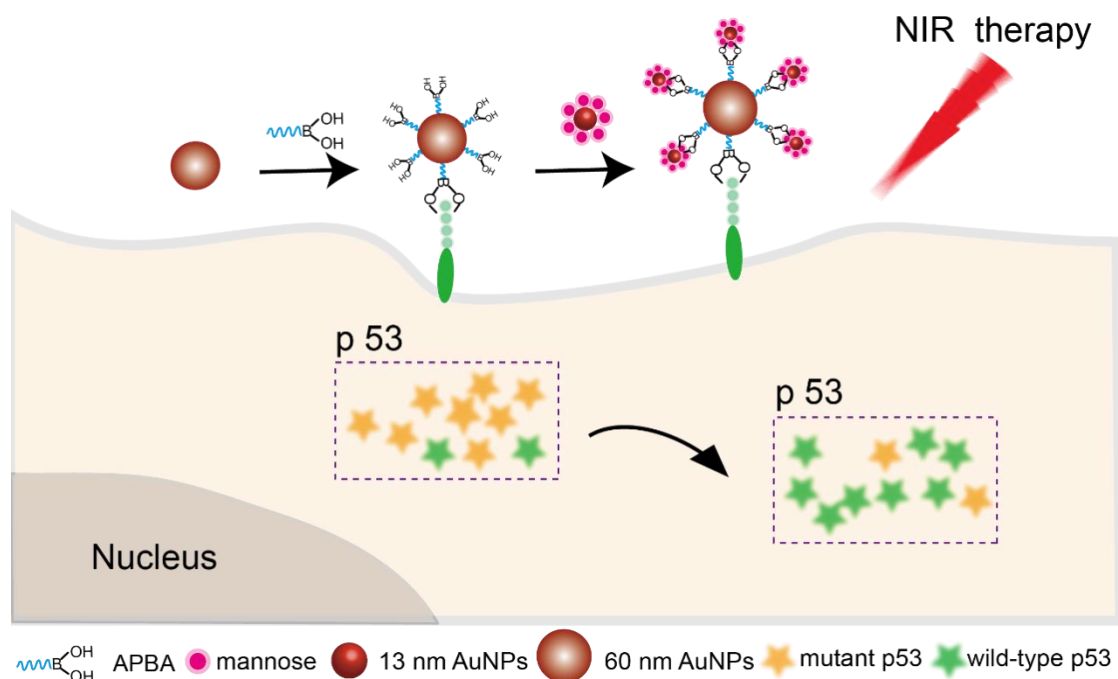


图1: AuNPs自组装等离子体纳米束研究细胞表面光热治疗与p53蛋白之间的通路示意图

关键词: 纳米粒子; 探针; 拉曼光谱; 荧光光谱; 光动力治疗

参考文献:

[1] Levine, A. J. *Cell* **1997**, 88, 323-331.[2] Qian, R. C.; Cao, Y.; Long, Y. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 719-723.

准金属纳米结构的表面增强拉曼光谱性质

张琪琪, 叶雨廷, 白桦, 席广成*

中国检验检疫科学研究院, 工业与消费品安全研究所

作为一种重要的分析技术, 表面增强拉曼光谱除了具有高灵敏的特点外, 还具有检测时间短和便于现场检测等优点, 在化学物质痕量测定、生物组织成像、产品真伪鉴别以及催化反应过程监测等领域有着非常广泛的应用前景, 是国际上研究的前沿热点之一。虽然近年来表面增强拉曼光谱领域的发展非常迅猛, 然而仍然存在几大问题束缚了其大规模的实际检测应用。首先, 目前最常见的拉曼增强基底是基于贵金属金、银等纳米结构材料制作而成。由于金基底的价格较高、制备复杂, 在大批量的检测活动中(如出入境商品检测)还存在使用成本过高的问题; 其次, 尽管银的价格只有金的百分之一左右, 但其容易被空气氧化, 也容易和含硫化合物反应, 从而很快失去拉曼散射活性, 只适合小范围的实验室研究用, 无法实用化; 第三, 目前正在大力发展的半导体表面增强拉曼光谱技术, 尽管具有成本低的优点, 但其信号增强因子和化学稳定性均较差; 第四, 相对于色谱、质谱等精准分析方法, 受复杂基质的影响, 表面增强拉曼光谱的定量分析较难。

区别于传统的贵金属(金和银)SERS基底, 通过调控d-轨道自由电子密度, 将一系列宽带隙半导体(TiO_2 , MoO_3 , WO_3 等)转化为高自由电子密度的准金属(Ti_3O_5 , MoO_2 , WO_2 等), 发现此类金属性氧化物具有波长可调的局域等离子体共振(LSPR)效应, 制备出系列非贵金属SERS基底, 解决了以往半导体SERS基底构建中“高荧光背景”、“低增强因子”和“低稳定性”的瓶颈问题, 实现了低成本、高灵敏SERS定性检测。哑铃状 MoO_2 的检测灵敏度高达 10^{-7} 摩尔/升, 取得了 10^6 拉曼增强因子, 创造了当时非贵金属SERS基底灵敏度新纪录。在白酒中的塑化剂、儿童玩具中的多环芳烃、日化产品中的富马酸二甲酯等禁限用物质的实际检测中取得了较好的效果。

基于光盘光栅结构制备纳米银阵列 SERS 活性基底

李玲, 段俊丽, 肖桂娜*

上海师范大学物理系, 桂林路 100 号, 上海 200234

*Email: xiaoguina@shnu.edu.cn, Phone/fax : 021-57122492

以光盘光栅为衬底, 利用喷墨打印银纳米粒子油墨制备纳米银阵列 SERS 基底。利用时域有限差分法仿真银纳米粒子在平面和光栅表面的电磁场分布。仿真结果表明周期性的光栅结构具有高密度的热点效应, 银/光栅比银/平面基底具有更好的 SERS 增强效果。以 R6G 为探针分子对样品的 SERS 活性进行表征。研究发现纳米银阵列基底放置四个月 after 仍能很好地识别出 R6G 的特征峰。在超快速拉曼成像模式下测得吸附在基底上的 R6G 拉曼 mapping 图, 数据采集点为 2500 和 6480 个, 特征峰 610、771、1360 和 1647 cm^{-1} 处的相对标准偏差值分别为 8.35%、8.66%、8.94%、8.91%和 11.53%、11.58%、11.61%、11.68%。结果表明制得的纳米银阵列 SERS 活性基底具有良好的均匀性和稳定性。

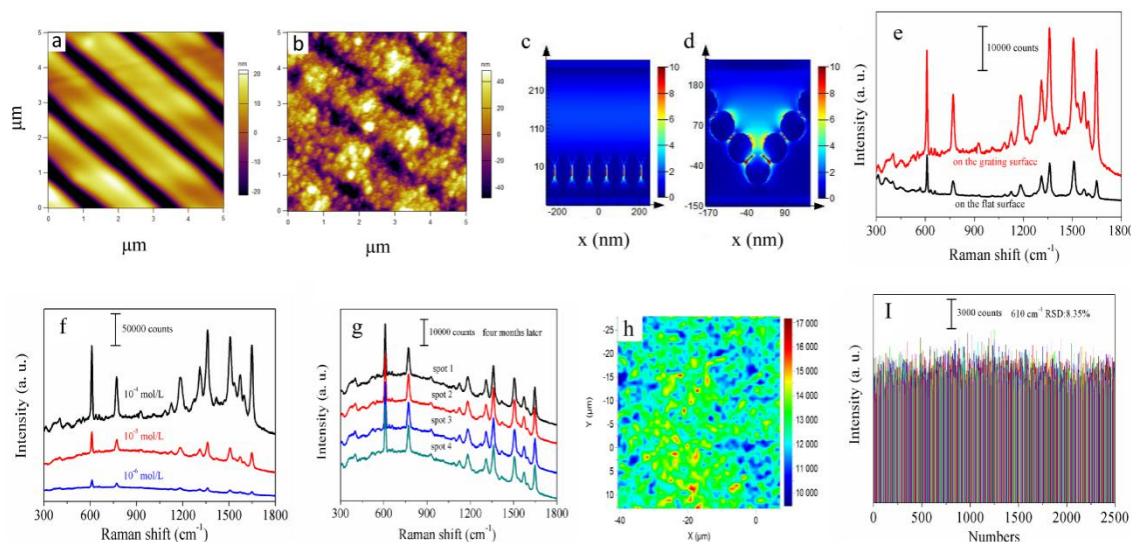


图1: AFM images of (a) the silver nanoarrays and (b) uncoated grating surface. Electric field distribution of Ag nanoparticles on (c) the flat surface and (d) the grating surface. (e) SERS spectra of R6G solution adsorbed on the Ag/flat surface and Ag/grating surface. (f) SERS spectra of R6G solution with different concentrations adsorbed on silver nanoarrays. (g) SERS spectra of the R6G adsorbed on the silver nanoarrays after four months. (h) The SERS mapping diagram and (i) the corresponding intensity distribution of the characteristic peak at 610 cm^{-1} .

关键词: 喷墨打印; 银纳米粒子; 光栅; 表面增强拉曼散射; 时域有限差分法

参考文献:

- [1] Li, L.; Yang, S.Y.; Duan, J.L.; Huang, L.; Xiao, G.N. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, to be submitted.
- [2] Xiao, G.N.; Li, Y.X.; Shi, W.Z.; Shen, L.; Chen, Q.; Huang, L. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *404*, 334.

An Universal Three Phase Driven Self-assembly strategy for Fabricating Highly Reproducible Plamonic Monolayers

Xiang Lin^{1,*}, Shuang Lin^{1,2}, Yuanlan Liu¹, Guoqiang Fang¹ and Li Wang¹

¹School of Physics and Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian, 116600.

²National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150080.

*Email: lxiang@dlmu.edu.cn; Phone/fax: 0411-87924903.

The liquid-liquid interface self-assembly technology has gradually emerged as an extremely effective and convenient preparation technology for nanoparticle monolayer film, especially in the field of SERS applications. However, the preparation for monolayers with highly repeatability remains challenging, which always requires precise control of experimental parameters. In order to improve the controllability of self-assembly process, we proposed a novel three-phase liquid-liquid interface self-assembly system. The system consists of two organic phases and one aqueous phase, one of which is heavier than water and one lighter than water, thus forming an oil/water/oil three-phase system, as shown in Figure 1(a). Two water/oil interfaces existed in this system and the distribution of nanoparticles at the two interfaces is intimately dependent on the diversity in interfacial tension of the two interfaces. Monolayer films with various distribution densities could be obtained by only adjusting the types of the upper and lower organic phases, which distinctly increases the controllability of interface assembly, as shown in Figures 1(b) and 1(c). In addition, the system was equipped with excellent universality, leading to be applied into the assembly of nanoparticles in diverse systems, such as gold nanorods in CTAB system, silver nanoparticles in citrate system and silver nanorods in PVP system. Furthermore, the approach is insensitive to the amount of nanoparticles, and a fabrication of monolayer film with the similar densification was able to be gained using different amounts of nanoparticles, proving the superior reproducibility of this assembly strategy.

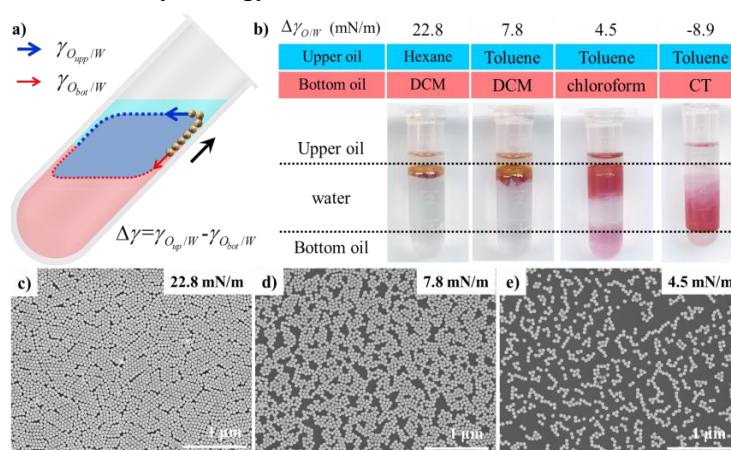


Figure 1: (a) The principle diagram of three-phase interfacial self-assembly method; (b) Photograph of assembly results with different surface tension; (c). SEM images of monolayer films with different densities.

Keywords : three-phase liquid-liquid interface self-assembly; SERS; controllability; repeatability.

Flexible fabrication of paper-fluidic SERS sensor loaded with core-shell nanospheres monolayer for reliable quantitative SERS measurements

Shuang Lin^{1,2}, Xiang Lin^{2,*}, Yuanlan Liu³, Li Wang², and Wuliji Hasi^{1,*}

¹National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150080.

²School of Physics and Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian, 116600.

*Email: lxiang@dlmu.edu.cn; hasiwuliji@126.com.

In recent years, paper-based SERS substrates have received extensive attention in the field of rapid analysis. However, obtaining quantitative SERS results still faces great challenge owing to the inferior uniformity originated from the irregularity morphology of filter paper. In this work, a novel paper-fluidic SERS sensor was proposed and its in-depth applications in real-world quantitative analysis of contaminants in complex matrices were demonstrated. In particular, the Au@Ag core-shell nanospheres were labelled with internal standard molecule in order to successfully avoid the fluctuation of the SERS signal caused by the microstructure of the filter paper, which could significantly improve the accuracy of detection and accomplish SERS quantitative analysis. Meanwhile, a facile and robust strategy for the fabrication of paper-based SERS sensor was developed with aid of dropper and mask when transferring nanoparticle monolayers. This approach equipped with convenience and flexibility was able to effectively achieve the precise patterned assembly of nanoparticles on the filter paper. Furthermore, the paper-fluidic SERS sensor was fabricated by cutting and packaging for both two detection modes, lateral-flow and vertical-flow, respectively, which realizes the functionalization of the paper-based SERS substrate. Both two detection modes integrated sample pretreatment, sample enrichment with detection together were applied to accurately measure and analyze the pesticide thiram in complex sample of orange juice with pulp. In summary, this paper-fluidic SERS sensor with simple preparation process and integrated functions is an ideal candidate for real sample analysis without pretreatment.

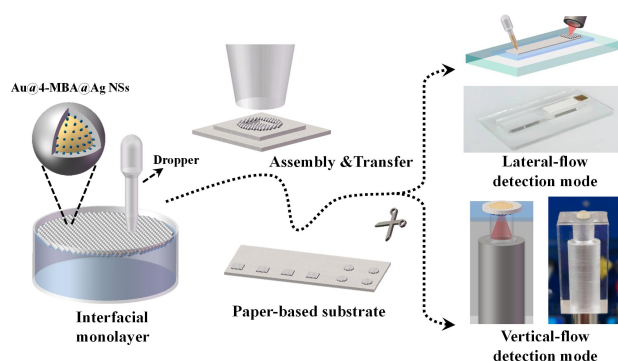


Figure 1: Schematic illustration of flexible approach to fabricate uniform monolayers of Au@4-MBA@Ag NSs colloidal on the filter paper for lateral-flow and vertical-flow detection modes.

Keywords: quantitative SERS measurements; internal standard; lateral flow; vertical flow; thiram.

Borophene nanosheets as a new substrate for silver-coated gold nanoparticles enabled surface enhanced Raman spectroscopy

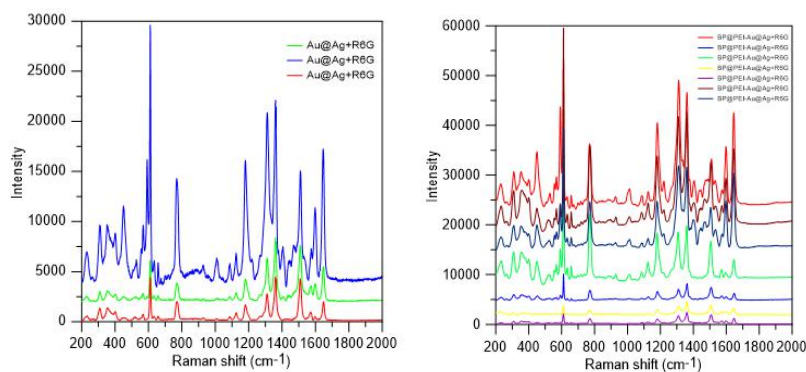
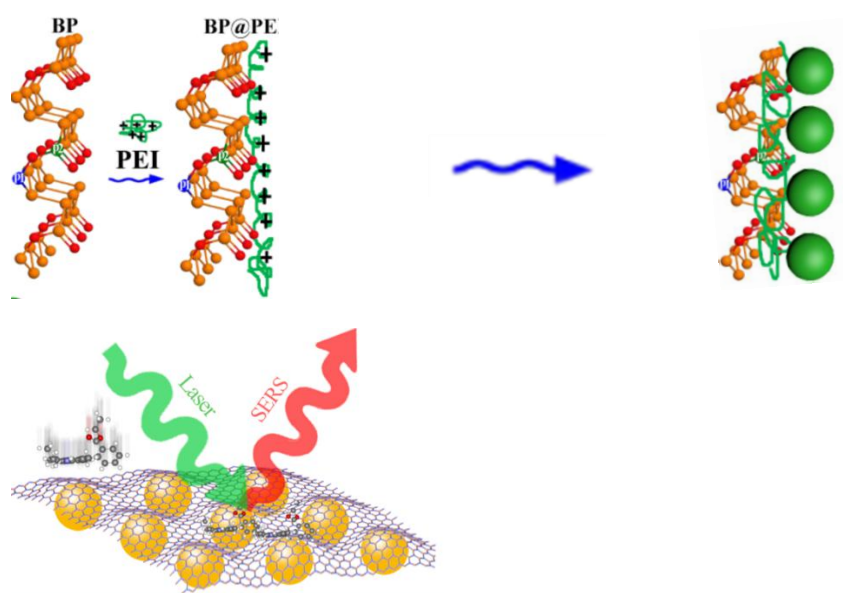
王金华¹, 周海波^{1,*}

¹暨南大学药学院, 广东省广州市天河区黄埔大道西 601 号, 510062

*Email: 1352326190@qq.com; Phone/fax :13535127394

Abstract :

Recently, 2D boron was successfully synthesized for the first time. Extending the hexagonal B₃₆ element infinitely along the plane, a two-dimensional planar structure similar to graphene is obtained, named borophene(BP). Here, we report that borophene nanosheets as a new substrate for metal nanoparticles enabled SERS. silver-coated gold (Au@Ag) nanoparticles were connect with borophene by Polyethyleneimine (PEI). Rhodamine 6G (R6G) solution was used to compare the Raman enhancements of Au@Ag decorated borophene and silver-coated gold (Au@Ag) .



Key words: borophene(BP), Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), silver-coated gold (Au@Ag).

SERS 监控碳点/银纳米复合材料降解阳离子染料

李林甲, 金静, 刘君君, 杨柏, 宋薇*, 赵冰*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春, 130012

*Email: zhaobing@jlu.edu.cn, weisong@jlu.edu.cn

碳点 (CDs) 是一种新兴的碳基荧光材料, 其表面往往带有丰富的官能团。由于其独特的结构和光学性质, 并且具有良好的生物相容性, 因此被广泛应用于太阳能电池、有机污染物的降解和检测, 光学染料、生物标记方面^[1]。并且, 碳点可以作为电荷的给体或受体, 与其他催化剂复合后, 可以提高体系的光吸收能力、加速体系的界面电荷转移^[2], 因此可应用于制备新型的光催化剂针对于目前日益严重的水体污染。但是, 大多数带隙半导体材料只能被占太阳能4%的紫外光或近紫外光激发^[3], 研究制备具有高效广谱捕获和转换太阳能光波的光催化剂仍然是一个挑战。表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术是一种高效且超灵敏的分析技术, 可快速实时监测某些催化反应^[4], 将该技术应用于催化降解染料体系, 既可实现反应的实时监控, 又可提高监控的灵敏度。

我们利用硝酸裂解邻苯二胺成功制备尺寸约为5.5 nm的CDs, 其发光波长为610 nm^[5]。在油浴条件下, 我们利用CDs的还原性直接还原AgNO₃, 得到Ag/CDs纳米复合物粒子, TEM图像显示其平均尺寸在45 nm左右 (Fig.1a)。将该复合材料作为基底, 结晶紫 (CV) 作为探针分子, 发现其具有良好的SERS增强能力, 其对CV的最低检测浓度可以达到10⁻⁹ M (Fig.1b)。将该材料作为催化剂, 在H₂O₂存在下降解CV, 可见光下也有较高的催化效率 (Fig.1c)。

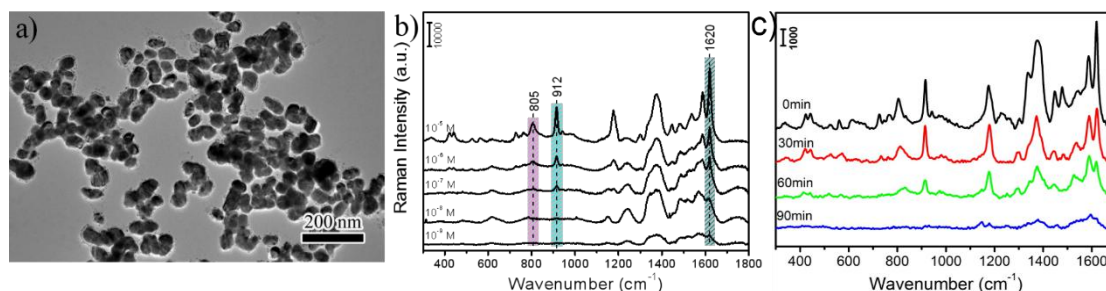


Fig.1 (a) HRTEM image of Ag/CDs NPs. (b) SERS spectra of CV with different concentrations in Ag/CDs suspension. (c) SERS spectra of CV solution (10⁻⁵ M) adsorbed on Ag/CDs after Xenon lamp irradiation.

关键词: 碳点; 表面增强拉曼光谱; 光催化

参考文献:

- [1] Lim S, Shen W, and Gao Z, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**;44: 362-381.
- [2] R Miao, Z Luo, W Zhong, et al. *Appl. Catal., B*, **2016**, 189, 26-38.
- [3] W Li, X Jia, W Geng and Q Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3, 1101-1110.
- [4] Jin J, Zhu S, Song Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2016**;8:27956-27965.
- [5] Liu J, Li D, Zhang K, Yang M, Sun H, Yang B, *Small.*, **2018**;14:e1703919-n/a.

AZO 纳米材料的中红外等离子性质的研究

王亚楠, 张传泽, 张檬, 阮伟东*, 赵冰*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012

*Email: ruanwd@jlu.edu.cn; zhaob@mail.jlu.edu.cn

当今社会, 材料科学研究日新月异, 新材料层出不穷。纳米材料研究更是重中之重, 备受推广。其中, 铝掺杂氧化锌 (AZO) 材料是现今社会被广泛研究的纳米材料^[1], 本工作通过成功制备AZO纳米材料, 了解AZO的中红外等离子性质, 了解其作为基底对吸附分子的红外光谱增强现象, 展望该材料在未来社会各行各业中的应用。与此同时, 研究AZO材料的方法也可应用到其他材料的研究中去。

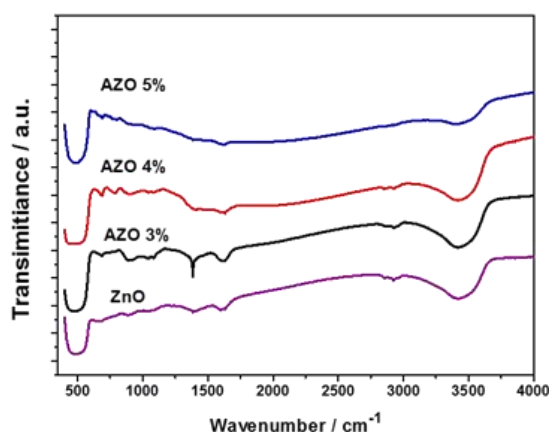


图 1: ZnO、AZO (3%)、AZO (4%) 和 AZO (5%) 的红外吸收光谱。

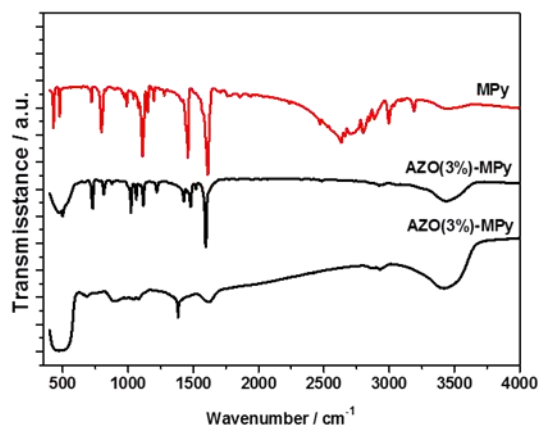


图 2: MPy、AZO(3%)-MPy 和 AZO(3%) 的红外吸收光谱。

图 1 所示为不同掺杂比的 AZO 纳米材料的红外吸收光谱图。将 3415 cm^{-1} 和 1615 cm^{-1} 吸收峰归属为水和醇中的 OH 伸缩振动, 将 2918 cm^{-1} 、 1732 cm^{-1} 、 1050 cm^{-1} 和 683 cm^{-1} 吸收峰分别归属为 $-\text{CH}_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 以及 $\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动^[2]。表明不同掺杂比的 AZO 纳米材料在近红外和中红外存在一定的吸收, 推测这种吸收来自于位于导带的自由电子的振荡, 是一种 SPR 吸收, 体现了半导体的 SPR 性质。对这种等离子性质的研究还需要进一步测试。

图2所示为MPy、AZO(3%)-MPy以及AZO (3%) 本体的红外光谱, 可以看出当AZO (3%) 吸附MPy分子之后, 对MPy的中红外光谱有很好的增强的作用。由此证明了AZO的能带结构导致的等离子吸收和增强红外性质。我们相信AZO是一种优异的纳米材料, 将会在未来的发展过程中大放异彩。

关键词: AZO, 掺杂, 中红外, 等离子

参考文献:

- [1] MARTIN, C.R.Science.1994,266,1961-1966.
- [2] Khayatian,S.A;Kompany,A;Shahtahmassebi,N;Zak,A.K.CeramicsInternational.2016,42,110-1

立方聚合氮 (cg-N) 的拉曼光谱研究

唐琦琪, 蒲梅芳, 刘珊, 冯雷豪, 戚磊, 张雷雷, 雷力^{1*}¹ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都, 610065

* E-mail: lei@scu.edu.cn

以 N-N 相结合的三维网状聚合氮 (cg-N) 是一种理想的高能量密度材料 (HEDM)。本工作在不引入任何激光吸收材料的条件下, 在 134 GPa 时通过双面金刚石压砧激光加热 (LHDAC) 至约 2000 K 成功合成出透明的 cg-N, 并在室温下测得 172-46 GPa 范围内 cg-N 的拉曼特征峰随压力的变化, 进而得到其拉曼 A 模的零压 Grüneisen 参数 (1.24 ± 0.02)。此外, 利用自主设计的低温高压装置观测到 cg-N 在低温下 (173-300 K) 的拉曼 A 模对温度的响应特性。

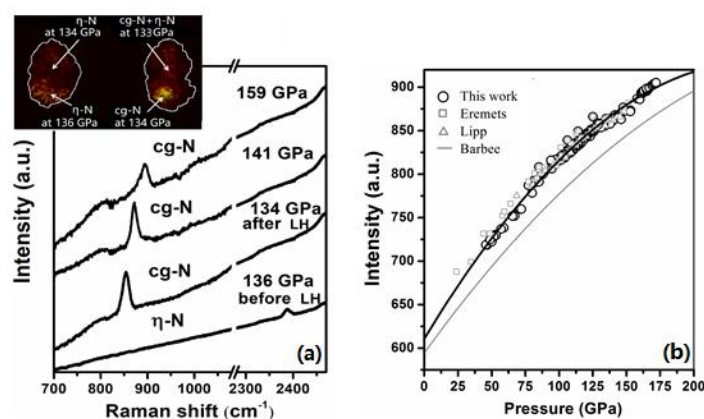


图 1: (a) 激光加热前后氮的拉曼光谱, 插图为激光加热前 η 相光学图像 (左) 和激光加热后相变的 cg-N (右)。

(b) cg-N 的拉曼 A 模随压力变化关系。

关键词: 立方聚合氮 (cg-N); 高压高温; 拉曼散射; 激光加热金刚石压砧(LHDAC)

参考文献:

- [1] M. I. Erements; et al. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 558.
- [2] M. J. Lipp; et al. *Phys. Rev. B.* **2007**, 76, 014113.
- [3] 雷力, 蒲梅芳, 冯雷豪, 戚磊, 张雷雷. *高压物理学报*, **2018**, 32, 020102.
- [4] Meifang Pu, Shan Liu, Li Lei, Feng Zhang, Leihao Feng, Lei Qi, Leilei Zhang. *Solid State Communications*, **2019**, 298, 113645.
- [5] Meifang Pu, Li Lei. *arXiv*, **2018**, 1809.04619.
- [6] 刘珊, 蒲梅芳, 张峰, 雷力. *光散射学报*, **2019**.

新型生物正交共振拉曼探针的构建及其用于聚糖原位成像

曹俊, 沈爱国*, 胡继明

武汉大学化学与分子科学学院, 生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉 430072

*Email: agshen@whu.edu.cn; Phone/fax: 027-68752439-8063/027-68752136

细胞表面的聚糖作为一种重要的结构及功能分子, 在细胞粘附、应激反应等一系列重要的生理过程中扮演着重要角色。聚糖的表达变化及结构改变与细胞状态和功能具有密切的联系。因此, 发展稳定、高特异、无背景干扰的方法实现对聚糖中特定单糖的动态实时原位成像, 将对深入理解细胞炎症和异常增殖等病理过程中表面糖基化修饰水平的变化具有重要意义^[1,2]。本研究基于高特异性的生物正交化学将灵敏且无干扰的共振拉曼分子探针偶联于特定单糖, 并应用常规拉曼仪进行原位成像监测分析。该研究将在临床诊断新方法的开发以及药物新靶标筛选等方面具有重要意义。

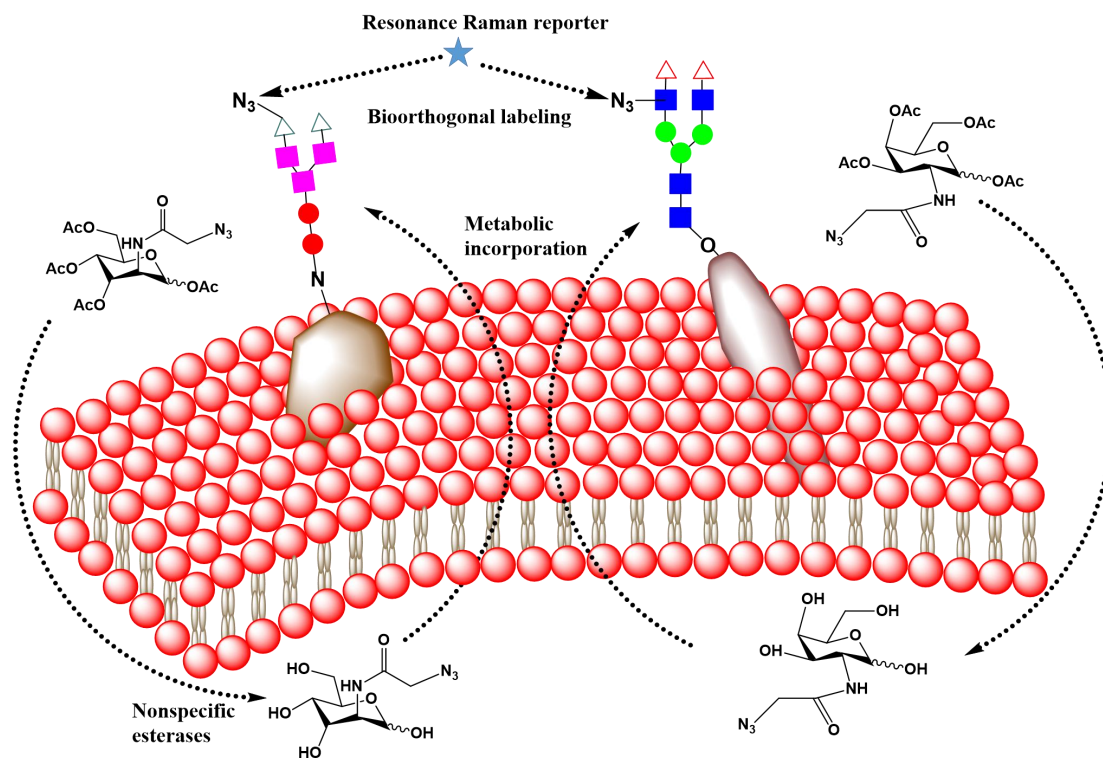


图 1: 基于生物正交化学的共振拉曼探针用于氮/氧连聚糖的原位成像

关键词: 生物正交; 共振拉曼光谱; 聚糖原位成像

参考文献:

- [1] Lin, L.; Tian, X. D.; Hong, S. L.; Dai, P.; You, Q. C.; Wang, R. Y.; Feng, L. S.; Xie, C.; Tian, Z. Q.; Chen, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7266.
- [2] Chen, P.; Chen, Y.; Su, L.; Shen, A. G.; Hu, J. C. Wang, X. H.; Hu, J. M. *J. Mater. Chem. B.* **2012**, 22, 631.

The stray laser light simulation and optimized design of beam dump for Thomson scattering system in HL-2M tokamak

Chunhua LIU*, Yuan HUANG, Zhen FENG, Yuqin WANG and Zhipei HOU

Southwestern Institute of Physics P.O.Box432, Chengdu 610041, China

*Email: liuchunhua@swip.ac.cn

abstract:

Laser beam dump is one of the critical components of Thomson scattering (TS) system to decrease stray laser light to an acceptable level. Two compact beam dumps are needed to absorb residual laser energy of HL-2M TS system. One will be installed at the inner wall of the HL-2M vacuum vessel in the low field side, and the other will be set up in the divertor region. Chevron beam dump has a compact structure, and the lifetime of which manufactured by molybdenum materials, under the harsh thermal and electromagnetic loads could meet the demand of TS system in ITER [1], as well as TS system in the central region and divertor region of HL-2M. But compared with a beam dump that is set up outside the machine, the stray laser light caused by an inside beam dump maybe much stronger to seriously influence the scattered light measurement, and there is no references discussed the problem before. So it is important to simulate the stray laser light caused by the chevron beam dump.

In order to analyze its mechanical structure and simulate the stray laser light caused by it, bi-directional reflection distribution function (BRDF) of molybdenum is measured by scatterometer (Fraunhofer IOF) in 532 nm. Then the surface properties of Mo material are loaded into the ray-tracing software to simulate the stray laser light emitting from the beam dump. The light source parameters are the same as that of the TS system on HL-2M. The light absorbing threshold is $1e-10$. Figure 1(a) shows the beam dump structure and ray-tracing results, and it is obvious that the stray laser light emits in the cone angle α_1 of about 65 degrees. Simulation results show that increasing the height of the entrance port could not decrease effectively the cone angle α . But after a reflecting cover is added in front of the beam dump as shown in figure 1 (b), the stray laser light emits in the cone angle $\alpha_2=23$ degree. In this condition, the strength of stray laser light directly entering into collection widow becomes acceptable. So the optimized chevron beam dump could be utilized to absorb laser energy on HL-2M TS system.

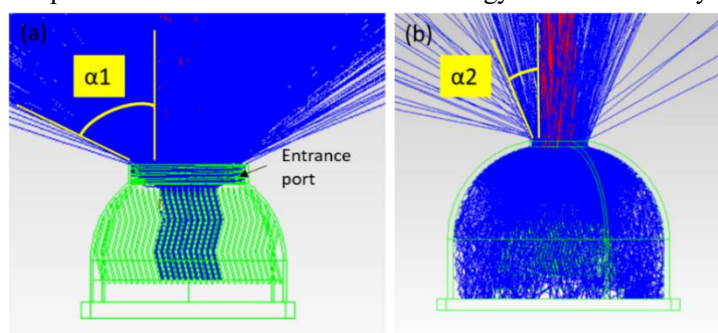


Figure 1. the simulation results of the chevron beam dump without/with reflecting cover.

Keywords: Thomson scattering system, HL-2M, beam dump, stray laser light simulation

Reference:

- [1] E. Yatsuka, et al., Chevron beam dump for ITER edge Thomson scattering system, *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84, 103503.

Acknowledgments: This work is funded by the National Natural Science Foundation of China with Contract Nos. 11775072, and the National Magnetic Confinement Fusion Science Program of China under Grant No. 2018YFE0301102.

HL-2A 托卡马克上甲酸激光近零角前向相干散射测量系统

李永高^{1*}, 李远¹, 王浩西¹, 易江¹, 周艳¹, 102 诊断研究室¹

¹核工业西南物理研究院, 四川省成都市双流区航空港黄荆路 5 号, 610041

*Email: Liyg@swip.ac.cn; Phone/fax : 028-82850359

基于散射光强度正比于电子密度扰动幅值的平方, 中国环流器二号 A (HL-2A) 托卡马克装置上成功建成多道近零角前向相干散射测量系统 (Far-forward collective scattering), 用于探测 ($Z=-24.5/-17.5/-10.5/-3.5/3.5/10.5/17.5/24.5\text{cm}$) 位置上的弦积分电子密度扰动。该系统采用甲酸激光 ($\lambda=432.5\mu\text{m}$) 作为探测光源, 散射光 (散射角 $\approx 0^\circ$) 与原探测光同路传输进入高灵敏度肖特基二极管探测器混频, 通过分析零差混频信号, 就可以获知电子密度扰动信息, 并具有比传统干涉仪更高探测灵敏度。目前, 甲酸激光近零角前向相干散射系统已经应用到 HL-2A 装置实验测量, 成功观测到不同种类电子密度扰动行为 (扰动波数 $k<1.6\text{cm}^{-1}$), 例如 MHD 不稳定性、高能粒子不稳定性、湍流引发的电子密度扰动, 如下图所示的高频反剪切阿尔芬本征模 (RSAE) 引发的电子密度扰动; 同时, 根据不同通道上散射信号的强度特征, 还可以近似判断扰动位置。甲酸激光近零角前向相干散射诊断系统的建成, 为 HL-2A 装置上深入开展芯部区等离子体不稳定性物理研究创造了条件。

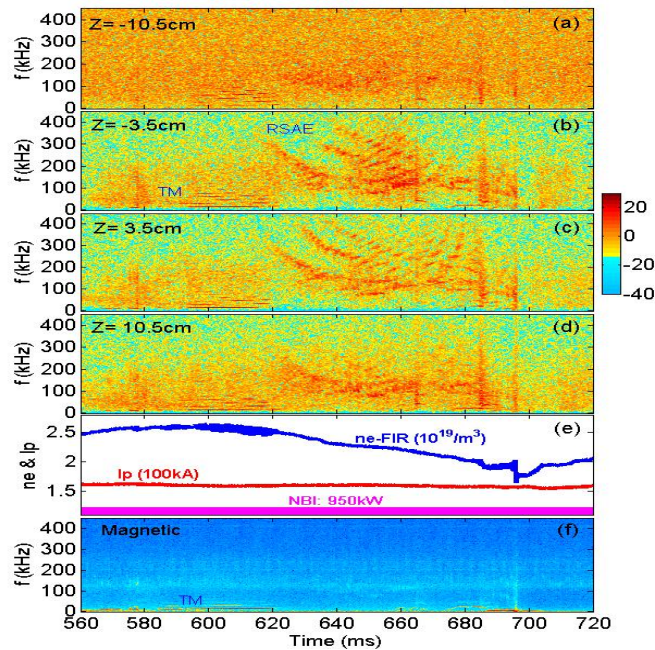


图1: 甲酸激光近零角前向相干散射系统在HL-2A装置上观测到的高频反剪切阿尔芬本征模 (RSAE) 扰动。其中, 图(a-d)是电子密度扰动频谱, RSAE扰动频率达到400kHz, 位于等离子体芯部区, 图(e)是本次放电电流和弦积分电子密度, 图(f)是磁探针测量信号的频谱。

关键词: 甲酸激光; 近零角前向相干散射; 托卡马克

In situ multispectral mapping of aging area in organic light emitting diodes

Yanrui Lin, Linlin Liu*, Yuguang Ma*

Institute of Polymer Optoelectronic Materials & Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials & Devices, South China University of Technology, Guangzhou, 510640

*Email: msluill@scut.edu.cn; ygma@scut.edu.cn

A Raman microspectrometer was used to in situ record a series of EL, PL and Raman spectra, as well as generating complete maps of the same area selected on the active layer of an OLED under different operating conditions. With the increase of the active layer thickness, the Raman signal is increasing. The increase of the aggregation degree will make the PL emission band red-shift and the intensity of the two reddest peaks relative to the bluest increase too ^[1,2]. By comparing the Raman and PL maps, we found that the thickness and aggregation degree are variable in different region. And those two factors affect the EL spectral intensity and uniformity (Fig. 1). With the working voltage increasing, the aggregation degree goes through different changes from point to point. Finally, most of the current through the device may flow through region B which is thinnest and has highest aggregation, leading this region malfunction first and causing further damage of the OLED systems.

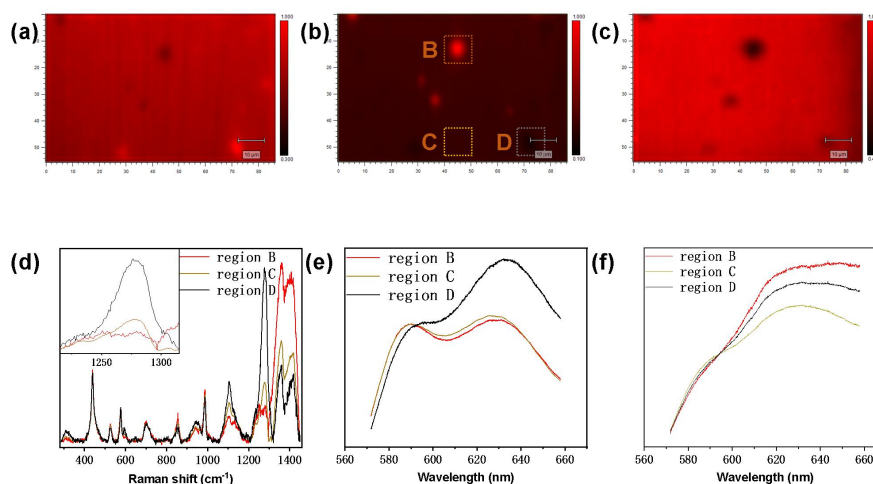


Fig. 1 Three different 85*54 μm² maps of the device, (a) is the Raman map (Intensity at point 1282 cm⁻¹), (b) is the PL map (Intensity at point 592 nm), and (c) is the EL map (Intensity at point 592 nm). (a) and (b) are collected after 20 minutes of device operation at 1.9v, and (c) is collected at 1.9v after power on. The corresponding red, yellow and gray areas marked by rectangles in (b) are named as region B, region C and region D respectively. (d)

Raman spectra, (e) PL spectra, (f) EL spectra are extract from the center of the three regions.

Keywords : organic light emitting diodes ; Raman ; mapping

References:

- [1] Nguyen, T.-Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*, 237.
- [2] Tikhoplav, R. K.; Hess, B. C. *Synthetic Metals*, **1999**, *101*, 236.

有机光电器件的原位拉曼表征

刘琳琳

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 高分子光电材料与器件研究所, 广州市天河区五山路 381 号, 510640

*Email: msluill@scut.edu.cn; Phone/fax : 020-22237093

有机半导体在实现低成本和柔性电子器件方面具有很大的前景,但现在仍然缺乏能够有效地描述有机半导体中电荷传输的理论。目前在有机半导体材料和器件的研究当中,主要借鉴了无机半导体中的能带概念,用分子轨道理论中能级的概念来解释实验现象并进行器件结构的设计。但无论是在微观的分子结构、界面效应、载流子传输过程还是宏观的介电常数、迁移率方面,有机半导体与无机材料都有很大的差异。另一方面由于分子微观结构不均匀和界面效应复杂,宏观的器件性能往往与材料表征结果差别巨大,但常规的衍射和显微技术难以直接研究在分子尺度上的电荷注入和传输,表观的电荷输运特性测试也无法追踪器件的稳健性。因此,开发一种能够直观可视地观察有机半导体中载流子动力学过程的新型表征方法对于更深入地理解真实器件的物理本质和表征材料的光电性质至关重要。本文我们介绍三种基于共聚焦拉曼光谱技术的原位表征方法:

1, 表面增强拉曼实现沟道载流子三维分布的可视化。利用表面增强拉曼散射对电压的响应,将银纳米粒子引入并五苯薄膜中并进行原位拉曼成像,从二维SERS 成像截面中观察到了沟道夹断点,且根据夹断长度计算得到的器件阈值电压和直接电学测试的结果非常接近。银纳米粒子具有明显的电荷存储效应,从原位SERS 光谱中峰位和强度的变化中可以追踪电荷存储释放过程。通过改变银纳米粒子在活性层中的深度进一步探测了垂直于沟道方向的电势分布,实现了晶体管沟道电势和载流子浓度的三维分布可视化并首次通过实验方法估算了晶体管超薄沟道层厚度。

2, 共轭离子态掺杂膜的离子物种空间分布与导电性。离子态会对有机半导体器件的电学性能产生重要的影响。拉曼光谱法可以追踪花酰亚胺(PBI)自掺杂膜内离子态物质在大气环境下的时间演变过程。在共聚焦模式下,对自掺杂膜进行深度序列测试,获得了不同离子态在不同深度处的分布情况。通过激光光源的调节,共振拉曼光谱大大提高了光谱的纵向分辨率。

3, 多元原位成像技术表征有机发光二极管工作过程。在器件工作的同一个区域,通过激光光源的改变,获得PL(532nm激光器)、EL(器件自发光)、拉曼(785nm激光)成像图,通过不同条件成像图的差别可以深入的分析在器件的工作过程中的变化情况。共聚焦成像技术具有高的空间分辨率,可以观察到普通显微镜下无法直接看到的结构缺陷。通过不同光谱和成像的比较,可以观察到不同区域聚集形态的不同,不同聚集形态在不同电压下,发光剖面的变化等常规测试手段无法观察到的信息。

关键词: 有机光电器件; 原位拉曼表征; 原位拉曼成像; 电势三维分布; 深度序列

基于等离激元共振的高强度低阈值激光器

吴亚南¹, 袁栋栋², 王俊俏^{1,*}

¹ 郑州大学, 河南省郑州市高新区科学大道 100 号, 460001

² 郑州大学, 河南省郑州市高新区科学大道 100 号, 460001

*Email: junqiaowang@zzu.edu.cn ; Phone/fax : 13938215460

摘要: 纳米激光器作为纳米级相干光源, 在生物医学传感、成像、光通信、超快光谱等领域有着广泛的应用。在本文的理论计算工作中, 我们利用一个基于等离激元共振的结构来设计一个具有高强度低阈值的激光器。所述结构由金膜衬底和具有对称性的金圆盘阵列组成, 即传播表面等离激元结构与局域表面等离激元结构的组合, 可以产生两种等离激元共振模式。通过选择适当的增益介质, 可以激发不同的等离激元共振模式, 得到不同波长的激光输出, 并且激光器的阈值较低。经过进一步计算, 与局域表面等离激元共振结构的激光器相比, 传播表面等离激元与局域表面等离激元共振结构的激光器有高出两个数量级的激光输出强度。

关键词: 等离激元; 纳米激光器; 阈值

参考文献:

- [1] Stockman, M. *Nat. Photonics*. **2008**, 2, 327.
- [2] Wang, J.; Zhang, J.; Tian, Y.; Fan, C.; & Liang, E.; *Optics Express*. **2017**, 25(1), 497.
- [3] Su, K.; Wei, Q.; Zhang, X. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 063118.
- [4] Kelly, K.; Coronado, E.; Zhao, L.; Schatz, G. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, 107, 668–677.
- [5] Zou, S.; Schatz, G. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 403, 62–67.
- [6] Gantzounis, G.; Stefanou, N.; Papanikolaou, N. *Phys. Rev. B*. **2008**, 77, 035101.
- [7] Papanikolaou, N. *Phys. Rev. B*. **2007**, 75(23), 235426.
- [8] Chu, Y.; Crozier, K. B. *Opt. Lett.* **2009**, 34, 244–246.
- [9] Chu, Y.; Banaee, M.; & Crozier, K. *ACS. NANO*. **2010**, 4(5), 2804–2810.
- [10] Ding, P.; Liang, E.; Cai, G. *Journal of Optics*. **2011**, 13(7), 075005.

表面光滑银纳米线与表面修饰银纳米线偏振特性比较

何玲玲¹

首都师范大学物理系, 北京市纳米光电子学重点实验室, 北京, 100048

Email: 2170602020@cnu.edu.cn

银纳米线独特的表面等离子体激发和传输性质在表面增强拉曼散射 (SERS)、化学和生物分子传感器、信息存储、生物标记以及微纳光电子器件和集成电路等方面有着重要的应用前景^[1]。银纳米线表面的自由电子吸收入射激光的光子能量, 产生电子的集体振荡与光场耦合, 形成表面等离子体导致 SERS 信号的增强^[2]。SERS 的增强机理主要包括电磁场增强理论和化学增强理论, 其中电磁场增强理论对 SERS 增强起着主要作用, 一般可以达到 10^5 - 10^8 。随着 SERS 研究领域的不断扩大, 激发光的偏振对 SERS 强度的影响引起了人们的广泛关注。通过改变偏振方向, 能够得到不同强度的 SERS 信号, 有利于选择性的使用拉曼光谱, 并且应用于催化等各种界面过程的监测与研究。

本文中, 我们采用多元醇还原法合成出表面光滑银纳米线。通过化学腐蚀法对其进行表面修饰, 在纳米线上制备出均匀且具有纳米粗糙度的 SERS 活性表面。激光波长为 532 nm, 激光能量为 37.4 μ W, 以结晶紫 (CV) 为探针分子, 以表面光滑银纳米线和表面修饰银纳米线为 SERS 基底, 对表面光滑银纳米线和表面修饰银纳米线偏振特性进行比较。

图 (1) 是浓度为 10^{-4} M 的 CV 分子在表面光滑银纳米线上的不同偏振角度下的 SERS 光谱。图 (2) 是浓度为 10^{-4} M 的 CV 分子在表面修饰银纳米线上不同偏振角度下的 SERS 光谱。图 (3) 是 CV 分子分别在表面光滑银纳米线 (黑色) 和表面修饰银纳米线 (红色) 1368 cm^{-1} 处的 SERS 强度随偏振角度变化折线图。通过比较表明, 表面光滑银纳米线随着偏振角度的变化, SERS 强度逐渐增强, 偏振角度为 90° , 即激光偏振方向与纳米线垂直时, SERS 强度最强。表面修饰银纳米线随着偏振角度的变化, SERS 强度逐渐减弱, 偏振角度为 90° 时, 即激光偏振方向与纳米线垂直时, SERS 强度最弱。我们初步分析: 大量耦合银纳米颗粒在纳米线表面分布, 其耦合颗粒的取向造成的增强远远超过纳米线长径比造成的影响。因此, 表面光滑银纳米线偏振与银纳米线长径比有关; 表面修饰银纳米线偏振主要取决于耦合颗粒取向。

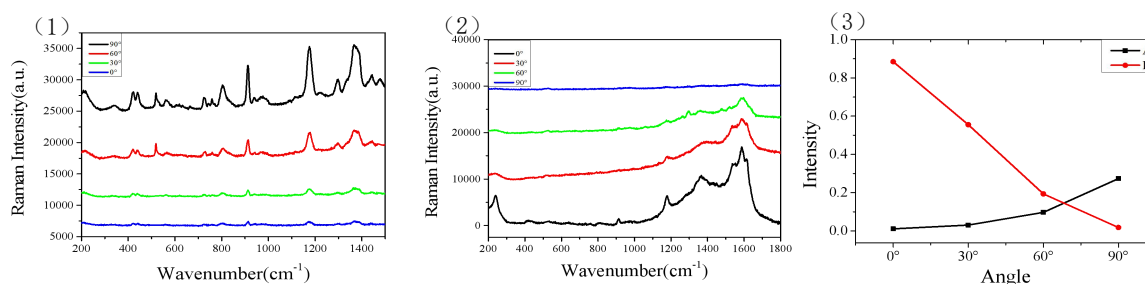


图 (1) CV 分子在表面光滑银纳米线不同偏振角度的 SERS 光谱。图 (2) CV 分子在表面修饰银纳米线不同偏振角度的 SERS 光谱。图 (3) CV 分子在表面光滑银纳米线 (黑色) 和表面修饰银纳米线 (红色) 1368 cm^{-1} 处的 SERS 强度随偏振角度变化折线图。

关键词: 银纳米线; 表面增强拉曼散射; 偏振

参考文献:

- [1] Hu, Weili, et al. *Applied Physics Letters* 102.8(2013):083303.
 [2] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. *Nature*, 2003, 424(6950):824-830.

由纳米线引致石墨烯上纳米尺度应变的拉曼光谱研究

崔苗苗, 王培杰

首都师范大学物理系, 北京市纳米光电子重点实验室, 北京, 100048

*Email: pjwang@cnu.edu.cn

石墨烯由于其良好的可扩展性, 极高的电子迁移率和优异的导热性, 使其成为电子设备的候选材料。拉曼光谱是识别单层石墨烯片, 监测载流子密度, 缺陷及应变的关键诊断工具。晶体被压缩或拉伸到不同状态时会产生应变, 应变能够改变晶体的声子结构。这种纳米尺度的应变变化限制了高质量石墨烯器件中的载流子迁移率, 所以拉曼光谱可以作为有效的检测工具^[1]。本文探究了由纳米线制造的石墨烯纳米尺度应变及其作用下的拉曼光谱特性。

本文利用化学气相沉积法 (CVD) 制备出单层石墨烯, 并转移覆盖在SiO₂ 基底上化学合成制备出来的单根纳米线上, 形成石墨烯覆盖纳米线复合结构。由于纳米线的凸起, 造成了石墨烯的纳米尺度弯曲应变。如图1左图显示了在入射激光偏振方向与纳米线轴向垂直的情况下, 在距离纳米线中心不同位置处 (如右图所示的a,b,c...g点) 石墨烯的2D峰拉曼光谱图。右图是以2D峰为例测量的石墨烯在纳米线作用下产生纳米应变效应拉曼Mapping图。其中虚线部分显示了被石墨烯覆盖的纳米线。可以看出, 对于纯净石墨烯2680cm⁻¹ 处的2D峰, 由于底部的纳米线的凸起作用, 石墨烯逐渐弯曲形变, 相应的测量点a至c点的拉曼信号也在逐渐减弱, 同时其频率也发生红移。当测量点在纳米线横向凸起最高点时 (即d点处), 石墨烯的应变最强, 2D峰拉曼强度最弱。分析表明, 由于应变影响了石墨烯狄拉克锥的相对位置, 这种模式是由谷间散射过程激活的, 从而影响了2D的峰值^[2]。由于纳米尺度应变能够改变石墨烯的声子特性, 进而会显著影响石墨烯光电器件的性能, 细致的由于应变引致的光电耦合特性将是引人入胜的研究课题。

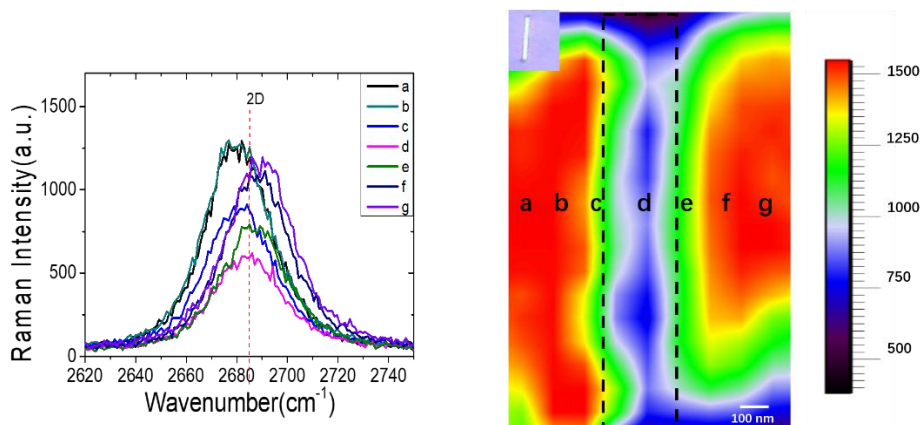


图1, 左图: 单层石墨烯在单根纳米线应变作用下的拉曼谱图, 其中测量位置a,b,c,d,e,f,g如右图所示。

右图: 石墨烯2D峰的拉曼Mapping图像, 左上角插图显示光学显微镜下的石墨烯覆盖单根纳米线的复合结构。虚线为插图所示单根纳米线轮廓。

关键词: 石墨烯; 拉曼光谱; 纳米尺度应变

参考文献:

- [1]Neumann C , Reichardt S , Venezuela P , et al. *Nature Communications*, **2015**, 6:8429.
- [2]Zabel J , Nair R R , Ott A , et al. *NANO LETTERS*, **2012**, 12(2):617-621.

基于酪胺信号放大技术的 SERS 免疫阵列

付翠翠^{1*}, 吴燕¹, 石文兵¹, 曹海燕¹

¹长江师范学院, 重庆市涪陵区聚贤大道 16 号, 408100

*Email: chran16@163.com ; Phone/fax : 13075462258

酪胺信号放大 (Tyramine signal amplification, TSA) 技术, 是一种酶介导的放大系统, 在过氧化氢存在时, 利用辣根过氧化物酶 (HRP) 来催化酪胺分子 (tyramine) 转化成一种活性中间体, 该中间体可以在相接蛋白分子的富电子区域 (比如色氨酸、组氨酸和酪氨酸残基) 沉积^[1-2]。通过将SERS标记物连接到酪胺分子上, 可使SERS探针在HRP和抗体周围大量沉积, 有利于SERS信号的检测。

如图1所示, 我们以拉曼活性染料 (4-MBA) 标记的金纳米颗粒连接上酪胺分子 (AuNP@ dye -tyramine), 用作SERS免疫检测的探针分子。由于传感表面上的探针分子结合量随着目标抗原的增加而增加, 因此, SERS信号的强度取决于目标抗原的浓度。结果表明, 基于TSA策略的SERS的免疫分析方法可以检测低至0.01 ng/ml的靶抗原, 其SERS信号强度比传统的SERS免疫分析方法强约10倍。由此可见, 这种基于TSA的SERS生物传感器在检测蛋白质方面具有潜在的应用前景。

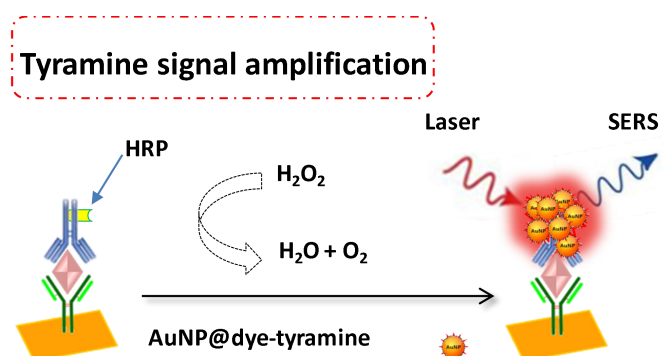


图1: 酪胺信号放大策略用于SERS免疫检测示意图

关键词: SERS; 酪胺信号放大; 免疫反应

参考文献:

- [1] Bobrow, M. N.; Harris, T. D.; Shaughnessy, K. J.; Litt, G. J., Catalyzed reporter deposition, a novel method of signal amplification application to immunoassays. *J Immunol Methods*, **1989**, 125, 279-285.
- [2] Bobrow, M. N.; Shaughnessy, K. J.; Litt, G. J., Catalyzed reporter deposition, a novel method of signal amplification. *J Immunol Methods*, **1991**, 137, 103-112.

高通量细胞筛查的组合 SERS 芯片

沈亚敏, 沈爱国*, 胡继明

武汉大学化学与分子科学学院, 生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉 430072

*Email: agshen@whu.edu.cn; Phone/fax : 027-68752439-8063/027-68752136

近年来, 光学标签作为一种光学表征方法被广泛应用于生物医学和分析化学等领域。本课题组利用简单的自组装方法合成了一系列具有不同拉曼信号的配位聚合物包覆的金纳米颗粒作为一种普适性的无干扰光学标签。配位聚合物由不同的金属离子取代普鲁士蓝金属框架结构中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 调节合成, 在拉曼静默区 ($1800\text{-}2800\text{cm}^{-1}$) 呈现出不同的拉曼频率, 实现零背景干扰, 通过三键信号的组合输出的方式即组合SERS (c-SERS), 对于n种信标分子, 利用这种复合光学标签进行初级编码, 可以提供 2^n-1 种光学标签, 并将其用于泌尿道感染的多种细菌检测, 为临床检测提供一种新的高通量快速检测方法。基于拉曼峰值的变化引申出该复合光学标签的高阶编码, 利用芯片捕获细胞, 在初级编码基础上对峰值进行半量化编译, 实现超高通量光学检测免疫细胞分型。

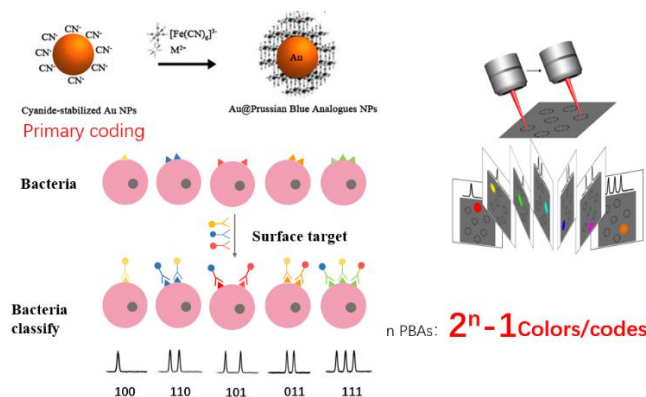


图 1: 光学标签初级编码检测细菌单细胞

关键词: SERS; 光学标签; 组合编码

参考文献:

- [1] Cheng, Z. Y.; Choi, N.; Wang, R.; Lee, S.; Moon, K. C.; Yoon, S. Y.; Chen, L. X.; Choo, J. *ACS Nano* **2017**, 11, 4926-4933.
- [2] Hu, F. H.; Zeng, C.; Long, R.; Miao, Y. P.; Wei, L.; Xu, Q. Z.; Min, W. *Nat. Methods* **2018**, 15, 194-200.
- [3] Si, Y. M.; Bai, X. J.; Li, J.; Zhong, W. W.; Xiao, Z. J.; Li, J. S.; Yin, Y. C. *Anal. Chem.* **2018**, 90, 3898-3905.
- [4] Yin, Y. M.; Li, Q.; Ma, S. S.; Liu, H. Q.; Dong, B.; Yang, J.; Liu, D. B. *Anal. Chem.* **2017**, 89, 1551-1557. Chen, Y.; Ren, J. Q.; Zhang, X. G.; Wu, D. Y.; Shen A. G.; Hu, J. M. *Anal. Chem.* **2016**, 88, 6115.

纳米尺度研究缺陷对薄层二硫化钼的电子性能影响

吴思思^{1,2}, 黄腾翔¹, 曹茂丰¹, 姚旭¹, 任斌^{1,2,*}

¹ 固体表面物理化学国家重点实验室

² 厦门大学化学化工学院能源材料化学协同中心, 福建省厦门市思明南路 422 号, 361005

*Email: bren@xmu.edu.cn

以二硫化钼为代表的过渡金属硫族化合物 (Transition metal dichalcogenides, TMD) 有着优异的光学、化学与电子性能^[1], 其性能尤其是电子性能明显地受到材料纳米缺陷的影响。尽管缺陷本身尺度很小, 但是能在一定范围内显著地调控材料能带结构与电子密度的分布^[2]。然而人们对于纳米尺度下缺陷是如何影响材料的电子性能, 其调控方向、范围以及缺陷与缺陷间是否存在相互作用知之甚少。在此, 我们使用具有纳米尺度空间分辨率的针尖增强拉曼光谱技术 (TERS) 和针尖增强荧光技术 (TEPL) 系统地研究了不同缺陷 (1L 边缘、2L 边缘及 1L 褶皱) 对薄层二硫化钼的电子性能影响。通过 TEPL 我们发现缺陷的带隙普遍小于材料本体带隙, 从而导致缺陷到材料本体电子重新分布, 涉及几到几十纳米范围。该结果同样在针尖增强拉曼光谱 (TERS) 中得到相应验证。随后针对不同边缘的不同激子 (A 激子与 A' 激子) 浓度的对比, 我们发现 1L 边缘与 2L 边缘相对于本体材料 A 激子浓度更少, 这解释了为何缺陷位点的荧光明显强于材料本体。我们计算了不同位点的 DOS, 发现 1L 边缘与 2L 边缘在空气中都被 p 型掺杂且掺杂程度相当。而对于 1L 褶皱这种缺陷, 我们可以进一步获得同一褶皱不同位点的应力分布。通过对空间位置相邻两个褶皱进行 TEPL 线扫, 我们发现位置相邻褶皱的应力不仅影响褶皱本身的能带, 同时也会一定程度地减少靠近褶皱的本体能带带隙。综上, 通过对不同缺陷的纳米光谱研究, 我们可以系统且精确地对比不同缺陷对能带结构与局域电子密度的调控能力与范围。这对于材料在催化与光学器件领域研究具有重要意义。

关键词: 二硫化钼; 缺陷; 针尖增强光谱

参考文献:

- [1] G. Zhang, H. Liu, J. Qu, J. Li, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1190.
- [2] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu., *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2615.

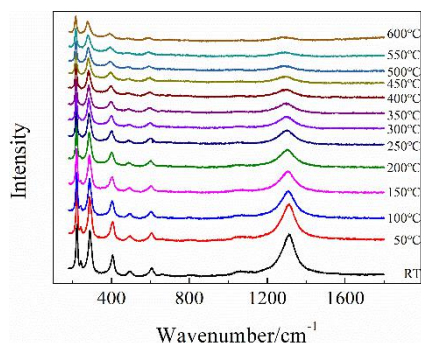
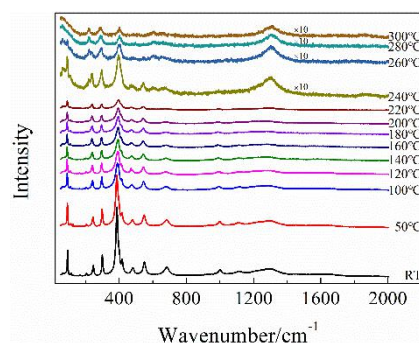
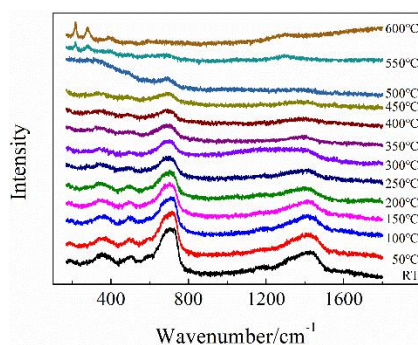
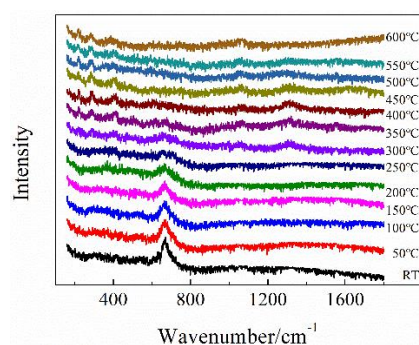
几种铁（氧）化合物的高温原位拉曼光谱研究

龚晓晔¹, 尤静林^{1,*}, 王建¹, Liming Lu², 万松明³¹省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海大学, 上海, 200444, 中国²CSIRO Process Science and Engineering Kenmore, QLD, 4069, 澳大利亚³中国科学院合肥物质科学研究所, 合肥, 230031, 中国

*Email: jlyou@staff.shu.edu.cn

实验获得空气中 α -Fe₂O₃、 α -FeOOH、 γ -Fe₂O₃和Fe₃O₄原位升温拉曼光谱^[1], 并对其升温过程中谱峰变化(峰位、峰形等)进行分析和讨论, 配合利用密度泛函理论方法对以上四种铁(氧)化合物的拉曼振动波数和散射活性进行分析和归属。

结果分析表明在 α -Fe₂O₃、 α -FeOOH和 γ -Fe₂O₃升温拉曼光谱中均存一个宽峰, 其位于ca. 1300 cm⁻¹, 该峰不存在于计算拉曼光谱中^[2]。该处峰的位移随着升温的变化趋势也同其他拉曼活性峰不同。Fe₃O₄虽然同是磁性材料, 但并不存在该宽峰。随着温度升高, Fe₃O₄在350 °C时相变为 α -Fe₂O₃, 位于ca. 1300 cm⁻¹的峰才出现, 温度继续升高该峰强度逐渐减弱和图1中 α -Fe₂O₃在该位置峰的升温趋势相同, 且并没有发现明显的中间产物 γ -Fe₂O₃的拉曼特征峰。

图 1: 空气中 α -Fe₂O₃升温拉曼光谱图 2: 空气中 α -FeOOH升温拉曼光谱图 3: 空气中 γ -Fe₂O₃升温拉曼光谱图 4: 空气中Fe₃O₄升温拉曼光谱

关键词: 原位拉曼光谱; 铁氧化物; 密度泛函理论

参考文献:

[1] Ma, N; You, J; Lu, L; et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, 5(8): 1861-1868.

[2] Brown, C; Thibau, R; Heidersbach, R. *Appl. Spectrosc.*, **1978**, 32(6): 532-535.

*基金项目: 国家自然科学基金(21773152)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题(SKCLASS2015-01, SKCLASS2017-02)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室自主课题(SKCLASS2016-Z01)、111 引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316)资助

基于无氰电沉积制备 AFM-TERS 金针尖

包一凡^{1,2}, 金磊², 吴思思^{1,2}, 黄腾翔², 杨防祖^{2*}, 任斌^{1,2*}

¹厦门大学化学化工学院能源材料协同创新中心, 福建省厦门市, 361005

²固体表面物理化学国家重点实验室, 福建省厦门市, 361005

*Email: bren@xmu.edu.cn, fzyang@xmu.edu.cn

针尖增强拉曼光谱技术(Tip-enhanced Raman Spectroscopy, TERS)是扫描探针显微镜技术与拉曼光谱的联用, 通过二者的联用, 可以实现低至单分子的检测灵敏度、亚纳米的空间分辨率并且可以同时获得样品表面的形貌和化学信息。其中, STM-TERS仅能研究导电样品, 而AFM-TERS对样品导电性没有要求, 应用范围更广。然而如何高重现性制备具有高活性的AFM-TERS针尖是限制AFM-TERS技术应用的一个瓶颈问题。目前常用的真空蒸镀法和化学沉积法存在重现性不佳、形貌粗糙等问题。2015年, Huang等人^[2]发展的电沉积制备方法具有操作简便重现性高等优点, 然而由于镀金液中使用氰化金钾[KAu(CN)₂]这一管制类药品, 使得此方法的大范围应用受限。为此, 我们发展了一种基于无氰电沉积制备AFM-TERS金针尖的方法。通过使用一种亚硫酸金为主盐的镀金液, 在脉冲电位下, 调控沉积电位, 可以获得表面较为光滑的金针尖, 进一步通过调控沉积时间, 可以获得曲率半径可控的AFM-TERS金针尖。TERS实验证明曲率半径在65-70 nm之间的针尖具有最好的TERS活性。此外, 通过电沉积制备的针尖金层与硅针尖的结合较为牢固, 浸没在电解液中镀金层未发现脱落现象。综上, 此种基于无氰电沉积制备AFM-TERS金针尖的方法, 具有操作简便、重现性高且针尖曲率半径可控的优点, 此外由于避免了管制类药品氰化金钾的使用, 应用范围更广, 有望推动AFM-TERS的大范围应用。

关键词: 针尖增强拉曼光谱; 针尖制备; 无氰电沉积

参考文献:

- [1] Wang, X., Huang, S. C., Huang, T. X., et al. *Chemical Society Reviews*, **2017**, 46(13):4020-4041.
- [2] Huang, T. X., Huang, S. C., Li, M. H., et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2015**, 407(27):8177-8195.
- [3] Yang, L. K., Huang, T. X., Zeng, Z. C., et al. *Nanoscale*, **2015**, 7(43):18225-18231.

具备光催化降解性能的 rGO 包覆核壳结构 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 纳米复合多功能 SERS 基底

赵百川¹, 刘辉辉¹, 张丛筠^{1,*}

¹中北大学, 山西省太原市, 030051

*Email: z.congyun@nuc.edu.cn ; Phone : (0351)3559669

在进行探针分子 SERS 检测的同时对其进行光催化降解是目前多功能 SERS 基底的一个重要发展方向。本文利用水热法和原位反应法制备了花状 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 核壳结构 (图 1 a, b), 并利用水热法将 rGO 包覆在核壳结构外, 成功制备具有光催化降解自清洁性能的多功能 SERS 基底 (图 1 c)。该基底协同了 TiO_2 纳米粒子光生电荷转移效应、Au 纳米粒子局域表面等离子体共振效应和 rGO 分子吸附特性, 可被用于灵敏 SERS 检测及光催化降解。图 2 所示为不同 GO 含量下制备复合基底对 R6G 的 SERS 谱图, 结果显示 GO 含量为 1.2 mg 时获得了 SERS 性能最佳的复合基底。在此基础上, 本文利用 R6G 测试了复合基底的光降解行为 (图 3), 结果表明复合基底有效实现了对 R6G 的完全光催化降解。基于以上数据, 本文所制备的 rGO 包覆的核壳结构 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 纳米复合基底实现了低浓度分子的 SERS 有效检测, 同时复合基底具备较好的光催化降解性能, 可以完成 SERS 检测后对检测残留物的自清洁。

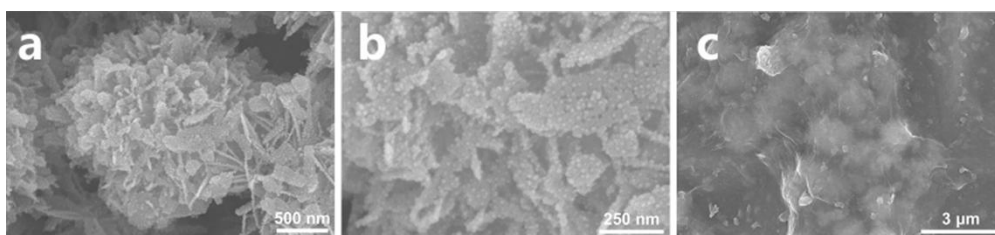


图1: rGO包覆的花状 $\text{TiO}_2@\text{Au}$ 纳米复合基底形貌SEM图片

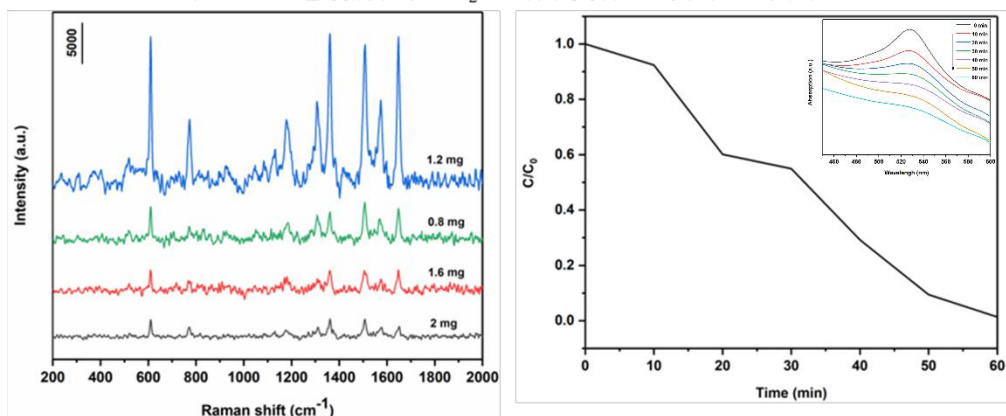


图2: 不同GO含量制备基底对R6G的SERS谱图 图3: 最优条件制备基底光催化降解曲线

关键词: SERS; rGO; $\text{TiO}_2@\text{Au}$; 光催化降解

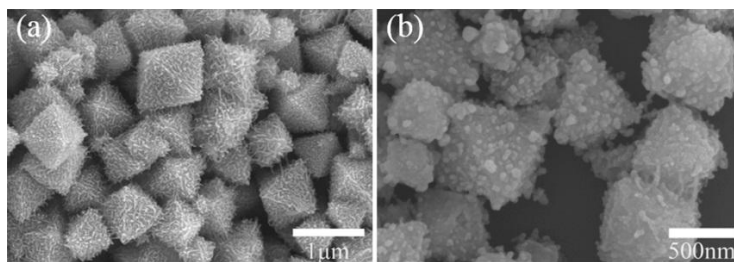
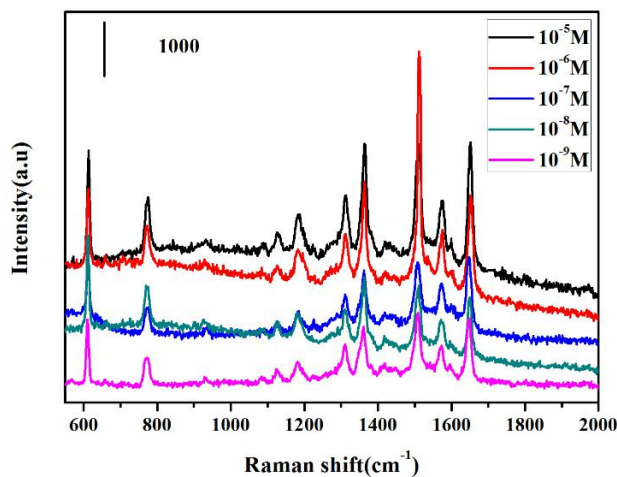
参考文献:

[1] Damato, T. C.; Caio C. S. de O.; Rômulo A. A.; et al. *Langmuir*. **2013**, 29(5), 1642.

