中国科学院化学研究所
INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

分析测试中心通讯

第15期



分析测试中心 主办

2025年1月25日

目　　录

评述

浅析发光材料中的非辐射跃迁机制：理论与实验进展 1

典型应用案例

显微红外技术在不透中红外基底极薄薄膜样品中的应用 22

DOSY 技术应用案例介绍 27

非灵敏核 ^{13}C 的核磁检测技术 33

使用多晶 X 射线衍射方法测试材料应力 38

核磁共振原位反应监测及中间体捕获 40

测试技术及技巧

固体核磁中旋转边带及谱编辑技术介绍 47

数据处理技巧

显微图像特征识别分析方法 52

仪器及功能介绍

600 兆动态核极化固体核磁谱仪介绍及应用 58

多气源等离子体聚焦离子束电镜功能及应用 62

用于空气敏感样品有机元素分析的密封装置的研制 69

原位光辐照 XPS 技术在光催化材料研究中的应用 72

Leica 白激光共聚焦成像系统 Stellaris 8 功能介绍 75

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事 81

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

评 述

浅析发光材料中的非辐射跃迁机制：理论与实验进展

李莎莎 刘美蓉

（分析测试中心光谱组 Email: shashali2020@iccas.ac.cn）

在现代光电器件的设计与应用中，无论是光电转换设备（如太阳能电池）还是光电子器件（如发光二极管、激光器），材料的发光效率都直接影响器件的性能和应用价值。众所周知，发光材料吸收特定波长的光后会进入激发态，由于处于高能激发态的分子不稳定，可通过辐射跃迁或者非辐射跃迁的失活过程返回基态。对于辐射跃迁过程，电子的运动发挥了主导作用。而核的运动，在非辐射跃迁过程中扮演了重要角色。早在 1939 年，Gilbert N. Lewis 和 Melvin Calvin 两位诺贝尔奖获得者在一篇综述文章中明确提及卤素原子、硝基、苯环等取代基团的分子运动能促进非辐射跃迁过程，进而猝灭荧光发射[1]。但是，长久以来，人们对非辐射跃迁过程的关注还远远不够。

非辐射跃迁是一种不伴随光子辐射的电荷载流子复合过程。在这一过程中，材料中的激发态通过与分子振动、晶格或界面缺陷的相互作用，将能量转化为热能或其他形式的能量，而不是以光子的形式释放。这一过程不仅直接影响材料的发光效率，还与材料的电荷载流子动力学、寿命以及器件的光电性能密切相关。具体而言，非辐射跃迁可以通过不同的路径发生，如电子-振动耦合、俄歇复合、陷阱辅助复合以及界面诱导复合等，这些路径在不同类型的光电材料和器件中具有不同的表现。

研究表明，非辐射复合速率与激发态的能级、分子振动模式、晶格结构、缺陷密度及界面特性等因素密切相关。以钙钛矿太阳能电池为例，非辐射复合对开路电压（Voc）和功率转换效率（PCE）的影响已成为研究的热点之一。对于发光二极管和激光器等发光器件，减少非辐射复合损失则是提高外量子效率（ELQE）的关键。非辐射跃迁的机制、影响因素及其调控方法成为了光电器件研究中的重要课题。

本文将首先概述非辐射跃迁的基本原理和理论模型，探讨不同类型发光材料中非辐射复合的具体路径和机制，进而分析这些路径如何影响材料的发光效率。通过对相关研究的综述，我们不仅能够深入理解非辐射跃迁对发光材料的影响，

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

还可以为未来的材料设计和器件优化提供理论支持。

1. 理论基础

本质上，发光材料的非辐射跃迁是最低激发态（例如，局部激子态，激基态或电荷转移态）与基态之间的电子耦合。 图 1 显示了由谐振子模型描述的发光分子的势能抛物线图。基态（S_0）和激发态（S_1）由量化的振动状态组成，分别由 i = 0、1、2、…和 j = 0、1、2、…表示。根据 Frank-Condon 原理，分子吸收光子后，在势能图上经历垂直电子跃迁。然后，电子跃迁到 S_1 的最低振动能级（j = 0），并与 S_0 的等能振动状态 i = n 的波函数耦合，导致电子-振动耦合和非辐射衰减。更直观地，非辐射衰减率与 S_0 的 i = n 和 S_1 的 j = 0 之间的波函数重叠成正比，该重叠随着 S_1 能量的增加而减小，如图 1 中的绿色区域所示。S_1 到 S_0 的非辐射复合率（k_{nr}）可以通过 Marcus–Levich–Jortner 模型[2, 3]描述：

$$k_{nr} \propto V^2 FC\ (g = E_0) \tag{1}$$

在特定光子能量 hν（h，普朗克常数; ν，光子频率）下的辐射复合率（k）可以表示为：

$$\frac{k_r(h\nu)}{(h\nu)^3} \propto fFC\ (g = E_0 - h\nu) \tag{2}$$

在这里，V 代表 S_1 和 S_0 之间的电子耦合，E_0 是激发态的弛豫能，f 是振荡器强度，FC 是 Frank-Condon 因子，是所有波函数重叠的总和，并采用了 Born-Oppenheimer 近似法[4]：

$$FC(g) = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda_s}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^i}{i!} exp\left(-\frac{(g-\lambda_s-ih\bar{\nu}_v)^2}{4k_B T \lambda_s}\right) \tag{3}$$

