



中国物理学会
Chinese Physical Society



河南大學
Henan University



陝西師範大學
SHAANXI NORMAL UNIVERSITY

中国物理学会光散射专业委员会 第二十二届全国光散射学术会议

The 22nd Chinese National Conference
on Light Scattering

摘要集

主办单位：中国物理学会光散射专业委员会

承办单位：河南大学

协办单位：陕西师范大学

河南·开封

2023.9.22-26

目录

大会报告

PL1 面向下一代信息技术的人工微结构物态调控及智能器件	
徐红星.....	1
PL2 极化激元增强纳米红外光谱	
戴庆.....	2
PL3 基于烯碳材料设计的生物医学分析	
陈卓.....	3
PL4 微纳光子的高效操控与室温量子态	
王雪华.....	4
PL5 二维材料光谱学与光电器件	
倪振华.....	6
PL6 对称破缺等离激元纳腔中的光散射现象	
雷党愿.....	7
会前特邀讲座 1: 理解光散射截面内涵是深入物质结构研究与做好产业的基础	
刘玉龙.....	8
会前特邀讲座 2: 分子和晶体拉曼散射基本原理和分析方法	
王玉芳.....	9
会前特邀讲座 3: 显微共焦拉曼光谱模块及其应用	
谭平恒.....	10

分会报告

第一分会场：物理材料器件

I1-1 高活性钛硅分子筛中钛物种的紫外共振拉曼光谱表征	
冯兆池, 王衍力, 郭新闻, 李灿.....	11
I1-2 力学拉曼光谱	
徐伟高.....	12
I1-3 芯片拉曼光谱仪的机遇与挑战	
陈昌, 罗泉, Sarp Kerman, 秦晓飞, 翟树华.....	13
I1-4 单层铁磁体中的自旋声子耦合和电声子耦合	
吴江滨, 林妙玲, 谭平恒.....	14
I1-5 介质微腔调控二维材料谷激子手性发光及表面增强拉曼散射研究	
闫胤洲, 赵晨, 姚瑶, 蒋毅坚.....	15
I1-6 亚 50 纳秒超快稀土离子上转换发光	
陈环, 张正龙, 郑海荣, 徐红星.....	16

I1-7 声子物理：从表征到调控	
张俊.....	17
I1-8 二维半导体量子结构中的超快载流子动力学	
赵伟杰.....	18
I1-9 二维材料的拉曼光学活性	
童廉明.....	19
I1-10 含氟和无氟保护渣熔体结构原位高温拉曼光谱研究	
尤静林, 苏东艳, 徐培磊, 刘国鹏.....	20
I1-11 石墨烯拉曼散射量子相干路径的调控	
张昕.....	21
I1-12 时间门控拉曼光谱技术研究新进展	
王振友.....	22
I1-13 等离激元结构的光学增强与应用	
周张凯.....	23
I1-14 等离激元纳米材料的可控构筑及其 SERS 应用	
郑广超.....	24
I1-15 有机-无机杂化钙钛矿材料的光电性能及应用研究	
张华芳, 毛艳丽.....	25
I1-16 范德华二维晶体的极化激元及其中远红外与太赫兹波调控	
陈焕君, 郑泽波, 黄悟朝, 邓少芝.....	26
I1-17 Electronic Raman scattering in the 2D antiferromagnet NiPS₃	
Xingzhi Wang, Xi Ling.....	27
I1-18 Resonant Raman Scattering study of two-dimensional materials from first-principles calculations	
杨腾, 黄建啟, 郭怀红, 张志东, Riichiro Saito.....	28
I1-19 基于纳米线间隙增强的半导体光致发光光谱研究	
王培杰.....	29
I1-20 高压下掺杂钙钛矿的发光性质研究	
王玲瑞, 郭海中.....	30
I1-21 Plasmon-Single Emitter Strong Coupling at Room Temperature	
Renming Liu, Junyu Li, Wei Li, Xue-Hua Wang.....	31
O1-1 光镊测量悬浮液滴中 Fe(III)催化的 SO ₂ 氧化速率	
曹雪, 黄启榮, 刘湃, 张韞宏.....	32
O1-2 无损瞬态时域热反射光谱技术研究宽禁带半导体异质结器件的界面热阻和热管理性能	
周岩.....	33
O1-3 基于石墨烯介导下等离激元增强光谱研究	
张凡利, 易骏, 李剑锋.....	34
O1-4 二维半导体荧光闪烁的空间关联性及其光学操纵	
李华, 戴煜, 凌曦, 王行之, 徐伟高.....	35

O1-5	正反斯托克斯测温技术在激光加热金刚石压砧实验中的应用 赵旻旻, 吴彬彬, 刘静仪, 雷力.....	36
O1-6	面内各向异性范德华层状晶体的角分辨偏振拉曼光谱 邹波, 王晓楠, 魏亚东, 周岩, 李伟奇, 孙华锐.....	37
O1-7	基于双曲超材料的量子点自发辐射增强 张昊, 毛雨, 王俊俏.....	38
O1-8	空间偏移拉曼光谱技术应用于层状复合材料结构研究 胡仪, 钟航, 陈骏, 邵涛, 刘新艾, 陈钧.....	39
O1-9	Laser-induced hole coherence and spatial self-phase modulation in anisotropic 3D Weyl semimetal TaAs Y. X. Huang, Hui Zhao, Z. L. Li, L. L. Hu, Y. L. Wu, F. Sun, S. Meng, and Jimin Zhao.....	40
O1-10	原位显微拉曼光谱研究二维材料界面力学行为 刘璐琪.....	41
O1-11	基于峰值力扫描的原位电化学纳米红外光谱显微镜 王海龙, 廖晓丽, 郭传澄, 毛秉伟, 易骏, 任斌, 田中群.....	42
O1-12	Reshaping Plasmon Mode and Highly-Efficient Single-Exciton Strong Coupling Realized 李威, 刘仁明, 王雪华.....	43
O1-13	共振拉曼光谱的高效模拟计算 黄建啟.....	44
O1-14	基于相干矩阵-琼斯矩阵偏振拉曼模型的应力定量分析 何赛赛, 韩博文, 常颖, 仇巍.....	45
O1-15	稀土掺杂卤化物钙钛矿及应用研究 潘根才, 毛艳丽.....	46
O1-16	剪切高压与超高压下石墨的结构转变研究 董家君, 姚震, 姚明光, 刘冰冰.....	47
O1-17	等离激元手性纳米结构光热效应研究 康博雯, 张正龙, 郑海荣.....	48

第二分会场: SERS/TERS

I2-1	限域增强拉曼光谱 方吉祥, 张瑞元, 李铃薇, 郭雨, 史亚飞.....	49
I2-2	基于 TERS 的二维高分子单层纳米化学成像 邵锋.....	50
I2-3	表面增强拉曼散射关键科学问题的等离激元阵列解决方案及应用 郝祺.....	51
I2-4	单分子水平的定量 SERS 检测 李志鹏, 张浩, 杨龙坤.....	52
I2-5	SERS 检测中目标分子在哪儿? 杨良保.....	53

I2-6	Multi-dimensional SERS and its application for food safety screening as well as quality assurance	
	Meikun Fan	54
I2-7	Label-free SERS 功能纳米结构设计及其生物应用	
	肖湘衡	55
I2-8	基于 SERS 的环境颗粒物污染物检测及成像	
	张立武	56
I2-9	腺嘌呤的电化学表面增强拉曼光谱实验和理论研究	
	刘佳, 王家正, 史杭, 周剑章, 吴德印, 田中群	57
I2-10	纳米酶催化材料的表面增强拉曼研究及其应用	
	宋薇	58
I2-11	表面增强拉曼光谱调控策略	
	张超, 李振, 郁菁, 满宝元	59
I2-12	纳米催化的表界面分析与机理研究	
	李永龙, 张开富, 胡策军, 王丹, 杨玲, 谢微	60
I2-13	纳米光腔调控稀土离子上转换发光	
	张正龙	61
I2-14	基于针尖增强拉曼光谱的表界面纳米分辨研究	
	王翔	62
I2-15	表面增强拉曼光谱原位研究纳米催化反应过程与机理	
	张华	63
I2-16	表面等离激元纳米材料多尺度有序结构设计	
	江林, 梁文凯, 李东, 杨何	64
I2-17	柔性拉曼传感器的气体小分子精准测量研究	
	李丹	65
I2-18	光纤/波导 SERS 传感和片上光谱采集	
	张洁, 陈昕阳, 汪正坤	66
I2-19	手性等离激元纳米结构及其增强光谱研究	
	张玲玲, 王建方, 方吉祥	67
O2-1	微球透镜阵列并行制造表面增强拉曼衬底及其光谱增强研究	
	王梦圆, 赵晨, 闫胤洲, 蒋毅坚	68
O2-2	雪花状 Fe_2O_3 -AgNPs SERS 基底在大豆基天然酯绝缘油中糠醛检测中的应用	
	雷宇, 王明亮, 李树藩, 夏耀扬, 朱磊, 陈伟根, 万福	69
O2-3	Ru_3O_4 共掺杂 MoS_2 用于析氢反应电催化剂和表面增强拉曼散射衬底的构建:高性能, 可回收性和耐久性提高	
	张禹晨, 杨婷茹, 李佳, 张旗, 李柏枝, 高铭	70
O2-4	基于有机框架壳层隔离 SERS 纳米探针的细胞活性小分子精准检测方法研究	
	黄文菲, 朱仕成, 何悦, 陈华英, 李大伟	71

O2-5	类石墨烯和二硫化钼复合半导体 SERS 基底的合成及其免疫检测研究	
	姜涛, 顾辰杰, 王荣艳, 马佳丽	72
O2-6	金属纳米腔增强拉曼散射的集体光力效应研究	
	张元, Ruben Esteban, Javier Azipurua	74
O2-7	热/热释电调控表面增强拉曼散射研究	
	邵明瑞, 谭吉兵, 杜宝强, 张超, 满宝元, 李振	75
O2-8	基于 SERS 技术的水体污染物现场快速分析	
	渠陆陆	76
O2-9	柠檬酸根修饰银聚集体用于微流控液相中弱吸附分子 SERS 定量检测	
	Longkun Yang (杨龙坤), Zhipeng Li (李志鹏)	77
O2-10	基于半导体基底的单细胞水平拉曼分析	
	郑婷婷	78
O2-11	衍生化 TLC-SERS 应用于渔制品中组胺的快速灵敏检测	
	孔宪明, 路晓琦, 孔宪明	79
O2-12	原位拉曼光谱研究硅烷催化氧化过程	
	张开富, 谢微	80
O2-13	基于 Janus 纳米颗粒的内标法定量 SERS 分析	
	李国群, 郝祺, 邱腾	81
O2-14	$\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$ 二元系熔体结构的原位高温拉曼光谱研究	
	刘国鹏, 尤静林, 张福, 唐晓辉, 张庆礼, 万松明	82
O2-15	表面增强拉曼光谱技术在烟草化学和环境污染快检中的应用	
	唐祥虎, 全英楠, 霍旺, 鲁玟璟, 刘锦淮, 黄行九	83
O2-16	基于电荷转移的 HOF@Au 异质 SERS 基底用于有机污染物的痕量检测与降解	
	赵百川, 曹俊, 朱伟, 沈爱国	84
O2-17	应用导向的 SERS 检测衬底: 设计构筑、批量制造及表面功能化	
	张洪文, 魏懿, 赵倩, 蔡伟平	85
O2-18	Au@Pt 纳米粒子与单晶金片碰撞过程 HER 的 SERS 研究	
	刘肖宇, 贺乾军, 袁亚仙, 张晨杰, 姚建林	86
O2-19	High SERS Sensitivity of Semiconducting Materials Enabled by Synergistical Strategies	
	Xingce Fan (范兴策), Teng Qiu (邱腾)	87
O2-20	拉曼光谱在二氧化碳捕获和电化学转化中的应用	
	赵亚然, 徐冰君, 谢微	88

第三分会场: 分析医药其他

I3-1	基于拉曼光谱的无创血糖检测的临床验证	
	王卫庆, 汪龙, 张莉丽, 张翼飞, 周琳, 宁光, 陈昌	89
I3-2	面向 POCT 的 SERS 分析策略	
	杨海峰, 胡森, 蒋雨宁, 曹佳颖, 朱安妮, 吴一萍, 王丰, 郭小玉, 文颖	90

I3-3	光谱技术用于环境敏感型碳点的研究	
	徐抒平, 霍泽鹏, 于子桐, 徐蔚青	91
I3-4	拉曼光谱方法研究药物分子间相互作用	
	崔晓林, 柳艳, 蒋承顺, 何丽娟, 陆峰	92
I3-5	拉曼光谱结合人工智能技术无损鉴定表征微生物	
	王璐, 卢维来, 仇昊宁, 薛俊静, 傅钰	93
I3-6	激光空间偏移拉曼光谱技术及应用	
	崔晗, Andrew Glidle, Jonathan M. Cooper, 赵维谦	94
I3-7	细胞拉曼光谱分析与成像	
	朱伟, 沈爱国, 胡继明	95
I3-8	面向狂犬病毒的纳米诊疗技术研究进展	
	邓嘉敏, 李家文, 韩鹤友	96
I3-9	等离激元金属传感材料和器件	
	陈雪妍, 杨士宽	97
I3-10	活体表面增强深穿透拉曼光谱	
	叶坚	98
I3-11	基于拉曼静默区的噬菌酯快速 SERS 检测	
	谢云飞	99
I3-12	活细胞动态偶氮增强拉曼成像	
	高婷娟, 唐浴尘, 于亚军, Zachary J. Smith, 储开琴	100
I3-13	纳米等离子体共振散射光谱技术应用于生命分析的应急检测	
	曹玥	101
I3-14	纳米孔道增强的单分子拉曼光谱	
	刘少创, 龙亿涛	102
I3-15	高结晶度有机半导体单晶基底: SERS 精准测量的破局者	
	沈爱国, 赵百川	103
I3-16	稀土离子掺杂硅酸钇晶体发光材料的高效制备及结构性能优化	
	席磊, 张成云, 海热古, 张宝宝, 吉敏, 周夕琳, 梁婉秋, 李金宇, 陈环, 李金萍, 付正坤, 张正龙, 郑海荣	104
I3-17	稀土离子掺杂硅酸钇晶体发光材料的高效制备及结构性能优化	
	Shuhua Yue (岳蜀华)	105
I3-18	表面增强拉曼光谱在疾病标志物检测中的应用	
	吴家敏, 田禾密, 李萍, 林晓玲, 周海波	106
I3-19	SERS 材料设计与生物检测应用进展	
	杨勇, 彭宇思, 林成龙, 李妍妍	107
O3-1	基于拉曼内窥镜的脑胶质瘤术中无创光学活检	
	陈珣, 岳蜀华	108
O3-2	利用二维相关光谱法追踪角质层中脂质和角蛋白的空间分布	
	钟凤	109

O3-3	利用二维相关光谱法追踪角质层中脂质和角蛋白的空间分布 SERS 技术用于测量电刺激细胞/活体应激过程	
	齐国华' 金永东.....	110
O3-4	基于分子印迹的 SERS 传感器用于环境中内分泌干扰物的高选择性检测	
	李原婷, 刘保鹏, 李怡妹, 王芳, 赵静, 韩生.....	111
O3-5	拉曼光谱与成像技术在细胞生物学和组织病理研究中的应用	
	王爽, 高冰然, 刘静, 任丹丹, 张云鹤.....	112
O3-6	亚 5nm 针尖支撑的半悬浮态超表面的超快全光纳米光机操纵	
	高稔现, 杨志林.....	113
O3-7	基于三键“拉曼墨水”的防伪和信息安全技术	
	朱伟, 余东, 胡继明, 沈爱国.....	114
O3-8	等离激元纳米探针用于细胞内/膜表面分子的可视化分析	
	王瑾, 王琛, 徐静娟.....	115
O3-9	诱导团聚表面等离子体共振快检水产品中的氨基糖苷类抗生素	
	张芹, 贾志清, 林浩, 胡龙宇轩, 倪文静.....	116
O3-10	可见光驱动纳米材料表界面热电子化学反应	
	李永龙, 曹玉韬, 谢微.....	117
O3-11	精神疾病的精准诊断: 基于点击反应的 Cys/Hcy 同步 SERS 检测	
	张标, 曹俊, 沈爱国.....	118
O3-12	血清中的药物浓度检测: 基于 SERS 的无标记检测技术	
	李洋, 余翠微, 王蕴鹏, 王晓童, 李洋.....	119
O3-13	多级微纳光腔增强界面设计及可穿戴 SERS 多功能传感器应用	
	梁秀.....	120
O3-14	亚微米级 PS 微球光镊拉曼检测	
	孙健, 黄启燊, 张韫宏.....	121
O3-15	微液滴-SERS 光谱技术结合机器学习用于单细胞游离蛋白分析	
	王佳琪, 丛丽丽, 徐蔚青, 徐抒平.....	122
O3-16	无机框架结构零热膨胀化合物制备与机制研究	
	高其龙, 乔永强, 陈骏, 邢献然, 梁二军.....	123
O3-17	表面增强拉曼光谱应用于生物检材中毒品快速检测方法的研究	
	董荣录.....	124
O3-18	无增强基质的离子风增强拉曼光谱	
	梁庆优, 宋国胜.....	125
O3-19	经皮无创血糖检测中葡萄糖拉曼峰直接观测	
	王成铭, 马寒露, 孙国风, 崔家珮, 徐子强, 于思仪, 王红球, 薛平.....	126
O3-20	SERS 在食品危害物检测中应用研究	
	蒲洪彬, 韦庆益, 孙大文.....	127

墙报

第一分会场：物理材料仪器

P1-1 拉曼积分球光谱仪定量分析蒸馏酒中的痕量物质
赵倩男, 黄保坤, 朱琳, 徐海生.....128

P1-2 双波长近红外拉曼光谱仪设计及在腐蚀分析中的应用
李海波, 王茂成, 李赣, 程浩, 姜维, 陈广.....130

P1-3 表面增强拉曼光谱法直接测量气溶胶单液滴铵损耗过程的 pH 演变
李林芳, 刘湃, 张韞宏.....131

P1-4 酒石酸钠/(NH₄)₂SO₄ 混合气溶胶吸湿性的研究
董凤凤, 杨辉, 庞树峰, 张韞宏.....132

P1-5 马海盐湖气溶胶吸湿性和荧光光谱研究
胡杨运, 黄启燊, 张韞宏.....133

P1-6 傅里叶变换显微红外技术研究液滴和液膜的光谱差异
康曦元, 刘湃, 黄启燊, 张韞宏.....134

P1-7 黑磷薄片角分辨偏振拉曼光谱的干涉效应
刘涛, 冷宇辰, 林妙玲, 谭平恒.....135

P1-8 少层 InSe 中弱层内键合导致的反常层间振动
伍恒, 周岩, 蔡雨欣, 林妙玲, 张立军, 谭平恒.....136

P1-9 Y6 中离子生成和漂移的可视化
柴惠, 刘琳琳.....137

P1-10 硅基超材料的近场调控与光学性能研究
汪俏俏, 贺梦悦, 王俊俏.....138

P1-11 高熵弛豫铁电陶瓷 La+(Bi_{0.2}Na_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO₃ 在高压及变温下的拉曼散射研究
武杰, 任义丰, 张自由, 郭健, 董洪亮, 陈志强, 邓昱.....139

P1-12 气溶胶吸湿性和相变动力学过程的红外光谱研究
高宇毅, 黄启燊, 张韞宏.....140

P1-13 极端条件下金属的拉曼光谱测量技术研究进展
吴彬彬, 刘静仪, 陶雨, 雷力.....141

P1-14 半导体在广义压强下的拉曼光谱
陶雨, 张雷雷, 雷力.....142

P1-15 极端条件下 U₃O₈ 相变及振动特性研究
王艺佳, 吴彬彬, 贾旭, 李月, 刘本琼, 房雷鸣, 雷力.....143

P1-16 固态氮的超高压吸收光谱研究
李月, 刘静仪, 吴彬彬, 雷力.....144

P1-17 等离激元与多种不同激子态室温强耦合作用研究
刘志向, 耿茗, 霁金栋, 陈培佳, 刘仁明.....145

P1-18 Single-Molecule Exciton Strong Coupling with a Single Au Nanodimer at Room Temperature
Ming Geng, Jindong Ai, Renming Liu (刘仁明), Zhixiang Liu, Yu-Wei Lu, Yanmin

	Kuang, Jing-Feng Liu, Lijun Guo, and Lin Wu	146
P1-19	金属纳米结构对 WSe ₂ -MoSe ₂ 异质结结构层间激子的辐射增强 方祖岐, 杨龙坤, 李志鹏.....	147
P1-20	表面等离子体共振增强 CsPbX ₃ 钙钛矿纳米晶体的荧光发射 田子源, 杨龙坤.....	148
P1-21	Ba ₃ Al ₂ O ₆ 晶体及其玻璃结构的拉曼光谱研究 徐飞燕, 尤静林, 刘国鹏, 盛美琴, 张庆礼, 万松明	149
P1-22	K ₂ Ti ₆ O ₁₃ 晶体及其熔体结构的原位高温拉曼光谱研究 盛美琴, 尤静林, 刘国鹏, 徐飞燕, 张庆礼, 万松明	150
P1-23	LiAlO ₂ 晶体原位升温拉曼光谱研究 丁金, 尤静林, 刘国鹏, 王世祥, 张庆礼, 万松明	151
P1-24	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ 晶体、玻璃和熔体结构的拉曼光谱研究 王世祥, 尤静林, 刘国鹏, 丁金, 张庆礼, 万松明	152
P1-25	非均匀应变下单层二硫化钼中带电激子向中性激子有效转变的动力学研究 尤卿章, 王培杰.....	153
P1-26	金纳米棒与二硒化钼强相互作用研究 王逸茹, 尤卿章, 王培杰.....	154
P1-27	三元范德华异质结中电子-声子相互作用的调控 梅瑞, 伍恒, 林妙玲, 谭平恒.....	155
P1-28	Monitoring the Unusual Nanomechanical Deformation and Fracture in Gallium Telluride Multilayers Via Micro-Raman Spectroscopy Yan Zhou, Shi Zhou, Yong Xie, Tao Wang, Wanqi Jie, Martin Kuball, Pingheng Tan	156
P1-29	二维半导体异质结中近红外层间激子的静水压调控 赵丽丽, 杜国帅, 康俊, 陈亚彬, 徐伟高.....	157
P1-30	铝纳米岛与氧化铝膜复合结构等离激元光热诱导晶体转变 周夕琳, 陈环, 付正坤, 张正龙.....	158
P1-31	纳米光腔等离激元径向呼吸模式调控稀土离子定向辐射发光性质研究 张敏, 陈环, 张正龙, 郑海荣.....	159
P1-32	硒化铟/二维钙钛矿范德华异质结光、电性能研究 姚炫纯, 杨慕紫, 赖浩杰, 谢伟广, 陈建.....	160
P1-33	真空光悬浮单个 NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ 纳米颗粒的内态温度测量 郭晓君, 张宝宝, 于旭东, 肖燕珍, 付正坤, 张正龙, 郑海荣	161
P1-34	Schottky Junction Made from Nanoporous Au and TiO₂ Film for Plasmonic Photodetectors 刘炳武, 徐兴, 张清林, 胡家文.....	162
P1-35	优化 CsPbBr ₃ 量子点发光材料表面结构克服白光发光二极管的“蓝色过冲”和“青色缺失” 李天锋, 何星意, 郭立俊.....	163
P1-36	Determining Band Splitting and Spin-Flip Dynamics in Monolayer MoS₂ Zhen Chi, Hailong Chen	164
P1-37	铈青铜 Sn _x WO ₃ 纳米晶的 LSPR 调控及应用研究	

高惠平, 孙颖, 毛艳丽.....	165
P1-38 拉曼光谱在稀土上转换材料中的应用	
张晓敏, 游文武, 毛艳丽.....	166
P1-39 等离激元调制半导体量子点发光特性的研究	
陈亚茹, 朱智超, 邝艳敏, 郭立俊.....	167
P1-40 B ₂ O ₃ 对 CaO-SiO ₂ 玻璃和熔体改性的拉曼光谱研究	
解迎芳, 尤静林, 黄翠荣, 刘国鹏, 苏东艳.....	168
P1-41 白光反射谱法可靠, 大范围地确定金辅助剥离的过渡金属二硫化物的层数	
邹波, 周宇, 孙华锐.....	169
P1-42 透明层状 α -MoO ₃ 偏振拉曼光谱中的光学效应调制	
邹波, 王晓楠, 孙华锐.....	170
P1-43 角分辨偏振拉曼光谱法明确无误地确定 BP 的晶向	
邹波, 魏亚东, 李伟奇, 孙华锐.....	171
P1-44 常见行星模拟材料的拉曼光谱研究	
肖宇, 邓红艳, 庄颜, 刘玉龙, 张昊	172

第二分会场: SERS/TERS

P2-1 埃级分辨的稀土掺杂单分子拉曼和光致发光成像研究	
袁祥泰, 樊雯丽, 黄军, 张正龙.....	173
P2-2 基于 MEMS 的可调控 SERS 基底的仿真设计	
梁雨豪, 杨慕紫, 林佑昇, 陈 建.....	174
P2-3 金纳米粒子膜覆盖的 AFM-TERS 针尖制备及其性能	
张才盼, 刘肖宇, 张晨杰, 徐敏敏, 姚建林, 袁亚仙	175
P2-4 表面等离激元催化:从界面到体相	
王钧竹妍, 张晨杰, 徐敏敏, 袁亚仙, 姚建林.....	176
P2-5 等离激元传感器实现癌症标志物的定量和灵敏检测	
熊洋, 胡华天, 张天柱, 徐宇浩, 高飞, 陈文, 郑广超, 张顺平, 徐红星	177
P2-6 SERS 解析醋酸环境增强纳米酶催化活性的机制	
赵庆楠, 穆铭, 宋薇.....	178
P2-7 双功能多孔 SnO ₂ /Ag 纳米纤维用于高效电还原二氧化碳生成甲酸及利用原位 SERS 光谱进行机理研究	
陈俊杰, 杨玉美, 穆铭, 宋薇.....	180
P2-8 气凝胶支撑的单原子纳米酶能够对类氧化物酶催化进行有效的 SERS 监测	
刘迪, 姜文姬, 尚莉佳, 王旭, 宋薇.....	181
P2-9 一种纯净 SERS 增强基底的制备及其 SERS 研究	
苏崇, 张利胜.....	182
P2-10 A recyclable graphene/Ag/TiO ₂ SERS substrate for the detection of dye molecules	
邓文龙, 王泽洲, 牛跃, 梅林玉.....	183
P2-11 不同直径银纳米环的制备及作为 SERS 基底的应用	

张文峥, 张利胜.....	184
P2-12 黑磷晶体量子点的 SERS 光谱研究	
王俊丹, 张利胜.....	185
P2-13 基于银纳米胶体梯度分层界面效应的单分子 SERS 研究	
方吉祥, 李铃薇, 张瑞元, 郭雨, 尤红军.....	186
P2-14 基于表面改性的 SERS 活性衬底用于无标记法识别外泌体	
张瑞元, 郭雨, 方吉祥.....	187
P2-15 基于外泌体的浓缩富集型表面增强拉曼光谱 (SERS) 检测	
郭雨, 张瑞元, 方吉祥.....	188
P2-16 银纳米线有序自组装膜在呼出气溶胶检测中的应用	
史亚飞, 方吉祥.....	189
P2-17 基于 SERS 的生物传感器用于检测 f-PSA %	
赵俊琪, 马昊, 刘亚文, 韩晓霞, 刘锐, 何成彦, 赵冰.....	190
P2-18 基于 SERS 的 1 型糖尿病标志物检测分析	
王继红, 韩晓霞, 赵冰.....	191
P2-19 锌掺杂改善二氧化钛纳米膜的表面增强拉曼散射特性	
孟真, 左正亮, 赵冰.....	192
P2-20 基于无标签 SERS 的精准泛癌普筛及早筛技术研究	
董仕练, 黄超宁, 肖湘衡.....	193
P2-21 Giant enhancement of the initial SERS activity for plasmonic nanostructures via pyroelectric PMN-PT	
Mingrui Shao, Di Liu, Jinxuan Lu, Xiaofei Zhao, Jing Yu, Chao Zhang, Baoyuan Man, Hui Pan, Zhen Li.....	194
P2-22 基于“伪内标”的 SERS 强度校准与定量分析	
张萌, 杨龙坤, 李志鹏.....	195
P2-23 Visualization of a Machine Learning Framework toward Highly Sensitive Qualitative Analysis by SERS	
罗思恒, 王维礼, 周志帆, 刘国坤, 田中群.....	196
P2-24 纳米酶-SERS 复合材料在环境分析领域的追踪与探索	
胡森, 蒋雨宁, 曹佳颖, 郑强廷, 吴一萍, 郭小玉, 应叶, 刘新玲, 文颖, 杨海峰.....	197
P2-25 利用 SERS 多色成像评估不同尺寸纳米粒子在乳腺癌细胞、三维细胞球和实体瘤中的积聚情况	
董建国, 刘畅, 张泽东, 张裕英.....	199
P2-26 High Performance and Reusable flexible SERS Substrates Using Ag/ZnO Heterostructure on gauze	
Yixin Shao, Lingling Yan, Hongxin Cai, Hang Yu.....	200
P2-27 响应型叁键表面增强拉曼散射探针用于水体中铜离子检测	
廖思杰, 朱伟, 曹俊, 沈爱国.....	201
P2-28 基于普鲁士蓝类似物包金纳米粒子用于信息隐藏的研究	
余东, 沈亚敏, 沈垚, 朱伟, 沈爱国.....	202

P2-29	绿色前处理变压器油中的 1,2,3-苯并三氮唑及其 SERS 检测	
	刘叶, 朱伟, 沈爱国.....	203
P2-30	Ultrasensitive SERS detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using 1-propanethiol modified Fe ₃ O ₄ /Ag@inositol hexaphosphate nanocomposite	
	Qinyi Li, Qiangting Zheng, Jiamin Gong, Xiaoyu Guo, 杨海峰.....	204
P2-31	用于 SERS 检测环境甲醛的反应性水凝胶贴片	
	曹佳颖, 胡森, 汤婉鑫, 王玥, 杨越, 王丰, 郭小玉, 应叶, 刘新玲, 文颖, 杨海峰.....	205
P2-32	Au/Zn-TCPP(Fe)二维纳米片用于 SERS 检测血清中的 ALP	
	周慧敏, 杨海峰.....	206
P2-33	一种用于快速检测铜离子的高选择性 SERS 芯片	
	郑强廷, 李沁怡, 胡森, 胡森, 郭小玉, 杨海峰.....	207
P2-34	通过内标优化提高比例分析法的检测灵敏度和鲁棒性	
	蒋雨宁, 吴一萍, 杨海峰.....	208
P2-35	基于 Hg ²⁺ 取代的表面增强拉曼定量检测	
	吕睿洋, 杨龙坤.....	209
P2-36	基于缺陷工程策略的二硫化钼 SERS 基底调控	
	全英楠, 唐祥虎, 鲁玖璟, 黄行九, 刘文清.....	210
P2-37	力学拉曼光谱技术与层状晶体材料的结构表征	
	房素素, 段赛, 王行之, 谢代前, 罗毅, 徐伟高.....	211
P2-38	基于表面增强共振拉曼光谱的心梗检测微流控芯片	
	吴晓航, 林嘉盛, 李剑锋.....	212
P2-39	基污水中痕量毒品的快速检测	
	宗小奇, 刘圣红, 李剑锋.....	213
P2-40	基于表面增强拉曼光谱的可穿戴柔性汗液 pH 传感器的制备	
	张铭中, 关鹏程, 李剑锋.....	214
P2-41	便携式拉曼光谱仪的研发	
	刘博, 孙洪刚, 李剑锋.....	215
P2-42	内源性内标表面增强拉曼光谱法定量检测尿液尿酸	
	周静雯, 温宝英, 李剑锋.....	216
P2-43	批量制备内参比表面增强拉曼光谱基底应用于化合物的痕量检测分析	
	张泽东, 张裕英.....	217
P2-44	热电子驱动等离子激元金属铜的界面化学反应	
	曹玉韬, 李永龙, 谢微.....	218
P2-45	Tuning the Electronic Properties of Platinum in Hybrid-Nanoparticle Assemblies for use in Hydrogen Evolution Reaction	
	Ling Yang, Roland Grzeschik, Ping Jiang, Sebastian Schlücker and Wei Xie.....	219
P2-46	微球腔调控光还原多级银纳米结构表面增强拉曼研究	
	陈冰冰, 闫胤洲, 蒋毅坚.....	220
P2-47	基于界面自组装与 MIP 结合的固态基底对倍硫磷农药的 SERS 检测	

	崔鑫宇, 马君, 史晓凤, 赵航.....	221
P2-48	基于光操控-表面增强拉曼光谱联用技术和高指数晶面凸多面体金纳米颗粒对多溴联苯醚的高灵敏检测	
	杨智远, 毛天宇, 王乐, 赵航, 马君, 史晓凤.....	222
P2-49	In situ observing the -Au interaction between aromatic molecules and single clean-Au-nanodimer with 0.8 nm gap by dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy	
	Guoliang Zhou, Pan Li, Yuanhui Xiao, Siyu Chen, Shirui Weng, Ronglu Dong, De-Yin Wu, Dongyue Lin, Liangbao Yang	223
P2-50	Orbital Electron Regulation via Au Intercalation Two-Dimensional Fe ₃ GeTe ₂ for Increasing Plasmonic Activity	
	Junxiang Li, Liangbao Yang.....	225
P2-51	Rapid Detection of p, p'-DDT in Fruits and Vegetables by Raman Spectrometer	
	Jing Miao, Xingyu Si, hanlu Ma, Hongqiu Wang	226
P2-52	基于表面增强拉曼光谱和机器学习的油中溶解糠醛定量检测研究	
	李淑藩, 雷宇, 王明亮, 夏耀扬, 朱磊, 陈伟根, 万福	227
P2-53	眼见不一定为实 SERS 信号真的来自于目标物吗?	
	罗平, 潘思琪, 刘国坤, 田中群.....	229
P2-54	评价 SERS 基底增强性能的可靠方法	
	岳霞霞, 蒲树环, 唐慧, 田中群, 王翔, 任斌, 刘国坤.....	230
P2-55	Revealing the molecular state of trace solutes in solution by SERS	
	王维礼, 马昊, 黄秋婷, 罗思恒, 任斌, 刘国坤.....	231
P2-56	高性能正电性金银纳米粒子制备及其在 SERS 检测中的应用	
	黄秋婷, 龚宏波, 胡伟晔, 刘国坤, 田中群.....	232
P2-57	面向 SERS 快检的复杂体系痕量有机弱酸和弱碱性分子的样品前处理方法研究	
	徐婧, 罗思恒, 龚宏波, 谢丽芳, 刘国坤.....	233
P2-58	Au NPs 表面微环境研究	
	潘思琪, 罗平, 刘国坤	234
P2-59	三相界面自组装制备三维 SERS 纤维基底及分析应用研究	
	韩亚雪, 房晓龙, 许晗, 李娟, 周吉, 叶勇.....	235
P2-60	动态 3D SERS 热点的 Au@Ag NPs/PVA 溶胶的研究	
	邵涛, 钟航, 徐劲松, 胡仪, 陈钧.....	236
P2-61	基于 SERS 的适配体传感器用于检测茶氨酸	
	张巍, 李小茗, 卢锦桥, 梁培.....	237
P2-62	纳米粒子/微纳结构等离子激元杂化的高性能表面增强拉曼散射基底研究	
	卢锦桥, 张巍, 李小茗, 梁培.....	238
P2-63	通过实验和理论方法研究缩小金纳米薄膜中纳米颗粒之间的间隙以提高表面增强拉曼光谱学性能	
	李小茗, 张巍, 卢锦桥, 梁培.....	239
P2-64	三明治结构自清洁 SERS 基底用于有机污染物的检测	
	刘辉辉, 张丛筠, 王智.....	240

P2-65 基于有限元分析制备的金膜-银纳米线基底在变压器油中糠醛检测中的应用	
王明亮, 雷宇, 李淑藩, 夏耀扬, 朱磊, 陈伟根, 万福	241
P2-66 基于界面自组装与 MIP 结合的固态基底对倍硫磷农药的 SERS 检测	
崔鑫宇, 马君, 史晓凤, 赵航	243
P2-67 等离子体诱导的温度效应对反斯托克斯拉曼光谱的影响	
阚晨, 尤卿章, 王培杰	244
P2-68 AuND@ZIF-8核壳结构设计及其对污染物选择性检测	
霍旺, 唐祥虎, 全英楠, 鲁玟璟, 郭正, 黄行九	245
P2-69 AgNPs/SiNWs 复合结构的制备及 SERS 性能研究	
秦雨霏, 刘欣硕, 肖桂娜	246
P2-70 第四代本体化 SERS 探针的制备及其应用研究	
崔莺, 胡家文	247
P2-71 全氟化合物的直接 SERS 检测	
李春雨, 方晓惠, 李翰林, 张新平	248
P2-72 Rapid Trace Gas Identification Based on Surface-Enhanced Raman Scattering Under Ambient Condition	
Hanlin Li, Xiaohui Fang, Chen Kang, Zhoutao Sun, Hongmei Liu, Xinpeng Zhang	249
P2-73 表面增强拉曼光谱结合机器学习进行抗生素水平检测	
柳春林, 马君, 史晓凤, 赵航	250
P2-74 高性能光纤 SERS 探针的可控制备及检测应用	
刘晔, 王博天, 蔡成斌, 王修远, 周飞	251
P2-75 贵金属及其复合材料在 SERS 分析中的应用	
高宇坤, 郝红燕, 吴鹏飞, 师自谦, 樊晓阳, 张雯, 尤汀汀, 殷鹏刚	252
P2-76 离子液体电化学界面水吸附的原位 SERS 研究	
贺乾军, 刘肖宇, 张晨杰, 徐敏敏, 袁亚仙, 姚建林	253

第三分会场：分析医药其他

P3-1 基于拉曼光谱和深度学习的物质匹配	
刘佳祯, 温宝英, 李剑锋	254
P3-2 无机颜料调制拉曼谱学编码用于信息隐藏	
汤婧怡, 朱伟, 沈爱国	255
P3-3 单颗粒间化学通讯散射光谱电化学原位测量	
王浩炜, 芦思珉, 陈梦洁, 龙亿涛	256
P3-4 基于 CRISPR/dCas9 与 SERS 技术的结合对 HPV 病毒 DNA 的高灵敏快速检测	
苏艾玲, 徐蔚青, 徐抒平	257
P3-5 二氧化氮氧化亚硫酸盐气溶胶的共聚焦拉曼研究	
晁心悦, 李林芳, 刘湃, 张韫宏	258
P3-6 共聚焦显微拉曼光谱结合 UMAP 算法用于口红的分类研究	
熊虹, 房晓龙, 许晗, 李娟, 王佳琪, 周吉	259
P3-7 拉曼光谱检测青稞种子生长过程中聚乙烯微塑料的迁移	

智兆星, 欧全宏, 江丽琴, 韩明澄, 刘刚	260
P3-8 SERS 光谱结合人工智能用于无侵入式癌症诊断	
刁兴康, 齐国华, 金永东	261
P3-9 线粒体靶向的两栖 SERS 探针探究淋巴瘤细胞的耐药机制	
陈超, 陈浩琳, 郭周义, 刘智明	262
P3-10 赛默飞 Ramina 在线拉曼在化工领域的新应用	
刘俊, 徐涛涛, 陈辉	263

面向下一代信息技术的人工微结构物态调控及智能器件

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。他从纳米尺度下光与物质相互作用的基础研究出发，以面向下一代智能通信、高精度北斗导航定位与授时的国家战略需求为牵引，发展集纳米光源、信息编码、智能检测、逻辑计算于一体的小型化光收发模块，为下一代超高带宽、超低能耗通信技术提供关键器件支撑，并有望结合下一代通信战略需求实现应用突破。

极化激元增强纳米红外光谱

戴庆¹

¹ 国家纳米科学中心，北京市海淀区中关村北一条 11 号，100190

*Email: daiq@nanoctr.cn

“如何在微观层面测量界面现象”是Science 2021年发布的世界最前沿的125个重大科学问题之一。红外光谱通过探测分子的振动能级，得到分子结构和化学成分的信息，是一种快速、无损的检测手段，被广泛应用于材料、化学、物理和生物等学科领域。但是，在微观层面，由于红外光波长与分子之间显著的尺寸失配（超过3个数量级），导致光与物质的相互作用微弱，难以探测痕量纳米物质。因此，提高红外光与物质的相互作用强度，实现高检测灵敏度的增强红外光谱技术，是研究微观层面界面现象的重要突破口。

极化激元具有能量高度局域的光学近场，可将光与物质相互作用强度提高数个量级，是实现增强纳米红外光谱的有效方案。因此报告人研究团队：构筑了无红外活性声子干扰基底，实现极化激元动态调控，并将其成功应用于气、固、液相中纳米物质的远场红外光谱检测^[1-3]；构筑了极化激元纳腔结构，实现了具有超高Purcell因子（ $>10^{12}$ ）的回音壁模式激发与测量^[4,5]；设计了极化激元晶体管器件，实现了纳米尺度光场的动态聚焦^[6,7]。

关键词：极化激元；增强纳米红外光谱；低维材料；

参考文献：

- [1] Hu, H.#, Yang, X.#, Dai, Q.* et al. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1), 1-8.
- [2] Hu, H.#, Yang, X.#, Dai, Q.* et al. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1), 1-7.
- [3] Wu, C., Yang, X.*, Dai, Q. *, et al, *Adv. Mater.*, 2022, 210525.
- [4] Guo, X.#, Ning, Li.#, Yang, X.*, Peng, G.*, Dai, Q.* et al. *Nat. Mater.*, 2021, 20(1): 43-48.
- [5] Guo, X.#, Ning, Li.#, Yang, X.*, Peng, G.*, Dai, Q.* et al. *Nat. Nanotechnol.*, 2023, 1-6.
- [6] Hu, H.#, Chen, N.#, Teng, H.#, Dai, Q.* et al. *Nat. Nanotech.*, 2022, 17, 940.
- [7] Hu, H.#, Chen, N.#, Teng, H.#, Dai, Q.* et al. *Science*, 2023, 379(6632):558-561.

基于烯碳材料设计的生物医学分析

陈卓*

湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南长沙, 410082

*Email: zhuochen@hnu.edu.cn

人体是一个复杂的体系, 包含了多种生理特殊环境, 如强酸多酶、强氧化、海量蛋白细胞共存等环境, 针对这些环境需要开发更稳定、灵敏更高、并具有分子识别能力的诊断新方法和新技术。烯碳石墨纳米材料作为一种特异的纳米材料, 因其独特的理化性质, 为生理特殊环境下的生化分析提供了新的思路。我们设计构筑了具有超薄壳层的石墨纳米囊生化分析平台, 利用该平台我们实现了对生理特殊环境下的生化分析。通过增强基底-拉曼探针一体化结构设计, 实现了强氧化与腐蚀性环境下的生化分析。通过构筑纳米囊试纸条、界面组装以及核酸适体修饰, 实现了复杂生理环境下抗干扰、高灵敏、多目标、多模式检测与靶向成像分析。通过设计新型磁性石墨纳米囊材料以及表面药物分子功能化, 实现了活体胃部极酸性环境下致病菌的原位靶向超稳定成像与诊疗应用。基于烯碳材料设计的生物医学分析平台的建立, 为其在生物医学等复杂体系的应用提供有效的工具显示了广阔的前景。

关键词: 烯碳纳米材料; 生化分析; 拉曼光谱; 复杂环境

参考文献:

- [1] Li, Y.; Hu, X.; Ding, D.; Xu, Y.; Wang, X.; Zhang, Y.; Chen, L.; Chen, Z.; Tan, W. *Nat. Commun* 2017, 8, 15653.
- [2] Dong, Q.; Wang, X.; Hu, X.; Xiao, L.; Zhang, L.; Song, L.; Xu, M.; Zou, Y.; Chen, L.; Chen, Z.; Tan, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 177.
- [3] Zhang, L. F.; Zhang, L.; Deng, H.; Li, H.; Tang, W.; Guan, L.; Qiu, Y.; Donovan, M.; Chen, Z.; Tan, W. *Nat. Commun.* 12 (2021), 2002.
- [4] Liu, Z.; Li, S.; Yin, Z.; Zhu, Z.; Chen, L.; Tan, W.; Chen, Z. *Adv. Sci.* 9 (2022), 2104576.

微纳光子的高效操控与室温量子态

王雪华

¹中山大学, 广州 510275

* Email: wangxueh@mail.sysu.edu.cn

光子和电子是信息的二大载体, 它们的高效耦合相互作用是高性能微纳光电子器件及其集成芯片的物理基础。在这个报告中, 我们将介绍基于它们弱耦合的微纳光子源和强耦合的室温光电量子态。报告从微纳光子源和室温光电量子态的研究现状和面临的挑战开始, 讲述为了突破微纳光子源难以高效和按需调控的瓶颈, 如何基于位置调控的光辐射理论进行设计[1]、并通过发展高精尖微纳制备技术实现将随机辐射的光子调控成为有序出射光子流的高效按需可控量子点光子源, 包括制备出有“重要里程碑”意义的“高效率、高纠缠保真度和高不可区分性”的“三高”量子纠缠光子对源(图 1a) [2], “为光子辐射的实验按需操控提供了一个有效集成方案”的自旋态单光子源(图 1b) [3], 和被誉为“集成轨道角动量单光子源的先驱性工作”的触发式高亮度轨道角动量单光子源(图 1c) [4]; 报告进一步介绍为提高微纳光子源的综合性能, 我们最近所提出的受激触发式双光子共振激发泵浦方案, 它避免了偏振滤波共振激发方案损失一半光子的缺陷[5]。

报告接着讲述室温光电量子态的高效实现。单辐射子(分子、量子点或激子等)与光子局域模的强耦合提供了实现人造室温光电量子态的有效方案, 但室温下的巨大耗散导致它的实现是件极端困难的偶发性事件。各国科学家们经过 18 年的努力, 才统计平均地实现了 2.5 个分子与等离激元纳腔的室温强耦合, 而且还很难规模化 and 高效地制备。为规模化制备室温单量子态, 我们提出通过方型纳米棒的顶角超小局域光子的新方法, 统计平均地实现了 1.38 个激子与单纳米棒的室温强耦合(图 2a[6], 并进一步确定性地实现了单量子点与单纳米颗粒的室温强耦合(图 2b[7]。但阻碍室温量子态发展的低成功率仍未得到解决, 我们提出降低单辐射子室温强耦合临界条件的高效实现方法, 把它的成功率由不到 1%提升至 80%(图 2c) [8]。这不仅解决了室温单量子态难于制备的长期挑战, 也为严重阻碍等离激元光子学发展的耗散问题提供了可行的解决方案。报告最后对微纳光子源和室温光电量子态的发展进行展望。

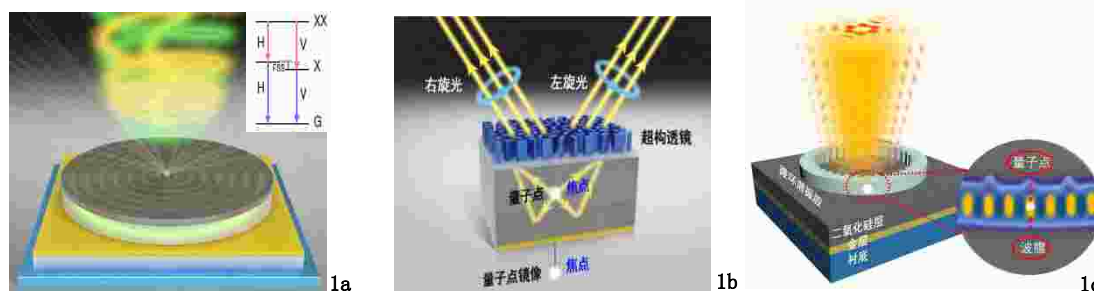


图 1. 高效按需可控量子光源。1a. 量子点集成于微纳“射灯”结构中心对称点上的“三高”量子纠缠光子对源; 1b. 量子点及其镜像集成于超构表面透镜双焦点上的自旋态按需操控的单光子源; 1c. 量子点集成于光栅环型腔之驻波波幅处的触发式高亮度轨道角动量单光子源。

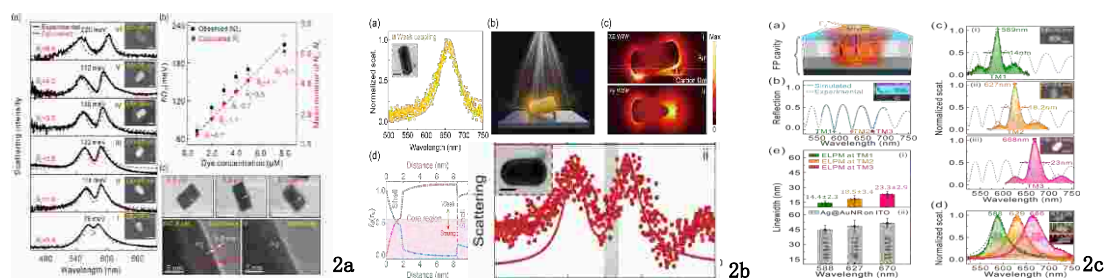


图 2. 室温单量子态的高效实现。2a. 统计平均地实现了 1.38 个激子与单纳米棒的室温强耦合量子态；2b. 确定性地实现了单量子点与单纳米颗粒的室温强耦合量子态；2c. 通过抑制局域表面等离子激元模的耗散，高效地实现了单激子与单纳米颗粒的室温强耦合量子态。

关键词：纠缠光子对源；自旋态单光子源；轨道角动量单光子源；室温强耦合；室温量子态。

参考文献：

- [1] X. H. Wang, B.-Y. Gu, R. Wang, H. Q. Xu; *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 113904.
- [2] J. Liu, R. Su, Y. Wei, B. Yao, S. F. C. da Silva, Y. Yu, J. I. Smith, K. Srinivasan, A. Rastelli, J. Li and X. H. Wang; *Nature Nanotech.*, **2019**, 14, 586.
- [3] Y. Bao, Q. Lin, R. Su, Z. K. Zhou, J. Song, J. Li, X. H. Wang; *Sci. Adv.*, **2020**, 6, eaba8761.
- [4] B. Chen, Y. Wei, T. Zhao, S. Liu, R. Su, B. Yao, Y. Yu, J. Liu and X. H. Wang; *Nature Nanotech.*, **2021**, 16, 302.
- [5] Y. Wei, S. Liu, X. Li, Y. Yu, X. Su, S. Li, X. Shang, H. Liu, H. Hao, H. Ni, S. Yu, Z. Niu, J. I. Smith, J. Liu and X. H. Wang; *Nature Nanotech.*, **2022**, 17, 470.
- [6] R. Liu, Z. K. Zhou, Y. C. Yu, T. Zhang, H. Wang, G. Liu, Y. Wei, H. Chen and X. H. Wang; *Phys. Rev. Lett.*, **2017**, 118, 237401.
- [7] Jun-Yu Li, Wei Li, Jin Liu, Jie Zhong, Renming Liu, Huanjun Chen, and Xue-Hua Wang; *Nano Lett.*, **2022**, 22, 4686.
- [8] W. Li, R. M. Liu, J. Y. Li, J. Zhong, Y. W. Lu, H. J. Chen, X. H. Wang; *Phys. Rev. Lett.*, 2023, 130, 143601.

二维材料光谱学与光电器件

倪振华¹

¹ 量子材料与信息器件教育部重点实验室，东南大学物理学院，南京，211189

*Email: zhni@seu.edu.cn

二维半导体材料具有独特的电子结构、新颖的物理性质、低温异质集成等特点，已成为新型电子、光电子器件的理想材料。其中，缺陷与表面态问题是影响材料与器件性能以及异质集成的关键因素。本报告将介绍二维材料缺陷与表面界面的光谱学表征、调控与器件应用方面的研究进展，包括：利用拉曼、荧光、超快光谱等谱学手段实现微量缺陷的精确、原位表征，以及对载流子动力学的影响机制分析；通过超低密度等离子体改性技术，实现二维材料发光量子效率提升、单原子层无损刻蚀、结构相变等精准调控；提出了界面态束缚与光增益机制，实现了兼具快速与高灵敏特性的硅基-石墨烯异质集成光电探测器，并且具备光强、位置、轨迹等多参量探测功能。

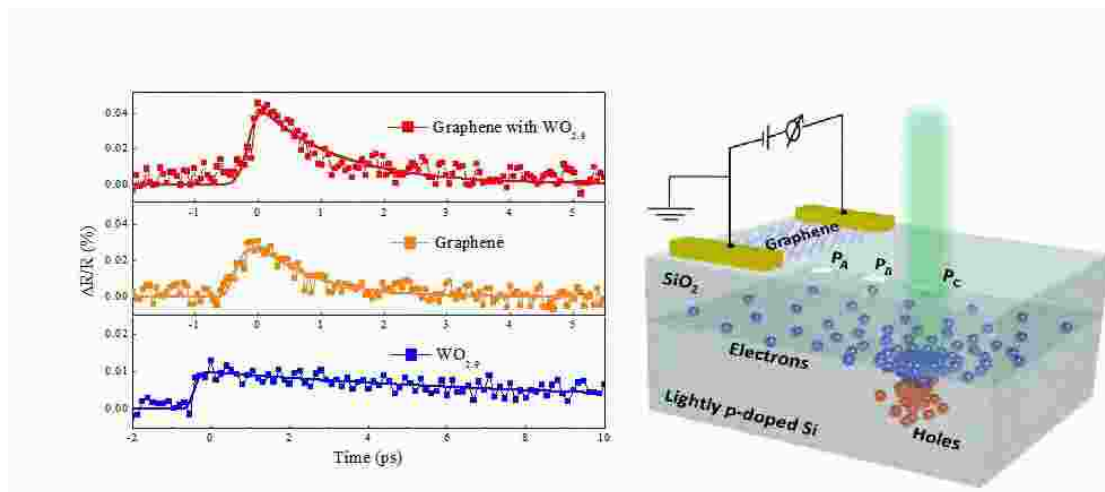


图1：二维材料界面电荷转移的光谱学表征(左)，界面增益光电探测器件（右）

关键词： 二维材料；光谱学；光电器件；缺陷与表面界面

参考文献：

- [1] Liu KY, Wang DY, Wang WH, Cheng F, Zhou T, Guo DL, Bai L, Li YF, Ni ZH*, Lu JP* *Advanced Materials* 34, 2206638 (2022)
- [2] Liu JT, Yang F, Lu JP*, Ye S, Guo HW, Nie HK, Zhang JL, He JL, Zhang BT*, Ni ZH* *Nature Communications* 13, 3855 (2022)
- [3] Zhang Y, Gao L, Wei X, Zhao WJ, Wang WH, Wang MC, Zheng T, HW Liu *, Lu JP*, Ni ZH*, *Advanced Materials* 33, 2102241 (2021)
- [4] Yu YF, Sun Y, Hu ZL, An XH, Zhou DM, Zhou HZ, Wang WH, Liu KY, Jiang J, Yang DD, Zafar Z, Zeng HB, Wang FQ, Zhu HM, Lu JP*, Ni ZH* *Advanced Materials* 31, 1903829 (2019)
- [5] Hu ZH, Wu ZT, Han C, He J, Ni ZH*, Chen W* *Chemical Society Reviews* 47, 3100-3228 (2018)

对称破缺等离激元纳腔中的光散射现象

雷党愿^{1,*}¹ 香港城市大学, 九龙, 香港, 999077

*Email: dangylei@cityu.edu.hk

等离激元光学纳腔是一类能实现电磁近场极端局域和增强的超构光学体系, 其模式体积可比传统的介质基光学微腔小10个数量级, 是研究贵金属中自由电子在纳米尺度下的光学响应与输运、实现亚纳米尺度光场调控以及构建新型微纳光电子器件的重要物理系统。它的优异光学性能使得其与多个学科交叉融合, 催生了量子/非线性/手性/分子电子学/拓扑和超构等离激元光子学等新兴研究领域。本报告将介绍对称破缺等离激元纳腔中丰富的光散射现象, 包括等离激元共振模式杂化与分解[1]及其对光致发光光谱线形与强度的调控[2]、电磁非对称诱导的二次谐波发射增强[3]、光学磁性与洛伦兹二次谐波产生[4]、纳腔分子电导诱导的二次谐波产生[5]以及纳腔诱导的自旋禁阻的暗激子发光[6]。

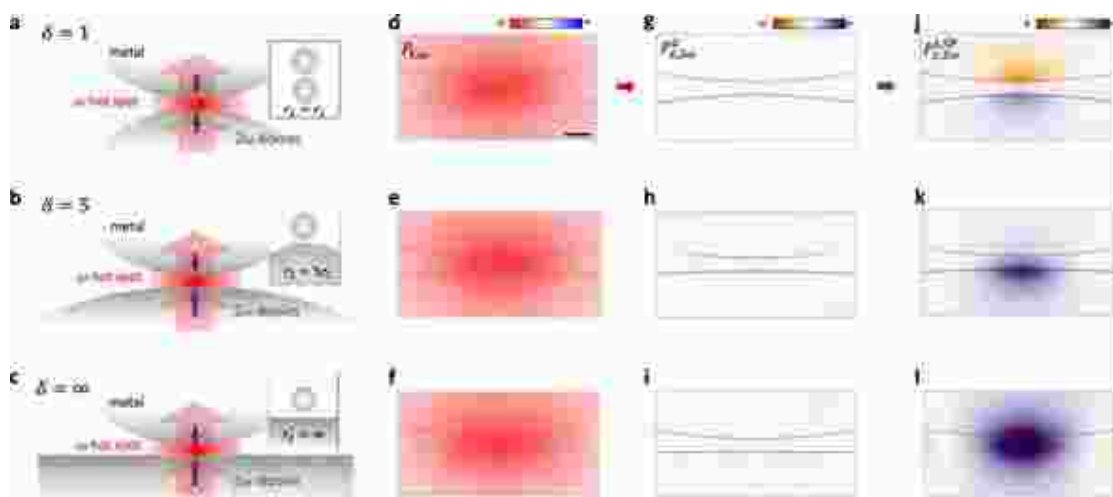


图 1: 对称(第一行)、非对称(第二行)与极端对称破缺(第三行)等离激元纳腔的线性与非线性光学响应

关键词: 等离激元纳腔; 模式杂化与分解; 二次谐波发射; 光学磁性; 自旋禁阻暗激子

参考文献:

- [1] Li, G. C.; Zhang, Y.-L.; Lei, D. Y. *Nanoscale* **2016**, 8(13), 7199-7126.
- [2] Li, G. C.; Zhang, Y.-L.; Jiang, J.; Luo, Y.; Lei, D. Y. *ACS Nano* **2017**, 11(7), 3067-3080.
- [3] Li, G. C.; Lei, D. Y.; Qiu, M.; Lan, S.; Zayats, A. V. *Nature Communications* **2021**, 12, 4326.
- [4] Meng, Y. J.; Zhang, Q.; Lei, D. Y.; Li, Y. L.; Li, S. Q.; Liu, Z. Z.; Xie, W.; Leung, C. W. *Laser & Photonics Reviews* **2020**, 14(9), 2000068.
- [5] Liu, D. J.; Wang, Y. X.; Qing, Y. M.; Wang, Y. R.; Huang, H. T.; Leung, C. W.; Lei, D. Y. *Nano Letters* **2023**, 23(12), 5851-5858.
- [6] Lo, T. W.; Chen, X. L.; Zhang, Z. D.; Zhang, Q.; Leung, C. W.; Zayats, A. V.; Lei, D. Y. *Nano Letters* **2022**, 22(5), 1915-1921.

理解光散射截面内涵，是深入物质结构研究与做好产业的基础

刘玉龙

中科院物理研究所

拉曼散射涉及到光被分子、晶体以及一般固体、凝聚态和软物质所散射,范围十分广泛。拉曼散射是研究分子(固体)的振动或转动性质,及固体元激发以及它们之间相互作用的重要手段。通过对光散射光谱位移,强度、线形以及偏振状态等的分析,可以得到物质种类、及其结构和元激发的信息。拉曼散射的唯象理论描述了分子、声子和元激发与拉曼张量的对称性质,即在某个位移处的散射过程是否能发生,而在微观理论主要讨论物质内部的各种微观跃迁机制,通过解跃迁矩阵元求出散射强度。研究拉曼散射问题,首先需要学习和理解散射截面的概念。散射截面它不仅给出了散射中涉及到的激发过程与机制、散射配置与极化率张量与散射强度有关外,还包括了激发波长、激发光的功率密度、光的入射与散射方向,及其光的偏振方向(即电场方向的单位矢量)、激发光的模式和形状对散射强度及其对光谱仪设计制造的质量(例如空间分辨率与共聚焦等的影响)。本报告主要讨论光散射截面的概念,阐明理解散射截面原理,认识到它是深入物质结构研究与做好产业的重要性。

分子和晶体拉曼散射基本原理和分析方法

王玉芳

南开大学物理科学学院，天津市南开区卫津路 94 号，300071

Email: yfwang@nankai.edu.cn

本文中我们将从具体的实例出发，介绍分子或晶体非弹性散射拉曼散射方面的一些基础知识（具体的详细分析和晶体的拉曼散射基础将在报告中给出）。涉及群论的简单介绍、分子的结构对称性描述、振动与结构对称性的关系；如何根据具体的结构判断分子或晶体中振动模式的数目、振动模式的对称性以及拉曼活性。另外，在拉曼实验过程中散射实验配置的选取以及如何对拉曼光谱进行识别和振动模式的归属。

表示理论在群的性质和各种操作之间建立了直接的关系。在表示理论中，矩阵群和同态构成了关键的概念，每个对称操作对应一个矩阵，构成了矩阵群表示。示分为可约表示和不可约表示，可以证明矩阵的特征标不依赖于基的选择，并且在相似变换时保持不变。等价表示具有同样的特征标，而且属于同类群元素对应矩阵的特征标也必须是一致的。

基于Born-Oppenheimer近似，将核的运动和电子行为分开处理。利用简谐近似引入正则坐标，把分子振动分解为 $3N$ 个独立的正则振动，每个正则振动对应一个正则坐标。讨论分子振动时，需要用 $3N$ （ N 原子数）的直角位移坐标或内做标等。所有这些表示中，唯有正则坐标的表示具有最大的优势，其表示是完全约化的。我们可以用正则坐标为基的不可约表示描述分子振动的对称性，振动模按相应对称性的不可约表示进行对称性分类。

拉曼散射过程要遵循一定的选择定则。根据电磁辐射的经典理论，单色入射光辐照样品，分子产生感生电偶极矩。分子极化率将受到振动的调制，导致频率发生变化的非弹性散射发生。如果某一个振动模为拉曼活性，则其极化率张量分量至少有一个不为零。根据选择定则的特征标可以分析振动模的拉曼活性与否，进而我们可以选择入（散）射激光的方向和偏振方向，实现对某一对称性振动模的测量。

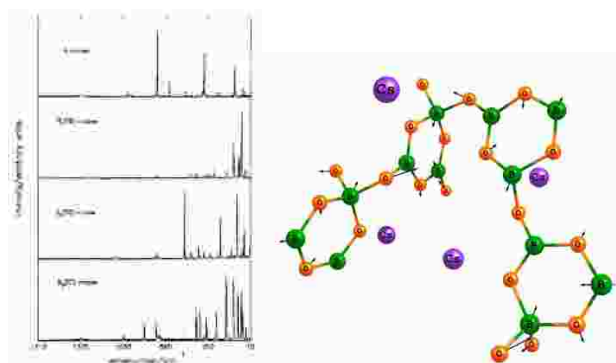


图1：低温下三硼酸铯晶体不同几何配置下的拉曼光谱和 B_2 模（ 751 cm^{-1} ）的原子位移示意图

关键词：振动对称性；拉曼光谱；散射几何配置

参考文献：

- [1] Wang, H.; Zhu, J.; Wang, Y. F.; Cao, X. W.; Feng, M.; Lan, G. X. *Physica B*. **2008**, *403*, 4189.
- [2] Wang, Y. F.; Liu, J. J.; Hu, S. F.; Lan, G. X.; Fu, F. Z.; Wang, Z. X. *J. of Raman Spectrosc.*, **1999**, *30*, 519.

显微共焦拉曼光谱模块及其应用

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, 100083

*Email: phtan@semi.ac.cn

拉曼散射作为一种光谱研究技术已经在半导体材料研究中得到了广泛应用。这种光谱技术不仅可以被用来研究半导体材料的晶体微观结构和晶格振动性质, 还可以被用来研究该材料的晶体对称性、能带结构、电子态密度和电声子相互作用等。但是市场上显微共焦拉曼光谱仪的价格非常昂贵, 购买显微共焦光谱仪对普通科研工作者是一件奢侈的事情。是否能设计一套显微共焦拉曼光谱测量模块, 可与任何光谱仪耦合成一套成本低、操作简便、光路布置合理以及后期升级方便的多功能显微共焦光谱仪是众多研究者迫切盼望的事情。本课题组在近 25 年拉曼光谱研究经验基础上, 成功研制了显微共焦拉曼光谱测量模块, 连续多年入选《中国科学院自主研制科学仪器》产品名录, 可实现从深紫外到近红外激光激发的显微共焦拉曼光谱测试。本报告将探讨与显微共焦拉曼光谱模块相关的拉曼技术、模块研制详情以及该模块在半导体研究中的应用。



图1: 无需关闭实验室灯光照明, 在日常光照条件(类似于展厅)下就可以进行常规光路调试、RTD预测试调节以及高信噪比的拉曼光谱测试

关键词: 显微共焦光谱模块; 拉曼光谱; 半导体光学

参考文献:

[1] 显微共焦拉曼荧光光谱测量模块: SmartRaman, 中国科学院院刊, 第35卷, Z1期, 15 (2020).

<http://www.bulletin.cas.cn/thesisDetails?columnId=35568974&Fpath=home&index=0&lang=zh>



高活性钛硅分子筛中钛物种的紫外共振拉曼光谱表征

冯兆池¹, 王衍力², 郭新闻², 李灿^{1,*}¹ 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连, 116023² 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 化工学院催化化学与工程系, 大连, 116024

*Email: canli@dicp.ac.cn

TS-1钛硅分子筛是重要的工业催化剂,在丙烯环氧化制备环氧丙烷反应中具有重要的应用。合成高性能TS-1分子筛,研究其活性钛物种及催化反应机理是TS-1分子筛研究的重要方向。但目前合成高性能TS-1分子筛催化剂陷入了瓶颈,人们普遍认为对微孔TS-1中钛物种的研究已经基本完成,提高其活性的主要方法应该是提高反应的传输效率合成多孔TS-1分子筛材料。因此TS-1钛硅分子筛中是否只有目前普遍认为的“TiO₄”、“TiO₆”及TiO₂物种,认清不同的钛物种及其活性,是当前研究的主要方向。

TS-1钛硅分子筛中钛的物种总含量较低,钛硅质量比约为1%。如此低的钛含量,使钛的检测成为催化研究的难点,能用于原位状态下进行TS-1研究的工具不多,这些都限制了对钛物种及其催化性能的研究。紫外拉曼光谱能够避开荧光信号的干扰,提高拉曼信号的探测灵敏度,是进行催化体系尤其是在催化剂合成、反应过程中原位或在线分析Operando研究的有效工具。尤其是紫外共振拉曼光谱,可以通过选择性激发不同金属物种,利用共振效应极大的提高拉曼信号的探测灵敏度,是进行TS-1钛硅分子筛中不同钛物种研究的有效手段。

本研究针对丙烯环氧化制备环氧丙烷反应,制备并确定TS-1催化剂中的新型高催化活性钛中心。利用紫外共振拉曼光谱并结合DFT理论计算确定发现新的高活性钛硅分子筛TS-1中存在三种新型钛物种,即六配位Ti(OH)₄(OSi)₂ (Ti-VI),五配位Ti(OH)₂(OSi)₃ (Ti-V)和四配位Ti(OH)(OSi)₃ (Ti-IV)。研究发现丙烯环氧化生成环氧丙烷反应的催化活性中心且Ti-VI的催化活性高于Ti-V和现已知钛中心Ti-IV,是现已知六配位“TiO₆”中心和四配位骨架钛中心“TiO₄”的1.7倍和8.7倍。以此研究为基础制备的新催化剂在250 h运转试验中,过氧化氢转化率和环氧丙烷选择性分别为95%和98%。这些研究为设计、表征钛物种以及制备高性能TS-1催化剂提供了理论基础和新思路。

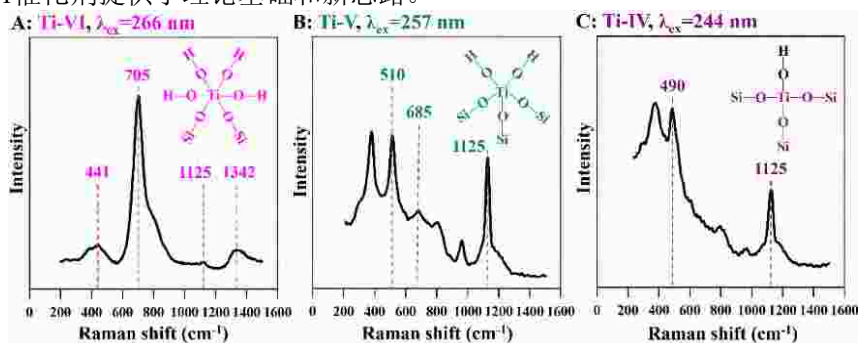


图1: 三种新型钛物种的紫外共振拉曼光谱 Ti-VI (A), Ti-V (B), Ti-IV (C)

关键词: TS-1杂分子筛; 紫外共振拉曼光谱; 活性位表征.

参考文献:

[1] Wang Y. L.; Feng Z. C.; Guo X. W.; Li C. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2023, 325: 122396 1-6.

力学拉曼光谱

徐伟高^{1,*}¹ 南京大学化学化工学院, 南京, 210023

*Email: xuwg@nju.edu.cn

纳米尺度界面的力学相互作用携带了原子级界面结构、热传导和光电特性等关键信息, 但因其电子-声子耦合效应非常有限, 人们无法通过经典振动光谱学方法对其进行直接测量。以层状石墨晶体中的超低频剪切声子为例, 具有原子层集体性同向运动的声子振动模式蕴含了晶体全局结构和隐藏界面的独特信息, 但由于相邻层间的极化率改变量相互抵消而无法产生可探测的电偶极子辐射。为此, 我们提出力学拉曼散射技术 (Mechano-Raman spectroscopy, MRS), 在入射光 ($h\nu_0$) 激发下, 等离激元光腔的极化张量受到频率为 ν_{mech} 机械振子的动态调制, 分别产生能量等于 $h\nu_0 - \nu_{\text{mech}}$ 的 Stokes 信号和 $h\nu_0 + \nu_{\text{mech}}$ 的 anti-Stokes 信号。在层状晶体的 MRS 实验中, 我们发现晶格中原子层的集体性运动可以驱动等离激元金属的周期性运动并产生非弹性散射信号。定量的力学耦合效应分析结果表明, 晶格振子和等离激元金属的能量传递决定了等离激元金属的有效位移和 MRS 信号强度。根据 MRS 理论, MRS 信号强度正比于等离激元金属有效位移的平方, 这在 16 层石墨晶格振子的精确定量分析中得到了印证 (图 1)。全新的力学拉曼光谱技术将有望应用于晶体全局结构表征、机械振动传感和光的机械调制, 并为实现从晶格振子到纳米材料的量子化能量传递等量子光学领域研究提供了新的思路。

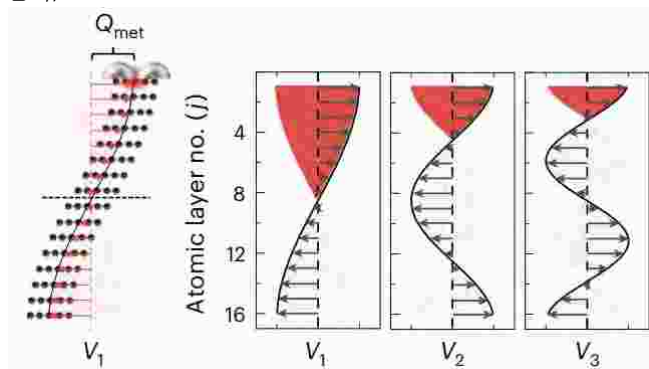


图1: 晶格振子驱动的力学拉曼散射

关键词: 拉曼光谱; 局域表面等离激元; 层状材料; 剪切声子

参考文献:

[1] Fang, S.; Duan, S. et al. *Nat. Photon.* **2023**, *17*, 531.

芯片拉曼光谱仪的机遇与挑战

陈昌^{1,2,*}, 罗梟¹, Sarp Kerman¹, 秦晓飞¹, 翟树华¹

¹上海近观科技有限责任公司, 上海市宝山区山连路377弄20号楼, 200443

²中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海市嘉定区平城路1455号, 200050

*Email: chang.chen@mail.sim.ac.cn

拉曼光谱作为一种非侵入性物质检测技术被广泛应用于材料科学、太空技术、生物医药、刑侦、环境监测和食品安全等领域。微型拉曼光谱仪使拉曼技术在更广泛的无损快速检测场景中得以应用。然而传统色散式微型拉曼光谱仪需要将光线聚焦到一个狭缝上, 通过衍射光栅将其光谱分离, 由于工作原理所限, 传统微型光谱仪提高系统分辨率($\sim 1\text{nm}$)需要通过减小狭缝宽度来实现。狭缝宽度的减小严重限制了整个系统的光学通量与灵敏度。基于光干涉原理的傅里叶变换光谱仪(FT-Spectrometer)可以克服这一限制, 在获得高光通量的同时实现高光谱分辨率。¹傅里叶变换光谱仪的这一特点有望拓宽微型拉曼光谱仪在多种定量分析场景中的应用。在本文中, 我们研究了一种新型傅里叶变换光谱仪集成光学芯片设计, 此设计可以在实现系统高光通量的同时达到 0.5nm 的高光谱分辨率。²如图1.(a)所示, 多个并排放置的傅里叶变换光谱仪芯片单元形成傅里叶变换光谱仪芯片结构。我们使用SiN作为波导材料在SITRI的 200mm 中试验线上制备了光谱仪芯片。³图1.(b)为流片制作完成的光谱仪芯片实拍照片。图1.(c)为傅里叶变换拉曼光谱仪工作原理示意图, 入射光经过调制形成干涉图。⁴图1.(d)为光谱仪芯片表征后得到的传输矩阵。如图1.(e)所示, 我用这一光谱仪芯片对 845 到 870nm 不同波长的光谱进行光谱重建都得到了较好的重建结果。重建光谱的FWHM约为 0.5nm 。由此我们验证了我们这一设计傅里叶变换拉曼光谱仪的光谱性能。

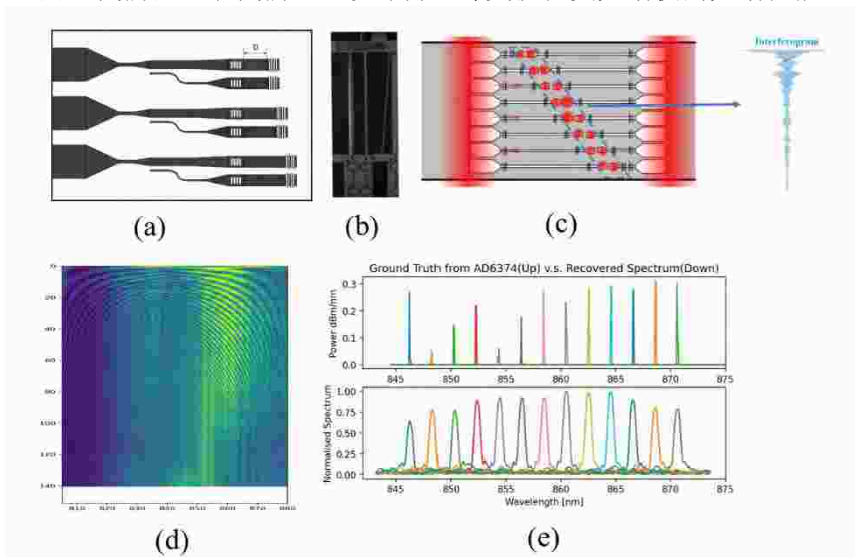


图1: (a) 基于端面耦合的拉曼光谱仪芯片专利示意图 (b) 拉曼光谱仪芯片照片 (c) 芯片表征设备示意图
(d) 光谱仪芯片的实测传输矩阵 (e) 拉曼光谱仪重建光谱与实际光谱比较

关键词: 硅基光电子、拉曼光谱仪、空间外差干涉仪

- [1] Florjańczyk M., et al, *Opt. Express* 2007; **15**: 18176-18189.
- [2] 张哲炜, 陈昌, *CN202111585936.1*
- [3] Romero-García S., et al, *Opt. Express* 2013; **21**: 14036-14046.
- [4] Pol Van Dorpe, et al, High optical throughput, high spectral resolution, on-chip Raman spectrometer, *ICORS 2018*, Jeju, Korea, 2018.

单层铁磁体中的自旋声子耦合和电声子耦合

吴江滨¹, 林妙玲¹, 谭平恒¹

¹ 中国科学院半导体研究所, 北京市海淀区清华东路甲 35 号, 100083

*Email: jbwu@semi.ac.cn

新型二维磁体表现出低至单层极限的本征电可调磁性和强的磁光耦合效应,这对非易失性存储器 and 新兴计算设备应用具有重要价值。在这些化合物中,自旋声子耦合通常在磁波动、磁振子耗散和最终建立长程铁磁有序中起着至关重要的作用,而电子声子耦合则在其磁光相互作用的调控中扮演着重要的角色。然而,目前的研究仍然缺乏结合理论和实验的对二维磁体中自旋声子耦合和电声子耦合的系统理解。在这个报告中,我们通过拉曼光谱和第一性原理计算相结合研究了二维磁体中的自旋声子耦合和电声子耦合。发现单层三溴化铬的声子-自旋耦合效应会导致拉曼模式蓝移,并通过理论计算阐明了自旋-声子耦合是来自于声子模式的振动引起的交换相互作用的变化。理解声子-自旋耦合效应为调控二维磁体和其异质结的关键参数(如居里温度)奠定了基础。同时,我们还发现单层三溴化铬的电子声子耦合效应具有明显的对称性依赖,并观察到了Jahn-Teller (JT)效应导致的能带劈裂。上述研究,为新型铁磁体在新型器件中的应用奠定了基础。

关键词: 二维铁磁体; 自旋-声子耦合; 电声子耦合; 共振拉曼光谱

参考文献:

- [1] Wu, J., Yao, Y., Lin, M. L., Rösner, M., Du, Z., Watanabe, K., ... & Wang, H. **2022**. *Advanced Materials*, 34(20), 2108506.

介质微腔调控二维材料谷激子手性发光及表面增强拉曼散射研究

闫胤洲^{1,*}, 赵晨¹, 姚瑶¹, 蒋毅坚^{1,*}

¹北京工业大学, 材料与制造学部, 激光工程研究院, 北京, 100124

*Email: yyan@bjut.edu.cn; yjjiang@bjut.edu.cn

具有高度旋转对称性的光学回音壁微腔将光子限制在介观尺度, 显著增强腔内光与物质相互作用强度, 是对多种线性、非线性光物理过程进行调控的有效手段。该报告介绍研究团队通过光学回音壁微腔结构调控二维材料谷极化激子跃迁手性辐射及自发拉曼散射增强两个研究成果。由于二维材料的空间反演对称性破缺和强自旋-轨道耦合, 其能谷与电子自旋相互锁定, 理论上具有完美的手性选择性光吸收与发射特性。但由于声子诱导激子弛豫, 室温下极易引起谷激子退激发与谷间散射, 成为二维材料谷电子器件亟需突破的瓶颈问题^[1]。我们率先提出了介质微球腔/单层WSe₂复合结构, 通过微腔Purcell效应和光子纳米聚焦效应提高谷激子激发及辐射跃迁效率, 抑制谷间散射和暗激子的生成, 将谷激子快速转换成手性光子实现极化度保持和远距离谷信息传递^[2]。在二维材料表面增强拉曼光谱方面, 提出了单层MoS₂锥形光纤拉曼探针, 揭示了锥形光纤内所支持的光学回音壁模式对MoS₂和待检分子中光子-电子多重共振(包括激子共振、分子共振和电荷转移共振)的促进机制, 将非表面等离激元介入的自发拉曼信号强度提高9个数量级, 分子检出限达10⁻¹⁴M。此外, 该拉曼探针展现出优异的灵活性和稳定性, 在微量液滴现场痕量检测方面具有广阔的应用前景。

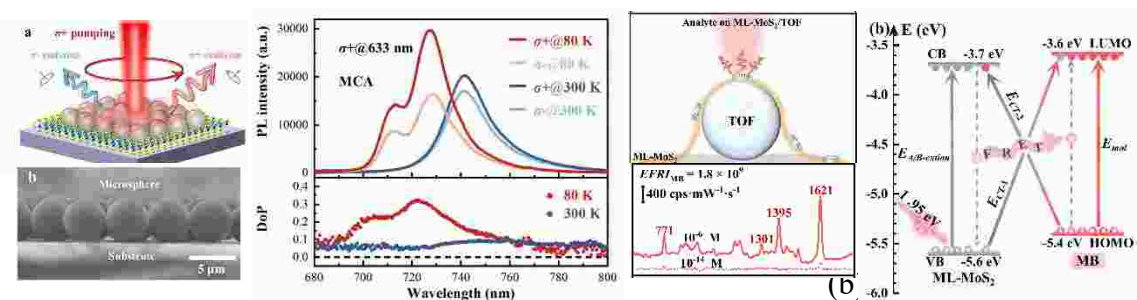


图1: 光学回音壁微腔调控二维材料(a)谷激子手性发光及(b)表面增强拉曼光谱

关键词: 光学微腔; 光学回音壁模式; 二维材料; 谷激子手性发光; 表面拉曼散射增强

参考文献:

- [1] Zhao, S.; Li, X.; Dong, B.; Wang, H.; Wang, H.; Zhang, Y.; Han, Z.; Zhang H. *Rep. Prog. Phys.* **2021**, *84*, 026401.
- [2] Yan, Y.; Zhang, X.; Li, X.; Fang, H.; Jiang, Y.; Zhao, C. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2213933.

亚 50 纳秒超快稀土离子上转换发光

陈环¹, 张正龙^{1,*}, 郑海荣^{1,*}, 徐红星²¹ 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 陕西西安, 710119² 武汉大学物理科学与技术学院, 湖北武汉, 430072

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

稀土离子掺杂上转换发光已被广泛的应用于高品质显示、量子存储、非线性生物成像等领域。稀土离子掺杂纳米颗粒的发光寿命较长(百微秒到毫秒量级),使得稀土离子发光的优越性无法完全发挥,阻碍了下一代光互连和量子通信所需求的高频操控,限制了在时间依赖纳米光子器件中的应用。如何压缩稀土离子发光寿命,实现纳秒级的可控发光,是目前稀土离子发光领域亟待解决的重要问题。该工作利用等离激元倾斜纳米光腔,将稀土离子4f-4f跃迁发光寿命压缩至50纳秒以下,较目前的世界纪录提高了两个数量级,同时保持约1000倍的量子产率增强,且发现了远场定向发射及可调手性发光等新现象。这将有效解决稀土发光寿命长、量子产率低等问题,对稀土发光单色性好、稳定性高等优势的完全发挥具有重要意义。

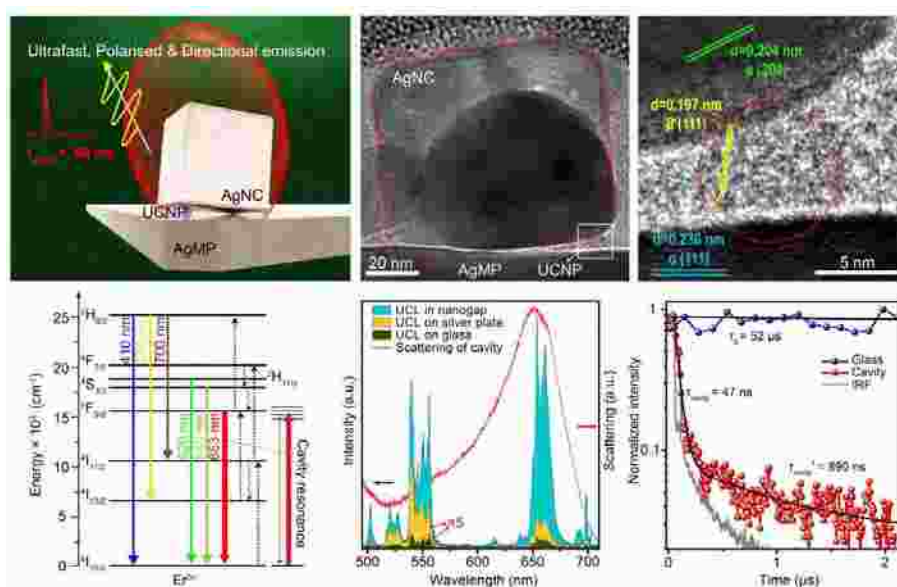


图1: 倾斜纳米光腔对稀土掺杂纳米颗粒上转换发光的调控

关键词: 稀土离子发光; 表面等离激元; 纳米光腔; 稀土掺杂材料

参考文献:

- [1] Chen, H.; Jiang, Z. H.; Hu, H. T.; Kang, B. W.; Zhang, B. B.; Mi, X. H.; Guo, L.; Zhang, C. Y.; Li, J. P.; Lu, J. B.; Yan, L.; Fu, Z. K.; Zhang, Z. L.; Zheng, H. R.; Xu, H. X. *Nature Photonics* **2022**, 16(9): 651-657.

声子物理：从表征到调控

张俊¹

¹ 中国科学院半导体研究所，北京市海淀区清华东路甲 35 号半导体所，100083

*Email: zhangjwill@semi.ac.cn

声子是固体中晶格振动的元激发，声子与其他自由度的相互作用对半导体材料中的电子输运、光学响应、热传导能等方面具有至为重要的影响。随着器件尺寸降低，声子物理性质和电声子耦合对于器件性能的影响更为显著。在本报告中，主要介绍我们最近在低维半导体中的声子与电子、缺陷、自旋相互作用的探测和调控，包括暗激子-声学声子量子干涉，声子-缺陷耦合，声子的激光冷却等方面的研究进展。

关键词： 声子物理；电声耦合；缺陷态；边带冷却

参考文献：

- [1] Tan, Qing-Hai, et al. "Quantum interference between dark-excitons and zone-edged acoustic phonons in few-layer WS₂." *Nature Communications* **2023**, 14, 88.
- [2] Lai, Jia-Min, et al. "Multiphonon process in Mn-doped ZnO nanowires." *Nano Letters* **2022**, 22, 5385.
- [3] Xu, Kai-Xuan, et al. "Phonon-assisted upconversion photoluminescence of a self-trapped exciton in the Rb₂CuCl₃ single crystal." *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, 14, 32.
- [4] Sun, Yu-Jia, et al. "Magneto-Raman study of magnon – phonon coupling in two-dimensional Ising antiferromagnetic FePS₃." *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, 13, 1533.
- [5] Lai, Jia-Min, et al. "Laser cooling of a lattice vibration in van der Waals semiconductor." *Nano Letters* **2022**, 22, 7129.
- [6] Gao, Yuan-Fei, et al. "Charge state manipulation of NV centers in diamond under phonon-assisted anti-Stokes excitation of NV⁰." *ACS Photonics* **2022**, 9, 1605.

二维半导体量子结构中的超快载流子动力学

赵伟杰*

东南大学物理学院，江苏南京，211189

*Email: zhaowj@seu.edu.cn

二维半导体具有优异的光电特性，有望应用于新一代高性能光电子器件与量子信息器件。我们利用稳态和瞬态光学光谱技术，系统地研究了二维半导体量子结构中的新奇光物理现象，包括激子多体作用及其诱导的非线性光学效应、超快界面电荷/能量转移物理机制等，为深入理解二维半导体光电子器件的关键调控参数打下了良好的基础。

二维材料的拉曼光学活性

童廉明¹¹北京大学化学与分子工程学院, 北京市海淀区颐和园路 292 号, 100871

*Email: tonglm@pku.edu.cn

二维材料具有优异的电学、光学、力学等性质, 在未来的电子器件、光电探测、能源转换等诸多领域具有广阔的应用前景。手性二维材料由于结构对称性破缺, 进一步表现出圆二色性、压电、热电、铁电等特性。同时, 由于其原子层厚度的结构特征, 手性二维材料的手性光学响应可灵敏调控, 其手性特征可在层间范德华界面传递, 还可表现出手性诱导自旋选择导致的类磁性性质, 在圆偏振发光与检测器件、自旋电子器件、手性识别等领域具有独特的应用。

拉曼光谱是二维材料结构和物性的重要表征技术, 能够给出材料的晶体结构、电子能带相关的信息, 同时具有快速无损的优势。拉曼光学活性利用左右圆偏振激发下手性材料的拉曼光谱差异, 反映材料的手性构型。在本工作中, 我们在单层二硫化铌中发现了拉曼光学活性, 左旋和右旋圆偏振激发下的拉曼光谱展现出显著的差异, 结合第一性原理计算, 提出了圆偏振拉曼散射的量子干涉物理图像; 发现了手性电荷密度波材料 1T-TaS₂ 的拉曼光学活性, 结合高分辨透射结构表征和理论模拟, 建立了手性结构与手性光谱响应的关联, 实现了电荷密度波材料面内手性同质结的构筑。

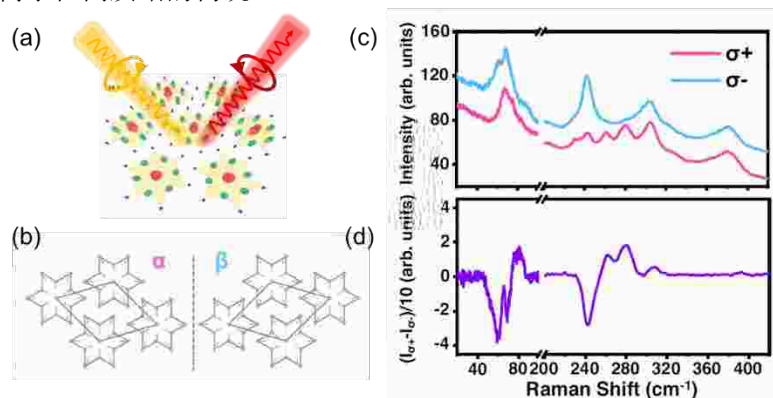


图1: (a) 1T-TaS₂ 的圆偏振拉曼光谱示意图; (b) 二维 1T-TaS₂ 对映体示意图; (c) 左旋和右旋圆偏振激发下 1T-TaS₂ 的拉曼光谱; (d) 1T-TaS₂ 的拉曼光学活性

关键词: 二维材料; 对称性; 圆偏振; 拉曼光谱

参考文献:

- [1] Zhao, Y.; Zhang, S. S.; Shi, Y. P.; Zhang, Y. F.; Saito, R.; Zhang, J.; Tong, L. M.* *ACS Nano*, **2020**, *14*, 10527.
- [2] Zhang, S. S.; Huang, J. Q.; Yu, Y.; Wang, S. S.; Yang, T.*; Zhang, Z. D.; Tong, L. M.*; Zhang, J. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1254.
- [3] Zhao, Y.; Nie, Z. W.; Hong, H.; Qiu, X.; Han, S. Y.; Yu, Y.; Liu, M. X.; Qiu, X. H.; Liu, K. H.; Meng, S.*; Tong, L. M.*; Zhang, J. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2223.

含氟和无氟保护渣熔体结构原位高温拉曼光谱研究

尤静林*, 苏东艳, 徐培磊, 刘国鹏

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
重点实验室和上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

*Email: jlyou@163.com; Phone: 13331992297

硅酸盐晶体、玻璃及其熔体结构研究涉及材料学、冶金学和地质学等多个领域, 探索硅酸盐材料微结构的变化规律, 有利于绿色高效地利用地壳中的资源。传统含氟保护渣在冶金生产中会污染环境, 对相关人员健康造成危害, 同时还会加速设备的腐蚀, 提高维护成本。随着对冶金行业绿色环保等要求的规范, 研究和开发新型低氟或无氟保护渣成为必然的要求和发展方向。本工作采用量子化学从头计算法, 优化并计算了一系列可能存在于 $\text{CaF}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系列和 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系列熔体中的团簇结构, 对拉曼光谱特征峰的振动模式进行归属分析, 获取特征振动的拉曼散射截面, 建立了拉曼散射截面与拉曼位移的相关关系。同时, 采用原位高温拉曼光谱技术获得系列熔体的拉曼光谱, 经光谱必要校正后基于Gaussian线型解谱获得团簇结构的定量解析。此外, 采用高温热分析仪, 粘度仪等对其物化性能进行对照研究。

在含氟熔体中, CaF_2 含量增加使 Q_2 结构向着聚合度更低的 Q_1 转变。同时二聚体含量决定了枪晶石成分在保护渣中的析出优势, 当 CaF_2 为 10 % wt 时, 枪晶石更易析出, 且满足保护渣润滑传热等多种所需的物理化学性质, 为较优成分配比。二聚体微结构在熔体中的含量, 是决定保护渣物化性能的一个重要因素。在无氟系列熔体中, 随着 B_2O_3 含量的增加, 结晶温度持续降低, 当 B_2O_3 含量大于 6 % wt 时, 渣系玻璃化明显, 结晶性能下降, 最终冷却产物为非晶态。熔体结构中 Q_i 结构是影响熔渣结晶性能的重要因素, 随着 B_2O_3 的增加, Q_i 结构含量减少, 渣系析出晶体需要更大的过冷度, 因此结晶温度不断降低。

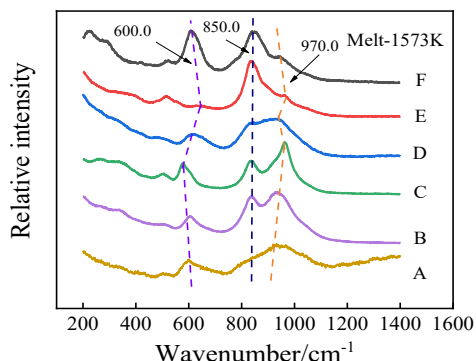


图1 含氟系列 A~F 样品熔体的拉曼光谱

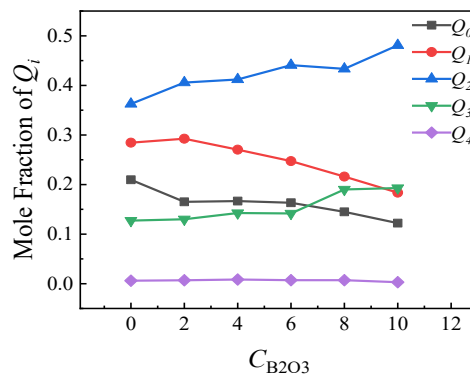


图2 无氟系列熔体中 Q_i 团簇结构的含量分布

关键词: 高温拉曼光谱技术; 熔体结构; 无氟连铸保护渣

参考文献:

- [1] Ma, J. J.; Wang, M.; You, J. L. Journal of Non-Cryst Solids. **2020**, 546: 250-252.
- [2] Cai, D.; Wang, W.; Zhang, L. Journal of Iron and Steel Research International. **2019**, 36(4): 385-392.

基金项目: 国家自然科学基金(21773152, 22003039)、科技委基础加强计划重点基础研究项目(2021-JCJQ-ZD-051-00-02)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316)资助。

石墨烯拉曼散射量子相干路径的调控

张昕

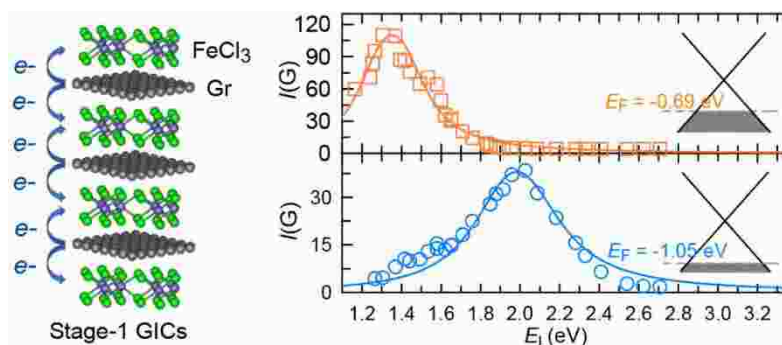
中国科学院半导体研究所, 北京市海淀区清华东路甲 35 号, 100083

*Email: zhangxin@semi.ac.cn

In the quantum picture of the Raman scattering process, incident photons (energy E_L) induce electronic excitations, which then generate phonons, followed by the radiation of scattered photons. [1] The intermediate electronic excitations act as quantum pathways; thus, they can interfere with each other. As E_L is tuned to approach the electronic transition of interest, resonant Raman scattering (RRS) occurs, greatly enhancing some quantum pathways, therefore the Raman intensity. The ability to control quantum pathways could be used to detect, understand, and exploit inelastic light scattering, and to design quantum interference-based devices. The linear band structure of single layer graphene (SLG) makes it ideal to study quantum interference, as it enables continuous control of the Raman scattering pathways (RSPs), by tuning the electrostatic doping, E_F , relative to a fixed E_L , [2] or, conversely, tuning E_L under a fixed E_F .

Here, we control quantum interference of RSPs in SLG by tuning E_L in hole-doped SLG produced by intercalating FeCl_3 into graphite. The G peak REP features a single resonant peak, whose position depends linearly on E_F . [3] The full width at half-maximum of the G peak REP also depends linearly on E_F . We show that such doping-induced REP broadening is determined by the RSPs lifetime and is dominated by e-e interactions, enhanced by carrier concentration. This shows that E_L can be used to control the allowed RSPs in SLG. Quantum interference is always present in Raman scattering from any materials. Thus, besides SLG and topological insulators with Dirac-like band structure, one can expect to control RSPs in intercalated or substitution-doped few-layer graphene, metallic nanotubes, and anisotropic layered materials.

图 1: Schematic illustration of intercalation process and Raman excitation profiles of graphene G mode at two doping levels, where doping-dependent resonant peak and width are observed.



关键词: Quantum interference, Resonant Raman scattering, Doped graphene

参考文献:

- [1] X. Zhang and P. H. Tan, "Raman spectroscopy: Nanostructures", Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2e, **2022**, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90800-9.00013-5>
- [2] C. F. Chen et al. *Nature* **2011**, 471, 617
- [3] X. Chen, X. Zhang, P. H. Tan et al. *ACS Nano* **2023**, 17, 6, 5956–5962

时间门控拉曼光谱技术研究新进展

王振友

广东大湾区空天信息研究院

广州市黄埔区开源大道 11 号 B7 栋 501 室 邮编: 510530

The development of the Time-Gated Raman Spectroscopy

Zhenyou Wang

GBA Branch of Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Room 501, Building B7, No. 11 Kaiyuan Avenue, Huangpu District, Guangzhou

摘要:

本文首先探讨在采集具有自发荧光样品的拉曼光谱时遇到的荧光干扰问题,阐述了解决此问题的关键性及其必需性,并对各类传统解决方案进行了概述。然后,作者着重讲解了时间门控拉曼光谱技术的操作原理和技术优点。在此基础上,本文从技术实施的角度,回顾了过去数十年时间门控拉曼光谱技术的演变过程,特别是脉冲激光、高速光电探测器等核心部件的技术突破对该技术的推动作用。最后,作者概述了过去十年商用时间门控拉曼光谱仪的进步,以及广东大湾区空天信息研究院在此方面的贡献。

关键词: 荧光, 拉曼, 时间门控拉曼光谱, 脉冲激光

Abstract:

This talk initially discusses the issue of fluorescence interference when collecting Raman spectra from samples with spontaneous fluorescence. It outlines the significance and necessity of resolving this problem and summarizes various traditional solutions. Subsequently, the authors elaborate on the operational principles and technological advantages of time-gated Raman spectroscopy. Based on this, the paper reviews the evolution of time-gated Raman spectroscopy over the past several decades from a technological implementation perspective, particularly focusing on the role that technological breakthroughs in core components such as pulsed lasers and high-speed photodetectors have played in advancing this technology. Finally, the authors summarize the progress of commercial time-gated Raman spectrometers in the past decade, as well as the contributions made by the GBA Branch of Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences.

Key words: Fluorescence, Raman, Time-gated Raman Spectroscopy, pulse laser

等离激元结构的光学增强与应用

周张凯^{1,*}

¹ 中山大学物理学院, 广州市海珠区新港西路 135 号, 510275

*Email: zhouzhk@mail.sysu.edu.cn

虽然等离激元纳米结构能够产生强烈的局域电磁场, 增强光与物质相互作用, 但是也存在一些限制, 如电场增强分布不均匀、增强模式单一、场增强热点很小等。为了克服这些问题, 本报告将介绍以下阵列等离激元纳米结构[1-4]。1) 基于等离激元晶格和间隙模式的双共振等离激元超构表面, 该结构两个等离激元模式可按需调控, 从而产生较好的非线性增强; 2) 阵列双曲超材料, 它具有均匀、大面积的电场增强特性, 能够实现了二维材料和上转化纳米颗粒的强烈非线性增强; 3) 等离激元纳米金字塔阵列, 它可以应用于构建多功能的生物表界面传感器, 同时记录电学、光谱学以及形态学的生物医学信息。

关键词: 表面等离激元; 双曲材料; 非线性增强

参考文献:

- [1] L. Lin, J. Xue, H. Xu, Q. Zhao, W. Zhang, Y. Zheng, L. Wu, Z. K. Zhou, Integrating lattice and gap plasmonic modes to construct dual-mode metasurfaces for enhancing light-matter interaction, *Sci. China Mater.* 64, 3007, 2021.
- [2] H. Xu, Z. Zhu, J. Xue, Q. Zhan, Z. K. Zhou, X. H. Wang, Giant enhancement of high-order upconversion luminescence enabled by multiresonant hyperbolic metamaterials, *Photon. Res.* 9, 395, 2021.
- [3] Z. K. Zhou, Hao-Fei Xu, Ying Yu, Limin Lin, Xue-Hua Wang, Giant Nonlinear Response of Monolayer MoS₂ induced by optimal field-enhancement gain mode on the surface of hyperbolic metamaterials, *Laser & Photon. Rev.* 15, 2100281, 2021.
- [4] L. Zhang, Q. Fu, Y. Tan, X. Li, Y. Deng, Z. K. Zhou, B. Zhou, H. Xia, H. Chen, C. W. Qiu, J. Zhou, Metaoptronic multiplexed interface for probing bioentity behaviors, *Nano Lett.* 21, 2681, 2021.

等离激元纳米材料的可控构筑及其 SERS 应用

郑广超^{1,*}

¹ 郑州大学物理学院, 河南 郑州, 450001

*Email: gczheng@zzu.edu.cn

等离激元纳米材料优异的光学性能与其形貌、组分和尺寸有着密切的关系[1-4]。特别是贵金属(金和银)纳米材料具有优异的局域表面等离激元共振效应,研究的等离激元纳米材料不仅可以用于生物化学分子的表面增强拉曼散射(SERS)传感。在这里,我们发展了多种SERS基底,包括滤纸和金属-有机框架化合物(MOFs)与贵金属纳米材料的复合物,用于痕量和尺寸选择生物化学目标分析物[5]。其次,我们发展了一种原位在滤纸上组装银纳米三角片的方法,可以有效的对其进行面对面的组装,获得大量的热点,提高了目标分析物的痕量检测。同时,它们也具有一定的催化性能,因此可以利用SERS传感技术原位的监控化学反应,揭示化学反应的中间产物以及中热电子参与化学反应的全过程。我们开发了种子介导的生长方法,构筑出一些列不同结构的纳米材料,如金-钯四面体异质纳米结构、AgAu六面体空心结构和AgPd三角形空心结构,利用这些纳米材料的光学和催化性能,实时原位的监控了化学反应整个过程,对研就等离激元增强光催化提供了一定的实验和理论基础[6-7]。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 传感; 光催化; 热电子

参考文献:

- [1] Zheng G., He J., Kumar V., Wang S., Pastoriza-Santos I., Pérez-Juste J., Liz-Marzán L. M., Wong K.Y. *Chemical Society Reviews*, 2020, 50 (6), 3738.
- [2] Zheng G., Bao Z., Pérez-Juste J., Du R., Liu W., Dai J., Zhang W., Yoon Suk Lee L., Wong K.Y. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018 57 (50), 16452.
- [3] Wang S., Liu X., Mourdikoudis S., Chen J., Fu W., Sofer Z., Zhang Y., Zhang S., Zheng G. *ACS Nano*, 2022, 16, 19789.
- [4] Zheng G., Mourdikoudis S., Zhang Z. *Small*, 2020, 16 (38), 2002588.
- [5] Zheng G., Pastoriza-Santos I., Pérez-Juste J., Liz-Marzán L. M. *SmartMat*, 2021, 2 (4), 446-465.
- [6] Zheng G., Carbo-Argibay E., Gonzalez-Romero E., Pastoriza-Santos I. and Perez-Juste J. *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 5863.
- [7] Fu X., Wang S., Mourdikoudis S., Sun J., Liu X., Fu W., Zhang Y., Ma F., Liang E., Zheng G. *ACS sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(1), 29-37.

有机-无机杂化钙钛矿材料的光电性能及应用研究

张华芳^{1*}, 毛艳丽¹¹河南大学物理与电子学院, 河南开封, 475004

*Email: zhf610@163.com

随着社会进步和现代化科学技术的不断发展,对信息探测的需求日益增大,同时能源危机日益显著,因此开发高性能的探测器和可再生能源已经成为现代化信息科学重要部分和应对能源危机的重要策略。有机-无机杂化钙钛矿作为一种重要的光电材料,因具有吸收系数高、载流子扩散距离长、直接带隙、带隙可调等优异的光电特性,同时具备制备过程简单、成本低等优点,引起了光电领域科研工作者的广泛关注,但是稳定性差、效率低、以及铅毒性等问题制约着它们的发展。本文通过设计有机-无机杂化钙钛矿材料的分子结构和器件结构,显著提高了相应光电探测器的稳定性、响应度和开关比等探测性能,以及钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性,同时解决了该类器件的铅毒性问题;此外,还通过施加压力优化了有机-无机杂化钙钛矿材料本身的光电性能,为进一步设计具有优异光电性能的钙钛矿材料提供了实验依据。

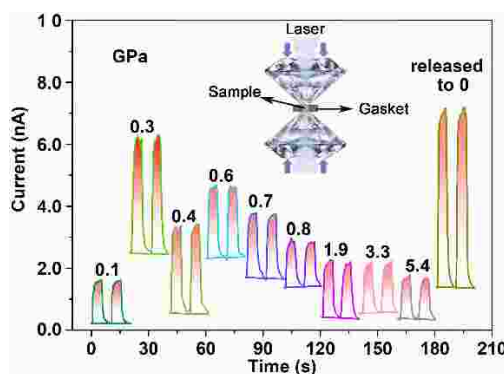


图1: 压力对典型有机-无机杂化钙钛矿材料MAPbI₃光电性能的调控。

关键词: 有机-无机杂化钙钛矿; 探测器; 太阳能电池; 高压

范德华二维晶体的极化激元及其中远红外与太赫兹波调控

陈焕君*, 郑泽波, 黄悟朝, 邓少芝

中山大学, 广州市海珠区新港西路 135 号中山大学 557 栋, 510275

*Email: chenjh8@mail.sysu.edu.cn

极化激元是电磁场与材料中电性或磁性元激发耦合形成的杂化模式, 可将电磁场高度聚焦至材料体内或表面, 极大地促进纳米尺度下电磁场与物质的相互作用, 在发展纳米光子/光电器件方面具有独特的优势。近年来的研究表明, 范德华二维原子晶体及其微纳结构, 在中远红外至太赫兹谱段能够支持多种极化激元模式^{1,2}。特别是, 通过引入空间序构将二维原子晶体的微纳结构进行组合形成有序阵列, 可以利用基元之间的耦合, 诱导新奇的光场局域行为, 为发展高性能中远红外及太赫兹器件提供了一条可行的途径。在本次报告中, 我将汇报我们研究团队近年来关于二维原子晶体微纳结构序构的极化激元光场局域与调控研究的一些进展, 并对相关的应用进行展望。

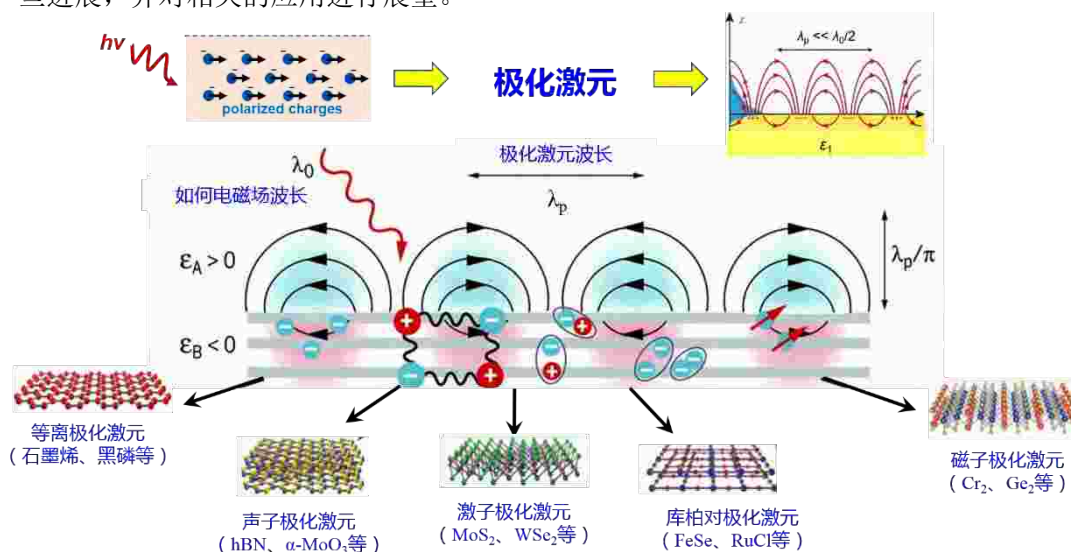


图1: 范德华二维晶体的极化激元 (在参考文献1的基础上修改)

关键词: 范德华二维晶体; 极化激元; 太赫兹; 中远红外; 电磁波调控

参考文献:

- [1] Zhang, S.; Li, S.; Zhou, W.; Zheng, L. *Chem. Phys.* **2011**, *135*, 14304. Basov, D. N.; Fogler, M. M.; de Abajo, F. J. G. *Science* **2016**, *354*, 195.
- [2] Low, T.; Chaves, A.; Caldwell, J. D.; Kumar, A.; Fang, N. X.; Avouris, P.; Heinz, T. F.; Guinea, F.; Martin-Moreno, L.; Koppens, F. *Nature Materials* **2017**, *16*, 182.

Electronic Raman scattering in the 2D antiferromagnet NiPS₃

Xingzhi Wang^{1,*}, Xi Ling^{2,*}

¹ Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China.

² Department of Chemistry, Boston University, Boston, Massachusetts 02215, USA.

*Email: xzawang@xmu.edu.cn

Correlated-electron systems have long been an important platform for various interesting phenomena and fundamental problems in condensed matter physics. As a pivotal process in this system, $d-d$ transition has been suggested as the key towards the achievement of optical spin-control in van der Waals magnets. However, it is still unclear that how the $d-d$ excitations behave in a quasi-2D system with strong electronic correlation and spin-charge coupling. Here we present a systematic investigation on the $d-d$ transition in van der Waals antiferromagnets - NiPS₃ from bulk to atomically thin flakes via electronic Raman spectroscopy. Two electronic Raman modes with large Raman shift at ~ 1.0 eV are observed under a wide range of excitations from 454 to 531 nm. Such light scattering originates from the coupling between the incident photons and d electrons in Ni²⁺ ions, resulting in an intra-atom $d-d$ transition between $^3A_{2g}$ and $^3T_{2g}$ states. This electronic process persists down to at least tri-layer flakes, and exhibits an insensitivity to the spin ordering in NiPS₃ in the magneto-optical study. Our study demonstrates the power of electronic Raman scattering in investigating the unique electronic structure and its coupling to magnetism in atomically thin correlated 2D magnets.