自清洁 CuO/Cu₂O-Ag 复合 SERS 基底的制备及性能研究刘辉辉¹, 赵百川², 张丛筠³¹ 中北大学, 太原市, 030051

*Email: z.congyun@nuc.edu.cn; Phone/fax : 18435131583

表面拉曼增强光谱(SERS)技术具有灵敏度高、无损检测的特点, 广泛用于食品安全、生物、医学分析等领域, 但检测后残留样品的后处理是一个亟待解决的问题。本文结合了银纳米粒子优异的局部表面等离子共振(LSPR)特性和半导体材料 CuO/Cu₂O 的光生电子转移效应, 制备了一种自清洁 SERS 基底并对其性能进行了研究。首先采用简单的一步还原法, 制备具有毛刺八面体形貌的 CuO/Cu₂O 粒子(图 1a)。进一步采用原位还原成功制备 CuO/Cu₂O-Ag 复合粒子作为 SERS 基底(图 1b)。利用罗丹明 6G(R6G)为探针分子, 对基底的 SERS 性能进行了测试(图 2)。在激发光作用下, CuO/Cu₂O 发生电子跃迁, 电子转移到 Ag 粒子加剧分子极化, 有利于拉曼增强。而 Ag 粒子优异的电子转移能力能有效抑制光生电子复合, 从而促进光催化作用。在完成 SERS 检测后在光催化作用下实现 R6G 的降解, 达到对基底重复利用的目的。

图 1a: CuO/Cu₂O 粒子的 SEM 图, 图 1b: CuO/Cu₂O-Ag 粒子的 SEM 图图 2: CuO/Cu₂O-Ag 复合基底对 R6G 的检测限

关键词: CuO/Cu₂O 纳米粒子; SERS; 光催化

参考文献:

- [1] Jiang, R.; Li, B.; Fang, C.; Wang, J. Adv. Mater. 2014, 26, 5274–5309.
- [2] Xu, K.; Yan, H.; Tan, C F.; Lu, Y. Adv. Optical Mater. 2018, 1701167.

可控的周期性 SPR 金属纳米电极的制备及其应用

孙维鑫, 刘佳, 吴德印*, 田中群

厦门大学化学与化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361001

*Email: dywu@xmu.edu.cn

表面等离子共振 (SPR) 是在可见光作用下贵金属纳米粒子的自由电子集体振荡, 且光的频率与其振荡频率相匹配时所产生的现象。当粒子形成一定纳米间隙时, 局域光电场可以增强几个数量级。这种 SPR 效应与金属粒子形貌、大小和排列结构有着密切的关系^[1]。

为了实现具有 SPR 效应的有序纳米金属电极制备, 我们采用了纳米压印技术和电沉积方法。我们首先采用纳米压印技术实现大面积有序孔洞结构^[2]。然后, 我们采用了电沉积工艺 (如图 1), 在有序孔洞中实现 Au 的生长, 并研究了有序 Au 纳米结构在可见光区的 SPR 效应。利用该 Au 纳米结构作为电极, 我们进一步研究了甲醇在该电极上的光电催化反应, 分析了甲醇氧化光电催化反应的光电流响应。最后, 在 Au 有序电极的基础上, 我们制作了薄层 Pt 和 Au 的复合结构电极, 研究了 SPR 效应在该电极上对甲醇光电催化反应的影响。

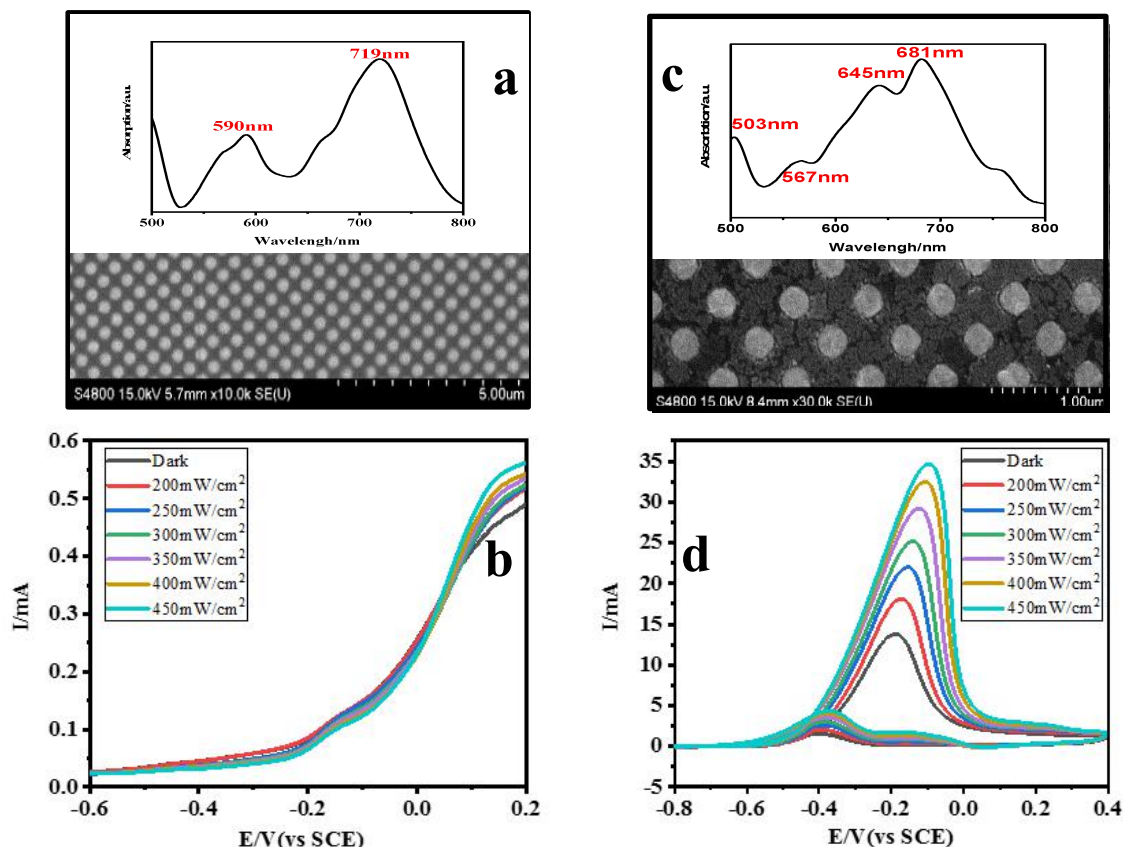


图 1. (a) Au 有序电极的 SEM 图和紫外吸收谱; (b) 在 Au 有序电极甲醇的可见光电响应; (c) Au+Pt 有序电极的 SEM 图和紫外吸收谱; (d) 在 Au+Pt 有序电极甲醇的可见光电响应;

关键词: 表面等离子共振; 有序 Au 纳米电极; 甲醇; 光电催化反应

参考文献:

[1] Willets K A, *et al.*. Annu. Rev. Phys. Chem., 2007, 58(1): 267-297.

[2] Chou S Y, *et al.*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33(10-11):1537-1544.

ZnWO₄ 晶体与熔体结构的拉曼光谱及其计算模拟研究

唐晓辉, 尤静林*, 王敏, 龚晓晔, 马进进

省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室

上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室

上海大学材料科学与工程学院, 上海, 200444

*E-mail: jlyou@staff.shu.edu.cn; Phone: 13331992297

钨酸锌是一类优良的受激拉曼晶体, 而研究新的拉曼晶体, 利用现有激光获得新波段激光输出是当今材料领域一大热点^[1]。本文利用熔融法制备了钨酸锌多晶, 并结合密度泛函理论与量子化学从头计算方法, 对常温及熔体的拉曼光谱进行模拟计算, 研究了原位升温过程中微结构的变化及其在熔体中的结构状态。

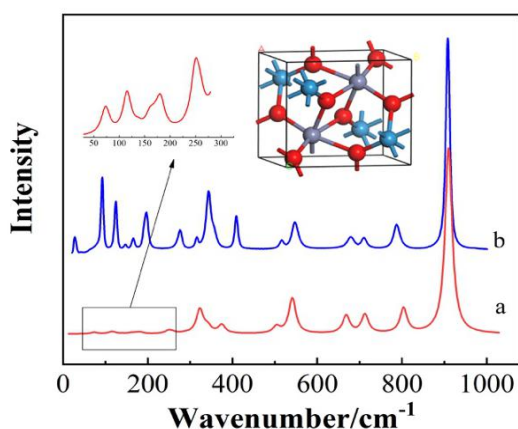


图1: ZnWO₄晶体常温拉曼光谱: (a) 计算模拟拉曼光谱; (b) 实验拉曼光谱; 晶胞图

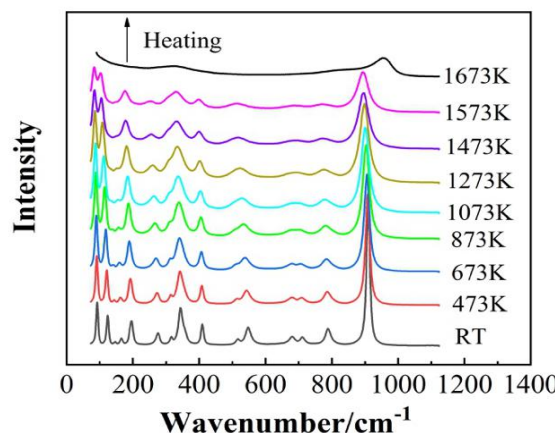


图2: ZnWO₄ 晶体及其熔体的升温原位拉曼光谱

图1是ZnWO₄晶体的常温拉曼光谱与模拟计算的相应光谱, 可以看出, 在高波数区, 两者基本吻合; 在低波数区, 计算光谱的谱峰较弱, 经过放大后, 与实验光谱吻合较好。波数为906, 785, 710 cm⁻¹的特征峰分别归属于WO₆中W-O键的对称伸缩、反对称伸缩和弯曲振动, 这与文献^[2]报道一致。图2是ZnWO₄晶体的原位升温拉曼光谱。图中随着温度升高, 谱峰逐渐展宽并出现红移, 这主要是由于随着温度升高, 键长键角分布展宽。当温度升至在1673 K时, 800-1000 cm⁻¹范围内的特征峰形成包络线型, 表明晶体已经熔化, 而通过与基于Gaussian 09软件计算得到的光谱对比, 表明此时熔体中W主要以四配位形式存在。

关键词: ZnWO₄; 原位高温拉曼光谱; 密度泛函理论; 熔体结构

参考文献:

- [1]. Basiev, T., et al. *Quantum Electronics*, **2011**. 41(4): 370-372.
- [2]. Liu, Y., et al. *Journal of Applied Physics*, **1988**. 64(9): 4651-4653.

i

ⁱ* 基金项目: 国家自然科学基金(21773152)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题(SKCLASS2015-01, SKCLASS2017-02)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室自主课题(SKCLASS2016-Z01)、111 引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316C)资助

周期性贵金属纳米结构的 SPR 光响应理论计算

王家正¹, 孙维鑫¹, 周剑章^{1*}, 吴德印^{1*}, 田中群¹

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门市思明区厦门大学化学化工学院, 361005)

*Email: dywu@xmu.edu.cn

纳米尺度的金属结构与块体金属相比具有不同的光学性质, 其中之一是局域表面等离子激元共振 (LSPR) 现象。LSPR 的吸收波长与多种几何结构和材料等因素有关, 并且相互之间会出现耦合现象。通过调控粒子之间或粒子到基底的距离, 可以对体系的 LSPR 吸收波长进行调控, 由此可以制备出包含多个吸收峰的 LSPR 体系, 用于光催化和表面增强拉曼光谱等。

通过水-油界面自组装-转移的方法, 可以在金属基底上获得规则排布的纳米粒子阵列^[1]; 通过电化学沉积方法, 可以在具有纳米尺度规则孔洞的模板上制备呈点阵结构排列的金属纳米结构。对于这两种结构的数值计算通过 COMSOL Multiphysics 5.4 的波动光学接口进行。

图 1 是金属基底上规则纳米粒子阵列的建模, 以及通过计算得到的该纳米粒子阵列的反射光谱与粒子到基底的距离的关系。可以看出, 粒子距基底 40 nm 时, 该体系出现三个吸收峰, 当距离增加时, 位于 343 nm 的吸收峰逐渐向长波方向移动, 并且逐渐减弱, 当距离为 90 nm 时该吸收峰几乎消失, 可以将其指认为来自纳米粒子的 LSPR 与基底之间的耦合。

图 2 是电化学沉积纳米结构的模型, 以及通过计算得出的上述模型的反射光谱与孔洞间距的关系。当间距为 300 nm 时, 在波长为 653 nm 处可见一个较强的吸收峰, 此外在 568 nm 处有一较小的吸收峰。纳米结构单元之间的距离增加时, 上述第一个吸收峰分开成多个小的吸收峰, 并发生较大程度的位移, 当纳米结构之间的距离达 600 nm 时, 可见在 580 nm、648 nm 和 775 nm 左右有主要的吸收峰。

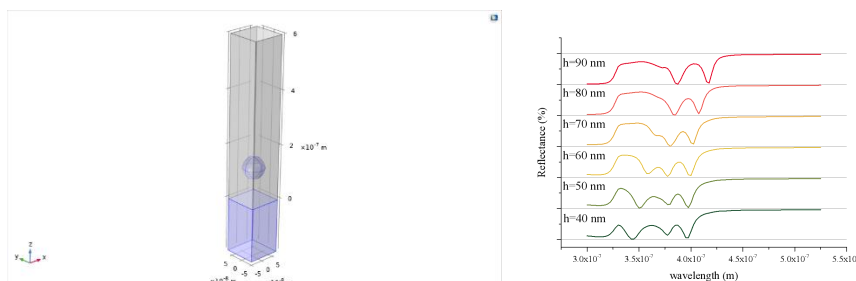


图 1: 银纳米粒子阵列-银基底模型及粒子-基底间距对反射光谱的影响

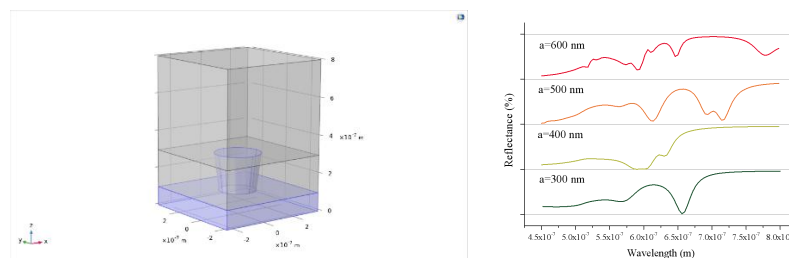


图 2: 金纳米结构-金基底模型及结构单元间距对反射光谱的影响

关键词: 有限元分析, 局域表面等离子激元

参考文献:

[1] Xu, Y.K. et al., *Small* **2017**, *13*, 1602163

TPA-Ph-CN 和 TPA-Py-CN 的分子内电荷转移态和高压光谱研究

李爱森^{1,2}, 陶艳春¹, 初宁¹, 刘建伟³, 徐抒平¹, 马志勇³, 崔海
宁², 徐蔚青^{1,*}

1. 吉林大学, 超分子结构与材料国家重点实验室, 理论化学研究所, 吉林 长春 130012

2. 吉林大学, 物理学院, 吉林 长春 130012

3. 北京化工大学, 化学工程学院, 北京 100029

*Email: xuwwq@jlu.edu.cn ; Phone/fax: 86-431-85159383/86-431-85193421

人类对于材料的需求日益提高, 逐渐由传统的结构性材料转向智能刺激响应型材料。目前, 常见的外部刺激有力、光、温度、pH、磁场、电场等[1,2]。其中, 压致变色材料因其在存储、显示及传感等领域的重要应用前景而受到广泛的关注[3,4], 同时有关材料分子间(内)的非共价键作用与光物理性质的研究也对深入揭示分子发光机制具有重要意义。

本研究设计合成了两个具有典型电子给受体结构的D-A-D型分子TPA-Ph-CN和TPA-Py-CN, 其分子结构式图1所示。两者均以三苯胺作为电子给体。TPA-Ph-CN以苯作为电子受体, 而TPA-Py-CN则以吡啶环作为电子受体。对两种物质进行了溶致变色实验研究。随着溶剂极性的增加, 两者的发光光谱发生明显红移而吸收光谱则无明显变化, 说明两个分子均具有分子内电荷转移态同时分子的激发态极性大于基态极性。随后, 通过溶剂缓慢挥发的方法, 我们得到其单晶结构, 并发现二者晶体中分子堆积模式明显不同。研究对比了两种物质的晶体在研磨条件和静水压条件下的不同荧光光谱响应行为, 并结合单晶晶体结构进行了相关解析。通过金刚石对顶砧结合拉曼光谱检测技术, 探讨和对比了两种分子在高压下光物理性质及分子堆积结构的变化, 深入理解材料的变色机制。

本研究受国家自然科学基金(编号为: 21873039、21573087、21573092)资助。

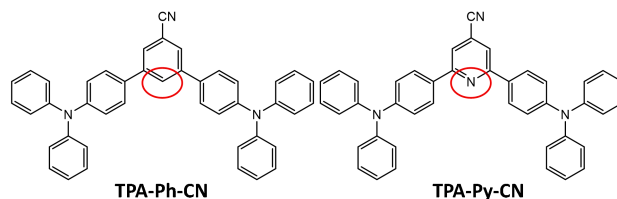


图1: The chemical structure of target molecule TPA-Ph-CN and TPA-Py-CN.

关键词: 电荷转移; 压致变色; 金刚石对顶砧; 荧光光谱; 拉曼光谱

参考文献:

- [1] Ma Z. Y.; Ji Y. J.; Lan Y. S.; Kuang G. C.; Jia X. R. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 2270-2274.
- [2] Dong Y. J.; Zhang J. B.; Tan X.; Wang L. J.; Chen J. L.; Li B.; Ye L.; Xu B.; Zou B.; Tian W. J. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 7554-7559.
- [3] Xia, L. W.; Xie, R.; Ju, X. J.; Wang, W.; Chen, Q.; Chu, L. Y.; *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2226.
- [4] Lim, S. J.; An, B. K.; Jung, S. D.; Chung, M. A.; Park, S. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6346.

二氧化钒晶体温致相变过程的拉曼光谱及计算模拟研究

张福，尤静林*，王敏，龚晓晔

省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室，上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室，上海大学材料科学与工程学院，上海，200444，中国

*E-mail: jlyou@staff.shu.edu.cn; Phone: 13331992297

二氧化钒（M相）作为典型的可逆热色材料，其相变温度在68℃左右。这种相变伴随着VO₂的电、磁和光学性质发生突变，由于其相变的特性，VO₂被广泛应用。本实验制备所得VO₂(M)晶体，基于Materials Studio软件的CASTEP模块进行密度泛函计算，将计算谱图与实验谱图相结合，探究了VO₂(M)晶体由常温到升温相变过程中的拉曼光谱。

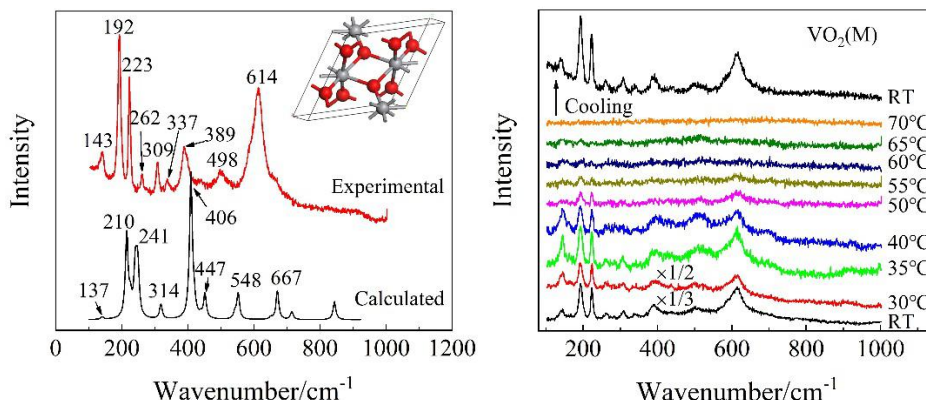


图1: VO₂(M)晶体的拉曼计算光谱及实验谱图; 图2: VO₂(M)晶体的升温拉曼光谱
晶胞

图1中，VO₂的M相为单斜相，实验谱图中143，192，223，262，309，337，389，498和614cm⁻¹对应的拉曼峰与文献^[1]中VO₂的拉曼谱峰位置基本一致，典型拉曼谱峰192，223 614cm⁻¹归属于单斜M相VO₂的A_g振动。图2在升温过程中可以看出，低温下观察到的拉曼峰均来自于VO₂(M)的单斜相，并随着温度的升高，VO₂(M)的峰强减弱，峰宽变宽，说明M相开始向R相转变，辅以密度泛函计算并分析了VO₂(R)金红石相，表明70℃时M相已转变为R相。实验中VO₂(M)晶体的相变温度在70℃左右，达到相变温度以后，VO₂晶体由M相转变为R相，冷却到室温后，又由R相可逆回到M相，对应的拉曼特征峰强度较升温前有所减弱，这主要是由于升温后的热滞效应造成的。这与文献^[2]中报道的基本一致。

关键词：二氧化钒；密度泛函理论；拉曼光谱；相变

参考文献：

- [1] Zhang C, Yang Q, Koughia C, et al. *Thin Solid Films*. **2016**, 6(20): 64-69.
- [2] Miao P, Wu J, Du Y, et al. *Journal of Materials Chemistry C*. **2018**, 6(40): 10855-10860.

ⁱ * 基金项目：国家自然科学基金（21773152）、上海市科学技术委员会项目（12520709200）、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题（SKLASS2015-01，SKLASS2017-02）、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室自主课题（SKLASS2016-Z01）、111 引智项目（D17002）、科技部中央引导基金（YDZX20173100001316C）资助。

氮化铝超宽禁带半导体薄膜的拉曼及椭圆偏振光谱学研究

(Raman and Ellipsometry Spectroscopic Investigation on Ultrawide Gap Semiconductor AlN Films)

王炳军¹, 尹军华¹, 孙晓娟², 黎大兵², 何开岩¹, 万玲玉¹, 冯哲川^{1,*}

¹广西大学, 物理科学与工程技术学院, 广西壮族自治区, 南宁市, 邮编:530004.

²中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 发光学及应用国家重点实验室, 吉林省, 长春市, 邮编:130000.

*Email: fengzc@gxu.edu.cn ; Phone : 18377178295

一系列的超宽禁带半导体氮化铝薄膜采用了MOCVD生长, 这些薄膜有着不同位错密度[1]。我们选择其中典型的两片(000,001)进行深入的深紫外(266nm)和可见光(532nm)拉曼光谱及椭圆偏振光谱的研究。细致的分析增进了对氮化铝薄膜的特性掌控。

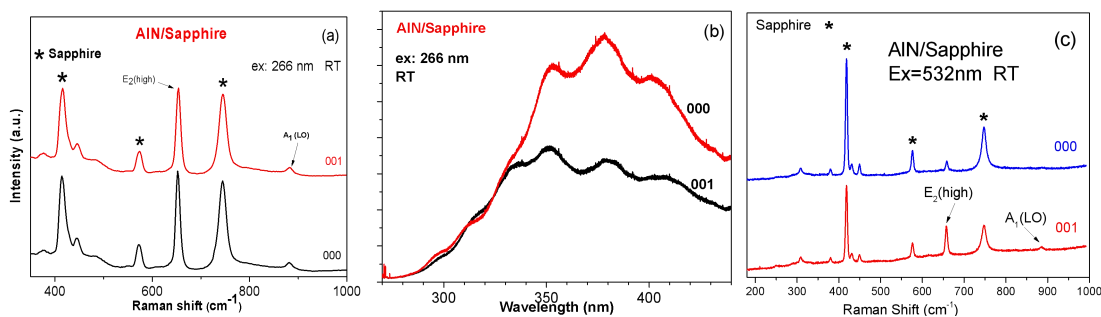


图1: 两片氮化铝薄膜的深紫外(266nm)激发的(a)拉曼光谱和(b)光致荧光, (c) 532nm激发的拉曼光谱

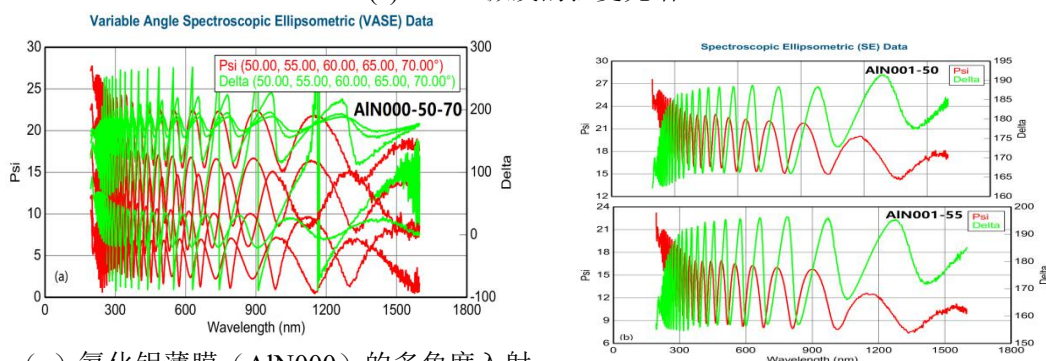


图2: (a) 氮化铝薄膜(AIN000)的多角度入射椭圆偏振光谱,

(b) 氮化铝薄膜(AIN001)的50及55角度入射椭圆偏振光谱。

关键词: AlN 拉曼光谱 椭圆偏振光谱

参考文献:

- [1] Ben, J.; Sun, X.; Jia, Y.; Jiang, K.; Shi, Z.; Wu, Y.; Kai, C.; Wang, Y.; Luo, X.; Feng, Z.C.; Li, D. *Nano. Res. Lett.* **2019**, 14, 184.
- [2] Hsu, H.; Hsu, G.; Lai, Y.; Feng, Z.C.; Lundskog, A.; Forsberg, U.; Janzén, E.; Chen, K.H.; Chen, L.C. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 121902.
- [3] Liu, Y.; Ghafari, E.; Jiang, X.; Feng, Y.; Feng, Z.C.; Ferguson, I.; Lu, N.; *MRS Advances* **2017**, 2, 323-328.

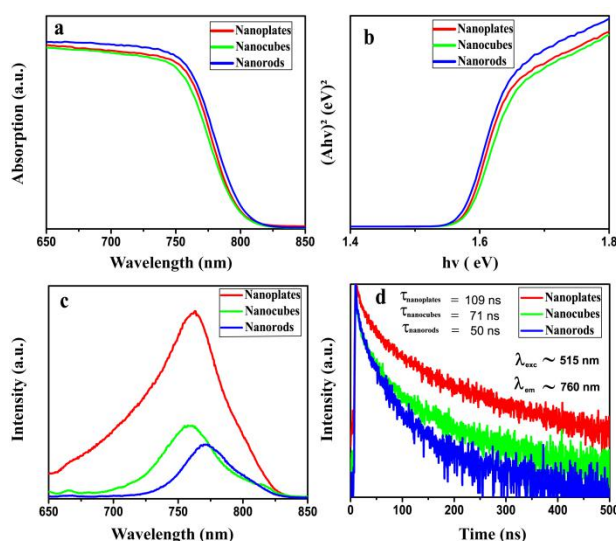
δ 掺杂 β -NaYF₄: Yb,Tm 在高压下荧光和结构研究

王涛, 张华芳, 毛艳丽*

河南大学物理与电子学院, 河南省开封市, 邮编: 475004

*Email: ylmao@henu.edu.cn; Phone: 13633781306

MAPbI₃ (MA = CH₃NH₃) 作为一种新型太阳能电池吸光材料, 因其光电特性优异、制备过程简单、原料成本低廉等优良特性, 已经被广泛应用到太阳能电池的研究中, 但该材料的带隙较大且载流子寿命较短仍是制约其应用范围的巨大瓶颈。¹ 当材料的尺寸降低到纳米尺度时, 形貌成为调控材料物理特性的重要参量之一,² 因此为了探索形貌对MAPbI₃ 光电性能的影响, 本研究中, 我们通过热溶剂法制备了MAPbI₃纳米棒、纳米块和纳米片, 研究了形貌对其带隙和发光性能的影响, 并探索了压力对其性能的进一步调控。研究发现MAPbI₃ 纳米棒、纳米块和纳米片的带隙分别为1.56 eV、1.58 eV 和1.57 eV, 寿命分别为50 ns、71 ns 和 109 ns, 展现出了显著的形貌依赖性。此外, 纳米块和纳米片的荧光峰位和荧光强度在压力下展现出了不同的变化规律, 其中, MAPbI₃纳米块在压力下出现了减小-增大-再减小的趋势, 在3.5GPa获得的最小带隙为1.411eV, 明显小于前人报道的MAPbI₃体材料的带隙值。³ 通过进行原位高压拉曼进一步测试, 我们发现在3.5GPa有新的拉曼峰出现, 表面这些变化主要与其结构在压力下的变化有关。该研究作为减小MAPbI₃纳米材料的带隙, 增强其载流子寿命, 提供了实验依据。

图1: MAPbI₃ 纳米片/块/棒的(a)紫外吸收光谱, (b)带隙图, (c)光致发光谱, (d)荧光衰减曲线图。关键词: MAPbI₃; 形貌; 带隙; 光电; 纳米

参考文献:

- [1] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050-6051.
- [2] Zhang, H.; Cheng, B.; Li, Q.; Liu, B.; Mao Y., J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 5188-5194.
- [3] Konga, L.; Liu, G.; Gong, J., et al. Mao. PNAS, 2016, 113, 8910-8915.

Seedless one-spot synthesis of 3D and 2D Ag nanoflowers for multiple phase SERS-based molecule detection

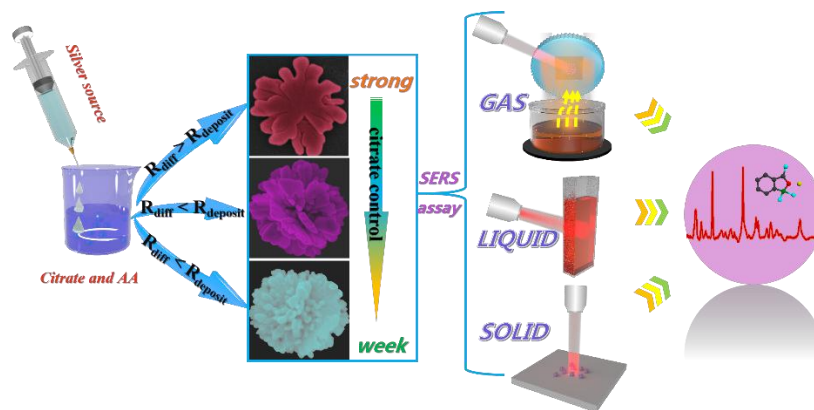
Yiran Tian¹, Hongmei Liu², Ying Chen¹, Canliang Zhou¹, Yong Jiang³,
Chenjie Gu¹, Tao Jiang^{1,*}, Jun Zhou^{1,*}

¹ Department of Microelectronic Science and Engineering, School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, P. R. China

² Institute of Solid State Physics, Shanxi Datong University, Datong 037009, Shanxi, P. R. China

*Email: jiangtao@nbu.edu.cn

Along with the fast development of synthesis technique of nanomaterial, surface-enhanced Raman scattering (SERS) has emerged as an attractive tool for molecule sensing in the field of food safety and environmental monitoring. In this paper, a novel seedless one-spot strategy was firstly used to synthesize a series of 3D and 2D Ag nanostructures by simply modulating the injection rate of Ag source under different temperature. Through monitoring their morphology evolution under various synthesis conditions, the formation mechanism of these nanostructures was investigated in detail. Especially, the as-prepared 3D hierarchical Ag nanoflowers exhibited superior SERS performance with an enhancement factor of 3.77×10^7 and a limit of detection (LOD) as low as 1.45×10^{-9} M for 2-naphthalenethiol. In addition, the practical SERS-based monitoring of para-aminothiophenol in gas and sodium saccharin in commercial red wine with ultra-low LOD of 7.08×10^{-6} M and 0.0018 mg/mL was subsequently realized using this Ag nanostructure, demonstrating their intriguing prospect in sensitive direct detection of food additives and environmental contaminant.



Scheme 1. Schematic illustration of the fabrication of 3D and 2D Ag nanostructures and their application in practical multiphase SERS detection.

Keywords: 3D and 2D Ag nanostructures; Hierarchical Ag nanoflowers; Surface-enhanced Raman scattering; Multiple phase detection; Sodium saccharin

References: J. Fang, S. Du, S. Lebedkin, Z. Li, R. Kruk, M. Kappes, H. hahn, Nano Lett. 2010, 13, 5006.

逆结构 OLED 栅极控制纳米线阵列通道的高性能双压电集成光电晶体管

毕胜^{1,*}, 李奇昆¹, 江诚鸣^{1,*}

¹大连理工大学, 凌工路 2 号, 116023

*Email: bish@dlut.edu.cn ; Phone/fax : 15898198932

压电光电效应在光电系统、延展光学加工、生物医学诊断和通信中具有潜在的革命性应用。我们报告一种新的结构装置, 双压电光电晶体管 (DPPT), 基于压电逆结构有机发光二极管 (OLED) 作为栅极控制和压电纳米线 (NWS) 阵列作为电荷传输通道, 以实现在刺激栅电极和金属-半导体-金属通道中由压电光电效应引起的可调谐大的增强。在 OLED 栅极和纳米线沟道中分别沿垂直方向和水平方向上生长的 c 方向上的 ZnO 纳米线, 在不同的弯曲/应变方向和不同程度上进行了电子产生以及电场分布的系统分析。在机械变形下的压电光电晶体管与没有变形的 ON/OFF 比值几乎为 10^6 相比, 产生的电流开/关比高出 80 倍以上。集成的 DPPT 的增强, 利用压电光电效应的极端优势, 可能在各种光电器件和灵活的集成系统中创新应用的机会。

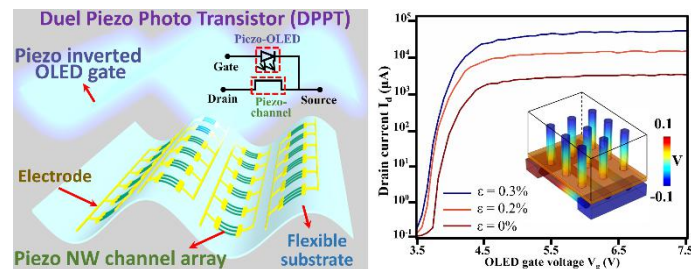


图1: 倒置OLED门控制纳米线沟道的晶体管示意图, 以及在形变下光电性能与无形变时的性能对比图。

关键词: 压电光电效应; 倒置OLED门; 纳米线沟道; 光电晶体管; 集成器件

参考文献:

- [1] Bi, S.; Li, Q.; He, Z.; Guo, Q.; Asare-Yeboah, K.; Liu, Y.; Jiang, C. *Nano Energy*. **2019**, 104101.

Total Internal Reflection-based Extinction Spectroscopy of Single Nanoparticles

Tinglian Yuan¹, Wei Wang^{1*}

¹State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023 (China)

*Email: wei.wang@nju.edu.cn; Phone/fax : (025) 89681911

Recently, we reported the wide-field total internal reflection-based extinction spectroscopy (TIRES) to measure extinction spectra of individual dielectric, plasmonic or light-absorbing nano-object. These capabilities were enabled via evanescent wave illumination which gave a dramatically improved reflectance change ($\Delta I/I_0$) up to tens of percent. The detection limit of TIRES was down to 28-nm gold nanoparticle and 57-nm polystyrene nanosphere. It was further surprisingly found that the scattering and absorption of light contributes to the bright and dark centroids, respectively, in the wavelength-dependent TIR images of a nanoparticle, allowing for distinguishing the two components from the total extinction output. The present work not only provides a novel tool for single nanoparticle imaging and spectroscopy, but also holds great potential in studying anisotropic nanomaterials with the unique incidence- and polarization-tunable features.

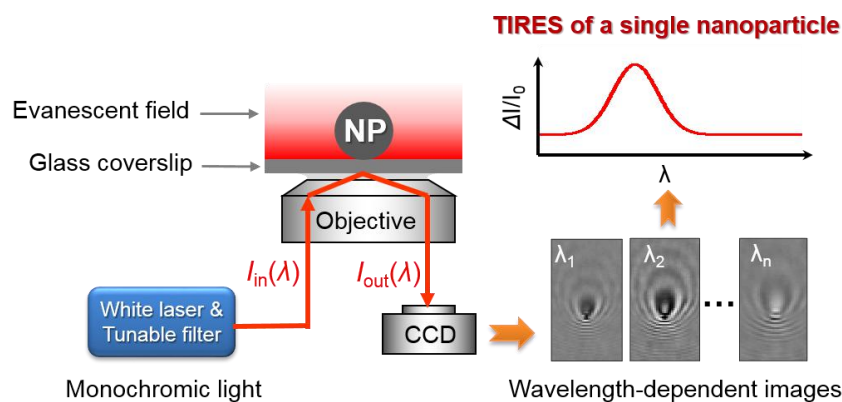


Figure 1: TIRES employs the ultrathin evanescent wave to illuminate single nanoparticles (I_{in}) and collect the reflected light (I_{out}) to form wavelength-dependent TIR images. The extinction spectrum of a single particle is further extracted from these images by plotting the reflectivity change ($\Delta I/I_0$) as a function of wavelength (λ).

Key Words: single nanoparticle spectroscopy; extinction spectroscopy; total internal reflection

References:

- [1] Li, M.; Yuan, T. L.; Jiang, Y. Y.; Sun, L. L.; Wei, W.; Chen, H. Y.; Wang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 572-576.
- [2] Woods, D. A.; Bain, C. D. *Soft Matter*. **2014**, *10*, 1071-1096.

Tracking the Rotational Dynamics of Single Nanorods with Surface Plasmon Resonance Microscopy

Yingyan Jiang¹, Wei Wang^{1, *}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, No.163 Xianlin Road,
Qixia District, Nanjing City, Jiangsu Province, China, 210023

* wei.wang@nju.edu.cn

Objective-based surface plasmon resonance microscopy (SPRM) is a wide-field imaging technique that measures the dielectric constant of single nanoparticles based on its interaction with surface plasmon polaritons (SPPs) [1]. Because the image contrast of single nanoparticle is dependent on its dielectric constant, a physical property that applies to any material, SPRM is thus suitable for studying all kinds of nanomaterials.

SPRM shows a wave-like point spread function (PSF) containing parabolic tails [2]. The PSF is determined by the metal film, wavelength and angle of incident light, refractive index of surrounding medium. Geometrical complexity of the wave-like pattern hampered the quantitative interpretation on the PSF of SPRM. By applying a 2-dimensional Fourier transform to such patterns, two adjacent rings were observed in the frequency domain. A ring fitting method was then developed to extract geometrical features and to connect these features with several experimental parameters.

In addition, when a nanorod takes a non-perpendicular orientation to the SPPs, the wave-like pattern becomes asymmetric. The dependence of the morphology and orientation of a nano-object on its SPRM image offers a novel technique for studying the rotational dynamics of anisotropic nanomaterials with arbitrary chemical compositions. We proposed an angular spectrum approach to extract the orientation of single CdS nanorods from its SPRM image. It was found that the asymmetrical wave-like SPRM image resulted in a peak in its angular spectrum in the frequency domain. Consistency between the peak angle and the geometrical orientation of nanorod was validated by both in situ scanning electron microscope characterizations and theoretical calculations. The results of real-time monitoring uncovered an accelerated rotation of single CdS nanorods during photocatalysis, which was strong enough to trigger the rotation of a previously-fixed nanocatalyst [3].

Keywords: SPPs; PSF; surface plasmon resonance microscopy; nanomotor

References:

- [1] Shan, X.; Patel, U.; Wang, S.; Iglesias, R.; Tao, N. *Science*, **2010**, 327, 1363-1366.
- [2] Jiang, Y.; Wang, W. *Anal. Chem.*, **2018**, 90, 9650-9656.
- [3] Jiang, Y.; Su, H.; Wei, W.; Wang, Y.; Chen, H. Y.; Wang, W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2019**, 116, 6630-6634.

Controllable coupling and applications of LSPR in ordered nanostructure array

朱奥男^{1,2}, 赵晓宇¹, 陈雷², 王雅新¹, 张永军^{*1}

1 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州市江干区白杨街道2号大街1158号, 310018

2 吉林师范大学功能材料物理与化学实验室, 吉林省长春高新区卓越大街399号, 130400

*Email: yjzhang@hdu.edu.cn ; Phone/fax : 18867129039

Abstract

Liver cancer is a common malignant tumor of the digestive system, and mortality accounts for the second place in malignant tumors. Therefore, early detection and diagnosis of liver cancer is quite necessary. In general, the concentration of AFP in healthy individuals is less than 10 ng/mL, while AFP-L3 can only be detected in the serum of patients with cancer. In oncology, when the ratio of AFP-L3 to AFP is higher than 10%, the patients has a high risk of having HCC. Hence, the AFP-L3 can be used in early diagnosis, effective treatment and long-term monitoring of liver cancers. In comparison with other methods, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) is considered a powerful tool for biological analysis, due to its high selectivity, high sensitivity and fingerprint properties. However, it is always a huge challenge to prepare a chip for efficient, stable and accurate quantitative detection of AFP-L3% based on SERS analysis technology. In order to achieve ultra-sensitive detection of SERS signals, we develop a new method to prepare the honeycomb-like structures as the ultra-sensitive SERS-active chips. The honeycomb-like structures have a large number of hot spots. These hot spots are generated by the coupling between the sidewall and cap at the honeycomb center. Unlike the conventional SERS chips with the hot spots only distributed on the surface of the SERS chips, the honeycomb-like SERS substrate exhibits large electromagnetic fields not only at the surface, but also in the gap between the wall and the sphere. And the distribution of hot spots is simulated by finite-difference time-domain (FDTD). The experimental results prove that honeycomb array structure can be used as an efficient and stable SERS active chip.

To ensure a more accurate diagnosis and avoid the results of false positives or false negatives, we get the ratio of AFP-L3 to total AFP by utilizing Au nanoparticles modified with AFP-L3 antibodies to capture the AFP-L3 on the chips. The SERS band at 1331 cm^{-1} is used as a characteristic signal of immunogold, which is ascribed to the scattering cross-section of its symmetric NO_2 stretch of DSNB. The peak of MBA at 1071 cm^{-1} is chosen as an internal standard. The SERS intensity ratio (I_{1331}/I_{1071}) as a function of AFP-L3 concentration. The result indicates that the honeycomb structure can be used to evaluate AFP-L3% the concentrations down to 3pg/mL.

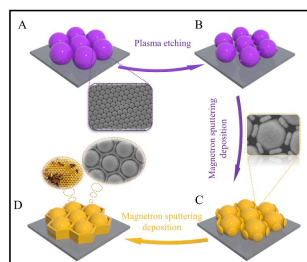


Figure 1 Building of the honeycomb structure.

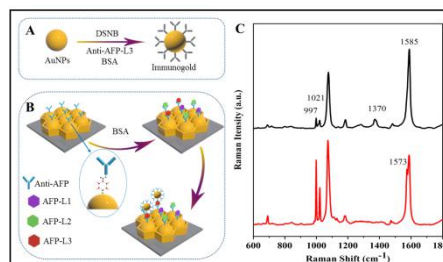


Figure. 2 SERS-based immunoassay.

Keywords: SERS; chip; LSPR; AFP-L3

参考文献:

- [1] Choi, J. ; Park, Y. ; Kim, J. H. ; Kim, H. S. Clinica Chimica Acta, 2012, 413, 170.
- [2] He, Y. ; Wang, Y. ; Yang, X. ; Xie, S. ; Yuan, R. ; Chai, Y. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8, 7683.
- [3] Wang, Y. ; Yu, Z. ; Ji, W. ; Tanaka, Y. ; Sui, H. ; Zhao, B. ; Ozaki, Y. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53, 13866.

高压下 $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ 对立方烷开环反应的催化作用张盈¹, 姚明光¹, 刘冰冰^{1,*}¹ 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 物理学院, 吉林长春, 130012

*Email: yaomg@jlu.edu.cn; liubb@jlu.edu.cn

富勒烯是一种具有中空笼状结构的分子, 其尺寸随碳原子数量增多而变大。碳笼内可以嵌入金属原子或团簇形成金属富勒烯, 从而表现出新奇的结构和性质。 C_{80} 是继 C_{60} 之后最小的具有 I_h 对称性的富勒烯, 通过在碳笼内引入 Sc_3N 团簇可以稳定其结构, 形成内嵌金属富勒烯。前期研究发现 C_{60} 和立方烷可以形成共晶, 在高压下转变成了一种长程有序的、由非晶态碳簇 (OACC) 结构组成的新型碳相, 并且由于立方烷分子进一步的能量释放, 使其发生由长程有序到无序的非晶化转变。本工作中, 我们将 $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ 和立方烷形成共晶, 首次利用高压原位拉曼光谱、红外光谱、XRD衍射等技术, 结合以密度泛函理论为基础的理论计算, 对该材料在高压下的结构变化进行了系统研究。研究发现, 不同于立方烷在高压下的高度稳定性, $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ - C_8H_8 共晶中的立方烷发生了明显的压致转变, 可能是在金属富勒烯的催化作用下发生了开环反应, 并引起材料发生了结构相变。该研究表明, 在不同限域环境下, 立方烷的反应活性可能具有选择性, 结果也对研究高压下金属富勒烯的结构与性质变化有重要的意义。

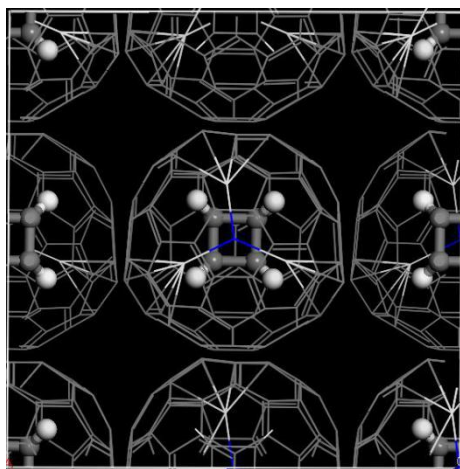
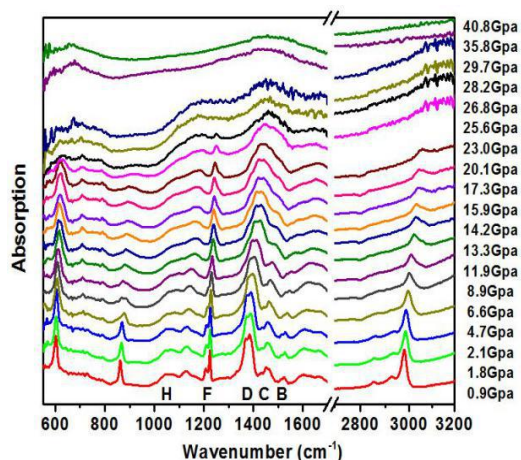
图1: $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ - C_8H_8 结构模型

图2: 高压红外光谱

关键词: 高压; 光谱; 电荷转移

参考文献:

- [1] M Du; M Yao; JJ Dong; P Ge; Q Dong; Kováts, É; Sándor Pekker; SL Chen; R Liu; B Liu; T Cui; Bertil Sundqvist; BB Liu. *Adv. Mater.* **2018**, 30(22), 1706916.
- [2] M. Krause; H. Kuzmany; P. Georgi; L. Dunsch; K. Vietze; G. Seifert; *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6596.

高温高压合成可调控磷碳键含量的结晶磷/碳复合材料

杨振兴¹, 周裕红², 姚明光^{1,*}, 刘冰冰¹¹ 吉林大学物理学, 超硬材料国家重点实验室, 长春, 130012² 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波, 315201

*Email: yaomg@jlu.edu.cn

高温高压方式合成了可调控磷碳键含量的结晶磷/碳复合材料, 拉曼光谱证实黑磷和石墨烯层间存在磷碳键, 且通过控制前驱物红磷和类石墨相氮化碳的比例可以调控磷碳键的含量。X射线光电子能谱技术研究表明复合材料中磷碳键的最大含量约为13.3%, 达到先前用其他方法报道的最高记录。同时, 通过理论计算和实验相结合的方法, 对磷碳成键的位置, 以及磷碳键对黑磷-石墨结晶复合材料对锂电池循环性能的影响进行了研究, 这为我们理解磷/碳材料的电化学性能提供了新的视角。

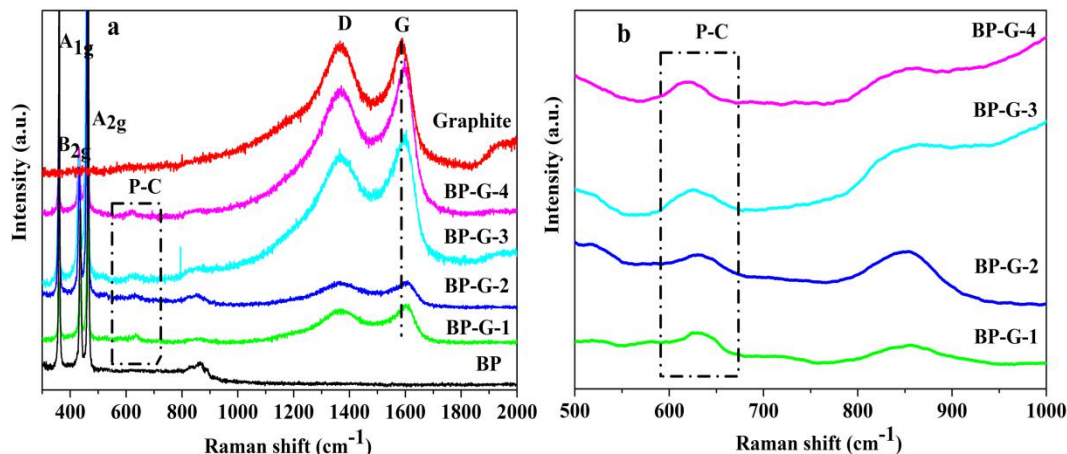


图1: (a) 黑磷、石墨和合成的黑磷-石墨复合材料拉曼光谱。(b) 黑磷-石墨复合材料局部放大拉曼光谱。

关键词: 结晶磷/碳复合材料; 磷碳键; 高压; 电化学性能

参考文献:

- [1] Z. Yang, K. Hu, X. Meng, Q. Tao, J. Dong, B. Liu, Q. Lu, H. Zhang, B. Sundqvist, P. Zhu, M. Yao, B. Bing Liu, *Carbon*. **2018**, *130*, 170-177.
- [2] J. Sun, G. Zheng, H.W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4573-4580.
- [3] L.Q. Sun, M.J. Li, K. Sun, S.H. Yu, R.S. Wang, H.M. Xie, *J. Phys. Chem. C*. **2012**, *116*, 14772-14779.

Creating “Hot” Reporter-embedded Hybrid Core-Shell Nanoparticles as SERS-labels

Enzhong Tan

Institute of nano-photoelectronics and high energy physics, Department of Mathematics and

Physics, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing, 102617, PR China

*Email: tanenzhong@bipt.edu.cn

Monodispersed, biocompatible, and readily-functionalized hybrid reporter-embedded triplex core-shell nanoparticles have been prepared in a simple route, each one comprising of a silver nanoparticle (AgNP) core for Raman enhancement, reporter molecules adsorbed on AgNP surface for SERS signature, a carbon (C) shell for protection and isolation, a submonolayer of Au nanoparticles (AuNPs) immobilized atop C layer for further optical enhancement. The electromagnetic field is enhanced remarkably in the intermediary region between inner AgNP and outer AuNPs due to the electromagnetic coupling between the metal NPs, which forms an enhancement ‘hot zone’ and is the main contributor for enhanced Raman signals of labeling molecules. The results were proved by the three-dimensional finite-difference time domain (FDTD) simulation. This composite offers a potential platform for immunochemical detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) due to their high sensitivity, good stability and biocompatibility. This also provides a new platform for insight into SERS enhancement mechanism.

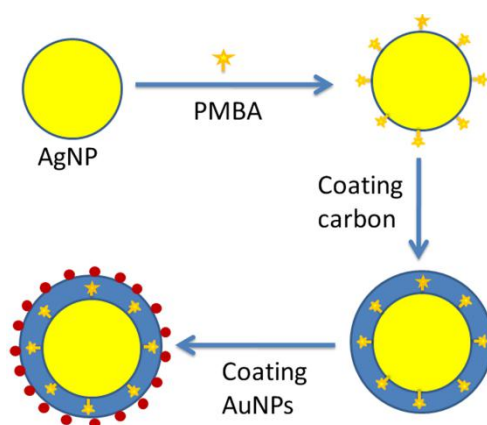


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of Ag@PMBA@C@Au NPs by multiple steps.

Keywords : core-shell nanoparticles; optical properties; surface enhanced Raman scattering; label

AlN 晶体 (110) 面的偏振拉曼光谱研究

张颖, 金雷, 孙科伟, 程红娟

(中国电子科技集团公司 第四十六研究所, 天津, 300220)

*E-mail: china391276@163.com

摘要: 氮化铝作为重要的III-V族超宽带(6.2eV)化合物半导体材料,具有高熔点、高热导率、高击穿场强等诸多优异的物理化学性质,在深紫外发光二极管(UVC-LED)、深紫外激光器(UV-LD)和日盲型紫外探测器等方面具有广泛的应用^[1-3]。偏振拉曼光谱能够进一步对晶体的微观结构进行探究,从而得到材料的各向异性信息。本文采用平行及垂直条件下的偏振散射装置,对物理气相传输(PVT)法生长的六方AlN晶体(110)面的偏振拉曼光谱进行研究。通过拉曼选择定则计算得到 $A_1(TO)$ 、 $E_1(TO)$ 、 E_2^{high} 模的拉曼张量比值,与同为六方纤锌矿结构的ZnO及4H-SiC材料相较,AlN材料表现出更强的各向异性特征。

关键词: 氮化铝; 物理气相传输法; 偏振拉曼散射; 各向异性

参考文献:

- [1] KINOSHITA T, OBATA T, NAGASHIMA T, et al. Performance and Reliability of Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated on AlN Substrates Prepared by Hydride Vapor Phase Epitaxy [J]. Appl. Phys. Express, 2013, 6, 92-103.
- [2] TANIYASU Y, KASU M, MAKIMOTO T, Aluminum Nitride Deep- ultraviolet Light-emitting Diodes[R]. NTT Technical Review, 2006,4(12):54-58.
- [3] OTO T, BANAL R G, KATAOKA K, et al. 100mW deep-ultraviolet emission from aluminium-nitride-based quantum wells pumped by an electron beam [J]. Nat. Photonics, 2010,4,767-770.

共振瑞利散射法对普萘洛尔特效适配体系的手性分析研究

张宇辉¹, 邢立刚², 程家维¹, 杨季冬^{1,*}¹ 重庆三峡学院, 重庆万州, 404000² 长江师范学院, 重庆涪陵, 408000

* Email: flyjd6400@163.com ; Phone/fax :18996678896

普萘洛尔(Propranolol, 以下简称Prol)是一种手性药物, 为心血管疾病的特效药。因S-Prol和R-Prol的疗效各异, 故临床上常用其外消旋体^[1]。特效适配体是从高度丰富的初始文库中筛选出来的单链寡核苷酸, 能与小分子、蛋白质和病原体等靶标特异结合, 且亲和力高。适配体的靶标多样, 结合能力强, 稳定性高, 且易于合成和修饰。基于适配体结合的特性, 多种专一的传感检测方法已被开发出来。但还没有用于检测手性S-/R-Prol的适配体及其特异方法被报道。

近年来, 基于共振瑞利散射法(RRS)的检测方法已被广泛应用于药物、有机物、金属离子和生命大分子的检测。正是由于RRS的高灵敏度, 结合高新技术的选择性分析的拓展, 取得了较大的进展, 已有利用其进行手性识别和手性分析的报道, 尤其是不经分离而同时测定手性对映体的分析方法具有较大进展^[2]。

为了验证适配体对于Prol的专一性和高亲和性及其手性识别, 进行了一系列的实验。图1(a)为不同组分的共振瑞利散射光谱, 表明适配体与R-Prol的结合并未产生较大的RRS强度变化, 而与S-Prol的结合产生了较大的变化, RRS强度增强, 这表明适配体与S-Prol的结合的聚集程度比R-Prol高, 且两者的散射差异较大。由此, 适配体对于S-Prol具有较高的亲和性和专一性, 可用于普萘洛尔的手性识别。

据此, 构建了一种以RRS法同时测定外消旋手性普萘洛尔的新方法, 实验测定S-Prol的含量, 计算得到R-Prol的含量, 该法简单、高效且灵敏度高。如图1(b)所示, 随着S-Prol浓度的不断增加, 体系RRS强度逐渐增强, 在5~275 nmol/L范围内呈正相关线性变化, 检出限为0.5 nmol/L, $R^2 = 0.9945$ 。实际分析的回收实验结果为99.2%~103.2%。

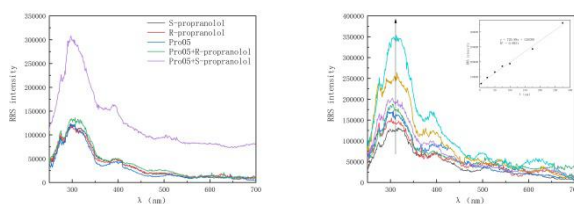


图1: (a)RRS光谱图; (b) 适配体(5 nmol/L)中加入不同浓度的S型普萘洛尔的RRS光谱图, 花旗松素浓度为5、25、50、75、100、175、275 nmol/L. pH=7.4

关键词: S-/R-普萘洛尔; 适配体; 共振瑞利散射; 手性分析.

参考文献:

- [1] Bonanno C, Paccanaro M, Liu H, Fontanellile A. *Journal of Cardiovascular Medicine*, 2011, 12(1):73.
- [2] Zhao YM, Wu H, Zeng XQ, Guo Y, Yuan HY, Huang YM. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, (6).

基于拉曼光谱和改进 KNN 算法的油纸绝缘设备老化阶段判别

赵金勇¹, 周永阔², 陈钰¹, 韩丙光¹, 杨定坤²

¹ 国网山东省电力公司德州供电公司, 山东, 253000

² 重庆大学, 重庆市, 400044

*Email: zykhhsa@gmail.com; Phone/fax : 15213147361

摘要正文。电力变压器是电力系统中不可或缺的核心组成。油纸绝缘设备运行老化的过程中, 绝缘油或纸在电或热的作用下发生分解, 产生老化特征物并溶解于油中, 使绝缘油中蕴含大量油纸绝缘老化信息。为了对油纸绝缘老化阶段进行有效诊断, 本文通过加速热老化试验, 获取了大量老化油样, 根据老化天数将样本分为12类, 并通过拉曼光谱获取了230张拉曼谱图。通过KNN算法, 利用皮尔森相关系数对待测样本类别进行了预测, 之后对模型引入欧几里得距离, 对KNN算法进行了改进, 通过对数据库的二次筛选使预测正确率在12分类的情况下达到了87.92%, 并且降低了类别预测偏差。

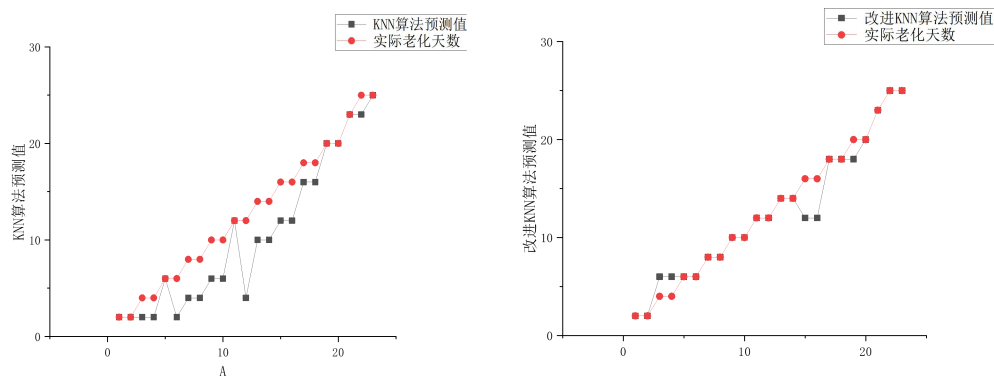


图1: 算法改进前后分类效果对比

关键词: 油纸绝缘, 热老化, 拉曼光谱, KNN, 老化诊断

参考文献:

- [1] Jingxin Zou, Weigen Chen, Fu Wan, Zhou Fan, Lingling Du. Energies, 2016, 9(11): 946.
- [2] Weigen Chen, Jingxin Zou, Fu Wan, Zhou Fan, Dingkun Yang. AIP Advances, 2018, 8(3): 035204

MoSe₂/GeC vdW 异质结高效光催化分解水的第一性原理研究

柴 健¹, 李月娥^{1,*}

¹ 兰州大学, 甘肃.兰州, 730000

² 兰州大学, 甘肃.兰州, 730000

*Email: liyuee@lzu.edu.cn ; Phone/fax :13321219449

最近, 一种具有类石墨烯结构的六边型新型二维材料GeC被提出, 它与石墨烯结构最大的不同就是呈现出半导体性质^[1-2]。在本研究中我们基于第一性原理系统的计算了MoSe₂/GeC异质结的能带结构和光学性质。研究了GeC与MoSe₂层间相互作用. 结果表明, GeC和MoSe₂形成了典型的范德华(vdW)异质结。GeC和MoSe₂的价带和导带边缘费米能级的变化形成了II型异质结构。此外通过表面静电势, 差分电荷密度和Bader电荷分析, 结果表明MoSe₂/GeC异质结内部电场促进光生电子和空穴对的分离, 同时我们通过与单层的光学吸收曲线做作比较发现, 现成异质结可以明显的改善单层GeC和MoSe₂在紫外和可见光区域的光吸收性能。这些结果表明MoSe₂/GeC异质结在光催化水方面具有优异的性能。

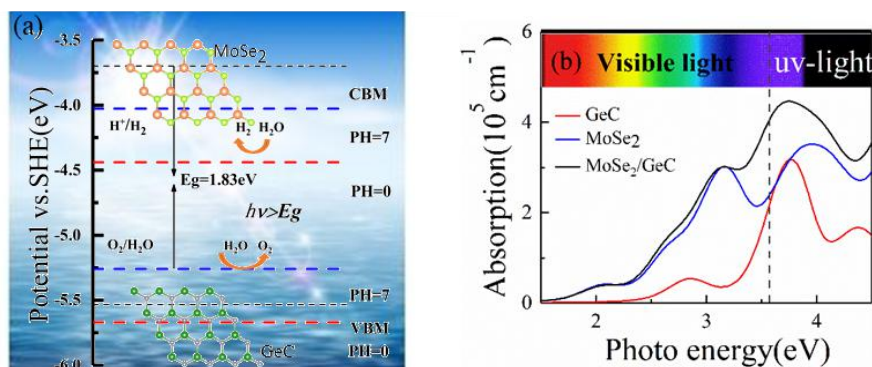


图1: (a) MoSe₂/GeC异质结构的能带边缘位置关于标准氢电极 (SHE) 电位。虚线(红色, 蓝色)是标准水氧化还原电位 (b) 单层MoSe₂和GeC以及MoSe₂/GeC异质结光学吸收曲线

关键词: GeC; MoSe₂/GeC vdW异质结; 光催化

参考文献:

- [1] Li S, Sun M, Chou J P, et al. First-principles calculations of the electronic properties of SiC-based bilayer and trilayer heterostructures[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(38): 24726-24734.
- [2] Peng Q, Liang C, Ji W, et al. A first-principles study of the mechanical properties of g-GeC[J]. Mechanics of Materials, 2013, 64: 135-141.

金纳米复合结构的制备及 SERS 研究

侯斐, 姚建林*

苏州大学, 材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*Email: jlyao@suda.edu.cn; Phone/fax: 0512-65880359

众所周知, 表面增强拉曼光谱的高灵敏度主要贡献来源于“热点”强大的耦合光电场, 而金片与纳米粒子间隙之间的电磁场强度要远远强于纳米粒子之间的“热点”。这得益于纳米粒子在激光的作用下, 激发出纳米粒子的 LSPP(Localized surface plasmon polaritons), LSPP 由于其能量与金片的 PSPP(Propagating surface plasmon polaritons)较为匹配, 从而激发金片表面的 PSPP, 使得金片与粒子之间的“热点”显著增强^[1,2]。在此基础上, 如何构建金片一粒子耦合体系在光谱增强技术和检测等领域就显得尤为重要。本研究通过 SbCl_3 的还原性以及金的不同晶面的选择性吸附成功制备了金微米花粒子, 通过物理吸附的方法将 30nm 金修饰在金微米花的表面, 从而构建了金纳米复合结构, 并对其性能进行研究。

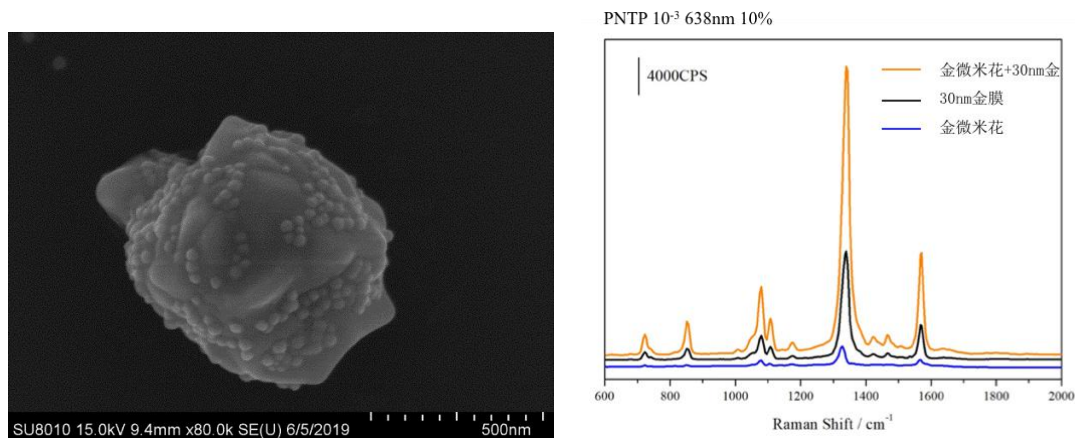


图 1 修饰 30nm 金的金微米花以及金微米花、30nm 金膜、表面修饰 30nm 金的金微米花的拉曼光谱对比。

关键词: 金纳米结构; 局域表面等离子体共振; 三氯化锑;

参考文献:

- [1] Zhang, C. J.; Enming, Y.; Yuan, Y. X.; Yao, J. L.; *Chem. Comm.* **2017**, 53(50), 6788.
- [2] Fang, Y.; Huang, Y. Z.; *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 153108.

五氧化二铌超薄纳米片：一种可光催化降解和可回收的表面增强拉曼散射衬底

彭宇思¹, 杨勇^{1*}

¹中国科学院, 上海硅酸盐研究所, 上海市定西路 1295 号, 200050

*Email: yangyong@mail.sic.ac.cn ;

摘要:

尽管传统的SERS金属衬底具有较高的灵敏度, 但其不可重复性和对生态环境不友好的性能极大地限制了其应用。因此, 探索具有可回收性、光催化降解性、超敏检测能力的多功能SERS衬底是十分有必要的。本项研究, 采用简单的水热法成功合成了Nb₂O₅超薄纳米片。基于耦合共振效应, 通过Mo掺杂优化了Nb₂O₅衬底的SERS灵敏度。在532 nm的激光辐照下, Mo-Nb₂O₅衬底对MV分子在1617 cm⁻¹模式下的SERS增强因子EF达到2.09×10⁷, 最低检测限为10⁻⁸ M, 其SERS灵敏度可以与没有“热点”的贵金属SERS衬底相媲美。其中, MV在Mo-Nb₂O₅衬底上的增强拉曼信号主要来源于光诱导的分子与半导体簇间电荷转移共振的贡献。值得注意的是, Mo-Nb₂O₅超薄纳米片衬底不仅具有优异的SERS灵敏度和均匀性, 而且在可见光中染料分子具有可回收性、稳定性和快速光催化降解能力, 这为半导体SERS衬底在污染物检测和治理中的应用开辟了道路。

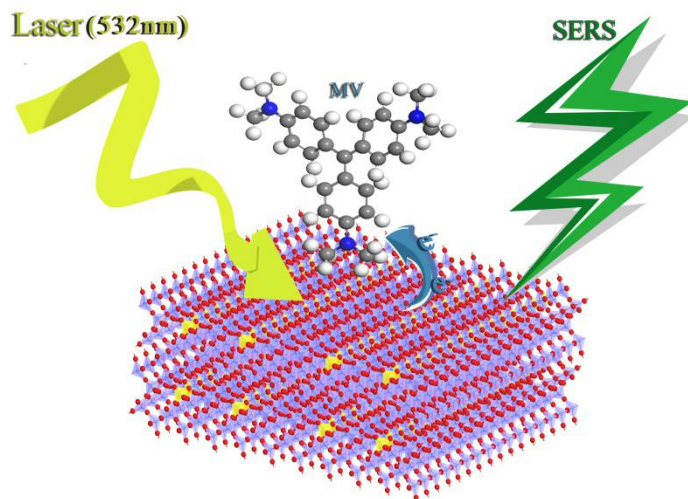


图1: MV分子与Mo-Nb₂O₅超薄纳米片衬底的拉曼散射图

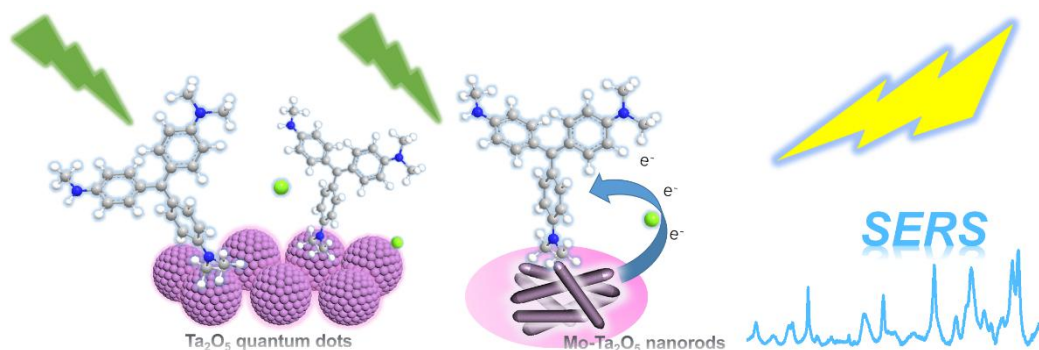
关键词: Nb₂O₅超薄纳米片; 高SERS灵敏度; 光催化降解能力; 再循环能力

探索新型半导体 SERS 衬底 Ta_2O_5 及其性能改善杨莉莉^{1,2}, 彭宇思^{1,2}, 杨勇^{1,*}¹中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海市嘉定区和硕路 588 号, 201899²中国科学院大学, 北京市石景山区玉泉路 19 号 (甲), 100049

*Email: yangyong@mail.sic.ac.cn; Phone/fax: +86-21-52414321

表面增强拉曼散射 (SERS) 是一种极其灵敏和实用的分析技术, 它主要利用电磁增强 (EM) 和化学增强 (CM) 来实现吸附在特殊衬底表面上的分子的拉曼信号几至十几个数量级的增强, 可被广泛应用于生物探测、环境监测和毒品检测等领域。目前主要有两种 SERS 衬底材料, 分别为贵金属和半导体。半导体较贵金属 SERS 衬底应用范围更为广泛, 但其拉曼增强效果还有待提高。对于半导体衬底 SERS 性能的提高主要有两种方式, 分别为形貌调控与元素掺杂。除此之外, 探索本身具有较高 SERS 活性的新型半导体 SERS 衬底也十分重要。

Ta_2O_5 作为一种宽带隙的半导体具有很多优异的性质, 如优异的光电性能、较高的化学稳定性及合适可调的导带和价带位置, 且同族元素 Nb 的高价氧化物 Nb_2O_5 已被证明具有优异的 SERS 活性^[1], 因此有望在 Ta_2O_5 上展现较高的 SERS 性能。本项工作首次探索了新型的 SERS 衬底材料 Ta_2O_5 , 并采用形貌尺寸调控 (Ta_2O_5 纳米棒和 Ta_2O_5 量子点) 以及元素掺杂 (Mo 元素掺杂 Ta_2O_5 与氢气还原 Ta_2O_5) 两种手段来分别改善其 SERS 性能^[2]。其中 Ta_2O_5 量子点 (QDs) 对探针分子甲基紫 (MV) 的检测限低至 10^{-7} M, 增强因子 (EF) 达 1.58×10^6 , 该灵敏的非等离子体共振增强的 SERS 性能主要归因于半导体 Ta_2O_5 尺寸量子化后与 MV 分子之间更加匹配的能级结构与更为容易的光致电荷转移过程。同样值得关注的是, Mo 掺杂的 Ta_2O_5 纳米棒 (Mo- Ta_2O_5 NRs) 衬底对 MV 的检测限进一步低至 9×10^{-9} M, EF 达 2.2×10^7 。这主要归功于“协同共振”策略的实现^[2,3], 即在 532 nm 激光的激发下, (i) MV 分子共振、(ii) MV 分子与 Mo- Ta_2O_5 NRs 之间的光致电荷转移共振、以及 (iii) 各项异性的 Mo- Ta_2O_5 NRs 上“间隙”和“尖端”位置的 EM 共振, 三种共振的协同增强。该项工作为设计新型超灵敏半导体 SERS 衬底提供了一种经济有效的设计途径。

图1: 形貌尺寸调控及元素掺杂改善半导体 Ta_2O_5 的 SERS 性能

关键词: 表面增强拉曼散射; Mo 掺杂的 Ta_2O_5 纳米棒; Ta_2O_5 量子点; “协同共振”策略

参考文献:

- [1] Y. Shan, Z. Zheng, J. Liu, Y. Yang, et al. *npj Comput. Mater.* 2017, 3, 11.
- [2] L. Yang, Y. Peng, Y. Yang, J. Liu, et al. *Adv. Sci.* 2019, 6, 1900310.
- [3] J. R. Lombardi. *Faraday Discuss.* 2017, 205, 105-120.