其中，λ_s 描述的是分子及其周围环境在激发时的构象变化，高频重组能 λs 代表分子的骨架振动。$h\bar{\nu}_v$表示平均振动间距。S 是 Huang-Rhys 因子，表示电子-振动耦合的强度，定义为高频重组能与平均声子能量之比，表示为 $S = \lambda s / h\bar{\nu}_v$，$k_B$ 是玻尔兹曼常数，T 是开尔文温度。从方程（1）和（3）可知，随着 S_1 能量的降低，k_{nr} 呈指数增长，这被称为能隙定律。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

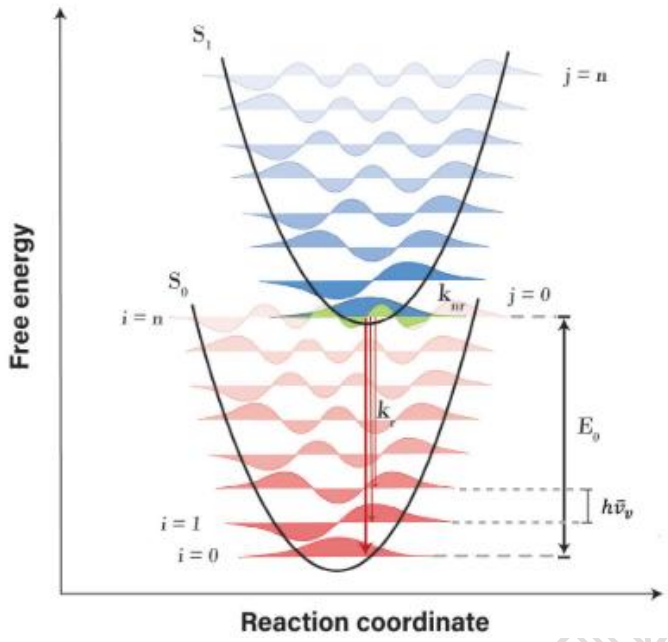


图 1、基态（S_0）和激发态（S_1）的势能抛物线图（根据谐振子模型而绘制）。S_0 和 S_1 状态的量子化振动模式分别显示为红色和蓝色的波形。S_1 的最低振动态(j = 0）和 S_0 的振动激发态（i = n）之间的绿色重叠部分表示非辐射复合路径。转换概率由两个状态的波函数重叠的绿色区域描绘。红色箭头描绘了可能的辐射衰减路径。

在实验中，分子和薄膜的非辐射电荷复合通常用 PLQY 表示。PLQY 可以用以下公式表示：

$$PLQY = \frac{N_{em}}{N_{ab}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (4)$$

其中，N_{em} 是荧光发射的光子数量，N_{ab} 是被材料吸收的光子数量。具有较高 PLQY 的材料意味着减少了非辐射复合损耗。

当材料被组装成器件时，ELQE 成为评估其发光性能的更合理的指标。ELQE 被定义为发光器件内发射的光子数与注入的电子数之比。根据太阳能电池的 Voc 与其作为发光二极管工作时 ELQE 之间的互易关系[5]，ΔV_{nr} 可以使用以下公式计算：

$$\Delta V_{nr} = \frac{k_B T}{q} \ln (ELQE) \quad (5)$$

其中，k_B 玻尔兹曼常数，T 是温度，q 是电荷数。

总之，非辐射复合本质上是最低激发态和高频振动模式之间的电子-振动耦合。因此，随着激发态能级的降低，k_{nr} 呈指数增长。在实验上，材料的发光性能主要

版权所有 中国科学院化学研究所分析测试中心

通过 PLQY 和 ELQE 来表征。

2. 非辐射跃迁路径

当某种光活性材料在吸收高能光子后，热载流子（能量大于带隙）迅速产生，热载流子会进行热化—即它们会相互交换能量—并冷却。在热载流子冷却之后，包括辐射复合和非辐射复合在内的载流子复合过程会相互竞争。而我们知道电荷载流子复合机制及其产生的动力学在电子器件中起着至关重要的作用。载流子寿命限制了在竞争复合发生之前将电荷提取到接触位点的时间，使其成为最受关注的参数之一。Wehrenfennig 等人[6]根据不同的贡献机制研究了自由电荷载流子密度 n(t) 的衰减动力学，具体表示为。

$$\frac{dn}{dt} = -k_3n^3 - k_2n^2 - k_1n \tag{6}$$

在这里，k_1 是与单分子复合相关的速率常数，这可能归因于激子复合（假设双粒子状态已经形成）或依赖于单个载流子（电子或空穴）被陷阱捕获的陷阱辅助复合（见图 2a）。而双分子电荷载流子复合速率常数 k_2 反映了本征电子-空穴复合（见图 2b），这取决于电子（n_e）和空穴（n_h）的密度，因此对于光激发，取决于 $n_en_h = n^2$。最后，俄歇复合[7]是一个多体过程，涉及电子与空穴的复合，同时伴有能量和动量转移到第三个参与者（电子或空穴），可能还涉及声子的吸收或发射（见图 2c）。由此产生的俄歇复合强烈依赖于电荷载流子密度，并由俄歇速率常数 k_3 描述。综上所述，这三种复合机制共同决定了总复合率 r(n, t)，而总复合率又根据公式影响着电荷载流子的扩散长度 L_D。

$$r(n) = k_3n^2 + k_2n + k_1 \qquad L_D(n) = \sqrt{\frac{\mu k_B T}{r(n)e}} \tag{7}$$