关键词: 2D magnetic materials; electronic Raman scattering; antiferromagnets; NiPS₃

参考文献:

- [1] X. Wang, J. Cao, H. Li, Z. Lu, A. Cohen, A. Haldar, H. Kitadai, Q. Tan, K. S. Burch, D. Smirnov, W. Xu, S. Sharifzadeh, L. Liang, X. Ling, *Sci. Adv.* **2022**, 8, eabl7707.

Resonant Raman Scattering study of two-dimensional materials from first-principles calculations

杨腾^{1,*}, 黄建啟¹, 郭怀红², 张志东¹, Riichiro Saito³

¹ 中国科学院金属研究所, 沈阳市沈河区文化路 72 号, 110016

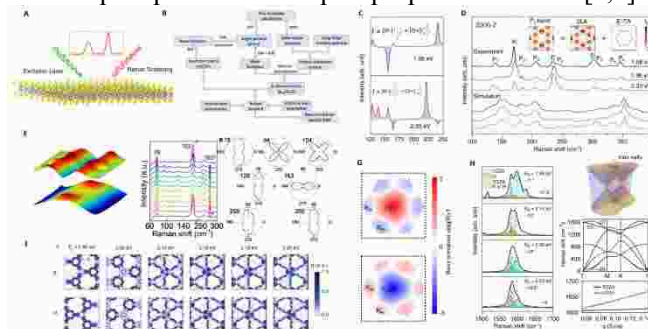
² 辽宁石油化工大学理学院, 抚顺, 113001

³ 日本东北大学物理学系, 宫城县仙台市, 日本 980-8578

*Email: yangteng@imr.ac.cn

摘要正文

Resonant Raman scattering (RRS) has been used widely and proven proficient in characterizing structural, electronic, chiral and phonon properties in two-dimensional materials. Nevertheless, experimental Raman spectra interpretation can't go well without the assistance of theoretical and computational calculations, especially for the high-order Raman scattering process. However, it is computationally challenging to perform first-principles calculations on the electron-photon and in particular the electron-phonon coupling matrix -- the essential physical processes in resonant Raman scattering--in a necessarily much dense reciprocal grids. Based on the Wannier interpolation method, we have developed an efficient computer code [1] for the first-principle calculation of RRS. We have used the code to unveil the quantum Interference directed chiral Raman scattering in 2D enantiomers[2], to understand double resonant Raman process in transition metal dichalcogenides (TMDC) [3,4] and in twist graphene bilayer morié superlattice [5], to comprehend the new selection rules in TMDC [6] and anisotropic optical and transport properties in GaTe [7,8].



关键词: 共振拉曼; 二维材料; 第一性原理计算

参考文献:

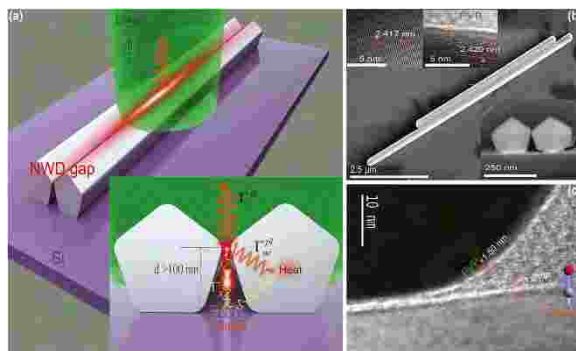
- [1] Saito, R.; Tatsumi, Y.; Yang, T.; *et al.*, "Raman spectroscopy of 2D materials" Ch 7, **2018**
- [2] Zhang, S.; Huang, J.; Yu, Y.; *et al.*, *Nature Communications*, **2022**, *13*, 1254.
- [3] Huang, J.; Guo, H.; Zhou, L.; *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2022**, *105*, 235401.
- [4] Pang, Y.; J. Huang, T. Yang, and Z. Zhang, *J. Mater. Sci. & Technol.*, **2022**, *131*, 82.
- [5] Xu, B.; Hao, H.; Huang, J.; Zhao, Y.; *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 10487.
- [6] Huang, J.; Liu, Z.; Yang, T.; Zhang, Z., *J. Mater. Sci. & Technol.*, **2022**, *102*, 132.
- [7] Wang, H.; Chen, M.; Zhu, M.; *et al.*, *Nature Communications*, **2019**, *10*, 2302.
- [8] Huang, S.; Tatsumi, Y.; Ling, X.; Guo, H.; *et al.*, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 8964.

基于纳米线间隙增强的半导体光致发光光谱研究

王培杰^{1,*}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.cn

金属二聚体纳米结构之间的等离激元间隙模式已被广泛应用于表面增强拉曼 (surface enhancement Raman scattering, SERS)、表面增强荧光 (Surface Enhanced Fluorescence, SEF)、强耦合 (Strong coupling) 等光与物质相互作用的领域。然而, 对于无法组装进纳米间隙的低量子效率发射极 (emitter), 如何利用纳米腔高效增强其光自发辐射仍然是一个挑战。针对这些问题, 提出了一套普适系统的方案, 构建了纳米线二聚体 (nanowire dimer, NWD) 系统, 以在亚微米尺度上增强硅表面缺陷的荧光。如图 1 所示, NWD 可以通过等离激元间隙捕获光, 然后去激发亚微米尺度位置处的发射极 (emitter), 随后, 亚微米尺度上被激发的量子发射极 (emitter) (硅表面悬挂键) 可以通过与 NWD 的等离激元偶极模式耦合来高效的将光辐射出去。进一步, 通过改变 NWD 间隙大小来调节偶极等离激元模式与量子发射极 (emitter) 的耦合, 实现了 126 倍的荧光增强。理论计算表明, 光致发光增强源于 NWD 的高辐射效率、Purcell effect 增强、发射光的定向辐射和激发增强的集体贡献。在这项研究中, 通过在被检测材料上放置纳米天线贴片, 光致发光信号可以被有效地增强, 该物理方法适用于所有二维材料, 我们进一步将该体系应用到过渡金属硫族化合物 (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) 的光致发光上。如单层 MoS_2 , 但其固有吸收和发射率极低, 严重限制了其在电子学和光子学中的应用。为了增强其发射率, 我们采用了同样的方法, 将 MoS_2 与等离激元光学天线结合, 成功地提高了 MoS_2 在热点区域外的光发射。证实了该体系具有一定的普适性。该工作, 为检测热点之外亚微米尺度上低量子效率发射极 (emitter) 发光开辟了一条新途径, 同时该一维线状纳米结构具有独特的几何特性和等离激元特性可进一步应用在应变和等离激元特性对二维材料光学特性影响的研究上。

图 1: 纳米线二聚体增强硅表面悬氧键的荧光发射



关键词: 纳米线二聚体(NWD); 光学天线; 光致发光光谱; 等离激元间隙模式; Purcell Effect;

参考文献:

- [1] Li, Z.; Pan, Y.; You, Q.; Zhang, L.; Zhang, D.; Fang, Y.; Wang, P*. *Nanophotonics* **2020**, 9, (15), 4519-4527.
- [2] Li, Z.; You, Q.; Wang, H.; Zhang, L.; Zhang, D.; Jia, S.; Fang, Y.; Wang, P*. *Nanophotonics* **2023**, 12, (9), 1723-1731.
- [3] You, Q.; Li, Z.; Li, Y.; Qiu, L.; Bi, X.; Zhang, L.; Zhang, D.; Fang, Y.; Wang, P*. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**.

高压下掺杂钙钛矿的发光性质研究

王玲瑞, 郭海中*

郑州大学物理(微电子)学院

*Email: wanglr@zzu.edu.cn

近年来,由孤立的卤化物多面体基团阴离子和有机/无机阳离子组成的零维无铅钙钛矿受到越来越多的关注。美中不足的是,一些零维双钙钛矿如 Cs_2SnCl_6 、 Cs_2PdCl_6 等的带隙跃迁为禁阻跃迁,导致发光效率低甚至不发光,极大程度限制了它们在光电领域的广泛应用。如何基于原有结构、性能优势,对钙钛矿进行局域结构调控,挖掘出潜在的新奇性质及优异性能,对进一步拓展这类材料的应用前景具有重要意义。据报道,在零维卤化物钙钛矿中掺杂 Sb^{3+} ($5s^2$)、 Te^{4+} ($5s^2$)、 Bi^{3+} ($6s^2$)、 Tl^+ ($6s^2$)等 ns^2 金属离子是提高发射性能和实现性能的有效策略。因此,我们利用 ns^2 金属离子作为掺杂客体,从内部诱导钙钛矿晶格畸变,并通过金刚石对顶砧高压技术,施加外部压力对八面体微观结构进行连续调控,以此来获得缠在钙钛矿深入的“结构-性能”构效关系,并实现对此类材料的物性优化。

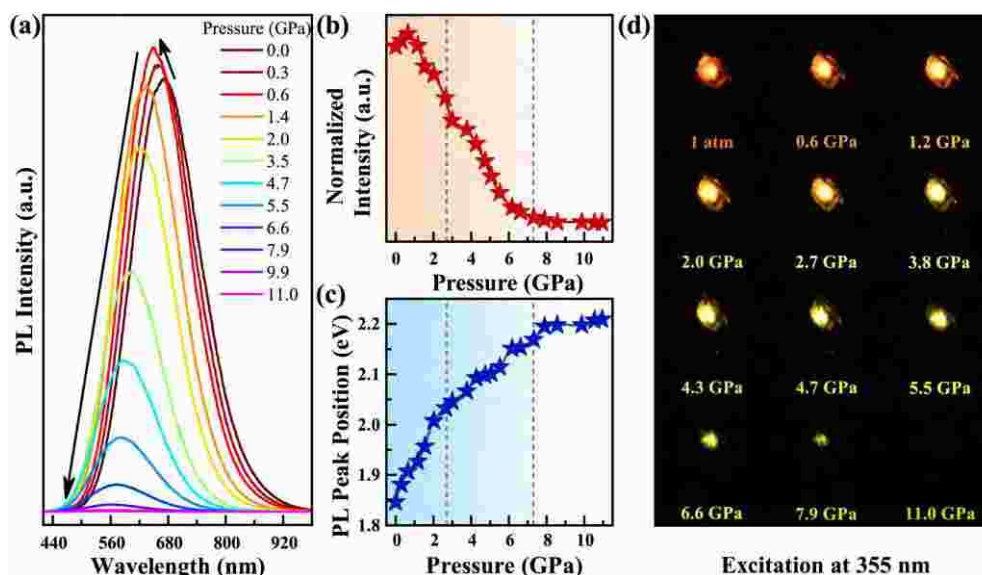


图1: 高压下 Sb^{3+} : $\text{Cs}_2\text{InBr}_3\text{H}_2\text{O}$ 的发光性质 (Pressure-induced evolutions of (a) the PL spectra, (b) the normalized PL intensity, (c) the PL peak position, and (d) the PL micrographs (irradiated with 355 nm constant power laser) of Sb^{3+} : $\text{Cs}_2\text{InBr}_3\text{H}_2\text{O}$. The black arrows represent the evolution of the PL peak and intensity under the pressure.)

关键词: 高压; 金刚石对顶砧; 掺杂; 发光; 物性调控

参考文献:

- [1] L. Zhang, Z. Liu, X. Sun, G. Niu et al., Adv. Opt. Mater. 10, 2101892 (2022).
- [2] X. Jing, D. Zhou, R. Sun, Y. Zhang et al., Adv. Funct. Mater. 31, 2100930 (2021).

Plasmon-Single Emitter Strong Coupling at Room Temperature

Renming Liu^{1,*}, Junyu Li², Wei Li², Xue-Hua Wang^{2,*}

¹School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China

² State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

*liurm@henu.edu.cn; wangxueh@mail.sysu.edu.cn

Abstract. A single quantum dot (QD) strongly coupled with a plasmonic nanoparticle yields a promising qubit for scalable solid-state quantum information processing at room temperature. However, realizing such a strong coupling remains challenging due to the difficulty of spatial overlap of the QD excitons with the plasmonic electric fields (EFs) [1,2]. Here, by using a transmission electron microscope we demonstrate for the first time that this overlap can be realized by integrating a deterministic single QD with a single Au nanorod. When a wedge nanogap cavity consisting of them and the substrate is constructed, the plasmonic EFs can be more effectively “dragged” and highly confined in the QD’s nanoshell where the excitons mainly reside. With these advantages, we observed the largest spectral Rabi splitting (reported so far) of ~ 234 meV for a single QD strong coupling with plasmons [3]. Our work opens a pathway to the massive construction of room-temperature strong coupling solid qubits.

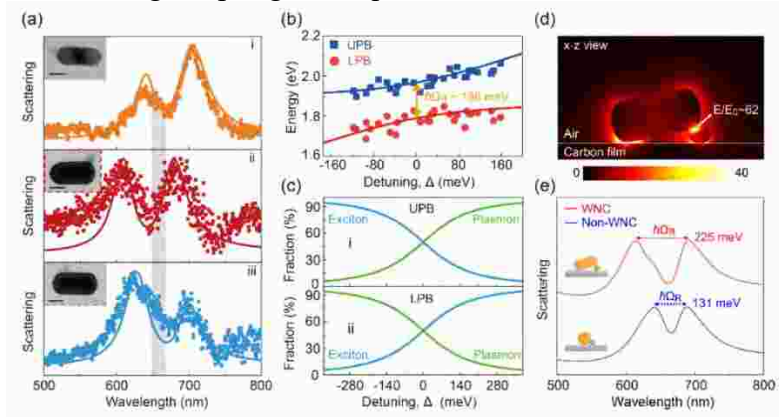


Fig. 1. Plasmon-single QD strong coupling at room temperature.

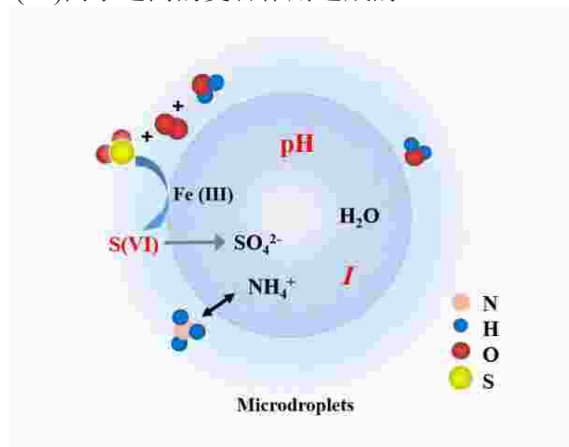
Keywords: Plasmon; Exciton; Strong Coupling; Room temperature

References:

- [1] R. Liu[#], Z. -K. Zhou[#], Y. -C. Yu[#], et al. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 237401 (2017).
- [2] W. Li, R. Liu^{*}, J. Li, J. Zhong, Y. -W. Lu, H. Chen, and X. -H. Wang^{*}. *Phys. Rev. Lett.* **130**, 143601 (2023).
- [3] J. -Y. Li, W. Li, J. Liu, J. Zhong, R. Liu^{*}, H. Chen, X. -H. Wang^{*}. *Nano Lett.* **22**, 4686–4693 (2022).

光镊测量悬浮液滴中 Fe(III)催化的 SO₂ 氧化速率曹雪¹, 黄启燊^{1*}, 刘湃^{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; pliu@bit.edu.cn; qishenh@bit.edu.cn

摘要: 二次硫酸盐气溶胶的快速形成, 是我国冬季严重雾霾事件的化学驱动因素之一, 给生态环境和公众健康带来了负面影响。在过去的十几年中, 中国城市地区的 SO₂ 排放得到了有效控制。SO₂ 的年平均浓度从 2013 年的 9.1 ppb 下降到 2018 年的 1.7 ppb。而同一时期内, 大气中硫酸盐浓度下降有限(从 19.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ 下降到 12.1 $\mu\text{g m}^{-3}$), 空气质量模型预测的大气中硫酸盐 PM_{2.5} 浓度比观测值低 3–4 倍, 在复合污染条件下 SO₂ 向硫酸盐转化的机制尚不明确。为了深入认识大气环境中 SO₂ 非均相氧化的机制, 并给二次硫酸盐污染物源解析提高可靠的模型参数, 发展以单个悬浮微米液滴为对象, 精确测量气-液非均相反应的原位实验方法是十分迫切的。这里, 我们使用光镊悬浮捕获单个微米液滴^[1], 直接测量了液滴中的 Fe(III)催化 SO₂ 转化成硫酸盐动力学过程。气溶胶中 Fe(III)催化的 SO₂ 转化速率比在体相溶液中快 2-3 个数量级。在 pH~5.0 和 298K 时, SO₂ 的反应摄取系数在 10⁻⁴-10⁻³ 量级。硫酸盐生成速率与液滴的表面积成正比, 表明反应发生在悬浮液滴的气-液界面。盐效应表现出离子和中性分子之间相互作用的特征, 也就是 Fe(III)离子和 SO₂ 分子催化反应的动力学特征。随着 Fe(III)/S(VI)共存时间的增加, 反应速率下降了 10 倍, 这可能是由于 Fe(III)和 S(VI)离子之间的复合作用造成的^[2]。

图1: 悬浮液滴中Fe(III)催化SO₂氧化示意图**关键词:** 硫酸盐, 气溶胶, 光镊**参考文献:**

- [1] Chen Z, Zhang Y-H, Ge M. Rapid sulfate formation via uncatalyzed autoxidation of sulfur dioxide in aerosol microdroplets[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (12): 7637-46.
- [2] Cao X, Chen Z, Zhang Y-H. Directly measuring Fe(III)-catalyzed SO₂ oxidation rate in single optically levitated droplets[J]. Environmental Science: Atmospheres, 2023, 3 (2): 298-304.

无损瞬态时域热反射光谱技术研究宽禁带半导体异质结器件的界面热阻和热管理性能

周岩^{1,2*}

¹ 中国科学院半导体研究所, 北京, 100083

² University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol BS8 1TL, United Kingdom.

*Email: yanzhou@semi.ac.cn

氮化镓(GaN)是目前第三代宽禁带半导体中获得最广泛关注的热点材料之一。但是, GaN 基晶体管在较高的功率密度工作时在栅极旁结节点会导致大量局域化的近结焦耳自热产生, 进而导致器件沟道温度过高(>300 °C)而很快失效, 是影响 GaN 基器件寿命和可靠性的重要因素之一, 也是制约 GaN 基器件向更高功率密度、更高电压和更高频率发展的瓶颈[1, 2]。大量研究表明, GaN 基晶体管近结区域的热输运主要受 GaN 层、界面缓冲层和衬底层材料的热导率的影响, 及 GaN 外延层和衬底的异质界面处非常高的界面热阻(TBR)的显著制约。目前不同衬底 GaN 基高电子迁移率晶体管(HEMT)中存在太大 TBR 的主要原因是由于生长制备和缓释应力方法等造成的 GaN 层与衬底层之间的界面缓冲层材料厚度太厚和其热导率太低, 如能设法集成高质量的较薄的高导热异质界面缓冲层材料, 并从理论上指导低界面热阻缓冲层材料的设计和制备, 将会使目前 GaN 基器件的加载功率密度和工作寿命等均获得显著提高。高热导率高性价比的多晶金刚石(PCD)与 GaN 基电子器件的异质集成已展现出优异的散热能力, 可显著提高器件的热管理性能。对于 AlGaIn/GaN HEMT 而言, 若想最大程度的受益于金刚石的高导热性能, 金刚石散热层应该被集成到尽可能靠近二维电子气沟道的位置, 这一方面可以通过用 PCD 替代现有衬底来实现, 另一方面可以通过在 GaN HEMT 沟道顶部以生长或键合方式集成 PCD 来实现; 尽管异质集成已经实现, 但其热学性能还知之甚少。为研究上述 GaN 与 PCD 异质结构的热学性能, 本文采用瞬态时域反射热谱等表征方法系统研究了 GaN HEMT 顶部生长和衬底替换的 PCD 的 TBR 及其热导率, 设计并实验对比了不同高导热界面缓冲层材料以及金刚石生长参数对其 TBR 和热导率的影响。在所得实验参数的基础上, 本文进一步采用有限元热学模拟的方法研究并探索了 GaN 与 PCD 不同方式异质集成结构的多指 HEMT 器件的热管理性能及其优化设计, 为进一步发挥 PCD 对 GaN 基电子器件的散热性能的材料生长设计和器件集成制备提供了重要指导[3-5]。

关键词: 第三代半导体; GaN; 时域反射热谱技术; 界面热阻; 薄膜热导率

参考文献:

- [1] Kuball, M., et al. *IEEE Trans Device Mater Reliab.* **2016**, **16**, 667.
- [2] Zhou, Y., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2023**, **122**, 082103.
- [3] Liang, J., et al., *Diam. Relat. Mater.*, **2019**, **93**: 187-192.
- [4] Zhou, Y., et al., *Appl. Phys. Lett.* **2017**, **111**, 041901.
- [5] Zhou, Y., et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, **9**, 34416-34422.

基于石墨烯介导下等离子激元增强光谱研究

张凡利¹, 易骏², 李剑锋^{2,*}

¹ 中国计量大学 光学与电子科技学院, 浙江省杭州市钱塘区学源街 258 号, 310018

² 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

等离子激元纳腔能够将特定光子限域在亚波长范围内,极大促进了纳米尺度上光与物质之间的相互作用¹。然而,实现对等离子激元的充分认识是增强光与物质之间相互作用的关键,当前等离子激元纳米光腔系统的精确调控使得系统阐明等离子激元模式仍面临诸多难题。近年来,基于分子尺的等离子体腔中存在强烈的非均匀光场,但非均匀近场和光场响应与远场光响应之间的相关性尚不明确。在此,利用石墨烯介导的银纳米立方体-金薄膜纳米腔的暗场散射光谱来揭示混合等离子激元模式近场不均匀介导下的远场演化。通过调控单层石墨烯在纳米光腔的位置,系统地阐明了混合腔等离子激元模式的空间依赖性,其空间分辨率可至2 nm。与近场相比,基于石墨烯的单分子层传感器位置相关的远场特性呈现出不同的演化趋势,表明微扰理论在超封闭等离子体腔中的失效²。与此同时,借助等离子激元纳米光腔的电磁场增强效应,实现对石墨烯表面荧光分子的激发电子辐射过程的调控³。

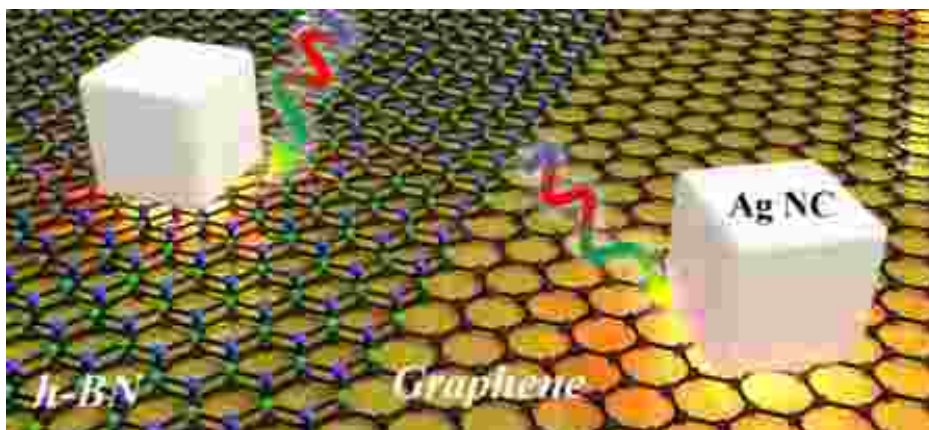


Fig. 1 The schematic of graphene-mediated plasmonic nanostructure

关键词: 等离子激元纳米光腔; 共振光谱; 空间分辨; 等离子激元增强光谱

参考文献:

- [1] Luo, Y., Chen, G., Zhang, Y., Zhang, L., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2019**, 122, 233901.
- [2] Zhang, F.-L., Yi, J., Lin, W., et al. *Nano Today*, **2022**, 44, 101464.
- [3] Jin, H., Wang, J.-Y., Lin, W., et al. *Nano Res.*, **2023**, 16(4), 5376-5382.

二维半导体荧光闪烁的空间关联性及其光学操纵

李华¹, 戴煜², 凌曦^{3,4,5}, 王行之^{6,*}, 徐伟高^{1,*}

¹ 南京大学化学化工学院, 中国江苏省南京市, 210023

² 南京大学匡亚明学院, 中国江苏省南京市, 210023

³ 波士顿大学化学学院, 美国马萨诸塞州波士顿市, 02215

⁴ 波士顿大学光子学中心, 美国马萨诸塞州波士顿市, 02215

⁵ 波士顿大学材料科学与工程部, 美国马萨诸塞州波士顿市, 02215

⁶ 厦门大学物理学院, 中国福建省厦门市, 361005

*Email: lihua22@nju.edu.cn

二维过渡金属硫族化合物 (TMDs) 及其异质结构具有丰富多样且高度可调的光物质相互作用过程, 这使其在光电、能源、信息等领域具有极大的应用潜力。热载流子的迁移特性是深入挖掘TMDs材料在光电转换和信息传输方面应用潜力的关键。本论文中, 我们在具有闪烁现象的二维双层TMDs异质结[1, 2]中发现了一种可跨越超长距离 (~50 μm) 传输的荧光关联性行为。利用空间离散多光束激发的荧光成像技术, 我们对二维异质结不同区域之间的长距离荧光关联性的开关与关联性强弱实现了按需调控。此外, 结合脉冲光的激发, 我们在二维TMDs单层材料中实现了可跨越近百微米传播的荧光关联性波动及其光学操纵。这种超长距离荧光关联性的特征与操纵在丰富了二维现象的同时, 也揭示了一种全新的光学信息传播技术, 二维半导体及其异质结的这一新特性再一次扩展了二维材料的多功能性, 为其作为“纠缠”二维发射体在信息加密与传输方面的应用开辟了全新的道路, 启发了新型按需调控光电信息器件的设计思路。

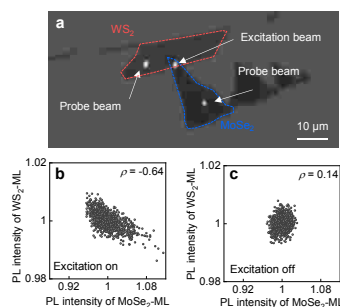


图1: 二维半导体异质结中空间关联的荧光闪烁

关键词: 二维半导体异质结; 荧光闪烁; 荧光空间关联性

参考文献:

- [1] Xu, W.; Xiong, Q. et al. *Nature* **2017**, 541, 62.
- [2] Li, H.; Xu, W. et al. *Nano Lett.*, **2021**, 21, 6773.

正反斯托克斯测温技术在激光加热金刚石压砧实验中的应用

赵旻旻, 吴彬彬, 刘静仪, 雷力*

四川大学原子与分子物理研究所, 四川成都, 610065

*Email: lei@scu.edu.cn

正反斯托克斯测温技术是通过物质正反斯托克斯拉曼散射信号强度比遵循玻尔兹曼关系进行原位测温的技术。常见的光谱辐射法、热电偶法等无法适用于高压环境的中低温区原位测温。现有的正反斯托克斯测温法相关研究中, 系统中影响测温结果的诸多因素未得到全面系统的分析, 且高压下可实现该技术的团队极少。

本工作在不同激发光源波长下引入校正因子(γ)对正反斯托克斯测温技术进行测温校正, 对 γ 的相关影响因素进行详细分析, 成功开发正反斯托克斯测温技术。研究团队将正反斯托克斯测温技术应用于激光加热金刚石对顶砧实验中, 展开了hBN声子非谐效应、固态氮高压熔化线等研究。通过正反斯托克斯测温法, 研究人员可以基于拉曼散射光谱同时获得压强、温度、拉曼振动特性等信息。

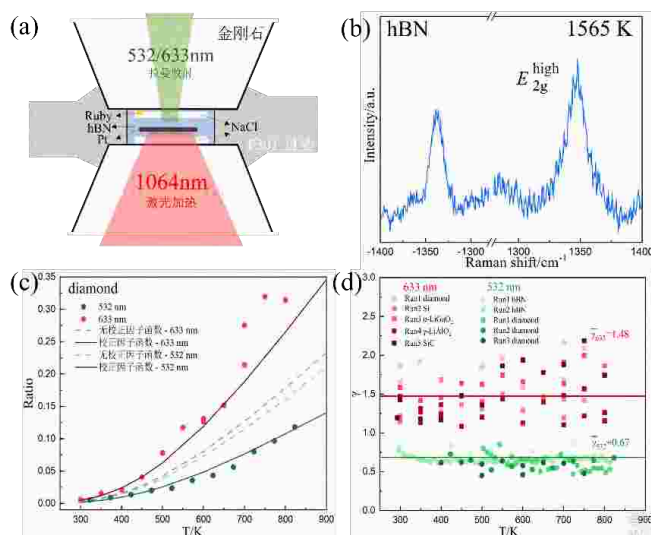


图1: 正反斯托克斯测温技术及校正因子影响因素研究

关键词: 正反斯托克斯拉曼光谱; 激光加热金刚石压砧实验; 温度测量; 非简谐效应

参考文献:

- [1] Fujimori H; Kakihana M; Ioku K; Goto S. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 937–9.
- [2] Nikitin, S P.; Manka, C.; Grun, J.; Bowles, J. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 033105.
- [3] Lin J-F; Santoro, M.; Struzhkin V V. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*.
- [4] Goncharov A F; Crowhurst J C.; Struzhkin V V; Hemley R J. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 095502.
- [5] Santoro, M; Gregoryanz, E.; Mao, H.; Hemley R J. *Solid State Commun.* **2007**, *144*, 225–9.
- [6] Chao-Ling D, Shan-Tao Z, Ming-Hui L, Zheng-Bin, G. *Chinese Phys.* **2006**, *15* 854–8
- [7] Fang, S.; Duan, S.; Wang, X.; Chen, S. *Nat. Photon.* **2023**, *17* 531–7
- [8] Zhao, M; Wu, B; Liu, J; Lei, L. *Chinese Phys. B.* **2023**

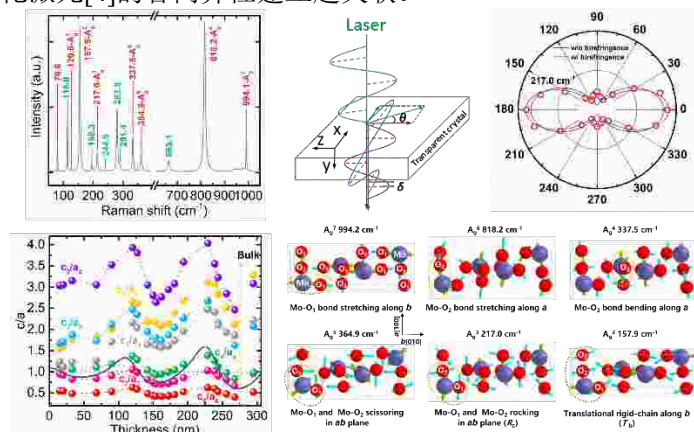
感谢国家自然科学基金 (NO. U2030107) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助 (No. 2020SCUNL107) 对本项目的支持。

面内各向异性范德华层状晶体的角分辨偏振拉曼光谱

邹波¹, 王晓楠¹, 魏亚东², 周岩³, 李伟奇², 孙华锐^{1,*}¹哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 微纳光电信息系统理论与技术工业和信息化部重点实验室, 深圳, 518055²哈尔滨工业大学物理学院, 哈尔滨, 150006³中国科学院半导体研究所, 超晶格国家重点实验室, 北京, 100083

*Email: huarui.sun@hit.edu.cn

面内各向异性的范德华层状晶体有独特的光学、电学、热学和力学性质, 关于这类材料的研究需要将面内的晶轴方向与各向异性的物理性质关联起来, 而角分辨偏振拉曼光谱技术被广泛用于晶轴判定[1]。然而, 角分辨偏振拉曼响应往往由于线二向色性、双折射、各向异性电声耦合、共振拉曼散射的共同存在而变得异常错综复杂[2,3]。该报告以窄带隙(吸收性)的黑磷与宽带隙(透明)的 α -MoO₃为例, 结合系统的实验测量与第一性原理计算阐释关于面内各向异性层状晶体复杂响应的物理机制, 探讨线二向色性、双折射等光学效应以及本征各向异性电声耦合、共振拉曼散射的影响。在此基础上, 我们提出一种仅采用角分辨偏振拉曼光谱、准确无争议地判定范德华层状材料面内晶轴取向的方法, 并将 α -MoO₃的拉曼响应与其声子极化激元[4]的各向异性建立起关联。

图1: α -MoO₃中双折射对角分辨偏振拉曼光谱响应的调制及其本征拉曼各向异性的物理起源关键词: 拉曼光谱; 黑磷; α -MoO₃; 各向异性

参考文献:

- [1] X. Ling, S. Huang, E. H. Hasdeo et al., Nano Lett. 16, (2016) 2260.
- [2] B. Zou, H. Sun et al., Nanoscale Horiz. 6, (2021) 809.
- [3] B. Zou, H. Sun et al., Small (2023) 2206932.
- [4] W. Ma, et al., Nature 562, (2018) 558.

基于双曲超材料的量子点自发辐射增强

张昊¹, 毛雨¹, 王俊俏^{1,*}

¹ 郑州大学物理与微电子学院, 河南郑州, 450001

*Email: junqiaowang@zzu.edu.cn

近年来, 双曲超材料以其特殊的光学特性为纳米光子学提供了新的机遇。这些超材料可用于操纵光波传输通道和自发辐射增强。本文设计了一种在可见光-近红外区域介电常数近零的双曲超材料基底。由于其具有双曲色散特性, 各向异性的色散特性可以支持高波矢模式, 高波矢模式的光子态密度极高, 从而增强体系的自发辐射效率。

结果表明, 该衬底的引入可以有效地增强量子点在相应光谱波段的自发辐射能力, 并且可以通过改变衬底的金属填充率灵活地控制辐射功率峰值在可见光和近红外光谱波段的位置。这项作为基于双曲超材料的量子点的自发辐射的增强和控制提供了一个新的视角。

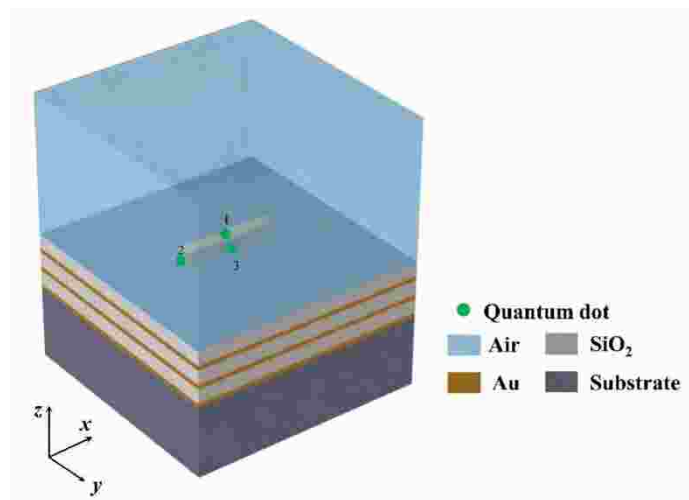


图1: 结构示意图

关键词: 自发辐射的增强; 双曲超材料; 近零介电常数

参考文献:

- [1] Luk T S, Campione S, Kim I, et al. Physical Review B, 2014, 90,085411
- [2] Wang J, Fan C, Ding P, et al. Optics Express, 2012, 20,14871-8
- [3] Zhong S, Ma Y, He S. Applied Physics Letters, 2014, 105,023504
- [4] Wang J, Fan C, He J, et al. Optics Express, 2013, 21,2236-44
- [5] He J, Ding P, Wang J, et al. Journal of Modern Optics, 2015, 62,1241-7

空间偏移拉曼光谱技术应用于层状复合材料结构研究

胡仪, 钟航, 陈骏, 邵涛, 刘新艾, 陈钧*

表面物理与化学重点实验室, 四川 江油, 621908

*Email: junchenspc@caep.cn

空间偏移拉曼光谱技术 (Spatially Offset Raman Spectroscopy, SORS) 拥有空间分辨探测能力, 可用于材料的纵向结构无损剖析^[1]。本研究运用逆向空间偏移拉曼光谱技术^[2] (Inverse-SORS) 对PTFE/PMMA、CeO₂/La₂O₃和MoS₂/CeO₂复合层状材料进行了结构解析研究。在自主研制的Inverse-SORS系统中, 采用锥透镜形成环形光束来激发产生拉曼信号, 并在环形光束中心收集信号, 可通过改变锥透镜与样品间的距离来调节样品上环形光束的大小, 即空间偏移量 (Δs)。图1A展示了运用Inverse-SORS技术对PTFE/PMMA材料测试得到的拉曼谱图, 谱图反映出随 Δs 的增加可以凸显出下层PMMA的特征拉曼信号; 图1B则是CeO₂/La₂O₃的Inverse-SORS谱图, 谱图以CeO₂在463 cm⁻¹处的特征峰进行归一化, 从谱图中可以看出, 相较于上层的CeO₂的信号, 随着 Δs 的增加, 下层La₂O₃信号占比先增加后减少; MoS₂/CeO₂层状材料的Inverse-SORS测试结果见图1C, 可见当 Δs 为0.60 mm时, 可以获得纯净的下层CeO₂的谱图。实验结果表明材料的结构特征可通过改变 Δs 来解析, 展示出了Inverse-SORS技术具有无损剖析层状复合材料结构的能力。此外, 为进一步研究SORS中的光子迁移现象, 我们运用蒙特卡洛方法模拟了激光光子和拉曼光子在介质中的迁移, 模拟结果表明, 上层和下层的相对拉曼强度随 Δs 的变化而变化, 能较好的与我们的Inverse-SORS实验中上、下层的相对拉曼强度变化趋势相吻合。

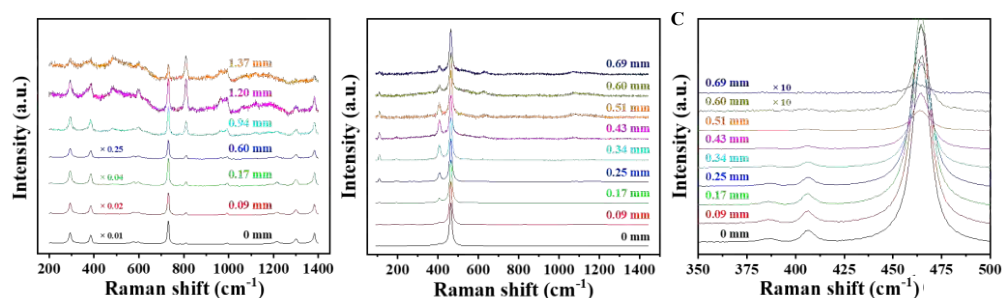


图1: 在不同空间偏移量下获得的Inverse-SORS谱图

关键词: 空间偏移拉曼光谱, 复合材料, 结构解析, 空间分辨

参考文献:

- [1] Matousek, P.; Clark, I. P.; Draper, E. R.; Morris, M. D.; Goodship, A. E.; Everall, N.; Towrie, M.; Finney, W. F.; Parker, A. W. *Appl. Spectrosc.* **2005**, *59*, 393.
 [2] Matousek, P. *Appl. Spectrosc.* **2006**, *60*, 1341.

Laser-induced hole coherence and spatial self-phase modulation in anisotropic 3D Weyl semimetal TaAs

Y. X. Huang,^{1,2} Hui Zhao,^{1,2} Z. L. Li,^{1,2} L. L. Hu,¹ Y. L. Wu,¹ F. Sun,¹ S. Meng,^{1,2,3} and

Jimin Zhao^{1,2,3,*}

¹ *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

² *School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

³ *Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan, Guangdong 523808, China*

E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

Laser-induced electron coherence has been fascinating in manipulating quantum materials. Recently, it has been shown that laser-induced electron coherence in two-dimensional (2D) materials can lead to a third-order nonlinear optical response spatial self-phase modulation (SSPM), based on which novel all-optical switching scheme has been innovated. However, so far such investigations are mainly on *electron* coherence, whereby laser-induced *hole* coherence is rarely explored. Here, we report on the observation of optical Kerr effect in three-dimensional (3D) Weyl semimetal TaAs flakes. Nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ is obtained, exhibiting a surprisingly high value (with $\chi_{\text{one-layer}}^{(3)} = 9.9 \times 10^{-9}$ e.s.u. or 1.4×10^{-16} m²/V² at 532 nm), which cannot be explained by the conventional electron mobility, but can be well understood by TaAs's unique high anisotropic hole mobility. The Wind Chime Model and the $\chi^{(3)}$ -carrier mobility correlation can well explain the results, suggesting the crucial role of laser-induced non-local *ac* hole coherence. Our finding extends the understanding of SSPM from 2D to 3D quantum materials with anisotropic carrier mobility, and from electron coherence to hole coherence.

Keywords: spatial self-phase modulation, laser-induced coherence, nonlinear optics, Weyl semimetal

Reference:

- [1] Y. X. Huang, Hui Zhao, Z. L. Li, L. L. Hu, Y. L. Wu, F. Sun, S. Meng, and Jimin Zhao*, *Laser-induced hole coherence and spatial self-phase modulation in anisotropic 3D Weyl semimetal TaAs*, Adv. Mater. **35**, 2208362 (2023).

原位显微拉曼光谱研究二维材料界面力学行为

Interface mechanics of 2D materials based on in situ tensile-Raman spectroscopy

刘璐琪

国家纳米科学中心

北京市海淀区中关村北一条 11 号, 100190

二维材料如石墨烯等具有优异力、电、热等物性, 在新型电子器件、催化、能源、复合材料等领域有着广泛的应用前景。二维材料原子级厚度以及弱范德华作用力的特征使其表界面效应影响显著。我们以石墨烯为典型示例, 发展了基于显微拉曼光谱下的原位变形技术, 通过原位监测特征拉曼峰随应变响应, 揭示石墨烯与衬底间界面剪切变形过程及界面可能的失效模式, 结合力学分析模型实现了石墨烯与柔性、刚性衬底界面剪切强度、双层石墨烯层间剪切应力的实验测量。在此基础上通过化学功能化改性石墨烯与聚合物间界面作用力方式, 提高了两相界面剪切强度, 充分发挥石墨烯在基体中的增强作用。进一步我们从实验角度证实化学功能化将协同影响界面剪切强度和石墨烯杨氏模量, 两者之间的竞争机制使化学功能化程度的优化成为必然。我们研究成果不仅为通过化学手段改性石墨烯增强聚合物复合材料力学性能提供了直接的指导依据, 同时也为二维材料微纳米电子器件服役过程中界面变形对性能影响提供了新的证据。

关键词: 二维材料, 范德华界面, 变形, 拉曼光谱

参考文献:

- [1] Yuanyuan Cui, Guorui Wang, Wenxiang Wang, Xuwei Cui, Wenlong Dong, Congying Wang, Meihua Jin, TaoHe, Zhong Zhang*, Luqi Liu*, Trade-off between interface stiffening and Young's modulus weakening in graphene/PMMA nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 2022, 225, 7, 109483.
- [2] Zhaohe Dai, Yuan Hou, Daniel A. Sanchez, Guorui Wang, Christopher J. Brennan, Zhong Zhang, Luqi Liu,*, Nanshu Lu,*, Interface-Governed Deformation of Nanobubbles and Nanotents Formed by Two-Dimensional Materials. *Phys. Rev. Lett.* 2018, 121, 266101.
- [3] Guorui Wang, Xiaoli Li, Yanlei Wang, Zhiyue Zheng, Zhaohe Dai, Xiaoying Qi, Luqi Liu,*, Zhihai Cheng, Zhiping Xu, PingHeng Tan,*, Zhong Zhang*, Interlayer Coupling Behaviors of Boron Doped Multilayer Graphene, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 26034-26043.
- [4] Guorui Wang, Zhaohe Dai, Yanlei Wang, PingHeng Tan, Luqi Liu,*, Zhiping Xu,*, Yueguang Wei, Rui Huang, Zhong Zhang*, Measuring Interlayer Shear Stress in Bilayer Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 2017, 119, 036101.
- [5] Guorui Wang, Zhaohe Dai, Luqi Liu*, Hai Hu, Qing Dai, Zhong Zhang*, Tuning the Interfacial Mechanical Behaviors of Monolayer Graphene/PMMA Nanocomposites, *ACS Applied Material & Interface*, 2016, 8, 22554-22562

基于峰值力扫描的原位电化学纳米红外光谱显微镜

王海龙^{1,2*}, 廖晓丽², 郭传澄², 毛秉伟², 易骏^{1,2},任斌^{1,2}, 田中群^{1,2*}¹福建省能源材料科学与技术创新实验室 (IKKEM), 厦门, 361102²固体表面物理化学国家重点实验室, iChEM, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

*Email: wanghl@xmu.edu.cn; zqtian@xmu.edu.cn

固/液界面微观结构的纳米尺度成像对理解化学和生物反应过程中的物质转变和能量传递至关重要。但适用于不同材质固/液界面的表征技术, 特别是同时获得纳米空间分辨和分子指纹信息的探测仍充满挑战[1,2]。本研究中, 我们报道了一种基于峰值力扫描的原位电化学纳米红外光谱显微镜(EC-nanoIR)。EC-nanoIR借助在线解调算法在纳米尺度上逐像素解调力曲线, 同步获得固/液界面中红外QCL激光束聚焦区的纳米尺度的形貌、力学和分子指纹信息。特殊设计的底部激发液体池为系统测量提供稳定的电化学原位测量环境, 贵金属探针借助避雷针效应将聚焦的红外光进一步耦合到针尖尖端, 形成限域光电场, 进而实现超高空间分辨率和超高灵敏度的振动信息成像。采用EC-nanoIR系统我们对单层分子水平的样品实现了优于5 nm空间分辨率的振动信息成像, 无论衬底是金属、半导体还是绝缘材质。首次在液/固界面电化学原位环境下同步获得形貌、力学和红外化学多模态成像。以典型的苯胺电聚合为例, 成功在纳米尺度上原位监测聚苯胺生长成早期岛状结构中醌式组份的空间分布和演化, 原位揭示聚苯胺薄膜的电化学质子掺杂和脱掺杂过程[3-5]。我们期待这项纳米尺度超灵敏、多模态、材料普适性高的EC-nanoIR为分子尺度理解固/液界面现象和机制开辟新的途径。该工作由国家自然科学基金21727807和21904112资助完成。

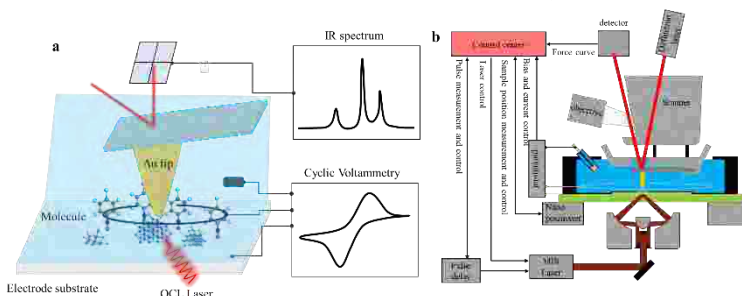


图1: (a) 基于峰值力轻敲原子力显微镜EC-nanoIR的工作原理和关键功能。(b) EC-nanoIR系统的多模态检测示意图。

关键词: 固/液界面; EC-nanoIR; 峰值力扫描原子力显微镜

参考文献:

- [1] 125 QUESTIONS: EXPLORATION AND DISCOVERY. *Science*, **2021**, 309.
- [2] S.-C. Huang, B. Ren, et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2021**, 72: 213–234.
- [3] https://zqtian.xmu.edu.cn/RESEARCH/NanoIR_EN.htm
- [4] H.-L. Wang, J. Yi, Z.-Q. Tian, PCT, Appl. NO. PCT/CN2022/114758, Appl. date, 2022-8-25.
- [5] H.-L. Wang, Z.-Q. Tian, et al., PCT, Appl. NO. PCT/CN2021/108972, Appl. date, 2021-7-28.

Reshaping Plasmon Mode and Highly-Efficient Single-Exciton Strong Coupling Realized

李威¹, 刘仁明^{2,*}, 王雪华^{1,*}

¹ 中山大学, 广东广州, 510006

² 河南大学, 河南开封, 475004

*Email: wangxueh@mail.sysu.edu.cn

Localized plasmon modes (LPMs) in metal nanostructures have been a central subject of nano-photonics due to their ability to manipulate light beyond the optical diffraction limit. Nevertheless, the large intrinsic dissipations of LPMs have severely hindered their applications, so the on-demand control of the LSPR modes is highly desired and remains open yet. **Here, we experimentally and theoretically demonstrate that the plasmon mode supported by a metal nanoparticle can be effectively engineered by interacting with constructive or destructive modes supported by film interference, reducing its LPM's dissipation linewidth significantly.** Simultaneously, the scattering intensity is remarkably enhanced, in vast favor of measuring weak signals from small nanoparticles. Furthermore, the equivalent polarizability model of reshaping the LSPR modes by the film interference is present to well understand the experimental observations. In addition, the single-exciton strong coupling with LPM at room temperature is highly desirable for exploiting quantum technology. However, its realization has been a very low probability event due to the harsh critical conditions, severely compromising its application. Here, we present a highly-efficient approach for achieving such a strong coupling by reducing the critical interaction-strength at the exceptional point based upon the damping inhibition and match of the coupled system, instead of enhancing the coupling strength to overcome the system's large damping. Experimentally, we compress the LPM's damping linewidth from ~ 45 nm to ~ 14 nm using a leaky Fabry-Perot cavity, a good match to the excitonic linewidth of ~ 10 nm. It dramatically relaxes the harsh requirement in mode volume by more than an order of magnitude and allows the maximum direction angle of the exciton dipole relative to the mode field up to $\sim 71.9^\circ$, significantly improving the success rate of achieving the single-exciton strong coupling with LPM from $\sim 1\%$ to $\sim 80\%$. Our work may pave the way toward low-loss plasmonic photonics and its practical applications.

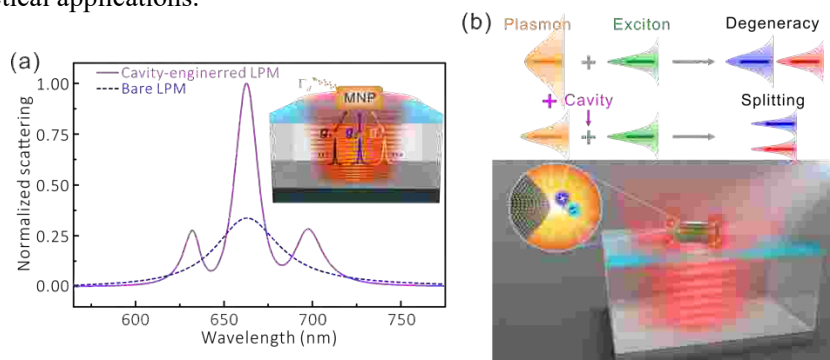


图1: (a) Normalized scattering spectrum of a metal nanoparticle (MNP) located in the microcavity-engineered electromagnetic environment. Schematics of a microcavity-engineered MNP strong coupled with an exciton.

关键词: plasmon; reshaping; suppress dissipations; single-exciton; strong coupling

参考文献:

[1] Li, W.; Liu, R.; Li, J.; Wang, X. *Phys. Rev. Lett.* **2023**, 130, 143601.

共振拉曼光谱的高效模拟计算

黄建啟^{1,*}¹ 中国科学院金属研究所, 沈阳市沈河区文化路 72 号, 110016*Email: [jqhuang16b@imr.ac.cn](mailto:jquhuang16b@imr.ac.cn)

随着拉曼表征技术在新材料和新物性方面的广泛应用,对实验拉曼光谱进行理论解释和分析变得愈来愈重要。然而,目前尚不存在一款可以进行共振拉曼计算的软件,拉曼光谱的理论计算严重滞后于实验测量。为此,我们开发了一套共振拉曼光谱的模拟计算及数据分析代码,能够准确高效地复现实验中测得的拉曼光谱,包括单共振拉曼和双共振拉曼光谱,同时结合计算数据可以对拉曼峰的振动模式、拉曼散射的微观过程以及其他相关的性质进行定量研究。

此共振拉曼代码基于第一性原理计算,因此普适各种体系。图1为计算代码流程图。为了保证计算拉曼的准确性,电光耦合矩阵元和电声耦合矩阵元需要在布里渊区密集取点。单纯利用第一性原理无法完成如此庞大的计算量。因此,我们将平面波基矢转化为瓦尼尔函数基矢,采用瓦尼尔插值的方法得到任意密度的耦合矩阵元。得到拉曼张量之后,可计算不同入射激光能、任意偏振光几何配置下的拉曼散射强度。为提高计算效率,我们将代码结构进行了针对性的优化,可以达到多核的并行线性加速。例如对于单层h-BN体系的双共振拉曼计算,当在布里渊区中均匀取点 100×100 时,利用双节点72核并行用时只需3.5h。

此共振拉曼代码在二维材料的手性拉曼^[1]、反常的拉曼选择定则^[2]、双共振拉曼峰的指认和色散^[3]等一系列计算应用中得到了与实验一致的结果,并结合计算数据对其背后的物理机制进行了阐释,发现了拉曼散射过程中的量子干涉效应以及由于声子参与导致的赝角动量守恒。此代码兼顾准确与高效的优点,普适性和稳定性较强,结合实验拉曼测量可以应用在更多新材料的探索和新物性的研究中。

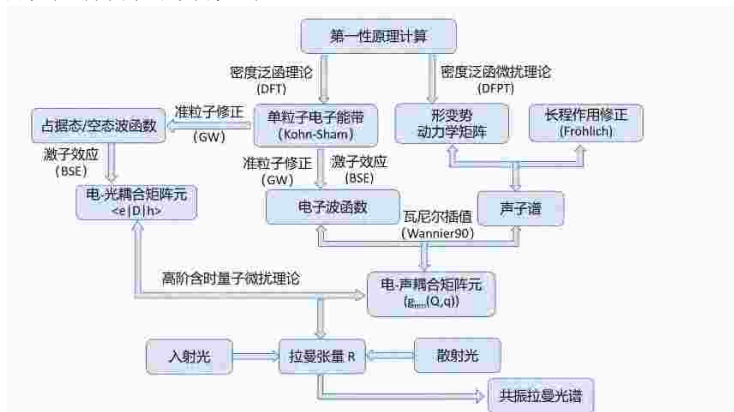


图1: 共振拉曼光谱模拟计算流程图

关键词: 共振拉曼光谱; 第一性原理计算; 瓦尼尔函数; 高效并行计算

参考文献:

- [1] Zhang, S.; Huang, J.; Yu, Y.; Wang, S.; Yang, T.; Zhang, Z.; Tong, L.; Zhang, J. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1254.
- [2] Huang, J.; Liu, Z.; Yang, T.; Zhang, Z. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *102*, 132-136.
- [3] Huang, J.; Guo, H.; Zhou, L.; Zhang, S.; Tong, L.; Saito, R.; Yang, T.; Zhang, Z. *Phys. Rev. B.* **2022**, *105*, 235401.

基于相干矩阵-琼斯矩阵偏振拉曼模型的应力定量分析

何赛赛¹, 韩博文¹, 常颖¹, 仇巍^{1,*}¹天津大学机械工程学院力学系, 天津市现代工程力学重点实验室, 天津市, 300354

*Email: Qiuwei@tju.edu.cn

拉曼光谱凭借自身优势在应力定量分析方面得到了广泛应用, 其中偏振拉曼光谱对于实现应力分量的解耦表征具有重要意义。然而现有偏振拉曼模型是基于琼斯矢量-琼斯矩阵法建立的理想模型, 仅能描述完全偏振光。实际上拉曼测量过程中由于非理想光学元件退偏、吸收等因素的干扰, 导致拉曼光路中的光线不再是完全偏振光, 进而使得现有偏振拉曼模型结果与实验测量结果之间存在一定差距, 无法准确描述拉曼频移与应力的关系。本文基于相干矩阵-琼斯矩阵建立偏振拉曼模型, 可实现对完全偏振光和部分偏振光的描述, 突破了现有偏振拉曼模型只能描述完全偏振光的局限。在此模型的基础上, 针对二向色片+Edge片式拉曼光路中各关键光学元件进行标定实验, 量化了反射镜、半波片、高数值孔径显微物镜、二向色片、偏振片、Edge片和耦合镜头各自及依照光路序列的组合对拉曼结果的影响程度, 实现了基于相干矩阵-琼斯矩阵偏振拉曼模型的应力定量分析, 为偏振拉曼光谱的应力精准表征提供了理论依据。

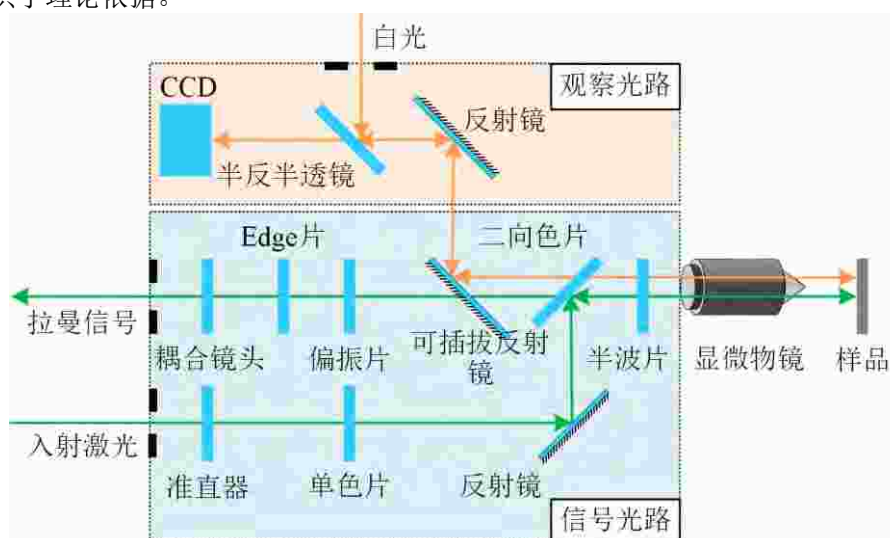


图1: 本团队自主研制的二向色片+Edge片式拉曼光路示意图

关键词: 偏振拉曼光谱; 偏振拉曼模型; 相干矩阵; 非理想光学元件

参考文献:

- [1] Chang, Y.; He, S.; Sun, M.; Xiao, A.; Zhao, J.; Ma, L.; Qiu, W. *Journal of Spectroscopy*. **2021**, 2860007.
- [2] Zhang, H.; Li, Y.; Yan, C.; Zhang, J. *Optics Express*. **2017**, 25, 26973-26986.
- [3] 柴俊杰, 孟田, 常颖, 程翠丽, 仇巍. *实验力学*, **2019**, 34, 554-562.

稀土掺杂卤化物钙钛矿及应用研究

潘根才¹, 毛艳丽^{1,*}

¹ 物理与电子学院, 河南大学, 河南开封, 475000

*Email: ylmiao@henu.edu.cn

全无机卤化物钙钛矿材料具有多样的化学式、柔性的晶格结构、可调的电子结构等, 展现出独特的光电特性, 如大的吸收截面、好的缺陷容忍性和长的载流子扩散半径。使得它们在照明、显示、光电探测和防伪等领域有广泛的应用。然而, 具有代表性的无机铅卤化物钙钛矿 (ABX_3 , 其中A和B是阳离子, X是卤素离子), 遇水、氧和热稳定性较差, 以及铅的毒性等, 严重限制了其商业化进程。另外, 化学式为 $A_2B^{I}B^{II}X_6$ 的无毒双钙钛矿, 带隙比较大、荧光效率普遍较低。面对无机金属卤化物钙钛矿材料的这些问题, 离子掺杂和构建复合结构被认为是对其光电性质调控的有效手段。离子掺杂, 可以产生多模式、多波长的激发和荧光发射。这种独特的光学特性为设计和调控具有特定性质的发光材料提供了良好基础。基于此, 我们以稀土离子调控全无机卤化物钙钛矿为研究对象, 以改善钙钛矿稳定性、发光效率和拓展其功能性为目的展开了系列性工作。

关键词: 稀土; 金属卤化物; 光谱调控

参考文献:

- [1] Ji F, Huang Y, Wang F, et al., *Advanced Functional Materials*, 2020, 30:2005521.
- [2] Gencai Pan, Xue Bai,* Hongwei Song* et al., *Nano Lett.* 2017, 17, 8005–8011.

剪切高压与超高压下石墨的结构转变研究

董家君¹, 姚震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, 长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: dongjj@jlu.edu.cn

石墨在高压下的结构转变一直是碳材料高压研究中的重要研究课题。本工作利用拉曼光谱等高压原位实验技术结合理论计算, 对石墨在剪切高压、超高压等复杂压力环境下的结构转变进行了研究。首先, 设计了一种可以对石墨施加剪切应力的单轴高压实验, 实验结果表明室温高压石墨在单轴高压诱导的剪切应力作用下, 转变为超强 sp^3 碳结构 (在压腔压力为 52 GPa 时, 屈服强度可达 150 GPa), 有趣的是, 卸压后高压下 sp^3 碳结构转化为金刚石和石墨的混合物。随后, 为探索剪切应力对于石墨结构转变的影响, 将石墨在静水压条件下压缩至 108 GPa, 结合高压原位拉曼光谱发现表明石墨在准静水压环境下并不会发生明显的成键变化, 可见剪切应力环境对于促进高压下石墨向 sp^3 结构转变具有重要作用。进一步, 通过分子动力学对石墨在剪切高压的转变进行模拟, 发现石墨在高压剪切应力作用下, 会转变成多种“层状金刚石”或全 sp^3 的亚稳碳结构, 在卸压过程中这些碳结构又可转变为金刚石或者石墨结构, 与实验结果一致, 获得了室温剪切高压下石墨结构相变的物理图像。本工作, 发现了静水压环境对于石墨高压下结构转变的重要影响, 揭示了剪切应力对石墨在高压下成键变化的重要促进作用, 首次给出了剪切诱导石墨向金刚石转变的微观机制, 提出了一个金刚石形成的新机制, 解决了长期以来室温高压下石墨向金刚石转变的科学难题。

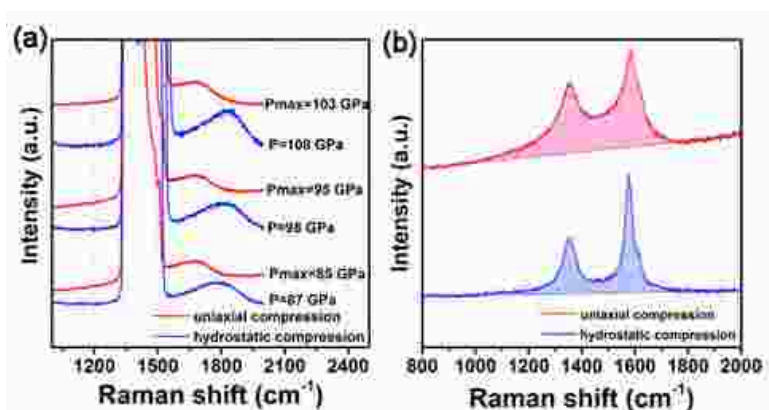


图1: 准静水压与单轴高压下石墨样品的高压原位拉曼光谱对比(a)和卸压拉曼光谱对比(b)

关键词: 石墨; 高压; 拉曼光谱; 剪切应力; 金刚石

参考文献:

- [1] Dong, J.; Yao, Z.n; Yao, M.; Li, R.; Hu, K.; Zhu, L.; Wang, Y.; Sun, H.; Sundqvist, B.; Yang, K.; Liu, B. Phys. Rev. Lett. **2020**, 124, 065701

等离子激元手性纳米结构光热效应研究

康博雯, 张正龙*, 郑海荣*

物理学与信息技术学院, 陕西师范大学, 西安市, 710062, 中国

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

等离子激元弛豫产生的热电子和热效应在分子催化、结构生长和晶体转变等方面具有重要应用, 利用手性纳米结构可以实现手性光化学与光催化。传统的手性光催化是通过控制手性结构的整体尺寸、形状或材料性质来调节, 这里我们发现在同一手性结构的区域, 光热效应有显著差异, 为提高手性分子检测和催化的精度提供支持。利用 L 型手性银纳米结构, 研究同一结构上光热温度和热电子产率的空间分布, 结果表明热电子产率和热效应均具有手性分布特性。通过对等离子激元热电子和金属带间跃迁效应的研究, 发现等离子激元热电子效应比带间跃迁产生的热电子更有利于光热催化效应。本研究对更高精度的光化学、手性识别以及手性晶体生长具有重要意义, 为单分子手性催化及其超快过程的研究提供参考。

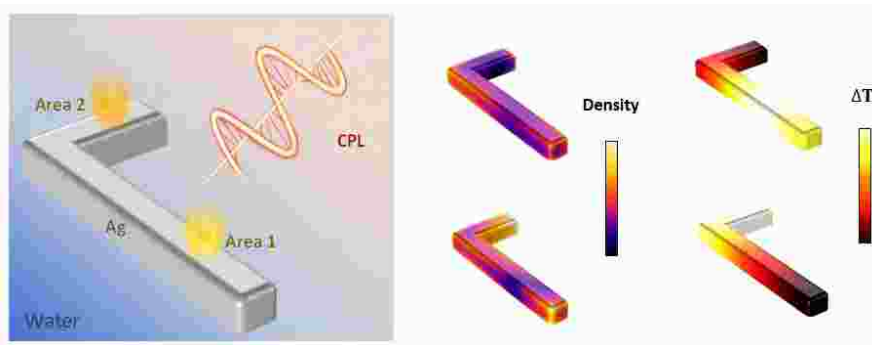


图1: 手性纳米结构诱导热电子和热效应

关键词: 表面等离子激元, 光催化, 手性, 光热效应, 热电子

参考文献:

- [1] Kang, B.; Zhang, T.; Yan, L.; Gou, C.; Jiang, Z.; Ji, M.; Chen, L.; Zhang, Z.; Zheng, H.; Xu, H. *Nanophotonics*. **2022**, *11*(6): 11951202.
- [2] Zhang, Z.; Zhang, C.; Zheng, H.; Xu, H. *Acc Chem Res*. **2019**, *52* (9), 2506-2515.
- [2] Zhang, C.; Lu, J.; Jin, N.; Dong, L.; Fu, Z.; Zhang, Z.; Zheng, H., *Small*. **2019**, *15*, 1901286.

限域增强拉曼光谱

方吉祥*, 张瑞元, 李铃薇, 郭雨, 史亚飞

西安交通大学生命学院, 生物医学信息工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn

SERS 过程涉及光、分子和纳米结构之间复杂的三体耦合作用。1928 年, C.V. Raman 在研究光与分子相互作用时发现了拉曼散射效应¹。随后 Van Duyne, Creighton 和 Albrecht 的研究进一步阐明了这种由光-纳米结构相互作用(即表面等离激元)引起的“电磁场作用”机制, 并在 1979 年将其命名为表面增强拉曼散射(SERS)², 这种 SERS 技术需要使分子吸附到等离激元“热点”附近, 通过电磁场增强机制对分子拉曼信号进行近场增强, 实现低浓度分子的高灵敏检测(图 1a)。1997 年, Nie 和 Kneipp 等人使用 NaCl 活化 Ag NPs 获得了具有 $\sim 10^{14}$ - 10^{15} 量级巨大增强因子的单分子 SERS(SM-SERS)检测^{3,4}(图 1b), 重新点燃了科学界的广泛兴趣。与早期 SERS 概念中的裸露的贵金属表面相比, 卤化物离子活化的表面确实提高了 SERS 的灵敏度, 并且显示出 SM-SERS 的特性。然而, 至今为止, 在实际应用和商业化的过程中, SM-SERS 的超低检测限优势并没有在各种分子和真实样品中得到充分发挥, 这表明仅依靠电磁场增强机制和纳米结构的调控很难解决目前 SM-SERS 检测的瓶颈问题。

基于对早期 SERS 和 SM-SERS 研究的深入理解, 我们建议对分子-纳米结构相互作用相关机制进行深入研究, 获得不同分子体系与等离激元纳米结构表面相互作用的基本规律, 理解分子在热点处的吸附-解吸附行为。本工作中, 我们提出了一种限域增强拉曼光谱(CERS)新概念。在 SERS 检测的操作中, 在银、金甚至其他纳米材料的表面原位构建一个封装活化壳(图 1c)。该封装活化壳可以将分子锚定并限域在等离激元纳米粒子的表面, 避免了分子在热点处解吸附, 从而消除 SM-SERS 时间分辨光谱的闪烁信号行为。本工作是首次在金胶体纳米粒子体系中实现对分析物的超灵敏度、高稳定性和高信号重复性的单分子检测。此外, 在实际应用中, 我们可以设计具有不同成分的封装壳层, 使该策略适用于包括生物医学诊断、催化反应机制研究等多种分子系统的 SERS 检测。

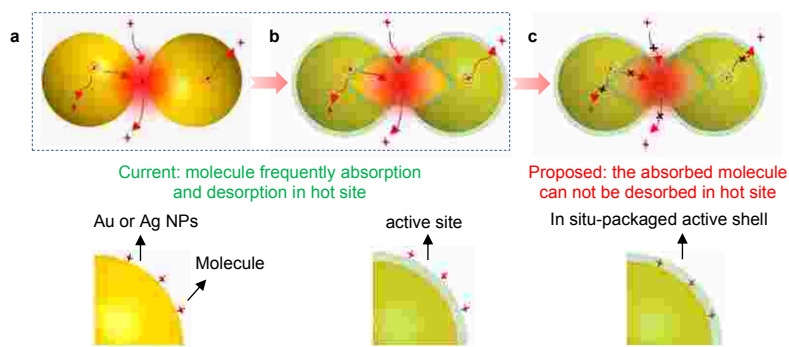


图1: (a) SERS的传统概念, (b) 1997年, SM-SERS中活性位点概念, (c) 本工作所提出的限域增强拉曼光谱概念

关键词: 单分子SERS; 限域增强拉曼光谱; 原位封装层; 时间分辨光谱

参考文献:

- [1] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *121*, 501-502.
- [2] Alen, C. S.; Van Duyne, R. P. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 455-459.
- [3] Kneipp, K.; Yang, W.; Kneipp, H.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
- [4] Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102-1106.

基于 TERS 的二维高分子单层纳米化学成像

邵锋^{1,2*}

¹ 南京工业大学, 江苏省南京市江北新区浦珠南路 30 号, 211816

² 苏州实验室, 江苏省苏州市苏州工业园区若水路 388 号, 215123

*Email: feng.shao@njtech.edu.cn

二维高分子 (2DPs) 单层是具有规则骨架结构的新型二维有机材料, 其内部由平面单元周期性重复排列而成, 可以通过选择构建单元对其结构进行可控设计和精确调控。由于二维高分子单层具有独特的结构可裁剪性和功能可调控性, 因此在膜分离、催化、传感、光电器件等领域显示了巨大的应用前景。

精准表征二维高分子单层的化学结构是个极大的技术挑战, 这主要是因为: (1) 二维高分子单层只有亚纳米级别的厚度和极少量的物质, 常用的质谱 (MS)、色谱 (CG) 和核磁 (NMR) 技术不具备这样的灵敏度; (2) 常用的显微镜技术中, 透射 (TEM) 的高能电子束极易将分子单层损坏, 而超真空/超低温原子力 (AFM) 和扫描隧道 (STM) 可以提供超高空间分辨率的结构信息, 却无法提供其内部的特异性化学信息; (3) 常用的光谱技术 (如红外 (IR)、光电子能谱 (XPS)、拉曼 (Raman)、荧光 (Fluorescence)) 可以获得分子单层的特异性化学信息, 却受限于光学衍射极限而无法提供较高的空间分辨率。

我们通过Langmuir-Blodgett技术, 在水/气界面上获得了2DPs单层。利用TERS具有的超高特异性 (指纹图谱)、灵敏度 (分子水平) 和空间分辨率 (纳米尺度) 的特性, 结合理论密度泛函理论 (DFT) 计算, 我们实现了2DPs单层的化学结构信息定位、定性、定量的分析, 获得了其内部的末端基团、化学键、分子取向与纳米缺陷等重要结构信息 (<10 nm 空间分辨率), 观测了特定条件下的化学键可逆变化。

关键词: 二维高分子; 分子单层; 针尖增强拉曼光谱; 纳米化学成像

参考文献:

- [1] Shao, F.*; Wong, J. K.; Low, Q. H.; Iannuzzi, M.; Li, J.*; Lan, J.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2022**, 119 (29), e2118166119..
- [2] Shao, F.*; Wang, W.; Yang, W.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Lan, J.*; Dieter Schlüter, A.; Zenobi, R.*, *Nat. Commun.*, **2021**, 12 (1), 4557.
- [3] Shao, F.; Dai, W.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Schlüter, A. D.; Zenobi, R.*, *ACS Nano* **2018**, 12 (5), 5021-5029.
- [4] Shao, F.; Müller, V.; Zhang, Y.; Schlüter, A. D.; Zenobi, R.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56 (32), 9361-9366.

表面增强拉曼散射关键科学问题的等离激元阵列解决方案 及应用

郝祺*

东南大学物理学院，南京江宁东南大学九龙湖校区，211189

*Email: qihao@seu.edu.cn

表面增强拉曼散射(SERS)，能够放大吸附在金属表面的分子拉曼散射信号，是一种具有化学识别性、超高灵敏度的分子传感技术。然而，SERS技术仍存在缺陷，目前更多作为实验室的研究工具，而较难以进入实际的应用。针对这些问题，本报告将基于等离激元阵列技术方法给出对应的研究方案及解决方式，为克服SERS的关键科学问题提供一套可行的方案方法。

本报告将报道和介绍利用多孔阳极氧化铝(AAO)来制备等离激元纳米阵列的方法。这种方法具有如下优势：1) 颗粒密度极高，样品尺寸可达厘米级，为研究提供了方便；2) 不受基底材料的限制，可以使用石英等透明基底；3) 材料种类不受限制，可以制备Au、Ag、SiO₂等不同的纳米阵列；4) 纳米颗粒表面没有活性剂等化学物质，可以给出清晰准确的Raman信号。我们将基于这种方法，制备单颗粒(monomer)阵列，高灵敏度二聚体(dimer)阵列，以及功能化三聚体(trimer)阵列的方法，从而实现热点的有效构筑和分子的选择性吸附，并针对上述SERS关键科学问题进行具体讨论。此外，将进一步利用纳米阵列研究SERS中的电荷转移机理与增强机制等基础科学问题。

关键词：表面增强拉曼散射；多孔阳极氧化铝；等离激元；纳米阵列

参考文献

- [1] X. Tang, X. Fan, J. Zhou, S. Wang, M. Li, X. Hou, K. Jiang, Z. Ni, B. Zhao*, **Qi Hao***, and T. Qiu*, **Nano Lett.** DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c01810 (2023)
- [2] M. Li, Y. Wei, X. Fan, G. Li, X. Tang, W. Xia, **Q. Hao***, and T. Qiu*, **JACS Au** 3, 468-475 (2023).
- [3] Y. Wei#, **Q. Hao***#, X. Fan, M. Li, L. Yao, G. Li, X. Zhao, H. Huang and T. Qiu, **ACS. Appl. Mater. Interfaces** 14, 54320 (2022).
- [4] X. Tang, X. Fan, L. Yao, G. Li, M. Li, X. Zhao, **Q. Hao*** and T. Qiu, **J. Phys. Chem. Lett.** 13, 7816 (2022).
- [5] **Q. Hao**, Z. Peng, J. Wang, X. Fan, G. Li, X. Zhao, L. Ma, T. Qiu*, O. G. Schmidt, **Anal. Chem.** 94, 1046 (2022)

单分子水平的定量 SERS 检测

李志鹏^{1,*}, 张浩², 杨龙坤¹首都师范大学, 纳米光电子学北京市市重点实验室

*Email: zpli@cnu.edu.cn

表面增强拉曼光谱 (SERS) 可以在纳米及亚纳米空间尺度上实现超灵敏/超痕量物质结构信息的检测, 对生物检测、电化学、催化、环境检测和传感等方面具有重大的应用价值 [1]。SERS 具有高灵敏度、“指纹”识别等优点, 在分子结构信息提取方面具有无可替代的作用。推动其进一步向量化检测手段发展, 以生物检测、环境检测等领域意义重大。然而, SERS 涉及到纳米结构-分子-光的相互作用, 其物理过程和物理机制给量化带来了极大的困难。为了解决 SERS 量化过程中的诸多问题, 人们在纳米结构的可控构造; 提高基底的均匀性和“热点”分布密度; 引导分子吸附等方面做出了大量工作, 使 SERS 定量检测取得了一定进展 [2]。

然而当被检测物的浓度进一步降低到小于 nM 乃至到 pM (10^{-12} M) 的超灵敏检测范围, SERS 信号的一致性不可避免的进一步变差。当被检测物浓度再进一步降低到 pM-fM, SERS 进入到单分子光谱测量区间。单分子光谱涨落特性使光谱强度不再随浓度变化而变化 [3]。因此, 被检测物浓度低到 pM-fM 时, 基于强度测量的定量方案失去了必要的物理基础。针对以上超灵敏/单分子水平定量 SERS 遇到的物理瓶颈, 亟需寻找在极低浓度下仍具有浓度响应性的可观测物理量。我们将强度分布特征/单分子成功率作为观测物理量, 为超灵敏 SERS 定量检测提供新的物理原理。基于泊松统计分布, 建立单分子成功率与分子数的关系模型, 发现成功率在极低浓度下仍然具有很好的响应, 实现了 1 fM 浓度单分子量级定量检测 [4]。

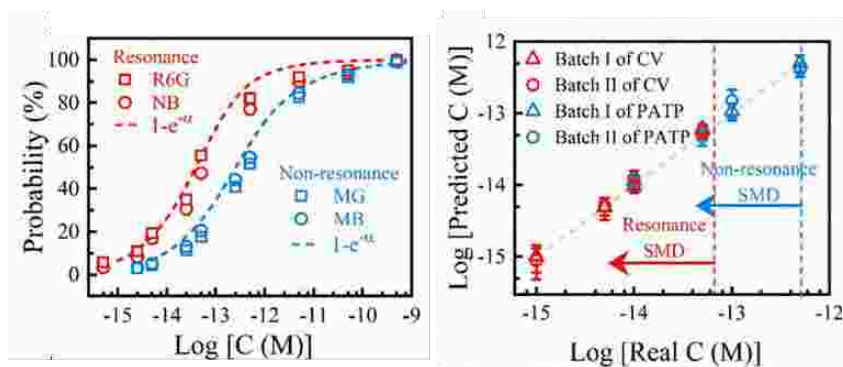


图1: 左: SERS成功率与浓度的关系; 右: 单分子定量SERS。

关键词: SM-SERS; 表面等离激元; 单分子光谱定量检测

参考文献:

- [1] Xu, H. X., Bjerneld, J., Käll, M., Börjesson, L. Phys. Rev. Lett. **2011**, 83, 4357.
- [2] Yan, W. J., Yang, L. K.; Chen, J. N., Wu, Y. Q., Wang, P. J.; Li, Z. P., Adv. Mater. **2017**, 29, 1702893.
- [3] Langer, J. et al. ACS Nano **2020**, 14, 28-117.
- [4] Zhang, H. Yang, L. Li, Z. P. unpublished.

SERS 检测中目标分子在哪儿?

杨良保

中科院合肥物质科学研究院

本研究团队提出三维**SERS**热点矩阵概念,揭示了溶胶体系中纳米粒子与目标物的动态作用规律(**J. Am. Chem. Soc.**, **2014**, **136**, **5332**);据此,开发了一种目标物分子高效自下而上自动进入高密度热点单层膜的**SERS**新方法,解决了当今**SERS**检测稳定性和灵敏性不能兼顾的难题(**J. Am. Chem. Soc.**, **2021**, **143**, **7769**);为推动实用化进程,设计了多层纳米颗粒组装体以解决信号可靠性问题(**Adv. Optical. Mater.**, **2022**, **2200551**);进一步,以二维原子晶体为探针的单纳米腔体,从实验上观察到7Å分辨的纵向电磁场分布,完善了**SERS**电磁场理论(**J. Am. Chem. Soc.**, **2022**, **144**, **13174**)。实现从技术开发、方法建立到理论创新的体系化研究。那么, **SERS**检测中目标分子在哪儿。

Multi-dimensional SERS and its application for food safety screening as well as quality assurance

Meikun Fan

Faculty of Geoscience and Engineering, Southwest Jiaotong University

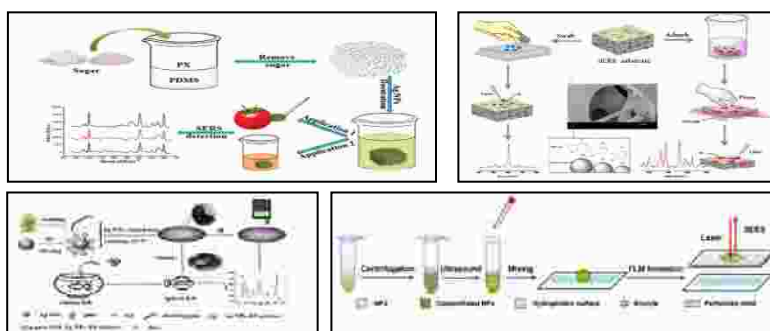
Chengdu, China 611756

Abstract: Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technology has been widely applied in the field of food safety for the detection and identification of various chemical pollutants and biological contaminants due to its high sensitivity, selectivity, and portability. Our work focuses on two main aspects: rapid food safety testing using SERS and food quality control using multi-dimensional SERS.

For on-site rapid food safety testing, we conducted two types of research. Firstly, in qualitative detection, we proposed various dual-functional flexible SERS substrates, such as those based on PVA, PDMS, and Gum gel substrates. These SERS substrates make full use of the advantages of high deformability, reusability, and enrichment capability for chemical pollutants in food, overcoming limitations of existing on-site analysis methods with low recovery rates and unsuitability for rough surfaces. Secondly, in quantitative detection, we developed a highly reproducible three-dimensional self-supporting liquid membrane (Free-standing membrane, FSM) SERS substrate. This method offers the advantages of simple fabrication and high reproducibility for quantitative analysis. We used this method for quantitative analysis of triazophos in various agricultural products, and the results showed no significant difference compared to HPLC analysis.

Furthermore, we integrated SERS with AI technology for bacterial identification and agricultural product quality control and traceability. Multi-dimensional "SERS fingerprints" of the target analytes can be achieved by modifying the SERS substrates. Different compounds in complex samples exhibit varying adsorption capabilities on the same noble metal surface, and the SERS responses on different noble metal nanoparticles also show significant differences for the same compound. Therefore, by modifying the SERS substrates, multi-dimensional SERS fingerprints of complex compound systems can be obtained, and when combined with AI, it enables the identification, differentiation, and traceability of bacteria and agricultural products.

Keywords: SERS, food safety, qualitative and quantitative analysis, microorganisms, multi-dimensional.



Scheme 1. Schematic representation of the experimental procedure.

References:

1. M. Fan, G. F. S. Andrade and A. G. Brolo, *Anal Chim Acta*, 2020, 1097, 1-29.
2. X. Gong, M. Tang, Z. Gong, Z. Qiu, D. Wang and M. Fan, *Food Chemistry*, 2019, 295, 254-258.
3. W. Liu, Y. T. Huang, J. Liu, S. M. Chao, X. K. Liu, D. M. Wang, Z. J. Gong, C. M. Li, M. K. Fan and C. Z. Huang, *Acs Applied Nano Materials*, 2020, 3, 10014-10021.
4. W. Liu, Y. Huang, J. Liu, S. Chao, D. Wang, Z. Gong, Z. Feng and M. Fan, *Microchimica Acta*, 2020, 187, 502.
5. W. Liu, L. Wei, D. Wang, C. Zhu, Y. Huang, Z. Gong, C. Tang and M. Fan, *Anal Chem*, 2022, 94, 6791-6798.
6. F. Li, X. Wang, S. Zhou, D. Wang, Z. Gong and M. Fan, *ACS Food Science & Technology*, 2022, 2, 1096-1102.

Label-free SERS 功能纳米结构设计及其生物应用

肖湘衡

武汉大学

课题组主要从事新纳米结构的表面等离子激元共振等相关研究。近年来在生物检测相关的高灵敏度 SERS 纳米结构设计领域开展了一系列工作，具体地，在不借助生物特异性 label 的前提下，针对腺病毒 Ad5、柯萨奇 Cv3 等冠状病毒设计出仿生纳米莲蓬结构最终实现较完整的病毒光谱学解析，针对癌症标志物-外泌体设计出仿生蜂巢结构进而实现多种肿瘤的可靠识别，同时结合机器学习利用廉价的 SERS 探针实现中国致死率排名前五的多种癌症精准普适性筛查（平均准确率高达 95.81 %）及早期癌症检测，为癌症液体活检及生物分子解析领域提供有借鉴性的光谱学分析策略。

基于 SERS 的环境颗粒物污染物检测及成像

张立武

(复旦大学环境科学与工程系, 上海, Email: zhanglw@fudan.edu.cn)

近年来我们致力于环境颗粒物污染研究, 主要包括大气单颗粒检测技术、环境微纳塑料检测、生物气溶胶检测等问题。由于气溶胶颗粒传播距离更远, 因此新冠病毒的空气气溶胶传播方式引起重视。另外, 微塑料污染也引起了广泛关注。相关的环境颗粒物检测技术至关重要, 其中质谱及光谱法都有重要应用潜力。拉曼光谱由于其无需培养、标记, 简单、快速, 且表面增强拉曼可实现单分子级别灵敏度等优点, 在环境颗粒物表征及在线监测方面有很大应用价值。

针对单颗粒拉曼信号弱、无法获得二次有机组份信息这一难题开展了用于单颗粒大气气溶胶的表面增强拉曼技术研究, 创新性的提出采用具有倒金字塔型的金基底(Klarite)用于单颗粒大气气溶胶拉曼分析。倒金字塔型的凹槽结构非常适合承载~1 μm 的单颗粒气溶胶, 且由于凹槽结构富集电磁场的作用可以大幅增强单颗粒大气气溶胶的拉曼信号强度。研究发现, 该技术对于生物气溶胶(细菌, 病毒)的检测拉曼信号提高60倍以上, 且可以实现单个生物气溶胶生物活性、生长阶段的识别。对于无机气溶胶的检测拉曼信号提高6倍以上; 对于二次有机气溶胶的拉曼信号提高5倍(Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 6260–6267; Analyst, 2020, 145, 277-285)。而在此之前, 文献报导的单个颗粒物普通拉曼研究都无法有效获得有机组份信息(Atmos. Chem. Phys., 17, 14025–14037, 2017)。进一步计算优化研制出微米半球碗状Cu/Ag阵列基底, 该基底对于气溶胶的检测拉曼信号提高50倍以上(Analytical Chemistry, 2019, 91, 21: 13647)。并以大气中的单颗粒微塑料检测为例, 证明基于凹槽型结构设计的表面增强拉曼基底可以检测纳米级单颗粒气溶胶, 实现拉曼信号超过100倍的增强(Environ. Sci. Technol. 2020, 54, 15594, 封面论文), 首次在大气中检测到纳米塑料。实现了微液滴气溶胶内部pH值及其梯度分布特征三维成像(PNAS, 2023, 120, e2075379176.e), 发现微滴气溶胶表面的酸性比内部更强, 微滴中的pH值分布具有尺寸依赖性, 微滴越小, 界面和中心的氢离子浓度差异越大。

关键词: 拉曼; 气溶胶; 颗粒物; 微塑料; 微生物

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 21976030; No. 22006020)

腺嘌呤的电化学表面增强拉曼光谱实验和理论研究

刘佳^{1,2}, 王家正¹, 史杭¹, 周剑章¹, 吴德印^{1,*}, 田中群¹¹ 厦门大学化学化工学院、固体表面国家重点实验室, 厦门, 361005² 西安交通大学分析测试中心, 西安, 710049

*Email: dywu@xmu.edu.cn

光激发纳米结构的贵金属电极表面(银或金)产生表面等离子共振 (SPR), 不仅产生表面局域场增强效应, 形成电化学表面增强拉曼光谱, 而且同时可以形成热载流子, 具有高的化学活性, 诱发化学反应形成表面新物种。在前期系统研究对巯基苯胺吸附和表面等离子共振介导化学反应的基础上, 开展了以腺嘌呤和8-溴腺嘌呤为探针分子的电化学表面增强拉曼光谱研究。对于腺嘌呤分子在银电极表面吸附和反应的研究, 提出SPR弛豫产生热空穴诱导腺嘌呤分子在银纳米修饰银电极上可以发生表面催化偶联反应, 生成偶氮腺嘌呤。该分子是染料分子, 具有特征的拉曼光谱。其在调节pH值和电位调控下可发生还原异构反应, 得到显著变化的SERS拉曼光谱。以8-溴腺嘌呤为探针分子, 当在该分子不发生电化学还原也不发生电化学氧化的电位区间, 通过对激发拉曼光谱的激光波长选择, 测定了在激光功率和电势调节下电化学拉曼光谱强度随时间的变化, 通过获得拉曼强度-时间曲线和建议机理下的动力学方程, 确定了动力学参数和光电化学反应的量子效率。



图1: 腺嘌呤(a)和8-溴腺嘌呤(b)发生等离子激元光电化学反应研究

关键词: 电化学表面增强拉曼光谱; 表面等离子共振; 对氨基苯硫酚; 8-溴腺嘌呤; 反应动力学

参考文献:

- [1] Wu, D. Y. ; Liu, X. M.; et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 18212-18222.
- [2] Peng, H. Y. : Xiao, Y. H. et al., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 24849-24858.
- [3] Su, Y. Q. ; Liu, J. ; Huang, R. et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*, 5163-5171.
- [4] Liu, J.; Z. Y. Cai, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 17489.

纳米酶催化材料的表面增强拉曼研究及其应用

宋薇*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室，长春市，130012

*Email: weisong@jlu.edu.cn

表面增强拉曼散射（SERS）是吸附在纳米材料表面分子的拉曼信号被极大增强的现象，而纳米酶材料是一类具有模拟酶催化功能的纳米材料。协同纳米酶催化与SERS活性，研究催化剂表面的分子转化催化过程，间接超灵敏检测小分子，进一步实现医学治疗的SERS实时监控具有重要意义。因此，我们构建了气凝胶负载的单原子汞纳米酶、Au-NiFe(LDH)/rGO、MnCo₂O₄/Au 纳米管复合纳米粒子等材料，利用纳米酶-SERS 体系实现间接对F⁻、Hg²⁺、H₂O₂等分子的高灵敏传感。利用SERS解析了醋酸盐对纳米酶增强催化活性的意义;开发了基于小尺寸Ag/GQDs纳米酶的高灵敏度SERS细胞内分析平台；将Au@CDs级联纳米酶用于对肿瘤细胞的光动力治疗，采用SERS技术监测了整个光动力治疗过程中肿瘤微环境内氧化还原平衡的打破与再修复过程。

关键词：表面增强拉曼光谱；纳米酶；催化

参考文献：

- [1] Li, L.; Yang, J.; Wei, J.; Jiang, C.; Liu, Z.; Yang, B.; Zhao, B.; Song, W. *Light- Sci Appl.*, **2022**, 11, 286.
- [2] Zhao, Q. N.; Wang, H.; Jiang, W. J.; Gao, H. M.; Wen, S. S.; Feng, X.; Wu, Q.; He, C. Y.; Zhu, Y. L.; Hu, L. H.; Zhao, B.; Song, W. *Anal. Chem.* **2022**, 94, 17930-17938.
- [3] Liu, H.; Guo, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Ma, X.; Wen, S.; Jin, J.; Song, W.; Zhao, B.; Ozaki, Y. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 405, 124642-124642.

表面增强拉曼光谱调控策略

张超^{1,*}, 李振¹, 郁菁¹, 满宝元^{1,*}

¹ 山东师范大学 物理与电子科学学院 山东 济南 250358

*Email: czsdu@126.com (张超), byman@sdnu.edu.cn (满宝元)

目前复杂体系中痕量物质的定量识别是激光光谱学的重要组成部分, 拉曼光谱作为典型的激光光谱技术, 可提供快速、简单、无损定性分析。但是强度弱、信噪比差。表面增强拉曼光谱技术借助表面等离激元效应, 可实现检测极限突破, 对等离激元光谱学、凝聚态物理学及表界面科学具有深远意义。从发现至今的四十多年, 表面增强拉曼光谱技术还未能得到广泛应用, 特别是在生物医学领域。主要原因是光谱检测过程中涉及光-表面等离激元纳米材料-探测分子, 三者之间的相互作用异常复杂, 导致可靠性不高、普适性不强。可靠性普适性严重制约了其实际应用。干扰SERS检测可靠性的潜在主要因素是基底引起的信号波动。普适性不强主要是针对拉曼活性低的分子, 灵敏度不高。为了从根本上解决可靠性和普适性问题, 我们系统分析等离激元耦合机理, 构筑高效均一增强热点, 进而精准操控分子, 使分子位向与增强性能有效关联, 最终实现复杂体系痕量分析, 推动表面增强拉曼光谱发展成为下一代先进光谱学技术。

关键词: 表面增强; 拉曼光谱; 调控。

参考文献:

- [1] Li, C., Xu, S., Yu, J., Li, Z., Li, W., Wang, J., ... & Zhang, C. (2021). Local hot charge density regulation: Vibration-free pyroelectric nanogenerator for effectively enhancing catalysis and in-situ surface enhanced Raman scattering monitoring. *Nano Energy*, 81, 105585.
- [2] Tan, J., Du, B., Ji, C., Shao, M., Zhao, X., Yu, J., ... & Li, Z. (2022). Thermoelectric Field-Assisted Raman Scattering and Photocatalysis with GaN-Plasmonic Metal Composites. *ACS Photonics*.
- [3] Ji, C., Lu, J., Shan, B., Li, F., Zhao, X., Yu, J., ... & Li, Z. (2022). The origin of Mo2C films for surface-enhanced Raman scattering analysis: electromagnetic or chemical enhancement?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(38), 8864-8871.

纳米催化的表界面分析与机理研究

李永龙, 张开富, 胡策军, 王丹, 杨玲, 谢微*

南开大学化学学院, 天津市南开区卫津路 94 号, 200071

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

催化表界面表征可解释催化机理并指导高性能催化剂的制备, 然而表界面多相环境复杂、界面物种难以分离纯化, 对其进行原位分析检测十分困难。表面增强拉曼光谱 (SERS) 是一种高灵敏度和高特异性的检测方法, 且具有很好的表面选择性, 可专注检测表界面物种而不会受到外部组分信号的干扰。对催化反应进行 SERS 检测的关键在于制备同时具有催化和等离子激元两种性质的金属纳米结构。我们为此设计并合成了双功能 SERS 基底纳米粒子, 实现了多种纳米粒子催化反应的 SERS 检测^[1,2]。纳米粒子催化反应的 SERS 检测可以对表界面中间物种进行识别, 进而分析界面活性中心^[3], 还可以对催化表界面电场及电荷转移进行分析(见图1)^[4]。这些研究表明 SERS 在表界面化学分析与催化机理研究中将发挥越来越重要的作用。

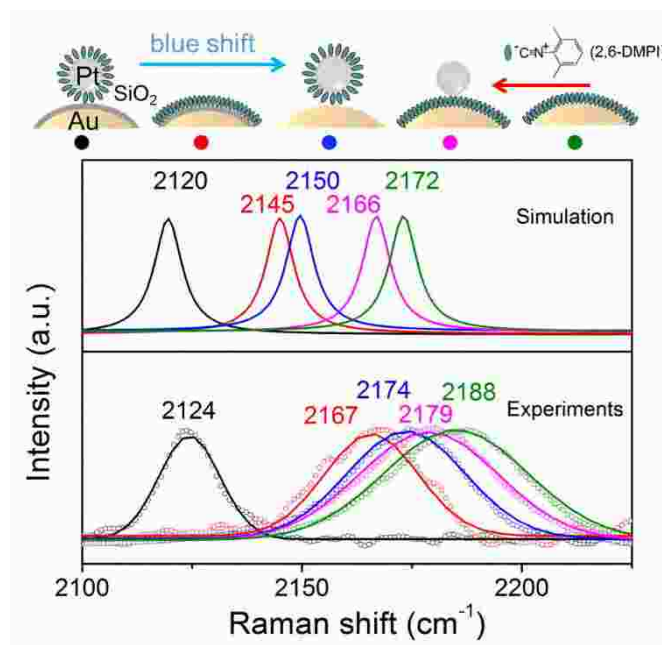


图 1: 铂纳米粒子与金纳米粒子之间的电荷转移 SERS 研究。

关键词: SERS; 纳米粒子; 催化; 原位检测

参考文献:

- [1] Zhang, K. F.; Yang, L.; Hu, Y. F.; Fan, C. H.; Zhao, Y. R.; Bai, L.; Li, Y. L.; Shi, F. X.; Liu, J.; Xie, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18003.
- [2] Wang, D.; Shi, F. X.; Jose, J.; Hu, Y. F.; Zhang, C. C.; Zhu, A. N.; Grzeschik, R.; Schlücker, S.; Xie, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 5003.
- [3] Hu, C. J.; Hu, Y. F.; Fan, C. H.; Yang, L.; Zhang, Y. T.; Li, H. X.; Xie, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 19774.
- [4] Yang, L.; Grzeschik, R.; Jiang, P.; Yu, L. F.; Hu, C. J.; Du, A. X.; Schlücker, S.; Xie, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202301065.

纳米光腔调控稀土离子上转换发光

张正龙

陕西师范大学物理学与信息技术学院，陕西西安，710119

*Email: zlzhang@snnu.edu.cn

稀土离子发光具有性质稳定、窄带多色的光学特性，已被广泛应用于节能照明、特种光源、生物医学成像、光电信息等领域。由于4f电子屏蔽和f-f禁戒跃迁效应，稀土离子荧光寿命较长、量子产率较低，难以满足下一代光互连和量子通信的高频操控需求。

我们利用等离激元近场增强、热载流子和热效应，实现了对稀土离子掺杂纳米介质的物态结构和发光性质的精密调控[1-4]。通过构建新型等离激元倾斜纳米光腔，实现了稀土掺杂纳米颗粒荧光发射在频域和时域上的精密调控，将稀土离子f-f发光寿命压缩至纳秒量级，揭示了等离激元调控稀土离子激发态吸收和能量转移的物理机制。此外，利用等离激元光热效应，实现了等离激元光热驱动稀土微纳晶体结构原位快速调控新方法，并发展了自加密全光存储新功能。

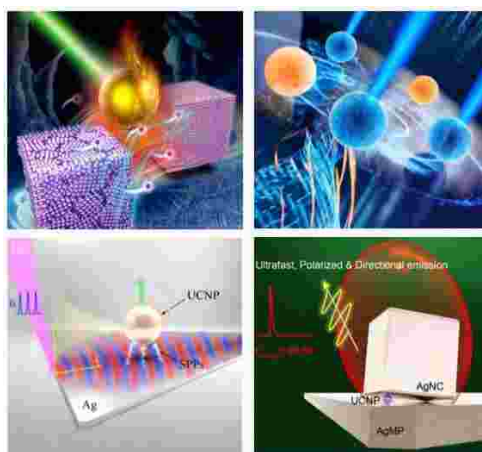


图1：等离激元纳米光腔调控稀土掺杂纳米结构的物态结构和发光性质

关键词：等离激元；纳米光腔；稀土离子发光

参考文献：

- [1] H Chen, et.al, Sub-50 ns ultrafast upconversion luminescence of Rare earth doped nanoparticle, *Nature Photonics*, **2022**, 16, 9, 651-657.
- [2] C Zhang, et.al, Plasmon-assisted self-encrypted all-optical memory, *Advanced Functional Materials*, **2023**, 33, 2208561.
- [3] H Chen, et.al, Multiplasmons-Pumped Excited-State Absorption and Energy Transfer Upconversion of Rare-Earth-Doped Luminescence beyond the Diffraction Limit, *ACS Photonics*, **2021**, 8, 1335-1343.

基于针尖增强拉曼光谱的表界面纳米分辨研究

王翔¹

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: wangxiang@xmu.edu.cn

表界面的化学过程涉及到表面分子的行为和纳米级活性位点的性质，因此对表界面的深入理解及构效关系的建立离不开对分子和表面位点的精准测量和分析。针尖增强拉曼光谱（TERS）技术结合扫描探针显微镜和拉曼光谱，可以同时提供表面化学指纹信息和形貌，具有单分子的检测灵敏度和纳米尺度的空间分辨率，是一种强大的表面性质和化学过程精准测量的工具。我们搭建了多构型的TERS系统，并在电化学环境中实现高灵敏的TERS原位检测[1]，对二维材料和金属表面进行纳米分辨研究：（1）利用TERS技术所具有的高空间分辨成像能力，获得了薄层MoS₂一维缺陷互相关联的AFM形貌与针尖增强光致发光（TEPL）、TERS光谱，通过不同谱峰研究缺陷位的特殊电子性质和声子振动，区分不同的缺陷结构特征，从而系统研究了不同缺陷位的带隙、电子密度以及电子-声子相互作用[2]，并获得了缺陷位对周围MoS₂的晶格结构重构和空间电荷层的长度[3]。进而我们利用新建立的基于原子力显微镜的电化学TERS技术原位研究了催化活性位在电化学析氢过程中的活化与演变。（2）在单个双金属（Pd/Au）纳米催化剂水平，精准关联不同尺寸催化剂及其不同位点的电子性质、几何结构和催化性能。此外，开展了表面等离激元（SP）辅助光催化的微观机制研究，在实验上测量获得有效热载流子的扩散长度（约20 nm，与金的电子平均自由程接近），证明了能量越高热载流子的扩散长度越短[4]。这些研究结论对表界面构效关系的理解以及高效催化剂的设计都具有重要意义。

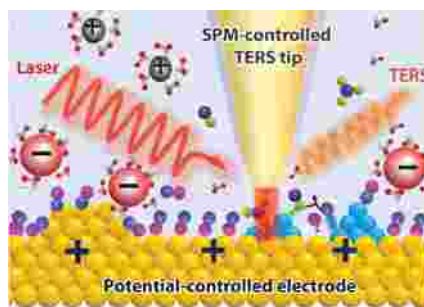


图 1：电化学针尖增强拉曼技术示意图

关键词： 针尖增强拉曼光谱；纳米分辨；表界面；构效关系

参考文献：

- [1] Huang, S.C., et al., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2021**, 72, 213.
- [2] Wu, S.S., et al., *ACS Nano* **2022**, 16, 4786.
- [3] Huang, T.X., et al., *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5544.
- [4] Huang, S.C., et al., *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4211.

表面增强拉曼光谱原位研究纳米催化反应过程与机理

张华*

¹ 厦门大学材料学院, 福建省厦门市, 361005

*Email: zhanghua@xmu.edu.cn

发展高灵敏、高时空分辨原位研究方法, 实时表征催化活性位点与表面(中间)物种的结构及其动态变化, 对于深入认识催化反应机理、指导高效催化剂的设计具有重要意义。拉曼光谱是多相催化原位表征最常用的技术之一, 但由于灵敏度较低, 目前主要用于表征催化剂体相结构, 难以实现催化反应过程及痕量表面中间物种的原位监测。针对此瓶颈问题, 我们发展了壳层隔绝纳米卫星结构增强拉曼光谱新方法(简称纳米卫星结构策略), 通过将纳米催化剂组装于以Au为核、氧化物为壳层的纳米粒子表面, 百万倍放大催化剂表面物种拉曼信号, 从而实现了纳米催化剂、甚至单原子催化剂表界面催化反应过程的原位增强拉曼研究^[1,2]。利用该纳米卫星结构策略, 结合同步辐射X射线吸收等, 成功实现催化氧化、氧析出中氧物种等的原位表征, 揭示了催化剂表面结构-中间物种-催化性能三者间的关联^[3,4]。此外, 针对常规拉曼光谱空间分辨率低的瓶颈, 发展纳米间隙结构增强拉曼光谱策略, 在纳米级空间分辨水平上原位表征了活性氢物种的溢流距离与机制^[5]。结果表明, 活性氢物种在TiO₂表面上的溢流距离约50 nm, 且溢流是通过TiO₂表面O-H键的形成与断裂进行。类似的策略还被进一步拓展至光催化反应的原位研究, 从而精确测量了等离激元光生热电子在不同材料中的传输距离, 阐明了热电子对等离激元光催化分解水及有机小分子转化的作用^[6]。

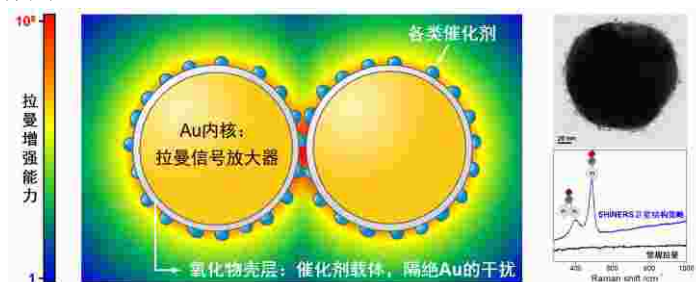


图1: 纳米卫星结构增强拉曼光谱研究多相催化反应机理

关键词: 表面增强拉曼光谱, 原位表征, 表面物种, 催化氧化, 氧物种

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] Wei, J.; Qin, S. N.; Yang, J.; Ya, H. L.; Huang, W. H.; Zhang, H.; Hwang, B. J.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 9306.
- [3] Wei, D. Y.; Yue, M. F.; Qin, S. N.; Zhang, S.; Wu, Y. F.; Xu, G. Y.; Zhang, H.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 15635.
- [4] Li, J.; Wang, S.; Yue, M. F.; Xing, S. M.; Zhang, Y. J.; Dong, J. C.; Zhang, H.; Chen, Z.; Li, J. F. *ACS Catal.* **2022**, 13, 849.
- [5] Wei, J.; Qin, S. N.; Liu, J. L.; Ruan, X. Y.; Guan, Z.; Yan, H.; Wei, D. Y.; Zhang, H.; Cheng, J.; Xu, H.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10343.
- [6] Zhang, H.; Wei, J.; Zhang, X. G.; Zhang, Y. J.; Radjenovica, P. M.; Wu, D. Y.; Pan, F.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Chem* **2020**, 6, 689.

表面等离激元纳米材料多尺度有序结构设计

江林^{1,*}, 梁文凯¹, 李东¹, 杨何¹

¹ 苏州大学, 苏州工业园区仁爱路 119 号, 215123

*Email: ljiang@suda.edu.cn

围绕表面等离激元的 (plasmonic) 金属纳米结构的独特性质, 我们通过对金属纳米粒子结构进行设计和构筑, 揭示了金属纳米粒子结构之间的界面效应和耦合效应, 进一步探索了其在表面增强光谱、光电能源转换方面 (光电催化、海水淡化、光伏发电等) 等方面的应用。1) 利用基底表面与金属胶体纳米粒子间协同静电相互作用, 实现了对金属纳米粒子在基底表面的粒子间距与构型可控组装。2) 实现了连续可调的表面等离激元光局域增强效应, 在发展低成本、高灵敏、高重复性的表面增强拉曼及表面增强荧光方面显示出了重要的应用前景。3) 基于金纳米粒子组装结构引起的不同的表面等离激元光局域增强效应, 优化了太阳能电池、OLED、光电探测器等器件性能, 为进一步发展高效能、超灵敏的新型器件提供了有效的途径。4) 将“自上而下”的墨水直写3D打印技术与“自下而上”纳米合成组装技术相结合, 构筑了表面等离激元纳米材料多尺度 (纳米-微米-宏观) 有序结构, 基于表面等离激元增强作用, 进一步研究了在能源、环境催化体系中催化反应的影响, 为表面等离激元纳米结构的实用化应用奠定了理论和实验基础。

关键词: 表面等离激元性质; 金属纳米粒子; 可控组装; 3D打印; 多尺度有序结构

参考文献:

- [1] Yang, H.; Li, D.; Zhao, B.; Li, D.; Zhang, J.; Liang, Z.; Jin, J.; Ju, S.; Peng, M.*; Sun, Y.*; Jiang, L.* *Adv. Mater.* **2023**, under revision.
- [2] Yang, H.; Sun, Y.; Peng, M.*; Cai, M.; Zhao, B.; Li, D.; Liang, Z.; Jiang, L.* *ACS Nano* **2022**, 16, 2511-2520.
- [3] Liang, W.; Wang, Y.; Zhao, L.; Guo, W.; Li, D.; Qin, W.; Wu, H.; Sun, Y.*; Jiang, L.* *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2100713.
- [4] Guo, W.; Liu, Y.; Sun, Y.; Wang, Y.; Qin, W.; Zhao, B.; Liang, Z.*; Jiang, L.* *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2100768.
- [5] Peng, M.; Shi, D.; Sun, Y.; Cheng, J.; Zhao, B.; Xie, Y.; Zhang, J.; Guo, W.; Jia, Z.*; Liang, Z.*; Jiang, L.* *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1908201.
- [6] Zheng, J.; Zhang, J.; Wang, Z.; Zhong, L.; Sun, Y.; Liang, Z.; Li, Y.; Jiang, L.*; Chen, X.*; Chi, L.* *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1802731.
- [7] Zhang, J.; Zhong, L.; Sun, Y.; Li, A.; Huang, J.; Meng, F.; Chandran, B. K.; Li, S.; Jiang, L.*; Chen, X.* *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2978-2982.
- [8] Si, S.; Liang, W.; Sun, Y.; Huang, J.; Ma, W.; Liang, Z.; Bao, Q.; Jiang, L.* *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 8137-8145.

柔性拉曼传感器的气体小分子精准测量研究

李丹

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

本研究发展一种纸基传感器件 (PAD), 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)。该纸基传感器件具有特征的紫外吸收峰且呈现深蓝色, 当加入 SO_2 后会诱导卡尔-费休反应, 导致其表面褪色并产生明显的 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 的分析检测。该纸基传感器件对于实际酒样中 SO_2 的检测结果与传统 Monier-Williams 法分析结果匹配度较好, 因而在气体分子即时检测和精准分析中显示出巨大的应用潜能。

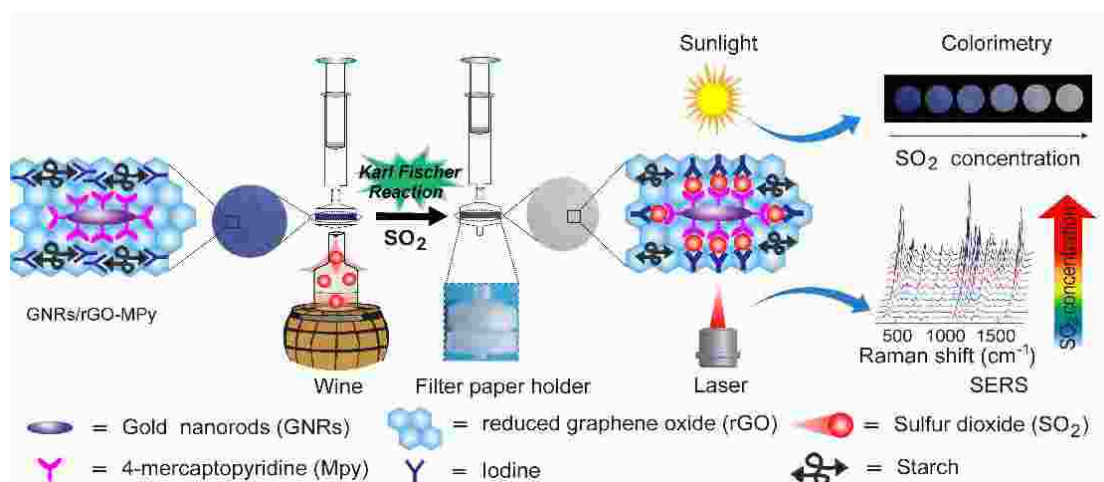


Fig. 1 Schematic illustration of the PAD procedure and its dual-modal sensing of SO_2 in wine.

关键词: 拉曼光谱; 柔性材料; 气体分子; 精准分析

参考文献:

- [1] Li, D.; Duan, H.; Ma, Y.; Deng, W. *Anal. Chem.* **2018**, *90*: 5719-5727.
- [2] Xia, Z.; Li, D.; Deng, W. *Anal. Chem.* **2021**, *93*: 4924-4931.
- [3] Zhang, Q.; Li, D.; Cao, X.; Gu, H.; Deng, W. *Anal. Chem.* **2019**, *91*: 11192-11199.