拉曼光谱探测石墨烯声学声子及其声速

从鑫¹, 谭平恒^{2*}

中国科学院半导体研究所, 北京, 310027

*Email: phtan@semi.ac.cn

石墨烯奇特的热学和力学性质在基础研究和实际应用中得到了极大的关注, 其主要来源于布里渊区中心附近独特的声学声子支。这里我们介绍了一种光学技术精确探测布里渊区中心附近的纵声学(LA)声子支和横声学(TA)声子支: 根据双共振拉曼散射参与的纵光学(LO)声子的倍频模(2D'模, $\sim 3200\text{cm}^{-1}$)以及声学声子和LO声子的和频模(LOLA和LOTA模, $1650\text{-}2150\text{cm}^{-1}$)随激发光能量的变化, 得到LA和TA声在布里渊区中心附近的声子色散。进而可以得到石墨烯TA和LA声子支的声速度分别为 $v_{\text{TA}}=12.9\text{km/s}$, $v_{\text{LA}}=19.9\text{km/s}$, 比体石墨中对应的声速小10%左右。根据测得的声速可以计算二维弹性(拉伸)刚度系数 c_{11} 和 c_{66} , 二维杨氏模量和泊松比, 与通过其他方法, 如原子力显微镜等得到的结果相似。表明双共振拉曼光谱学是探测石墨烯基础性质的重要工具。

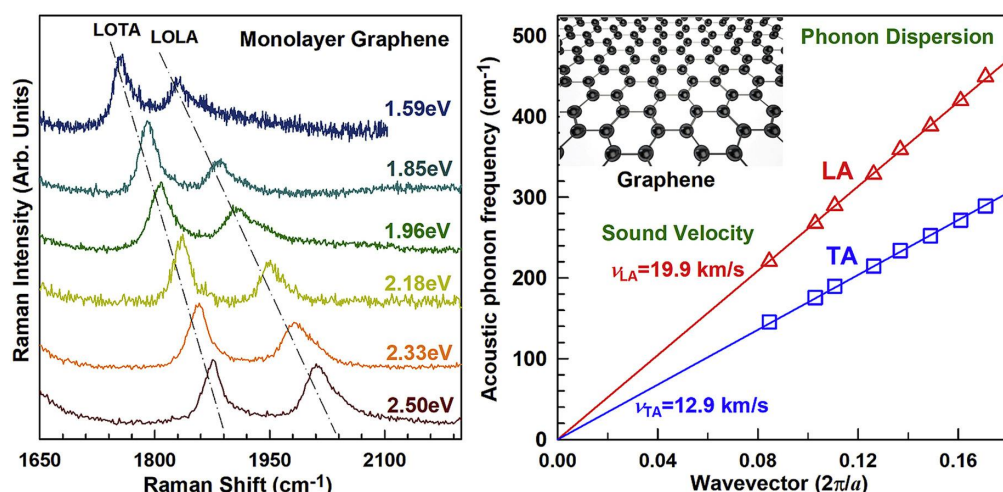


Fig. 1 LOLA和LOLA模式随激发光能量的变化; 实验测得的石墨烯LA和TA在布里渊区中心附近的声子色散以及相应的声速。

参考文献:

[1] X. Cong, Q-Q. Li, X. Zhang et al, Carbon, **149**, 19 (2019).

A Facile Method in removal of PVP Ligands from Silver Nanowires for High Performance and Reusable SERS Substrate

Xingying Zhang^{1†}, Ben Liu^{1†}, Chenglong Hu^{1*}, Shaoyun Chen^{*1}, Xueqing Liu¹, Jiyan Liu¹, Fang Chen¹, Jian Chen², Fangyan Xie²

^{††}These authors contributed equally to this work

¹Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices, Ministry of Education, School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China

²Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

*Email: ceshcl@jhun.edu.cn and cescsy@jhun.edu.cn ; Phone/fax : 13628654602

Silver nanowires can act as effective surface-enhanced Raman spectroscopy substrate to detect small molecules. However, a lot of prepared AgNWs were often wrapped by polyvinylpyrrolidone (PVP) thin film to form an insulating layer to produce ill-defined AgNWs-PVP-AgNWs interface, limiting the plasmonic coupling among the stacked AgNWs. Herein, we reported a facile method in removal of PVP ligands from AgNWs for high performance and reusable SERS substrate. Sodium borohydride (NaBH_4) was used to completely remove the PVP ligands from the surface of AgNWs and produce a clean AgNWs-AgNWs interface that effectively enhances the localized surface plasmon resonance, greatly improving the SERS activity of the AgNWs thin film. The SERS detection of rhodamine 6G used with PVP AgNWs and without PVP AgNWs is 1.0×10^{-9} and 1.0×10^{-15} M, and the average enhancement factor is about 0.86×10^4 and 9.35×10^4 , respectively. Moreover, the recyclable behavior of the AgNWs with several analyte molecules is much more interesting than that of the PVP@AgNWs.

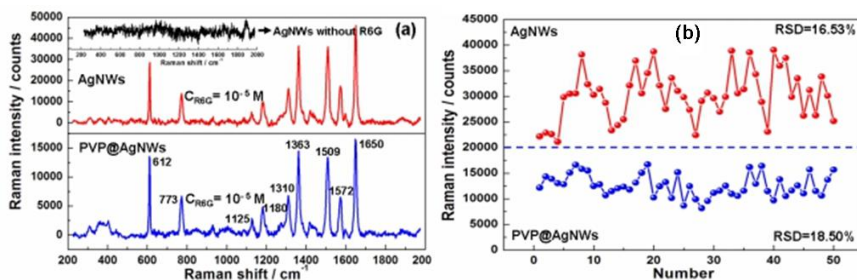


Figure1: (a) The SERS spectra of R6G molecules (10^{-5} M) adsorbed on AgNWs and PVP@AgNWs thin films. (b) The RSD of SERS intensity at band of 612 cm^{-1} for 50 randomly SERS spectrum selected from SERS mapping.

Keywords: Surface-enhanced Raman spectroscopy; Silver nanowires; Polyvinylpyrrolidone; Plasmonic coupling; Recyclability

References:

- [1] X. Y. Zhang, Y. Mo, B. Liu, C. L. Hu, S. Y. Chen, H. Shi, J. Chen. ACS Appl. Nano Mater. 2018,1,4771
- [2] S. Y. Chen, B. Liu, X. Y. Zhang, Y. L. Mo, F. Chen, H. Shi, W. H. Zhang, C. L. Hu, J. Chen, Electrochim. Acta, 2018, 274, 242

The authors are gratefully acknowledged the support of the Natural Science Foundation of Hubei Province (Grant No. 2018CFB520); the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21706092 and 51973244)

一种新型材料 LY143X 压制荧光调节

翟春光¹、刘志鹏²、姚明光^{1,*}¹ 吉林大学物理学院, 长春 130000² 南京工业大学先进材料研究院, 南京 210000

Email: yaomg@jlu.edu.cn

近年来, 以有机分子、金属配合物、聚合物为主体的机械致变色体系得到了迅速发展。在这些研究中, 分子的取向和分子间的相互作用受到机械力的扰动, 即剪切力、磨削力、张力或静水压力, 从而发生剧烈的发光颜色变化。压力是最常见的自然外部刺激之一, 到目前为止, 已有许多关于压致变色材料的报道。例如, Tian 等人报道了分子晶体 BP2VA, 当施加压力从 0 增加到 8 GPa 时, BP2VA 的颜色由绿色(528 nm)变为红色(652 nm)。Duan 等人将有机荧光团 BTZB 组装到层状 LDHs 层间通道中, 制备了一种新型压电变色材料。在 0.1 MPa-18.8 GPa 的压力范围内, BTZB/LDHs 体系表现出敏感的压力致发光响应, 荧光、光学吸收光谱和结构发生可逆变化。本课题组团队通过化学合成方法制备了 LY143X 等晶体。再此基础上通过金刚石对顶砧压机 (DAC) 技术对材料进行荧光调节, 实现了宽波长的调控。LY143X 样品在四氢呋喃中, 吸收在 460 nm, 发射在 558 nm。LY143X 样品在 473nm 激发光下初始荧光峰位于 613nm。以氩气作为传压介质, 通过压力调控, 升压至 12Gpa 时, 峰位红移至 840nm。实现 227nm 波长的调控。

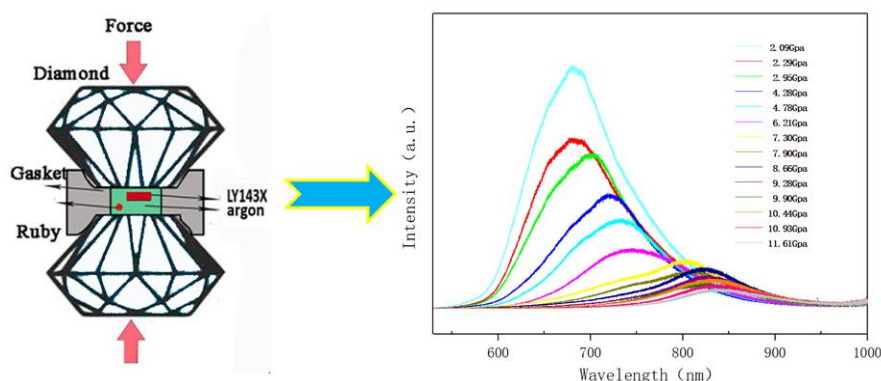


图 1 LY143X 样品在静水压下荧光光谱

关键词: 金刚石对顶砧压机 (DAC) 荧光调节

参考文献:

- [1] Y. Dong, B. Xu, J. Zhang, X. Tan, L. Wang, J. Chen, H. Lv, S. Wen, B. Li, L. Ye, B. Zou, W. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 10782.
- [2] K. Nagura, S. Saito, H. Yusa, H. Yamawaki, H. Fujihisa, H. Sato, Y. Shimoikeda and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10322.

Spectroscopic visualization of hydrogenation and hydrogen diffusion on a bimetallic interface with high spatial resolution

Hao Yin*, Liqing Zheng*, Wei Fang, Ying-hung Lai, Nikolaus Porenta, Guillaume Goubert, Jeremy Richardson, Bin Ren, Jian-feng Li, Renato Zenobi

Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich 8093 Zurich, Switzerland
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Catalytic hydrogenation has diverse important industrial uses. Most frequently, industrial hydrogenation relies on heterogeneous catalysts especially novel metal hydrogenation catalysts such as palladium (Pd), platinum (Pt), ruthenium (Ru). While a single metal catalyst is not enough to achieve both high efficiency and selectivity, researchers have developed several bimetal catalyst with different structures including core-shell, alloy and Janus structures. Therefore, it is important to directly reveal the reactive site in bimetal system.

Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) combines plasmon-enhanced Raman spectroscopy with scanning probe microscopy to simultaneously provide chemical fingerprint and morphological information of samples with nanometer spatial resolution. TERS is an ideal tool for achieving an in-depth understanding of surface and interfacial processes, so that a relationship between structure and chemical performance can be established.¹

In this work, we utilized TERS with 10nm/pixel spatial resolution to reveal the performance of a bimetallic (Pd/Au) model catalyst. By using under-potential deposition², we created a sub-monolayer of Pd on Au(111). We can clearly identify where the hydrogenation reaction happens by matching TERS maps with STM images. Similar to result from industrial catalysis research, we confirm that the hydrogenation reaction mainly happens on Pd rather than on Au, mainly as a result of the different hydrogen dissociation ability.

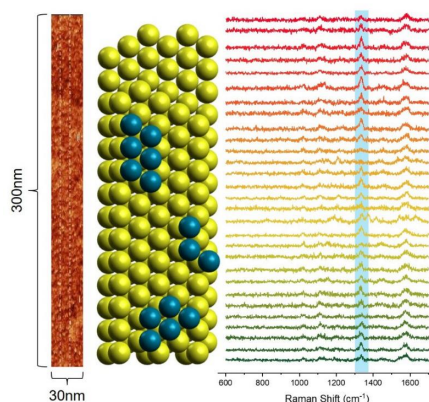


Figure 1. The STM image of Pd island on Au(111) surface and corresponding TERS spectrum after hydrogenation reaction.

References

1. X. Wang, S. Huang, T. Huang, H. Su, J. Zhong, Z. Zeng, M. Li, B. Ren, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 4020.
2. J. Zhong, X. Jin, L. Meng, X. Wang, H. Su, Z. Yang, C. T. Williams, B. Ren, *Nat. Nanotech.*, **2017**, *12*, 132.

KNbO₃ 和 NaNbO₃ 的原位高压拉曼散射与同步辐射 X 射线衍射研究

艾尼瓦尔·吾术尔¹, 鲁雅荣¹, Seiji Kojima², 艾尼瓦尔·吾术尔^{1,*}

¹新疆大学 物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046

²筑波大学 应用科学研究院, 日本 茨城 筑波 305-8573

* anwar.hushur@outlook.com

采用原位高压拉曼散射与同步辐射X射线衍射技术研究了KNbO₃ (KNO) 和NaNbO₃ (NNO)的压力诱导结构相变机制。对NNO的研究压力达到了32 GPa, NNO分别在2、7、9 和18 GPa附近发生结构相变, 相变序列为Pbma → HP-I, HP-I → HP-II, HP-II → Pbnm和Pbnm → HP-IV。HP-IV相的结构保持稳定到32 GPa, 没有相变成立方相, Tc温度至少以dT/dP = 19.8 °C GPa的速率从614 °C降至室温。降压过程中, NNO也在2、7和9 GPa附近观察到结构的转变。卸压时, Pbnm相结构具有稳定性。但是, HP-I相的拉曼光谱图与升压时存在差异, 说明样品在这一压强范围内的晶体结构不稳定。直至完全卸压后, NNO的相结构基本回复, 只是卸压后的拉曼峰较宽。测试和分析了NNO的高压X射线衍射, 计算得到HP-I相 $K_0=302.4$ GPa, $K_0'=5$ (fixed), Pbnm相 $K_0=89.5$ GPa, $K_0'=5$ (fixed)。

对KNO的研究压力达到了53.8 GPa, KNO分别在7、10、和47 GPa附近发生结构相变。相变序列为O → T → C→准正交GdFO₃相。降压过程, 压力效应在很大程度上是可逆的, 结构相变压力没有滞后现象。但是完全卸压之后可能存在高压相T和室温相O共存, 没有完全回复到室温相。

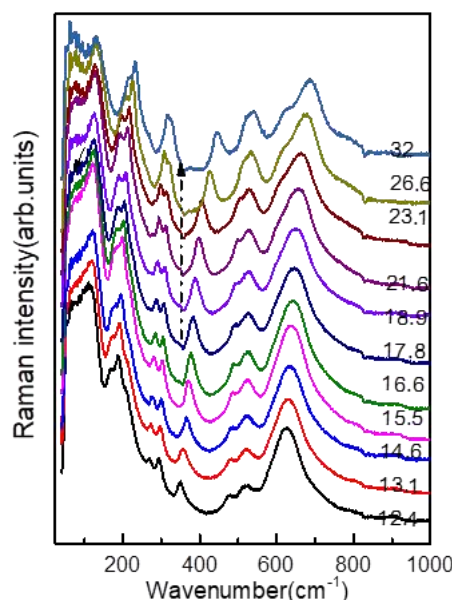


图1: NaNbO₃的高压拉曼光谱图

Li₄WO₅ 熔盐微结构的高温拉曼光谱以及密度泛函理论研究

王建¹, 尤静林^{1,*}, 王敏¹, Liming Lu², 万松明³

¹ 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室 上海大学材料科学与工程学院, 上海, 200444, 中国

² CSIRO Process Science and Engineering, Kenmore, QLD, 4069, 澳大利亚

³ 安徽省光子器件与材料重点实验室 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031, 中国

*Email: jlyou@staff.shu.edu.cn ; Phone/fax :021-66136571

A₂O (A为碱金属离子)-WO₃二元钨酸盐熔体的结构化学研究主要集中于富WO₃端, 即WO₃ ≥ 50mol%的成分区, 富A₂O端少有涉及。本工作对2Li₂O-WO₃熔体结构进行了原位高温拉曼光谱和密度泛函理论计算的联合分析, 目的是对其熔体结构进行鉴定, 并厘清过剩Li₂O对二元钨酸盐熔体微结构的影响。本文根据拉曼光谱的变化提出了如图1所示的熔融过程中四种可能的微结构演变机制, 并构建了一系列团簇结构模型, 对四种微结构演变机制的可能性作了判断。结果显示2Li₂O-WO₃二元熔体中W-O基团保留了孤立[WO₄]²⁻四面体构型, 与Li₂O-WO₃二元熔体中的W-O基团构型类似。每一个孤立[WO₄]²⁻四面体都被过剩的A₂O分子包围, 且过剩阳离子对[WO₄]²⁻四面体的拉曼散射活性具有明显屏蔽效应。最后, 基于对Li₄WO₅成分点的实验与理论计算结果, 可进一步推知: 在A₂O与WO₃摩尔比大于2:1的高碱度区域也即富A₂O端成分区, 熔体中W-O基团也保留了孤立[WO₄]²⁻四面体构型。阳离子A₂O对孤立[WO₄]²⁻四面体的拉曼散射活性的屏蔽效应会随着A₂O含量的增加愈发明显。

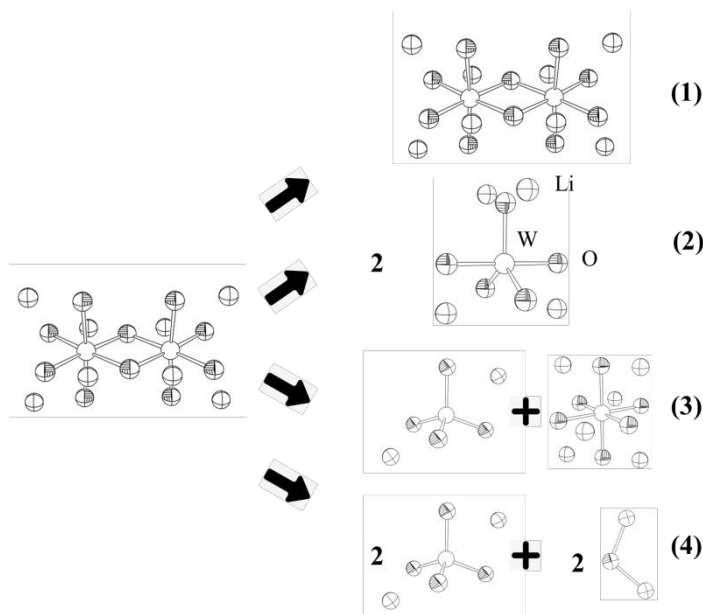


图1: Li₄WO₅ 熔化过程四种可能的微结构演变机制

关键词: A₄WO₅; 熔盐; 高温拉曼光谱; DFT; 阳离子效应

参考文献:

[1] Voron'ko, Y. K.; Sobol, A.; Ushakov, S.; Tsymbal, L. *Inorg. Mater.* **2000**, 36, 947.

Multiplexed Assembly of Plasmonic Nanostructures through Charge Inversion on Substrate for Surface Encoding

基底表面电性翻转辅助的等离激元纳米结构的多元化组装及其在信息编码领域的应用

王雅雯¹, 李东¹, 孙迎辉², 钟留彪¹, 江林^{1*}

¹ 功能纳米与软物质研究院, 苏州, 215123

² 能源学院, 苏州, 215006

*Email: wyw9868@163.com ; Phone : 18261769868

ABSTRACT

Plasmonic nanomaterials are excellent and promising building blocks for information encoding and decoding. However, the positioning of multiplexed nanomaterials into recognizable structures remains a major challenge in nanotechnology. Herein, we developed a novel method for fabricating diversified nanostructures through surface charge inversion from amino-modified substrates to carboxyl-modified ones, as well as the corresponding electrostatic-induced assembly of metal nanoparticles. Under optimal conditions, the selected gold nanospheres and peanut-like gold nanorods were successively located into patterns of spaced lines on the same substrate. Due to their unique optical properties, these two types of designed nanoarrays exhibited distinct color contrast and spectrum difference under dark field scattering microscopy. Furthermore, this general strategy can be extended to wide ranges of nanoparticles with different morphologies and compositions for other multifunctional and high-demanding encoding applications.

KEYWORDS: plasmonic, multiplexed assembly, surface charge inversion, encoding

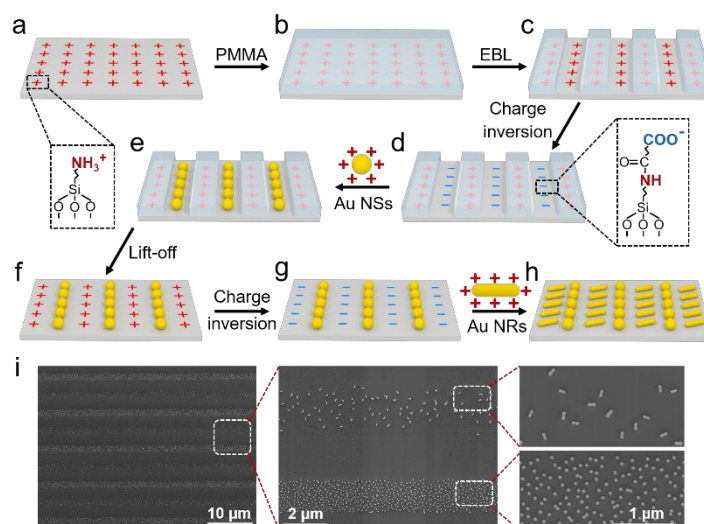


Figure 1. a-h) Schematic diagram of fabricating multiplexed assembly on the same substrate; i) SEM images of assembly of Au NSs and peanut-like Au NRs with interval arrays.

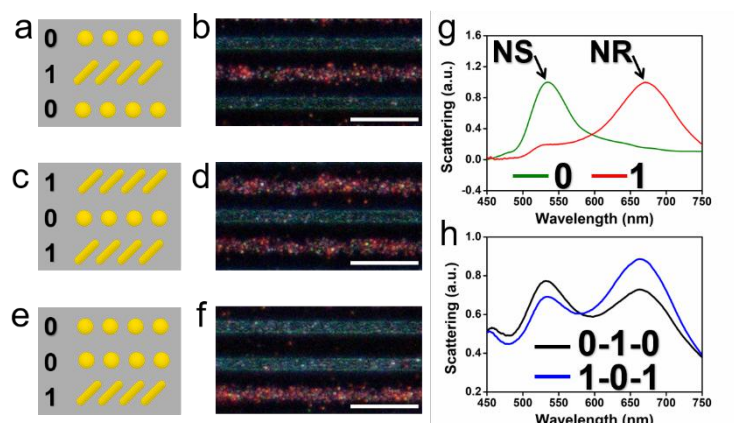


Figure 2. a-f) Structure design of three types of encoded information and corresponding images under dark-field scattering spectroscopy with color contrast, where red peanut-like Au NRs represent signal “1” and green Au NSs represent signal “0”. g) dark-field scattering spectrum of individual arrays. h) dark-field scattering spectrum of complex “0-1-0” and “1-0-1” structures. The inserted scale bar is 10 μm.

REFERENCES:

- [1] Liu, Y.; Lee, Y. H.; Zhang, Q.; Cui, Y.; Ling, X. Y. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 4312-4319
- [2] Lin, Q. Y.; Palacios, E.; Zhou, W.; Li, Z.; Mason, J. A.; Liu, Z.; Lin, H.; Chen, P. C.; Dravid, V. P.; Aydin, K.; Mirkin, C. A. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 2645-2649
- [3] Jiang, L.; Chen, X.; Lu, N.; Chi, L. *Acc. Chem.Res.* **2014**, *47*, 3009-3017
- [4] Chen, T.; Reinhard, B. M. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3522-3527

Plasmonic Nanocavity Enhanced Interlayer Vibration of Graphene by Radially Optical Field

Xuwei Li¹, Zhengkun Fu², Zhenglong Zhang^{1,*} and Hairong Zheng^{2,*}

School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an
710062, China

*E-mail: zlzhang@snnu.edu.cn and hrzheng@snnu.edu.cn

Abstract: Due to the outstanding electric, optical and mechanics characteristics, 2D materials have considerable potential applications in many fields such as intelligent materials, biomedicine and energy engineering. An intrinsic unconventional superconductivity can be realized by two sheets of magic angle-twisted bilayer graphene, which indicates the interlayer vibration of bilayer graphene is very important for theoretical understanding. However, limited by the weak interplay between two layers, the optical signal of interlayer vibration is hard to be observed with traditional approach. Here, a gold nanocavity is employed to selectively enhance the interlayer vibration of graphene. In particular, focusing a radially polarized beam, the high z component of localized near field in the nanocavity can be provided to strongly enhance the interaction between graphene and light. Comparing to the linearly polarized excitation, the Raman signal of graphene, especially the vibrational signal of interlayer, was enhanced by using radially polarized beam. As an exciting development, plasmonic nanocavity with radially optical field reveals a more powerful aspect of the plasmon enhancement effect and opens up a new method to detect the interlayer vibration of 2D materials.

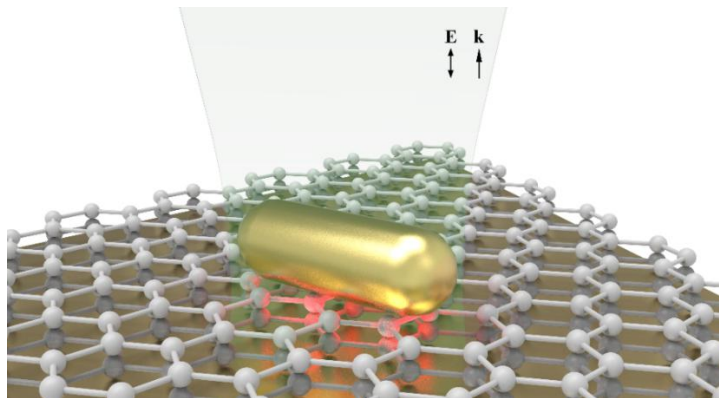


Figure 1. Sketch of plasmon enhanced interlayer vibration of bilayer graphene by nanocavity with radially polarized beam

Keyword: interlayer coupling, nanocavity, radially optical field

Reference:

- [1]Cao, Y.; Fatemi, V.; Fang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Jarillo-Herrero, P. *Nature*. **2018**, 556, 43.
- [2]Lui, C. H.; Malard, L. M.; Kim, S.; Lantz, G.; Laverge, F. E.; Saito, R.; Heinz, T. F. *Nano Letters*. **2012**, 12, 5539.

金纳米棒垂直阵列增强稀土上转换纳米晶体荧光的研究

王博扬, 张晨雪, 孙泽煜, 王忠玉, 王勇凯, 祁建霞,

高伟, 董军,*

西安邮电大学, 陕西省西安市长安区, 710121

*Email: dongjun@xupt.edu.cn

稀土上转换纳米发光材料由于其发光中心较小的吸收截面, 极大影响该类材料的实际应用。本文采用简易、廉价的自组装方法制备大规模金纳米棒的垂直阵列衬底, 利用局域表面等离子共振 (LSPR) 产生局域电磁场 (EM) 增强荧光效应。通过构建垂直金棒阵列 (GNR-VA)、隔离层和 NaYF₄ 复合体系, 以 SiO₂ 为隔离层有效控制稀土纳米颗粒与金属衬底之间的距离, 研究在不同体系下稀土荧光效应, 实现对稀土上转换晶体的荧光有效调控。实验结果表明: 当 SiO₂ 隔离层的厚度为 8nm 时, 相比无衬底的 NaYF₄: 20%Yb³⁺ 2%Er³⁺ 纳米晶体, 其荧光发射强度实现 9 倍的增强。同时不同厚度的隔离层也可以实现对荧光红绿比的调控。基于有限元法 (FEM) 模拟并计算该复合结构的局域电磁场分布。其结果进一步证明了该实验的可靠性。因此, 构建 GNR-VA/SiO₂/RENPs 体系可有效地实现稀土上转换荧光发射的增强及调控。

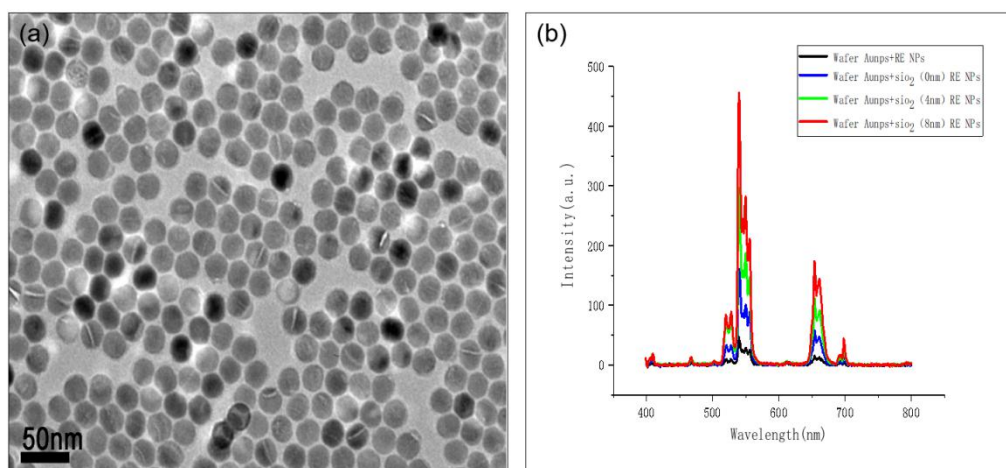


图 1: (a) NaYF₄: Yb³⁺ Er³⁺ 纳米颗粒的 TEM 表征图, (b) 不同隔离层厚度的 RENPs 光谱图

关键词: 垂直阵列金纳米棒; 稀土上转换发光晶体; 局域电磁场增强; 红绿比调控;

基金支持: 国家自然科学基金 (批准号: 11604262); 陕西省科技新星项目 (批准号: 2019KJXX-058); 西安邮电大学研究生创新基金项目 (CXJJLA2018009)。

参考文献:

- [1] Zhao, X.; Dong, J.; Cao, E.; Sun, M. Applied Materials Today, **2019**, 14: 166-174.
- [2] Xu, W.; Chen, X.; Song, H. Nano Today, **2017**, 17: 54-78.

三种不同粒径氧化亚铜纳米球及其贵金属复合材料的 SERS 研究

盛双华^{1,2}, 卿晨^{1,2}, 刘应开^{1,2,*}

¹ 云南省光电信息技术重点实验室, 昆明, 650500

² 云南师范大学物理与电子信息研究所, 昆明, 650500

*Email: liuyingkai99 @ 163.com ; Phone/fax :13888498413

摘要: 采用简便的化学合成方法合成了纳米尺度内不同粒径 (200nm、400nm、800nm) 的 Cu_2O 纳米球, 以及其相应 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Au}$ 复合材料、 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 复合材料。并将其用作表面增强拉曼散射 (SERS) 基板。本文主要对不同粒径 Cu_2O 纳米球的 SERS 基底活性进行研究, 通过罗丹明 B 改性的不同粒径 Cu_2O 纳米球的紫外吸收光谱的不同变化, 研究吸附物 and 不同粒径 Cu_2O 纳米球之间的偶联作用不同, 我们还获得了标准的罗丹明 B 的 SERS 光谱和相同浓度下不同粒径 Cu_2O 纳米球的 SERS 光谱, 通过比较其峰强度和峰位偏移, 得到了 200nm Cu_2O 纳米球的 SERS 活性最好, 400nm 的其次, 800nm 的最弱。并初步研究了其相应 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Au}$, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 复合材料的 SERS 基底。

关键词: 表面增强拉曼散射; Cu_2O 纳米球; $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Au}$ 复合材料; $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 复合材料

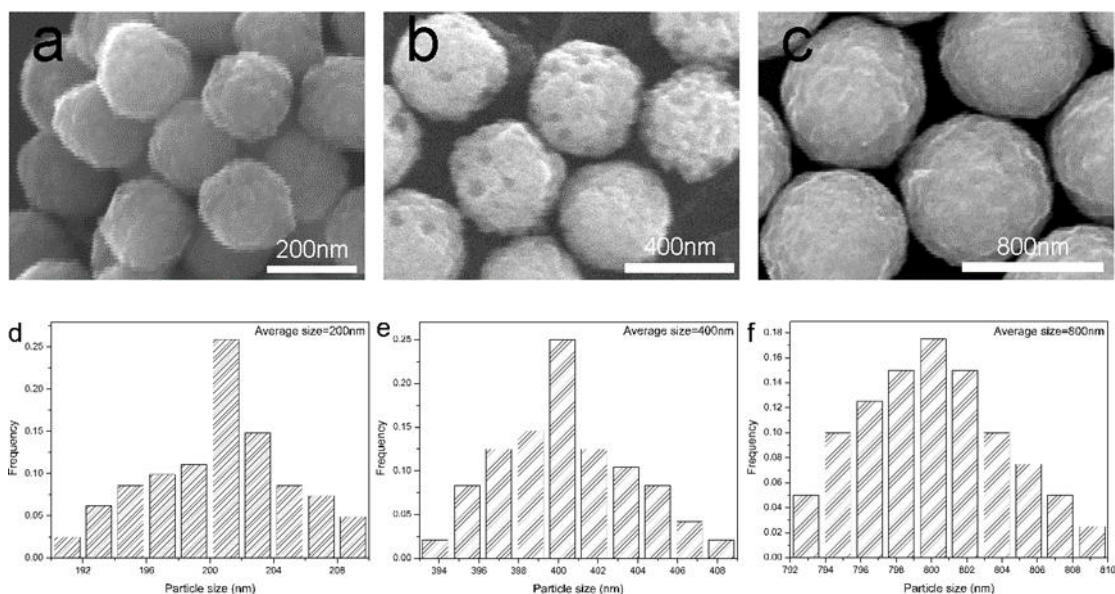


图1 具有不同粒径的 Cu_2O 纳米球的 SEM 图像及粒径分布图。

纳米结构的表面声学声子振动

吴兴龙¹

¹ 南京大学物理学院, 南京市汉口路 22 号, 210093

*Email: hkxluwu@nju.edu.cn; Phone/fax: 13851519591

自从1882年德国科学家Lamb利用弹性连续体模型研究了自由小尺寸小球的表面声学声子振动特性以来, 沉寂了100多年。随着纳米科学技术的发展, 1986年才由Duval等第一次利用拉曼散射在硅纳米晶镶嵌的硅玻璃中观察到了纳米小球的这种低频振动, 由此拉开了纳米结构小球表面振动特性的研究。由于这种低频振动的频率和纳米颗粒的尺寸成反比例关系, 因此被期望是获得纳米颗粒尺寸的一种无损检测手段, 但是纳米结构的环境是否复杂, 许多物理问题不断涌现。这个报告回顾了这方面的研究进展和我们课题组在不同形貌结构纳米晶表面振动方面所做的工作。我们把纳米结构分成三种类型, 纳米颗粒镶嵌结构、纳米颗粒聚集结构(半镶嵌)和准自由纳米颗粒, 这三种颗粒结构表现出不同的表面振动特性, 取决于颗粒和颗粒所处的介质对光波的耦合程度。在锗硅合金颗粒镶嵌二氧化硅结构的研究中, 我们揭示了低频振动特性主要取决于光波和颗粒表面振动的耦合, 和所处的混合物介质的存在无关, 表现出所谓声学极化子的特性; 在氧化锌纳米片的研究中, 我们揭示了纳米片之间的电和弹性的连接是导致纳米片极性晶格光照下对称伸缩振动, 从而产生高效低频太赫兹发射的原因; 我们也探索了非金属化合物如SiC纳米晶作为表面等离子源用于表面增强衬底的可能性; 最后我们将介绍低频拉曼散射在有机分子高精度检测方面的一些工作。

关键词: 纳米结构; 低频拉曼散射; 太赫兹

The Application of Infrared Spectroscopy in Technical Polymer Industry

Zhang Pei^{1*}, Shao Haiyan¹

¹阿科玛（常熟）氟化工有限公司，江苏省常熟新材料产业园海宁路 18 号，215522

*Email: Pei.zhang@arkema.com, Haiyan.shao@arkema.com

Infrared spectroscopy is an important analytical technique that has been commonly used in industrial area. In addition to differentiation between similar polymer products and crystallization structures, it is also an efficient method for identification of special industrial samples, which usually contain additives or impurities. Quantitative IR, combined with other characterization techniques, is utilized for further analysis of sample compositions. Some example cases are presented here showing how this technique contributed to industrial research work, especially for technical polymers like Polyamide and PVDF.

关键词: Polyamide, Nylon, FT-IR

Raman Observing Dynamics and Activation Mechanism of Apoptosis Triggered by Photothermal Therapy

邢应芳¹, 罗晓俊¹, 康士丽¹, 祝晶甜¹, 吴萍^{1,*}, 蔡称心^{1,*}

¹南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023

*Email: wuping@njnu.edu.cn ; Phone/fax : 18851993095

Plasmonic nanoparticle (NP)-mediated photothermal therapy (PPTT) has been explored as a minimally invasive approach to cancer therapy and progressed from concept to early stage of clinic trials.¹ Better understanding the cellular and molecular response to PPTT is crucial for improvement of therapy efficacy and advancement of clinic application. However, the molecular mechanism underlying PPTT-induced apoptosis is still unclear and under dispute. In this work, we used Au nanostars (Au NSs) as both a photothermal agent to specifically induce apoptosis in cancer cells and as a surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) probe to monitor the time-dependent SERS spectra of MCF-7 cells which are undergoing apoptosis. Through SERS spectra and their synchronous/asynchronous SERS correlation map, the occurrence and dynamics of a cascade of molecular events have been investigated, and a molecular signaling pathway of PPTT-induced apoptosis, including release of cytochrome *c*, protein degradation, and DNA fragmentation, was revealed. This work is beneficial for not only improving the fundamental understanding of the molecular mechanism of apoptosis induced by PPTT but also for guiding how to modulate PPTT to drive forward its clinical application.

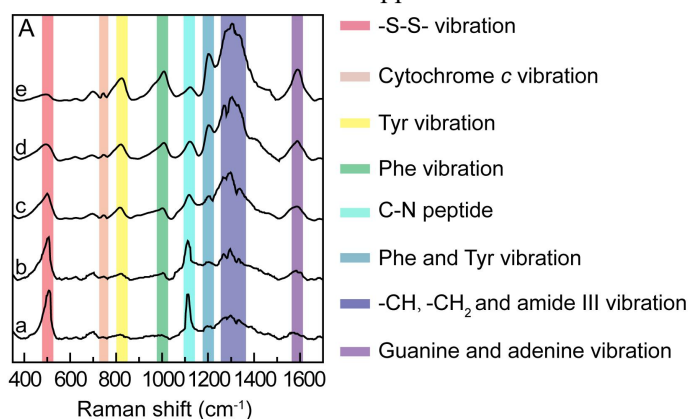


Fig. 3 (A) Normalized SERS spectra of MCF-7 cells incubated with the mPEG/RGD/NLS-Au NSs under an 808 nm laser (0.5 W cm^{-2}) for 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), and 15 min (e).

关键词: 光热治疗; 表面增强拉曼光谱; 分子机制等

参考文献:

- [1] S. C. Gad, K. L. Sharp, C. Montgomery, J. D. Payne and G. P. Goodrich, *Int. J. Toxicol.*, **2012**, *31*, 584–594.

表面增强拉曼光谱实时动态监测硼氢化钠还原马兜铃酸

曹露¹, 袁凯松², 周海波^{2*}, 陈建^{3,4*}, 赖志辉^{1,2*}¹ 中山大学生命科学学院, 广州, 510275² 暨南大学药学院, 广州, 510632³ 中山大学测试中心, 广州, 510275⁴ 中山大学材料科学与工程学院, 广州, 510275

*E-mail: puscj@mail.sysu.edu.cn; Phone : 13802792869

近些年来马兜铃酸(AA)主要被认可的致癌机理是经过体内一系列硝基还原酶的作用转化为马兜铃内酰胺(AL), 然后在体内微粒体酶、胞质酶、醌氧化还原酶(NADPH)等作用下, 马兜铃内酰胺的氮原子与DNA相结合形成AA-DNA加合物, 长期残留在体内, 并在肾脏蓄积引发肾脏系统和泌尿系统疾病。根据类似的还原过程, 本文采用表面增强拉曼光谱(SERS)实时监测AA在还原剂硼氢化钠(NaBH₄)和催化剂雷尼镍(Raney Ni)的作用下, 持续反应2h生成AL的这一过程, 并借助密度泛函理论(DFT)模拟出了AA与AL的SERS光谱。研究采用的SERS基底是核-壳型的金-银纳米粒子(Au@Ag NPs), 银壳厚度为5 nm, 其对产物的检测有较强的灵敏度。研究结果表明AA经NaBH₄还原可以成功得到AL, 且通过TLC、MS、LC-TOF-MS/MS进一步验证了产物中AL的存在。通过SERS对AA还原过程的监测可以为之后对其致病机理的更深一步探究有较强的参考意义, 对AA所致“肾病”和导致的其他疾病的预防和监控有重大意义, 对此方面的新药的开发也有重要作用。

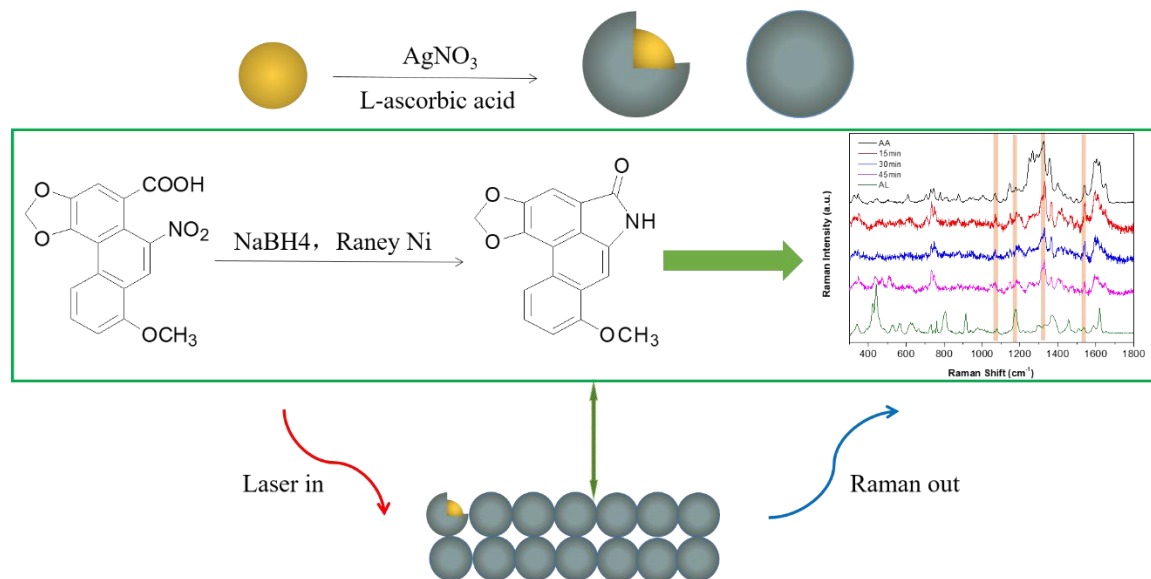


图1: SERS监测马兜铃酸还原为马兜铃内酰胺过程的机理示意图

关键词: 表面增强拉曼光谱; 马兜铃酸; 马兜铃内酰胺; 还原; 实时监测

参考文献:

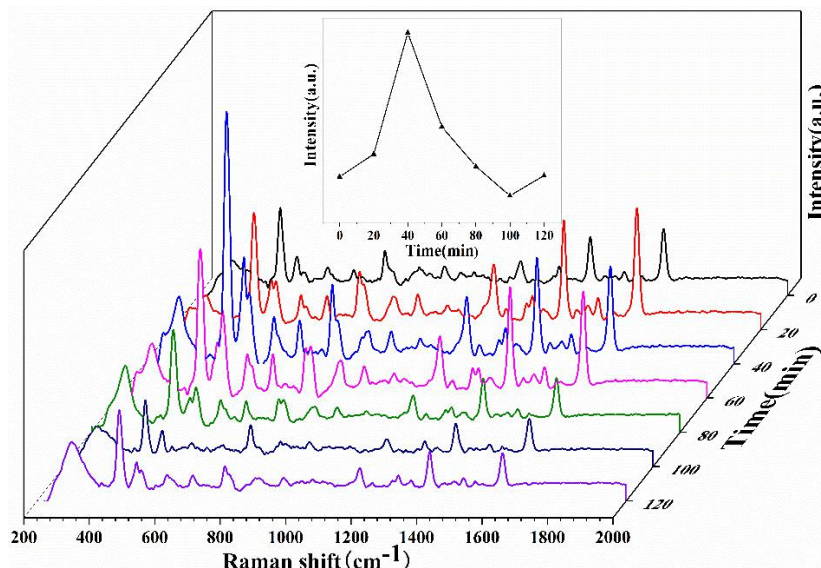
- [1] Xie, W.; Herrmann, C.; Kömpe, K. Haase, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19302-19305.
- [2] Xiang, S.; Xu, Y.; Liao, X.; Zheng, X. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 13751-13758.
- [3] Joshi, B D.; Srivastava, A.; Gupta, V.; Tandon, P.; Jain, S. *Spectrochim. Acta, Part A.* **2013**, *116*, 258 - 269.

双半导体耦合 SERS 活性基底制备及其增强机理的研究

罗谱强¹, 胡志伟¹, 罗志^{1,*}¹暨南大学信息科学技术学院电子工程系, 广州 510630

* Email: tzhluo@email.jnu.edu.cn

本文报道了一种利用与分子能级更加匹配的氧化物半导体材料修饰Cu₂O纳米颗粒形成Cu₂O@Cu₄O₃复合结构SERS活性基底的制备方法。该方法结合了Cu₂O的热氧化生长^[1]以及射频磁控溅射制备Cu₄O₃薄膜^[2]两种常用的技术。我们对所制备基底进行SERS研究,发现引入Cu₄O₃后,基底的SERS活性得到了明显地提升,并且在最佳条件下制备得到的基底具有较好的SERS灵敏度和均匀性。SERS强度与浓度具有较好的线性相关性,其线性拟合因子R²值约为0.95。同时,我们对基底与分子之间的光诱导电荷转移过程进行了详细地分析,验证了引入与分子能级更加匹配的半导体确实有利于提升基底与分子之间的电荷转移强度,进而提升基底的SERS活性,这为半导体SERS基底的发展提供了一个全新的思路。

图1: 吸附在不同Cu₂O@Cu₄O₃复合结构表面MB分子的拉曼光谱

关键词: 双半导体耦合基底; 电荷转移; 表面增强拉曼散射

参考文献:

- [1] Zou J, Song W, Xie W, et al. A simple way to synthesize large-scale Cu₂O/Ag nanoflowers for ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection[J]. Nanotechnology, 2018, 29(11): 115703.
- [2] Kaur J, Saipriya S, Singh R. Effect of RF power on structure and optical properties of RF sputtered copper oxide thin films[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2015, 1665(1): 080023.

基金项目: 广东省自然科学基金(批准号: 2016A030313081)。

LSPR 诱导 Ag 纳米粒子定位生长研究

朱奥男^{1,2}, 张小龙², 陈雷², 张永军^{1,2*}

¹ 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 浙江 杭州 310018

² 吉林师范大学凝聚态物理教育部重点实验室, 吉林 长春 130103

*Email: yjzhang@jlnu.edu.cn

摘要: 表面等离子体结构因其可以在纳米尺度上对入射光进行操控,从而引起了极大的研究兴趣。随着表面等离子体光学的不断发展,衍生出了新的研究领域—表面等离子体化学。表面等离子体化学是基于对等离子体结构的 LSPR 的调控,从而实现对某些化学反应进行特定的影响。^[1-6] 本研究选用了 Au 纳米碗作为基础结构,选用线偏振光作为激发光源,实现了 Ag 纳米粒子在 Au 纳米碗热点区域的选择性生长,并得到了新的 Ag/Au 纳米复合阵列结构。通过数值模拟 FDTD 对这一生长现象进行了理论解释。

关键词: LSPR, Au 纳米碗阵列, 线偏振光, FDTD

采用自组装方法制备了密排的单层胶体球阵列,通过磁控溅射方法在密排的胶体球阵列溅射 25 nm 厚的 Au,然后用胶带将溅射有 Au 膜的纳米周期结构翻转 180°。再利用等离子体刻蚀方法去除胶体球,从而获得 Au 纳米碗结构,如图 1 a 所示。基于前期的实验研究我们已经成功的制备出了不同形貌的 Ag/Au 纳米复合阵列,通过对激发光源的调控实现对热点分布的调控,从而实现了 Ag 纳米粒子的位置选择性生长。^[7] 为了进一步详细的探究 LSPR 对 Ag 纳米粒子生长位置的调控,我们进行了如下的实验。将 Au 纳米碗倒置在硝酸银(1 mM/5 mL)和柠檬酸钠(34 mM/0.3 mL)的混合溶液中,实验选用红色(620-630 nm)线偏振光激发源,光照时间为 30min。我们得到了如图 1b 所示的 Ag/Au 纳米周期复合阵列。分析 Ag 纳米粒子的生长位置我们可以发现,Ag 纳米粒子并没有均匀的分布在 Au 纳米碗的边缘或者碗壁上,而是选择性的生长在 Au 纳米碗边缘的特定的位置,并且整体呈现相同的分布规律。

为了进一步分析 Ag 纳米粒子位置选择性生长的原因,利用 FDTD 对金纳米碗的热点分布进行了模拟。图 1c 展示了 FDTD 模拟的物理模型,淡蓝色的区域标记的是监视器的位置。红色箭头标记了激发光源的偏振方向。进行模拟后得到结果如图 1d,分析可发现热点主要分布在 B 区域,而 B 区恰好是 Ag 纳米粒子的生长位置,在 A 区域是几乎没有热点分布的, A 区对应的实验结果是几乎没有明显的 Ag 纳米粒子生长的。结合理论模拟和实验结果的分析,我们基于 Au 纳米碗结构,通过对激发光源偏振方向的控制实现了对 Ag 纳米粒子生长位置的控制。

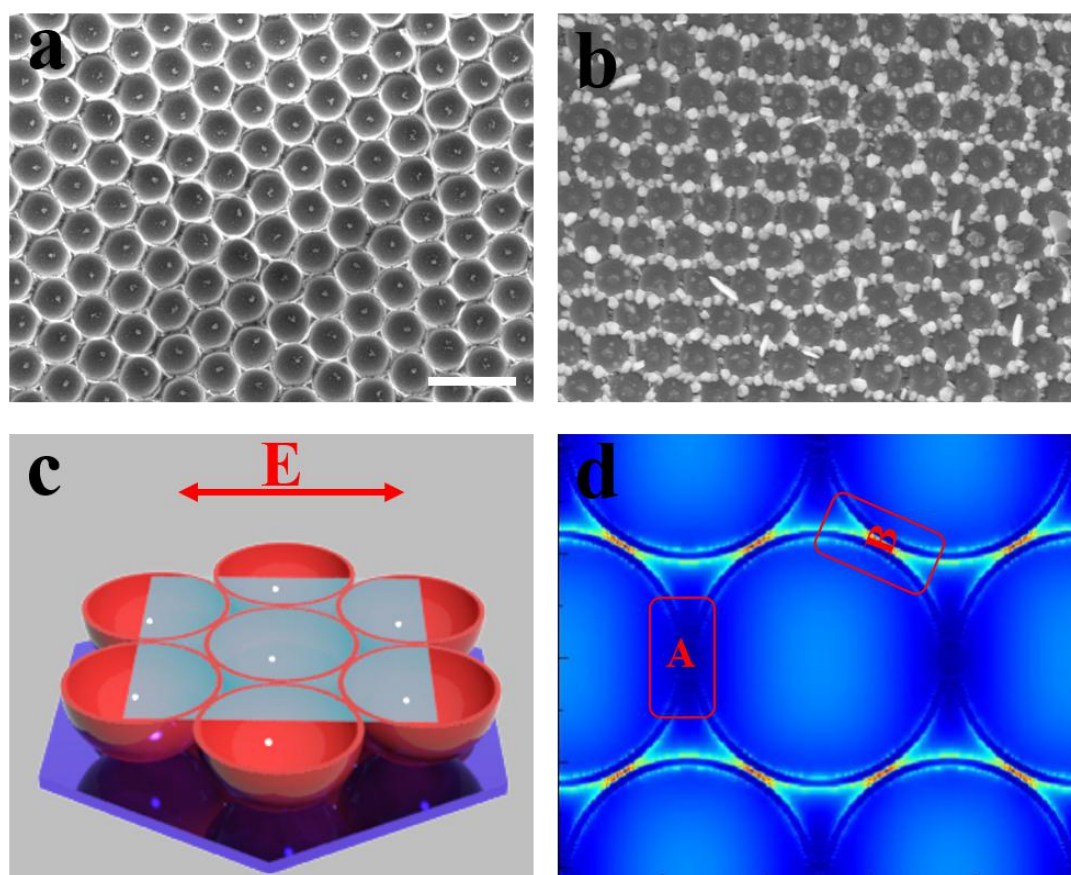


图 1. (a) Au 纳米碗的 SEM 图, (b) Ag/Au 纳米复合阵列, (c) FDTD 模拟的物理模型示意图和电场的偏振方向 (d) FDTD 模拟的 Au 纳米碗的热点分布图。

参考文献

- [1] S. Lal, S. E. Clare and N. J. Halas, *ChemInform*, **2010**, 40, 1842.
- [2] Q. Li, D. Pan, H. Wei and H. Xu, *Nano Lett*, **2018**, 18, 2009–2015.
- [3] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, 130, 6928–6929.
- [4] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi and H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett*, **2010**, 1, 2031–2036.
- [5] X. F. Zhou, C. Hu, X. X. Hu, T. W. Peng and J. H. Qu, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 2746–27501.
- [6] Y. Kim, E. B. Creel, E. R. Corson, B. D. McCloskey, J. J. Urban and R. Kostecki, *Adv. Energy Mater*, **2018**, 8, 1800363.
- [7] A. Zhu, R. Gao, X. Zhao, F. Zhang, X. Zhang, J. Yang, Y. Zhang, L. Chen, Y. Wang, *Nanoscale*, **2019**, 11, 6576-6583.

表面等离子激元共振增强红光发射稀土荧光粉光致发光性能

游超瑜¹, 林隆辉¹, 李剑锋^{1*}¹厦门大学化学与化工学院, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 邮编 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn; Phone/fax : 0592-2186192

稀土荧光粉由于其显色性好以及荧光寿命长等优点, 一直作为重要的荧光转换材料被广泛应用于发光二极管 (LEDs) 系统中。然而相比于其他稀土荧光粉, 红光发射稀土荧光粉由于固有其本征发光效率低, 能量失配以及荧光寿命过长等问题, 严重危害了整个发光二极管系统, 尤其是白色发光二极管 (WLED) 的色彩质量和能源效率, 因此迫切需要开发有效的途径增强其发光强度和量子效率[1-3]。本文中, 我们介绍了一种利用等离子激元共振效应 (SPR) 增强红光发射稀土荧光粉光致发光性能的普适性解决方案。作为一种等离子信号放大器, 银核壳层隔绝纳米粒子 (Ag-SHINs) 被有效负载在稀土荧光颗粒周围, 通过精确调控壳层隔绝纳米粒子的内核尺寸、壳层厚度, 从共振峰位置、距离效应以及负载浓度等几个方面系统地研究Ag-SHINs对红光发射稀土荧光粉的影响。实验表明, 在壳层隔绝模式中, 惰性壳层可以有效阻止荧光淬灭, 而Ag内核提供的强光电场可以对荧光信号的发光强度和量子效率同步进行增强。通过调控SPR效应可以有效地加速红光发射稀土荧光粉的内量子能量转移过程, 对荧光强度、荧光寿命性能进行同步优化。这对于LED技术体系尤其是白光照明WLED的发展具有重要意义。

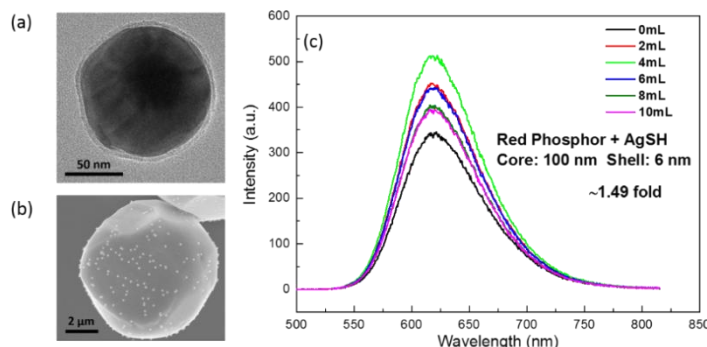


图1: Ag-SHINs (a) 以及Ag-SHINs负载红光发射稀土荧光粉的TEM图 (b) 和Ag-SHINs增强红光发射稀土荧光粉荧光光谱图 (c)

关键词: 壳层隔绝纳米粒子; 稀土荧光粉; 增强; 荧光; 表面等离子激元共振。

参考文献:

- [1] Zhu, H.; Lin, C. C.; Luo, W.; Shu, S.; Liu, Z.; Liu, Y.; Kong, J.; Ma, E.; Cao, Y.; Liu, R. S.; Chen, X. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4312.
- [2] Zhong, J.; Chen, D.; Xu, H.; Zhao, W.; Sun, J.; Jia, Z. *J. Alloys Compd.* **2017**, 695, 311.
- [3] Dai, P. *Ceram. Int.* **2017**, 43, 1565.

原位 EC-SERS 研究钠/钾离子在普鲁士蓝中嵌入机制

卢知轩, 黄雅君, 王翔, 任斌*

厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005

*Email: bren@xmu.edu.cn

普鲁士蓝 (Prussian Blue, PB) 是由铁原子 (Fe^{II} and Fe^{III}) 坐落在顶角和双齿轮的 $-\text{C}\equiv\text{N}-$ 作为配体组成的三维立方体结构, 最小立方体边长为 $5.1 \text{ \AA}$, 可以容纳半径小于 $1.6 \text{ \AA}$ 的离子^[1]。PB 及其类似物由于组成元素丰富, 合成工艺简单以及开放的三维离子通道, 被广泛应用于电化学储能材料, 例如钠、钾离子电池材料。钠、钾离子在 PB 中的嵌入和脱出机制直接关系到其作为电池材料性能。表面增强拉曼光谱 (SERS) 具有高的检测灵敏度, 已经发展成为研究表面、界面的重要工具^[2]。我们设计合成了以金纳米粒子为表面等离激元增强内核, 2 nm PB 为壳层的核壳复合纳米结构, 并且借助于原位电化学-SERS (EC-SERS) 技术研究了钠离子和钾离子在 PB 中的嵌脱过程。从电化学循环伏安结果看, 两个体系的脱出和嵌入过程都较可逆。钾离子的嵌入和脱出峰都非常尖锐, 而钠离子相关的峰则非常宽, 而且需要更负的电位, 表明钠离子嵌脱更加困难而且形成中间结构更加复杂。从 EC-SERS 完全可以解释以上电化学结果: 当钠离子在 PB 中的嵌入时, PB 的拉曼信号从 2157 cm^{-1} 逐渐向 2135 cm^{-1} 位移, 说明 PB 结构逐渐发生变化; 而当钾离子在 PB 中嵌入时, PB 的 2157 cm^{-1} 信号逐渐减弱, 而在 2135 cm^{-1} 出现的新峰, 随着嵌入逐渐增强, 表明钾离子嵌入后直接形成了一个和钠离子嵌入后期相同的相, 并不是发生结构的慢慢转化。因此, 我们利用原位的 EC-SERS 明显的区分了钠离子和钾离子在 PB 中脱嵌的不同机制, 这将有助于更加合理设计和优化基于 PB 的钠离子和钾离子电池材料。

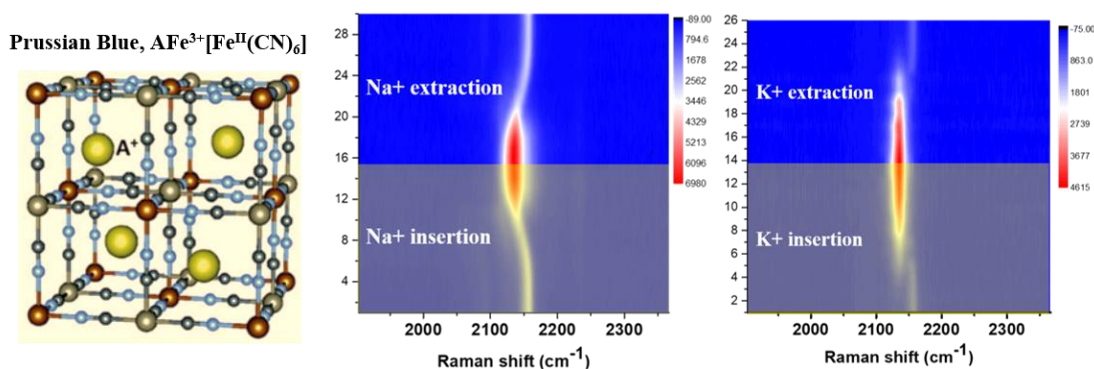


图1: 普鲁士蓝结构以及钠离子和钾离子脱嵌过程的原位EC-SERS谱图

关键词: 普鲁士蓝; 钠离子电池; 钾离子电池; 表面增强拉曼光谱

参考文献:

- [1] Hurlbutt, K., Wheeler, S., Capone, I., & Pasta, M, Joule. 2018, 2, 1950.
- [2] Ding, S. Y., Yi, J., Li, J. F., Ren, B., Wu, D. Y., Panneerselvam, R., & Tian, Z. Q, Nature Reviews Materials, **2016**, 1, 16021.

基于极化子跃迁和电荷转移协同作用的半导体 SERS 研究

李林芳¹, 宋薇², 纪伟^{1,*}¹ 大连理工大学化工学院, 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, 116024² 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林省长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: jiwei@dlut.edu.cn

半导体表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 增强机理的研究是发展半导体SERS技术过程中亟待解决的关键问题。目前, 研究者普遍认为半导体SERS增强主要来自于电荷转移共振、激子共振、分子共振等。近年来, 人们发现非计量合成的氧化钨 ($W_{18}O_{49}$) 可以产生局域表面等离子体共振, 产生较高的SERS增强能力^[1-2]。本文中, 我们通过溶剂热方法合成了海胆状 $W_{18}O_{49}$ 纳米粒子 (如图1a所示)^[3], 利用亚甲基蓝分子的作为分子探针详细研究了其SERS性能。如图1(b)所示, 其检测限可以降低至 10^{-7} M, 增强因子为 5.4×10^5 , 可以与无“热点”效应的贵金属SERS增强基底相媲美。经过一系列研究表明, 该SERS基底的高灵敏度归因于极化子跃迁与电荷转移之间的协同效应。

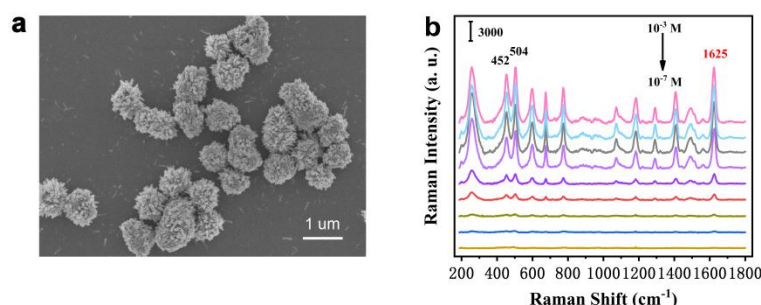


图 1: (a) $W_{18}O_{49}$ 纳米结构的 SEM 图。 (b) 不同浓度 MB 在 $W_{18}O_{49}$ 上的 SERS 光谱。

关键词: $W_{18}O_{49}$; SERS; 亚甲基蓝; 极化子; 电荷转移

参考文献:

- [1] Liu, W.; Bai, H.; Li, X. S.; Li, W. T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 4096-4100.
- [2] Cong, S.; Yuan, Y. Y.; Chen, Z. G.; Hou, J. Y. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7800.
- [3] Xi, G. C.; Ouyang, S. X.; Li, P.; Ye, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2395–2399.

基于比率型硅基 SERS 传感体系的水中氟离子检测

岳晓敏¹, 宿艳¹, 王馨楠¹, 李林芳¹, 纪伟^{1,*}¹大连理工大学, 辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, 116024

*Email: jiwei@dlut.edu.cn

本文利用氢氟酸刻蚀方法制备了硅基表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 基底 (Ag NPs@Si), 以4-巯基苯硼酸 (4-mercaptopboric acid, 4-MPBA) 作为分子探针建立了一种比率型SERS传感体系, 将其应用于水中氟离子的选择性测定。当体系中存在氟离子时, 氟离子与苯硼酸的结合可以破坏苯硼酸的对称性和电荷分布, 导致4-MPBA分子的非完全对称伸缩振动模选择性增强^[1,2]。因此, 可利用非完全对称伸缩振动模 (1576 cm^{-1}) 与完全伸缩振动模 (1589 cm^{-1}) 的面积比实现氟离子的定量检测。与其他基于SERS的氟离子传感方法相比, 这种比值法可以避免由SERS基底不均匀而产生的误差。在优化条件下, 本方法可以在两分钟内对氟离子进行快速响应, 并且具有高选择性, 检测限为10 nM, 比世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 规定的饮用水中氟离子含量低三个数量级。同时, 本文提出的SERS传感体系具有可重复利用性, 在六次循环检测氟离子的过程中保持了良好的重现性。此外, 该SERS传感体系可用于自来水、湖水和牙膏等实际样品体系 (回收率为90-110%)。综上所述, 本文提出的硅基SERS传感体系在实际样品检测中具有良好的应用前景。

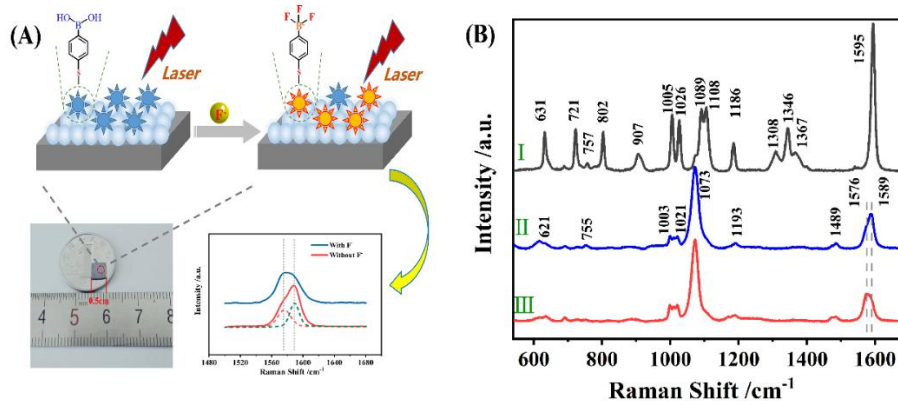


图1: (A)氟离子检测原理(B)(I) 4-MPBA拉曼光谱,以及不存在氟离子 (II)和存在氟离子 (III)条件下4-MPBA分子的SERS光谱

关键词: SERS; 比率分析; 氟离子; 4-巯基苯硼酸; 硅基芯片

参考文献:

- [1] Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *J. Phys. Chem. C*. 2008, 112, 5605-5617.
 [2] Zhang, J.; He, L.; Chen, P.; Tian, C.; Wang, J.; Liu, B.; Jiang, C.; Zhang, Z. *Nanoscale*. 2017, 9, 1599-1606.

基于门控单光子相机的远程拉曼探测

方正军^{1,2} 张世伟^{1,2} 金鹏程¹ 任文贞^{1,2*}¹ 中智科仪(北京)科技有限公司, 北京昌平, 100085.² 西安中智科仪光电设备有限公司, 陕西西安, 710000.

*Email: wzren@cis-systems.com ; Phone/fax :18691492863

摘要正文: 远程拉曼探测技术, 对于公共安全防护、环境监测、矿石勘测、星际矿物探索等领域有重要的研究和应用价值。特别是公共安全领域, 对易燃物品、爆炸物、毒品的远程检测, 既可以实现快速甄别, 又可以保证操作人员具有安全的操作距离。但目前, 文献中报道的远程拉曼技术大多采用高能量低重频纳秒脉冲激光作为激发源, 以纳秒甚至微秒级门控ICCD作为探测器。激发脉冲能量, 峰值功率高, 易损伤样品甚至存在引燃低燃点目标的危险; 探测器处于“常开”状态, 背景噪声、暗噪声一直存在, 影响拉曼光谱信噪比。为解决上述问题, 我们自主研发了具有单光子计数功能的纳秒门控单光子相机(最短门宽<3ns), 并结合低能量高重频亚纳秒脉冲激光器基于距离选通原理搭建了远程拉曼的演示系统, 如图1所示。并对0.5米处的氯苯溶液和硝酸钾粉末样品进行了环境光下拉曼探测, 在积分时间1s的情况下, 信噪比高、特征峰位易识别, 如图2所示。本文初步展示了门控单光子相机在远程拉曼探测方面的优势和潜力, 该技术具有较强的应用拓展性, 在安检、矿石勘测等方面将有重要应用。

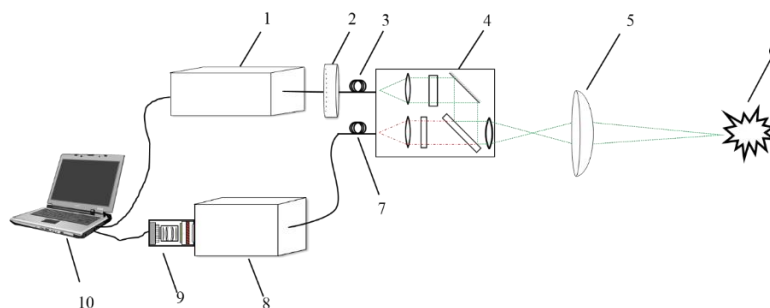


图1 远程拉曼系统示意图。其中1-压纳秒脉冲激光器, 2-光纤准直器, 3-光纤, 4-拉曼探头, 5-长焦透镜, 6-样品, 7-光纤, 8-光谱仪, 9-门控单光子相机, 9-计算机。

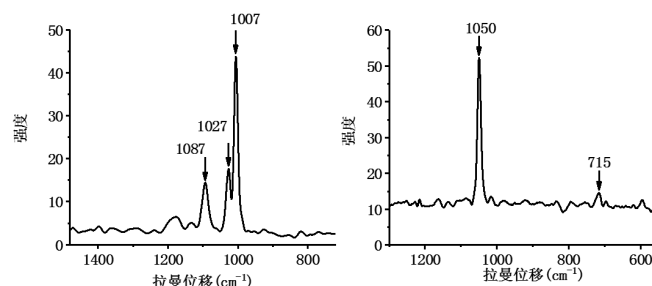


图2 环境光下0.5m处远程拉曼探测, 积分时间1s。左右分别是氯苯和硝酸钾拉曼图谱。

关键词: 拉曼; 远程; 单光子相机; 距离选通

参考文献:

- [1] Angel, S.M.; Gomer, N.R.; Sharma, S.K.; McKay. *Applied Spectroscopy*, **2012**, 66, 137-150.
- [2] 王彦丁, 刘晓萌. *量子电子学报*, **2019**, 03:257-263.
- [3] 张莉, 郑海洋, 王颖萍, 丁蕾, 方黎. *物理学报* **2016**, 65, 05.

铀酰离子在氧化银聚集体上的 SERS 研究

王少飞^{1,*}, 杨善丽¹, 姜交来¹, 吴昊曦¹, 汪小琳²

¹中国工程物理研究院材料研究所, 四川绵阳, 621907

²中国工程物理研究院, 四川绵阳, 621900

*Email: wangshaofei@caep.cn; Phone: 18381680323

电荷转移增强是SERS领域的重要增强机制之一。传统的观点认为该机制能够将分子的拉曼信号提高10–100倍, 而铀酰离子在氧化银聚集体上的表现拉曼增强因子高达 10^5 , 具体的增强机制为激光诱导电子从氧化银的价带转移至铀酰离子的LUMO, 导致O=U=O键长增加, 进而提高其极化率, 使拉曼信号显著增强。本研究首次提出了光致电荷转移机制对铀酰离子拉曼增强的重要贡献, 并且利用该基底可检测到 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甚至更低浓度的铀酰离子的拉曼信号。与现有的铀酰SERS研究文献中使用的银基底相比, 氧化银聚集体具有成本低、易于制备与回收、稳定性好、背景信号低等优势, 有利于降低分析成本, 提高铀酰的分析精度。此外, 鉴于光致电荷转移机制需满足能级匹配原则, 氧化银聚集体基底可排除许多杂质分子、离子的干扰而选择性地检测铀酰离子, 有望用于复杂水溶液环境下铀酰离子的痕量检测。

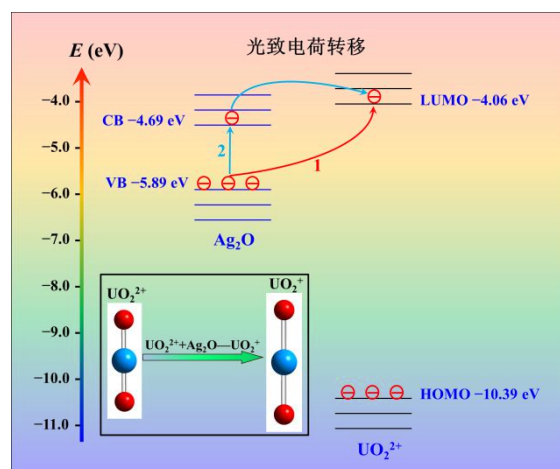


图1: 铀酰与氧化银之间的光致电荷转移机理示意图

关键词: 铀酰; 氧化银; 光致电荷转移; SERS

基于轻质微球策略的超灵敏 SERS 检测

张东杰, 郝锐, 时明月, 方吉祥*

电子科学与技术学院, 电信学部, 西安交通大学, 西安, 陕西, 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn; Phone/fax: 029-82668150

表面增强拉曼散射 (SERS) 作为一种分子光谱技术, 在分析化学, 环境监测, 食品安全以及生物医学等领域有广泛应用。SERS效应源于入射光、等离激元纳米结构以及探测分子三者之间的相互作用, 其灵敏性主要源于电磁增强作用, 这是由激光与贵金属纳米材料之间的等离体共振效应引起。除此之外, 探测分子在等离激元纳米结构上的吸附与富集行为对于拉曼检测信号具有不可忽视的影响, 由“咖啡环”效应引起的纳米增强颗粒与探测分子的不均匀分布会导致SERS信号灵敏性与一致性降低, 制约SERS技术的实际应用。

近来, 本课题组针对胶体型SERS衬底存在的问题, 开发出一种新颖的轻质漂浮微球策略的SERS检测方案, 如下图1所示, 检测策略包括超疏水滑移基底与基于轻质微球的等离激元纳米结构两部分。在溶剂挥发过程中, 较低自由能的基底与轻质微球相结合使得“咖啡环”效应得到抑制, 轻质微球始终漂浮在液滴表面区域 (Fig 1a), 可有效避免传统的胶体纳米颗粒在三相接触线处的“钉扎”现象, 最终, 毫米级的液滴可以浓缩到几十微米的微小范围内, 探测分子在毛细力以及界面张力的作用下能够富集在微球表面与间隙区域, 其中间隙处结晶紫分子 (CV) 的拉曼信号强度明显高于周围区域 (Fig 1b-c)。这种富集浓缩的策略表现出极高的SERS灵敏性, 相比传统的胶体金SERS衬底, CV分子的检测限降低了3 - 4个数量级, 在浓度为10 fM 以上时可以100%检测到分子拉曼信号, 浓度为0.1 fM 时仍有50%的检出几率, 最低检测限可达 aM 水平 (Fig 1d-e)。

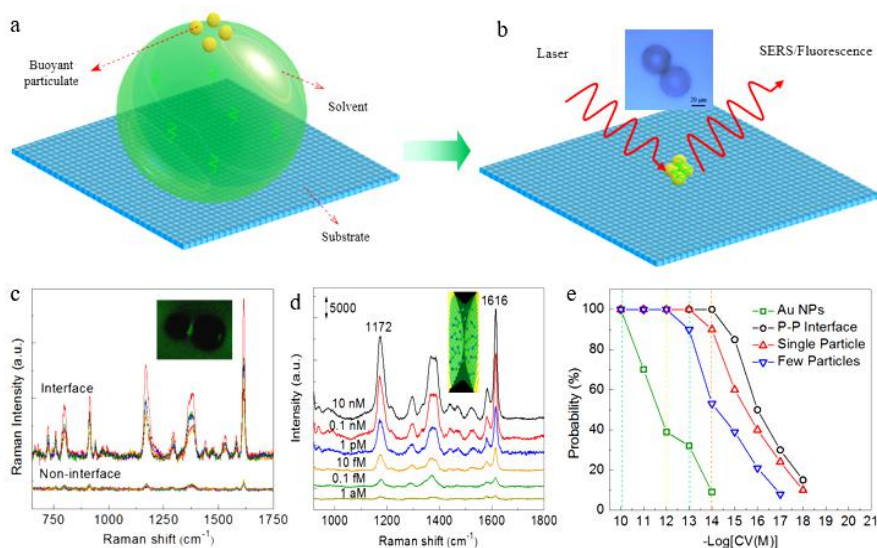


Fig 1. (a, b) 基于超疏水滑移表面/轻质微球的富集浓缩型SERS衬底检测示意图; (c) 不同区域SERS信号强度对比; (d, e) CV分子的检出限及检出几率对比

关键词: SERS; 轻质微球; 富集浓缩

参考文献:

- [1] Fang J*, Zhang L, Li J, Lu L, Ma C, Chen S, Li Z, Xiong Q, You H. *Nat. Com.* **2018**, 9:521.
- [2] Zhang D, You H, Yuan L, Hao R, Li T, Fang J*. *Anal Chem.* **2019**, 91, 4687-4695.
- [3] Zhang, D. Fang J*, Li, T. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2018**, 514, 217-226.
- [4] Zhang D, Peng L, Shang X, You H, Xu T, Ma B, Xu J, Ren B*, and Fang J*. Submitted.