其中μ是电荷载流子迁移率，T 是温度，k_B 是玻尔兹曼常数，e 是基本电荷[6, 8]。

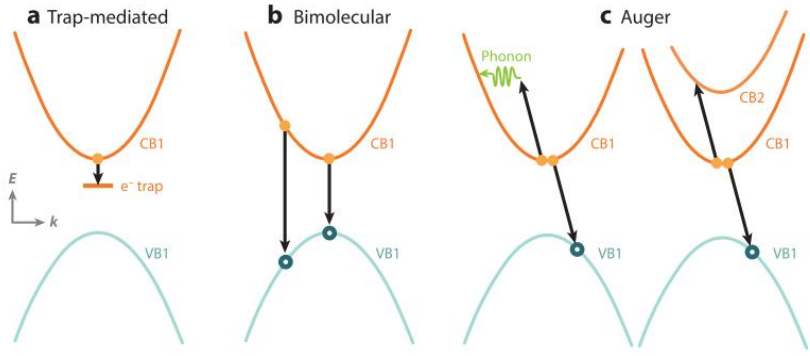


图 2、载流子复合动力学。(a) 陷阱辅助重组是一种单分子过程，涉及捕获特定陷阱状态中的

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

电子（如图所示）或空穴。(b) 电子和空穴之间可能发生双分子复合，无论是从弛豫态（CBM→VBM）还是从带中的更高态。(c) 俄歇复合是一种涉及至少三个粒子的高阶过程。电子（或空穴）的能量转移到另一个电子（或空穴），以允许与空穴（或电子）进行非辐射复合。所有过程都必须满足能量和动量守恒。缩写：CB，导带；CBM，导带最小值；VB，价带；VBM，价带最大值。

当分析电荷载流子复合动力学时，出于几个原因，对不同机制进行这样的区分是至关重要的。首先，这些机制起源的差异意味着需要具体的策略来改变某个特定过程的速率。其次，这三种贡献的相对重要性将根据器件功能的不同而变化。

对于 AM1.5 光照下的太阳能电池，典型的电荷载流子浓度相对较低（10^{15}-10^{16} cm^{-3}，[9]）；因此，人们一直致力于通过改变加工条件[10-14]来降低陷阱态密度从而降低 k_1。如方程式 7 所示，k_1 的减小将增加电荷载流子扩散长度 L_D（特别是在低密度状态下），当 L_D 超过钙钛矿吸收层中太阳光的吸收深度时，有利于平面异质结器件架构的使用。

对于发光应用，例如发光二极管和激光器，关键问题在于明确哪种复合机制能够产生光发射。在混合卤化铅钙钛矿材料中，由于尚未观察到陷阱介导荧光的明确光谱特征，并且多数研究指出室温下不存在激子效应，因此，我们可以推断出 k_1 主要与非辐射复合有关。相较之下，对于这些直接半导体材料，双分子复合则更可能是辐射性的。此外，由于俄歇复合过程中，能量和动量主要用于带内或带间跃迁，且大部分能量最终以热能形式耗散，因此其本质上属于非辐射复合。由此，我们可以理解，这些材料的发光效率在某一特定的电荷载流子密度下会达到最优，即所谓的“最佳点”。在这一点上，双分子复合速率 k_2n 超过单分子（k_1）和俄歇（k_3n^2）速率[9]。实际上，已有研究验证了这一现象。例如，Saba 等人[15]研究发现，光致发光量子效率在电荷载流子密度约为 10^{18} cm^{-3} 时达到峰值，这一观察结果与之前对复合机制的分析相吻合，该分析指出在电荷载流子密度在 10^{17}-10^{18} cm^{-3} 范围时，双分子复合占主导地位[8]。类似地，$MAPbI_3$ 的光致发光强度表现出超线性增长[16]，同时，基于 $MAPbI_3$ 的发光二极管[17]的效率也随着双分子复合的增强而提高。对二极管理想因子的进一步分析证实，陷阱辅助复合主要呈现为非辐射性，而双分子复合则主要表现为辐射性[18]。因此，为了制造出高效

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

的发光器件，我们需要确保注入的电荷载流子密度既高于当前的陷阱密度[19]，又低于俄歇复合开始占主导的密度[8, 9]。此外，值得注意的是，在光伏应用中，辐射复合并非总是不利的。因为它是光吸收的反向过程，所以有助于太阳辐射的有效收集。鉴于这些考虑，下面分别讨论了每种提出的重组机制的性质和起源。

2.1 陷阱辅助复合

陷阱辅助复合，也称为 Shockley-Read-Hall（SRH）复合，是一种通过带隙内的缺陷进行的复合。在陷阱辅助复合的过程中，电子（或空穴）会被禁带内的一个能态所捕获，这个能态是由晶体晶格中的缺陷引入的。随后，假设在电子被热重新发射到导带之前，空穴（或电子）移动到相同的能态。在这种情况下，就会发生如图 2a 所示的陷阱辅助复合事件。材料内部的缺陷可以诱导出靠近带边（称为浅缺陷）或带隙内（称为深缺陷）的陷阱态，从而捕获载流子。

在钙钛矿太阳能电池（PSCs）中，光生载流子必须具有足够长的寿命，以便在非辐射复合发生之前被电极收集。散射体，包括缺陷[20]、声子[21]、杂质[22]和可移动物种[23]，会加速非辐射复合衰减，从而降低开路电压。深能级缺陷（即热激活能高于 k_BT 的缺陷，其中 k_B 为玻尔兹曼常数）是非辐射复合损失的主要陷阱来源，而浅能级缺陷对非辐射衰减和开路电压的影响可忽略不计[24]。