光纤/波导 SERS 传感和片上光谱采集

张洁*, 陈昕阳, 汪正坤

重庆大学光电工程学院, 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆, 400044

*Email: zhangjie@cqu.edu.cn

表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 是一种特异性、高灵敏度、无侵入式的现代分析技术, 已被广泛地应用于环境、生物、化学、医疗、军事、工业等领域。传统基于硅衬底的SERS基底受限于室内大型分析仪器和设备的庞大体积, 无法实现原位、远距离、体内的监测和分析。针对这一问题, 本报告主要简述课题组近两年在波导SERS传感, 以及针对拉曼信号的片上光谱采集和重构方面的研究进展。主要包括:

(1) 为实现拉曼信号的增强, 充分利用金属纳米结构的局域表面等离子共振特性实现对拉曼信号的电磁场增强; 采用光纤/波导实现拉曼信号的高效收集, 同时利用光纤的灵活性, 实现远端、远距离的探测。本报告将简述锥形光纤SERS探针、D型光纤SERS探针、法珀辅助增强光纤SERS探针等多个类型的波导SERS传感方案。

(2) 为进一步解决传统片上集成光谱采集系统单元阵列个数多, 热调/电调工艺复杂的问题, 提出“非等直径微环谐振器阵列作为光谱采集单元”的新思路, 利用非等直径的微环谐振器阵列对输入光谱先进行有效功率分配, 再实现非均匀的光谱响应, 结合凸优化算法, 实现高分辨率的光谱重构。采用波导模场传输和耦合理论, 建立非等直径微环谐振器阵列的光信号采集理论模型; 揭示了基于此结构的光谱信号采集和重构机理; 采用静态微环谐振器阵列和二范数光谱重构算法; 制备了相应的器件; 标定了系统的光谱响应矩阵; 完成了拉曼光谱信号采集和重构。

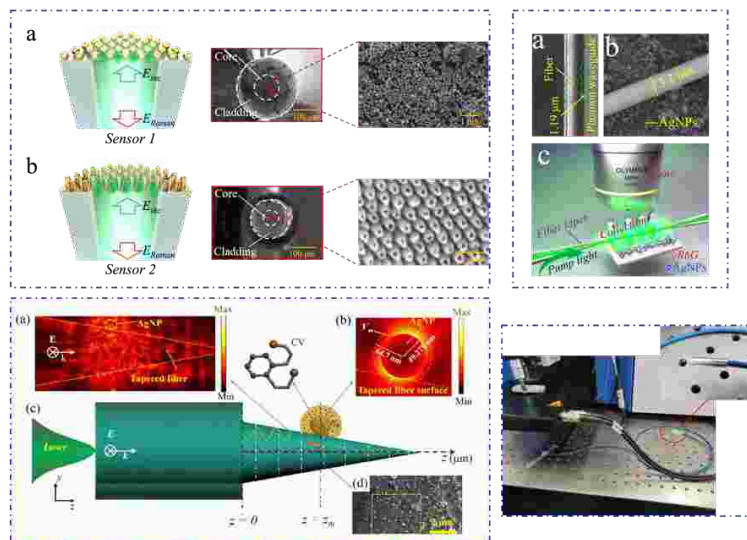


图1: 多类型的光纤/波导SERS传感器

关键词: 表面增强拉曼散射; 波导; 微环谐振器; 片上光谱采集

参考文献:

- [1] Chen, X.Y.; Gan, X.T.; Zhu, Y.; Zhang, J. Nanophotonics, **2023**, 12, 4, 715.
- [2] Wang, Z.K.; Sha, H.Y.; Zhu, Y.; Zhang, J. Optics Letters, **2023**, 48, 9, 2377.
- [3] Yang, K.; Wang, Z.K.; Zhang, J. Optics & Laser Technology, **2023**, 164, 109533

手性等离激元纳米结构及其增强光谱研究

张玲玲^{1,2}, 王建方^{2,*}, 方吉祥^{1,*}¹生命科学与技术学院 西安交通大学, 陕西省 西安市 咸宁西路 28 号, 710049²物理系 香港中文大学, 香港特别行政区 新界 沙田, 999077

*Email: jfwang@phy.cuhk.edu.hk, jxfang@mail.xjtu.edu.cn

等离激元纳米结构能够增强光与物质的相互作用, 手性等离激元纳米结构拥有独特的不对称光谱增强性质, 为实现对偏振光的选择性调控开辟了新的方向。基于对等离激元纳米结构的精心设计, 多种优异的光学操纵技术得以实现, 如偏振调制、相位控制、负折射率等^[1]。为了研究手性等离激元纳米结构独特的光学性质, 研究人员发展了多种手性纳米结构的制备方法, 包括自上向下的等离子刻蚀和利用DNA、肽、蛋白等生物分子作为模板进行的纳米颗粒组装。近年来, 基于手性分子与无机材料相互作用而获得手性形貌的研究日益丰富。然而, 在纳米尺度上实现对手性结构的精确控制仍然是一个不小的挑战。特别是基于化学合成方法实现对各向异性三维手性结构的设计和制备仍然是研究难点^[2]。

通过对手性结构形成的深入研究, 我们通过化学生长的方法, 利用氨基酸分子的手性诱导作用获得了一种全新的手性等离激元纳米结构(手性金纳米棒, 图1A)。通过控制变量法, 研究了种子、氨基酸等合成参数对手性结构的影响, 并在此基础上对手性结构进行了系统的调控。研究发现该化学方法合成的手性等离激元纳米结构在暗场散射中对左旋和右旋偏振光展现出了优异的不对称响应(图1B), 其不同构型状态下手性响应可控, 理论模拟进一步解释了手性结构与所调制光学响应之间的关系。这种具有五重旋转对称性的手性等离激元纳米结构展示了与构型相关的手性光谱响应, 这在之前的关于手性等离激元的研究中并未报道。该工作对手性金纳米棒的研究将为手性等离激元纳米结构的精细化设计和不对称光谱学应用提供新的思路。

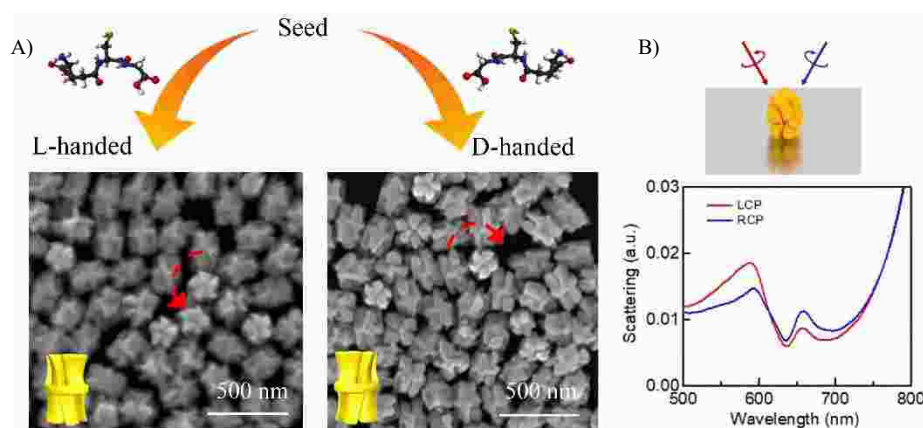


图1: L和D型手性等离激元纳米结构(A)及其增强散射光谱响应(B)

关键词: 等离激元; 手性结构; 增强光谱; 不对称响应

参考文献:

- [1] Lee, H.; Ahn, H.; Mun, J.; Lee, Y.; Kim, M.; Cho, N.; Chang, K.; Kim, W.; Rho, J.*; Nam, K.* *Nature* **2018**, 556, 360–365.
- [2] Fang, J. *; **Zhang, L.**, Li, J.; Lu, L.; Ma, C.; Chen, S.; Li, Z.; Xiong, Q.; You, H.* *Nat. Commun.* **2018**, 9: 521.

微球透镜阵列并行制造表面增强拉曼衬底 及其光谱增强研究

王梦圆，赵晨，闫胤洲^{*}，蒋毅坚

摘要：SERS作为一种高灵敏物质指纹谱分析技术，在生物传感、化学分析等领域具有广泛的应用。具有规整纳米结构的SERS衬底是保证拉曼光谱痕量检测可靠性和稳定性的前提，实现高精度、大尺度和高效率的微纳结构制造是SERS衬底目前亟需突破的技术瓶颈。本工作提出了介质微球透镜—金纳米孔（ML/AuNHs）阵列复合SERS衬底新结构与制造新方法。首先，利用介质微球透镜光子纳米射流，在沉积于微球底部的金膜上制备纳米孔结构，形成ML/AuNHs复合结构。系统研究了532 nm纳秒脉冲激光能量、微球透镜直径、金膜厚度等工艺参数对金纳米孔的成形规律，通过优化加工工艺，实现了微球透镜阵列底部直径215 nm金纳米孔的超分辨并行加工。之后，理论分析了微球透镜的SERS“热点”自对准聚焦、光学回音壁共振模式以及定向天线等光场调控过程，揭示了ML/AuNHs复合衬底的拉曼增强机制。最后，展示了ML/AuNHs复合衬底检出灵敏度 10^{-10} M（硝基苯硫酚，4-NBT）的SERS检测能力，较单独使用金属纳米孔降低2个数量级。本工作提供了一种简易高效且具有高灵敏度的SERS衬底结构及其制备方法，拓宽了SERS的实际应用潜力。

关键词：表面增强拉曼光谱，超分辨并行加工，微球透镜阵列，光子纳米射流，局域表面等离子激元

基金项目：国家自然科学基金面上项目（12074019）

作者简介：王梦圆，北京工业大学，博士研究生。

闫胤洲，北京工业大学，教授，博士生导师。北京市海外高层次青年人才，北京市科技新星。主要研究领域：微纳光学，光谱学，光学超分辨成像与制造技术等。

通讯作者：闫胤洲，yyan@bjut.edu.cn

雪花状 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$ SERS 基底在大豆基天然酯绝缘油中 糠醛检测中的应用

雷宇, 王明亮, 李树藩, 夏耀扬, 朱磊, 陈伟根, 万福*

(重庆大学电气工程学院

输变电装备及系统安全与新技术全国重点实验室, 重庆, 400044)

摘要: 本文通过一步水热合成了雪花状三氧化二铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)纳米材料, 并通过化学还原法在其表面原位生长银纳米颗粒(AgNPs), 并将其作为表面增强拉曼散射基底用于检测大豆基天然酯油中的糠醛浓度。根据扫描电子显微镜 (SEM), 透射电子显微镜 (TEM), X射线衍射仪(XRD), 电化学工作站以及拉曼光谱仪(Raman)分别进行表征。结果表明, 以RhB作为探针分子, 最低检测限为 10^{-11} mol/L (M), 而且相较于单一AgNPs基底, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$ 的SERS性能更优异。将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$ 基底进行功能化处理, 使其表面修饰4-ATP分子, 并用于检测大豆基天然酯绝缘油中的糠醛, 最低检测限能达到0.05 mg/L。检测结果完全满足电力行业绝缘油的老化标准 (重度老化, 4 mg/L; 中度老化, 0.5 mg/L; 轻度老化, 0.1 mg/L)。

关键词: 雪花状 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AgNPs}$; SERS; 糠醛; 大豆基天然酯绝缘油

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51977017)和重庆市自然科学基金(No. cstc2021jcyj msxmX0617)资助。

作者简介: 雷宇 (1994-), 女, 博士, 主要从事电气设备的在线监测及故障诊断。E-mail: ly17393121978@163.com

通讯作者: 万福(1986-), 男, 副教授, 主要从事电气设备的在线监测及故障诊断。E-mail: fu.wan@hotmail.com

Ru, O 共掺杂 MoS₂ 用于析氢反应电催化剂和表面增强拉曼散射衬底的构建: 高性能, 可回收性和耐久性提高

张禹晨^{1, 2, 3}, 杨婷茹^{1, 2, 3}, 李佳^{1, 2, 3}, 张旗^{1, 2, 3}, 李柏枝⁴,

高铭^{1, 2, 3,*}

¹ 吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室, 长春, 130103

² 吉林师范大学国家实验物理教学示范中心, 四平, 136000

³ 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, 长春, 130103

⁴ 吉林大学药学院, 长春, 130012

*Email: gaomingphy@126.com (M. Gao)

二硫化钼(MoS₂)是一种很有前途的非金属材料, 可作为析氢反应(HER)电催化剂和表面增强拉曼散射(SERS)衬底。然而, 其基面惰性, 活性位点不足, 稳定性有限, 阻碍了其商业前景。本文利用一步水热法设计 Ru, O 共掺杂 MoS₂(MSOR_x), 制备的材料在加速电荷转移的同时也建立了更多活性位点, 以解决这些障碍。MSOR₁ 在 10 mA cm⁻² 的条件下, 具有较低过电位, 在酸性溶液中为 197 mV, 在碱性溶液中为 43 mV, 具有出色的 HER 性能, 甚至可以与商用 Pt/C 电极相媲美。同时, 该 MSOR₁ 也被用作 SERS 底物, 具有优异的灵敏度, 增强因子为 1.7×10^6 。此外, 利用 MSOR₁ 对胆红素进行无标记检测, 检测限为 10⁻¹⁰ M, 也优于大多数先前报道的半导体。Ru 和 O 的引入使其具有优越的 HER 和 SERS 活性, 在较宽的 PH 范围内具有普适性和长期稳定性。本研究为高活性催化剂和 SERS 底物的合成提供了指导, 在全 pH 值下低成本析氢和黄疸准确临床诊断中具有相当大的前景。

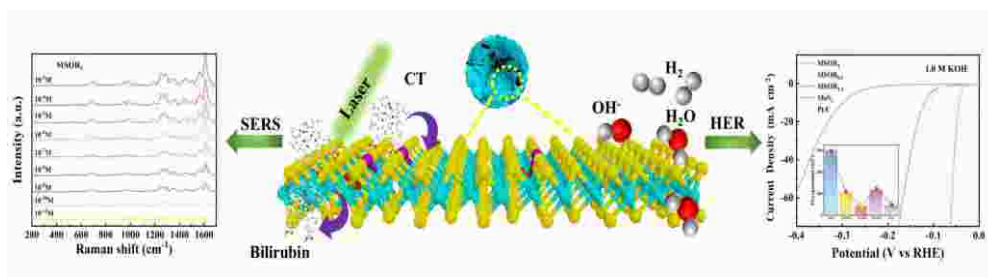


图1: Ru, O共掺杂MoS₂同时用于双功能-SERS和HER示意图。

关键词: 二硫化钼; 掺杂; 电荷转移; 电催化析氢; 表面增强拉曼散射

基于有机框架壳层隔离 SERS 纳米探针的细胞活性小分子精准检测方法研究

黄文菲, 朱仕成, 何悦, 陈华英, 李大伟*

华东理工大学, 上海市梅陇路 130 号, 200237

*Email: daweil@ecust.edu.cn

细胞内活性小分子在人体生理病理过程中发挥十分重要的作用, 有关科学研究和医学检验等迫切需要新的高精准原位检测方法^[1]。表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱被认为是最有潜力的分析方法之一, 但由于“蛋白冠效应”等的影响在细胞高精度检测方面仍面临较大挑战^[2]。本项目拟通过创建纳米结构表面尺寸可控的有机框架 (MOFs、COFs) 壳层组装策略, 研制系列超薄MOFs或COFs壳层隔离的高性能反应型SERS纳米探针, 利用有机框架孔隙率高、孔径均匀且选择透过性好、结构稳定性强等优势, 克服细胞杂质对探针SERS响应性能的影响; 进一步, 采用卷积神经网络技术构建可同时给出多种待测物定性定量信息的复杂光谱分析模型, 从而利用SERS技术能够提供指纹谱图、适合多通道同时检测等优点, 建立基于有机框架壳层隔离SERS纳米探针的细胞内活性小分子高精度高灵敏检测方法, 为相关的生理病理机制研究、精准诊疗技术开发等提供新的支持手段和研究基础。

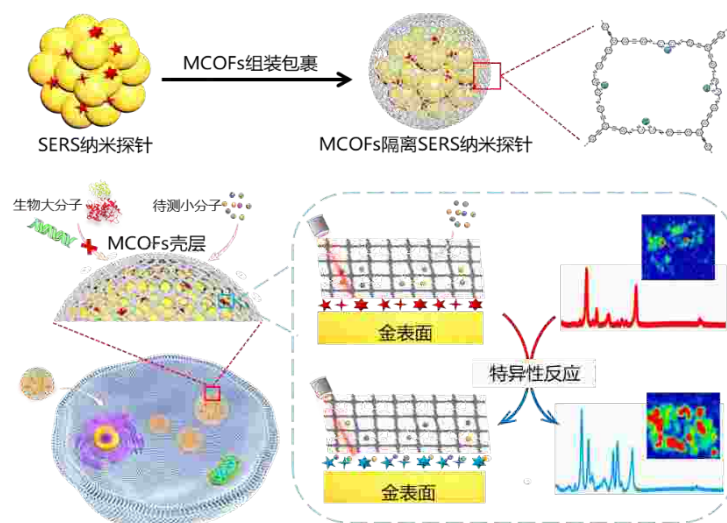


图1: 有机框架壳层隔离的SERS纳米探针及其原位检测细胞内活性小分子示意图

关键词: 表面增强拉曼; 有机框架; 细胞; 活性小分子; 精准检测

参考文献:

- [1] Willems, P.H.G.M.; Rossignol, R.; Koopman, W.J.H. *Cell Metab.*, **2015**, 22, 207.
- [2] Cao, M.J.; Cai, R.; Zhao, L.N.; Guo, M.Y.; Xie, C.Y. *Nat. Nanotechnol.*, **2021**, 16, 708.

类石墨烯和二硫化钼复合半导体 SERS 基底的合成及其免疫检测研究

姜涛^{1,*}, 顾辰杰², 王荣艳, 马佳丽¹

¹ 宁波大学, 浙江省宁波市风华路 818 号, 315211

*Email: jiangtao@nbu.edu.cn

由于具有成本低、灵敏度高、特异性好和无损检测等优势, 表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 技术能够实现分析物的痕量检测, 被广泛应用于食品安全、生物诊断以及环境保护等领域。具有增强拉曼信号能力的基底材料对于 SERS 检测至关重要。一直以来, 研究者们致力于开发具有优异增强效果和良好稳定性的高性能 SERS 基底。近年来, 二维半导体材料因其独特的物理化学性质而具有较好的拉曼增强能力, 被广泛应用于 SERS 研究。基于半导体的 SERS 基底具有易于制备、结构可控和生物相容性好等特点, 其光谱稳定性和重复性也优于传统的贵金属 SERS 基底。然而, 半导体材料的拉曼增强原理主要是基于电荷转移的化学增强机制, 其增强效果远低于贵金属基底由于局域表面等离子体共振效应引发的电磁增强。半导体 SERS 基底的增强因子只有 10^2 - 10^3 , 无法满足高灵敏检测的要求。因此, 需要继续设计和开发具有优异 SERS 增强能力的 2D 半导体基底以扩宽其应用范围。

我们合理地设计和开发了金属 (1T)-半导体 (2H) 混合相磁性 MoS_2 , 并与 2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片相结合, 实现了基于 SERS 的糖类抗原 125 (CA125) 的可循环免疫检测。其中, Fe_3O_4 磁芯促进了 MoS_2 纳米片的有序堆积, 使其形成一个活性表面积较大的花状结构。1T 相的存在提高了磁性 MoS_2 纳米花中的电子态密度, 进而提高了电荷转移效率, 产生与贵金属比拟的 SERS 增强效果。此外, 我们采用酸刻蚀方法, 使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 成功地实现了从大块状到 2D 纳米片的转换, 其表面上较多的活性电子和官能团赋予其良好的化学增强能力和分子富集能力, 增强因子可达 7.8×10^6 。我们采用基于以上两种材料构建的三明治免疫结构, 实现了对 CA125 的循环免疫分析, 检测限为 4.96×10^{-4} IU/mL。最后, 我们将这种基于 SERS 的免疫传感器用于分析临床血清样本, 获得较高的检测准确性, 这表明了其在癌症早期诊断方面具有巨大的应用潜力。

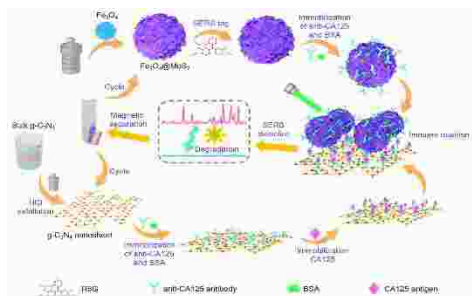


图1: 非金属免疫检测结构制备及检测示意图

关键词: 石墨相氮化碳; 二硫化钼; 化学增强; 糖类抗原; 可循环检测

参考文献:

- [1] Wang, R.Y.; Liu, H.; Xu, T.; Zhang, Y.L.; Gu, C.J.; Jiang, T. *Biosens. Bioelectron.* **2023**, *227*, 115160.

Synthesis of graphene-like and molybdenum disulfide composite semiconductors SERS substrates and for molecular detection

Abstract

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technology has been widely applied in food safety, biological diagnosis and environmental protection fields owing to its superiorities of low cost, high sensitivity, attractive specificity, and non-destructive properties, which is conducive to achieve trace detection of analytes. All the time, researchers have been devoted to develop high-performance substrates with remarkable SERS enhancement and excellent stability. In recent years, two-dimensional (2D) semiconductor materials possess excellent Raman enhancement capability due to their unique physical and chemical properties, which have been extensively applied in SERS research. Semiconductor SERS substrates own the characteristics of easy preparation, controllable structure, and excellent biocompatibility, and that their spectral stability and repeatability are superior to traditional noble metal substrates. However, the Raman enhancement principle of semiconductor materials is mainly chemical enhancement mechanism based on charge transfer model, and the enhancement effect is far below the electromagnetic enhancement induced by localized surface plasmon resonance (LSPR) effects on noble metal substrates. The low enhancement factor (10^3) of semiconductor SERS substrates is unable to satisfy the requirements of highly sensitive detection.

In this work, metallic (1T)-semiconductor (2H) mixed-phase magnetic MoS_2 was rationally developed and combined with 2D g- C_3N_4 nanosheets to realize a SERS-based recyclable immunoassay of cancer antigen 125 (CA125). The Fe_3O_4 core promoted the reliable stacking of MoS_2 nanoflakes into a flower-like shape with fully-exposed active surface. Particularly, the existence of 1T phase facilitated a noble-metal-comparable SERS activity due to the high electron density-induced charge transfer process with elevated efficiency. Moreover, a conversion from bulk to 2D nanosheet was swimmingly achieved for g- C_3N_4 via acid etching, whose large surface area full of active electrons and functional groups endowed it with excellent chemical enhancement ability and molecular enrichment ability to trigger an enhancement factor of 7.8×10^6 . Based on a typical sandwich immunostructure constructed by above two materials, a limit of detection as 4.96×10^{-4} IU/mL was demonstrated for CA125 in a recyclable process. Finally, such an immunosensor was employed to analyze clinical samples, whose high detection accuracy indicating its prodigious potentiality in the early recognition and monitoring of cancer.

Key Words: Graphite-phase carbon nitride, Molybdenum disulfide, Chemical enhancement, cancer antigen CA125, Recyclable detection

金属纳米腔增强拉曼散射的集体光力效应研究

张元^{1,*}, Ruben Esteban², Javier Azipurua²¹ 郑州大学, 物理学院, 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052² Center for Material Physics, Donostia-San Sebastian, Gipuzkoa 20018, Spain

*Email: yzhuaudipc@zzu.edu.cn

在表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 中, 金属纳米颗粒支持的表面等离激元可极大地增强分子的拉曼信号。最近几年, 通过借鉴腔光力理论人们提出了SERS的量子理论 [1,2], 并预测了很多新奇的物理现象, 例如SERS信号随激光功率的非线性增长, 非线性效应与激光频率、分子数目间的复杂关系。本报告主要围绕金属纳米腔增强拉曼散射, 介绍最近几年我们有关SERS中集体光力效应的工作。为阐明SERS实验中集体光力效应的起源, 我们扩展了单分子光力模型到多分子系统 (图1a), 研究了SERS信号与分子数目、激光功率、激光频率等的关系[3]。我们应用该扩展理论对银立方-金薄膜型纳米腔增强二硫化钼的SERS实验进行模拟, 成功地解释了斯托克斯的非线性效应 (图1b), 发现集体效应对于减小激光阈值起到非常重要的作用[4]。为研究任意金属纳米结构构成的系统, 我们进一步发展了分子光力模型, 考虑到这些结构支持的复杂表面等离激元响应[5]。应用其研究金属纳米腔增强多个联苯-4-硫醇分子的SERS, 发现金属纳米腔除了支持离散的间隙表面等离激元模式外还支持波矢较大的连续传播表面等离激元模式, 这些传播模式可通过光弹簧效应使得单分子拉曼散射的拉曼位移减小, 并媒介多个分子振动间的耦合从而形成明暗集体振动模式, 这些集体振动模式导致拉曼峰变为一宽一窄两个峰 (图1c), 这些理论结果成功地解释了实验中观察到的高激光激发下斯托克斯峰强度和背景的非线性变化[6]。

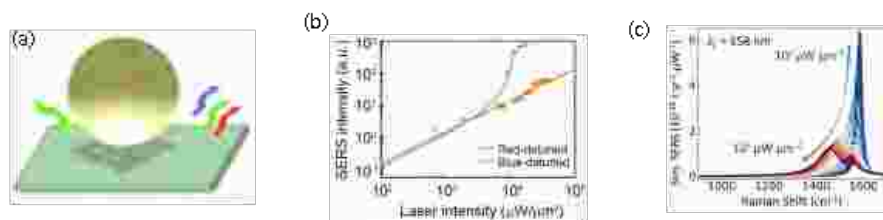


图1: (a) 金属纳米颗粒-金属薄膜构成的纳米腔增强分子或者二维材料的拉曼散射过程示意图。(b) 银立方-金薄膜纳米腔增强二硫化钼的拉曼散射, 蓝点和红点为激光相对间隙模式蓝、红失谐时拉曼信号的变化, 蓝色和红色实线为理论模拟结果。(c) 理论预测金球-金薄膜型纳米腔增强多个联苯-4-硫醇分子1586 cm⁻¹振动的拉曼谱随激光功率的变化。

关键词: SERS, 金属纳米腔, 分子光力, 集体效应

参考文献:

- [1] Schmidt M. K., Esteban R., Tudela A. G., et al., *Acs Nano* **2016**, 10, 6291.
- [2] Roelli P., Galland C., Piro N., and Kippenberg T. J., *Nat. Nanotech.* **2015**, 11, 164.
- [3] Zhang Y., Azipurua J., Esteban R., *ACS Photonics* **2020**, 7(7), 1676–1688.
- [4] Xu Y., Hu H., Chen W., et al., *ACS Nano* **2022**, 16(8), 12711–12719.
- [5] Zhang Y., Esteban R., Boto R. A., et al., *Nanoscale*, **2021**, 13(3), 1938–1954.
- [6] Jakob L. A., Deacon W. M., Zhang Y., et al., *Nat. Commun.* **2023**, 14(1), 3291

热/热释电调控表面增强拉曼散射研究

邵明瑞¹, 谭吉兵¹, 杜宝强¹, 张超^{1,*}, 满宝元^{1,*}, 李振^{1,*}¹物理与电子科学学院, 山东师范大学, 济南, 250014

*Email: czsdnu@126.com; byman@sdu.edu.cn; lizhen19910528@163.com

电调控表面增强拉曼散射 (SERS) 可进一步增强基底检测活性。近年来, 研究人员已经将具备压电、摩擦电性能的自发电材料与等离激元活性结构复合得到多类型电调控SERS基底。通过按压、摩擦、光照等方式, 自发电材料产生的电势作用于等离激元纳米结构, 进一步增强了其初始SERS活性, 从而使得待测分子的拉曼信号强度提高5倍左右。然而, **目前的研究仍存在一定的不足**: (1) 检测分子的增强倍数有待进一步提高; (2) 按压、摩擦等操作容易干扰拉曼信号的采集; (3) 自发电增强SERS的内在机制仍然模糊, 有待深入研究。在这里, 我们进一步将等离激元纳米结构、石墨烯薄膜材料分别与热电材料氮化镓(GaN)、氧化锌(ZnO)和热释电材料铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)、PVDF复合, 构筑热电、热释电辅助的SERS基底^{[1][2]}。罗丹明6G、龙胆紫、苋菜红、甲基橙活性分子以及腺苷等生物分子在热/热释电势的作用下, 其信号强度可达到几十到一百倍的增强。热能与电能的转换避免了明显的机械运动, 保证了信号采集的可靠性。实验结果、有限元模拟和密度泛函理论计算显示电荷转移引起的化学增强起到主导作用。这些工作进一步拓展了电调控表面增强拉曼散射的研究范围, 提高了电调控增强灵敏度, 并加深对化学增强机制的理解。

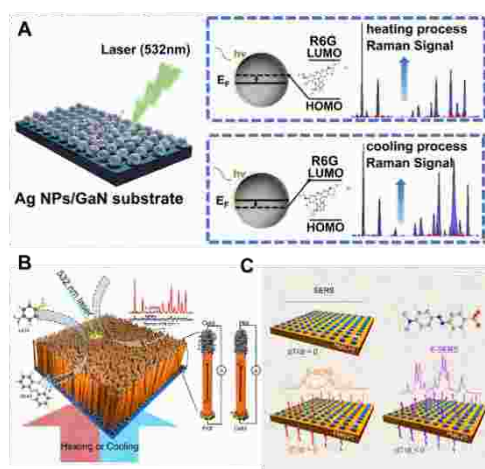


图1: 热/热释电调控表面增强拉曼散射基底的构筑及信号增强研究

关键词: 热电; 热释电; 表面增强拉曼散射; 电调控

参考文献:

- [1] Tan, J.; Du, B.; Ji, C.; Shao, M.; Zhao, X.; Yu, J.; Xu, S.; Man, B.; Zhang, C.; Li, Z*. ACS Photonics 2022.
- [2] Du, B.; Tan, J.; Ji, C.; Shao, M.; Zhao, X.; Yu, J.; Zhang, C.; Chen, C.; Pan, H.; Man, B.; Li, Z*. Nano Research. 2022.
- [3] Li C, Xu S, Yu J, Li Z, Li W, Wang J, Liu A, Man B, Yang S, Zhang C. Nano Energy. 2021 Mar 1;81:105585.

基于 SERS 技术的水体污染物现场快速分析

渠陆陆*

江苏师范大学，江苏徐州市上海路 101 号，221116

*Email: luluqu@jsnu.edu.cn

全球人口的快速增长和农业及工业活动的频繁进行，导致水体中各种污染物的含量不断增加，对环境和人类健康造成了严重的影响。因此，开发有效的水污染物检测和去除技术极为重要。基于此，我们开发了基于分离富集-表面增强拉曼散射（SERS）联用技术的水体污染物高灵敏快速分析方法。该方法通过将纳米颗粒和碳纳米管组装在氧化石墨烯纳米片层间，构建了同时具有分离和增强拉曼光谱信号功能的石墨烯基传感薄膜，实现了污染水体中低浓度有机污染物的高灵敏SERS检测。为了进一步提高多组分污染物分析的有效性，研发了快速的多组分纸色谱分离-SERS联用装置，将低成本的纸离心式色谱分离技术和高灵敏SERS检测技术联用，成功用于分离芳香胺类混合物，实现了各组分的高效快速分离和SERS检测。针对无机污染物散射截面小，难以检测的问题，开发了一系列刺激响应型纳米传感器，实现了水体中无机物的高灵敏分析。开发的低成本、便携式分离/富集联用SERS技术有望应用于偏远贫困地区、野外环境下污染源检测、现场应急的水污染处理分析，具有广阔的应用前景。

关键词： 污染物；富集；分离；高灵敏；SERS分析

参考文献：

- [1] Si, J.; Xia, H. L.; Zhou, K.; Li, J.; Xing, K.; Miao J.; Zhang, J.; Wang, H.; Qu, L. L.*; Liu, X. Y.*; Li, J.* *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22170.
- [2] Gu, Y.; Xu, D.; Zou, K.; Zhou, T.; Zhu, G.; Yang, G.*; Qu, L. L.* *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 8693.
- [3] Wang, Q.; Li, J.; Song, Y.; Duan, L.; Yan, C.; Qu, L. L.*; Wu, Y.*; Han, C.* *J. Hazard. Mater.* **2022**, *426*, 128085.

柠檬酸根修饰银聚集体用于微流控液相中弱吸附分子 SERS 定量检测

Longkun Yang (杨龙坤)^{1,*}, Zhipeng Li (李志鹏)¹

¹ 首都师范大学物理系, 北京市海淀区西三环北路 105 号, 100048

*Email: lkyang@cnu.edu.cn

Abstract: Quantitative SERS detection of analytes with weak surficial affinity is a great challenge, which suffers from difficulties in detaining molecules around the plasmonic surface and correcting the fluctuation of SERS intensity. In this work, we present a citrate-modified SERS substrate for the quantitative detection of analytes (Melamine and Rosiglitazone) with weak affinity to plasmonic surface. By laser-writing, silver aggregates inherently modified with citrate are facilely fabricated in microfluidic chip. The DFT simulations and experimental demonstrate that the citrate can not only facilitate the molecules adsorption by multi-hydrogen bonds interaction, but also serve as self-internal standard to calibrate the fluctuation of SERS enhancement. It shows that the RSD of melamine SERS intensity at 701 cm^{-1} can be effectively reduced from about 20% to less than 10% by using the citrate band at 1370 cm^{-1} as internal standard. Based on the “relative intensity-concentration” calibration curve, we successfully demonstrate quantitative detections of melamine in aqueous solution and milk, respectively. And the recoveries are in the range 95%-115%. By combining with microfluidic chip, this citrate-modified silver aggregates is promising for quantitative SERS of molecules with weak affinity to plasmonic surface, especially for solution-based detection, which is important to practical applications such as food safety, biomedicine analysis and environmental monitoring, etc.

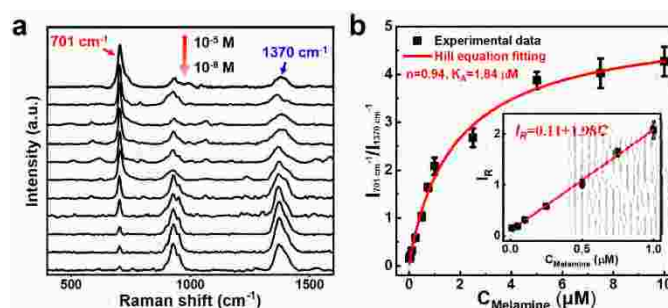


Figure 1. (a) SERS spectra showing the decreasing concentration of melamine solution from $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ to $1 \times 10^{-8} \text{ M}$. (b) Relative intensity “ $I_{701 \text{ cm}^{-1}}/I_{1370 \text{ cm}^{-1}}$ ” as a function of melamine concentrations. Black squares: experimental values of “ $I_{701 \text{ cm}^{-1}}/I_{1370 \text{ cm}^{-1}}$ ”. Red curve: fitting by Hill equation. The inset shows the linear fitting of “ $I_{701 \text{ cm}^{-1}}/I_{1370 \text{ cm}^{-1}}$ ” versus the concentrations of melamine ($1 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ M}$). The error bars indicate the standard deviations of “ $I_{701 \text{ cm}^{-1}}/I_{1370 \text{ cm}^{-1}}$ ”.

Keywords: SERS; weak surficial affinity; quantification; microfluidic chip

参考文献:

[1] Ge, M.; Li, P.; Zhou, G.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 7769–7776.

基于半导体基底的单细胞水平拉曼分析

郑婷婷*

华东师范大学化学与分子工程学院, 上海市闵行区东川路 500 号, 200241

*Email: ttzheng@chem.ecnu.edu.cn;

表面增强拉曼技术在单细胞分析中独具优势, 但仍存在巨大挑战! 近年来我们围绕单细胞中特征分子含量低、分子种类繁多和细胞生理病理过程涉及多种分子的挑战, 另辟蹊径, 构筑了系列新型半导体拉曼基底, 发展了单细胞水平阿尔兹海默症相关分子的高灵敏、高选择和多通道同时分析新方法。首先, 通过合理调控半导体能级结构, 提出了能级匹配和异质结阻碍电子空穴复合促进电荷转移的增强拉曼新方法, 拉曼增强因子提升了4个数量级至 10^{10} , 建立了高灵敏的单细胞分析新方法; 其次, 提出了分子特异识别、能级匹配和指纹峰三重识别的新策略, 建立了单细胞的高选择拉曼分析新方法; 最后, 通过构建多通道光纤拉曼新平台, 设计半导体结构与多种识别分子能级匹配, 实现了单神经元的多通道同时分析, 为探究阿尔兹海默症的发病机制提供了更可靠的分析新方法。

关键词: 表面增强拉曼; 半导体纳米材料; 单细胞分析; 阿尔兹海默症; 分析新方法

参考文献:

- [1] Feng, E.; Zheng, T.; He, X.; Chen, J.; Tian, Y. *Sci. Adv.* **2018**, 4, eaau3494.
- [2] Liu, J.; Zheng, T.; Tian, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7757.
- [3] Zhou, Y.; Gu, Q.; Qiu, T.; He, X.; Chen, J.; Qi, R.; Huang, R.; Zheng, T.; Tian, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 26260.
- [4] Zhou, Y.; Liu, J.; Zheng, T.; Tian, Y. *Anal. Chem.* **2020**, 92, 5910.
- [5] Zhu, Y.; Tian, Y.; Zheng, T. *Chem. Comm.* **2022**, 58, 3771.

衍生化 TLC-SERS 应用于渔制品中组胺的快速灵敏检测

孔宪明¹, 路晓琦¹, 孔宪明^{1,*}¹ 辽宁石油化工大学, 抚顺, 113001

*Email: xmkong@lnpu.edu.cn;

薄层色谱(TLC)是一种简单快速的分离方法[1]。TLC与表面增强拉曼散射光谱(SERS)联用后的TLC-SERS技术,可以应用于复杂体系目标物的快速分离及灵敏检测[2]。海鲜中的金枪鱼、三文鱼及贝类在存储过程中容易产生组胺。人体摄入一定量组胺后会引发食源性疾病。因此,快速、灵敏及准确检测鱼中组胺变得尤为重要。目前鱼中组胺检测方法主要是高效液相色谱法及气相色谱法,这些方法耗时、复杂,且需要对样品预处理。因此,迫切需要一种简单而高效的技术实现对鱼制品中组胺检测快速检测。由于组胺的拉曼散射截面小,目前TLC-SERS技术中难以实现食品中组胺的灵敏检测。为了提高TLC-SERS的检测灵敏度及可视化效果,通过使用荧光胺及Pauly试剂对分离后的组胺分子进行衍生化反应。如图1所示,生成具有高拉曼散射截面的化合物。该方法可以实现组胺分子的荧光可视化及SERS检测其检测限可以达到0.1 ppm[3,4]。

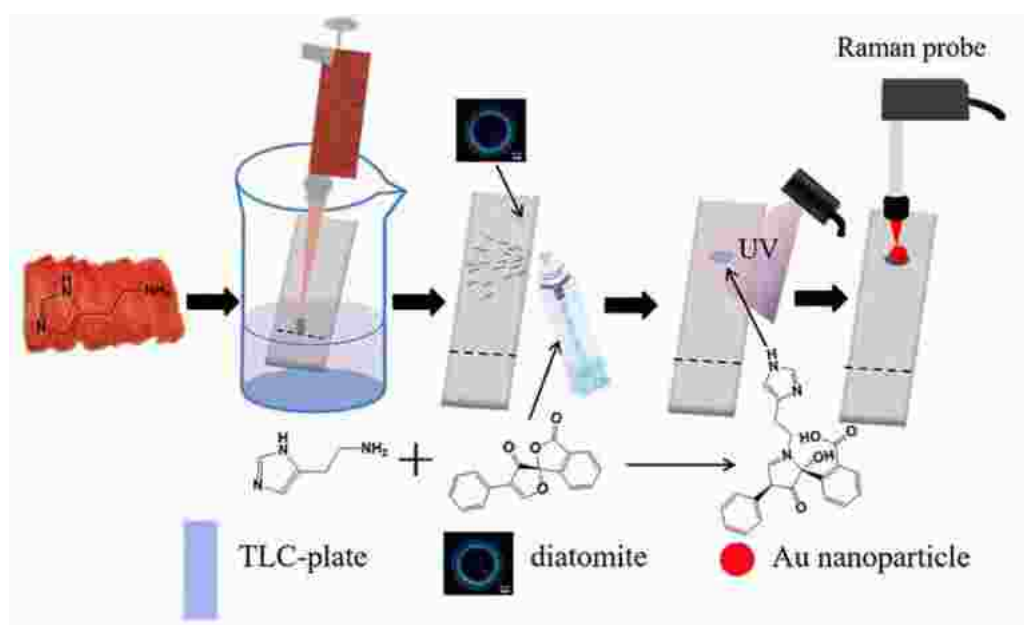


图1: 荧光衍生化TLC-SERS检测组胺示意图

关键词: 衍生化; TLC-SERS; 食品; 组胺;

参考文献:

- [1] Zhang, S.; Li, S.; Zhou, W.; Zheng, L. *Chem. Phys.* **2011**, 135, 14304.
- [2] Kong, X.; Chong, X.; Squire, K.; Wang, A. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2018**, 259, 587
- [3] Zhang, S.; Fan, Q.; Kong, X. *Food Control*. **2022**, 138, 108987
- [4] Lu, X.; Ji, S.; Ren, Z.; Kong, X. *Journal of Chromatography A*. **2023**, 1696, 463953

原位拉曼光谱研究硅烷催化氧化过程

张开富¹, 谢微^{2*}¹ 安徽大学, 安徽省合肥市经济技术开发区九龙路 111 号, 230601² 南开大学, 天津市南开区卫津路 94 号, 300071

*Email: kfzhang@ahu.edu.cn

Abstract: This work reports on an assembling–calcining method for preparing gold–metal oxide core–satellite nanostructures, which enable surface-enhanced Raman spectroscopic detection of chemical reactions on metal oxide nanoparticles. By using the nanostructure, we study the photooxidation of Si–H catalyzed by CuO nanoparticles. As evidenced by the in situ spectroscopic results, oxygen vacancies of CuO are found to be very active sites for oxygen activation, and hydroxide radicals (*OH) adsorbed at the catalytic sites are likely to be the reactive intermediates that trigger the conversion from silanes into the corresponding silanols. According to our finding, oxygen vacancy-rich CuO catalysts are confirmed to be of both high activity and selectivity in photooxidation of various silanes.

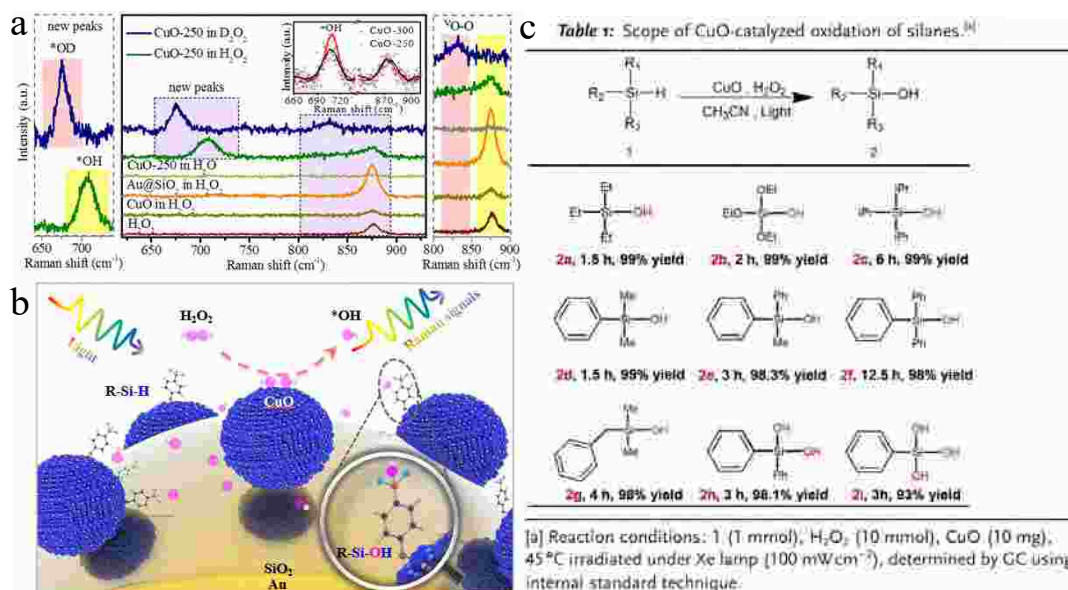


图1: (a) 原位SERS检测活性*OH中间物种; (b) 原位SERS研究CuO表面硅烷的光催化氧化反应机制; (c) SERS研究结论指导实际硅烷氧化反应普适性合成。

关键词: 非均相催化; 金属氧化物; 光氧化; 反应中间体; 表面增强拉曼光谱

参考文献:

- [1] Zhang, K.; Yang, L.; Hu, Y.; Fan, C.; Zhao, Y.; Bai, L.; Li, Y.; Shi, F.; Liu, J.; Xie, W* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18003.
- [2] Zhang, Q.; Peng, M.; Gao, Z.; Guo, W.; Sun, Z.; Zhao, Y.; Zhou, W.; Wang, M.; Mei, B.; Du, X.; Jiang, Z.; Sun, W.; Liu, C.; Zhu, Y.; Liu, Y.; He, H.; Li, Z.; Ma, D.; Cao, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 4166.

基于 Janus 纳米颗粒的内标法定量 SERS 分析

李国群*, 郝祺, 邱腾

东南大学物理学院, 江苏南京, 211189

*Email: liguoqun0509@163.com

摘要: 表面增强拉曼散射 (SERS) 是一种强有力的分析技术, 具备极高的灵敏度, 能够实现对分子的特异性化学检测。然而检测过程往往会受到样品制备、分子分布以及实验环境的影响, 难以保证 SERS 信号始终保持均匀稳定的状态, 因此 SERS 应用到定量分析方面仍具有非常大的挑战。在本工作中, 我们报道了一种等离子激元 Janus 纳米颗粒在 SERS 定量分析中的应用。Janus 纳米颗粒具有不同结构的上下表面, 目标分子吸附在平坦的下表面进行 SERS 检测, 同时探针分子作为内标吸附在弯曲表面用于矫正目标分子的信号波动。由于目标分子和内标分子吸附位点的分离, 两者之间的竞争吸附得到了消除, 极大地提高了定量的准确度。此外, 我们将 Janus 纳米颗粒部分嵌入在柔性透明的聚合物薄膜中, 实现了液相的 SERS 检测, 保证了目标分子能够在液相环境中通过自组装形成均匀的单分子层, 而进一步提高定量分析的准确性。通过对不同生物化学分子, 包括罗丹明 6G, 结晶紫以及腺嘌呤的定量检测, 结果证实了 Janus 颗粒用于 SERS 定量可以获得有效的强度-浓度线性区间。这项工作为解决 SERS 定量检测的技术问题提供了一项有效的解决方案。

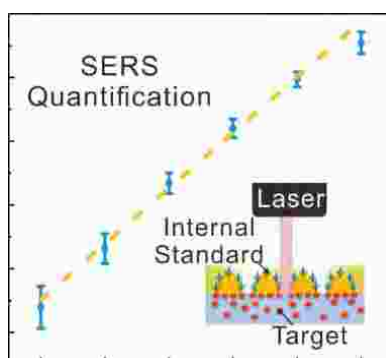


图 1: The illustration of SERS quantification by employing Janus nanoparticles with internal standards.

关键词: SERS; 定量分析; Janus纳米颗粒; 内标; 液相

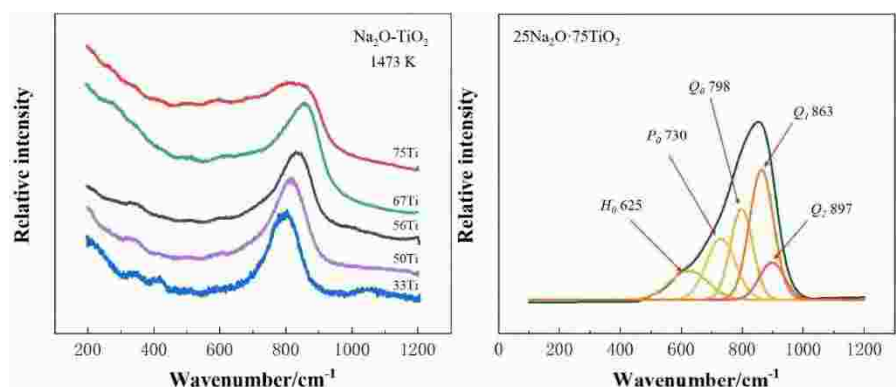
参考文献:

- [1] Li, G.; Hao, Q.; Li, M.; Zhao, X.; Song, W.; Fan, X.; Qiu, T. *Adv. Mater. Interfaces* **2023**, *10*, 2202127.
- [2] Hao, Q.; Li, M.; Wang, J.; Fan, X.; Jiang, J.; Wang, X.; Zhu, M.; Qiu, T.; Ma, L.; Chu, P.; Schmidt, O. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*(48), 54174–54180.

Na₂O-TiO₂ 二元系熔体结构的原位高温拉曼光谱研究刘国鹏¹, 尤静林^{2*}, 张福¹, 唐晓辉¹, 张庆礼², 万松明²¹ 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和上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444² 中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031

*E-mail: jlyou@163.com; Phone: 13331992297

钠钛酸盐功能材料具有优异的物理和化学性能, 广泛应用于半导体、冶金、光学元件、催化剂等领域^[1]。采用分析纯Na₂O和TiO₂按摩尔百分比制备(1-x) Na₂O·xTiO₂ (x=33, 50, 56, 66, 75 mol%)钠钛酸盐晶体和多晶混合物, 通过耦合第三代增强型电荷耦合探测器 (ICCD) 与纳秒级脉冲激光测定各成分熔体 (1473 K) 的拉曼光谱。如图1所示, 随着TiO₂的含量摩尔比从33增大到67 mol%, 各成分熔体谱图高频区特征峰半高宽逐渐增大并表现出蓝移趋势。TiO₂的含量摩尔比增大至75 mol%时, 中高频区特征峰发生显著改变, 表明此时六配位结构TiO₆对于体系整体的影响由量变转为质变, 熔体内部微结构发生较大转变。

图 1: (1-x) Na₂O·xTiO₂ (x=33, 50, 56, 66, 75 mol%) 二元系熔体 (1473 K) 高温原位拉曼光谱图 2: 25Na₂O·75TiO₂ 熔体 (1473 K) 拉曼光谱的 Gaussian 函数解卷积结果

对熔体结构运用量子化学从头计算法, 模拟了系列团簇模型的拉曼光谱, 获得了特征振动模式的波数^[2]。如图2所示, 解谱并初步定量分析了熔体中团簇结构的分布。面积定量分析显示: Na₂O-TiO₂二元系熔体结构中存在TiO₄四配位构型 (分别包括Q₀、Q₁、Q₂, Q_i为不同桥氧数的钛氧四面体)、TiO₅五配位构型P和TiO₆六配位构型H, 随二氧化钛浓度的增加, 熔体中四配位TiO₄逐渐转变成五配位构型P和六配位构型H。

关键词: Na₂O-TiO₂, 量子化学从头计算, 高温拉曼光谱技术, 熔体结构

参考文献:

[1] Yi, T.; Wei, T.; Li, Y. J. *J. Energy Storage Materials*. **2020**, 26: 165-197.

[2] You, J. L.; Jiang, G. C.; Hou, H. Y. *Journal of Raman Spectroscopy*, **2005**, 36: 237-249.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 21773152, 22003039)、科技委基础加强计划重点基础研究项目 (2021-JCJQ-ZD-051-00-02)、上海市科学技术委员会项目 (批准号: 12520709200)、111引智项目 (批准号: D17002)、科技部中央引导基金 (批准号: YDZX20173100001316) 资助

表面增强拉曼光谱技术在烟草化学和环境污染快检中的应用

唐祥虎^{1,2*}, 全英楠^{1,2}, 霍旺^{1,3}, 鲁玖璟^{1,2}, 刘锦淮^{1,2}, 黄行九^{1,2,3}

¹ 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽 合肥 230031

² 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

³ 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

表面增强拉曼光谱 (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 是一种高灵敏度的分析检测技术, 为目标分子提供独特的化学和结构信息, 在物质定性分析中得到了广泛的应用。作为一种快速、无损的新型检测技术, 通过构筑合适的SERS基底和应用模块, 可满足准原位甚至原位的同步检测需求。而从其当前发展趋势来说, 作为一种新型光谱技术, SERS研究领域的发展最终需要体现在检测技术应用层面上, 因而适用于快速、准确、实时检测且可方便使用的SERS基底和相关检测方法及标准便成为该领域的研究热点和研究重点之一。其中, 对于实用化SERS基底而言, 其当前发展需求包括: (1) 可用于快速、实时检测和连续分析来达到初筛或预警的目的; (2) 简单易得, 易于集成和模块化; (3) 便携性强, 方便取样和易于快速布置。而基于毛细管构筑的微流通路型SERS模块可以满足这些需求。毛细管由于独特的结构特征, 其自身可利用毛细作用将待测液直接吸入毛细管内, 无需任何辅助工具即可实现自取样, 且毛细管结构为半封闭式, 不易被周围环境物质污染, 故而可以用于嵌入式 SERS 基底或者构筑微流通路的研究, 因此, 基于毛细管SERS基底的开发研究引起了科研人员的关注。本研究团队发展了一系列基于装载有纳米金层级组装结构毛细管的微流通路, 可用于烟草化学和环境污染快速检测领域, 如图1所示。

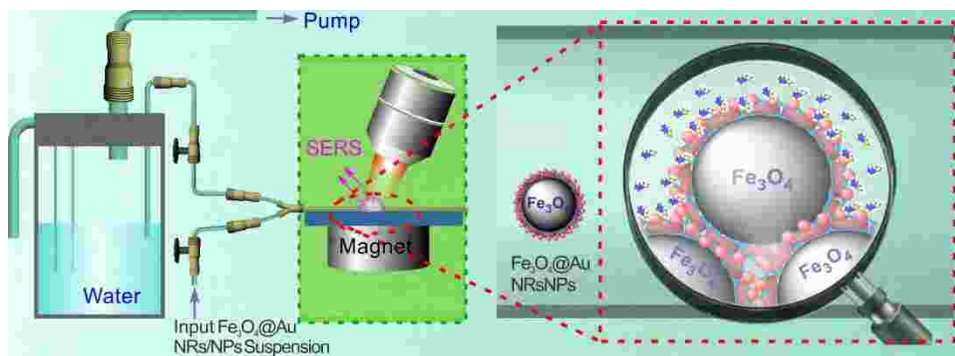


图1 SERS技术在烟草化学和环境污染检测中的应用。

关键词: 微流通路; 纳米贵金属; 表面增强拉曼光谱; 烟草化学; 环境污染

参考文献:

- [1] Tian Y, Tang X, Fu Y, et al. Simultaneous extraction and surface enhanced Raman spectroscopy detection for the rapid and reliable identification of nicotine released from snus products [J]. Analytical Methods, **2021**, 13(46): 5608-5616.
- [2] Shi G, Shen X, Ren H, et al. Kernel principal component analysis and differential non-linear feature extraction of pesticide residues on fruit surface based on surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Frontiers in Plant Science, **2022**, 13: 956778.

基于电荷转移的 HOF@Au 异质 SERS 基底用于有机污染物的痕量检测与降解

赵百川¹, 曹俊², 朱伟², 沈爱国^{1,2*}

¹ 武汉大学图像传播与印刷包装研究中心, 中国武汉珞珈山, 430079

² 武汉纺织大学生物工程与健康学院, 湖北省武汉市江夏区阳光大道 1 号, 430200

*Email: agshen@whu.edu.cn

传统贵金属基底在低拉曼散射截面和低亲和力有机污染物的有效捕获和精准分析上面面临极大挑战。针对这一问题, 本文构筑了新颖的金纳米粒子 (Au NPs) 负载的氢键有机框架 (HOFs) HOF@Au 异质 SERS 基底, 可实现有机污染物的痕量检测与高效降解。相比于其他种类的多孔材料, 绿色且易于合成的 HOFs 材料具备自修复能力, 所获得的高结晶度多孔结构呈现高度半导体特性。如图 1a 所示, 在匹配入射光的激发下, 异质基底内部可以发生由 HOF 向 Au NPs 的光诱导受激电荷转移 (PICT), 结合 Au NPs 强烈的局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应和 HOF 材料自身优异的吸附能力, HOF@Au 基底可以实现罗丹明 6G 分子的痕量检测 (低达 0.1 pM) (图 1b)。值得注意的是, 得益于 Au NPs 与 HOF 之间形成的肖特基势垒, PICT 过程所产生的受激电荷无法重新回到 HOF 材料中, 有效抑制了受激电荷-空穴对的复合, 一方面可保护 HOF 材料免于自我降解, 大幅提高异质结构的光稳定性; 另一方面可使 HOF@Au 基底获得显著增强的光催化降解活性 (图 1c)。综上所述, 这种 HOF@Au 基底所表现出的优异 SERS 性能和光降解活性使其在有机污染物痕量检测及绿色降解等方面具有巨大的应用潜力。

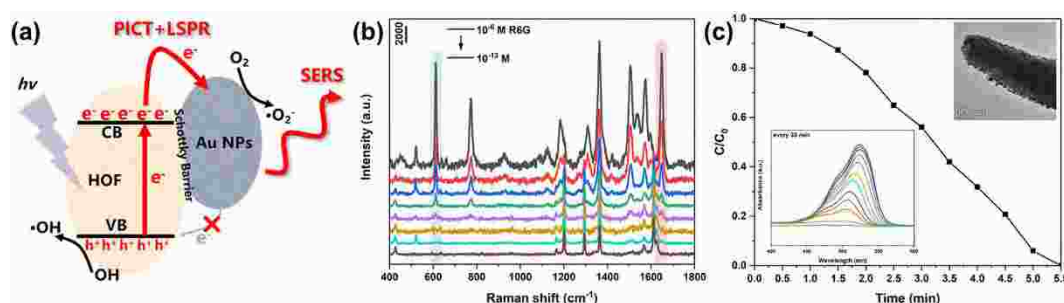


图1: (a) HOF@Au基底中的PICT与LSPR效应; (b) HOF@Au基底检测不同浓度罗丹明6G分子的SERS谱图; (c) HOF@Au基底对罗丹明6G分子光降解去除的紫外吸收光谱

关键词: SERS痕量检测; PICT; 氢键有机框架; 光催化降解

参考文献:

- [1] Zhang, N.; Yin, Q.; Guo, S.; Chen, K.; Liu, T.; Wang, P.; Zhang, Z.; Lu, T. *Appl. Catal. B-Environ.* **2021**, 296, 120337.
- [2] Zhang, C.; Li, Y.; Yu, F.; Wang, G.; Wang, K.; Ma, C.; Yang, X.; Zhou, Y.; Zhang, Q. *Nano Energy* **2023**, 109, 108274.

应用导向的 SERS 检测衬底：设计构筑、批量制造及表面功能化

张洪文^{1*}, 魏懿¹, 赵倩¹, 蔡伟平¹

¹ 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽合肥科学岛, 230031

*Email: hwzhang@issp.ac.cn

基于贵金属表面增强拉曼散射 (SERS) 的分子检测技术, 具有高灵敏、快响应、指纹识别等显著优点。然而, 虽然人们对 SERS 已研究了长达 50 年之久, 且拉曼光谱设备已逐渐实现了微型化、集成化和智能化, 但在现实生活中很少见到基于 SERS 效应的快检应用。虽然原因是复杂且综合性的, 但兼具超灵敏、高稳定和特异性等特性贵金属 SERS 衬底的缺失是一个重要原因。我们以 SERS 的现场快检为导向, 进行金、银贵金属纳米结构的创新设计和批量制造, 并针对复杂的现场环境对衬底表面进行特异性功能化, 实现了多种目标分子在复杂基质中的高选择性检出。

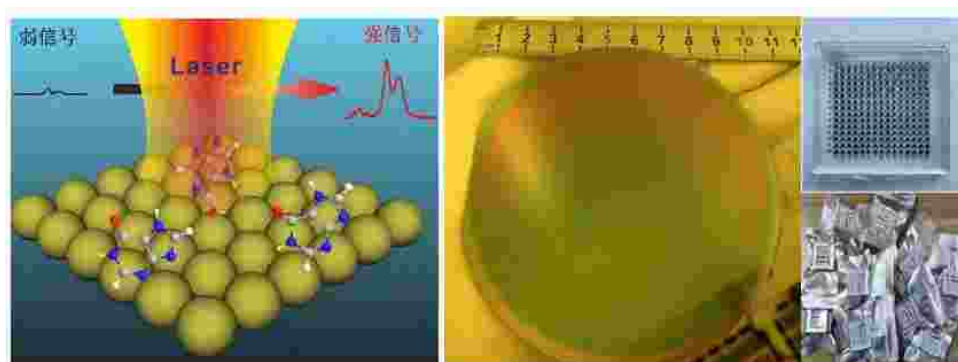


图1: 基于表面增强拉曼散射 (SERS) 效应的目标分子痕量检测及 SERS 衬底的批量化制造

关键词: 表面增强拉曼散射; SERS; 表面功能化; 批量制造; 现场快检

参考文献:

- [1] Zh, S.Y.; Xu, S.; Guo Y.J.; Zhang H.W.*; Ma K.*; Wang J.F.; Zhao Q.; Zhou L.; Cai W.P.* *ACS Nano*, **2023**, 17, 11, 10300
- [2] Zhao, Q.; Zhang, H.W.*; Fu, H.; Wei, Y.; Cai, W.P.* *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 298, 122890
- [3] Zhu, S.Y.; Bao, H.M.; Zhang, H.W.; Fu, H.; Zhao, Q.; Zhou, L.; Li, Y.; Cai, W.P. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12, 11014
- [4] Bao, H.M.; Zhang, H.W.; Zhang, P.; Fu, H.; Zhou, L.; Li, Y.; Cai, W.P. *ACS Sens.* **2020**, 5, 1641.

Au@Pt 纳米粒子与单晶金片碰撞过程 HER 的 SERS 研究

刘肖宇, 贺乾军, 袁亚仙, 张晨杰, 姚建林*

苏州大学材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*Email: jlyao@suda.edu.cn

氢气作为一种清洁能源发挥着重要作用, 因此对析氢反应(HER)研究具有重要意义[1]。表面增强拉曼光谱(SERS)作为一种表界面物种分析和检测的强有力技术, 能够提供单分子水平的分子/化学键指纹信息, 是限域空间内研究界面反应的有力工具。将具有强 SERS 效应的 Au 核与 HER 的优良催化剂 Pt 结合, 制备了 Au@Pt 纳米粒子。单晶金片表面原子级平滑, 无 SERS 效应, 当粒子在溶液中进行无规则运动并与其碰撞时会形成“热点”, “热点”内分子/化学键的拉曼信号得到极大的增强, 根据间隙内分子/化学键的“指纹”信息可实现动态监测 Au@Pt 纳米粒子-平面碰撞过程中限域空间内的 HER。以 HER 过程中的 Pt-H 键为研究对象(通常位于 2090 cm^{-1} 处[2])。首先在玻碳电极表面组装金片, 将 Au@Pt 纳米粒子分散在 H_2SO_4 溶液中, Au@Pt 纳米粒子与金片的碰撞模型如图 1 所示。当 Au@Pt 纳米粒子运动至激光光斑下与金片发生碰撞, 在形成的“热点”区域即可检测到 Pt-H 键的 SERS 信号。施加电位 -0.2 V , 改变纳米粒子浓度, 动态监测 2000 s 内粒子-金片碰撞形成限域空间内的 Pt-H 键的拉曼信号强度(见图 1), 当粒子浓度较大时发生聚沉现象, 导致基线上升[3]。当粒子浓度稀释, 监测到的 2000 s 内 Pt-H 键的单峰信号与簇峰信号较好。通过深入的统计分析, 可获得限域空间内的化学反应信息, 其灵敏度甚至可达单分子水平, 为极少数甚至单分子水平化学反应的可视化研究提供了有力工具。

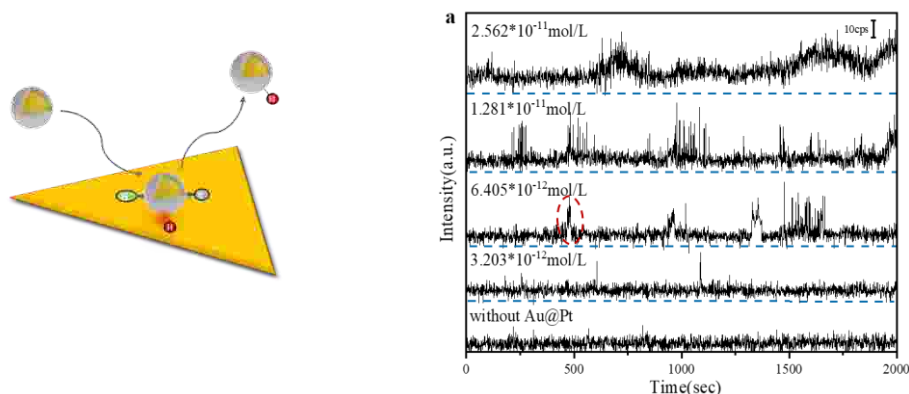


图1: 碰撞示意图以及不同浓度纳米粒子溶液中碰撞过程中Pt-H的SERS谱峰强度随时间变化的轨迹图

关键词: Au@Pt; 碰撞; 表面增强拉曼光谱; 电化学; 析氢反应

参考文献:

- [1] Niu J; Zhu T; Liu Z F. *Nanotechnology*. **2007**, 18, 325607.
- [2] B. Ren; X. Xu, X.Q. Li, W.B. Cai 1, Z.Q. Tian. *Surface Science*. **1999**, 427-28, 157-161.
- [3] Q. Wu; L. Yin; Q. Yang; Y.X. Yuan; C.J. Zhang; M. M. Xu; J. L. Yao, *J. Colloid & Interf. Sci.*, **2023**, 629, 864-867

High SERS Sensitivity of Semiconducting Materials Enabled by Synergistical Strategies

Xingce Fan (范兴策)*, Teng Qiu(邱腾)

School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China

*Email: fanxingce@126.com

Almost 40 years after the discovery of surface-enhanced Raman scattering (SERS) phenomenon, a growing body of researches show that some metal oxides exhibit SERS activity as well, opening up a new horizon of SERS-active materials. The Raman enhancement of SERS-active metal oxides generally rely on the charge transfer process between substrate and adsorbed molecules, which is typically termed as chemical enhancement.^[1] The metal oxide materials possess the advantages of low cost, high chemical stability, flexible surface modification, good biocompatibility, which are expected to overcome the insurmountable shortcomings of traditional noble metals, such as the high cost, poor stability and biocompatibility, complex fabrication process. However, the bottleneck lies in their insufficient Raman enhancement factors, which cannot meet the practical application requirements. It is desirable to explore new approach to promote their SERS sensitivity.

Compared with traditional noble metals, metal oxide materials allow more control degree of freedom over SERS performance, such as geometry, stoichiometry, crystallinity, doping type, exciton Bohr radius, and even LSPR frequency.^[2] The abundant tunability of inherent properties endows metal oxides diverse possibilities to optimize their SERS performance. Herein, we introduce three synergistical strategies to promote the SERS sensitivity of semiconducting oxide materials. (1) The integration of nonstoichiometric and amorphous features of WO_{3-x} films leads to a synergy to promote the photo-induced charge transfer (PICT) resonance for a better SERS performance.^[3] (2) The construction of $\text{MoO}_2/\text{WO}_{3-x}$ heterojunction nanoarrays enables the its plasmonic response within the visible range and the injection of plasmonic hot electrons into the WO_{3-x} to strengthen the PICT process between heterojunction nanoarrays and adsorbed analytes.^[4] (3) Nonstoichiometric ZnO_{1-x} microrods supporting whispering-gallery (WGM) modes enables the dramatically enhanced Raman intensity via Purcell-effect and additional mode-matching enhancement.^[5]

关键词: semiconducting metal oxide; photoinduced charge transfer; localized surface plasmon resonance; whispering-gallery mode; synergistic effect

参考文献:

- [1] I. Alessandri, J. R. Lombardi, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14921.
- [2] L. Lan, Y. Gao, X. Fan *et al.*, *Front. Phys.* **2021**, *16*, 43300.
- [3] X. Fan, *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1901133.
- [4] X. Fan, *et al.*, **2021** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *13*, 51618-51627.
- [5] X. Fan, *et al.*, **2023** *Nanoscale Hor.*, *8*, 195-201.

拉曼光谱在二氧化碳捕获和电化学转化中的应用

赵亚然^{1,*}, 徐冰君², 谢微³¹北京师范大学珠海校区自然科学高等研究院, 广东 珠海 519087²北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871³南开大学化学学院, 天津 300071

*Email: zhao@bnu.edu.cn

摘要 大气中的二氧化碳被捕获之后, 可以被由可再生清洁能源产生的电能转化为高利用价值的含碳化工产品, 这一过程能够有效实现碳减排和“双碳”目标。如何提高二氧化碳的转化效率并降低转化过程的成本是实现二氧化碳资源化利用的关键, 在反应工况下对催化剂表界面进行原位表征能够为这一过程提供可靠的理论指导。鉴于此, 本摘要主要包含以下两方面内容: 1. 针对不同的铜金属表面展现出不同的催化活性, 通过利用表面增强拉曼光谱原位分析了催化过程中铜表面的反应物种, 发现物种的相对含量取决于反应体系的电压和催化剂初始的表面结构。结合电化学活性分析, 并未发现吸附物种与多碳产物选择性的直接关系, 排除了其所在位点是反应活性位点的可能性; 2. 二氧化碳捕获过程中, 吸附剂再生这一步骤成本非常高, 将捕获之后的二氧化碳直接在捕获介质中电还原, 同时吸附剂得以再生, 从而解决了二氧化碳资源再利用的高成本问题。但是, 副反应的存在使二氧化碳转化效率较低, 通过利用原位拉曼光谱, 从优化催化剂结构、添加金属阳离子改变界面双电层结构、提高反应温度等入手, 理解影响反应活性的关键因素。

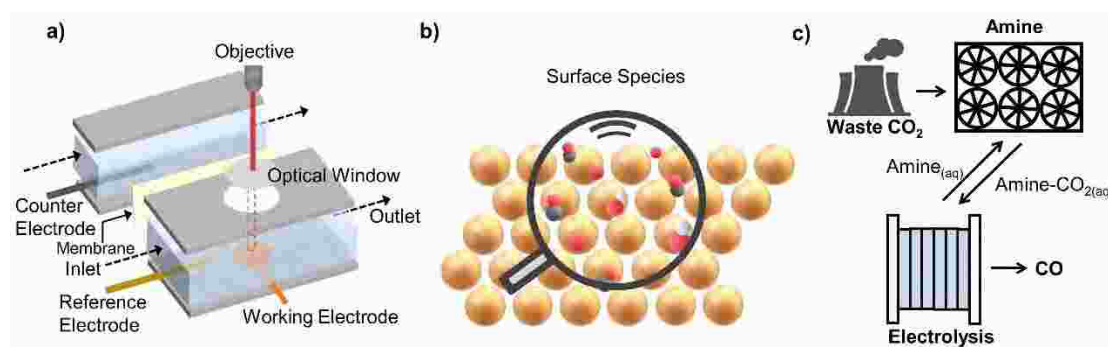


图1: (a) 原位拉曼光谱测试电化学二氧化碳还原示意图; (b) 利用原位表面增强拉曼光谱对反应过程中铜表面的吸附物种进行“放大”检测; (c) 二氧化碳捕获和电化学转化一体化示意图。

关键词: SERS; 二氧化碳转化; 二氧化碳捕获; 电催化

参考文献:

- [1] Zhao, Y.; Chang, X.; Malkani, A. S.; Yang, X.; Thompson, L.; Jiao, F.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9735-9743.
- [2] Overa, S.; Ko, B. H.; Zhao, Y.; Jiao, F. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 638-648.
- [3] Hasa, B.; Zhao, Y.; Jiao, F. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2023**, *14*, 165-185.

基于拉曼光谱的无创血糖检测的临床验证

王卫庆^{1,2,*},汪龙^{1,2,#},张莉丽^{3,#},张翼飞^{1,2,#},周琳^{3,*},宁光^{1,2,*},陈昌^{3,4,*}¹上海交通大学医学院附属瑞金医院,上海市黄浦区瑞金二路197号,200025²上海市内分泌代谢病研究所,上海市黄浦区徐家汇路573号,200025³上海近观科技有限责任公司,上海市宝山区山连路377弄20号楼,200443⁴中国科学院上海微系统与信息技术研究所,上海市嘉定区平城路1455号,200050

*Email: lin.zhou@photonicsview.com, gning@sibs.ac.cn, chang.chen@mail.sim.ac.cn

wqingw@shsmu.edu.cn. #所列作者贡献相同

非侵入式的无创检测可以使数亿需要控制血糖水平的患者受益。然而,它在人类临床使用中仍然面临着巨大的实际性挑战。本报告提出了多通道微空间偏移拉曼光谱(m μ SORS)技术,该技术可以同时收集受试者表皮和4个皮下特定深度的拉曼信号。这种m μ SORS技术对光漂白、受试者待测部位重新定位和个体差异不敏感,在多次测量之间不需要对患者进行约束或固定。我们针对35名临床受试者进行了5小时的口服葡萄糖耐量试验(OGTT),每位受试者收集12组一一对应的m μ SORS光谱和静脉血糖值,共计420组数据点。结果显示,m μ SORS预测的血糖水平与静脉血糖参考值密切相关,其中99.57%的血糖浓度预测值落在共识误差网络的临床可接受区域(CEG: A+B),糖尿病患者相对差异的平均绝对值(MARD)为13.9%,这些临床验证结果充分证明了m μ SORS技术应用于临床环境中无创血糖监测的潜力。

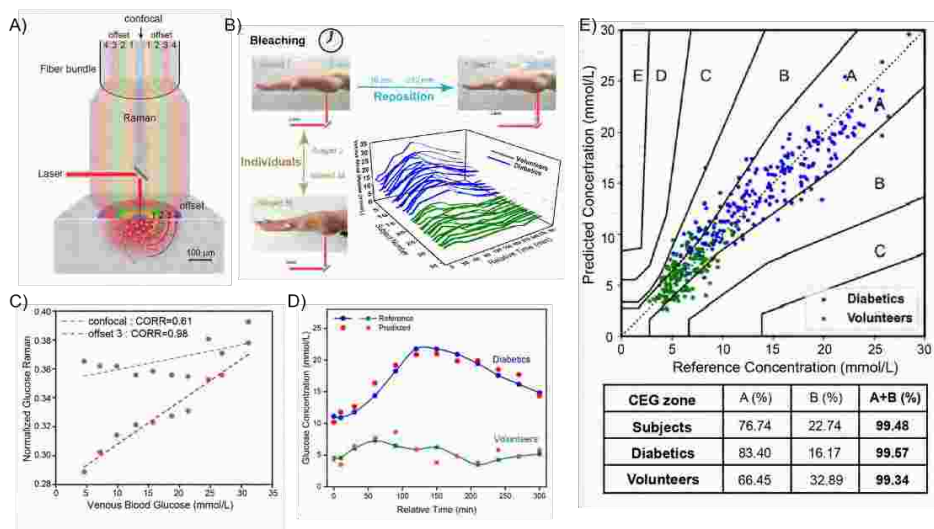


图1: A,多通道微空间偏移拉曼光谱(m μ SORS)系统示意图, B,35名受试者(糖尿病患者: Diabetics, 健康志愿者: Volunteers)的临床试验方案示意图, C, m μ SORS预测的血糖水平(表皮: confocal; 皮下: offset)与静脉血糖参考值的相关性, D,受试者血糖趋势预测典型图, E, 血糖预测值的共识误差网络(CEG)。

关键词: 无创血糖检测; 拉曼光谱; 临床受试者; 静脉血血糖; 微空间偏移拉曼光谱

参考文献:

- [1] IDF Diabetes Atlas Tenth edition 2021. Accessed at July 13, 2022.
- [2] Pors, A.; et al. *ACS Sens.* **2023**, 8, 1272-1279.
- [3] Kang, J.; Yun, S.; Chang, H.; Lee, W.; So, P. *Science advances.* **2020**, 6, 5206-5230.
- [4] Mosca, S.; Conti, C.; Stone, N.; Matousek, P. *Nat. Rev. Methods Primers.* **2021**, 1, 21.

面向 POCT 的 SERS 分析策略

杨海峰* 胡森 蒋雨宁 曹佳颖 朱安妮 吴一萍 王丰 郭小玉 文颖

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 ; Phone/fax : 021-64321701

POCT(Point-of-Care Test)领域迫切需求高灵敏选择性的快速分析方法。本文合成多种 SERS 芯片, 探索其应用于体液中疾病相关分子标志物的 POCT 分析的可行性。

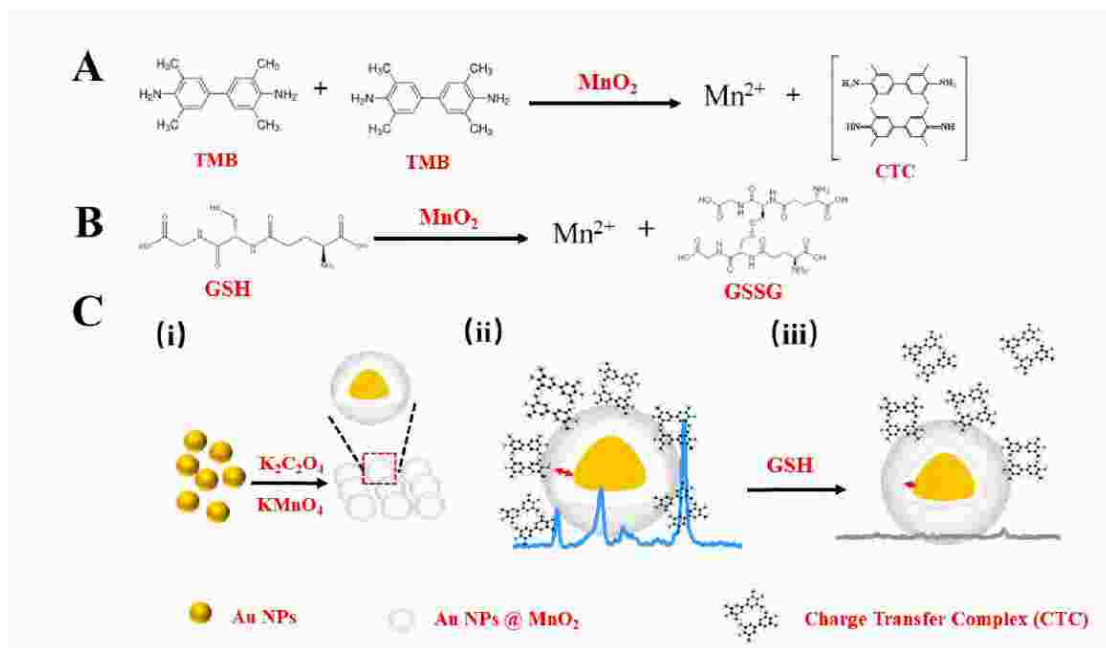


Figure 1. Schematic illustration of SERS detection of GSH in the presence of TMB molecules by using Au NPs@MnO₂

如图 1 所示, 构建了纳米金/二氧化锰 (AuNPs@MnO₂) 核壳结构。MnO₂ 壳层约 2 nm, 可催化促进 3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB) 转化为二聚体 (CTC), 产生特征 SERS 光谱。谷胱甘肽 (GSH) 能与 MnO₂ 反应, 生成 GSSG 和 Mn²⁺, 导致 CTC 分子脱附, SERS 信号降低。利用基于 AuNPs@MnO₂ 的反应性平台, 实现了肿瘤细胞间质液中 GSH 快速定量 SERS 分析。

本组基于纳米合成构建了多种 SERS 探针, 分析了血清中肿瘤标志物唾液酸、肾炎标志物肌酐、癌症标志物多巴胺、尿液中尿路早期细菌感染分子标志物、唾液中葡萄糖和幽门螺杆菌分子标志物。

关键词: 拉曼; 反应性表面增强基底; 疾病分子标志物

致谢 感谢国家自然科学基金 (No. 21475088) 资助

参考文献:

- [1] Caiyin Wang, Yun Gao, Sen Hu, Anni Zhu, Ye Ying, Xiaoyu Guo, Yiping Wu, Ying Wen, Haifeng Yang, *Biosensors & Bioelectronics* 2022, 215, 114388
- [2] Anni Zhu, Tiansheng Wang, Yuning Jiang, Sen Hu, Wanxin Tang, Xinling Liu, Xiaoyu Guo, Ye Ying, Yiping Wu, Ying Wen, Haifeng Yang, *Microchimica Acta* 2022, 189, 207

光谱技术用于环境敏感型碳点的研究

徐抒平^{1,2,3*}, 霍泽鹏¹, 于子桐¹, 徐蔚青¹

¹ 吉林大学化学学院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

² 吉林大学化学学院超分子化学生物学研究中心, 长春市前进大街 2699 号, 130012

³ 吉林大学化学学院理论化学研究所, 长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: xusp@jlu.edu.cn

碳点因具有简便的合成方法、优异的光学特性以及良好的生物相容性而受到广泛关注。环境敏感型碳点是一类可以响应并传感局部微环境（粘度、极性、温度和pH等）特性的纳米材料。近年来,人们广泛关注于理解此类材料的环境敏感机制、探索其环境敏感行为调控方式等方面。光谱学技术成为表征此类材料环境敏感行为的重要手段。例如,红外光谱、拉曼光谱等技术可以揭示此类材料的结构信息,其光学性质则可以使用紫外可见吸收光谱、荧光光谱等技术进行表征。此外,瞬态吸收光谱是研究物质激发态信息的有力工具,这可以用于阐述碳点的激发态弛豫过程,阐明碳点的环境敏感机制。通过光谱综合运用,可以对碳点的性能进行有针对性预设计和改进,有助于获得性能更为卓著的碳点材料。

本研究通过利用红外光谱、拉曼光谱、X射线光子能谱等结构表征手段对环境敏感碳点的结构信息进行了探索,阐述了杂原子掺杂对环境敏感型碳点结构的影响。运用瞬态吸收光谱阐明了碳点的pH和溶致变色特性的产生机制。最后,利用光谱技术表征了所合成碳点的光学特性。该研究为深入理解碳点的发光机理及开发新型环境敏感型碳点奠定了基础。

本研究受国家自然科学基金(21827805, 22173035)、吉林省科技发展计划项目(20220101046JC)、吉林大学学科交叉融合创新培育项目(JLUXKJC2020106)资助。

关键词: 碳点; 光谱; 环境敏感

参考文献:

- [1] Huo ZP, Xu SP, et al. ACS Sensors, 2023, 8(5), 1939-1949.
- [2] Huo ZP, Xu SP, et al. Nano Res. 2022, 15(3), 2567-2575.
- [3] Huo ZP, Xu SP, et al. Dye and Pigments, 2021, 196, 109805.
- [4] Huo ZP, Xu SP, et al. Nanoscale, 2020, 12, 9094-9103.

拉曼光谱方法研究药物分子间相互作用

崔晓林，柳艳，蒋承顺，何丽娟，陆峰*

海军军医大学药学院，上海市国和路 325 号，200433

*Email: fenglu@smmu.edu.cn

药物分子之间特定的相互作用既是全面了解细胞过程和潜在疾病治疗的基础，也是生物传感器检测目标分子的基础。分子相互作用研究是药物分析学科重要的研究领域之一，其研究方法也一直是国内外众多生命科学家关注的重要工具之一，包括经典的表面等离子共振法（SPR）、等温滴定量热法（ITC）、荧光相关光谱法（FCS）、质谱法（MS），以及新进的生物膜干涉法（BLI）、微量热泳动法（MST）、纳米孔光电技术、分子动力学模拟（MD）等。本文在简介上述方法的基础上，重点介绍了表面增强拉曼光谱法（SERS）及其与BLI、MD方法的协同创新，并初步应用于药物-核酸适配体、核酸适配体-重水、生物毒素药物-核酸适配体、siRNA-药物相互作用等研究对象。这几种方法在研究分子间相互作用方面各有所长，可以发现互作表象、定量描述强度、揭示分子机制，有望成为阐明其分子机制的得力工具。

关键词：分子间相互作用，小分子药物，核酸，表面增强拉曼光谱(SERS)

参考文献：

略

拉曼光谱结合人工智能技术无损鉴定表征微生物

王璐¹, 卢维来¹, 仇昊宁¹, 薛俊静², 傅钰^{1,*},

¹微生物资源前期开发国家重点实验室, 中国科学院微生物研究所, 北京 100101

²山东第一医科大学, 济南 250117

*Email: fuyu@im.ac.cn

如何实现快速、无损地鉴定表征微生物是微生物研究领域亟待解决的技术难题。拉曼光谱是化学分子对入射光子的非弹性散射而产生的散射光谱, 提供样品的化学成分、结构、含量、手性等各种信息, 因此被称为化学分子的“指纹图谱”。对于微生物细胞, 我们能够在原位、非标记、无损的条件下采集单个细胞的“拉曼组”, 即该细胞所有的拉曼光谱总和。拉曼组蕴含细胞内核酸、蛋白质、脂类、糖类和各种代谢产物等全部化学分子的组成、含量和物理状态等信息, 其承载的多维信息对应于细胞的基因组、转录组、蛋白组以及代谢组的信息, 因此拉曼组可以依据其承载的指纹信息对微生物进行分类鉴定和各种生理生化表征。同时, 微生物拉曼组的采集对细胞本身不具有破坏性, 可以无需纯培养在原位采集单个细胞的拉曼光谱, 数据采集时间最长仅为几秒至数分钟, 能够与后续的培养、测序等各种操作无缝对接。由于拉曼光谱反映的是化学分子的振动和转动能级信息, 因此典型的单细胞拉曼组200-1800 cm^{-1} 指纹区域非常复杂, 有许多重叠的谱带组成, 将拉曼光谱转化为有意义的微生物数据是一项重大的挑战。人工智能强大的模式识别、数据挖掘和监督下自主学习能力使得其十分契合处理分析拉曼组海量复杂数据的需求。

我们利用785 nm单色连续激光光源形成光镊捕获微生物单细胞, 在操纵单细胞的同时激发细胞产生拉曼散射。选取了包括细菌、真菌和古菌等14种代表性微生物, 采集了每种微生物大量的拉曼组信息, 建立拉曼组数据库, 设计了卷积神经网络机器学习算法, 开展模型验证和样品预测, 结果显示单细胞水平鉴定微生物的平均正确率达到95.64%, 整个鉴定过程在5分钟内完成。鉴于人工智能分析的“黑箱性”, 我们通过逐一遮蔽光谱的理念建立了新型的微生物拉曼光谱特征峰提取算法(ORSFE), 实现对人工智能如何分析微生物拉曼光谱的可视化呈现, 打破了人工智能鉴定过程的黑箱。进一步的研究发现, 拉曼组不仅仅可以快速鉴定微生物的种类, 还可以对微生物的耐药性等生理特性直接进行表征。我们提出了利用拉曼组来关联映射细胞的转录组和代谢组的概念, 以期利用拉曼光谱的无损性来实时追踪活细胞体内的基因转录和代谢产物变化。以印度洋红树林的硫代谢细菌*Thiophaeococcus mangrovi* JCM14889中的零价硫代谢为例, 我们通过拉曼光谱绝对定量胞内的硫单质, 发现了拉曼光谱变化和硫代谢相关基因转录水平之间的线性关联, 初步验证了该概念的可行性。

关键词: 拉曼光谱; 机器学习; 微生物鉴定; 微生物表征; 拉曼组

激光空间偏移拉曼光谱技术及应用

崔晗^{1,2,*}, Andrew Glidle², Jonathan M. Cooper², 赵维谦¹¹ “复杂环境智能感测技术”工信部重点实验室, 北京理工大学 光电学院, 100081² Division of Biomedical Engineering, James Watt School of Engineering, Glasgow, United Kingdom, G12 8LT

*Email: han.cui@bit.edu.cn

传统拉曼光谱技术的探测深度只有几百微米[1], 仅可用于样品表层信息的探测, 而空间偏移拉曼光谱(SORS)技术通过收集离激发光轴有一定偏移量的轴外拉曼光谱, 可实现样品内部深层信息的探测[2], 如图1(a)所示。然而, 空间偏移拉曼光谱技术或存在偏移量调节繁琐, 或信噪比不高的问题, 阻碍了其进一步应用。因此, 我们提出了一种将空间偏移拉曼光谱技术与空间外差光谱技术(SHS)[3]相结合的空间偏移外差拉曼光谱(SHORS)的方法[4], 如图1(b)所示, 以对现有空间偏移拉曼光谱技术的性能进行改善。该方法通过DMD(数字微镜器件)构建空间偏移拉曼光谱系统, 实现了空间偏移量的灵活调节, 利用空间外差光谱仪获取光谱干涉图像实现深层光谱的快速反演, 采用全静态光路结构实现大探测范围内光谱的“无运动”探测。与采用光栅色散型光谱仪的空间偏移拉曼光谱技术相比, 空间偏移外差拉曼光谱技术将系统的灵敏度提高了约一个数量级, 为其在生物医学、地质考古等领域深层光谱进一步应用提供了技术途径。

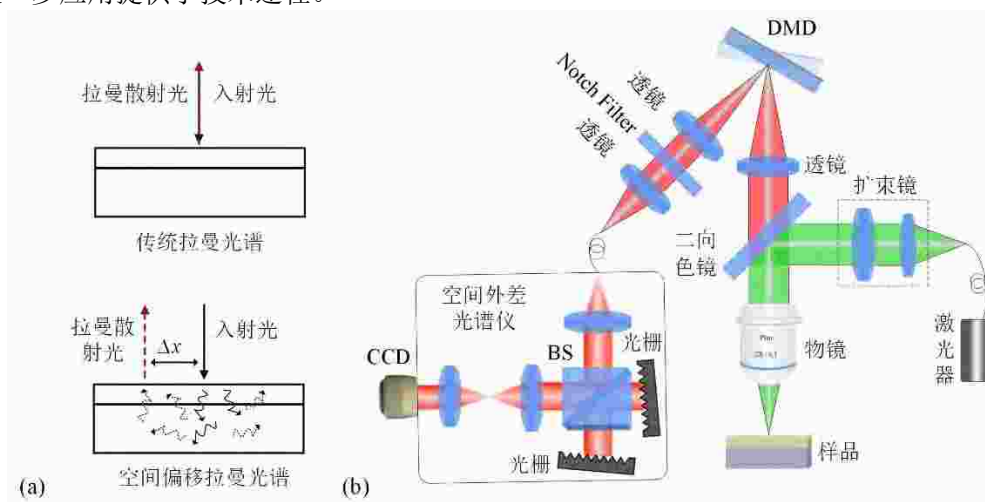


图1: (a)空间偏移拉曼原理图;(b) 空间偏移外差拉曼原理图

关键词: 空间偏移拉曼光谱技术; 深层拉曼光谱探测; 数据处理; 全静态

参考文献:

- [1] Matousek, P; Stone, N. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,45, 1794-1802.
- [2] Matousek, P; Clark, I. P; Draper, E. R. C; Morris, M. D; Goodship, A. E; Everall, N; Towrie, M.; Finney, W. F and Parker, A. W. *Appl. Spectrosc.*, **2005**,59, 393-400.
- [3] Harlander, J. M.; Roesler, F. L.; Chakrabarti, S.. in *Proc. SPIE*, SPIE, Bellingham,**1990**.
- [4] Cui, H; Glidle, A; Cooper, J. *Small*,**2021**,17, 202101114.

细胞拉曼光谱分析与成像

朱伟，沈爱国，胡继明

(武汉大学 测试中心, 武汉 430072)

摘要：细胞是生命活动的基本单元，对细胞进行全面认识、深入了解及持续探索一直是生物医学研究领域的重要话题。具备高空间分辨、实时、非侵入等优势激光拉曼光谱用于细胞分析与成像得到了优异的发展，已实现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）多色成像等。本报告将结合本课题组和其他课题组的工作介绍采用自发拉曼光谱(Spontaneous Raman spectroscopy)、共振拉曼光谱 (Resonance Raman spectroscopy)、表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)、非线性拉曼光谱 (Stimulated Raman spectroscopy, SRS 及 Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy, CARS) 在细胞分析中所开展的工作。

关键词：拉曼光谱； 细胞分析； 检测和成像

Recent progress of Raman spectroscopy for cell analysis and imaging

ZHU Wei, SHEN Aiguo, HU Jiming

(Wuhan University, Wuhan 430072,China)

Abstract: Cells are the basic units of life activities. Comprehensive understanding and continuous exploration of cells have been an important topic in the field of biomedical research. With the advantages of high spatial resolution, real-time, non-invasive, laser Raman spectroscopy has been excellent development for cell analysis, which was applied for a single component to a complex system of multi-component detection, and expanded single organelle label-free imaging to multi-organelle (molecular) multicolor imaging. This report will combine our previous works and other groups to introduce the recent progress of cell analysis by spontaneous Raman spectroscopy, resonance Raman spectroscopy, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), and nonlinear Raman spectroscopy (stimulated Raman spectroscopy, SRS; coherent anti-Stokes Raman spectroscopy, CARS).

Key words: Raman spectroscopy; Cell analysis; Detection and Imaging

面向狂犬病毒的纳米诊疗技术研究进展

邓嘉敏, 李家文, 韩鹤友*

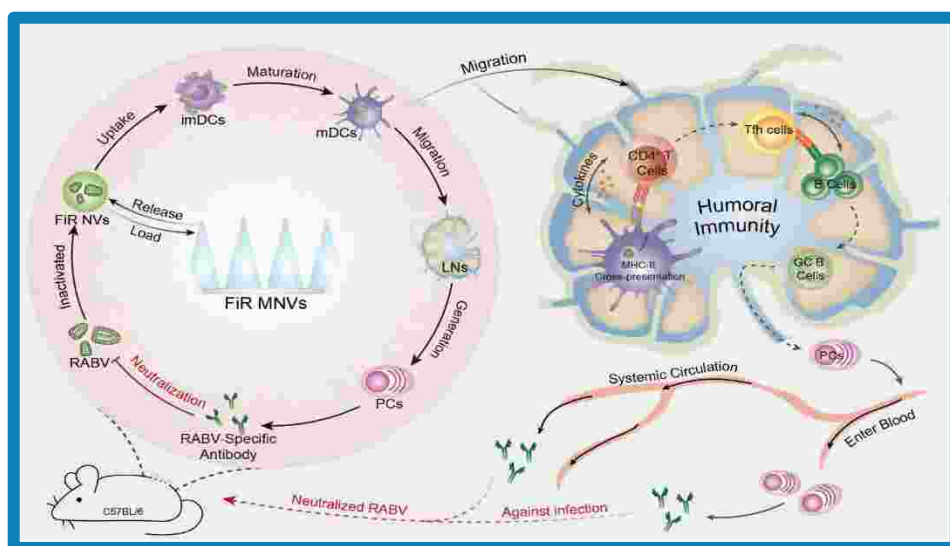
华中农业大学化学学院, 农业微生物资源发掘与利用全国重点实验室

武汉市洪山区狮子山街1号 430070

*Email: hyhan@mail.hzau.edu.cn

摘要正文狂犬病是人类历史上有记载的、最古老的传染病,是由狂犬病毒导致的人畜共患急性传染病。狂犬病病毒具有强大的侵害性,发病后病人十分痛苦,致死率几乎100%。本文报告了面向狂犬病毒的纳米诊疗技术研究进展,具体包括:

- (1) 狂犬病毒的纳米检测技术;
- (2) 狂犬病毒的纳米治疗技术;
- (3) 狂犬病毒的纳米微针疫苗。



(示意图)

狂犬病微针纳米疫苗导引体液免疫作用示意图

Schematic illustration of the fabricated possess of FiR MNVs and humoral immunity induced by FiR MNVs.

关键词: 狂犬病毒; 狂犬病毒糖蛋白; 光热治疗; 纳米微针疫苗。

参考文献:

- [1] Li, J.; Wang, C.; Wang, W.; Zhao, L.*; Han, H.*. *Anal. Chem.* **2022**, 94, 7655-7664.
- [2] Deng, J.; Wang, Z.; Zhou, Z.; Yu, W.; Li, X.; Song, Z.; Han, H.*; Zhao, L.*. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145496.

等离子激元金属传感材料和器件

陈雪妍¹, 杨士宽^{1*}

¹ 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州, 230031

*Email: shkyang@zju.edu.cn

分子传感器件能够在复杂环境中特异性检测痕量生化分子, 在生命健康、生态环境、国防安全等领域具有重要应用。表面增强拉曼光谱(SERS)能够反映分子的结构信息, 具有优异的生物兼容性, 是一类重要的分子传感技术。现有和新兴的痕量检测领域对 SERS 传感器件的灵敏性提出更高的要求, 因此大幅提升 SERS 传感器件的灵敏性是亟待解决的关键问题。高灵敏 SERS 传感器件需要高密度的洁净“热点”和溶液中对待测分子的高效浓缩富集能力。报告内容围绕解决上述两个关键问题: ①提出电化学合成-保形还原等系列绿色制备技术可控合成高性能 SERS 衬底[1-3]; ②将超滑不沾表面和超声悬浮技术引入 SERS 传感装置, 实现了待测分子的无损万倍以上浓缩富集和向“热点”处输运, 使 SERS 检测灵敏度提升三个以上数量级[4-6]; ③利用 SERS 技术监控粗糙金属表面配体取向, 发现了配体取向自主调控新物理现象, 揭示了其物理机制, 并由此设计了界面性能可逆调控智能材料[7, 8]。

关键词: SERS; 微纳材料; 绿色合成; 浓缩富集

参考文献:

- [1] Zhao, L.; Wang, Y.; Jin, S.; Yan, M.; Zhang, X.; Hong, Z.; Yang, S. *Nat. Synthesis*, **2023**, in revision.
- [2] Lu, Y.; Zhang, X.; Zhao, L.; Liu, H.; Yan, M.; Zhang, X.; Mochizuki, K.; Yang, S. *Nat. Commun.*, **2023**, accepted.
- [3] Yang, S.; Sun, N.; Stogin, B. B.; Wang, J.; Hang, Y.; Wong, T. S. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1285.
- [4] Chen, X.; Ding, Q.; Bi, C.; Ruan, J.; Yang, S. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 7807.
- [5] Yang, S.; Dai, X.; Stogin, B. B.; Wong, T. S. *PNAS*, **2016**, 113, 268.
- [6] Chen, X.; Cui, A.; He, M.; Yan, M.; Zhang, X.; Ruan, J.; Yang, S. *Nano Lett.* **2023**, 23, 6736.
- [7] Liu, Y.; Peng, N.; Yao, Y.; Zhang, X.; Peng, X.; Zhao, L.; Wang, J.; Peng, L.; Wang, Z.; Mochizuki, K.; Yue, M.; Yang, S. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 3581.
- [8] Liu, Y.; Zhao, L.; Lin, J.; Yang, S. *Sci. Adv.* 2019, 5, eaax0380.

活体表面增强深穿透拉曼光谱

叶坚^{1,*}

¹ 上海交通大学生物医学工程学院, 上海, 200030

*Email: yejian78@sjtu.edu.cn

活体深层病变的无创定位仍然是临床应用的长期追求的目标之一,其关键在于对组织中单个病灶的检测和深度估计。目前,光学方法已广泛应用于生物医学领域中的传感、成像、诊断和术中导航。然而,由于生物组织对光子的高吸收和高散射特性,光学检测或成像的组织穿透深度通常非常有限,这就极大限制了其对体内深部病灶的生物医学检测,特别是当我们使用使用低于人体最大允许光照剂量(Maximum Permissible Exposure, MPE)的时候。

我们近期报道了活体表面增强深穿透拉曼光谱(Surface-Enhanced Deep Raman Spectroscopy, SEDRS),^[1-3] 以实现埋藏在离体厚组织或活体小鼠模型中的深部病灶的非侵入性和光照安全条件下的检测。我们合成了具有单颗粒检测灵敏度的近红外表面增强拉曼纳米探针,并自行开发了一套深穿透拉曼光谱系统。该系统具有大激发光斑,可以将激光功率密度降低到0.264 W/cm², 低于MPE标准。通过使用深穿透拉曼光谱系统,我们成功地证明了通过高达14厘米厚的离体肌肉组织可检测到拉曼纳米探针的信号,以及在MPE条件下对未剃毛小鼠体内的拉曼探针标记的“病灶”进行活体成像。此外,我们从理论和实验上证明了一种可以在大鼠模型的离体组织的病灶和活体中淋巴结的深度预测的通用方法。该工作展示了深穿透拉曼光谱技术未来在临床中癌症诊断和无创成像的巨大潜力。

关键词: 生物光学成像; 组织穿透性; 表面增强拉曼光谱; 深穿透拉曼光谱

参考文献:

- [1] Zhang, Y.; Chen, R.; Liu, F.; Miao, P.; Lin, L.* *Small Methods*, **2022**, 7, 2201334.
- [2] Zhang, Y.; Lin, L.; Ye, J.* *VIEW*, **2023**, 20230022. <https://doi.org/10.1002/VIW.20230022>
- [3] Wu, Z.; Deng, B.*; Zhou, Y.; Xie, H.; Zhang, Y.; Lin, L.*; Ye, J.* *Advanced Science*, **2023**, 2301721. <https://doi.org/10.1002/advs.202301721>

基于拉曼静默区的啉菌酯快速 SERS 检测

谢云飞^{1,*}¹江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122

*Email: xieyunfei@jiangnan.edu.cn

部分农药化学结构中含有氰基 (C≡N) 官能团而可以归为氰基类农药, 囊括了除草剂、杀虫剂、杀菌剂等多类。C≡N 在拉曼光谱中的信号位于拉曼静默区 ($1800-2800\text{ cm}^{-1}$), 利用该范围内的光谱信息进行检测可有效规避食品复杂基质的干扰。因此, 本研究基于紫外光照处理引发氰基类农药发生光解而暴露 C≡N、并在拉曼静默区产生稳定信号的现象, 建立了氰基类农药啉菌酯的 SERS 检测方法。以粒径为 40-80 nm 的金胶为增强基底, 以啉菌酯在拉曼静默区的信号为目标, 根据 SERS 光谱变化结合产物推断啉菌酯光解途径和机理。

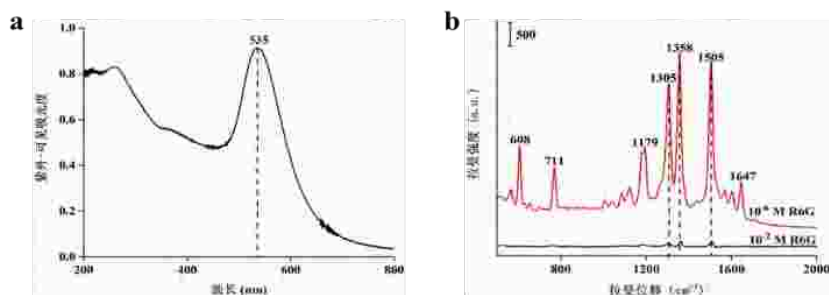


图1: (a) AuNPs 的紫外可见吸收光谱; (b) R6G溶液 (10^{-2} M) 的拉曼光谱和 R6G溶液 (10^{-6} M) 的 SERS 光谱

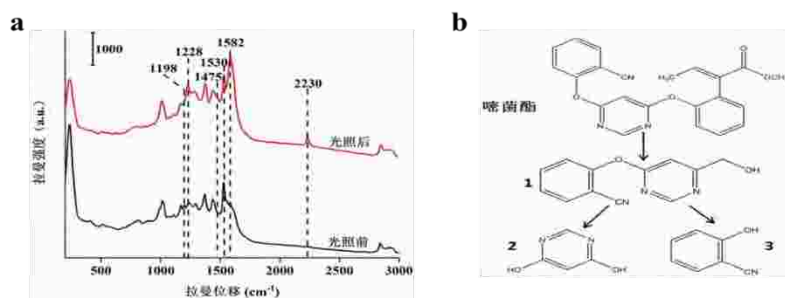


图2: (a) 紫外线照射前后啉菌酯的 SERS 光谱; (b) 啉菌酯光降解的初步途径

关键词: SERS; 拉曼静默区; 氰基类农药; 紫外光照; 金纳米粒子

参考文献:

- [1] Barbara A, Dubois F, Ibanez A, Eng LM, Quemerais P. *J. Phys. Chem. C*. **2014**, 118, 17922-17931.
- [2] Boudina A, Emmelin C, Baaliouamer A, Paisse O, Chovelon JM. *J. Chemosphere*. **2007**, 68, 1280-1288.

活细胞动态偶氮增强拉曼成像

高婷娟*, 唐浴尘, 于亚军, Zachary J. Smith, 储开琴

华中师范大学化学学院, 武汉, 430079; 中国科学技术大学工程科学学院, 合肥, 230027

*Email: tingao@ccnu.edu.cn

拉曼散射光谱提供了化学键的振动能级跃迁信息, 被广泛用于生物传感和细胞成像。其化学信息丰富、信号稳定, 非常适合活细胞的多色动态成像。但是, 它的灵敏度较低, 很难实现低功率激发的活细胞高分辨快速动态成像。

本工作报道了基于偶氮增强的活细胞高分辨快速动态拉曼成像 (DAERI: dynamic azo-enhanced Raman imaging)。DAERI 突破了细胞经典拉曼探针位于静默区的限制, 采用低功率激光 ($75 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$) 和线扫描方式, 实现了对活细胞多个细胞器的高分辨 (270 nm 分辨率) 快速动态 (3.5 s/frame) 全谱 ($500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) 自发拉曼成像。此项工作结合了线扫描自发拉曼成像系统的设计搭建与偶氮增强拉曼 (AERS: azo-enhanced Raman scattering) 探针的开发应用。AERS 通过共轭连接偶氮苯与振动基团, 增加电子能级与振动能级的耦合程度, 红移分子吸收峰至可见区, 在实现共振拉曼效应的同时抑制了荧光背景, 大幅提高了拉曼散射强度。相较于传统的拉曼探针, AERS 探针的信号强度提高了 10^2 - 10^4 倍。由于 AERS 探针的高灵敏度, 其信号远高于细胞自身信号, 使得 DAERI 不局限于拉曼静默区。AERS 探针结合线扫描自发拉曼成像系统的优势后, DAERI 实现了较低激光功率下活细胞的高分辨快速动态成像。

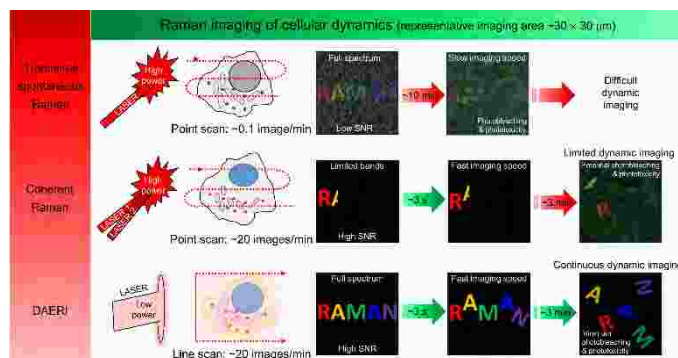


Fig. 1 Dynamic azo-enhanced Raman imaging.

关键词: 动态偶氮增强拉曼成像; 分子内拉曼增强机制; 偶氮增强拉曼散射; 细胞多色成像

参考文献

- [1] Yu, Y.; Tang, Y.; Chu, K.; Gao, T.; Smith, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 15314.
- [2] Tang, Y.; Zhuang, Y.; Zhang, S.; Smith, Z. J.; Li, Y.; Mu, X.; Li, M.; He, C.; Zheng, X.; Pan, F.; Gao, T.; Zhang, L. *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7, 768.
- [3] Tang, Y.; Chen, X.; Zhang, S.; Smith, Z. J.; Gao, T. *Anal. Chem.* **2021**, 93, 15659.

纳米等离子体共振散射光谱技术应用于生命分析的 应急检测

曹玥^{1,*}

¹ 南京医科大学, 江苏省南京市龙眠大道 101 号, 211166

[*ycao@njmu.edu.cn](mailto:ycao@njmu.edu.cn)

在生命分析领域, 应急检测一直是至关重要的问题, 如人体内毒物的快速检测和疾病的快速诊断。但许多传统分析方法都具有耗时长、对操作人员技术要求高等局限性。在此, 我们采用纳米等离子体共振散射光谱技术开发了一系列对生命分析领域应急检测的新方法, 为生命分析领域的精准鉴定提供了新思路和新手段。例如, 我们将新合成的钴化合物组装在金纳米粒子 (AuNPs) 表面, 将其作为具有良好SERS活性和与N₂O反应特性的SERS传感器。细胞研究表明, 可以使用该传感器在正常人肝细胞和Hela细胞中检测出浓度低至0.5 μ M的N₂O, 该方法对于与N₂O有关的生理病理时间的研究和分析以及笑气的快速法医现场诊断具有很大的应用前景。我们还将暗场成像对SERS探针的成像技术与纳米等离子体共振散射光谱相结合, 开发了一种可以区别不同细胞p53的水平及抑制肿瘤细胞生长的金纳米花束纳米传感器。AuNP60/APBA孵育在MCF-7细胞中, 可以观察到纳米粒子在细胞内与AuNP13/MN结合后的纳米等离子体共振散射光谱变化以及暗场下的颜色改变, 并通过TUNEL实验证明探针经过光照可以抑制增殖同时促进细胞凋亡。在临床工作中, 常常还会涉及到对小分子的检测, 我们开发了一种基于FRET/SERS技术双通道试剂盒来同时测定细胞内caspase-3和H₂O₂, 该试剂盒中的探针可以实现在细胞中追踪caspase-3和H₂O₂的任务, 并具有良好的重复性、较长的储存时间和较低的生物毒性, 对生命分析的应急检测具有重要意义。综上, 纳米等离子体共振散射光谱技术在生命分析领域的应用前景广阔, 值得研究人员的关注和探索。

关键词: SERS; 等离子体共振; 快速检测; 纳米材料; 生物分子检测

参考文献:

- [1] Cao Y, Li DW, Zhao LJ, Liu XY, Cao XM, Long YT. *Anal Chem.* **2015**;87(19):9696-9701.
- Zhang, S.; Li, S.; Zhou, W.; Zheng, L. *Chem. Phys.* **2011**, 135, 14304.
- [2] Cao Y, Wang J, Jiang QY, Liu H, Yu YJ, Yu YF, Chen F. *Nanotheranostics.* **2020**;4(4):201-209.
- [3] Jiang QY, Cui X, Sun Y, Mao ZS, Wang J, Chen F, Wang JF, Cao Y. *Biosens Bioelectron.* **2021**;192(May):113539.