金纳米多枝结构的模板法生长及其 SERS 应用

贾红瑞, 方吉祥*

电子科学与技术学院, 电子与信息学部, 西安交通大学, 西安, 陕西, 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn; Phone/fax : 029-82665498

表面增强拉曼散射(SERS)作为一种基于分子振动指纹识别的光谱分析技术, 能够对许多分析物进行超灵敏、无损的表征, 因此受到了广泛的关注。由于大多数分子的拉曼散射截面较小, 因此拉曼信号本质上比较微弱。为了增强拉曼信号, SERS 采用了由金、银等组成的等离激元纳米结构。金、银纳米结构在可见光范围内具有强烈的局域表面等离激元共振吸收, 能够在其表面形成强烈的局域电磁场, 有效增强拉曼信号。金、银纳米粒子的形貌在很大程度上会影响等离激元的效率, 从而影响 SERS 的增强效果。研究表明, 金、银纳米多枝结构的间隙区域可以产生较高局域电场(热点), 其 SERS 增强效果明显优于其他纳米形貌。目前合成金、银纳米多枝的方法主要为聚集-生长法, 但是该方法合成的金、银纳米多枝结构均匀性较差、重复率和枝密度较低, 导致 SERS 检测灵敏度、信号一致性和重现性降低, 大大制约了 SERS 技术的实际应用。

针对聚集-生长法合成金、银纳米多枝结构均匀性差、重复率和枝密度较低的问题, 本文提出采用模板生长法, 制备具有灵敏度高、均匀性和重现性好的 SERS 基底。该方法以径向介孔二氧化硅壳层作为模板, 纳米金核为种子, 通过模板生长法合成出密集、均匀的金纳米多枝结构(图1)。由于该纳米多枝结构的复杂性和纳米间隙的增强作用, 使得单个纳米颗粒的热点密度增加, SERS 增强因子得到了提高, 从而改善了 SERS 信号的均匀性和重现性。

关键词: SERS; 介孔二氧化硅模板; 金纳米多枝结构

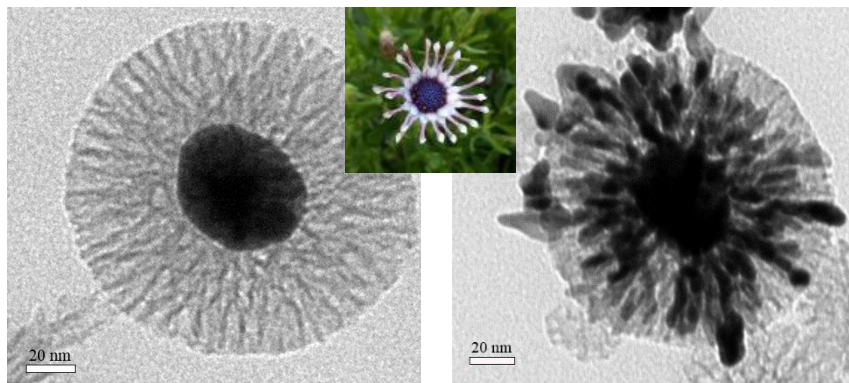


图1: 介孔二氧化硅模板/金纳米多枝结构的TEM图

参考文献:

- [1] Shen, D.; Yang, J.; Li, X.; Zhou, L.; Zhang, R.; Li, W.; Chen, L.; Wang, R.; Zhang, F.; Zhao, D. Nano Letters. 2014, 14, 923.
- [2] Liu, Z.; Cheng, L.; Zhang, L.; Jing, C.; Shi, X.; Yang, Z.; Long, Y.; Fang, J. Nanoscale. 2014, 6, 2567.
- [3] Liu, Z.; Yang, Z.; Peng, B.; Cao, C.; Zhang, C.; You, H.; Xiong, Q.; Li, Z.; Fang, J. Adv. Mater. 2014, 26, 2431.

柔性衬底用于水果表面农药残留的直接快速 SERS 检测

张玲玲, 李小蝶, 郝锐, 贾红瑞, 方吉祥*

电子科学与技术学院, 电信学部, 西安交通大学, 西安, 陕西, 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn

表面增强拉曼 (SERS) 具有灵敏度高、响应快和指纹识别的优势, 被广泛应用于食品安全、环境监测、考古学和农业等领域^[1]。作为影响SERS信号强弱的关键因素, SERS基底的制备一直是研究的重点^[2-3]。本文在现有的阵列衬底的基础上, 结合柔性材料透明、可弯曲的特性, 提出了一种柔性阵列SERS衬底制备新方法, 并将其应用于水果表面农药残留的直接快速检测。

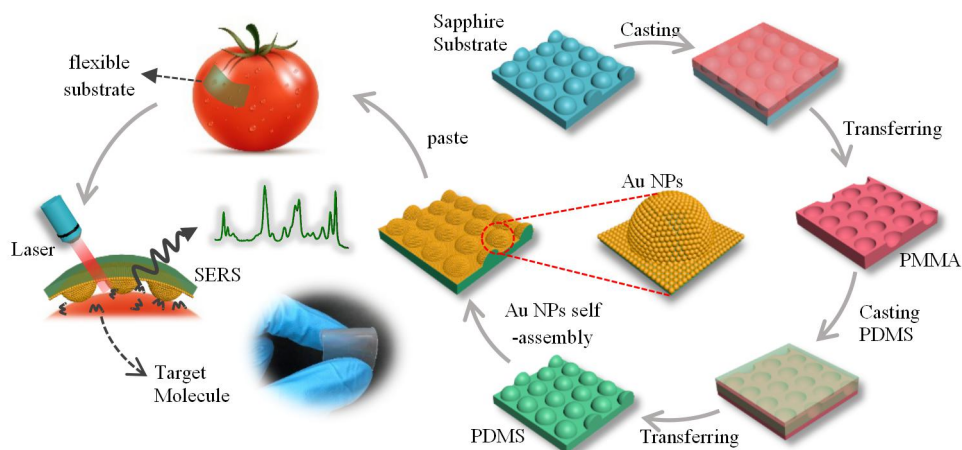


图1: 柔性阵列SERS衬底的制备及测试示意图

如图1所示, 本文通过两次倒模技术, 将半球形蓝宝石阵列衬底表面的图形成功转移至柔性PDMS薄膜上, 同时利用高效快速的金纳米颗粒 (Au NPs) 液面自组装的方法, 实现了在柔性PDMS阵列表面Au NPs的均匀沉积, 从而得到了一种负载Au NPs的柔性微米半球 (micro-hemisphere) 阵列衬底 (Au NPs-MHS array film)^[4]。此制备过程无需精密昂贵的仪器和繁琐冗长的工艺, 是一种简单有效且经济实惠的柔性阵列衬底制备新方法。利用上述制备的柔性阵列SERS衬底, 对结晶紫 (CV) 分子进行测试, 浓度为 10^{-12} M时仍能检测到明显的拉曼信号, 并且在浓度为 10^{-8} M时, 相对标准偏差仅为4.9%, 显示了该衬底良好的灵敏度和重复性。同时, 基于柔性衬底透明、可弯曲的特性, 该衬底可直接贴合在待测样品表面进行分子的快速测试, 无需溶解、浓缩、干燥等复杂的样品前处理步骤。其对水果表面多菌灵分子的检测极限为 10^{-8} M, 显示了优异的实际样品检测潜力。该研究成果为SERS在食品安全方面的低成本快检提供了借鉴。

关键词: 柔性阵列衬底; 高灵敏度; 高重复性; 低成本快检

参考文献:

- [1] Ma, C.; Gao, Q. Q.; Hong, W.; Fan, J.; Fang, J. X. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 27(2), 1603233.
- [2] Zhang, D. J.; Fang, J. X.; Li, T. *J. Colloid Interf. Sci.* **2018**, 514, 217–226.
- [3] Zhang, D. J.; You, H. J.; Yuan, L.; Hao, R.; Li, T.; Fang, J. X. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 4687–4695.
- [4] Zhang, L. L.; Li, X. D.; Liu, W. H.; Hao, R.; Jia, H. R.; Dai, Y. Z.; Amin, M. U.; You, H. J.; Fang, J. X. Submitted.

水油界面一步法自组装柔性金属膜用于 SERS 检测

杨楠¹, 高宇坤¹, 卢思辰¹, 尤汀汀^{1,*}, 殷鹏刚^{1,*}

¹北京航空航天大学, 北京市海淀区学院路 37 号, 邮编 10083

*Email: gaarayn@buaa.edu.cn ; Phone/fax : 18810446529

本文提出了一种在水-甲苯界面一步法制备自组装金纳米颗粒金属膜的方法, 该法加入聚苯乙烯-异戊二烯 (SIS) 作为支撑层。实验中利用硫醇化聚乙二醇 (PEG) 和乙醇来调节金纳米颗粒表面的电荷密度从而在水-甲醇表面创造一个平衡状态。并且能够在一个简单的甲苯相蒸发过程后获得柔性金纳米颗粒金属膜, 然后将该金属膜用作 SERS 基底进行痕量福美双检测。实验使用结晶紫 (CV) 和孔雀石绿 (MG) 作为标准拉曼探针分子, 两种分子的最低检测浓度都能够达到 1×10^{-11} M。并且优异的重现性和弹性性能使得该基底能够具有实际检测的可能。同时, 我们还进行了橘子果皮表面痕量福美双的检测, 检测极限能够达到 0.5 ppm (1×10^{-6} M), 线性拟合曲线的相关系数为 0.979, 结果表明确实能够满足实际检测的需求。

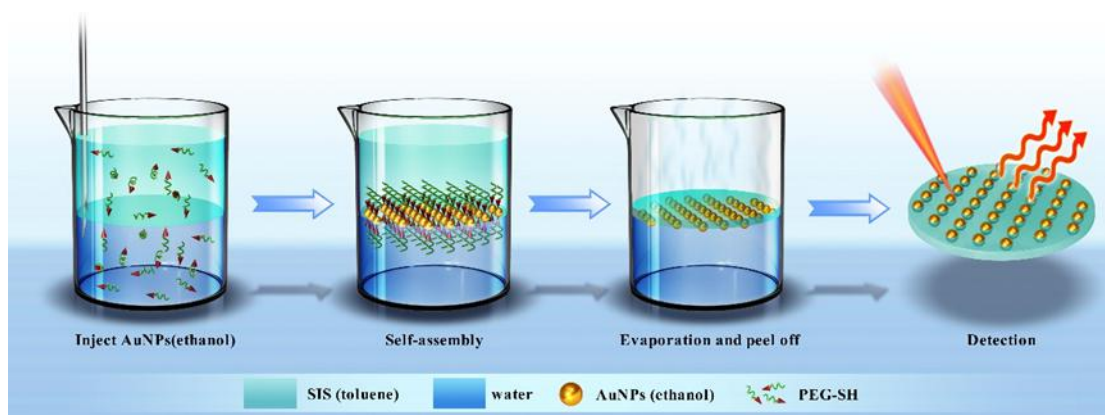


图1: 一步法自组装金纳米颗粒金属膜的示意图

关键词: 水油界面; 自组装; 柔性; SERS

参考文献:

- [1] Yang, N., You, T. T., Gao, Y. K., Zhang, C. M., Yin, P. G. *Spectrochimica acta. Part A*, **2018**, 202, 376-381.
- [2] Tian, L.; Su, M.; Yu, F.; Xu, Y.; Li, X.; Li, L.; Liu, H.; Tan, W., *Nature Communications*. **2018**, 9, 3642-3654.

基于超连续白光源的可调谐共振拉曼光谱测试系统

刘雪璐¹, 刘赫男¹, 谭平恒^{1,*}

¹中国科学院半导体研究所, 北京, 100083

*Email: phtan@semi.ac.cn ; Phone/fax : 010-82304247

Resonant Raman spectroscopy requires that the wavelength of the laser used is close to that of an electronic transition. A continuous-tunable laser source and a triple spectrometer are usually necessary for resonant Raman profile measurement. However, such complicated system is complex and with low signal throughput, which limits its wide application by scientific community. Here, we present a tunable micro-Raman spectroscopy system based on the supercontinuum laser, transmission grating, tunable filters and single-stage spectrometer to measure resonant Raman profile. The supercontinuum laser in combination with transmission grating makes tunable excitation source with bandwidth of sub-nanometer. The excitation source and tunable longpass filter are coupled into a single-stage spectrometer to form a tunable Raman system, which exhibits continuous excitation tunability and high signal throughput. The tunable longpass filter can guarantee efficient stray light filtering down to 200cm^{-1} and provide a broad transmission band covering Raman signal up to 2000cm^{-1} . Its excellent performance and flexible tunability are verified by resonant Raman profile measurement of twisted bilayer graphene, which demonstrates its potential application prospect for resonant Raman spectroscopy.

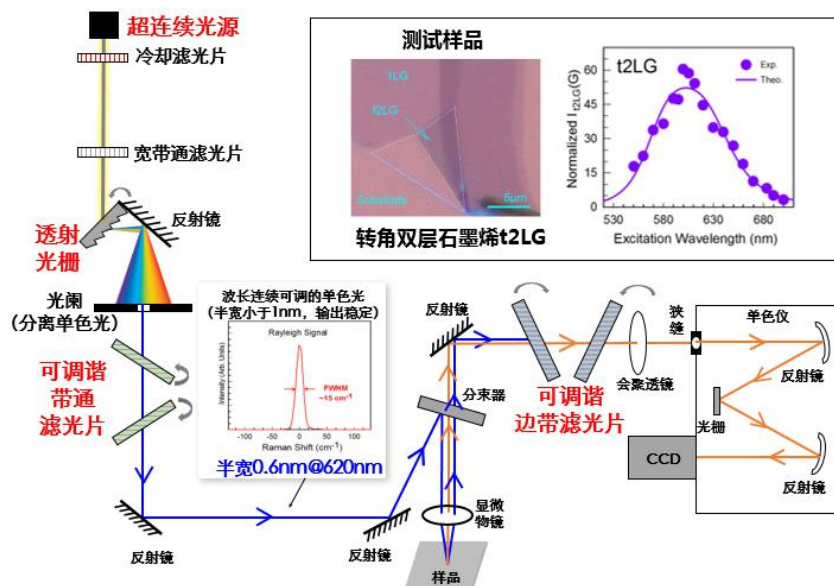


图 1: 基于超连续白光源的可调谐共振拉曼光谱测试系统示意图

关键词: Resonant Raman spectroscopy, Resonant Raman profile measurements

间距可控的银纳米颗粒阵列的表面催化反应的研究

刘彦齐, 赵艳*

北京工业大学激光工程研究院, 北京市朝阳区平乐园 100 号, 100124

*Email: zhaoyan@bjut.edu.cn ; Phone/fax : 010-67391927

表面等离子激元是在入射光的驱动下金属纳米结构中的自由电子相对于金属原子核的集体振荡, 使得金属纳米结构展现新奇的光学性质, 如可见光的选择性吸收和散射、电磁波束缚在亚波长尺度及局域电磁场增强等。利用等离子体衰减产生热电子驱动有机分子的催化反应受到人们的广泛关注。由于高检测灵敏性的表面增强拉曼光谱 (SERS) 和纳米尺度分辨率的针尖增强拉曼光谱 (TERS), SERS 和 TERS 已经成功的应用于研究等离子激元催化反应^[1]。

本文借用 SERS 的高检测灵敏性, 研究了银纳米颗粒阵列的间距的改变及不同激发波长对吸附在银纳米颗粒列表面的 4NBT 分子催化反应的影响, 示意图如图 1a 所示。利用阳极氧化法制备尺寸可控的铝纳米碗阵列, 采用真空蒸发镀膜技术, 获得间距可调的银纳米颗粒阵列, 其中图 1b 是间距为 10 nm 的银纳米颗粒阵列的 SEM 图。根据我们之前的研究^[2], 发现在 532 nm 和 633 nm 激发光照射下, 4NBT 吸附在银薄膜上可发生催化反应生成 DMAB, 而 785 nm 激光照射后, 并未发生催化反应。图 1c 为在 785 nm 激光照射下, 4NBT (10^{-6} mol/L) 吸附在不同间距的银纳米颗粒阵列的 SERS 光谱, 发现间距减小为 10 nm 时, 能够发生催化反应。这种银纳米颗粒阵列对未来设计高效率的等离子体催化材料至关重要。

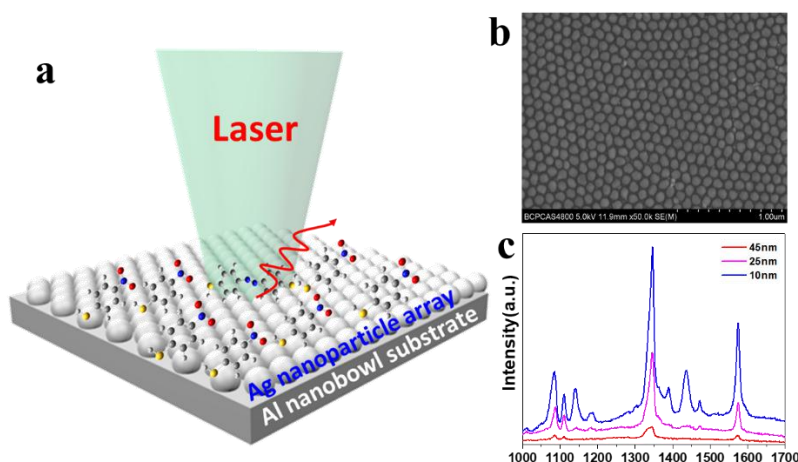


图1: (a) 银纳米颗粒阵列上的4NBT转化为DMAB的等离子激元催化反应的示意图; (b) 间距为10 nm的银纳米颗粒阵列的SEM图; (c) 4NBT (10^{-6} mol/L) 吸附在不同间距的银纳米颗粒阵列的SERS光谱, 激发波长为785 nm。

关键词: 银纳米颗粒阵列; 表面增强拉曼光谱; 等离子激元催化

参考文献:

- [1] Hartman, T.; Wondergem, C. S.; Kumar, N., van den Berg, A.; Weckhuysen, B. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1570.
- [2] Liu, Y. Q.; Zhao, Y.; Zhang, L. S.; Yan, Y.Z; Jiang, Y. J. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, 219, 539.

SERS 光谱研究镍表面细胞色素 b₅ 与细胞色素 c 间的相互作用

谢韩, 朱金玉, 韩晓霞*, 赵冰

¹ 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林, 130012

*Email: hanxiaoxia@jlu.edu.cn

摘要 细胞色素b₅ (Cyt b₅) 与细胞色素c (Cyt c) 间的相互作用可能参与细胞凋亡过程。我们以前的研究表明, 镍(Ni)纳米材料具有SERS增强能力, 并且能够作为电子供体还原Cyt b₅和Cyt c。本实验利用Ni作为SERS活性基底研究了Cyt b₅和Cyt c间的电子传递。实验中, 我们采用了两种组装方式: 先将Fe³⁺Cyt c吸附于粗糙化后的Ni表面, 研究Fe²⁺Cyt c向Fe³⁺Cyt b₅的电子转移; 先将Fe³⁺Cyt b₅吸附与基底表面进而研究Fe²⁺Cyt b₅向Fe³⁺Cyt c的电子转移。实验中使用的是英国的Renishaw 1000型共聚焦显微拉曼光谱仪, 激发光源为空气制冷的氩离子(Ar⁺)激光器(Spectra-Physics Model 163-C4260), 激发波长为532 nm。激光经由50×镜头到达吸附样品的Ni基底表面, 测试积分时间为20秒, 积分次数为2次。实验结果显示, 当Cyt c或Cyt b₅从还原态转变为氧化态时, 细胞色素特征峰ν₁₅(750 cm⁻¹)会减弱, 相反, ν₁₀(1636 cm⁻¹)处的峰的相对强度会增大, ν₁₅(750 cm⁻¹)和ν₁₀(1636 cm⁻¹)处峰强度的变化可以表征Cyt c以及Cyt b₅氧化还原的状态。通过对SERS光谱的进一步归属分析, 可以获得Cyt b₅与Cyt c间相互作用过程中的结构变化信息, 为研究二者相互作用对细胞凋亡的调节提供实验依据。

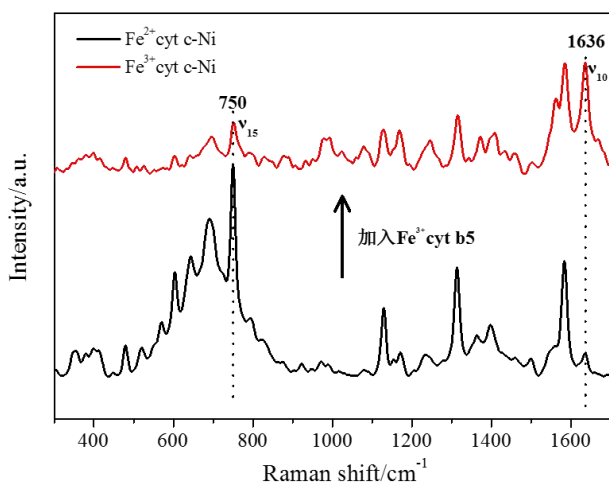


Figure 1: SERS spectra of the Fe³⁺ Cyt c on the Ni surface (before, black) and (after) adding Fe³⁺ Cyt b₅.

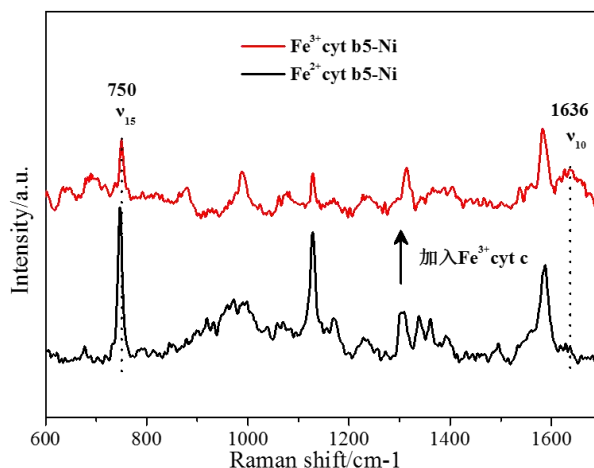


Figure 2: SERS spectra of the Fe³⁺ Cyt b₅ on the Ni surface (before, black) and (after) adding Fe³⁺ Cyt c.

关键词: 细胞色素b₅; 细胞色素c; SERS; 相互作用

参考文献:

- [1] Han XX, Li JB, Oener IH, et al. *Anal. Chim. Acta.* **2016**, 941, 35-40.
- [2] Sivanesan A, Kalaivani G, Fischer A, et al. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 5759-5764.
- [3] Hu SZ, Morris IK, Singh JP, et al. *J. am. chem. Soc.* **1993**, 115, 12446-12458.

基于毛细作用的富集型表面增强拉曼光谱(SERS)检测

郝锐¹, 尤红军², 方吉祥^{1,*}

¹ 电子科学与技术学院, 电信学部, 西安交通大学, 西安, 陕西, 710049

² 理学院, 西安交通大学, 西安, 陕西, 710049

*Email: E-mail: jxfang@mail.xjtu.edu.cn ; Phone/fax: +86-82668150

表面增强拉曼光谱技术 (SERS) 作为一种分子检测技术, 在食品检测、生物传感、环境监测、军事安全等领域具有广泛的应用前景。目前, 制备低成本、高灵敏度、高重复性的 SERS 衬底仍然是一项十分具有挑战性的工作。在众多 SERS 基底制备与检测方法中, 分子富集方法是一种提高 SERS 检测灵敏性与可重复性的有效手段。然而, 目前分子富集方法主要集中在超疏水表面分子滑移缩聚¹, 此方法需要制备超疏水滑移型衬底, 增加了实验周期与实验成本。因此, 开发新的分子富集方法对 SERS 检测具有重要意义。

本文借鉴溶剂加热蒸发现象与滤纸的毛细作用, 提出了一种高效富集分子的 SERS 检测方法²。将滤纸浸入到待测物溶液里, 溶液在滤纸的毛细力作用下流动上升, 到达加热处时溶剂蒸发, 通过加热截止方法, 使得检测分子与金纳米粒子停留在狭小的区域, 起到对检测分子与金纳米粒子同时浓缩富集的作用 (图1)。利用此方法, 在8分钟之内即可完成加热富集过程, 对结晶紫 (CV) 分子的检测限可达到 10^{-16} M。在样品表面随机选点进行检测, CV 分子浓度在 10^{-12} M 以上时可以 100% 检测到分子拉曼信号, CV 浓度为 10^{-13} M 时有 80% 的检出几率。我们提出的基于富集浓缩的 SERS 检测方法具有操作简单, 成本低, 灵敏性高, 重复性好等优异特性, 在实际样品检测方面具有很大的应用价值。

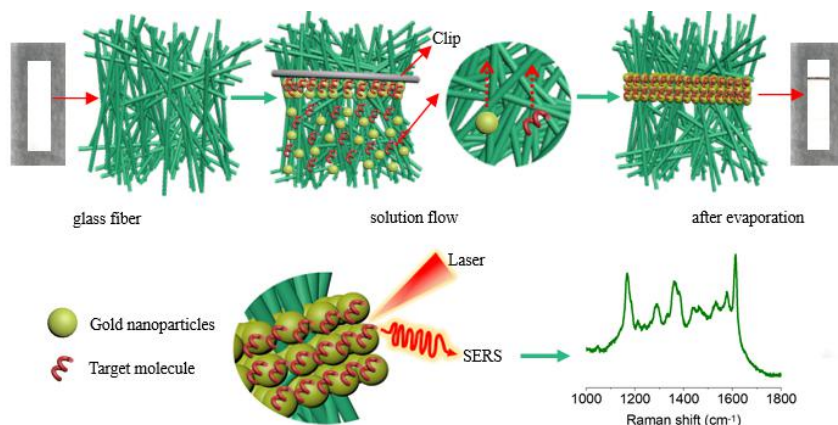


图1: 基于毛细作用的富集型SERS检测

关键词: 表面增强拉曼散射 (SERS); 分子富集; 毛细作用; 加热蒸发

参考文献:

- [1] D. J. Zhang, H. J. You, L. Yan, R. Hao, T. Li, J. X. Fang. *Analytical chemistry*. **2019**, 91, 4687.
- [2] R. Hao, H. J. You, J. X. Fang. Submitted.

Rapid detection of oil oxidation process in edible oil by plasmonic metal liquid (PML)-SERS at liquid-liquid interface coupled with PCA

蒋伊帆¹, 苏梦可¹, 杜姗姗¹, 俞婷¹, 刘洪林^{1*}

¹ 合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽省合肥市屯溪路 193 号, 230009

*Email: liuhonglin@hfut.edu.cn ; Phone : 18019545183

食用油是我们日常生活中不可或缺的食物,也是我们身体营养的重要来源。脂质氧化是食用油质量控制中不可或缺的一部分。^[1]因此,开发一种准确,简单,灵敏的检测方法,监测食用油在储存过程中的质量变化尤为重要。在这项研究中,拉曼光谱(RS)方法和等离子体金属液-液界面增强拉曼光谱(PML-SERS)结合改进的主成分分析(PCA)方法已建立并成功应用于监测食用油的氧化过程。这两种方法可以清楚地显示氧化过程中拉曼光谱峰强度的变化。与拉曼光谱相比,PML-SERS方法在区分峰强度变化方面更为明显。此外,根据中国国家标准中的过氧化值(POV),定义了从PML-SERS检测获得的 $I_{1265/1436}$ 值^[2]的实际意义。因此,良好分布的金纳米粒子(GNP)组装,极高的灵活性和高重复性使PML成为实际检测中有前途的SERS基底。

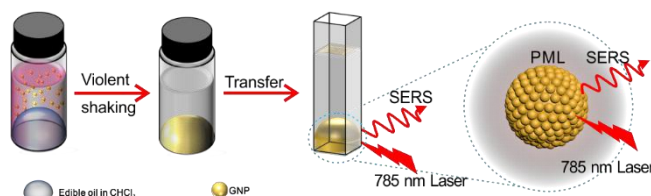


图1: PML作为液态SERS分析仪的自组装过程,用于检测食用油的氧化过程

关键词: 食用油; 脂质氧化; 拉曼光谱; PML-SERS; 主成分分析。

参考文献:

- [1] Wu, D.; Chen, X.; Shi, P.; Wang, S. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 634 (2), 166-171.
- [2] 林新月,朱松,李玥. *食品与生物技术学报*,2017,36(06):610-616.

金纳米膜用于多种糖的 SERS 检测

滕欣妍¹, 陈浮², 高赞¹, 杨海峰^{1,*}

¹上海师范大学, 化学与材料科学学院, 资源化学教育部重点实验室, 资源化学教育部国际联合实验室, 上海市分子影像探针和传感器高校重点实验室, 上海市徐汇区桂林路 100 号, 200234

²上海师范大学, 环境与地理科学学院, 上海市徐汇区桂林路 100 号, 200234

*Email: hfyang@shnu.edu.cn ; Phone/fax : 86-21-64322511

我们合成了自组装金纳米膜, 该膜有很好的表面增强拉曼散射活性, 且信号重现性较高, 通过修饰巯基苯硼酸 (4-MPBA), 构建了高灵敏、高选择的光学传感界面。

基本原理是, 4-MPBA 可以在碱性条件下和邻位顺式二羟基结构化合物形成酯键, 同时对唾液酸和葡萄糖有捕获作用, 通过固定的待测物, 进一步键合 4-MPBA, 实现增强拉曼信号。另外, 4-MPBA 与金纳米粒子构建信号探针, 可在金纳米膜之间形成“热点”, 再次实现信号增强。我们利用这双重增强机制, 可以实现对于葡萄糖和唾液酸的混合物的同时检测。

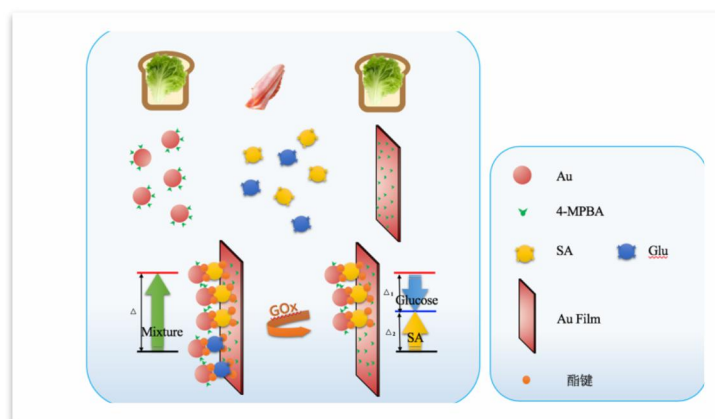


图1: Process of the sandwich structure self-assembly.

关键词: 表面增强拉曼散射分析; 单糖; 聚糖; 金纳米膜

参考文献:

- [1] Deng, R; Yue, J; Qu, HX; Xu, WQ; Xu SP. Talanta. 2018, 179, 200.
- [2] Zhang, YJ; Chen, S; Petar, R; Li, JF. Anal. Chem. 2019, 91, 5316.
- [3] Supanee, S; Chongdee, T; Apon, N; Panote, T. Biosens. Bioelectron. 2016, 85, 743.
- [4] Li, RY; Tu, WW; Wang, HS; Dai, ZH. Anal. Chem. 2018, 90, 9403.

原位升温表面增强拉曼光谱研究 PNTTP 偶联反应

蔡娇锋¹, 谢文昌¹, 蒋玉雄², 凌云³, 汤傲^{1,*}¹福州大学化学学院, 福州, 350108²福建工程学院机械与汽车工程学院, 福州, 350118³闽南师范大学化学化工与环境学院, 漳州, 363000

*Email: jingtang@fzu.edu.cn; Phone/fax : 0591-22866165

表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS) 技术凭借着出色的检测灵敏度、便捷性, 广泛应用在界面科学、生命科学、环境科学和材料科学等领域, 而温度能够影响化学反应的速率和机理, 因此升温SERS也受到了越来越多的关注。一般认为对硝基苯硫酚(p-Nitrothiophenol, PNTTP) 转化为对巯基偶氮苯(p,p'-dimercaptoazobenzene, DMAB) 主要是由于纳米粒子表面等离激元效应 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 引发的热电子诱导^[1], 在此过程中不能排除局域热效应的贡献。我们基于热电偶微电极技术^[2], 搭建高频升温SERS平台, 检测温度对分子SERS行为的影响, 并研究了高功率激光照射下PNTTP转化为DMAB反应中热效应的作用。实验结果 (图1) 表明在220°C以下, 温度不会触发PNTTP转化生成DMAB, 进一步佐证了触发该反应的关键因素是SPR产生的热电子。

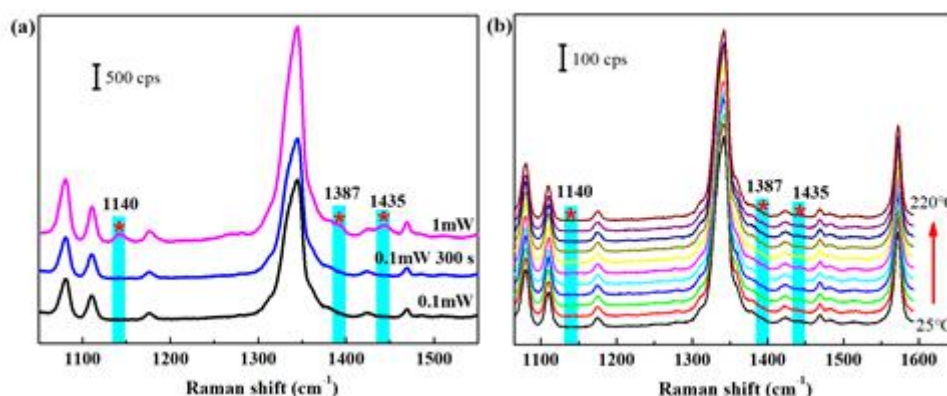


图1: (a) 激光功率分别为0.1 mW和1 mW的PNTTP的SERS图谱, (b) 激光功率为0.1 mW, 不同温度下的PNTTP的SERS图谱

关键词: SERS; 升温; PNTTP

参考文献:

- [1] L. B. Zhao, M. Zhang, Y. F. Huang, et al. Theoretical Study of Plasmon-Enhanced Surface Catalytic Coupling Reactions of Aromatic Amines and Nitro Compounds. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2014**, 5:1259-1266
- [2] H. Zhang, X. Xiao, T. Su, et al. A novel thermocouple microelectrode for applications in SECM and variable temperature electrochemistry. *Electrochemistry Communications*, **2014**, 47:71-74

电化学调控可回收 SERS 传感器检测酪氨酸酶活性

汪璐, 詹德生, 常帅, 李家宾, 李大伟*

华东理工大学, 上海市徐汇区梅陇路 130 号, 邮编 200237

*Email: daweilu@ecust.edu.cn ; Phone/fax : (+86)137-0163-2425

酪氨酸酶可将邻酚及其衍生物催化氧化为对应的邻醌, 被认为是黑色素细胞病变的重要生物标志物^[1-3]。因此, 研发酪氨酸酶的检测方法, 对于黑色素瘤等疾病的早期临床诊断、病理过程揭示等具有重要的研究价值和现实意义^[4]。目前快速低成本检测酪氨酸酶还面临很多挑战。基于此, 本研究制备了一种新型便携式和可回收的表面增强拉曼散射(SERS)传感器, 该传感器通过ITO电极上组装金纳米粒子和对巯基邻苯二酚拉曼活性分子获得。由于在酪氨酸酶催化下, 传感器上的巯基邻苯二酚转化为相应的醌, 引起SERS光谱的变化, 从而完成酪氨酸酶活性检测。该传感器具有较好的重现性和抗干扰性, 可在1分钟内实现对酪氨酸酶活性的快速检测, 检出限为0.07 U/mL。此外, 该传感器可通过施加负压实现对酪氨酸酶的循环检测, 将有利于对酪氨酸酶的自动化检测, 在酪氨酸酶相关疾病早期诊断和抑制剂评估与筛选中具有一定潜力。

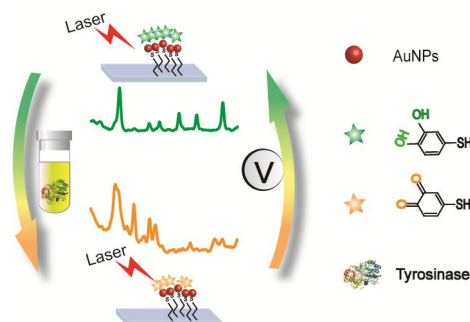


图1: 电化学调控可回收SERS传感器用于检测血清中酪氨酸酶活性示意图

关键词: 电化学调控; 可回收; SERS; 传感器; 酪氨酸酶

参考文献:

- [1] Sánchez-Ferrer, A.; Rodríguez-López, J. N.; García-Cánovas, F.; García-Carmona, F. *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct. Mol. Enzymol.* **1995**, 1247, 1-11.
- [2] Mirica, L. M.; Vance, M.; Rudd, D. J.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Solomon, E. I.; Stack, T. D. P. *Science*. **2005**, 308, 1890-1892.
- [3] Solem, E.; Tuczek, F.; Decker, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 2884-2888.
- [4] Rolff, M.; Schottenheim, J.; Decker, H.; Tuczek, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4077-4098.

喷墨打印柔性 SERS 活性基底应用于福美双检测

段俊丽, 李玲, 肖桂娜*

上海师范大学物理系, 桂林路 100 号, 上海 200234

*Email: xiaoguina@shnu.edu.cn, Phone/fax : 021-57122492

以称量纸和相片纸为衬底, 采用喷墨打印银油墨制备银纳米粒子薄膜, 并通过扫描电子显微镜对其形貌进行表征。以福美双为探针分子, 对柔性银纳米粒子薄膜基底的表面增强拉曼散射 (SERS) 活性进行研究。与 638 nm、785 nm 波长激发相比, 532 nm 激发条件下获得了更好的拉曼增强。两种纸质衬底上制备的 SERS 基底都具有较好的增强效应, 当福美双溶液浓度为 10^{-6} mol/L 时, 其特征峰仍能很好地分辨出。此外, 在银纳米粒子薄膜/称量纸 SERS 基底上随机选取六个点进行拉曼测试, 经计算特征峰 556 cm^{-1} 和 1377 cm^{-1} 处的相对标准偏差值分别为 11.0% 和 11.5%。结果表明喷墨打印柔性 SERS 活性基底在农药残留检测领域具有一定的应用潜力。

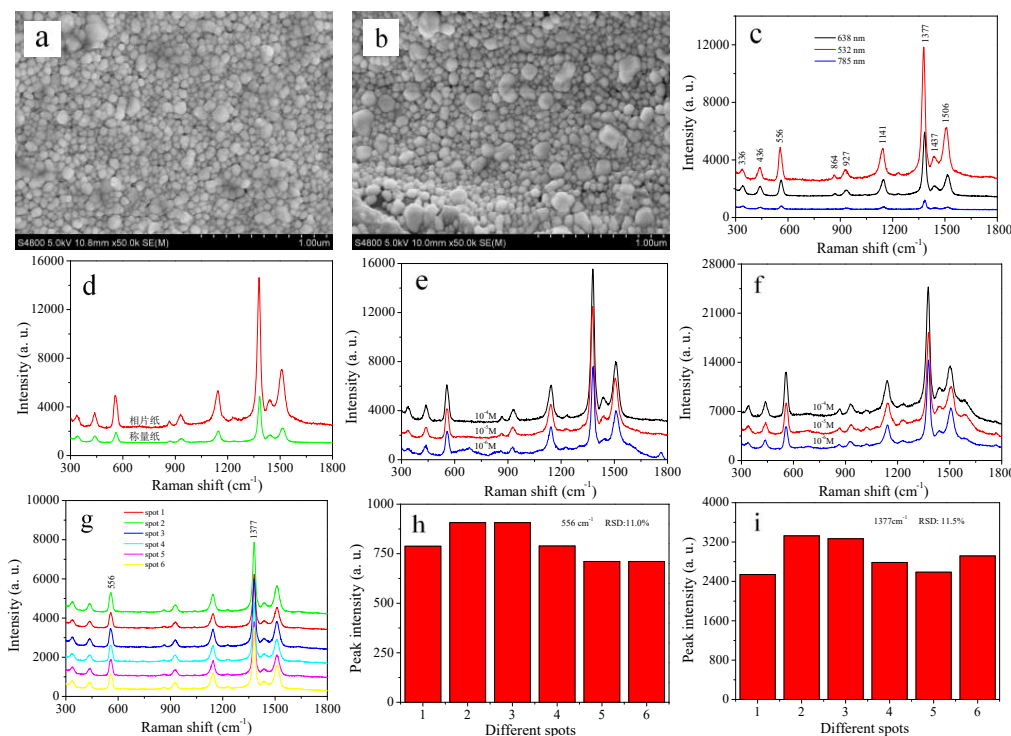


图1: SEM images of the silver nanoparticles film on (a) weighing paper and (b) photographic paper. (c) SERS spectra of thiram aqueous solution under different excitation wavelengths. (d) SERS spectra of thiram aqueous solution adsorbed on Ag/weighing paper and Ag/photographic paper. SERS spectra of thiram aqueous solution with different concentrations adsorbed on (e) Ag/weighing paper and (f) Ag/photographic paper. (g) SERS spectra of 10^{-5} M thiram measured at six random sites on Ag/weighing paper. The corresponding peak intensities at (h) 556 cm^{-1} and (i) 1377 cm^{-1} .

关键词: 喷墨打印; 银纳米粒子; 柔性纸基; 表面增强拉曼散射; 福美双

参考文献:

- [1] 杨焕娣; 林翔; 刘远兰; 赵海燕; 王利. 光谱学与光谱分析. **2018**, 38, 99.
- [2] Lai, H.S.; Shang, W.J.; Yun, Y.Y.; Chen, D.J.; Wu, L.Q.; Xu, F.G. *Microchim Acta*. **2019**, 186, 144.

CaO-SiO₂ 二元系熔体结构的高温原位拉曼光谱研究

马进进, 尤静林*, 王敏, 王建, 龚晓晔

省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海大学材料科学与工程学院, 上海, 200444, 中国

*Email: jlyou@staff.shu.edu.cn

CaO-SiO₂ 体系作为冶金炉渣的重要组成成分, 其微观结构与炉渣性质直接相关^[1]。过去的研究认为, 玻璃具有相应状态下熔体的某种特征, 因而用玻璃代替熔体进行相关研究。然而 Wang 等人的研究表明, 玻璃的微结构与冷却速率有关, 并不能完全替代熔体结构^[2], 对熔体进行原位研究是必要的。本文采用量子化学从头计算法及高温原位拉曼光谱, 探究了六种不同成分 CaO-SiO₂ 二元系熔体的微观结构, 获得了不同 CaO 摩尔含量样品熔体中的各微结构单元 Q_i (i 表示硅氧四面体中桥氧的数量, 可取 0, 1, 2, 3, 4) 摩尔百分数。

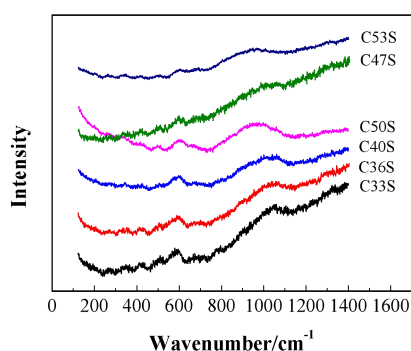


图 1. 六种成分二元钙硅酸盐熔体在 1873 K 温度下的高温拉曼光谱

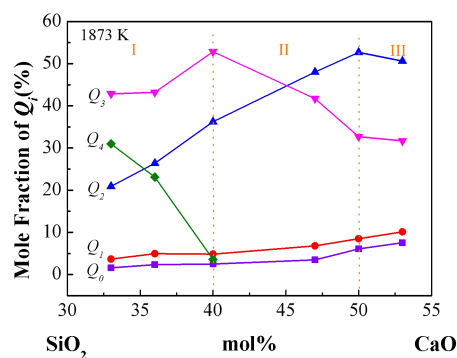


图 2. 二元钙硅酸盐熔体中 Q_i 含量及变化趋势

图 1 是六种成分 CaO-SiO₂ 二元系熔体在 1873 K 温度下的高温原位拉曼光谱。可以看出, 谱图整体上呈包络状, 与玻璃拉曼光谱相似。图中主要有两个峰: 600 cm⁻¹ (Si-O_b-Si 的弯曲振动) 及 1000 cm⁻¹ (Si-O_{nb} 的对称伸缩振动) 波数附近, 硅酸盐主要研究 Si-O_{nb} 的对称伸缩振动。随着 CaO 含量的增加, 1000 cm⁻¹ 附近谱峰红移, 且逐渐展宽, 表明熔体中 Q_4 逐渐减少, 网络结构瓦解, 转化为层状、链状等结构类型。对熔体拉曼光谱进行温度校正后, 对包络线进行 Gaussian 解谱, 结合量子化学从头计算法所得团簇散射截面, 从而获得的各 Q_i 含量随 CaO 含量的变化趋势 (如图 2 所示)。可以发现, 随着 CaO 含量的增加, 熔体中 Q_0 与 Q_1 较少且逐渐增加, Q_2 急剧增加。在 CaO 含量高于 50% 以后降低, Q_3 居于主导地位且先增加后再减少, Q_4 急剧减少, 在 CaO 摩尔百分数为 40% 时几乎减少为零。这与图 1 所反映出的规律一致。这为典型 CaO-SiO₂ 二元系熔体的物理化学性质研究提供必要依据。

关键词: 钙硅酸盐; 熔体; 原位高温拉曼

参考文献:

- [1] Iguchi Y, Kashio S, Goto T, et al. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **2013**, 20(1): 51-56.
[2] Wang M, You J, Sobol A, et al. *Materials*, **2017**, 10(3): 310.

*基金项目: 国家自然科学基金 (21773152)、上海市科学技术委员会项目 (12520709200)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题 (SKLASS2015-01, SKLASS2017-02)、省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室自主课题 (SKLASS2016-Z01)、111 引智项目 (D17002)、科技部中央引导基金 (YDZX20173100001316C) 资助

表面增强拉曼研究 Ag/AgCl/Pd 异相催化 C-C 偶联反应

刘皓, 温思思, 赵冰, 宋薇*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林省长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: weisong@jlu.edu.cn

摘要

Suzuki-Miyaura C-C 偶联反应是有机反应中重要的中心反应, 而金属钯类催化剂凭借其优良的催化效率和化学稳定性吸引了广大科研工作者的研究兴趣^[1], 而Pd 纳米颗粒与商用的可溶性有机金属Pd相比具有更加稳定的化学性质, 同时可以与反应物分离, 进而可以应用于连续反应, 从而具有更广阔的应用前景^[2]。表面增强拉曼光谱是研究金属纳米颗粒表面化学反应的有力手段, 可以有效显示物质的结构变化信息, 从而观察到紫外, 质谱等手段无法观察的分子结构变化过程。本工作合成的Ag/AgCl/Pd新型材料既可以作为高效的催化剂催化偶联反应, 同时也可以作为SERS增强基底, 进而利用SERS监测 Suzuki-Miyaura C-C 偶联反应的过程, 对于 Suzuki-Miyaura反应机理的探究具有重要意义。

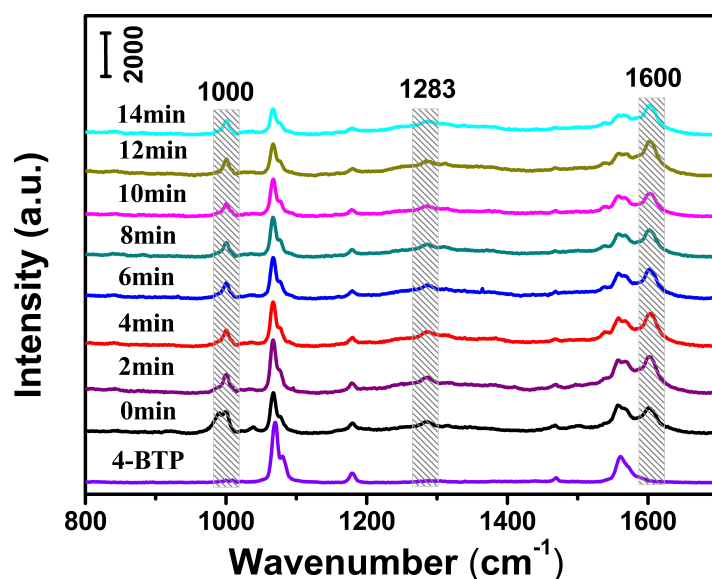


图1: Ag/AgCl/Pd催化Suzuki-Miyaura C-C 偶联反应的SERS谱图

关键词: C-C 偶联; Pd 纳米粒子; 表面增强拉曼

参考文献:

- [1] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442-4489
- [2] Rai, R. K.; Tyagi, D.; Gupta, K.; Singh, S. K. Activated Nanostructured Bimetallic Catalysts for C-C Coupling Reactions: Recent Progress. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3341-3361

Plasmonic polarization beam splitting based on single silver nanowire

Longkun Yang^{1,*}, Pan Li, Zhipeng Li

Beijing Key Laboratory of Nano-Photonics and Nano-Structure (NPNS), Department of Physics,
Capital Normal University, Beijing 100048, PR China

*Email: lkyang@cnu.edu.cn

Plasmonic waveguides have been indispensable “building-blocks” to construct functional elements for future integrated nano-photonics devices and circuits.¹⁻² In this paper, we demonstrate that a thick silver nanowire ($D \sim 500$ nm) with well-defined end facets can provide multiple outcoupling channels, and the controllable beam splitting is realized. The propagating surface plasmons emission at nanowire end are splitted into two parts: I_1 and I_2 , with the polarizations nearly perpendicular to the respective emitting facets. By changing incident polarization, splitting ratio (I_1/I_2) can be tuned in the range of 1.52~0.36. Electromagnetic simulations indicate that polarization beam splitting mechanisms in this single thick nanowire are the interference of propagating surface plasmon modes and the superposition of excited dipoles at nanowire end. These findings would deep the understanding on manipulation of surface plasmons propagation/emission, and advance the development of plasmonic waveguides based nano-photonics devices.

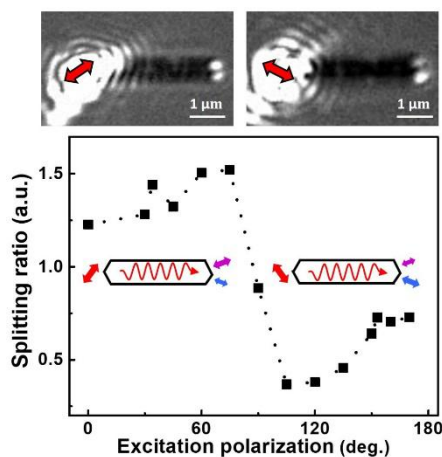


Figure 1. The thick silver nanowire ($D \sim 500$ nm) with well-defined end facets can provide multiple outcoupling channels for surface plasmons emission, and the splitting ratio can be tuned by the excitation polarization.

Keywords: surface plasmon propagation, silver nanowire, polarization, beam splitting

References:

- [1] Wei, H.; Pan, D.; Zhang, S.; Li, Z.; Li, Q.; Liu, N.; Wang, W.; Xu, H. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2882.
- [2] Zhang, S.; Wei, H.; Bao, K.; Håkanson, U.; Halas, J.; Nordlander, P.; Xu, H. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 096801.

铟掺杂氧化锡的光学性质及其在增强光谱中应用的研究

张檬¹, 王亚楠¹, 李倩文¹, 阮伟东^{1,*}, 王旭¹, 赵冰¹

¹ 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春, 130012

*Email: ruanwd@jlu.edu.cn ; Phone/fax :13069125680

如今对于表面增强拉曼光谱 (SERS) 的探究主要集中在三个方面: 1、寻找新的SERS基底; 2、开发SERS的新应用; 3、对增强机理的探究。传统的金银基底成本高, 急需新型基底的开发。在已有的研究工作中, 已经证实了同样具有等离激元共振 (SPR) 效应的半导体材料也可以作为SERS基底, 并且具有较好的增强效果。但是不同半导体材料的SPR性质有所不同, 对拉曼增强的影响也有所不同, 同时通过改变表面形貌引入缺陷以及异价原子的掺杂可以使增强效果有所提升。

本研究主要围绕一种铟掺杂氧化锡 (ICO) 作为SERS基底, 氧化锡作为一种透明导电氧化物 (TCO), 其性质与先前报导过的氧化铟锡 (ITO)、铝掺杂氧化锌 (AZO) 相似, 都具有表面等离激元共振 (LSPR) 性质和较高的载流子密度, 在增强光谱中有良好的应用前景。通过水热法合成了不同掺杂比的具有纳米线结构的纳米粒子, 通过UV-vis、IR等表征得到了样品的SPR性质, 可将其作为基底用于SERS研究中。在对ICO的基础研究中, 以希望能扩展其在增强光谱领域的应用前景。

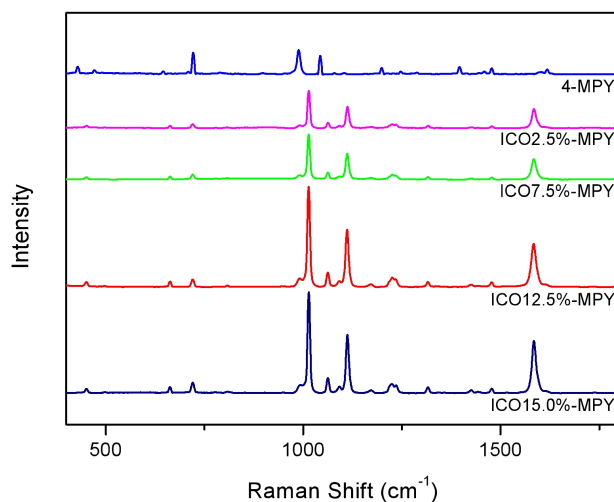


图1: 4-MPY本体以及吸附在不同铟掺杂氧化锡基底上的SERS光谱

关键词: 表面增强拉曼光谱 (SERS); 透明导电氧化物 (TCO); 表面等离激元共振 (LSPR); 电荷转移 (CT)

参考文献:

- [1] Chowdhury J. *Applied Spectroscopy Reviews* 2014. **50**(3): p. 240-260.
- [2] Gordon T. R., Paik T., Klein D. R., Naik G. V. *Nano Lett.* 2013. **13**(6): p. 2857-63.

载流子调控对基底局域表面等离子体共振 和电荷转移效应的影响

张馨元^{1,2}, 杨景海^{1,*}, 陈雷^{1,*}

¹ 吉林师范大学功能材料物理与化学实验室, 吉林 长春, 130103

² 中国科学院大学长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春, 130033

*Email: chenlei@jlnu.edu.cn; jhyang1@jlnu.edu.cn

表面增强拉曼散射 (SERS) 是实现痕量检测的常用手段。通常, SERS 的增强机制被认为是电磁场增强和化学增强。其中局域表面等离子体共振 (LSPR) 为电磁场增强的主要原因, 同时电荷转移 (CT) 对化学增强有贡献。为了进一步探究 SERS 的影响因素, 本文详细探究了载流子变化与 LSPR/CT 的关系。在聚苯乙烯胶体微球阵列上利用磁控溅射的方法共溅射 Ag 和半导体 Cu₂S, 通过改变掺杂 Cu₂S 的量, 进而改变体系中整体载流子的量, 用以调控基底的 LSPR 和 CT。结果表明, 随着 Cu₂S 溅射功率的增大, 其 LSPR 逐渐发生了红移, 且经过证实, 溅射功率与 LSPR 成正比且显示出了很好的线性关系。同时, 本文首次引入了霍尔效应测试, 结果表明, 体系中载流子的浓度和 Raman 光谱中拉曼位移成正比, 即载流子浓度越大, 拉曼发生蓝移, 且同样, 二者具有较好的线性关系。

这一基础探究不仅使我们对 SERS 增强机制的理解更为深入, 更使得 LSPR 以及 CT 的简单调控成为可能。

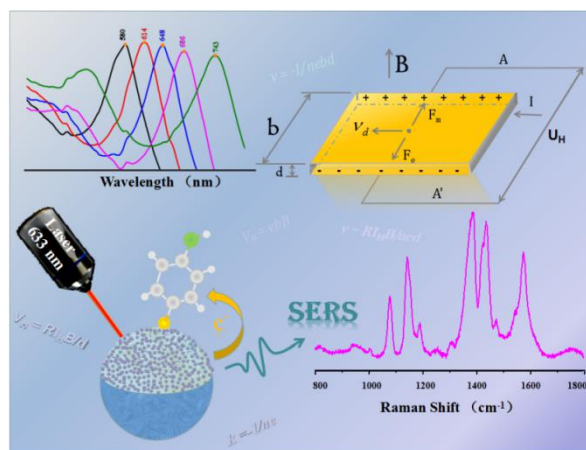


图1: 改变基底中半导体含量调控体系局域表面等离子体共振和电荷转移的图示

关键词: 载流子; 局域表面等离子体共振; 电荷转移; 表面增强拉曼散射

参考文献:

- [1] Zhang, X.-Y.; Han, D.; Ma, N.; Gao, R.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 6047.
- [2] Lombardi, J. R. *Faraday Discuss.* **2017**, 205, 105.

Ag/PEDOT 复合体系的 SERS 性能研究

韩冰冰, 陈雷*

吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 吉林, 长春, 130013

*Email: chenlei@jlnu.edu.cn

摘要: 目前基于表面增强拉曼散射 (SERS) 分析检测技术的迅猛发展, 对其化学机理的进一步认识和开发显得尤为重要。我们首次将 Ag 与有机半导体聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)相结合, 通过调节 Ag/PEDOT 复合材料中 Ag NPs 在玻璃片上的生长时间, 进而调节金属的表面等离子体共振 (SPR), 然后旋涂 PEDOT, 以 4-巯基苯甲酸 (4-MBA) 为探针分子, 研究电荷转移 (CT) 对 SERS 的影响。为了保证系统的有序度, 采用逐层自组装的方法构建系统^[1]。这种金属-有机半导体复合材料与探针分子相结合以后, 通过调控金属的 SPR, 能使探针分子的拉曼信号得到变化, 进而研究其电荷转移机制, 拓展 SERS 基底材料的检测范围。且制备过程简单、灵敏度高、稳定性强, 在 SERS 研究应用上有较大的前景。这项工作不仅为 SERS 机制提供更深入的了解, 而且将有助于构建金属-有机半导体 SERS 基底的方法。

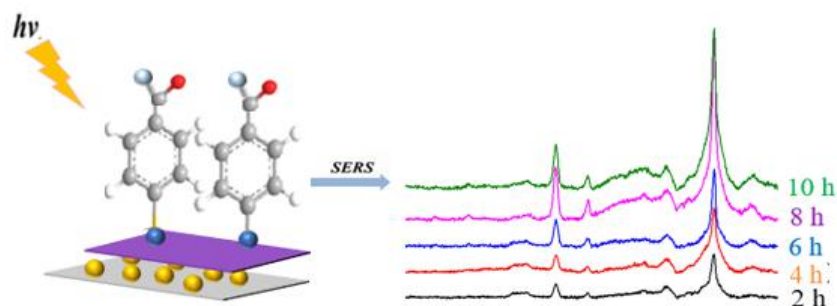


图1: Ag / PEDOT基底材料上4-MBA的SERS光谱图。

关键词: SERS, SPR, 电荷转移, PEDOT, 银纳米粒子

参考文献:

- [1] Bao, L.; Mahurin, S. M.; Dai, S. Controlled Layer-by-Layer Formation of Ultrathin TiO₂ on Silver Island Films Via a Surface Sol-Gel Method for Surface-Enhanced Raman Scattering Measurement. *Anal. Chem.* 2004, 76, 4531–4536.

多孔 SERS 基底快速检测抗生素残留

肖东方, 应叶, 杨海峰*

上海师范大学化学系, 地址: 桂林路 100 号 上海师范大学, 邮编: 200234

*Email: hfyang@shnu.edu.cn

以规则的多孔阳极氧化铝 (AAO) 为模板, 通过 F^- 刻蚀底部阻挡层, 利用原位生长法, 在孔道内长出银纳米粒子, 从而制备了一种优良的 AAO/Ag SERS 基底。以罗丹明 6G (R6G) 作为探针分子, 其检测限 (LOD) 低至 1ppb。亦将其作为增强抗生素 (氯霉素) 的 SERS 基底, 并对此检测方法进行表征, 氯霉素的检测限达到 10ppb, 呈现良好的线性关系 ($R^2=0.9709$), 最后将其应用蜂蜜中氯霉素的痕量检测并获得很好的效果。

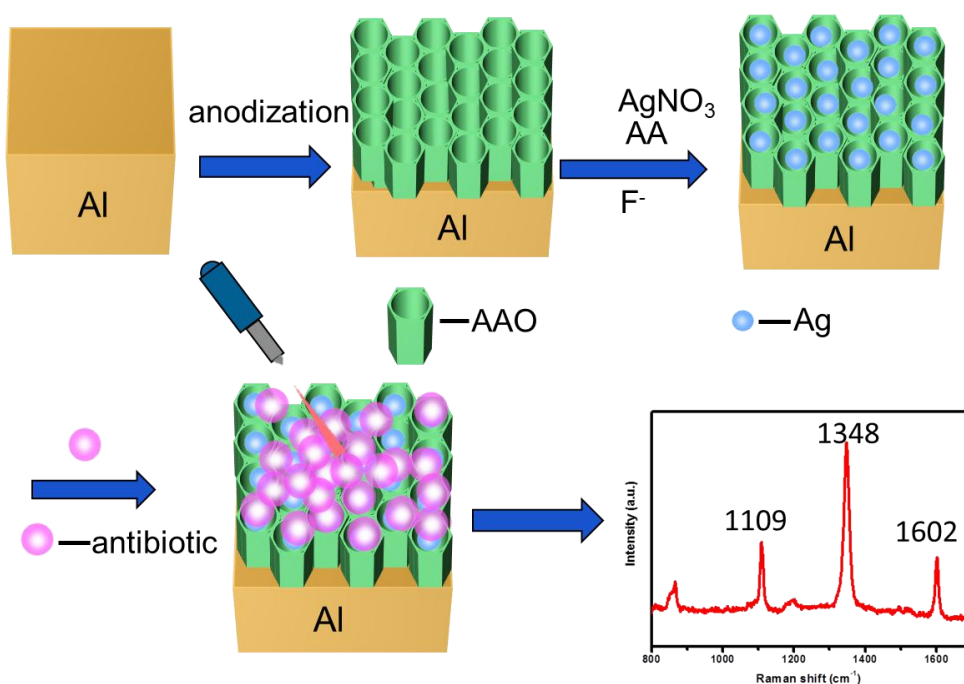


图 1. AAO/Ag 复合纳米粒子的 SERS 基底的制备及其对抗生素检测的示意图

Scheme 1. Preparation of SERS substrate of AAO/Ag composite nanoparticles and its schematic diagram for antibiotic detection.

关键词: AAO 膜, SERS, 痕量检测, 氯霉素

参考文献:

- [1] Xu, W.; Zhu, X. G.; Chu, Z. Q.; Wang, Z. M.; Xiao, Z. Y.; Huang, Z. L. Applied Surface Science. 2017, 399, 711-715.
- [2] Ding, Y. F.; Zhang, X.; Yin, H. J.; Meng, Q. Y.; Zhao, Y. M.; Liu, L.; Wu, Z. L.; Xu, H. J. Sensors. 2017, 17, 2962.

基于 SPR 效应的 Ag/FeS/4-MBA 界面 SERS 研究

马宁, 陈雷,*

吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 吉林, 长春, 130103

*Email: chenlei@jlnu.edu.cn

摘要: 在这项工作中, 设计并制备了金属-半导体复合体系用于研究其表面等离子体效应和表面增强拉曼散射性能。引入了有序的Ag-FeS系统, 利用4-巯基苯甲酸(4-MBA)研究基于表面增强拉曼散射(SERS)光谱的金属-半导体界面处的电荷转移(CT)。通过控制溅射FeS的厚度, 使Ag的表面等离子共振(SPR)发生位移变化来研究SPR对CT的贡献。此外, 在不同激发波长下获得的SERS光谱用于计算逐层溅射系统中的CT程度。当用入射光照射Ag时, Ag的强SPR被激发, 产生增强的电磁场(EM)。这种放大的EM在FeS和Ag之间的界面处产生热电子, 然后重新排列热电子。因此, 我们建立了一种简单有效的方法来研究SPR对界面CT的影响。在此基础上, 为了在整个体系中解释这种贡献机制我们利用基于不同材料的能级分布建立了一种CT模型来对其进行描述, 有利于研究界面CT, 深入了解SERS的CT机制。这项工作还可以扩展SERS技术在纳米材料领域的应用。

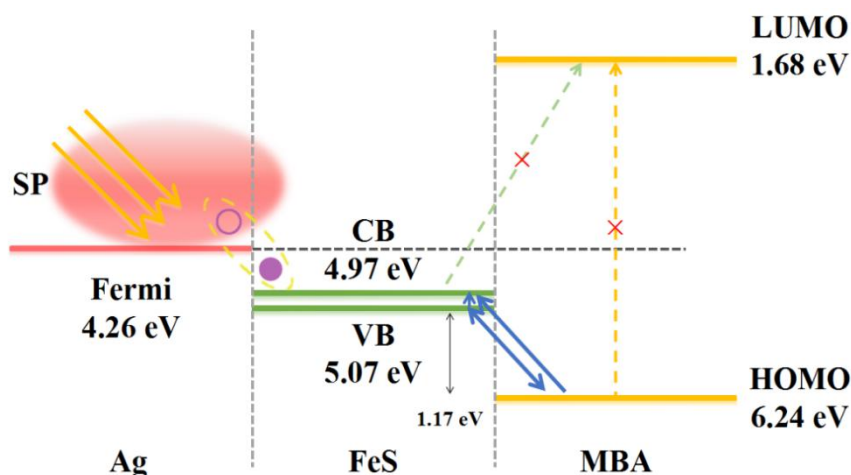


图1: The CT mechanism in the Ag/FeS/4-MBA system. The CT model based on the energy level distribution of different materials.

关键词: SERS, SPR, CT

参考文献:

- [1] Papa, L.; Freitas, I.C.D.; Geonmonond, R.S.; Aquino, C.B.D.; Pieretti, J.C.; Domingues, S.H.; Ando, R.A.; Camargo, P.H.C. Supports Matter: Unraveling the Role of Charge-Transfer over the Plasmonic Catalytic Activity of Silver Nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11720-11729.

高灵敏、无背景核壳型纳米粒子用于 SERS 检测细胞内源性硫化氢

张文姝, 王亚宁, 徐章润*

东北大学分析科学研究中心, 沈阳, 110819

*Email: xuzr@mail.neu.edu.cn

硫化氢 (H_2S) 是继一氧化氮、一氧化碳之后被发现的人体中第三种气体信号分子, 细胞内源性 H_2S 在调节离子通道、细胞凋亡、炎症、某些神经性疾病等生理病理过程中发挥着重要作用^[1]。为了更好地研究内源性 H_2S 在生理过程中的信号传导机制, 在单细胞水平上对内源性 H_2S 进行实时动态监测具有重要的意义。表面增强拉曼光谱 (SERS) 作为一种高灵敏度、无损的检测方法已被广泛用于细胞分析领域。本工作中, 我们设计并合成了一种金核-4-氰基苯硫酚-银壳 ($\text{Au}@4\text{-MBN}@Ag@PEG$) 纳米粒子, 以其为探针实现了高灵敏度、无背景 SERS 检测细胞内源性 H_2S 。 H_2S 和 $\text{Au}@4\text{-MBN}@Ag@PEG$ 纳米粒子的 Ag 壳层发生反应, 4-MBN 的信号随之降低。首先根据 4-MBN 分子 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键在 2234 cm^{-1} (位于细胞静默区) 的强度变化对溶液中 H_2S 含量进行了定量分析, NaHS 浓度在 50 nM - $500\text{ }\mu\text{M}$ 范围内呈现良好的线性关系, 检出限为 0.14 nM 。之后, 以半胱氨酸和高半胱氨酸作为硫源, 对比了正常 HepG2 细胞和胰岛素预处理的 HepG2 细胞生成 H_2S 的能力, 并用 $\text{Au}@4\text{-MBN}@Ag@PEG$ 纳米探针进行检测, 结果表明二者之间存在显著差异, 与文献报道的结果相符^[2], 表明该方法具有研究内源性 H_2S 信号传导机制的潜力。

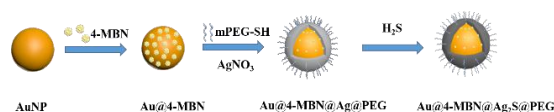


图1: $\text{Au}@4\text{-MBN}@Ag@PEG$ 制备与检测 H_2S 的示意图

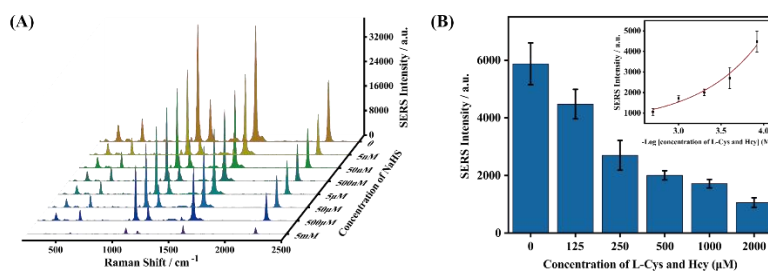


图2: (A) $\text{Au}@4\text{-MBN}@Ag@PEG$ 和不同浓度 NaHS 溶液反应后的 SERS 光谱图。(B) 正常 HepG2 细胞中加入不同浓度 L-Cys 和 Hcy 后 $\text{Au}@4\text{-MBN}@Ag@PEG$ 2234 cm^{-1} 特征峰强度变化趋势

关键词: 内源性硫化氢; 表面增强拉曼光谱; $\text{Au}@4\text{-MBN}@Ag@PEG$ 纳米探针; 无背景检测; 活细胞。

参考文献:

- [1] Paul, B. D.; Snyder, S. H. *Biochem. Pharmacol.* **2018**, *149*, 101.
 [2] Xiong, B.; Zhou, R.; Hao, J.; et al. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1708.

*基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21675020)

Enhanced Raman scattering on Lead Iodide Film

Lin Zhu, Hao Ma, Peng Li, Lin Guo and Bing Zhao*

State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, People's Republic of China.

*Email: zhaob@mail.jlu.edu.cn ; Phone : +86-431-85168473

As its inorganic skeleton, lead iodide (PbI_2) also represents a novel semiconductor substrate material that serves as either a complement or an alternative to conventional metal-based SERS. Here, for the first time, enhanced Raman scattering (ERS) of 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) adsorbed on PbI_2 film is observed. Compared with the normal Raman spectrum of BPE molecules, we find the B_u mode of the BPE molecule was selectively enhanced. We demonstrate that it involves a charge transfer (CT) resonance mechanism and takes place between the HOMO of BPE and the conduction band edge of PbI_2 .

Key words: Raman Charge-transfer lead iodide

The X-ray diffraction (XRD) pattern of PbI_2 are shown in Figure 1. The phases at 13.16, 39.18, and 52.95 are respectively assigned to the (001), (002), and (003) lattice planes of the hexagonal structure. Meanwhile, the PbI_2 film shows highly crystalline hexagonal structure oriented along [001] direction [PDF#070235].^[1]

Figure 2 shows the Raman spectra of (a) BPE powder (b) an BPE molecule adsorbed on the PbI_2 film under 633 nm laser excitation. It should be noted that the ERS spectra on PbI_2 display high similarity with the normal Raman scattering of BPE (Figure 2). The prediction of Herzberg-Teller is consistent with observed spectra where relative band intensity of peak at 651 cm^{-1} (B_u) and 1227 cm^{-1} (B_u) displays a large increase. It is also indicated that a charge transfer process occurs in the PbI_2 BPE system.^[2]

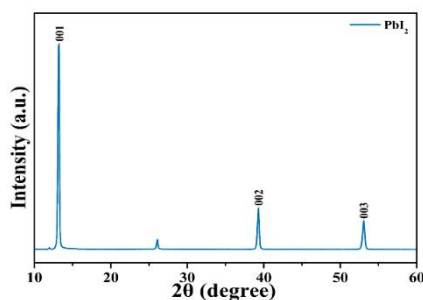


Figure 1. XRD pattern of PbI_2 .

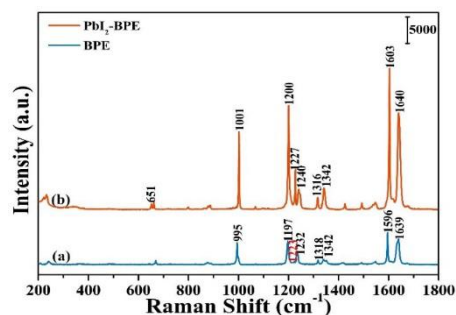


Figure 2. SERS spectra of BPE adsorbed on PbI_2 film (b) and normal

References

- [1]. Leal, D. A. A.; Krishnan, B.; Shaji, S.; Avellaneda, D. A., On the structure and physical properties of methyl ammonium lead iodide perovskite thin films by the two-step deposition method. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, 215, 137-147.
- [2]. Zhuang, Z.; Shi, X.; Chen, Y.; Zuo, M., Surface-enhanced Raman scattering of trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene on silver by theory calculations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2011**, 79 (5), 1593-9.