在钙钛矿薄膜中，研究最广泛的缺陷是本征点缺陷，这些缺陷可能有不同的来源[25-27]，包括间隙原子（如 MA_i、Pb_i 和 I_i）[26]、空位（如 V_{MA}、V_{Pb} 和 V_I）[28] 和反位缺陷（如 MA_{Pb}、MA_I、Pb_{MA}、Pb_I、I_{MA} 和 I_{Pb}）[29, 30]。在钙钛矿中，这些点缺陷几乎是正电荷或负电荷缺陷，即在其附近局域有空穴或电子。第一性原理计算预测，大多数点缺陷（如 MA_i、I_i、V_{Pb}、V_{MA}、V_I、MA_{Pb} 和 MA_I）具有较低的形成能，并可能在禁带中形成浅能态。相比之下，深能级缺陷（如 Pb_i、Pb_{MA}、Pb_I、I_{MA} 和 I_{Pb}）在室温下具有较高的形成能[31]。然而，在某些生长条件下，Pb_I 和 I_{MA} 的形成能可能足够低，以至于形成深能级复合中心。关于钙钛矿的不同研究的处理条件差异很大，所以关于陷阱的性质和深度的实验证据相当多样。De Wolf 等人[32]报道了 $MAPbI_3$ 的吸收起始点，其乌尔巴赫带尾能量为 15 meV，且未发现深陷阱。Oga 等人[33]也报道了通过光导电谱建模提取的约 10 meV 量级的浅陷阱。相反，Wu 等人[34]提出了带边以下 100 – 400 meV 范围内的广泛子带隙态；然而，该研究中报道的电荷载流子寿命相对较低，表明材料中存在高密度的陷阱。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

Milot 等人[35]最近报道，在 8 至 350 K 之间，$MAPbI_3$ 的单分子电荷复合速率随温度升高而增加，这可能是由电离杂质辅助的电荷复合过程引起的。当温度降低到与杂质相关的电离能以下时，释放的电子或空穴会返回，从而有效地钝化这些位点。对于室温下的四方相，提取的有效陷阱深度为 20 meV，与 Yin 等人[29]的计算结果一致。然而，在立方相中，当温度高于约 310 K 时，激活能增加到约 200 meV，这表明相对陷阱能量与晶体结构相关。

目前研究者已通过多种技术研究了典型溶液法制备的 $MAPbI_3$ 和 $MAPbI_3$-xClx 薄膜中的陷阱密度，报道的值在 10^{16}-10^{17} cm^{-3} 范围内[19, 36, 37]。相反，对于体积超过 100 mm^3 的单晶，发现其陷阱密度要低得多，为 10^9-10^{10} cm^{-3}。越来越多的证据表明，陷阱密度在晶界或界面附近可能显著更大[10, 12]，这使得陷阱相关的复合也成为晶粒尺寸的函数。陷阱态的空间分布使得通过方程 6 中给出的简单时间常数 k_1 来描述陷阱相关的复合变得复杂。如果陷阱分布在空间上是不均匀的，则速率方程必须增加扩散项，例如，$D\nabla^2n(x, y, z, t)$[11, 38]，并在考虑陷阱空间分布的情况下进行求解。此外，可能还需要单独考虑陷阱饱和，当电荷载流子密度达到未占据陷阱态的密度时，这会减缓陷阱辅助的复合[19]。这些效应导致电荷载流子密度衰减偏离简单的指数行为[$n=n_0\exp(-k_1t)$]，有时通过拉伸指数函数[10, 11] 即 $n=n_0\exp(-t/\tau)^{\beta}$]来描述，这相当于时间依赖的单分子复合速率[39]$k_1(t)=\beta\tau^{-\beta}t\beta^{-1}$。

2.2 界面诱导电荷复合损失

由能级排列不匹配、界面缺陷和电荷载流子回转引起的界面诱导复合，是非辐射复合损失的另一个重要来源。这些界面缺陷不仅极大地影响了载流子的传输，而且还加剧了非辐射复合。一个理想的界面应该通过异质结处的大肖特基势垒选择性地提取多数载流子，同时阻挡少数载流子，并且界面处的缺陷和表面态应尽可能少[40]。在完整的钙钛矿太阳能电池（PSCs）中，如果钙钛矿/电子提取层界面的电子能量势垒超过 200 meV，电子提取过程就会受阻[41]。此外，最近的一项研究表明，钙钛矿/空穴提取层异质结处对空穴存在的任何有限能量势垒都可能引发接触点附近的能带弯曲，从而导致复合速率呈指数级增长[41]。这两个因素都极大地促进了完整 PSCs 中的界面复合电流，导致开路电压值偏离电子准费米能级（E_{Fn}）和空穴准费米能级（E_{Fp}）之差。此外，不良的表面缺陷和表面态进一步加剧了界面处的非辐射复合。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

高效的电荷提取层必须在确保充分提取多数载流子的同时，维持准费米能级之间的差异。关键步骤在于开发出具有合适能级和低缺陷密度的电荷提取层。例如，对于靠近窗口电极（氟掺杂氧化锡或氧化铟锡，即 ITO 玻璃）的底部界面，低温溶液处理的二氧化锡（SnO_2）作为 n-i-p 结构钙钛矿太阳能电池（PSCs）的电子提取层越来越受欢迎。与传统电子提取层二氧化钛（TiO_2）相比，SnO_2 与钙钛矿吸光材料具有更有利的能带排列，从而获得了非常高的开路电压（Voc）和功率转换效率（PCEs）[42]。对于平面 p-i-n 结构 PSCs，有机聚合物半导体聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]（PTAA）已被证明是一种优异的空穴提取层，同时能阻挡来自钙钛矿的电子注入。最近关于底部界面复合损失的研究表明，与孤立的钙钛矿薄膜相比，最常用的底部电荷提取层并不会引入额外的损失[41]，而顶部电荷提取层造成的损失则是限制开路电压的一个因素。