纳米孔道增强的单分子拉曼光谱

刘少创, 龙亿涛*

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

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

探测单分子的拉曼光谱对于理解单分子的结构和性质、研究分子的光谱特性和监测化学反应的动态过程等具有重要意义。然而实现单分子级别拉曼光谱的探测需要克服信号强度低、背景噪声高、单分子难以俘获和探测灵敏度低等难题,使得单分子级别的拉曼光谱探测成为了一个极具挑战的任务。

纳米孔道技术是近些年来发展起来具有高时间分辨、高空间分辨的单分子测量技术。通过电场力的操控,可以简易、高效的将溶液中的单个待测物分子在纳米孔中可控的俘获和释放。通过监测孔道内实时的离子电流变化,实现单分子多种信息的表征。纳米孔道在测量单分子的过程中提供了一个仅有单个分子存在的空间和时间窗口,为多种探测技术的联用研究提供了可能。贵金属散射纳米孔 (Plasmonic Nanopore) 通过固体纳米孔道表面和内部修饰金、银等贵金属材料实现纳米孔内局域的光学电磁场增强,从而可以实现单分子的纳米孔道电化学表征和增强拉曼光谱的同步采集。基于此我们开发了纳米孔道增强的单分子拉曼光谱技术 (图 1),设计制备了具有高空间、高时间分辨的纳米孔道拉曼芯片,搭建了纳米孔道电化学-散射光谱同步检测的装置系统。最终实现了单分子的纳米孔道离子电流检测和局域增强拉曼光谱的同步采集,为单分子DNA测序、单分子蛋白质测序、生物大分子构象解析和分子间相互作用的研究提供了新的手段和测量装置。

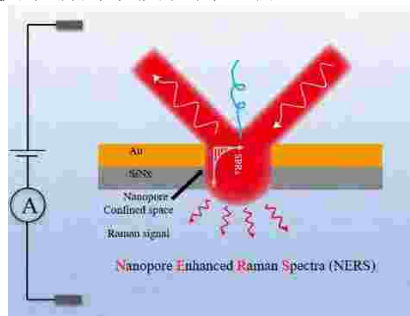


图1: 纳米孔道增强的拉曼光谱原理图。

关键词: 纳米孔道限域空间, 单分子分析, 电化学, 拉曼散射光谱

参考文献:

- [1]. Liu, S.-C.; Xie, B.-K.; Zhong, C.-B.; Wang, J.; Ying, Y.-L.; Long, Y.-T. , *Review of Scientific Instruments*, **2021**, 92, 121301.
- [2]. Liu, S.-C.; Ying, Y.-L.; Li, W.-H.; Wan, Y.-J.; Long, Y.-T., *Chemical Science*, **2021**, 2, 3282-3289.
- [3] Shi, X.; Gao, R.; Ying, Y.-L.; Si, W.; Chen, Y.; Long, Y.-T., *Faraday Discuss*, **2015**, 184, 85.
- [4] Shi, X.; Gao, R.; Ying, Y.-L.; Si, W.; Chen, Y.-F.; Long, Y.-T., *ACS Sensors*, **2016**, 1 (9), 1086.

高结晶度有机半导体单晶基底：SERS 精准测量的破局者

沈爱国^{1,2*}, 赵百川²¹ 武汉纺织大学 生物工程与健康学院, 湖北武汉, 430200² 武汉大学 图像传播与印刷包装研究中心, 湖北武汉, 430079*Email: agshen@wtu.edu.cn

建立复杂样品精准分析的新方法和新技术一直都是化学测量学的前沿领域。本文在详尽地探讨了贵金属和无机半导体SERS基底的痼疾并分析了当前SERS检测方法鲜少商业化应用的现状后, 从理论创新和应用落地的角度出发, 针对有机半导体SERS基底结晶度低和晶相杂乱, 无法发挥潜在的光电性能的弊端, 在前期实验工作基础上^[1,2], 大胆提出合成和筛选高结晶度有机半导体单晶材料(见图1), 从功能上替代, 从性能上超越无机半导体, 助力有机表面增强拉曼散射(Organic Surface-enhanced Raman Scattering, OSERS)继贵金属和无机半导体SERS之后真正迎来新的时代^[3]。

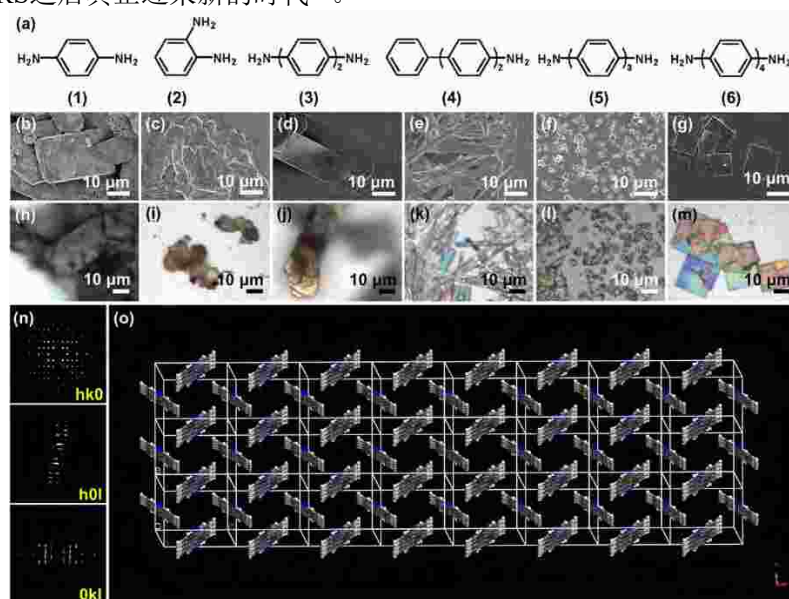


图1: (a) 六个氨基封端的低聚苯的结构式。(b-g) 乙醇中对苯二胺、乙醇中邻苯二胺(不结晶)、乙醇的4,4'-二氨基二联苯、THF/EtOH中的4-氨基对-三联苯、四氢呋喃/乙醇中的4,4'-二氨基三联苯和二甲基甲酰胺/乙醇中p,p'-二氨基四联苯的微晶的SEM和(h-m) 光学显微镜图像。(n) 有机半导体微晶的3DED投影图像的切片图。(o) 有机半导体微晶的单晶堆积结构。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 有机半导体; 高结晶度; 单晶; 高特异检测

参考文献:

- [1] Li, Z. Q.; Tang, J. H.; He, Y. Q.; Gong, Z. L.; Shao, J. Y.; Zhong, Y. W. *Crystal Growth & Design*. **2021**, *21*, 1854.
- [2] Li, Z. Q.; Ma, D. X.; Xu, F. F.; Dan, T. X.; Gong, Z. L.; Shao, J. Y.; Zhao, Y. S.; Yao, J.; Zhong, Y. W. *Angew Chem Int Ed Engl*. **2022**, *61*, e202205033.
- [3] Lombardi J. R. *Nat Mater*. **2017**, *16*, 878.

稀土离子掺杂硅酸钇晶体发光材料的高效制备及结构性能优化

席磊, 张成云, 海热古, 张宝宝, 吉敏, 周夕琳, 梁婉秋, 李金宇,

陈环, 李金萍*, 付正坤*, 张正龙, 郑海荣

陕西师范大学, 陕西省西安市长安区西长安街 620 号, 710119

*Email : ljping@snnu.edu.cn; zkfu@snnu.edu

因其独特的结构和光学特性, 镧系稀土离子掺杂的硅酸钇(Y_2SiO_5)晶体在诸多领域有着重要应用, 如LED照明显示、相干时域光信息存储、光学防伪鉴定、抗氧化涂层等。通常, 镧系稀土离子掺杂硅酸钇晶体的制备往往需要特定的高温环境($1050^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$)和长时间反应(1~3小时), 且产物易发生团聚、形貌尺寸也难以控制, 限制了其光学性能和相关实际应用。因此, 需要探索更高效、便捷的方式获得结构优化度高、光学性能好的硅酸钇晶体。在这里, 我们提出了一种高效制备 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 晶体的途径。基于团队此前在晶体快速转变领域的研究, 利用Au纳米颗粒的局域表面等离子激元(LSPR)光热效应, 实现了在常温条件下, 于数十秒内完成了 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ 复合结构体系向X1型 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 晶体的快速转变。经过相关结构表征和光谱分析结果可知, 所得产物结晶度高、形貌可控、发光性能显著提升。此外, 通过对晶体颗粒转变前后的结构和光谱进行原位表征和分析, 系统地探索了硅源壳层厚度对硅酸钇产物形成的影响, 最终确定硅酸钇晶体在当前体系中产生的最佳厚度为15 nm。最后, 通过引入传统高温退火实验, 对比分析两种处理方式下产物晶体的结构和荧光光谱, 揭示了热效应在表面等离子激元诱导硅酸钇晶体转变过程中所占的主导作用。

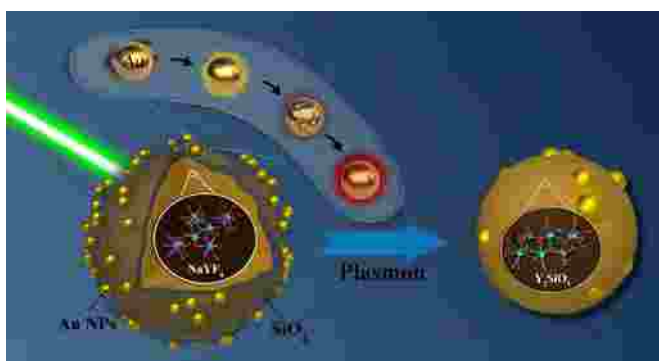


图1: 等离子激元驱动复合结构 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ 向 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 晶体转变示意图

关键词: 稀土离子掺杂, 硅酸钇纳米晶体, 表面等离子激元, 光热效应, 晶体转变

参考文献:

- [1] Xi, L.; Zhang, C.; Li, S.; Yuxun, H.; Zhang, B.; Ji, M.; Zhou, X.; Liang, W.; Li, J.; Chen, H.; Li, J.; Fu, Z.; Zhang, Z.; Zheng, H. *Nanoscale*. **2023**, Online. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3NR01813J>

Lipid metabolic profiling via quantitative stimulated Raman scattering imaging opens up new avenues for precision medicine

Shuhua Yue (岳蜀华)¹

¹ Key Laboratory of Biomechanics and Mechanobiology, Ministry of Education, Institute of Medical Photonics, Beijing Advanced Innovation Center for Biomedical Engineering, School of Biological Science and Medical Engineering, Beihang University (北航), Beijing 100191

*Email: yue_shuhua@buaa.edu.cn

Dysregulated Lipid droplet (LD) biology underlies an increasing number of human diseases. Commonly used lipid staining and analytical tools are difficult to provide the information regarding LD distribution and composition at the same time. To address this problem, stimulated Raman scattering (SRS) microscopy uses the intrinsic chemical contrast of biomolecules to achieve both direct visualization of LD dynamics and quantitative analysis of LD composition with high molecular selectivity at the subcellular level. This talk will showcase that lipid metabolic profiling via quantitative SRS imaging opens up new avenues for precision medicine.

First ^[1], we developed advanced SRS imaging methods to quantitatively map lipid molecules in LDs in liver fibrosis. Our data revealed that the lipid homeostasis was remarkably dysregulated in the late-stage compared to the early-stage fibrosis, including increased unsaturated triglycerides with decreased lipid unsaturation degree and decreased membrane fluidity. Inspiringly, injured hepatocyte could be rescued by remodeling lipid homeostasis via either supply of unsaturated fatty acids or enhancement of membrane fluidity. Collectively, this work offers new opportunities for treatment of liver fibrosis.

Second ^[2], we established the stimulated Raman molecular cytology (SRMC), a chemical microscopy (SRS)-based intelligent cytology. Based on 53,951 exfoliated cells in ascites obtained from 80 gastric cancer (GC) patients, we revealed 12 single cell features of morphology and composition that are significantly different between peritoneal metastasis (PM) positive and negative specimens, including cellular area, lipid protein ratio, etc. Importantly, a single cell phenotyping algorithm was developed to further transform the above raw features to feature matrix. Such matrix was crucial to identify the significant marker cell cluster, the divergence of which is finally used to differentiate the PM positive and negative. Compared with histopathology, the gold standard of PM detection, the SRMC method could reach 81.5% sensitivity, 84.9% specificity, and the AUC of 0.85, within 20 minutes for each patient. Together, the SRS-based molecular cytology method shows great potential for accurate and rapid detection of PM from GC.

关键词: stimulated Raman scattering microscopy; lipid metabolism; precision medicine

代表作 (通讯作者):

- [1] Hao Jia#, Juan Liu#, Tinghe Fang, Zhen Zhou, Ruihong Li, Wenzhen Yin, Yao Qian, Qi Wang, Wanhui Zhou, Chang Liu, Dingcheng Sun, Xun Chen, Zheng Ouyang, Jiahong Dong, Yunfang Wang*, **Shuhua Yue***. *Science Advances*, 2023, 9: eabq2937.
- [2] Xun Chen#, Zhouqiao Wu#, Yexuan He, Zhe Hao, Qi Wang, Keji Zhou, Wanhui Zhou, Pu Wang, Fei Shan, Zhongwu Li, Jiafu Ji, Yubo Fan*, Ziyu Li*, **Shuhua Yue***. *Advanced Science*, 2023, 2300961.

表面增强拉曼光谱在疾病标志物检测中的应用

吴家敏¹, 田禾密¹, 李萍¹, 林晓玲¹, 周海波^{1,*}¹暨南大学药学院, 广州, 中国

*Email: haibo_zhou365@163.com

癌症、脓毒症等疾病严重威胁人类生命和健康, 发展重大疾病早期诊断新方法符合“面向人民生命健康”的国家发展需求, 具有十分重要的科学和现实意义。在疾病的发生发展中, 多种标志物的含量的变化与疾病的进程及治疗效果密切相关。因此, 对疾病标志物的快速高精度分析, 能为重大疾病的早期诊断、病情监测和预后判断提供强有力依据。但在实际临床样品中, 大多数疾病标志物的浓度都很低, 不同类型的疾病往往存在相同的疾病标志物, 同种类型的疾病存在多种标志物, 并且生物样品本身成分复杂。因此, 发展高技术化、高便捷化、高灵敏及高选择性的多组分检测技术是应对上述挑战的必然途径。SERS技术兼具高灵敏度、高分辨率、检测速度快、可提供生物样品指纹图谱的多组分同时检测突出优势, 恰好满足复杂生物体系中超低丰度的多种疾病标志物的检测需求。我们针对肝癌、脓毒症的特异性miRNA和蛋白标志物, 分别构建了超灵敏度的三明治夹心检测平台和高重复性的Au纳米阵列检测平台, 实现了病人血清样本中超低浓度多种标志物的高灵敏检测。^[1-3]我们对不同患病程度、接受治疗前后的患者进行了病情追踪监测, 通过与医院检测结果比对验证了我们提出的生物传感策略具有良好的可靠性和重复性, 为重大疾病的早期预测、预警、监测和分期开辟了新途径。

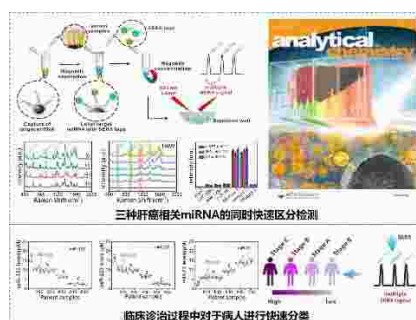


图1: 基于三明治夹心结构策略的SERS传感器对多种肝癌相关miRNA的分析检测

关键词: 表面增强拉曼光谱; 生物标志物; miRNA; 蛋白质; 酶

参考文献:

- [1] Huang X, Tian H, Huang L, Zhou H*. Well-Ordered Au Nanoarray for Sensitive and Reproducible Detection of Hepatocellular Carcinoma-Associated miRNA via CHA-Assisted SERS/Fluorescence Dual-Mode Sensing[J]. *Analytical Chemistry*, **2023**, 95, 14, 5955–5966.
- [2] Wu J, Zhou X, Li P, Zhou H*. Ultrasensitive and Simultaneous SERS Detection of Multiplex MicroRNA Using Fractal Gold Nanotags for Early Diagnosis and Prognosis of Hepatocellular Carcinoma[J]. *Analytical Chemistry*, **2021**, 93, 25, 8799–8809.
- [3] Zhou X, Li P, Wu X, Zhou H*. Multifunctional biosensor constructed by Ag-coating magnetic-assisted unique urchin core porous shell structure for dual SERS enhancement, enrichment, and quantitative detection of multi-components inflammatory markers. *Biosensors & Bioelectronics* **2022**, 210, 114257.

SERS 材料设计与生物检测应用进展

杨勇^{1,2*}, 彭宇思^{1,2}, 林成龙^{1,2}, 李妍妍^{1,2}

¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 和硕路 585 号, 201899

² 中国科学院大学, 北京 100864

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

摘 要: 表面增强拉曼散射(SERS)作为一种强大的光谱检测技术, 在化学和生物分析领域引起了广泛的关注。探索具有优异 SERS 性能的新型贵金属纳米结构及半导体基衬底, 通过有效的实验设计优化 SERS 灵敏度是当前的当务之急。更重要的是, 尽快解决 SERS 技术发展中的灵敏度、稳定性、抗干扰性等问题, 实现在病原体、细菌以及癌症等生物化学检测的应用, 是现阶段 SERS 领域研究人员必须解决的挑战。

这里我们报道了近 3 年来, 本研究小组率先开辟激光 SERS 方法检测新冠病毒及其传染性新方向, 提出了非标记法检测冠状病毒拉曼光谱的基本原理; 根据 SARS-CoV-2 RNA 和刺突 S 蛋白 Raman 信号的差异性构建了 SERS 信号诊断标准, 将其用于甄别环境中存在的 SARS-CoV-2 病毒的“死活”及传染性, 解决了现有病毒检测 PCR 技术不能甄别病毒“死活”及传染性的难题。开发了 SERS 免疫层析快速检测新冠病毒方法和样机, 具有检测快速和灵敏度高的特点。同时该方法有望用于其他呼吸道病原体、人畜共患病、细菌等的高灵敏 POCT 现场快速检测。这些研究也得到了国家重点研发、NSFC、上海市科委等的大力支持。

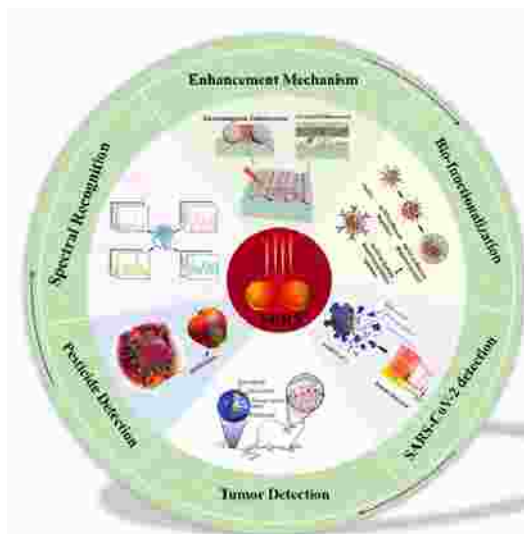


图1. SERS 生物传感与检测应用。

关 键 词: 表面增强拉曼散射; 半导体纳米材料; 新冠病毒; 高灵敏检测

参考文献:

- [1] Yusi Peng, Yong Yang* et al., *Matter*, 2022, 5, 694-709.
- [2] Yong Yang*, Yusi Peng, et al., *Nano-Micro Letters*, 2021, 13:109.
- [3] Yusi Peng, Yong Yang*, et al., *Nano-Micro Letters*, 2021, 13:52

基于拉曼内窥镜的脑胶质瘤术中无创光学活检

陈珣¹, 岳蜀华^{1,*}

¹北京航空航天大学, 北京市海淀区学院路 37 号, 100191

*Email: chenxun2007@buaa.edu.cn, yue_shuhua@buaa.edu.cn

摘要正文: 脑胶质瘤是最常见的颅内原发肿瘤, 根据2021年新版指南将IDH、1p/19q、TERT、EGFR、7号染色体、10号染色体、CDKN2A和CNKN2B相关的分子特征纳入高级别脑胶质瘤的分级分类标准, 分子特征的检测对确定高级别脑胶质瘤的类型、级别和手术策略有着重要意义。目前, 分子特征检测的金标准方法难以在术前或术中提供检测结果, 无法指导手术切除策略。因此, 临床上亟需一种无创、准确、快速的术中脑胶质瘤多分子特征检测方法。针对上述问题, 本文建立了一种基于拉曼光谱的高级别脑胶质瘤多分子特征检测方法。首先, 本文搭建了一套高灵敏度的拉曼光谱内窥镜系统; 术中采集了44例高级别脑胶质瘤患者的2358条原始光谱; 建立了基于深度学习的脑胶质瘤分子分型诊断模型。分子特征检测的AUC大于0.95, 且灵敏度、特异度、准确度均大于90%, 检测时间小于1s。在模型的生物可解释性方面, 本文发现脂质和胶原蛋白分子含量在分子分型诊断中的贡献度更为显著。综上所述, 本文建立了一种基于拉曼光谱的快速准确的高级别脑胶质瘤多分子特征检测的新方法, 有望推动脑胶质瘤术中分子特征检测方法的发展。

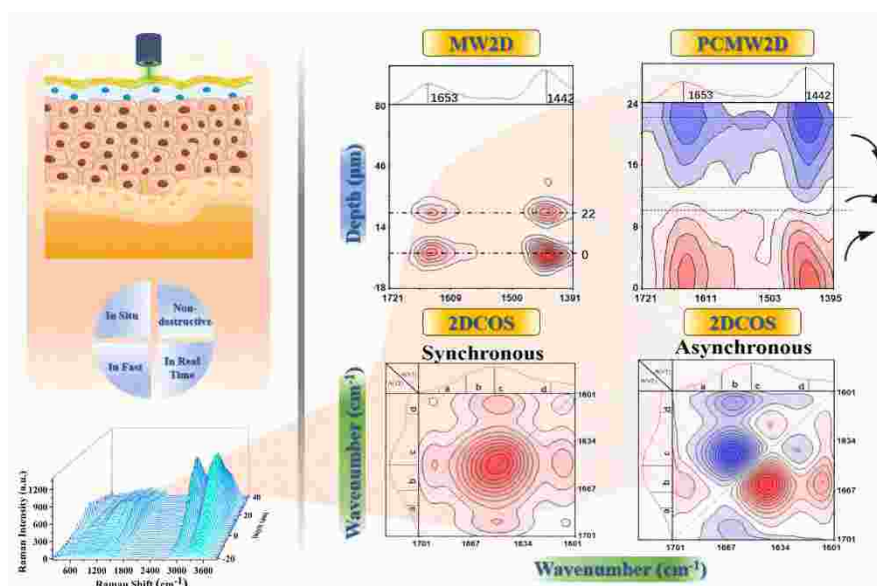
关键词: 拉曼内窥镜; 脑胶质瘤; 分子分型; 深度学习;

利用二维相关光谱法追踪角质层中脂质和角蛋白的空间分布

钟凤

摘要：角质层（SC）的化学组成和结构在皮肤屏障功能中起着关键作用。因此，准确确定角质层的厚度并研究其脂质和角蛋白的结构及分布的变化是皮肤屏障研究的关键方面。目前，可用于实时和在线研究 SC 组成和结构变化的分析工具和数据分析方法十分有限。在这项研究中，我们把深度作为一个扰动变量，采用移动窗口二维相关光谱（MW2D）方法来研究 SC 的厚度。此外，我们还采用了扰动相关移动窗口二维相关光谱（PCMW2D）方法来精确确定 SC 的分层。同时，本文还运用了二维相关光谱（2DCOS）方法研究 SC 内角蛋白二级结构中各种构象变化，以及脂质和角蛋白结构之间微妙的相互关系。本文首次将 2DCOS 的方法引入到 SC 组成和结构研究中。这些研究方法有望为医学的皮肤病学、环境科学的环境污染和毒性研究、药学的药物递送系统等领域提供新的研究思路。

关键词：角质层，共焦拉曼成像，角质层厚度/组成/分布，2DCOS



角质层共聚焦拉曼深度成像及 2DCOS、MW2D、PCMW2D 方法处理示意图

作者简介：钟凤（1999-），女，上海师范大学化学与材料科学学院硕士在读，主要研究方向为皮肤屏障中角质层的药物渗透

通讯作者：王丰，wangfeng@shnu.edu.cn

杨海峰，hfyang@shnu.edu.cn

SERS 技术用于测量电刺激细胞/活体应激过程

齐国华^{1*} 金永东¹¹中国科学院长春应用化学研究所, 吉林省长春市人民大街 5625 号, 130022

*Email: ghqi@ciac.ac.cn

电刺激是一种简单、低损伤,且精准操控的方法,被广泛应用于调节细胞增殖,分化以及死亡等生命活动。因此,在组织修复、神经再生,以及癌症等其他疾病的治疗等方面,具有潜在的应用价值。电刺激过程中生物分子的应激响应对调控细胞命运具有重要的意义,表面增强拉曼光谱(SERS)为精准检测生物分子的变化提供了一种有利的工具。我们利用免标记的SERS技术实现了脉冲电刺激细胞膜电位振荡过程中苯丙胺酸的代谢分析。制备了各种等离子体SERS纳米探针,实现了电刺激癌细胞死亡过程中细胞色素c的可控释放,caspase-3的快速激活,以及磷酸丝氨酸的外翻过程,同时制备金纳米向日葵和二维金纳米粒子SERS基底,实现电刺激癌细胞死亡过程中基因组以及细胞器内蛋白损伤分析。此外我们还设计智能SERS探针,应用于电化学生产氢过程中肿瘤内部葡萄糖以及pH的精准测量。这些发现都为电刺激未来临床应用奠定了坚实的基础。

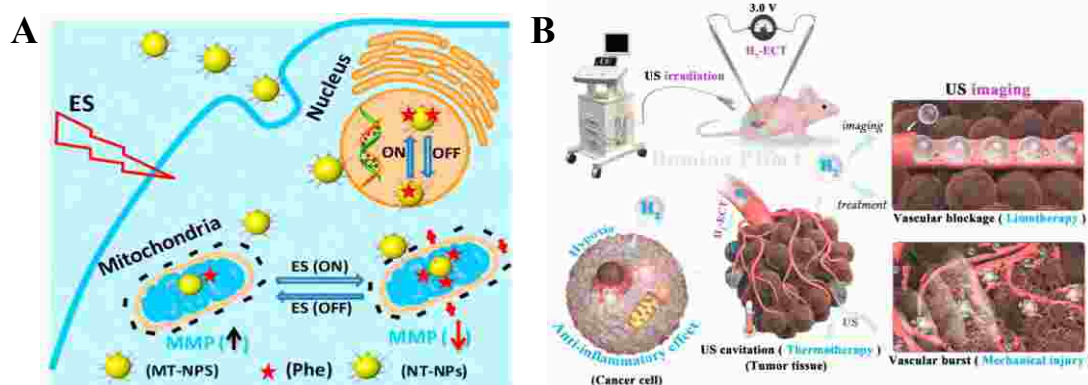


图1: SERS技术应用于电刺激细胞(A)以及活体(B)应激响应过程中分子信息变化。

关键词: 表面增强拉曼散射; 电刺激; 细胞应激响应; 活体测量

参考文献:

- [1] Qi, G. H.; Wang, B.; Zhang, Y.; Li, H. J.; Li, C. P.; Xu, W. Q.; Jin, Y. D. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 9571.
- [2] Qi, G. H.; Li, H. J.; Zhang, Y.; Li, C. P.; Xu, S. P.; Wang, M. M.; Jin, Y. D. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 1408.
- [3] Qi, G. H.; Sun, D.; Tian, Y.; Xu, C.; Zhang, Y.; Wang, D. D.; Ma, K. S.; Xu, S. P.; Jin, Y. D. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 7861.
- [4] Qi, G. H.; Zhang, M. M.; Tang, J. L.; Jin, Y. D.; *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 22071065.
- [5] Qi, G. H.; Diao, X. K.; Hou, S. P.; Kong, J.; Jin, Y. D. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 7552. 14931.
- [6] Qi, G. H.; Yu, T. F.; Li, J. M.; Guo, Z. R.; Ma, K. S.; Jin, Y. D. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2208414.

基于分子印迹的 SERS 传感器用于环境中内分泌干扰物的高选择性检测

李原婷*, 刘保鹏, 李怡妹, 王芳, 赵静, 韩生

¹ 上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418

*Email: liyuanting@sit.edu.cn

表面增强拉曼光谱(SERS)凭借其检测速度快、操作简单、“指纹”信息丰富、可直接原位检测等优点, 已逐渐成为环境、食品、生命分析的有力工具。然而 SERS 方法并非分离方法, 对实际复杂样品的谱峰辨别能力较弱, 从而影响 SERS 技术在实际样品分析中的广泛应用。因而如何将分析物从复杂组分中快速、选择性地“牵引”至 SERS 增强区域成为了研究热点。

受自然界的启发, 该工作利用多巴胺的天然自聚合性质, 设计合成了金纳米颗粒@聚多巴胺分子印迹壳层(AuNP@PDA-MIP)作为表面分子印迹 SERS 基底¹, 并固定于还原态二硫化钼修饰的印刷电极表面, 形成多功能传感界面。通过多巴胺浓度的控制可以调控 PDA-MIP 壳层的厚度以及纳米颗粒之间的间距, 从而加速分析物的捕获与吸附, 并有效增加电磁场的“热点”区域。作者进一步采用电动力学分离技术², 可将带相反电荷的邻苯二甲酸酯(PAEs)分子预先进行分离; 已迁移至界面表面的同种带电 PAEs 分子, 再通过特异性的分子印迹空穴进行目标 PAE 分子的特异性 SERS 识别(图 1)。在此设计中, 电动力学分离和分子印迹捕获的结合, 有效的排除了结构类似物的干扰, 从而减少了 SERS 谱峰的干扰。对实际样品中 PAEs 的分析实验表明, 方法可快速实现目标分子的高选择性检测, 检测限可低至 0.01 nM。

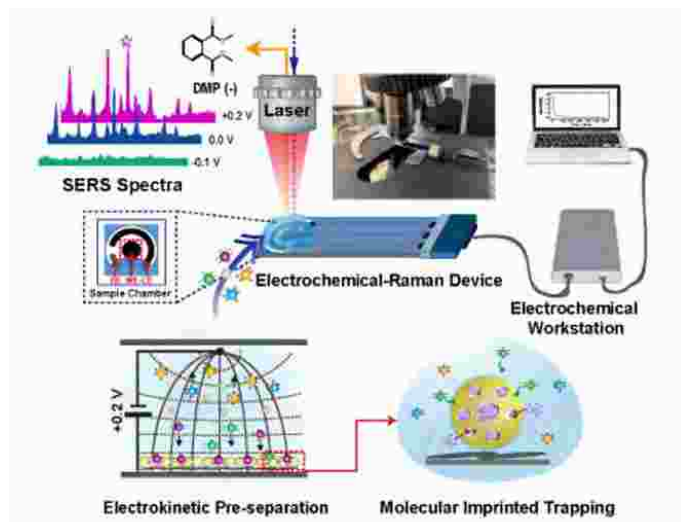


图1: 电动力学分离和分子印迹捕获邻苯二甲酸酯类进行高选择性SERS检测示意图

关键词: 分子印迹; SERS; 电动力分离; 内分泌干扰物

参考文献:

- [1] Yang, Y. Y.; Li, Y. T.; Li, X. J.; Zhang, L.; Kouadio Fodjo, E.; Han, S. *Chem. Eng. J.* **2020**, *402*, 125179.
- [2] Li, D.; Li, D. W.; Fossey, J. S.; Long, Y. T. *Anal. Chem.* **2010**, *82*(22), 9299–9305.

拉曼光谱与成像技术在细胞生物学和组织病理研究中的应用

王爽^{1,*}, 高冰然¹, 刘静¹, 任丹丹¹, 张云鹤¹,

¹ 西北大学光子学与光子技术研究所, 陕西省西安市长安区郭杜教育科技产业区学府大道1号, 710127

*Email: swang@nwu.edu.cn

摘要正文: 拉曼光谱分析技术可在分子水平研究物质分子结构和生化组成信息, 具有快速、准确、无标记等优点, 已成为临床早期癌症检测、组织病理生理分析与细胞组成检测的重要工具。本课题组采用拉曼光谱与成像技术, 针对细胞与药物相互作用机制、恶性疾病病理演化机制和组织无损光学检测技术, 开展了一系列研究工作。在细胞与药物作用机制方面, 本课题组通过分析细胞特征光谱信息、构建细胞筛选模型、分析亚细胞结构特征, 实验研究了骨肉瘤细胞与药物(顺铂、DAPT及其联合施药)作用机制性问题; 在组织病理研究过程中, 通过定性、定量、定位分析乳腺癌演进过程所涉及的生化组成与结构形态特征, 不仅阐释了乳腺癌的病理演进机制问题, 更将拉曼光谱分析方法与临床TNM诊断体系相结合, 构建基于拉曼光谱分析方法的乳腺癌分型、分级、分期方法, 探索了乳腺癌术中病理诊断的方法。通过以上的研究工作, 我们课题组基本形成了以拉曼光谱与成像技术为核心的多层次、系统化研究工作, 并为进一步推进其临床转化研究提供了理论与实验支持。

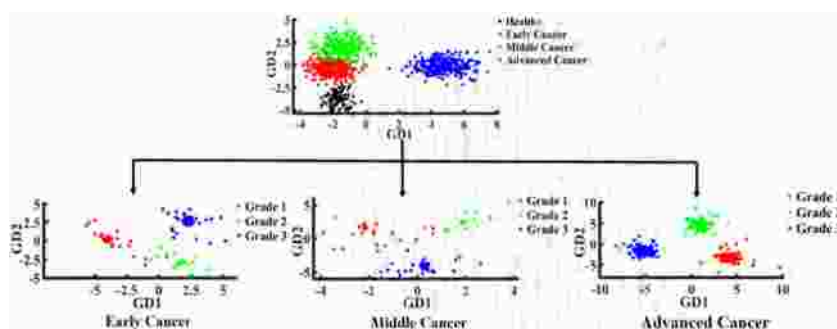


图1: 基于拉曼光谱的乳腺癌病理分期与分级

关键词: 拉曼光谱; 细胞; 组织病理; 药物作用; 分析方法

参考文献:

- [1] Baoping Z, Zhanqin Z, Bingran G, Rurong Z, Lu T, Haishan Z, Shuang S, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc, 2023, 285, 121937
- [2] Jie L, Jing L, Haifeng W, Yishen C, Jie Q, Haishan Z, Kaige W, Shuang W, J Biophotonics, 2022, e202200189

亚 5nm 针尖支撑的半悬浮态超表面的超快全光纳米光机操纵 高稔现¹, 杨志林^{1,*}

¹ 厦门大学, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361005

* zlyang@xmu.edu.cn

摘要正文

The gigahertz acoustic vibration of nano-optomechanical systems plays an indispensable role in all-optical manipulation of light, quantum control of mechanical modes, on-chip data processing, and optomechanical sensing. However, the high optical, thermal, and mechanical energy losses severely limit the development of nano-optomechanical metasurfaces. Here, we demonstrated a high-quality 5 GHz optoacoustic vibration and ultrafast optomechanical all-optical manipulation in a sub-5 nm tip-supported nano-optomechanical metasurface (TSNOMS). The physical rationale is that the design of the semi-suspended metasurface supported by nanotips of less than 5 nm enhances the optical energy input into the metasurface and closes the mechanical and thermal output loss channels, result in dramatically improvement of the optomechanical conversion efficiency and oscillation quality of the metasurface. The design strategy of a multichannel-loss-mitigating semi-suspended metasurface can be generalized to performance improvements of on-chip processed nano-optomechanical systems. Applications include all-optical operation of nanomechanical systems, reconfigurable nanophotonic devices, optomechanical sensing, and nonlinear and self-adaptive photonic functionalities.

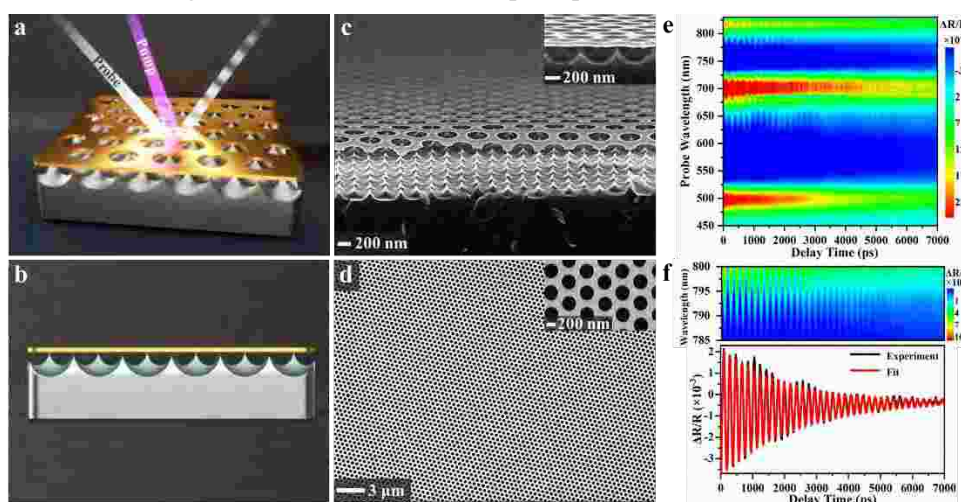


Figure 1: **a**, Concept image showing the vibrational response of the probe signal through optical excitation of the TSNOMS. **b**, Concept image of the TSNOMS. **c**, **d**, SEM image of the TSNOMS. **e**, Transient reflection spectral map of the TSNOMS for the spectral range between 450 and 830 nm with a delay time up to 7000 ps. **f**, Transient reflection spectral map for the spectral range between 785 and 830 nm and $\Delta R/R$ kinetics at 798 nm.

关键词: 超快时间分辨光谱; 表面等离子激元超快动力学; 超表面; 超快全光纳米操纵

参考文献:

[1] [1] Gao R, He Y, Zhang D, et al. *Nature Communications*.**2023**, 14, 485

基于三键“拉曼墨水”的防伪和信息安全技术

朱伟¹, 余东², 胡继明², 沈爱国^{1,*}¹ 武汉纺织大学, 生物工程与健康学院, 武汉市江夏区阳光大道 1 号, 430200² 武汉大学, 化学与分子科学学院, 湖北省武汉市武昌区八一路 299 号, 430072

*Email: agshen@whu.edu.com

从生产、运输、销售等过程进行全链条把控商品品质, 对于抵制不良商家的不法行为具有重要的意义^[1]。本文基于三键的拉曼散射谱带特异(位于 $1800-2800\text{ cm}^{-1}$, 与传统的包装材料或者信息化载体材料的拉曼光谱不重叠), 谱带窄(小于 2 nm)且三键类拉曼信号分子高灵敏、高光谱分辨等优势^[2-3]。从分子设计上出发制备出一系列分子结构中既含乙烯基又含三键特征基团的单体, 采用自由基聚合策略制备高强度和高稳定的拉曼活性的聚合物, 其三键的拉曼谱带在 $1800-2800\text{ cm}^{-1}$ 区间可调谐且具备多色性能。进一步将所制备的三键聚合物作为水性墨水的着色剂与易挥发溶剂、光固化树脂等助剂共混调配出适用于喷墨打印、丝网印刷及3D打印的三键“拉曼墨水”, 借助印刷成型技术实现“拉曼墨水”在多种基材上多样性图形和文字的可控排布, 实现在多维空间中的光谱可控拼接及加密编码(图1)。利用拉曼光谱仪、mapping成像技术可对图文信息解码, 利用图文中光谱信息的差异性编码, 为多类型、多样化商品提供了一种新型且高容量的防伪和信息安全保障技术。



图1: 本论文研究的思路图

关键词: 三键; “拉曼墨水”; 防伪; 信息安全

参考文献:

- [1] Gu, Y.; He, C.; Zhang, Y.; Lin, L.; Thackray, B. D.; Ye, J. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 7158.
 [2] Zhu, W.; Cai, E.; Li, H.; Wang, P.; Shen, A.; Popp, J.; Hu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21846-21852.
 [3] Zhu, W.; Wang, C.; Hu, J.; Shen, A. *Anal. Chem.* **2021**, *11*, 4876-4883.

等离激元纳米探针用于细胞内/膜表面分子的可视化分析

王瑾¹, 王琛^{1,*}, 徐静娟^{2,*}

¹ 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏南京, 210046;

² 南京大学化学化工学院, 生命分析化学国家重点实验室, 江苏南京, 210023;

Email: wjin@njnu.edu.cn; wangchen@njnu.edu.cn; xujj@nju.edu.cn

等离激元纳米颗粒的LSPR效应可以与高分辨的暗场显微镜和高灵敏的光谱耦合元件相结合, 用于原位、实时、快速监测等离激元局域微环境物理化学性质的微弱变化, 为探究生物过程提供较高的时空分辨率。近年来, 我们基于贵金属纳米材料以及暗场、表面增强拉曼拉曼单细胞成像技术, 通过巧妙的功能设计和探针构建, 报道了一系列用于细胞内/膜表面分子成像和监测的等离激元纳米探针。我们分别制备了核壳结构、Janus结构等不同形貌的纳米颗粒, 将其用于单细胞水平细胞内/膜表面活性物质检测与实时成像; 进而基于质子掺杂和去掺杂过程产生的散射峰位移现象, 在单颗粒水平实现了细胞内体酸化过程的动力学研究; 借助核酸适配体将等离激元纳米颗粒与膜蛋白建立化学计量对应关系, 并基于等离子体标尺的动态组装技术, 以单分子分辨率揭示了细胞膜上Met受体的二聚化过程; 在此基础上, 进一步通过构建多功能纳米探针, 集成双模式成像分析以及诱导细胞凋亡的功能, 并在细胞水平上进行了相应的机制探究。所取得的成果为单细胞/单分子水平分析活细胞中各种重要的生物分子提供了重要的理论依据和方法指导。

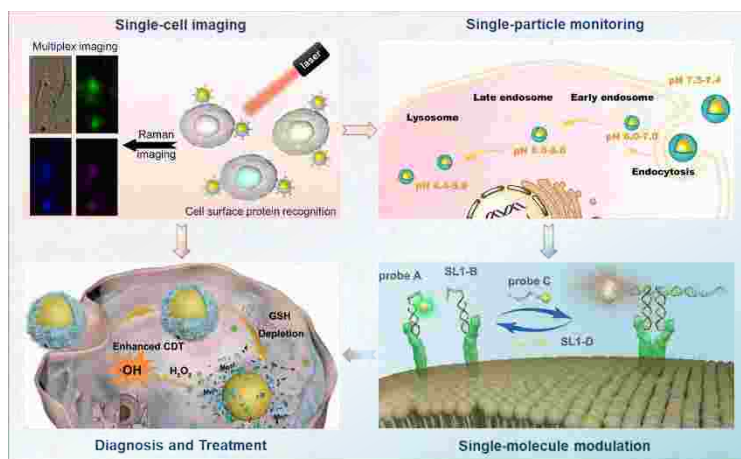


图1: 等离激元纳米探针用于单细胞/单颗粒/单分子水平可视化分析以及癌症的诊断与治疗。

关键词: 局域表面等离激元共振, 单细胞分析, 表面增强拉曼散射, 暗场散射成像, 单颗粒/单分子成像

参考文献:

- [1] Wang, J.; Song, J.; Zhang, X.; Wang, S. M.; Kang, B.; Li, X. L.; Chen, H. Y.; Xu, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 1273-1284.
- [2] Wang, J.; Tan, Z.; Zhu, C. C.; Xu, L.; Xia, X. H.; Wang, C. *ACS Sens.* **2023**, 8, 1348-1356
- [3] Wang, J.; Yu, Q.; Li, X. L.; Zhao, X. L.; Chen, H. Y.; Xu, J. J. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 4893-4901.
- [4] Wang, J.; Li, X. L.; Chen, H. Y.; Xu, J. J. *Anal. Chem.* **2021**, 93, 10317-10325.

诱导团聚表面等离子体共振快检水产品中的氨基糖苷类抗生素

张芹^{1,*}, 贾志清², 林浩, 胡龙宇轩, 倪文静

¹海洋食品与生物工程学院, 集美大学, 厦门市集美区印斗路 43 号, 361021

*Email: qinzhang@jmu.edu.cn

采用水热合成制备金纳米粒子。通过巯基乙酸分子修饰金纳米粒子, 利用氨基糖苷类抗生素分子中带正电的氨基与AuNPs纳米粒子的带负电巯基的静电作用, 诱导AuNPs纳米粒子发生团聚变色, 开发可视化的氨基糖苷类抗生素快速筛查技术, 包括链霉素、卡那霉素、新霉素、妥布霉素、庆大霉素、大观霉素、阿米卡星、西索米星、奈替米星^[1]。除了筛查一类氨基糖苷类抗生素, 还制备合成Au@PVP核壳纳米粒子实现了新霉素的快速筛查^[2-3], 制备Au@Ag核壳纳米粒子快速比色筛查链霉素。建立硫酸卡那霉素^[4]、新霉素、妥布霉素、庆大霉素的SERS检测分析方法, 实现了对这些氨基糖苷类抗生素的高灵敏、快速的SERS定量检测, 用于牛奶中氨基糖苷类抗生素分子快速分析。

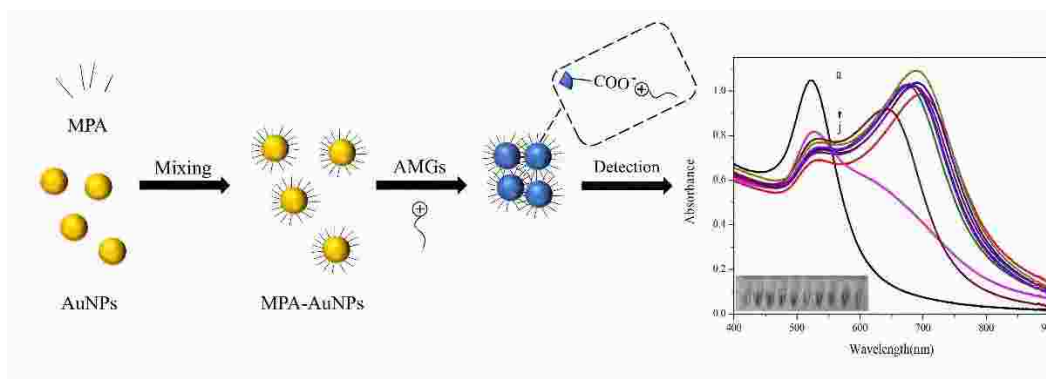


图1: MPA-AuNPs对氨基糖苷类抗生素SPR比色测定的示意图 (MPA-巯基乙酸)

关键词: 表面等离子共振; 表面增强拉曼; 氨基糖苷类抗生素的检测; 纳米粒子团聚.

参考文献:

- [1] 张芹, 韩娇娇, 陈艳红, 焦天慧, 陈清敏, 陈全胜 氨基糖苷类9种抗生素的快速筛查分析方法, 申请号: 202111662068.2, 申请日期2021年12月31日 (国家发明专利)。
- [2] 张芹, 贺路影, 苏文金, 硫酸新霉素的分析检测方法, 中国, 授权号: 201810623522.5, 授权日2021年11月3日 (国家发明专利)。
- [3] Qin Zhang*, Luying He, Karuppasamy Kohila Rani, Deyin Wu, Jiaojiao Han, Yanhong Chen and Wenjin Su, Colorimetric detection of neomycin sulfate in tilapia based on plasmonic core-shell Au@PVP nanoparticles, *Food Chemistry* **2021**, 356, 129612.
- [4] 张芹, 韩娇娇, 贾志清, 陈宏炬, 一种硫酸卡那霉素的SERS检测方法, 申请号 202211371739.4 申请日2022年11月3, 公布号 CN 115718090 A, 公布日2023年2月28日 (国家发明专利)。

可见光驱动纳米材料表界面热电子化学反应

李永龙¹, 曹玉韬¹, 谢微^{1*}¹南开大学化学学院, 天津市, 300071

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

在可见光照射下, 等离激元金属纳米粒子或半导体量子点能够产生拥有多余动能的热电子, 这些热电子在光催化反应中表现出有利的还原潜力, 以克服有效电荷转移的能垒, 最终提高光催化效率或驱动能量要求高的光催化反应^[1,2]。然而, 由于反应物分子的电子云与金属纳米颗粒或量子点的热电子气之间存在匹配度低的问题, 所以高效利用局域化和短寿命的热电子驱动化学反应十分具有挑战性。

为了解决上述问题, 我们通过卤素离子和水分别捕获金属Ag和Cu表面热空穴, 通过原位表面增强拉曼光谱(SERS)发现了金属表面热电子循环驱动的六电子还原反应。另外, 受到分子极性的启发, 我们设计并合成了极性等离激元纳米颗粒Ag-TiO₂进一步促进了热载流子的分离, 使得利用廉价的极性Ag-TiO₂纳米催化剂通过一锅法合成酰胺类化合物成为可能^[3]。然而, 与等离激元热电子相比, 量子点通过双光子吸收产生的热电子具有更大的过剩能量和高出几伏的电势, 因此, 我们展示了可见光激发钙钛矿量子点产生的高能热电子被有效地用于触发能量要求高的穿梭邻二溴化反应, 并且使用Cu²⁺改性钙钛矿的催化界面, 进一步减缓热电子的冷却过程, 克服了传统光催化双电子转移过程的热力学失配和动力学缓慢的限制, 从而进一步实现更挑战性的穿梭邻二氯化物和杂二卤化反应。

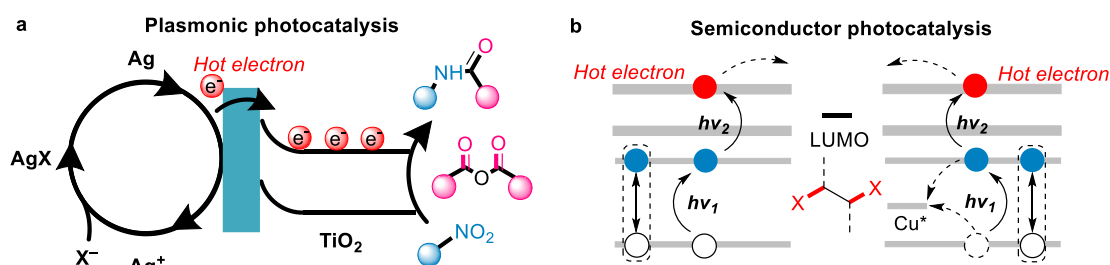


图1: (a) 等离激元热电子催化合成酰胺化合物, (b) 量子点热电子催化邻二卤化反应。

关键词: 等离激元金属; 量子点半导体; 热电子化学

参考文献:

- [1] Dong, Y.; Choi, J.; Jeong, H.-K.; Son, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5549.
- [2] Xie, W.; Schlücker, S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7570.
- [3] Li, Y. L.; Yu, L. F.; Wang, Y.; Zhang, C. C.; Gao, Y. X.; Wang, T.; Xie, W. *CCS Chem.* **2022**, 10.31635/ccschem.022.202202296.

精神疾病的精准诊断：基于点击反应的 Cys/Hcy 同步 SERS 检测

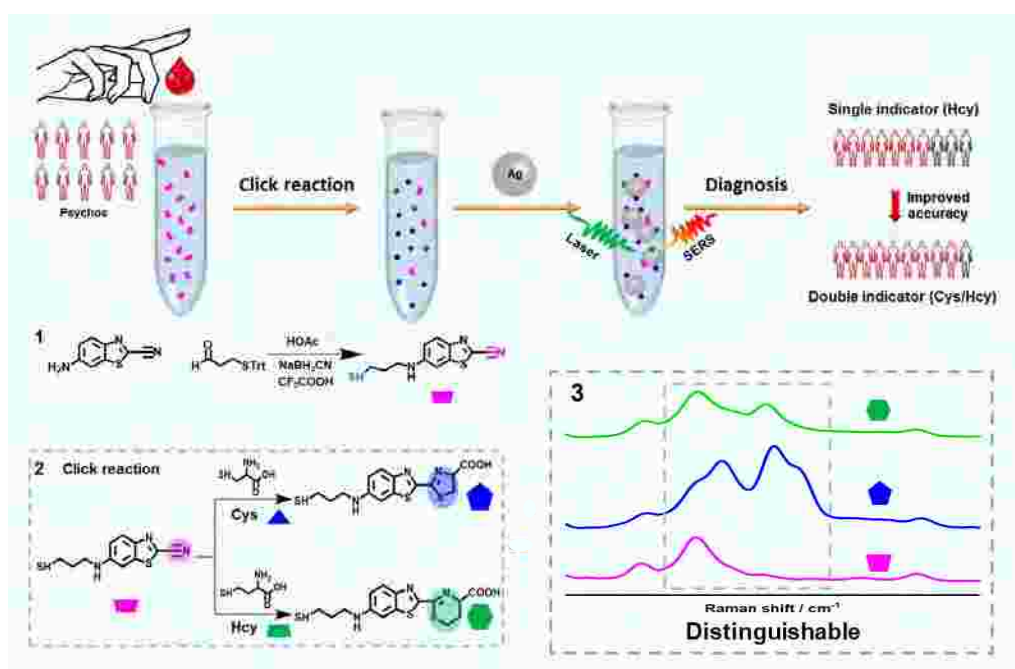
张标¹, 曹俊¹, 沈爱国^{1,*}

¹ 武汉纺织大学, 生物工程与健康学院, 武汉市江夏区阳光大道 1 号, 430200

*Email: agshen@wtu.edu.cn

复杂生物基质中半胱氨酸 (Cys) 和同型半胱氨酸 (Hcy) 的高灵敏、特异性检测对精神疾病的诊断具有重要意义。然而, Cys/Hcy 结构高度相似且具有相同的化学活性, 因而难以对两者进行鉴别检测。在此, 我们开发了一种具有点击反应活性的 SERS 探针, 其与两种生物硫醇分子 (Cys/Hcy) 高效特异的点击反应能够显著提高两者的分子结构差异, 进而可利用 SERS 光谱的“分子指纹”特性进行高灵敏鉴别检测。采用“先反应后修饰”的检测策略不仅可以加快反应速率, 而且可避免目标物与探针分子在 SERS 基底上的竞争吸附。此外, 44 例血液样本的研究结果表明, 相比于 Hcy 单一检测, 基于本方法的 Cys/Hcy 同步检测可显著提高诊断准确率。综上, 本方法可实现血液中 Cys/Hcy 的同步、选择性和高灵敏检测, 有望为精神疾病的早期诊断和预防提供有力工具。

图1: 研究内容示意图。



关键词: 半胱氨酸; 同型半胱氨酸; 生物传感; 点击反应

参考文献:

- [1] Ding, S.; Yi, J.; Li, J.; Ren, B.; Wu, D.; Panneerselvam, R.; Tian, Z. *Nature Reviews Materials* **2016**, 1, 1-16.
- [2] An, S.; Lin, Y.; Wang, J.; Ye, T.; Mao, Y.; Zhang, J.; Guo, L.; Li, L.; Qian, Z.; Liu, H. *Sens. Actuators B Chem.* **2023**, 374, 132799.

血清中的药物浓度检测：基于 SERS 的无标记检测技术

李洋，余翠微，王蕴鹏，王晓童，李洋*

*哈尔滨医科大学，黑龙江省哈尔滨市南岗区保健路 157 号，150076

*E-mail: liy@hrbmu.edu.cn

摘要：TDM 指导下的合理用药研究中，血清中的药物浓度是一项重要的检测指标。传统的高效液相色谱检测方法虽然灵敏度高，却仍存在内在限制。而表面增强拉曼光谱作为一种快速灵敏的技术手段已经被用于紫杉醇、环磷酰胺以及阿霉素等药物的检测，但复杂的样品制作过程和只能针对单一药物进行检测的增强基底，极大地限制了 SERS 在血药浓度检测领域的应用。本工作中提出了一种基于溴离子和钙离子修饰的银纳米颗粒的检测平台，实现了对阿糖胞苷、盐酸阿霉素、柔红霉素、羧苄青霉素、异烟肼和盐酸小檗碱六种药物在血清中的定量识别，达到了皮摩尔级别的检测限。本工作为未来低成本、快速检测血药浓度与联合测定药物浓度提供了新的方向，对个体合理用药和联合用药等具有一定指导意义。

关键词：表面增强拉曼光谱(SERS)，血药浓度，无标记，银纳米颗粒

多级微纳光腔增强界面设计及可穿戴 SERS 多功能传感器应用

梁秀

¹ 齐鲁工业大学（山东省科学院），材料科学与工程学部

² 香港城市大学，材料科学与工程学院

*Email: xliang@sdas.org

强的电磁耦合增强及热点构筑工程揭示了光强烈限制在等离子体纳米结构交界处产生的高电子密度增加导致的许多有趣的光学现象,光腔-颗粒耦合型多孔等离子阵列由于其较好的结构可控性和均匀性,尤其是极强的场增强效果及优异的腔限域光捕获能力、极大的 3D 空间体积以及不同种类热点包括局域热点 (LHS) 或表面热点 (SHS)、体积热点 (VHS) 等优势, 使其在解决小散射截面生物分子及单分子传感技术难题方面展现出巨大应用潜能, 近几年受到了光学及 SERS 科研工作者的广泛关注^[1-2]。基于此研究背景, 报告人采用湿化学限域-外延组装策略、模板法、物理沉积、化学刻蚀等有效技术手段构筑了多种具有多级腔增强效应的高灵敏多孔 SERS 基底, 并针对弯曲界面高度有序开放式光腔构筑策略及多级光腔增强机制等开展了深入研究, 通过将其进一步设计成 lab-on-skin、lab-on-glove 型可穿戴多功能 SERS 光学无损传感器, 实现了汗液葡萄糖、果蔬弯曲界面农残小分子痕量快速原位监测等环境、生物医疗领域应用拓展^[3-5], 为进一步实现多功能智能化便携医学诊断产业化研究奠定了良好研究基础。

关键词: 多级腔增强效应; 限域-外延组装; 多孔有序结构; 汗液葡萄糖; 可穿戴SERS

参考文献:

- [1] Liang, X., Li, N., Zhang, R., Yin, P., Zhang, C., Yang, N. & Kong, B. (2021). Carbon-based SERS biosensor: From substrate design to sensing and bioapplication. *NPG Asia Materials*, 13(1), 8.
- [2] Liu, G., Mu, Z., Guo, J., Shan, K., Shang, X., Yu, J., & Liang, X. (2022). Surface-enhanced Raman scattering as a potential strategy for wearable flexible sensing and point-of-care testing non-invasive medical diagnosis. *Frontiers in Chemistry*, 10, 1060322.
- [3] Wang, D., Xu, G., Zhang, X., Gong, H., Jiang, L., Sun, G., & Liang, X. (2022). Dual-functional ultrathin wearable 3D particle-in-cavity SF-AAO-Au SERS sensors for effective sweat glucose and lab-on-glove pesticide detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 359, 131512.
- [4] Sun, G., Li, N., Wang, D., Xu, G., Zhang, X., Gong, H., ... & Liang, X. (2021). A novel 3D hierarchical plasmonic functional Cu@ Co₃O₄@ Ag array as intelligent SERS sensing platform with trace droplet rapid detection ability for pesticide residue detection on fruits and vegetables. *Nanomaterials*, 11(12), 3460.
- [5] Fang, G., Lin, X., Liang, X., Wu, J., Xu, W., Hasi, W., & Dong, B. (2022). Machine Learning-Driven 3D Plasmonic Cavity-in-Cavity Surface-Enhanced Raman Scattering Platform with Triple Synergistic Enhancement Toward Label-Free Detection of Antibiotics in Milk. *Small*, 18(45), 2204588.

亚微米级 PS 微球光镊拉曼检测

孙健¹, 黄启荣^{1,*}, 张韞宏^{1,*}¹ 北京理工大学, 北京, 100081*Email: qishenh@bit.edu.cn; yhz@bit.edu.cn;

摘要:微塑料的概念是由英国普利茅斯大学的汤普森等人在2004年首次在《science》杂志提出。其成因主要是生活中的各种塑料由于不能完全降解,只能逐渐变小形成几微米到几毫米的微塑料。不同于“白色污染”,由于微塑料肉眼难以分辨,所以更加难以防控。因此北京理工大学研究团队,结合微流控技术,自主搭建了单光镊拉曼装置,以捕捉并获取不同粒径PS微球的拉曼信息光谱,得到不同PS微球的数据库,建立PS微球粒径尺寸与光谱信息的特征关系,探索新的计算PS微球浓度的计算方法。

关键词: PS微球; 光镊; 拉曼光谱; 粒径

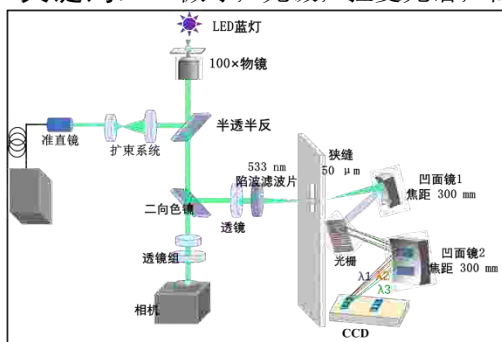


图1: PS微球光镊捕获光路原理图

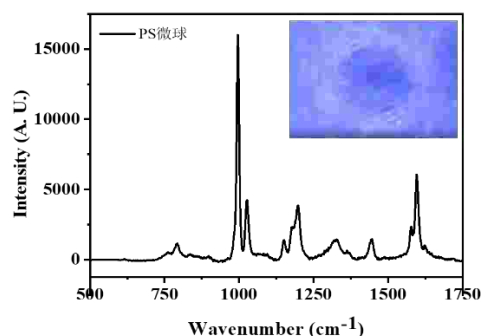


图2: 粒径为10 μm的PS微球光谱和捕获的PS微球

参考文献:

- [1] 王菊英.海洋微塑料研究的进展与思考[J].海洋环境科学,2023,42(03):333-335.
 [2] Chen, Z.; Liu, P.; Wang, W. et al. *Environmental Science & Technology*, **2022**, 56(12): 7637-7646.

微液滴-SERS 光谱技术结合机器学习用于单细胞游离蛋白分析

王佳琪¹, 丛丽丽¹, 徐蔚青¹, 徐抒平^{1,2,3*}

¹ 吉林大学化学学院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

² 吉林大学化学学院超分子化学生物学研究中心, 长春市前进大街 2699 号, 130012

³ 吉林大学理论化学研究所, 长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: xusp@jlu.edu.cn

单细胞分析对于识别不同亚群和揭示分析物的相互作用至关重要。微流控液滴技术是目前最流行的单细胞分析技术之一, 通过精确控制进样量来高通量生产皮升体积的微液滴。本研究构建了基于微液滴的表面增强拉曼光谱(microdroplet-SERS)分析平台[1, 2], 借助免疫磁珠和免疫SERS标签的自发界面聚集效应, 发展了一种新型的单细胞游离蛋白分析工具。将单个细胞与免疫磁珠(捕获探针)和免疫SERS标签(标记探针)共同封装在一个皮升级液滴中。基于静电驱动的界面聚集效应, 免疫磁珠可以在被探测的细胞表面自发地聚集, 从而吸引来自单个细胞的游离的蛋白和检测探针从液相聚集到细胞膜界面[3], 并由于SERS热点数量的形成而显著提高了对单细胞分析水平的灵敏度。本研究对两种亚型的乳腺癌: 非转移(MCF-7)和转移(MDA-MB-231)细胞株进行SERS检测, 探究与转移相关的三种外泌体蛋白的水平差异, 并通过机器学习算法工具对数据集进行降维, 聚类以及分类等分析, 这些分析有助于从细胞外泌体蛋白的角度更深入地理解乳腺癌亚型。

本研究受国家自然科学基金(21827805, 22173035)、吉林省科技发展计划(20220101046JC)资助项目、吉林大学学科交叉融合创新培育项目(JLUXKJC2020106)资助。

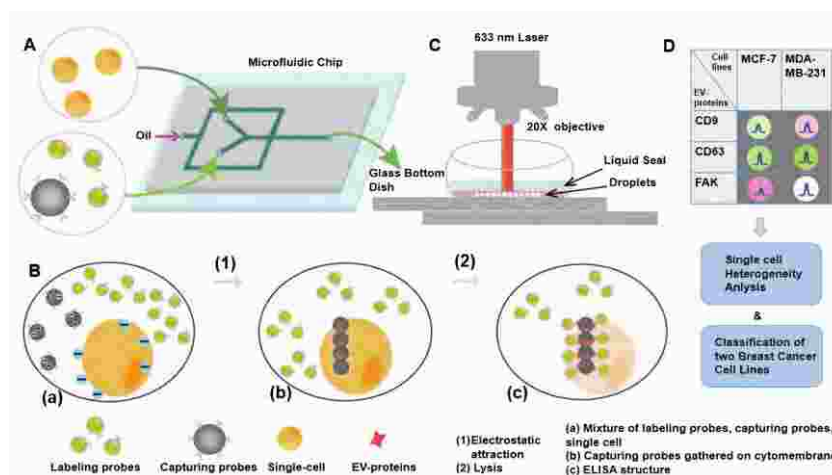


图1: 利用基于微滴的SERS平台辅助机器学习算法工具对两种乳腺癌亚型的单细胞的外泌体蛋白进行分析。

关键词: 单细胞分析; 外泌体蛋白; 表面增强拉曼光谱技术; 机器学习

参考文献:

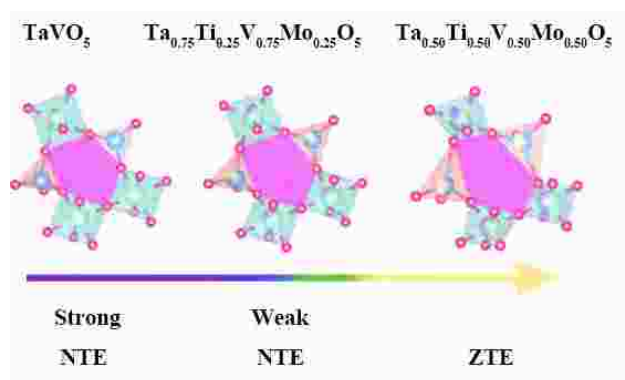
- [1] Sun D, Xu SP, et al. *Anal. Chem.*, **2019**, *91*, 2551–2558.
- [2] Cong LL, Xu SP, et al. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 29, 10375–10383.
- [3] Wang JQ, Xu SP, et al., **2023**, Manuscript under review.

无机框架结构零热膨胀化合物制备与机制研究

高其龙^{1*}, 乔永强¹, 陈骏², 邢献然², 梁二军¹¹ 郑州大学, 物理学院, 郑州, 450001² 北京科技大学, 固体化学研究所, 北京, 100083

*Email: qilonggao@zzu.edu.cn

在精密仪器和电子设备等领域中, 如何降低热膨胀带来的影响, 越来越重要[1,2]。本报告主要针对有关零热膨胀 (Zero Thermal Expansion, ZTE) 材料的制备与机制工作做介绍。零热膨胀材料的制备方式有: 负热膨胀与正热膨胀材料复合, 例如金属Cu与PbTiO₃基复合材料; 基于负热膨胀材料进行化学调控 (元素替换、客体嵌入、局域结构), 例如Ti和Mo共替换TaVO₅[3], H₂O分子或Na离子嵌入普鲁士蓝[4], Mo的引入破坏ZrV₂O₇超结构[5]等; 基于相变型材料的相成分控制, 例如部分Mn原子引入到Ni₂P₂O₇中调控 α 和 β 比例[6], 或通过烧结温度控制相比比例变化实现零热膨胀材料的制备; 单相零热膨胀合成, 例如我们发现了Ta₂Mo₂O₁₁[7], AlMoVO₇, Cs₂W₃O₁₀单相零热膨胀化合物等。我们采用高分辨同步辐射、中子衍射以及局域结构手段 (PDF或EXAFS) 表征了详细的晶体结构及其演化信息。采用变温或变压拉曼、以及第一性原理计算从声子振动揭示零热膨胀机理。

图1: Ti和Mo共替换实现TaVO₅基材料的热膨胀连续调控[3]。

关键词: 零热膨胀; 负热膨胀; 局域结构; 无机框架结构

参考文献:

- [1] Gao, Q.L.*; Zhang, S.; Jiao, Y.; Qiao, Y.; Sanson, A.; Sun, Q.; Chen, J. *Nano Research*, **2023**, 16(4), 5964.
- [2] Gao, Q.L.; Wang, J.; Sanson, A.; Sun, Q.; Liang, E.; Xing, X.; Chen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 6935.
- [3] Zheng, Y.; Jiao, Y.; Qiao, Y.; Sanson, A.; Guo, J.; Sun, Q.; Gao, Q.L.* *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 8543.
- [4] Gao, Q.L.; Shi, X.; Venier, A.; Carnera, A.; Huang, Q.; Liang, E. *Inorg. Chem.* **2020**, 59(20), 14852.
- [5] Wei, W.; Gao, Q.L.*; Guo, J.; Chao, M.; He, L.; Chen, J.; Liang, E. *Appl. Phys. Lett.*, **2020**, 116(18).
- [6] Chen, R.; Gao, Q.L.*; Qiao, Y.; Guo, J.; Liang, E. *Scr. Mater.* **2022**, 214, 114653.
- [7] Gao, Y.; Wang, C.; Gao, Q.L.*; Guo, J.; Chao, M.; Jia, Y.; Liang, E. *Inorg. Chem.* **2020**, 59(24), 18427.

表面增强拉曼光谱应用于生物检材中毒品快速检测方法的研究

董荣录

中国科学院合肥物质科学研究院

摘要：表面增强拉曼光谱（SERS）由于其具有指纹识别、高灵敏、快速准确、不受水分子干扰等特点,在法庭科学领域中的痕量毒品尤其是生物检材（尿液、唾液和毛发等）中毒品的快速检测受到广泛关注。但生物检材中基质复杂，待测物含量少，不能直接进行快速检测，且存在光谱信噪比低、特征峰被掩盖等问题。本报告从不同种类的生物检材中毒品的前处理方法的建立、SERS 毒品测试方法的构建、SERS 毒品检测光谱数据分析等做了介绍。

无增强基质的离子风增强拉曼光谱

梁庆优^{1,2,*}, 宋国胜¹¹ 华南理工大学分析测试中心, 广东广州, 510640² 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州, 510640

*Email: liangqy@scut.edu.cn

在正常拉曼光谱实验中, 荧光是最大干扰因素。若样品有强荧光且对热敏感, 拉曼检测会遇到困难, 在样品不能损坏时更是如此。我们报道了原创的离子风增强拉曼光谱 (Ionic-wind-enhanced Raman spectroscopy, IWERS) 方法, 可以显著提高拉曼谱峰信噪比, 同时实现完全无损、无污染、无接触的拉曼光谱检测, 有望为拉曼光谱的工具箱提供新工具。离子风是一种流动的冷等离子体 (cold plasma), 整体温度为室温。本文中离子风由针网电极产生, 针尖接负极, 离子风呈电负性, 不锈钢网后的离子风为匀场。样品置于网后, 离子风向样品转移负电荷, 从而增强拉曼光谱, 因此IWERS利用了化学增强机制。离子风可被用来在毫米尺度上转移电荷, 而传统的SERS方法只能在纳米尺度上转移, 因此该法能在无基质情况下增强拉曼光谱。IWERS常与光漂白 (photobleaching) 方法联用, 两者可以耦合, 起到更好的荧光淬灭效果。拉曼增强和荧光淬灭两个效应提升了拉曼谱峰信噪比, 使某些弱峰得以识别。我们同时提出了拉曼谱峰识别的判据, 本判据主要依据给定峰位的二阶导数和信噪比进行判断。计算发现, 拉曼谱峰的两种常见线型——高斯线型和洛伦兹线型各自的二阶导数之比均为常数, 这为判据提供了数学基础。该判据并非附属于IWERS方法, 而是可以独立应用。IWERS已在文物、地质等样品检测中起到良好效果。

本文采用IWERS方法对南汉 (公元917-971年) 时期的地砖进行了进一步分析, 该地砖由广州南越王宫博物馆提供。地砖本体为白色, 而表层为灰色, 可用拉曼光谱确定两者成分差异。由于地砖表层长期与土壤接触, 带有强烈荧光。IWERS方法 (激发波长633 nm) 在强荧光干扰下检出了单质碳, 表明单质碳可能是其颜色来源。地砖本体和表层均检出了氧化铝、石英、锐钛矿等成分, 表明均为黏土烧制。IWERS结果为地砖工艺研究提供了参考。

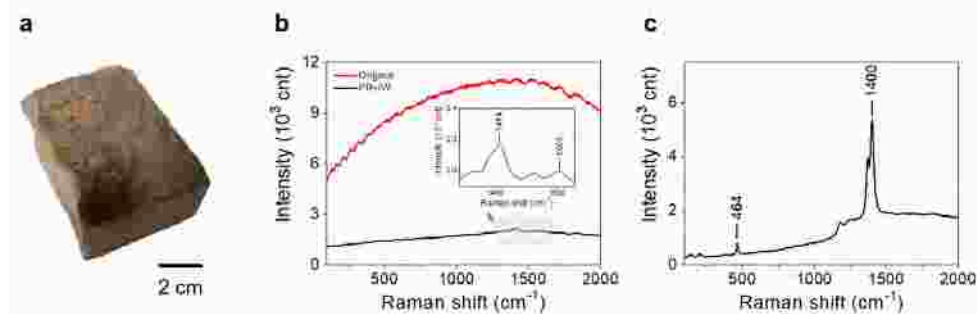


图1: 南汉地砖照片 (a)、地砖表层IWERS谱图 (b)、地砖本体正常拉曼光谱图 (c)。

关键词: 离子风增强拉曼光谱; 电荷转移; 文物保护

参考文献:

- [1] **Liang, Q. Y.***; Gong, X. J.*; Liu, J. C.; Ke, C. M.; Dong, J.; Song, G. S.; Feng, P.; Yu, H. K.; Yang, X. F.*; Cui, J.; Deng, C. L.*; Li, Z. Y.; Liu, S.*; Zhang, G. Z. *Anal. Chem.* **2023**, 95, 1318-1326.

经皮无创血糖检测中葡萄糖拉曼峰直接观测

王成铭^{1,2,*}, 马寒露¹, 孙国凤¹, 崔家珮¹, 徐子强¹, 于思仪¹,王红球¹, 薛平²¹ 北京鉴知技术有限公司, 北京市海淀区清华园清华同方大厦5层 A511 室, 100083² 清华大学物理系低维量子物理国家重点实验室, 北京市海淀区清华大学, 100084

*Email: wangchengming@jinsp-tech.com

近年来糖尿病发病率持续上升, 血糖监测是预防和控制糖尿病及其并发症的关键手段, 目前的检测方法如家用指尖血血糖仪和动态血糖仪等在使用中存在疼痛问题和诸多不便, 而无创血糖检测技术能够有效解决这些问题, 对糖尿病的预防和治疗具有重要意义。

本文回顾了近年来拉曼光谱在无创血糖检测方面的研究进展, 并结合本公司开展的初步实验研究探讨无创血糖检测的可行性。为解决皮肤高荧光干扰的问题, 我们设计搭建了一套基于 830 nm 激光短焦线照明的高效空间拉曼光谱系统, 并成功将其应用于组织液模拟物——牛血清溶液的葡萄糖定量检测。实验结果表明, 在不同葡萄糖浓度的牛血清拉曼光谱中可直接观察到 1060 cm^{-1} 和 1125 cm^{-1} 处存在明显的葡萄糖拉曼特征峰, 并且峰强与葡萄糖浓度呈现出良好的线性关系 ($R^2 = 0.998$), 验证了该系统具备组织液中葡萄糖浓度定量的能力。

为进一步研究拉曼光谱经皮无创血糖检测的可行性, 我们使用光学相干层析成像 (OCT) 对活体皮肤的结构和毛细血管网络分布进行高分辨成像, 分析得出最优经皮测量部位。通过对比存在显著血糖浓度差的手掌部位皮肤拉曼光谱, 我们发现在血糖浓度差异显著的情况下可以直接检测到 1125 cm^{-1} 处的葡萄糖特征峰, 与牛血清实验的结果类似。该结果为拉曼光谱经皮无创血糖检测的可行性提供了直接证据。结合以上结果, 我们进一步探讨了拉曼光谱经皮无创血糖检测在临床应用中所面临的挑战和困难、仪器设备的改进方向和未来商业产品开发的潜在可行性。

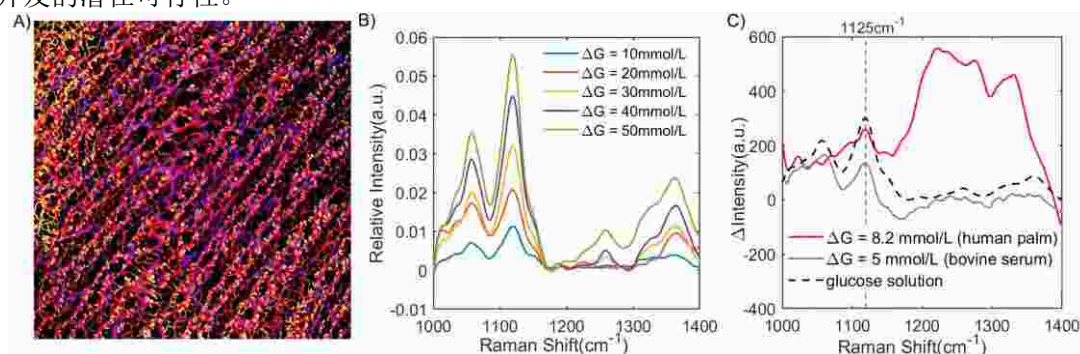


图 1: A) OCT 手掌皮肤真皮浅层毛细血管网络分布; B) 组织液模拟物 (牛血清) 中不同浓度葡萄糖拉曼光谱差谱; C) 手掌部经皮拉曼光谱直接观测到葡萄糖特征峰信号。

关键词: 糖尿病, 无创血糖, 拉曼光谱, 经皮检测, 光学相干层析成像 (OCT)

SERS 在食品危害物检测中应用研究

蒲洪彬¹, 韦庆益¹, 孙大文^{1,*}

¹ 华南理工大学食品科学与工程学院, 广州市五山区 381 号, 510641

² 工作单位, 地址, 邮编 (五号宋体)

*Email: 214077419@qq.com

摘要: 表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 作为一种基于纳米材料表面等离子共振的具有高灵敏度、分析速度快、受水干扰小和指纹光谱的优点, 在农残、药残和致病菌等食品安全的快速检测方面受到广泛关注。SERS检测效果与基底的形貌、类型、纳米粒子间隙、目标分子物化结构等密切相关。本文介绍了SERS基底表面功能修饰、基底固定化与食品危害物检测应用研究, 构建了基于适配体和CRISP的食品危害物特异检测的生物SERS, 研究了基于MOFs的新型可循环SERS基底及其在食品危害物检测中的应用。

关键词: SERS; 基底稳定化; 生物识别; MOFs; 可循环

参考文献:

- [1] Pu, H.B., et al., Two-dimensional self-assembled Au -Ag core-shell nanorods nanoarray for sensitive detection of thiram in apple using surface-enhanced Raman spectroscopy. Food Chemistry, 2021. 343.
- [2] Hussain, N., H.B. Pu, and D.W. Sun, Core size optimized silver coated gold nanoparticles for rapid screening of tricyclazole and thiram residues in pear extracts using SERS. Food Chemistry, 2021. 350.
- [3] Pu, H.B., et al., Development of core-satellite-shell structured MNP@Au@MIL-100(Fe) substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy and their applications in trace level determination of malachite green in prawn. Journal of Raman Spectroscopy, 2022. 53(4): p. 682-693.
- [4] Lv, M.C., H.B. Pu, and D.W. Sun, Preparation of Fe₃O₄@UiO-66(Zr)@Ag NPs core-shell-satellite structured SERS substrate for trace detection of organophosphorus pesticides residues. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023. 294.
- [5] Pu, H.B., et al., Anchoring Au on UiO-66 surface with thioglycolic acid for simultaneous SERS detection of paraquat and diquat residues in cabbage. Microchemical Journal, 2023. 190.

拉曼积分球光谱仪定量分析蒸馏酒中的痕量物质

赵倩男¹, 黄保坤^{2,*}, 朱琳², 徐海生

¹ 江苏海洋大学电子工程学院, 江苏 连云港 222005

² 江苏海洋大学理学院, 江苏 连云港, 222005

³ 江苏海洋大学机械工程学院, 江苏 连云港, 222005

*Email: huang_baokun@163.com

利用自主设计, 拥有自主知识产权的拉曼积分球光谱仪, 提高了拉曼光谱技术对于液体的检测限, 应用于蒸馏酒中的痕量成分检测。通过配制标准溶液, 研究甲醇, 乙酸和乙酸乙酯分别作为单一溶质和混合溶质在高浓度乙醇溶剂中的检测限。并利用溶剂乙醇水溶液的拉曼特征峰强作为内标, 得到不同浓度溶质的相对拉曼光谱特征峰的强度, 达到痕量物质定量目的。实验结果显示混合溶液中各物质的浓度和相对拉曼峰强成线性关系, 可作为一种分子探针研究已知溶质的浓度。说明拉曼光谱在高浓度蒸馏酒质量安全检测, 风味品鉴和划分优劣等级方面具有良好的应用前景。

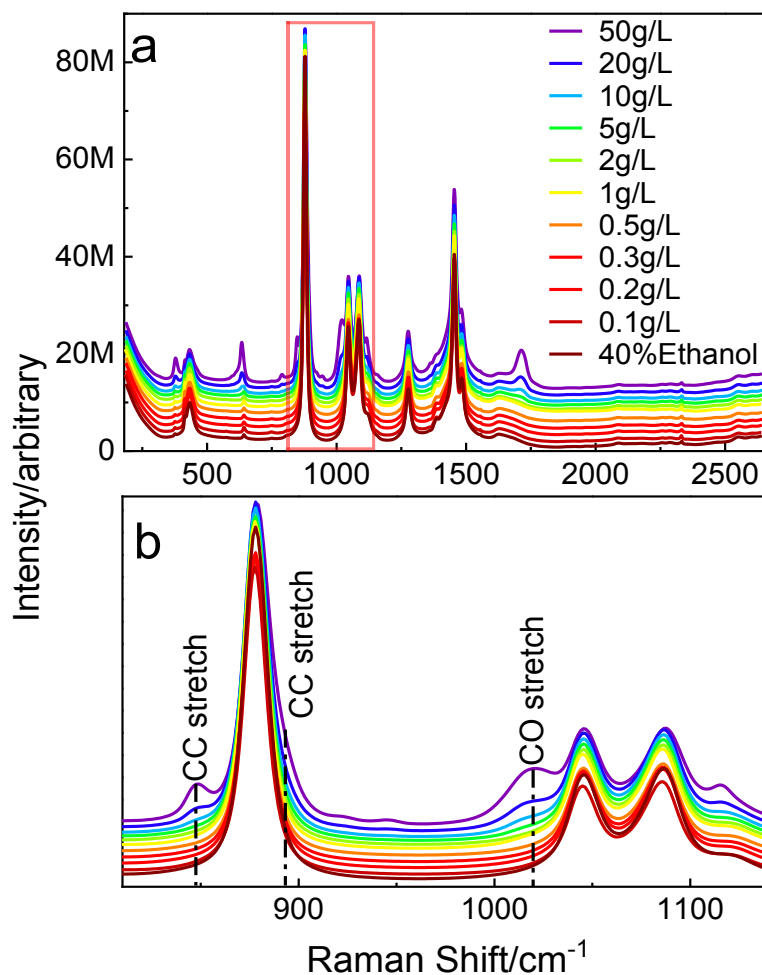


图 1: 甲醇, 乙酸和乙酸乙酯作为混合溶质溶解在 40%的乙醇水溶液中的拉曼光谱图

关键词: 拉曼积分球; 定量分析; 蒸馏酒; 痕量物质

参考文献:

- [1] Huang Bao-kun, Wang Jing-zhuo, Song Yong-xian, et al(黄保坤, 王经卓, 宋永献, 等). *Spectrosc. Spect. Anal.*(光谱学与光谱分析) **2020**,40(02):432-435.
- [2] Huang B, Zhao Q, Sun C, et al. Trace Analysis of Gases and Liquids with Spontaneous Raman Scattering Based on the Integrating Sphere Principle[J]. *Anal. Chem.*, **2022**, 94(39): 13311-13314.
- [3] Qian M C, Hughes P, Cadwallader K. Overview of distilled spirits[M]//Sex, smoke, and spirits: The role of chemistry. *American Chemical Society*, **2019**: 125-144.
- [4] López-Vázquez C, Bollaín M H, Berstsch K, et al. Fast determination of principal volatile compounds in distilled spirits[J]. *Food. Control*, **2010**, 21(11): 1436-1441.
- [5] Qin Y, Shin J A, Lee K T. Determination of acetaldehyde, methanol and fusel oils in distilled liquors and sakes by headspace gas chromatography[J]. *Food. Sci. biotechnol*, **2020**, 29(3): 331-337.
- [6] Wang C, Wang M, Zhang M. Ethyl carbamate in Chinese liquor (Baijiu): presence, analysis, formation, and control[J]. *Appl. Microbiol. Biot*, **2021**, 105(11): 4383-4395.
- [7] Yang C, Li Y, Wang J, et al. Fast and highly selective detection of acetaldehyde in liquor and spirits by forming aggregation-induced emission luminogen [J]. *Sensor. Actuat. B-Chem*, **2019**, 285: 617-624.
- [8] Boyaci I H, Genis H E, Guven B, et al. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy[J]. *J.Raman.Spectrosc*, **2012**, 43(8): 1171-1176.
- [9] Pineau N J, Magro L, van den Broek J, et al. Spirit distillation: monitoring methanol formation with a hand-held device[J]. *Food. Sci. Tech-brazil*, **2021**, 1(5): 839-844.

双波长近红外拉曼光谱仪设计及其在腐蚀分析中的应用

李海波^{1*}, 王茂成¹, 李赣¹, 程浩², 姜维¹, 陈广¹

¹ 表面物理化学重点实验室, 四川绵阳, 621908

² 中国工程物理研究院材料研究所, 四川绵阳, 621907

*Email: lihaibo635@163.com

在拉曼光谱测试中某些物质存在荧光发射背景, 由于荧光强度一般比拉曼散射强度高几个数量级, 在荧光干扰时几乎无法获得有效的拉曼光谱信号。为抑制荧光背景, 可选用 700 nm 以上的近红外波段激光作为激发光源, 但硅基探测器在 1000 nm 以上波段时光量子效率严重下降, 导致近红外拉曼光谱仪器难以探测 3000 cm^{-1} 以上的波段, 即存在荧光抑制效果与检测范围无法兼顾的问题。由于高波数的拉曼特征峰是识别材料种类和解析材料结构的重要依据, 如氨基的 N-H 伸缩振动峰在 3300 cm^{-1} 附近、OH⁻ 伸缩振动峰在 3650 cm^{-1} , 这些基团是分析材料腐蚀产物、水合物、有机物等的重要依据。因此, 迫切需要开发一种解决拉曼光谱仪器无法兼顾荧光抑制效果和检测光谱范围问题的方法。为此, 本项目提出一种采用光谱仪固定检测波段、730 nm 和 830 nm 双波长激光“接力”激发的方案 (即 830 nm 激发低波数拉曼、730 nm 激发高波数拉曼)。通过双激光波长“接力”激发、固定检测波段的新设计, 可有效拓宽检测范围至 200-3700 cm^{-1} , 并且不会降低光谱分辨率 (达到 6 cm^{-1}), 于此同时整机光路无机械可动部件, 可靠性高便于实现便携式设计。通过样机进行测试, 证明该技术方案具备高灵敏度、较好荧光抑制效果、宽检测范围和较高光谱分辨率等优势。通过研制的双波长近红外拉曼光谱仪获得了铀腐蚀产物、有机涂层下的 LiH 潮解产物的清晰拉曼信号, 解决了特种材料无损检测的技术难题。该技术也适用于其他研究及检测领域, 特别是拉曼散射截面小的、高荧光背景的物质检测。由于双波长近红外拉曼光谱仪可覆盖 200-3700 cm^{-1} 检测范围, 为多数水合物、含羟基及氨基官能团物质的拉曼检测提供了一种可行的技术途径。

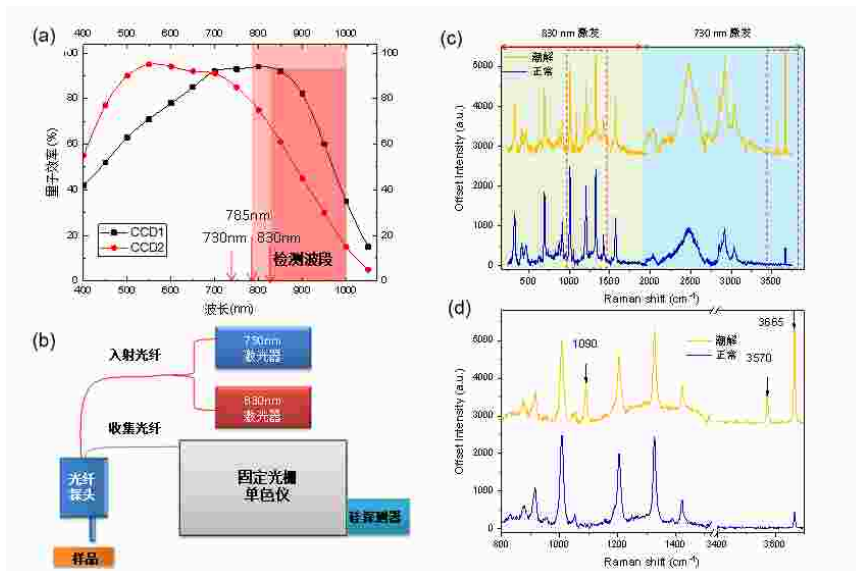


图1: 双波长近红外拉曼光谱仪设计及LiH腐蚀分析

关键词: 荧光抑制; 高波数; 无损检测; 便携式拉曼; 双波长激发

表面增强拉曼光谱法直接测量气溶胶单液滴铵损耗过程的pH演变

李林芳¹, 刘湃^{1,*}, 张韞宏^{1,*}

¹ 北京理工大学化学与化工学院, 北京市房山区北京理工大学, 100081

*Email: pliu@bit.edu.cn; yhz@bit.edu.cn

准确测量大气气溶胶的pH值对于理解和模拟大气气溶胶、细颗粒物的物理化学过程及其对气候和人类健康的影响是至关重要的。尽管在气溶胶中进行原位pH测量的实验技术取得了进步,但现有的研究仅测量了成分单一的气溶胶微液滴的静态pH值^[1,2],其组成未受扰动,而气溶胶在实际大气老化过程中表现出成分和酸度的动态演变。在这里,我们采用4-巯基吡啶(4-Mpy)功能化的纳米银探针和表面增强拉曼光谱,开发了一种气溶胶pH值的连续原位测量方法。我们发现,随着时间的推移,铵的损耗(二羧酸盐对铵的自发置换)使气溶胶不断地酸化。不同湿度条件下气溶胶中pH值的衰减趋势可以统一用一个指数函数来表示。这种指数衰减函数进一步表明铵损耗反应是一个自限过程。我们的技术可以应用于研究复杂大气老化过程中气溶胶酸度的动态变化,以阐明其对大气氯化物、硝酸盐和铵循环的影响。

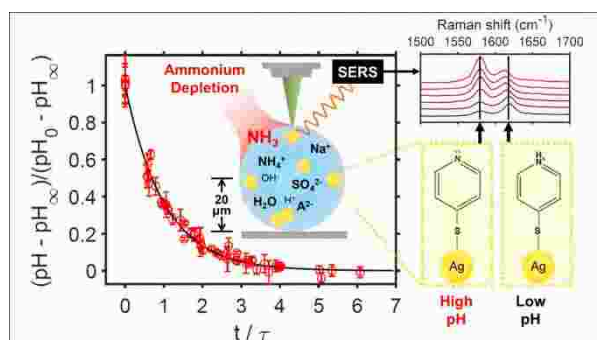


图1: SERS检测气溶胶液滴铵损耗过程pH变化示意图

关键词: 气溶胶; 酸度; 大气老化; SERS

参考文献:

- [1] Lei, Z. Y.; Bliesner, S. E.; Mattson, C. N.; Cooke, M. E.; Olson, N. E.; Chibwe, K.; Albert, J. N. L.; Ault, A. P. Aerosol Acidity Sensing via Polymer Degradation. *Anal. Chem.* **2020**, 92, 6502–6511.
- [2] Rindelaub, J. D.; Craig, R. L.; Nandy, L.; Bondy, A. L.; Dutcher, C. S.; Shepson, P. B.; Ault, A. P. Direct Measurement of pH in Individual Particles via Raman Microspectroscopy and Variation in Acidity with Relative Humidity. *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 911–917.

酒石酸钠/(NH₄)₂SO₄ 混合气溶胶吸湿性的研究

董凤凤, 杨辉, 庞树峰*, 张韫宏

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, 102488

*Email: sfpang@bit.edu.cn

大气气溶胶随着相对湿度和温度的变化, 常常表现出特有的吸湿性和形态改变, 它们对大气环境、气候以及人体健康具有重要影响。在环境湿度变化时所体现出的失水和吸水的性质被称为吸湿性。例如(NH₄)₂SO₄ 气溶胶在降湿过程中会失水风化, 由(NH₄)₂SO₄ 液滴变为(NH₄)₂SO₄ 晶体颗粒; 在升湿过程中颗粒逐渐吸水潮解再次回到液态。然而事实上, 由于颗粒物在传输过程中, 常常发生各种化学反应以及老化, 使得成分多变而且复杂, 随之颗粒物的吸湿性以及相态也会发生改变。近期的研究表明, 粘性有机物的存在不仅延迟了无机盐的风化, 甚至于改变了传统的吸湿潮解^[1], 而表现出特殊的吸湿风化现象^[2]。酒石酸钠是典型的有机酸盐, 其多羟基结构可能会给气溶胶带来黏度效应, 并进而影响气溶胶的吸湿性。本实验采用 FTIR-ATR 技术探测了酒石酸钠与(NH₄)₂SO₄ 混合的气溶胶液滴的吸湿性, 通过分析红外光谱特征峰变化, 获得颗粒物的成分演变和相态信息。

图 1(a)和图 1(b)分别为酒石酸钠/(NH₄)₂SO₄ 混合液滴在环境相对湿度降低和升高过程中的红外光谱。从图 1(a)中可以看到, 随着 RH 的降低, 在 1642cm⁻¹ 处的特征峰 (H₂O) 逐渐减弱, 当 RH 降到 55.6% 时, 在 1715cm⁻¹ 处出现一个新的峰 (ν-C=O), 1418cm⁻¹ 处的特征峰 (δ-OH) 逐渐增长, 成为新的主峰, 这说明酒石酸钠和(NH₄)₂SO₄ 发生反应, 酒石酸盐被质子化为酒石酸或酒石酸氢盐, 羧基所对应的特征峰明显增长。

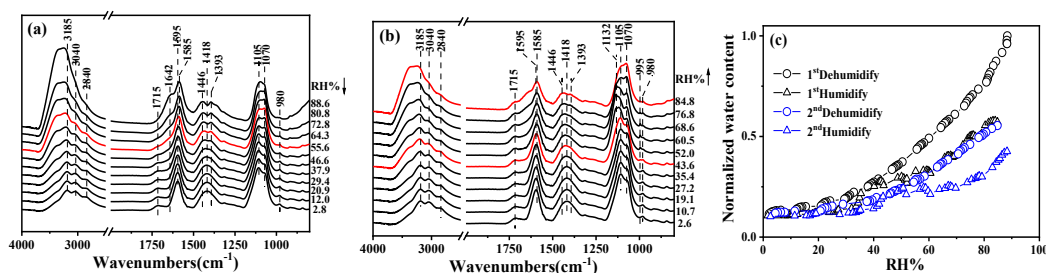


图 1. 酒石酸钠/(NH₄)₂SO₄ 混合液滴在降湿-升湿循环过程中的红外光谱: (a) 第一次降湿过程; (b) 第一次升湿过程; (c) 酒石酸钠/(NH₄)₂SO₄ 混合液滴在两个降湿-升湿循环中的含水量变化曲线

从图 1(b)中可以看到, 当 RH 升高到 43.6% 时, 光谱在 1132cm⁻¹ 和 995cm⁻¹ 处各产生一个新的峰, 这是固态 NaSO₄ 所对应的特征峰, 说明有 NaSO₄ 固体出现。图 1(c) 是酒石酸钠/(NH₄)₂SO₄ 混合液滴在两个降湿-升湿循环中的含水量变化曲线, 可以看到在降湿过程中, 液滴没有明显的风化点, 在升湿过程中, 液滴也没有明显的潮解点, 两次降湿-升湿变化之后, 液滴的含水量与第一次降湿前相比有明显下降。这是由于酒石酸钠与(NH₄)₂SO₄ 反应导致液滴成分变化所致。

关键词: 大气气溶胶; 吸湿性; FTIR-ATR; 酒石酸钠/(NH₄)₂SO₄

参考文献:

[1] Lin-Na Wang et al. *The Journal of Physical Chemical B*. 121 (2017) 8851-8857.

[2] Y. Zhu et al. *Atmospheric Environment*. 288 (2022) 119313.

马海盐湖气溶胶吸湿性和荧光光谱研究

胡杨运, 黄启燊*, 张韞宏*

北京理工大学, 化学与化工学院, 北京市房山区良乡高教园, 北京, 102488

*Email: yhz@bit.edu.cn

内陆盐湖是盐气溶胶的重要动态来源。其产生的盐气溶胶颗粒会对气候以及人类健康产生不同程度的影响^[1]。盐湖气溶胶跟随湿度变化所产生的离子分布及独特吸湿特性也会对区域的降水化学和气溶胶源也有重要贡献^[2]。因而, 理解盐气溶胶在与大气化学和气候系统相关的许多过程扮演的重要角色, 特别是由于其高吸湿性所带来的复杂影响机制便显得尤为重要。

本文利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术(ATR-FTIR)对马海盐湖卤水原样雾化后的气溶胶颗粒在风化过程中的相变过程及组分间相互作用进行了研究。通过利用 FTIR 光谱中特征峰的半峰宽(FWHM)及峰位变化来推测气溶胶液滴内部分子和离子间的相互作用及其演变信息, 并辅以显微镜下液滴形貌变化和新相生成的拉曼光谱提供进一步的证据。当相对湿度(RH)降低时, 占据较大组分的 NaCl 在~49%RH 下风化结晶, 溶液中离子组分的大量变化使得特征峰的 FWHM 和峰位都出现了明显的异变。而后, 接触离子对(CIPs)的生成主导了液滴内部离子间的相互作用, 直至~34%RH 下 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 开始生成。随着相对湿度的继续减小, 大量 CIPs 的生成导致更为复杂的离子聚集体成为主导, 晶体的连接处形成了胶态硫酸镁, $\nu_3\text{-SO}_4^{2-}$ 峰非对称性加剧。最终在小于 10%RH 下, 根据红外光谱中 $\nu_s\text{-H}_2\text{O}$ 峰的尖锐峰型及峰位推断出此时析出了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。另一方面, 利用荧光探针技术测量湿度变化过程中盐湖气溶胶的 pH 值, 研究了其风化及潮解位点与盐湖卤水中离子种类、离子浓度及酸度的相关性。为盐湖生态治理提供理论依据。与海盐气溶胶相比存在的演变差异为盐湖气溶胶在内陆空气中传播过程给予了重要的启示, 也为构建大气气溶胶相变模型提供了重要理论依据。

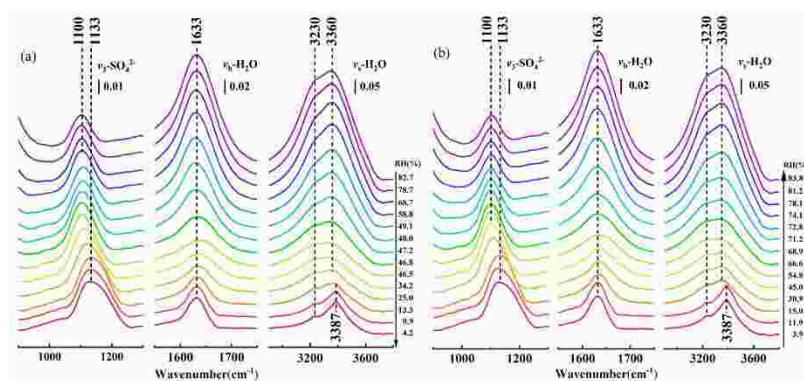


图1: 不同相对湿度下马海盐湖气溶胶在风化(a)和潮解(b)过程中的FTIR-ATR光谱

关键词: 盐湖气溶胶; 傅里叶变换红外光谱仪; 吸湿性; 酸度

参考文献:

- [1] Boroughani, M.; Hashemi, H.; Hosseini, S. H.; Pourhashemi, S.; Berndtsson, R. Desiccating Lake Urmia: A New Dust Source of Regional Importance. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters* 2020, 17 (9), 1483–1487.
- [2] Li, C.; Kang, S.; Zhang, Q.; Kaspari, S. Major Ionic Composition of Precipitation in the Nam Co Region, Central Tibetan Plateau. *Atmos Res* 2007, 85 (3), 351–360.

傅里叶变换显微红外技术研究液滴和液膜的光谱差异

康曦元¹, 刘湃*, 黄启荣*, 张韞宏*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, 102488

*Email: pliu@bit.edu.cn

傅里叶变换显微红外光谱仪将红外光谱测量与显微成像技术联用, 在仪器测试过程中, 我们既可以观测到待测样品的形貌, 同时也可以原位测定选区内样品的红外光谱。众多研究结果表明, 可用傅里叶变换红外光谱对环境气溶胶中的化学成分进行定性、定量分析。

我们采用Nicolet iN10显微红外光谱仪对模拟大气气溶胶微液滴开展原位光谱观测。红外光谱中, 液态水的特征峰位于 3400 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 附近, 根据Lambert-Beer定律, 可对气溶胶含水量作定量分析。然而, 在研究过程中发现, 某些情况下光谱在 3400 cm^{-1} 处的特征峰会出现畸变, 呈现“平头峰”, 如图1(A)所示。当“平头峰”出现时, Lambert-Beer定律将不再适用, 这对气溶胶含水量分析带来了不小的挑战。通过进一步研究, 我们注意到, 当液滴半径小于 $8\text{ }\mu\text{m}$ 时, 红外光谱中水的伸缩振动在 3400 cm^{-1} 处的吸光度值与含水量成正比; 当液滴半径进一步增大时, 3400 cm^{-1} 处的吸收开始饱和, 从而导致“平头峰”出现。因此, 在使用该型号显微红外光谱仪研究气溶胶微液滴时, 液滴半径要控制在 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 这样就可以避免光谱出现“平头峰”, 从而得到稳定可靠的定量分析数据。

通过进一步研究, 我们发现, 使用显微红外测定铺展在金网上的液膜的红外光谱时, “平头峰”并未出现。实验过程中, 样品池上下为可透过红外光的硒化锌窗片, 底部放置一200目(即孔径约 $127\text{ }\mu\text{m}$)、厚度约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的金网, 将配制的 MgCl_2 溶液铺满其上。选取合适网格进行检测, 如图1(B)所示, 我们没有观测到“平头峰”, 说明未出现饱和吸收。这说明, 在显微红外研究中, 通过引入金网来定量观测铺展其上的气溶胶液膜的含水量, 不失为一种有效的分析方法。这种方法拓宽了显微红外技术可观测的气溶胶尺寸范围, 为大气气溶胶表面非均相反应动力学研究提供了便利。

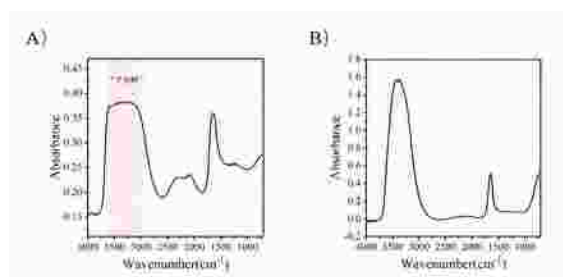


图1: 半径为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的 MgCl_2 液滴的红外光谱图(A); 铺展在200目金网上的液膜的红外光谱图(B)

关键词: 傅里叶变换显微红外光谱仪; 金网; 大气气溶胶化学

参考文献:

- [1] Ren H M, Cai C, Leng C B, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(11): 2913 -2920.
 [2] 徐也茗, 庞树峰, 张韞宏. 光谱学与光谱分析, 2020, 40, 55-56.

黑磷薄片角分辨偏振拉曼光谱的干涉效应

刘涛^{1,2}, 冷宇辰^{1,2}, 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, 材料与光电研究中心&拓扑量子计算卓越创新中心, 北京, 100049

*Email: phtan@semi.ac.cn

黑磷存在显著的双折射和线性二色性效应, 这导致了适用于各向同性材料的偏振拉曼选择规则在黑磷中失效, 即其角分辨偏振拉曼光谱(ARPR)强度分布无法由黑磷薄片晶格对称性直接确定, 而是依赖于黑磷薄片的厚度。黑磷的ARPR强度随其厚度的变化关系一直未能得到统一的解释。我们以不同厚度的薄层黑磷为例, 详细分析了双折射和线性二色性效应所导致的不同偏振光在薄层黑磷内部的不同相位差及其所产生的干涉效应, 并由此计算了黑磷薄片内部入射光和散射光偏振方向和强度的空间分布, 从而从物理本质上理解了双折射和线性二色性效应是如何影响黑磷薄片的ARPR, 并解释了黑磷ARPR随厚度的变化规律。此方法适用于任何不透明的各向异性晶体, 为解释声子的偏振行为提供了一个有效的途径。

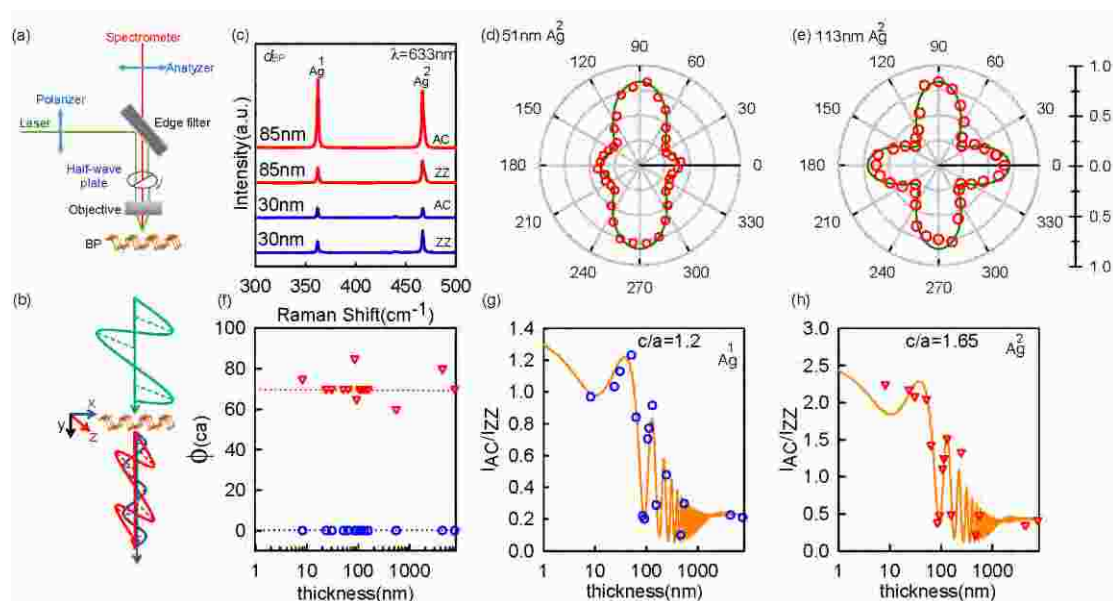


图1: (a)背散射拉曼配置示意图; (b)双折射和线性二色性示意图; (c)厚度为85nm和30nm 黑磷薄片的拉曼光谱图, A_g^1 和 A_g^2 模式在电场方向沿AC方向和ZZ方向时强度的比值(I_{AC}/I_{ZZ})大小与厚度有关; (d),(e)和(f)分别是51nm和113nm厚的黑磷薄片 A_g^2 的ARPR图,其中空心圆为实验值,实线为拟合值。其中角度为入射电场偏振方向与AC方向的夹角; (f)为根据ARPR拟合结果得到的不同厚度黑磷薄片拉曼张量相位差,蓝色空心圆为 A_g^1 ,红色倒三角为 A_g^2 ; (g)和(h)分别为 A_g^1 和 A_g^2 模式 I_{AC}/I_{ZZ} 随黑磷厚度的变化关系。

关键词: 黑磷; 角分辨偏振拉曼光谱; 干涉效应; 双折射; 线性二色性

参考文献:

- [1] Lin, ML ; Leng, YC; Cong, X et al. *Sci. Bull.* **2020**, 65, 1894.
 [2] Ribeiro, HB, Pimenta, MA et al. *ACS nano*, **2015**, 9, 4270.

少层 InSe 中弱层内键合导致的反常层间振动

伍恒^{1,2}, 周岩¹, 蔡雨欣³, 林妙玲¹, 张立军³, 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, 100083

² 中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京, 100049

³ 吉林大学, 材料科学与工程学院, 吉林, 130012

*Email: phtan@semi.ac.cn

原子薄的InSe是一种很有前途的半导体材料, 它具有特殊的可塑性、高电子迁移率和宽带隙可调性, 这些性质被认为对层间耦合高度敏感。由于通过层间振动模式可以直接获得层间耦合信息, 在这项研究中, 我们利用低频拉曼光谱系统地研究了少层InSe的层间模式。我们发现, 常用的线性链模型 (LCM) 将单层视为一个刚性实体, 但由于弱的面内In-In键合, 该模型不足以准确描述InSe中层间剪切 (S) 模式的频率。这个问题可以通过改进的LCM来解决, 该模型同时考虑了InSe层之间的面内层间耦合和InSe层内部的面内层间相互作用。然而, 沿平面外的层内In-In键合足够强, 所以它对层间呼吸 (LB) 模式的频率影响可以忽略不计, 这使得LB模频率可以通过LCM很好地理解。我们的研究揭示了二维材料中的弱层内键合如何对相应的层间振动产生不可忽视的影响。

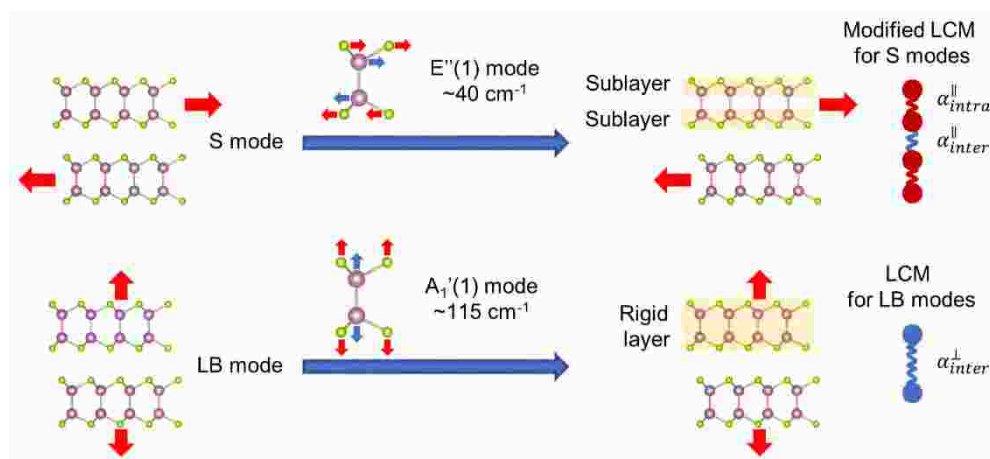


图1: InSe的层间振动模 (S&LB) 受到层内振动模 (E''(1)&A1'(1)) 的影响后在实际层间振动过程中各InSe层所处的状态, 以及在考虑层内In-In键合影响下适用于LB模的LCM模型和适用于S模的改进后的LCM模型。

关键词: 层间振动模; 层内振动模; 线性链模型; 拉曼光谱; 二维材料

参考文献:

- [1] Bandurin, D. A. et al. *Nat. Nanotech.* 12, 223–227 (2017)
- [2] Tan, P. H. et al. *Nat. Mater.* 11, 294–300 (2012).
- [3] Sun, Y. et al. *Nanoscale* 10, 7991–7998 (2018).