基于 MAPbCl₃ 钙钛矿单晶界面电荷转移的 SERS 增强机制研究

于治^{1*}, 郭春雷^{1,2}

¹ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林省长春市东南湖大路 3888 号, 130033

² 罗切斯特大学, 纽约州罗切斯特市, 14627

*Email: zhiyu@ciomp.ac.cn ;

有机无机杂化钙钛矿材料, 由于其具有较高的光吸收系数、长载流子扩散长度以及高载流子迁移率而被广泛的应用于光电领域的研究。基于钙钛矿材料的光电响应器件界面电荷转移过程则是影响其性能的关键因素。表面增强拉曼 (SERS) 光谱已发展成为一种有力的表面、界面分析技术。利用 SERS 光谱研究基于钙钛矿单晶材料所制备的光电器件的界面相互作用, 有助于我们更好的理解其界面电荷转移过程。

在此, 我们制备了 MAPbCl₃ 钙钛矿单晶材料, 并且, 通过化学吸附在其表面吸附一层 MPY 分子。图 1A 为吸附在钙钛矿单晶表面 MPY 分子的 SERS 光谱。我们观察到吸附在 MAPbCl₃ 单晶上的 MPY 分子的 Raman 信号在 532 nm 激光激发条件下被明显增强。(图 1A、B)。这主要是由于在钙钛矿单晶与 MPY 分子界面之间形成了新的电荷转移复合物, 其带隙宽度与 532 nm 激光能量最为匹配, 因此, 532 nm 激光能够诱导界面之间发生电荷转移, 促使吸附在钙钛矿表面的 MPY 分子信号大大增强。我们进一步利用 MPY 修饰的 MAPbCl₃ 钙钛矿单晶构筑了光电探测器件 (图 1C), 在 532 nm 激光照射下采集器件 I-V 曲线 (图 1D)。结果表明, MPY 改性后的 MAPbCl₃ 对 532 nm 光有明显的光电响应。本研究建立了 CT 共振增强拉曼光谱与钙钛矿材料光电子响应之间的相关性, 有利于利用 SERS 手段研究光电响应器件界面电荷转移过程。

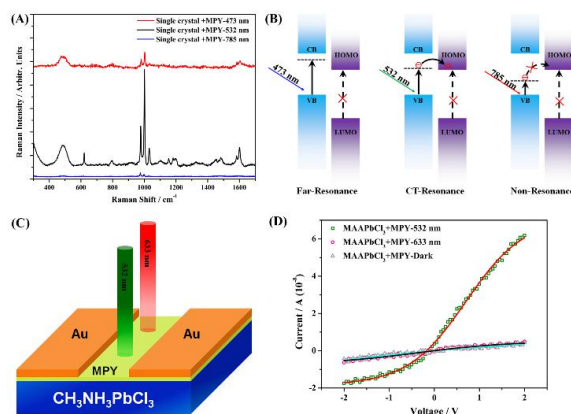


图1: 473 nm、532 nm、785 nm 激发线下MPYSERS光谱 (A) 及其电荷转移过程示意图 (B)。MPY修饰钙钛矿单晶光电探测器结构示意图 (C) 及其IV曲线 (D)。

关键词: 钙钛矿单晶; SERS; 电荷转移; 光电探测

参考文献:

- [1] Yu, Z.; Yu, W.; Xing, J.; Ganeev, R. A.; Xin, W.; Cheng, J.; Guo, C. *ACS Photonics*, **2018**, *5*, 1619.
- [2] Su, X.; Ma, H.; Wang, H.; Li, X.; Han, X.; Zhao, B. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2134

纳米金层级组装结构装载微流通路用于 SERS 监测催化反应[§]

汪晓安^{1,2}, 唐祥虎^{1,*}, 黄行九², 刘锦淮^{1,*}

¹ 中国科学院合肥智能机械研究所, 安徽合肥, 230031

² 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽合肥, 230601

*Email: jhliu@iim.ac.cn, tangxh2011@iim.ac.cn ;Phone/fax :+86-0551-65595607

近些年来, 随着各种纳米结构构筑方法的出现, 以及对可靠、可控的SERS活性基底的迫切需要, 借助于协同组合化学的研究思想, 针对应用需求设计和发展复杂或组合结构基底, 构筑层级或多级组装结构成为SERS基底研究的新起点。而在应用领域, 随着SERS技术的发展, 人们不再满足于SERS的应用只在检测方面有所体现, 人们更希望其能在其他方面崭露头角。比如, 催化反应是发生在催化剂表界面的反应, 而SERS是一种表界面效应, 且检测样品需求量小, 因此, 将SERS技术与表面科学进行交叉和相互渗透, 利用具有较高时空解析度的SERS技术去探索原位催化反应动力学是SERS拓展应用领域的一个重要发展方向。

本研究以含壳层保护内标分子纳米金层级组装结构为核心传感器件, 集成以微阀门、微型蠕动泵以及微流体混合器等多种功能性构件, 设计构筑了微流通路模块, 并以组装有纳米金层级组装结构的微环境内腔作为液膜支载体, 形成微型催化反应器, 同时利用组装体系的SERS增强效应, 发展了基于SERS技术监测液相中硝基苯类物质的催化反应过程, 如图1所示。该方法将进一步推动SERS技术在化学反应监测领域的实际应用。

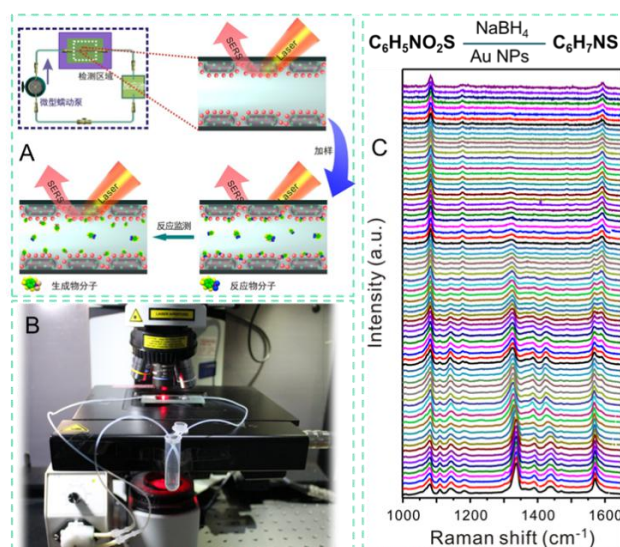


图1: 基于纳米金层级组装结构装载微流通路集成化设计及其用于实时监测催化反应 (A) 示意图、(B) 装置图及 (C) SERS光谱图。

关键词: 纳米金层级组装结构; 微流通路模块; SERS; 催化反应

参考文献:

- [1] Tang, X.; Cai, W.; Yang, L.; Liu, J., *Nanoscale* **2014**, 6 (15), 8612.
- [2] Liu, L.; Corma, A., *Chem. Rev.* **2018**, 118 (10), 4981.

[§]基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21505138 & 61875206)。

电化学针尖增强拉曼光谱技术原位表征钯金双金属表界面的偶联反应

冯慧姝, 苏海胜, 任斌*

厦门大学化学化工学院, 福建厦门, 361005

*Email: bren@xmu.edu.cn

在异相催化领域中碳-碳偶联反应是一类极其重要的反应, 而多组分催化剂由于其具有较高的活性和选择性, 已被广泛应用。虽然目前表征催化剂性能的手段非常多, 但依旧缺乏能够在纳米尺度上原位关联催化剂活性与其表面结构的技术。在此, 我们使用电化学表面增强拉曼光谱技术 (electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy, EC-SERS) 以及电化学针尖增强拉曼光谱技术 (electrochemical tip-enhanced Raman spectroscopy, EC-TERS), 原位的研究在钯金双金属表界面发生的不同催化行为。以对溴苯硫酚 (4-bromothiophenol, 4-BTP) 作为研究对象, 我们发现在EC-SERS实验中, 4-BTP可以在钯纳米粒子上可以发生 Suzuki-Miyaura反应, 而在金纳米粒子上则只是发生自偶联反应, 这两个过程我们都归结为热载流子诱导的过程。我们目前也开始用我们课题组发展的EC-TERS技术在Pd/Au(111)上对这两个界面上的不同催化行为进行原位高空间分辨率的表征, 并将催化剂的表面原子结构与其催化活性直接关联起来。该项工作目前还在开展中。

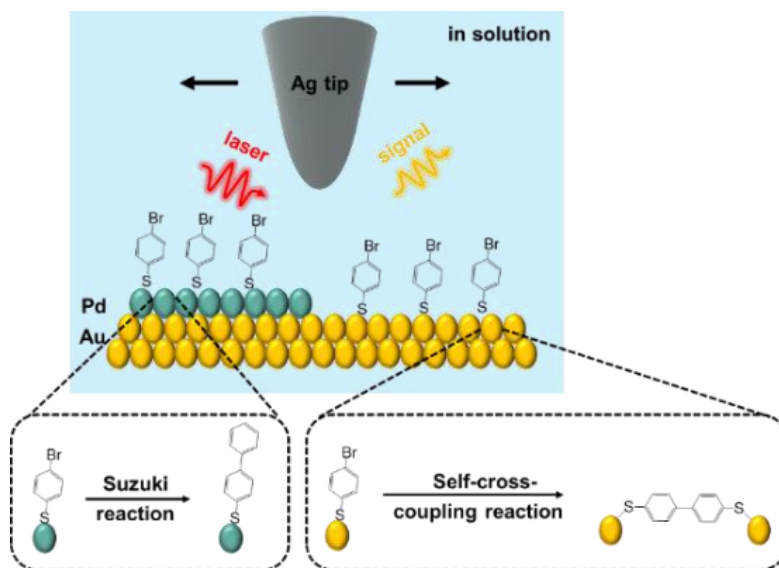


图1: 电化学针尖增强拉曼光谱研究对溴苯硫酚分子在钯金双金属表界面的不同催化行为。

关键词: 电化学针尖增强拉曼光谱; 钯金双金属; 偶联反应

参考文献:

- [1] Zhong, J. H.; Jin, X.; Meng, L.; Wang, X.; Su, H. S.; Yang, Z. L.; Williams, C. T.; Ren, B., *Nat Nanotechnol* **2017**, 12- , 132.
- [2] Zeng, Z. C.; Huang, S. C.; Wu, D. Y.; Meng, L. Y.; Li, M. H.; Huang, T. X.; Zhong, J. H.; Wang, X.; Yang, Z. L.; Ren, B., *J Am Chem Soc* **2015**, 137- , 11928.

调整负载有纳米线对的 T 型二聚体的光学响应以改善 SERS 和传感的性能

任梦珂¹, 王俊俏², 王俊俏^{1,*}, ...

¹ 郑州大学, 河南省郑州市高新区科学大道 100 号, 450001

² 郑州大学, 河南省郑州市高新区科学大道 100 号, 450001

*Email: junqiaowang@126.com ; Phone/fax : 13938215460

摘要正文: 近年来, 在等离激元的基础上提出了一系列结构被应用于表面增强拉曼基底、传感器、完美光吸收等方面。本篇文章提出了一种纳米天线对与T形二聚体相耦合的结构, 耦合之后它的消光光谱明显发生了劈裂形成了两种模式(亮模式和暗模式), 并且发现场增强效果十分明显。之后我们改变纳米天线对的长度参数, 观察其消光谱和场增强效果。最后通过计算得到在暗模式情况下场增强效果增强了346倍, 传感灵敏度更是高达1083nm/RIU, 在SERS和传感器方面都表现出良好的特性。

关键词: 等离激元; 传感器; SERS

参考文献:

- [1] Moskovits M . *J. Raman Spectrosc.* **2005**,36 ,485–96
- [2] MMayer K M.; Jason H H. *Chem. Rev.* **2011**,111 ,3828–57
- [3] Landy N I.; Sajuyigbe S.; Mock J J.; Smith D R.; Padilla W J . *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 207402
- [4] McFarland, A. D.; Young, M. A.; Dieringer, J. A.; VanDuyne, R. P. J. *Phys. Chem. B* 2005, 109,11279–11285.
- [5] Wang J Q; Fan C Z; Ding P; He J N;Cheng Y G;Hu W Q, Cai G W; Liang E J ;Xue Q Z. *Opt. Express* .2012,20 ,14871–8
- [6] LeRu, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. J. *Phys. Chem. C* 2007, 111, 13794–13803.
- [7] Hao F; Sonnefraud Y; Dorpe P V; Maier S A; Halas N J ; Nordlander P . *Nano Lett.* 2008, 8 ,3983–8
- [8] Chen J, Wang P, Chen C, Lu Y, Ming H and Zhan Q. *Opt. Express.* 2011, 19 ,5970–8
- [9] Zhang Z S, Yang Z J, Li J B, Hao Z H and Wang Q Q. *Phys. Lett.* 2011 98, 173111
- [10] Wang J Q, Liu X M, Li L, He J N, Fan C Z, Tian Y Z, Ding P, Chen D X, Xue Q Z and Liang E J. J. *Opt.* 2013, 15,105003

单根纳米线上激光偏振依赖的 表面等离子体驱动催化反应 SERS 研究

李泽¹, 王培杰^{1,*}

¹首都师范大学物理系, 北京市纳米光电子重点实验室, 北京 100048

*Email: pjwang@cnu.edu.cn

单根纳米线作为一种新型 SERS 基底, 具有高度重复性与高灵敏度^[1]。本文以代表性的一维纳米材料——纳米线作为 SERS 基底, 研究了单根纳米线上激光偏振方向依赖的表面等离子体驱动的分子催化反应。实验中, 利用纳米线的各个位点的均匀性和初始条件的等价性, 通过纳米线上的不同位点对于反应分子的 SERS 信号降解进行补偿, 并保障不同角度反应的初始条件的均一性, 利用 SERS 光谱来获得激光偏振与纳米线轴线夹角变化时的分子催化反应效率监控。实验结果显示, 反应物与生成物的 SERS 信号对纳米线的长轴与激光偏振方向的夹角 θ 极其敏感。当激光偏振方向与纳米线长轴方向垂直时, SERS 信号被局域表面等离子体 (LSPR) 增强, 由等离子体衰退产生的热电子驱动的催化反应效率显著提高。我们利用 FDTD 数值模拟了单根纳米线随着激发光偏振变化时的电磁场分布, 进一步揭示了纳米线与基底形成的腔模的激发是问题的关键, 如图 1 所示。进一步, 我们利用暗场显微镜获得了单根纳米线的暗场散射光谱, 如图 2 所示, 随着偏振角度的变化, 纳米线局域等离子体共振峰也逐渐增强。由此研究表明, 我们可以利用 SERS 光谱技术监控纳米线上不同激光偏振下的催化反应, 为精细调控表面等离子体驱动的催化反应提供了新的控制方法。

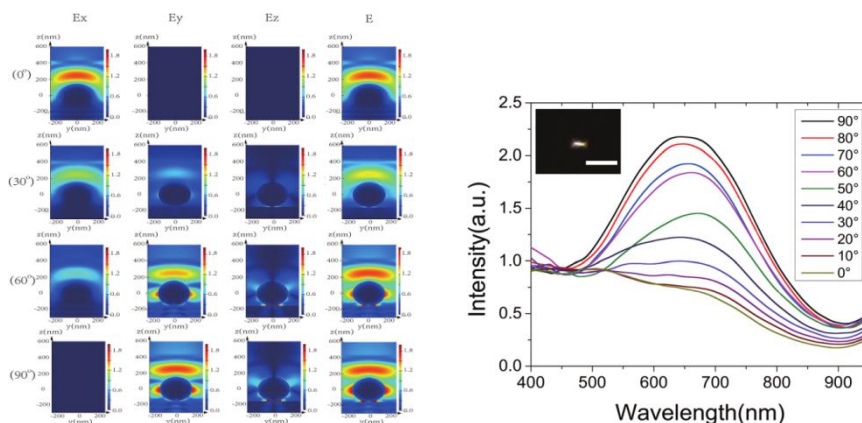


图 1: 左图是 FDTD 模拟的纳米线偏振依赖的电磁场分布; 右图是单根纳米线偏振依赖的暗场散射光谱图。

关键词: 偏振; 等离子体; SERS; 热电子

参考文献:

[1] Li, Z.; Gao, YN.; Zhang, LS.; Fang, Y. *Nanoscale*. **2018**, *10*, 18720.

原位电化学暗场光谱监测单粒子氧还原过程

孙娟娟, 胡树, 任斌*

厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005

*Email: bren@xmu.edu.cn ; Phone/fax : 0592-2181906

纳米粒子由于其独特的物理化学性质在催化及能源领域受到广泛关注。不同形貌及组成的粒子具有不同的催化活性。然而通过传统的表征方法获得的是大量催化剂粒子的平均信息, 粒子的异质性以及表面的聚集状态都将显著影响其催化性能, 因此实现单粒子尺度的表征则可能获得明确的构效关系, 避免复杂的扩散行为对其行为的影响。我们组近期发展的原位暗场电化学技术则可以通过暗场散射谱实现单颗粒的高灵敏表征, 因为粒子的形貌组成, 电荷密度及介电环境的变化均可引起散射谱明显。我们通过散射谱表征在 0.1 M NaOH 溶液中单个 Au 纳米棒的氧还原过程。如图 1A 所示, 当电位从 0 V 阶跃到 -0.7 V (vs SCE) 时, 散射谱峰蓝移, 电位回到 0 V 时, 谱峰红移。这与 Mulvaney 课题组所观察到的现象类似, 但他们将此现象归因于电荷注入的影响¹。而我们通过统计电位为 -0.7 V 时, 不同粒子在不同 O₂ 浓度下的峰位移量 (图 1B), 发现高氧气浓度下其峰位置蓝移明显增大, 因此我们认为负电位区间的谱峰变化更有可能来源于氧还原过程。由于氧还原中间体的寿命短覆盖度低, 因此对中间体的表征一直较为困难, 而暗场光谱虽然不能直接得到物种的指纹信息, 但其检测灵敏度高, 即使是微量物种的吸附均可引起谱峰明显的变化。我们进一步研究反应电位下谱峰的精细变化 (图 1C), 发现谱峰先发生明显蓝移, 根据文献拉曼光谱的实验结果², 我们认为这是由于超氧物种的吸附引起。接着谱峰逐渐蓝移, 这可能是由于某含氧物种的累积。最终, 峰位置达到稳定, 而此时半峰宽发生不可逆的展宽, 这可能是由于物种吸附导致了金表面重构。因此通过单粒子尺度的表征可以区分不同过程的影响, 并且与其他手段相结合实现氧还原中间体的表征, 最终帮助对反应机理的理解。

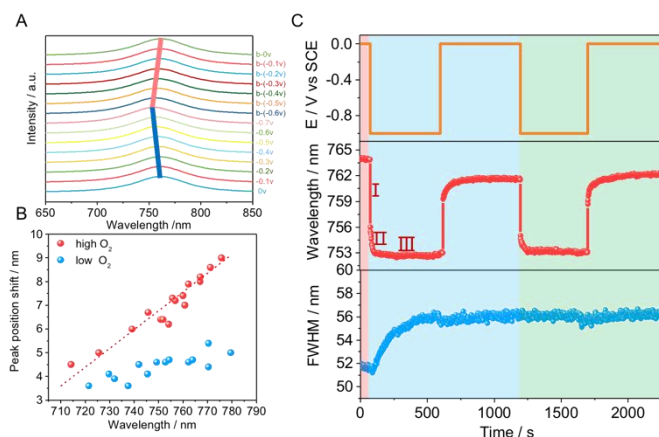


图 1: 原位电化学暗场光谱监测单个金纳米棒粒子在 0.1 M NaOH 溶液中的氧还原过程

关键词: 氧还原; 暗场散射谱; 单粒子

参考文献:

- [1] Novo, C., Funston, A. M., Gooding, A. K., & Mulvaney, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 41,14664.
- [2] Dong, J. C., et al., *Nature energy*, **2019**, 4, 60.

细胞线粒体原位和非原位表面增强拉曼光谱(SERS)分析

岳静¹, 申燕婷¹, 梁丽佳¹, 丛丽丽¹, 关鑫², 徐抒平^{1,*}, 施维³,

梁重阳^{2,*}, 徐蔚青¹

¹ 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 理论化学研究所, 吉林, 长春 130012

² 吉林大学, 再生医学科学研究所, 吉林, 长春, 130021

³ 吉林大学, 分子酶学工程教育部重点实验室, 吉林, 长春 130012

*Email: xusp@jlu.edu.cn; Fax: 0431-85193421

作为细胞的“动力源”，线粒体是细胞有氧呼吸的主要场所，它在许多重要的细胞功能中发挥着至关重要的作用，线粒体功能障碍的后果可能导致广泛的紊乱和疾病^[1]。传统线粒体相关的细胞生物学方法总是需要对细胞器进行分离提取生物成分，然后进行结构分析和定量分析。在本研究中，从光谱指纹特征来评估基于分离提取的方法的可行性和可靠性。采用表面增强拉曼散射光谱(SERS)技术，在线粒体靶向纳米探针的辅助下，研究了癌细胞(HepG2和MCF-7细胞)原位线粒体的分子信息，并与非原位方法进行了比较。我们相信，这项研究将为不同研究目的的分析方法选择提供有价值的参考。

本研究受国家自然科学基金（编号为：21873039、21573087、21573092）资助。

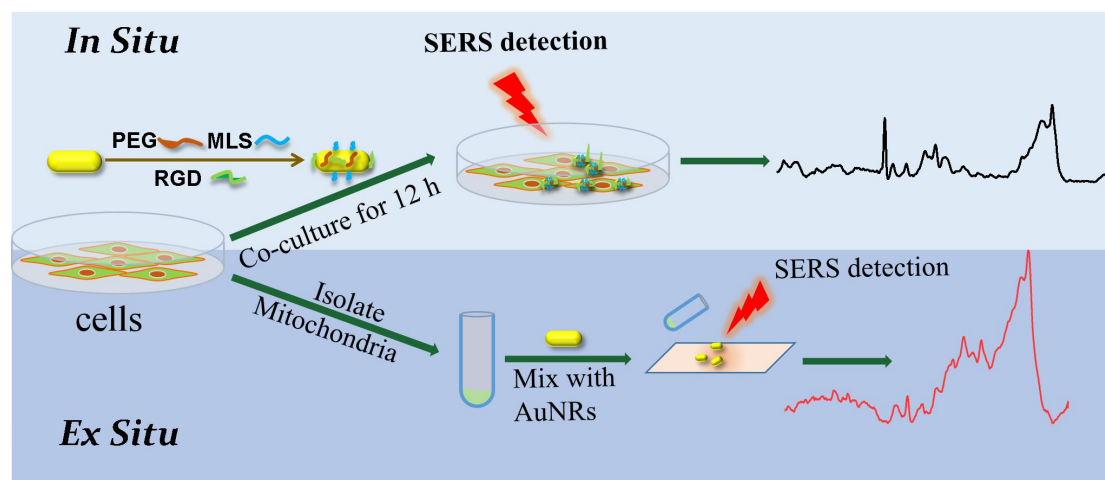


图1: 线粒体原位和原位外SERS检测的示意图

关键词: SERS; 线粒体; 原位; 非原位

参考文献:

[1] Galluzzi, L.; Kepp, O.; Trojel-Hansen, C.; Kroemer, G. *Circ. Res.* **2012**, *111*, 1198.

[2] Aebersold, R.; Mann, M., *Nature*, **2016**, *537*, 347.

Design and Fabrication of Nanoporous Gold structures for Surface-Enhanced Raman Scattering

Jinglin Huang*, Kai Du, Zhibing He, Xiaoshan He

Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang
621900, China

E-mail: jinglinhuang04@163.com

In recent years, surface-enhanced Raman scattering (SERS) has attracted researchers' attentions in both theoretical and experimental aspects because of its unique abilities for molecular detection and identification.[1] One of the major challenges for SERS studies lies in the substrate design and fabrication aspect: creating SERS substrates with high Raman enhancement, stability, uniformity and reproducibility, especially using simple and inexpensive method.[2] Based on this requirement, a variety of SERS substrates have been reported, such as nonuniform substrates prepared by electrochemical oxidation and reduction cycles, nanoparticle sols with large size distributions prepared by wet chemical synthesis, nanoparticles with controlled shape and size prepared by chemical synthesis methods and surface nanostructures with defined shape, size, and interparticle spacing prepared by template, self-assembly, or lithography methods.[3] However, most of the existing SERS substrates still cannot meet the practical applications. Therefore, the study of SERS substrates with more excellent properties is still on the way. Here, we report three types of gold nanostructures that possess excellent SERS properties: (1) Gradient nanoporous gold (GNPG) with gradient ligament and pore structures along the thickness direction has ~10 times higher enhancement factor (EF) than conventional nanoporous gold (NPG). (2) Island-like nanoporous gold (INPG) with uniform distributed isolated gold island structures has above 10 times EF than NPG. (3) Nanoporous gold film over nanosphere (NPGFON) with a nanoporous gold half-dome array structure has ~12 times EF than conventional gold film over nanosphere (AuFON) structure. The basic enhancement mechanisms of these three types of gold SERS substrates are carefully studied. We expect our works can make some improvements for the practical applications of SERS.

Key words: SERS, nanoporous gold, structure design, FDTD

Reference

- [1] S.-Y. Ding, J. Yi, J.-F. Li, B. Ren, D.-Y. Wu, R. Panneerselvam, Z.-Q. Tian, "Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials", *Nature Reviews Materials*, vol. 1, 2016, pp. 16021.
- [2] H.K. Lee, Y.H. Lee, C.S.L. Koh, G.C. Phan-Quang, X. Han, C.L. Lay, H.Y.F. Sim, Y.C. Kao, Q. An, X.Y. Ling, "Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials", *Chem. Soc. Rev.*, vol.48, 2019, pp. 731-756.
- [3] X.M. Lin, Y. Cui, Y.H. Xu, B. Ren, Z.Q. Tian, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: substrate-related issues", *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 394, 2009, pp. 1729-1745.

固-液界面主客体组装行为的 SERS 研究

陈甘雨¹, 孙轶斌¹, 刘国坤^{1*}, 曹晓宇^{1*}, 田中群^{1*}¹厦门大学化学化工学院, 中国厦门, 361102

*Email: zqtian@xmu.edu.cn; Phone/fax : 0592-2186979

葫芦[n]脲(cucurbituril CB[n])是由n个胍单元组成的穴状分子, 其结构高度对称、具有疏水空腔、腔口由多个羰基环绕, 可通过离子-偶极、亲疏水作用力、偶极-偶极等多重非共价键与客体分子组装, 在催化、载药、纳米技术等多个领域有所研究和应用。^[1]比如在表面增强拉曼光谱(SERS)领域, CB[n]可作为桥梁将金纳米粒子连接形成SERS热点, 进而通过主客体相互作用将待测目标物选择性拉进该热点而进行高灵敏检测。^[2]均相溶液中的主客体组装机理研究已相对成熟, 但能否直接用于解释固-液界面主客体组装行为有待商榷。本研究通过调控主客体分子浓度, 以甲基紫精SERS谱峰为探针, 考察了以CB[7]为主体、甲基紫精(MV2I)为客体的主客体体系在Au纳米粒子表面的组装行为, 首次提出如图1所示的固-液界面上主客体组装机理。

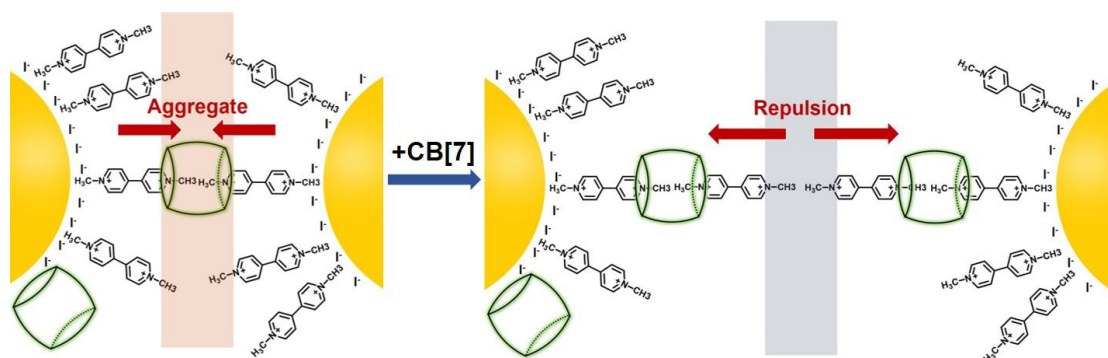


图1: CB[7]和MV2I在纳米粒子-溶液界面的组装模型示意图

关键词: 葫芦[7]脲; 固液界面; 主客体组装; 表面增强拉曼光谱

参考文献:

- [1] Barrow, S. J.; Kasera, S.; Rowland, M. J.; del Barrio, J.; Scherman, O. A. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12320.
- [2] Kasera, S.; Biedermann, F.; Baumberg, J. J.; Scherman, O. A.; Mahajan, S. *Nano. Lett.* **2012**, *12*, 5924.

利用拉曼光谱研究晶核剂在玻璃析晶过程中的作用

张宇轩¹, 欧阳顺利^{1,*}, 李保卫¹

¹ 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用省部共建国家重点实验室, 内蒙古包头市, 014010

*Email: ouyangshunli@imust.cn; Phone/fax: 13847267569

微晶玻璃是将特定组分的玻璃进行一定的核化晶化热处理得到的。在微晶玻璃的制备过程中, 晶核剂起到了十分重要的作用。从热力学角度看, 玻璃热力学能高于同组分的晶体的热力学能, 因此在熔体冷却过程中必然导致析晶。在核化热处理的过程中玻璃会在高场强离子的作用下会导致离子迁移然后发生分相, 在这个过程中必然会发生硅氧网络的破坏, 如图1所示。可以发现原本含有四个桥氧键的 Q^4 与含有两个桥氧键的 Q^2 转变为了含有三个桥氧键的 Q^3 与含有一个桥氧键的 Q^1 。可以发现整个硅氧网络的聚合程度降低, 形成异质成核点诱导析晶。形成稳定的晶核或者界面后, 经过晶化温度热处理, 在适当的过冷度和饱和度条件下, 同体重的原子或者原子团向晶核或者界面处迁移, 到达适当的生长位置使晶体长大。

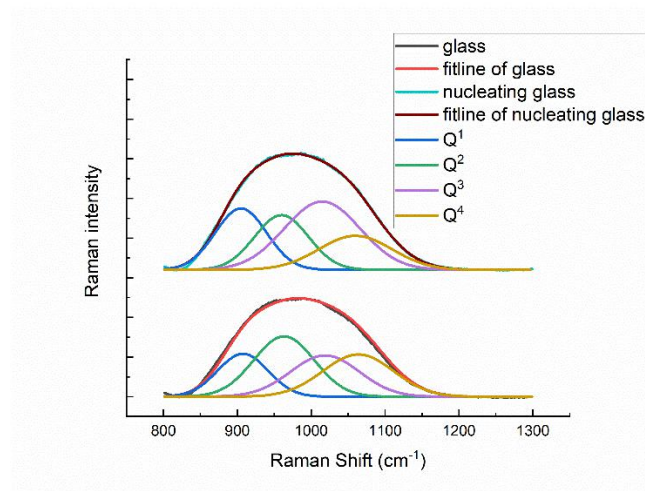


图1: 玻璃与与核化玻璃的拉曼光谱去基线分峰处理

关键词: 拉曼光谱; 微晶玻璃; 晶核剂; 硅氧网络

基金项目: 国家自然科学基金(11964025,11564031,51774189);内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”(No.NJYT-17-B10);内蒙古自治区自然科学基金(2018MS05033)

参考文献:

- [1] Ouyang, S.; Zhang, Y.; Chen, Y.; et al. *Scientific Reports* **2019**, 9, 1964.
- [2] Colomban P.; Tournie A.; Bellot-Gurlet L.; *J Raman Spectrosc.* **2006**, 37, 841-852.

放射性铀酰的表面增强拉曼光谱检测及其电荷转移增强机理

姜交来, 王少飞, 廖俊生*

中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳, 621907

*Email: jjl_63147@163.com ; jshliao711@163.com

铀作为一种难以替代的核材料, 被大量的用于核能发电和国防军事工业中, 为国计民生和国家安全作出了许多贡献。然而核燃料循环过程中所产生的放射性核废料也给人类健康带来了严重的威胁。发展铀酰离子 (UO_2^{2+}) 的快速检测方法将会提高核应急响应速度, 为突发状况下人类生命安全保驾护航。表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术具有单分子的检测灵敏度和响应迅速的优点 [1], 成为快速分析铀酰的最佳选择。通过对SERS基底的设计, 我们建立了从微摩尔到纳摩尔量级铀酰的快速分析方法[2-4]。然而, SERS检测中, $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 的对称伸缩振动散射出现宽化和多重化, 峰位也大幅度向低波数偏移 (最大时达到 170 cm^{-1})。这种现象在SERS检测中十分少见, 同时也为SERS化学增强机理研究提供了一个很好的例子。我们通过多个实验设计与论证, 提出SERS检测过程中存在等离子体催化铀酰 (UO_2^{2+}) 还原为五价铀酰 (UO_2^+) 的电荷转移增强机理, 对他们的物理吸附和化学吸附峰位归属进行了指认, 很好的解释了实验中所观察到的多重拉曼峰和峰强变化等现象。

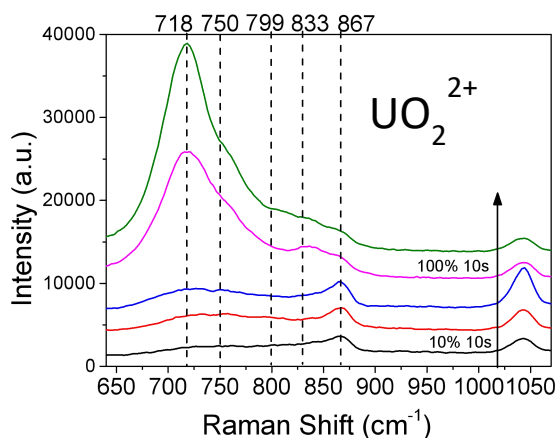


图1: 粗糙化银电极表面 $10^{-3}\text{ M UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的Raman光谱, 532 nm, 同一点连续采集。

关键词: SERS; 铀酰; 电荷转移增强; 银纳米棒; 胶带

参考文献:

- [1] Jiang, J.; Zou, S.; Ma, L.; et al. ACS Appl. Mater. Interfaces. **2018**, 10, 9129.
- [2] Jiang, J.; Ma, L.; Chen, J.; et al. Microchim. Acta **2017**, 184, 2775.
- [3] Jiang, J.; Wang, S.; Deng, H.; et al. R. Soc. open sci., **2018**, 5, 181099.
- [4] Jiang, J.; Zhao, F.; Shi S.; et al. ACS Omega, **2019**, Accept.

极端行星环境下矿物就位 Raman 光谱表征研究

武中臣^{1*}, 郭恺琛¹, 凌宗成¹, 朱香平², 刘长卿¹, 刘莉¹

¹ 山东大学空间科学研究院及山东省光学天文与日地空间环境重点实验室, 威海 264209

² 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710000

*Email: z.c.wu@sdu.edu.cn ; Phone/fax : 18660782376

Raman光谱是行星表面物质探测的强有力工具, 它可以快速、远距离获取矿物微区分子振动和结构的信息, 甚至可以对有机和非有机形式的碳进行识别分析^[1]。Raman为地外行星表面矿物分析与生命信息探测提供重要技术支持。目前, Raman光谱或Raman与LIBS(激光诱导击穿光谱仪)、荧光光谱联用系统, 被看作是对类地行星包括月球的表面物质进行探测表征的下一代基础性光谱学载荷^[2]。2020年NASA的Mars2020和ESA的Exo-Mars火星探测任务都将首次搭载Raman载荷进行火星表面巡视探测。

行星探测是国际研究热点, 每一次进展都在突破人类对地外行星的认识。在国际行星探测领域, Raman在陨石研究、矿物相鉴别分析、星载仪器开发方面有较强的研究报道。但国内相关研究却鲜见报道。近年来, 我国成功开展了嫦娥一号至四号月球探测任务并将于2020年实施首次火星探测任务。Raman光谱应该在中国的地外行星探测中发挥重要作用^[3]。

山东大学搭建了行星环境模拟系统并将其与光纤Raman、近红外(NIR)反射光谱和LIBS光谱系统耦合在一起, 逐步开展了低气压、低温等极端行星条件下的矿物多光谱联合表征的相关工作^[4], 为国内外行星探测任务的光谱解译提供了借鉴。

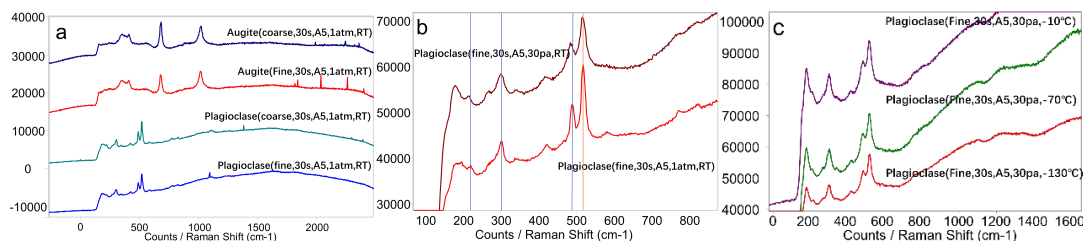


图1: 矿物样品在不同条件下的拉曼信号

图1分别研究了普通辉石和斜长石两种矿物粉末样品粒径大小、颜色, 以及低气压、低温对Raman光谱的影响。由图可知, 粗粒样品的信号强于细粒样品, 浅色样品的信号要强于深色样品; 低气压下, 粉末样品因在抽气过程中样品状态发生改变导致了Raman光谱出现基线降低, 峰强度降低, 峰展宽变大, 峰趋向于矮胖, 谱线向波数减小方向移动等现象; 随着温度降低, Raman基线下降, 峰强度也有所下降, 峰宽变窄。

关键词: Raman; 行星环境模拟; 行星探测

参考文献:

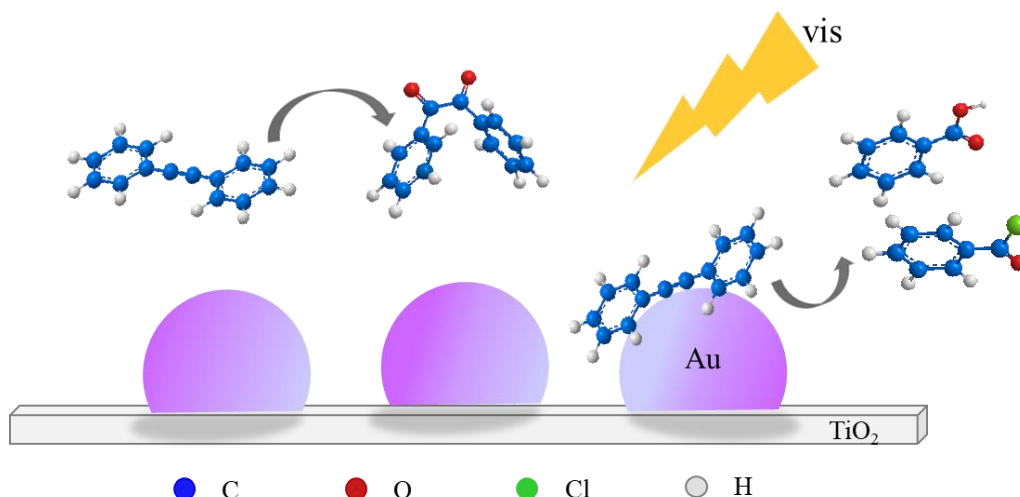
- [1] Wang Alian, Haskin Larry A, et al. Development of the Mars microbeam Raman spectrometer (MMRS)[J]. JGR. 2003, doi:10.1029/2002JE001902
- [2] Rull Fernando and Martinez-Frias Jesus. Raman spectroscopy goes to Mars[J]. Spectrosc. Eur., 2006, 18(1): 18-21
- [3] 凌宗成, 张江, 武中臣, 刘建忠. 激光拉曼光谱技术在深空探测中的应用. 高校地质学报. 2013, 19, 615-616.
- [4] Zhongchen Wu*, Alian Wang, Zongcheng Ling. Spectroscopic Study of Perchlorates and Other Oxygen Chlorides in a Martian Environmental Chamber. EPSL. 2016, 452, 123-132

可见光催化二苯乙炔 C≡C 活化的 SERS 研究

李冉¹ 谢微^{1*}¹ 先进能源材料化学教育部重点实验室, 南开大学化学学院, 天津, 300071

*Email: wei.xie@nankai.edu.cn

贵金属纳米粒子具有等离激元活性, 是可见光向化学能转化的重要媒介, 同时也是表面增强拉曼散射 (SERS) 的基底材料。SERS 以其灵敏度高、准确性高的特点被广泛用于监测贵金属纳米粒子表界面的催化反应。这里我们将金纳米粒子 (Au NPs) 负载于 TiO₂ (P25) 上, 以六水合三氯化铁 (FeCl₃·6H₂O) 为氧化剂, 在可见光下催化二苯乙炔的氧化。我们发现在没有 Au 和只用 TiO₂ 时, 反应的主要产物为苯偶酰; 当以 Au/TiO₂ 作为催化剂时, 产物混合物中断键产物苯甲酸和苯甲酰氯的比例显著提高。用金纳米粒子作为 SERS 基底来检测这个反应, 发现没有苯偶酰的生成, 唯一产物是苯甲酸, 表明在金纳米粒子表面的分子会被直接氧化断键。这种现象的机理可能是二苯乙炔分子吸附在金纳米粒子表面, 在可见光照射下激活 C≡C 并直接诱导其断裂, 从而改变产物的比例。本实验是通过 SERS 研究贵金属纳米粒子光催化反应路径的一次探索。

图 1: Au/TiO₂ 在可见光的条件下催化二苯乙炔的氧化反应

关键词: 金纳米粒子 (Au NPs); 表面增强拉曼光谱 (SERS); 二苯乙炔的氧化; 反应路径的改变

参考文献:

- [1] Erandi Peiris; Sarina Sarina; Eric R. Wacławik; Godwin A. Ayoko; Han, P. F.; Jia, J. F.; Zhu, H. Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, DOI: 10.1002/anie.201904452.
 [2] Stephan Enthaler. *ChemCatChem*, **2011**, 3, 1929.

SHINERS 拉曼光谱原位研究苯甲醇选择性氧化反应构效关系

崖瀚珑¹, 魏杰², 张华³, 李剑锋^{1,*}

厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn

利用原位表征技术在分子水平上理解催化剂结构与性能间的关系对开发高效催化剂具有重要意义。表面增强拉曼光谱 (SERS) 具有极高的表面灵敏度, 可提供丰富的结构信息, 在多相催化原位研究中具有广阔的应用前景。然而, 长期研究表明, SERS仅能用于 Au、Ag、Cu等少数金属粗糙表面 (或特定纳米结构), 而难以用于 Pt、Pd、Ru等催化中常用的纳米催化剂。因此, SERS应用于实际催化研究中仍然是一个巨大的挑战。

本文结合我们课题组发明的壳隔离纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS)^{1,2}, 发展了一种利用拉曼光谱原位研究纳米催化反应过程与机理的新策略, 并实现了苯甲醇选择性氧化中构效关系的研究。如图1所示, 首先构筑 Au膜/SiO₂/纳米催化剂/壳层隔绝纳米粒子 (SHINs) 多层结构 (SHINERS-gap结构), 利用壳层隔绝纳米粒子作为拉曼信号放大器, 显著增强纳米催化剂表面吸附物种的拉曼信号, 从而实现其表面反应过程的原位研究³。在此基础上, 我们对 Au@Pd核壳型纳米催化剂表面苯甲醇选择性氧化反应构效关系进行了研究。活性测试结果表明, 相比于纯 Pd, Au@Pd核壳型纳米催化剂在苯甲醇选择性氧化反应中表现出优异的活性, 且其活性随着 Pd壳层厚度的增加呈现先增高后降低的规律。结合原位 SHINERS与 XPS等表征技术, 我们发现这是因为 Au内核对 Pd壳层的拉伸应力作用, 促进了氧气在催化剂表面的有效活化。该研究表明 SHINERS拉曼光谱可用于多相催化反应机理与构效关系的研究, 为多相催化研究提供了一种新的思路与策略。



图 1. 用于纳米催化反应原位研究的 SHINERS-gap 结构示意图

参考文献:

- [1] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* **2010**, 464, 392-395.
- [2] Zhang, H.; Wang, C.; Sun, H. L.; Fu, G.; Chen, S.; Zhang, Y. J.; Chen, B. H.; Anema, J. R.; Yang, Z. L.; Li, J. F.; Tian, Z. Q., *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15447-15455.
- [3] Wei, J.; Zhang, Y. J.; Qin, S. N.; Yang, W.; Zhang, H.; Yang, Z.; Tian, Z. Q.; Li, J. F., *Chem. Commun.* **2019**, DOI: 10.1039/C9CC02639H.

基于 MXene 材料的 SERS 基底的制备及应用

刘荣阳, 姜丽*

中国计量大学光学与电子科技学院, 浙江杭州, 310018

*E-mail:lijiang@cjlue.edu.cn

表面增强拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering), 具有很高的灵敏度、光谱峰带宽窄、携带分子指纹信息、基底样式灵活、检测方法简便等特点, 被广泛用于医学、环境、食品安全等领域。SERS 的增强效果受基底材料的种类及性质的影响。目前为止, 已经有很多的基于不同的材料的 SERS 基底被研究, 如基于 Ag 纳米颗粒、Au 纳米材料、石墨烯等的硅片、玻璃基底等。但基底还不同程度的存在着均匀性、重复性、增强高效性等问题。

MXene 是一种类石墨烯的新型二维层状材料^[1], 因其独特的物理和化学性质而被广泛研究。MXene 具有优异的光学性能, 在可见光区具有局域表面等离子体共振效应^[2], 有大的比表面积和亲水性, 用于 SERS 基底能够增强基底的均匀重复性能。

本文使用盐酸-氟化锂, 刻蚀分层 Ti_3AlC_2 , 获得 Ti_3C_2 少层材料, 通过浸泡法将 Ti_3C_2 材料附着在纸基上获得基于 MXene- Ti_3C_2 的新型 SERS 纸基底, 所制备的基底对染料分子有很好的拉曼信号增强效果。本基底制作成本低, 易于运输携带, 可以在 SERS 领域有很好的应用前景。

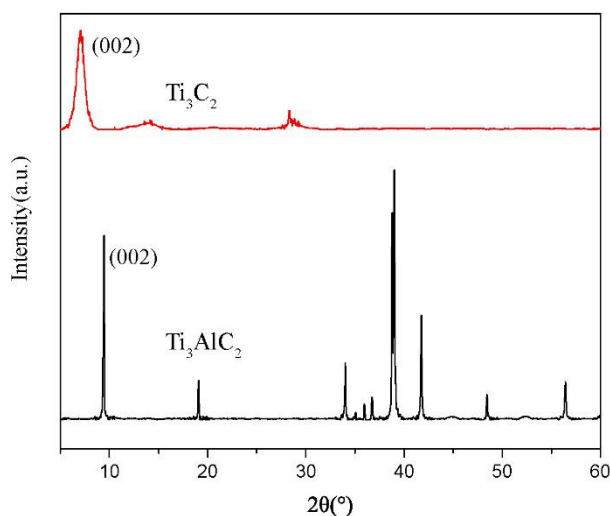


图1 Ti_3C_2 和 Ti_3AlC_2 的 XRD 图

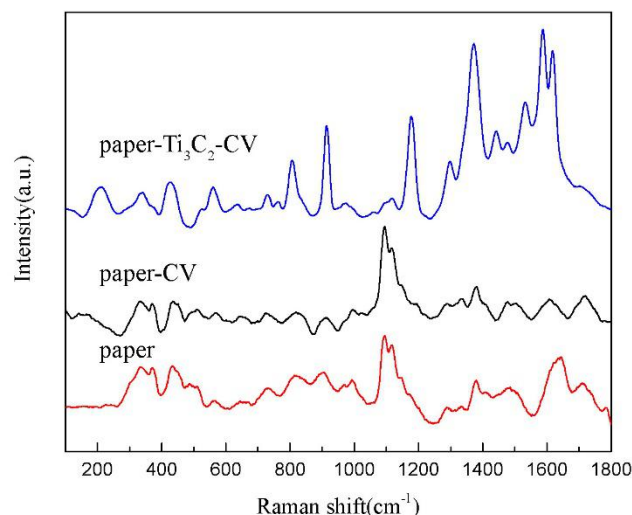


图2 不同基底上 10^{-6}M 结晶紫 (CV) 的 SERS 光谱图, 从上到下依次是 Ti_3C_2 -纸基底, 纸, 纸本身的拉曼光谱图

关键词: MXene; Ti_3C_2 ; SERS 基底

参考文献:

- [1] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J. et al. *Advanced Materials*. 2011, 23, 37, 4248.
- [2] Satheeshkumar, E.; Makaryan, T.; Melikyan, A.; Minassian, H. et al. *Scientific reports*. 2016, 6, 32049.

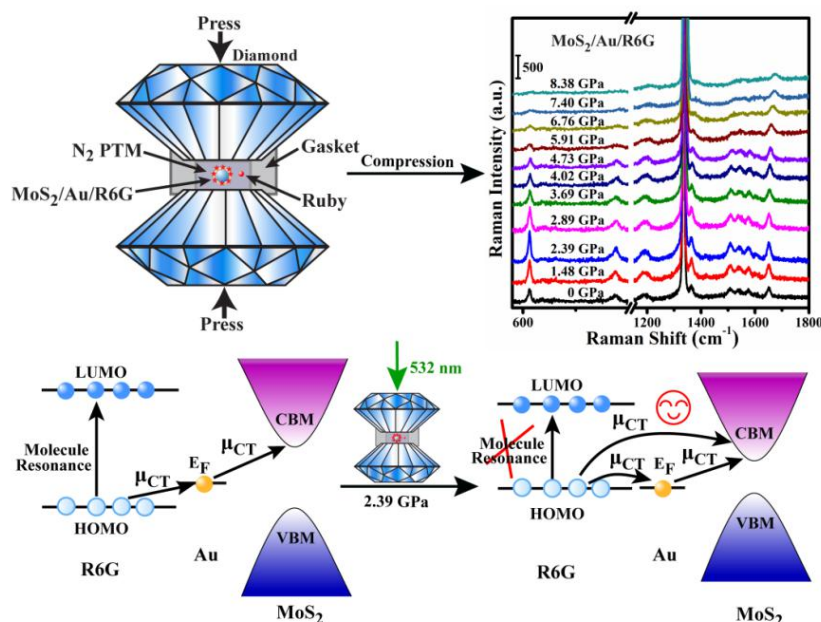
压力诱导 MoS₂/Au/R6G 体系的 SERS 增强

孙欢欢, 姚明光*, 刘冰冰*

吉林大学超硬材料国家重点实验室, 物理学院, 吉林长春, 130012

*Email: yaomg@jlu.edu.cn, liubb@jlu.edu.cn

摘要: 表面增强拉曼散射(SERS)作为一超高灵敏度的检测技术, 已经在食品安全、医学诊断、化学催化和环境污染检测等方面得到了广泛的研究[1]。由于高压下纳米颗粒易于聚集且SERS基底与探针分子之间的相互作用机制比较复杂, 因此目前对压力诱导SERS增强的研究相对较少[2]。最近, 我们设计了一个MoS₂/Au/R6G复合体系, 有效地结合了电荷转移增强机理和局域表面等离子体共振增强机理来研究高压下的SERS增强。纯R6G分子在0-15GPa范围内拉曼信号呈现单调下降的趋势, 而吸附在MoS₂/Au基底上的R6G分子在2.39 GPa出现拉曼显著增强, 此时对应的电荷转移度最大。这是由于压力诱导MoS₂带隙及R6G分子的HOMO和LUMO能量差减小, 当R6G的HOMO与金的费米能级相同时, MoS₂/Au/R6G体系界面形成的电荷转移度达到最高值, 对应的SERS信号最强。与MoS₂/R6G体系相比较而言, 金的修饰可能引起了两步电荷转移过程, 且局域表面等离子体共振对SERS也做出贡献。该结果对压力下SERS增强机理提出了新的见解, 为高压下提高拉曼信号提供了可行的思路。

图1: 压力诱导MoS₂/Au/R6G体系SERS增强及电荷转移机理图

关键词: 高压; SERS增强; 电荷转移

参考文献:

- [1] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* **2010**, 464, 392.
- [2] Fu, Y. X.; Dlott, D. D. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 6373.

等离激元与电荷转移耦合增强拉曼效应的研究

侯翔宇¹, 邱腾^{1,*}

¹ 东南大学物理学院, 南京, 211189

*Email: tqiu@seu.edu.cn

摘要正文: 过渡金属氧化物作为表面增强拉曼散射 (SERS) 衬底已经被广泛报道, 光致诱导电荷转移过程被认为是其增强的重要机制¹, 并且在形成纳米结构化后可以引入等离激元机制², 从而进一步提高 SERS 活性。然而这两种机制间的关联尚不清楚, 因此我们利用阳极氧化铝模板结合氢气退火工艺, 制备了同时拥有这两种机制的氧化钨半导体纳米阵列。通过设计双开关模型, 量化说明等离激元可以耦合增强电荷转移过程, 从而提高基底的 SERS 活性。

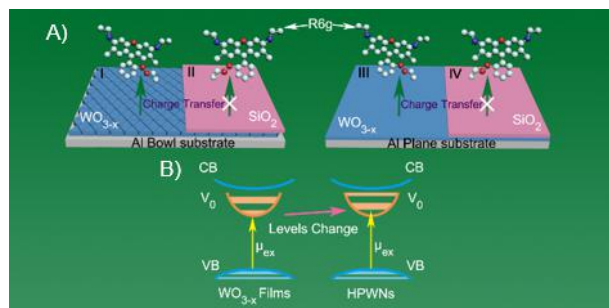


图1: 等离激元耦合增强电荷转移过程。A) 双开关模型示意图; B) 等离激元耦合增强电荷转移过程能带示意图。

关键词: 表面增强拉曼散射; 电荷转移; 等离激元; 氧化钨半导体

参考文献:

- [1] Cong, S.; Yuan, Y.; Chen, Z.; Hou, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7800.
- [2] Balitskii, O.; Moszynski, D.; Abbas, Z. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59050–59054.

表面增强拉曼光谱法联合分子动力学模拟研究小分子及其 适配体间的相互作用

崔晓林¹ 陆峰^{1*}

海军军医大学药学院 上海市杨浦区国和路 325 号 200433

*Email: fenglufeng@hotmail.com; Phone/fax: 021-81871260

摘要：表面增强拉曼光谱法（SERS）因其快速、灵敏度高等优点近年来受到了人们的广泛关注。作为一种振动光谱技术，它能够提供待测物质详细的指纹图谱。其独特的纳米等离子体共振效应可以使检测到的信号增强 10^6 倍以上，为生物医药领域内检测核酸、蛋白质、药物分子等提供了强有力的工具，也成为研究分子间相互作用的热门选择。虽然分子间相互作用可以通过传统的 SERS 技术直接进行检测，分子发生作用前后的变化可以直接体现在 SERS 谱图上，但一般很难对图谱发生变化的分子机制进行解释。分子动力学（MD）模拟的引入可以弥补这方面的不足。它主要是利用计算机软件，依靠牛顿力学的基本原理，模拟分子间的相互作用和运动变化。它可以准确预测分子间的结合模式和结合能力，直观地展现分子发生相互作用的动态过程。通过 MD 模拟观察分子发生改变的位点，结合 SERS 谱图变化，对分子相互作用进行解释。本实验以小分子茶碱和其适配体 RNA 相互作用为例，验证该联合方法的可靠性。我们将适配体 RNA 以静电吸附的作用（ $I^- - Mg^{2+} - PO_2^-$ ）固定在银胶表面，然后引入茶碱，可以观察适配体 RNA 结合茶碱前后 SERS 谱图变化。同时，我们利用 MD 模拟茶碱和适配体 RNA 结合的过程，准确预测出结合茶碱前后，适配体 RNA 碱基 C9、A10、G11、C20、C21、C22、U23、U24、G25 构象发生了改变，这就解释了 SERS 谱图变化，并对茶碱和其适配体 RNA 结合分子机制进行解释。最后我们通过阴性对照实验以及生物膜干涉技术（BLI）验证了茶碱与其适配体 RNA 之间确实存在较高的亲和力。本文首次提出 SERS+MD 的模式来研究小分子和其适配体间的相互作用，为后续探索分子间相互作用提供新的思路。

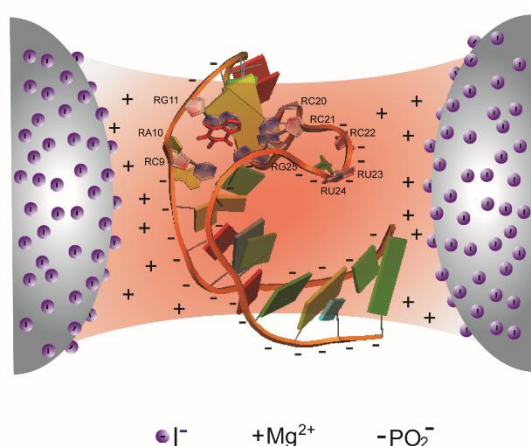


图 1：检测原理图

关键词：SERS；MD 模拟；相互作用

SERS 微阵列的制备及其等离子增强性能研究

刘蕊华¹, 王哲哲^{1*}, 林林¹, 冯卓宏¹, 郑志强¹¹ 福建师范大学 物理与能源学院, 福州, 350117

*Email: zzwang@fjnu.edu.cn ; Phone/fax : 13515003866

贵金属纳米材料具有独特的局域表面等离子共振效应(LSPR), 在表面增强拉曼 (SERS) 等多个领域具有十分广泛的应用前景。课题组从贵金属的LSPR特性对SERS增强机制的微观角度出发, 重点研究了以下几个方面: 1) 结合电化学沉积法, 通过控制离子浓度、电压等宏观条件, 探究电结晶过程中形核与长大的微观动力学过程; 2) 利用化学共沉积技术, 进一步研究贵金属合金材料, 利用合金中各金属原子之间产生的协同作用提高SERS活性; 3) 利用感光溶胶-凝胶和掩模光刻法, 设计开发了半导体材料与贵金属复合的阵列结构, 实现了材料在SERS应用中灵敏度与稳定性的优化。研究结果对于贵金属纳米材料在SERS痕量检测及光电转换等方面的应用研究提供一种新方法和新思路。

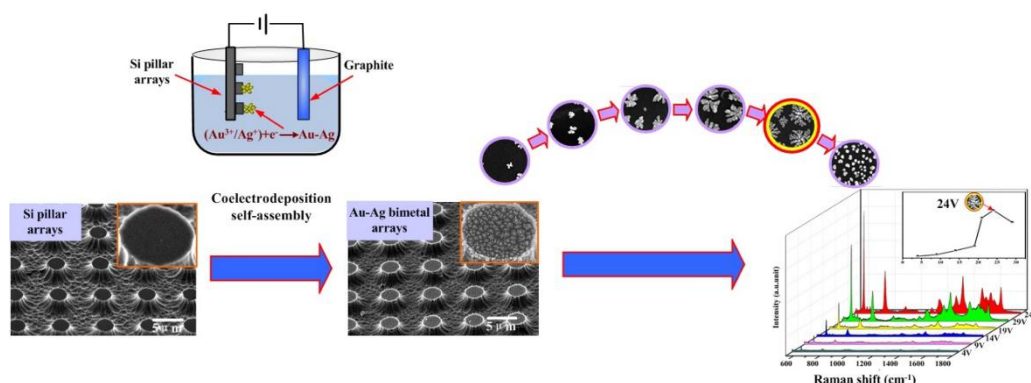


图1: 贵金属SERS微阵列上的表面增强拉曼效应

关键词: LSPR; SERS; 电化学沉积技术; 掩模光刻

参考文献:

- [1] Wang, Z.; Feng, Z.; Lin, L. Appl. Surf. Sci., 2015, 356: 1314-1319.
- [2] Huang, P.; Wang, Z.; Lin, L. Appl. Surf. Sci., 2016, 386: 345-351.
- [3] Wang, Z.; Wen, X.; Feng, Z. Chem. Eng. J., 2018, 345: 389-394.

基于 SERS 技术的 GTX1/4 及其核酸适配体相互作用研究

柳艳¹, 陆峰^{1,*}¹海军军医大学, 上海市杨浦区国和路 325 号, 200433

*Email: fenglufeng@hotmail.com ; Phone/fax : 021-81871260

膝沟藻毒素 (gonyautoxin, GTX) 作为麻痹性贝类毒素典型代表之一, 其在结构上具有多个 π 平面及丰富的质子供体与受体基团, 目前已建立了磁珠和氧化石墨烯的指数富集配基系统进化 (SELEX) 筛选核酸适配体的技术, 获得了 GTX1/4 的高亲和力、强特异性的核酸适配体 (5'-AACCTTTGGTCGGGCAAGGTAGTT-3'), 且适配体的 K_D 值达到了 10 nM 级。表面增强拉曼光谱 (SERS) 作为近年来迅速发展的一种技术, 具有快速、高灵敏、特征性强的特点, 近来因其超高灵敏度和固有的化学指纹信息已经成为核酸快速检测和结构鉴定的强有力的分析工具。本文尝试采用 SERS 技术对 GTX1/4 与其适配体相互作用机制进行探讨。

本研究在水溶液和 Tris 缓冲溶液下分别获得核酸适配体 (DNA)、DNA 与 GTX 1/4 相互作用的前后的 SERS 图谱。首先对 DNA 的 G4 的折叠方式分析, 可知 1328 cm⁻¹ 处的峰 (dG (C2'-endo/syn)) 的峰强明显高于 1363 cm⁻¹ 处 (dG (C2'-endo/anti)) 的峰强, 推测 DNA 与 GTX 1/4 作用前后其构象就是平行式 G4 结构, 与元二色谱法测得结果一致。其次, 对 DNA 的 G4 的稳定性进行分析, 1485 cm⁻¹ (dG N7 (Hoogsteen H-bond))、1580 cm⁻¹ (dG N7 (Hoogsteen H-bond)) 与 G4 稳定性关系成正相关, 可知 GTX 1/4 和 Tris 缓冲溶液均可以使 DNA 的稳定性增加, 这可能与 GTX1/4 和 DNA 的 G4 部分相结合有关。本研究从实验角度部分揭示海洋生物毒素与核酸适配体亲和力的分子根源, 为大规模设计与筛选高亲和力的核酸适配体的提供一定的理论基础。

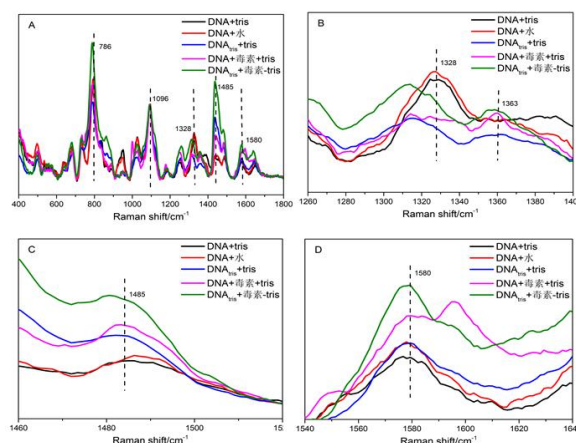


图1: 在水溶液、Tris缓冲溶液下核酸适配体 (DNA) 与毒素 (GTX1/4) 作用前后的SERS图谱及局部放大图

关键词: SERS; 膝沟藻毒素; 核酸适配体

参考文献:

- [1] Li Y; Han X; Zhao B; Guo X. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2018**,3245.
[2] Gao S; Hu B; Zheng X; Jiao B; Wang L. *Biosens Bioelectron.* **2016**,79,938.

Ag-Au alloy nanoparticles: synthesis and in situ monitoring SERS of plasmonic catalysis

Qingyan Han^{1,*}, Zhu Lu, Wei Gao, Jun Dong, Hairong Zheng^{2,*}

¹ School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an, 710121

² School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, 710119, Xi'an

E-mail: ¹ qyhan@xupt.edu.cn, Phone: 18729317656; ² hrzheng@snnu.edu.cn.

Noble metal nanostructures are currently of great interest for their unique plasmonic property and potential applications in catalysis and surface-enhanced spectroscopy. However, the application of plasmonic nanostructures for quantitatively in situ SERS monitoring of the catalytic reaction has been a great challenge for investigators because combining plasmonics with catalysis requires the same kind of noble metal nanoparticles (NPs) in two very different size regimes. Herein, We have demonstrated a facile wet chemical method to synthesize Au-Ag alloy plasmonic NPs that could combine the desired plasmonic and catalytic properties with same NPs. The catalytic activity of Au-Ag alloy NPs using reduction of 4-nitrothiophenol (4-NTP) by sodium borohydride (NaBH₄) is chosen as a model reaction. The signals of the reaction processes are detected and identified through in situ SERS spectroscopy with high sensitivity. The insights gained by current study may serve as a promising and powerful technique for better investigation in the heterogeneous catalysis. Moreover, the reduction of aromatic nitro compounds with the prepared Au-Ag alloy NPs also provides potential application in sewage treatment.

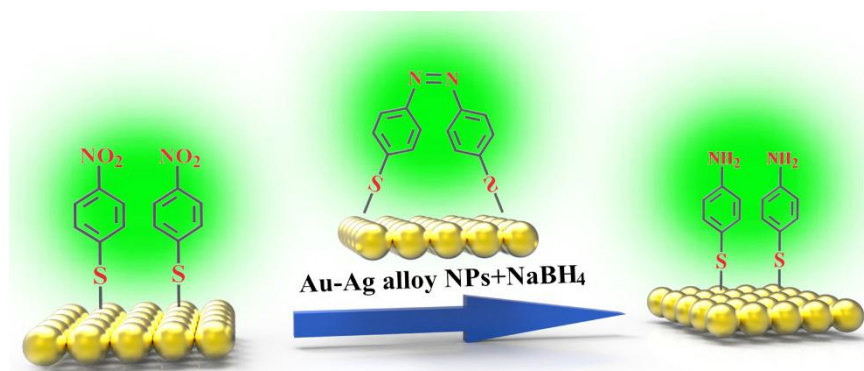


Fig. 1. A tentative mechanism of the chemical reduction of surface-adsorbed 4-NTP by NaBH₄ to DMAB and finally to 4-ATP catalyzed by Au-Ag alloy NPs.

Keywords: Au-Ag alloy nanoparticles, surface plasmon resonance, surface-enhanced Raman scattering, plasmonic catalysis

References:

- [1] J. Dong, Z. L. Zhang, H. R. Zheng, M. T. Sun. *Nanophotonics* **2015**, 4, 472- 490.
- [2] Q. Y. Han, C. Y. Zhang, W. Gao, H. R. Zheng. *Sensors and Actuators B*, **2016**, 231: 609- 614.

金纳米棒垂直阵列衬底制备及其表面增强拉曼效应研究

王瑞¹, 赵星¹, 卢珠¹, 王忠玉¹, 王勇凯¹, 祁建霞¹, 董军^{1,*}¹ 西安邮电大学, 陕西省西安市长安区, 710121

*Email: dongjun@xupt.edu.cn

自组装贵金属纳米粒子由于其独特的光学性质, 引起了研究者的广泛关注。本文采用蒸发自组装方法制备金纳米棒(GNR)的垂直阵列结构, 通过改变目标分子溶液中的浸泡时间调控衬底微观形貌, 研究自组装金属纳米结构衬底对靶分子表面增强拉曼散射(SERS)的影响。实验结果表明, GNR垂直阵列可以在低至 10^{-11} M的浓度下检测罗丹明6G(Rh6G), 并且由于相邻纳米棒的偶联引起的局部电磁场(EM)增强而表现出良好的再现性和稳定性。最后, 我们基于有限元法(FEM), 通过COMSOL软件计算出金属纳米结构衬底的局部电磁场分布。讨论并分析了局部电磁场增强在表面增强拉曼散射中的作用。通过理论和实验的比较发现结果是一致的, 充分证明了实验的可靠性。因此, 纳米棒衬底阵列具有优异的表面增强拉曼散射(SERS)活性, 在生物传感器和生物检测方面有很大的潜能。

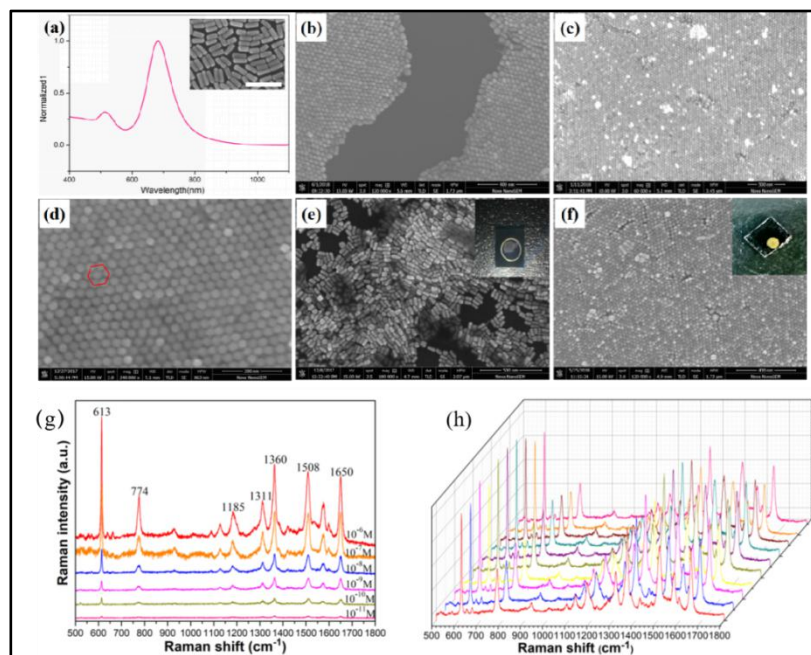


图1: (a) GNR的紫外 - 可见吸收光谱, (b-d) GNR垂直阵列的典型SEM图像, (e-f) 对应于咖啡环和咖啡渍样品的SEM表征图, (g) Rh6G分子拉曼光谱, 浓度在 10^{-6} 到 10^{-11} M, (h) Rh6G分子拉曼光谱, 浓度为 10^{-7} M。

关键词: 金纳米棒阵列衬底; 表面增强拉曼散射; 自组装方法; 局域电磁场增强

基金支持: 陕西省科技计划项目(2019KW-027), 西安邮电大学研究生创新基金项目(CXJLI2018019)

参考文献:

- [1] Dong, J.; Zhao, X.; Gao, W.; Han, Q.; and Sun, M; *Nanoscale, Nanoscale Research Letters*, **2019**, 14(1): 118(1-9).
- [2] Zong, C.; Xu, M.; Xu, L.; Wei, T.; Ma, X.; Zheng, X.; Hu, R. and Ren, B. *Chemical Reviews*. **2018**, 118, 4946.

石墨烯/金纳米棒阵列复合衬底的 SERS 效应研究

吴飞飞¹, 赵星¹, 曹艺¹, 王忠玉¹, 韩庆艳¹, 高伟¹, 董军^{1,*}

¹ 西安邮电大学, 陕西省西安市长安区, 710121

*Email: dongjunxupt_001@163.com

本文提出利用自组装和湿法蚀刻方法, 制造得到金纳米棒垂直阵列 (GNRs-VA) 和石墨烯混合基板 (G / GNRs-VA) 复合纳米结构衬底, 且具有较强的拉曼散射活性。结果表明, GNRs-VA 的优异电磁 (EM) 增强和石墨烯独特的物理/化学性质使 G / GNRs-VA 复合基板具有高灵敏度和可重复性, 可以检测罗丹明 6G (Rh6G) 的拉曼信号。在低至 10^{-13}M 的浓度下, SERS 信号与浓度具有良好的线性关系。研究表明, 复合衬底表现出强拉曼活性主要归因于化学增强 (CM)。此外, 复合衬底能够同时检测 Rh6G 分子和 CV 分子, 表明 SERS 基质表现出色检测环境污染物的潜力。

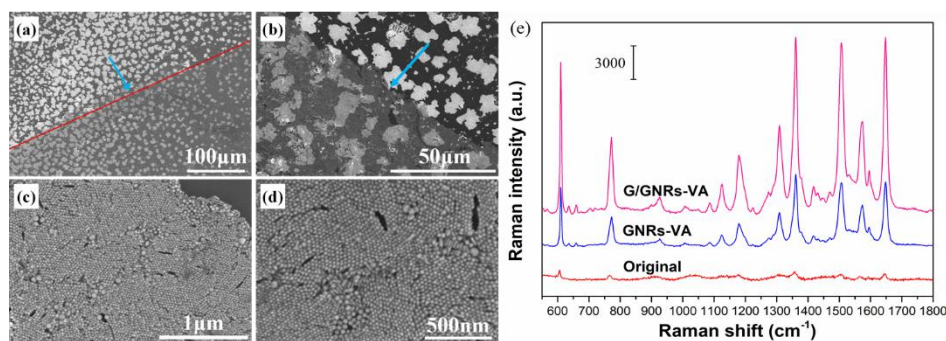


图1.(a)-(d)具有不同放大倍数的G / GNRs-VA的SEM图像; 图1.(e) 10^{-7}M Rh6G在G / GNRs-VA和GNRs-VA结构上的SERS光谱, 10^{-3}M Rh6G的参考光谱 (原始)。

关键词: 表面增强拉曼散射; 石墨烯; 混合基板; 电磁增强; 化学增强

基金支持: 陕西省科技计划项目 (2019KW-027), 西安邮电大学研究生创新基金项目 (CXJJLY2018057)

参考文献:

- [1] Zhao X., Dong J., Cao E., Sun M., *Applied Materials Today*, **2019**, 14: 166-174.
- [2] Cao E.; Guo X.; Zhang L.; et al. *Advanced Materials Interfaces*, **2017**, 4.

从壳层隔绝纳米粒子增强光谱到单分子荧光的调控

张凡利¹, 彭微¹, 申泰龙², 李剑锋^{1, 2*}¹ 厦门大学, 化学化工学院, 厦门, 361005² 厦门大学, 物理科学与技术学院, 厦门, 361005

*Email: li@xmu.edu.cn

金属表面荧光增强作为等离激元学的发展产物一门分支越来越受到广大研究学者的关注。简单来说, 表面增强荧光就是借助表面等离激元共振效应使光限域在纳米尺度内并进行调控, 进而增强光与之距离相近的荧光分子、量子点等发光体之间的相互作用, 最终实现其激发和发射行为的调控。但是当发光基团与金属表面相互接触后, 由于能量共振转移(FRET)而使其荧光强度发生猝灭。因此, 如何有效地规避猝灭效应的影响将对表面增强荧光技术在表界面的分析和应用具有重要意义。在此基础上, 我们课题组一直致力于壳层隔绝纳米粒子的研究, 并形成一套较为成熟的壳层隔绝纳米粒子增强光谱方法学, 在不同基底表面实现了荧光¹, 磷光², 量子点³等发光团近三个数量级的信号增强。为了深入研究发光基团与纳米光学空腔之间的相互作用, 我们借助表面增强荧光(SEF)和表面增强拉曼光谱(SERS)技术获得了纳米空腔中不同位置的增强效应; 更重要的是, 我们在纳米尺度下观察到单个分子发射光谱的波动和“漂移”, 并将其归因于纳米光腔对于荧光分子的缀饰效应⁴。该研究结果为在纳米尺度上调控光与物质相互作用以及检测单分子激发态的空间分布提供了新的方法。

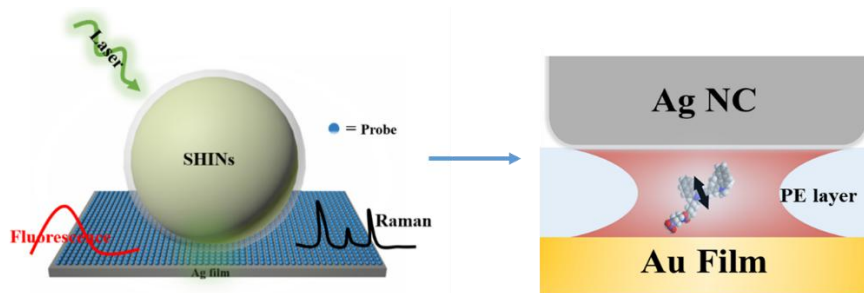


Figure 1: Schematic diagrams of SHINEF and Single-Molecule fluorescence enhanced by the nanocavity

关键词: 壳层隔绝纳米粒子, 表面增强荧光; 单分子荧光;

参考文献:

- [1] Li CY, Meng M, Huang SC, Li L, Li JF*. *JACS*. 2015, 137(43): 13784.
- [2] Meng M, Zhang FL, Yi J, Lin LH, Li JF*. *Analytical chemistry* 2018, 90, 10837.
- [3] Yin H, Yi J, Yang Z-W, Xu Z-Y, Xie S-J, Li JF*. *Nano Energy* 2017, 42: 232-240.
- [4] Zhang FL, Yi J, Peng W, Radjenovic PM, Zhang H, Li JF*. *Angewandte Chemie* 2019, 131, 12261.