2.3 俄歇复合

材料中的多载流子动力学主要由俄歇过程主导，这是一类非弹性双载流子散射过程，会导致一个载流子的非辐射弛豫和另一个载流子的同时激发。俄歇复合在 20 世纪 50 年代被提出作为一种光学领域中的非辐射复合机制，并在 1959-60 年由比蒂和兰兹伯格首次在半导体中进行了严格分析。自那以后，俄歇复合已被确立为一种非辐射过程，它对许多不同半导体在多种环境中的基本和实际应用行为极为重要。它在高载流子密度和小能隙的情况下特别重要，因为它会提高激光阈值，导致高功率发光二极管（LED）的效率损失，并限制红外光电探测器的灵敏度。

一般来说，半导体中的俄歇速率必须遵循多组分体系总能量和动量守恒[43]。俄歇速率对电子能带结构高度依赖[44]。此外，俄歇复合可能受到杂质的影响，并且如图 2c 所示，声子通过接受或捐赠动量也会对其影响[45]。高效的俄歇复合通常源于分裂带的参与，这些分裂带有助于能量和波矢的守恒。Even 等人[46]提出，在 $MAPbI_3$ 中，由于能带结构的反向排序，这种机制与传统半导体（如 GaAs）中的机制略有不同，这意味着会涉及分裂带和轻/重电子导带，而不是像 GaAs 中那样的等价价带。

在体半导体中，纯带俄歇机制的关键结果在于能量垒的存在以及俄歇复合速率对带隙（Eg）的强烈依赖性。鉴于体材料与纳米晶中俄歇复合存在的显著差异，

版权所有中国科学院化学研究所分析测试中心所有

研究纳米晶中的能量垒是否发生变化显得尤为重要。Pietryga 等人[47]已在 PbSe 纳米晶中对此进行了深入考察。他们通过调节压力和晶体形变势来改变带隙（Eg），同时仅对粒径做了微小调整。实验结果显示，当带隙从 1.25 eV 调节至 0.85 eV 时，双激子复合基本保持不变（如图 3a 所示）。这一发现表明，在纳米晶中可能发生了无垒俄歇复合。因为对于体材料的纯带俄歇过程而言，类似的-0.4 eV 偏移会显著增加复合速率。因此，可以推断，在带隙发生类似偏移的情况下，体材料的纯带机制确实会产生非常大的变化。

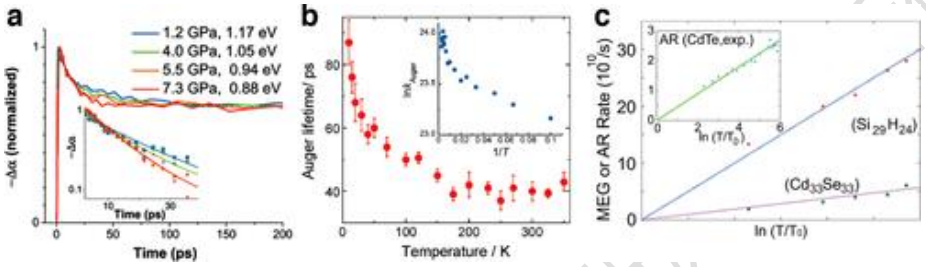


图 3、单组分量子点中俄歇复合的能隙和温度依赖性的数据。(a) PbSe 纳米晶体中双激子寿命对压力调节能隙的不敏感性[47]；(b) CdTe 纳米晶体中双激子寿命的温度依赖性[48]； (c) 小尺寸 CdSe 和 Si 纳米晶体中双激子复合和计算产生的温度依赖性[49]。

块体系统中，俄歇复合的活化性质通常是通过研究其温度依赖性来探讨的。Pandey 等人[50]对 CdSe 量子点中的双激子寿命进行了测量，他们发现，在 300 到 14 K 的温度范围内，该寿命基本保持不变。而 Kobayashi 及其同事[48]对 CdTe 量子点的测量则表明，在 300 至 4 K 之间，温度对双激子寿命存在微弱但可测量的影响。值得注意的是，这些数据并未展现出活化过程所期望的类似阿伦尼乌斯的行为。相反，它们的行为最好地描述为 $\tau_{XX}^{-1} \propto \ln(T)$ ，即在较高温度下显示出几乎恒定的速率，而在低于 100 K 时则显示出更为明显的变化（如图 3b 所示）。作者们从质量上将这种行为归因于声子的参与。在后续的研究中，科学家们采用类似的方法探究了 Si 和 CdSe 纳米粒子中俄歇复合的温度依赖性[49]。如图 3c 所示，计算出的俄歇复合遵循 $\tau_A^{-1} \propto \ln(T)$ 的趋势。这归因于低温下核运动的冻结。虽然没有进行完整的模态分析，但动力学再次表明宽带声学声子光谱和配体振动的参与。在块体半导体的声子辅助俄歇复合的频率域计算中，也看到了来自声学模式和/或混合模式的强贡献[51]。当能隙能量较大时，这一点尤为重要，因为波矢量的变化与布里渊区的大小相比并不小。这反映了 Fröhlich 型近似仅在区域中心附近