Y6 中离子生成和漂移的可视化

柴惠¹, 刘琳琳^{1,*}¹ 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州市天河区五山路 381 号, 510640

*Email: msluill@scut.edu.cn

了解分子水平上的电荷传输对于提高半导体器件的效率至关重要。在本文中, 拉曼光谱被用来跟踪工作状态下异质结薄膜中受体Y6中离子的生成和漂移过程。我们使用共聚焦拉曼显微镜, 首先对沟道中央用线光斑激发, 然后对导通情况下的光敏晶体管沟道表面进行扫描。通过多次扫描和成像, 我们发现Y6的信号随着扫描次数逐渐增强且明显向漏极方向扩展。为了将载流子动力学与电位分布的联系, 对器件进行微区光电流测试, 发现用线光斑激发的位置电流明显增强。这项工作利用拉曼成像和微区光电流技术, 将Y6阴离子在沟道表面的分布变化和漂移可视化, 将载流子动力学与光电行为直接联系起来, 这是探究载流子生成和扩散的一个直观方法, 对理解光电器件工作机制和推进性能改进具有重要意义。

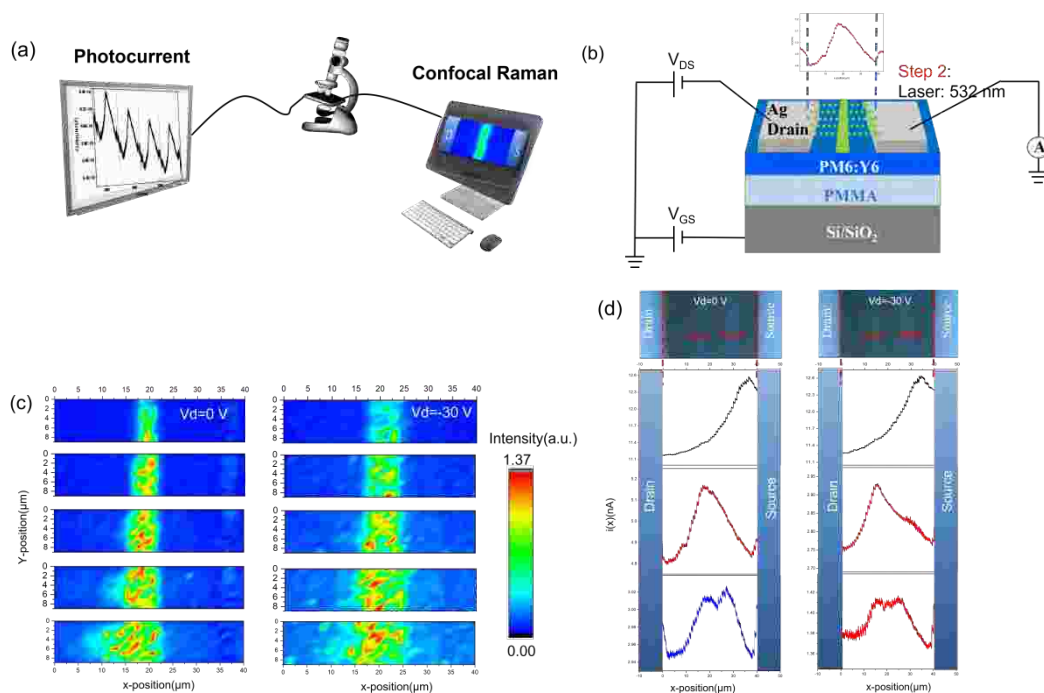


图1: (a) 共聚焦拉曼显微镜实验装置的示意图。(b) 带有测量电路的光敏晶体管的示意图。(c) 五次扫描的结果, 以 $1346\text{cm}^{-1}/1427\text{cm}^{-1}$ 的峰强比成像, 横坐标是与漏极的距离。(d) 微区光电流谱图

关键词: 电荷传输; 拉曼成像; 光电行为; 载流子生成

参考文献:

- [1] Li, H.; Wang, C.; Shou, MH.; Lin, YR.; Hou, XH.; Xie, ZQ.; Liu, LL. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, 3, 1920.
- [2] Lin, YR.; Zhou XH.; Hou, XH.; Xie, ZQ.; Liu, LL. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2022**, 14, 31474.

硅基超材料的近场调控与光学性能研究

汪俏俏¹, 贺梦悦¹, 王俊俏^{1,*}

¹ 郑州大学 物理与微电子学院, 河南郑州, 450001

*Email: junqiaowang@zzu.edu.cn

超材料是人工设计的具有特定几何形状的亚波长结构材料, 突破了传统材料的局限性, 拥有自然材料所不具备的物理属性。其中, 具有高折射率的电介质硅超材料因其具有非常低的损耗在纳米光子学中具有重要应用。经过设计的硅基超材料可以激发不同的模式, 进而操控和控制光与物质的相互作用, 从而实现超窄的光谱和大的近场增强。

本文研究了简单硅纳米盘的特征光谱和近场分布情况, 验证了纳米盘上anapole态的存在。通过在纳米盘的中心位置添加两个裂缝, 使其电场增强增大几乎接近6倍。通过更换基底, 利用金属的镜面反射效应, 实现了电场的进一步增强, 同时实现了高Q因子的超窄完美吸收和高吸收率。将其与金属进行对比, 其线宽远小于金属结构, 同时电场增强高于金属结构。该高折射率电介质材料实现了非常低的吸收损耗, 获得了高倍数的电场增强。本工作基于anapole态的硅纳米盘器件为所有介电结构改善近场增强效果提供了新的思路, 并在光学传感器、非线性光学和表面增强拉曼散射方面提供了潜在的应用前景。

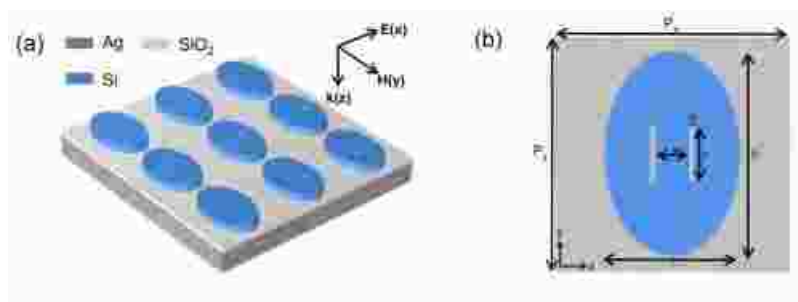


图1: (a) 周期性开槽硅/二氧化硅/银纳米结构示意图, (b) 单元结构的几何参数

关键词: anapole态; 超窄完美吸收; 电场增强; 超材料

参考文献:

- [1] Barnes WL, Dereux A, Ebbesen TW. Nature ,2003,424,824–830.
- [2] McNay G, Eustace D, Smith WE, Faulds K, Graham D. Appl Spectrosc ,2011,65,825–837.
- [3] Algorri JF, Zografopoulos DC, Ferraro A, García-Camara .Nanomaterials ,2018,9,30.
- [4] Basharin AA, Kafesaki M, Economou EN, Soukoulis CM, Fedotov VA, Savinov V, et al. Phys Rev X, 2015,5 ,011036.
- [5] Liu SD, Fan JL, Wang WJ, Chen JD, Chen ZH. ACS Photonics ,2018,5,1628 – 1639.

高熵弛豫铁电陶瓷 $\text{La}+(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 在高压及变温下的拉曼散射研究

武杰^{1,2}, 任义丰¹, 张自由², 郭健¹, 董洪亮², 陈志强^{2,*}, 邓昱^{1,*}

¹ 南京大学, 南京, 210093

² 北京高压科学研究中心, 上海, 201203

*Email: chenyzq@hpstar (Z.C.); dengyu@nju.edu.cn (Y.D.)

能源的高效储存与利用问题越来越受到人们的关注, 与其他电池相比, 介质电容具有更高的功率密度、更快的充放电速度和更好的温度稳定性等优点。在众多的介质电容器系统中, 弛豫型铁电陶瓷更具有出较大的 ΔP 和几乎无迟滞极化响应, 因此在降低能耗, 延长使用寿命等方面具有突出优势。因此, 我们采用La元素掺杂 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ (BNBSCT-L), 希望能够合成这类弛豫型铁电陶瓷。该材料为钙钛矿(ABO_3 型)铁电陶瓷, 同时希望微观尺度上多种阳离子 $(\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})$ 无序度的增加有利于极性纳米区的产生, 即让材料同时转变为高熵陶瓷^[1]。

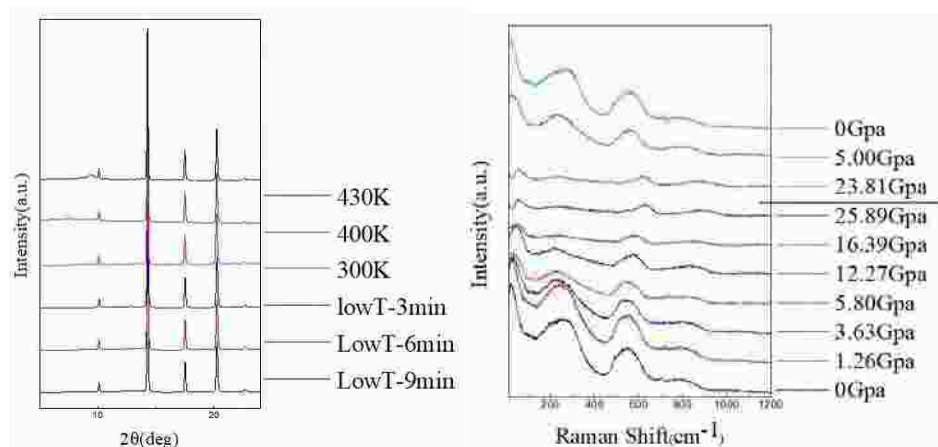


图 1: 不同温度下 BNBSCT-P 陶瓷的 XRD 谱图 图 2: 不同压力下 BNBSCT-P 陶瓷的拉曼谱图

我们在分析BNBSCT-L材料的变温拉曼数据时, 发现其相对介电常数可能会随着温度的变化而变化。因此在常压下进行了变温xrd实验(上海光源17b线站), 具体见图1, (其LowT-3min是被液氮吹抚3min后采集的数据, LowT-6min, LowT-9min同理)。分析可知其相变温度在410K左右。具体相变温度, 相变具体相和相变机制需要进一步的研究分析。

钙钛矿材料经常在高压下发生相变, 该材料也不例外, 我们进行了相应的DAC实验, 具体见图2。分析可知其材料在3.63Gpa开始相变, 到16.39Gpa完全相变为另一个相。通过Titan电镜分析其压前和压后的样品TEM电镜数据^[2], 进行对比可知, 其晶面间距 $d=0.30\text{nm}$ 的正方格子经过高压后相变为 $d=0.25\text{nm}$ 的正方格子, 其他方向晶面间距受此影响产生相应变化, 这就是其相变机制, 具体结构需要进一步分析。

关键词: 高熵陶瓷; XRD; DAC; TEM

参考文献:

- [1] Guo J.; Xiao W.; Zhang X.; Zhang J. *Adv. Electron. Mater.* 2022, 2200503.
- [2] Li J.; Ren Y.; Su Y.; Xi Z. *Appl. Phys. Lett.* 2021, 119, 203103.

气溶胶吸湿性和相变动力学过程的红外光谱研究

高宇毅, 黄启燊*, 张韞宏*

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, 102488

*Email: yhz@bit.edu.cn

大气气溶胶的吸湿性和相变过程极大地决定了颗粒物的尺寸、形貌、相态、化学组成和非均相反应活性, 进而影响大气气候、地球环境、空气能见度、人体健康和大气雾霾的形成和演变过程。对于大气颗粒物的吸湿性、风化、潮解以及相变动力学研究, 有助于揭示大气颗粒物复杂的形成和转化过程, 对雾霾天气进行预报。本论文采用衰减全反射-傅立叶变换红外光谱技术(ATR-FTIR), 研究了典型微米级尺寸无机气溶胶的吸湿性、风化和潮解动力学过程。利用线性环境相对湿度(RH)变化模式, 探究了纯的亚硝酸钠气溶胶的吸湿增长、风化和潮解动力学过程。测定了纯的亚硝酸钠气溶胶的风化点、潮解点、结晶比、潮解比以及成核速率和潮解速率。纯的亚硝酸钠气溶胶的成核速率随着环境RH的下降而显著增大, 增大约2~3个数量级; 潮解速率随着环境RH的增大而显著增大, 增大约2~3个数量级。

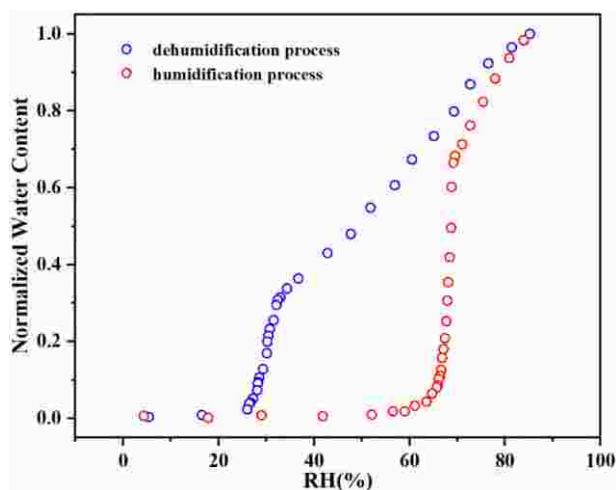


图1: 线性RH变化模式中NaNO₂气溶胶的归一化含水量变化

关键词: 气溶胶; 红外光谱; 吸湿性; 风化; 潮解

极端条件下金属的拉曼光谱测量技术研究进展

吴彬彬¹, 刘静仪¹, 陶雨¹, 雷力^{1,*}

¹ 四川大学 原子与分子物理研究所, 四川成都, 610065

*Email: lei@scu.edu.cn

通过高压拉曼光谱可以从微观角度研究极端条件下材料的晶格动力学行为。然而, 受金刚石荧光与金属样品强反射的影响, 高压下金属样品的拉曼光谱信号较难获得。最近我们发展了一种DAC倾角散射高压拉曼光谱技术, 并通过该技术首次实现了200 GPa以上压力条件下Re与Os的高压拉曼光谱测量, 获得高压下弹性剪切系数 C_{44} 随压力的变化关系。该技术为研究金属材料的成键状态、电子结构、声子-电子耦合效应提供一种新手段。同时, 通过自行设计的低温高压装置可开展液氮温区条件下的自动控制升降压光谱测量实验。

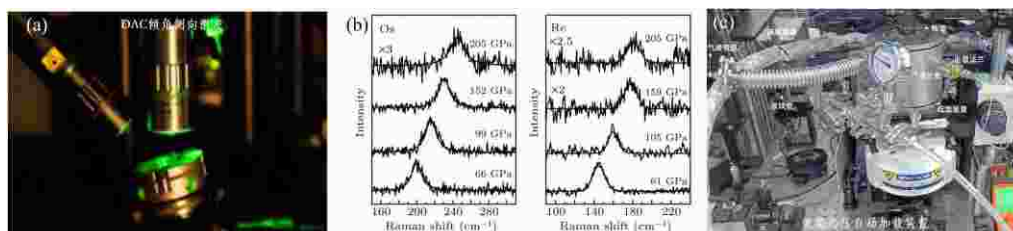


图1: (a) DAC倾角散射高压拉曼光谱技术, (b) 200 GPa以上压力条件下Re与Os的高压拉曼光谱和(c) 低温高压自动加载装置

关键词: hcp 金属; 低温高压; 拉曼散射; 弹性剪切系数 C_{44}

参考文献:

- [1] Olijnyk, H.; Jephcoat, A. P. and Refson K. *Europhysics Letters*, **2001**, 53, 504–510.
- [2] Olijnyk, H.; Nakano, S.; Takemura, K.; *Solid State Communications*, **2007**, 142, 41–44.
- [3] Liu, J.; Tao, Y.; Fan, C.; Wu, B.; Tang, Q.; Lei, L. *. *Chin. Phys. B* **2022**, 31, 037801.
- [4] 刘静仪, 陶雨, 范春梅, 吴彬彬, 雷力*. *高压物理学报*, **2022**, 36.
- [5] 戚磊, 雷力*, 冯雷豪, 蒲梅芳. *光谱学与光谱分析*, **2018**, 38, 3764.
- [6] Qi, L.; Lei, L.; et al. *J. Appl. Phys.*, **2018**, 123, 055901.

基金项目:

- 1. 中央高校基本科研业务费专项资金(2020SCUNL107);
- 2. 国家自然科学基金(U2030107; 11774247).

半导体在广义压强下的拉曼光谱

陶雨，张雷雷，雷力*

四川大学 原子与分子物理研究所，四川成都，610065

*Email: lei@scu.edu.cn

广义压强 (generalized pressure) 是所有能够引起体应变热力学因素的系综，通常我们考虑物理压强和化学压强两种因素的作用。物理压强通常由外部物理压强产生，而化学压强通常由物质内部离子替换产生的晶格收缩 (化学正压强) 或晶格膨胀 (化学负压强) 产生。对于物质受高压调控的某些行为，两种因素均能产生相似的作用。基于此，我们提出在广义压强下，物质的相变点是固定的这一推论。本工作选取了具有代表性的半导体材料GaN和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 观察其B4-B1相变和晶格行为受广义压强的影响。实验表明，以广义压强作为标度时，GaN和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 具有相变的广义压强相变点，同时GaN晶格模和类GaN晶格模的声子频率随广义压强的变化是一致的。

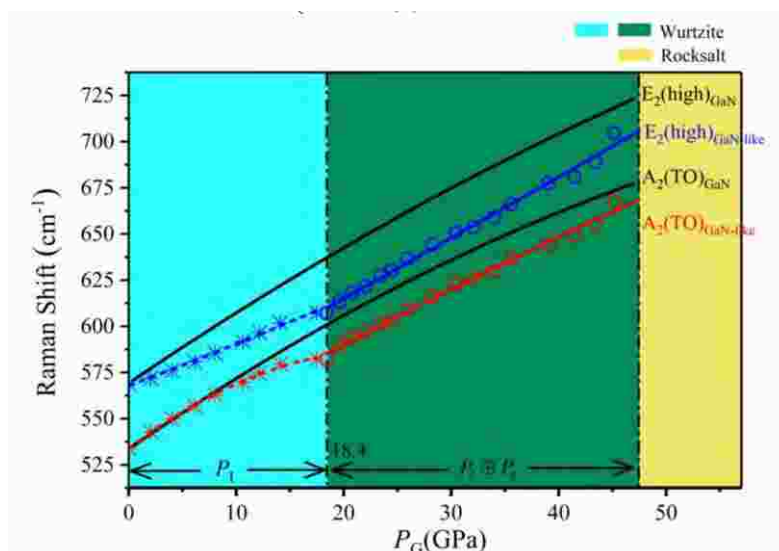


图1: GaN晶格模 (黑色实线) 和类GaN晶格模 (蓝色和红色实线) 的声子频率随广义压强变化。

关键词: 化学预压缩; 化学压强; 广义压强; 状态方程

参考文献:

[1] Tao Y.; Zhang L. and Lei L.*. Equation of state for generalized pressure. Phys. Rev. B 2022 105, 174102.

基金项目:

1. 中央高校基本科研业务费专项资金(2020SCUNL107);
2. 国家自然科学基金(U2030107; 11774247).

极端条件下 U_3O_8 相变及振动特性研究

王艺佳¹, 吴彬彬¹, 贾旭¹, 李月¹, 刘本琼², 房雷鸣², 雷力^{1,*}

¹ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都, 610065

² 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900

*Email: lei@scu.edu.cn

八氧化三铀 (U_3O_8) 与所有现存铀氧化物相比稳定性最强, 故常在提炼浓缩铀后应用于核工业。但在提炼浓缩的不同工作阶段, U_3O_8 会承受不同的温度和压力环境。因此, 研究 U_3O_8 的结构稳定性和声子响应特性对于核反应堆的安全、高效运行具有深刻意义。本工作选用环境条件下呈现五角双锥体结构 ($Amm2$) 的 U_3O_8 为初始样品, 在不同极端条件 (高压、高温、低温等) 下利用拉曼光谱对 U_3O_8 开展原位实验研究, 以探究其结构稳定性和声子响应特性。上述研究成果有望为核反应堆的高效运行及完善最大化利用核燃料方案提供借鉴和指导。

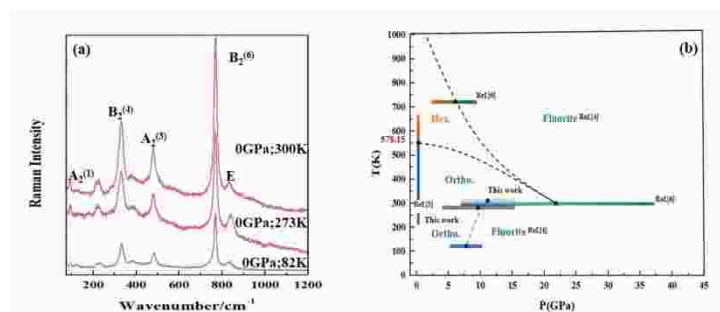


Fig.1 (a) 0 GPa 常温及低温条件下 U_3O_8 的典型拉曼谱; (b) U_3O_8 补充完善后的 P-T 相图

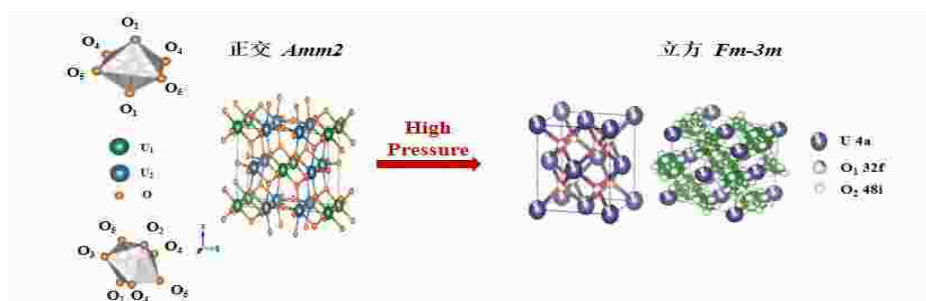


Fig.2 U_3O_8 的高压结构相变

关键词: U_3O_8 ; 拉曼光谱; 低温高压; 高温常压; 振动特性

参考文献:

- [1] Girdhar, H. L. and Edgar F. Westrum, JR., *J. Chem. Eng. Data*. **1968**, 13(4), 531.
- [2] Butler, Ian S.; Allen Geoffrey, C.; et al, *Appl. Spectrosc.* **1988**, 42(5), 910.
- [3] Idriss, H., *Surf. Sci. Rep.* **2010**, 65(3), 67.
- [4] Zhang, F.X.; Lang, M.; Wang, J.W.; et al, *J. Solid State Chem.* **2014**, 213, 110.
- [5] Miskowiec, A.; Spano, T.; et al, *Phys. Rev. Mater.* **2020**, 4(9), 093610(1).
- [6] Shukla, B.; Kumar, S.; et al, *Condens. Matter Phys.* **2021**.

基金项目:

1.国家自然科学基金 (U2030107); 2.国家自然科学基金 (11774247)

固态氮的超高压吸收光谱研究

李月, 刘静仪, 吴彬彬, 雷力*

四川大学 原子与分子物理研究所, 四川成都, 610065

*Email: lei@scu.edu.cn

高压下物质的能带研究有助于探究其相稳定性和电子结构的变化规律。吸收光谱是测试物质光学带隙的一种重要手段, 不同波长范围内物质吸收率与其电子能级分布、带隙大小有关。当前吸收光谱测试多为常压或低压条件下, 我们自主设计与搭建了一种高耦合度的吸收光谱测量系统, 成功实现了超高压下压致变色物质的原位吸收光谱测试。通过对高压下固态氮的吸收测试, 探究了氮在 165GPa 下的电子结构演化并拟合得到固态氮的金属化压力。极端条件下物质吸收光谱的实验研究, 对于探究物质金属化以及新材料的发展和利用有重要意义。

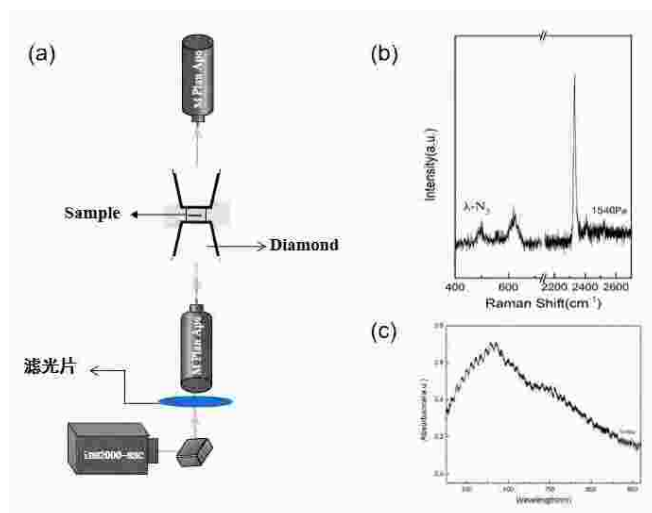


图 (a) 高压原位吸收光路图; (b) 固态氮的典型高压拉曼峰; (c) 固态氮的高压吸收光谱

关键词: 高压吸收光谱; 吸光度; 光学带隙; 金属化

参考文献:

- [1] Goncharov, A.; Gregoryanz, E.; Mao, H.; Liu, Z.; Hemley, R. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 1262-1265.
- [2] Hemley, R.; Erements, M.; Mao, H.; Gregoryanz, E. *Nature*. **2001**, 411, 170-174.
- [3] Howie, R.; Guillaume, C.; Scheler, T.; Goncharov, A.; Gregoryanz, E. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 125501.
- [4] Frost, M.; Howie, T.; Dalladay-Simpson, P.; Goncharov, A.; Gregoryanz, E. *Phys. Rev. B*. **2016**, 93, 024113.
- [5] Liu, S.; Pu, M.; Tang, Q.; Zhang, F.; Wu, B.; Lei, L. *Solid State Commun.* **2020**, 310, 113843.
- [6] Fan, C.; Liu, S.; Liu, J.; Wu, B.; Lei, L. *Express Lett- Chin. Phys. Lett.* **2022**, 39, 026401.

感谢国家自然科学基金 (NO. 11774247、U2030107) 对本项目的支持。

等离激元与多种不同激子态室温强耦合作用研究

刘志向¹, 耿茗¹, 雷金栋¹, 陈培佳¹, 刘仁明^{1*},

¹河南大学物理与电子学院, 河南大学, 开封, 475004

*Email: liurm@henu.edu.cn

光子-激子强耦合作用及其量子态调控是实现量子光电子器件的重要基础。研究人员在低温和高真空条件下、基于各种固态光学微腔已经很好地实现了光子与激子的强耦合作用及量子态调控^[1]。然而在常温、常压条件下如何实现光子-激子强耦合则成为了目前人们所追求的一个重要目标。过去二十年间, 研究人员逐步实现了等离激元与激子室温强耦合作用; 最近几年, 人们更是在单激子水平上实现了等离激元-激子室温量子强耦合作用调控^[2,3]。然而, 以上强耦合作用大多都基于种类单一激子态, 强耦合作用所产生的杂化态只有两个, 这对于复杂量子信息处理而言显然难以应对其需求。因此, 进一步研究、开发等离激元与多种不同激子态之间的强耦合作用的理论模型及实验平台成为了当前相关研究领域中的又一个重要需求。本文综合利用格林函数、海森堡运动方程等方法构建了等离激元与多种不同激子态之间强耦合作用的量子力学理论模型, 实现了对等离激元-多种不同激子态强耦合系统吸收光谱响应、能量色散关系等基本属性的准确描述(图1(a))。同时, 在实验上采用静电组装技术制备了Au@Ag NR/S0041@S2165@S0271 J-aggregates 杂化系统, 成功展示了等离激元共振同时与三种不同激子态的室温强耦合作用(图1(c))。本课题的研究内容不仅为基于等离激元共振研究多模杂化提供了有力的理论分析工具, 而且也为基于等离激元-多种不同激子态强耦合作用研究其能量传递超快动力学过程等提供了良好平台^[4]。

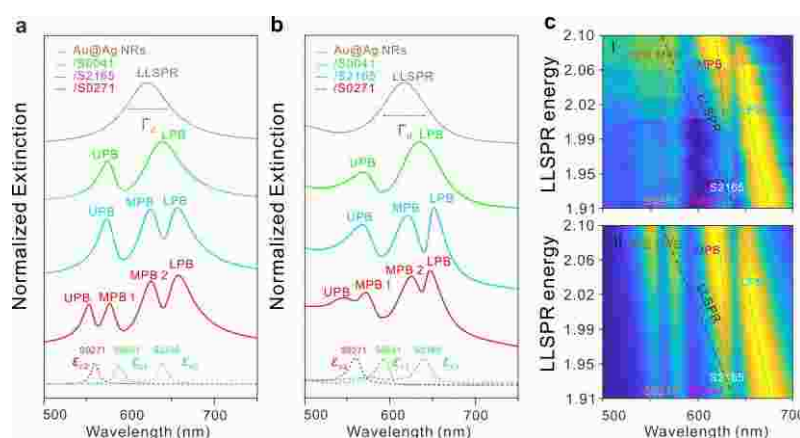


图 1: (a)和(b)Au@Ag NR/S0041@S2165@S0271 J-aggregates 杂化系统的理论和实验消光光谱。(c)不同 LSPR能量排列的Au@Ag NR/S0041@S2165@S0271 J-aggregates的实验系综消光光谱和理论系综消光光谱

关键词: 表面等离激元; 激子态; 强耦合; 拉比劈裂

参考文献:

- [1] Hennessy K.; Badolato A.; Winger M.; et al. *Nature*, 2007, 445, 896.
- [2] Liu, R. M.; Zhou, Z. K.; Yu; et al. *Physical Review Letters*, 2017, 118, 237401.
- [3] Li, Wei.; Liu, R. M.; J. -Y. Li; et al. *Physical Review Letters*, 2023, 130, 143601.
- [4] Wen J.; Wang H.; Wang W.; et al. *Nano Letters*, 2017, 17, 4689.

Single-Molecule Exciton Strong Coupling with a Single Au Nanodimer at Room Temperature

Ming Geng^{1,#}, Jindong Ai^{1,#}, Renming Liu^{1*}, Zhixiang Liu¹, Yu-Wei Lu², Yanmin Kuang¹, Jing-Feng Liu^{3*}, Lijun Guo^{1*}, and Lin Wu^{4*}

¹*School of Physics and Electronics, International Joint Research Laboratory of New Energy Materials and Devices of Henan Province, Henan University, Kaifeng 475004, China*

²*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China*

³*College of Electronic Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China*

⁴*Science, Mathematics, and Technology (SMT), Singapore University of Technology and Design (SUTD), 8 Somapah Road, Singapore 487372. orcid.org/0000-0002-3188-0640*

*Email: liurm@henu.edu.cn; liujingfeng@scau.edu.cn; juneguo@henu.edu.cn; lin_wu@sutd.edu.sg

In this work, we attempt the host-guest chemistry approach combined with the cucurbit[7]uril-mediated active self-assembly to precisely integrate a single methylene blue molecule in an Au nanodimer at the deterministic position (gap center of the nanodimer) with the maximum electric field (E_{Fmax}) and perfectly align its transition dipole moment with the E_{Fmax} , yielding a large spectral Rabi splitting of 116 meV for a single-molecule exciton—matching well the analytical model and numerical simulations. Statistical analysis of vibrational spectroscopy and dark-field scattering spectra confirm the realization of the single exciton strong coupling at room temperature. Our work may suggest a way for strong coupling between a deterministic single exciton and plasmons, contributing to the development of room-temperature single-qubit quantum devices^[1-4].

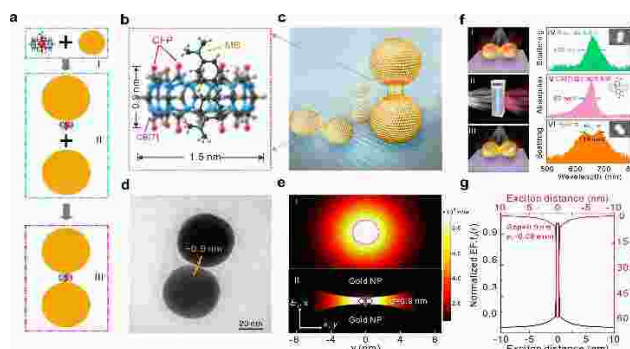


Figure 1: Precise positioning and aligning of a single MB molecule in Au nanodimer for achieving strong coupling room temperature

Keywords: Single exciton; strong coupling; Au nanodimer; Room Temperature

References:

- [1] Törmä, P.; Barnes, W. L. *Rep. Prog. Phys.*, **2015**, 78, 013901
- [2] Liu, R.; Liao, Z.; Yu, Y. -C.; Wang, X. -H. *Phys. Rev. B*, **2021**, 103, 235430
- [3] Yadav, R. K. et al. *ACS Nano*, **2020**, 14, 7347–7357
- [4] Li, J. -Y. et al. *Rep. Nano Lett*, **2022**, 22, 4686–4693

金属纳米结构对 WSe₂-MoSe₂ 异质结结构层间激子的辐射增强

方祖岐¹, 杨龙坤^{1,*}, 李志鹏¹

¹首都师范大学物理系, 北京市海淀区西三环北路 105 号, 100048

*Email: lkyang@cnu.edu.cn

近年来, 过渡金属二卤化物(Transition metal dichalcogenides)二维材料由于其优良的光学性能^[1]被广泛地应用于各种纳米光学领域。在其发光性能在趋近于单层结构的过程中能带结构向直接带隙结构转变而得到极大改善。但在单层结构中其激子的偶极矩取向集中于面内, 使其激子辐射的调控及应用受到限制^[2]。近年来人们开始研究由两种能带结构近似的过渡金属二卤化物形成的异质结结构层间激子(Interlayer excitons)的辐射^[3]。本文研究了由过渡金属二卤化物WSe₂-MoSe₂形成的单层异质结结构的层间激子光致发光(Photoluminescence), 通过银纳米颗粒-金膜耦合体系实现了室温下层间激子信号的辐射增强, 为后续室温层间激子信号调控提供了支持。

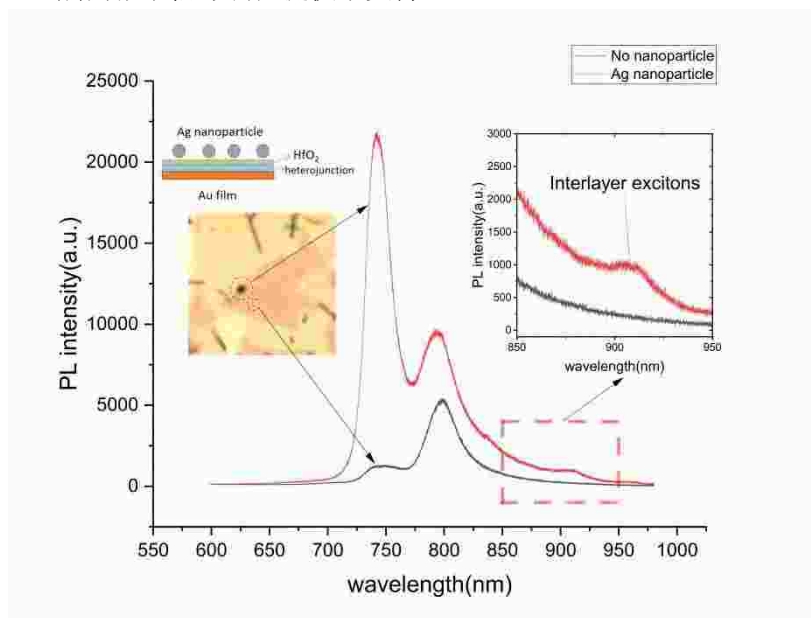


图1: 异质结结构的光致发光光谱, 左侧上插图银纳米颗粒-金膜结构示意图, 下图为显微镜下颗粒的CCD成像图, 其中分别无颗粒区域和有颗粒区域测量其光致发光(PL)光谱, 如右侧放大图所示, 在银纳米颗粒-金膜耦合的作用下, 可以明显测量到层间激子的辐射峰。

关键词: 过渡金属二卤化物; 金属纳米结构; 室温层间激子; 等离子元增强

参考文献:

- [1] Gang Hee Han, Dinh Loc Duong, Dong Hoon Keum, Seok Joon Yun, and Young Hee Lee *Chemical Reviews* **2018** 118 (13), 6297-6336
- [2] Gang Wang, Alexey Chernikov, Mikhail M. Glazov, Tony F. Heinz. *Rev. Mod. Phys.* **2018**, 90, 021001
- [3] Rivera, P., Schaibley, J., Jones, A. et al. *Nat Commun* **2015**, 6, 6242

表面等离子体共振增强 CsPbX₃ 钙钛矿纳米晶体的荧光发射

田子源¹, 杨龙坤^{1*}

¹ 首都师范大学, 北京市海淀区西三环北路 105 号, 100048

*Email: lkyang@cnu.edu.cn

全无机铯卤化铅(CsPbX₃, X = Cl, Br, I, 或混合物)钙钛矿纳米晶体(NCs)因其优异的光物理性能和在太阳能电池、光电探测器和发光器件中的广阔应用前景而受到广泛关注。特别是, 基于CsPbX₃的发光二极管(led)由于其可调发射颜色、窄发射峰值、高光致发光量子产率(PLQYs)和高颜色饱和度, 在照明和显示领域的应用得到了广泛的研究, 然而, 钙钛矿量子点的稳定性差、深能级陷阱多, 从而导致其荧光发射强度低和荧光寿命短等问题。

本文首先通过传统的热注入法合成CsPbBr₃绿光钙钛矿, 进而, 在此基础上通过阴离子交换法合成出400-700nm全波长可调谐钙钛矿量子点。接下来, 我们利用C₄H₉BO₂S对不同发射波长的钙钛矿进行修饰, 其中3-噻吩硼酸中的S能填补原本钙钛矿量子点结构中卤素原子(Br、Cl、I)的缺失, 弥补空位缺陷, 减少非辐射复合, 从而提高了钙钛矿材料的荧光发射强度, 同时钙钛矿材料的荧光寿命也有所增长。进一步, 结合表面等离子激元金属纳米结构, 实现对钙钛矿量子点荧光发射的调制, 并研究其增强机理。

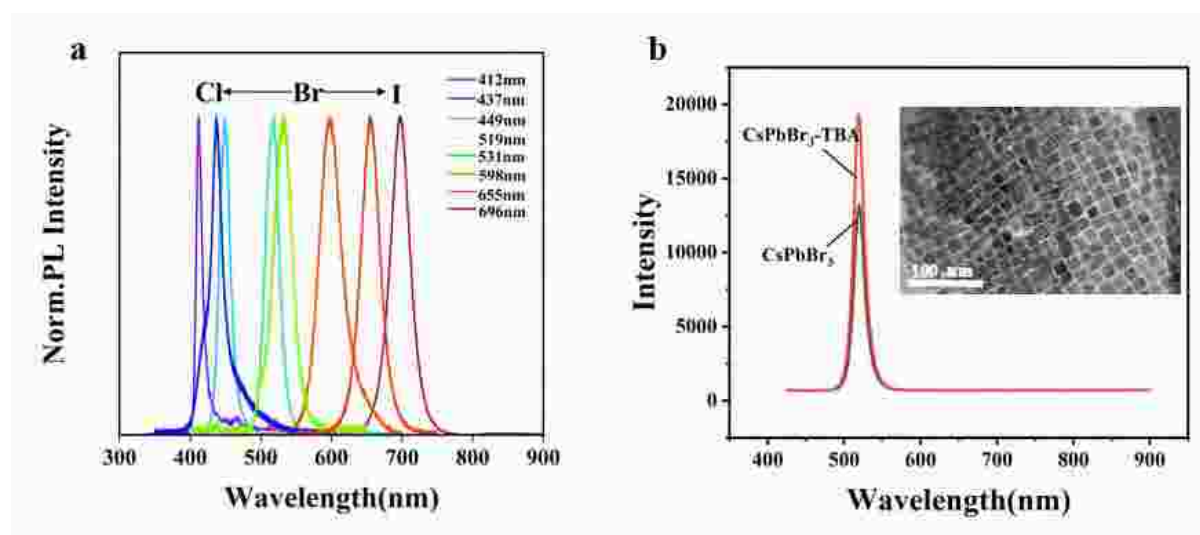


图1: a)全无机钙钛矿(CsPbX₃, X= Cl, Br, I)的波长可调谐;b):CsPbBr₃以及经过TBA修饰后的荧光发射强度(插图为CsPbBr₃的TEM图像)

关键词: 钙钛矿量子点; 全波长可调; 等离子体共振; 荧光增强

参考文献:

- [1] Nedelcu, G.; Protesescu, L.; Yakunin, S.; Kovalenko, M. Nano Lett. **2015**, 15, 5635.
- [2] Akkerman Q A.;D’Innocenzo, V.;Accornero, S.;Scarpellini, A. J.Am.Chem. Soc. **2015**, 137 10276

Ba₃Al₂O₆ 晶体及其玻璃结构的拉曼光谱研究徐飞燕¹, 尤静林^{1*}, 刘国鹏¹, 盛美琴¹, 张庆礼², 万松明²¹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中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031

*Email: jlyou@163.com

铝酸钡在多个领域有着广泛的应用, 如制造电子陶瓷材料、制造荧光材料、高温耐火复合材料等, 研究其微观结构对于深入理解材料的动力学性质以及其性能具有重要意义。Ba₃Al₂O₆为立方晶相, 空间群为 $P2_13$, 可视为ABO₃钙钛矿型结构的缺陷结构, 其中B、O位存在空位。其主要结构单元是通过Ba原子交联的高度弯曲的12元环AlO₄四面体, Ba原子在相互连接的AlO₄四面体之间占据较大的空间^[1]。本研究通过固相烧结法制得Ba₃Al₂O₆晶体, 并采用配备CO₂激光器的气体动力悬浮激光加热系统^[2]制备了Ba₃Al₂O₆玻璃。上述晶体和玻璃进行了拉曼光谱测定。同时, 运用量子化学从头计算法搭建团簇结构模型, 进行计算模拟获得了特征振动波数及其散射截面, 并对Ba₃Al₂O₆玻璃结构进行了光谱定量解析。

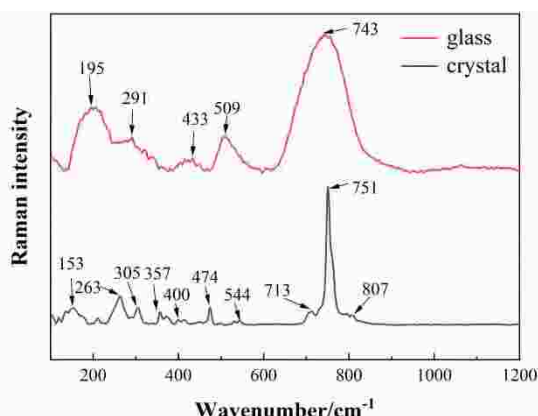
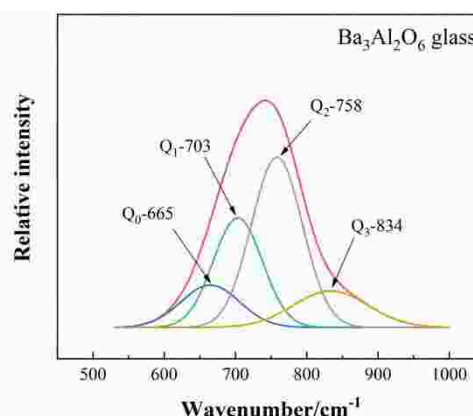
图1: Ba₃Al₂O₆晶体与玻璃常温拉曼光谱图2: Ba₃Al₂O₆玻璃拉曼光谱线型分峰解谱

图1为Ba₃Al₂O₆晶体与玻璃拉曼光谱图, 在晶体拉曼光谱中, 主要特征峰751 cm⁻¹处为Al-O_{nb}伸缩振动; 低波数区(100-400 cm⁻¹)为Ba-O晶格振动; 中波数区(400-700 cm⁻¹)为Al-O_b-Al桥氧弯曲振动。在玻璃拉曼光谱中, 特征宽带743 cm⁻¹处为Al-O_{nb}伸缩振动; 特征宽带509 cm⁻¹为Al-O_b-Al桥氧弯曲振动。图2为Ba₃Al₂O₆玻璃拉曼光谱高波数区的分峰解谱, 基于量子化学从头计算对团簇模型进行计算模拟, 通过团簇结构定量分析, 表明玻璃中主要存在AlO₄四面体团簇, 经散射截面校正后分别包括摩尔百分数为26%Q₀、30%Q₁、29%Q₂、15%Q₃ (Q_i为不同桥氧数的铝氧四面体)。

关键词: Ba₃Al₂O₆晶体; 玻璃; 拉曼光谱; 铝氧四面体

参考文献:

- [1] Lazic, B.; Kahlenberg, V.; Kaindl, R.; Kremenovic, A. *Solid State Sciences*. **2009**, *11*, 77-84.
 [2] Gong, X Y.; Wang, J.; You, J L. *Ceramics International*. **2022**, *48*, 4911-4920.

*基金项目: 国家自然科学基金(21773152, 22003039)、科技委基础加强计划重点基础研究项目(2021-JCJQ-ZD-051-00-02)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、111引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316)资助

K₂Ti₆O₁₃ 晶体及其熔体结构的原位高温拉曼光谱研究

盛美琴¹, 尤静林^{1,*}, 刘国鹏¹, 徐飞燕¹, 张庆礼², 万松明²

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
重点实验室和上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

² 中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031

*Email: jlyou@163.com; Phone: 13331992297

六钛酸钾晶体最初作为航天高温隔热材料由美国杜邦公司1958年开发出来, 具有优异的耐腐蚀性、耐热隔热性以及红外线反射率高、高温下导热系数极低等特点。K₂Ti₆O₁₃晶体为单斜晶系, 属于C2/m点群, 以TiO₆八面体通过共棱和共面连结而成连锁的隧道式结构。本工作制备了K₂Ti₆O₁₃晶体, 利用原位高温拉曼光谱技术获得了K₂Ti₆O₁₃晶体的常温与升温拉曼光谱, 基于密度泛函理论优化晶体结构和计算拉曼光谱, 并对其振动模式进行归属分析。

图1表明K₂Ti₆O₁₃晶体实验与计算光谱基本吻合, 648 cm⁻¹处特征峰归属于Ti-O-Ti的弯曲振动, 852 cm⁻¹处特征峰归属于Ti-O的伸缩振动。图2为K₂Ti₆O₁₃晶体升温至熔融状态的拉曼光谱, 随着温度升高, 光谱中低波数区与中波数区特征峰都呈现出红移和谱峰展宽的现象, 表明钛氧键键长、键角分布发生变化; 1663 K时, 852 cm⁻¹特征峰呈现单一宽泛的包络峰。基于量子化学从头计算对熔体光谱进行计算模拟获得振动频率, 通过初步面积定量解谱分析, 表明熔体中存在TiO₄团簇(分别包括21.7% Q₀、7.5% Q₁、1.5% Q₂, Q_i为不同桥氧数的钛氧四面体)、TiO₅团簇35.8% P, 以及TiO₆团簇33.5% H(单位为摩尔分数)。

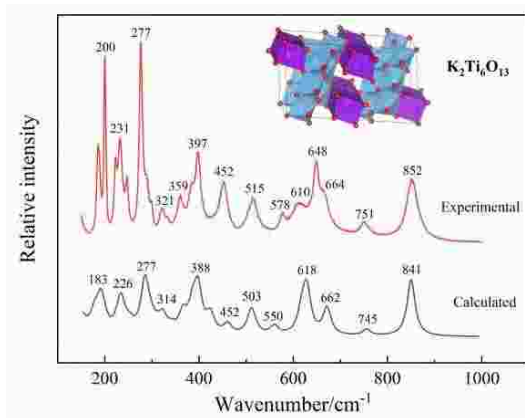


图1: K₂Ti₆O₁₃晶体实验与计算拉曼光谱

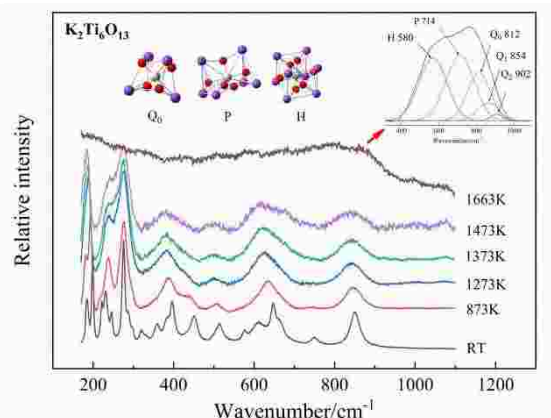


图2: K₂Ti₆O₁₃晶体的原位升温 and 熔体拉曼光谱

关键词: 六钛酸钾; 原位高温拉曼光谱; 密度泛函理论

参考文献:

- [1] Fan, J.; Zhou, X.; Cai, Y. *Journal of Synthetic Crystals*. **2017**, *46*, 1534-1539.
- [2] Wang, Q.; Guo, Z.; Shik, J. *Materials Research Bulletin*. **2009**, *44*, 1973-1977.
- [3] Gong, X. Y.; Wang, J.; You, J. L. *Ceramics International*. **2022**, *48*, 4911-4920.

基金项目: 国家自然科学基金(21773152, 22003039)、科技委基础加强计划重点基础研究项目(2021-JCJQ-ZD-051-00-02)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、111引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316)资助。

LiAlO₂ 晶体原位升温拉曼光谱研究

丁金², 尤静林^{1*}, 刘国鹏¹, 王世祥¹, 张庆礼², 万松明²

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和上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

² 中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031

*Email: jlyou@163.com; Phone: 13331992297

铝酸锂晶体作为非常重要的功能材料, 广泛的应用于光导纤维、催化剂、红外光学材料等, 其结构和性能之间的联系备受关注, 因此, 铝酸盐的微观结构研究具有十分重要的意义。本实验采用固相烧结法制备了铝酸锂样品。利用拉曼光谱技术获得了铝酸锂晶体常温和升温拉曼谱图, 使用CASTEP软件优化晶体结构和计算拉曼光谱。对铝酸锂振动模式进行归属, 观察铝酸锂在不同温度下的结构转变。

图1为LiAlO₂计算和实验拉曼谱图, 两者数据较为匹配, 其中低波数区(100-400 cm⁻¹)的拉曼特征峰归属为Li-O键的振动, 中波数区(400-700 cm⁻¹)的拉曼特征峰归属为桥氧键的振动。高波数区(700-1000 cm⁻¹)的拉曼特征峰归属为Al-O_{nb}的振动。图2为LiAlO₂原位升温拉曼光谱, 如图所示, 温度升高, 低波数区晶格振动加剧, Li-O键振动强度逐渐降低, 升至1073 K时, 样品开始熔化, 低波数区Li-O键振动特征峰消失; 中波数区桥氧键的特征峰逐渐展宽且发生红移, 表明键长键角随着温度升高而逐渐增大; 高波数区中Al-O_{nb}的振动特征峰随着温度升高逐渐转化为较大的包络峰并且发生红移, 说明Al-O_{nb}的振动特征峰的键长键角随着温度升高逐渐增大, 关于体系中铝氧四面体的桥氧键和Al-O_{nb}的振动方式有待进一步研究。

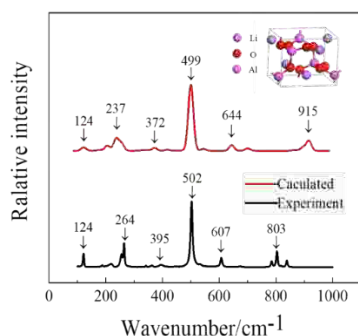


图 1 LiAlO₂ 计算和实验拉曼谱图

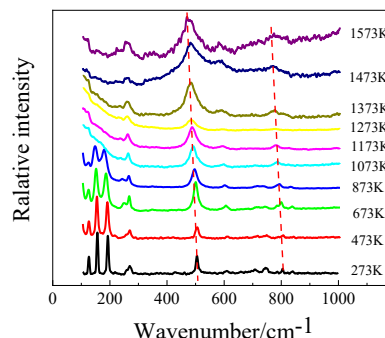


图 2 LiAlO₂ 原位升温拉曼谱图

关键词: 铝酸锂; 高温拉曼技术; 密度泛函理论

参考文献:

[1]Gong, X. Y.; Wang, J.; You, J. L. *Ceramics International*. **2022**, 48: 4911-4920.

[2]Mitch, M. C.; Chou, P. *Journal of Crystal Growth*. **2006**,292: 542-545.

基金项目: 国家自然科学基金(21773152, 22003039)、科技委基础加强计划重点基础研究项目(2021-JCJQ-ZD-051-00-02)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、111 引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316)资助

$^3\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 晶体、玻璃和熔体结构的拉曼光谱研究王世祥¹, 尤静林^{1*}, 刘国鹏¹, 丁金¹, 张庆礼², 万松明²¹ 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和上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444² 中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031*Email: jlyou@163.com; Phone: 13331992297

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7) 晶体, 属于立方晶系, 其空间群为I-43d, 展现出独特的笼状晶体结构。在这一结构中, 钙原子以八配位的方式存在, 构成 $[\text{CaO}_8]$ 立方体, 而铝原子则以四配位的方式存在, 构成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体。C12A7晶体在多个领域具有广泛的应用, 包括透明电子化合物材料, 光信息储存材料, 非线性光学材料, 以及耐火材料等^[1]。其独特的笼状晶体结构赋予了C12A7显著的电导性, 因此, 深入研究C12A7的微观结构对于理解其独特性质和优化其在各种应用中的性能具有重要的意义。本研究通过固相烧结法成功制备了C12A7晶体, 并采用悬浮激光加热系统^[2], 制备了C12A7玻璃试样。采用拉曼光谱技术获取了C12A7的晶体、玻璃和熔体的拉曼光谱, 为认识其温致结构转变提供了实验依据。

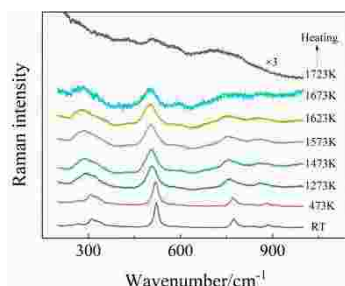


图1 C12A7 原位升温拉曼光谱

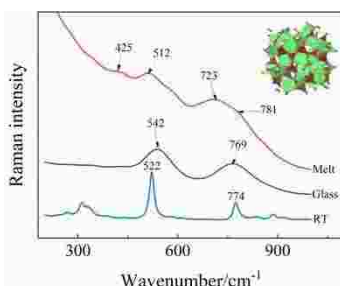


图2 C12A7 晶体、玻璃和熔体拉曼光谱

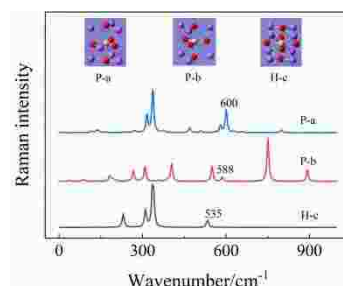


图3 高配位团簇计算的拉曼光谱

图1为C12A7原位升温拉曼光谱, 随着温度升高, 谱峰逐渐展宽并出现红移, 键长键角分布展宽, 当温度达到1723K时, 晶体处于完全熔融状态。图2为C12A7晶体、玻璃和熔体的拉曼光谱, 熔体谱整体上呈包络状, 存在4个谱带, 其中512 cm^{-1} 和723 cm^{-1} 处谱峰对应玻璃谱中的542和769 cm^{-1} 处谱峰, 分别归属于 $\text{Al-O}_b\text{-Al}$ 桥氧的弯曲振动和 Al-O_{nb} 的伸缩振动。对比熔体和玻璃光谱可以发现, 玻璃中并未存在425和590 cm^{-1} 处谱峰。其中425 cm^{-1} 处谱峰归属于桥氧的弯曲振动, 可能与桥氧的角度增大有关。590 cm^{-1} 处谱峰则可能与高配位铝的出现有关, 为此搭建了一系列 $[\text{AlO}_5]$ 和 $[\text{AlO}_6]$ 的团簇结构, 并利用量子化学从头算计算了其拉曼光谱。计算结果如图3所示, 表明590 cm^{-1} 处谱峰可能与 $[\text{AlO}_5]$ 的 Al-O_{nb} 的伸缩振动有关。

关键词: 铝酸钙; 高温拉曼技术; 量子化学从头算**参考文献:**

- [1] Eufinge, J. P.; Schmidt, A.; Lerch, M. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2015, 17.
 [2] Gong, X. Y.; Wang, J.; You, J. L. *Ceramics International*. **2022**, 48: 4911-4920.

³基金项目: 国家自然科学基金(21773152, 22003039)、科技委基础加强计划重点基础研究项目(2021-JCQJ-ZD-051-00-02)、上海市科学技术委员会项目(12520709200)、111引智项目(D17002)、科技部中央引导基金(YDZX20173100001316)资助

非均匀应变下单层二硫化钼中带电激子向中性激子有效转变的动力学研究

尤卿章¹, 王培杰^{1,*}

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.cn

原子薄层半导体, 如二维过渡金属硫族化合物(two-dimensional transition metal dichalcogenides, TMDs), 具有强的库仑相互作用, 能产生丰富的激子。这些材料对高效、可调谐的光电器件非常有吸引力。现已通过稳态测量证明应变对 TMD 电子能带和光电特性的调制作用^[1]。本文研究了在应力作用下单层二硫化钼(Molybdenum disulfide, MoS₂)材料中激子和带电激子的输运。

首先通过湿化学合成法制备出原子级别平滑的银纳米线, 利用高分子材料聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA)将通过 CVD 合成的大面积单层二硫化钼转移至银纳米线上, 构造出如图 1(a) 所示的脊形结构。该结构形成了关于银纳米线轴向对称的应变分布。进一步利用荧光光谱揭示了受激载流子的动力学特性。该结构中部分材料与基底接触, 部分处于悬浮状态。由于材料与基底接触呈现 N-型掺杂, 因此在基底上测得荧光峰以带电激子峰为主导^[2], 而在悬浮区域, 由于源于基底的掺杂减少, 以中性激子为主导。在如图 1(b) 所示的实验结果中观察到在材料与基底分离并逐渐靠近脊形结构顶端的过程中, 中性激子逐渐出现, 对应的荧光强度增强, 峰位发生红移。这一现象既是由于材料与基底分离导致基底对材料的掺杂减少, 带电激子减少、中性激子增多, 实现带电激子向中性激子的有效转换; 另一方面也是由于脊形结构形成的非均匀应变调制了单层 MoS₂ 的导带和价带, 非均匀应变产生的漏斗效应使中性激子 A⁰ 向脊形结构的最大应变点顶端汇聚, 从而使中性激子 A⁰ 的荧光强度增强。进一步通过求解稳态漂移-扩散方程, 计算得到中性激子的漏斗效应达到了 $\eta = 19.1$, 远大于现已报道的微米结构所产生的漏斗效应。此外由于该结构是由银纳米线和单层 MoS₂ 所构成, 因此脊形结构处产生的荧光增强不仅是由非均匀应变产生的漏斗效应所致, 而且还有额外来自于银纳米线带来的光学天线效应和珀塞尔效应共同作用的结果。本研究提供了一种新型高效激子转换方法, 有望进一步应用于二维半导体微纳发光器件。

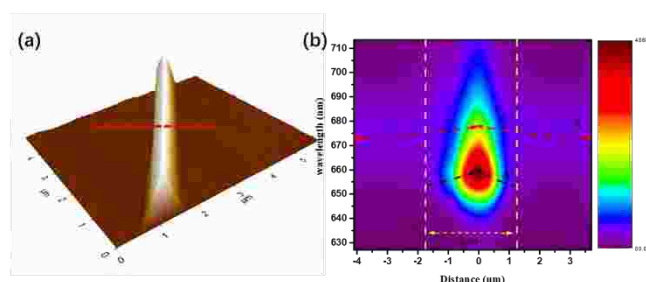


图 1: (a) 利用 AFM 测得脊形结构的形貌图; (b) 与图 1(a)虚线部分相对应的荧光 mapping 图;

关键词: 过渡金属; 应变; 漏斗效应; 中性激子; 带电激子;

参考文献:

- [1] Lee, H.; Koo, Y.; Choi, J. et al. Sci Adv 2022, 8, (5), eabm5236.
- [2] Scheuschner, N.; Ochedowski, O.; Kaulitz, A.-M. et al. Physical Review B 2014, 89, (12).

金纳米棒与二硒化钼强相互作用研究

王逸茹¹, 尤卿章², 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

近年来, 等离子体与激子强耦合 (Plasmon-Exciton Strong Coupling) 研究引起了人们的广泛关注^[1]。研究人员利用等离子体具有强的电磁能汇聚和光场捕获能力以及激子长寿命的优点^[2], 通过构建纳米微腔和二维材料复合结构来实现等离子体-激子强耦合 (Plexciton)。基于此, 本文构建了如图 1A 所示的金纳米棒与单层二硒化钼 (MoSe₂) 复合结构, 并测量其对应的散射光谱, 其变化趋势如图 1B 所示, 整个光谱在激子峰附近 790 nm 处出现了拉比劈裂, 在激子峰附近出现了两个新的共振峰, 这两个新的共振峰的峰位和峰强随着金纳米棒散射峰位的移动而发生变化, 较高的能量峰通常被称为上等离子体-激子极化子分支 (上带), 较低的能量峰通常被称为下等离子体-激子极化子分支 (下带)。进一步通过耦合振子模型对实验中的散射谱进行拟合, 绘制出高、低能量分支 (上带和下带) 的零失谐的反交叉曲线如图 1C 所示, 得到了 75 meV 的拉比分裂能, 这是等离子体与激子发生强耦合的典型特征。进一步, 利用 FDTD solutions 软件, 首先通过调节单个金纳米棒的长径比, 将等离子体共振峰调谐到单层 MoSe₂ 激子峰 (790 nm) 附近, 随后在基底上添加一层厚度为 1 nm 的单层 MoSe₂, 再次计算了复合结构的散射光谱 (1D), 并绘制出复合结构的反交叉曲线 (1E), 且得到 78.9 meV 的拉比分裂能, 模拟结果与实验结论高度吻合, 首次实现了单个金纳米棒与单层 MoSe₂ 的强耦合。该研究为在近红外波段的二维材料中实现和操纵强光物质相互作用研究拓宽了新的思路, 从而为室温条件下的量子和非线性光学的应用提供了参考。

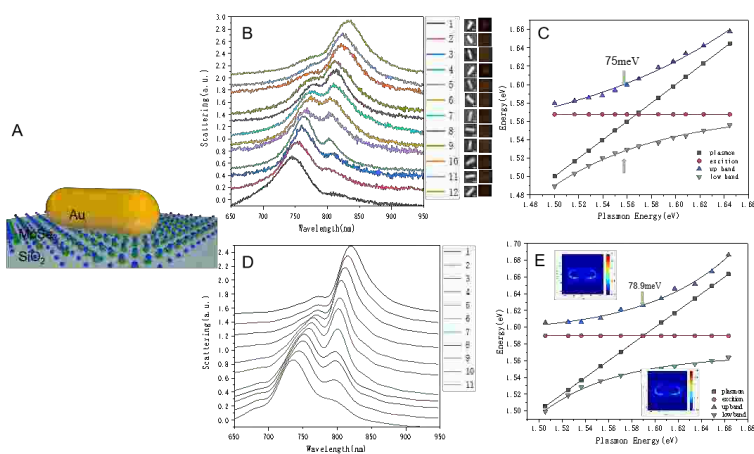


图 1: A: 单个金纳米棒置于单层 MoSe₂ 上复合结构的示意图; B: 复合体系的散射光谱图 (右插图为每条谱线对应的金纳米棒 SEM 图像和暗场显微镜图像, SEM 图的比例尺为 50nm); C: FDTD 模拟复合体系的散射光谱图; D: FDTD 模拟复合体系的反交叉曲线 (其中插图分别为激子峰位处上下分支所对应的电场强度分布图)。

关键词: 表面等离激元; 光与物质强相互作用; 二维材料; 拉比劈裂

参考文献:

- [1] L. C. Sun, Z. Li, J. He, and P. Wang, Nanophotonics, vol. 8, no. 10, pp. 1835 – 1845, 2019.
- [2] Y. Li, X. Bi, Q. You, et al, Appl. Phys. Lett., vol. 121, p. 021104, 2022

三元范德华异质结中电子-声子相互作用的调控

梅瑞¹, 伍恒¹, 林妙玲¹, 谭平恒^{1,*}¹ 中国科学院半导体研究所, 北京市海淀区清华东路甲 35 号, 100083

*Email: phtan@semi.ac.cn

在凝聚态物理的研究中, 各种准粒子或元激发(如电子, 声子, 磁振子等)间相互作用及其所产生的新奇性质一直都是研究的热点问题。在本报告中, 我们将展示范德华异质结中层间声子电子-声子相互作用的实验研究。结合低频拉曼光谱技术和共振拉曼光谱技术, 我们研究了转角石墨烯和过渡金属硫化物构建的异质结中与界面耦合强度密切相关的层间呼吸声子模式, 即异质结所有层集体振动所产生的层间呼吸振动, 并由此获得其与电子间相互作用强度的信息。我们发现了不同的呼吸振动模式具有不同的共振行为, 这主要是由不同激发光激发下异质结层间呼吸声子模式与各组分电子态相互作用强度决定的。通过结构设计, 我们能够实现对异质结层间振动模式的电声耦合强度以及共振行为的调控, 并实现异质结层间呼吸声子模式的选择性激发。这一工作为研究范德华异质结中的电子-声子相互作用提供了新的途径。

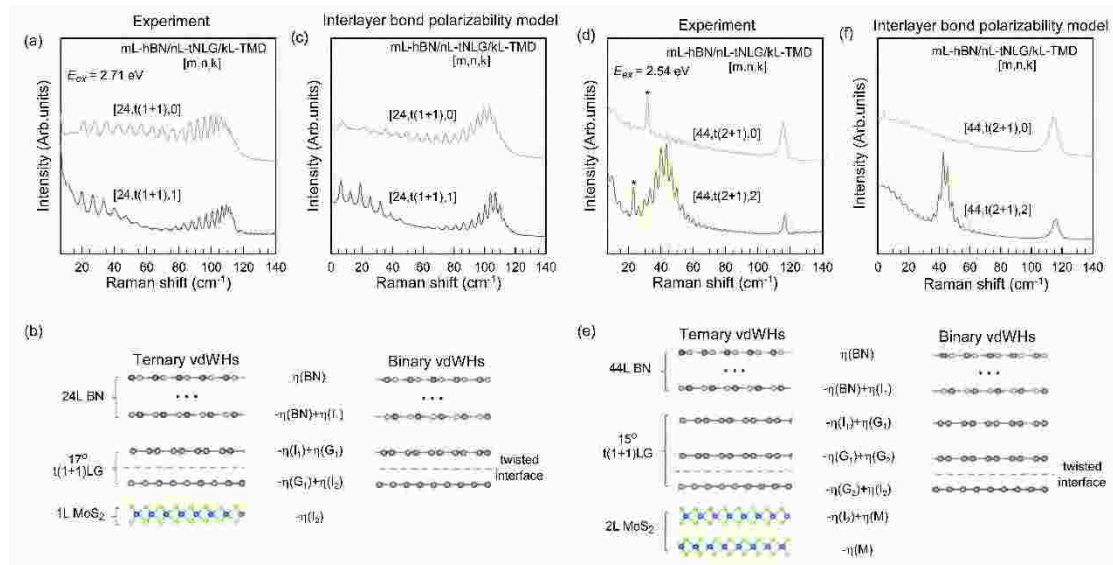


图1: (a)(d)在mL-hBN/nL-tNLG/kL-TMD三元异质结中通过结构设计实现层间振动模式电子-声子耦合强度的调控, 进而影响层间振动模式的强度分布; (b)(e) 三元异质结结构及键极化率模型示意图; (c)(f)利用层间键极化率模型分别对实验结果(a)(d)进行模拟分析;

关键词: 范德华异质结; 电子-声子相互作用; 层间呼吸声子; 共振拉曼光谱技术

参考文献:

- [1] M.-L. Lin, Y. Zhou, J.-B. Wu, X. Cong, X.-L. Liu, J. Zhang, H. Li, W. Yao, and P.-H. Tan, *Cross-Dimensional Electron-Phonon Coupling in van Der Waals Heterostructures*, Nat. Commun. **10**, 2419 (2019).

Monitoring the Unusual Nanomechanical Deformation and Fracture in Gallium Telluride Multilayers Via Micro-Raman Spectroscopy

Yan Zhou^{1,2,*}, Shi Zhou^{1,3}, Yong Xie⁴, Tao Wang⁵, Wanqi Jie¹, Martin Kuball², Pingheng Tan^{1,*}

¹State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China.

² University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol BS8 1TL, United Kingdom.

³University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China.

⁴School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an, 710071, China.

⁵School of Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072, China.

*Email: yanzhou@semi.ac.cn; phtan@semi.ac.cn

Abstract: Recent great advances in fabrication of two-dimensional (2D) materials enable considerable interests in 2D materials beyond graphene, including those of low in-plane symmetry whose material properties varying along different in-plane crystal orientations, such as black phosphorus (BP), rhenium disulfide (ReS₂) and gallium telluride (GaTe), with diverse optical and electrical properties shown which strongly depend on their crystal and band structures. Their mechanical properties have also attracted more interests since the extremely high intrinsic in-plane Young's modulus (~1 TPa) and strength (~130 GPa) of graphene was characterized using AFM based nanoindentation.^[1] In particular, low symmetry monoclinic phase layered GaTe has attracted much attention recently, not only due to its extremely high photoresponsivity (2×10^{16} A/W) for high performance phototransistors,^[2-4] also because of its strong in-plane structural anisotropy. Despite its incomparable advantages in optoelectronic properties, however, notable electrical-mechanical coupling is likely to be resulted in which may change the electronic structure of GaTe during straining process^[5] for nanoflexible device application, thus requiring to know their individual mechanical abilities including anisotropy, which is still lacking in GaTe.

In this work, the mechanical properties of both substrates supported and suspended high-quality GaTe multilayers are experimentally characterized and compared for the first time using Berkovich-indenter based nanoindentation, combined with SEM, AFM and micro-Raman stress investigation. Concurrence of multiple pop-ins accompanied with load-drops events are observed, and the role of interlayer sliding as well as the mechanism of layers-by-layers deformation and co-fracture are investigated, which can be sensitively monitored by micro-Raman spectra. These results have provided first-hand mechanical performance and related theoretical mechanism on GaTe multilayers for their potential applications in nanoflexible and strain-modulation optoelectronics.^[6,7]

Keywords: 2D materials; GaTe; deformation and fracture; nanoindentation; Raman spectrum

References:

- [1] C. Lee, et al, *Science*, **2008**, **321**, 385. [2] Wang, X., et al, *Nat. Nanotechnol.*, **2015**, **10**, 517.
[3] Liu, F., et al, *ACS Nano*, **2014**, **8**, 752. [4] Wang, H., et al, *Nat. Commun.*, **2019**, **10** (1), 2302.
[5] Huang, M. et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11**: 1241-1246. [6] Zhang, J., et al, *Nanotechnology*, **2020**, **31**, 165706. [7] Zhou, Y., et al, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, **13**, 3831.

二维半导体异质结中近红外层间激子的静水压调控

赵丽丽¹, 杜国帅², 康俊³, 陈亚彬^{2,*}, 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, 210023

² 北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京市海淀区中关村南大街 5 号, 100081

³ 北京计算科学研究中心, 北京市海淀区西北旺东路 10 号院东区 9 号楼, 100193

*Email: xuwg@nju.edu.cn

对于二维范德华异质结, 堆叠顺序、扭转角、层间距等层间耦合状态可以显著地影响其物理化学性质。在 II 型异质结中, 空间分离的电子和空穴结合形成的层间激子对界面耦合变化非常敏感。层间激子作为一种具有量子属性的准粒子, 其辐射行为的按需调控是设计新型低维光电信息器件的重要方式之一。然而, 目前仍缺乏一种连续可控地调节层间激子特性的有效方式。本研究中, 我们基于层间距离对界面能量和电荷转移的影响, 利用静水压对 WSe₂/MoS₂ 异质结的层间距进行调控, 探究了层内激子和近红外层间激子辐射特性随压力的演化特征。研究发现层内激子对压力的敏感性远低于层间激子, 而且随着压力的增加, 层间激子发射呈现出非单调的变化趋势。我们的研究说明了压力对二维范德华异质结能带结构的特殊影响, 对激子物理的基础研究具有重要意义, 并将为二维异质结中层间激子调控和未来激子器件提供思路。

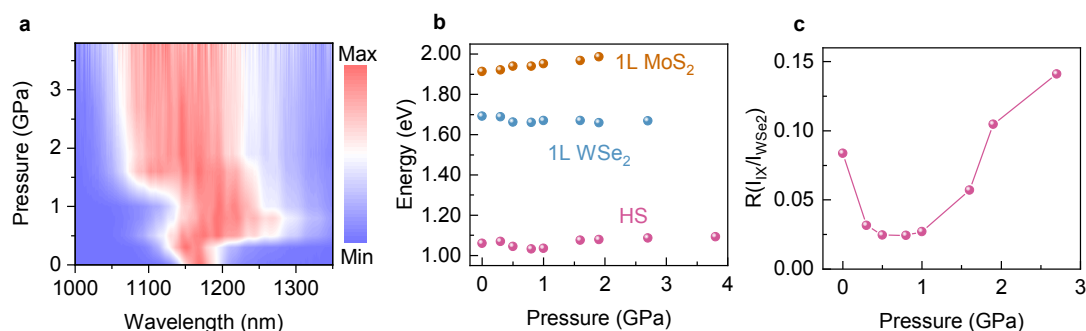


Fig. 1 (a) Evolution of the normalized intensity of interlayer excitons with pressure. (b) Energy of intralayer and interlayer excitons as a function of pressure. (c) The intensity ratio R as a function of pressure.

关键词: 二维异质结; 层间激子; 近红外发射; 静水压

参考文献:

- [1] Fu, X.; Li, F.; Lin, J. et al. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 5820.
- [2] Xia, J.; Yan, J.; Wang, Z. et al. *Nat. Phys.* **2021**, 17, 92.
- [3] Ma, X.; Fu, S.; Ding, J. et al. *Nano Lett.* **2021**, 21, 8035
- [4] Zhu, M.; Zhang, Z.; Zhang, T. et al. *Nano Lett.* **2022**, 22, 4528

铝纳米岛与氧化铝膜复合结构等离子激元光热诱导晶体转变

周夕琳, 陈环, 付正坤*, 张正龙*

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 陕西省西安市西长安街 620 号, 710062

*Email: zkfu@snnu.edu.cn, zlzhang@snnu.edu.cn

金属纳米结构的等离子激元光热效应具有局部温度高、升温速率快、能量转换效率高等优点, 在生物医学诊疗、高效光催化、太阳能利用等领域有着广泛的应用。等离子激元光热效应强烈依赖于金属结构的固有频率和激发波长, 具有窄等离子激元线宽的金属纳米结构只能对某种特定的波长进行响应, 形成一种光热模式, 降低了光的利用效率。改变光谱吸收提高光热转换效率的基本策略之一是选择合适的金属材料, 金属铝是一种新兴的、廉价等离子激元材料, 具有从紫外光到近红外光波段的等离子激元共振特性, 并且铝在地球上含量极高, 更适用于工业化的批量生产。在此, 我们设计并制备了一种由铝纳米岛与氧化铝薄膜层结合的自组装热捕获结构, 显著提高了等离子激元的光热效应, 实现了稀土掺杂多晶氟化物 NaYF_4 原位快速转变为结晶性较好的氧化物 Y_2O_3 , 克服了传统方法中晶体转变需要高温环境以及耗时长久的困难。以三价稀土铕离子作为结构探针, 对光热效应诱导的晶体转变进行了原位监测, 观测到了多个波长光激发下等离子激元光热诱导纳米晶体的快速转变过程。并且研究发现随着氧化铝热捕获层厚度的增加, 热量的利用得到进一步加强, 从而大大提高了纳米晶体的转变效率。此外, 即使在低温环境下, 该复合结构仍能实现高效的晶体转变速率, 并且在空气中暴露存放三个月后, 结构的光热效应效率依然稳定。该复合结构宽范围的等离子激元共振特性、低成本、可大面积生产、制备简单的优势在太阳能利用海水淡化等领域有着潜在的应用前景。

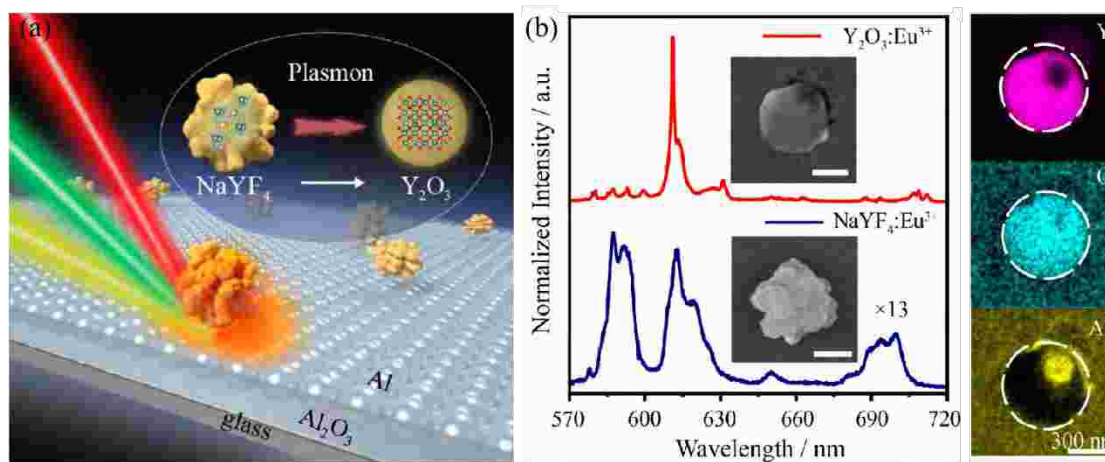


图: (a) 具有多波长响应的等离子光热复合结构诱导纳米晶体快速转变示意图。(b) 激光辐照前后 Eu^{3+} 掺杂单个晶体的原位发光光谱图及产物EDX元素分析。

关键词: 表面等离子激元; 光热效应; 铝纳米岛; 复合结构; 稀土掺杂纳米晶体

参考文献:

[1] Zhou, X.; Chen, H.; Zhang, B.; et al. *Nanomaterials*, **2023**, 13, 907-915.

纳米光腔等离激元径向呼吸模式调控稀土离子定向辐射发光性质研究

张敏, 陈环, 张正龙*, 郑海荣*

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 陕西西安, 710119

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

稀土掺杂纳米颗粒的上转换荧光具有发射带窄、谱线丰富、稳定性高等优点。然而, 由于稀土离子的 $4f-4f$ 禁戒跃迁, 上转换纳米颗粒表现出较弱的荧光强度和较长的荧光寿命, 并且其非定向的荧光发射限制了其在成像、激光器、纳米光子器件上的应用。提高上转换发光的荧光量子产率, 调控其远场辐射的方向性是稀土发光领域的长期目标之一。纳米光腔的珀塞尔效应及等离激元模式为提高上转换纳米颗粒的荧光量子产率和实现空间定向辐射提供了途径。该工作利用银微米片和六角形金纳米盘构建了片上等离激元纳腔, 利用纳腔中的等离激元径向呼吸模式实现了稀土掺杂纳米颗粒在远场的高度定向辐射。并且通过对纳腔等离激元共振模式的调控, 实现了稀土掺杂纳米颗粒上转换荧光 70 余倍的增强, 将其荧光寿命压缩了 24 倍。这项工作开发了更简便的定向纳米天线, 对定向纳米天线在集成光学器件及超灵敏传感器等方面的应用有一定的意义。

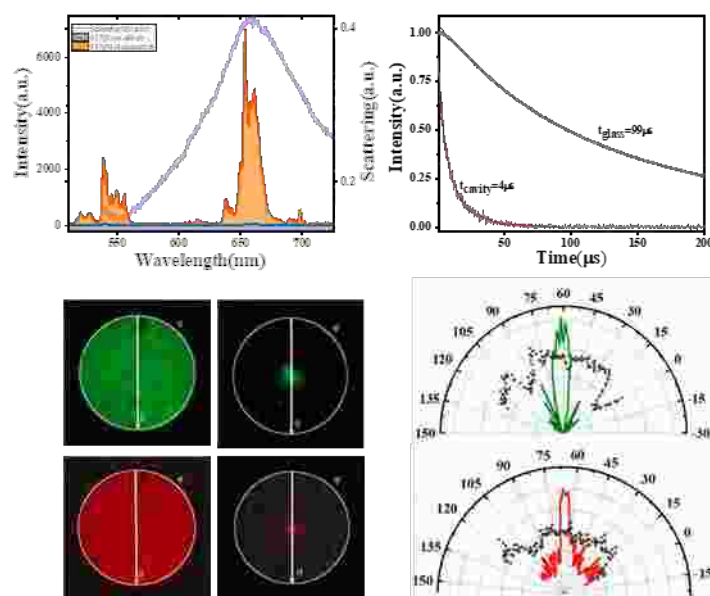


图1: 纳米光腔等离激元调控稀土离子上转换发光

关键词: 上转换发光; 表面等离激元; 纳米光腔; 定向发射

参考文献:

- [1] Zhang, M.; et al. Highly directional radiation of rare-earth upconversion nanoparticles regulated by radial breathing mode in a nanocavity.(submitted)
- [2] Chen, H., Jiang, Z., Hu, H. *et al.* Sub-50-ns ultrafast upconversion luminescence of a rare-earth-doped nanoparticle. *Nat. Photon.* 2022, **16**, 651–657.

硒化铟/二维钙钛矿范德华异质结光、电性能研究

姚炫纯^{1,2}, 杨慕紫³, 赖浩杰², 陈建^{3,*}, 谢伟广^{2,*}

¹ 中山大学化学学院, 广东省广州市番禺区大学城外环东路 132 号中山大学, 510006

² 暨南大学理工学院, 广东省广州市黄埔大道西 601 号暨南大学, 510632

³ 中山大学测试中心, 广东省广州市新港西路 135 号中山大学, 510275

^{2,*}E-mail: wgxie@email.jnu.edu.cn ^{3,*}E-mail: puscj@mail.sysu.edu.cn

二维半导体由于其纳米尺度上仍然保持较高迁移率, 有望解决集成电路缩放问题。二维半导体异质集成是一种实现功能集成的有效手段, 目前已经使用范德华集成方法制备出一系列性质优良的器件如场效应晶体管、发射器和存储器等, 然而, 异质结界面情况依然不太明朗。基于此, 本研究制备了硒化铟/二维钙钛矿范德华异质结, 对其光致发光光谱进行系列研究, 并关注光致发光光谱改变对光电性能的影响。研究发现, 在能量高于带隙的光照射下, 异质结区域的钙钛矿侧快速累积带电缺陷, 出现~1.7 eV的缺陷发光, 器件内建电场增强。此外, 结区电声耦合强度减弱, 电子空穴对更易解离为自由载流子, 从而增强带隙以下的光电响应, 该增益效果在反偏压的情况下更加明显。本研究提供了一种通过光照提高异质结光电性能的方法, 并为异质集成增强单一材料性能提供了一定的理论支持。

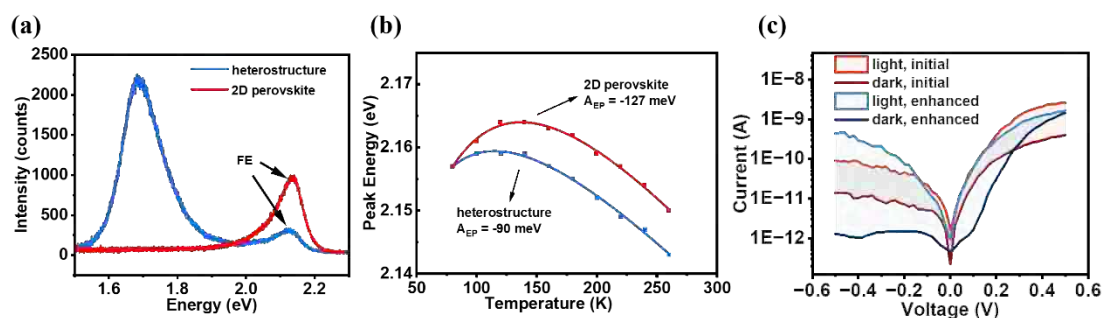


图1: (a) 结区及二维钙钛矿区域在相同激发条件下获得的光致发光光谱图, (b) 结区及二维钙钛矿区域中, 自由激子发光峰 (FE) 峰位随温度变化的关系及拟合出的电声耦合强度, (c) 使用高能激光照射结区, 器件前后的暗电流及低能光电流

关键词: 硒化铟; 二维钙钛矿; 范德华异质结; 光致发光; 光电性能

参考文献:

- [1] Zhang, C.; Peng, S.; Han, J.; Li, C.; Zhou, H.; Yu, H.; Gou, J.; Chen, C.; Jiang, Y.; Wang, J. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2302466.
- [2] Chen, P.; Chang, T.; Chen, P.; Chan, A.; Rosyadi, A.; Lin, Y.; Huang, P.; Li, J.; Li, W.; Hsu, C.; Na, N.; Lee, Y.; Ho, C.; Liu, C. *ACS Nano* **2023**, 17 (11), 10181-10190.
- [3] Lai, H.; Zhou, Y.; Zhou, H.; Zhang, N.; Ding, X.; Liu, P.; Wang, X.; Xie, W. *Adv. Mater.* **2022**, 34 (19), 2110278.

真空光悬浮单个 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒的内态温度测量

郭晓君¹, 张宝宝¹, 于旭东², 肖燕珍¹, 付正坤^{1,*}, 张正龙^{1,*},

郑海荣¹

¹ 陕西师范大学, 陕西省西安市陕西师范大学, 710062

² 山西大学, 山西省太原市山西大学, 030006

*Email: zkfu@snnu.edu.cn, zlzhang@snnu.edu.cn

光悬浮系统是进行基础物理研究和精密测量的重要平台之一, 悬浮纳米粒子的内态温度大小对研究体系的灵敏度和退相干性有着重要作用, 因此如何精确测量悬浮纳米颗粒的内态温度是一个极具吸引力的课题。具有内态温度监测和控制能力的稀土离子掺杂纳米粒子为光学悬浮系统提供了新机遇。通过测量 Er^{3+} 离子热耦合能级的荧光强度比, 在实验上获得了真空光镊系统中纳米粒子的内态温度。结果表明, 随着气压的减小或激光功率的增加, 光学悬浮纳米粒子的内态温度升高, 并根据真空悬浮纳米粒子的内态温度与质心运动之间的耦合关系, 明确了纳米颗粒内态温度对质心运动的影响规律。除此之外, 内态温度的缓慢上升与悬浮纳米粒子突然逃逸之间具有相关性, 为后续提高光阱的稳定性提供实验依据。

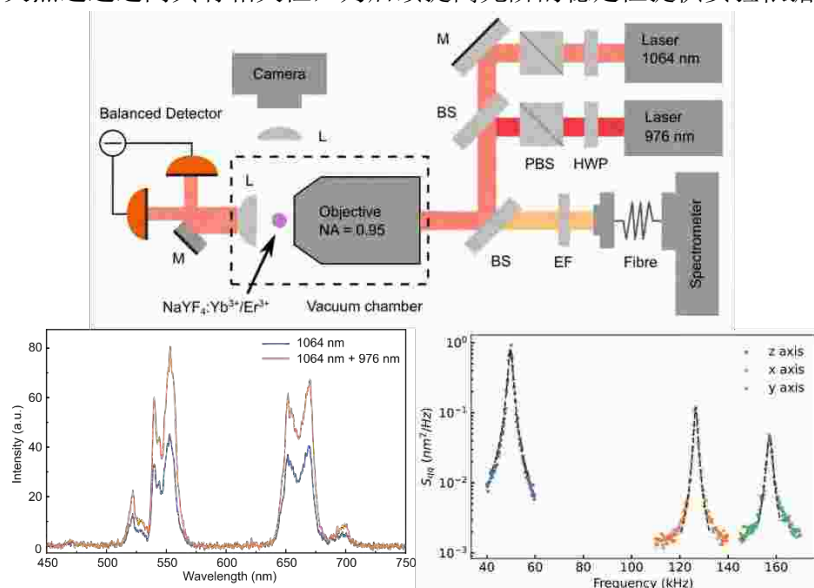


图1: 真空光镊光谱系统示意图

关键词: 稀土掺杂; 上转换发光; 光学测温; 真空光镊; 光热效应

参考文献:

- [1] Zhang Baobao, Guo Xiaojun, Yu Xudong, Xiao Yanzhen, Fu Zhengkun, Zhang Zhenglong. Phys Rev A. **2023** (revised).
- [2] Zhang Baobao, Guo Xiaojun, Zhang Zhenglong, Fu Zhengkun, Zheng Hairong. J. Lumin. **2022**, 250, 119110.

Schottky Junction Made from Nanoporous Au and TiO₂

Film for Plasmonic Photodetectors

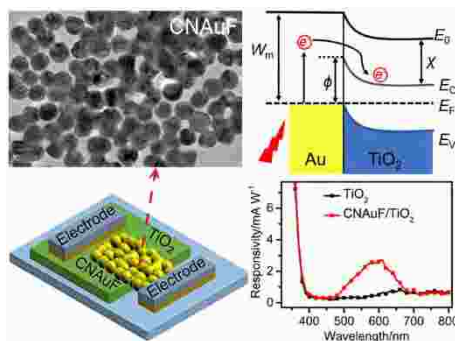
刘炳武¹, 徐兴², 张清林², 胡家文^{1,*}

¹ 湖南大学化学化工学院, 湖南长沙, 410082

² 湖南大学半导体学院, 湖南长沙, 410082

*Email: bingwuliu9597@163.com; qinglin.zhang@hnu.edu.cn; jwhu@hnu.edu.cn

The generation, transfer, and collection of plasmon-derived hot electrons represent a distinctive pathway for the utilization of solar energy. Herein, we report the construction of plasmonic photodetector from metal/TiO₂ Schottky junction, featuring using solution-processed continuous nanoporous Au film (CNAuF) as the light absorption layer and n-type TiO₂ film as the electron acceptance layer. Because of its plasmon properties, the CNAuF can absorb broadband light in the visible region and in turn creates abundant hot electrons (via the decay of its plasmon). Using a CNAuF/TiO₂ Schottky junction, these hot electrons can be collected into the TiO₂ film to generate a steady-state photocurrent. As a result, the plasmonic photodetector constructed from the CNAuF/TiO₂ Schottky junction delivers an appreciable photoresponse to the visible light. Taking the photoresponse to the 532 nm light as an example, this plasmonic photodetector delivers a high responsivity of 0.06 A/W, a specific detectivity of 3.9×10^9 Jones, and external quantum efficiency of 13.8%, with a rise time and a decay time being 110 and 120 ms, respectively. The bottom-up nature of solution-processed strategy offers great flexibility to tune the plasmonic nanostructure and in turn its optical properties, thereby creating many possibilities for the creation of next-generation plasmonic photoelectric devices and beyond.



关键词: plasmon, hot electron, Schottky barrier, nanoporous Au film, TiO₂

参考文献:

- [1] Lee, Y. K.; Jung, C. H.; Park, J.; Seo, H.; Somorjai, G. A.; Park, J. Y. *Nano Lett.* 2011, 11 (10), 4251-4255.
- [2] Lee, H.; Lee, H.; Park, J. Y. *Nano Lett.* 2019, 19 (2), 891-896.
- [3] Gao, X. D.; Fei, G. T.; Xu, S. H.; Zhong, B. N.; Ouyang, H. M.; Li, X. H.; Zhang, L. D. *Nanophotonics* 2019, 8 (7), 1247-1254.
- [4] Liu, D.; Yang, D.; Gao, Y.; Ma, J.; Long, R.; Wang, C.; Xiong, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55 (14), 4577-4581.

优化 CsPbBr₃ 量子点发光材料表面结构克服白光发光二极管的“蓝色过冲”和“青色缺失”

李天锋¹, 何星意¹, 郭立俊^{1,*}

¹ 物理与电子学院, 河南大学, 开封市金明大道 1 号, 475004

*Email: juneguo@henu.edu.cn

Currently, the most popular way to manufacture white light-emitting diodes (WLEDs) is based on blue-emitting InGaN LED chips (440–460 nm) and yellow-emitting phosphor coating (520–700 nm) to produce white light. However, conventional white WLEDs exist “blue overshoot” (extra 440–460 nm blue-light can cause damage to the retina) and “cyan gap” (470–520 nm wavelength range) compared to natural sunlight. Here, using the stable and bright cyan emitting perovskite quantum dots (PQDs) composite films as the cyan color converters to fill the “cyan gap”. a novel high photoluminescence quantum yield (PLQY) cyan emitted CsPbBr₃ QDs strategy is reported: for healing the surface trap states and for improving the stability by the combined treatment with didodecyldimethylammonium bromide and lead bromide. This procedure results in robust colloids, which are highly pure and exhibit high PLQY of up to 83.8%. This study paves the way toward the application of PQDs color converters in the next generation full-visible-spectrum WLED lighting that mimic the natural daylight.

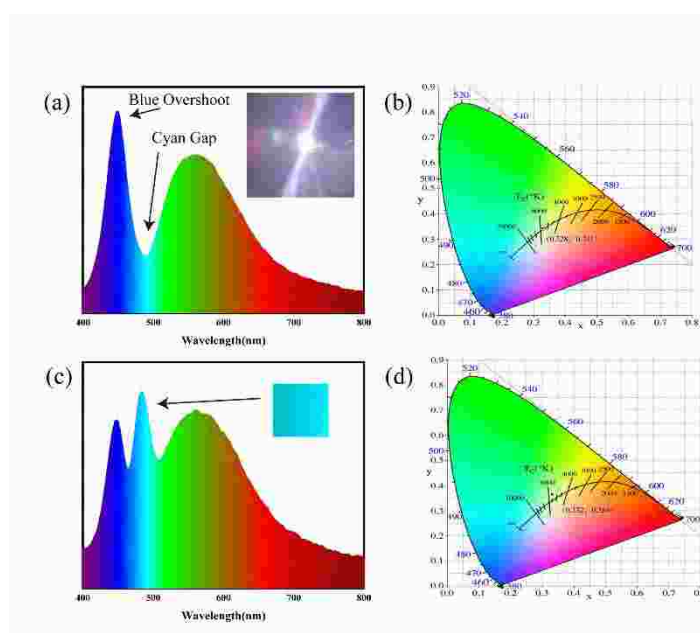


图 1: Emission spectra of the 455 nm LED-excited lamps without a) and with c) film converters. The inset of a) is the photograph of a lighted 455 nm LED-excited lamp without cyan films and the cyan emissive CsPbBr₃ QDs film under UV light. CIE diagram of a commercial WLED b) and white LED converted by cyan CsPbBr₃ QDs film d).

关键词: White LED; Cyan light; CsPbBr₃ quantum dots

Determining Band Splitting and Spin-Flip Dynamics in Monolayer MoS₂

Zhen Chi^{1,2,*}, Hailong Chen²

¹School of Physics and Electronics, International Joint Research Laboratory of New Energy Materials and Devices of Henan Province, Henan University, Kaifeng 475004, China.

²The Laboratory of Soft Matter Physics, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Email: zhenchi@henu.edu.cn

The band splitting and arrangement of bright and dark excitons considerably influence the optoelectronic response of monolayer (ML) transition metal dichalcogenides. Here, femtosecond helicity-resolved pump-probe spectroscopy is performed to study the spin and valley dynamics in ML MoS₂. Both the bright to dark intravalley exciton transition (~ 50 fs) and the reverse transition process (< 50 fs) are directly monitored. It suggests that the bright exciton state of ML MoS₂ is lower in energy than the dark one, which is also confirmed by observing the temperature-dependent co-polarized photobleaching dynamics of A and B excitons. Furthermore, the band splitting in the conduction band of ML MoS₂ with a value of 15 ± 0.3 meV is determined by fitting the temperature-dependent ratios of the population in bright and dark states using the Boltzmann distribution law. Such minor band splitting allows the phonon-mediated intravalley spin-flip to even occur from the lower to the upper conduction band within tens of femtoseconds, which will have nonnegligible effects on the performance of these ML MoS₂-based optoelectronic and photonic devices.

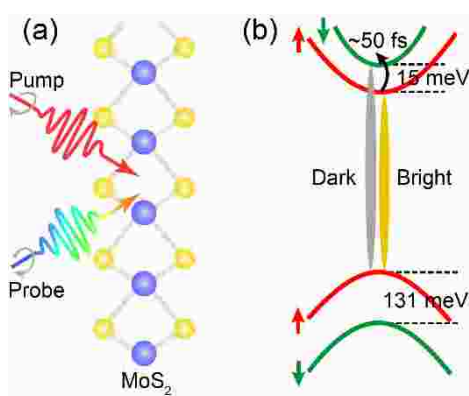


Figure: (a) Femtosecond helicity-resolved pump-probe experiment on monolayer MoS₂. (b) A schematic overview of typical allowed and forbidden electronic transitions for the respective intravalley bright and dark exciton states in monolayer MoS₂.

Keywords: 2D Materials; molybdenum disulfide; ultrafast spectroscopy; spin and valley dynamics; exciton

钨青铜 Sn_xWO_3 纳米晶的 LSPR 调控及应用研究

高惠平*, 孙颖, 毛艳丽*

河南大学物理与电子学院

*Email: E-mail: gaohp@henu.edu.cn; ylmiao@henu.edu.cn

具有显著局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应的新型半导体纳米晶体的开发与利用是当前研究的热点之一。钨青铜纳米晶体是一类最近发现的具有强LSPR效应的半导体纳米晶体。通过引入高价金属离子制备钨青铜纳米晶并实现LSPR性能调控及应用的研究仍在进一步探索中。本文使用不同酸根类型的Sn前体和不同量的 NH_4F 合成了不同形貌与不同晶相的 Sn_xWO_3 纳米晶, 并在此基础上采用Mo离子替代W离子进一步提高 Sn_xWO_3 纳米晶在近红外区的LSPR效应。研究表明不同类型的锡前驱体提供的酸根离子是影响 Sn_xWO_3 纳米晶晶相、形貌和LSPR吸收的重要因素, NH_4F 的加入促进了 Sn_xWO_3 纳米晶的生长, 适当的Mo离子的加入可以进一步提升LSPR吸收。采用层状结构Glass/ Sn_xWO_3 /PMMA/ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 薄膜, 研究了 Sn_xWO_3 的LSPR对 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 上转换发光的增强作用和机理。与Glass/ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 薄膜相比, Glass/ Sn_xWO_3 /PMMA/ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 薄膜的上转换发光提高了34倍, 其上转换发光的增强主要归因于对激发场的增强。此外, Sn_xWO_3 纳米晶LSPR效应导致的优异的近红外吸收使该纳米晶薄膜具有较好的隔热性能, 有望应用于智能窗户的控制涂层。本工作有助于人们更好地研究具有LSPR效应的半导体纳米晶体的开发和应用。

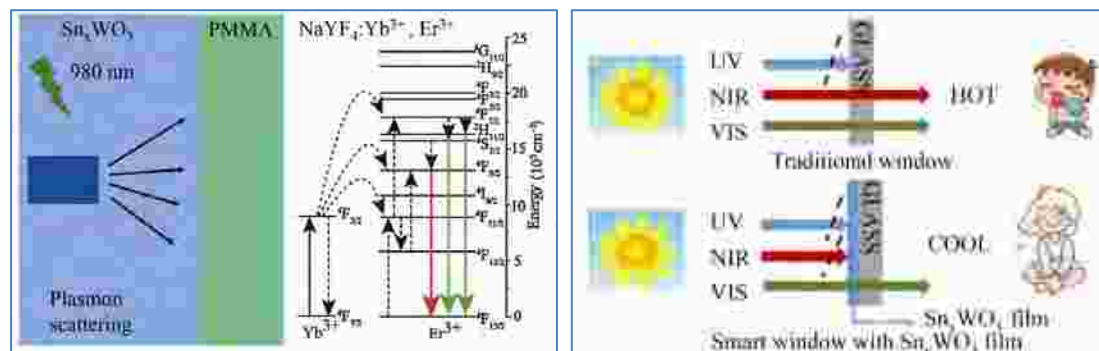


图 1: Glass/ Sn_xWO_3 /PMMA/ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ 薄膜的上转换发光增强机理示意图 (左), Sn_xWO_3 薄膜在智能窗中的潜在应用示意图 (右)。

关键词: 钨青铜纳米晶; 局域表面等离子体共振; 上转换发光; 红外遮蔽

参考文献:

[1] Sun Y.; Gao H.P.; Zhang H.; Xu F.; You W.W.; Pan G.C.; Zhang H.F.; Zhang Z.L.; Mao Y.L., *Ceram. Int.*, **2023**, 49, 1128.

拉曼光谱在稀土上转换材料中的应用

张晓敏, 游文武*, 毛艳丽

河南大学物理与电子学院, 河南开封, 邮编 475000

*Email: youwenwu@henu.edu.cn

上转换是一种吸收长波长光子而发射短波长光子的特殊光学现象, 三价稀土离子具有丰富的电子能级结构, 其多能级特性使得基于三价稀土掺杂的上转换材料具有激发阈值低、发光效率高的特点。三价稀土离子的多能级结构使得上转换材料表现为多带发射, 控制不同能级上的电子布居理论上就可以改变发射峰之间的比例, 从而实现发光颜色的调控。常见的调控不同能级之间电子布居的方法主要包括控制掺杂离子浓度、过渡金属离子掺杂、与量子点复合等。在本文中, 我们发现基质材料的声子能量会直接影响上转换发光的过程^[1]。我们利用拉曼光谱的表征手段确定材料的最低声子能量, 通过改变基质材料的策略改变声子能量, 在此基础上对材料的上转换发光进行比较, 从而研究声子能量与上转换发光间的关系。

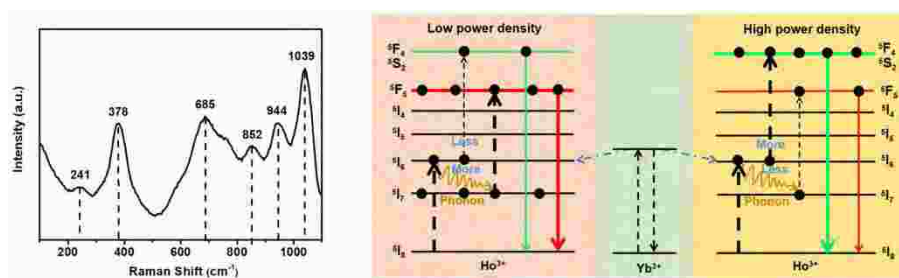


图1: 拉曼光谱在研究 $\text{Y}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}:\text{40\%Yb}^{3+}, \text{2\%Ho}^{3+}$ 独特激发光功率和脉宽依赖多色上转换发光中的应用

关键词: 拉曼光谱; 上转换; 稀土

参考文献:

- [1] Li, Y.; You, W.;* Zhao, J.; Zhang, X.; Pan, G.; Mao Y., * *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11, 546-553.

等离激元调制半导体量子点发光特性的研究

陈亚茹¹, 朱智超¹, 邝艳敏^{1,*} 郭立俊^{1,*}

¹河南大学物理与电子学院, 河南大学, 开封, 475004

*Email: kuangym@henu.edu.cn

半导体量子点拥有独特的发光性质, 具有宽的吸收和较窄的发射谱, 广泛的应用于光电和生物成像领域,^{1,2} 然而半导体量子的荧光闪烁行为和较低的多光子发射特征限制了半导体量子的进一步应用。通过等离激元与激子的相互作用可以调控光子辐射特征。尽管激子和等离激元相互作用以及等离激元调控激子发射的研究也有报道,^{3,4} 但是关于等离激元调控激子发射行为的物理机制还比较欠缺。为了深入研究等离激元对半导体量子点发射行为的调控以及相互作用的机理, 本论文选取金(Au)纳米颗粒提供局域等离激元场, 选择与等离激元吸收峰处共振的CdZnSeS/ZnS量子点(QDs)提供激子源, 以厚度可调的二氧化硅(SiO₂)为间隔层, 构筑杂化的等离激元和激子体系Au@SiO₂-QDs复合结构, 在单颗粒尺度下, 借助自主搭建的单分子动力学研究系统和Hanbury-Brown-Twiss(HBT)干涉光路研究等离激元对激子的调控行为, 我们发现在等离激元场的存在下, 量子点荧光强度得到明显的增强并且呈现出非闪烁特征, 激子的辐射速率得到了极大的提高, 发射的光子为多光子发射。我们提出了一种等离激元增强量子点荧光及多光子发射机理: 在局域等离激元场的存在下激子的辐射和非辐射速率都得到很大的提高, 可以和俄歇复合速率比拟, 抑制了俄歇复合过程, 量子点的多激子辐射复合产生多光子。本论文系统地研究了单颗粒尺度下金属等离激元对量子点发射光子的调制作用, 为新型纳米光电集成技术的研发提供科学依据。

关键词: 表面等离激元, 量子点, 荧光增强, 荧光闪烁, 多光子发射

参考文献:

- [1] Efros A L, Nesbitt D J. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11, 661.
- [2] García de Arquer F P, Talapin D V, Klimov V I, et al. *Science*, 2021, 373.
- [3] Gupta, Satyendra Nath Bitton, Ora Neuman, Tomas, et al. *Nature Communications*, 2021, 12, 1310.
- [4] Masud A A, Arefin S M N, Fairouz F, et al. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12, 3303.

B₂O₃ 对 CaO-SiO₂ 玻璃和熔体改性的拉曼光谱研究

解迎芳^{1*}, 尤静林², 黄翠荣¹, 刘国鹏², 苏东艳²

¹ 上海电子信息职业技术学院, 上海 201411;

² 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和上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

*E-mail: yingfangxie@163.com; Phone: 13818788444

含B₂O₃的CaO-SiO₂玻璃有诸多优点, 如合成温度低、容易制备、热稳定性极好、良好的机械性能、工艺性能和光学性能及热膨胀系数, 并且价格低廉等, 因此有着非常好的应用前景, 被广泛用于封装基板和介电材料^[1], 以及保护渣中CaF₂的替代物。拉曼光谱能够对材料进行实时观测和微观结构分析, 对玻璃及其高温熔体研究提供了一种有力的手段^[2]。采用分析纯CaO、SiO₂、B₂O₃粉末试剂, 预熔制备了CS样品(CaO和SiO₂的摩尔配比为1.25)和CS-10 B样品(CS样品中添加10%摩尔分数的B₂O₃), 通过超高温气动悬浮激光加热耦合皮秒拉曼光谱(芬兰Timegate公司)测试技术, 并联合第三代ICCD纳秒时间门控拉曼光谱技术对样品进行了拉曼光谱检测。

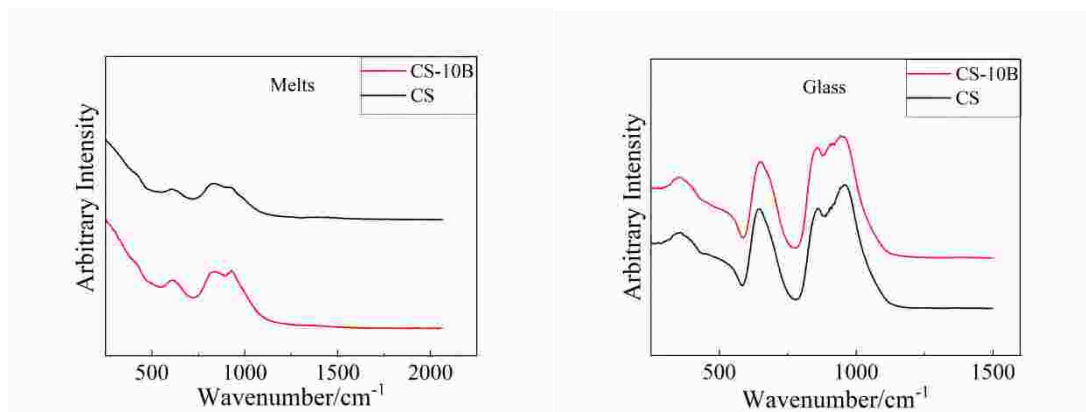


图 1: CaO-SiO₂ 熔体(1673 K)拉曼光谱

图 2: CaO-SiO₂ 玻璃拉曼光谱

图1为含与不含B₂O₃的CaO-SiO₂熔体拉曼光谱, 图2为它们的玻璃拉曼光谱, 对比发现加入B₂O₃后, 高频区谱带展宽, Q_i结构分布范围变宽, B主要以四配位形态与硅氧四面体形成阴离子团簇。在图1熔体拉曼光谱中, 主要有中频区605 cm⁻¹的峰, 归属于Si-O-Si对称弯曲振动; 以及高频区832 cm⁻¹和923 cm⁻¹两个峰, 归属于Si-O非桥氧对称伸缩振动, 其呈现包络线状, 主要是含不同桥氧数的硅氧四面体(Q_i)中的非桥氧对称伸缩振动, 包括岛状、二聚体、链状、环状等阴离子团簇。而图2玻璃拉曼光谱中除了上述三个峰, 在低频区出现358 cm⁻¹的峰, 归属于Ca-O伸缩振动。熔体转变为玻璃的过程中, B的配位数几乎维持不变, 桥氧结构得到增强。

关键词: CaO-SiO₂, 熔体, 玻璃, 拉曼光谱

参考文献:

- [1] Hsing-I H., Chih-Cheng C., Sue-Yu, Y. *Journal of Advanced Ceramics*. **2019**, 8: 345-351.
- [2] Zhao Y.F.; You, J. L.; Wang J.; et al. *Inorganic Chemistry*. **2023**, 62: 10905-10915.

白光反射谱法可靠，大范围地确定金辅助剥离的过渡金属二硫化物的层数

邹波¹，周宇¹，孙华锐^{1,*}

¹哈尔滨工业大学（深圳）理学院与工信部重点
微纳光电信息系统实验室，中国深圳，518055

*Email: huarui.sun@hit.edu.cn

新兴的Au辅助剥离技术能够批量制备出大面积、高质量的超薄二维（2D）薄膜。快速、无损、可靠地确定这种2D膜的层数可以极大地促进层数依赖的基础物理研究和器件应用。本工作中开发了一种光学方法，用于在大的层数范围内（1-30层）简单、高通量、准确地确定Au辅助剥离的MoS₂和WS₂膜的层数。该方法基于对层数依赖白光反射光谱的定量分析，表明激子诱导的反射峰的强度可以作为识别层数的明确指标。这种简单可靠的方法将有助于对二维材料层数依赖的光学、电学和热学性质进行基础研究以及器件应用。该技术还可以很容易地与光致发光和拉曼光谱相结合来进行全面研究。

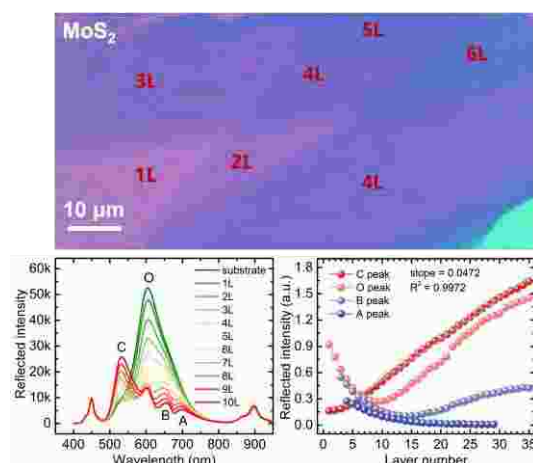


图1：金辅助剥离的大面积少层MoS₂纳米薄膜的光学显微镜图像；1-10L MoS₂层数依赖的白光反射光谱和从1-35L MoS₂收集的A、B、C和O峰的归一化强度

关键词：金膜剥离技术；MoS₂和WS₂；层数判断；白光反射谱；

参考文献：

- [1] Zou et al. Reliable and broad-range layer identification of Au-assisted exfoliated large area MoS₂ and WS₂ using reflection spectroscopic fingerprints. *Nano Research* (2022). <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4418-z>

透明层状 α - MoO_3 偏振拉曼光谱中的光学效应调制邹波¹, 王晓楠¹, 孙华锐^{1,*}¹ 哈尔滨工业大学(深圳)理学院与工信部重点
微纳光电信息系统实验室, 中国深圳, 518055

*Email: huarui.sun@hit.edu.cn

由双折射(Δn)和线二向色性(Δk)量化的光学各向异性可以通过外部干涉效应显著调制各向异性层状材料(ALM)的角度分辨偏振拉曼光谱(ARPRS)响应。本工作通过选择透明的双折射晶体 α - MoO_3 作为绝佳平台,研究了双折射效应对ARPRS响应的单独调制效果以及 α - MoO_3 的本征ARPRS响应。研究发现,在非吸收材料中广泛使用的实数拉曼张量无法再现 α - MoO_3 中几个 A_g 声子的反常ARPRS响应;然而,通过考虑双折射诱导的拉曼选择规则可以很好地解释它们。此外,系统的厚度依赖的ARPRS研究表明,双折射效应依然调制ARPRS响应呈现出类似BP中观察到的干涉图案;然而,由于缺乏线二向色性,调制幅度显著小于BP的。这种弱调制为透明ALMs的晶向确定带来了便利。结合原子振动模式的示意图以及键极化率模型,我们进一步分析了 α - MoO_3 的本征ARPRS响应,并揭示拉曼各向异性的物理来源。本研究以 α - MoO_3 为例,但它适用于所有的透明双折射ALMs。

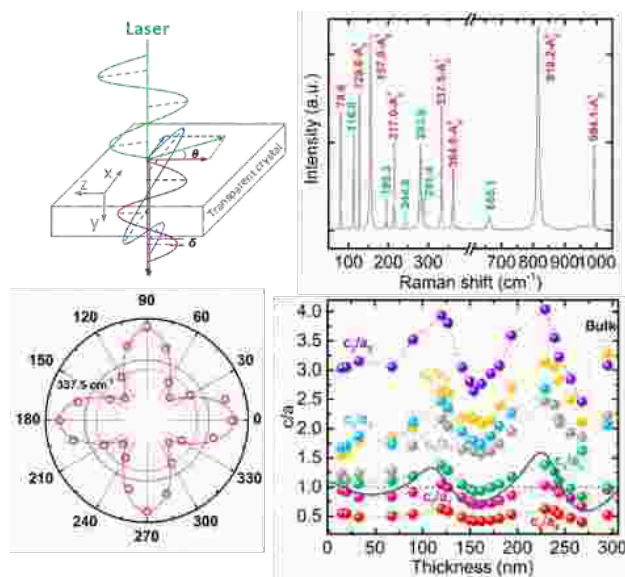


图1: 透明晶体中双折射效应的示意图; α - MoO_3 的拉曼光谱; 实拉曼张量无法拟合的反常ARPRS响应; 厚度依赖的拉曼各向异性曲线与干涉增强因子比曲线

关键词: α - MoO_3 ; 偏振拉曼; 双折射; 本征拉曼各向异性; 键极化率模型

参考文献:

- [1] Zou B., Wang X., Sun H., et al. Optical Effect Modulation in Polarized Raman Spectroscopy of Transparent Layered α - MoO_3 . *Small* 2023, 2206932.