HER 新理解-Pd 单晶电极 HER 过程与界面水的原位拉曼光谱研究

王耀辉¹, 周如玉¹, 李剑锋^{1*}

¹厦门大学, 福建省厦门市, 361005

*Email: li@xmu.edu.cn

水是电极溶液界面电化学反应必不可少的组成部分。水分子或水合质子放电是经典氢析出反应(HER)的起始, 界面水分子的结构和组成直接影响HER进程。过渡金属(Pd)具有极好的HER性能, Pd单晶电极的界面水分子的研究对深入理解HER过程具有重要意义。但由于水分子复杂的结构和氢键网络, 对Pd单晶电极的HER过程中水分子的认知一直是一个盲区。使用电化学原位拉曼光谱和分子动力学模拟(AIMD)技术, 我们报道了HER过程中Pd单晶电极界面水分子的组成和结构。发现负电位区间界面水主要是由自由OH结构的水、三倍体结构的水和四倍体结构的水组成; 通过比较不同HER性能的单晶电极的界面水组成, 发现在HER性能更好的Au(111)-1层(ML) Pd电极表面, 自由OH构型的水分子的含量高于其他电极, 而四倍体的水含量较低。理论计算结果也证明自由OH构型的水比三倍体和四倍体的水在电极表面HER过程中更容易发生断键解离。进一步揭示了电极溶液界面水的构成和结构与HER的关系, 建立了HER过程中对水分子结构的新认知。^[1]

我们使用电化学欠电位沉积方法, 得到了不同晶面和不同Pd层数的Au/Pd单晶。结合电化学技术, 采用原位SHINERS成功地获得了Au(hkl)-Pd表面的界面水的拉曼光谱。^[2] 由于水结构和电极电位的变化, 从-2 V到-0.6 V vs SCE, 随电位的上升, 水分子的OH伸缩振动的频率逐渐往高波数移动, 强度随着电位上升逐渐减弱。通过高斯拟合, 将OH伸缩振动分为三个峰。Peak1归属于四倍体的水; Peak2归属于三倍体的水; Peak3归属于自由OH的水。

关键词: 单晶电极/溶液界面; HER; 水分子; 原位拉曼光谱

参考文献:

- [1] Velasco-Velez, J. J. et al, *Science* **2014**, 346: 831-834.
- [2] Li, J. F. et al. *Nature* **2010**, 464: 392..

温度对一维 SERS 基底表面结构的影响研究

马雍子岩¹

首都师范大学物理系, 北京市纳米光电子学重点实验室, 北京, 100048

*Email: 2170602046@cnu.edu.cn

作为一维纳米材料的典型代表, 银纳米线由于其独特的光学、电学、热学和力学特性, 被广泛应用于光子器件、太阳能电池、生物传感器、纳米集成光路和光通信等领域^[1]。同时银纳米线也是一种高效优良的一维 SERS 基底, 被应用于 SERS 增强机制理论和实验的研究, 推动了表面等离子体学的发展^[2]。在一维银纳米线作为 SERS 基底的特性研究中, 温度对 SERS 增强稳定性具有明显影响, 这可能是温度改变了 SERS 基底的表面结构造成的。因此, 研究温度对银纳米线表面结构的影响, 对于研究银纳米线 SERS 特性具有重要意义。然而, 目前针对温度对 SERS 基底的影响的研究较少。本文研究了温度对一维银纳米线 SERS 基底的影响。

本文采用化学合成方法制备银纳米线, 对制得的银纳米线进行加热。加热后在其表面吸附 R6G 分子, 再进行 SERS 光谱测试。图 1 中 a、b、c、d 分别为纳米线在室温、200℃、350℃和 400℃加热后的 SERS 光谱图。从图中可以看出, 随温度的升高, R6G 分子的 SERS 信号不断增强, 350℃时达到最强。之后随加热温度继续升高, SERS 信号逐渐减弱。相应的扫描电镜图表明, 随温度升高, 银纳米线表面趋于粗糙, 350℃附近, 纳米尺度的粗糙度最大, 因此 SERS 信号最强。400℃时, 银纳米线表面趋于分解, 纳米尺度的粗糙度消失, 导致 SERS 信号减弱。显示温度对一维银纳米线 SERS 基底的表面结构造成了明显改变, 从而导致 R6G 分子 SERS 光谱的变化。进一步, 我们观察了 R6G 分子 SERS 光谱背底的变化。可以看出室温时, 高波数背底明显高于低波数背底。200℃时, 高波数背底和低波数背底强度相近。350℃时, 低波数背底反而高于高波数背底。400℃时, 其背底轮廓类似于 200℃的 SERS 背底轮廓。SERS 背底增强是 SERS 效应的重要伴随现象, 背底随温度升高的明显变化, 在一定程度上反应了 R6G 分子在银纳米线表面吸附方式的变化。而这种吸附方式的变化源于温度对银纳米线表面结构的改变, 从而引起了 SERS 背底的变化。因此, 通过 SERS 背底随温度的变化, 也能指出关于分子吸附方式的更多信息。对此, 我们将进行更全面的深入研究。

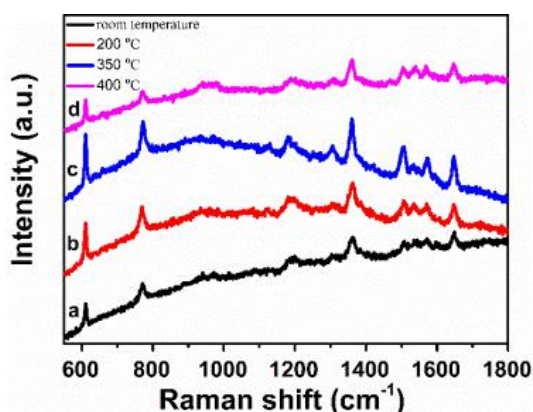


图 1 R6G 分子吸附在银纳米线上的 SERS 光谱图, a-d 分别是室温下、200℃、350 摄氏度和 400 摄氏度的 SERS 光谱

关键词: 表面增强拉曼散射; 表面结构

参考文献:

- [1] Tokuno T, Nogi M, Karakawa M, et al. Nano Research, 2011, 4(12):1215-1222.
- [2] Tao A, Kim F, Hess C, et al. Nano Letters, 2003, 3(9):1229-1233.

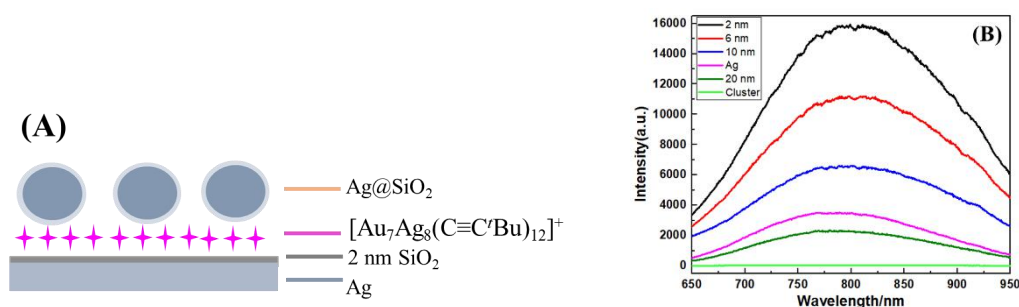
壳层隔绝纳米粒子增强双金属纳米簇的发光

李梅, 袁鹏, 王靖宇, 蒙蒙, 李剑锋*

厦门大学, 厦门市思明区思明南路 422 号, 361005

*Email: li@xmu.edu.cn

贵金属纳米团簇(NCs)由于其独特的分子状结构和优异的发光性质而被广泛用于检测、传感以及生物成像等领域^[1-2]。然而, NCs的弱光致发光(PL)阻碍了它们的应用^[3], 因此迫切需要开发有效途径以增强其发光强度。本文中, 我们报道了一种简便的增强弱PL的双金属纳米簇($[\text{Au}_7\text{Ag}_8(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_{12}]^+$) (量产只有2%)的发光强度的策略, 利用壳层隔绝银纳米粒子($\text{Ag}@\text{SiO}_2$)耦合金属基底表面等离激元共振模式, 如图1(A)所示, 通过Langmuir-Blodgett膜方法在银膜上组装单层($[\text{Au}_7\text{Ag}_8(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_{12}]^+$), 使用包覆不同厚度的 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 研究NCs与金属纳米粒子的相互作用的距离效应。从图1(B)光谱图中可知, 不同壳层纳米粒子对银膜表面的NCs的增强能力不同, 具有2 nm厚度的 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 增强能力最强, 增强能力大小趋势为: 2 nm > 6 nm > 10 nm > Ag > 20 nm, 增强倍数分别为843、576、323、63、41倍。结合瞬态发射光谱和时间密度泛函理论计算以更加全面地研究大幅增强NCs发光行为的机制。为表面增强NCs的发光分析提供了应用前景。

图1: $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 增强 $[\text{Au}_7\text{Ag}_8(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_{12}]^+$ 簇的发光示意图(A)和发光光谱(B)

关键词: 壳层隔绝纳米粒子, 增强, 纳米簇, 发光, 耦合

参考文献:

- [1] Liu, G. L.; Li, J. J.; Feng, D. Q.; Zhu, J. J.; Wang, Wei. *Anal. Chem.* 2017, 89: 1002-1008.
- [2] Lv, Y. Q.; Chen, S. Y.; Shen, Y. F.; Ji, J. J.; Zhou, Q.; Liu, S. Q.; Zhang, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 2801-2804.
- [3] Wang, Y.; Su, H. F.; Ren, L. T.; Malola, S. M.; Lin, S. C.; Teo, B. K.; H-kkinen, H. N.; Zheng N. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 15152-15156.

表面增强拉曼光谱原位观测 Pd 单原子的形成及其催化反应过程

魏杰¹, 张华¹, 李剑锋^{1,*}

¹ 厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn

单原子催化剂 (SACs) 在多相催化反应中扮演着越来越重要的角色。目前表征单原子催化剂的技术有球差校正的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (AC-HAADF-STEM), 扩展 X-射线精细结构谱 (EXAFS), 红外光谱, 扫描隧道显微镜等。表面增强拉曼光谱 (SERS) 具有超高的灵敏度, 可使信号增强 10^7 – 10^{10} 倍, 甚至可以检测到单分子的信号。SERS 成为鉴定和表征单原子的潜在手段。

然而, 只有 Au、Ag、Cu 等特定的几种金属才有较高的 SERS 活性。因此, 我们选择性合成了核壳结构的 Au@TiO₂ 和 Au@Al₂O₃ 纳米材料, 内核的 Au 可起到 SERS 增强的作用, 外层的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 可作为载体用于负载单原子。我们通过还原法将 Pd 单原子负载在核壳结构的 Au@TiO₂ 和 Au@Al₂O₃ 表面。苯基异腈 (PIC) 是一种非常灵敏的探针分子, 可用来原位鉴定单原子 Pd 及观测 Pd 纳米颗粒的成核过程。然后, 我们使用 SERS 原位观测对硝基苯硫酚 (pNTP) 转化为对氨基苯硫酚 (pATP) 的加氢反应过程。动力学研究表明, Pd 纳米颗粒的加氢活性高于 Pd 单原子的加氢活性, Pd 纳米颗粒的加氢反应活化能低于 Pd 单原子的活化能。这个工作启发我们可以开发 SERS 技术用于研究单原子催化剂, 甚至可能可以观测单原子催化剂的反应过程及其中间物种。

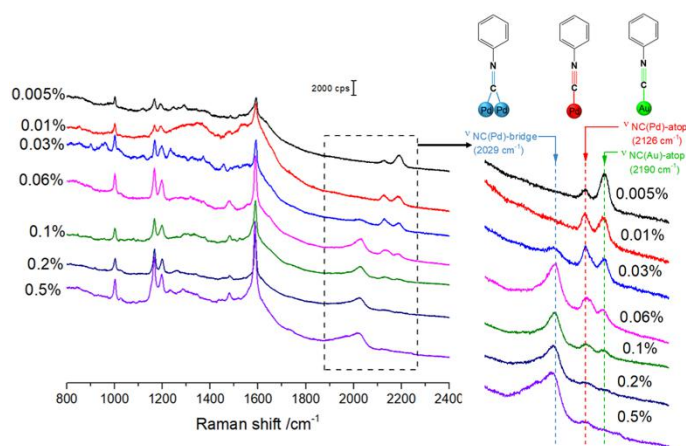


图1: PIC探针分子原位鉴定Pd单原子

关键词: 拉曼光谱, 单原子, 加氢反应

参考文献:

- [1] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* 2010, 464, 392.
- [2] Wu, Y.; Qin, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 8340.

Pt(hkl)单晶表面 CO 电氧化过程电化学原位拉曼光谱研究

苏敏¹, 董金超¹, 李剑锋^{1,*}¹ 厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn

金属单晶电极具有明确的表面原子排布, 被认为是研究表面反应过程的理想模型催化剂。利用谱学电化学技术研究单晶电极界面的电化学反应过程, 通过对中间物种的有效捕获, 能够进一步确定反应过程, 对揭示反应机理具有非常重要的意义。然而, 只有粗糙或者具有一定纳米结构的银、金、铜等少数贵金属表面才具有较高的表面增强拉曼散射 (SERS) 活性, 导致SERS无法被应用于原子级平整的单晶电极表面反应的研究。长期以来都缺少利用原位电化学拉曼光谱技术研究单晶电极界面反应的报道。2010年, 本课题组通过借鉴“借力”策略和TERS非接触的工作模式发展出了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS) 技术^[1], 并经过不懈地努力将其成功应用于单晶表面分子吸附构型和异质金属界面电子结构的研究^[2-3]。对于更有意义的实际电催化体系, 铂基表面的ORR作为燃料电池最为重要的阴极反应得到了人们的广泛关注, 但由于一直无法在确定结构的单晶表面获得ORR反应中间物种的直接光谱信息, 人们还无法确定ORR具体的反应途径。近期, 本课题组利用原位SHINERS技术探究了Pt(hkl)单晶界面ORR过程, 首次在Pt(hkl)单晶界面获得了ORR重要中间物种的光谱证据, 确定了ORR具体的反应过程^[4]。说明SHINERS技术完全可以拓展至过渡金属单晶面的其他重要催化反应过程的原位研究。

在燃料电池的研究中, 作为毒化中间体的CO在过渡金属表面的催化氧化都有诸多的研究。通过对Pt(hkl)基础晶面的CO电氧化过程的原位拉曼研究发现, 在酸性条件下, 水分子首先活化导致OH的生成, 然后含氧物种与CO作用, 导致CO氧化的发生。通过控制实验和同位素替代实验, 成功获得了CO电氧化过程中间物种OH的直接光谱证据。而在碱性条件下, CO和OH反应对反应后, 是否经由COOH过程成为争议的对象。因此, 我们利用原位电化学SHINERS光谱对铂单晶表面CO的电氧化过程展开研究, 获得了COOH中间物种的光谱证据, 确认了碱性条件下CO电氧化的反应过程。此外, 高指数晶面不仅具有高的催化活性, 并且自身处于短程有序的环境中, 表面原子不易被扰乱, 表现出更高的稳定性。因此, 我们进一步将SHINERS技术拓展到了高指数单晶界面反应的研究中, 探究其具有高催化活性的原因。通过SHINERS光谱研究发现, CO在高指数晶面存在多种吸附, 包括平台位的顶位吸附和桥位吸附, 台阶位的顶位吸附和桥位吸附。在碱性条件下, 还观察到了COOH中间物种的特征拉曼峰, 确认了高指数晶面CO电氧化的反应路径。随着CO电氧化的进行, 我们还观察到不同吸附位点的CO发生了迁移, 通过分析发现在CO电氧化的前期和后期两个阶段分别为平均场近似模型和成核生长模型。

关键词: 拉曼光谱, 单晶模型电极, 氧还原, CO电氧化

参考文献:

- [1] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* 2010, 464, 392.
- [2] Wang, Y. H.; Zhang, Y. J.; Liang, M. M.; Chen, S.; Radjenovic, P.; Zhang, H.; Yang, Z. L.; Zhou, X. S.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 130, 11427.
- [3] Li, J. F.; Zhang, Y. J.; Rudnev, A. V.; Anema, J. R.; Li, S. B.; Hong, W. J.; Rajapandian, P.; Lipkowski, J.; Wandlowski, T.; Tian, Z. Q. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 2400.
- [4] Dong, J. C.; Zhang, X. G.; Valentin, B. M.; Jin, X.; Yang, J.; Chen, S.; Yang, Z. L.; W, D. Y.; Feliu, J. M.; Williams, C. T.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Nature Energy* 2019, 4, 60.

基于表面增强拉曼技术实现纳米级别空间分辨研究

张月皎¹, 陈舒², 李剑锋^{1,*}

¹ 厦门大学化学化工学院, 厦门, 361005

² 厦门大学物理系, 厦门, 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn

光学作为一名古老的学科,它的发展与人类的生产生活息息相关,对光的调控和利用也标志着人类科学的重大进步。随着纳米科技的发展,人们需要对纳米尺度下物质的性质进行探索,然而,受光学衍射极限的限制,传统的光学手段只能达到近百纳米的空间分辨率。表面等离激元的出现为突破传统光学衍射极限带来了契机。表面等离激元是指金属纳米结构中自由电子受外部光场驱动发生集体振荡形成的一种束缚电磁波。电子振荡可极大增强金属表面光电场,并将其束缚在几个纳米或者十几纳米的空间内,其空间分辨率远远超出了光学衍射极限。然而,由于三维(3D)多粒子表面构型中存在复杂的等离子体相互竞争和协同效应,很难准确预测热点位置。我们制备了三种类型的Au@probe@SiO₂核-壳纳米粒子,采用层层叠加的方法组装了纳米级别的三维热点矩阵。利用SERS可以精确定位热点。更重要的是,利用不同的激发波长可以实现纳米基本热点位置的调控,理论和实验结果都验证了这一点。这项工作提出了一个新的见解,为精确探测和控制化学反应提供了一个平台,这对表面分析和表面等离子体学都具有深远的意义^[1]。

光诱导自由电子的集体震荡会引起纳米结构表面的等离激元共振,然而人们对于等离激元共振的认识还不够深入完善。广义上来说,金属纳米粒子间的等离激元共振模式可以分为电模式和磁模式。人们的研究一般都集中于等离激元电模式,而忽略磁模式的作用。这主要是因为,对于一般纳米结构而言,在可见光区,磁场与物质间的耦合作用远远弱于电场与物质间的耦合作用。

针对这一问题,结合理论模拟,我们设计并构建了一种具有强磁共振效应的纳米间隙结构。该纳米间隙结构由单颗粒大尺寸金纳米球-电介质-金基底构成。实验表明,磁共振与电共振的协同作用会产生高度局域化的电磁场增强,并可得到比常规表面增强拉曼散射更高的增强因子。结合时域有限差分理论模拟,发现等离激元磁模式显著影响该体系中远近场之间的关联。对于一般的表面等离激元结构而言,远场中的散射峰对应着最强的近场增强。然而,在该体系中,由于电磁模式间的耦合效应,磁模式在散射光谱中以波谷的形式存在,这就导致最强的增强由远场散射谱中的波谷提供。这一发现革新了人们对远近场关联性的传统认识。同时,对于等离激元磁模式在其他表面增强光谱方面(如表面增强二次谐波、表面增强荧光等)的应用也起到了一定的推进作用^[2]。

关键词: 表面等离激元, 热点, 磁共振

参考文献:

- [1] Zhang, Y. J. #; Chen, S. #; Radjenovic, P.; Bodappa, N.; Zhang, H.; Yang, Z. L. *; Tian, Z. Q.; Li, J. F. * *Anal. Chem.* **2019**, 9, 5316.
- [2] Chen, S. #; Zhang, Y. J. #; Shih, T. M.; Yang, W. M.; Hu, S.; Hu, X. Y.; Li, J. F. *; Ren, B.; Mao, B. W.; Yang, Z. L. *; Tian, Z. Q. *Nano Lett.* **2018**, 18, 2209.

三元金属氮化物复合薄膜制备及其 SERS 效应研究

王学沛¹, 吴明明¹, 刘燕梅², 裴媛², 魏颖娜¹, 陈颖³,

魏恒勇^{1,*}, 吴振刚^{2,*}

¹ 华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北唐山, 063210

² 华北理工大学 药学院, 河北唐山, 063210

³ 华北理工大学 分析测试中心, 河北唐山, 063210

*Email: why_why2000@163.com; 1799735882@qq.com

金属氮化物作为新型等离子激元材料具有作为表面增强拉曼 (SERS) 基底的应用潜力。为此, 本文以四氯化钛、五氯化钼、乙酰丙酮氧钒和五氯化铌为原料, 以聚乙烯吡咯烷酮为成膜助剂, 利用溶胶-凝胶法结合氨气还原氮化技术制备出TiN基三元金属复合薄膜, 并研究了其组成、结构及SERS性能。结果发现, 当引入五氯化钼后, TiN复合薄膜中析出Mo₂N颗粒, 其SERS性能较为优异, 对R6G的检测极限为10⁻⁵ M, 拉曼增强因子为0.31×10³。分别添加乙酰丙酮氧钒和五氯化铌后, 薄膜中的V和Nb元素与TiN形成固溶体, 薄膜中颗粒尺寸长大, 复合薄膜在可见光区域内共振吸收峰变宽, 禁带宽度变小, 因此, 掺杂复合薄膜具有更为优异的表面增强拉曼性能。其中, 掺杂钒和铌时复合薄膜对R6G的检测极限均为10⁻⁶ M, 增强因子分别为7.323×10³和5.633×10³。

关键词: 氮化物; 复合薄膜; 拉曼增强

参考文献:

- [1] Wu, M.; Wei, H.; Wei, Y. *Vibrational Spectroscopy*, 2018, 95: 32-37.
- [2] I. Alessandri, J. R. Lombardi. *Chem. Rev.* 2016, 116, 14921-14981.
- [3] Guler, U.; Shalaev, V.; Boltasseva, A. *Mater. Today*, 2015, 18, 227-237.
- [4] Wei, H.; Wu, M.; Dong, Z.; Chen, Y. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48: 578-585.

西夏铜铃表面锈蚀物的科技分析研究

王艳玲

宁夏博物馆，宁夏银川市金凤区北京中路人民广场东街 6 号

* Email:2514008972 @qq.com ; Phone/fax :13895089603/0951-5085073

摘要正文:应用X射线荧光光谱技术和激光拉曼光谱技术对宁夏博物馆馆藏西夏铜铃表面锈蚀物进行科学分析研究。采用X射线荧光光谱技术对西夏铜铃表面锈蚀物进行检测分析，得出其表面锈蚀物中含有氯元素，说明这种锈蚀物可能是有害锈；用激光拉曼光谱技术对西夏铜铃表面锈蚀物进行检测分析，得出其表面锈蚀物主要是碱式氯化铜。运用两种不同的科技检测分析方法进行分析研究，得出宁夏博物馆西夏铜铃表面锈蚀物的成分是碱式氯化铜。得出的结论是，碱式氯化铜是青铜器造成“青铜病”的主要成分之一。为避免宁夏博物馆馆藏西夏铜铃的进一步腐蚀，使其得到有效地保护，必须及时去除其表面锈蚀物。

The surface rust of Xixia copper bell in Ningxia Museum was analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy and laser Raman spectroscopy. The surface rust of Xixia copper Bell was detected and analyzed by X-ray fluorescence spectrometry, and it was found that the surface rust contained chlorine, indicating that the rust might be harmful to rust. The surface rust of Xixia copper Bell was analyzed by laser Raman spectroscopy, and it was found that the surface rust was mainly basic copper chloride. Using two different methods of scientific and technological testing and analysis, it is concluded that the composition of the surface rust of Xixia copper bell in Ningxia Museum is basic copper chloride. The conclusion is that basic copper chloride is one of the main components of "bronze disease" caused by bronze Ware. In order to avoid the further corrosion of Xixia copper bell in Ningxia Museum collection, it is necessary to remove its surface rust in time so that it can be effectively protected.

关键词: 西夏；X射线荧光光谱；拉曼光谱；有害锈；青铜病



图1：西夏铜铃

参考文献：

[1]LUO Wu gan, QIN Ying, HUANG Feng chun, HU ya li, WANG Chang sui.Study on corrosion products of some amcnit bronzes excavated from hubei province[J] , Corrosdn Science and Protectdn Technology, 2007, 19 (3) : 159-160.

罗武干，秦颖，黄凤春，胡雅丽，王昌燧.湖北省出土的若干青铜器锈蚀产物研究[J]，腐蚀科学与防护技术，2007，19 (3) : 159-160.

Defect-induced Raman phonons in the van der Waals bonded ferromagnet Fe₃GeTe₂

程国峰^{1,*}, 黄梟坤², 尹晗迪¹, 姜斌斌¹, 王伟^{3,*}, 孙玥¹, 阮音捷¹

¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 200050

² 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 景德镇, 333001

³ 南京工业大学柔性电子重点实验室, 南京, 211816

*Email: gfcheng@mail.sic.ac.cn, wwesun2000@163.com

ABSTRACT

Based on First-principles calculations and Raman Scattering studies, we report the assigned Raman modes in Fe-deficient van der Waals bonded ferromagnet Fe_{2.8}GeTe₂. Results show that Fe vacancies in Fe_{2.8}GeTe₂ may induce some vibrational modes, which merge together as a broad Raman peak at 155 cm⁻¹. Seven Raman-active modes assigned as E_{2g} and A_{1g} are predicted, and observed individually. In addition, the temperature dependence of Raman frequencies tells the magnetic-order-induced phonon behaviors by strong spin-lattice coupling, which indicates the impact of Fe-deficiency on the magnetic transition. The Raman phonons we present are predicted to detect the Fe-deficiency, especially in Fe₃GeTe₂ nanoscale devices.

关键词： Raman phonons; First principle calculation; Fe_{2.8}GeTe₂; Magnetic transition; Fe-deficiency

Au Nanospheres@Ag Nanorods for Wide Linear Range Colorimetric Determination of Hypochlorite

Xinxin Li^{1,2}, Xiang Lin^{2,*}, Shulin Cong¹, and Li Wang^{2,*}

¹ School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024

² School of Physics and Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian 116600

*Email: lxiang@dlmu.edu.cn; liwangye@dlmu.edu.cn

Abstract: In this study, we prepared the Au nanospheres (NSs)@Ag nanorods (NRs) for colorimetric monitoring of hypochlorite (ClO^-). The sensing strategy is based on the redox reaction between Ag and ClO^- , which give rise to the decrease in aspect ratio and a more than 180 nm blue-shift of the longitudinal localized surface plasmon resonance (LSPR) peak of Au NSs@Ag NRs. Meanwhile, a visible color change from yellow to green, blue, purple and red was observed, which could be utilized for the qualitative determination of ClO^- by the naked eyes. Moreover, the longitudinal LSPR peak showed a linear correlation with the length of Au NSs@Ag NRs, which agreed with the simulation results conducted by the FDTD method. Additionally, a good linear relationship between the blue-shift of the longitudinal LSPR peak and the concentration of ClO^- over the range of 0.5-30 μM indicated that the Au NSs@Ag NRs could be used for quantitative detection of ClO^- . And the limit of detection was calculated to be 0.24 μM . Most notably, this ClO^- sensor exhibited good selectivity and excellent sensitivity. Finally, the proposed method was employed to detect ClO^- in tap water and obtained satisfying results. Therefore, the proposed colorimetric assay provided a promising platform for determination of ClO^- in real water samples.

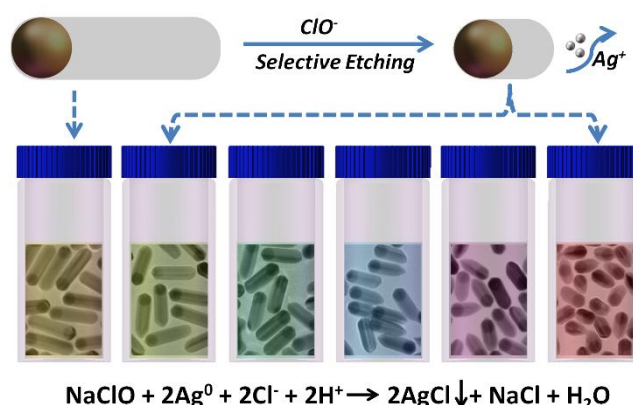


Figure 1: Wide linear range colorimetric detection of hypochlorite based on the etching Au NSs@Ag NRs.

Keywords: Colorimetric sensing, Au NSs@Ag NRs, Hypochlorite, Etching, LSPR

基于 DNA 介导的 SERS 编码探针和银包裹的磁性纳米粒子 对多种肝癌标志物同时检测

吴家敏¹, 江正瑾^{1,*}, 周海波^{1,*}

¹ 药物分析研究中心, 药学院, 暨南大学, 广州, 广东, 510632, 中国

*Email: 185483990@qq.com ; Phone/13539475721

同时检测癌症标志物在癌症的早期诊断中具有非常重要的意义和前景。在本工作中, 我们构建了一种高灵敏和稳定的表面拉曼增强散射 (SERS) 传感器, 用于多种肝癌相关的 microRNA (miRNA) 生物标记物的同时检测。通过合成不同报告分子编码的高增强高稳定的具有纳米间隙结构的核壳型金纳米粒子 (Gold nanobridged nanogap particles, Au-NNPs) 作为信号探针, 制备新型 Ag 包裹的磁性纳米粒子 (Ag-coated magnetic nanoparticles, AgMNP) 作为磁性捕获基底, 以三种肝癌特异性生物标志物作为检测对象, 在信号探针和磁性捕获基底表面分别修饰每种 miRNA 对应的适配体作为特异性识别单元, 实现同时对三种 miRNA 同时检测, 检测限达到 1 fM。SERS 探针的高增强和高稳定性、磁性捕获基底外部 Ag 壳的高 SERS 活性和内部 Fe₃O₄ 磁芯的良好磁响应能力, 为我们构建高灵敏、高稳定性的 SERS 传感器提供了良好基础。此外, 通过对实际肝癌患者血中靶 miRNA 的成功测定, 证实了该 SERS 传感器的选择性和特异性。实验结果表明, 该策略具有良好的癌症生物标志物多重检测能力, 在疾病的早期临床诊断中具有一定的应用潜力。

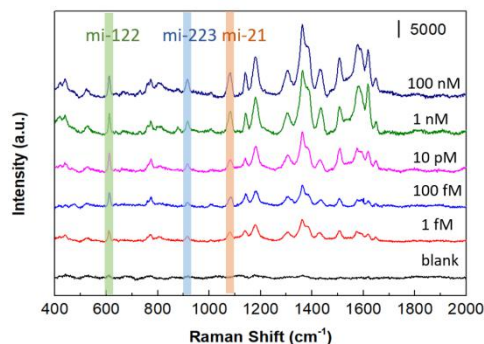


图1: 1%人血清中各种浓度的mi-122、mi-21、mi-223的SERS同时测定

关键词: 肝癌标志物; 表面拉曼增强散射 (SERS); 同时检测; 金桥连的具有纳米间隙的纳米粒子 (Au-NNPs); Ag包裹的磁性纳米粒子 (AgMNP)

参考文献:

- [1] Lim D K, Jeon K S, Hwang J H, et al. Highly uniform and reproducible surface-enhanced Raman scattering from DNA-tailorable nanoparticles with 1-nm interior gap [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6(7): 452-460.
- [2] Wang Y, Yan B, Chen L. SERS tags: novel optical nanoprobe for bioanalysis [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(3): 1391-1428.

基于 MnO_2 NS- MoS_2 QDs/OPD 的比率型荧光探针

用于谷胱甘肽的检测和细胞成像

唐肖¹, 曾雪仪², 刘惠梅³, 杨亿立⁴, 蔡怀鸿^{1,*}¹暨南大学化学与材料学院, 广东, 广州, 510632

*Email: thhcai@jnu.edu.cn; Phone: 15817054968

谷胱甘肽 (GSH) 作为一种抗氧化剂, 在许多生理过程中都扮演着重要的作用^[1,2]。我们设计了一种基于二氧化锰纳米片 (MnO_2 NS)、二硫化钼量子点 (MoS_2 QDs) 和邻苯二胺 (OPD) 的比率型荧光探针, 并成功应用于水溶液和细胞中 GSH 的检测 (图1)。具有过氧化氢酶活性的 MnO_2 NS 能催化 OPD, 生成具有绿色荧光的 2, 3-二氨基酚嗪 (ox OPD)^[3]; 同时, MnO_2 NS 通过荧光共振能量转移 (FRET) 有效地猝灭 MoS_2 QDs 的蓝色荧光信号。当 GSH 存在时, 其能诱导 MnO_2 NS 降解使 ox OPD 的荧光信号降低, MoS_2 QDs 的荧光恢复。在最优的实验条件下, F_{560}/F_{400} (分别来自 ox OPD 和 MoS_2 QDs) 的荧光强度比值随着 GSH 浓度的增加而线性下降, GSH 的检测限为 90 nM (图2)。该检测方法具有良好的选择性和回收率, 成功应用于血清中 GSH 检测。在此基础上, 设计了一种双信号输入的逻辑门来可视化识别细胞内 GSH。本研究构建了一种基于 MnO_2 NS- MoS_2 QDs/OPD 的比率荧光探针, 为细胞内氧化还原活性物质的高灵敏检测提供了新方法。

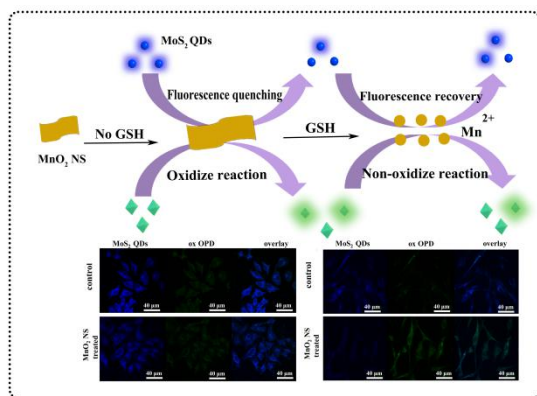


图1: 比率荧光探针用于GSH检测的示意图

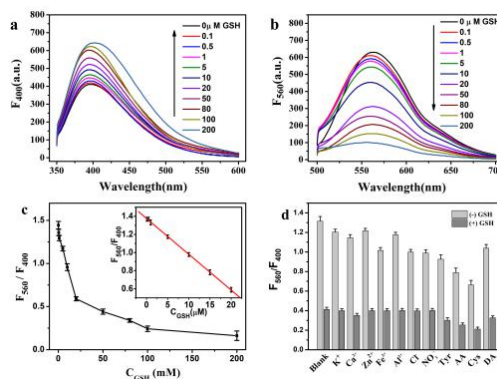


图2: GSH的比率荧光检测

关键词: 比率荧光传感器; 荧光猝灭; 过氧化物酶; 细胞内荧光成像; 逻辑门

参考文献:

- [1] Zuo, Y.; Zhang, Y.; Dong, B.; Gou, Z.; Yang, T.; Lin, W. *Anal. chem.* **2019**, 91, 1719-23.
- [2] Xiong, K.; Huo, F.; Chao, J.; Zhang, Y.; Yin, C. *Anal. chem.* **2018**, 91, 1472-8.
- [3] Fan, D.; Shang, C.; Gu, W.; Wang, E.; Dong, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, 9, 25870.

基于 SERS 的石墨烯负载阿霉素应用于小鼠光热治疗和 MRI 成像

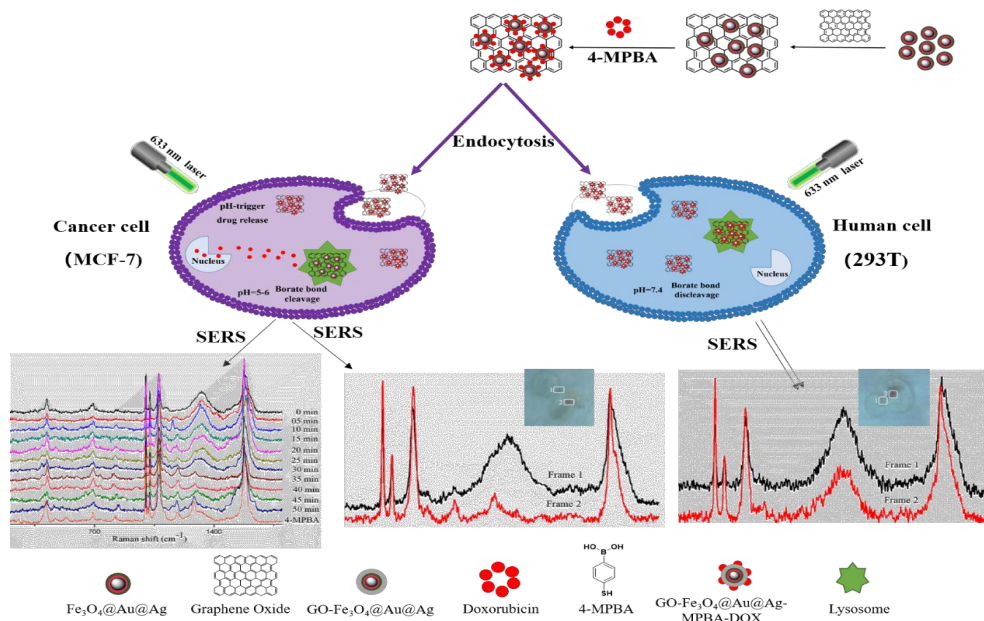
盛兵兵¹, 周海波^{1,*}

¹暨南大学药学院, 广东省广州市天河区黄埔大道西 601 号, 510062

*Email: 748280162@qq.com; Phone/fax :15779732386

摘要:

文摘: 实时药代动力学研究、诊断和治疗一体化纳米平台, 即“三合一”的概念, 由于其强大的多功能性, 在肿瘤治疗领域引起了越来越多的关注。在此, 我们首先开发了一种新型的纳米药物系统 (go-fe₃o₄@au@ag mpba dox), 用于同时监测dox释放的原位表面增强拉曼散射 (sers)、用于肿瘤诊断的sers/mr成像以及用于癌症治疗的ph/磁性药物释放。SERS的独特优势 (指纹) 很好地用于DOX释放的实时监控。DOX通过形成硼酸盐键与MPBA结合, 可以明显影响MPBA的SERS指纹图谱。一旦纳米药物与肿瘤细胞一起孵化, DOX将从纳米平台释放。这样, 4-MPBA的SERS光谱将恢复到原来的光谱, 随着时间的推移, 1150~1400cm⁻¹之间4-MPBA的拉曼光谱从一个宽峰缓慢地转变为两个小峰 (1186cm⁻¹和1284cm⁻¹)。其次, 由于肿瘤与正常 (ph=7.4) 细胞内环境差异较大, 4-MPBA的光谱变化仅发生在肿瘤细胞中。因此, 这种新的纳米平台可以用来直接区分肿瘤和人类正常细胞。此外, 纳米药物体系中的磁性四氧化三铁赋予纳米平台导向能力, 同时也具有磁共振能力进一步证明这一概念。最后, DOX的载药量为97.10%, 纳米药物系统也表现出良好的pH响应释放, 在pH=7.4时达到20.97%, 在ph=6时达到67.15%, 在ph=5时19小时内达到87.60%, 总之, 通过该策略实现了pH响应释放和磁性靶向。在实验数据准确的前提下, 我们的新型纳米药物系统可作为药物动力学研究、肿瘤诊断和肿瘤治疗的多功能平台, 具有广阔的临床应用前景。



(示意图)

关键词: 氧化石墨烯; MRI成像; 阿霉素; 拉曼mapping成像

棉花纤维素累积过程中的拉曼光谱和 XRD 研究

张石定¹, 张李鹏², 李现常^{1,*}, 商海红²

¹ 安阳工学院, 河南省安阳市开发区黄河大道西段, 455000

² 中国农业科学院棉花研究所, 棉花生物学国家重点实验室, 河南省安阳市开发区黄河大道西段, 455000

*Email: xcli@ayit.edu.cn ; Phone/fax : 0372-2592033

棉花从开花到成熟一般需要经历四个重要阶段（初始期，伸长期，加厚期，扭曲期），要经历60天左右。棉花纤维在发育成熟期的物理和化学性质研究可以解决基因和环境是如何影响棉花纤维成熟后的品质问题。本文采用显微拉曼光谱和X射线衍射（XRD）研究分析了两种不同四倍体棉纤维的成分和结晶态纤维素在开花后5天、10天、15天、20天、25天和30天的变化情况。图1a和b显示了两种不同类型的棉纤维在5到30 dpa下的拉曼光谱。在~380、1000-1150、1300-1500、~2895和~3356cm⁻¹处的峰由结晶纤维素贡献，而在~1660cm⁻¹处的峰由不饱和烃成分贡献[1]。图1c和d显示了两种不同类型棉纤维在5-30dpa下的XRD谱图。图2使用峰强比值法得到的棉花纤维结晶态随着天数积累的变化过程。实验结果表明，拉曼光谱结合XRD方法，可以有效的探明棉花纤维在发育期的成分和结晶态纤维素的积累过程。

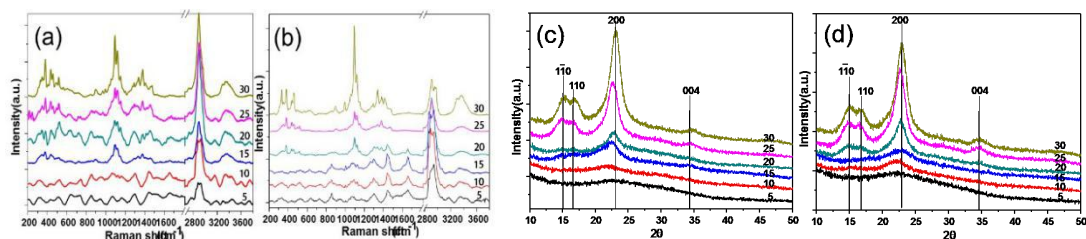


图 1: Raman and XRD spectra of cotton fiber at 5 to 30 DPA for (a,c) Island and (b,d) Upland.

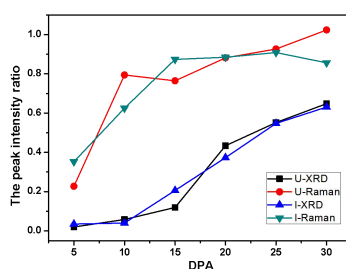


图2: The peak intensity ratio of cotton fiber at 5 to 30 DPA for I-Island and U-Upland.

关键词: 棉花纤维; 拉曼光谱; XRD

参考文献:

[1] Hee Jim Kim, et al., *Cellulose* **2017**; 24: 2385-2401.

自组装 SERS 器件用于变压器油中微量特定组分的检测

余东, 沈爱国*, 胡继明

武汉大学化学与分子科学学院, 生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉 430072

*Email: agshen@whu.edu.cn; Phone/fax : 027-68752439-8063/027-68752136

近些年来, 由于变压器油中腐蚀性硫的存在而导致变压器绝缘性能下降, 进而引发电力故障的现象已经引起了广泛的关注, 而SERS活性器件结合简单的前处理过程即可实现复杂体系的现场快速检测[1], 这为我们监测变压器油的质量提供了一种新的方法。本文以主要腐蚀性硫化物二苄基二硫醚(DBDS)和金属钝化剂苯并三氮唑(BTA)为研究对象, 设计了一种在玻璃上原位生长纳米金制备SERS基底的方法, 该方法制备的SERS活性基底具有均一稳定、高灵敏度的特点, 同时可以通过对粒径的调节来改变SERS检测器件的SPR, 实现上述两种组分在便携式拉曼仪上的检测, 从而实现变压器油中微量特定组分的现场快速检测。

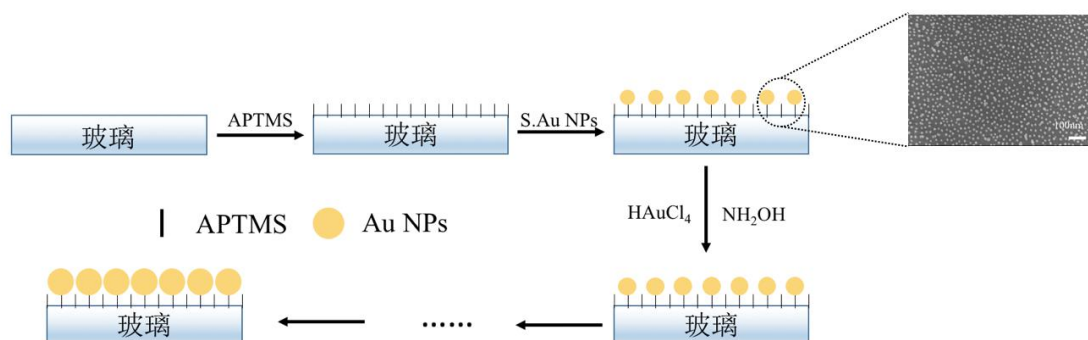


图1: SERS器件制备流程示意图(插图为: 生长前金纳米粒子自组装SEM图)

关键词: SERS; 变压器油; 快检技术

参考文献:

- [1] Fang, W.; Zhang, X. W.; Chen, Y.; Wan, L.; Huang, W. H.; Shen, A. G.; Hu, J. M.; *Anal. Chem.*, **2015**, 87 (18), 9217–9224.

上升脉冲模式研究气溶胶颗粒的分步动态潮解过程

马帅帅, 庞树峰, 张韞宏*

北京理工大学化学与化工学院, 北京, 100081

*Email: yhz@bit.edu.cn; Phone: 010-68913596

大气气溶胶的潮解过程是指气溶胶从无水固态颗粒向水溶液滴转变的过程, 它对太阳光散射和大气异相化学有着很重要的影响^[1]。本研究采用真空型FTIR红外光谱仪搭载湿度脉冲控制系统研究了NaCl颗粒的分步动态潮解过程, 光谱分辨率可达0.12 s。真空红外方法可以以亚秒级的时间分辨率实时同步监测样品池中的颗粒物含水量和环境湿度, 进而可以分析研究气溶胶颗粒的潮解动力学过程。

从图1可以看出, 固态NaCl颗粒在前三个上升脉冲中有少量的吸附水出现; 在第四个脉冲(脉冲4)中, 环境湿度(RH)达到了NaCl的潮解点(~75%), 颗粒开始吸水潮解, 随着RH降低至平衡态RH(~67%), 颗粒物质量增长因子(MGF)会迅速减小到一定值; 从脉冲4到脉冲9, 颗粒物在平衡态RH时的MGF逐渐增大, 代表着NaCl固体颗粒发生了分步潮解过程; 在脉冲10和11中, 完全潮解后的液滴的MGF会随着RH相应地改变。图2分析了在脉冲7中颗粒物的潮解比例(等于颗粒物实测MGF除以EAIM模型模拟得到的颗粒物在相应RH下的理论MGF值)随RH的变化情况。可以看出, 在第一、第二和第四阶段中, 颗粒物的MGF随RH有规律地变化, 潮解比例保持不变; 在第三阶段中, RH达到了NaCl的潮解点, 颗粒物MGF急剧增加, 伴随着潮解比例从~0.31增加到~0.59, 代表颗粒物发生了潮解, 当RH由潮解点以上快速降低至平衡态RH时, 颗粒物的MGF和潮解比例呈现一个明显的减小。由此我们推测, 颗粒物在潮解过程中形成了不完全潮解结构, 即核心是晶态, 外壳是溶液态的半球体状的核壳结构; 当湿度快速降低至平衡态RH时, 不完全潮解结构的颗粒会发生再结晶现象, 导致潮解比例的减小。

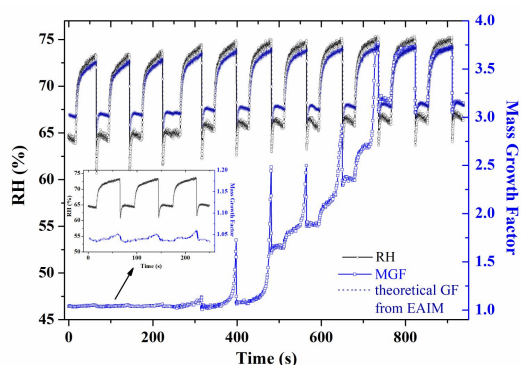


图 1: NaCl 颗粒在上升脉冲模式中的分步潮解过程

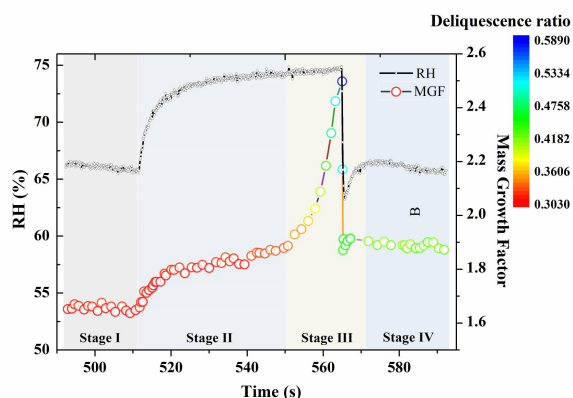


图2: 脉冲7中环境RH、NaCl颗粒的MGF与潮解比例随时间的变化

关键词: 气溶胶; 上升脉冲; 潮解比例

参考文献:

[1] Tang, M., Larish, W., Fang, Y., Gankanda, A., Grassian, V. J. *Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 5609.

显微红外光谱峰形的变异性

徐也茗, 庞树峰, 张韞宏*

北京理工大学, 化学与化工学院, 北京, 100081

*E-mail: yhz@bit.edu.cn

大气非均相反应是指大气环境中不同相态物质之间的化学反应, 其在全球环境质量、动植物健康和生态系统平衡等方面都起着至关重要的作用^[1]。水不仅影响大气颗粒物的非均相反应过程和速率, 也会参与到化学反应中, 因此颗粒物中凝聚相水的红外光谱始终是分析颗粒物界面反应机理以及颗粒物吸湿性的考察重点^[2,3]。

本文针对显微红外光谱测定颗粒物的过程, 利用数学方法模拟了不同尺寸纯水液滴的显微红外光谱根据理论计算的吸光度, 并与压片制样法得到的常规红外光谱进行比较。理论模型如图 1 所示, 在尺寸为 $L \times L \mu\text{m}^2$ 的光阑区域内, 存在一个尺寸为 $a \times a \times a \mu\text{m}^3$ 的立方体液滴模型, 入射光为一束垂直于基底的红外光线, 单位面积的入射强度为 I_0 , 穿透液滴后单位面积的透射强度为 I 。假设在光阑内没有液滴覆盖的区域, 单位面积的透射光强度近似看作为 I_0 ; 液滴覆盖区域单位面积的透射光强度可由朗伯比尔定律得出。光线的光程在数值上与液滴高度 a 相等, 则整个光阑区域内的吸光度 A :

$$A = \lg \frac{I_{\text{入射光强}}}{I_{\text{透射光强}}} = -\lg \frac{I_0(L^2 - a^2) + I_0 e^{-\alpha a} a^2}{I_0 L^2} = -\lg \left[1 - \frac{a^2(1 - e^{-\alpha a})}{L^2} \right] \quad (1)$$

选择液滴模型的尺寸 a 分别为 2、4、6、8 和 10 μm , 当设定的背景光阑的面积与液滴的底面积相等($L=a$)时, 得到的是水由压片制样法得到的常规红外光谱, 如图 2(a)所示; 当设定背景光阑区域为 $L=120 \mu\text{m}$ 时, 方程式(1)得到的是如图 2(b)所示的水的变形红外光谱。

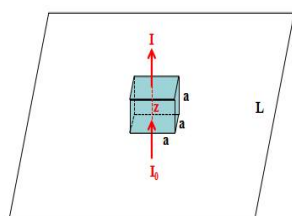
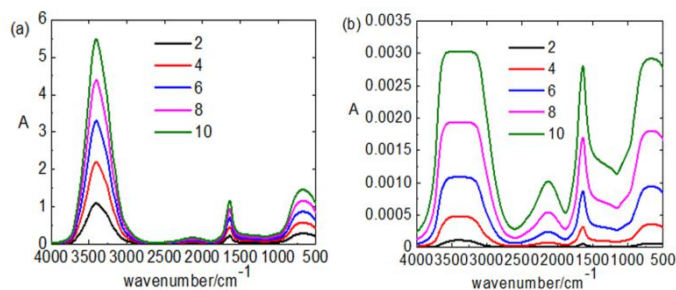


图 1: 理论模型中显微红外光路示意图

图 2: 不同光阑背景下纯水模型的模拟红外光谱 (a) $L=a$ (b) $L>a$

关键词: 显微红外; 变形光谱; 水; 理论吸光度

参考文献:

- [1] 马金珠, 刘永春, 马庆鑫, 刘畅. 环境化学, 2011, 30, 97.
- [2] Goodman, A. L.; Underwood, G. M.; Grassian, V. H. *J. Phys. Chem. A*. 1999, 103, 7217.
- [3] Johnson, E. R.; Grassian, V. H. *Environmental Catalysis*. 2005.

硝酸镁液滴中硝酸挥发性的真空红外及光镊观测

陈哲¹, 张云¹, 张韞宏^{1,*}¹北京理工大学化学与化工学院, 北京, 100081

*Email: yhz@bit.edu.cn; Phone: 010-68913596

为了理解大气气溶胶的种种环境效应, 深入研究气溶胶中组分在气粒两相的分配行为极为必要。本研究将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 液滴作为研究对象, 采用傅里叶变换真空红外光谱与光镊对其吸湿性及挥发性进行了观测。真空红外光谱具有高时间分辨率, 可以实时观测气溶胶中水的分配过程^[1]。真空红外的观测结果表明, 老化后的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 液滴 (制样7 h后再进行测试), 在环境湿度快速脉冲变化的过程中出现了明显的水传质受阻现象, 即液滴的水含量在湿度变化时明显偏离平衡态的水含量 (图1左)。此外, 老化24 h后液滴的水扩散系数要比新制液滴的低约一个数量级。我们推测老化液滴中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 发生了水解, 导致形成了挥发性的 HNO_3 及难溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的低溶解度, 导致老化液滴的粘度增大, 同时它也可能在液滴表面形成一层膜状结构。这都可能使得水传质过程的阻力大大增加, 导致老化液滴表现出水传质受阻现象。

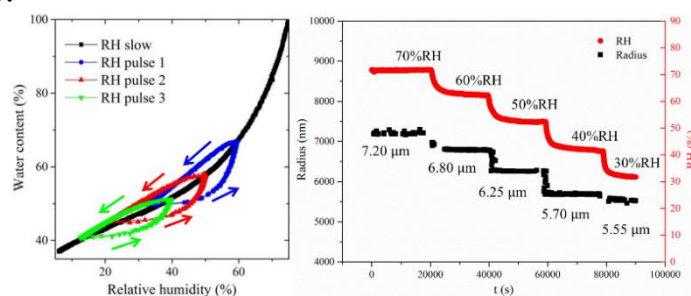


图1: 湿度脉冲变化时液滴水含量变化 (左); 不同湿度下液滴的半径变 (右)

进一步采用光镊测定了 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 液滴半径。在恒定湿度下, 如果 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 发生水解则会导致 HNO_3 挥发, 使得液滴半径逐渐减小, 据此可以判断液滴中的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 是否发生水解。如图1右所示, 在恒定湿度下没有观察到液滴半径逐渐减小, 这表明光镊测试过程中没有观测到 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的水解及 HNO_3 的挥发, 与真空红外得到的结果存在矛盾。这应是两种测试手段的条件差异引起的。对于真空红外, 液滴的老化过程在真空条件下进行, 低压的环境有利于 HNO_3 的挥发, 从而促进 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的水解。同时, 光镊样品池中可能存在挥发性组分在悬浮液滴和样品池壁沉积液滴间的重新分配问题^[2]。样品池内壁沉积液滴的 HNO_3 的挥发会导致气相中 HNO_3 浓度较大, 从而抑制悬浮液滴中 HNO_3 的挥发过程。

关键词: 硝酸镁; 吸湿性; 挥发性; 真空红外; 光镊

参考文献:

- [1] Zhang Y.; Cai C.; Pang S.; et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 29177
 [2] Gao X.; Cai C.; Ma J.; et al. *Royal Soc. Open Sci.* **2018**, 5, 170819.

二氧化硫对油酸和臭氧的非均相氧化过程的影响研究

杨妙, 庞树峰, 张韞宏*

北京理工大学化学与化工学院, 北京, 100081

*Email: yhz@bit.edu.cn; Phone: 010-68913596

非均相反应在影响大气中痕量气体的转化和粒子的性质方面具有潜在的作用, 近年来已成为人们关注的热点^[1]。油酸(OA)蒸气压低, 适合于非均相化学的研究。事实上, 它已被选为大气氧化研究的不饱和模型化合物^[2]。本工作利用傅里叶变换显微红外光谱仪(micro-FTIR)研究了在不同相对湿度(RH)下臭氧以及臭氧和二氧化硫的混合气体在油酸(OA)薄膜上的非均相化学反应过程。根据已有的研究^[3,4], 我们可以推测臭氧会先与油酸中的C=C反应生成克里吉中间体, 然后克里吉中间体会消耗油酸中的羧基生成酯基。图1展示的是两个体系在30% RH下位于1650-1790 cm^{-1} 范围内的光谱随反应时间的变化。其中1742 cm^{-1} 代表的是生成的酯基中的羰基, 1712 cm^{-1} 代表的是消耗的羧酸中的羰基。通过观察光谱, 我们不难发现两个体系中反应物和生成物的最终比例是不一样的。为了进一步研究, 我们又在5%、60%以及80% RH下进行了实验并计算了不同RH下1742 cm^{-1} 与1712 cm^{-1} 吸光度的比值, 即 A_{1742}/A_{1712} , 结果如图2所示。在任一相同的RH下, OA+O₃二元体系的 A_{1742}/A_{1712} 值都比OA+O₃+SO₂三元体系高, 由此我们推测SO₂对OA的非均相臭氧化过程中酯的生成有明显的抑制作用。

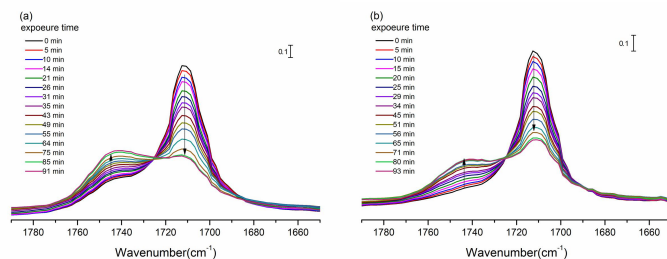


图1: (a)和(b)分别为OA+O₃和OA+O₃+SO₂在30%RH下的光谱图

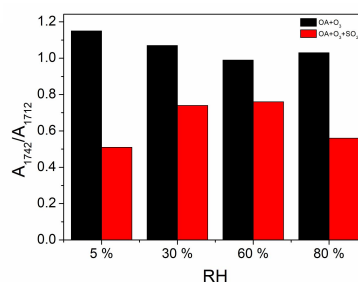


图2: 不同湿度下的 A_{1742}/A_{1712}

关键词: 显微红外; 油酸; 非均相反应

参考文献:

- [1] George, C.; Ammann, M.; D'Anna, B.; et al. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4218-4258.
- [2] Docherty, K. S.; Ziemann, P. J. *J. Phys. Chem. A*. **2006**, 110, 3567-3577.
- [3] H. M. Hung; Y. Katrib; S. T. Martin. *J. Phys. Chem. A*. **2005**, 109, 4517-4530.
- [4] G. Zeng; S. Holladay; D. Langlois; et al. *J. Phys. Chem. A*. **2013**, 117, 1963-1974.

丙二酸颗粒物 pH 的光谱测定

常翩翩¹, 陈哲¹, 张韞宏^{1,*}¹ 北京理工大学, 化学物理研究所, 北京 100081

*Email: yhz@bit.edu.cn

大气气溶胶影响气候和人类健康, 但气溶胶中的许多化学机制仍然知之甚少。气溶胶粒子中的许多多相化学过程都与颗粒物pH有关, 例如二次有机气溶胶 (SOA) 的形成, 因此研究气溶胶酸度对评估气溶胶对气候的影响非常重要。^[1]目前, 气溶胶pH的评估方法主要是间接的基于过滤的方法或替代物方法, 如离子平衡、摩尔比、相分配、或热力学平衡方法。^[1]直接方法测定颗粒物pH的研究较少, 主要有Raman光谱测定共轭离子对绝对浓度的方法和探针检测的方法,^[2,3]但这些直接测定方法都有自己的局限性。本研究利用Raman光谱, 建立了一种新的方法来测定单组份颗粒物的pH值, 通过建立溶液pH-拉曼强度比 (I_{1728}/I_{1406}) 的标准曲线来测定不同相对湿度 (RH) 下丙二酸 (MA) 液滴的pH值。

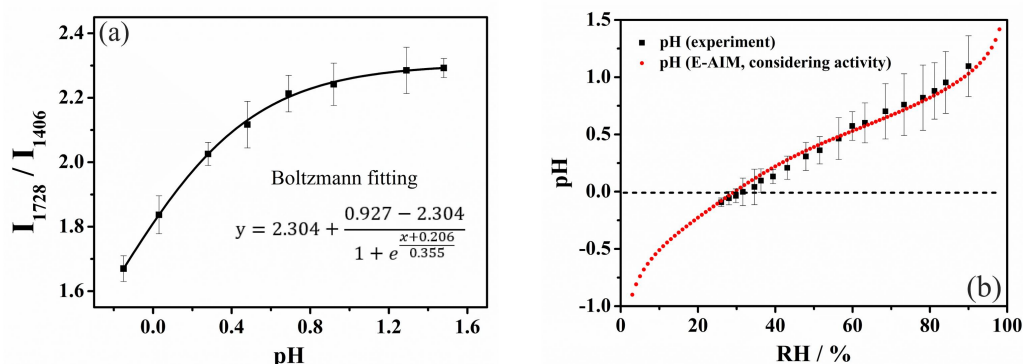


Fig 1: (a) A pH calibration curve constructed by fitting the variation of Raman intensity ratios as a function of pH, and then fit using the Boltzmann equation. (b) The pH values of MA droplet as a function of RH (black dots). Estimated pH values considering activity coefficients (red dots) calculated by the E-AIM model under different RH.

配制一系列不同浓度的MA标准溶液, 由溶液pH和拉曼强度比建立标准曲线, 如图1(a)所示。将MA液滴降湿过程中的拉曼强度比代入标准曲线, 得到不同RH下的颗粒物的pH值, 结果如图1(b)所示, 随RH的降低, MA液滴的pH值减小, 当RH从90%降低到26%时, pH从1.03降低到-0.12, 与E-AIM模型的预测的结果一致。

关键词: 丙二酸; pH; 相对湿度; 拉曼强度比

参考文献:

- [1] Craig R L, Nandy L, Axson J L, et al. J Phys Chem A, 2017, 121(30): 5690-5699.
- [2] Rindelaub J D, Craig R L, Nandy L, et al. J Phys Chem A, 2016, 120(6): 911-917.
- [3] Wei H, Vejerano E P, Leng W, et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(28): 7272-7277.

pH 对混合丙二酸和硝酸钙颗粒组分演变的影响

杜春云¹, 庞树峰^{1,*}, 张韞宏^{1,*}¹ 北京理工大学化学化工学院, 北京, 100081*Email: sfpang@bit.edu.cn, yhz@bit.edu.cn; Phone/fax :13641320974

摘要正文。

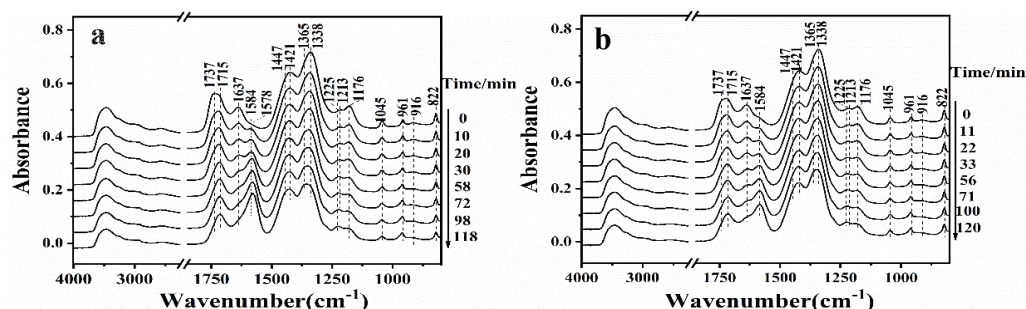


图1: 不同初始pH的丙二酸/硝酸钙颗粒在恒定湿度为30%时的红外光谱: (a) pH=0.81, (b) pH=1.63

图1为RH=30%时的丙二酸/硝酸钙颗粒在不同时刻的红外光谱图。当颗粒的初始酸度为0.81(原始酸度)时(如图a), 0s光谱中, 1737cm^{-1} 和 1715cm^{-1} 为丙二酸羧酸根的振动峰^[1]、 1045cm^{-1} 归属于硝酸钙中- NO_3^- 伸缩振动。反应时间为10分钟时, 位于 1584cm^{-1} 处羧酸盐中反对称伸缩振动特征峰出现, 同时 1737cm^{-1} 的特征峰下降, 说明此时有羧酸盐- COO^- 生成, - COOH 转化为- COO^- 。118分钟时, 1737cm^{-1} 处的峰消失但 1715cm^{-1} 处的峰依然存在, 1045cm^{-1} 的特征峰下降, 说明当丙二酸/硝酸钙颗粒在恒湿30%时, 随着测量时间的进行, 颗粒内组分发生了变化, 丙二酸部分转化丙二酸盐同时伴随着硝酸的挥发。当颗粒物初始酸度为1.63时(如图b), 特征峰位变化相似但是发生变化的时间不同。

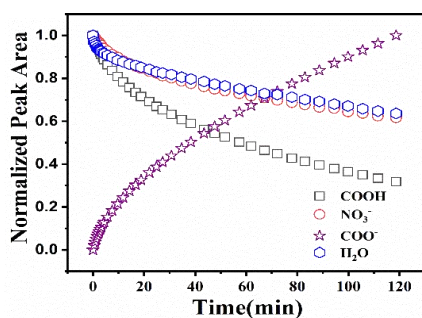


图2: 初始pH=0.81, RH=30%颗粒中各物质随时间变化图

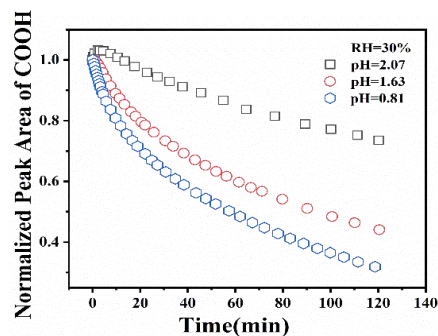


图3: 不同pH时丙二酸含量随时间变化图。

为更好了解颗粒物中各组分之间的关系, 我们对初始pH=0.81, RH=30%(如图2)颗粒中各物质的特征峰进行了积分。随着时间的增加, 羧酸根, 硝酸根及水的含量逐渐降低同时羧酸盐的含量逐渐增加。图3给出了羧酸根吸收峰积分面积的变化, 可以发现, 颗粒物的起始pH不同, 丙二酸消耗速率不同。pH值增大抑制1:1丙二酸/硝酸钙颗粒相中组分的变化。

关键词: 气溶胶; 丙二酸; 硝酸钙; pH

参考文献:

[1] Shao, X.; Zhang, Y.; Pang, S.-F.; Zhang, Y.-H., Vacuum FTIR observation on hygroscopic properties and phase transition of malonic acid aerosols. *Chem Phys.* **2017**, 483-484, 7-11.

葡萄糖对酒石酸钠/硫酸铵混合气溶胶组分变化的研究

王玮, 杨辉, 庞树峰*, 张韞宏*

北京理工大学, 化学物理研究所, 北京市房山区良乡高教园区, 北京, 10081

*Email: sfpang@bit.edu.cn, yhz@bit.edu.cn;

大气气溶胶对全球气候、空气质量和人类健康方面具有重要影响。在颗粒物液滴中, 各种化合物之间可以发生不同的相互作用, 导致颗粒物的成分发生改变、进一步吸湿性以及光学性质等随之发生变化。研究发现, 当海盐气溶胶(比如 NaCl , NaNO_3)和有机酸混合在一起的时候, 可以发生由于反应导致 HCl 或者 HNO_3 形成并挥发导致颗粒物中 Cl 或者 NO_3 减少的现象^[1]。我们课题组最新的研究表明, 当有丙酮酸钠与硫酸铵混合形成气溶胶颗粒的时候, 由于 NH_3 的生成及挥发会导致颗粒物中 N 含量减少^[2]。但是详细的研究机理仍然有待于进一步详细研究。葡萄糖是一种容易形成玻璃态的大气中常见的物质, 常常会阻碍颗粒物内物质的传输。本实验在酒石酸钠和硫酸铵的混合液滴中加入葡萄糖, 采用 FTIR-ATR 技术研究恒定湿度 (RH) 下, 研究由于物质传质受阻时, 酒石酸钠和硫酸铵之间的相互作用。

图 1(a)和图 1(b)分别为酒石酸钠: 硫酸铵: 葡萄糖=1: 1: 0 和酒石酸钠: 硫酸铵: 葡萄糖=1: 1: 4 混合气溶胶恒定在 70%RH 条件下的红外光谱图。从图 1(a)中可以看出, 随着反应的进行, 位于 1394 cm^{-1} 和 1439 cm^{-1} 处的酒石酸钠和硫酸铵的特征吸收峰逐渐减弱, 并且在 1715 cm^{-1} 处出现一个新峰 ($\nu\text{-COOH}$), 这表明酒石酸钠与硫酸铵发生了反应, 部分酒石酸钠被质子化形成酒石酸, 铵根离子去掉质子生成氨气挥发。从图 1(b)可以看出, 加入葡萄糖后, 酒石酸钠, 硫酸铵以及酒石酸的特征吸收峰变化减小。

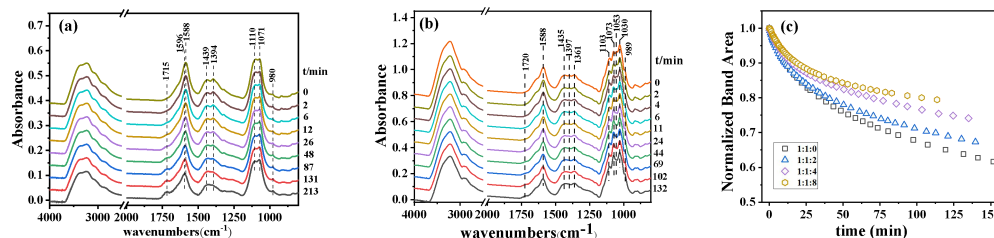


Figure 1. The FTIR spectra of sodium tartrate/ammonium sulfate/glucose mixed aerosols over time at 70% RH (a) sodium tartrate: ammonium sulfate: glucose = 1:1: 0 (b) sodium tartrate: ammonium sulfate: glucose =1:1:4 (c) the depletion of NH_4^+ with the glucose increase at 70% RH

图 1(c) 定量地描述了 70%RH 下, 不同摩尔比的酒石酸钠/硫酸铵/葡萄糖混合气溶胶中铵根离子含量的变化, 我们发现随着加入的葡萄糖比例的增加, 铵根离子的含量变化的斜率逐渐减小, 说明丙酮酸钠与硫酸铵的反应速率下降。这是由于玻璃态的葡萄糖使得铵根离子的传输变慢所致。

关键词: 气溶胶; FTIR-ATR; 相对湿度; 葡萄糖

参考文献:

- [1] Wang, B. B.; Laskin, A. J. *Geophys. Res.-Atmos.* **2014**, 119(6), 3335–3351.
- [2] Hui Yang, et al. *Chemosphere.* **2019**, 215, 554-562.

黑磷的偏振拉曼光谱

冷宇辰^{1,2}, 孟达^{1,2}, 李晓莉³, 林妙玲^{1,2}, 谭平恒^{1,2*}¹ 中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083² 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京, 100049³ 河北大学物理科学与技术学院, 保定, 071002

*Email: phtan@semi.ac.cn

摘要: 偏振拉曼光谱广泛应用于各种材料的物理性质研究中。黑磷作为一种典型的各向异性材料近年来受到广泛的关注, 其偏振拉曼光谱也表现出新奇的现象。本文通过角分辨偏振拉曼光谱方法探测了黑磷体材料在 $150\text{-}500\text{cm}^{-1}$ 的声子模, 通过双折射理论解释两个 A_g 声子的异常偏振行为, 并拟合得到该声子的拉曼张量矩阵元。在光垂直入射体材料侧面时, 观察到了具有明显偏振行为的禁戒声子, 这可能是由于侧面不平坦导致入射光传播方向的改变, 从而激活了禁戒的声子。此外, 当入射激光以角度 θ 斜入射到样品表面时, s 光和 p 光激发的 A_g 声子的面内和面外拉曼散射强度分量随 θ 变化存在明显差异。该现象可以通过考虑光在界面处的透射以及光在材料内部的传播与吸收, 利用修正后的入射/散射光电场矢量及相应拉曼张量进行完美解释。该研究对于理解各向异性晶体的偏振拉曼光谱具有重要意义, 利用斜入射可以探测一些禁戒声子, 此时考虑界面及材料本身对光的传播影响具有重要的意义。

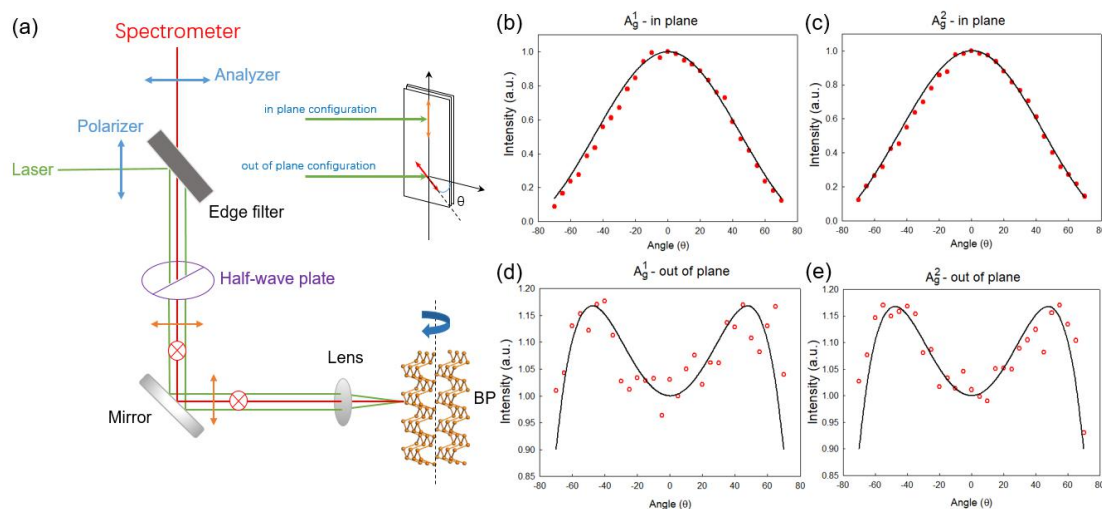


Fig.1 (a) Schematic diagram of the in plane/out-of-plane polarization configurations. (b-e) Angular dependence of the Raman intensities measured using the 532 nm laser line. The normalized $I(A_g)$ with in-plane (b, c) and out-of-plane (d, e) configurations is plotted against θ (red open circle). Black solid line is the calculation result.