有效，并且从原则上讲，这一结论也应适用于纳米晶体。

Hyeon-Deuk 及其同事所提出的温度依赖机制，与传统上块体材料中纯带俄歇复合相关的机制存在差异。在传统机制中，电子与振动的耦合是控制动力学过程的关键因素。对于块体材料的纯带过程，其温度依赖性表现为激活形式，这主要源于具有适当动量和能量的状态的热占据。然而，量子点中的机制在性质上与体材料中的声子辅助过程有所不同。在体材料的声子辅助过程中，耦合被分解为压电、极化和形变势的贡献，而温度依赖则取决于声子能带结构和模式的占据因子。值得注意的是，尽管存在这些差异，但现有数据确实显示了一种相似性：块体材料中的声子辅助复合速率在高温下随温度变化很小，而在较低温度下变化更为迅速。这与上述讨论的结果呈现出类似的趋势。然而，尽管实验与模拟之间初步达成一致，纳米晶体中的声子辅助图像仍需要进一步深入研究。例如，尽管 CdTe 和 CdSe 在原则上应具有相似的振动特性，但它们却展现出了不同的实验行为作为温度的函数。此外，目前的模拟结果主要是针对非常小的纳米晶体获得的，这些结果可能并不具有广泛的适用性。因此，未来研究应致力于更全面地理解这些纳米尺度系统中的复杂行为。

如果外表面确实对俄歇复合有所贡献，那么我们可以通过适当的表面修饰或生长具有强 I 型带阶对准的外延壳层来降低俄歇速率。由于隧穿效应具有距离依赖性，因此壳层效应应随着壳层厚度的增加而呈指数变化。然而，目前关于这方面的实验或模拟研究还相对稀少。缺陷由于其局部性质，可以与振动产生强烈的耦合。但一项关于硫化镉（CdS）的研究并未发现缺陷的存在与否对双激子寿命产生影响的证据[52]。关于硒化镉（CdSe）的研究则存在相互矛盾的数据，有些报道称薄壳表面钝化效果微乎其微[50]，而另一些报道则称其效果显著[53]。如果与配体的耦合确实重要，那么我们预期不同结合基团之间或有机配体与无机配体之间会存在差异。然而，目前关于表面修饰或俄歇温度依赖性的系统研究非常有限，因此我们无法得出关于声子或其他散射机制参与的明确结论。尽管如此，这些机制在定性上与未观察到能隙效应以及带结构影响有限的现象是一致的。

3. 非辐射复合分析中的表征方法

在本节中，我们总结了稳态和瞬态光谱学等关键技术，并讨论了如何利用这些技术来分析由缺陷辅助复合、界面诱导复合和俄歇复合引起的非辐射损失。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

3.1 稳态光谱技术

3.1.1 稳态光致发光光谱学

稳态光致发光（PL）是研究发光材料（如钙钛矿等）发光性能的重要工具。通过简单地比较钝化前后 PL 强度和波长的变化，可以反映出辐射复合的相关指标。光谱中的主峰通常反映直接的带间辐射复合。如果发射层中引入了添加剂，PL 峰会轻微蓝移，同时伴随峰宽减小，这表明晶粒边界和表面上的浅能级缺陷有所减少[10]。此外，通过温度依赖的 PL 方法可以观察到峰宽的展宽和波长的偏移，这可以为材料特性（如电荷载流子复合和俘获通道）提供有用的信息。通常温度依赖的 PL 数据可以通过阿伦尼乌斯模型拟合：

$$I(T) = \frac{I_0}{1+Ae^{-\frac{E_b}{k_B\tau}}} \tag{8}$$

其中，I_T 是 T 温度是荧光的强度，I_0 是 0 K 时 PL 的强度，A 是与陷阱态相关的自由参数，k_B 是玻尔兹曼常数，E_b 是激子结合能或有效激活能量。通过该方程可以提取 E_b，其影响着电荷转移效率、激子解离概率以及辐射复合效率。

非辐射复合可以在低温下被抑制，因为陷阱在这种情况下会被冻结。缺陷的浓度波动可能是导致温度升高时 PL 强度可逆损失的原因。因此，E_b 可以代表电荷载流子俘获的激活能。如果拟合的俘获激活能与非辐射复合缺陷能级匹配，则可以反映该缺陷在发射中的热猝灭行为。通过拟合 $CsPbBr_3$ 纳米晶体的可逆 PL 损失，可以获得 Br 空位缺陷的激活能（246 meV），这与密度泛函理论（DFT）计算一致[54]。实验数据和计算陷阱能量之间的一致性使我们能够将 $CsPbBr_3$ 纳米晶体中可逆 PL 损失的机制确定为卤素空位中心被热电子占据。通过使用二癸基二甲基氟化铵（DDAF）钝化纳米晶体，随着 DDAF 添加量的增加，陷阱值的激活能增加，表明表面溴空位被有效钝化。此外，值得注意的是，由于钙钛矿的脆弱性，亚带隙和相态往往会随着温度的变化而变化。如图 4（a）所示，在非常低的温度下，带尾 PL 发射占主导地位，并且在约 150 K 时发生相变。这些相中的陷阱能量和密度略有不同，这也会影响电荷载流子的复合过程[55]。当分析考虑相变或考虑特定温度范围内的电荷载流子动力学时，可以获得明确的解释。