角分辨偏振拉曼光谱法明确无误地确定 BP 的晶向

邹波^{1, #}, 魏亚东^{2, #}, 李伟奇^{2, *}, 孙华锐^{1, *}

¹ 哈尔滨工业大学（深圳）理学院与工信部重点
微纳光电信息系统实验室，中国深圳，518055

² 哈尔滨工业大学物理学院，哈尔滨，150001。

*Email: huarui.sun@hit.edu.cn

角分辨偏振拉曼光谱（ARPRS）被广泛应用于确定各向异性层状材料（ALM）的晶向，这是研究其所有各向异性性质的重要步骤。然而，作为研究最广泛的ALM，对黑磷（BP）ARPRS响应的理解仍然无法令人满意。本工作中，我们澄清了BP的ARPRS研究中关于复杂ARPRS响应的物理起源和BP晶向确定的两个关键争议。通过系统的ARPRS测量，我们发现响应所反映的拉曼各向异性随BP厚度的增加渐变且周期性地演变，最终导致BP错综复杂的ARPRS响应。此外，我们发现，利用BP两个 A_g 声子模式的拉曼峰强度比，可以通过一个简洁的不等式 $I_{A_g^2}^{AC} / I_{A_g^1}^{AC} > I_{A_g^2}^{ZZ} / I_{A_g^1}^{ZZ}$ ，明确无误地区分BP的晶向。综合的分析和第一性原理计算表明，外部各向异性干涉效应和声子模式依赖的电子-声子耦合是导致上述实验观察的原因。

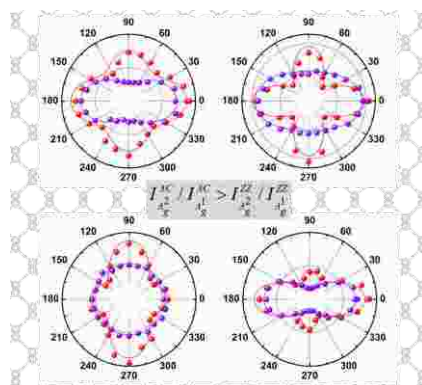


图1: BP错综复杂的偏振拉曼响应及晶向的确定。

关键词: 黑磷; 偏振拉曼; 各向异性干涉; 晶向判断; 拉曼峰强比

参考文献:

- [1] Zou et al. Unambiguous determination of crystal orientation in black phosphorus by angle-resolved polarized Raman spectroscopy. *Nanoscale Horizons*. 2021, 6, 809.

常见行星模拟材料的拉曼光谱研究

肖宇¹, 邓红艳², 庄颜³, 刘玉龙⁴, 张昊^{1,*}

¹ 中国地质大学 (武汉), 湖北省武汉市洪山区鲁磨路 388 号, 430074

² 中国航天科技集团公司第五研究院, 北京市海淀区航天城, 100094

³ 中国地质大学 (武汉), 湖北省武汉市洪山区鲁磨路 388 号, 430074

⁴ 中科院物理研究所, 北京市海淀区中关村南三街 8 号, 100190

*Email: yuxiaocug@163.com

通常而言, 拉曼光谱对于尺寸的依赖性只有在纳米尺度才有所表现。而在行星表面存在许多微米级别的矿物或岩石粉末, 我们猜想是否在微米级别尺度会因为对称性的降低而使矿物产生更多的拉曼峰。在本次研究中, 样品选用为六种不同尺寸 (0-45 μm 、45-105 μm 和 105-250 μm) 的单矿物 (Olivine, Anorthosite, Hedenbergite, Augite, Ilmenite, Orthopyroxene) 以及六种混合尺寸的行星相似物 (JSC-1A Lunar Regolith Simulant, LHS-1 Lunar Highlands Simulant, LMS-1 Lunar Mare Simulant, MGS-1 Mars Global Simulant, MGS-1S Sulfate ISRU, Jez-1 Jezero Delta Simulant)。实验仪器包括激发波长为 532 nm 的 Avantes 和 Timegate 光谱仪。实验结果表明对于单矿物而言, 在尺寸为 0-45 μm 时, Olivine 的拉曼光谱显现出更多细小的拉曼峰, Orthopyroxene 在波数 850 cm^{-1} 附近的拉曼峰强度增大; 在尺寸为 105-250 μm 时, Hedenbergite 波数为 660 和 1000 cm^{-1} 拉曼峰强度增大; 对于行星相似物而言, 样品的拉曼峰对应的矿物与其主要成分一致, 但并不是完全与含量呈正比例相关。

关键词: 拉曼光谱; 行星相似物; 荧光背景; 微米尺度

埃级分辨的稀土掺杂单分子拉曼和光致发光成像研究

袁祥泰, 樊雯丽, 黄军, 张正龙*

陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安市长安区西长安街 620 号, 710119

*Email: zlzhang@snnu.edu.cn

稀土掺杂发光材料具有荧光发射线宽窄、性质稳定、荧光寿命较长等特点, 在生物成像、光通信、防伪等领域具有广泛的应用前景。用光实现原子尺度空间分辨一直是纳米光子学领域追求的终极目标之一, 这一目标由于衍射极限的制约曾被认为是遥不可及的。因此关于稀土掺杂发光特性及应用的研究对象通常是微纳尺度颗粒或块体材料, 对稀土掺杂单分子的光学特性研究较少。基于扫描探针显微镜的针尖增强拉曼和荧光光谱技术使得空间分辨率的极限不再受制于衍射极限, 而是取决于实现探针下光场空间局域化的能力。近期, 针尖增强拉曼和荧光光谱技术已经实现了埃级的空间分辨能力, 这项技术的下一个挑战便是探索其分辨率的极限以及利用此技术的优势所在。在该工作中, 我们利用基于扫描探针显微镜的针尖增强荧光和拉曼光谱技术, 研究了在近场激发下稀土掺杂单分子的发光特性及机理, 实现了埃级分辨的稀土掺杂单分子光致发光成像, 为在原子尺度上展现物质结构、揭示光与物质相互作用机理提供平台^[1]。

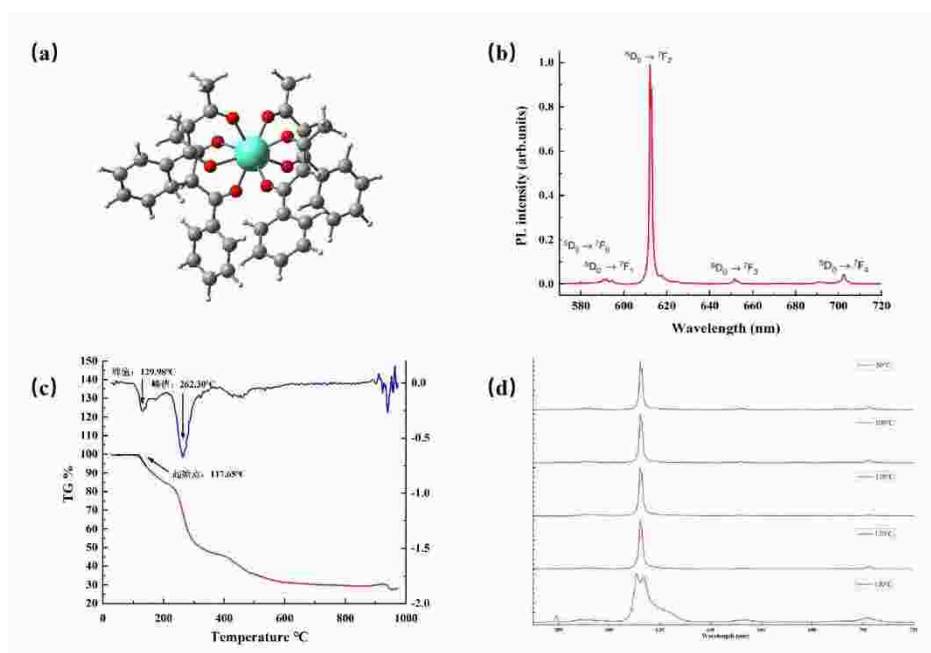


图1: (a)Eu³⁺掺杂稀土分子结构示意图 (b)Eu³⁺掺杂分子晶体荧光光谱
(c)Eu³⁺掺杂分子晶体热重分析 (d)Eu³⁺掺杂分子晶体变温荧光光谱

关键词: 扫描隧道显微镜, 稀土掺杂单分子, 针尖增强荧光光谱, 针尖增强拉曼光谱, 局域表面等离子共振

参考文献:

- [1] Xi, X T. et al. Tip enhanced photoluminescence and raman scattering of rare earth doped single molecule. (unpublished)

基于 MEMS 的可调控 SERS 基底的仿真设计

梁雨豪^{1,2}, 杨慕紫², 林佑昇³, 陈建^{2,*}

¹中山大学化学学院, 广东省广州市番禺区大学城外环东路 132 号, 510006

²中山大学测试中心, 广州市海珠区新港西路 135 号, 510275

³中山大学电子与信息工程学院, 广东省广州市番禺区大学城外环东路 132 号, 510006

*E-mail: puscj@mail.sysu.edu.cn

拉曼光谱被广泛地应用于材料物理、生物医学、表面科学等研究领域^[1]。但是拉曼光谱信号强度非常弱这一缺点, 极大地限制了拉曼光谱的广泛应用。而表面增强拉曼散射的出现, 可以很好地解决这一问题。表面增强拉曼光谱 (SERS) 的原理是等离激元共振^[2], 所以可以实现等离激元共振电场增强的超材料可以设计作为 SERS 的基底, 目前已经设计的超材料 SERS 基底大多只能实现一种待测分子的表面增强拉曼散射。本文通过将超材料与微机电系统 (MEMS) 结合, 通过 MEMS 调节纳米阵列的结构参数或谐振腔结构的空腔高度, 使其在不同波长发生表面等离激元共振, 从而达到电场的增强, 进而实现可调控表面增强拉曼光谱的目的。

本文借助 FDTD Solutions 软件设计一种银椭圆孔的三层超材料结构, 通过调节结构参数设计出理想波长下等离激元增强效果良好的结构, 并通过调节谐振腔结构的空腔高度, 模拟 MEMS 的静电调谐, 实现结构的共振峰在不同波长下的切换, 从而实现不同分子的表面增强拉曼光谱的检测, 所设计的超材料结构应用为可调控的 SERS 基底。

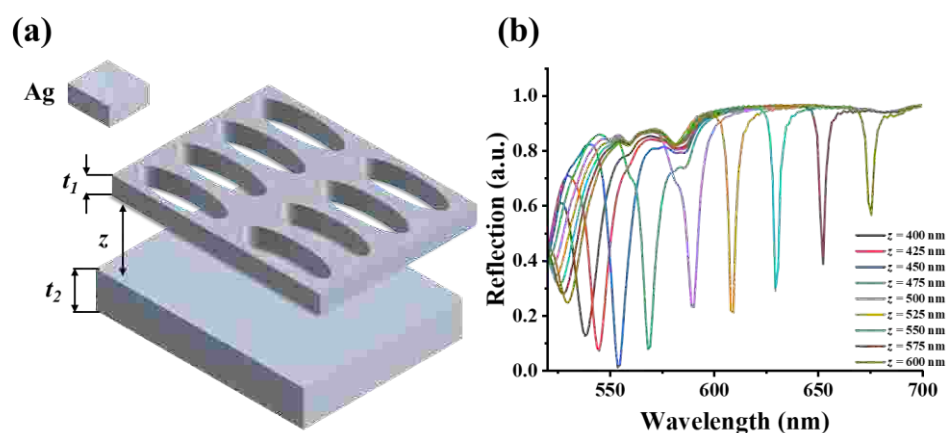


图1 (a) 超材料结构示意图, (b) 谐振腔结构不同空腔高度下的光谱图

关键词: 表面增强拉曼光谱; 超材料; MEMS

参考文献:

- [1] 李佳佳, 刘靖丽, 靳如意. 光谱学与光谱分析, **2019**, 39(08): 2403-2408.
- [2] Albrecht, M.G.; J.A. Creighton, Anomalously. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 99(15): 5215-5217.

金纳米粒子膜覆盖的 AFM-TERS 针尖制备及其性能

张才盼, 刘肖宇, 张晨杰, 徐敏敏, 姚建林, 袁亚仙*

苏州大学材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*Email: yuanyaxian@suda.edu.cn

针尖增强拉曼光谱(TERS)技术是将扫描探针显微镜(SPM)和表面增强拉曼光谱(SERS)相结合的纳米尺度表面分析技术[1], 能同时对样品表面进行高空间分辨的形貌成像以及化学信息成像, 已被广泛应用于催化、材料、生物以及表面科学等领域[2]。通过 SPM 控制系统将纯金属(Au, Ag 等)或负载金属的针尖控制在与样品表面非常接近的距离(如 1 nm), 当以适当波长的入射光照射时, 针尖尖端产生很强的局域化电磁场, 使处于针尖下方样品的 Raman 信号得以增强, 可进行形貌成像和化学信息成像。

探针在 TERS 技术性能中起着至关重要的作用, 真空蒸镀法是制备 AFM-TERS 针尖最常用的方法[3], 但由于 AFM 探针表面成核密度低, 导致金属镀层针尖形貌有较大差异, 重现性低, 且探针和镀层之间缺乏较强的相互作用力, 其机械稳定性不理想。将表面经过羟基化、氨基化处理后的 AFM 探针, 通过机械蘸取的方式, 把气液界面处形成的致密金纳米粒子膜转移到探针表面[4], 通过退火进一步改善纳米粒子分布, 使探针在具备良好的表面形貌的同时具有 TERS 活性, 这一制备 TERS 探针的方法具有很高的重现性。从图 1 可见, AFM 探针表面被一层致密的球形金纳米粒子(30nm)膜覆盖, 由于其良好的致密性, 使得金纳米粒子容易存在于针尖尖端, 而且探针尖端仍然保持一个较小的曲率半径, 为验证所制备的覆盖纳米粒子膜 AFM 探针的 TERS 增强效果, 开展了 TERS 针尖的单点测试研究(如图 1 所示)。当 TERS 针尖接触表面吸附有 pNTP 分子的金片时, 可检测到 1081cm^{-1} 、 1339cm^{-1} 、 1576cm^{-1} 处的三个特征峰, 说明所制备的 AFM-TERS 探针具有很好的 Raman 增强活性, 计算得到探针增强因子约 3.54×10^5 。综上, 把气液界面处的金纳米粒子膜转移到 AFM 探针表面, 通过退火处理, 使得探针表面覆盖致密均匀的金纳米粒子, 这一方法制备的 TERS 针尖具有很好的重现性, 仍保持着理想的针尖尖端, 有利于保持其空间分辨能力。

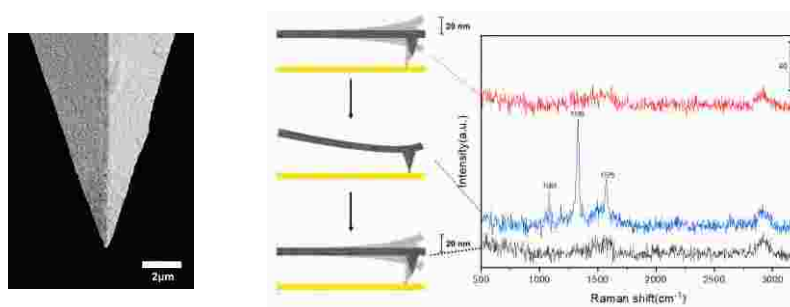


图1: 包裹Au纳米粒子的TERS针尖形貌以及TERS光谱图

关键词: Au 纳米粒子膜; 针尖; 表面增强拉曼光谱; TERS; AFM

参考文献:

- [1] Prabhat Verma, *Chemical Reviews*, **2017**, 117, 6447.
- [2] Raoul M. Stockle, Renato Zenobi, et al. *Chemical Physics Letters*, **2000**, 318, 131.
- [3] Boon-Siang Yeo, Renato Zenobi, et al. *Applied Spectroscopy*, **2006**, 60, 1142.
- [4] Qinghua Guo, Jianlin Yao, et al. *Langmuir*, **2016**, 32, 4530.

表面等离激元催化:从界面到体相

王钧竹妍, 张晨杰, 徐敏敏*, 袁亚仙, 姚建林*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏苏州, 215123

*Email: xumm@suda.edu.cn; jlyao@suda.edu.cn

在光场的驱动下, 贵金属纳米颗粒中的自由电子将会发生集体震荡, 使贵金属表面形成束缚的电磁波, 即表面等离激元共振 (SPR), 限于贵金属纳米结构表面的SPR被称为局域表面等离激元共振(LSPR)^[1]。

近年来, 表面等离激元催化反应引起了广大科研工作者的兴趣, 尤其是表面等离激元辅助催化产生偶氮苯的研究。对巯基苯胺(PATP)在局域表面等离激元的驱动下发生光催化反应生成4,4'-二巯基偶氮苯(DMAB), 则是一个典型的SPR催化反应。然而, 由于Au-S键及Ag-S键具有较强的稳定性, 使生成的DMAB分子难以从贵金属表面脱落, 阻碍了反应的进一步进行, 反应仅仅局限在表面, 无法在体相中大量生成。因此, 若将SPR反应从界面拓展至体相则具有十分重要的意义。

本实验使用氙灯作为激发光源, 在超声压力波的作用下, 试图在催化剂表面以外的溶液相中发现DMAB。超声仪能在其空化过程中, 迅速释放能量, 在空化发生的微小空间内产生5000K以上的高温、100MPa以上的高压、冲击波和微射流等极端物理条件[2]。在此条件下, Au-S键与Ag-S键断裂, 使得生成物DMAB及尚未反应的PATP从贵金属表面脱落, 进入到溶液中。SPR反应在反应物与生成物不断的吸附-脱附中进行, 从而使DMAB在溶液体相中累积。使用金纳米粒子单层膜作为检测基底, 在785 nm激光下检测其催化反应体系中的上清液, 将无超声作用的实验作为对照组, 分析体相中DMAB的生成情况。结果表明, 有超声作用的情况下, 归属于DMAB的1140 cm^{-1} , 1386 cm^{-1} 及1435 cm^{-1} 处的特征峰被发现。将DMAB位于1140 cm^{-1} 处的特征峰与PATP位于1072 cm^{-1} 处的特征峰比值作为评估DMAB转化率的指标, 可以明显看出随着时间的延长, 体相中DMAB的含量逐渐增多。

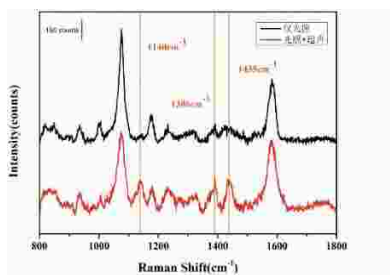


图1: 氙灯对PATP 在有超声作用下被催化2小时后的上清液中检测DMAB的SERS谱

关键词: 表面等离激元催化; 超声; 体相; 表面增强拉曼光谱

参考文献:

- [1] Li SW., et al., Recent Advances in Plasmonic Nanostructures for Enhanced Photocatalysis and Electrocatalysis, *Advanced Materials*, 2021, 33(6).
- [2] Ye, L., et al., Ultrasonic cavitation damage characteristics of materials and a prediction model of cavitation impact load based on size effect. *Ultrason Sonochem*, 2020, 66: p. 105115.

等离激元传感器实现癌症标志物的定量和灵敏检测

熊洋^{1,2}, 胡华天², 张天柱², 徐宇浩², 高飞³, 陈文⁴, 郑广超⁵,

张顺平^{*2}, 徐红星^{*2}

¹ 湖北中医药大学, 湖北武汉, 430065

² 武汉大学, 湖北武汉, 430072

³ 遵义医科大学, 贵州遵义, 563003

⁴ 武汉大学, 洛桑联邦理工学院, 洛桑 CH-1015

⁵ 郑州大学, 河南郑州, 450052

*E-mail: spzhang@whu.edu.cn, hxxu@whu.edu.cn.

等离激元传感器实现癌症标志物的定量和灵敏检测。生物标志物的定量和灵敏检测可用于疾病诊断、筛查以及术后预测等方面, 对人类的生命健康具有重要意义。然而, 目前医学上传统的检测方法, 如酶联免疫吸附测定, 存在灵敏度低、过程繁琐和费时等缺点。表面增强拉曼光谱 (SERS) 一种基于贵金属纳米结构的等离激元共振效应来实现拉曼信号放大的技术, 它不仅可以获得分子的指纹信息, 而且还可以达到单分子检测灵敏度, 因此在生物标志物灵敏检测方面显示出巨大的应用潜力。项目团队开发了一种基于 SERS 的新型等离激元传感器, 如图 1 所示, 可用于肝癌标志物甲胎蛋白的灵敏和定量检测。该等离激元传感器可以达到 1.45 fM 的检测灵敏度, 同时展现了良好的重复性和定量检测能力。相关研究成果发表在 *Nanophotonics*, 11, 4821 (2022) 上^[1]。

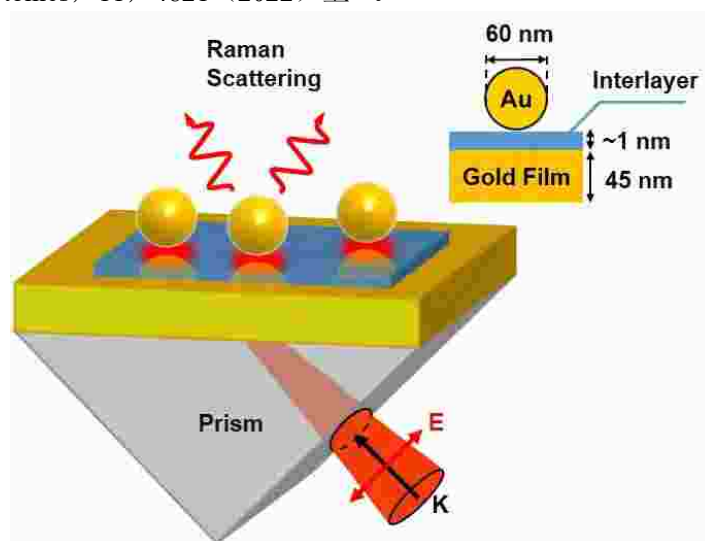


图1 棱镜耦合激发纳米颗粒-金膜耦合体系

关键词: 拉曼; 定量; 表面等离激元共振

参考文献:

- [1] Xiong, Yang, Hu, Huatian, Zhang, Tianzhu, Xu, Yuhao, Gao, Fei, Chen, Wen, Zheng, Guangchao, Zhang, Shunping and Xu, Hongxing. "Quantitative and sensitive detection of alpha fetoprotein in serum by a plasmonic sensor" *Nanophotonics*, vol. 11, no. 21, 2022, pp. 4821-4829.

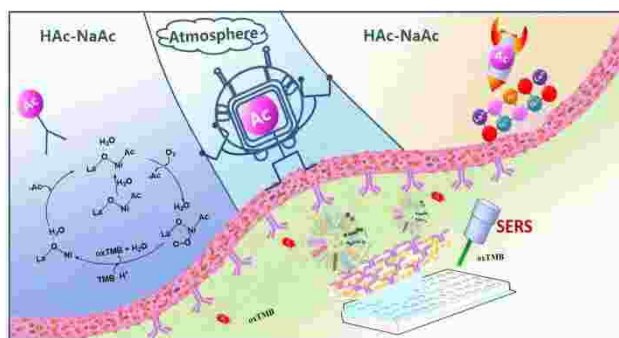
SERS 解析醋酸环境增强纳米酶催化活性的机制

赵庆楠, 穆铭, 宋薇*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012

摘 要 了解乙酸-乙酸钠缓冲环境下催化过程的构效关系和反应机理对设计高效纳米酶具有重要意义。在这里, 我们首次报道了Au-LaNiO_{3-δ}纳米纤维(NFs), 在用HAc-NaAc缓冲液酸化后显示出明显的晶格重构和增强的氧化酶样性能。表面增强拉曼光谱(SERS)和密度泛函理论(DFT)计算证实了酸化后形成特定增强中间体O-O, 表明在A-Au-LaNiO_{3-δ} NFs中羧基的插入在催化过程中解离产生的空位和保护空位中起着至关重要的作用。可以直接与环境中的氧相互作用产生O-O中间体, 实现底物分子的强化氧化。羧基的插入使类氧化酶催化活性提高了2.38倍, SERS活性提高了5.27倍。该策略为构建一种高效的纳米酶联免疫吸附检测系统提供了一种途径, 该系统通过对外泌体的高灵敏度SERS检测来诊断癌症^[1]。

关键词 表面增强拉曼散射, 纳米酶联免疫吸附测定, 酸化诱导的晶格重排, Au/LaNiO_{3-δ} 纳米纤维, 外泌体



参考文献:

[1] Zhao Q, Wang H, Jiang W, et al. Anal. Chem., 2022, 94 (51): 17930-17938.

收稿日期: x x x, 修订日期: x x x;

基金项目: 国家自然科学基金(21473068, 21711540292); 吉林省科技发展计划基金(20180101295JC);

作者简介: 赵庆楠, 1992 年出生, 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室博士生;

*通讯联系人: E-mail: weisong@jlu.edu.cn。

SERS Resolving of the Significance of Acetate on the Enhanced Catalytic Activity of Nanozymes

Qingnan Zhao, Ming Mu, Wei Song*

*State Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials,
Jilin University, Changchun 130012, P. R. China*

Abstract Understanding the structure – activity correlation and reaction mechanism of the catalytic process in an acetic acid – sodium acetate (HAc-NaAc) buffer environment is crucial for the design of efficient nanozymes. Here, we first reported a lattice restructuring of Au-LaNiO_{3- δ} nanofibers (NFs) after acidification with the HAc-NaAc buffer to show a significantly enhanced oxidase-like property. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and density functional theory (DFT) calculation confirm the direct evidence for the formation of specific enhanced intermediate O – O species after acidification, indicating that the insertion of the carboxyl group in the A-Au/LaNiO_{3- δ} NFs plays crucial roles in both producing vacancies in HAc-NaAc solution from its dissociation during the catalytic process and the protection of the vacancies, which can be directly interacted with oxygen in the environment to produce O – O species, realizing the enhanced oxidation of substrate molecules. The insertion of the carboxyl group increased the oxidase-like catalytic activity by 2.38 times and the SERS activity by 5.27 times. This strategy offers a way to construct an efficient nanozyme-linked immunosorbent assay system for the diagnosis of cancer through the highly sensitive SERS identification of exosomes^[1].

Keywords Surface-enhanced Raman scattering, nanozyme-linked immunosorbent assay, acidification-induced lattice rearranged, Au/LaNiO_{3- δ} nanofibers, exosomes

* Corresponding author

双功能多孔 SnO₂/Ag 纳米纤维用于高效电还原二氧化碳生成甲酸及利用原位 SERS 光谱进行机理研究

陈俊杰¹, 杨玉美¹, 穆铭¹, 宋薇^{1,*}

¹ 吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012, 地址, 邮编

*Email: weisong@jlu.edu.cn

摘要 在这里, 我们展示了一种简便的静电纺丝-煅烧策略来制造双功能多孔 SnO₂/Ag (P-SnO₂/Ag) 复合纳米纤维, 不仅突破了锡基催化剂电导率低、生成甲酸盐的电位窗口窄等缺点, 而且还赋予它优异的表面增强拉曼散射 (SERS) 性能。制备的 P-SnO₂/Ag 纳米纤维在 -0.9 V (vs. RHE) 时对于 HCOO⁻ 产物具有 92.4% 的高法拉第效率 (FE), 同时电流密度为 24.6 mA cm⁻²。原位SERS光谱表明P-SnO₂/Ag纳米纤维比普通SnO₂纳米纤维更容易还原, 结合X射线衍射 (XRD) 分析进一步揭示Sn(IV) 和 Sn(II) 氧化物物种不太可能是 CO₂电还原生成甲酸盐的主要催化物种。进一步地, 对于P-SnO₂/Ag纳米纤维, 原位 SERS 光谱捕捉到位于1420 cm⁻¹ 附近出现明显的 SERS 峰, 对应于*OCHO*中间体, 有利于甲酸 (HCOO⁻) 的生产。这项工作利用了 P-SnO₂/Ag 纳米纤维的上述二合一特性, 尤其是其固有的 SERS 特性来识别真实的催化活性位点并监测反应中间体, 这有利于帮助我们在材料的组成和化学结构与其催化性能之间建立真实的联系^[1]。

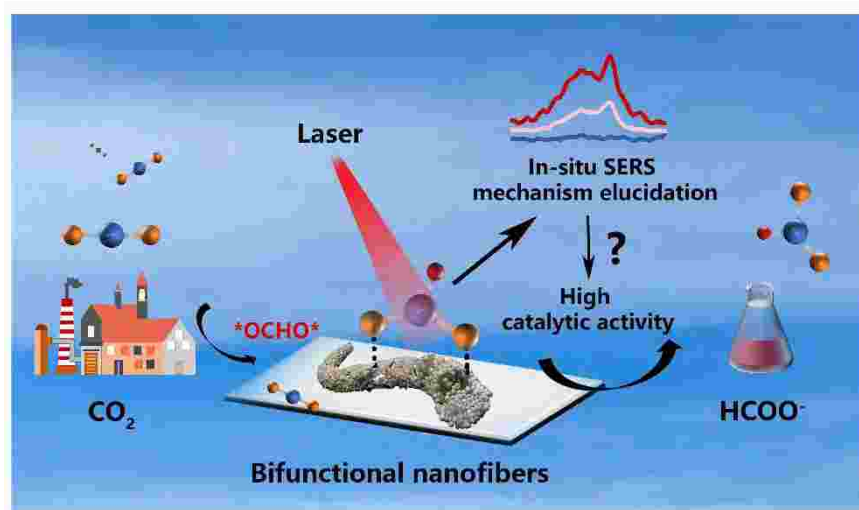


图1: 双功能多孔SnO₂/Ag纳米纤维工作示意图

关键词: 二氧化碳电还原; 原位SERS光谱; 双功能纳米纤维; 机理研究

参考文献:

[1] Chen, J.; Ma, B.; Xie, Z.; Li, W.; Yang, Y.; Mu, M.; Zou, X.; Zhao, B.; Song, W. *Appl. Catal. B-Environ.* 2023, 325, 122350.

气凝胶支撑的单原子纳米酶能够对类氧化物酶催化进行有效的 SERS 监测

刘迪, 姜文姬, 尚莉佳, 王旭, 宋薇*

吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012

*Email: weisong@jlu.edu.cn

摘要: 表面增强拉曼散射 (SERS) 是一种痕量的表征方法, 它能够捕获分子表面的指纹信息, 近年来被广泛应用在催化, 生物, 检测等各个领域。气凝胶其独特的物理化学性质和3D多孔结构特性使其广泛地应用在催化, 传感等领域。单原子催化剂由于其原子和基底之间特殊的限域作用, 使低负载量的原子发挥着巨大的作用以实现高效的原子利用率。本工作利用一步法合成了金属银气凝胶, 负载不同量的硝酸汞实现汞齐的形成以达到增强类氧化物酶性质的作用。在借助SERS作为测试手段来表征表界面的催化过程中, 我们发现了超低含汞量的Hg复合气凝胶具有优秀的催化活性。并且为了证实我们的合理猜想, 我们使用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 和x射线光电子能谱 (XPS) 的进行了原子尺度的表征, 结果证实了单原子纳米酶的存在。同时, 这也是首次实现用 SERS技术成功推测汞单原子纳米酶催化剂的存在。最后, 我们利用DFT进行建模, 针对不同活性氧与Ag@Hg单原子结构模型和Ag气凝胶结构模型相比, Hg单原子的活性位点具有更高的结合氧气的能力, 进一步揭示了单原子纳米酶的反应机理。

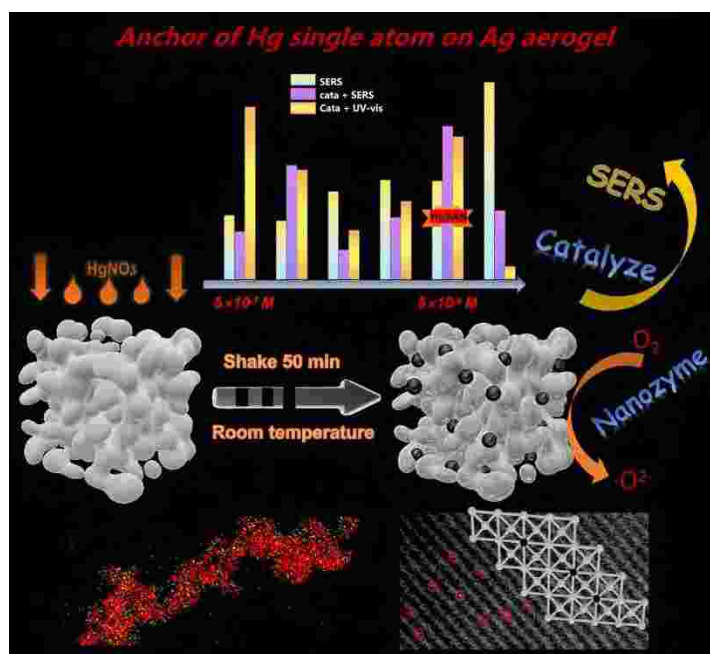


图1: 银汞单原子纳米酶的合成过程以及相应结构表征

关键词: 表面增强拉曼散射; 纳米酶; 气凝胶; 单原子催化剂

参考文献:

- [1] Liu, D.; Gao, H.; Jiang, W.; Yan, S.; Liu, H.; Chen, J.; Wen, S.; Zhang, W.; Wang, X.; Zhao, B.; Song, W. *Anal Chem* **2023**, 95, 4335-4343.

一种纯净 SERS 增强基底的制备及其 SERS 研究

苏崇, 张利胜*

首都师范大学, 物理系, 100048

*Email: lszhang@cnu.edu.cn

表面增强拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 是目前研究分子结构及界面效应灵敏度最高的技术^[1]。通过将被测分子吸附在具有纳米粗糙度的贵金属表面可以实现将分子的拉曼信号增强 $10^5 \sim 10^6$ 倍。通常SERS机制被认为包括由表面等离子体共振产生的物理增强和由电荷转移共振等因素引起的化学增强^[2-3]。关于其增强机制一直是SERS领域极其重要的问题之一。通常的SERS基底会在制备的过程中引入各种杂质。由于SERS的高灵敏度, 杂质可能会对所研究分子的拉曼信号产生影响或干扰, 使SERS理论研究缺乏理论研究的实验模型, 因此制备高纯度的SERS基底很有必要。通常人们制备纯净的SERS基底的方法有: 真空蒸镀, 磁控溅射, 以及分子束外延等, 这些制备方法对实验仪器和实验条件都有很高的要求, 需要寻找一种, 实验方法简便的纯净SERS增强基底的制备方法。

我们采用脉冲激光烧蚀的方法, 在去离子水中烧蚀银表面, 获得了具有高纯度的、具有纳米粗糙度SERS增强基底。如图1 (a) 所示, 通过激光烧蚀在银表面形成了较为均匀的纳米粗糙度分布。仔细观察其表面结构, 发现其表面为类似“月球陨坑”的结构, 可以看出是经过激光高温融化和凝固后形成的结构。这一现象也证明激光烧蚀的过程是由激光光斑引起微区高温, 使银熔化的过程。在制得粗糙银表面的同时, 被激光烧蚀熔化的银进入水中还形成了纯净的银胶体系。图1 (c) 是在其表面上的SERS光谱, 与图1 (b) 在硅片上的拉曼信号比较可以看出强度明显增强, 表明我们制备出的银表面是高效的、纯净的SERS基底。

上述研究表面, 激光烧蚀的方法是制备纯净的SERS基底的有效方法。不但可以制备出纯净的粗糙银表面, 还可以制备出纯净的银纳米颗粒, 这些银纳米颗粒均呈球形, 这就为SERS机制的理论计算提供了纯净的物理模型。在此基础上我们将开展更为系统的研究工作。

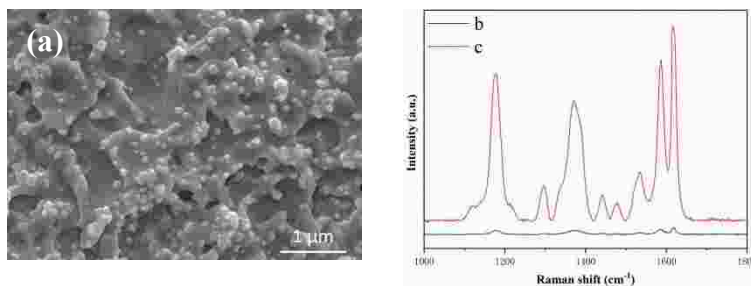


图1: (a) 激光烧蚀银片的SEM图片, (b) 硅片上的拉曼光谱, (c) 激光烧蚀银片上的拉曼光谱。

关键词: 表面增强拉曼散射; 纯净增强基底; 脉冲激光烧蚀

参考文献:

- [1] Langer, J.; Jimenez de Aberasturi, D.; Aizpurua, J.; et al. *ACS Nano* **2020**, *14*, 28.
- [2] Ding, S.-Y.; You, E.-M.; Tian, Z.-Q.; Moskovits, M. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4042.
- [3] Wu, D.-Y.; Liu, X.-M.; Duan, S.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4195.

A recyclable graphene/Ag/TiO₂ SERS substrate for the detection of dye molecules

邓文龙¹, 王泽洲², 牛跃³, 梅林玉^{1,*}

¹ 中北大学, 山西省太原市尖草坪区学院路 3 号, 030051

² 中北大学, 山西省太原市尖草坪区学院路 3 号, 030051

*Email: mly81@163.com

Abstract:

Self-cleaning substrates excel in terms of economy and environmental friendliness. We have obtained Ag/TiO₂ films by chemical vapor deposition (CVD) of graphene on fabricated Ag/TiO₂ films by magnetron sputtering. Using the passivation of graphene, the SERS functionality of Ag and the photocatalytic activity of TiO₂, recoverable surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates with high sensitivity, stability and reproducibility have been developed. The passivation and physical preparation of graphene resulted in substrates with excellent reproducibility (SOD <9%) and stability (substrates maintained good SERS activity after 30 days of exposure to air). The substrate sputtered with TiO₂ relies on excellent photocatalytic properties to eliminate the Raman signal of methylene blue (MB) (SERS properties were retained after five repetitions). Using rhodamine 6G as a probe for detection, the detection limit of R6G for graphene/Ag/TiO₂ nanocomposites could be reduced to 10⁻¹¹ M with an enhancement factor of 3.75 × 10⁶. Furthermore, the Raman intensity showed a good linear relationship with the R6G concentration (R² = 0.98), which is of great help for the estimation of molecular concentrations in practical assays. The graphene/Ag/TiO₂ nanocomposite substrate promises to be a novel reusable analytical tool.

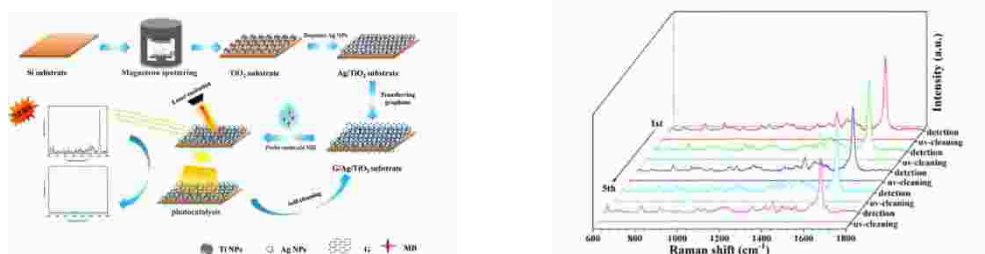


Fig. 1: Schematic diagram of graphene/Ag/TiO₂ substrate preparation process and performance test (left), schematic diagram of self-cleaning performance test of the substrate (right).

Keywords: graphene; Ag/TiO₂; recyclable

参考文献:

- [1] S. Cortijo-Campos, R. Ramí rez-Jime' nez and A. D. Andre' s, Nanomaterials, 2021, 11, 644.
- [2] J. Yang, G. Song, L. Zhou, X. Y. Wang, L. J. You and J. M. Li, Appl. Surf. Sci., 2021, 539, 147744.

不同直径银纳米环的制备及作为 SERS 基底的应用

张文峥¹, 张利胜^{1,*}¹首都师范大学物理系, 100037

*Email: lszhang@cnu.edu.cn

表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 是指当分子吸附在一些贵金属表面时, 吸附分子的拉曼信号会大幅度的增强^[1]。SERS是具有高检测灵敏度的技术, 被广泛应用于微量分析^[2]等方面。随着SERS应用范围的拓展, 需要制备具有更多功能结构、更为独特和复杂的SERS增强基底, 例如准二维的银纳米环。银纳米环具有独特的等离子体聚焦效应^[3]等特点。银纳米环作为SERS基底会表现出更丰富的SERS特性, 因此对准二维的封闭的银纳米环作为SERS基底的研究具有重要意义。

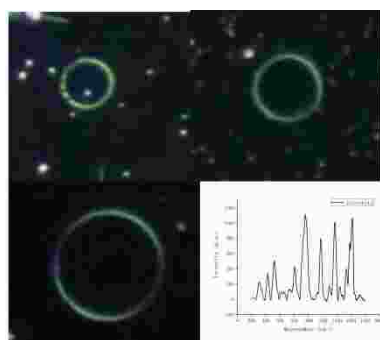


图1: 不同直径的银纳米环及其SERS光谱图。环直径大约为 (a) 9 μm , (b) 12 μm , (c) 21 μm , (d) 环直径为 21 μm 的银纳米环的SERS光谱图

在本研究中, 我们通过改进制备方法, 制备出了具有不同直径的银纳米环。如图1a、b和c是我们所制备的不同直径的银纳米环, 所制备的银纳米环的直径从 9 到 21 μm , 银纳米环均呈现曲率均匀的正圆环形状, 环线为纳米尺度, 线表面光滑, 显示出所制备银纳米环的高质量。不同直径银纳米环的制备方法的探索为将银纳米环作为基本构件组成微纳器件打下了基础和创造了条件。进一步, 我们以不同直径的银纳米环作为增强基底获得了吸附分子的SERS光谱 (如图1d)。从SERS光谱图上可以看出, 与分子的普通拉曼光谱比较, 吸附分子的SERS信号获得了大幅度的增强, 表明闭合的银纳米环是一种高效的SERS增强基底。分析表明吸附分子的SERS信号主要来源于银纳米环的表面等离子体的共振增强。在此基础上, 我们还进一步详细研究了银纳米环线上不同位置及纳米环内部和外部不同区域中的表面等离子体场分布, 并研究了上述区域中分子增强的拉曼信号特点, 并将对此做进一步全面总结。

关键词: 不同直径的银纳米环; SERS基底; 准二维封闭结构

参考文献:

- [1]Wang X.; Huang S C.; Hu S.; *Nat. Rev. Phys.* **2020**, 2, 253.
- [2]Strehle K R.; Cialla D.; Rösch P. *Anal. Chem.* **2007**, 79 1542.
- [3]Zhou L.; Fu X F.; Yu L. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 153102.

黑磷晶体量子点的 SERS 光谱研究

王俊丹¹, 张利胜*

首都师范大学 物理系, 100048

*2220602022@cnu.edu.cn

二维范德瓦尔斯晶体材料虽然具有诸多优异性质, 但发光优势不足^[1,2]。通过将其缩小至纳米尺度形成二维范德瓦尔斯晶体量子点, 可有效增大其带隙(量子效应)^[2]。另一方面通过与供电子基团的结合钝化, 可大大增加参与辐射跃迁的电子数量, 大幅提高发光效率。这类量子点作为应用所急需的在蓝紫光区域内波长可连续调谐的新型半导体发光材料, 具有巨大的应用潜力^[1,3]。然而由于量子点的纳米尺度, 使边缘和缺陷结构较为复杂, 而辐射电子能级又与这些结构密切相关, 导致发光电子能级结构复杂。迄今其详细的发光机制尚不明确, 目前主要是通过其发光谱来推测其复杂的能级结构^[1,2]。由于发光谱信息极少, 仅通过发光谱来研究其复杂的发光机制是远远不够的, 所以需要探索新的研究方法。

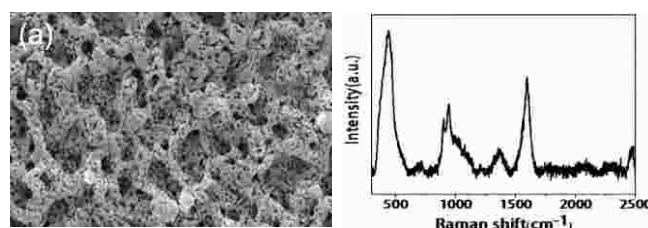


图 1: (a) 粗糙 Ag 表面的 SEM 图 (-0.35 V-0.45 V, 0.001 V/s); (b) BPQDs 的 SERS 光谱

要研究量子点的能级结构, 最根本的是要研究其微观精细结构。由于量子点的普通拉曼信号很弱, 因此我们采用表面增强拉曼光谱(SERS)来研究量子点的微结构。首先通过优化氧化还原条件, 制备出了具有高效增强的纳米粗糙银表面(图 1a), 并在其上获得了黑磷量子点(BPQDs)的 SERS 光谱(图 1b)。与其微弱的普通拉曼光谱比较, SERS 光谱呈现了更多新的表征 BPQDs 微结构的拉曼振动峰。通过解析, 我们获得了有关 BPQDs 量子点微结构, 特别是边缘和缺陷结构的更为丰富的信息, 并由此证明了多重表面态的存在, 丰富了对量子点发光能级结构的认识。通过 SERS 研究 BPQDs 的微结构, 也为研究其它二维范德瓦尔斯晶体量子点的微结构发光机制提供了新的途径。对于更完整和全面的认识这类量子点的光致发光机制具有重要意义。

关键词: SERS; BPQDs; 微结构; 能级结构

参考文献:

- [1] Wang, Kis, A., Kalantar-Zadeh, K. *et al. Nature Nanotech* 7, 699–712 (2012).
- [2] Huang, H., Xiao, Q. *et al. npj 2D Mater Appl* 1, 20 (2017).
- [3] Xingqun Zhu., *et al. Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 511, 2018.

基于银纳米胶体梯度分层界面效应的单分子 SERS 研究

方吉祥*, 李铃薇, 张瑞元, 郭雨, 尤红军

西安交通大学, 生命学院, 西安 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn

在基于胶体聚集的表面增强拉曼光谱(SERS)检测过程中, 通常采用 Au 或 Ag 胶体纳米颗粒和卤化物离子等电解质, 通过卤素离子替换纳米颗粒表面的稳定剂, 破坏颗粒表面电荷的稳定性, 诱导纳米颗粒的聚集, 从而利用纳米颗粒的热点效应来提高 SERS 检测的灵敏度。由于胶体聚集速度非常快, 目标分子, 特别是散射截面小或与金属表面亲和力较弱的分子没有足够的时间吸附在纳米颗粒表面。因此, 这种情况下 SERS 检测会表现出较低的灵敏度。1997 年, 在单分子 SERS 实验中, 实际上已经发现卤素离子的加入对银纳米颗粒具有活化作用, 从而增强了 SERS 活性^[1-2]。然而, 迄今为止, 即使在已成熟商用化的 SERS 检测方法中, 电解质对胶体体系聚集状态的精确控制及其对 SERS 性能的影响仍然缺乏深入了解, 卤素离子活化作用的本质及具体益处仍然不清楚。

本研究提出了一种电解质梯度模型体系^[3], 在胶体溶液中加入少量电解质, 避免溶液摇晃使电解质自由扩散, 可以在溶液中形成梯度分布的电解质浓度。银纳米颗粒在不同浓度电解质作用下获得不同的聚集状态, 并由于银颗粒聚集结构的差异, 在溶液中形成了明显的分层界面。对分层溶液中电解质浓度分布、银颗粒聚集状态和表面状态进行表征表明, 界面处的 Ag 纳米粒子具有临界的聚集及活化状态, 从而在该界面区域产生接近单分子检测能力的 SERS 信号。本研究通过电解质梯度模型, 利用形成的梯度分层界面, 充分讨论了银纳米粒子的聚集和活化作用对 SERS 性能的影响, 并为单分子 SERS 机理提供了新的见解。通过这种独特的梯度界面策略, 实现了对多种分子的超高灵敏度单分子能力检测。该策略可获得 10^{-15} M CV 分子的超低检出限, 且信号稳定可重复。这种基于银胶体的分层界面 SERS 平台可以为各种分析物的超痕量检测提供巨大的应用前景。

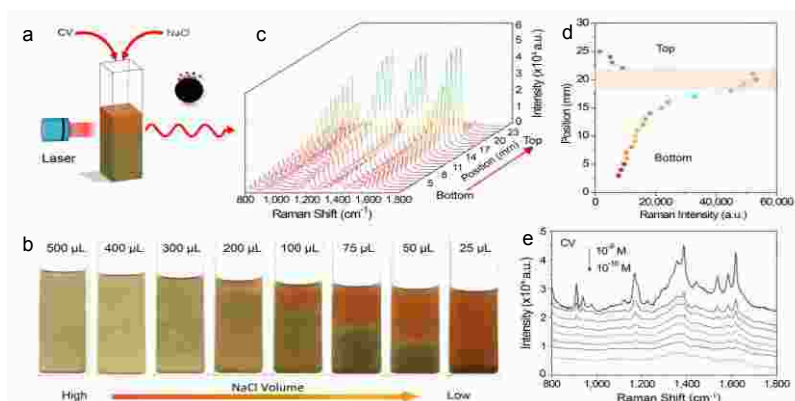


图1: (a) 银胶体分层界面处SERS检测示意图, (b) 不同体积NaCl对银胶体聚集的影响, (c) CV分子在分层溶液中不同位置的SERS光谱, (d) CV分子在分层溶液中不同位置的SERS特征峰强度 (e) CV分子检测限

关键词: 单分子SERS; 胶体聚集; 电解质

参考文献:

- [1] Kneipp, K.; Yang, W.; Kneipp, H.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
- [2] Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102-1106.
- [3] L. W. Li, J. X. Fang, et al. *Nature Communications*, submitted

基于表面改性的 SERS 活性衬底用于无标记法识别外泌体

张瑞元, 郭雨, 方吉祥*

西安交通大学, 生命学院, 西安 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn

外泌体是一种直径约在 30-100nm, 由细胞分泌的具有双层脂质膜结构的纳米级小囊泡^[1], 被认为极有可能是机体细胞间互相交流通讯的重要“信使”^[2], 可以作为疾病标志物, 在疾病“液体活检”方面具有巨大的前景。因此, 外泌体检测技术的准确可靠性是发挥其应用潜力的必要条件。然而, 在传统的检测方法中, 普遍存在检测灵敏度低、特异性不强, 操作繁琐, 耗时长, 成本高等缺点^[3]。近年来, 越来越多的表面增强拉曼光谱(SERS)技术应用到生物样品的测试, 一方面, SERS 具有很窄的峰宽, 不会发生光降解或者漂白, 在水中干扰小等优点; 另一方面, SERS 技术还具有检测时间短, 现场实时检测, 所需样品少、无需标定、非破坏性、操作简单等优势。因此, SERS 技术在外泌体检测具有重要应用前景。

本策略采用无标记的 SERS 方法对外泌体进行分析, 通过使用柠檬酸钠还原的粒径为 50 nm 的 Au NPs(cit-Au NPs)作为 SERS 活性衬底。如图 a 所示, 将外泌体与 Cit-Au NPs 共同孵育后, 滴在干净的铝箔上, 使用便携式拉曼光谱仪检测。由于 SERS 的信号强度随着距离的增加呈指数衰减, 考虑到外膜脂质双层膜的厚度, 得知所获得的外泌体的 SERS 信号可能来源于外膜(各种氨基酸、脂质和核酸)。如图 b 所示, 293 细胞来源的外泌体的 SERS 谱图在 600-1800 cm^{-1} 范围内出现许多尖峰。通过比较 cit-Au NPs 自身的特征峰以及 293 细胞来源的外泌体的 SERS 谱图, 标记出外泌体的典型光谱, 如 716、1760、1200-1400、1584 cm^{-1} 附近均有显著的拉曼峰。该方法检测外泌体的检测限是 10^6 particles/mL。

除此之外, 由于外泌体的表面呈现明显的电负性, cit-Au NPs 表面的柠檬酸根也呈现负电性阻碍了外泌体的靠近, 导致外泌体检测灵敏度较低。进一步开发通过使用带正电性的巯基乙胺作为 Au NPs 的表面替换配体(cysteamine-Au NPs), 巯基乙胺分子中的阳离子基团(氨基)通过静电吸附作用捕获溶液中的外泌体, 有效的提高检测的灵敏度。但是, 作为表面配体的巯基乙胺分子也具有较宽的拉曼光谱峰, 极大的限制了 SERS 光谱的准确性, 增加了外泌体光谱指纹分析的复杂性。通过比较 cysteamine-Au NPs 自身的特征峰、以及使用 cysteamine-Au NPs 检测外泌体的 SERS 谱图, 标记出该方法检测外泌体的典型光谱, 该方法检测外泌体的检测限是 10^3 particles/mL。

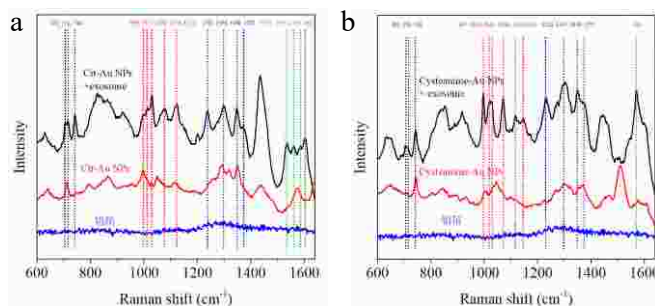


图: (a) Cit-AuNPs作为SERS基底检测外泌体的光谱图, (b) cysteamine -AuNPs作为SERS基底检测外泌体的光谱图

关键词: 外泌体; SERS; 无标记法

参考文献:

- [1] Pegtel, D. M., Gould, S. J. *Annu. Rev. Biochem.* **2019**, 88(1):487-514.
- [2] Chen, G., Huang, A. C., Zhang, W., et al., *Nature*, **2018**, 560, 382.
- [3] Yang, Xi. X., Sun, C., Wang, L., Guo, X. L. *J. Con. Rel.* **2019**, 318, 119-129.

基于外泌体的浓缩富集型表面增强拉曼光谱 (SERS) 检测

郭雨, 张瑞元, 方吉祥*

西安交通大学, 生命学院, 西安 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn

外泌体在细胞信号传递和细胞间通信中起着重要作用, 已被认为是各种疾病的早期检测和监测的候选生物标志物。目前对外泌体检测的常用方法主要依赖于分析特定的蛋白质或核酸等生物标志物, 通常需要相对大容量的高浓度样品, 并且需要借助针对外泌体的选择性抗体或标签, 但抗体或者标签的使用会遗漏一些尚未被识别的重要生物标志物。表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱可以分析整个外泌体系统, 提供系统的“指纹”光谱, 同时结合多变量分析, 对不同生物来源的外泌体进行识别。由于外泌体本身尺寸与荷载负电等属性, 外泌体与 SERS 等离子激元结构较难直接聚集, 导致基于外泌体的无标签 SERS 检测并未实现较高灵敏度地检出, 因此开发外泌体与 SERS 等离子激元结构富集的检测方法具有重要意义。本文利用激光将贵金属纳米颗粒与外泌体共同诱导聚集在一起 (图 1), 直接原位提供外泌体的多组分光谱信息。为了证明贵金属纳米颗粒与外泌体共同聚集在一起, 利用亲脂性染料 PHK67 将外泌体染色标记后, 对富集后的颗粒进行荧光测试, 在外泌体浓度为 10^2 particles/ μ L 时依然可依检测到荧光亮斑 (图 2)。利用此方法, 在 6-7 分钟之内即可完成富集过程, 对 293 正常细胞悬浮液提取外泌体和对肿瘤患者血清来源外泌体的检测限可达 10^3 particles/ μ L (图 3)。此方法为探索外泌体的实际应用价值提供了技术基础。

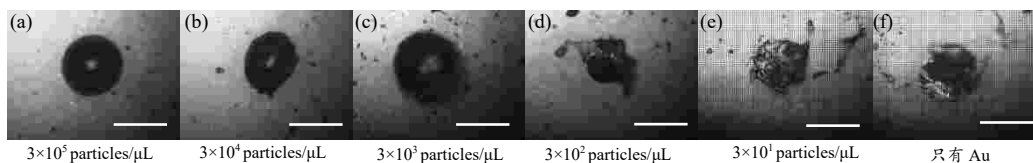


图 1: (a-f) 贵金属纳米颗粒与不同浓度外泌体浓缩富集后的明场图片。图中标尺为 500 μ m。

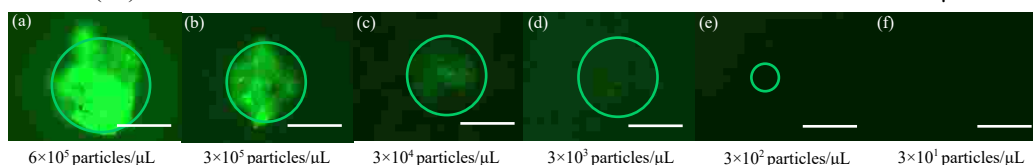


图 2: (a-f) 贵金属纳米颗粒与不同浓度外泌体浓缩富集后的荧光图片。图中标尺为 500 μ m。

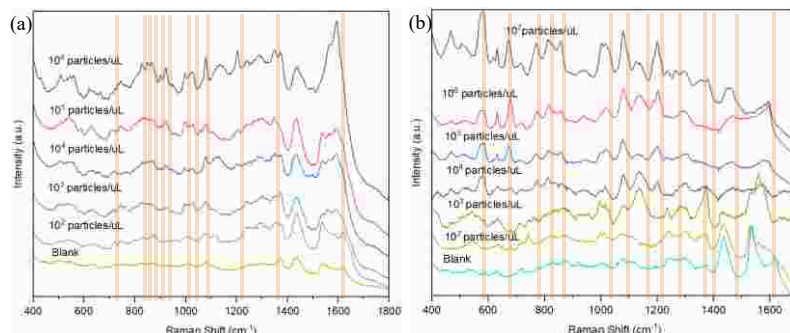


图 2: 基于此富集方法对 293 正常细胞悬浮液提取外泌体 (a) 和肿瘤患者血清来源外泌体 (b) 的 SERS 检测光谱。

关键词: 外泌体; SERS; 无标记; 浓缩富集

银纳米线有序自组装膜在呼出气溶胶检测中的应用

史亚飞¹, 方吉祥^{1,*}¹ 西安交通大学, 生命科学与技术学院, 陕西西安, 710049

*Email: jxfang@mail.xjtu.edu.cn

摘要:

出气体会包含大量气溶胶, 而多种病原体微生物会附着其中, 呼出气溶胶中病菌的检测能够反映人体的健康状况, 可用于早期疾病诊断。然而, 传统的病原体检测方法, 如聚合酶链式反应 (PCR) 等, 由于样品制备过程复杂, 操作耗时, 难以实现方便快速的检测。在这项工作中, 我们报道了一种快速、低成本、可大规模制备的银纳米线 (Ag NWs) 空气-水界面自组装工艺。制备的Ag NWs阵列有序度高, 可直接负载于柔性滤膜 (Ag NWs@ filter) 等多种类型的基底。借助Ag NWs@ filter基底, 我们实现了气溶胶中的病原体的有效捕获以及预浓缩, 捕获效率大于87%。另外由于Ag-NWs自组装过程中未引入其他有机相, 制备的有序Ag NWs阵列作为SERS基底信号灵敏度高以及信号一致性优异, 以大肠杆菌为模型病原体, Ag NWs@ filter基底实现了低至 3×10^3 CFU/mL大肠杆菌的无标记原位检测。Ag NWs@ filter提供了一个用于呼吸气溶胶中的各种生物标志物检测的平台, 可构建穿戴性器件实现疾病的快速诊断。

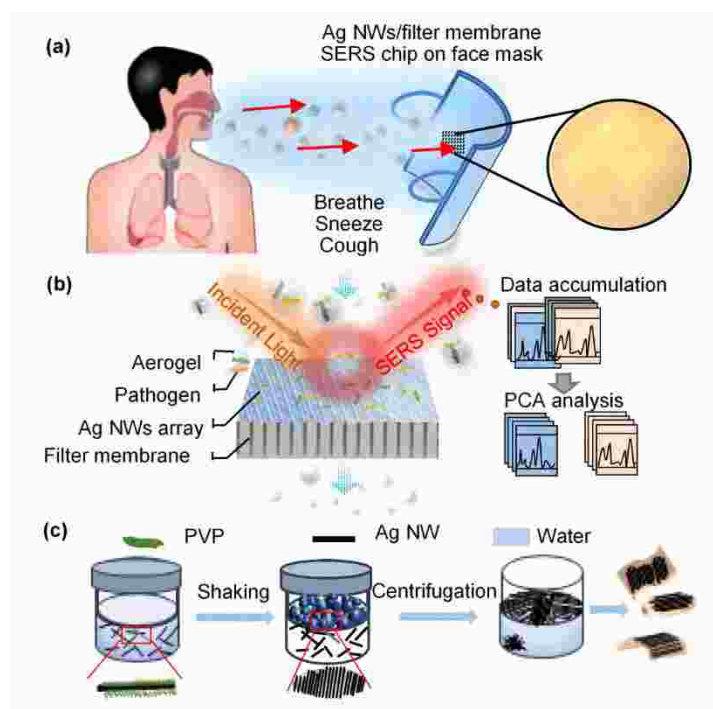


图1: (a) SERS芯片可构建穿戴型器件对于呼出的气溶胶收集策略示意图 (b) 气溶胶中的病原体捕获富集与直接原位SERS检测 (c) Ag-NWs在空气/水界面上的自组装过程示意图。

关键词: 界面自组装; 银纳米线; 表面增强拉曼光谱; 病原体; 呼出气溶胶检测

基于 SERS 的生物传感器用于检测 f-PSA%

赵俊琪¹, 马昊¹, 刘亚文¹, 韩晓霞¹, 刘锐^{2,*}, 何成彦², 赵冰^{1,*}¹ 吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012² 吉林大学中日联谊医院, 吉林 长春 130033

*Email: liur@jlu.edu.cn, zhaob@mail.jlu.edu.cn

摘要 在诊断前列腺癌并将它与其他前列腺疾病区分时, 游离前列腺特异性抗原(f-PSA)浓度与总前列腺特异性抗原(t-PSA)浓度之比(f-PSA%)比单独的t-PSA浓度更准确。基于表面增强拉曼散射(SERS)频移的免疫测定已被证明适用于检测大生物分子, 且具有高重复性。沿着类似的思路, 我们开发了一种基于SERS的生物传感器, 可同时检测t-PSA和f-PSA。首先, 免疫捕获基底上的4-巯基苯甲酸(MBA)通过羧基与t-PSA抗体偶联, t-PSA的结合诱导了MBA的拉曼频移。其次, 附着有f-PSA抗体的免疫胶体金能够选择性地捕获固定在MBA修饰的SERS底物上的f-PSA, 可以根据免疫胶体金上5,5'-二硫代双(琥珀酰亚氨基-2-硝基苯甲酸)(DSNB)的SERS强度对f-PSA进行定量。结果表明, f-PSA和t-PSA分别在0.1–20 ng/mL和1–200 ng/mL的浓度范围内具有良好的线性响应。该生物传感器将拉曼频移和强度检测相结合, 使f-PSA%检测的传统程序大大简化, 而且该生物传感器具有高度可重复和准确性, 在诊断前列腺癌方面具有巨大潜力。

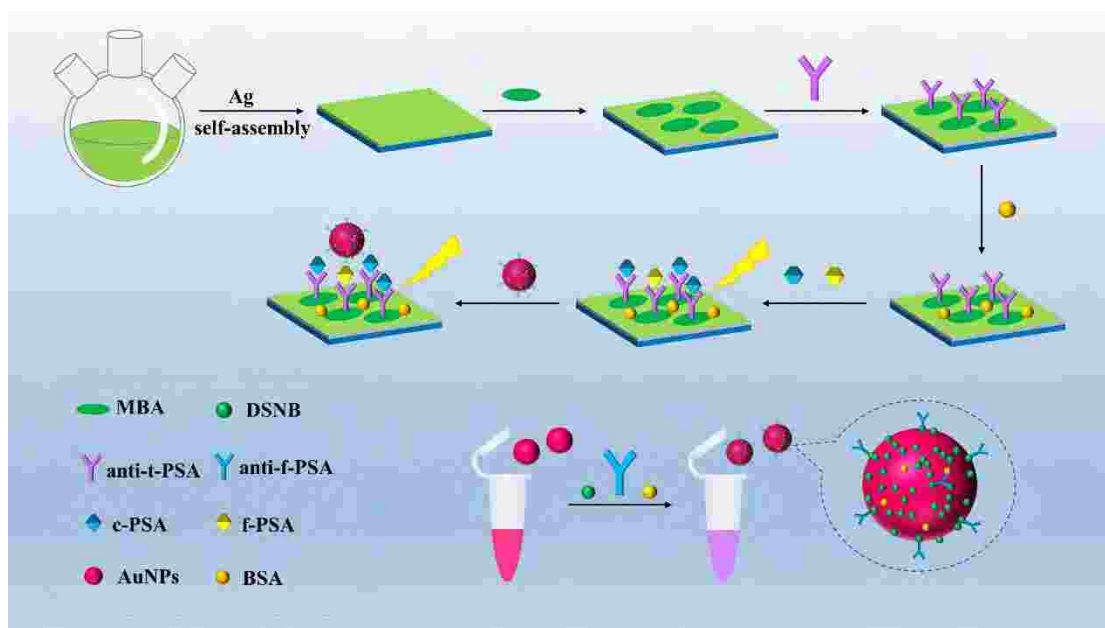


图1: 基于SERS 的生物传感器检测f-PSA%的检测机制

关键词: 表面增强拉曼光谱; 拉曼频移; 前列腺特异性抗原; 游离前列腺特异性抗原**参考文献:**

- [1] Ma, H.; Sun, X.; Chen, L.; Cheng, W. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 8877.
- [2] Cheng, Z.; Choi, N.; Wang, R.; Lee, S. *ACS Nano.* **2017**, *11*, 4926.
- [3] Zhu, A.; Zhao, X.; Cheng, M.; Chen, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11*, 44617.

基于 SERS 的 1 型糖尿病标志物检测分析

王继红, 韩晓霞, 赵冰*

吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春, 130012

*Email: zhaob@jlu.edu.cn

谷氨酸脱羧酶抗体 (GADA) 是 1 型糖尿病中常见的疾病标志物之一, 对 GADA 的准确定量分析有助于糖尿病的早期筛查、分型诊断和针对性治疗。^[1]近年来, 基于表面增强拉曼光谱 (SERS) 检测技术的不断发展, 使其在生物分子检测领域得到了广泛的应用。我们制备出了一种基于 SERS 的 GADA 免疫芯片, 制作过程如图 1 所示。在免疫芯片中, 银纳米粒子 (Ag NPs) 先通过静电吸附作用均匀地自组装到硅片上, 对巯基苯甲酸 (MBA) 再与 Ag NPs 形成 Ag-S 键自组装到基底上; 随后 GADA 的抗原谷氨酸脱羧酶 (GAD) 的某个氨基与 MBA 活化后的羧基发生酯化反应, 成功地将 GAD 键合到基底上; 用牛血清白蛋白 (BSA) 封闭后, GAD 的特异性识别作用将 GADA 捕获。GADA 连接到 GADA 免疫芯片后, MBA 分子的极化率会发生变化, 导致 MBA 分子的特征峰发生位移变化。^[2]通过分析 SERS 谱图中的特征峰位移, 我们实现了对 GADA 的间接检测。利用实际样品验证了其可行性, 证明该方法在临床应用上具有一定的潜在价值, 有助于实现 1 型糖尿病的早期诊断和治疗。

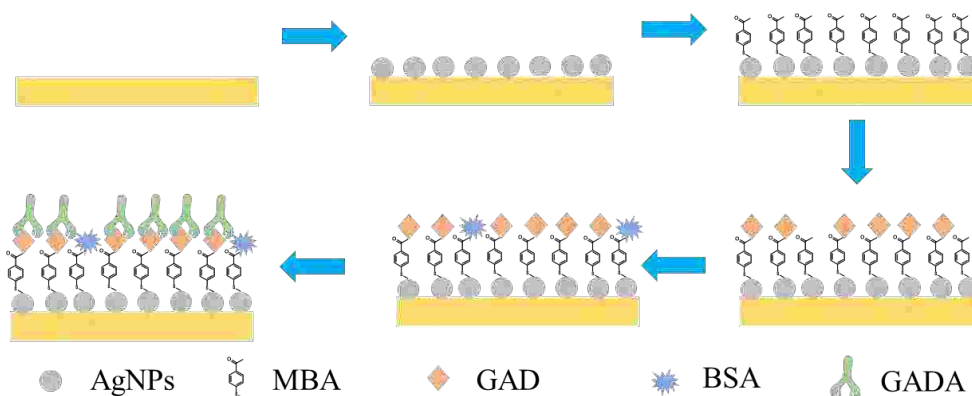


Figure 1: The schematic diagram of preparation of GADA immunochip based on SERS.

关键词: SERS; 1型糖尿病; 免疫芯片; 谷氨酸脱羧酶抗体

参考文献:

- [1] Premaratne, G.; Niroula, J.; Patel, M. K.; Zhong, W.; Suib, S. L.; Kalkan, A. K.; Krishnan, S., *Anal Chem* **2018**, 90, 12456-12463.
- [2] Ma, H.; Sun, X.; Chen, L.; Cheng, W.; Han, X. X.; Zhao, B.; He, C., *Anal Chem* **2017**, 89, 8877-8883.

锌掺杂改善二氧化钛纳米膜的表面增强拉曼散射特性

孟真, 左正亮, 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: zhaob@jlu.edu.cn

本实验通过掺杂不同含量的Zn, 改变了溶胶-水热法制备的TiO₂纳米膜的SERS性能。通过XRD、SEM、以及UV-vis-NIR吸收光谱等实验对基底进行表征, 并系统研究了不同浓度比的Zn掺杂对TiO₂形貌结构、SERS性能的影响。与吸附在未掺杂的TiO₂上的4-MBA的天然增强相比, 吸附在Zn掺杂的TiO₂上的4-MBA的SERS表现出更高的强度。这表明Zn掺杂可以增强TiO₂膜对表面吸附分子的SERS效应。由图可以发现, 4-MBA的SERS信号随着Zn含量的增加而显著增加, 当Zn含量为15 %时, 实现了对4-MBA的最优化SERS响应。实验结果表明, 适量的Zn掺杂可以通过丰富TiO₂的表面缺陷态, 提高TiO₂基底的SERS性能。

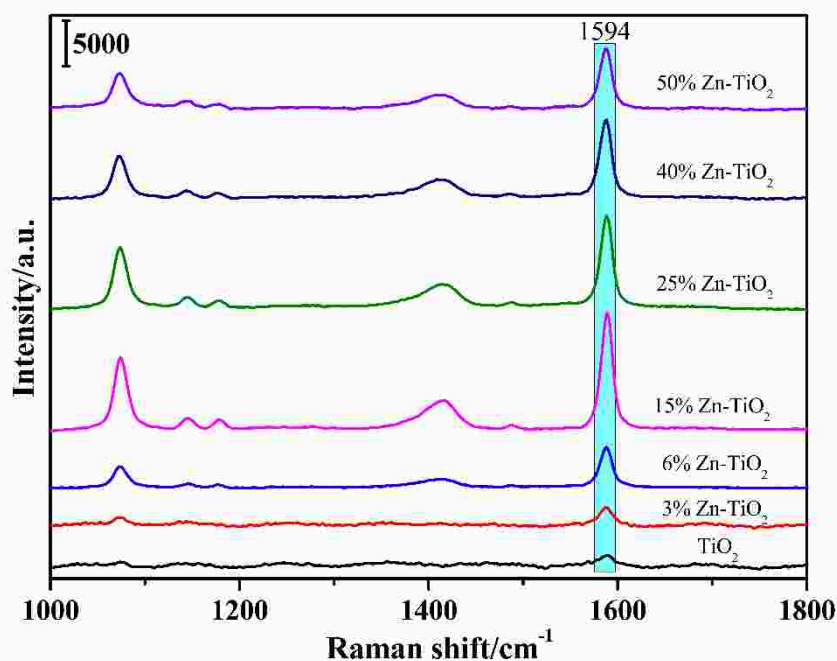


图1: 不同浓度比的Zn掺杂对4-MBA的SERS响应

关键词: SERS; Zn-TiO₂; 4-MBA

参考文献:

[1] Yang, L.B.; Zhang, Y.; Ruan, W.D.; Zhao, B. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 721-726.

基于无标签 SERS 的精准泛癌普筛及早筛技术研究

董仕练¹, 黄超宁², 肖湘衡^{1,*}

¹ 武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉, 430072

*Email: shiliandong@whu.edu.cn, hcnhcn@whu.edu.cn, xxh@whu.edu.cn

癌症液体活检作为一种能从体液中获取疾病分子信息的非侵入性检测技术已被广泛推广到各类疾病分析领域, 但如ELISA、质谱组学、PCR等液体活检技术均依赖生物特异性修饰步骤, 导致其成本高昂、耗时、难以真正应用到全民癌症普筛。近年来表面增强拉曼散射 (SERS) 凭借其高灵敏度已在癌症相关交叉领域崭露头角, 其中标签SERS虽有高精度但也需依赖生物特异性修饰, 无标签SERS虽成本低廉但难以规避体液微环境扰动问题, 寻找兼顾高精度和低成本的SERS技术是促进其推广到临床医学的研究难点和热点。报告人在之前工作中已经成功借助SERS技术对癌症标志物-外泌体^[1]、肿瘤免疫通路PD-L1^[2]的进行有效分析, 并实现了多种癌症、癌前疾病的精准识别。在近期工作中, 针对适用于全名癌症筛查的海量血清SERS光谱分析瓶颈, 提出以低廉银纳米线为SERS探针的无标签、液相光学检测体系, 借助协方差矩阵、支持向量机等机器学习方法分析数据, 最终仅需15 μ l血清样本可实现对中国致死率排名前五的泛癌 (382例正常人、1582例病人) 精准普适性筛查 (95.81 %准确率、95.40 %灵敏度、95.87 %特异度), 甚至I/II期癌症与癌前疾病的有效早期筛查 (88.39 %准确率), 耗时仅需15 min/例, 可用于成本低廉、快且准的全民癌症筛查。更重要的, 不同于已知的蛋白质、DNA等癌症标志物, 降维所得的拉曼特征维度与癌症密切相关, 且属于更为微观的分子键能层面, 这使其有望作为一种涵盖已知癌症大分子标志物、甚至是预测未来潜在癌症标志物的光谱组学数据库来源。

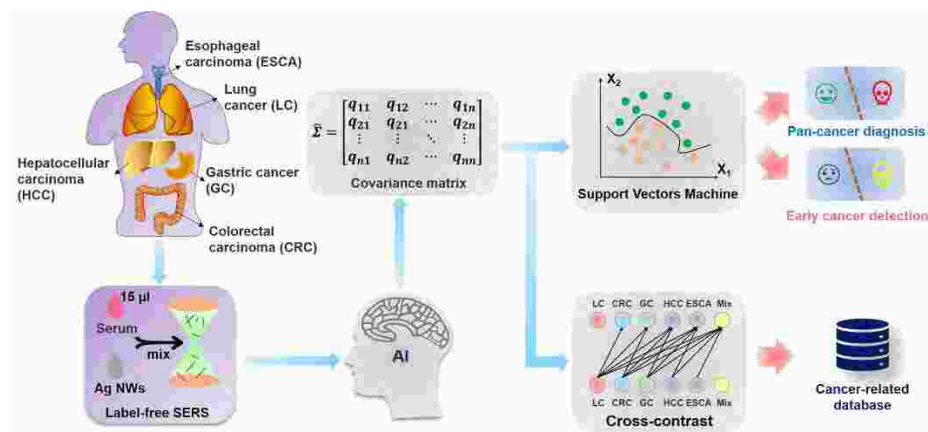


图1: 无标签SERS-AI血清分析策略示意图, 可实现中国致死率排名前五的泛癌普适性精准筛查、早期癌症检测、分子键能层面的癌症标志物数据库建立

关键词: SERS; 机器学习; 泛癌普筛; 泛癌早筛; 癌症标志物数据库

参考文献:

- [1] Dong, S.; Wang, Y.; Liu, Z.; Zhang, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 5136-5146.
- [2] Zhang, C.; Yi, K.; Zhang, W.; Huang, C. *Adv. Sens. Res.* **2022**, *20*, 2200043.

热释电调控表面增强拉曼散射研究

邵明瑞¹, 张超¹, 满宝元^{1,*}, 李振^{1,*}¹材料与清洁能源研究院, 物理与电子科学学院, 山东师范大学, 济南, 250014*Email: byman@sdu.edu.cn; lizhen19910528@163.com

表面增强拉曼散射 (SERS) 的电调控是一种提高基底检测灵敏度的有效策略。近年来, 通过将自发电材料 (例如压电、摩擦电、热释电等) 与等离激元活性纳米材料集成在一起, 研究人员已经开发了多种电调控SERS基底^{[1][2]}。利用按压、摩擦、光照等方式, 自发电材料产生的电势会作用于等离激元纳米颗粒上, 从而进一步改善其初始SERS活性, 使得位于“热点”区域内的探针分子的信号强度提高十倍左右。然而, 目前的研究仍存在一定的不足: (1) 探针分子的增强倍数有待提高; (2) 按压、摩擦等操作方法容易干扰拉曼信号的采集; (3) 电调控SERS的内在机制有待进一步研究。在这里, 我们设计了一种简易制备且具有高灵敏度的热释电辅助增强SERS基底。通过将等离激元银纳米颗粒与热释电铌镁酸铅-钛酸铅 (PMN-PT) 复合, 在变温的条件下罗丹明6G、龙胆紫、苋菜红、甲基橙活性分子以及腺苷等生物分子的SERS信号得到显著的提高^[3]。在这一过程中, 热能与电能的转换避免了明显的机械运动, 保证了信号采集的可靠性。详细的对照实验、有限元电磁模拟以及密度泛函理论计算表明电荷转移诱导的化学机制在整体的信号增强中起到主导作用。这一工作进一步拓展了电调控表面增强拉曼散射的研究范围, 提高了电调控SERS基底的灵敏度, 并加深了对其内在机制的理解。

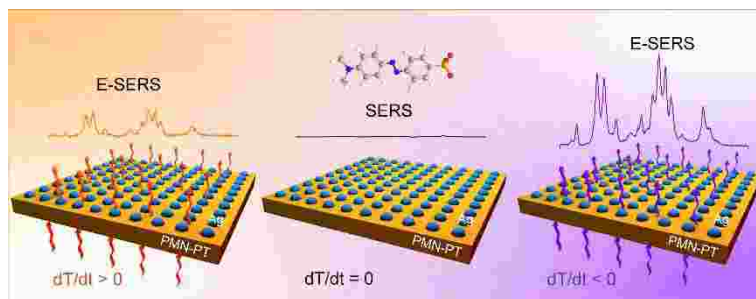


图1: 热释电调控表面增强拉曼散射示意图

关键词: 热释电; 表面增强拉曼散射; 电调控; 电荷转移

参考文献:

- [1] Tan, J.; Du, B.; Ji, C.; Shao, M.; Zhao, X.; Yu, J.; Xu, S.; Man, B.; Zhang, C.; Li, Z. *ACS Photonics* 2022.
- [2] Du, B.; Tan, J.; Ji, C.; Shao, M.; Zhao, X.; Yu, J.; Zhang, C.; Chen, C.; Pan, H.; Man, B.; Li, Z. *Nano Research*. 2022.
- [3] Shao, M.; Liu, D.; Lu, J.; Zhao, X.; Yu, J.; Zhang, C.; Man, B.; Pan, H.; Li, Z. *Nanoscale Horizons*. 2023.

基于“伪内标”的 SERS 强度校准与定量分析

张萌¹, 杨龙坤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

表面增强拉曼散射(SERS)具有高分子灵敏度和特异性, 是一种强大的无损分析工具。然而, SERS校准曲线的易变性对定量分析造成了巨大挑战。一种可能的解决方案是引入内标或外标来校准SERS强度的波动。但这些方法存在参考物与分析物对“热点”的竞争吸附、检测范围受限以及制备过程复杂等问题。因此, 迫切需要开发一种新的校准方法来检测分析物浓度。

本文提出了一种全新的用于SERS定量检测的“伪内标”强度校准方法。首先, 我们使用Langmuir-Blodgett技术制备了单层银薄膜基底。接下来, 我们测量了浓度范围在 1×10^{-7} M至 3×10^{-12} M的Rhodamine 6G(R6G)分子, 并得到了SERS强度与R6G浓度之间的关系, 如图1(a)中的Batch I所示, Batch II表示另一批次独立测量的结果。尽管SERS强度与分析物浓度对数之间的线性响应可以很好地再现, 但其斜率和截距仍存在显著差异。这种差异在SERS测量过程中是无法避免的。为了消除基底增强不均匀和实验环境变化带来的影响, 我们选择R6G在 3.0×10^{-10} M时的SERS强度作为参考进行校准。该参考信号包含了SERS基底的增强效果和实验条件的影响, 结合了外标和内标校准方法的优点, 同时避免了竞争吸附的引入。因此, 我们将这种校准方法称为“伪内标”强度校准法。如图1(b)所示, 校准后的线性曲线具有良好的-致性。进一步, 基于“伪内标”方法校准的线性曲线, 我们还分别对R6G分子和农药Thiram分子浓度的数量级进行了准确的定量分析。

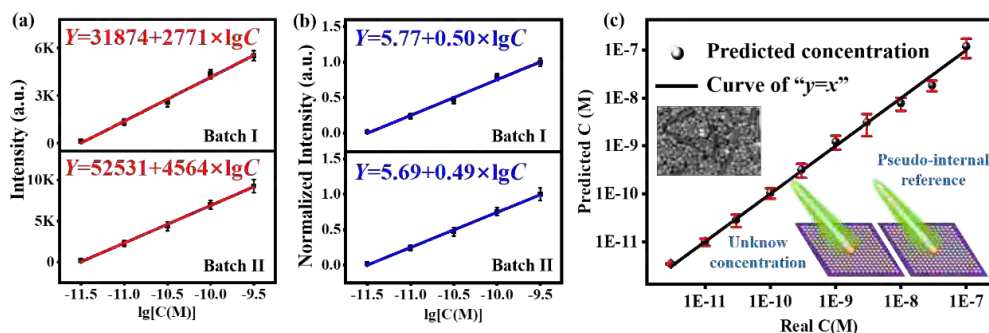


图 1: (a) R6G 分子在 610 cm^{-1} 的 SERS 强度与浓度的函数关系; 其中 Batch I 和 Batch II 由两个批次的独立实验得到; (b) 校准后的 SERS 强度与浓度的函数关系; (c) 预测得到的 R6G 分子的浓度。

关键词: SERS; 定量检测; 伪内标强度校准

参考文献:

- [1] Zhang, M.; Yang, J.; Yang, L. et al. *Nanoscale* **2023**, 1-7.
 [2] Yan, W.; Yang, L.; Chen, J. et al. *Advanced Materials*. **2017**, 29, 1702893.

报告标题（三号黑体）

罗思恒^{1,2}, 王维礼², 周志帆², 刘国坤^{2,*}, 田中群^{1,*}¹ 厦门大学化学化工学院, 厦门, 361000² 厦门大学环境与生态学院, 厦门, 361000*Email: guokunliu@xmu.edu.cn, zqtian@xmu.edu.cn

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), providing near-single-molecule-level fingerprint information, is a powerful tool for the trace analysis of a target in a complicated matrix and is especially facilitated by the development of modern machine learning algorithms. However, both the high demand of mass data and the low interpretability of the mysterious black-box operation significantly limit the well-trained model to real systems in practical applications. Aiming at these two issues, we constructed a novel machine learning algorithm-based framework (Vis-CAD), integrating visual random forest, characteristic amplifier, and data augmentation. The introduction of data augmentation significantly reduced the requirement of mass data, and the visualization of the random forest clearly presented the captured features, by which one was able to determine the reliability of the algorithm. Taking the trace analysis of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in a mixture as an example, a trustworthy accuracy no less than 99% was realized under the optimized condition. The visualization of the algorithm framework distinctly demonstrated that the captured feature was well correlated to the characteristic Raman peaks of each individual. Furthermore, the sensitivity toward the trace individual could be improved by least 1 order of magnitude as compared to that with the naked eye. The proposed algorithm distinguished by the lesser demand of mass data and the visualization of the operation process offers a new way for the indestructible application of machine learning algorithms, which would bring push-to-the-limit sensitivity toward the qualitative and quantitative analysis of trace targets, not only in the field of SERS, but also in the much wider spectroscopy world.

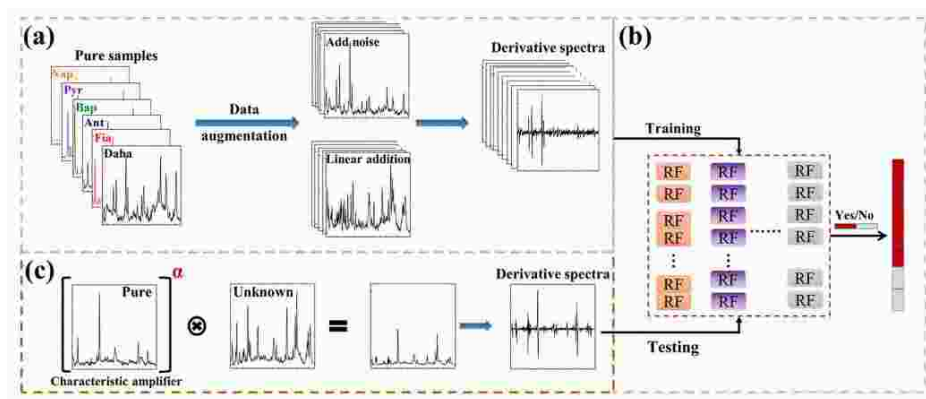


Figure 1: Schematic flowchart of the Vis-CAD: (a) Data preparation and processing. (b) Stochastic forest chain model. (c) Model testing.

关键词: SERS; 机器学习; 可解释性

纳米酶-SERS 复合材料在环境分析领域的追踪与探索

胡森¹ 蒋雨宁 曹佳颖 郑强廷 吴一萍 郭小玉 应叶 刘新玲 文颖

杨海峰*¹

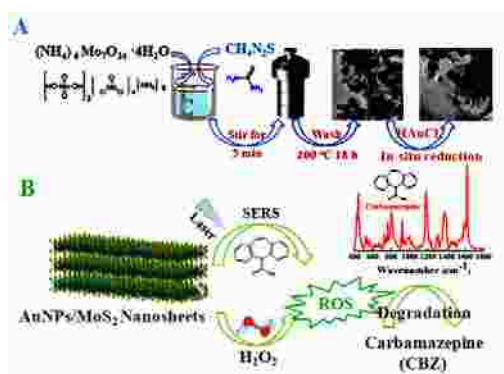
¹ 上海师范大学, 上海市徐汇区桂林路 100 号, 200234

1 Email: lxxs511705@126.com *Email: haifengyang@yahoo.com

摘要: 表面增强拉曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 技术是基于分子振动指纹信息的分析方法, 灵敏度高, 选择好, 可无损现场检测, 加之水体系干扰小, 在环境样本分析和医学早期诊断等领域有潜在的应用前景^[1-3]。纳米酶是人工模拟酶, 与天然酶相比, 易于批量制备、种类多样和环境稳定的优点^[4-6]。

微量药品和个人护理产品(PPCPs)会导致环境污染和健康风险。其中, 痕量药品和个人护理产品(PPCPs)已导致环境污染和健康风险。本研究采用原位还原法, 将金纳米颗粒负载在超薄 MoS₂ 纳米片表面, 制备 AuNPs/MoS₂ 复合纳米片。AuNPs/MoS₂ 材料由于相邻 AuNPs 之间存在纳米间隙以及金属和半导体边界内的电子转移, 产生了优越的局域表面等离子体共振场, 从而产生了良好的表面增强拉曼散射 (SERS) 效应。建立了基于 AuNPs/MoS₂ 的 SERS 检测方案, 并成功应用于废水中卡马西平(CBZ) 的检测。线性范围为 10⁻³~10⁻⁹ mol/L, R² = 0.985, 低检出限为 1.36 × 10⁻¹⁰ mol/L, 为痕量分析提供了可能。此外, 具有拓扑效应的 AuNPs/MoS₂ 复合纳米片提供了 Mo⁴⁺活性位点和许多缺陷, 具有过氧化物酶样活性, 催化 H₂O₂, 形成自由基氧化物(ROS), 包括·OH、O₂^{·-}和 ¹O₂。本文首次采用 AuNPs/MoS₂ 复合材料作为耐环境的纳米酶, 利用 H₂O₂ 催化降解废水中的 CBZ, 表现出较高的效率。应用 AuNPs/MoS₂ 纳米片作为纳米酶处理污染问题, 为促进环境和健康安全提供了一个有前景的范例。

未来的工作重点, 探索合成新型 MOFs 材料, 调控 MOFs 组成、引入结构缺陷和组装异种 MOFs, 优化其性能。发展可控的大规模合成纳米酶的方法, 不断提高其催化反应专一性。在此基础上, 通过调控作用力, 复合 MOFs、纳米酶和纳米贵金属, 发展多任务协同 SERS 分析平台。可预见, 随着商品化拉曼仪器的小型化或芯片化组装, SERS 技术将在化学分析、生物医学、环境污染监测和控制、食品安全等领域扮演不可替代的角色。



Scheme 1. (A) AuNPs/MoS₂杂化纳米片的制备合成示意图; (B) AuNPs/MoS₂纳米片催化H₂O₂降解卡马西平 (CBZ) 的机理。

关键词: AuNPs/MoS₂, SERS 传感, 过氧化物纳米酶, 降解, 环境卡马西平

参考文献:

- [1] Bell S E J, Charron G, Cortes E, *et al.* Towards Reliable and Quantitative Surface-enhanced Raman scattering (SERS): from key parameters to good analytical practice. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59, 5454.
- [2] Zhan C , Chen X J, Huang Y F, *et al.* Plasmon-mediated Chemical reactions on nanostructures unveiled by Surface-enhanced Raman Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52, 2784.
- [3] Ding S Y, You E M, Tian Z Q, *et al.* Electromagnetic theories of Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46, 4042.
- [4] Doonan C, Ricci R, Liang K, *et al.* Metal–Organic Frameworks at the Biointerface: Synthetic Strategies and Applications. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50, 1423-1432.
- [5] Wang X Y, Guo W J, Hu Y H, *et al.* *Nanozymes: Next Wave of Artificial Enzymes*. 2016, Springer.
- [6] Huang Y Y, Ren J S, Qu X G. *Nanozymes: Classification, Catalytic Mechanisms, Activity Regulation, and Applications*. *Chemical Reviews*, 2019, 119, 4357–4412

利用 SERS 多色成像评估不同尺寸纳米粒子在乳腺癌细胞、 三维细胞球和实体瘤中的积聚情况

董建国，刘畅，张泽东，张裕英*

¹南开大学医学院，天津，300071

*Email: yuyingzhang@nankai.edu.cn

优化设计纳米药物载体将其靶向递送到病变组织内部是纳米医学领域的重要研究方向。纳米载体自身的物理化学性质（如尺寸、表面电荷、表面修饰等）是影响其在病变位点积聚数量和渗透深度的重要参数。在抗肿瘤药物递送领域，研究表明 10-200 nm 是利用被动靶向进行实体瘤递送比较合适的尺寸范围，但在这个区间内仍需进一步优化。目前，关于不同尺寸纳米载体在生物体积聚性能的研究大多在平行样本中进行，尚未建立起准确的多元检测和成像分析方法来在同一样本中对实验参数进行系统地考察和优化。表面增强拉曼光谱（SERS）成像是近年发展起来的一种振动光谱显微成像技术。相比于传统的光学成像手段，SERS 成像具有超强的多元分析能力以及灵敏度高、特异性强、避免组织自发荧光干扰等独特优点，在疾病的早期检测和临床诊疗领域获得了极大的关注。在本研究中，我们制备了 4 种尺寸（34 nm、60 nm、108 nm、147 nm）的 SERS 编码纳米粒子，利用 SERS 光谱的多元检测能力，在同一体系中对研究乳腺癌细胞、三维细胞球和实体瘤对不同尺寸纳米粒子的摄取选择性（图 1）。结果表明，二维培养的乳腺癌细胞摄取 34 nm 粒子最多，60nm 粒子在三维细胞球中积聚量最大，而在小鼠肿瘤组织内 34 nm 粒子和 147 nm 粒子的积聚量显著高于其他两种尺寸的粒子。以上实验结果对未来研究中乳腺癌靶向递送纳米载体的优化设计具有一定的指导作用。

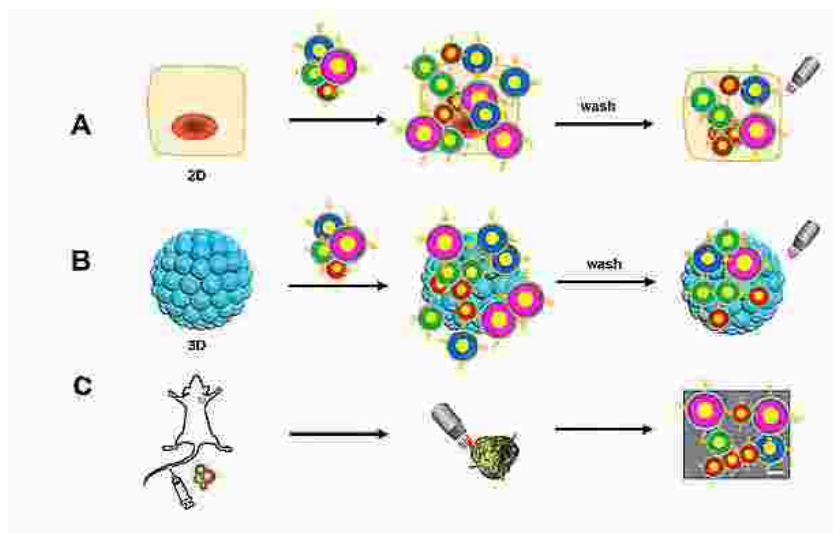


图1：不同尺寸纳米粒子在乳腺癌细胞(A)、三维细胞球(B)和实体瘤(C)积聚情况的SERS分析示意图。

关键词：表面增强拉曼光谱；纳米粒子；尺寸；积聚

参考文献：

- [1] Chen H, Zhang W, Zhu G, Xie J, Chen X. *Nat Rev Mater*. **2017**, 2, 17024.
- [2] Zong C, Xu M, Xu L, Wei T. *Chem. Rev*. **2018**, 118, 4946.
- [3] Yuan X, Mi X, Liu C, Zhang Z, Wei X, Wang D. *Biosensors and Bioelectronics*. **2023**, 235, 115365.

High Performance and Reusable flexible SERS Substrates

Using Ag/ZnO Heterostructure on gauze

Yixin Shao, Lingling Yan*, Hongxin Cai*, Hang Yu

School of Physics and Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo
454000, China

*Email: yll@hpu.edu.cn (L. Yan) , me2001@hpu.edu.cn (H. Cai)

Ag/ZnO/gauze, a three-dimensional (3D) flexible substrate for sensitive detection and recyclable surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection, was prepared by growing ZnO nanorod arrays (NRs) on gauze and reducing silver particles in situ on the top of its tip. The substrate was shown to have an enhancement factors (EFs) of 5.35×10^6 and a limit of detection (LOD) of 10^{-12} M for R6G. The desirable enhancement factors and low detection limit are mainly attributed to synergistic effect of the suitable size and the nanoscale gaps of the Ag NPs to produce local surface plasmon resonance (LSPR). The heterogeneous structure of silver and zinc oxide increases the non-equilibrium carriers in the substrate, resulting in excellent photocatalytic performance. Experiments show that the substrate has a good self-cleaning ability for R6G involved on its surface and a good photocatalytic ability for R6G aqueous solution. In addition, substrates can be tested for 5 cycles of 10^{-6} M R6G solution without significant intensity degradation. These excellent performances mean that Ag/ZnO/gauze substrate has the potential to become a recyclable SERS substrate with high sensitivity.

Keywords: SERS; photocatalysis

响应型叁键表面增强拉曼散射探针用于水体中铜离子检测

廖思杰¹, 朱伟², 曹俊², 沈爱国^{1,2*}¹ 武汉大学图像传播与印刷包装研究中心, 中国武汉珞珈山, 430079² 武汉纺织大学生物工程与健康学院, 湖北省武汉市江夏区阳光大道 1 号, 430200

*Email: agshen@whu.edu.cn

水体中铜离子 (Cu^{2+}) 的持续积累会对生态环境和人类健康造成巨大影响, 对水体中铜离子的高灵敏性及高选择性地检出十分重要^[1]。在此, 本文报道了一种新的响应型叁键表面增强拉曼散射 (SERS) 探针对铜离子的检测方法。如图1所示, 首先设计合成出叁键SERS探针 (2-(4-(bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)phenyl)-3-(thiophen-3-yl) acrylonitrile, bPMA)。其中, 探针分子中双吡啶基团 (紫色部分) 可与铜离子发生选择性配位^[2], 分子另一端的噻唑基团用于和Au NPs基底结合, 产生表面增强效应。探针与 Cu^{2+} 发生配位反应后, 分子的供吸电子结构发生改变, 进而减弱了吡啶基团与氰基之间的电荷转移效应, 导致氰基的拉曼频率发生频移 (2118 cm^{-1} 到 2143 cm^{-1})。值得关注的是, 以氰基在拉曼静默区 ($1800\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 水体分子在此区域无拉曼信号) 的无干扰信号输出可作为对 Cu^{2+} 的定量检测依据, 为污水中 Cu^{2+} 的直接传感检测提供了一个极其有效的解决方案。

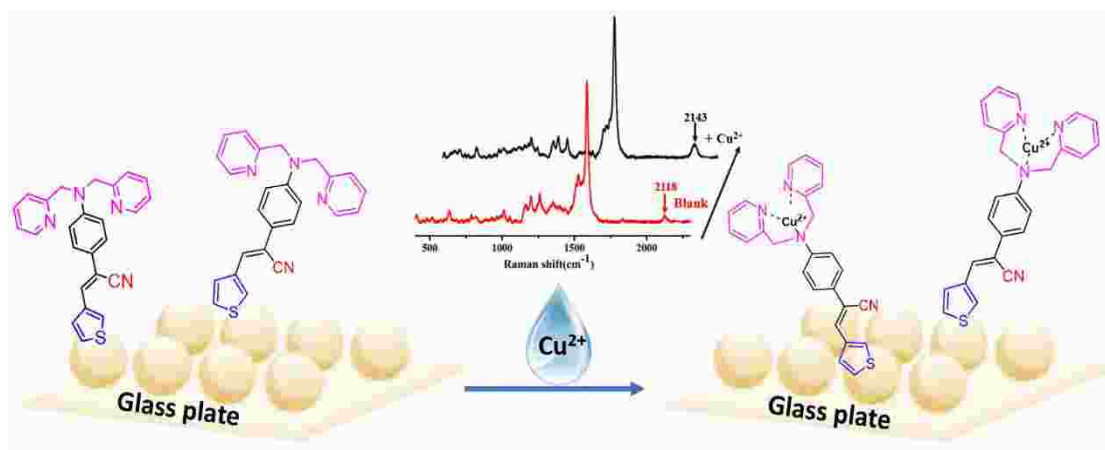


图1. SERS探针bPMA对Cu(II)检测示意图.

关键词: SERS, 叁键, 铜离子, 检测

参考文献:

- [1] You, J.; Lee, S.; Tark H.; Nang, M.; Oh, J.; Choi I.; *Anal. Chem.* **2022**, 94, 14, 5521-5529.
 [2] Liu, J.; Liu, Z.; Wang, W.; Tian, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21351-21359.

基于普鲁士蓝类似物包金纳米粒子用于信息隐藏的研究

余东^{1,2}, 沈亚敏¹, 沈焱¹, 朱伟^{2,*}, 沈爱国^{2,*}

¹ 武汉大学, 化学与分子科学学院, 湖北省武汉市武昌区八一路 299 号, 430072

² 武汉纺织大学, 生物工程与健康学院, 湖北省武汉市江夏区阳光大道 1 号, 430200

*Email: agshen@whu.edu.cn

本文设计了一种新的信息隐藏策略, 并且合成了两种含有不同拉曼信号的普鲁士蓝类似物包金纳米粒子 (Au@PBA NPs), 以用于配制安全油墨。如图1A所示, 选择Au@PBA (Pb) 和Au@PBA (Cu)这两种具有最显著拉曼位移差异的纳米粒子^[1-2], 调配出适用于商用喷墨打印机的安全油墨, 并将其用于两组数字图案的叠加打印, 构造出两组数字的复合图案。由于相对位置的重叠, 复合图案为数字信息“888”。然而利用拉曼光谱仪逐像素采集每一区域的SERS信号, 并进行信号分离后, 可以得到以2122 cm⁻¹为输出的数字信息“123”和以2176 cm⁻¹为输出的数字信息“890”。上述策略的成功实施得益于Au@PBA NPs的两种不同的颜色输出机制: 散射颜色由金属内核 (Au) 决定, 而“拉曼颜色”则由普鲁士蓝类似物 (PBA) 外壳决定, 如图1B所示。其中普鲁士蓝类似物外壳的化学结构简式如图1C所示 (其中K⁺、空位、H₂O等物种被忽略)。本文采取的策略有以下优点: (1) 安全油墨与喷墨打印技术相结合, 为防伪标签提供了一种简单、低成本的制造方法; (2) 两种Au@PBA NPs分别在2122 cm⁻¹和2176 cm⁻¹表达出拉曼特征峰, 增加了标签的复用能力; (3) 两种防伪油墨在白光下呈现相同的颜色, 秘密信息只能通过拉曼检测读取出来, 提高了机密信息的安全性。综上, 本文提供了一种新的信息安全策略, 为用于信息隐藏安全标签的发展提供了一种新的思路。

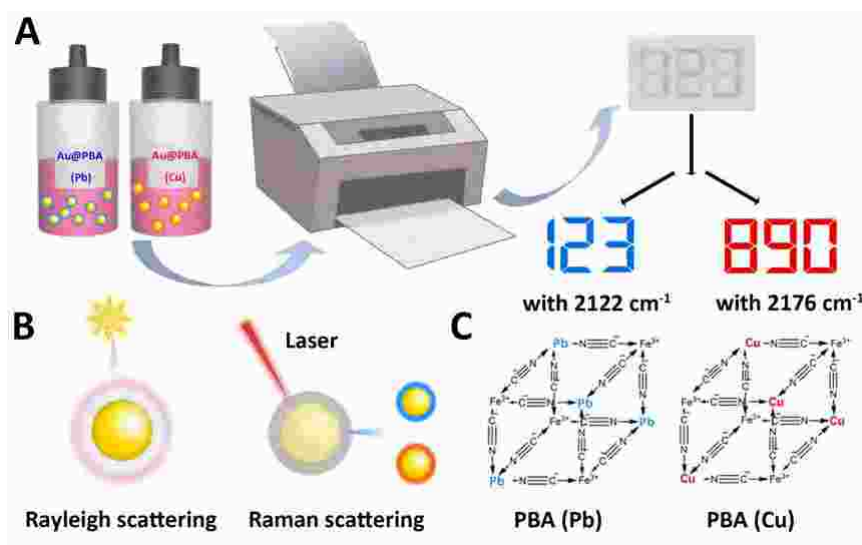


图1: 普鲁士蓝类似物包金纳米粒子用于信息隐藏研究的示意图。

关键词: 普鲁士蓝类似物; 喷墨打印; 三键; 拉曼光谱; 信息隐藏

参考文献:

- [1] Gao, M.; Chen, Q.; Li, W.; Shen, A.; Hu, J.; *Anal. Chem.* **2019**, 91, 13866.
 [2] Shen, Y.; Gao, M.; Chen, X.; Shen, A.; Hu, J.; *Spectrochim. Acta A* **2021**, 252, 119566.

绿色前处理变压器油中的 1,2,3-苯并三氮唑及其 SERS 检测

刘叶, 朱伟, 沈爱国*

¹ 武汉大学, 图像传播与印刷包装研究中心, 武汉, 430072² 武汉纺织大学, 生物工程与健康学院, 武汉, 430200

*Email: agshen@whu.edu.cn

变压器油是保障变压器系统正常运行的重要部分, 随着使用年限的增长, 变压器油会产生腐蚀性硫而使变压器系统发生故障。在变压器油中添加金属钝化剂1, 2, 3-苯并三氮唑(BTA)可延缓对变压器的腐蚀, 然而BTA的添加量过多会导致变压器油绝缘力下降。因此, 准确检测变压器油中BTA含量十分重要。表面增强拉曼光谱(SERS)是一种快速、准确、痕量的检测技术, 具有灵敏度高, 检测时间快等优点。直接检测高丰度、高粘度的变压器油, 存在待测样品难以接触SERS基底表面的问题。本文提出了一种绿色高效的固相萃取方法, 使用木质素作为填充材料, 用原位生长法合成的微腔阵列的SERS基底检测, 消除变压器油对SERS直接检测的干扰。其中, 木质素存在于植物的木质部区域的主要成分, 含有大量的芳香基、羧基等功能团, 能够吸附BTA并不改变其结构, 作为填料能去除主体变压器油部分并对BTA进行吸附和分离。如图1所示, 本文使用785 nm的便携拉曼光谱仪, 选取783 cm⁻¹的特征拉曼位移, 对BTA在10~1000 mg/kg浓度范围内进行定量检测, BTA的检测限低于10 mg/kg。固相萃取前处理能够完成对复杂样品的分离, 与SERS结合可实现变压器油中BTA的检测。

关键词: 绿色; 木质素; 前处理; BTA; SERS

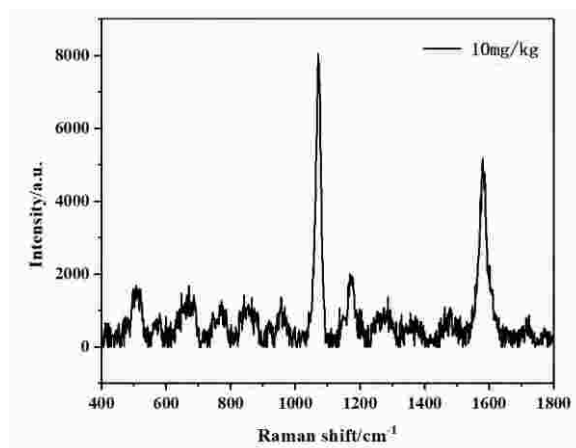


图1: 固相萃取10mg/kg BTA滴样检测的SERS谱图

参考文献:

- [1] Long, B.; L.G, Greca.; Xiang, W.C.; J, Lehtonen.; Huan, S.Q.; R.W.N, Nugroho.; B. L, Tardy.; O. J, Rojas. *Langmuir*. **2019**,35,571-588.
- [2] Shen, Y.; Yu, D.; Han, F.Y.; Shen, A.G.; Hu, J.M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2021**,252,119369.

Ultrasensitive SERS detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using 1-propanethiol modified Fe₃O₄/Ag@inositol hexaphosphate nanocomposite

Qinyi Li, Qiangting Zheng, Jiamin Gong, Xiaoyu Guo*, 杨海峰*

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater even at trace level could continuously cause serious threats via food chain. Herein, we fabricate 1-propanethiol (C₃)-modified Ag@inositol hexaphosphate (IP₆)-decorated Fe₃O₄ composite nanomaterials, namely Fe₃O₄/Ag@IP₆-C₃. The magnetic and hydrophobic of Fe₃O₄/Ag@IP₆-C₃ could greatly enrich PAHs molecules and has giant surface enhanced Raman scattering (SERS) effect due to magnetic inducing increase of SERS “hot spots”, the developed SERS method could be used to sensitively detect PAHs. The optimized SERS effect of Fe₃O₄/Ag@IP₆-C₃ triggered by the spatial distributions of electromagnetic field were validated by using finite difference time domain (FDTD) calculations, and the enhancement factor (EF) of 1.26×10^7 for 4-mercaptopyridine (4-MPy) as Raman probe. Interestingly, Fe₃O₄/Ag@IP₆-C₃-based SERS protocol shows specific response to pyrene owing to the great partitioning to pyrene in the presence of C₃, which is also proofed by the simulation of binding energies between PAH molecules and Ag@IP₆-C₃ by using DFT method. The quantitative linear range for the detection of pyrene is from 1 μg/L to 10 mg/L ($R^2=0.989$) and the limit of detection (LOD) of 2 ng/L (2 ppt) is reached, which meets the limitation amount (1 ppb) of PAHs in water set by USEPA and WHO. Clearly, as-proposed SERS sensing strategy paves a path to realize seashore monitoring of marine environmental and early warning for PAHs pollution based on the pyrene as an indicator.