关键词: 黑磷; 偏振拉曼光谱; 双折射; 界面透射; 光吸收

参考文献:

- [1] Leng, Y-C.; Meng D.; Li, X-L.; Lin, M-L.; Tan, P-H. *to be submitted*.
- [2] Heo, G.; Kim, Y-S.; Chun, S-H.; Seong, M-J. *Nanoscale research letters*. **2015**, 10, 45.
- [3] Mao, N-N.; Wu, J-X.; Han, B-W.; Lin, J-J.; Tong, L-M.; Zhang, J. *Small*. **2016**, 12, 2627.

拉曼光谱用于小米品种和产地的鉴别与化学成分关联研究

张石定¹, 卢全伟¹, 王涛¹, 刘金荣², 李现常^{1,*}¹ 安阳工学院, 河南省安阳市开发区黄河大道西段, 455000² 安阳农业科学院, 安阳市文明大道东段 833 号, 455000

*Email: xcli@ayit.edu.cn; Phone/fax: 0372-2592033

不同品种和产地的小米的成分存在着差异, 这种差异严重影响着其品质和口感。一种快速的成分检测方法不仅可以给小米品质提高研究提供帮助, 还可以用于小米产地和品种鉴别, 以规范小米商业市场行为。传统的小米成分化学检测方法复杂时费力, 步骤繁琐, 检测速度慢; 感官检测而又主观性强, 误差较大。本文采用激光拉曼光谱对不同品种和产地小米进行了检测, 采用主成分分析等化学计量学手段进行拉曼谱峰强度与化学成分含量关联研究, 并对产地和品种进行了PLS-DA的建模辨别。图1分别给出了同一产地4个不同品种, 同一品种四个不同产地的平均拉曼光谱。图2给出了采用PLS-DA方法对H001的品种鉴别结果和该方法的ROC曲线。实验结果表明, 拉曼光谱的谱峰强度与小米的化学成分含量关联性较好, 并能有效鉴别品种和产地。

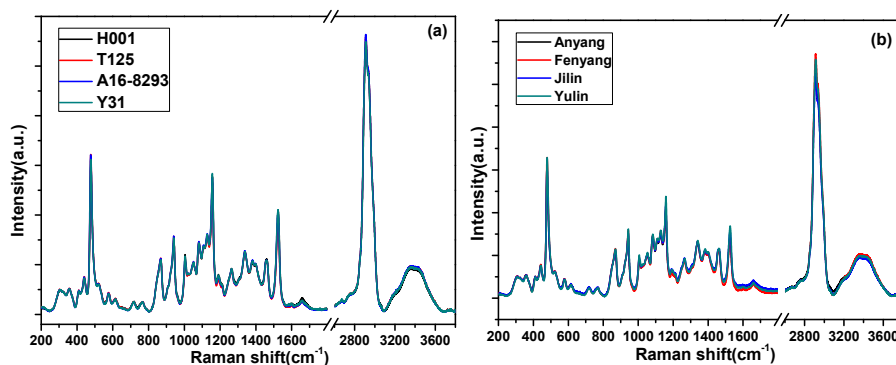


图1: Mean Raman spectra of different cultivated varieties(a) and produced areas(b).

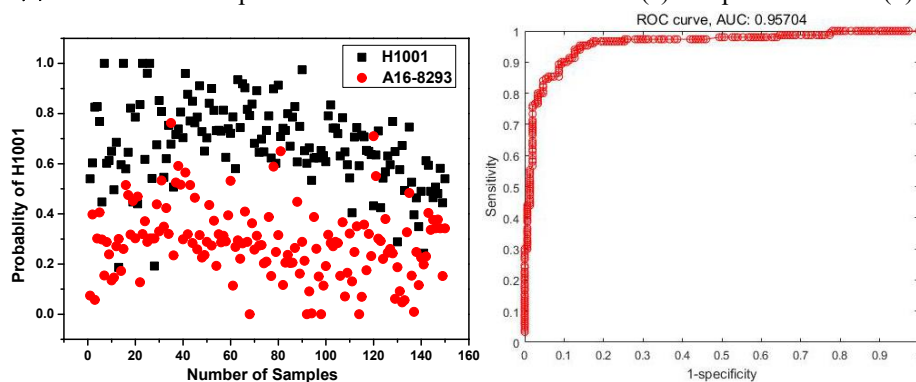


图2: The Probability of H1001 vs A16-8293 and the ROC curve.

关键词: 小米; 产地; 品种; 拉曼光谱

基于金属有机骨架/Ag-Au 体系拉曼检测噻菌灵

宣彤, 高贇, 蔡彦焄, 郭小玉*, 文颖, 杨海峰*

上海师范大学, 上海市徐汇区桂林路 100 号, 200234

*Email: hfyang@shnu.edu.cn ; Phone/fax : +86 021 64322511(H.Y.)

高剂量的噻菌灵可能会引起甲状腺激素失衡和肝损伤。传统的检测方法有耗时, 预处理繁琐或灵敏度不足等缺点。在此, 用溶剂热法制备用植酸钠(IP₆)改性的金属有机骨架(MOF, Mil-101 (Fe)), 然后在MOF的原位生长Ag-Au获得Ag-Au-IP₆-Mil-101 (Fe)。所制备的Ag-Au-IP₆-Mil-101 (Fe) 基底表现出高稳定性。通过与MOF中Fe³⁺的强相互作用, 某些含有N或S原子的靶分子可以靠近Au-IP₆-Mil-101 (Fe) 底物的表面, 从而提高SERS检测灵敏度。作为实际应用, 开发了基于Ag-Au-IP₆-Mil-101的拉曼方法, 以实现果汁中噻菌灵的快速检测, 并且在1.5ppm~75ppm的范围内具有良好的线性, 相关系数(R²)为0.986。果汁样品中TBZ的检出限达到50 ppb, 符合国家标准要求。此外, 具有过氧化物酶活性的Ag-Au-IP₆-Mil-101 (Fe) 基底可在短时间内降解有机染料。

关键词: 表面增强拉曼散射, Ag-Au-IP₆-Mil-101 (Fe), 噻菌灵, 催化。

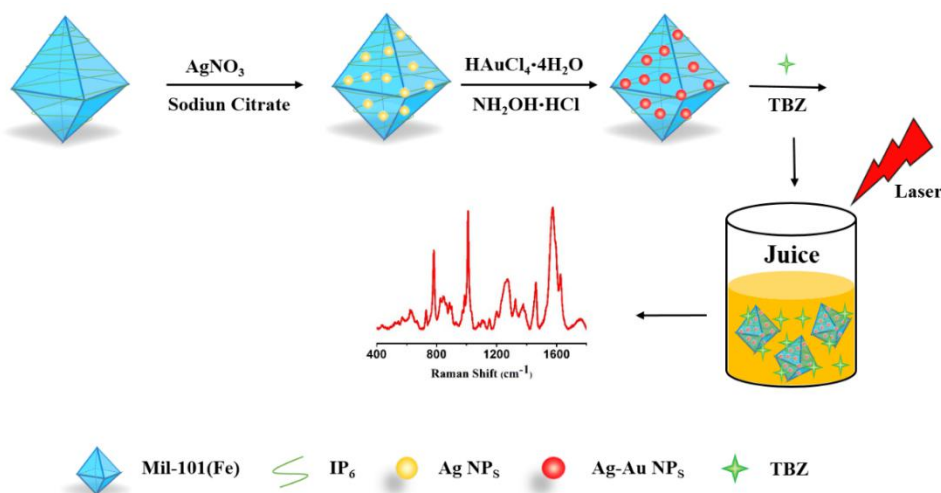


示意图1. 制备Ag-Au-IP₆-Mil-101 (Fe) 和SERS测定果汁中TBZ的示意图。

参考文献:

- [1] D. Wang, R. Huang, W. Liu, D. Sun, Z. Li ACS Catal., 4 (2014), pp. 4254-4260
- [2] C.M. Wang, P.K. Roy, B.K. Juluri, S. Chattopadhyay Sens. Actuators B: Chem., 261 (2018), pp. 218-225
- [3] H.F. Yang, J. Feng, Y.L. Liu, Y. Yang, Z.R. Zhang, G.L. Shen, R.Q. Yu J. Phys. Chem. B, 108 (2004), pp. 17412-17417

基于静电纺丝制备柔性农残拉曼快速检测试纸条

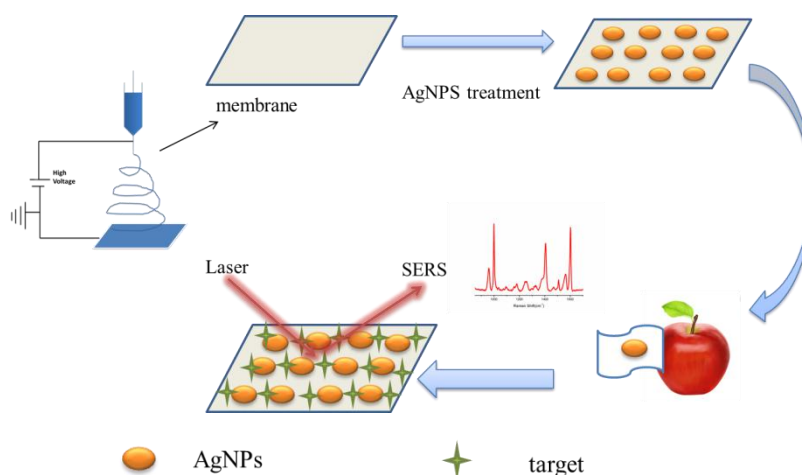
邵菲, 应叶, 吴一萍, 郭小玉, 文颖, 杨海峰*

(资源化学教育部重点实验室, 资源化学教育部国际联合实验室, 上海市分子影像探针和传感器高校重点实验室, 上海师范大学化学系, 上海 200234 Email: hfyang@shnu.edu.cn)

表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术是一种表面测试技术, 其优点是, 具有超高灵敏度, 可以在单分子水平上研究分子信息^[1]。本项工作介绍了一种基于静电纺丝的疏水、柔性 SERS 条, 并用于对水果表皮农残三唑磷的拉曼快速测定。

目前对于三唑磷农药的检测方法主要有分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱法等技术, 但是这些技术所需仪器昂贵, 过程复杂。因此, 本工作采用灵敏度高、可在线快速分析的拉曼光谱技术对三唑磷进行检测分析。

如图 1 所示, 首先制备疏水、柔性电纺膜, 在此纳米纤维膜材料上沉积 Ag 纳米粒子, 得到基于静电纺丝的疏水、柔性 SERS 基底, 将其用于苹果表皮农药三唑磷的擦拭, 最后对擦拭后的膜材料进行拉曼检测。



Scheme 1. The fabrication of the SERS substrate and it's application to extracting of targets from fruit peel surface (apple).

关键词: 静电纺丝; 疏水; 柔性; SERS; 三唑磷

参考文献

- [1] M. Fan, G. F. Andrade and A. G. Brolo, Anal. Chim. Acta, 2011, 693,7–25.
- [2] Y. Jiang, D.W. Sun, H. Pu, Q. Wei, Talanta,2019, 197, 151-158.

有机/无机混合气溶胶体系液液相分离的拉曼光谱研究

郭亚欣¹, 王娜¹, 庞树峰^{1,*}, 张韞宏^{1,*}¹北京理工大学, 化学与化工学院, 北京市房山区良乡高教园区, 北京, 100081

*Email: sfpang@bit.edu.cn, yhz@bit.edu.cn;

虽然现在有机/无机混合气溶胶颗粒引起了越来越多的关注, 但是这些气溶胶颗粒的物理状态和其它方面的性质还是没有被研究透彻^[1]。大气气溶胶颗粒的形态取决于其化学组成、相对湿度 (RH) 和温度等因素。其中, 处于不同 RH 条件下的颗粒可能发生相态的变化, 如风化、潮解以及液液相分离等。基于此, 我们选择沉积在氟化乙烯丙烯 (FEP) 基底上的 3-甲基戊二酸/硫酸铵混合气溶胶颗粒作为研究对象, 探究其在不同 RH 条件下的吸湿行为。

利用共聚焦拉曼光谱仪, 我们得到了有机/无机摩尔比 (OIR) 为 1:1 的 3-甲基戊二酸/硫酸铵混合气溶胶体系在去湿过程的拉曼光谱。

图 1 (a) 展示了不同 RH 条件下 3-甲基戊二酸/硫酸铵混合液滴的拉曼光谱, 图 1 (b) 给出了 ΔR 与不同湿度的关系图。 ΔR 值由以下公式计算得到:

$$R = A_{979} / (A_{2927} + A_{2967} + A_{2882})$$

$$\Delta R = R_{\text{center}} - R_{\text{border}}$$

在 89.3%RH 条件下, 比较中心 (黄色) 和边缘 (紫色) 光谱可以看出液滴中心与边缘两种组分的相对含量无明显差异, 这也可以从图 1 (b) 中 $\Delta R \approx 0$ 得到验证, 说明液滴此时处于有机、无机组分均匀分布状态。当 RH 降至 77.2% 时, 中心光谱 (绿色) 呈现的主要是硫酸铵的拉曼特征峰 (SO_4^{2-} 的伸缩振动峰), 而边缘光谱 (蓝色) 主要是有机物中 C-H 的拉曼特征峰; 而对应在图 1 (b) 中在 RH 从 77.2% 降低至 67.7% 时, ΔR 值呈现快速的增加, 说明在该范围内有机物主要集中在液滴边缘区域; 当 RH 降至 48.7% 时, 液滴风化, 红色和黑色光谱可看出有机组分与无机组分的分布规律与风化前差异不大。本实验通过对比液滴中心和边缘的拉曼光谱以及对 ΔR , 揭示有机、无机组分在液滴内的分布随 RH 改变的变化规律, 从而发现在疏水基底上, 随着 RH 的逐渐下降, 有机、无机组分发生相分离, 呈现有机物包覆无机物的形态。这一研究为了解包含有机物和硫酸盐的大气气溶胶颗粒在降湿过程中吸湿性和物理形态规律提供了参考, 为对流层中气溶胶动力学研究提供了必要的信息 [2]。

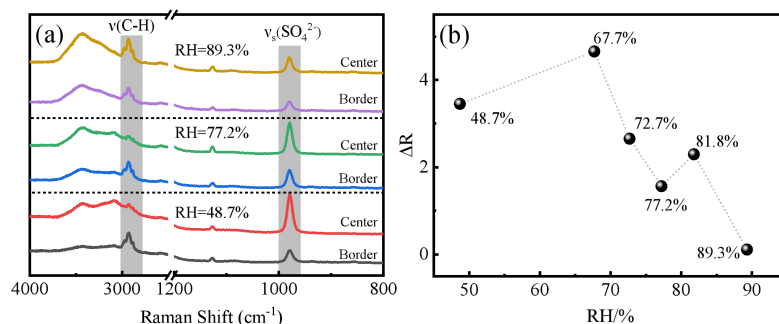


图 1(a) 3-甲基戊二酸/硫酸铵(1:1)混合液滴在不同 RH 下中心和边缘的拉曼光谱;(b)降湿过程中 ΔR 变化图。

关键词: 气溶胶; 液液相分离; 共聚焦拉曼

参考文献:

- [1] Andreas, P., et al.. J. Phys. Chem. A, 2012, 116, 6199-6210.
 [2] Qiang, Z., et al.. J. Phys. Chem. B, 2014, 118, 6198-6205.

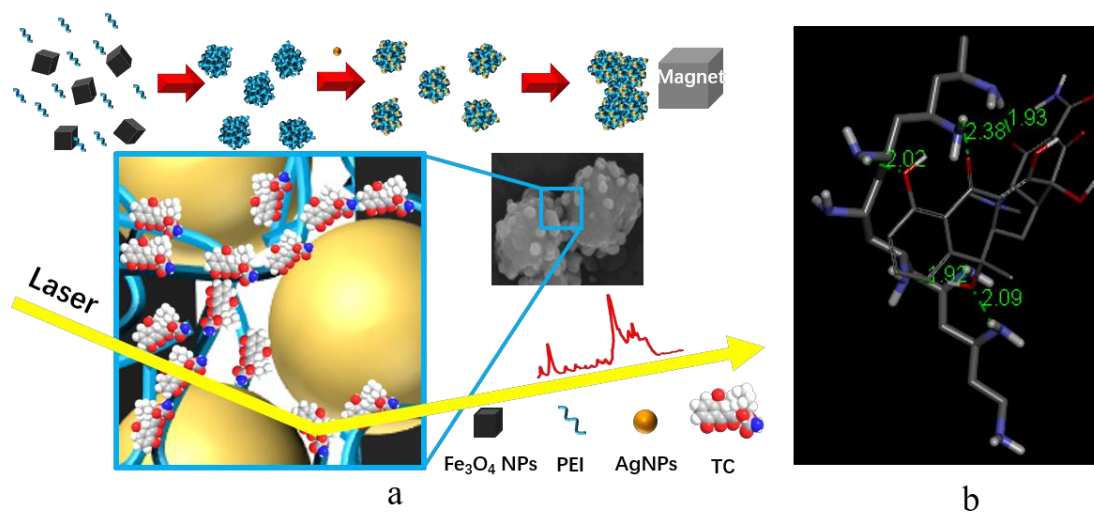
分子介导增强拉曼检测四环素

张悦, 王泽伟, 章琼, 张博, 任天瑞, 杨海峰*, 王丰*

资源化学教育部重点实验室, 资源化学教育部国际联合实验室, 上海市分子影像探针和传感器高校重点实验室, 上海师范大学化学系, 上海 200234

*Email: wangfeng@shnu.edu.cn; haifengyang@yahoo.com; Fax: +86 021 64322511 (H.Y.).

食品中的抗生素残留会加剧细菌耐药性^[1], 这已成为人们关注的焦点。四环素作为一种广泛用于养殖业的抗生素^[2], 对它的快速灵敏检测非常必要。在这项工作中, 我们报告了一种简单的自组装方法, 使用聚乙烯亚胺(PEI)作为中间层制备磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}@\text{Ag}$ 复合基底, 对盐酸四环素(TC)进行表面增强拉曼光谱检测。在 Fe_3O_4 NP上组装的Ag纳米粒子(AgNPs)有助于通过磁诱导形成更多的SERS热点, 这有利于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}@\text{Ag}$ 传感器的直接湿态检测和较高的灵敏度(液态下 $\text{EF} = 4.0 \times 10^6$)。PEI不仅作为 Fe_3O_4 颗粒上AgNPs组装的夹层, 同时导向TC和SERS基底之间的相互作用。通过UV-Vis表征计算得TC与PEI的B, C, D环之间的结合比为1: 4。分子对接模拟也证实了TC-PEI多重相互作用模式(氢键, $\sigma-\pi$, 阳离子- π)。除了高灵敏度(TC在液态下检测限为10 nmol/L), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}@\text{Ag}$ 传感器也显示出非常高的稳定性(93天后信号降低<5%)。这种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}@\text{Ag}$ SERS传感器在实时灵敏检测分析物上具有很大潜力。更重要的是, 这种底物和分析物之间相互作用位点的合理调整有望成为提高SERS检测灵敏度和选择性的新策略。

图1: 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}@\text{AgNPs}$ 检测盐酸四环素示意图。

关键词: 磁辅助; 表面增强拉曼光谱; 盐酸四环素; 聚乙烯亚胺; 对接模拟

参考文献:

- [1] Blaser, M. J., Antibiotic use and its consequences for the normal microbiome. Science 2016, 352 (6285), 544-545.
- [2] Li, J.; Zheng, X.; Liu, K.; Sun, S.; Li, X., Effect of tetracycline on the growth and nutrient removal capacity of Chlamydomonas reinhardtii in simulated effluent from wastewater treatment plants. Bioresource technology 2016, 218, 1163-9.

在湿度连续变化条件下测量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶的质量增长因子

李琼, 马帅帅, 庞树峰*, 张韞宏*

北京理工大学, 化学物理研究所, 北京, 100081

*E-mail: sfpang@bit.edu.cn; yhz@bit.edu.cn; Phone: 010-68913596

气溶胶颗粒物的吸水能力与环境湿度 (RH) 密切相关, 即颗粒物的吸湿性, 其决定了颗粒物的大小, 相态和化学组成等, 进而可以影响全球气候, 可见度和人类健康^[1-2]。铵盐是大气气溶胶颗粒的重要组成部分, 因此对铵盐混合气溶胶的吸湿性测量是十分必要的。

本研究利用傅里叶变换红外光谱仪测量了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶在湿度连续变化条件下的风化点 (ERH)、潮解点 (DRH) 和质量增长因子 (MGFs)。图 1 是 RH 和实验测得的 MGFs 随时间的变化关系图。可以看出, 本研究可以准确控制 RH 随时间线性下降和升高, 由于微米级颗粒物与环境 RH 的平衡时间为毫秒级^[3], 所以在 RH 线性变化过程中颗粒物可以与 RH 时刻处于准平衡状态, 因此本研究可以通过红外光谱特征峰变化同步测量颗粒物的 MGFs。从图中可以明显看出, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 混合气溶胶的风化区间为 42%-31% RH, 混合体系的 DRH 为 65%, 在 70% RH 时完全潮解。由于单组份 NH_4NO_3 的 DRH 为 60 以及单组份 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的潮解点为 80^[4], 说明 NH_4NO_3 固体颗粒的潮解促进了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的潮解, 使其 DRH 降低。图二是本研究测量的铵盐混合气溶胶的 MGFs 与 EAIM 模型理论值的比较, 结果表明实验测得的 MGFs 与模型吻合较一致。粉色区域表示铵盐混合气溶胶的风化区间。

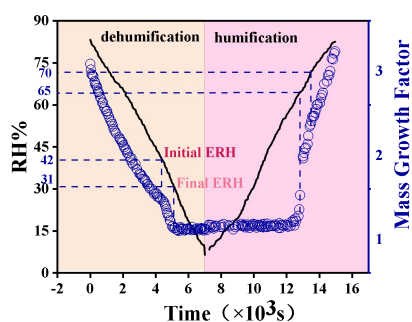


图 1 $\text{NH}_4\text{NO}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 气溶胶颗粒物湿度与 MGFs 随时间变化图

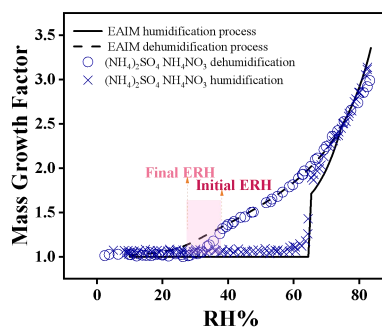


图 2 $\text{NH}_4\text{NO}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 实验测得 MGFs 与 EAIM 模型模拟拟合图

关键词: 傅里叶红外; 吸湿性; 质量增长因子

参考文献:

- [1] C. Pilinis, S. N. Pandis, J. H. Seinfeld. *J. Geophys. Res.* **1995**, 100, 18739-18754
- [2] Hyslop, N. P. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 182-195.
- [3] Shiraiwa, M.; Ammann, M.; Koop, T.; Poschl, U. *P. Natl. Acad. Sci. USA.* **2011**, 108, 11003-11008.
- [4] Scot T. Martin. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3403-3453

拉曼光谱表征聚己内酯结晶的初始形态

梁庆优¹, 宋国胜^{1*}

(1. 华南理工大学分析测试中心, 广东广州, 510640)

E-mail: liangqy@scut.edu.cn; Phone: 020-22236642

摘要: 采用拉曼光谱法表征了聚己内酯 (PCL) 结晶的初始形态。在不同温度下使聚己内酯结晶, 获得不同结晶度的样品, 采集拉曼光谱, 获得峰面积同结晶度之间的关系。配制聚己内酯的四氢呋喃溶液, 浓度为 0.13 g/L, 滴于玻璃上, 使其自然干燥、结晶, 用拉曼光谱仪检测。所有样品均采用 532 nm 激光器。用 DSC 测定液氮淬火样品和冰水淬火样品的熔融焓, 计算出结晶度 χ 分别为 42.60%和 52.75%; 密度分别为 1.151 g/cm³和 1.164 g/cm³, 确认了 DSC 结果。对 1727 cm⁻¹处 C=O 的伸缩振动做分峰处理, 1727 cm⁻¹和 1736 cm⁻¹分别对应晶区的贡献和非晶区的贡献, 两者的峰面积之比定义为 R , 则两个样品的 R 分别为 5.1240 和 5.2336。建立 χ 对 R 的回归方程, 可得到 $\chi=1/(28.0996-5.0118*R)$, 回归系数 $r^2=0.9811$ 。PCL 由稀溶液中结晶, 初始形态为近圆形薄片, 直径通常在 5 μ m 左右。用拉曼光谱得到 R 值, 带入上述回归方程, 得其结晶度为 20.46%。这表明 PCL 在结晶初期的结晶度要比结晶完成时低得多, 这与文献报道一致。正交偏光显微镜观察发现该织构呈绿色, 表明该织构由大量无规排列的小晶粒组成, 这正是从非晶态到片晶的过渡状态, 从而验证了拉曼的结论。拉曼光谱简便、准确、无损, 可用于 PCL 结晶过程的表征。

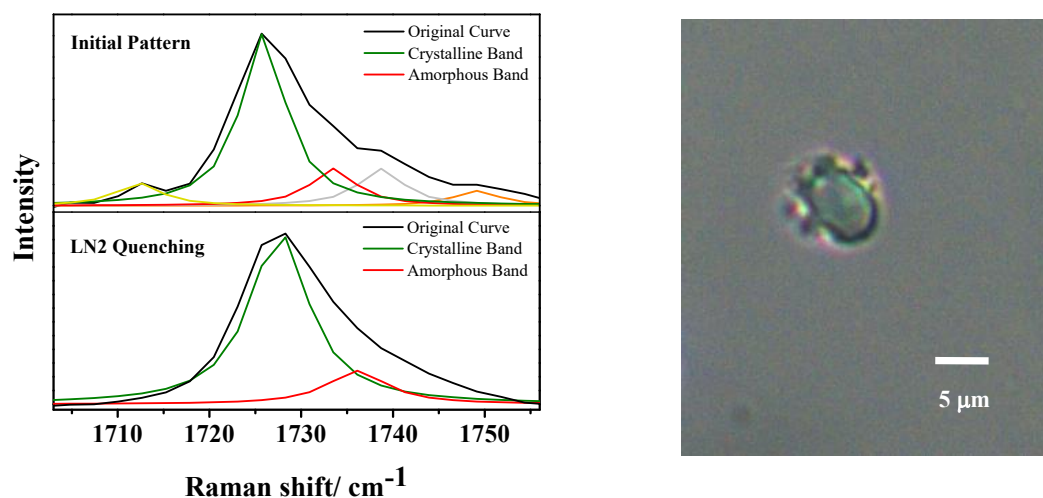


图1 PCL 结晶初始形态和液氮淬火后的拉曼光谱图 (左) 与 PCL 结晶初始形态的偏光显微镜照片 (右)

关键词: 聚己内酯 结晶 初始形态 拉曼光谱 偏光显微镜

参考文献:

- [1] Yang Y.H.; Chen M.; Li. H.B.; *et al.* *Eur Polym J*, 2018, 107: 303-307.
- [2] Strobl G.; Cho T. Y. *Eur Phys J E*, 2007, 23(1): 55-65.

果蔬农残去除效率的拉曼评价方法

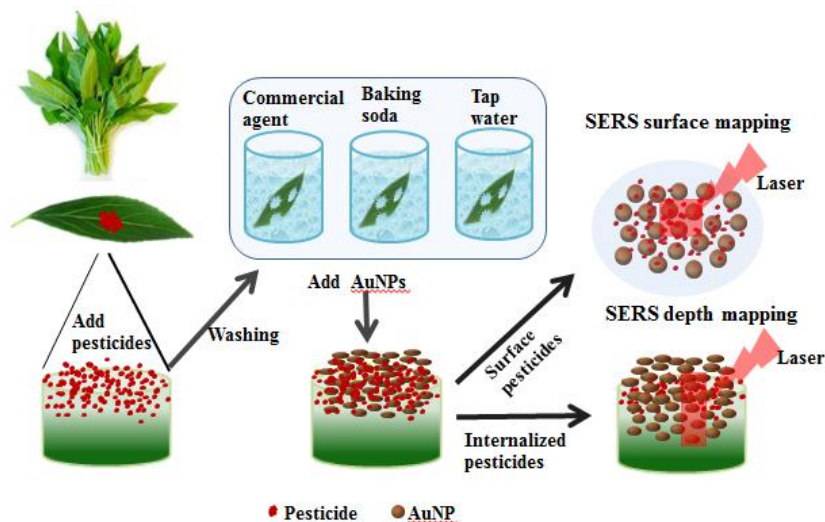
方会超, 王丰*, 杨海峰*

资源化学教育部重点实验室, 资源化学教育部国际联合实验室, 上海市分子影像探针和传感

器高校重点实验室, 上海师范大学化学系, 上海 200234

*Email: Wangfeng@shnu.edu.cn ; Phone/fax : 021-64328850

在农产品的生长和储存过程中使用的各类农药, 都会在农产品中产生一定的农药残留, 因此农产品中农药的去除对食品安全非常重要。本次研究使用表面增强拉曼 (SERS) 成像的方法研究了商业和自制洗涤剂在去除空心菜表面和内部农药残留物方面的有效性, 家庭常用商用洗涤剂的主要成分为表面活性剂, 自制的洗涤剂为碳酸氢钠 (NaHCO_3) 水溶液。采用不同的清洗方法研究内吸性杀虫剂噻苯达唑和非内吸性杀菌剂福美双的农残去除情况。结果表明, 与自来水和商用洗涤剂相比, 自制洗涤剂可以更有效的去除表面的农药残留, 洗涤时间分别为 10 min 和 15 min。可能是由于在 NaHCO_3 的存在下, 噻苯达唑和福美双可以降解, 有助于提高洗涤效果。然而, NaHCO_3 在去除内部农残方面不是完全有效的, 内吸性杀虫剂在进入叶片内部后, 洗涤方法的总体效果减弱。同时我们还发现的, 施药后农产品的增加, 可以在一定程度上减少内部农残, 这可能与植物自身对农药的生理降解有关。



Scheme. Schematic illustration of the SERS Mapping Method for Evaluation of Removal Effectiveness of Pesticide Residues on and in leaves with Commercial and Homemade Washing Agents.

关键词: 农药残留; 洗涤; SERS; 成像

参考文献:

- [1] Hou R, Tong M, Gao W. Food Chemistry. 2017, 237: 305-311.
- [2] Tianxi Yang, Jeffery Doherty, Bin Zhao, Amanda J.Kinchla. J.Agric. Food Chem. 2007,65, 9744-9752.

基于蛋白质和小分子的作用增强拉曼检测马兜铃酸 I

高贇¹, 宣彤¹, 陈浮^{1,*}, 吴一萍^{1,*}, 郭小玉¹, 文颖¹, 杨海峰^{1,*}

¹ 上海师范大学化学与材料科学学院, 上海市桂林路 100 号, 200234

*Email: hfyang@shnu.edu.cn (Haifeng Yang), yipingwu@shnu.edu.cn (Yiping Wu),

chenfu_jeff@yeah.net (Fu Chen); Phone/fax : +86-21-64321701

马兜铃酸 I (AAI) 是一种强致癌物, 它广泛存在于多种植物中, 可作为中药材的原料。本工作成功合成了具有核壳结构的牛血清白蛋白(BSA)修饰的银纳米粒子(Ag NPs), 该基底可用于 AAI 的表面增强拉曼光谱(SERS)检测。本工作通过分子对接模拟并证明了 BSA 与 AAI 的强相互作用力, Ag@BSA NPs 基底可以主动捕获 AAI 并将其固定在基底表面的热点区域从而使得 SERS 信号增强。AAI 的线性范围从 0.5 μM -50 μM ($R^2 = 0.9910$), 检出限(LOD)为 0.5 μM 。将该方法应用于护肤品中 AAI 的测定, 取得了良好的结果。

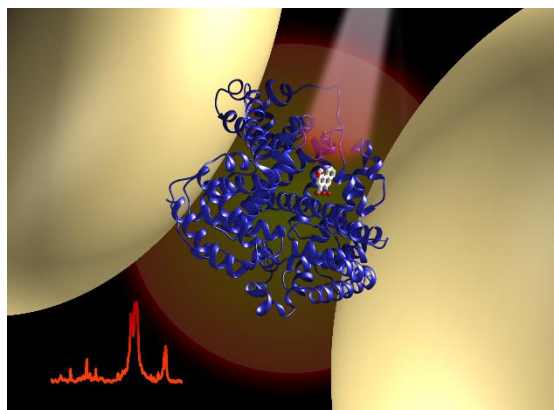


图1: AAI检测机制

关键词: Ag@BSA 纳米粒子; 表面增强拉曼光谱; AAI

参考文献:

- [1] Arlt, V. M., Stiborova, M., Schmeiser, H. H., *Mutagenesis*. **2002**.17, 265-277.
- [2] Chan, W., Lee, K.C., Liu, N., Cai, Z. J., *Chromatogr. A*. **2007**. 1164, 113-119.
- [3] Chan, W., Lee, K. C., Liu, N., Wong, R. N., Liu, H., Cai, Z., *Rapid Commun Mass Spectrom*. **2008**. 22, 873-880.
- [4] Halvorson, R. A., Vikesland, P. J., *Environ. Sci. Technol*. **2010**. 44, 7749-7755
- [5] Hu, Y.J., Liu, Y., Wang, J.B., Xiao, X.H., Qu, S.S., *J. Pharm. Biomed. Anal*. **2004**. 36, 915-919.

“双热” CuS@Au 基底用于调味品中 3-氯丙二醇酯的检测

沈焱, 沈爱国*, 胡继明

武汉大学化学与分子科学学院, 生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉 430072

*Email: agshen@whu.edu.cn; Phone/fax : 027-68752439-8063/027-68752136

3-氯-1,2-丙二醇脂肪酸酯(3-MCPDE)是一种新型的加工诱导化学毒物, 在多种食品类别中均有发现, 已成为备受关注的食品安全问题^[1]。目前针对3-氯丙二醇酯检测的色谱法, 仪器昂贵、维护成本和前处理要求高, 推广使用仍有困难。本文通过水油两相自组装的方法制备了“双热” CuS@Au基底, 以4-巯基苯硼酸作为信号分子对3-氯丙二醇酯特异性识别, 首次实现了对3-氯丙二醇酯的SERS检测。CuS@Au纳米粒子具有高光热转化效率^[2], 近红外激光照射下基底局部升温, 促进固液两相传质; 同时紧密的纳米粒子构建“热点”, 保证了高灵敏度、高重现性的信号输出。该方法突破了传统固相基底的传质壁垒, 为未来设计低检出限、高重现性的基底提供了新思路。

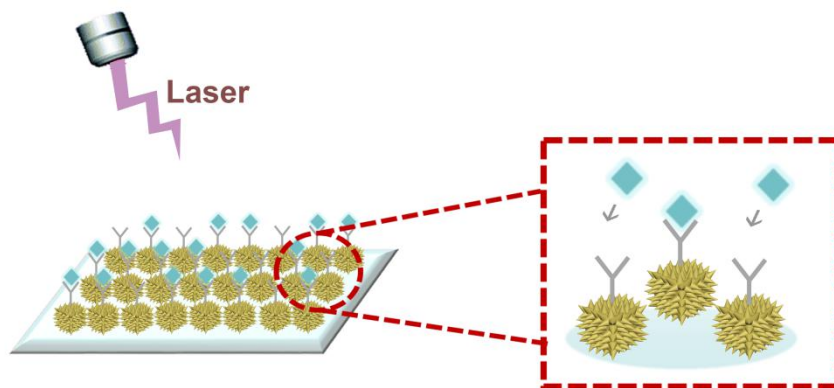


图 1: “双热” CuS@Au 基底检测 3-氯丙二醇酯原理图

关键词: 3-氯丙二醇酯; “双热”基底; SERS

参考文献:

- [1] Gao,B.Y.; Li,Y.F.; Huang G.R.; Yu,L.L. Annu. Rev. Food Sci. Technol. 2019. 10:259–84.
- [2] Lv,Q.; Gao,M.Y.; Cheng,Z.H.; Chen,Q.; Shen,A.G.; Hu,J.M. Chem. Commun., 2018, 54, 13399.

表面增强拉曼光谱法检测油中甲醇

李光茂¹, 乔胜亚¹, 朱晨¹, 邓剑平¹, 蔡汉贤¹

(¹ 广州供电局有限公司, 广东 510600)

摘要: 本文仿真计算了甲醇分子的拉曼光谱及其于银原子构成的表面增强拉曼光谱, 同时制备了一种置换获得的铜膜表面银纳米基底, 用于有效检测变压器油中溶解甲醇含量。基于此表面增强基底, 我们在浓度为 1 mL/L 的甲醇-变压器油溶液中原位检测到甲醇的拉曼信号, 此拉曼信号位置位于 1032 cm^{-1} 处。本文的研究为今后进行更低浓度的油中溶解微量甲醇原位检测及定量分析提供参考。

关键词: 密度泛函理论; 表面增强拉曼; 甲醇; 变压器老化

Detection of Methanol in Oil by Surface-enhanced Raman Spectroscopy

LI Guang-mao¹, QIAO Sheng-ya¹, ZHU Chen¹, DENG Jian-ping¹ CAI Han-xian¹

(¹ Guangzhou Power Supply Bureau Co., Ltd., Guangdong 510600, China)

Abstract: In this work, the methanol molecule spectrum and the methanol-Ag1 surface-enhanced Raman spectrum were simulated. And a SERS substrate of silver NPs on copper surface was prepared by substitution reaction to detect the concentration of methanol dissolved in transformer oil. Based on this SERS substrate, we effectively detected the Raman signal of methanol in 1 mL/L methanol-oil solution, and the wavenumber of this Raman signal is at 1032 cm^{-1} . Our study provides reference for further study on in situ detection and quantitative analysis of methanol in transformer oil.

Keywords: density functional theory; surface-enhanced Raman; methanol; transformer aging

Detection of Methanol in Oil by Surface-enhanced Raman Spectroscopy

基于催化发卡组装信号放大技术的比率型 SERS 生物传感器 用于 miRNA 检测研究

吴燕^{1,*}, 陈锦杨¹, 付翠翠¹, 石文兵¹。

¹ 长江师范学院, 重庆市涪陵区聚贤大道, 408100

*Email: wuyan2018@163.com ; Phone/fax : +86-023-72792170

MicroRNA (miRNA) 在多种疾病中起着重要的调节作用, 已成为一类有希望用于早期癌症诊断的生物标志物。本文提出了一种基于催化发卡组装信号放大技术(CHA)的比率型 SERS 生物传感器用于 miRNA 的高灵敏度、高选择性的检测研究。以银纳米颗粒修饰硅片 (AgNPs@Si) 作为 SERS 基底, 以 4-氨基苯硫酚为内参比, 通过 Ag-S 固定于 SERS 基底上。当目标 miRNA-21 存在下, 将一端标记 R6G 拉曼信号分子的发卡探针 H1 打开, 形成 H1-miRNA-21 中间体, 由于其不稳定性, 继而与发卡探针 H2 进一步反应, 使目标 miRNA-21 释放继续参与下一轮 CHA 循环。同时, H1-H2 双链结构可以与固定于 SERS 基底的捕获 DNA 杂交, 使得 R6G 靠近 SERS 基底表面, R6G 的 SERS 信号强度增加, 而 4-ATP 的则保持相对不变。该方法结合比率型 SERS 策略和 CHA 方法技术的优势, 对 miRNA-21 的检测限为 3.5 fM, 线性范围为 10 fM~100 nM。

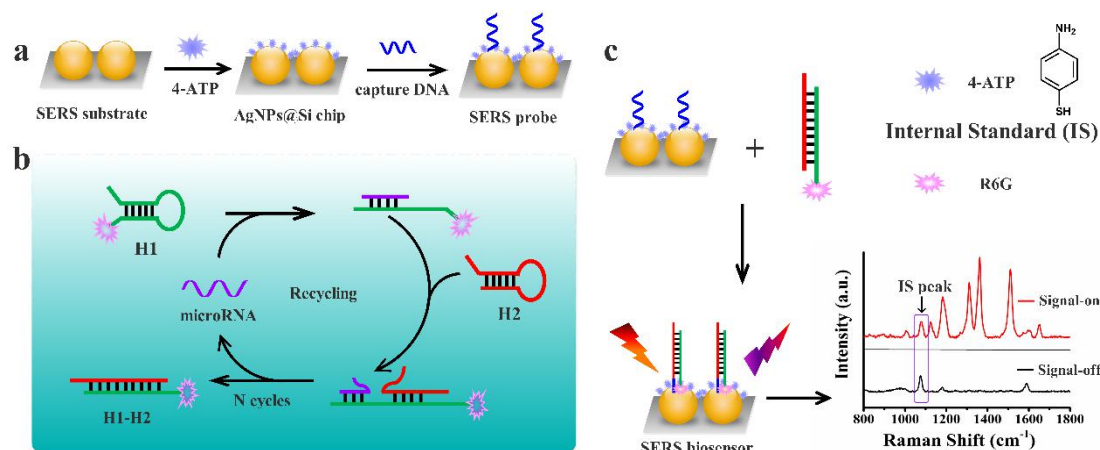


图1: 基于CHA技术的比率型SERS生物传感器用于miRNA检测研究的原理图

关键词: 催化发卡组装信号放大技术; SERS生物传感器; microRNA

参考文献:

- [1] Shi, Y.; Chen, N.; Su, Y.; Wang, H.; He, Y. *Nanoscale* **2018**, *10*, 4010.
- [2] Jiang, Y.; Li, B.; Milligan, J.N.; Bhadra, S.; Ellington, A.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7430.

用共聚焦拉曼检测镉对小鼠肝脏和肾脏的损伤

吴海宁¹, 沈蓉², 李月娥^{1,*}, 王德贵^{2,*}

¹兰州大学信息科学与工程学院, 兰州, 730000

²兰州大学基础医学院, 兰州, 730000

*Email: liyuee@lzu.edu.cn ; Phone/fax : 13321219449

摘要: 镉是一种对环境和生物都有害的重金属。当镉元素被动物吸收时, 肝脏和肾脏便会成为重金属镉损伤地主要的靶器官。在本研究中, 我们通过共聚焦拉曼来对受损的肝脏和肾脏组织进行检测, 并通过得到的光谱进行拉曼成像, 并且为了能够进一步验证拉曼检测的效果, 我们采用主成分分析(PCA)和医学染色的方法, 使结果更具说服力。在扫描样品区域的选取上, 我们首先选取一个较大的区域, 进行拉曼成像, 根据成像结果, 再选取典型的区域进行扫描成像, 以保证成像的质量。在拉曼成像的过程中, 我们选取 748 cm^{-1} (DNA) [1], 1585 cm^{-1} (蛋白质) [2], 1657 cm^{-1} (脂肪酸) [3]这三个特征峰为标准, 从而得到这三种物质在肝肾组织上的分布。通过对结果的分析, 我们观察到: 相对于正常的肾脏组织, 被镉侵害后的肾脏组织的 DNA, 蛋白质, 脂质等物质的峰位强度明显降低, 而胶原峰位的强度明显升高; 在肝脏组织中, 与正常对照组相比, 被镉元素侵害的肝脏组织的细胞色素 C 的条带的强度显著降低, 相对地, 胶原蛋白的峰值明显提高, 这表明肝脏已经存在了纤维化现象。最后, 我们通过 PCA 也很好的区分出实验组与对照组的样本, 组织病理学得到的结果也和我们通过拉曼光谱得到的结果符合。

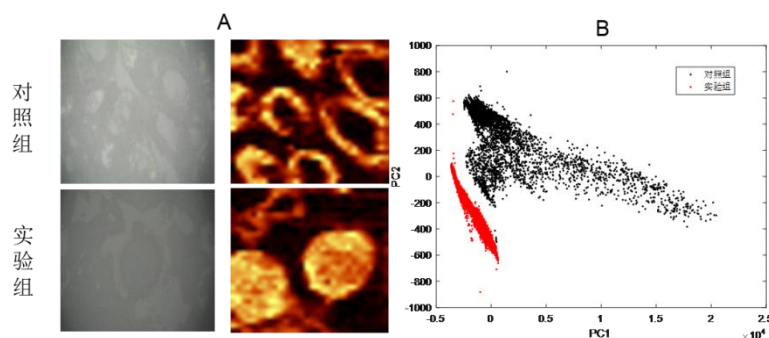


图1: A为肾组织的在 2920 cm^{-1} 的拉曼成像图, 左侧为显微镜下的组织图; B为肾组织的主成分分析图, 其中黑色为对照组, 红色为实验组。

关键词: 拉曼; 镉中毒; 肝脏; 肾脏

参考文献:

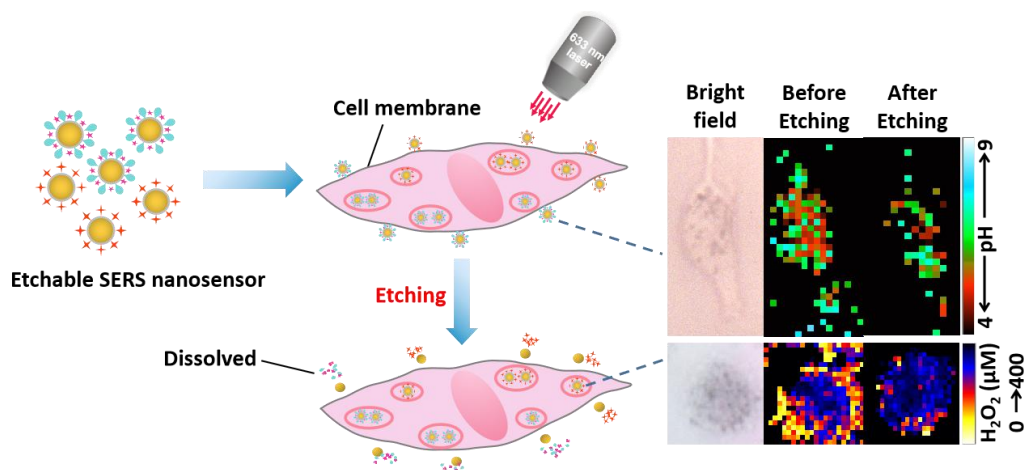
- [1] Bagchi, D. , *et al.* "Cadmium-induced excretion of urinary lipid metabolites, DNA damage, glutathione depletion, and hepatic lipid peroxidation in sprague-dawley rats." *Biological Trace Element Research* 52.2(1996):143.
- [2] Krafft, Christoph , *et al.* "Near infrared Raman spectra of human brain lipids." *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 61.7(2005):1529-1535.
- [3] Dukor, Rina K. . *Vibrational Spectroscopy in the Detection of Cancer. Handbook of Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

可刻蚀的 SERS 纳米探针用于精确检测活细胞内 pH 及 H₂O₂白璐¹, 王晓杰², 张开富¹, 谭小月², 张裕英^{2*}, 谢微¹¹ 先进能源材料化学教育部重点实验室, 南开大学化学学院, 天津, 300071² 南开大学医学院, 天津, 300071

*Email: yuyingzhang@nankai.edu.cn

细胞内微环境的检测对于深入了解细胞内各种生理和病理过程至关重要。作为一种超灵敏和无损性的光谱技术, 表面增强拉曼光谱 (SERS) 已被广泛应用于活细胞成像/检测。然而, 传统的 SERS 探针无法明确区分细胞膜外结合的纳米粒子 (NPs) 与细胞内的纳米粒子, 因此无法获得准确的细胞内信息。

这里, 我们设计了一种可刻蚀的 SERS 纳米探针, 该探针能够有效地去除活细胞外的干扰 SERS 信号, 实现精确检测活细胞内微环境。我们使用 Au@Ag 核壳结构纳米粒子作为 SERS 基底, 并且通过一种无毒的氰基铁酸盐—硫代硫酸盐溶液来溶解银壳, 细胞膜的选择透过性保护了细胞内的纳米粒子不被刻蚀。我们分别使用 4-巯基吡啶 (4-MPy) 和 4-巯基苯硼酸酯 (4-MPBE) 作为探针分子来检测细胞内 pH 及过氧化氢 (H₂O₂)。所制备的 pH SERS 纳米探针具有灵敏的 pH 响应 (pH 4.6—8.4) 及较好的稳定性, H₂O₂ SERS 纳米探针可以定量检测细胞内 H₂O₂, 且二者均具有较高的 SERS 活性以及较低的细胞毒性。将上述 pH/H₂O₂ SERS 纳米探针与细胞共培养, 并随后进行较短 (5 min) 的刻蚀步骤后, 可以快速溶解黏附在细胞膜外及培养皿上的纳米粒子, 从而消除细胞外的干扰 SERS 信号, 仅留下细胞内的 SERS 纳米探针用于检测成像, 实现了精确地检测活细胞内 pH 和 H₂O₂。该 SERS 纳米探针可以通过其他探针分子修饰来准确检测活细胞内不同的信号分子 (如 NO、H₂S 等), 同样有望进一步应用于组织、器官和活体的精确 SERS 成像。

图1: 可刻蚀SERS纳米探针用于检测活细胞内pH及H₂O₂示意图

关键词: 表面增强拉曼光谱 (SERS); 纳米探针; 活细胞; pH/ H₂O₂检测

参考文献:

- [1] Zheng, X. S.; Hu, P.; Cui, Y.; Zong, C.; Feng, J. M.; Wang, X.; Ren, B. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 12250.
- [2] Peng, R.; Si, Y.; Deng, T.; Zheng, J.; Li, J.; Yang, R.; Tan, W. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8553.

单层氮化碳功能化的银纳米棒阵列用于可循环的 SERS 检测

耿志琴, 郑佳佳, 杨国海, 渠陆陆*

¹江苏师范大学化学与材料科学学院, 江苏省徐州市铜山新区上海路 101 号, 221116

*Email: luluqu@jsnu.edu.cn

全球人口迅速增长以及农业和工业活动的增加, 导致释放到水环境中的有机污染物大幅增加。这些有机污染物对人类健康造成了严重危害^[1,2], 因此, 亟需开发现场快速检测技术来实现水体中污染物的高灵敏检测^[3]。基于此, 我们通过在三维银纳米棒阵列表面修饰单层石墨相氮化碳 (O-g-C₃N₄) 开发了一种可循环的基底 (图1), 实现了水体中有机污染物的高效富集和高灵敏表面增强拉曼散射 (SERS) 检测。制备的SERS基底由于 π - π 相互作用对分析物具有高预浓缩能力, 展现出优异的SERS活性; 由于高的电子-空穴分离效率具有优异的催化活性。上述优异的性能使得基底可用于高灵敏检测有机污染物, 并通过光催化降解吸附的分析物为无机小分子进行自清洁, 从而实现了可循环的SERS应用。该基底克服了传统SERS基底一次性使用的局限, 有望用于现场同时检测和去除环境污染物。

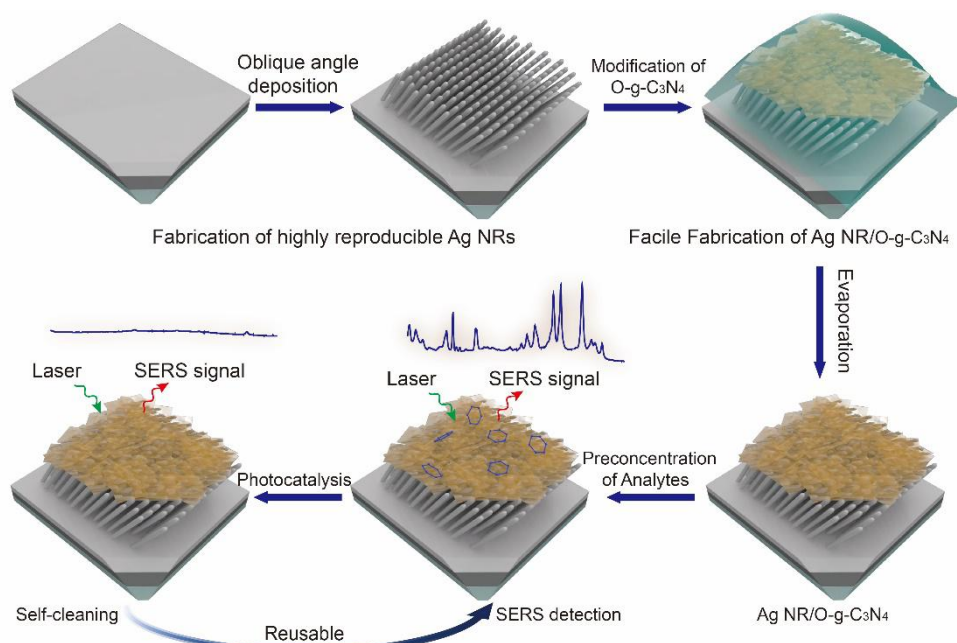


图1: Ag NRs/O-g-C₃N₄的制备及循环使用过程。

关键词: SERS基底; 银纳米阵列; 氮化碳; 可重复使用

参考文献:

- [1] K. Noguera-Oviedo, D. S. Aga, *J. Hazard. Mater.*, **2016**, 316, 242.
- [2] D. W. Li, L. L. Qu, W. L. Zhai, J. Q. Xue, J. S. Fossey, Y. T. Long, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 4046.
- [3] J. M. Balbus, A. Boxall, R. A. Fenske, T. E. McKone, L. Zeise, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2013**, 32, 62.

基于可控多孔等离子阵列的柔性 SERS 传感器的设计及应 用

梁秀¹, 许冠辰¹, 孔彪²

¹ 齐鲁工业大学 (山东省科学院) 新材料研究所, 山东济南, 250014

² 复旦大学化学系, 上海, 200433

*Email: xliang@sdas.org ; Phone/fax : 0531-68606157

表面增强拉曼散射(SERS)是一种分子特异性光谱技术, 在生物化学、临床诊断和毒素检测等方面有着广泛的应用, 而热点工程也在加速 SERS 的更快发展, 但在检测与等离子体表面没有特定的键合作用或无法实现近场有效耦合方面仍然具有一定挑战。根据 SERS 的电磁场理论, 拉曼信号的增强源于金属纳米结构表面的局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应, 因此, 检测分子必须足够靠近纳米结构表面才能够使其拉曼信号获得增强。

针对果蔬表面农残复杂体系即时快检的应用需求, 本课题基于前期工作基础^[1-2], 拟采用模板法构筑 3D 可控多孔等离子阵列初级结构, 结合 LS 界面自组装、化学刻蚀、基底转移及复合等技术实现纳米有序多孔阵列的制备及柔性改性, 构筑具有多孔等离子结构的超薄柔性 SERS 基底, 实现可控合成与形貌、尺寸精准调控, 系统研究多级结构组分、形貌结构、尺寸、表面性能等与 SERS 增强之间的构效关系, 实现其 3D 多级“热点”耦合调控及结构优化; 结合理论模拟, 揭示基底的多效增强机制, 采用“lab-on-glove”检测方式实现其在具有不同弯曲界面的果蔬表面农残体系的 POCT 现场分析应用, 为新型柔性功能器件在光电、储能、传感、可穿戴设备等领域研究提供新的技术方法和研究思路。

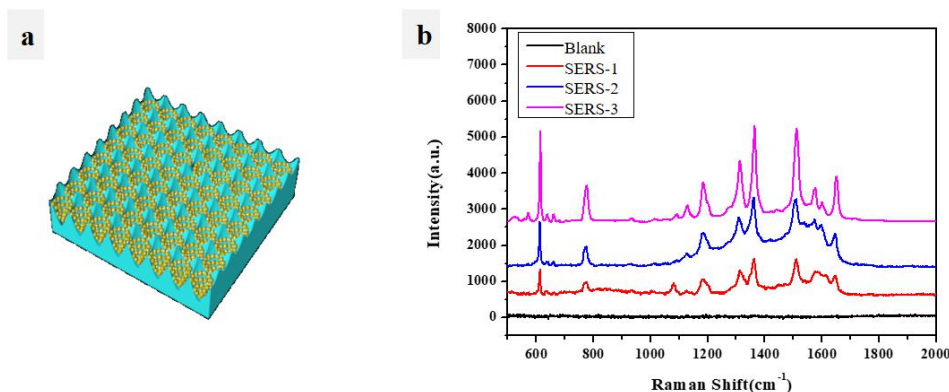


图 1: (a) SERS 多级结构示意图 (b) “热点”调控不同结构增强效果对比

关键词: 多孔等离子阵列; SERS; 柔性复合基底

参考文献:

- [1] X Liang, G Wang, P Yin, et al. *Nanoscale*, **2017**, 9(25), 8879-8888.
- [2] X Liang, P Yin, L Guo, et al. *Nanoscale*, **2015**, 7(47), 20188-20196.

基于不同萃取剂的油中糠醛拉曼光谱检测研究

乔胜亚¹, 陈莎莎¹, 熊俊¹, 杨森¹, 张宇¹, 陈莎莎¹

¹广州供电有限公司, 广东, 510600

*Email: 396349222@qq.com ; Phone/fax : 15730444881

如何准确检测变压器油中糠醛的浓度对于变压器的老化状态的分析具有至关重要的作用。而拉曼光谱法作为一种快速、无损的检测方法, 如何提升其拉曼检测的灵敏度是关键。本文进行了基于萃取技术的以去离子水和甲醇作为萃取剂进行油中糠醛拉曼光谱检测的对比实验, 首先配置了油中糠醛的去离子水和甲醇的萃取液, 通过拉曼检测, 得到了糠醛的拉曼特征峰 1372 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} 和 1675 cm^{-1} , 并进行了定性分析和可重复性分析等对比分析讨论。实验结果表明: 去离子水作为萃取剂用于拉曼检测具有一定的可行性, 而且相较于甲醇作为萃取剂用于拉曼检测降低了检测下限, 为提升变压器油中糠醛拉曼检测灵敏度做出了一定的贡献。

关键词: 变压器油; 糠醛; 萃取; 拉曼光谱

参考文献:

- [1] Zhi-Qiang, X. U. , et al. "Study on Furfural Concentration to Judge Transformer Solid Insulation Deterioration Degree." Electric Power Construction (2010).
- [2] R. M. Morais, W. A. Mannheimer, M. Carballeira, J. C. Noualhaguet, "Furfural Analysis for Assessing Degradation of Thermally Upgraded Papers in Transformer Insulation", IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 6, pp. 159-163, 1999.
- [3] W. Chen, Z. Gu, J. Zou, F. Wan and Y. Xiang, "Analysis of furfural dissolved in transformer oil based on confocal laser Raman spectroscopy," in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 23, no. 2, pp. 915-921, April 2016.
- [4] Ruijin, Liao , et al. "Effects and Correction of Temperature, Moisture and Aging on Furfural Content in Insulating Oil and Aging Assessment of Insulation Paper." Proceedings of the CSEE (2017).
- [5] Ruijin, Liao , et al. "Effects and Correction of Temperature, Moisture and Aging on Furfural Content in Insulating Oil and Aging Assessment of Insulation Paper." Proceedings of the CSEE (2017).
- [6] T. Somekawa, M. Fujita, Y. Izawa, M. Kasaoka and Y. Nagano, "Furfural analysis in transformer oils using laser raman spectroscopy," in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 22, no. 1, pp. 229-231, Feb. 2015.
- [7] 顾朝亮, 陈伟根, 邹经鑫,等. 变压器油中溶解微量糠醛的激光拉曼光谱检测方法[J]. 电工技术学报, 2016, 31(20):219-227.
- [8] 徐志强, 刘阳, 赵敏乔, 等. 油中糠醛浓度判定变压器固体绝缘劣化程度的研究[J]. 电力建设, 2010, 31(3).
- [9] 徐志强, 刘阳, 赵敏乔等. 油中糠醛浓度判定变压器固体绝缘劣化程度的研究[J]. 电力建设, 2010, 31(2): 36-38.
- [10] 杨序纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [11] 付艳辉. 变压器油中糠醛的电化学检测[D]. 华南理工大学, 2013.

面向现场检测的新型汞离子 SERS 传感芯片:衬底、功能化及性能

张洪文^{1*}, 赵倩¹, 蔡伟平^{1,2*}

¹ 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥科学岛, 230031

² 中国科学技术大学, 安徽合肥, 230031

*Email: hwzhang@issp.ac.cn; Phone/fax : (0551)65591985

*Email: wpcai@issp.ac.cn; Phone/fax : (0551)65591985

由于汞离子不具有分子振动特性, 无法实现基于表面增强拉曼散射效应的直接检测。目前常用做法是在活性拉曼衬底表面修饰特定的有机配体, 通过与汞离子的相互作用改变有机配体的SERS光谱, 间接地实现汞离子的拉曼检测。然而, 目前方法的判断依据局限于有机配体拉曼振动峰强度的变化, 易受溶液酸碱度、温度、干扰物的影响, 对汞离子不具有指纹特性。本项工作中, 我们发展了一种基于捕捉剂分子的新型的汞离子检测芯片, 通过化学键合的方式将离子特异性捕捉后, 使得其SERS光谱中的振动峰产生、消失和位移, 这些特征可作为汞离子的指纹性识别判据。检测芯片具有极宽的pH、温度工作范围, 可抵抗其它杂质阳离子、有机分子、氨基酸等常见水体污染物的干扰, 具有较高的现场检测应用价值。

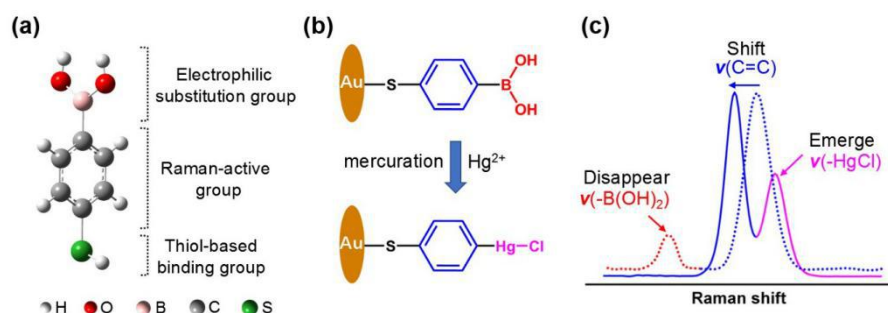


图1: 新型汞离子SERS传感芯片的工作原理示意

关键词: 有序阵列; 指纹识别; 汞离子, SERS, 现场检测

参考文献:

[1] Qian Zhao; Hongwen Zhang; Weiping Cai *Anal. Chem.*, **2019**, in Press.

纳米三角板的类过氧化物酶的二维相关光谱分析与探究

徐成娜¹, 周吉^{1,*}, 唐彬^{2,*}

¹湖北大学化学化工学院, 武汉, 430062

²Deakin University, Institute for Frontier Materials, Geelong, Victoria 3216, Australia

*Email: zhouji@hubu.edu.cn

由于“纳米酶”具有高稳定性、低成本等优势,以金属纳米粒子作为类过氧化物酶已经广泛应用于有机物降解、生物传感、催化等领域。然而,关于金属纳米粒子参与的过氧化物底物的催化氧化的过程分析与类酶机理的研究却很少。银纳米三角板由于在结构尖角与侧面边缘有大量的低配位原子,能在催化反应中提供丰富的活性位点^[1]。另外,由于贵金属纳米粒子独特的局域表面等离子体共振(LSPR)性质,银纳米三角板在 331 nm(弱)、478 nm(中等)和 709nm(强)处具有特征的紫外吸收峰^[2]。在以银纳米三角板为类酶物质,以过氧化氢为电子受体催化底物氧化的过程中,银纳米三角板可能会由于过氧化氢的氧化刻蚀作用而消融。利用可见-紫外消光光谱方法能够检测催化反应过程中溶液中相应物质的变化,从而进行银纳米粒子形貌转变和类酶活性机制的分析与研究。

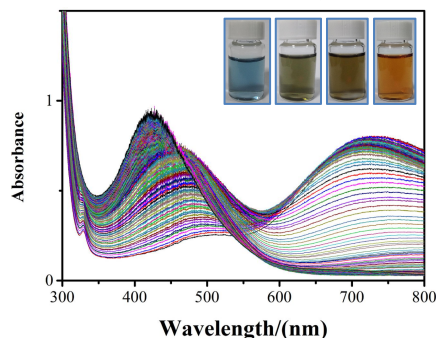


图1 银三角板纳米粒子类过氧化物酶的紫外光谱(图为反应溶液)

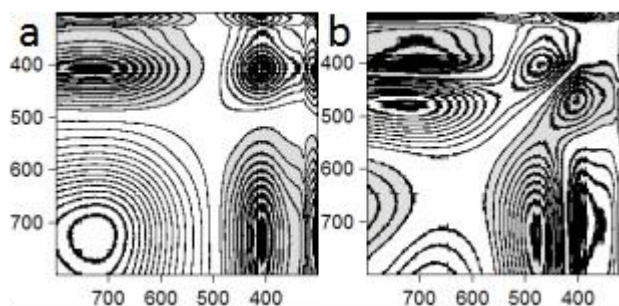


图2 银三角板纳米粒子类过氧化物酶的二维相关图谱
(a: 同步图; b: 异步图)

本文采用光诱导方法合成银纳米三角板作为类酶物质,在双氧水存在下对底物邻苯二胺(OPD)进行催化氧化。通过时间分辨紫外-可见消光光谱监测催化过程中反应体系的光谱变化。进一步利用二维相关光谱方法对所获得一系列消光光谱进行分析,探究银纳米三角板在双氧水与OPD混合体系中自身形貌变化和类酶催化机理。图1是银纳米三角板作为类过氧化物酶参与的OPD催化氧化体系的时间分辨消光光谱,谱图中420nm处的消光峰为氧化态OPD的特征峰。图2是基于图1中系列光谱的二维相关光谱图,从同步图(a)的左上方可以得到一组相关峰~420nm和~700nm,说明这组相关峰在一定时间段内是同步的;再结合异步图(b)中的“蝴蝶峰”可以得出~420nm是先于~700nm反应生成的。因此可以得出结论:过氧化氢先与银三角板纳米粒子作用氧化邻苯二胺,再刻蚀银三角板纳米粒子,且刻蚀银三角板的过程中由于银纳米粒子的减少OPD催化氧化速率会减慢。研究表明,时间分辨紫外光谱与二维相关光谱相结合,将在纳米粒子类酶模拟机理分析过程中具有一定的应用前景。

关键词: 银三角板; 纳米酶; 二维相关度

参考文献:

- [1]Cui, Q.;Xia,B.;Mitzscherling,S.;et al.Preparation of gold nanostars and their study in selective catalytic reactions[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*,2015,465:20-25.
- [2]Jin,R.;Cao,Y.;Hao,E.;Metraux,G.S.;Schatz,G.C.;Mirkin,C.A.Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* 2003,425,487-490.

基于 SERS 和混合自建模算法的水果表面

多种农残快速检测研究

胡冰雪^{1,2,3}, 孙大文^{1,2,3*}, 付根迪^{1,2,3}, 蒲洪彬^{1,2,3}, 韦庆益^{1,2,3}, 张道瑞^{1,2,3}, 张翠云^{1,2,3}¹ 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东省广州市番禺区大学城外环东路 382 号, 510006² 华南理工大学, 现代食品工程研究中心, 广州 510006³ 广东省冷链食品智能感知与过程控制工程技术研究中心, 广州 510006

*Email: fedwsun@scut.edu.cn; Phone/fax: 020-39381191

农药通常以多个种类复合施加在农产品上。接触常用农药会对人类造成严重的健康风险。因此, 必须开发准确快速和灵敏的农残检测方法, 以尽量减少潜在的健康危害。本研究报道了利用表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术, 结合混合自建模分析方法 (SMA, Self-modeling mixture analysis methodology), 精确检测了水果表面痕量水平的多种农药残留。首先, 在有机-无机两相界面上制备了大面积规整的金纳米棒阵列作为高灵敏 SERS 基底; 其次, 利用 SERS 技术同时检测福美双和噻菌灵农药混合溶液中的两种农药。然后利用混合物自建模分析方法 (SMA), 将得到的混合农药光谱拆分为单一成分的纯净光谱, 消除了待测成分之间的相互干扰, 达到精确检测多种农药的目的。最后将此方法应用在苹果, 梨, 西红柿果皮上, 多种农残的无损快速同时检测。结果显示, 福美双和噻菌灵的检测限均达到 ppb 水平。

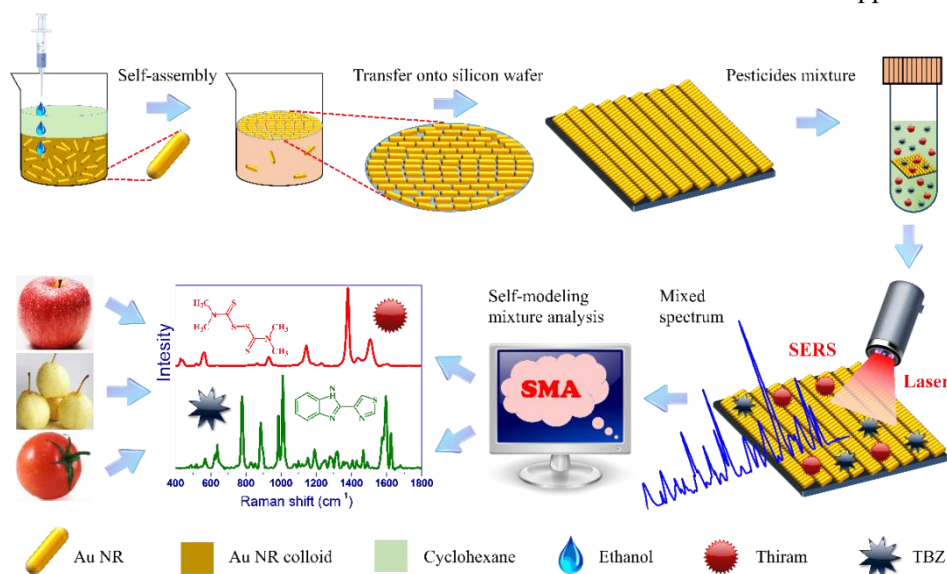


图1 SERS技术结合混合自建模分析精确定量水果表面多种农残中单一组分

关键词: 表面增强拉曼散射; 混合自建模; 金纳米棒阵列; 界面自组装; 多种农药残留

感谢国家重点研发计划 (2018YFC1603400) 资助和广东省农产品保鲜物流共性关键技术研发创新团队 (2019KJ145) 的资助。

参考文献:

- [1] Zhai C, Peng Y, Li Y. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48, 494.
 [2] Mao M, Zhou B, Tang X. *Chemistry - A European Journal*, 2018, 24, 4094.

基于乙酰胆碱酯酶-可降解纳米酶的多米诺反应的有机磷农药比色纸基传感器

黄伦杰, 孙大文*, 蒲洪彬, 韦庆益

华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州, 510000

*Email: fedwsun@scut.edu.cn ; Phone/fax : +353-1-7167493 / 7167415

尽管现有传感技术取得了巨大成就, 但以无污染的方式灵敏和便携地检测有机磷农药 (OP) 仍然是一个具有挑战性的问题。这项工作提出了一种简便的比色纸基传感器, 使用 γ -MnOOH 纳米线作为可降解纳米酶和 3,3', 5,5'-四甲基联苯胺 (TMB) 作为显色指示剂, 用于快速和灵敏地筛选 OP 浓度和乙酰胆碱酯酶 (AChE) 活性。通过与 AChE 催化乙酰硫代胆碱碘化物 (ATCh) 分解产生的硫代胆碱 (TCh) 的选择性反应, 具有类似氧化酶活性的 γ -MnOOH 纳米线易于分解为无效的 Mn^{2+} 离子, 从而引发其拟酶活性的显著损失。因而, 作为 AChE 抑制剂的 OP 的浓度可以通过 652 nm 处的吸光度或 oxTMB 产物的蓝色的变化来测量。试验结果表明, 处于溶液状态的这种检测平台可实现对 AChE 活性 (0.007 mU/mL), 以及两种典型的 OP, 即氧化乐果 (0.35 ng/mL) 和敌敌畏 (0.14 ng/mL) 相对低的检测限。此外, 这种 AChE-纳米酶级联反应在试纸上的便携式组装表现良好, 最低可检出 0.1 mU/mL 的 AChE, 10 ng/mL 的氧化乐果, 和 3 ng/mL 的敌敌畏。同时, 该传感系统在溶液和固态下均表现出很高的选择性和抗干扰能力, 在真实的血清和蔬菜样品中表现良好。上述结果以及生态相容性试验证明了该平台在食品, 环境和医疗领域的应用前景。

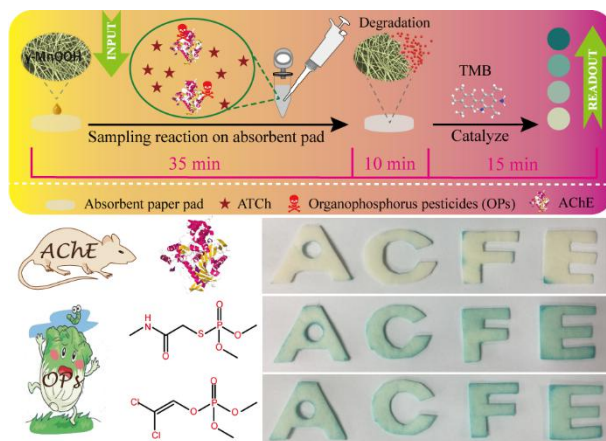


图1: OP检测原理示意图

关键词: 农药残留; 食品安全; 纳米酶; 级联反应

参考文献:

- [1] Wu et al, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 1004.
- [2] Huang et al, *Chem. Eng. J.*, **2019**, 330, 746.
- [3] Huang et al. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2019**, 269, 79.

感谢国家重点研发计划项目 (2018YFC1603400) 和广东省农产品保鲜物流共性关键技术研发创新团队 (2019KJ145) 的资助。

基于表面增强拉曼光谱法检测漱口水中乙酰磺胺酸钾

李静文^{1,3}, 段训凯^{1,3}, 渠陆陆^{2,*}, 韩彩芹^{1,3,*}

¹江苏师范大学物理与电子工程学院江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏徐州 221116

²江苏师范大学化学与材料科学学院, 江苏徐州 221116

³江苏师范大学江苏省先进激光技术与新兴产业协同创新中心, 江苏徐州 221116

*Email: hancq@jsnu.edu.cn; luluqu@jsnu.edu.cn

乙酰磺胺酸钾 (AK) 广泛用于食品工业。然而, 它确实对肝脏和神经系统有害。在此, 开发了一种基于表面增强拉曼光谱 (SERS) 的快速方法, 用于检测漱口水中的乙酰磺胺酸钾 (AK)。结果表明, AK 的特征峰分别为 549 cm^{-1} , 641 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 。通过密度泛函理论 (DFT) 计算每个峰振动模式。该方法可在 3 分钟内检测漱口水产品中的 AK, 无需任何复杂的预处理。这些结果表明, 这种基于 SERS 的快速测定漱口水中 AK 的方法灵敏可靠。预计该方法在监测漱口水质量方面具有很大的潜力。

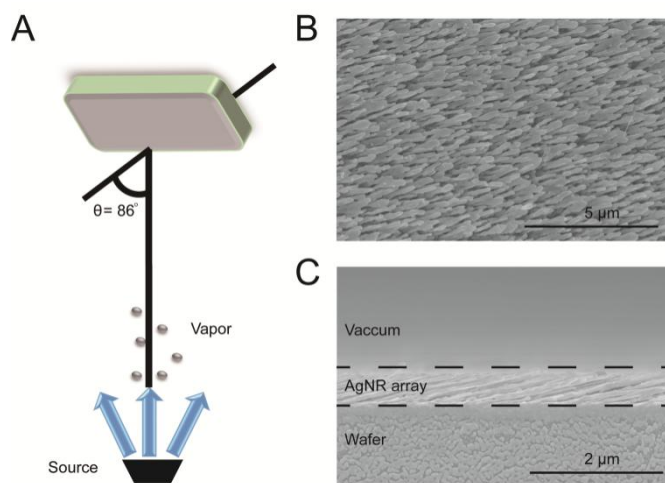


图1: (A) 倾斜角沉积系统的示意图。

(B) 和 (C): 由 OAD 制造的 AgNR 阵列基板的 SEM 图像。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 乙酰磺胺酸钾; 漱口水; 银纳米棒阵列

参考文献:

- [1] Y. Lee et al., "Simultaneous determination of sodium saccharin, aspartame, acesulfame-K and sucralose in food consumed in Korea using high-performance liquid chromatography and evaporative light-scattering detection," Food Addit Contam A 34(5), 666-677 (2017).
- [2] S. Uusitalo et al., "Stability optimization of microbial surface-enhanced Raman spectroscopy detection with immunomagnetic separation beads," Optical Engineering 56(3), 037102 (2017).