厦门大学固体能化学研究所分析测试中心所有

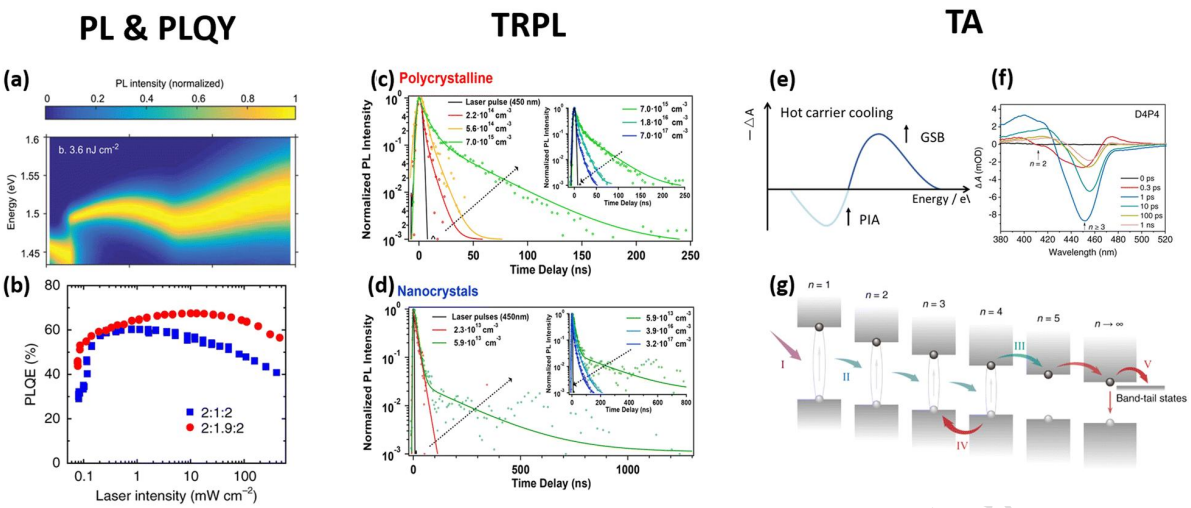


图 4、(a) $FA_{0.95}Cs_{0.05}PbI_3$ 薄膜在低温（3.6 nJ cm^{-2}）下，随温度（4 至 295 K）变化的 PL 光谱图。在 150 K 时发生相变[56]。(b) 在连续波激光激发下，多量子阱钙钛矿薄膜的 PLQY 激发强度依赖性[57]。(c) 多晶钙钛矿在不同激发密度下的 TRPL 动力学，(d) 不同激发密度下获得的纳米晶体的 TRPL 动力学[58]。(e) 热载流子冷却过程中 TA 光谱的特征。(f) 准二维钙钛矿薄膜在不同延迟时间下的 TA 光谱。(g) 激发后电荷载流子行为的示意图。载流子复合过程可分为五个阶段：I，载流子形成；II，激子转移；III，电荷转移；IV，反向电荷转移；V，持续电荷转移和复合。(f) 和(g)转载自参考文献[59]。

3.1.2 光致发光量子产率（PLQY）测量

PLQY 是衡量非辐射复合损失的关键参数，通常定义为发射光子数与吸收光子数之比。其计算公式为：

$$PLQY = \frac{k_2 n}{k_1 + k_2 n + k_3 n^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2 n} + \frac{k_3 n}{k_2}} \quad (9)$$

根据该方程，PLQY 与 n 密切相关（见图 4(b)）。在自由载流子系统中，低激发强度下，PLQY 取决于陷阱辅助非辐射复合与辐射复合之间的竞争。随着激发强度的增加，辐射双分子复合逐渐占据主导地位，超过载流子陷阱捕获。当载流子密度进一步升高，俄歇复合变得有效并主导双分子复合时，PLQY 则急剧下降。同时，PLQY 还依赖于各复合过程的系数（k_1、k_2、k_3）[60]。当载流子密度为 $\sqrt{k_1/k_3}$ 时，PLQY 可达到最大值 $(1 + 2\sqrt{k_1 k_3/k_2^2})^{-1}$[9]。此外，根据 PLQY 与非辐射复合系数（$k_1$ 和 k_3）之间关系的模拟结果，随着 k_1 或 k_3 的减小，PLQY 显著增加，这表明减少非辐射复合是提高 PLQY 的有效途径。

不同样品的 PLQY 可用于量化体相、界面和/或金属接触处的复合损失。例如，添加双添加剂（18-冠-6 和聚乙二醇甲醚丙烯酸酯）后，钙钛矿薄膜的 PLQY 从 12%提高到 78%，这表明含有 C–O–C 键的双添加剂可以抑制钙钛矿体相中的非辐射复合[61]。此外，通过比较合成后的胶体纳米晶与沉积后的纳米晶薄膜的 PLQY 值，可以反映纳米晶组装过程中引起的非辐射损失。

总的来说，PLQY 取决于多个因素，包括钙钛矿多晶薄膜或纳米晶的质量、Eb 的值、不同相之间的能量传递效率、传输层的能级以及钙钛矿/传输层界面处的额外复合路径。

3.2 瞬态光谱技术

由于载流子的传输和复合过程总是在超快的时间尺度内（从皮秒到毫秒）完成，因此，对与光学和电学相关的动态测量进行研究显得尤为重要。进一步来看，非辐射跃迁通常展现出比辐射复合更短的寿命，这一特点凸显了对具有更高时间分辨率的瞬态技术的需求。正因如此，瞬态表征在研究载流子和/或激子复合机制中扮演了不可或缺的角色。为了更深入地观察载流子的行为，我们在此介绍两种常见的瞬态测量方法。