用于 SERS 检测环境甲醛的反应性水凝胶贴片

曹佳颖, 胡森, 汤婉鑫*, 王玥, 杨越, 王丰, 郭小玉, 应叶,

刘新玲, 文颖, 杨海峰*

上海师范大学, 上海市桂林路 100 号, 200233

*Email: hfyang@shnu.edu.cn

烟草流行是一种公共健康威胁, 每年都对全球各地造成严重的生命伤亡。甲醛(FA)是吸烟产生的有毒物质之一, 对吸烟者和周围的二手烟接触者均有影响。因此, 现场跟踪FA暴露可以评估公共环境安全和减轻潜在危害。本文首先制备了二氧化硅(SiO_2)包覆的金银合金纳米粒子(AuAg@SiO_2), 然后将 AuAg@SiO_2 嵌入在琼脂糖凝胶中, 构建了三维(3D)表面增强拉曼散射(SERS)基底。将对FA具有反应活性的试剂3-甲基-2-苯并噻唑酮肟(MBTH)负载在3D基底中, 得到选择性SERS贴片(简称M-水凝胶贴片)。基于MBTH-FA反应产物在 1273 cm^{-1} 处的标记拉曼峰, 使用M-水凝胶贴片实现烟雾中FA的SERS检测。在 $5 \times 10^{-4} \sim 5\text{ mg/m}^3$ 范围内线性关系良好, 检出限(LOD)为 $2.92 \times 10^{-5}\text{ mg/m}^3$ 。对于水样中的FA, 线性范围为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}\text{ mg/mL}$, LOD为 $1.46 \times 10^{-8}\text{ mg/mL}$ 。作为实际应用, 所提出的M-水凝胶贴片可以放置在室内的任何位置, 来评估二手烟对儿童和成人影响相关的烟草烟雾中FA的空间分布。同时, 这种基于M-水凝胶贴片也可以使用便携式拉曼系统现场检测水和家具面板种的FA含量, 选择性和重现性结果令人满意。

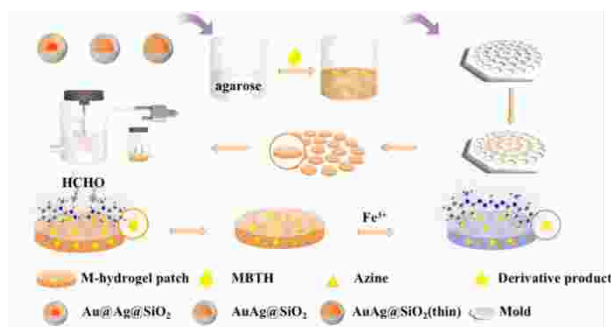


图1: 功能化水凝胶贴片的制备示意图及通过使用实验室搭建的收集器从香烟烟雾中收集的甲醛的衍生反应。

关键词: 环境甲醛, 3-甲基-2-苯并噻唑酮肟, 水凝胶, SERS贴片, 现场检测

参考文献:

- [1] El Sayed, S.; Pascual, L. s.; Licchelli, M.; Martínez-Máñez, R.; Gil, S.; Costero, A. M.; Sancenón, F. Chromogenic Detection of Aqueous Formaldehyde Using Functionalized Silica Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (23), 14318-14322. DOI: 10.1021/acsami.6b03224.
- [2] Maji, B.; Troshin, K.; Mayr, H. Ambident Reactivities of FormaldehydeN,N-Dialkylhydrazones. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (45), 11900-11904. DOI: 10.1002/anie.201305092.

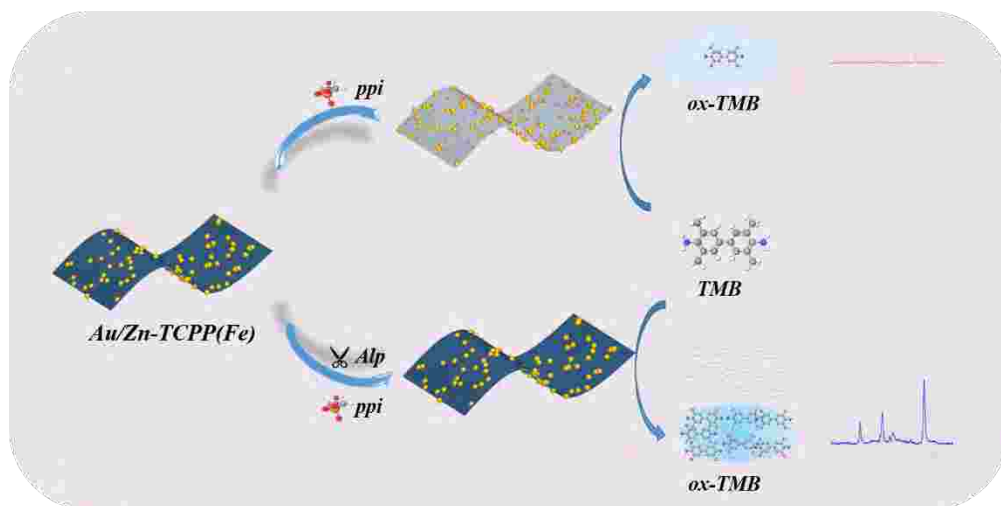
Au/Zn-TCPP(Fe)二维纳米片用于 SERS 检测血清中的 ALP

周慧敏, 杨海峰

上海师范大学, 上海, 200234

*Email: hfyang@shnu.edu.cn

ALP(碱性磷酸酶)是一种广泛存在生物组织和器官中的磷酸酶, 血清 ALP 含量异常可能会导致多种疾病。本工作设计合成一种具有类过氧化物酶活性(POD 活性)的 Au/Zn-TCPP(Fe)二维纳米片, 可将无色四甲基联苯胺(TMB)氧化成拉曼截面较大的蓝色氧化态四甲基联苯胺(ox-TMB), 产生拉曼信号变化。依据焦磷酸盐(ppi)与纳米片中的金属离子络合抑制其 POD 活性, ALP 能特异性水解 ppi 使得 Au/Zn-TCPP(Fe)二维纳米片保持 POD 活性的原理。开发了一种灵敏、高选择性的方法快速检测血清中的 ALP。基于该传感策略可用于检测血清中的 ALP 含量, 响应线性范围为 5-100 mU/mL, 其最低检测限(LOD)达 0.98 mU/mL。同时, 通过与试剂盒对比验证了本工作的可靠性。揭示了该方法在生物标志物检测与疾病诊断方面具有良好的应用前景。



Au/Zn-TCPP(Fe)二维纳米片 SERS 检测 ALP 的示意图

关键词: Au/Zn-TCPP(Fe); 碱性磷酸酶; 四甲基联苯胺; 焦磷酸盐

参考文献:

- [1] Lorenz, B.; Schröder, H. *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct.Mol. Enzymol.* **2001**, 1547, 254–261.
- [2] Wang, K.; Jiang, L.; Zhang, F.; Wei, Y.; Wang, K.; Wang, H.; Qi, Z.; Liu, S. *Anal. Chem.* **2018**, 90, 14056–14062.
- [3] Trowsdale, J.; Martin, D.; Bicknell, D.; Campbell, I. *Biochem. Soc. Trans.* **1990**, 18, 178–180.

一种用于快速检测铜离子的高选择性 SERS 芯片

郑强廷¹, 李沁怡¹, 胡森¹, 胡森¹, 郭小玉^{1,*}, 杨海峰^{1,*}¹ 上海师范大学, 上海市徐汇区桂林路 100 号, 200234

*Email: 15656978998@163.com

众所周知, 密度在 4.5 g/cm^3 以上的金属, 称作重金属。它们伴随着金属电镀设施、采矿、化肥、制革、电池、造纸、农药等行业的快速崛起, 直接或间接地排放到环境中^[1]。与有机污染物不同, 有毒重金属是不可生物降解的, 并且有较强的致癌性, 往往通过食物链积累在人体中。例如铜离子(Cu^{2+}), 若从食物和环境摄入过量的 Cu^{2+} 会干扰细胞内稳态, 引发氧化损伤, 甚至造成心血管疾病、神经退行性疾病和癌症^[2]。

本工作基于铜催化叠氮和炔的环加成(CuAAC)的点击反应制备了一种快速检测 Cu^{2+} 的SERS芯片(ITO-Ag-co-Au-DEB), 该芯片利用二维基底的优势巧妙的解决了溶液相金纳米粒子在高盐环境中易团聚的问题, 检测限低至 33.45 pg/L 。传感机制是当适量的抗坏血酸(AA)存在下, Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ , 催化1, 4-二乙炔基苯(DEB)和苄基叠氮(BNA)形成三氮唑化合物从而达到间接检测 Cu^{2+} 的目的, 检测时间低于1分钟。由于点击反应的专一性, 本芯片展示了出色的 Cu^{2+} 选择性, 此外还利用密度泛函理论(DFT)对传感机理进行了深入的探讨。本SERS策略为海滨地区 Cu^{2+} 环境风险的快速监测提供了一种新的方法, 并且起到了早期预警的作用。

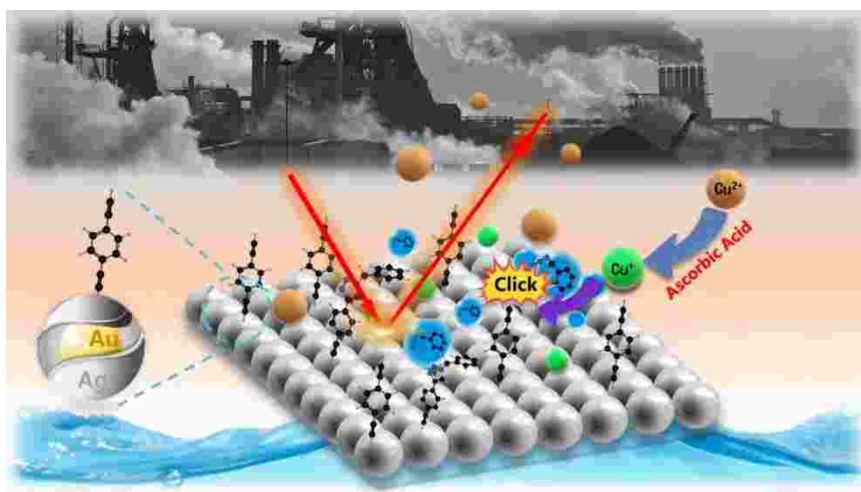


图1: 铜离子检测示意图

关键词: SERS; 点击反应; 铜离子; 芯片; 快速检测

参考文献:

- [1] Yassa, H. A. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2014**, 38, 1016-1024.
- [2] Suvarapu, L.N.; Baek, S.O. *Toxicol. Ind. Health.* **2017**, 33, 79-96.

基于 Hg^{2+} 取代的表面增强拉曼定量检测

吕睿洋, 杨龙坤*

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: lkyang@cnu.edu.cn

结晶紫 (CV^+) 是一种人工合成物质, 可用于水中杀菌; 若被鱼类吸收后, 人类长期食用将会致癌; 目前在无公害水产养殖方面国家明令禁止使用, 因此找到一个高效灵敏的定量检测结晶紫的方法是十分必要的。表面增强拉曼散射 (SERS) 振动光谱包含了丰富的分子化学键和官能团信息, 是一种快速有效且无损的分子光谱检测技术。然而, SERS 光谱容易受基底的影响, 使得信号强度不均一, 这对定量分子检测造成了困难。

本文将内标定量法与 SERS 光谱结合, 运用静电吸附的物理原理将 CV^+ 吸附在 I-修饰后银纳米颗粒表面, 通过原位比较 Hg^{2+} 加入前后 CV^+ 分子 SERS 强度的变化, 实现对不同浓度 CV^+ 的定量检测。我们定义信号 $S = (I_0 - I) / I_0$, 其中 I_0 为 Hg^{2+} 加入前 CV^+ 的信号强度, I 为通入 Hg^{2+} 溶液后, 原位测量的 CV^+ 信号强度。在 Hg^{2+} 浓度固定的情况下, 我们发现信号 S 与 CV^+ 的浓度对数成良好的线性关系。为了深入的理解这个实验现象, 我们可将 S 写成 $S = 1 - (1 - \eta_{\text{Hg}}) / \eta_{\text{cv}}$, 其中 η_{cv} 表示 CV^+ 在银基底表面的覆盖率, 对应于 I_0 ; η_{Hg} 为 Hg^{2+} 在银基底表面的覆盖率; 其中, 覆盖率均与浓度成正比。当两者溶液浓度都较大, 即 $\eta_{\text{Hg}} + \eta_{\text{cv}} > 1$, 两者之间存在竞争关系, 由于 I-和 Hg^{2+} 之间的强结合常数, Hg^{2+} 将取代 CV^+ 形成 HgI_2 沉淀, 被取代的 CV^+ 会重新与未被 Hg^{2+} 占据的 I-结合, 吸附在银表面, 因此 $(1 - \eta_{\text{Hg}})$ 就对应于 I 。该方法获得的 S 表示的是 SERS 强度的相对衰减率, 可有效避免 SERS 绝对强度的不稳定性, 其与 CV^+ 浓度对数之间的关系具有良好的重复性和鲁棒性, 基于该线性关系, 我们实现了对 CV^+ 浓度的定量检测, 检测极限可达 10^{-12} M , 提供了一种新型的 SERS 定量检测方法。

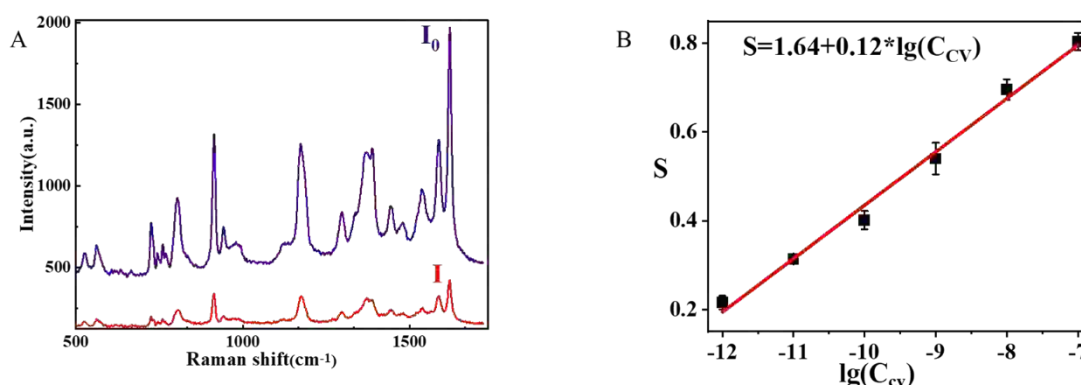


图1: (A) SERS光谱图(深蓝色与红色分别为 Hg^{2+} 作用前后); (B) 信号 S 与 CV^+ 浓度对数关系图 (Hg^{2+} 浓度为 $1 \times 10^{-9} \text{ M}$)。

关键词: 结晶紫; 表面增强拉曼散射 (SERS); 内标法; 定量检测

参考文献:

- [1] Huijuan Zhang, Dong Wang; Meng Zhang ; Tongtong Zhang. *ACS Appl.Mater.Interfaces*. **2021**, 14, 2211.
- [2] 李晨, 赵超敏, 古淑青, 邓晓军. *现代食品科技*, **2022**, 38, 286.

通过内标优化提高比例分析法的检测灵敏度和鲁棒性

蒋雨宁¹, 吴一萍^{1,*}, 杨海峰^{1,*}¹ 上海师范大学, 上海市徐汇区桂林路 100 号, 200234

*Email: hfyang@shnu.edu.cn

等离子体诱导的化学反应由于具有高通量和低能量需求等特点, 在各个领域受到了广泛关注。本工作利用表面增强拉曼散射 (SERS) 技术监测了 ITO/Au 二维基底上由表面等离子体共振 (SPR) 效应介导的 pATP 偶氮化反应, 探讨了热电子生成效率与入射光波长的关系。当对转换效率进行定量评估时发现, 由于产物 DMAB 的共轭结构和与基底表面垂直取向的振动模式, 位于 1080 cm^{-1} 处常用于信号归一化处理的内标峰的 SERS 强度会发生显著增强。综合分析后, 提出 1008 cm^{-1} 处的 SERS 峰更适合作为测定应用中的内标, 且相对 SERS 强度比选用 1080 cm^{-1} 作为内标时高了 7.7 倍, 提高了检测灵敏度和准确性。

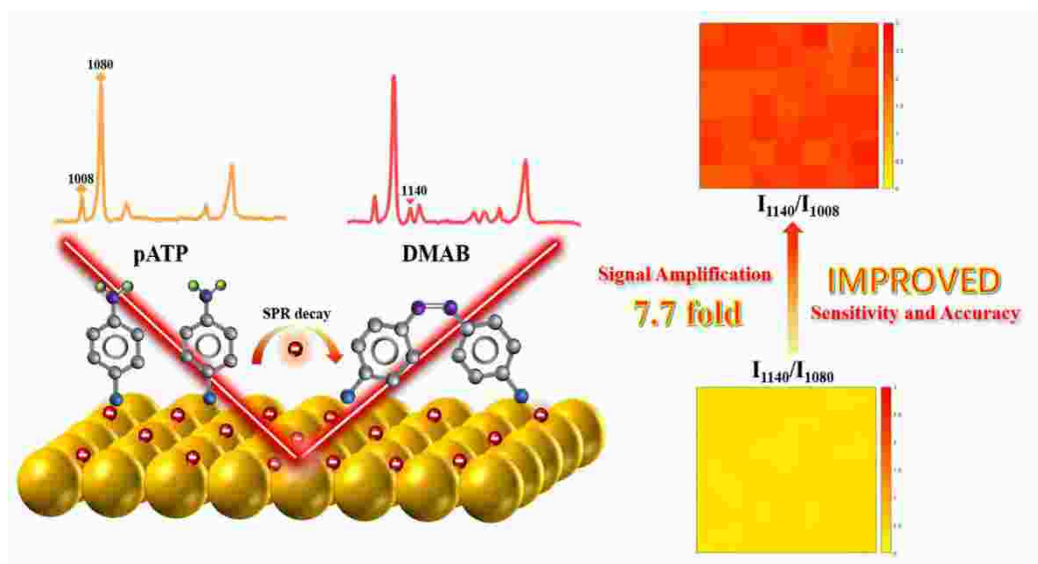


图1: SPR介导的pATP偶氮化反应及反应内标选择

关键词: 表面等离子体共振; 表面增强拉曼散射; 等离子体诱导催化反应; 内标

参考文献:

- [1] J. Ma, S. Gao, Plasmon-Induced Electron-Hole Separation at the Ag/TiO₂(110) Interface, ACS Nano 13(12) (2019) 13658-13667.
- [2] Z. Zhang, D. Kinzel, V. Deckert, Photo-Induced or Plasmon-Induced Reaction: Investigation of the Light-Induced Azo-Coupling of Amino Groups, J. Phys. Chem. C 120(37) (2016) 20978-20983.
- [3] Y. Tang, Y. Zhuang, S. Zhang, Z.J. Smith, Y. Li, X. Mu, M. Li, C. He, X. Zheng, F. Pan, T. Gao, L. Zhang, Azo-Enhanced Raman Scattering for Enhancing the Sensitivity and Tuning the Frequency of Molecular Vibrations, ACS Cent. Sci. 7(5) (2021) 768-780.

基于缺陷工程策略的二硫化钼 SERS 基底调控

全英楠^{1,2,3}, 唐祥虎^{2,3*}, 鲁玟璟^{2,3}, 黄行九^{1,2,3}, 刘文清^{1,2,3*}

¹ 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

² 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

³ 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031

*Email: tangxh2011@iim.ac.cn

表面增强拉曼光谱 (SERS) 由于其超灵敏检测能力而能够提供精准目标分子的指纹信号, 被认为是一个跨学科的新研究领域, 具有广泛的应用前景。近年来, 由于非金属材料具有高效的光致电荷转移特性使其在SERS基底领域迅速发展。其中, 二硫化钼(MoS₂)自从被发现具有SERS活性后, 基于MoS₂的SERS技术尤其令人感兴趣, 这也主要得益于其取材的广泛性, 活性位点的丰富性, 结构的可调控性, 催化应用的广泛性等等, 这些优点都是贵金属不能替代的。但由于本征MoS₂的SERS活性较低, 严重阻碍了其在SERS领域的进展, 因此调节MoS₂的内部结构以提高其SERS活性的工作受到了关注和发展。

目前针对MoS₂的结构调控研究, 基于缺陷工程策略的S空位密度调节以改善MoS₂基底的SERS活性进而推动其应用具有现实意义。通过S空位调控, 使其可以在保持组分纯度的基础上调节MoS₂内部的带隙结构, 从而改善电荷转移和光子跃迁的能力。因此, 本研究团队设计了一种S空位型MoS₂ (V_S-MoS₂) 纳米活性基底, 并通过优化内部结构来最大限度地提高SERS响应。所制备的V_S-MoS₂基底可对抗生素类环境污染物质氯芬酸分子进行高灵敏的SERS传感, 如图1所示。本研究为设计非贵金属型超灵敏SERS基底提供了一种重要的策略, 为识别环境中痕量抗生素类污染物方面提供了潜在的应用价值。

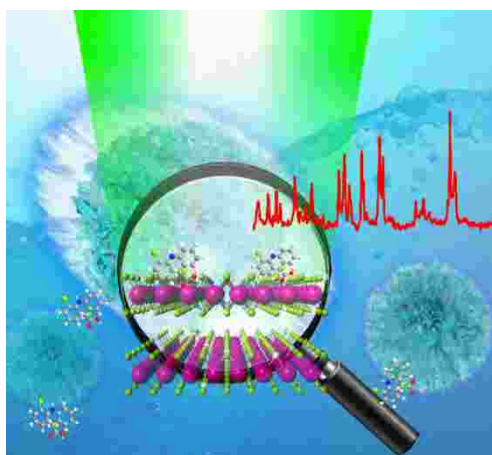


图1: V_S-MoS₂基底用于水环境中痕量双氯芬酸的SERS检测示意图。

关键词: 光学材料; 环境光学; 二硫化钼; S空位; SERS

参考文献:

- [1] Quan, Y.; Tang, X.H.; Shen, W; Li, P.; Yang, M.; Huang, X.J.; Liu, W.Q. *Adv. Optical Mater.* **2022**, 2201395.
- [2] Wang, X.; Guo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 4231-4239.

力学拉曼光谱技术与层状晶体材料的结构表征

房素素^{1,†}, 段赛^{2,†}, 王行之³, 谢代前^{1,4*}, 罗毅^{5,4*}, 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, 210023² 复旦大学化学系, 上海市杨浦区淞沪路 2005 号, 200438³ 厦门大学物理系, 福建省厦门市思明区曾厝垵西路 1 号, 361005⁴ 合肥国家实验室, 合肥市蜀山区望江西路 5099 号, 230088⁵ 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026

* Email: dqxie@nju.edu.cn; yiluo@ustc.edu.cn; xuwg@nju.edu.cn

剪切声子是指层状材料中的层内原子的集体运动, 携带有关力学、热和光电的关键信息。具有同向原子层运动的声子支携带了层状晶体和异质结构中的独特信息(全局结构和隐藏界面), 但由于电子-声子耦合非常有限, 因此无法通过光学拉曼光谱方法直接检测。我们利用剪切声子和局域表面等离激元光腔之间的传播特性和机械耦合作用, 通过力学拉曼光谱(mechano-Raman spectroscopy, MRS)成功地实现了能量低至 4 cm^{-1} 的基态剪切声子的直接表征。MRS能以超过 10^8 的增强倍数来表征晶体的全局结构, 并能在环境条件下准确测量亚皮米级位移而无热噪声干扰。我们还通过一系列复合振子实验验证了MRS的力学传播行为以及隐藏界面探测能力。结合等离激元的宽谱可调性($250\text{ nm}\sim 300000\text{ nm}$), 力学拉曼光谱技术将有望应用于全局晶体结构表征、力学传感以及光的机械调制, 并为实现从晶格振子到纳米材料的量子化能量传递提供新的研究思路。

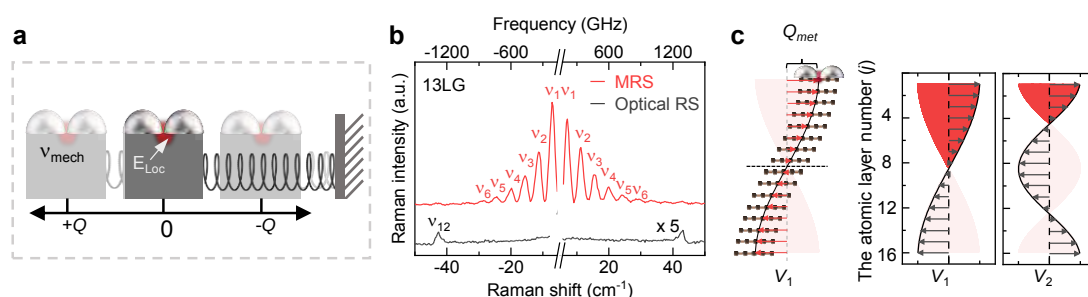


Fig. 1 MRS spectra and the plasmonic cavities driven by atomic layer vibrators. **(a)** The schematic illustrates the coupling between the plasmonic cavity and a vibrator. **(b)** MRS and Optical RS spectra of 13LG. **(c)** The shear phonon vibrators with different vibration mode number i . Atomic displacements (left) and phonon wavefunction plots (right) for v_1 and v_2 spectrum of a 13LG.

关键词: 力学拉曼光谱; 表面等离激元; 多层石墨烯

参考文献:

- [1] Fang, S.; Duan, S.; Wang, X.; Chen, S.; Li, L.; Li, H.; Jiang, B.; Liu, C.; Wang, N.; Zhang, L.; Wen, X.; Yao, Y.; Zhang, J.; Xie, D.; Luo, Y.; Xu, W. *Nat. Photon.* **2023**, 17, 531

基于表面增强共振拉曼光谱的心梗检测微流控芯片

吴晓航¹, 林嘉盛², 李剑锋^{1,2,*}

¹ 厦门大学材料学院, 厦门大学, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361000

² 厦门大学化学化工学院, 厦门大学, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361000

*Email: Li@xmu.edu.cn

心梗是一种严重的心血管疾病, 早期诊断对于救治患者至关重要¹。表面增强共振拉曼光谱 (SERRS) 技术因其高灵敏度和分子特异性而成为一种潜力巨大的心梗检测方法²。本研究旨在开发一种基于SERRS的微流控芯片和配套的手持式POCT (Point of Care Testing) 仪器, 用于快速、灵敏和定量检测心梗相关生物标志物。首先, 我们采用磁珠免疫蛋白质的快速检测方法, 将超顺磁性磁珠修饰上cTnT抗体A后, 用于捕获血液中的cTnT, 同时被捕获的cTnT抗原可以与修饰了抗体B的SERRS标签纳米粒子 (Au@IR808) 亲和, 形成免疫夹层结构, 最后在外加磁场作用下进行简单地磁分离富集磁珠免疫复合物进行检测。其次, 我们设计并制备了一种微流控芯片, 用于自动化操控样品和磁珠免疫复合物的混合和反应过程。该芯片通过不断分流以及合流, 还有鱼骨状突起的设计使得该芯片具有较强的混合能力, 能够实现快速、均匀的混合反应, 通过磁吸富集SERRS探针并进行检测, 提供稳定的SERRS信号。最后, 我们根据所设计的微流控芯片设计建造了一台一键式全自动化检测的手持式POCT仪器。结果表明, 我们的手持式POCT仪器配合微流控芯片具有较高的灵敏度和极快的检测速度, 可以在5分钟内可靠地检测到心梗生物标志物, 实现定性分析。综上所述, 我们成功地开发了一种基于SERRS的微流控芯片和手持式POCT仪器, 用于心梗检测。该芯片具有高灵敏度和快速响应的优势, 为心梗早期诊断提供了一种可行的解决方案。这项研究为微流控芯片在心血管疾病诊断领域的应用提供了新的思路, 并为其他生物分析和医学诊断领域的研究提供了借鉴。

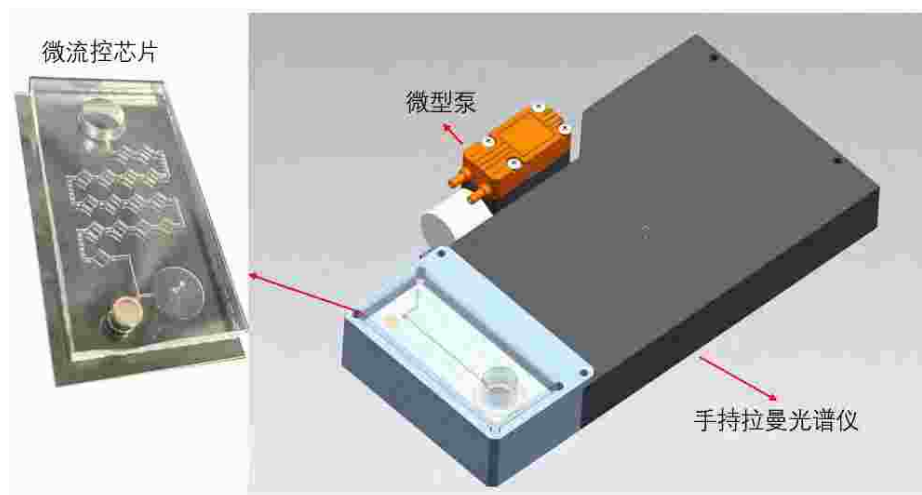


图1: 基于SERS的心梗检测微流控芯片和手持式POCT仪器

关键词: 微流控; 拉曼光谱; 心梗标志物检测, POCT仪器

参考文献:

- [1] McDonell, B.; Hearty, S.; Leonard, P.; O'Kenedy, R. *Clin. Biochem.*, **2009**, 42, 549.
- [2] Lim W Y, Goh C H, Thevarajah T M, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, **2020**, 147: 111792.

污水中痕量毒品的快速检测

宗小奇¹, 刘圣红², 李剑锋^{1,2,*}

¹ 厦门大学, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361000

*Email: Li@xmu.edu.cn

吸食毒品是全球性的社会问题, 严重威胁人类健康, 影响社会的和谐稳定, 甚至可能导致严重的公共卫生问题。毒品和其代谢物通过吸毒人员的排泄、犯罪人员倾倒、制毒窝点污水排放等方式进入污水处理厂。Daughton于2001年首次提出了通过检测特定区域未处理的污水中毒品以及人体排出毒品代谢物的含量, 从而推测该区域毒品滥用种类和消费规模, 此概念即为“污水流行病学”。污水流行病学可以用来评估大区域(城市或国家)和小区域特定人群(监狱, 学校等)的毒品消费量, 并且可以通过短期或长期取样检测来获取吸食毒品信息^[1]。2001年以来, 在拉丁美洲、欧洲、亚洲等国家的城市污水收集系统以及一些湖泊中, 均有毒品检出。传统检测污水中毒品的方法是使用固相萃取进行前处理, 然后使用GC-MS或者LC-MS进行检测^[2], 该检测方法准确率高, 但是检测时间长, 成本高, 需要专业人员操作, 仪器设备较大, 无法搬到污水间进行操作。表面增强拉曼(SERS)是一种高灵敏度、高选择性、快速分析, 成本低, 操作简单的技术, 且仪器设备小。基于此, 我们发展了一种表面增强拉曼技术进行快速检测污水中毒品的的方法。我们通过使用固相萃取来对样品进行前处理, 洗脱后的溶液再采用液液萃取的方法实现进一步的富集, 最终实现3000多倍的浓缩, 最后使用便携拉曼光谱仪对其进行检测, 检测限可以达到 $\mu\text{g/L}$ 级别。此方法在3.5 h内即可检出结果, 并且大大降低了检测成本, 拉曼仪器较小, 可直接搬到污水间进行操作, 目前该方法可同时实现冰毒, 氯胺酮跟吗啡的同时检测, 检测限冰毒可达 $0.01 \mu\text{g/L}$, 氯胺酮 $0.1 \mu\text{g/L}$, 吗啡 $1 \mu\text{g/L}$ 。

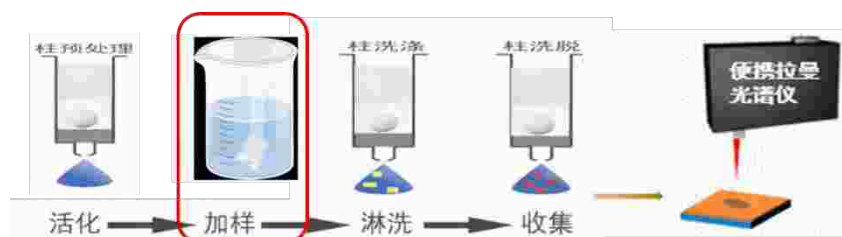


图1: 污水中痕量毒品检测流程图

关键词: 污水流行病学; 毒品检测; 拉曼快检

参考文献:

- [1] 张凯 周欣欣 王蕾 高富 宋圆圆 警察技术 **2017**,3,88-90.
- [2] Ilunga Kamika, Shohreh Azizi, Adolph A. Muleja, Ramganesesh Selvarajan, Mohamed Azab El-Liethy, Bheki B. Mamba, Thabo T.I. Nkambule. *Environ. Pollut.* **2021**, 290, 118048.

基于表面增强拉曼光谱的可穿戴柔性汗液 pH 传感器的制备

张铭中^{1,3}, 关鹏程², 李剑锋^{1,*}

¹ 厦门大学能源学院, 厦门大学, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361000

² 厦门大学材料学院, 厦门大学福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361000

³ 中国计量大学光电学院, 中国计量大学, 浙江省杭州市下沙高教园区学源街 258 号, 310018

*Email: Li@xmu.edu.cn

汗液是一种含有丰富生理信息的体液, 因此对于汗液的分析具有重要意义。本研究报道了一种合成具有强电磁热点的花状间隙增强拉曼标签(PGERTs), 该标签具有更大的固定表面积。¹将该标签修饰了pH敏感分子(4-MBA)后, 其显示出极强的拉曼信号。PGERT内部的信号分子(4-NBT)提供了稳定的信号, 通过与4-MBA的pH敏感拉曼峰的比值, 可以更准确地检测汗液pH值的变化趋势, 有利于定量分析。水凝胶作为柔性基底材料, 具有良好的吸水性、可拉伸性和柔韧性, 适用于制备柔性传感器。通过在水凝胶中引入修饰有巯基苯甲酸的PGERTs, 实现了对pH值变化的敏感检测。该方法具有高灵敏度、良好的可重复性和制备简便等优点。这种方法为制造表面增强拉曼散射(SERS)底物提供了一种简便途径, 同时也可用于测量汗液pH值以外的其他健康生物标志物。

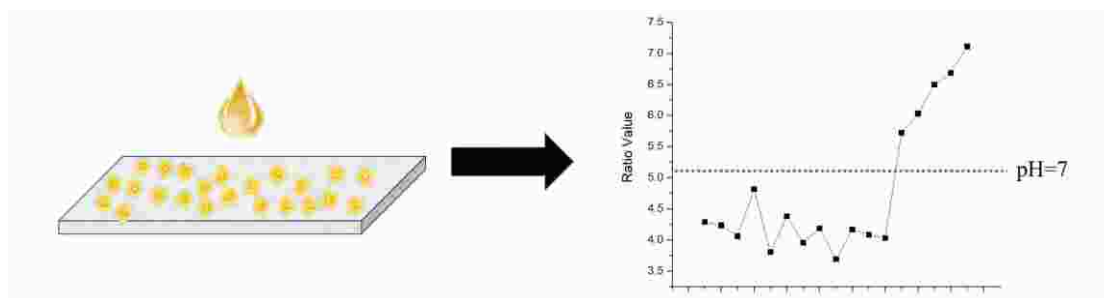


图1: 汗液检测示意图

关键词: SERS, pH敏感, 间隙增强, 水凝胶

参考文献:

[1]Zhang, Y.;Y. Gu;J. He;B. D. Thackray and J. Ye. Nat Commun. 2019, 10(1): 3905.

便携式拉曼光谱仪的研发

刘博¹, 孙洪刚², 李剑锋^{1,2,*}

¹ 光学与电子科技学院, 中国计量大学, 浙江省杭州市钱塘区下沙高教园区学源街 258 号, 310000

² 厦门大学化学化工学院, 厦门大学, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361000

*Email: Li@xmu.edu.cn

拉曼光谱(Raman)是一种光谱学技术, 主要是利用不同波长的激光作为光源, 产生单色光, 通过样品的散射光与激光的频率差异来分析物质的结构和化学成分。对于拉曼而言, 每种化学物质都是拥有独特的结构, 因此也会有对应的拉曼特征峰。便携式拉曼可以在现场或者特定环境对物质进行检测, 向来以快速检测、现场出结果著称^[1-2]。本实验设计一种反射式光路的拉曼光谱仪。采用 Czerny-Turner (C-T) 结构的光栅光谱仪^[3], 并利用其消彗差的特性, 建立了像面大小与系统参数之间的关系。通过这种方式, 我们确保了光栅光谱仪系统的像面大小与线阵 CCD 尺寸之间的完美匹配。最终, 成功地实现了一种新型的消彗差 C-T 结构光栅光谱仪系统。综合考虑便携式拉曼的体积、性价比等各个因素, 决定以 785 nm 的窄波激光作为激发光源, 785 nm 激光稳定, 使用广泛, 激发效率高。准直镜采用焦距为 30 mm-40mm, 焦距合理, 可以有效的减短光路, 缩小光谱仪的体积。光栅刻线为 1200 g/mm, 1200 g/mm 的光栅也是大多数厂家使用的, 对于常规便携式拉曼, 这个规格的光栅足够满足检测条件。聚焦反射镜焦距为 40 mm, 滨松的 S11693 作为 CCD 光信息采集系统, S11693 灵敏度高, 集成度高, 有 2048 个像素点, 量子效率可以达到 50%左右, 是一款具有一定性价比的图像传感产品。最终实现高分辨率、高灵敏度的便携式拉曼光谱仪。

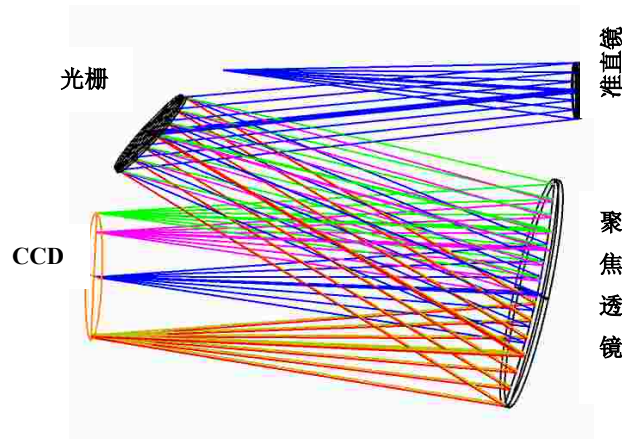


图1: Czerny-Turner 结构光谱仪

关键词: 拉曼光谱, 反射式光谱仪, Czerny-Turner 式光谱仪

参考文献:

- [1] 张旻.表面增强拉曼光谱与微萃取分析方法联用现场检测有机污染物[D].山东大学,2017.
- [2] 孟娟.基于表面增强拉曼光谱技术对人体液体中毒品的快速检测[D].安徽大学,2017.
- [3] Li S, Zhao W, Xu H, et al. Optical system design of aberration-corrected Czerny-Turner imaging spectro-meter with high resolution[J]. Optics Communications, 2020, 459: 125015.

内源性内标表面增强拉曼光谱法定量检测尿液尿酸

周静雯¹, 温宝英¹, 李剑锋^{1,*}¹ 厦门大学化学化工学院, 福建省厦门市思明南路 422 号, 361005

*Email: Li@xmu.edu.cn

尿液中尿酸水平异常是痛风和代谢性心血管疾病的警告信号, 因此需要进行尿酸含量监测, 以实现疾病的早期防治。在这里, 依据肌酐在尿液中具有恒定速率排泄速率的特性将其作为校准的内源性内标^[1-2], 提出了一种使用便携式拉曼光谱仪快速、无需前处理、精准的尿酸浓度定量策略。通过将尿肌酐作为内部参考值来校准尿酸表面增强拉曼光谱 (SERS) 的信号波动, 无需外加内标就可显著提高定量准确性。此外, 尿酸分子受介质环境的改变从而电性受到改变, 因此我们设计了十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 功能化的 Au@Ag 正电纳米材料作为 SERS 基质。其中, Ag 壳层提供了 SERS 增强, 而 CTAC 对尿酸具有很强的亲和力, 以静电力为驱动力, 提高 SERS 检测中目标物的吸附效率。为了降低人体尿液复杂基质的影响, 采用适当的稀释策略, 无需预处理即可提高尿酸检测的有效性。将该方法应用于不同志愿者的尿液检测中, 检测结果与尿酸比色试剂盒 (UACK) 高度一致。两者的检测限相当, 但 SERS 的检测时间仅需 30 秒, 比 UACK 快 50 倍。这种以尿肌酐作为内源内标校正尿酸 SERS 强度的定量策略也有望拓展到尿液中其他生物标志物和违禁药物临床诊断等的定量检测需求中。

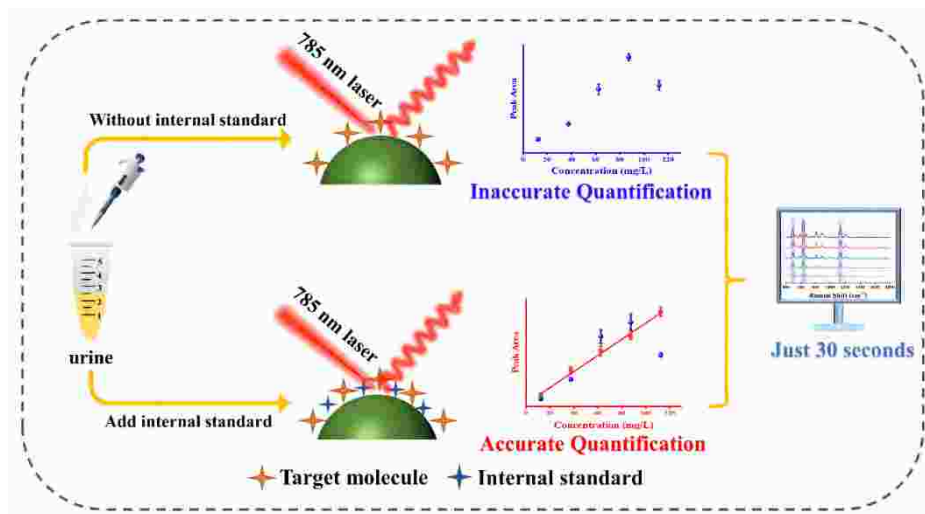


图1: 尿液中尿酸的定量检测示意图

关键词: 尿酸; 表面增强拉曼光谱; 内源性内标; 定量

参考文献:

- [1] Zhu, W., Wen, B.-Y., Jie, L.-J., Tian, X.-D., Yang, Z.-L., Radjenovic, P.M., Luo, S.-Y., Tian, Z.-Q., Li, J.-F., 2020. *Biosens. Bioelectron.* **154**, 112067.
 [2] Tsutani, H., Otsuki, N., Mitsuke, Y., Ueda, T., 2022. *Mod. Rheumatol.* **00**, 1-7.

批量制备内参比表面增强拉曼光谱基底应用于化合物的痕量检测分析

张泽东¹, 张裕英^{1,*}

¹南开大学, 天津市南开区卫津路 94 号, 300071

*Email: yuyingzhang@nankai.edu.cn

表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 是一种具有超高灵敏度的分子光谱检测技术。然而, 其实际应用面临着 SERS 增强基底均匀性和重现性差、制造成本高等挑战。在本研究中, 我们开发了一种简便的方法用于同时制备多个具有内参比的 SERS 基底。首先, 我们合成了含有拉曼静默区内标分子的 Au@CN@Au 纳米颗粒, 将其加入铺有 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 修饰 6 mm 玻片的 96 孔板, 通过离心 3 分钟, 就可一次性获得 96 个具有优良重复性、均匀性和灵敏度的 SERS 基底。以结晶紫 (CV) 为模型化合物进行 SERS 检测, 结果表明, 该 SERS 基底对于浓度在 10^{-9} - 10^{-6} M 范围内的 CV 具有良好的线性响应, 96 个 SERS 基底拉曼信号的相对标准偏差 (RSD) 为 10.47%。此外, 该 SERS 基底对有机磷化合物三苯基膦 (TPP) 的检测限能够达到 4.56 nM。总之, 该方法能够低成本、高效率地进行 SERS 基底的大批量制备, 有望实际应用于各种痕量化合物的精确检测分析。

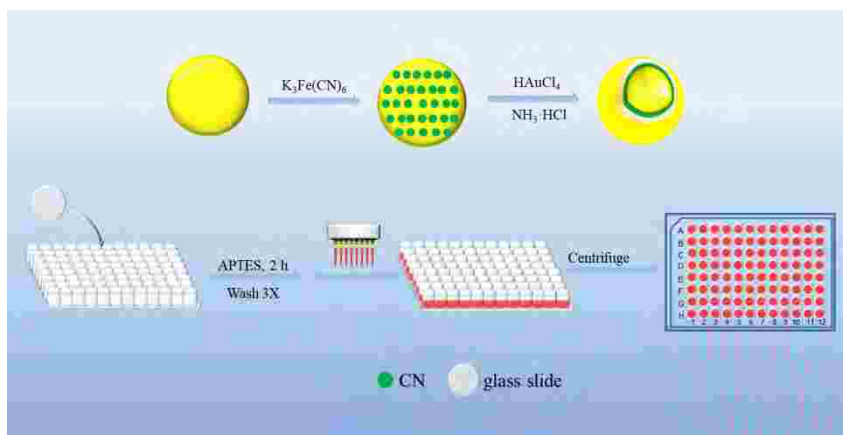


图 1: 通过 96 孔板离心法制备大批量 SERS 基底的示意图。

关键词: Au@CN@Au, SERS 基底, 大批量, 快速

参考文献:

- [1] Shin H, Oh S, Kang D, Choi Y. Adv Sci. **2020**, 7, 1903638.
- [2] Jin Z, Yue Q, Duan W, et al. Adv Sci. **2022**, 9, e2104935.

热电子驱动等离激元金属铜的界面化学反应

曹玉韬¹, 李永龙¹, 谢微^{1,*}

¹ 先进能源材料化学教育部重点实验室, 物质绿色创造与制造海河实验室, 南开大学新能源转化与存储交叉科学中心, 南开大学化学学院, 天津市南开区卫津路 94 号, 300071.

*Email: ytcao@mail.nankai.edu.cn

等离激元诱导产生的热电子已被证明是一种驱动化学反应的重要能量来源^[1]。然而, 由于无法持续利用热电子, 实现六电子等离激元光催化仍然很少见且具有挑战性。此外, 等离激元光催化剂主要依赖于贵金属纳米材料, 如金 (Au) 和银 (Ag) 纳米结构^[2]。因此, 我们探索了利用可见光照射下的非贵金属铜 (Cu) 纳米颗粒进行的等离激元六电子化学反应。有趣的是, 我们发现在没有化学还原剂的情况下, 成本效益高的 Cu 纳米颗粒可以有效地催化 4-硝基苯硫酚 (4-NTP) 到 4-氨基苯硫酚 (4-ATP) 的等离激元转化——这是在相同条件下贵金属 Au 和 Ag 纳米颗粒无法实现的转化。利用原位表面增强拉曼光谱 (SERS) 所获得的信息, 我们推测界面水 (H₂O) 分子补偿了在等离激元活性 Cu 表面上产生的高能热空穴, 从而充足供应了激活六电子光催化反应所需的热电子。这项研究展示了利用廉价的 Cu 纳米颗粒进行多电子光催化反应的可行性, 从而为太阳能到化学能的高效能量转换提供了可靠的机会。

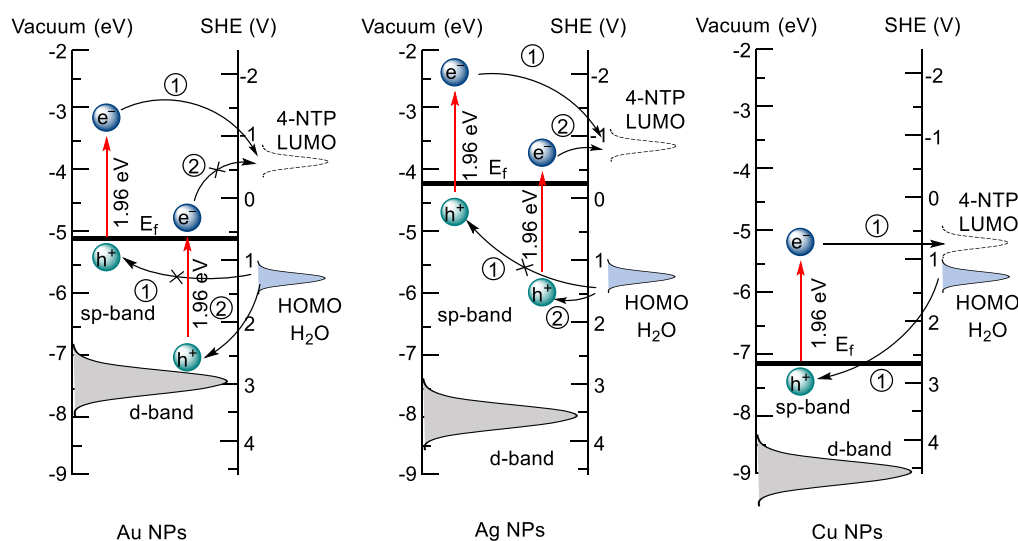


图1: 金, 银和铜纳米粒子表面4-NTP还原反应中的热载流子转化示意图

关键词: 等离激元催化; 界面化学; SERS

参考文献:

- [1] Li, Y. L.; Yu, L. F.; Wang, Y.; Zhang, C. C.; Gao, Y. X.; Wang, T.; Xie, W. *CCS Chem.* **2022**, 10.31635/ccschem.022.202202296.
- [2] Xie, W.; Schlücker, S. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7570.

Tuning the Electronic Properties of Platinum in Hybrid-Nanoparticle Assemblies for use in Hydrogen Evolution Reaction

Ling Yang¹, Roland Grzeschik², Ping Jiang¹, Sebastian Schlücker^{2,*}
and Wei Xie^{1,*}

¹Key Lab of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),
College of Chemistry, Nankai University, Weijin Rd. 94, Tianjin 300071, China

²Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen, Universitätsstrasse 5,
45141 Essen (Germany)

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

Platinum is the best electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction (HER). Here, we demonstrate that by contact electrification of Pt nanoparticle satellites on a gold or silver core, the Fermi level of Pt can be tuned. The electronic properties of Pt in such hybrid nanocatalysts were experimentally characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) with the probe molecule 2,6-dimethyl phenyl isocyanide (2,6-DMPI). Our experimental findings are corroborated by a hybridization model and density functional theory (DFT) calculations. We demonstrate that tuning of the Fermi level of Pt results in reduced or increased overpotentials in water splitting.

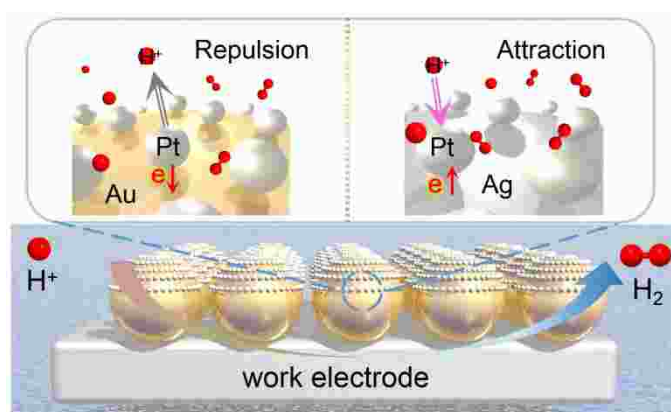


图1: Hybrid-nanoparticle assemblies interface molecule-catalyst electrostatic interaction mechanism diagram.

关键词: Hybrid-nanoparticles assemblies • Contact electrification • Fermi level • Electron Transfer • HER

参考文献:

[1] Xie W. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2023, DOI:10.1002/anie.202301065.

微球腔调控光还原多级银纳米结构表面增强拉曼研究

陈冰冰¹, 闫胤洲^{1*}, 蒋毅坚¹北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124

*Email: yyan@bjut.edu.cn

表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 是一种灵敏度极高的分子振动光谱探测技术。常见的 SERS 衬底利用金属纳米结构与光场耦合形成局域表面等离激元共振 (LSPR), 从而实现分子拉曼信号的显著增强^[1]。光化学还原法制备金属纳米颗粒具有成本低、环境适用性强等优势, 广泛应用于 SERS 衬底的“自下而上”制备当中^[2]。然而, 该方法制备效率较低、结构可控性依赖于化学自组装过程, 在 SERS 衬底结构多样性设计方面存在局限性。微球腔作为一类典型的微纳光场调控器件, 由于具有多光场调控特性, 被应用于拉曼增强及激光加工等领域^[3,4]。本工作提出基于微球腔调控光还原多级银纳米结构的新方法, 利用微球腔对入射激光的聚焦效应, 在微球底部制备多级银纳米棒/银微环/微球腔 (AgNRs/AgMRs/MS) 复合结构。该复合结构将激发光通过微球腔聚焦于多级银微环上, 实现拉曼激发光场的高效利用; 同时, 该结构中微球腔的光学回音壁共振以及定向天线效应可与多级银纳米结构中的 LSPR 耦合, 显著增强拉曼散射截面, 实现拉曼散射强度 10^9 倍的提升, 对亚甲基蓝 (MB) 水溶液检出限达 10^{-14} M。该复合结构与单独使用银纳米棒 SERS 衬底相比, 检出限提高 2 个数量级。本研究提出的 AgNRs/AgMRs/MS 复合结构为低成本、高灵敏度 SERS 衬底结构设计提供了新思路。

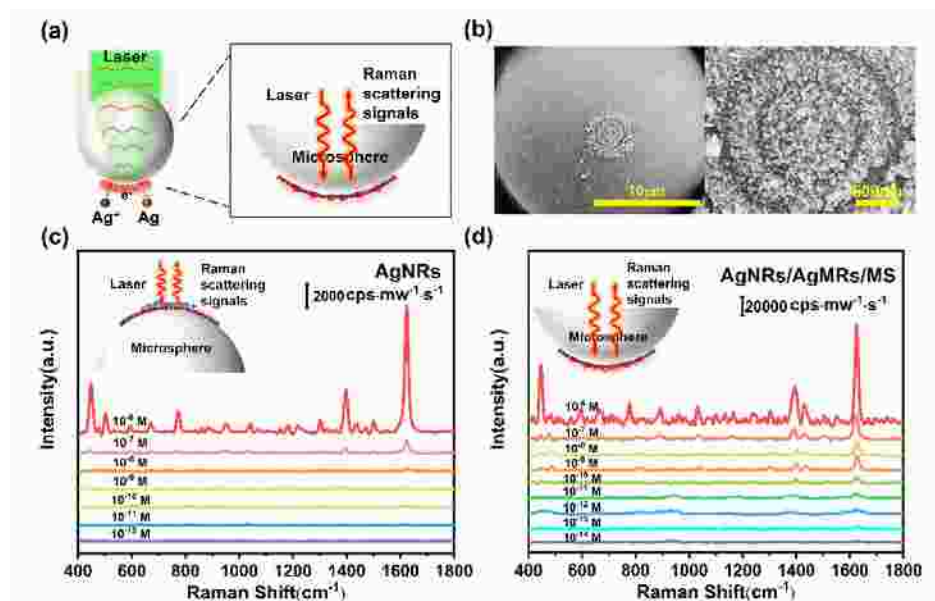


图1: 多级AgNRs/AgMRs/MS结构及其拉曼检出能力。(a-b) AgNRs/AgMRs/MS结构 (a) 示意图和 (b) SEM显微图; (c-d) MB分子在 (c) AgNRs和 (d) AgNRs/AgMRs/MS两种SERS衬底的检出限。

关键词: 微球腔; 表面增强拉曼光谱; 表面等离激元; 光还原银纳米结构

参考文献

- [1] Li, QQ.; Huo, HQ.; Wu, Y.; Chen, LL. *Adv. Sci.* **2023**, 10 (8).2202051.
- [2] Wang, YH.; Zheng, SS.; Yang, WM.; Zhou, RY. *Nature*. **2021**, 600 (7887), 81-+.
- [3] Qin, F.; Huang, K.; Wu, JF.; Teng, JH. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (8), 1602721.
- [4] Mi, YL.; Yan, YZ.; Wang, MY.; Yang, LX. *Nanophotonics*. **2022**, 11 (3), 559-570.

基于界面自组装与 MIP 结合的固态基底对倍硫磷农药的 SERS 检测

崔鑫宇, 马君, 史晓凤, 赵航*

光学光电子青岛市重点实验室, 山东省青岛市崂山区松岭路 238 号, 邮编 266110

*Email: zhaohang@ouc.edu.cn

高效固态增强基底开发一直是 SERS 技术发展的最重要方向, 而“自下而上”的界面自组装策略最有可能实现大规模基底制备的方法, 但目前制备技术在灵敏度和特异性方面仍需进一步探索。

以种子生长法制备的纳米粒子组装单元具有形貌均一的优势, 然而制备过程中双层 CTA⁺的表面吸附不仅阻碍了目标分析的吸附, 更通过静电排斥制约着界面单层金属膜的形成。而直接在溶胶态进行清洗或替换表面分子, 极易破坏溶胶的电平衡, 引发粒子聚集沉淀。本研究采用电中性 PVP 取代粒子表面 CTA⁺层, 进而降低静电排斥作用, 形成致密的单层金属膜。但 PVP 在金属表面吸附更加紧密, 通过硼氢化钠、乙醇和叔丁胺对表面附着的有机物进行清洗。考虑到清洗过程中纳米粒子掉落问题, 通过 MPTMS 对硅片进行巯基化处理, 然后利用界面自组装将纳米粒子紧密排布, 在干燥过程中形成 S-Au 键以紧密固定粒子。经过研究对比, 当采用硼氢化钠作为清洗剂, 浓度为 1.5 M、清洗时间为 10 min 时, 倍硫磷的拉曼信号强度达到最大且对倍硫磷的检测限达到 10⁻⁹ M, 比未清洗时提高了两个数量级。其次, 为提升基底的检测特异性, 在清洗后的金膜表面通过紫外光诱导聚合法, 以倍硫磷为模板分子制备一层分子印迹聚合物 (MIP) 薄膜。通过扫描电子显微镜观察到 MIP 整体呈形貌均匀、表面有孔隙结构的微球状, 红外吸收光谱表明功能单体中存在与模板分子特异性结合的结构位点。通过吸附实验表明 MIP 对倍硫磷的吸附量远大于 NIP 的吸附量; 通过对结构不同物 (啉虫脒和阿维菌素) 和结构类似物 (甲基对硫磷) 的 SERS 检测, 表明所制备的 MIP 对倍硫磷及其结构类似物具有特异性吸附能力。最终, 通过表面清洁与分子印迹技术相结合, 实现了对倍硫磷农药的高灵敏、特异性检测。

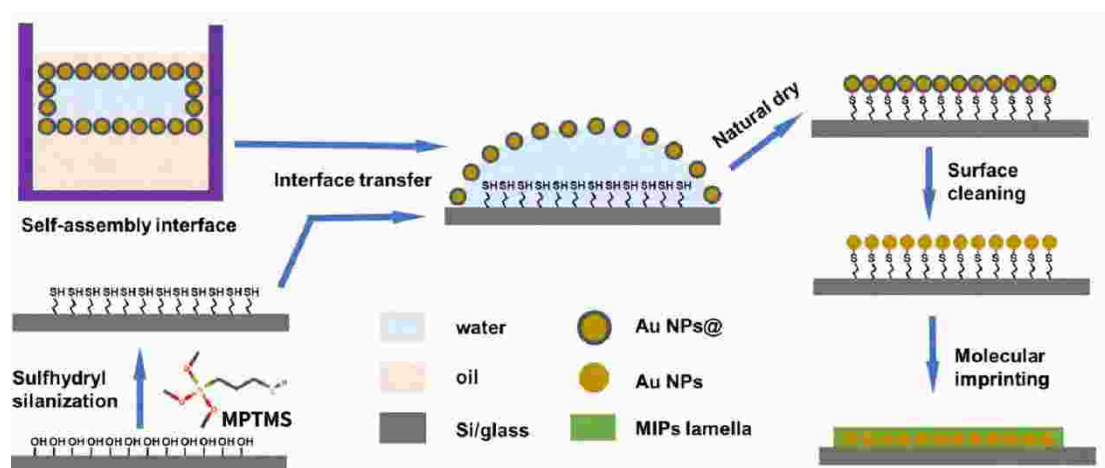


图1: 总体制备过程示意图

关键词: SERS; 界面自组装; 表面清洁; MIP; 有机磷农药

基于光操控-表面增强拉曼光谱联用技术和高指数晶面凸多面体金纳米颗粒对多溴联苯醚的高灵敏检测

杨智远¹, 毛天宇¹, 王乐¹, 赵航¹, 马君¹, 史晓凤^{1,*}

¹ 光学光子学青岛市重点实验室, 山东省青岛市崂山区松岭路 238 号, 266100

*Email: shixiaofeng@ouc.edu.cn

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类典型的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 在环境中非常稳定, 具有较低的水溶性, 易于在沉积物中积累, 有生物毒性并会沿着食物链富集, 对人类健康和环境造成巨大威胁^[1]。在针对 PBDEs 这类 POPs 的主要分析技术中, 表面增强拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy, SERS) 由于其信息含量丰富、灵敏度高、无损伤、操作简便、准确率高等特点, 逐渐成为环境监测领域进行目标物检测最受欢迎的方法之一^[2]。

使用贵金属底物对分析物进行 SERS 分析是目前最广泛使用的手段。局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 效应是贵金属底物电磁场增强的主要原因, 通常具有丰富尖端或尖角的贵金属纳米结构被认为是能够产生良好 SERS 活性的底物。另外, 当分析物非常接近贵金属粒子表面时, 可以获得非常明显的 SERS 信号, 并且 SERS 信号随底物的距离越近而呈指数增长。然而, PBDEs 对贵金属粒子表面亲和力较低, 传统手段往往难以将目标分子引入 SERS 有效的 LSPR 场中。

本工作报告了一种基于光热效应的光操控 (optical manipulation, OM) 平台, 采用新型的光操控-表面增强拉曼光谱 (OM-SERS) 联用技术, 通过自主设计的微流控芯片装置实现具备稳定高指数晶面的凸多面体金纳米颗粒 (Au NCPs) 在溶液中的可逆自组装, 并应用于 PBDEs 的高灵敏探测。一方面, Au NCPs 表面明显的尖端能够为探测分子提供丰富的“热点”; 另一方面, 基于 OM-SERS 联用技术产生的一种由光引导的流体电力促使胶体粒子聚集在一起, 并形成 SERS 活性团簇。同时, 该驱动力有效地将分析物嵌入粒子间的“热点”, 进一步地使 SERS 信号得到指数级增强。研究结果显示, 通过将 Au NCPs 优良的 SERS 活性和 OM-SERS 联用技术的大范围纳米粒子聚集效应结合, 在约 30 min 的激光聚集时间内实现了对 BDE-47 低至 1×10^{-9} M 的检测限, 表明本方法具有广阔的污染物检测应用前景。

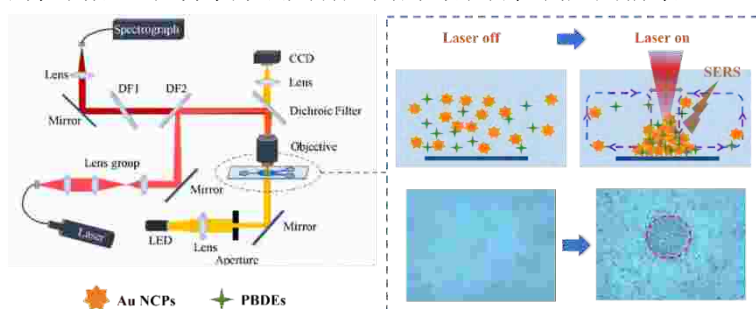


图1: 基于OM-SERS联用技术和Au NCPs对PBDEs的高灵敏检测示意图

关键词: 多溴联苯醚; 表面增强拉曼散射; Au NCPs; OM-SERS联用技术; 污染物检测

参考文献:

- [1] Cai, K.; Song, Q.; Yuan, W.; Ruan, J.; Duan, H.; Li, Y.; Li, J. *Environ. Pollut.* **2020**, 267, 115634.
 [2] Li, Y.; Guo, M.; Li, H.; Huang, C.; Li, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 5292-5299.

In situ observing the π -Au interaction between aromatic molecules and single clean-Au-nanodimer with 0.8 nm gap by dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy

Guoliang Zhou,^{1,2#} Pan Li,^{1,3#} Yuanhui Xiao,⁴ Siyu Chen,^{1,2} Shirui Weng,¹

Ronglu Dong,¹ De-Yin Wu,⁴ Dongyue Lin,^{1*} Liangbao Yang,^{1,2,3*}

¹ Institute of Health and Medical Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China.

² University of Science & Technology of China, Anhui, Hefei 230026, China.

³ Department of Pharmacy, Hefei Cancer Hospital, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China.

⁴ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China.

KEYWORDS: In-situ observing, π -Au interaction, clean-Au-nanodimer, 0.8 nm gap, dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy

*Email: lbyang@iim.ac.cn

Interfaces between aromatic molecules and noble metal have a prominent role in fundamental science and technological applications. However, probing π -metal interactions under ambient conditions is a challenging task as it requires characterization techniques with high sensitivity and molecular specificity without any restrictions on the sample. Herein, the interaction between aromatic molecules and single clean-Au-nanodimer with 0.8 nm gap are investigated by dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy (D-SERS). Through the solvent extraction, a clean, accessible and strong plasmonic fields of 0.8 nm gap Au nanodimer structure has been provided. More important, D-SERS approach with high sensitivity and stability make it possible for in situ observation of the molecular vibrational spectra of the interaction between polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Au surfaces on ambient conditions. High sensitivity and strong π -Au interaction is demonstrated. Additionally, the density functional theory (DFT) calculation confirmed the interactions of PAHs on the Au surface, also the binding energy and differential charge isosurface further indicated the correlation between the sensitivity and the number of PAHs rings, which is consistent with SERS experimental results. This work provides a new method to understand the interactions between aromatic molecules and noble metal surfaces in ambient environment, also paving a way for designing the interfaces in the fields of catalysis, sensors and molecular electronics.

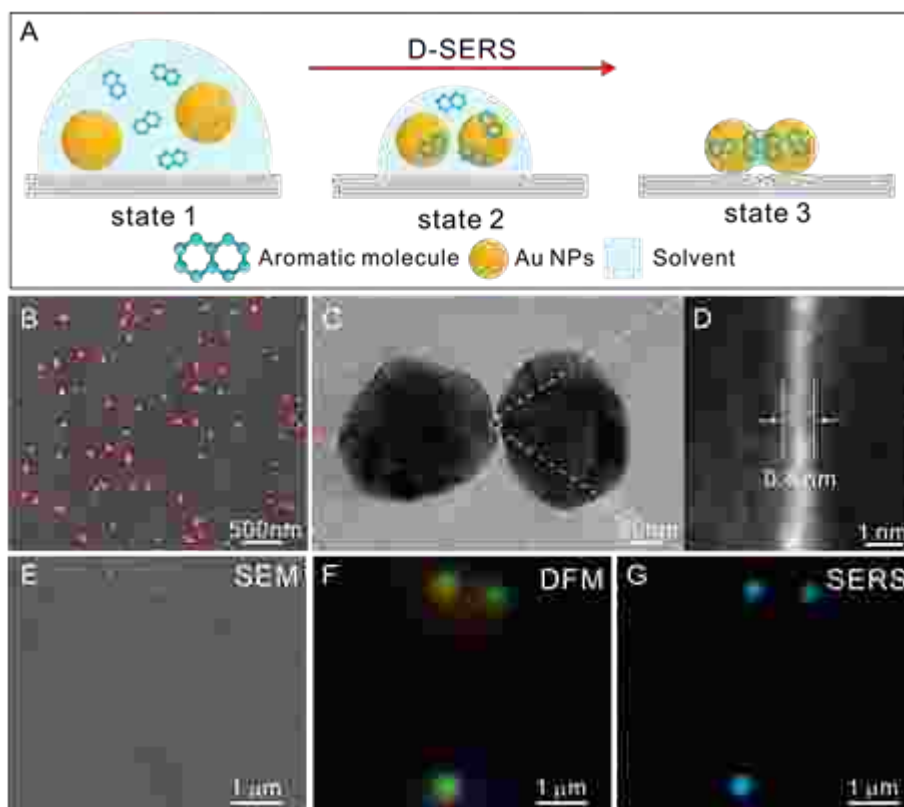


Figure 1 (A) The SERS spectra comparison of NA with Au NPs substrates before and after removal of chemical ligands. (B) Predicted adsorption configuration and height of NA molecule on the Au surface. (C) DFT calculation of vibration frequency of NA molecule adsorbed on Au surface.

KEYWORDS: In-situ observing, π -Au interaction, clean-Au-nanodimer, 0.8 nm gap, dynamic surface-enhanced Raman spectroscopy

Orbital Electron Regulation via Au Intercalation Two-Dimensional Fe₃GeTe₂ for Increasing Plasmonic Activity

Junxiang Li^{1,2}, Liangbao Yang^{1,2*}

¹ Institute of Health and Medical Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China.

² University of Science & Technology of China, Anhui, Hefei 230026, China.

*E-mail: lbyang@iim.ac.cn

The practical utilization of plasmon-based technology relies on the ability to find high-performance plasmonic materials other than noble metals. A key scientific challenge is to significantly increase the intrinsically low concentration of free carriers in materials. Here, a novel orbital electron regulation strategy is developed to achieve Au intercalation two-dimensional Fe₃GeTe₂ at mild conditions, which significantly increases plasmonic activity of two-dimensional Fe₃GeTe₂. The insertion of Au atoms into the Fe₃GeTe₂ interlayer was verified by XRD, AFM, and HRTEM, and SERS signals that evidenced plasmonic activity enhancement of 3 orders of magnitude was obtained compared to the pure Fe₃GeTe₂. The results of XPS and micro UV/vis-NIR diffuse reflectance spectra indicate that the outer electrons of Au migrate from Au to Fe₃GeTe₂. Combined with the simulation calculation, we believe that the outer electrons of Au first migrate to the 2s and 2p orbitals of Ge and Te, and then to the 3d orbital of Fe, which not only increases the free carrier concentration of two-dimensional Fe₃GeTe₂, but also reduces the carrier density of Au, thus reducing its loss, both of which are beneficial to increase the plasmonic activity of Fe₃GeTe₂@Au. Our work provides insight for further studies on plasmonic effects and interfacial charge transfer in monatom/two-dimensional materials contact.

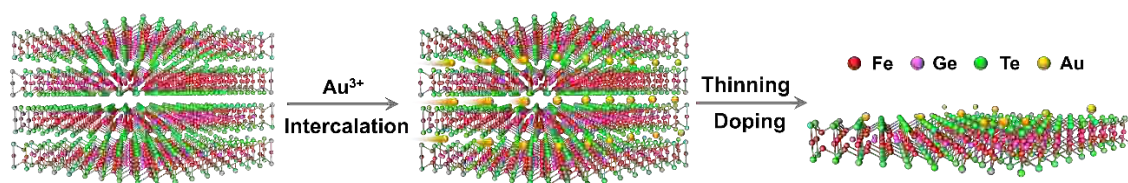


图1: Schematic diagram of Au intercalation into Fe₃GeTe₂.

关键词: Fe₃GeTe₂, plasmonic activity, Orbital Electron

Rapid Detection of p, p'-DDT in Fruits and Vegetables by Raman Spectrometer

Jing Miao¹, Xingyu Si², hanlu Ma², Hongqiu Wang^{2,*}

¹ CANTERBURY SCHOOL, 101 Aspetuck AVE. New Milford, CT, USA 06776

² JINSP Company Limited, A511, Tongfang Building, Shuangqinglu, Haidian District, Beijing, PR China 10083

*Email: wanghongqiu@jinsp-tech.com

Although dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT) has been banned as a pesticide in most countries for years due to its toxicity, stability and accumulation in the environment, there is now not a single living organism on the planet that does not contain DDT. DDT is harmful to the human health because of the possible contribution to the increased risks for cancers at various site and its possible role as an endocrine disruptor. Therefore, it is necessary to establish a rapid detection method for DDT in fruits and vegetables to control the intake of DDT.

In this work, a rapid detection method of DDT in fruits and vegetables was developed based on surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) by a portable Raman spectrometer combined with a modified QuEChERS method. The mixed solution of gold nanoparticles and the pretreated supernatant by the modified QuEChERS method was analyzed by a 785-nm portable Raman spectrometer. The DDT signals in the samples can be easily detected, and the detection limit can reach 1 mg/kg determined by the characteristic peaks of DDT at 648 cm⁻¹ and 1090 cm⁻¹, which is close to the laboratory techniques. The entire detection process is very fast and could be finished in 15 minutes. This rapid, simple, eco-friendly method shows great application potential in the on-site rapid detection of DDT in fruits and vegetables.

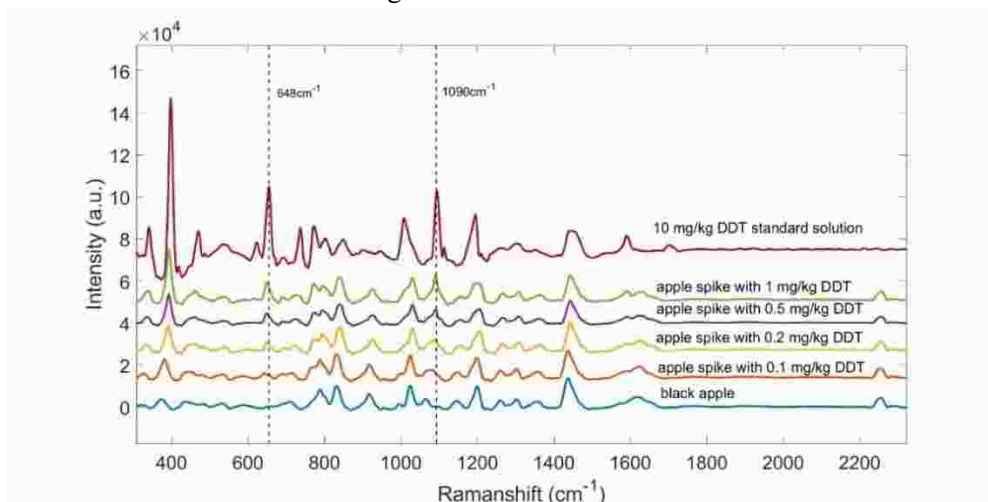


Figure 1: SERS spectrum of apple samples spiked with various concentrations of DDT, in which peaks at 648 cm⁻¹ and 1090 cm⁻¹ could be used to determine DDT

Key word: dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT); rapid detection; SERS; QuEChERS;

基于表面增强拉曼光谱和机器学习的油中溶解糠醛定量检测研究

李淑藩¹, 雷宇², 王明亮, 夏耀扬, 朱磊, 陈伟根, 万福^{1,*}

¹ 重庆大学电气工程学院 输变电装备及系统安全与新技术全国重点实验室, 重庆, 400044

² 重庆大学电气工程学院 输变电装备及系统安全与新技术全国重点实验室, 重庆, 400044

*Email: 18724960317@163.com

变压器油中溶解糠醛的快速、灵敏检测对于诊断变压器油纸绝缘老化程度至关重要。在这里, 我们开发了一个检测平台, 该平台结合了表面增强拉曼散射 (SERS) 和机器学习算法 (MLA)。首先, 通过水热法合成了具有尺寸依赖性的银纳米颗粒 (AgNPs), 并将其旋涂在镀金膜的多晶硅片 Si@Au 上, 形成 Si@Au-Ag SERS 基底, 以此基底对油中溶解糠醛进行了检测, 获得不同浓度糠醛变压器油溶液的拉曼光谱数据集。其次, 应用不同的 MLA, 包括 PCA+ANN 和 ANN, 构建了定量校准曲线, 建立的回归模型的相关系数 R 能达到 0.9583。

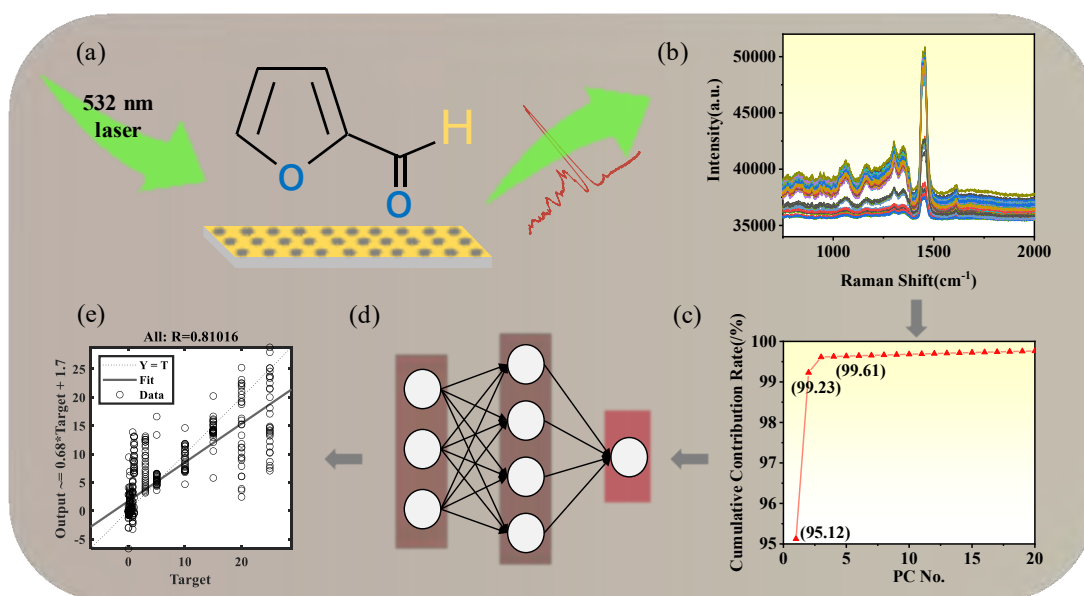


图 1: 基于 SERS 和 MLA 检测油中溶解糠醛的示意图。(a) Si@Au-Ag SERS 基底的制备和 SERS 光谱的测量, (b) 去除 SERS 光谱的基线, (c) PCA 降维, (d) ANN 模型, (e) 回归结果

关键词: SERS; 糠醛; PCA; ANN

参考文献:

- [1] Saha T. Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, **2003**, 10(5): 903-917.

- [2] Joebstl D, Husoy T, Alexander J, et al. Analysis of 5-hydroxymethyl-2-furoic acid (HMFA) the main metabolite of alimentary 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with HPLC and GC in urine[J]. Food Chemistry, **2010**, 123(3): 814-818.
- [3] Ahmadi F, Zarrin L, Sharifnia S, et al. Analyzed and proposed mechanism of photocatalytic degradation of furfural at TiO₂ nano-particles by HPLC-UV and LC-MASS methods[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, **2014**, 37(12): 1750-1762.
- [4] Smith E, Dent G. Modern Raman spectroscopy: a practical approach[M]. John Wiley & Sons, **2019**.
- [5] Somekawa T, Fujita M, Izawa Y, et al. Furfural Analysis in Transformer Oils Using Laser Raman Spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation - Inst Electrical Electronics Engineers Inc, **2015**, 22(1): 229-231.
- [6] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. Physical Review Letters American Physical Soc, **1997**, 78(9): 1667-1670.
- [7] Haifa A, Yukai A, YongLe P, et al. A Collection of Molecular Fingerprints of Single Aerosol Particles in Air for Potential Identification and Detection Using Optical Trapping-Raman Spectroscopy[J]. Molecules, **2022**, 27(18): 2966-2966.
- [8] Xu D, Duan L, Jia W, et al. Fabrication of Ag@Fe₂O₃ hybrid materials as ultrasensitive SERS substrates for the detection of organic dyes and bilirubin in human blood[J]. Microchemical Journal, **2021**, 161: 105799.
- [9] Wan F, Lei Y, Wang C, et al. Highly sensitive and reproducible CNTs@Ag modified Flower-Like silver nanoparticles for SERS situ detection of transformer Oil-dissolved furfural[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2022**, 273(01): 121067-121067.
- [10] Ye X, Shen J, Tao X, et al. Au Films Composed of Nanoparticles Fabricated on Liquid Surfaces for SERS[J]. Chinese Physics Letters, **2021**, 38(3): 038102.
- [11] Wan L, Zheng R, Xiang J. Au@ 1, 4-benzenedithiol@ Au core-shell SERS immunosensor for ultra-sensitive and high specific biomarker detection[J]. Vibrational Spectroscopy, **2017**, 90: 56-62.
- [12] 范舟, 陈伟根, 邹经鑫, 等. 变压器油中溶解糠酸拉曼光谱定量分析方法研究[J]. 光散射学报中国物理学会光散射专业委员会; 四川省物理学会, **2018**, 30(1) :46-50.
- [13] 顾朝亮. 基于银纳米基底表面增强的变压器油中糠醛拉曼光谱原位检测方法研究[D]. 重庆大学, **2017**.
- [14] Sahin F, Celik N, Camdal A, et al. Machine Learning-Assisted Pesticide Detection on a Flexible Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate Prepared by Silver Nanoparticles[J]. ACS Applied Nano Materials, **2022**, 5(9): 13112-13122.
- [15] Roy R, Majumder M. A quick prediction of hardness from water quality parameters by artificial neural network[J]. International Journal of Environment and Sustainable Development, **2018**, 17(2-3): 247-257.

眼见不一定为实:SERS 信号真的来自于目标物吗?

罗平¹, 潘思琪², 刘国坤^{2,*}, 田中群^{1,*},

¹ 厦门大学化学化工学院, 福建省厦门市, 361005

² 厦门大学环境与生态学院, 福建省厦门市, 361005

*Email: pingluo@stu.xmu.edu.cn

试剂纯度在实验研究中至关重要, 对超痕量杂质的忽视可能会导致我们在揭示反应性质或鉴定目标时得出错误的结论。在表面科学领域, 杂质与表面之间的强烈相互作用将带来不可忽视的负面影响。表面增强拉曼光谱 (SERS) 是一种对表面高度敏感的技术, 具有指纹识别和近单分子的灵敏度。在对痕量氯甲基磷酸二乙酯 (DECMP) 的SERS分析中, 我们发现DECMP的SERS行为被来自DECMP中的痕量杂质显著扭曲。借助气相色谱技术, 确认了DECMP合成过程中产生的一种强干扰杂质 (2,2-二氯-N, N-二甲基乙酰胺)。此外, 还观察到杂质对NaBr、NaI和磺胺嘧啶的SERS检测也存在不可忽视的干扰。这种普遍性促使我们更新和巩固了SERS定性分析指南, 通过该指南可以更好地排除超痕量杂质, 特别是那些强烈吸附在Au或Ag表面的杂质带来的误导。

关键词: SERS; 痕量杂质; 高灵敏

参考文献:

- [1] Wang, W.; Lu, J.; Liu, G.; Tian, Z. *Food Chem.* **2022**, 391, 133234.
- [2] Ding, S.; Yi, J.; Li, J.; Tian, Z. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 16021.
- [3] Bell, S.; Cortés, G.; Kneipp, J.; Schlücker, S.; *Angew. Chem. Int. Edit.* **2020**, 59, 5454-5462.
- [4] Tang, H.; Meng, G.; Huang, Q.; Zhu, C. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 218-224.
- [5] Wang, X.; Huang, S.; Hu, S.; Ren, B. *Nat. Rev. Phys.* **2020**, 2, 253-271.
- [6] Perez-Jimenez, A.; Lyu, D.; Liu, G.; Ren, B. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 4563-4577.

评价 SERS 基底增强性能的可靠方法

岳霞霞¹, 蒲树环¹, 唐慧¹, 田中群¹, 王翔^{1,*}, 任斌^{1,*}, 刘国坤

2,*

¹厦门大学大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 嘉庚创新实验室, 厦门 361005²厦门大学环境与生态学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102

*Email: guokunliu@xmu.edu.cn, bren@xmu.edu.cn, wangxiang@xmu.edu.cn

表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 具有低至单分子水平的灵敏度和指纹图谱特征, 在表面科学、生命科学等领域的定性和定量分析研究中发挥了重要作用。随着纳米科学的发展, 具有SERS增强性能的纳米结构材料层出不穷, 如何可靠地评估SERS基底的性能已经成为SERS领域亟需解决的关键科学问题。目前, 普遍采用SERS增强因子 (EF =

$\frac{I_{\text{SERS}}}{N_{\text{SERS}}} / \frac{I_{\text{RS}}}{N_{\text{RS}}}$) [1] 来评估SERS基底的增强性能。其中关键是如何计算实际贡献出 I_{SERS} 和 I_{RS} 的

N_{SERS} 和 N_{RS} 这两个参数。文献中不同的EF算法可以导致EF几个数量级的差异[2], 从而导致文献中SERS基底性能报道的结果混乱, 未能形成标准, 阻碍了SERS技术的实际应用。因此, 亟需发展可靠的SERS增强性能的评价方法, 从而真正推动SERS技术的实际应用。本研究从SERS增强性能的表面物理化学本质入手, 提出了一种评价SERS基底增强性能的可靠方法。依据分子吸附等温曲线在低浓度区间 N_{SERS} (表面覆盖度) 和 C_{SERS} 的一次线性正相关关系, 我们指出在达到满单层吸附前, I_{SERS} 存在着一个 $\frac{I_{\text{SERS}}}{N_{\text{SERS}}}$ 为常数的 C_{SERS} 范围。选择

分子的常规拉曼线性响应浓度区间监测常规拉曼信号, 从而保证 $\frac{I_{\text{RS}}}{N_{\text{RS}}}$ 也为常数, 则EF将为一

与 N_{SERS} 无关而且可以直接通过实验获得的常数。本工作中, 我们以强吸附4-巯基苯甲酸 (4-MBA) 为探针分子, 评估不同尺寸Au NPs、不同状态 (溶胶态和固态) SERS基底的增强性能。本文所提出的方法简单、可靠, 具有普适性和很强可操作性, 有望用于不同实验室间不同SERS基底的增强性能对比, 建立SERS技术的标准, 从而推动SERS技术在实际分析检测中的应用。

关键词: 表面增强拉曼光谱; SERS性能评价; 增强因子; 线性范围

参考文献:

- [1] Cai, W. B.; Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Liu, F. M.; Cai, X. W.; Tian, Z. Q. *Surf. Sci.* **1998**, *406*, 9.
[2] Perez-Jimenez, A. I.; Lyu, D. Y.; Lu, Z. X.; Liu, G. K.; Ren, B. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4563.

Revealing the molecular state of trace solutes in solution by SERS

王维礼^{1#}, 马昊^{2#}, 黄秋婷¹, 罗思恒², 任斌^{2,*}, 刘国坤^{1,*}

¹ 厦门大学环境与生态学院, 福建省厦门市翔安区翔安南路 422 号, 361104

²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: guokunliu@xmu.edu.cn

Solution is an important media for the transfer and conversion of substances, where the molecular state of solutes not only affects the physical properties of themselves, but also affects the interfacial processes associated with chemistry and life. Understanding the molecular state (monomer or aggregate) of macro and micro solutes in solution has been achieved by the technologies including fluorescence spectroscopy¹, liquid phase transmission electron microscopy², particle size analyzer³ and dynamic light scattering⁴. However, limited to the sensitivity and resolution of those technologies, it is highly challenging to characterize the molecular state of trace/ultra-trace solutes in solution (Figure 1a). Here, PCB52 as a model molecule, SERS technique combined with molecular dynamic simulation to together confirm the trace PCB52 in less than 9/1 H₂O/THF solution was monomer state and more than 9/1 H₂O/THF solution was aggregate state (figure 1b-d). Meanwhile, following the molecular-state difference of PCB2 in different ratios of H₂O/THF solution, the modulation of interfacial catalytic hydrogenation reaction was also achieved, which contributes to our renewed understanding of heterogeneous catalysis processes.

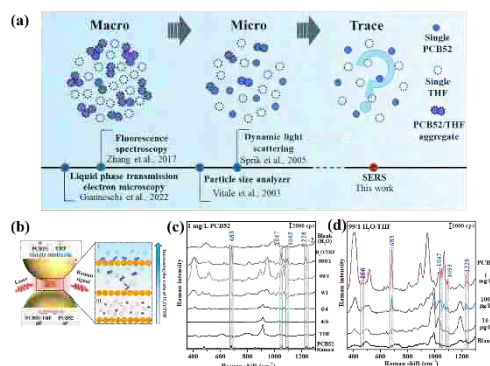


Figure 1. (a) These techniques provided a multiscale picture of micelle dispersion. These techniques have limited sensitivity, thus hinder the further exploration of micelle dispersion state in trace level. (b) Schematic diagram of SERS detection. (c) The SERS spectrum of 1 mg/L PCB52 obtained from different ratios of H₂O/THF solution. (d) The SERS spectrum of different PCB52 concentrations.

关键词: SERS; Molecular dynamic; Aggregate

参考文献:

- [1] Lu, Z.; Klein Schaarsberg, M.; Zhu, X.; Yeo, L. *PNAS*. **2017**, *114*, 10332.
 [2] Wu, H.; Friedrich, H.; Patterson, J.; Sommerdijk, N. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2001582.
 [3] Vitale, S.; Katz, J. *Langmuir* **2003**, *19*, 4105.
 [4] Sitnikova, L.; Sprik, R.; Wegdam, G. *Langmuir*. **2005**, *21*, 7083.

高性能正电性金银纳米粒子制备及其在 SERS 检测中的应用

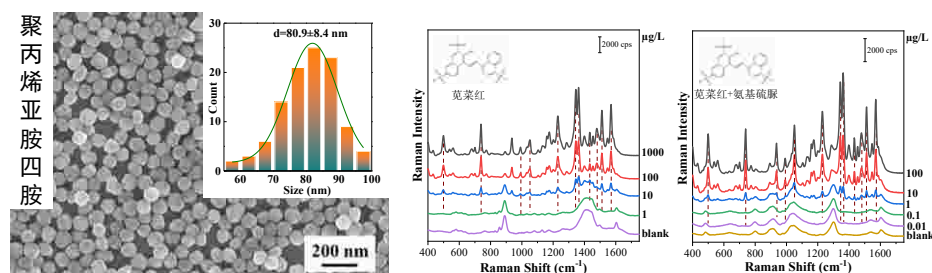
黄秋婷¹, 龚宏波², 胡伟晔², 刘国坤^{1*}, 田中群^{2*}

¹ 厦门大学环境与生态学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102

² 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: guokunliu@xmu.edu.cn

以柠檬酸三钠为还原剂制备的 Au/Ag NPs 是最常见的溶胶态 SERS 基底。然而, 受制于静电斥力作用, 该类基底对负电性分子的检测灵敏度仍然偏低¹。通过静电引力来增强分子与基底间的相互作用是一种提高检测灵敏度有效方法, 为此研究者们通过两种途径制备正电性 SERS 基底: 1) 以胺配体为保护剂直接合成正电性 Au/Ag NPs 溶胶²; 2) 利用质子化基团的分子功能化负电性 Au/Ag NPs 溶胶, 通过电性转化获得正电性 Au/Ag NPs 溶胶³。直接合成法简单, 快捷, 但所获得 Au/Ag NPs 往往存在尺寸和形貌不均匀等问题。通过表面功能化能够得到尺寸和形貌均匀的 Au/Ag NPs, 但步骤繁琐且成功率不高。为此, 我们发展了一步还原衔接电性翻转的合成方法, 即抗坏血酸还原法与多胺类分子表面功能化法联用, 实现了 75-125 nm 范围内正电性 Au/Ag NPs 的可控制备。该合成方法具有重现性好、稳定性强和普适性广等优势。在负电性分子 SERS 检测中我们发现, 负电性分子的 SERS 检测灵敏度正相关于多胺分子的荷电量, 且考虑到 SERS 基底的检测灵敏度和稳定性, 聚丙烯亚胺四胺为最佳保护剂。以聚丙烯亚胺四胺为保护剂的 SERS 基底, 对磺酸根与羧酸根等 10 种负电性分子的检测灵敏度达到了 1-1000 $\mu\text{g/L}$ 。为了进一步提高负电性分子进入 SERS 热点的几率, 我们通过引入短链多胺类的硫脲或氨基硫脲为桥联分子, 系统研究了桥联分子捕获负电性分子进入 SERS 热点的作用机制。结果表明, 当引入短链多胺类的硫脲或氨基硫脲的桥联分子替换掉保护剂聚丙烯亚胺四胺时, 对含磺酸根日落黄和含羧酸根酸性红 94 等两类 10 种典型负电性分子的灵敏度提高至 0.1-500 $\mu\text{g/L}$ 水平。



图左为聚丙烯亚胺四胺为保护剂合成的正电性Ag NPs的SEM表征图; 图中为正电性Ag NPs直接检测芥菜红的SERS光谱图; 正电性Ag NPs中引入桥联分子氨基硫脲后检测芥菜红的SERS光谱图

关键词: 静电作用; 正电性基底; 多胺分子; 负电性分子; 桥联分子;

参考文献:

- [1] Larmour, I.; Faulds, K.; Graham, D. *Journal of Raman Spectroscopy*. **2012**, 43 (2), 202-206.
- [2] Lierop, D.; Krpetic, Z.; Guerrini, L.; Larmour, I.; Dougan, J.; Faulds, K.; Graham, D. *Chemical Communications*. **2012**, 48 (66), 8192-8194.
- [3] Wang, C.; Zeng, Y.; Shen, A.; Hu, J. *Analytical Methods*. **2018**, 10 (47), 5622-5628.

面向 SERS 快检的复杂体系痕量有机弱酸和弱碱性分子的 样品前处理方法研究

徐婧¹, 罗思恒², 龚宏波², 谢丽芳¹, 刘国坤^{1,*}

¹ 厦门大学环境与生态学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361102

² 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: guokunliu@xmu.edu.cn

近年来, 表面增强拉曼光谱 (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 已经发展成为一种重要的表面分析工具, 用于痕量目标分子的高灵敏定性定量分析^{1,2}。在食品安全等面向复杂基质中痕量目标分子检测的领域, 样品前处理是实现SERS快检的必不可少的步骤³。目前, SERS检测过程中的样品前处理方法多直接采用色谱等标准化技术的相关方法^{4,5}, 尚无针对SERS检测特点发展样品前处理方法的系统性研究。利用有机弱酸性/弱碱性目标分子可通过pH调控其离子态和中性两种形态转换的特点, 发展了液液萃取 (liquid-liquid extraction, LLE) -反萃取 (back extraction, BE) 快速样品前处理方法, 为实际样品中这两类目标分子的痕量快检奠定了方法学基础。在复杂样品体系中, 在计算分子间的总相互作用能的基础上优选固相萃取剂, 借助于其与目标分子和干扰分子间作用力的差异, 建立了固相萃取 (solid-phase extraction, SPE) -液液萃取-反萃取方法。以各类食品中钩吻素子 ($7 < \text{p}K_{\text{a}} < 12$) 和雷公藤红素 ($2 < \text{p}K_{\text{a}} < 7$) 等目标分子为例, SPE-LLE-BE方法有效实现了复杂基质中 $\mu\text{g/L}$ 水平目标分子的快速 (5 min内) 高灵敏SERS检测。SPE-LLE-BE方法操作简便、快速、成本低, 具有良好的普适性, 可直接用于合成色素、植源性毒物、防腐剂、除草剂分子等有机弱碱性和弱酸性两类目标分子的样品前处理, 为实际样品中这两类目标分子的快速筛查提供了有效手段。

关键词: 样品前处理; 表面增强拉曼光谱; 固相萃取-液液萃取-反萃取技术; 分子形态转换; 复杂基质

参考文献:

- [1] Panneerselvam, R.; Liu, G. K.; Wang, Y. H.; Liu, J. Y.; Ding, S. Y.; Li, J. F.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. *Chem. Commun.* **2017**, 54, 10-25.
- [2] Zong, C.; Xu, M.; Xu, L. J.; Wei, T.; Ma, X.; Zheng, X. S.; Hu, R.; Ren, B. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 4946-4980.
- [3] Lai, H.; Yu, Z.; Li, G.; Zhang, Z. *J. Chromatogr. A* **2022**, 1675, 463181.
- [4] Logan, N.; Haughey, S. A.; Liu, L.; Burns, D. T.; Quinn, B.; Cao, C.; Elliott, C. T. *NPJ Sci. Food* **2022**, 6, 3.
- [5] Huang, S.; Hu, J.; Guo, P.; Liu, M.; Wu, R. *Analytical Methods* **2015**, 7, 4334-4339.

Au NPs 表面微环境研究

潘思琪¹, 罗平², 刘国坤^{1,*}

¹ 厦门大学 环境与生态学院, 福建 厦门, 361102

² 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门, 361006

*Email: guokunliu@xmu.edu.cn

Au NPs作为一种重要的纳米材料, 其表面保护剂行为与其性能息息相关。然而柠檬酸根作为一种普遍性高的保护剂, 由于其稳定性较高, 易于功能化等优点被广泛应用于催化、分析传感、生物医药等领域^[1,2], 然而研究者们对它的研究多集中在吸附构型上^[3-5]。在我们的研究中发现Au NPs的SERS光谱中位于~2130 cm⁻¹处的拉曼峰来源于氰根离子的振动。通过控制实验、质谱分析以及理论计算, 我们推断柠檬酸根及其分解产物在Au NPs的催化下易与含氮化合物反应转化生成氰根离子, 这一新物种的产生可能会对界面研究体系产生干扰。我们希望通过这一反应的揭示, 对Au NPs的界面研究提供新的认识。

关键词: Au NPs; SERS; 信号来源; 界面催化

参考文献:

- [1] Li, N.; Li, S.; Zhao, P.; Astruc, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1756-1789.
- [2] Saha K.; Agasti S. S.; Kim C.; Li X.; Rotello V. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2739-2779.
- [3] Park J.-W.; Shumaker-Parry J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1907-1921.
- [4] Grys D.-B.; Nijs B. D.; Salmon A. R.; Huang J.; Wang W.; Chen W.-H.; Scherman O. A.; Baumberg J. J. *ACS Nano* **2020**, *14*, 8689-8696.
- [5] Ding Y.; Huang P.-J. J.; Zandieh M.; Wang J.; Liu J. *Langmuir* **2023**, *39*, 256-264.

三相界面自组装制备三维 SERS 纤维基底及分析应用研究

韩亚雪¹, 房晓龙², 许晗², 李娟², 周吉¹, 叶勇^{1,*}¹ 湖北大学化学化工学院, 武汉, 430062² 湖北省武汉市公安司法鉴定中心, 武汉, 430011

*Email: yeyong@hubu.edu.cn

纤维基柔性表面增强拉曼光谱 (SERS) 基底的设计与开发是当前 SERS 研究实用化的热点。构建用于不规则固体表面上分析物的可靠痕量检测的柔性 SERS 基底仍具有挑战性。实现柔性多孔渗透性纤维表面大面积无缺陷的纳米颗粒单层膜的组装是解决 SERS 可靠性的要素之一。液-液界面介导的自组装是制备纳米粒子二维有序薄膜的重要方法。因此, 发展基于柔性多孔纤维基底表面纳米粒子组装对柔性 SERS 基底的传感应用具有重要的意义。

本文采用三相液-液自组装技术,即在油/水/油三相界面组装获得金属纳米单层膜,然后将致密的金属纳米薄膜快速转移到棉纤维上,得到了表面覆盖率高且均匀的 SERS 纤维基底(如图 1A 所示)。通过调控纳米粒子表面包裹剂的浓度和类型,对柠檬酸钠包裹的球形金纳米离子、CTAB 包裹的金纳米棒和 PVP 修饰的银三角板纳米粒子实现了普适性组装和转移。以球形金纳米粒子组装膜 SERS 棉纤维基底为例,考察了其 SERS 检测性能,其对 R6G 的检测限为 10^{-8} mol/L, 对 PATP 的检测限为 10^{-9} mol/L (如图 1B 所示), 基底上采集的 SERS 信号强度的相对标准偏差为 14.19%, 初步说明该组装方法制得的 SERS 基底具有较好的检测灵敏度和重现性。这说明三相界面自组装制备三维 SERS 纤维基底在快速检测痕量农药、有毒染料等方面提供了很好的应用前景。

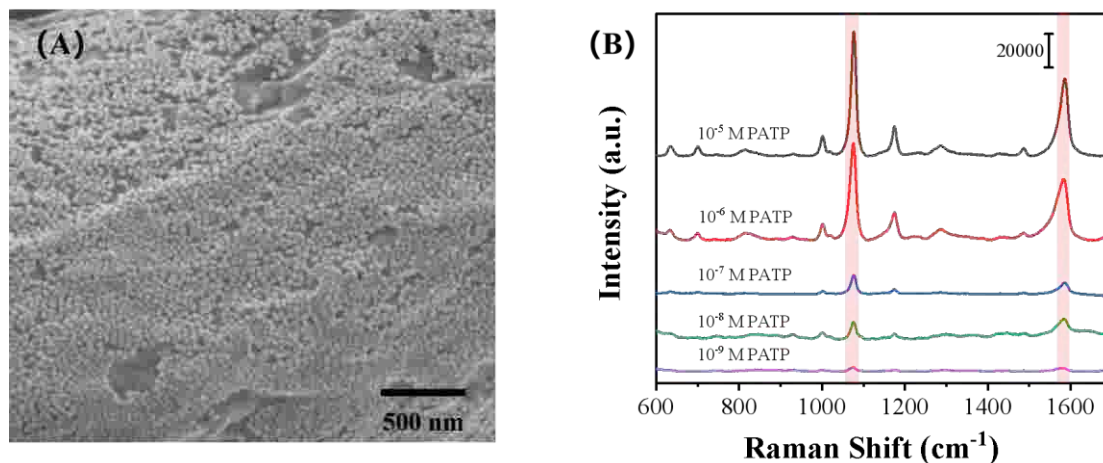


图 1: A) 球形金纳米粒子组装膜 SERS 棉纤维的 SEM 图 B) 球形金纳米粒子组装膜 SERS 棉纤维检测不同浓度 PATP 的 SERS 谱图

关键词: 柔性 SERS 基底; 三相界面自组装; 棉纤维

参考文献:

- [1] Xiang Lin, Guoqiang Fang, Yuanlan Liu, Yangyang He, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3573–3581.

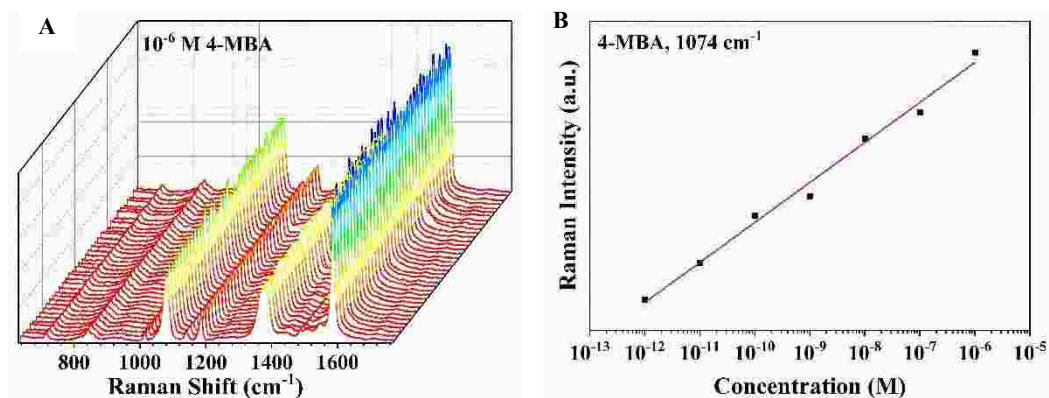
动态 3D SERS 热点的 Au@Ag NPs/PVA 溶胶的研究

邵涛, 钟航, 徐劲松, 胡仪, 陈钧*

表面物理与化学重点实验室, 四川 江油, 621908

*Email: junchenspc@caep.cn

摘要 表面增强拉曼光谱 (SERS) 是一种高灵敏度的分析技术, 具有特异性强、快速、灵敏等特点, 被广泛用于检测和鉴定样品中的痕量物质。SERS 信号易受底物结构和均匀性影响, 因此, SERS 技术目前主要用于定性或半定量分析^[1]。要实现 SERS 的定量分析, 核心是合成均匀、稳定的底物^[2]。为了实现定量分析, 我们希望制备的基底具有以下特点: 在未使用时, 纳米颗粒相对分散且保持稳定; 在检测过程中, 形成稳定、均一的三维热点。据此, 我们设计了一种简单的化学合成方法, 制备了一种具有动态热点的 Au@Ag NPs/PVA 透明溶胶。在待使用时, 聚乙烯醇中大量的羟基使得 Au@Ag NPs 之间相互分散并保持稳定。在检测过程中, 基底从湿态转变为干态, 金属纳米颗粒在聚乙烯醇的牵引下相互靠近, 形成比较均一、稳定的三维热点。我们使用对巯基苯甲酸 (4-MBA) 作为探针分子, 检验了基底的 SERS 性能。如下图所示, 结果表明 Au@Ag NPs/PVA 应用于 SERS 分析具有良好的重现性、稳定性以及高灵敏度。我们进一步检测了以福美双为代表的有机农药分子, 检出限约为 1×10^{-7} M, 并且在 10^{-7} M- 5×10^{-5} M 之间表现出强的信号响应关系。本研究设计构建了具有动态热点的聚合物包埋的金属纳米结构, 有希望成为实现 SERS 的定量分析的一种可靠的途径。



图A: 10^{-6} M 4-MBA在Au@Ag NPs/PVA胶体中随机不同位置处的拉曼信号 图B: 不同浓度4-MBA的 SERS信号强度关系

关键词: 动态热点; 定量分析; 表面增强拉曼光谱

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] Guerrini, L.; Graham, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7085-7107.

基于 SERS 的适配体传感器用于检测茶氨酸

张巍¹, 李小茗¹, 卢锦桥¹, 梁培^{1,*}¹ 中国计量大学, 浙江省杭州市钱塘区学源街 258 号, 310018

*Email: plianguhust@cjlu.edu.cn

茶氨酸是茶叶中极具研究价值的活性成分之一, 是茶叶中的一种游离氨基酸, 茶氨酸不仅为茶带来鲜爽风味, 它本身还具有许多生理功能, 比如降血压、增强抗肿瘤活性以及保护神经细胞等作用。建立一种可以灵敏检测茶氨酸含量的方法对控制茶叶品质有重要意义。郑华军采用GO/Ag作为衬底用于直接检测茶氨酸^[1], 检测最低浓度为 10^{-7} M, 直接检测中, 目标物在衬底上的吸附不均匀会导致SERS信号的重复性差, 灵敏度有待进一步提高。

本研究提出了一种基于 Fe_3O_4 @Au磁性纳米颗粒和Au@Ag纳米颗粒的新型SERS适配体传感器用于检测茶氨酸浓度。SH-cDNA修饰的 Fe_3O_4 @Au和SH-Apt修饰的Au-4MBA@Ag NPs通过适配体特异性识别构建了拉曼信号最强的适体传感器。适配体与茶氨酸的优先结合可触发 Fe_3O_4 @Au释放Au-4MBA@Ag NPs, 导致信号分子4MBA的拉曼信号随茶氨酸浓度的增加而线性下降, 在 10^{-10} M到 10^{-6} M茶氨酸浓度范围内呈良好的线性关系, 从而实现茶氨酸的SERS检测。此外, 可以磁性分离的 Fe_3O_4 @Au可以大大简化检测过程, 构建的适配体传感器在茶氨酸的灵敏和选择性检测中表现出良好的性能。

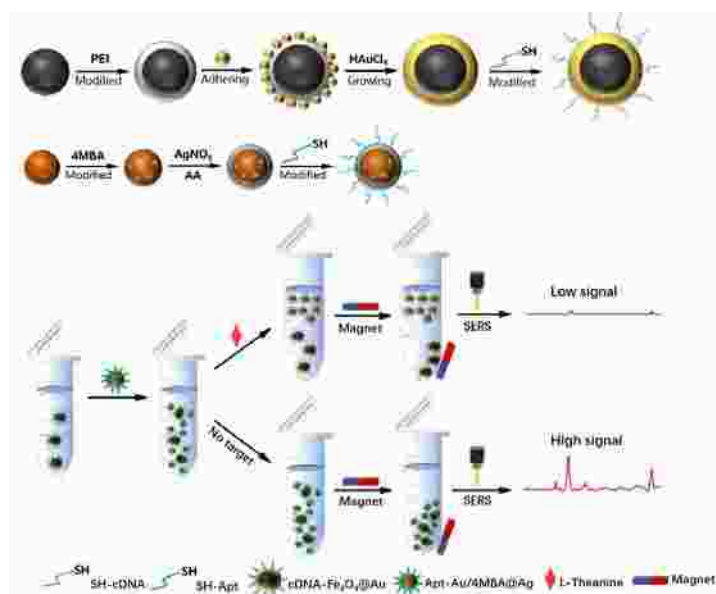


图1: 基于SERS的适配体传感器检测茶氨酸浓度的方案原理图

关键词: 茶氨酸; 适配体; SERS; 磁性纳米颗粒; Au@Ag纳米颗粒

参考文献:

- [1] Zheng, H.; Ni, D.; Yu, Z.; Liang, P., Preparation of SERS-active substrates based on graphene oxide/silver nanocomposites for rapid detection of l-Theanine. *Food Chem* **2017**, *217*, 511-516.

纳米粒子/微纳结构等离激元杂化的高性能表面增强拉曼散射基底研究

卢锦桥¹, 张巍¹, 李小茗¹, 梁培^{1,*}

¹ 中国计量大学, 浙江省杭州市钱塘区学源街 258 号, 310018

*Email: plianghust@cjlu.edu.cn

表面增强拉曼光谱(SERS)是一种借助贵金属纳米材料来增强目标信号分子的拉曼光谱技术。SERS基底的性能主要由电磁场增强决定(“热点”的数量和分布)。不同尺寸的纳米结构能激发不同模式的等离激元(局域表面等离激元LSPR和表面极化等离激元SPP), 构筑等离激元耦合模式的增强结构对于提升SERS性能至关重要。基于此, 我们使用有限时域差分法(FDTD)对两种SERS结构进行仿真分析, 包括1D光栅/纳米粒子复合结构以及2D纳米碗/纳米粒子复合阵列结构。其次, 结合纳米压印技术、离子束溅射镀膜技术制造两种复合SERS衬底。仿真了不同周期、栅高、占空比的镀Au、Ag膜的PDMS光栅, 结果表明光栅/纳米粒子结构能够在光栅表面激发SPP, 并沿栅面传播, 形成束缚态。通过优化光栅与纳米粒子的参数, 使得结构的局域电场增强效果达到最好。对于纳米碗/纳米粒子复合结构, 得到了纳米粒子在纳米碗的最优参数, 分析了其等离激元增强来源。通过有限时域差分方法, 得到了纳米碗结构的电场分布和电磁场增强因子M。我们的研究发现, 电场增强源于碗内SPP的耦合和纳米粒子的间隙LSPR共同作用。通过操控纳米碗的曲率、纳米粒子的尺寸和纳米碗结构的材料, 使得两者的等离激元共振最强, 获得了突破 10^{11} 量级的最大增强因子。这些结果表明, 纳米粒子/微米复合SERS结构有着强大的SERS增强能力, 有望应用于单分子检测。

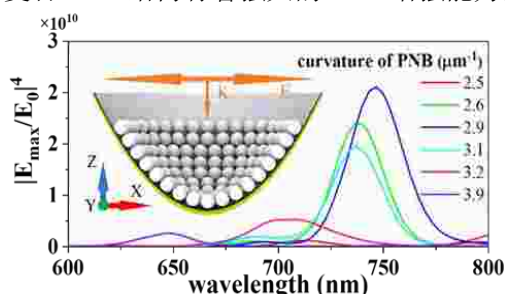


图1: 纳米碗/纳米粒子复合结构电场增强因子示意图

关键词: 有限时域差分法; 表面增强拉曼; 电磁场增强; 等离激元; 增强因子

参考文献:

- [1] Lu, J., Zhang, D., Chen, Q., Shang, Z., Huang, J., & Liang, P. Nanoparticles/Parabolic Nanobowl Hybrid Structure as a Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate: Insights Using the FDTD Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(33), 14211-14218.
- [2] Mao P., Liu C., Favraud G., et al. Broadband Single Molecule Sers Detection Designed by Warped Optical Spaces. *Nature Communications*, 2018, 9, 5428.