以功能化的碳量子点为光散射探针快速检测花旗松素

程家维, 张宇辉, 杨季冬*

重庆三峡学院环境与化学工程学院, 重庆万州, 404100

*Email: flyjd6400@163.com ; Phone/fax :18996678896

花旗松素(Taxifolin), 一种重要的二氢黄酮醇类化合物, 常温下呈淡黄色粉末^[1]。据研究, 花旗松素是一种良好的天然强效抗氧化剂, 有抗菌、抗炎、抗肿瘤、抗辐射等药理学活性, 无毒无突变^[2], 是许多珍贵药品及保健品的关键成分。目前, 花旗松素因提取困难, 市场需求量较大, 对其活性成分检测和品质鉴定尤为重要, 因此发展一种快速检测的分析方法颇受关注。碳量子点(CDs)属于纳米材料的一种, 与传统有机染料和普通量子点相比, 具有光稳定性好、生物相容性好、低毒等优点。近年来, CDs 替代其它生化类传感器的文章层出不穷, 而通过共振瑞利散射光谱(RRS)法作为检测手段却鲜见报道。

本文以柠檬酸为碳源, 采用简易水热法制得 L-半胱氨酸功能化的 CDs^[3]。在最佳实验条件下发现, 单独的 CDs, Fe^{3+} 和花旗松素以及 CDs- Fe^{3+} 和 CDs-花旗松素的 RRS 强度均十分微弱, 当 Fe^{3+} 与花旗松素共存时的 RRS 强度明显增加, 推测 Fe^{3+} 与花旗松素的五个酚羟基可能发生氧化还原反应形成金属螯合物。当三者相互作用形成离子缔合物后, CDs- Fe^{3+} -花旗松素体系的 RRS 强度进一步增强, 且在 381nm 处散射强度与花旗松素的浓度在一定范围内呈线性变化。后经实验证明, CDs- Fe^{3+} 检测花旗松素比单独用 Fe^{3+} 检测花旗松素的灵敏度更高。如图(a)紫外-可见吸收光谱(UV)图所示, 进一步佐证了前面的推测。花旗松素与 Fe^{3+} 之间存在结合反应, 但三元离子缔合物的结合更强, 最终导致体系的 RRS 强度显著增强。

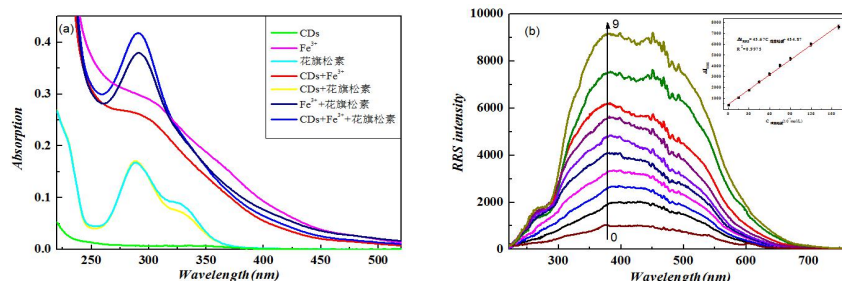


图 1: (a)UV 光谱图;(b)CDs- Fe^{3+} 中加入不同浓度的花旗松素的 RRS 光谱图, CDs: 20 μL , Fe^{3+} : $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 花旗松素浓度为 0、0.9、15、30、45、60、75、90、120、160 $\times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

据此, 构建了一种以 RRS 法快速检测天然植物活性成分花旗松素的新方法, 该法简单、高效且灵敏度高。如图(b)所示, 随着花旗松素浓度的不断增加, 体系 RRS 强度逐渐增强, 在 $0.9 \sim 160 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 范围内呈正相关线性变化, 线性方程 $\Delta I_{\text{RRS}} = 45.67C_{\text{花旗松素}} + 454.87$, 检出限为 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。利用该方法对实际样品进行加标回收实验, 结果令人满意。

关键词: 碳量子点; Fe^{3+} ; 花旗松素; 共振瑞利散射

参考文献:

- [1] 张卫鹏, 刘伟, 付警辉, 柴婧. 食品科学, 2013, 34, 293.
- [2] 杨松霖, 杜姣姣, 赵丽娟, 赵焱. 化工管理, 2018, 22, 54.
- [3] M. Ganiga; J. Cyriac; Sens. Sensors and Actuators B: Chemical. 2016, 225, 522.

基于 Au@Ag-ATP 纳米粒子的白皮杉醇 SERS 传感检测方法

张佩瑶, 韦庆益*, 孙大文, 蒲洪彬

华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州, 510000

*Email: feweiqingyi@scut.edu.cn ; Phone/fax : 020-39381191

目前而言, 白皮杉醇的检测方法主要有气、液相色谱法以及与质谱、核磁等方法联用, 这些方法耗时较久且样品处理过程繁琐。表面增强拉曼光谱技术 (Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 是近年来应用于食品检测领域的热门技术, 具有检测速度快、可定量无损检测等特点。这项工作通过制备 Au@Ag NPs 溶胶作为 SERS 传感基底, 在其表面修饰对氨基苯硫酚 (ATP) 信号分子^[1], 通过信号分子与白皮杉醇相互作用, 改变 ATP 拉曼信号强度, 从而实现白皮杉醇的定量检测。试验结果表明, 基于上述 Au@Ag-ATP NPs 具有检测白皮杉醇的可行性, 可达到 0.62 $\mu\text{mol/L}$ 的检测限, 且该检测方法具有较高的稳定性与重现性, 在实际样品中表现良好。上述结果为后续食品中白皮杉醇及酚类物质的特异性检测提供了数据支持, 并具有一定的应用前景^[2]。

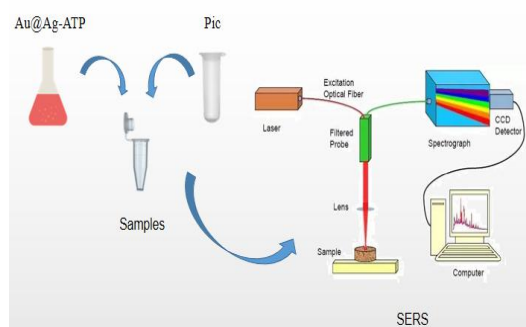


图1: 白皮杉醇检测示意图

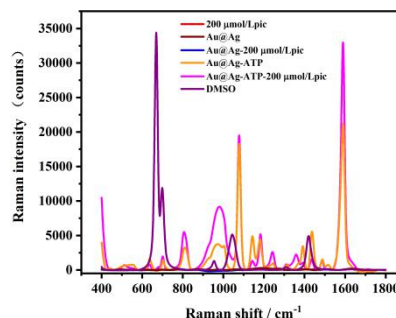


图2: 白皮杉醇增强ATP拉曼信号峰

关键词: 表面增强拉曼光谱; 对氨基苯硫酚; 白皮杉醇; 检测

感谢国家重点研发计划资助 (2018YFC1603400) (The National Key R&D Program of China, no.2018YFC1603400), 和广东省农产品保鲜物流共性关键技术研发创新团队 (2019KJ145) (The Common Technical Innovation Team of Guangdong Province on Preservation and Logistics of Agricultural Products, 2019KJ145) 的资助。

参考文献:

- [1] Patel, G. M.; Rohit, J. V.; Singhal, R. K.; Kailasa, S. K. Sensors and Actuators B: Chemical **2015**, 206, 684.
- [2] C. De Bleye, E. Analytica Chimica Acta, **2015**, 888, 118.

海藻酸钠复合功能纤维的制备及荧光/SERS 传感研究

贺颖¹, 周吉^{1,*}, 唐彬², 叶勇^{1,*}¹ 湖北大学化学化工学院, 武汉, 430062² Deakin University, Institute for Frontier Materials, Geelong, Victoria 3216, Australia

*Email: zhouji@hubu.edu.cn; Phone/fax: 027-88662747

海藻酸钠(Sodium Alginate, SA)是可在室温下溶于水形成水溶胶的天然多糖,其来源丰富,可再生,可生物降解,具有快速的凝胶性能和良好的生物相容性,被广泛应用于药物缓释、组织工程支架、医用敷料等领域^[1]。SA作为一种成纤高聚物,其可纺性一直是研究的热点,近年来以海藻酸钠为基质,制备功能性复合纤维并拓展其在特种服装、医疗、传感检测、可穿戴功能织物方面的研究还处于初级研发阶段^[2]。湿法纺丝是将聚合物溶于溶剂中,通过喷丝孔喷出细流,进入凝固浴形成纤维的化学纤维纺丝方法。海藻酸钠作为湿法纺丝中常用的纺丝原液,分子链上含有大量的羟基和羧基,通过理解海藻酸钠结构特性、性能和功能之间的关系,围绕复合功能性纤维的制备上开展了广泛的探索。本文以海藻酸钠为基质,利用高分子链与纳米颗粒包裹剂之间的相互作用,得到海藻酸钠和纳米颗粒复合材料,结合湿法纺丝技术,制备了复合功能纤维并探索其在荧光/SERS 传感方面的应用。1)将海藻酸钠和蛋清还原金纳米簇的混合溶液搅拌后,以氯化钙溶液作为凝固浴,通过湿法纺丝制备了具有较强荧光且韧性较高的荧光纤维。由于蛋清蛋白与海藻酸钠之间的较强相互作用,荧光纳米团簇不易泄露,保存一年仍有较强荧光。该荧光纤维可作为便携荧光传感介质,用于现场环境水样或生物微环境中 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的传感。此外,该荧光纤维可穿入细针中缝制在棉或麻等织物上,作为防伪标记或服装修饰。2)将海藻酸钠和接枝了探针分子 4-MPY 的蛋清的纳米金溶胶搅拌脱泡后,以氯化钙溶液作为凝固浴,制备了具有敏感 pH 响应的 SERS 纤维。通过织布工艺,与棉线交织成型后有望用于体液可穿戴传感检测以及食品变质检测方面。

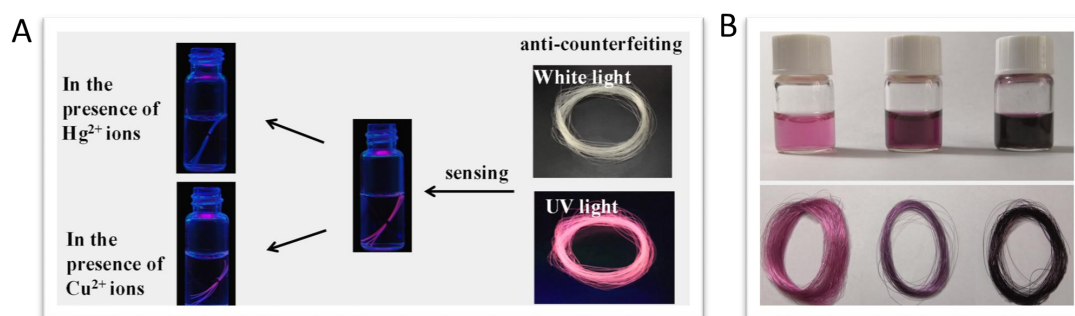


图1: A: 荧光纤维的传感及防伪应用, B: SERS 纤维的 pH 传感应用

关键词: 海藻酸钠; 金纳米粒子; 湿法纺丝; 荧光传感; 表面增强拉曼

参考文献:

- [1] Bhattarai, N.; Li, Z.; Edmondson, D.; Zhang, M. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1463-1467.
 [2] Dumont, M.; Villet, R.; Guirand, M.; Montembault, A.; Delair, T.; Lack, S.; Barikosky, M.; Crepet, A.; Alcouffe, P.; Laurent, F.; David, L. *Carbohydrate polymers* **2018**, *190*, 31-42.

基于纳米金生长的比色法用于检测外泌体

王晓杰¹, 白璐², 付珂鑫¹, 张裕英^{1,*}¹南开大学医学院, 天津, 300071²先进能源材料化学教育部重点实验室, 南开大学化学学院, 天津, 300071

*Email: yuyingzhang@nankai.edu.cn

外泌体是由细胞分泌的小囊泡, 可作为液体活检的生物标志物用于疾病的诊断及预后。酶联免疫吸附检测法 (ELISA) 是目前应用较多的定量分析方法, 然而 ELISA 用于定量检测外泌体存在着昂贵的抗体修饰、多次洗涤的步骤以及不同程度的非特异性吸附等问题。近年来, 基于纳米金颗粒生长的比色法被用于检测生物小分子及蛋白质。这里, 我们设计了一种基于纳米金颗粒生长引发溶液颜色变化的比色分析方法应用于检测外泌体。首先, 在纳米金颗粒表面修饰能够识别外泌体蛋白的核酸适配体 (aptamer) 制备探针, 并连接聚乙二醇分子以减少非特异性吸附。探针溶液颜色呈浅红色, 加入生长液后由浅红色变成深红色。当将探针与外泌体共孵育并加入生长液时, 随着外泌体浓度增加, 溶液颜色由深红色变紫再到变蓝。我们采用了紫外-可见光谱对外泌体进行定量检测并对不同细胞来源的外泌体表面蛋白进行了对比分析, 当使用 Apta-EpCAM 修饰金纳米颗粒时, 对 MCF-7 细胞来源的外泌体检出限低至 0.1 ng/ μ L。该方法无需洗涤、简单快速, 有望进一步应用于液体活检样本中外泌体的定量检测及表面蛋白分析。

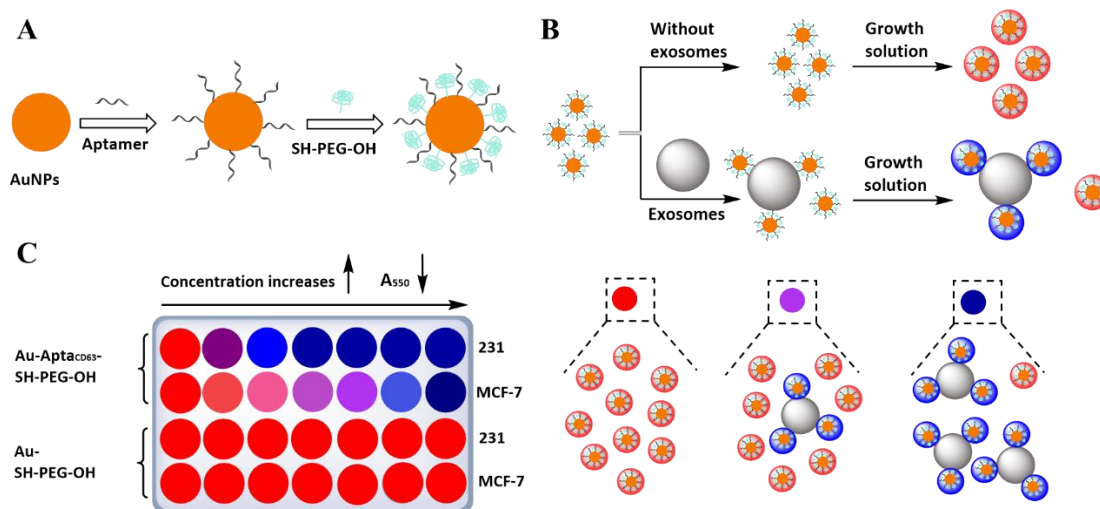


图 1. 基于纳米金生长的比色法检测外泌体的原理及步骤示意图。(A) 探针修饰步骤; (B) 加入生长液后, 纳米金颗粒生长检测外泌体的原理图; (C) 定量检测以及对不同细胞来源外泌体的示意图。

关键词: 外泌体; 纳米金颗粒; 比色法; 液体活检; 无需洗涤(wash-free)

参考文献:

- [1] Tkach, M; Thery, C. *Cell*. **2016**, *164*, 1226.
- [2] Jalalian, SH; Ramezani, M; Jalalian, SA; Abnous, K; Taghdisi, SM. *Anal Biochem*. **2019**, *571*, 1.
- [3] Soh, J. H.; Lin, Y.; Rana, S.; Ying, J. Y.; Stevens, M. M. *Anal. Chem*. **2015**, *87*, 7644.
- [4] Liu, H.; Rong, P.; Jia, H.; Yang, J.; Dong, B.; Dong, Q.; Yang, C.; Hu, P.; Wang, W.; Liu, H.; Liu, D. *Theranostics*. **2016**, *6*(1), 54.

基于动态表面增强拉曼光谱法的短链脂肪酸检测研究

欧阳琦镇¹, 陆峰^{1,*}

¹海军军医大学, 上海市杨浦区国和路 325 号, 200433

*Email: fenglufeng@hotmail.com ; Phone/fax : 021-81871260

短链脂肪酸 (SCFAs) 是人体肠道微生物代谢膳食纤维的副产物, 其与人体的免疫应答、能量代谢以及血压调控有着直接的联系。乙酸、丙酸及丁酸作为 SCFAs 的主要组成部分, 在人体肠道中含量最为丰富, 并有望成为微生物与人体代谢研究方面的重要生物标志物。如何快速并有效地原位检测微生物代谢物中的乙酸、丙酸及丁酸, 将成为微生物与人体代谢研究方面面临的课题之一。表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术以其检测灵敏度高、检测速度快、适用于原位检测等优势成为检测丁酸的重要技术, 但乙酸、丙酸及丁酸作为一个小分子, 在传统 SERS 条件下, 很难检测到毫摩尔浓度下的信号。动态表面增强拉曼光谱 (D-SERS) 技术, 在保留了传统 SERS 检测灵敏度较高及原位检测等优点的同时, 通过溶液中银纳米颗粒不断聚集使待测物进入“热点”区域, 进而使待测物的 SERS 信号大幅度增强。本研究基于 D-SERS 技术, 成功检测出乙酸、丙酸及丁酸的 SERS 信号, 并将其检测限降至 1mM 以下。根据检测结果可确定 869 cm^{-1} 、894 cm^{-1} 、930 cm^{-1} 、1040 cm^{-1} 为丁酸的特征峰; 882 cm^{-1} 、930 cm^{-1} 为丙酸的特征峰; 930 cm^{-1} 为乙酸的特征峰, 基于一定的数据处理手段可以分别得到乙酸、丙酸及丁酸的浓度。在此基础上, 本研究还搭建了简易的纳滤装置, 利用纳滤膜可以过滤出小分子的特性, 成功从脂多糖 (LPS) 与丁酸 (终浓度 1mmol/L) 等混合液的滤液中检测出丁酸的 SERS 特征信号。本研究提出了一种混合溶液中毫摩尔浓度丁酸的快速、简便的检测方法, 为 SERS 技术成为微生物代谢研究中丁酸及其他 SCFAs 的原位检测奠定了良好的实验基础。

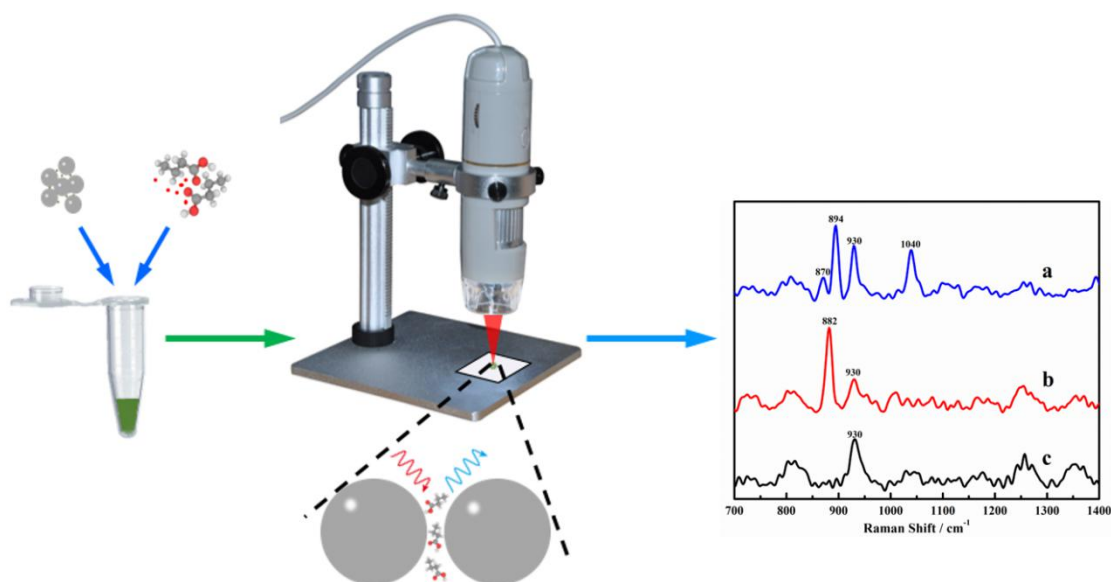


图1: 乙酸、丙酸及丁酸D-SERS检测流程

关键词: D-SERS; 短链脂肪酸; 纳滤

基于核酸修饰的磁纳米颗粒增强拉曼检测黄曲霉毒素研究

蒲洪彬^{1,2,3}, 韦庆益^{1,2,3}, 何惠容^{1,2,3}

¹ 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东省广州市番禺区大学城外环东路 382 号, 510006

² 华南理工大学, 现代食品工程研究中心, 广州 510006

³ 广东省冷链食品智能感知与过程控制工程技术研究中心, 广州 510006

*Email: fehbp@scut.edu.cn; Phone/fax: 020-39381191

针对花生油中黄曲霉毒素B1 (AFB1) 快速控制问题, 开发了一种用于AFB1检测的超灵敏表面增强拉曼光谱 (SERS) 适配体传感器。首先, 采用SH-cDNA修饰的Fe3O4 @ Au纳米花 (Fe3O4 @ Au NFs) 和SH-Apt修饰的Au @ Ag纳米球 (Au-4MBA @ Ag NSs), 并分别用作捕获探针和信号探针。AFB1适配体及其互补链的识别桥接了捕获探针和报告探针之间的联系, 然后产生了4-巯基苯甲酸 (4-MBA) 的强SERS信号。随着适配体与AFB1的优选结合, 信号探针从捕获探针释放, 导致SERS强度线性降低。在0.0001-100ng·mL⁻¹的宽线性范围内获得0.40pg·mL⁻¹的超低检测限。此外, 在花生油样品中获得了极好的干扰毒素选择性和96.6%至115%的令人满意的回收率, 证明了这种适合的传感器作为痕量AFB1检测的有前景的分析工具。

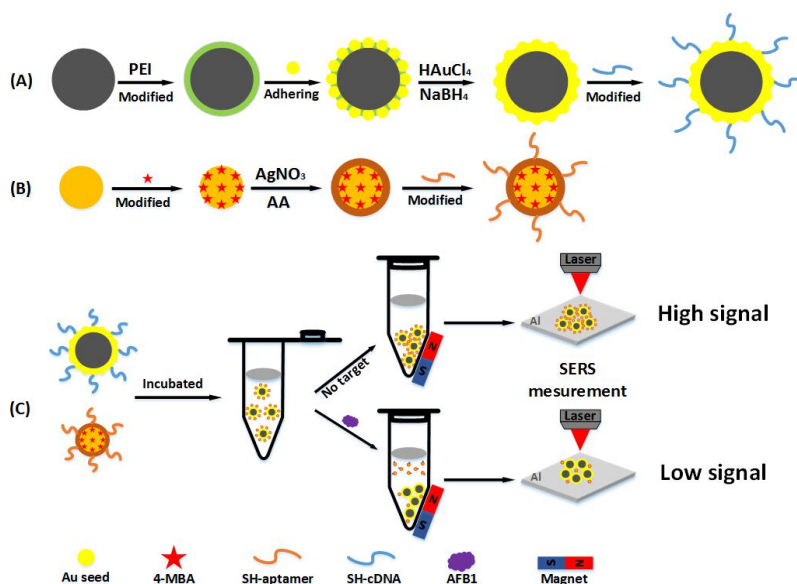


图1

关键词: 表面增强拉曼散射; 磁纳米; 适配体; 黄曲霉毒素

参考文献:

- Aswathy, B., Sony, G., & Gopchandran, K. G. (2014). Shell thickness-dependent plasmon coupling and creation of SERS hot spots in Au@Ag core-shell nanostructures. *Plasmonics*, 9(6), 1323-1331.
- Burns, J. A., Butler, J. C., Moran, J., & Whitesides, G. M. (1991). Selective reduction of disulfides by tris (2-carboxyethyl) phosphine *Journal of Organic Chemistry*, 56(8), 2648-2650.
- Chen, Q. S., Yang, M. X., Yang, X. J., Li, H. H., Guo, Z. M., & Rahma, M. H. (2018). A large Raman scattering cross-section molecular embedded SERS aptasensor for ultrasensitive aflatoxin B1 detection using CS-Fe3O4 for signal enrichment. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 147-153.

基于 α 粒子对惰性气体的辐照诱导发光研究

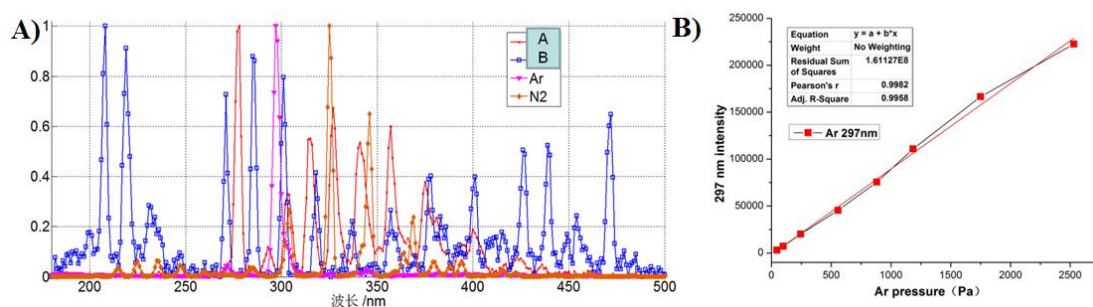
任文省*, 李晨光, 刘新, 苏明, 赵德山, 熊忠华

中国工程物理研究院材料研究所, 绵阳, 621900

*Email: renwensheng1989@mail.bnu.edu.cn

在核电与核工业领域, 时常存在着对封闭腔体内气体成分做分析检测的需求, 现行最常应用的手段是质谱取样分析, 但是该方法普遍存在着取样破坏气体成分、需要转运容器费时费力且时效性差等问题。理论上讲, 气体在 α 粒子长时间辐照条件下, 一方面有可能会辐照分解, 导致气体成分发生变化; 另外一方面, 气体在辐照条件下, 电子有可能从分子轨道基态跃迁到激发态, 而在电子从激发态退激回到基态的过程中, 就有可能发光。于是, 我们课题组一直尝试对这种单光子水平的极弱光进行捕获, 并希望能将其应用到基于 α 粒子辐照的封闭腔体内气体成分的原位无损检测。

基于此, 我们通过光路设计、光学耦合和光学器件的筛选等自主搭建了一套基于辐照诱导发光的光谱测量系统, 用于开展 α 粒子对各种惰性气体的辐照诱导发光的机理及应用研究。从实验结果来看, 对于惰性气体 N_2 、Ar和He在 α 粒子辐照条件下于紫外波段都可以找到独自的特征峰, 意味着可以方便的实现定性分析。同时发现气体的发光强度随着气体压力的改变在一定范围内呈现非常好的正相关, 意味着有望较好的实现定量分析。

图 1: 基于 α 粒子对惰性气体辐照诱导发光的定性及定量分析

关键词: 惰性气体; α 粒子辐照; 诱导发光; 分析检测

参考文献:

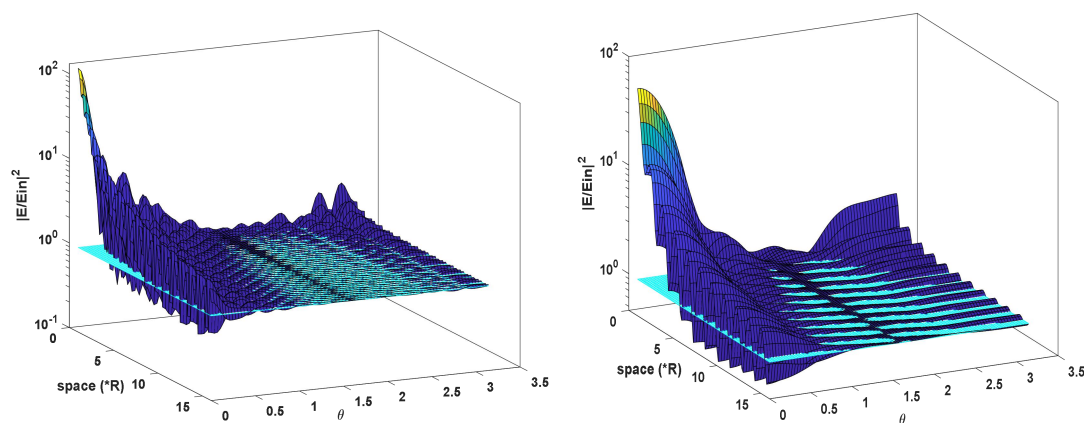
- [1] Brett, J.; Koehler, K.; Bischak, M.; Famiano, M. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*. **2017**, 874, 88.
- [2] Baschenko, S. *J. Radiol. Prot.* **2004**, 24, 75.
- [3] Sand, J.; Ihantola, S.; Toivonen, H. *New J. Phys.* **2014**, 16, 053022.

基于颗粒散射理论的荒漠化地区光伏板结构优化

李兴财^{1*}¹ 宁夏大学物理与电子电气工程学院, 宁夏银川, 750021² 宁夏大学宁夏沙漠信息智能感知重点实验室, 宁夏银川, 750021

*Email: nxulixc2011@126.com ; Phone : 13619510885

摘要: 荒漠化地区由于其丰富的太阳能资源和廉价的土地资源而成为建造大型光伏电站的首选之地, 光伏产业目前也是土地荒漠化地区重点发展产业。由于频繁的风沙活动, 沙尘沉降是影响这类地区光伏电站高效运行的重要因素。因此, 针对大气降尘对荒漠化地区光伏板的影响机理及其除尘技术研究已成为这一领域的热点。然而, 我们基于Mie散射理论的仿真结果表明, 颗粒会导致其前向散射场的近场增强。尽管这种增强作用随着距离的增加而锐减, 但是, 如果光伏玻璃和光伏电池的间距由3毫米缩减为1.5毫米, 光伏电池感知的辐射强度将出现明显增强。基于此我们提出一种新的光伏板结构模式。这种结构在积尘相对较少时可以克服其遮光影响, 使光伏电池保持高效发电。

图1 不同波长电磁波作用下圆球沙粒外场分布 ($\lambda=0.4 \mu\text{m}, 1.4 \mu\text{m}$)

关键词: Mie散射; 散射场增强; 光伏发电; 结构优化

参考文献:

- [1] Ghosh S, Yadav VK, Mukherjee V. Renewable Energy Focus. 2019, 28, 153-72
- [2] Du H., Applied Optics. 2004, 43, 1951-1956
- [3] Bohren CF, Huffman DR. John Wiley & Sons, Inc; 1983
- [4] Burrows K, Fthenakis V. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2015, 132, 455-459
- [5] Li XC, Niu K. Renewable Energy. 2018, 123, 634-638

手性拉曼光谱研究葡萄糖磷酸化

唐宇轩

摘要:

葡萄糖磷酸化是糖类代谢和能量存储至关重要的一步。其中，葡萄糖立体结构的变化极大地影响着磷酸化过程中糖类分子和酶的相互作用方式。但是迄今为止，未能有表征手段可以直观地从分子层面提供糖类分子磷酸化过程中手性结构的变化。

本工作中，作者利用自主研发的高灵敏度 457nm 短波长手性拉曼光谱仪对葡萄糖磷酸化进行详细研究。研究发现，手性拉曼光谱可以清楚区分不同的磷酸化位点（1 位和 6 位）。同时，手性拉曼光谱能够直观地揭示葡萄糖分子磷酸化过程中手性结构的变化。结果发现，葡萄糖磷酸化并不会引起端基碳的绝对构型（差向异构体 或 ）的改变，然而，葡萄糖磷酸化对糖环外甲羟基的取向（旋转异构体 gg、gt）分布影响巨大。葡萄糖本身具有较高 gt 旋转异构体分布，当磷酸化发生在 6 位碳时，会形成较高的 gg 旋转异构体分布，而当磷酸化位点为 1 位碳时，旋转异构体 gg 和 gt 的分布会趋于平衡。与此同时，葡萄糖磷酸化（1 位和 6 位）会对邻位（2 位和 4 位）羟基的取向分布产生影响。由于磷酸基团与邻位羟基形成了较强分子内部氢键，使得葡萄糖原本分布较为灵活的邻位（2 位和 4 位）羟基的取向被限制在较小范围。

人体细胞超连续谱特征光谱信息的提取

王泓鹏¹, 万雄^{1,*}¹ 中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083

*Email: wanxiong@mail.sitp.ac.cn; Phone/fax : 021-25051076

近年来,海关查获的非法生物样本走私案例与日俱增,其中人类遗传资源占有较大比重。人类遗传资源作为一种重要的战略资源,在认识生命本质、探索疾病发生发展等方面发挥着重要作用,必须充分重视对人类遗传资源的有效保护和合理利用。以目前检测的技术手段难以在短时间内对样本进行非侵入式的快速检测,为解决生物样本检测周期长,以及检测过程中存在健康安全隐患的问题。实验选用超连续谱光源提取人体293T细胞光谱,研究293T细胞浓度对293T细胞超连续谱的影响,探讨293T细胞超连续谱的检测限,以期在不接触和损伤的情况下提取293T细胞的超连续谱特征光谱。在PBS溶液中制备293T细胞株,细胞浓度分别为 5×10^5 cells/ml、 5×10^6 cells/ml和 5×10^7 cells/ml(每种浓度制备3份)。采集3种浓度293T细胞系的超连续谱。293T细胞浓度为 5×10^5 cells/ml时,超连续谱无明显变化。当293T细胞浓度大于 5×10^5 cells/ml时,500~600nm可见光谱段的超连续谱具有指纹特征,即浓度大于 5×10^5 cells/ml时,293T的细胞可以用指纹谱信息来表征。

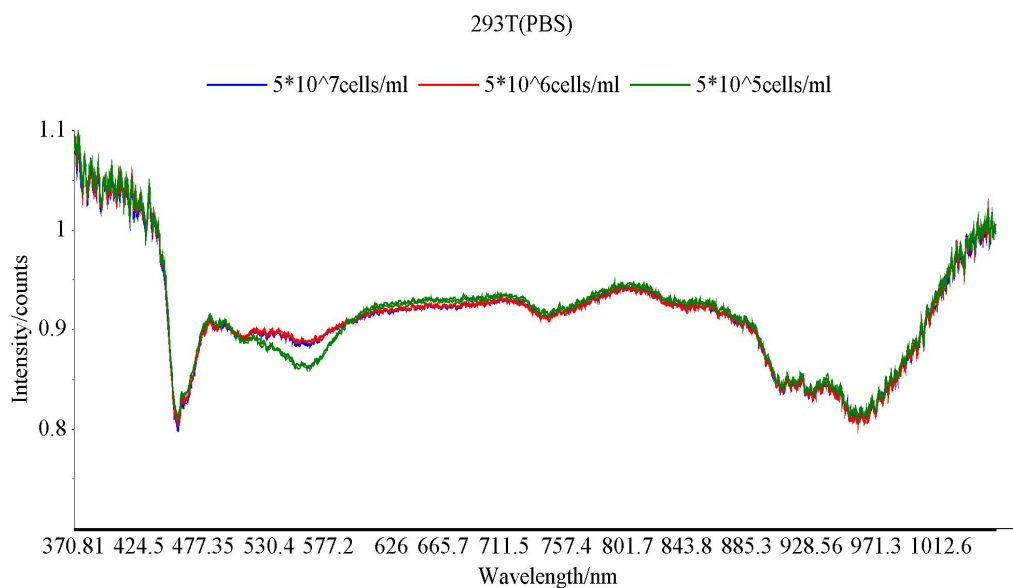


图 1 PBS 溶液中 293T 细胞株的超连续谱

关键词: 人体细胞; 超连续谱; 非侵入式; 293T细胞 (五号宋体, 关键词个数不超过5个)

参考文献:

- [1] Liu H, Ye Z, Wang X, et al. The Analyst (Royal Society of Chemistry), 2019.
- [2] Spadinger I, Poon S S S, Palcic B. . Cytometry, 2010, 11(4):460-467.
- [3] 赵秋影. 人体细胞识别技术研究[D]. 长春理工大学, 2007.

Study on Quantitative Analysis Method of Methanol Raman Spectra in Oil By Extraction Technology

WANG Cong¹, ZHANG Jiayi², SONG Shijie¹, GAO Junying¹, SU Bing¹

1 State Grid Shandong Electric Power Company Dezhou Power Supply Company, Shandong,
253074, China

2 State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New
Technology
Chongqing University, Chongqing, China

Abstract—Accurately detecting the concentration of methanol dissolved in transformer oil is of great importance for diagnosing the aging degradation of insulating paper. In this paper, acetonitrile were selected as extractants, and mixed with transformer oil samples containing different concentrations of methanol to complete the sample pretreatment work. The concentration of methanol in transformer oil samples was determined by Raman spectroscopy. The quantitative analysis method based on the principal component analysis of peak intensity of Raman spectra and the quantitative analysis method based on principal component analysis of peak area of Raman spectra were compared. The results show that the accuracy of fitting and error calculation using Raman spectral peak area as quantitative analysis parameter is higher, especially in the low concentration case concerned, it is helpful for us to detect trace methanol dissolved in transformer oil.

Keywords—State monitoring, Methanol, quantitative analysis, Extraction, Raman spectroscopy

表面增强拉曼光谱快速检测抗风湿类中成药中非法添加的 美洛昔康

龚娅军¹, 姚卫蓉², 谢云飞^{1,*}

¹江南大学而食品学院, 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, 214122

²江南大学而食品学院, 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, 214122

*Email: xieyunfei@jiangnan.edu.cn ; Phone/fax :15896489814

本文建立一种利用表面增强拉曼光谱快速检测抗风湿类中成药中非法添加药物美洛昔康的方法。制备银纳米粒子修饰的硅纳米阵列作为表面增强拉曼光谱的增强基底, 结晶紫作为拉曼探针分子, 评价其拉曼增强效果、重现性、可重复利用性以及储存稳定性, 将其作为增强基底检测美洛昔康。将 670、1032、1116、1160、1264、1304、1470、1530 及 1590 cm^{-1} 拉曼位移作为美洛昔康定性依据, 通过对溶液与基底接触方式、滴加量和吸附检测时间的优化, 美洛昔康最低检测浓度可达到 0.1 g/mL。其中, 1160 cm^{-1} 处拉曼峰强度与浓度在 0.1-100 g/mL 之间线性关系较好, R^2 为 0.9835。对市售的中成药进行加标检测, 回收率在 80.0%-112.4%之间, 验证了该方法在实际样品检测中的可行性。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 美洛昔康; 硅纳米阵列; 抗风湿类中成药

参考文献:

- [1] 吴小红,李焕德. *中南药学*, **2010**(10).
- [2] 刘志辉. *中国药师*, **2015**, 18(7),1116.
- [3] 刘放, 唐靛. *西北药学杂志*, **2014**, 1, 18-22.
- [4] Gardiner GARDINER D J , Graves GRAVES P R . *Springer-Verlag*, **1989**.
- [5] Li, W.; Zhao, X.; Yi, Zh. *Analytica Chimica Acta*, **2017**:S0003267017306980.

敌草快的 SERS 检测：AuNPs@MoS₂@钛合金箔

蒋巧艳，曹玥*，毛征生，胡丽，王杰，陈峰*

南京医科大学，南京市龙眠大道 101 号，211166

*Email: fchen@njmu.edu.cn; ycao@njmu.edu.cn

敌草快(DQ)是世界上使用最广泛的除草剂之一。近年来，随着DQ用量的增加，对环境和生物产生了巨大影响。因此，建立一种快速、简便的DQ检测方法尤为重要。在这项工作中，我们建立了一个新颖、灵敏的SERS检测方法，利用AuNPs, MoS₂和钛合金箔做为材料构建表面增强基底物用于DQ的检测。结果显示该方法的检出限为 10^{-13} M，低于目前所报道的DQ检测方法的检出限 (10^{-12} M)，且具有良好的稳定性，这为环境和生物检材中DQ的检测奠定了坚实基础，促进了法医学、环境工程学等的实际应用发展。

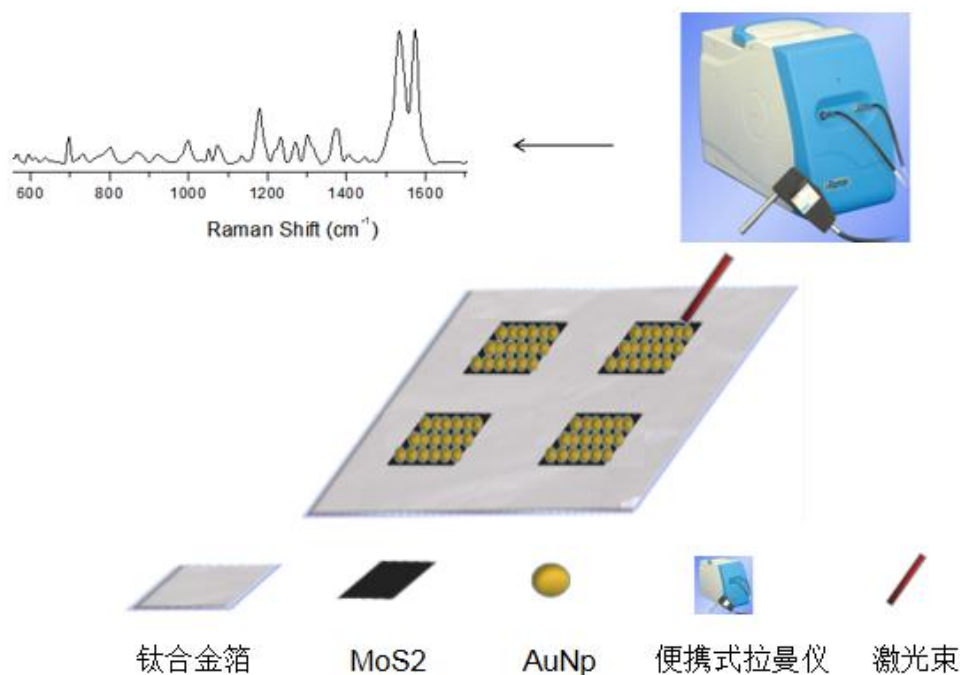


图1：AuNPs@MoS₂@钛合金箔表面增强拉曼基底检测敌草快的示意图

关键词： 敌草快;SERS;MoS₂

液芯柱透镜中扩散过程的光线追迹成像

— 随浓度变化的液相扩散系数测量

魏利, 普小云*

云南大学物理与天文学院, 云南省昆明市五华区翠湖北路2号, 邮编(650091)

*Email: xypu@163.com; Phone: 13008699955

基于液芯柱透镜的扩散池及成像双重功能, 本文首先用光线追迹法研究了准直光束在液芯柱透镜中的传播规律。结果表明, 在扩散溶液折射率梯度较小的条件下, 可以用光在均匀介质中的传播规律较好地仿真光经过非均匀介质后的复杂成像结果。以以上研究结果为指导, 本文在实验上研究了三甘醇水溶液在液芯柱透镜中的扩散过程, 获得其浓度随空间和时间的分布函数 $C(z, t)$; 在理论上设置随浓度变化的扩散系数 $D(C)$ 满足多项式关系, 用时序有限差分法计算了扩散溶液浓度随多项式展开系数的变化曲线 $C^n(z, t)$; 再通过比较扩散溶液浓度的实验及理论计算结果, 获得三甘醇水溶液随浓度变化的液相扩散系数 $D(C)$ 。最后, 基于获得的 $D(C)$ 关系, 计算了扩散溶液在不同时刻折射率的空间分布函数 $n(z, t)$; 以光在非均匀介质中的传播规律及 $n(z, t)$ 关系, 用光线追迹法成功仿真了不同时刻的实验扩散图像。本文提出的方法, 为快速、准确地测量随浓度变化的液相扩散系数开辟了一条崭新的道路。

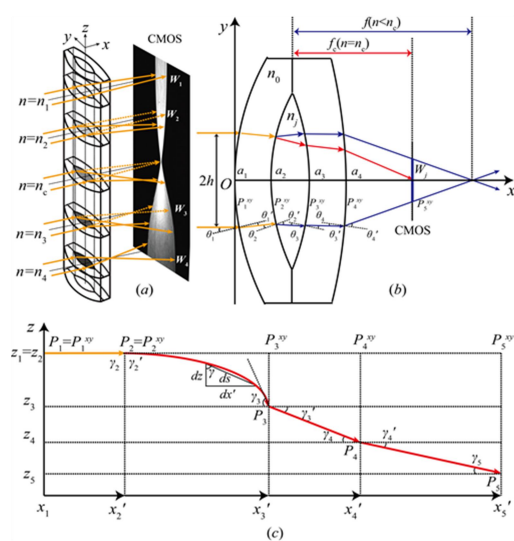


图1. 系统成像原理图示 (a) 液芯柱透镜三维成像图, (b) 光在均匀介质 (xy 平面) 中的传播图, (c) 光在非均匀介质中的传播图。

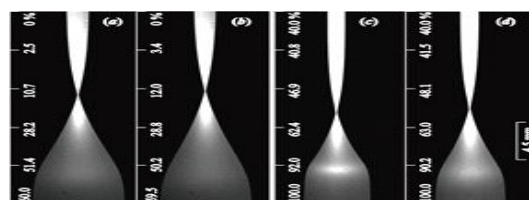


图2. 典型实验扩散图像。(a, b): 0-60%扩散体系, (a) $t_0=320$, (b) $t_0=380$ min. (c, d): 40-100%扩散体系, (c) $t_0=450$, (d) $t_0=540$ min.

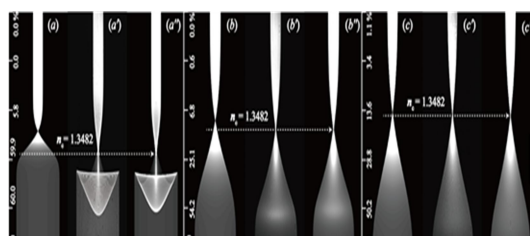


图3. 实验扩散图像及计算仿真图像比较 (40-100%扩散体系)。 $t_0=25, 210$ 和 380 min 时的实验扩散图像 (a', b', c')、近似仿真图像。

表1 0-60%浓度范围内 $D(C)$ 的测量及计算结果

$D(C)/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-5}$										
C/MF	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	α_1	α_2	α_3
$\bar{D}$	0.730	0.663	0.594	0.525	0.454	0.381	0.307	-0.916	-0.058	-0.045
STD	0.000	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.010	0.008	0.019	0.022
RSD/%	0.000	0.151	0.337	0.571	1.101	1.837	3.257			

$$D_1(C) = 0.730 \times 10^{-5} (1 - 0.916C - 0.058C^2 - 0.045C^3) \text{ cm}^2/\text{s}$$

参考文献:

- [1] Meng W, Xia Y, Song F, Pu X. *Optics express*, **2017**, 25(5): 5626-5640.
 [2] Sun L, Du C, Pu X. *Applied optics*, **2016**, 55(8): 2011-2017.

纳米阵列在表面增强拉曼散射定量分析中的应用

郝祺^{1,*}, 倪振华¹, 邱腾¹

¹ 东南大学物理学院, 江苏省南京市, 211189

*Email: haoqihq@163.com

表面增强拉曼散射 (SERS) 是纳米光子学中利用电场增强光散射的技术, 它利用光激发纳米金属材料中的电子, 将光的频率与电子的振动频率相匹配, 导致强烈的电子振动, 并在周围形成强烈的电磁场, 即局域等离激元增强电场。处于电场中的分子获得强大的激发能量, 其发光特性以及光散射受到极大的增强, 与之相关的研究即表面增强光谱学。SERS是表面增强光谱学中的一支, 具有极高的灵敏度, 被广泛的应用于痕量分子检测, 成像, 原位分析等领域。

SERS技术以灵敏度著称, 其检测能力可以达到单分子级别。但是此技术在定量分析领域迟迟没有获得突破性的进展。定量分析领域常见的方法是用SERS的强度来判断被分析物的浓度, 因此需要获得稳定, 均匀, 可重复的光谱。这一技术的瓶颈在于信号的均匀性无法保证: 由于纳米制备技术本身, 获得绝对均匀的样品仍比较困难; 而即便均匀的样品, 由于分子吸附在纳米结构的不同位置, 受到的增强效果不同, 每个分子的信号强度也就不同, 因此需要采集较大的区域, 收集足够多的分子信号做平均处理, 这就要求纳米技术能提供大尺度, 重复性好的样品; 而即便以上条件全都满足, 由于咖啡杯效应, 分子很难均匀的吸附在样品表面, 这使得信号的均匀性和可重复性无法保证, 导致很多SERS定量分析研究在面临实际应用时都止步不前。

为解决上述三个问题, 课题组提出一种使用超薄氧化铝纳米模板制备二维纳米阵列的方法, 这种方法具有很高的可重复性和均匀性, 并且能够实现厘米尺度的样品制备, 有效的解决了前两个问题。在信号均匀性方面, 课题组提出使用透明SERS薄膜在液相中进行定量测量, 并取得了一定进展。此技术除在定量测量方面, 也可进一步应用于原位SERS分析, 来监测溶液中的化学反应, 为SERS的发展提供了一种新的思路。

关键词: 表面增强拉曼散射 (SERS), 定量分析 (quantitation) 纳米阵列, 等离激元 (plasmonics), 多孔阳极氧化铝 (AAO)

参考文献:

- [1] HAO, Q.; *et al.*, *Nanotechnology* **2017**, 28, 105301.
- [2] HAO, Q.; *et al.*, *ACS. Appl. Mater. Inter.* **2017**, 4, 36199–36205.
- [3] HAO, Q.; *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1700984.
- [4] HAO, Q.; *et al.*, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1705421.

贵金属/氮化钛复合 SERS 基底制备及其在药物检测中应用

裴媛¹, 刘燕梅¹, 王学沛², 张晓琳¹, 陈颖³, 魏颖娜²,

吴振刚^{1,*}, 魏恒勇^{2,*}

¹华北理工大学药学院, 河北唐山, 063210

²华北理工大学材料科学与工程学院, 河北唐山, 063210

³华北理工大学 分析测试中心, 河北唐山, 063210

*Email: 327775309@qq.com ; Phone/fax : 18633361098

*Email: why_why2000@163.com ; Phone/fax : 17736531201

氮化钛薄膜作为等离子激元材料,因其具有熔点高、化学稳定性及生物相容性好等优点,有望成为新型表面增强拉曼(SERS)基底,但与贵金属金银相比,氮化钛的拉曼增强效应仍相对较弱。为此,本文首先以氯金酸为金源,采用电化学沉积技术在TiN薄膜上沉积贵金属(Au),然后,将柠檬酸钠还原法合成的银溶胶组装在其表面,制备出Ag/Au/TiN复合薄膜。研究发现,银胶纳米粒子聚集在金纳米颗粒间隙,通过Ag/Au/TiN三者耦合效应提供了更多的SERS“热点”,同时吸收光谱中兼具三者的特征等离子体共振吸收峰,因此,复合薄膜具有显著的电磁场增强作用。该复合SERS基底可以检测到烟酸在酸性条件下N原子的质子化过程,并发现碱性环境下烟酸以阴离子形式存在。通过巯基修饰处理复合基底对恩诺沙星注射液的拉曼检测极限可达 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该新型复合SERS基底在烟酸和恩诺沙星等药物快速检测领域具有应用潜力。

关键词: 复合薄膜; 表面增强拉曼光谱; 烟酸; 恩诺沙星注射液

参考文献:

- [1] Zhao J, Lin J, Wei H, et al. *Optical Materials*. 2015, 47:219-224.
- [2] 陈颖, 魏恒勇, 董占亮, 等. *功能材料*. 2016, 47(2):2197-2200.
- [3] Wei H, Wu M, Dong Z, et al. *Journal of Raman spectroscopy*. 2016, 48:578-585.
- [4] Wu M, Wei H, Wei Y, et al. *Vibrational Spectroscopy*. 2018, 95: 32-37.
- [5] 吴振刚, 刘燕梅, 吴明明, 等. *光谱学与光谱分析*. (已录用)

乳腺癌的分子光谱成像及光谱分析

陆燕飞^{#,1}, 马丹英^{#,1}, 朱勇康, 赵远, 尹建华^{*}

¹南京航空航天大学自动化学院生物医学工程系, 江苏南京, 211106

^{*}Email: yin@nuaa.edu.cn ; [#]:同等贡献作者

为研究健康和癌变乳腺组织的组织成分含量上的变化, 有效甄别二者的不同及病理变化, 本文采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 成像技术获得离体原位乳腺组织光谱成像数据, 并对特征谱带及特征谱带吸光度比值图像 (chemimap ratio) 进行分析。结果显示: 与健康人群相比, 在癌症患者的谱带中, 与蛋白质 (1650 、 1550cm^{-1})、脂质 (1740 、 1455 、 1400cm^{-1})、碳水化合物 (1160cm^{-1}) 相关的谱带都有一定程度的下降。图像分析进一步发现与核酸相关的谱带 (1238 、 1087cm^{-1}) 都明显的增高。研究结果论证了乳腺组织癌变过程中大分子含量变化的癌变规律, 即癌变时组织中癌细胞分裂, 导致核酸增加, 能量 (脂肪、糖) 消耗加剧, 蛋白质的合成增加。FTIR 成像提供了丰富的组织癌变信息, 具有诊断的准确性、直观性和可行性, 有潜力成为基础研究和临床诊断的一种准确有效的技术手段。

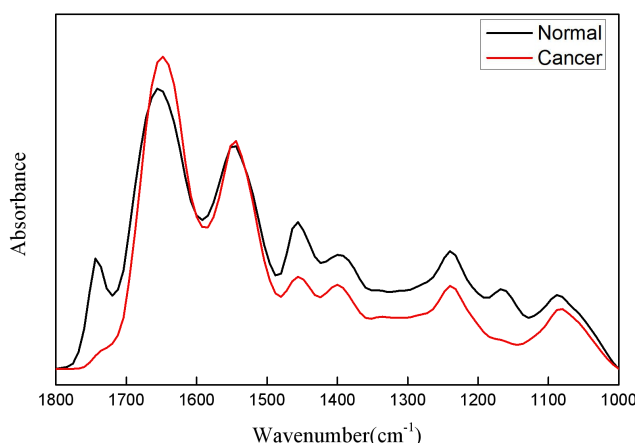


图 1 健康和癌变乳腺组织切片 FTIR 图像的平均光谱

关键词: 傅里叶变换红外光谱成像; 乳腺癌; 特征谱带; 吸光度比值

参考文献:

- [1]MAO ,Zhihua.; ZHANG ,Xuexi.;WU ,Yuechao. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(4):518-522.
- [2]ZHAI, Ming-Yang.;ZHAO ,Yuan.;GAO, Hao. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, v.46(06):103-108.

基于拉曼光谱和分子模拟技术研究中药小分子与细胞色素 C 的相互作用

连文慧¹, 韩晓霞², 惠歌¹, 赵冰², 赵雨^{1*}

¹ 长春中医药大学吉林省人参科学研究院, 吉林 长春 130117

² 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012

*Email: cnzhaoyu1972@126.com

摘要: 共振拉曼光谱 (RRS) 能够选择性的增强生色团或与生色团相连接基团的振动, 从而得到生色团的相关构象信息。RRS作为分子的特征指纹图谱, 由于其对分子的外部环境的影响十分敏感, 故可用来研究血红素蛋白与药物小分子之间的相互作用。本研究主要通过共振拉曼散射和分子对接技术, 建立了一种在生理缓冲条件下研究丹参素钠 (SAAS) 与细胞色素 C (Cyt c) 结合模式的分析方法, 利用此方法可以确定SAAS和Cyt c的氨基酸残基的结合方式, 明确SAAS和Cyt c的结合位点, 为更好的研究SAAS的药效机理奠定理论基础。

关键词: 共振拉曼光谱, 分子模拟, 细胞色素 C, 丹参素钠

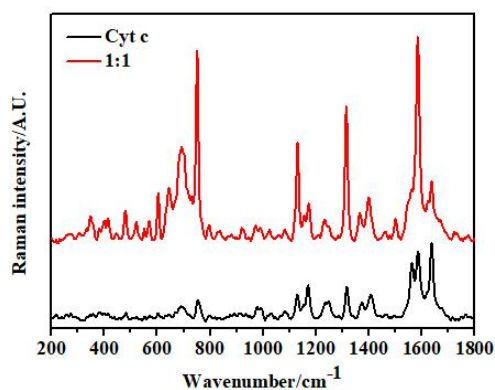


Figure 1. RR spectra of Cyt c in the absence or presence of SAAS

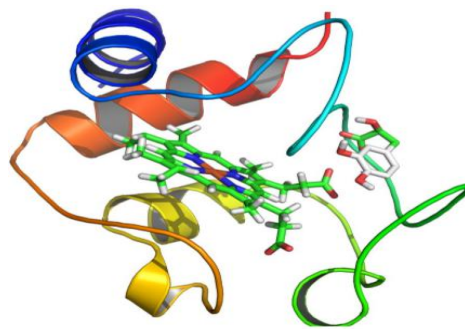


Figure 2. Predicted binding mode of SAAS docks into Cyt c

图1是 Cyt c和Cyt c添加SAAS的拉曼谱图, ν_4 振动带几乎可以归属于卟啉环的C-N伸缩振动, ν_4 带 1373 cm^{-1} 在SAAS的作用下发生还原, 位移至 1365 cm^{-1} , ν_2 带和 ν_3 带位移比较小, 说明Cyt c和SAAS相互作用后, 六配位低自旋 (6c LS) 占据主导地位^[1]。在低波数区域, 加入SAAS后, 413 cm^{-1} 处的谱带增强, 说明Cyt c-SAAS 复合物中, Met80 轴向配体不断被 Lys 残基替换。

图2是SAAS与Cyt c的分子对接图, 对接结果表明, SAAS分子周围的氨基酸残基形成的疏水腔被认为是SAAS和Cyt c之间相互作用的主要结合位点, SAAS与 Cyt c 之间存在疏水相互作用。^[2]

参考文献:

- [1] Zhu, Q. H.; Mak, P. J.; Tuckey, R.C.; Kincaid, J.R. Active Site Structures of CYP11A1 in the Presence of Its Physiological Substrates and Alterations upon Binding of Adrenodoxin. *Biochemistry*. **2017**, *56*, 5786-5797.
- [2] O, Trott.; A, J, Olson. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 455-461.

骨关节炎软骨下骨的傅里叶变换红外光谱研究

符娟娟, 赵远, 朱永康, 翟明阳, 尹建华*

南京航空航天大学生物医学工程系, 江苏 南京 211106

*Email:yin@nuaa.edu.cn

骨关节炎(OA)不仅与关节软骨的退化有关,而且还可能与软骨下骨的变化有关。为探究骨组织成分的特定差异及其对OA的贡献,采用傅立叶变换红外光谱(FTIRS)评估矿物质含量、碳酸盐含量、结晶度、胶原蛋白成熟度(XLR)和酸性磷酸根含量等特定参数的变化。发现在OA的不同病变时期,膝关节骨的矿物质和碳酸盐的含量随深度的变化而变化。健康样品中的矿物质含量随深度增加而增加,而碳酸盐含量则呈现相反的趋势。矿物质含量随OA病变时间的延长而明显降低,而碳酸盐含量仅在OA的早期才有所降低。另外,酸性磷酸盐含量,XLR和结晶度随OA病变程度的加深略有变化。可见,软骨下骨的变化与软骨退变和骨关节炎明显相关,其相关参数可作为OA治疗的研究目标。

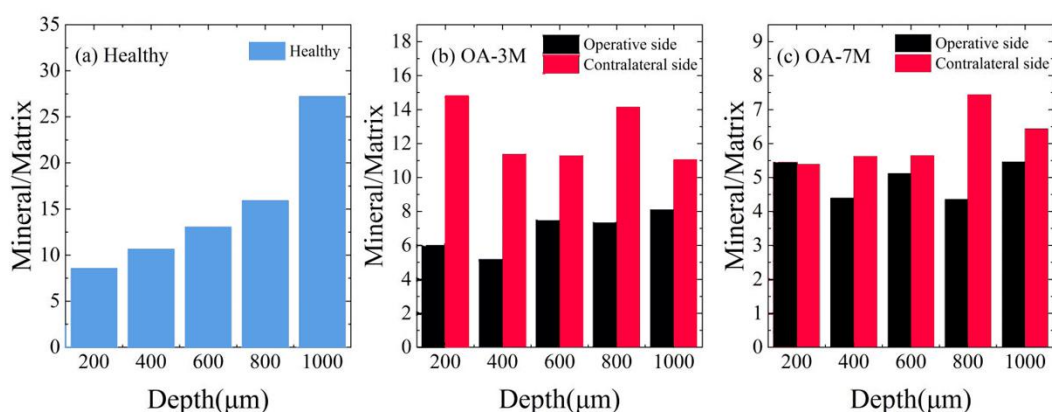


图1: 健康 (a)、OA-3M (b) 和OA-7M (c) 样品中软骨下骨中不同深度矿物质含量的变化。蓝色, 黑色和红色对应健康组, 手术侧和对侧, M为month的缩写。

关键词: 骨关节炎; 软骨下骨; 矿物质含量; 碳酸盐含量; 傅立叶变换红外光谱

增强拉曼散射检测芯片定量关系的研究

张萌¹, 李志鹏^{1,*}¹首都师范大学物理系, 纳米光电子学北京市重点实验室, 北京市西三环北路 105 号, 100048

*Email: zpli@cnu.edu.cn; Phone/fax : 010-68902332

微流控是把化学和生物等领域中所涉及的样品制备、反应、分离、检测等基本操作单元集成到一块几平方厘米芯片上的一项技术, 在剂量添加、反应、分离和检测等方面具有强大的功能^[1]。表面增强拉曼(SERS)是一种高效的分子光谱检测技术, 在分析化学、生物诊断以及单分子光谱等领域都显示出重要的应用价值^[2-3]。将SERS与微流芯片结合更可以实现快速、简便的光谱检测, 近年来受到人们的广泛关注^[4]。然而, SERS基底的增强能力和重复性往往难以兼得。此外, 微流系统中化学反应物或分析物吸附导致的“记忆效应”, 也进一步影响了SERS芯片的检测灵敏度。

本文利用两步光还原法在微流沟道管壁上沉积银纳米颗粒聚集体, 同时结合 Raman 光谱检测技术对其进行 SERS 探究。其中二次曝光不仅可以完全消耗掉残余的光反应试剂, 降低“记忆效应”的影响, 而且可以在初始聚集体上生成大量的粗糙银纳米结构, 从而制备出具有高密度“热点”的 SERS 基底。我们采用 10^{-8} M 的结晶紫分子作为探针, 发现该高密度分布的随机“热点”可以有效提高 SERS 检测的重复性, 如图 1 A) 所示, 不同银聚集体上测得的 SERS 信号相对标准差在 17% 左右。进一步我们研究了不同浓度 (10^{-10} ~ 10^{-7} M) CV 溶液的 SERS。通过统计 1585 cm^{-1} 处的峰强, 我们发现 SERS 的强度与 CV 分子浓度的对数呈良好的线性关系, 如图 1 B) C) 所示。这种高重复的 SERS 芯片技术在快速超灵敏化学分析等领域具有重要的应用价值, 为进一步定量检测的实现提供了可能的技术路线。

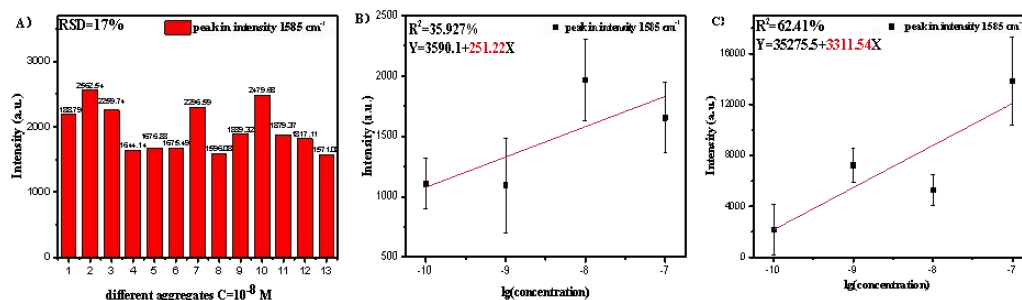


图 1: A) 浓度为 10^{-8} M CV 分子 Raman 特征峰的相对强度; B) C) 峰强随浓度对数变化的曲线

关键词: 微流控技术; 二次光还原; 表面增强拉曼

参考文献:

- [1] Xiong, Q.; Lim, C, Y.; Ren, J.; Zhou, J. et al. *Nature Communications*. **2018**, 9, 1743.
- [2] Yang, S.; Dai, X.; et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **2015**, 201518980.
- [3] Xu, H.; Bjerneld, E, J.; Käll, M. et al. *Physical Review Letters*. **1999**, 83, 4357-4360.
- [4] Yan, W.; Yang, L.; Chen, J. et al. *Advanced Materials*. **2017**, 29, 1702893.

三维 SiO₂ 气凝胶 SERS 粉末的制备及挥发性物质检测

任志芳¹, 杨龙坤², 李志鹏^{1,*}

¹首都师范大学物理系, 纳米光电子学北京市重点实验室, 北京市西三环北路 105 号, 100048

*Email: zpli@cnu.edu.cn; Phone/fax : 010-68902332

表面增强拉曼光谱 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 具有独特的分子识别能力和检测灵敏度, 在化学分析、食品检测、生物诊断、污染物监测等领域都有重要的潜在应用。目前对于 SERS 的研究主要是集中在制备一种新的 SERS 活性基底的研究。公认的 SERS 增强机理主要是化学增强和物理增强两类^[1-2]。化学增强的机理表现为金属与分子之间的化学作用, 对分子的电子密度分布有直接的影响。物理增强机理认为入射光与金属表面相互作用而引起表面局域电磁场增强, 从而极大地提高吸附分子的拉曼信号强度。然而, SERS 信号的检测灵敏度和重复性往往难以兼得。制备具有大比表面积以及高密度“热点”分布的 SERS 基底是解决该问题的可能途径^[3]。

本文通过化学合成法以二氧化硅气凝胶为载体成功制备了一种以具有三维网络结构二氧化硅气凝胶/银纳米颗粒复合材料。如图 1 A) 所示, 气凝胶内外均负载了大量银纳米颗粒, 从而产生三维空间分布的高密度“热点”。此外, N₂ 吸附/脱附实验表明, 该三维聚集体具有超大的表面积, 是普通银聚集体表面积的数十倍, 从而更有利于大量分子吸附。我们将该基底应用于易挥发性物质 4-ATP 气体分子的检测, 发现其探测灵敏度可以达到 0.05 ppm。如图 1 B) 所示。进一步, 对其 SERS 强度的均一性和稳定性进行了研究。我们发现, 在不同浓度下, SERS 强度的相对标准差 RSD 均在 15% 左右, 如图 1 C) 所示。该 SERS 粉末具有高密度的三维孔隙结构, 以及极大的表面积, 在气体检测方面具有独特优势, 并展现了良好的 SERS 检测灵敏度和均一性, 对实现 SERS 定量化检测有一定意义。

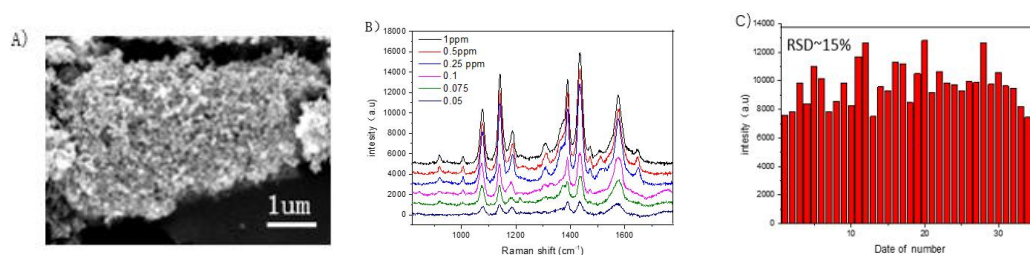


图 1: A) SiO₂ 气凝胶/Ag 复合结构在低倍下的 SEM B) 4-ATP 不同浓度下的 SERS 光谱 C) 浓度为 0.25 ppm 在 1435 cm⁻¹ 强度分析

关键词: 表面增强拉曼散射; 气凝胶; 气体分子检测

参考文献:

- [1] Sun M, Fang Y, Yang Z, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2009**, 11(41), 9412.
- [2] Xu H, Aizpurua J, Kall M, et al. *Physical Review E (Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and, Related Interdisciplinary Topics)*, **2000**, 62(3), 4318-4324.
- [3] Livage J. *Materials Science Forum*, **1994**, 152-153, 43-54.

利用拉曼光谱仪对氯氮平原料中杂质晶型的分析

康一苇^{1,2}, 李妍¹, 刘永佳¹, 张杰¹, 候静文¹, 王瑞斌^{1,*}, 朱邦尚

1

¹上海交通大学分析测试中心, 东川路 800 号转化医学大楼, 200240²上海交通大学化学化工学院, 东川路 800 号建工楼, 200240

*Email: rbwang@sjtu.edu.cn; Phone/fax: 021-34206173

摘要: 氯氮平是一类治疗精神疾病的药物, 根据体质不同, 对个体的毒性差异比较大。虽然目前国内很少有氯氮平杂质晶型的报道, 但实际氯氮平存在一水合物。利用XRD、DSC、TGA、FTIR和Raman分别对氯氮平无水物、一水合物进行了表征, 表明合成了氯氮平和氯氮平一水合物。氯氮平一水合物作为杂质出现在氯氮平中时, 如果含量较低, 使用XRD以及DSC进行测试时, XRD峰型和DSC熔融温度差异不大, 基本无法判断是否有一水合物存在。在拉曼表征中发现, 氯氮平一水合物的拉曼光谱在932cm⁻¹和1130 cm⁻¹附近的拉曼峰及强度与氯氮平无水物有明显不同, 通过对掺杂不同比例一水合物的氯氮平进行拉曼面扫描, 不通过任何拉曼增强, 检测限可以达到0.05%。

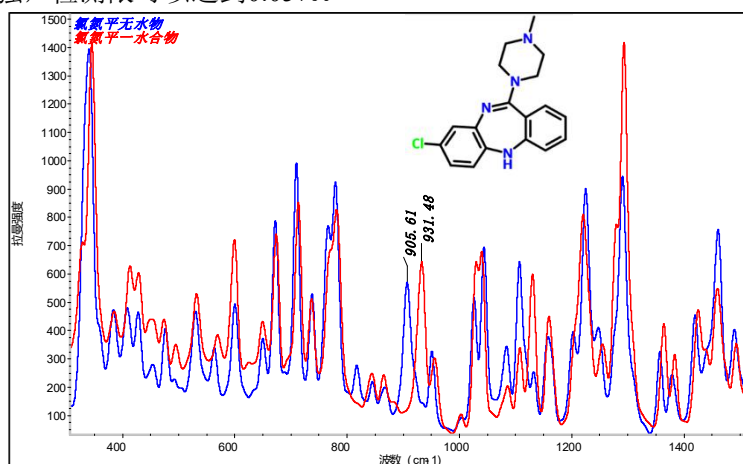


图1: 氯氮平一水合物及无水物的拉曼光谱图

关键词: 氯氮平; 一水合物; 拉曼光谱, 检测限

参考文献:

- [1] Wagstaff, A.; Perry, C. *CNS Drugs*, **2003**, *17*, 273.
- [2] 刘屹, 王莹, 李志远, 刘继华等. *中国药事*, **2016**, *30*, 695.
- [3] 中国药典[S].二部, **2015**, 1389.
- [4] Bartoli, F.; Crocamo, C.; Di B.C.; Esposito, G.; etc. *J Psychiatr Res.* **2019**, *108*, 24.
- [5] Ben. C.; Ian T.C.; Edward J.L.; David A.T. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 565.
- [6] 陈爽, 陈悦, 邵鹏, 刘小勤. *中国药品标准*, **2015**, *19*, 12.
- [7] 范亚刚, 左文松, 秦立. *中国药师*, **2014**, *17*, 2159.

Electro-optical binding Analysis Based on the Confined Nanopore Platform

Si-Min Lu¹, Xin Shi¹, Yi-Tao Long^{2,*}

¹ School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, P. R. China

² State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Shanghai, P. R. China

*Email: yitaolong@nju.edu.cn

Single molecule analysis based on the nanopore technique holds a great potential for detecting single biomolecules, tracking dynamic pathways of single molecules, and monitoring single molecule interactions. Conventional nanopore technique mainly bases on continuous modulations in the ionic current. In this project, we are aiming to couple ionic current detection with nano-optical signal to build nano-scale plasmonic scattering nanopore and single fluorescence nanopore. Such a strategy enables single molecule electro-optical binding analysis in a label-free manner that addresses the limitations of conventional nanopore. As a result, we fabricated Au-coated solid state nanopore to achieve single nano-entity sensing by detecting scattering light through a single sub-wavelength aperture on Au film. We also developed electro-optical platform based on the confined glass nanopore to successfully manipulate and visualize the aggregation-induced emission (AIE) process.

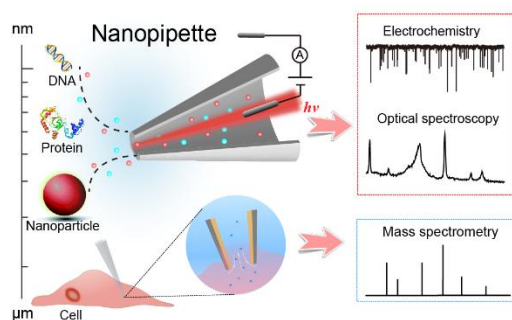


Figure 1: Electro-optical binding Analysis Based on the Confined Nanopore Platform

Key Words: Confined Nanopore, Single molecule sensing, Nano-optical signal, Electro-optical platform, Scattering nanopore

References:

[1] Lu, S. M.; Long, Y. T. *Trac-Trend Anal Chem.* **2019**, *117*, 39.

[2] Shi, X.; Gao, R.; Si, W.; Chen, Y. F.; Long, Y. T. *ACS. Sens.* **2016**, *1*, 1086.

主办：中国物理学会光散射专业委员会

承办：苏州大学

厦门大学

协办：江苏省化学化工学会

苏州市化学化工学会

苏州市精准催化技术重点实验室

苏州本森文化传播有限公司