通过实验和理论方法研究缩小金纳米薄膜中纳米颗粒之间的间隙以提高表面增强拉曼光谱学性能

李小茗¹, 张巍², 卢锦桥³, 梁培^{1,*}

¹中国计量大学, 浙江省杭州市钱塘区学源街 258 号, 3100184

*Email: plianghust@cjl.edu.cn

灵敏可靠的界面自组装纳米膜广泛应用于食品和环境化学污染物的检测。本研究通过在液-液界面自组装Au纳米颗粒(AuNPs)开发了一个高性能表面增强拉曼光谱(SERS)分析平台。将组装好的纳米颗粒阵列浸入卤素离子溶液中, 通过静电相互作用, 纳米颗粒间隙进一步缩小, 形成紧密堆积的纳米颗粒的大规模阵列。相邻纳米颗粒之间的平均间隙小于3nm, 在那里产生了密集的SERS“热点”, 并用于高灵敏度检测。尽管Au阵列的积分时间和映射面扫描次数减少, 但在不同条件下自组装纳米颗粒阵列的均匀性仍然得到保证。以这种方式改进的自组装纳米颗粒阵列的高通量制造为开发用于化学污染物监测的灵敏可靠的SERS平台带来了巨大的希望。

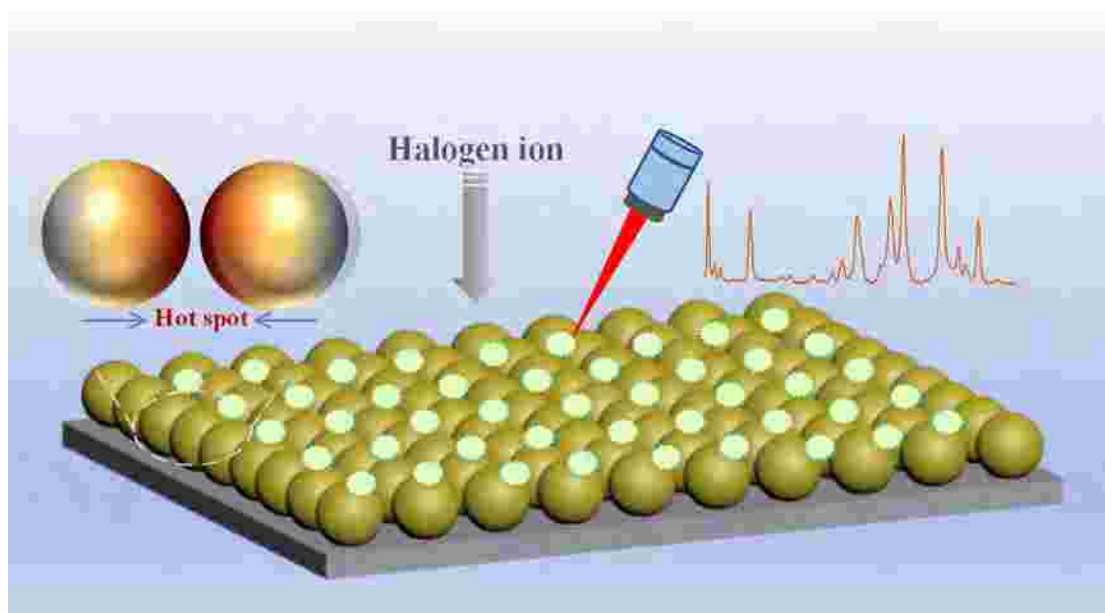


图1: 卤素离子缩小纳米膜内间隙示意图

关键词: 卤素离子, 自组装, 表面增强拉曼光谱, 痕量检测

参考文献:

- [1] J. Chang, J. Lee, A. Georgescu, D. Huh, T. Kang, Nano Letters, 19 (2019) 2074-2083.
- [2] H. Wang, W. Chen, B. Chen, Y. Jiao, Y. Wang, X. Wang, X. Du, Y. Hu, X. Lv, Y. Zeng, Small, 16 (2020) 1905480.
- [3] Y. Bao, Y. Li, L. Ling, X. Xiang, X. Han, B. Zhao, X. Guo, Anal Chem, 92 (2020) 14325-14329.
- [4] L.J. Xu, C. Zong, X.S. Zheng, P. Hu, J.M. Feng, B. Ren, Anal Chem, 86 (2014) 2238-2245.

三明治结构自清洁 SERS 基底用于有机污染物的检测

刘辉辉¹, 张丛筠^{2,*}, 王智^{1,*}

¹ 中北大学材料科学与工程学院, 山西省太原市学院路 3 号, 030051

² 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛市香港东路 7 号, 266071

*Email: zhangcy@qdu.edu.cn; shikouri@163.com

作为一种分子检测技术, 表面增强拉曼散射光谱 (SERS) 在环境监测, 食品安全等领域受到了广泛关注^[1]。传统的“一次性”SERS 基底由于较高的制作成本和复杂的制作过程不但限制了 SERS 的实际应用, 而且基底残留的检测物质可能对环境造成污染。因此设计制备高稳定性和可循环使用的 SERS 基底就变的尤为必要。本文制备了一种基于半导体-贵金属的三明治复合自清洁 SERS 衬底 (如图 1 所示), 花状 TiO₂ 作为底层赋予基底良好的光催化降解能力, 超薄多孔石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 作为中间层对检测分子产生富集效果, 上层为具有各向异性的 Au 纳米星粒子提供优异的局域表面等离子体共振效应。该基底利用电磁增强和化学增强的协同作用, 对染料分子罗丹明 6G 的检测限可低至 10⁻¹¹M。同时, 由于其高效的光利用率和快速的电子转移速率, 该基底可实现染料分子的光催化降解, 具有良好的自清洁能力和重复利用的潜力。

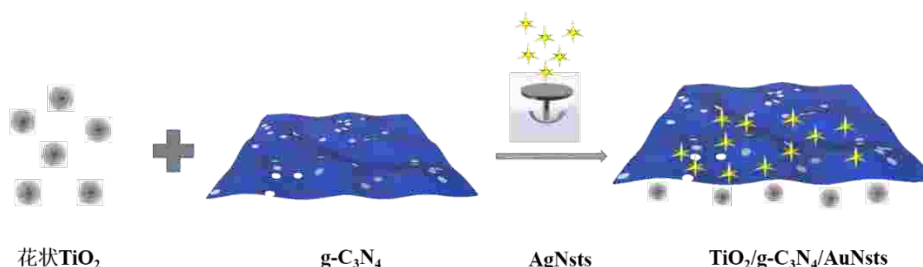


图1: TiO₂/g-C₃N₄/AuNsts复合基底的制备示意图

关键词: 自清洁; SERS; 光催化降解

参考文献:

- [1] Itoh T., Dong Z C., Ji W., *et al.* Toward a New Era of SERS and TERS at the Nanometer Scale: From Fundamentals to Innovative Applications [J]. *Chem. Rev.* **2023**, 123, 1552–1634

基于有限元分析制备的金膜-银纳米线基底在变压器油中糠醛检测中的应用

王明亮¹, 雷宇², 李淑藩², 夏耀扬², 朱磊², 陈伟根², 万福^{1,*}

¹ 重庆大学电气工程学院 输变电装备及系统安全与新技术全国重点实验室, 重庆, 400044

² 重庆大学电气工程学院, 重庆市沙坪坝区, 400044

*Email: fu.wan@hotmail.com

为提高表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 基底的性能, 本文采用银纳米线基底, 基于有限元分析软件优选了银纳米线的衬底以及直径, 结果表明当衬底采用金膜时, 基底热点电场模值最大, 说明具有最佳的增强效果; 同时设计研究了不同直径的银纳米线在金衬底上的增强效果, 结果表明当半径从10 nm到75 nm时, 增强效果呈现先增强后减弱的效果, 在银纳米线直径为45 nm时, 增强效果最佳。基于上述研究结果制备了金膜-银纳米线基底, 将所制备的基底应用于变压器油中糠醛浓度检测, 制备的基底对变压器矿物油中糠醛的最小检测下限能达到1.5 mg/L, 为实现变压器运行状态监测具有重要的意义。

关键词: 银纳米线; SERS; 糠醛; 变压器油

参考文献:

- [1] Christina, A.J.; Salam, M.A.; Rahman, Q.M.. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 82, 1442.
- [2] Murugan, R.; Ramasamy, R.. *Engineering Failure Analysis*, **2015**, 55, 182.
- [3] Abdelfatah, M.; EL-Shimy, M.; Ismail, H.M.. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, **2013**, 47, 41.
- [4] 路自强, 郑勇, 李玉海. *青海电力*, **2009**, 28, 1.
- [5] 孟群辉, 林永平, 卢国华. *广东电力*, **2013**, 26, 91.
- [6] 于鲜莉, 安燕. *自动化应用*, **2020**, 12, 89.
- [7] Shamsipur, M.; Beigi, A.; Teymouri, M. *Talanta*, **2009**, 81, 109.
- [8] Babu, K.F.; Marxe, K.; Kulandainathan, M.A.. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 663: 79.
- [9] Parpot, P.; Bettencourt, A.P.; Chamoulaud, G. *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 397.
- [10] Lucho, A.M.S.; Gonçalves, A.S.. *Catalysis Communications*, **2003**, 04, 641.
- [11] 吴三毛, 吴平. *热力发电*, **2008**, 37, 31.
- [12] Rodriguez, D.M.; Wrobel, K.; Wrobel, K. S. *Chemia Analityczna*, **2005**, 50, 315-326.
- [13] 张欲晓, 李胜利, 喻培元. *高压电器*, **2014**, 50, 47.
- [14] Somekawa; Toshihiro; Fujita. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation: A publication of the IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society*, **2015**, 22, 22.
- [15] Xu, S.; Man, B.; Jiang, S. *ACS applied materials & interfaces*, **2015**, 07, 10977.
- [16] Shuang, L.; Xiang, L.; Yuxin, S. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2019**, 123, 24714.

- [17] Guo, L; Cao, H; Cao, L. *Optics express*, **2021**, 29, 5152.
- [18] Weie, W; Qinqin, S; Ming, Y. *Science of the Total Environment*, **2020**, 702, 134956.
- [19] Linlin, X; Hua, Z; Yue, T. *Talanta*, **2018**, 194, 680.
- [20] Huang, W; Hao, W; Suisui, H. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 07, 5200.
- [21] Cong, S; Yuan, Y; Chen, Z. *Nature communications*, **2015**, 06, 7800.
- [22] Qi, W; Chen, W; Wan, F. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 2016, 8.

基于界面自组装与 MIP 结合的固态基底对倍硫磷农药的 SERS 检测

崔鑫宇, 马君, 史晓凤, 赵航*

光学光电子青岛市重点实验室, 山东省青岛市崂山区松岭路 238 号, 邮编 266110

*Email: zhaohang@ouc.edu.cn

高效固态增强基底开发一直是 SERS 技术发展的最重要方向, 而“自下而上”的界面自组装策略最有可能实现大规模基底制备的方法, 但目前制备技术在灵敏度和特异性方面仍需进一步探索。

以种子生长法制备的纳米粒子组装单元具有形貌均一的优势, 然而制备过程中双层 CTA⁺的表面吸附不仅阻碍了目标分析的吸附, 更通过静电排斥制约着界面单层金属膜的形成。而直接在溶胶态进行清洗或替换表面分子, 极易破坏溶胶的电平衡, 引发粒子聚集沉淀。本研究采用电中性 PVP 取代粒子表面 CTA⁺层, 进而降低静电排斥作用, 形成致密的单层金属膜。但 PVP 在金属表面吸附更加紧密, 通过硼氢化钠、乙醇和叔丁胺对表面附着的有机物进行清洗。考虑到清洗过程中纳米粒子掉落问题, 通过 MPTMS 对硅片进行巯基化处理, 然后利用界面自组装将纳米粒子紧密排布, 在干燥过程中形成 S-Au 键以紧密固定粒子。经过研究对比, 当采用硼氢化钠作为清洗剂, 浓度为 1.5 M、清洗时间为 10 min 时, 倍硫磷的拉曼信号强度达到最大且对倍硫磷的检测限达到 10⁻⁹ M, 比未清洗时提高了两个数量级。其次, 为提升基底的检测特异性, 在清洗后的金膜表面通过紫外光诱导聚合法, 以倍硫磷为模板分子制备一层分子印迹聚合物 (MIP) 薄膜。通过扫描电子显微镜观察到 MIP 整体呈形貌均匀、表面有孔隙结构的微球状, 红外吸收光谱表明功能单体中存在与模板分子特异性结合的结构位点。通过吸附实验表明 MIP 对倍硫磷的吸附量远大于 NIP 的吸附量; 通过对结构不同物 (啉虫脒和阿维菌素) 和结构类似物 (甲基对硫磷) 的 SERS 检测, 表明所制备的 MIP 对倍硫磷及其结构类似物具有特异性吸附能力。最终, 通过表面清洁与分子印迹技术相结合, 实现了对倍硫磷农药的高灵敏、特异性检测。

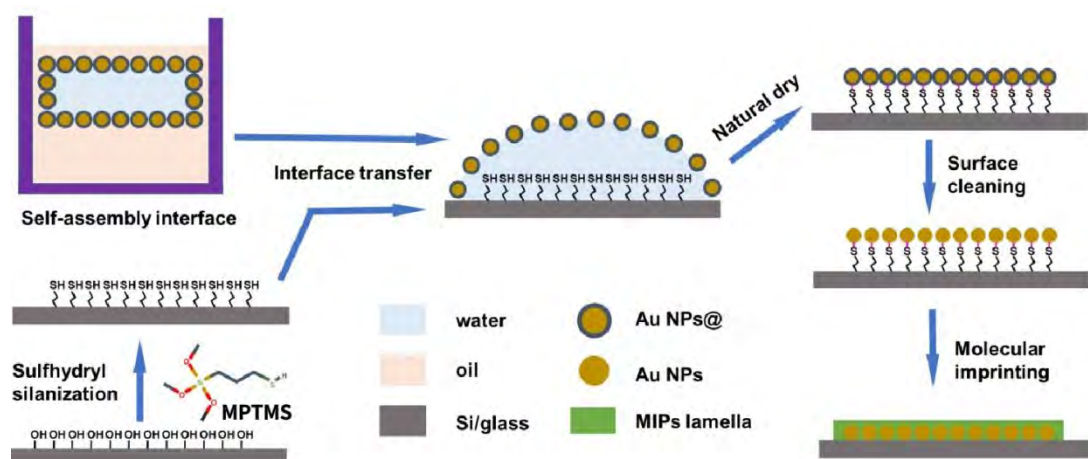


图1: 总体制备过程示意图

关键词: SERS; 界面自组装; 表面清洁; MIP; 有机磷农药

等离子体诱导的温度效应对反斯托克斯拉曼光谱的影响

阚晨¹, 尤卿章¹, 王培杰^{1*}

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.cn

当入射光照射纳米结构时, 产生的表面等离子体共振会导致电子与晶格中的原子发生碰撞并诱导热效应。此外由于表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)中斯托克斯(Stokes)拉曼和反斯托克斯(anti-Stokes)拉曼强度的比值与玻尔兹曼分布有关, 因此通过收集Stokes和anti-Stokes信号去测量纳米尺度的温度是一种有效的途径。本研究利用银纳米线等离子体诱导的温度效应对反斯托克斯拉曼光谱进行了研究。

首先使用 FDTD solutions 软件模拟了银纳米线在不同入射激光功率激发下产生的温度效应, 如图1(a)所示。基于此, 本文进一步在实验上以罗丹明6G (R6G) 作为探针分子, 在固定功率下分别收集了双根银纳米线和单根银纳米线在anti-Stokes峰位-612cm⁻¹处的拉曼 mapping, 如图1(b)所示, 结果表明, 在双根银纳米线线上部分较单根银纳米线线上部分的探针分子anti-Stokes信号更强。图1(c)给出了在不同入射功率下, 单根银纳米线线上部分和双根银纳米线线上部分的anti-Stokes拉曼峰-612cm⁻¹处对应的强度。结果表明, 随着入射激光功率的增大, R6G分子在双根纳米线体系产生的anti-Stokes拉曼强度强于单根银纳米线上产生的拉曼强度, 同时随着入射激光功率的增大, 在双根银纳米线上产生非线性增强。我们推测这是由于双根银纳米线被激发产生的等离子体共振增强及其诱导的温度效应共同作用结果。该研究为进一步量化等离子体纳米结构局部温度和局域电场增强对SERS影响提供了一个新体系, 同时如何有效地分离这两种效应将是我们进一步研究课题。

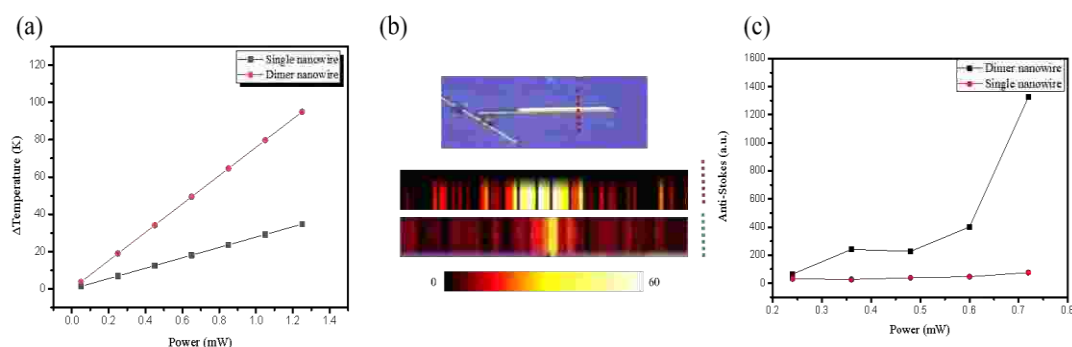


图1(a)理论计算了不同入射激光功率下单根银纳米线和双根银纳米线表面产生的温度变化; (b) 单根银纳米线和双根银纳米线上测得的R6G分子在anti-Stokes峰-612cm⁻¹的mapping; (c) 不同激光功率下在单/双根银纳米线上测得R6G分子在anti-Stokes峰-612cm⁻¹处的拉曼强度分布。

关键词: 纳米线; 等离子体共振; 温度效应; 反斯托克斯拉曼; SERS;

参考文献:

- [1] Mariano Barella; Ianina L. Violi. ACS Nano 2021, 15, 2, 2458 – 2467
- [2] Eric A. Pozzi; Alyssa B. Zrimsek. J. Phys. Chem. C 2015, 119, 36, 21116 – 21124

AuND@ZIF-8核壳结构设计及其对污染物选择性检测

霍旺^{1,2}, 唐祥虎^{1*}, 全英楠^{1,3}, 鲁玖璟¹, 郭正², 黄行九^{1,2,3*}¹ 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 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 230601³ 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

*Email: tangxh2011@iim.ac.cn

表面增强拉曼光谱 (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 技术因其具有快速、高灵敏和指纹识别的特性, 故而可应用于环境监测、食品安全检测等诸多领域。然而由于复杂微环境中腐殖质、蛋白类分子团簇及其他大分子物质的干扰, 使SERS谱图中产生很多与待测分子无关的信号, 从而大大降低对目标小分子的确证。因此, 以需求导向为牵引, 开发具有一定灵敏度且同时具有选择性的SERS基底具有现实意义。金纳米哑铃 (Au nano-dumbbell, AuND) 因其独特的纳米结构, 使其具有优于常规金纳米单元的局域电磁场增强, 进而表现出良好的SERS效应。但AuNDs直接用于微环境中目标小分子检测时, 由于不具备选择性检测能力, 使其仍难满足实际检测需求。通过设计并构筑AuND@MOFs结构, 有望解决上述问题。

本研究以AuND为核, 然后通过工艺调控在其表面生长MOFs壳层, ZIF-8, 从而形成具有单分散、均一性良好的核壳结构AuND@ZIF-8。通过调控壳层并探讨壳层厚度对基底灵敏度和选择性检测的影响, 最终优化出一种基于AuND@ZIF-8的SERS基底, 可实现对一些体系中某些目标小分子的选择性检测, 如图1所示。在灵敏度上, 由于MOFs的包覆使纳米贵金属单元之间失去了“热点”, 但AuND独特的结构以及MOFs对目标分子的吸附和富集效应可在一定程度上“补偿”以AuND@MOFs为SERS基底时的检测灵敏度; 同时, 由于MOFs的均匀多孔结构, 可以让比孔径小的分子进入, 比孔径大的物质和分子则达不到AuND表面, 这就在一定程度上降低了微环境中分子团簇和大分子物质的干扰。该策略进一步丰富了SERS技术的选择性检测体系。

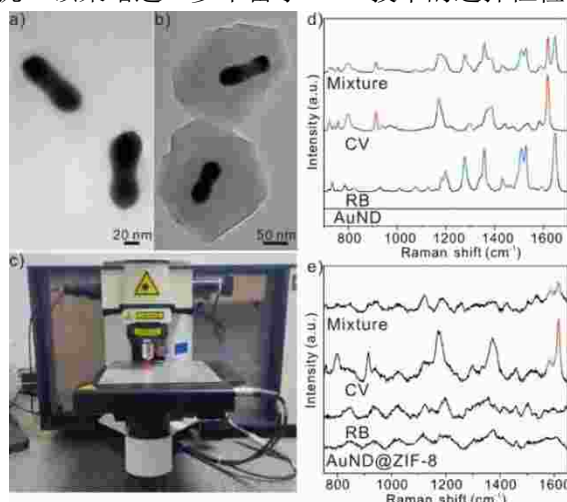


图1: 基于核壳结构设计及其对污染物选择性检测 (a、b) 透射图、(c) 装置图及 (d、e) SERS光谱图。

关键词: 核壳结构; 金纳米哑铃; MOF; 选择性; SERS

参考文献:

- [1] Xie, X.; Zhang, Y.Y.; Zhang, L.J.; Zheng, J.G.; Huang, Y.Z.; Fa H.B. *Anal. Chem.* **2021**, 93, 13219–13225.
- [2] Yang, X.Q.; Liu, Y.; Shao, L.; Wang, J.F. *Nano Lett.* **2021**, 21, 8205–8212.

AgNPs/SiNWs 复合结构的制备及 SERS 性能研究

秦雨霏, 刘欣硕, 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

利用金属辅助化学刻蚀法和喷墨打印技术制备 AgNPs/SiNWs 复合结构。以 R6G 为探针分子, SERS 为技术手段, 发现 AgNPs/SiNWs 的 SERS 活性比 AgNPs/Si 更强。通过控制变量法, 探究出在 40°C 时刻蚀 8 min 的条件下制备出的 AgNPs/SiNWs 的 SERS 活性最佳。结合实验和理论模拟, 筛选出能够有效激发 R6G 的 SERS 信号的激光波长为 532 nm。为了探究该基底的均匀性, 对 AgNPs/SiNWs 上的 304 个位点进行 SERS mapping 测试, 参考 R6G 位于 609、1361 和 1647 cm^{-1} 处的特征峰强度, 计算得到三个特征峰强度的 RSD 均在 10% 左右。该基底对 R6G 的检测限低至 10^{-7} mol/L。结果表明, AgNPs/SiNWs 能够有效实现待测分子的低浓度检测。

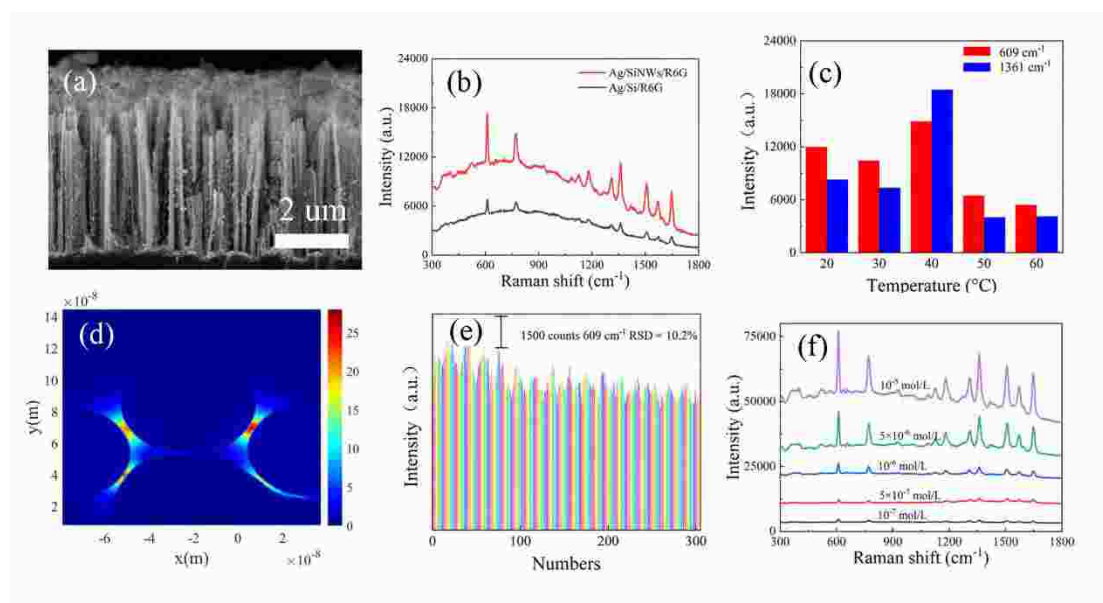


图 1: (a) SEM image of the cross-section of AgNPs/SiNWs. (b) Raman spectra of 10^{-4} mol/L on AgNPs/Si and AgNPs/SiNWs substrates. (c) SERS intensities at 609 and 1361 cm^{-1} of R6G on AgNPs/SiNWs prepared at different temperature. (d) The electric field distribution simulation excited by the laser with a wavelength of 532 nm. (e) SERS intensities of 340 points at 609 cm^{-1} . (f) SERS spectra for R6G adsorbed on AgNPs/SiNWs with different concentrations.

关键词: 银油墨; 表面增强拉曼散射; 喷墨打印; 硅纳米线; 罗丹明6G

参考文献:

- [1] Wi J S, Kim J D, Lee, Choi H, Kwak M, Song J, Lee T G, Ok J G. *INT J PR ENG MAN-GT*. **2022**, 9, 421-429.
- [2] 吴春芳, 段鹏飞, 潘浩, 朱业传, 张凯峰, 李坤, 魏杰. *光学学报*, **2022**, 42(14).

第四代本体化 SERS 探针的制备及其应用研究

崔莺¹, 胡家文^{2,*}¹衡阳师范学院, 湖南衡阳雁峰区黄白路 165 号, 421001²湖南大学, 湖南长沙岳麓区麓山南路, 410082

*Email: CuiYing@hynu.edu.cn

摘要: 表面增强拉曼散射(SERS)由于其高灵敏度和多标记能力, 可以采用SERS探针对一些没有或者具有很弱的拉曼信号的分析物进行检测。对于几乎所有可用的SERS标记, 我们注意到它们的报告分子通常采用金属颗粒上的亚单层吸附结构。由于大量的空表面位置和“裸”表面或非识别涂层, 这些SERS标记在某些情况下甚至会加剧其结构和SERS过程的问题。在此, 我们报告一个完全不同的设计, 以建设批量相位编码的SERS探针。通过聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 包裹Au NPs, 制备出具有强、稳定、高纯度和高重复性的SERS信号的PMMA编码的Au@PMMA探针。与传统的SERS标记相比, 目前设计的SERS探针有意地在Au NP表面的大部分区域内覆盖一层薄薄的、无针孔的拉曼活性PMMA的体相, 而不是在最大的场区域(临近NP表面)内的分子亚单层。由于金纳米粒子的场通常延伸到离其凸面约10 nm处, 因此本设计允许更多的报告分子处于场增强作用范围内, 以确保强的SERS信号。其次, 聚合物涂层具有无针孔、高度交联的结构, 可以有效地限制粒子被腐蚀、被光谱污染和期表面分子发生多样性变化。由此最终提高了SERS标签的结构稳定性、光谱纯度和可生产性。最后, 通过选择合适的聚合物涂层, 还可能提供良好的生物相容性和胶体稳定性。

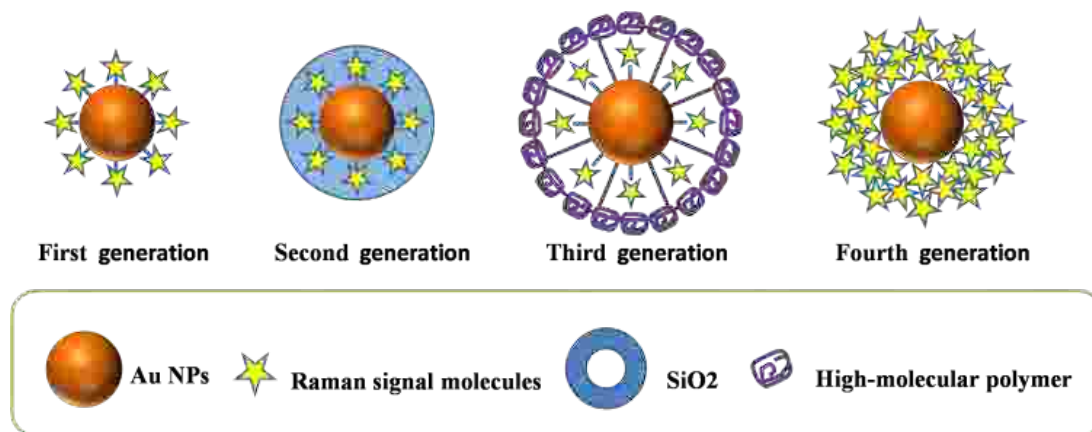


图1: 第四代本体化SERS探针演变历程图

关键词: SERS探针; 核壳纳米粒子; 关键词三 (五号宋体, 关键词个数不超过5个)

参考文献:

- [1] Zong, C., Xu, M., Xu, L. J., Wei, T., Ma, X., Zheng, X. S., Ren, B.. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Bioanalysis: Reliability and Challenges[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(10): 4946-4980.
- [2] Lenzi, Elisa, Jimenez de Aberasturi, Dorleta, Liz-Marzán, Luis M. SERS Tags for 3D Bioimaging and Biomarker Detection[J]. ACS Sensors, 2019, 4(5):1126-1137.

全氟化合物的直接 SERS 检测

李春雨, 方晓惠*, 李翰林, 张新平*

北京工业大学理学部信息光电子研究所

* fangxh@bjut.edu.cn, zhangxinping@bjut.edu.cn

全氟化合物独特的碳氟链使其具有较高的热稳定性和化学稳定性。其独特的疏水性和斥脂性使其在环境中具有持久性, 不易降解, 对水环境危害极大。目前, 全氟化合物的检测主要依靠大型液相色谱-液相色谱仪器, 耗时长, 难以满足现场快速检测的需要。本文基于表面增强拉曼散射 (SERS) 技术, 通过在光纤内壁修饰环糊精功能化的银纳米粒子, 实现了对液体环境中全氟化合物的高灵敏度和直接检测。全氟化物通过疏水相互作用吸附在环糊精的内腔中并接近拉曼增强的热点。同时, 微结构光纤的微流通道和光波导极大地延长了光与全氟化合物之间的相互作用距离。水中全氟辛酸的直接检测限低至40 ng/L, 有望实现全氟化合物的快速现场检测。同时, 经过PCA技术处理, 实现了不同C-F链长的全氟烷基羧酸衍生物的有效区分, 满足了实际检测和迫切需求, 有望成为检测和识别全氟化合物的新技术。

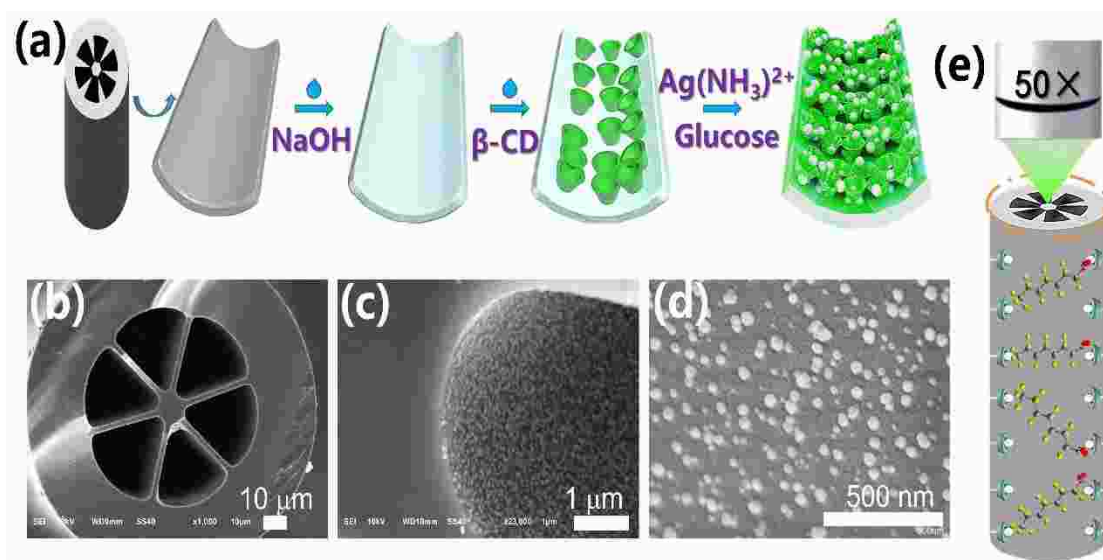


图1: (a) 在微结构光纤内表面上制备 β -CD/Ag复合纳米颗粒过程的示意图。(b) 原始微结构光纤端面的SEM图。(c-d) 微结构光纤内表面组装 β -CD/Ag复合纳米材料后的SEM图放大图。(e) 光耦合和背散射SERS信号收集的装置示意图。

关键词: 表面增强拉曼散射; 全氟化合物; 微结构光纤; 环糊精

Rapid Trace Gas Identification Based on Surface-Enhanced Raman Scattering Under Ambient Condition

Hanlin Li¹, Xiaohui Fang^{1,*}, Chen Kang¹, Zhoutao Sun¹, Hongmei Liu¹, Xinping Zhang^{1,*}

¹Institute of Information Photonics Technology and Faculty of Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China.

*Email: fangxh@bjut.edu.cn, zhangxinping@bjut.edu.cn

Rapid trace gas identification is challenging due to the low adsorptivity of gaseous molecules on solid substrates under ambient conditions. In this paper, we present a gas sensor utilizing a capillary serving as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) probe. The capillary is decorated with densely distributed Ag/ZnO nanocomposites within its microchannel, resulting in an enlarged specific surface area that enhances gas adsorption, chemical enhancement, and provides abundant SERS hotspots. The introduction of gas into the capillary leads to the immediate appearance of distinctive Raman characteristic peaks, and the entire measurement process can be performed under ambient conditions. The detection limit for gases of NO₂ and SO₂ reaches as low as 0.1 ppb. Furthermore, the sensor exhibits the capability to identify components of mixed gases, as well as effectively detect NO₂ in vehicle exhaust emissions. With all these advantages, the SERS-active capillary demonstrates promising potential for practical applications, particularly in the rapid and accurate identification of trace-level gases.

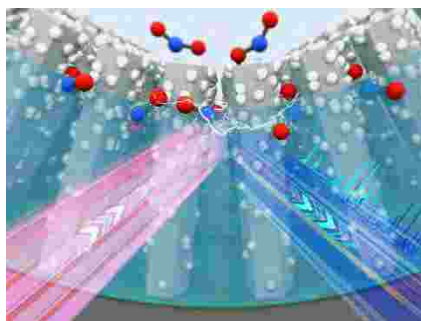


图1: Modification of Ag/ZnO nanoparticles on the inner wall of capillary tubes for gas detection

关键词: Gas sensor; Surface-enhanced Raman scattering; Capillary; Nanocomposites

参考文献:

- [1] Wang J.; Fan S.; Xia Y.; et al. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 381, 120919.
- [2] Sun Z.; Fang X.; Kang C.; et al. *ACS Applied Nano Materials.* **2023**, 6(1): 714–719.

表面增强拉曼光谱结合机器学习进行抗生素水平检测

柳春林, 马君, 史晓凤, 赵航*

光学光电子青岛市重点实验室, 山东省青岛市崂山区松岭路 238 号, 266100

*Email: zhaohang@ouc.edu.cn

海水养殖期间常采用抗生素进行疾病预防和治疗, 但水体中过量抗生素留存会增加细菌微生物的耐药性, 并沿食物链富集诱导人体产生不良反应, 对环境造成潜在威胁^[1]。表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术是一种快速、无损、灵敏、易操作的光谱检测技术, 结合智能算法有望成为抗生素检测的优势技术之一^[2]。但是目前受限于原始光谱数量过少以及模型性能不稳定的因素, 方法仍需更深入的研究。

本文基于一维VGG卷积神经网络, 引入WGAN对抗网络进行训练集数据扩增, 并通过插接注意力机制提高模型的重点信息关注度和分辨准确率。首先, 针对光谱数量不足以进行高效卷积训练的问题, 采用生成对抗神经网络进行数据扩增, 通过网络内部生成器和判别器的不断竞争, 最终得到与真实数据相媲美的生成数据。使用Wasserstein 距离作为损失函数优化原始GAN网络, 限制梯度大小来提升模型的训练效果及收敛速度。又通过皮尔森相关系数, 以0.90为阈值进行二次筛选以保证扩增光谱质量, 最终实现对抗生素光谱数据的200倍有效扩增。在一维VGG卷积神经网络中插入注意力机制 (Attention Mechanism) 模块, 帮助模型提高对重要信息的关注, 同时注意通道和空间信息, 高效的增强卷积神经网络的表达能力, 最终实现对输入光谱数据准确的自动化分析。设定VGG模型中卷积核大小固定为3, 使网络在拥有更小感受野的同时, 进一步减少模型的参数量, 从而降低模型过拟合的风险。

本文通过WGAN对结构非常相近的四类抗生素 (青霉素G钠、青霉素V钾、氨苄青霉素钠、羧苄青霉素) 各20条原始SERS光谱的扩增, 最终获得4000条/类训练数据, 输入包含注意力机制的一维卷积神经网络模型对四种抗生素进行自动分辨。结果显示, 与未扩增的基础VGG网络模型相比, 扩增后结合注意力机制可以提前至少200个Epoch完成模型收敛迭代, 对四种抗生素的分类准确率达到100%, 对水体中抗生素的快速检测有重要的参考意义。

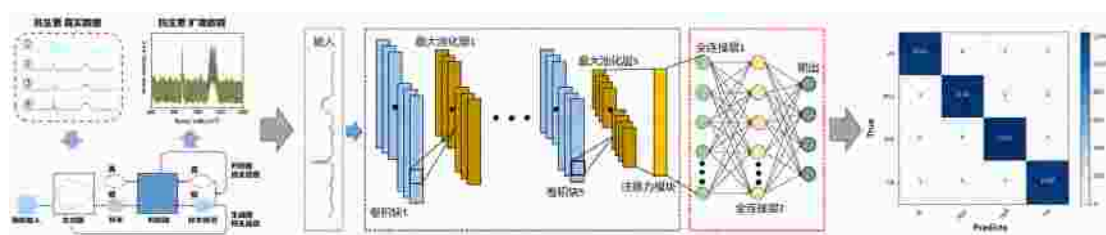


图1: 利用深度学习进行抗生素SERS光谱分析图示

关键词: 抗生素; 表面增强拉曼光谱; 数据扩增; 卷积神经网络; 注意力机制

参考文献:

[1]那广水, 隗广科, 高会, 张海波. *海洋环境科学*, **2023**, 42(02): 326-32.

[2] Fan, M. K.; Andrade, G. F. S.; Brolo, A. G.; *Analytica Chimica Acta*, **2020**, 1097: 1-29.

高性能光纤 SERS 探针的可控制备及检测应用

刘晔, 王博天, 蔡成斌, 王修远, 周飞*

东莞理工学院电信工程与智能化学院, 广东省东莞市松山湖大学路 1 号, 230031

*Email: fzhou@dgut.edu.cn

摘要: 表面增强拉曼散射 (Surface-enhanced Raman Scattering, SERS) 利用贵金属纳米颗粒的局域表面等离子共振效应实现拉曼光谱的极大增强, 是当前最有潜力的分子检测与识别技术之一。尽管近些年来 SERS 研究取得了很大的进展, 但如何实现 SERS 光谱的高重复性、高可靠性检测依然是当前 SERS 光谱技术面临的主要瓶颈问题。光纤 SERS 探针通过将拉曼激发光和拉曼信号光耦合至光纤中进行传输, 极大增加 SERS 相互作用面积, 为高稳定性 SERS 光谱检测提供一种可行新途径。同时, 光纤 SERS 探针在远程、活体、液相原位 SERS 光谱检测领域具有独特的优势。本团队针对当前由于光纤弯曲表面及石英材料的化学惰性导致传统纳米结构的制备方法难以实现高性能光纤 SERS 探针制备的关键问题, 先后发展了激光诱导液面自组合法、激光诱导蒸发自组合法、滑移辅助激光诱导自组合法等制备方法, 详细分析各种方法制备探针的机理, 通过优化实验条件, 实现多种结构的平端面、锥面光纤 SERS 探针的可控、重复制备 (如图1)。实验结果表明, 我们方法制备得到的光纤 SERS 探针具有高的检测灵敏度和优良的光谱重复性, 在环境检测、食品安全、生物医药等领域展现出重要应用前景。

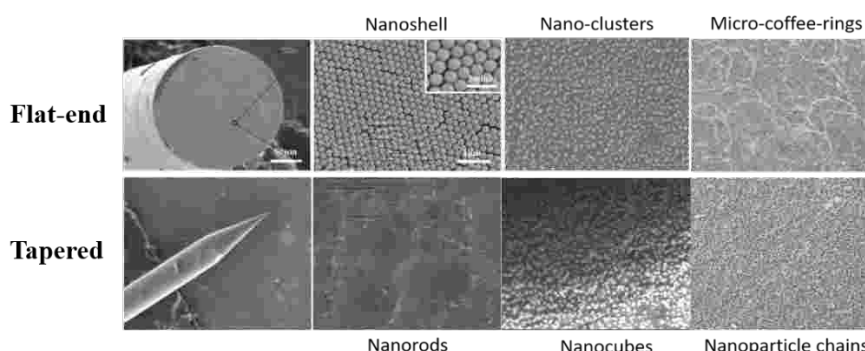


图1: 制备得到多种形貌的光纤 SERS 探针

关键词: 光纤 SERS 探针; 激光诱导自组装; 纳米颗粒团簇; 锥形光纤; 平端面光纤

参考文献:

- [1] Liu Y.; Liu R. M.; Ai C. W.; Wang B. T.; Chu R.; Wang H. C.; Shui L. L.; Zhou F. *Applied Surface Science*, **2022**, 602, 154298.
- [2] Wang B. T.; Liu Y.; Ai C. W.; Chu R.; Chen M. N.; Ye H.; Wang H. C.; Zhou F. *Optics Express*, **2022**, 30, 15846.
- [3] Zhou F.; Liu Y.; Wang H. C.; Wei Y. D.; Zhang G.; Ye H.; Chen M. N.; Ling D. X. *Optics Express*, **2020**, 28, 6648.
- [4] Liu Y.; Zhou F.; Wang H. C.; Huang X. Y.; Ling D. X. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2019**, 299, 126990.

贵金属及其复合材料在 SERS 分析中的应用

高宇坤, 郝红燕, 吴鹏飞, 师自谦, 樊晓阳, 张雯, 尤汀汀, 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: youtt@buaa.edu.cn, pgyin@buaa.edu.cn;

表面增强拉曼散射 (SERS) 自1974年被发现以来, 以其高灵敏度、无损、实时检测等优点, 成为一种先进的光谱技术, 广泛应用于痕量检测 and 原位分析应用中。如今, 环境污染与人类健康是重要的世界性的问题, 对有机染料、有机农药等污染物和人体小分子的定量分析可以帮助人类预防和分析潜在的风险。因此, 开发方便、灵敏的多功能检测分析技术迫在眉睫。^[1] 贵金属材料 (Ag、Au、Cu等) 由于具有较高的电磁场增强能力而被广泛用作SERS衬底, 然而其纳米颗粒的聚集性以及稳定性一定程度限制了其高灵敏检测性能。一系列新型复合材料成功制备和应用成为了研究热点。^[2] 因此, 本课题组围绕SERS基底材料的制备展开系统研究, 制备了贵金属及其复合材料应用于生物传感器和表面等离子激元催化反应原位监测方面, 探究其基底增强机理和反应过程机理等问题。(图1)

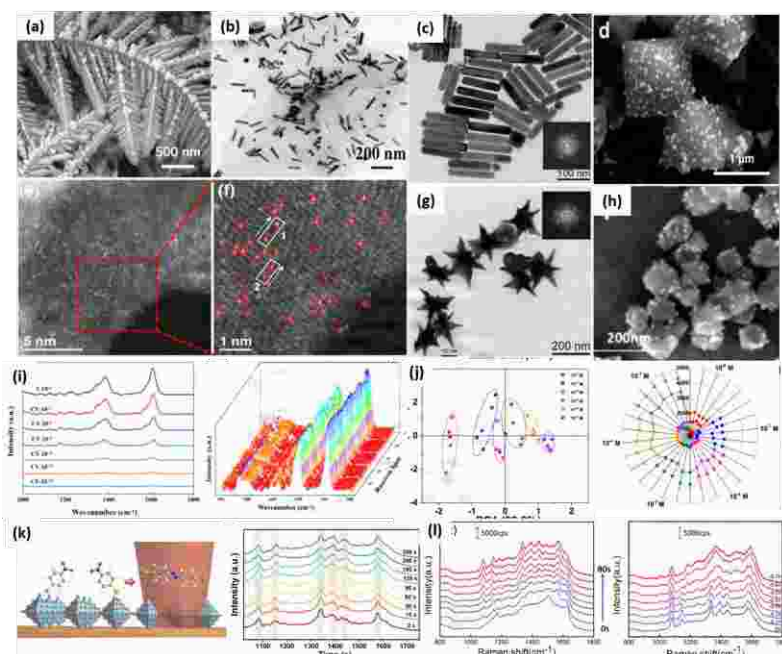


图1: (a)银纳米树枝; (b)Au NRs/Ti₃C₂Tx; (c)(g)金纳米棒、金纳米星; (d)(h)Ag NPs/MOFs; (e)(f) Fe SA-Ti₃C₂Tx;(i)SERS检测谱图; (j)阵列检测分析结果图; (k)(l)表面等离子激元催化反应监测;

关键词: 贵金属; 复合材料; SERS

参考文献:

- [1] J. Li, H. Yan, X. Tan, et al., Anal. Chem. 91 (2019) 3885 – 3892.
- [2] I. Abdulazeez, S.A. Popoola, T.A. Saleh, et al., Chem. Phys. Lett. 730 (2019) 617 – 622.

离子液体电化学界面水吸附的原位 SERS 研究

贺乾军, 刘肖宇, 张晨杰, 徐敏敏, 袁亚仙, 姚建林*

苏州大学材料与化学化工学部, 苏州, 215123

*Email: yuanyaxian@suda.edu.cn

电化学界面研究是电化学科学中极其重要的领域, 其中包含诸多关键问题, 如界面电荷分布; 界面分子吸附; 界面反应等, 这些问题对电化学的应用至关重要。离子液体因其优异的性能如良好的热稳定性、较宽的电化学窗口、极低的蒸汽压等使其在电化学、催化、有机合成等领域受到了广泛的关注, 有望成为新一代环境友好型溶剂, 如在储能器件中, 离子液体优异热稳定性提高电池的安全性, 较宽的电化学窗口能提高电池器件性能[1]。离子液体具有很强的吸水性, 水分子吸附后特别是在有电位存在的条件下, 易聚集于离子液体/电极界面双电层。水分子吸附于此参与电极反应, 改变目标反应, 也会导致原本取决于离子液体氧化还原峰的电化学窗口开始随水浓度增加而缩小。此外, 还会对离子液体/电极界面离子排列产生影响, 导致离子排列重组[2]。因此对离子液体体系中水吸附行为研究具有重要现实意义。

在该体系选用典型的 SPR 催化反应, DMAB 在电位催化下还原为 PATP 作为探针反应[3]。该反应的发生需要水分子直接参与, 通过该反应可以检测体系中是否存在水分子, 以及反应的效率可以代表离子液体/电极界面水分子的含量, 由此开展离子液体体系中水分子的分布状态、电化学界面水分子的吸附进行研究。本文采用表面增强拉曼光谱与电化学结合的方法, 原位监测离子液体体系以及水体系中界面上 DMAB 的还原情况。选用的离子液体为 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼 ([BMIm]BF₄) 和 N-丁基吡啶四氟硼 ([BPy]BF₄), 以 1140 cm⁻¹ (归属于 DMAB 的特征峰) 和 1075 cm⁻¹ (归属于 PATP 的特征峰) 处两个峰的相对强度之比反应体系中两种物质随电位变化含量的变化 (如图 1)。在水体系中, 随电位负移至 -0.6V, 1140 cm⁻¹ 处的峰开始下降, 代表在该电位下 DMAB 开始还原; 随电位继续负移至 -0.7V, 1140 cm⁻¹ 处的峰基本消失, 说明 DMAB 已完全还原为 PATP。引入 DMAB 还原为 PATP 这一探针反应, 结合表面增强拉曼光谱与电化学手段, 可有效的监测电化学界面上水分子的吸附行为, 后续详细研究正在开展中。

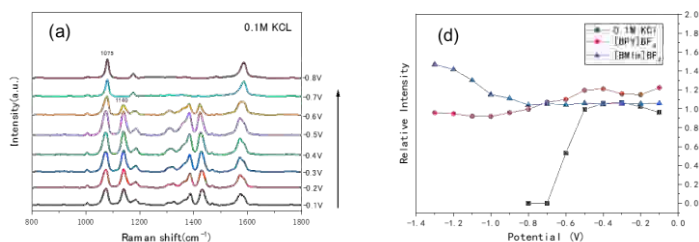


图1: 水体系以及离子液体体系中PATP在Au膜电极表面吸附和反应的SERS光谱

关键词: SERS; 电化学; 离子液体; 水; 界面

参考文献:

- [1] Kohno, Y., et al., *Chemical Communications* **2012**, 48 (57), 7119.
- [2] Silvester, D.S., et al., *Journal of Physical Chemistry C*, **2021**, 125(25), 13707.
- [3] Huang, Y.-F., et al., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (27), 9244.

基于拉曼光谱和深度学习的物质匹配

刘佳祯¹, 温宝英¹, 李剑锋^{1,*}

¹ 厦门大学, 福建省厦门市思明区思明南路 422 号, 361000

*Email: Li@xmu.edu.cn

拉曼光谱技术在物质成分鉴定和分子结构分析方面具有不可替代的作用。与传统分析技术相比（如显微镜、硬度测试、折光率测定、XRD、红外光谱等），具有快速、准确、无损、微区分析等优点^[1]。但是对于某一种未知物质，我们单纯的根据其拉曼光谱并不能辨别具体物质，也无法用来分析。因此通过采集大量的数据构成拉曼光谱数据库，然后将测试样品的特征信息与数据库中的标准样品比对，匹配成功后就可参考与其类似的标准样品的各种参数信息，这样就可以方便快捷的做出判断，避免了复杂计算。典型的方法就是通过深度学习将光谱与参考数据库进行比较从而来实现光谱的识别^[2]。基于此，我们通过对光谱进行一定的预处理工作，例如平滑，去基线，数据归一化^[3]等，从而能够实现更好的特征提取。整合处理后的数据集，在匹配识别的网络结构中进行训练，通过调参优化，最终得到一个较好的模型得以应用到生产中进行物质匹配。

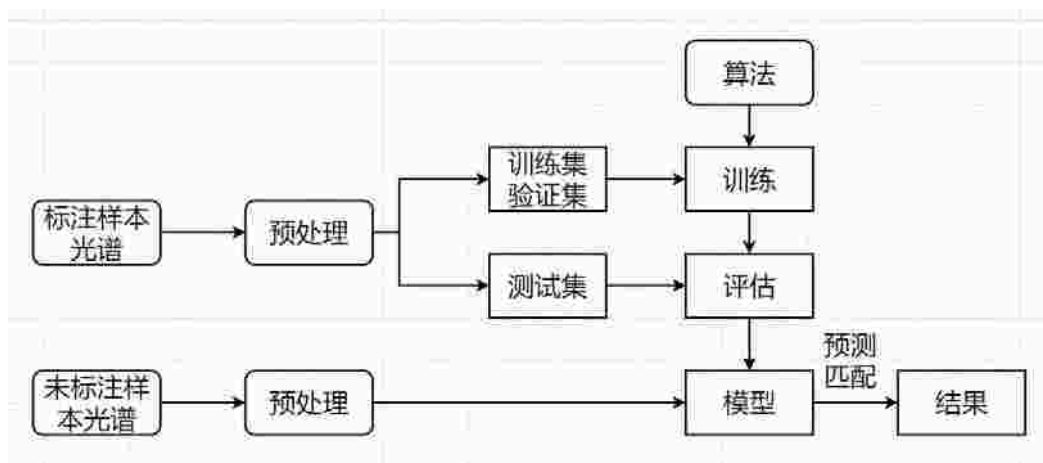


图1：物质匹配的结构流程

关键词：拉曼光谱；深度学习；物质匹配

参考文献：

- [1] 董鹏, 王锭笙, 段云彪, 等. 拉曼光谱数据库及信息查询系统[J]. 光散射学报, 2008, 20(4): 359-362.
- [2] Li B, Schmidt M N, Alstrøm T S. Raman spectrum matching with contrastive representation learning[J]. Analyst, 2022, 147(10): 2238-2246.
- [3] Jackson R S, Wang Q, Lien J. Data Preprocessing Method for the Analysis of Spectral Components in the Spectra of Mixtures[J]. Applied Spectroscopy, 2022, 76(1): 81-91.

无机颜料调制拉曼谱学编码用于信息隐藏

汤婧怡¹, 朱伟², 沈爱国^{2*}¹ 武汉大学图像传播与印刷包装研究中心, 武汉, 430079² 武汉纺织大学生物工程与健康学院, 武汉, 430200

*Email: agshen@whu.edu.cn

将秘密信息隐藏到另一个看似普通的图文信息中, 从而隐藏真实信息的存在, 是信息隐藏技术的重要手段之一, 以达到安全通信的目的。无机颜料具有丰富且鲜艳的颜色, 常用其作为油墨和涂料中的着色剂, 可以用来提供所需的图文信息。根据色彩学的原理, 将不同种颜色的颜料以不同比例混合可以得到更多种的颜色。大部分无机颜料的拉曼光谱信号较强, 拉曼特征峰有较大差距, 在颜色相同时能够区分所用无机颜料的种类。所以可以用颜色相同但种类不同的无机颜料实现信息隐藏的目的。本文将无机颜料调制为单色油墨后进行混合调色, 得到几种颜色几乎相同、肉眼无法分辨(色差 <3)的混色油墨, 由于用来混色的单色油墨种类不同, 所以它们的拉曼光谱也不同。将包含无机颜料的油墨与丝网印刷技术相结合, 可以得到在可见光条件下颜色相同但拉曼信号不同的“隐形”信息, 通过拉曼成像技术读出其中隐藏的文本或图像信息。如图1所示, 分别以特定的比例混合CdS和PbO、CdS和BaCrO₄、Pb₃O₄和PbCrO₄得到三种颜色几乎相同但拉曼光谱不同的油墨, 用其印制出花朵图案和“WHU”文字。在可见光条件下, 可以看到不同的花瓣以及不同的字母之间差别不大, 但拉曼mapping图可以非常明显的区分出不同, 从而读出其中隐藏的信息。将有限的拉曼光谱信号输出进行组合, 从而可以得到更多光谱信号输出实现光谱编码, 拉曼光谱带宽窄、不易重叠, 在光谱编码领域潜力巨大。将颜色相同但拉曼位移不同的油墨用于拉曼光谱编码, 可以在信息隐藏的基础上实现双层加密, 大大增强了信息传递过程中的安全性。

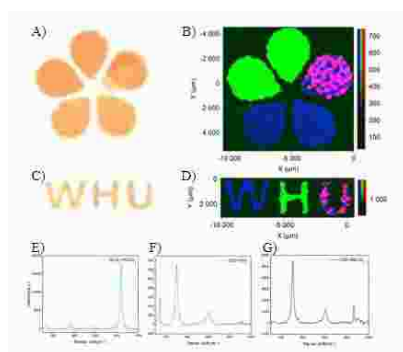


图1: A)颜色相同但拉曼位移不同的油墨印制的图案; B)花的拉曼mapping图; C)颜色相同但拉曼位移不同的油墨印制的文字; D)文字“WHU”的拉曼mapping图; E)、F)、G)图B、C中不同颜色对应的拉曼光谱图。

关键词: 拉曼光谱; 拉曼谱学编码; 信息隐藏; 无机颜料油墨;

参考文献:

- [1] Yu, D; Shen, Y; Zhu, W; Hu, J M; Shen, A G. *Nanoscale*, **2022**. 14,7864-7871.
 [2] Zhu, W; Cai, E L; Li, H Z; Wang, P; Shen, A G; Popp, J; Hu, J M. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**. 60, 21846-21852.

单颗粒间化学通讯散射光谱电化学原位测量

王浩炜, 芦思珉, 陈梦洁, 龙亿涛*

南京大学化学化工学院生命分析国家重点实验室, 江苏 南京, 210023

*Email: yitaolong@nju.edu.cn

电化学沉积过程中单个纳米颗粒间化学通讯决定其最终尺寸和形貌。因此, 对纳米颗粒间化学通讯进行原位监测可以增进对电化学沉积生长动力学的理解, 从而能够设计和合成用于传感和催化应用的纳米材料^[1]。根据米氏光散射理论^[2], 等离子体纳米颗粒的尺寸和形貌会影响其散射波长。不同波长的散射光呈现不同的颜色, 每种颜色都可以被解构为包含色度和强度信息的RGB(Red, Green, Blue)值, 其中色度值可以转换为光谱波长, 实现对纳米颗粒尺寸和形貌的评估。基于此, 利用暗场成像技术对电化学沉积合成纳米颗粒动态过程进行原位监测, 以米氏光散射理论为基础, 利用Python程序同时对暗场成像图像上所有纳米颗粒散射光颜色的RGB值进行分析, 快速、高通量、实时追踪单个纳米颗粒在电化学沉积过程中尺寸和形貌动态变化信息^[3]。采用沃罗诺伊分割(Voronoi Tessellation)方法, 划分每个纳米颗粒的沃罗诺伊区(Voronoi cell), 获取电化学沉积过程中纳米颗粒之间化学通讯的空间分布信息, 解析了单个纳米颗粒电化学沉积生长动力学, 在时间和空间两个维度上揭示化学通讯在电化学沉积过程中对纳米颗粒的尺寸和形貌的影响。

关键词: 单颗粒; 电沉积动力学; 化学通讯; 暗场成像; RGB

参考文献:

- [1] Chen, M.; Lu, S.-M.; Wang, H.-W.; Long, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202215631.
- [2] Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, 330, 377–445.
- [3] Jing, C.; Gu, Z.; Ying, Y.-L.; Li, D.-W.; Zhang, L.; Long, Y.-T. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 4284–4291.

基于 CRISPR/dCas9 与 SERS 技术的结合对 HPV 病毒 DNA 的高灵敏快速检测

苏艾玲¹, 徐蔚青¹, 徐抒平^{1,2,3*}

¹ 吉林大学化学学院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

² 吉林大学化学学院理论化学研究所, 长春市前进大街 2699 号, 130012

³ 吉林大学化学学院超分子化学生物学研究中心, 长春市前进大街 2699 号, 130012

*Email: xusp@jlu.edu.cn

CRISPR/Cas系统指的是成簇规则间隔短回文重复序列及其关联蛋白, 是细菌和古细菌抵抗外源物质的一种适应性免疫防御机制。最近, 越来越多的研究表明它在生物大分子, 特别是核酸检测中的应用具有很大的潜力。将CRISPR/Cas技术与表面增强拉曼散射 (SERS) 技术结合, 利用SERS超高的检测灵敏度和SERS光谱的“指纹”特性, 被广泛应用于生物检测和分析。

宫颈癌是一种常见的致命疾病, 特别是在发展中国家, 该疾病造成了高达90%的死亡。人乳头瘤病毒 (HPV) 是导致女性宫颈癌的主要原因之一, 其中HPV 16型是最为严重的类型之一。因此, 准确及时地检测HPV病毒是有效预防宫颈癌发生的关键。因此, 建立一种快速、准确且简单的HPV病毒核酸检测方法显得尤为重要。在本研究中, 我们提出了一种基于CRISPR/dCas9技术与酶催化的SERS基因检测方法[1]。利用Ni修饰的磁珠 (MB) 将sgRNA激活的dCas9蛋白捕获, 然后在相应的sgRNA引导下特异性的识别并捕获目标基因 (HPV 16基因)。该基因可以进行生物素化, 进而连接链霉亲和素修饰的辣根过氧化物酶 (HRP), 从而将HRP接枝在MB上。磁分离之后向该复合物中加入酶催化底物3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB), 进而在HRP催化反应下生成绿色的且SERS活性的TMB氧化态 (oxTMB)。待反应之后加入SERS增强基底 (二氧化硅包裹的金纳米星, AuNS@SiO₂), 通过oxTMB的SERS信号获取, 实现对目标基因的检测。对于阴性组, 由于缺失目标基因, HRP无法连接到MB表面, 因此检测不到oxTMB的信号。由于SERS和酶催化双重扩增效应, 该方法可以检测ng水平的HPV病毒核酸。

本研究受国家自然科学基金 (21827805, 22173035)、吉林省科技发展计划 (20220101046JC) 资助项目、吉林大学学科交叉融合创新培育项目 (JLUXKJC2020106) 资助。

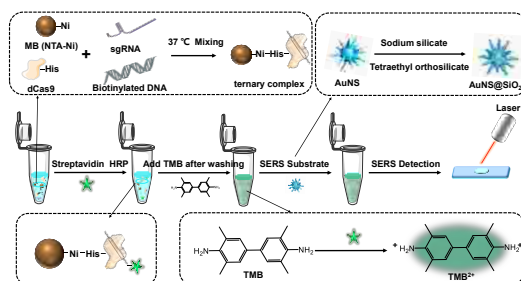


图1: 利用CRISPR/dCas9与SERS技术的结合对HPV病毒DNA高灵敏快速检测的示意图

关键词: CRISPR/dCas9; SERS; HPV; 酶催化

参考文献:

[1] Su AL, Liu Y, Xu SP, et al., Anal. Chem., 2023, 95, 5927-5936.

二氧化氮氧化亚硫酸盐气溶胶的共聚焦拉曼研究

晁心悦, 李林芳, 刘湃*, 张韞宏*

北京理工大学, 化学与化工学院, 北京, 100081

*Email: pliu@bit.edu.cn; yhz@bit.edu.cn

硫酸盐是细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)的重要组成部分, 对地球气候系统、空气质量和公众健康均具有重要影响, 近年来, 严重的城市霾污染在中国北方冬季频繁发生, 而 SO_2 向硫酸盐S(VI)的快速转化, 是霾污染中 $\text{PM}_{2.5}$ 爆发式形成的关键化学驱动力。尽管大气硫化学研究已有很长历史, 但是当下二次硫酸盐的源解析研究仍存在较大争议, 特别是城市复合污染条件下, SO_2 、 NO_x 、 NH_3 等多种一次污染气体共存, 协同向二次无机盐非均相转化, 显著有别于传统云雾化学中的均相反应机制^[1, 2], 造成教科书中的硫化学反应动力学参数普遍失效。本项研究针对 NO_2 与亚硫酸盐S(IV)微液滴的非均相反应, 利用共聚焦拉曼光谱仪原位观测 NO_2 氧化S(IV)的反应过程, 我们发现该反应除了产生硫酸盐S(VI)外 (980cm^{-1} 处特征峰, 图1), 还会产生连二硫酸盐S(V) (1090cm^{-1} 处特征峰)。此外, 该反应速率与液滴的尺寸具有明显相关性, 随液滴尺寸减小, 反应受界面加速的影响逐渐增大, 反应速率明显加快。实际大气中气溶胶尺寸大多处于亚微米级, 因此该机理或可在大气气溶胶内S(IV)氧化机制中具有重要作用, 也可作为探明现有机理中缺失的硫源提供一定参考。

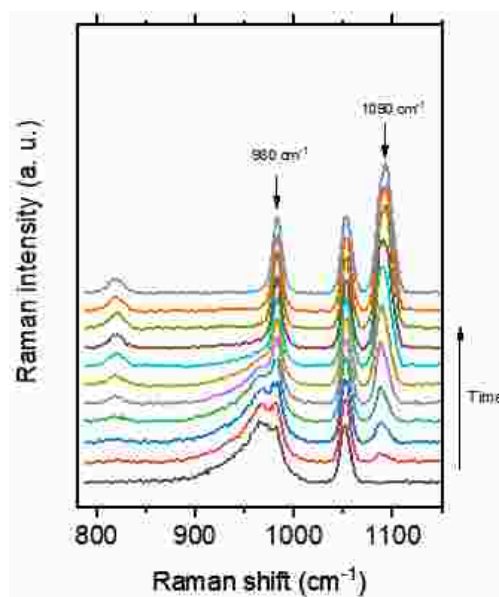


图1: S(IV)氧化过程中 Na_2SO_3 液滴的拉曼光谱

关键词: 共聚焦拉曼; 气溶胶

参考文献:

- [1] Liu, T., A.W. Chan, and J.P. Abbatt. *Environmental Science & Technology*, **2021**. 55(8)
- [2] Wang Y, Zhang Q, Jiang J. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2014**. 119(17)

共聚焦显微拉曼光谱结合 UMAP 算法用于口红的分类研究

熊虹¹, 房晓龙², 许晗², 李娟², 王佳琪³, 周吉^{1,*}¹ 湖北大学化学化工学院, 武汉, 430062² 湖北省武汉市公安司法鉴定中心, 武汉, 430011³ 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春, 130012

*Email: zhouji@hubu.edu.cn

口红是现代女性朋友日常生活必备的美容化妆品之一, 并且口红很容易转移到案件证据场景中其他载体(如玻璃、香烟、衣服、纸张等)上, 负载口红的载体和口红证据一样, 也可以在犯罪现场提供嫌疑人和受害者之间的联系。在刑事案件的证据场景中, 刑事侦查人员往往会找到很多微量化妆品物证, 尤其是口红涂片越来越受到法庭科学工作者的关注, 成为案件中重要的微量物证之一。通过对口红物证检材的检验和鉴定, 可以为侦破案件提供线索、指明方向, 缩小侦查范围, 为证实犯罪提供科学的依据。

为实现对案发现场口红微量的物证快速、无损、准确的分类与识别, 本研究提出了一种共聚焦显微拉曼光谱分析技术结合UMAP算法用于口红分类研究的方法。选择批量基线校正对30种口红样本近2100张拉曼光谱进行预处理后, 提取其中特征拉曼光谱的相关信息结合UMAP算法后, 成功构建了口红的分类模型。图1A展示了六种不同品牌口红的拉曼光谱, 其拉曼光谱特征峰分布在两个区域, 其中100-600 cm^{-1} 波数区间的光谱是无机着色剂中基团振动产生的, 而400-1800 cm^{-1} 波数区间的光谱是有机着色剂中基团振动产生的。不同品牌口红的特征光谱位置和强度存在差异, 但对于大量样本来说, 还需结合UMAP流行数据降维运算才能更好实现样本分类。图1B是对2100个拉曼光谱数据进行了UMAP降维运算后的可视化结果。如图1B所示, 除了10个样本存在相互干扰外, 其他7个品牌20余个口红样本均能实现了100%的准确区分, 分类效果较为理想。后续将针对实际案件中的未知样本, 借助该分类方法建立模型, 实现对现场微量口红物证的准确识别与分类, 也为其他类型微量物证鉴定方面的相关研究提供一定的思路与参考。

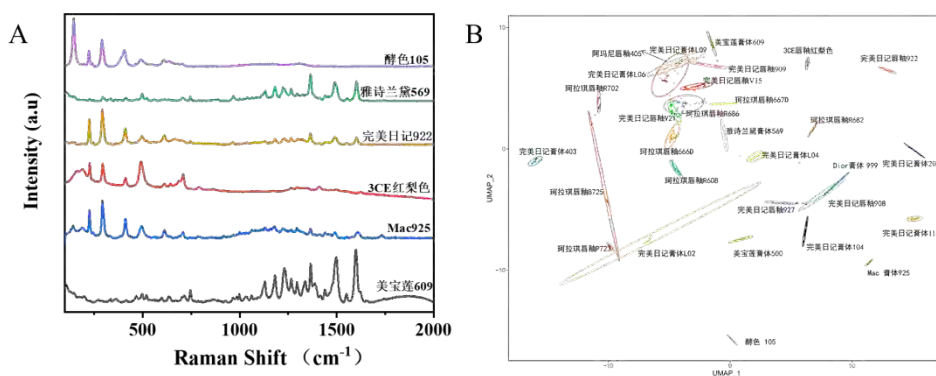


图 1: A) 六种不同品牌口红的拉曼光谱 B) 2100 张拉曼光谱结合 UMAP 算法的可视化结果

关键词: 口红样本; 微量物证; 拉曼光谱; UMAP算法

参考文献:

[1] Gładysz M, Król M, Kościelniak P. *Microchem. J.* **2021**, 164: 106002.

拉曼光谱检测青稞种子生长过程中聚乙烯微塑料的迁移

智兆星, 欧全宏, 江丽琴, 韩明澄, 刘刚*

云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明, 650500

*Email: gangliu66@163.com

微塑料 (Microplastics) 作为一种新型的环境污染物, 其对动物和人类健康的危害受到广泛关注。拉曼光谱由于其高灵敏度及操作简便的优点, 现已广泛应用于微塑料检测领域。然而, 目前有关微塑料的拉曼光谱研究主要集中在河流、海洋和湖泊等水生环境, 有关微塑料对陆地生态系统的研究相对缺乏。基于此, 本研究采集并分析了分别在富含1000 mg/L、500 mg/L、100 mg/L、10 mg/L和0 mg/L浓度低密度聚乙烯微塑料 (LDPE) 环境下生长7天的青稞种子的拉曼光谱, 以研究在种子生长过程中聚乙烯的迁移情况。结果表明, 在实验组和对照组拉曼光谱差谱图中出现了1080 cm^{-1} 、1386 cm^{-1} 和1458 cm^{-1} 三个不存在于青稞拉曼谱图中且为聚乙烯特征峰的拉曼峰, 证明了在种子生长过程中聚乙烯确实从环境中迁移到了种子内部。

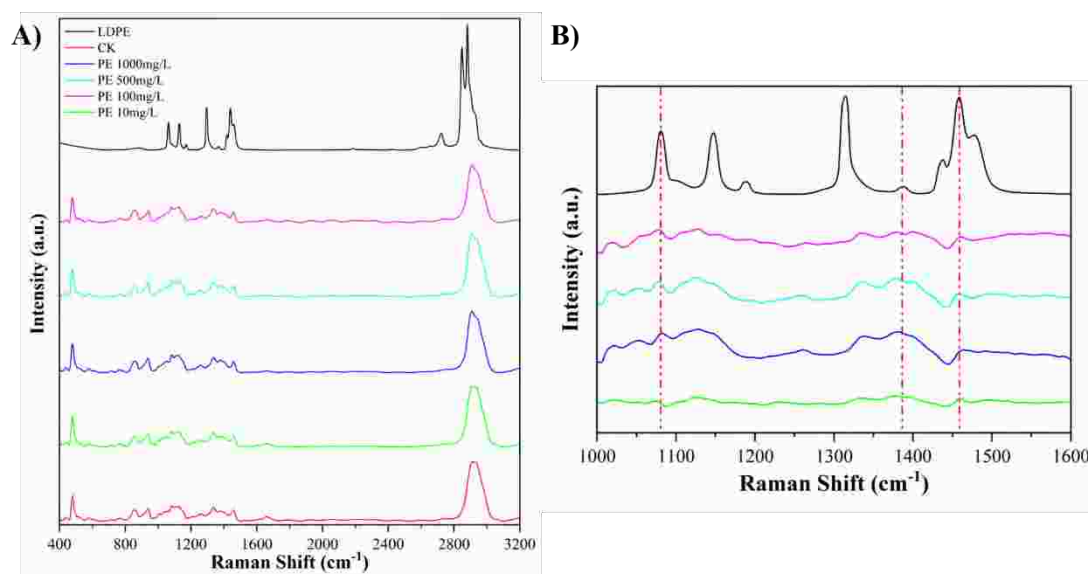


图1: A) LDPE和不同浓度聚乙烯环境下生长的青稞种子拉曼光谱;
B) LDPE拉曼光谱和实验组与对照组的拉曼光谱差谱图

关键词: 拉曼光谱; 微塑料; 聚乙烯; 青稞种子

参考文献:

- [1] Katsara, K.; Kenanakis, G.; Alissandrakis, E.; Papadakis, V. M. *Microplastics*. **2022**, *1*, 428-439.
- [2] Lin, P.; Wu, I.; Tsai, C.; Kirankumar, R.; Hsieh, S. *Analytica Chimica Acta*. **2022**, *1198*, 339516.
- [3] 连加攀, 沈玫玫, 刘维涛. *农业环境科学学报*, **2019**, *38*(4), 737-745.

SERS 光谱结合人工智能用于无侵入式癌症诊断

刁兴康¹, 齐国华^{1*}, 金永东^{1*}¹中国科学院长春应用化学研究所, 吉林省长春市人民大街 5625 号, 130022

Email: xkdiao@ciac.ac.cn

外泌体是细胞分泌的一类细胞外囊泡, 作为一种有前途的非侵入性生物标志物, 用于癌症的早期诊断和治疗。然而, 由于外泌体的异质性, 从临床样本中准确可靠地区分外泌体仍然面临着巨大的挑战。我们通过构筑高SERS“热点”结构分布的3D紧密排序的金纳米粒子薄膜, 实现不同细胞系外泌体的指纹光谱测量。由于外泌体的SERS指纹信号复杂, 且区分度相对较小, 因此采用机器学习算法实现SERS光谱的精准分析。基于机器学习的SERS光谱分析, 可以精确识别三种(正常和癌变)细胞系, 其中两种是不同类型的癌细胞, 该方法无需生物标志物的特定标记。基于机器学习算法的预测准确率高达 91.1%, 用于区分不同细胞系(H8、HeLa 和 MCF-7 细胞)来源的外泌体。同时, 该方法实现了临床样本(人血清)外泌体的准确辨别, 精准的实现乳腺癌和宫颈癌的诊断。我们使用细胞衍生外泌体的 SERS 光谱训练的模型可以达到 93.3% 的临床样本预测准确度。该方法将有助于未来对癌症或其他疾病进行无创、准确的诊断和术后评估。

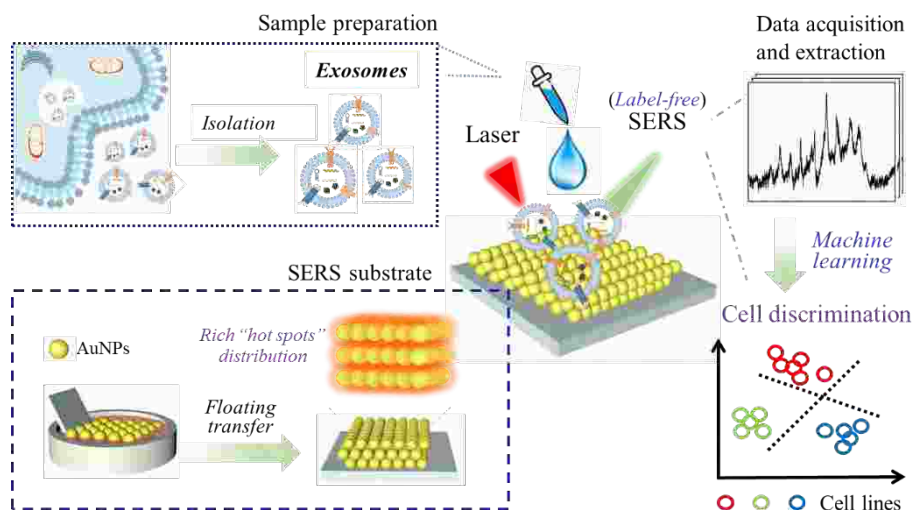


图1: 免标记SERS与机器学习的人工智能技术相结合用于不同外泌体的检测和分析。

关键词: 表面增强拉曼散射; 外泌体; 机器学习; 癌症诊断

参考文献:

- [1] Diao, X. K.; Li, X. L.; Hou, S. P.; Li, H. J.; Qi, G. H.; Jin, Y. D. *Anal. Chem.* **2023**, 95, 7552.
 [2] Qi, G. H.; Diao, X. K.; Hou, S. P.; Kong, J.; Jin, Y. D. *Anal. Chem.* **2022**, 94, 7552. 14931.

线粒体靶向的两栖 SERS 探针探究淋巴瘤细胞的耐药机制

陈超¹, 陈浩琳², 郭周义¹, 刘智明^{1,*}¹ 华南师范大学生物光子学研究院, 广东广州, 510631² 中国人民解放军南部战区总医院麻醉科, 广东广州, 510010*Email: liuzm021@126.com

维奈托克 (Ven) 作为一种新型的白血病治疗剂, 通过激活线粒体介导的内源性凋亡途径, 在急性淋巴细胞白血病 (ALL) 治疗中显示出巨大的潜力。然而, 细胞耐药性限制了 Ven 治疗的疗效, 阐明淋巴瘤细胞线粒体中 Ven 耐受的机制成为当前治疗的主要挑战。表面增强拉曼散射 (SERS) 技术能够以无创的手段为细胞及其亚细胞结构提供独特的分子结构信息, 为 ALL 细胞耐药机制的揭示提供了一种新路径。本文利用黑磷量子点和还原性碳点合成了一种具有高性能两栖 SERS 活性的金纳米花 (AuNFs), 既能对细胞组分的分子指纹实现有效展示, 还可以作为一种新型的静默区 SERS 探针实现非干扰细胞成像。进一步对 AuNFs 进行线粒体靶向肽修饰, 获得 MT-AuNFs, 使其可检测到线粒体指纹信号的变化。利用 MT-AuNFs 获得了 Ven 耐受淋巴瘤细胞的线粒体 SERS 光谱, 通过对谱峰进行解读, 得到了与细胞耐药有关的分子信息, 阐述了可能存在的耐药机制; 同时还利用静默区标签对线粒体进行了 SERS 成像, 发现耐药细胞可通过减少线粒体的合成实现对 Ven 的耐受。本文建立了一种基于单细胞 SERS 技术的细胞机理研究新方法, 有助于为细胞机制的理解提供新的见解。

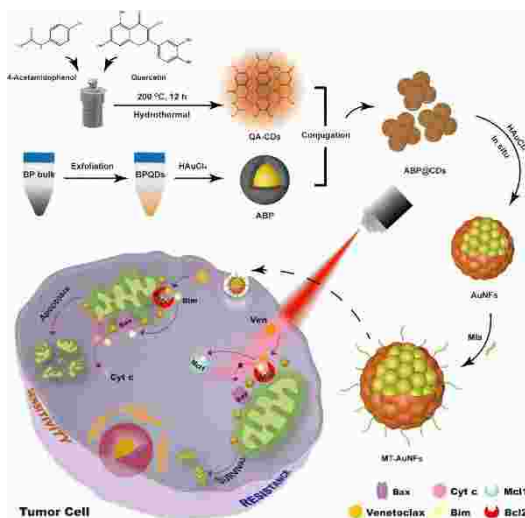


Fig. 1 Schematic illustration of MT-AuNFs-based SERS technique for revealing of the mechanism of Ven-resistance in ALL.

关键词: 表面增强拉曼散射; 线粒体; 维奈托克; 淋巴瘤; 耐药机制

参考文献:

- [1] Jin P, Jiang J, Zhou L, Huang Z, Nice EC, Huang C, Fu L. *J Hematol Oncol* 2022, 15, 97.
- [2] Ishwar D, Haldavnekar R, Venkatakrishnan K, Tan B. *Nat Commun* 2022, 13, 4527.
- [3] Chen H, Liu Z, Jiang O, Zhang J, Huang J, You X, Liang Z, Tao W, Wu J. *Giant* 2021, 8, 100073.

赛默飞 Ramina 在线拉曼在化工领域的新应用

刘俊 徐涛涛 陈辉*

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

摘要：应用在线拉曼光谱技术，实现了对化工生产过程进行了实时监控。典型的化工反应过程，比如格式反应和偶氮染料的生产，需要对反应物和产物的浓度进行实时的监控。赛默飞最新推出的 Ramina 全固态化在线拉曼，结合定量化建模软件，可实现对化工过程的实时采用和浓度预测，预测结果精确而实时，极大提高质控水平，增加企业的生产速率和产能。

New Applications of Thermo Fisher Ramina Online Raman in the Chemical Industry

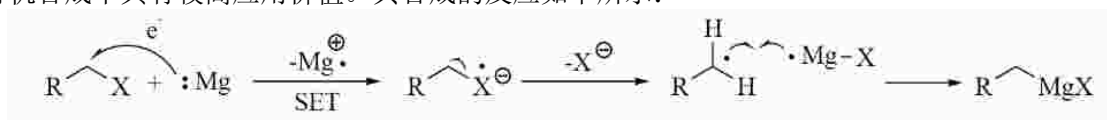
Authors: Jun Liu, Taotao Xu, Hui Chen*

Thermo Fisher Scientific (China) Co., Ltd.

Abstract: Real-time monitoring of chemical production processes has been achieved through the application of online Raman spectroscopy technology. Typical chemical reaction processes, such as formylation reactions and the production of azo dyes, require real-time monitoring of the concentrations of reactants and products. Thermo Fisher's latest Ramina all-solid-state online Raman, combined with quantitative modeling software, can achieve real-time acquisition and concentration prediction of chemical processes. The predicted results are accurate and real-time, greatly improving the level of quality control and increasing the production rate and capacity of enterprises.

不少化工生产均存在一定的危险性，因为使用的化学品和化学反应如果管控不当可能会导致事故和伤害。这些危险源包括爆炸、火灾、化学品泄漏等。而化工生产的质控需要对成分进行及时的检测，通常对反应物浓度的精细监测是通过取样来实现。往往高温取样操作会给取样人员带来安全风险，包括烫伤、腐蚀伤等。同时取样检测的结果延时，也会导致结果反馈滞后，让我们不能对工艺过程进行快速有效的调节。另外，维持大量检测人员的企业成本也是不低的。这些都催生了企业对在线检测技术的内在需求。

化工生产中有些中间物是至关重要的，格氏试剂就是其中之一。卤代物在无水乙醚或四氢呋喃中和金属镁作用生成烷基卤化镁 RMgX ，这种有机镁化合物被称作格氏试剂(Grignard Reagent)。格氏试剂作为亲核试剂可以与醛、酮、羧酸等化合物发生加成反应，这类反应被称作格氏反应(Grignard Reaction)。格氏试剂是许多有机合成中偶连、加成、取代的反应物，在有机合成中具有较高应用价值。其合成的反应如下所示：



格氏试剂的生产就是危险的反应过程，该反应自开始期间就是自发的放热反应，反应起始的引发过程包含相当大的潜在危险。由于生产过程中反应物都是连续大量的注入反应釜中的，所以一旦在该反应的引发点如果反应物过多的话，就会引起反应体系温度和压力的急剧上升，造成极大的生产风险。另外，格氏试剂是一种危险化学品，它具有高度的毒性和易燃性，一旦泄露也会危险工作人员的人身安全和生产环境的安全。因此，在生产过程中，需要严格控制温度、压力和反应条件，以避免发生意外事故。

另外，偶氮染料为人工合成染料，是指分子结构中含有一个或以上偶氮基(-N=N-)，并与其连接至少有芳香结构的染料。除了颜色多样外，偶氮染料还具有工艺简单、生产成本低、染色能力强的特点，因此被广泛应用于皮革、油漆、油墨、塑料、橡胶等产品的着色，在化妆品中也有应用，例如染发剂就常用偶氮染料制成。偶氮染料已成为合成染料中品种最多、应用最广的一种。

偶氮染料的生产涉及多个步骤，包括对硝基氯苯的硝化，混二硝加氢生成硝基苯胺，再加氢生成对苯二胺等等。如下所示：

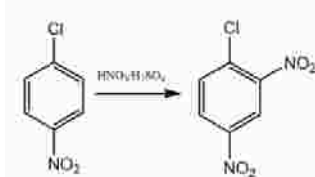


图1 2,4-二硝基氯苯的硝化合成

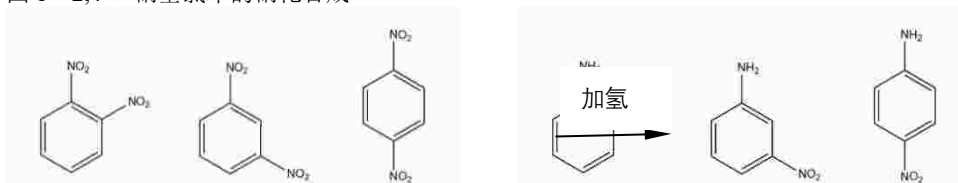


图2 混二硝加氢

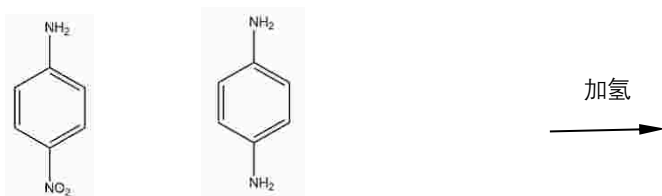


图3 对硝基苯胺加氢

在对各个工艺过程进行监测、质控的过程中，常规温度、压力的检测、调节对工艺控制而言颇为粗糙，且各种条件控制最后还是服务于反应过程浓度的监控。譬如对硝基氯苯的硝化反应中，反应物的浓度需要控制在一定范围内，过高或过低都会影响反应的进行。混二硝加氢生成硝基苯胺的反应中，硝化混合物的浓度、加氢剂的浓度和反应温度都需要控制在合适的范围内。而加氢生成对苯二胺的反应中，氢和硝基苯胺的浓度也需要控制在一定范围内。

赛默飞致力于制造帮助客户更好地控制过程的设备，其中一种就是强大、先进的拉曼光谱分析技术。它提供非破坏性的、连续的过程分析，不需要样品制备和处理，且非常精确，用途广泛，可快速获得结果。在化工生产中可以提供反应物和产物的含量监测、反应过程和反应趋势的变化监测、反应起始点和终点及突变点的判断等应用。一直以来，拉曼技术需要训练有素的技术人员操作，并且需要复杂、庞大和昂贵的设备，这些使得它很多时候不适合在线或现场使用。Thermo Scientific™ Ramina™过程分析仪，它是一款紧凑、易用、可靠且价格合理的系统，利用拉曼光谱技术测量工艺过程中的关键变量以便于控制它们。简易的软硬件设计，让非专业用户都可以使用。它同时也很小巧，很适合用来解决现场或过程开发领域的通用化学过程问题。本文即介绍 Thermo Scientific™ Ramina™过程分析仪在格氏试剂合成和偶氮染料生产中的混二硝加氢环节的

监测。前者的挑战在于引发速度很快，对设备响应速度和精度要求高，后者的难点为黑色样品对拉曼检测带来的挑战，催化剂的存在引起样品继续反应而含量变化的建模挑战，取样后的温度波动导致样品结晶带来样品均匀性的影响。



图4 Thermo Scientific™ Ramina™过程分析仪

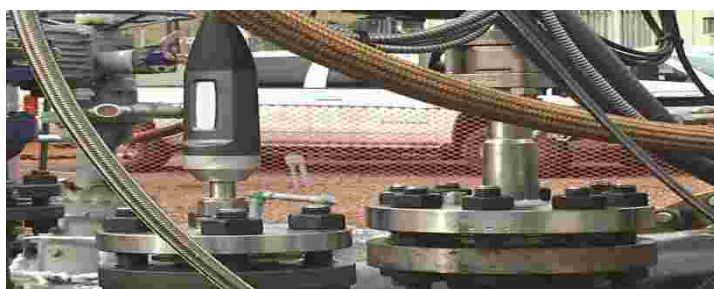


图5 Ramina 过程分析仪在化工中的应用

1.1 格式试剂测试与模型建立

格氏试剂的反应体系比较复杂，反应机理也是难以捉摸，其组成看似简单，但是在其溶液体系中存在多种不同配位的有机镁物质，在拉曼光谱中不能凭借某一个特征峰就能准确定量。本文利用采集到的反应体系的拉曼光谱结合 solo 软件对全光谱进行定量建模和预测，获得了非常好的模型和预测结果。格氏试剂反应体系的拉曼光谱如图 6 所示，随着体系中产物浓度的增加拉曼光谱也呈现梯度增加。利用拉曼光谱采集到的光谱与实验室滴定法测试到的相对应的样品浓度进行 PLS 模型的建立，模型拟合效果如图 7 所示，模型的实际值和光谱预测值得线性拟合度 R^2 可以达到 0.99 以上，证明该模型的效果非常好。

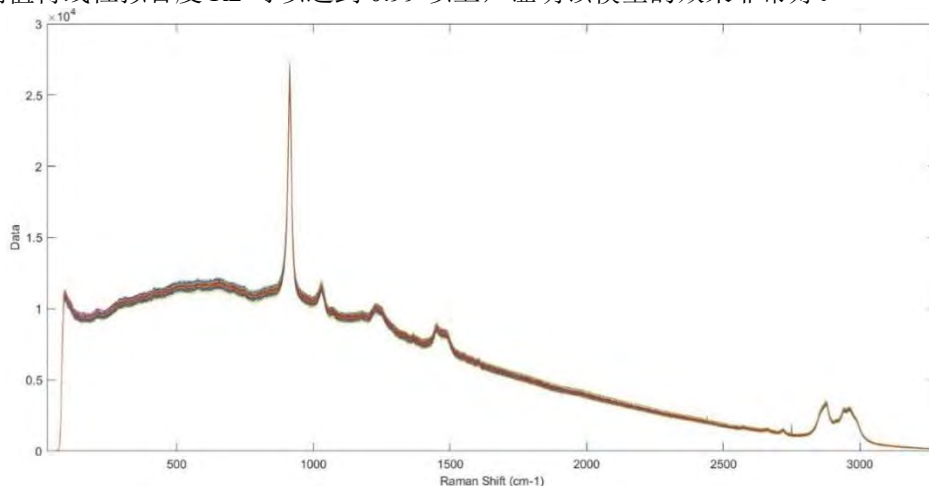


图6 格氏试剂反应体系的拉曼光谱

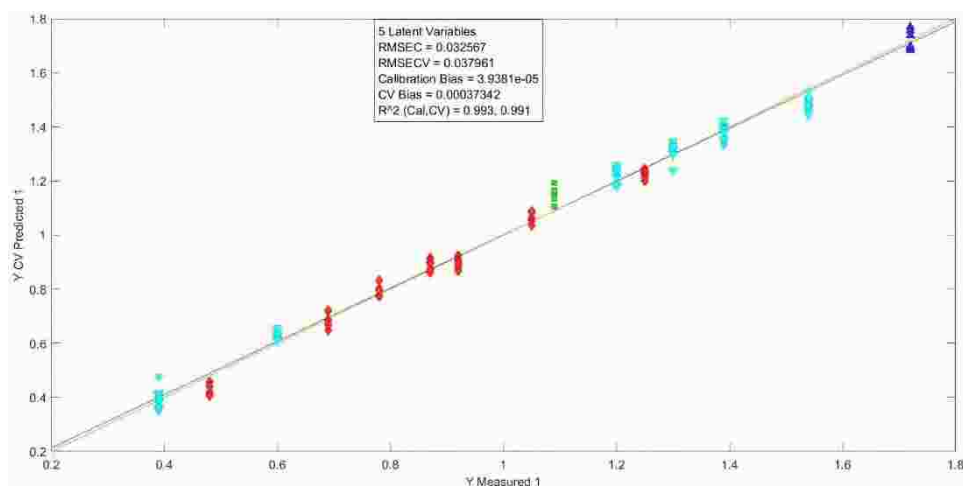


图7 格氏试剂反应体系 PLS 模型图

1.2 模型效果预测

基于 solo 建立的模型，对未知的 11 个样品含量进行了预测分析，再通过滴定的方法确定相对应的未知样品的浓度值，其浓度的结果如图 8 所示，拉曼光谱的预测值与实际值非常接近，几乎所有的样品浓度的相对误差在 5% 以下。由此可见在线拉曼光谱法非常适合格氏试剂产量的预测。相比于实验室方法，拉曼光谱有着更加突出的特点，其快速、无损、无污染和直接测试等优点是其他实验室方法所不能相比的。并且在线分析技术可以直接在生产的反应釜里进行一边生产一边测试，提供实时的、全过程的生产数据，不仅降低了人工取样和测样的繁琐流程，更是减少了试剂耗材的消耗成本，并且还能提供更加丰富的数据信息。



图8 拉曼光谱的预测值与实际值偏差图

由于在线拉曼技术是对整个反应过程进行监测的，所以我们可以基于该技术直接判断反应的开始情况，而不需要通过温度或压力来间接推测反应是否触发。图 9 所示是利用 Ramina 在线拉曼光谱仪对整个反应的连续监测图，从该图可以直接判断在反应的开始点。预测图显示反应起始是在 11:25 分左右，而在温度和压力表上显示的是 11:27 分左右，该结果表明拉曼光谱更能准确直接反应整个体系的反应情况。

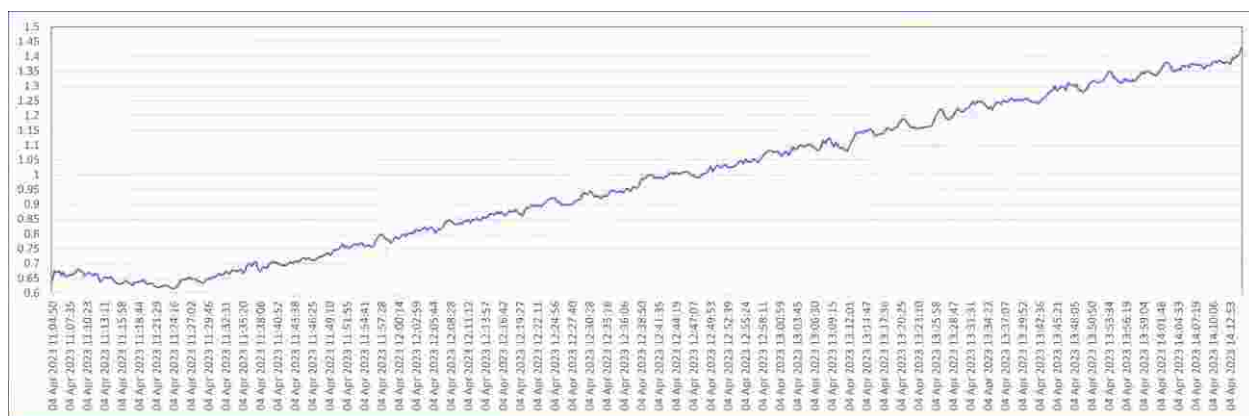


图9 Ramina 对格氏试剂整体反应监测图

2.1 偶氮染料生产过程测试及模型建立

偶氮染料生产中的混二硝加氢环节监测的难点为，黑色样品对拉曼检测带来的挑战，催化剂的存在引起样品继续反应而含量变化的建模挑战，取样后的温度波动导致样品结晶带来样品均匀性的影响。

首先采用 Ramina 拉曼过程分析仪对取样的各个加氢样品进行拉曼光谱采集，再与 GC 测定的标准值建立 PLS（偏最小二乘）预测模型。图 10 是混二硝加氢过程样品的拉曼光谱图，随着样品含量的变化呈现出相应的谱峰梯度。

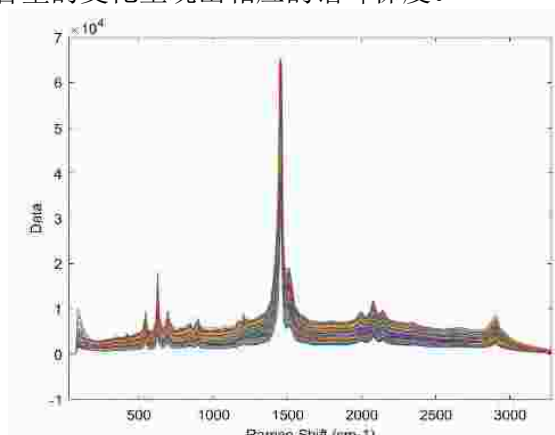


图10 混二硝加氢过程样品的拉曼光谱图

采用 Solo 软件对光谱数据进行分析，并建立 PLS 模型。Solo 软件是赛默飞匹配在线拉曼技术而进行光谱分析的建模软件，简易向导式操作使复杂的光谱处理变得简单易用，建立的 PLS 模型拟合效果良好， R^2 达 0.96，表明拉曼光谱和样品浓度的良好对应性。

2.2 模型效果预测

把只有二十个点的该模型应用于实际产线监测，结果非常好，在生产原料的质量存在固有波动的情况下，混二硝和硝基苯胺的预测偏差都在 150 ppm 以内。继续增加数据点升级模型，预测精度会有进一步提高。

表1 混二硝加氢过程中混二硝和硝基苯胺含量的监测结果

样品号	混二硝			硝基苯胺		
	GC 测试 mg/kg	拉曼测试 mg/kg	差值 mg/kg	GC 测试 mg/kg	拉曼测试 mg/kg	差值 mg/kg
1	61	0	61	63	0	63
2	752	616	136	1223	1102	121
3	472	417	55	787	702	85
4	1327	1221	106	1899	1825	74
5	648	502	146	911	768	143
6	2961	2846	115	3964	4025	-61
7	209	119	90	280	135	145

3 总结

我们利用 Ramina 在线拉曼光谱技术准确预测了格氏试剂的合成反应，仪器可以直接、精确地判断反应中的反应起点，替代了依靠人工判断的传统判别方式。偶氮染料的生产过程中，Ramina 在线拉曼技术也是非常精准地对成分进行监控，有利于我们对工艺过程更好地进行质控，提高产品产率和质量。通过 Ramina 在线拉曼可以真正实现在电脑屏幕前就能控制反应。

同时，通过在线监测取代了人工取样离线分析的操作，不仅更方便速度更快即大大减少了样品反馈的延迟，减少企业分析上的成本，同时消除了人工操作的危险性。

Thermo Scientific™ Ramina™ 在线分析仪采用一体化系统能快速部署且简单易用及扩展性强，专为关注结果与节省时间的市场而设计。在化工生产中可以为用户提供实时、非破坏性和直接的分析，无需样品制备，测试结果快速且准确，可直接用于危险化学工艺和反应过程监测，使精准的测量变得更加简单。Ramina 帮助企业实现连续化生产，极大提高质控水平，增加企业的生产速率和产量。Thermo Scientific Ramina 过程分析仪为化工过程的实时质控带来了极大的便利和价值。

参考文献

- [1]金满平,张晨,张婧等. 格式反应的绝热失控特性及反应器安全泄放设计[C]. 中国化学学会.2015 年中国化工学会年会论文集. 2015:8.
- [2]于洪强. 间苯二胺水解工艺研究[D]. 青岛科技大学, 2016。
- [3] 张龙. 基于连续流反应的间苯二酚合成新工艺研究[D]. 上海工程技术大学, 2021。



nanogPS

跨平台精准定位芯片

精准定位

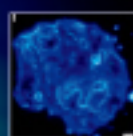
操作简便

重复使用

跨平台、跨地域精准定位工具！

适用于不同显微镜和成像模式的快速定位：拉曼显微镜、扫描电子显微镜、阴极荧光、正置光学显微镜等。

光学显微镜、拉曼、电子显微镜跨平台对生物细胞中的微塑料成像



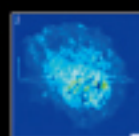
Dark-field



Bright-field



SEM



Raman

扫二维码/领解决方案



HORIBA 集团 · 科学仪器事业部

HORIBA Scientific (科学仪器事业部) 隶属 HORIBA 集团, 是全球著名的分析与检测仪器制造商之一。部门一直致力于为用户提供先进的检测和分析仪器, 涉及光学光谱、分子光谱、表面测量、粒度表征、元素分析等。

HORIBA Scientific 旗下拥有众多知名品牌的技术优势, 包括近 200 年光谱制造技术经验的 Jobin Yvon。今天, HORIBA Scientific 的各种高端检测分析仪器已经遍布全球各地, 并在中国实现了销售和服务的本土化, 位于上海、北京、广州、西安、成都、武汉等地的产品专家、售后服务团队以及全国各地的代理商机构可充分保障国内用户的技术咨询以及售后服务需求。

上海办公室: 021-6289 6060

北京办公室: 010-8567 9966

广州办公室: 020-3878 1883

西安办公室: 029-8886 8480

成都办公室: 028-8620 2663

UltraView

多模态非线性光学显微成像系统

无标记

多模态

超快速成像

- 科研级超快速相干拉曼散射显微成像系统
- 无标记展示样品的化学成分时空异质性
- 实时获取多种分子的拉曼光谱信息进行多参数分析



扫/描/二/维/码
即/刻/联/系/我/们



HORIBA 集团 · 科学仪器事业部

HORIBA Scientific (科学仪器事业部) 隶属 HORIBA 集团, 是全球著名的分析与检测仪器制造商之一。部门一直致力于为用户提供先进的检测和分析仪器, 涉及光学光谱、分子光谱、表面测量、粒度表征、元素分析等。

HORIBA Scientific 旗下拥有众多知名品牌的技术优势, 包括近 200 年光谱制造技术经验的 Jobin Yvon。今天, HORIBA Scientific 的各种高端检测分析仪器已经遍布全球各地, 并在中国实现了销售和服务的本土化, 位于上海、北京、广州、西安、成都、武汉等地的产品专家、售前服务团队以及全国各地的代理商机构可充分保障国内用户的技术咨询以及售后服务需求。

上海办公室: 021-6289 6060

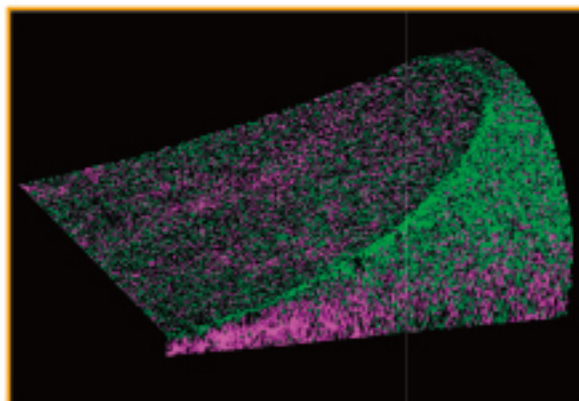
北京办公室: 010-8567 9966

广州办公室: 020-3878 1883

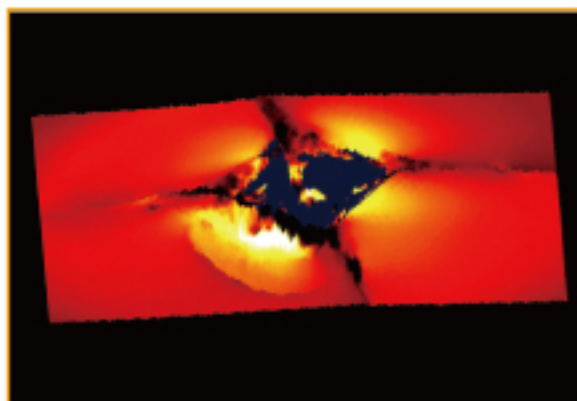
西安办公室: 029-8886 8480

成都办公室: 028-8620 2663

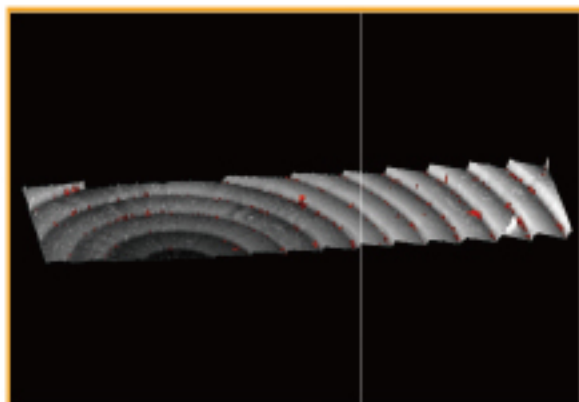
分析表面凹凸不平、弯曲或粗糙的样品



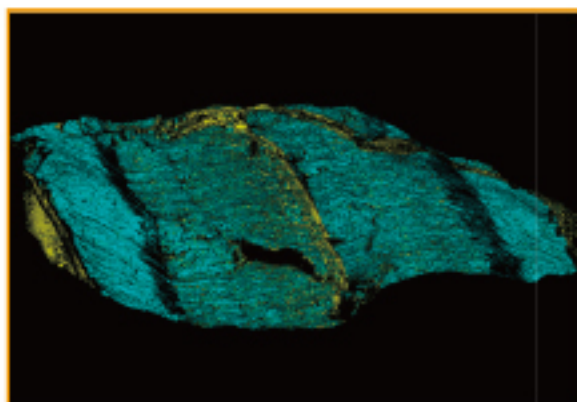
分析带镀层的一字螺丝刀头。



一块硅片内的硬度压痕。



显示出镜头形貌结构和污染物颗粒的菲涅耳透镜。



以石英为主要成分的岩石（虎眼石）。

采用 LiveTrack™ 实时聚焦追踪技术

inVia™ Qontor 共焦显微拉曼光谱仪

- 在拉曼数据采集和白光视频观察过程中实时保持 最佳聚焦
- 采集表面甚至次表层的拉曼数据时，实时追踪表面
- 无需耗时的手动聚焦、预扫描或样品制备
- 轻松分析以往无法研究的样品
- 缩短了总体实验时间



扫描关注雷尼绍官方微信

拉曼光谱

从科学研究到常规应用

雷尼绍光谱产品包含许多创新技术。我们生产各种拉曼仪器, 包括:

- inVia™ 共焦显微拉曼光谱仪
- Virsa™ 拉曼分析仪
- RA802 药物分析仪
- RA816 生物分析仪
- inLux™ SEM-拉曼联用接口
- 定制拉曼仪器



www.renishaw.com.cn/raman



扫码关注微信公众号



扫码关注官方视频号

拉曼 — 从定性到定量，从实验室到现场

TruScan RM手持式拉曼分析仪

应用领域：

进厂原辅料鉴别、原料药和制剂生产中的投料前鉴别、假药鉴别

- 满足cGMP和21 CFR Part 11的要求
- 专利的嵌入式化学计量学工具
- 坚固耐用的设计，耐化学腐蚀，防坠落
- 重量小于0.9 kg

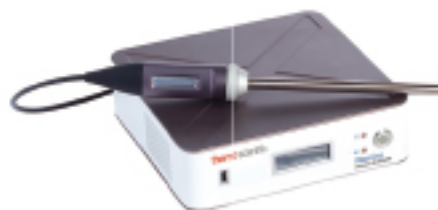


Ramina过程分析仪

应用领域：

生物过程分析技术、石油和天然气生产、精细化工、API合成过程分析

- 便携式易安装
- 实时无损检测
- 无需样品制备



赛默飞
官方微信



赛默飞中国
化学分析

免费 800 820 8982
服务电话 400 820 8982
www.thermofisher.cn

The world leader in serving science

长光辰英是一家致力于国产原创光学与生物医学仪器研发与制造的高新技术企业，是优秀的生命科学与快速检测解决方案提供商。公司主营业务聚焦单细胞研究、制药检测、精准医疗、食品安全等领域的技术创新与产品开发，以自主核心技术，为生命科学研究和产业化提供从精密仪器、试剂耗材到应用方案的一站式系统解决方案。

长光辰英分别在长春、杭州和上海建立功能完备的单细胞研究与测试服务平台，面向广大科研工作者，提供针对单细胞分选、拉曼检测与分析、制药颗粒物鉴定、微生物检测等万向的设备使用、数据分析、技术咨询等业务。长光辰英致力于服务生命科学与医学研究，推动人类健康发展。



核心产品

基于强大的光学基因，长光辰英开发一系列针对微生物单细胞识别与操纵的创新产品，填补国内市场空白，在满足科研需求的基础上进一步拓展至其他场景。



合成生物学



环境功能菌筛选



病原菌检测



肠道菌群分析



耐药性研究



藻类研究



未培养微生物



微塑料研究



了解更多产品信息，可随时联系我们！

电话：0431-81077008, 0571-86972756

网址：www.hooke-instruments.com

邮箱：sales@hooke-instruments.com

牛津仪器 Andor 用于拉曼光谱的各类光谱探测器



深制冷光谱探测器Newton 系列:

深制冷光谱探测器，提供CCD和EMCCD两种平台，多种QE选择，5MHz读出速度，兼顾光谱模式和成像模式，适合各类拉曼光谱。

深制冷光谱探测器iDus 系列:

深制冷光谱CCD平台，多种芯片格式及QE选择，低噪声，100kHz读出速度，适合长曝光拉曼应用。

深制冷光谱探测器iVac 系列:

-60°C制冷CCD平台，两种QE选择，小体积，低功耗，高性能，1.48MHz读出速度，适合各类OEM拉曼光谱应用

深制冷光谱探测器iStar 系列:

光谱ICCD平台，多种QE选择，2ns最低快门，适合各类瞬态拉曼光谱应用

牛津仪器 Andor Kymera 系列 多功能光谱仪

- 328mm 焦长
- 双入口狭缝，双CCD出口
- 4光栅塔轮
- 专利自动聚焦
- 各类显微镜耦合附件可选



牛津仪器官方公众号



牛津仪器官方网站

afm.oxinst.cn
Hotline: 400 678 0609

OXFORD
INSTRUMENTS

ANDOR

开放式结构科研级显微共聚焦拉曼光谱仪RMS1000

- 提供更好的空间分辨和背景抑制效果；
- 满足从专一到多样的不同应用场景需求；
- 根据应用需求量身打造仪器系统；
- 更好的样品包高密度容性，更好地区分高密度分布谱线，更有效地获取弱信号；
- 基于高端定制化拉曼系统，传承顶级荧光光谱技术，拓展前沿荧光应用。



一体化全自动显微共聚焦拉曼光谱仪RM5



- 独特的真共焦设计，多档可调针孔配合狭缝，提供更好的空间分辨率及荧光抑制效果；
- 多至2个检测器同时安装；
- 多至3个窄带宽激光器同时安装；
- 4位拉曼滤光片塔轮；
- 5位光栅塔轮兼顾波数范围及分辨率；
- 自动校准及标准物质测试；
- 集成式一体化软件Ramacle软件，功能强大，界面友好；
- 全性能显微镜，最大限度保留功能。



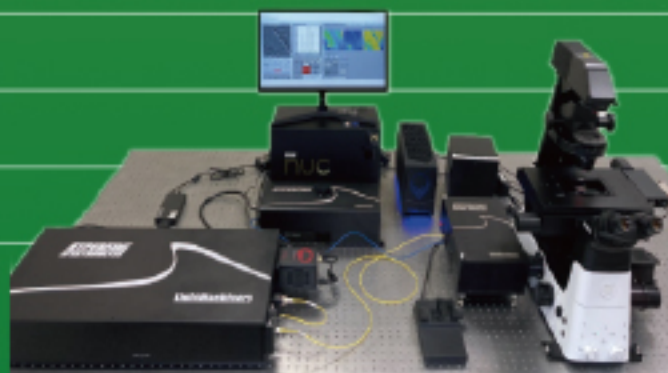


光谱时代(北京)科技有限公司

光谱时代(北京)科技有限公司系高新技术企业和中关村高新技术企业,拥有20余项自主知识产权,公司拥有多名在图像、光谱、激光领域具备丰富经验的高级工程师和市场销售人员。在代理国际知名品牌的同时,光谱时代一直致力于产品解决方案的集中提供与光谱技术产品的自主研发。自主研发的产品已经覆盖LIBS检测、等离子测试、反射测量、颜色检测等多个领域。

布里渊显微系统

系统波长	457 nm、532 nm、660 nm、780 nm
波长范围	2 THz
布里渊位移精度	<10 MHz (最高可达<3 MHz; 取决于样品和实验条件)
分辨率	从0.25pm到3pm 可定制分辨率; 对于生物布里渊应用,推荐分辨率范围为0.5pm-2pm
采集速率	典型速率高达10 Hz (可达100 Hz, 取决于样品和实验条件)
相机传感器	Orca-Fusion (Hamamatsu)
同步光谱范围	≥ 2 nm
泵浦抑制	≥ 60 dB
整体有效对比度	>110 dB



明德新民

止于至善