3.2.1 时间分辨光致发光（TRPL）

TRPL，也称为瞬态光致发光，已成为测量激发光脉冲后辐射电子-空穴复合的强大工具。PL 发射随时间的衰减可以通过模型的多指数函数进行拟合：

$$I(t) = \sum_n A_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{10}$$

其中 A_n，τ_n 分别代表第 n 个分量的振幅和延迟时间/寿命。

平均寿命可以按照以下公式计算：

$$\tau_{avg} = \frac{\sum_n A_n \tau_n^2}{\sum_n A_n \tau_n} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{11}$$

对于纯钙钛矿薄膜，在足够低的激发光流下，光致发光衰减遵循单一指数行为，这被归因于一阶损失过程，如陷阱辅助复合。在这种情况下，寿命相对较低，因为陷阱辅助的非辐射复合占主导地位。通过增加光通量到更高的水平，陷阱态的饱和会使非辐射弛豫途径失效，首先导致 PL 的增加。然后，双分子辐射和俄歇复合增强，并相继在 PL 动力学中占主导地位。在高激发密度下，这些快速组分的振幅增加，导致有效寿命减少。因此，在高激发下应用多指数拟合来分析载流子动力学。这就是为什么无论是在多晶还是纳米晶体样品中，随着激发密度的

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

增加，动力学首先减慢，然后加快（图 4c 和 d）[58]。

通常，快速延迟（A_1，τ_1）与陷阱辅助复合有关，而慢速延迟（A_2，τ_2）与辐射复合有关。样品修饰前后这些参数的变化可以反映电荷载流子复合的行为。A_1 的减少表明晶粒边界/界面或纳米晶体表面的陷阱辅助复合减少，而 A_2 的增加表明材料内部有更多的辐射复合，最终有助于提高光致发光效率。因此，更长的寿命表明更强的辐射复合，而较短的寿命则与非辐射复合的陷阱捕获或俄歇过程有关。通常，与碘化物和溴化物基纳米晶体相比，在氯化物基纳米晶体中，更快的 PL 衰减时间和更低的 PLQY 表明，氯化物基纳米晶体表现出更高的非辐射速率[62]。

TRPL 不仅可以反映陷阱辅助和俄歇复合，还可以反映界面处的非辐射损失。通过比较有无 HTL/ETL（空穴传输层/电子传输层）的钙钛矿的 TRPL 光谱，可以测量两个接触界面处的非辐射复合事件。如果添加电荷传输层不影响载流子的寿命，则可以表明两个接触界面处的非辐射复合事件是不显著的[63]。

TRPL 作为一种敏感的测量手段，在分析载流子行为方面发挥着重要作用。然而，它同时对自由载流子和激子的存在都很敏感，这就导致在测量过程中，难以准确区分是激子形成或衰变还是自由载流子对衰减动力学过程的影响。此外，由于该仪器自身的限制，我们无法仅通过 TRPL 提取准二维（quasi-2D）钙钛矿中每个带隙物种（n = 1，2，3，…）的 PL 寿命，进而阐述能量转移动力学。因此，为了更深入地分析钙钛矿中的载流子动态过程，我们应将 TRPL 与其他分析测量手段相结合，以获得更全面的分析结果。

3.2.2 瞬态吸收光谱（TA）

TA 光谱记录了激发态吸收光谱随时间和波长的变化情况。TA 具有出色的时间分辨率，可以反映光诱导吸收变化（ΔOD）与泵浦和探测脉冲之间延迟的关系，可分析基态漂白（GSB）、受激发射（SE）和光诱导吸收（PIA）。

对于钙钛矿纳米晶体，在其被激发的初始阶段，TA 光谱呈现出库仑相互作用诱导的带边跃迁红移的显著特征。这一特征在形状上表现为一个不对称的、类似导数的形态，具体来说，在较低能量处出现光诱导吸收（PIA），而在较高能量处则呈现基态漂白（GSB），如图 4（e）所示。此过程的发生速度极快，处于亚皮秒甚至飞秒级别，远快于激子冷却和激子复合的时间。随着时间的推移，当

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

$\Delta t > \tau_{cool}$ 后，由于状态填充效应，TA 光谱中的这种导数特征逐渐消失。在这一过程中，PIA 信号最终衰减，并随之出现非常强烈的带边漂白信号。此外，当热载流子冷却后，电荷载流子会聚集在带边。在这一阶段，如果纳米晶体中存在多于一个的激子，那么俄歇衰减将在辐射复合中占据主导地位[64]。在俄歇过程结束后，带间辐射复合和陷阱辅助的非辐射复合可能会同时发生[65]。因此，为了能够观察到不同状态的载流子动态过程，我们需要精确控制并仔细确定 TA 的延迟时间。通过跟踪载流子冷却过程后 GSB 峰值随时间的变化，并结合相应的数据拟合方法，我们可以获取有关载流子复合过程的详细信息。 值得注意的是，与 TRPL 衰减相一致的是，快速衰减和慢衰减分量分别与非辐射复合和辐射复合密切相关。通常情况下，对纳米晶体进行后处理可以有效地延长慢衰减时间，这一现象表明缺陷得到了有效的钝化。

对于准二维钙钛矿薄膜而言，其物种（n = 1, 2, 3,…）的峰值在 TA 光谱中可以清晰地区分出来（如图 4f 所示）。这一区分的依据在于，GSB 峰的峰值位置与稳态吸收光谱中的峰值是一致的。通常情况下，在 TA 光谱中我们能够识别出多个峰值，这表明准二维钙钛矿薄膜并非单相，而是由不同 n 值的物种所组成的混合物。进一步地，如果我们观察到 SE 主峰直接反映了稳态 PL 光谱中的最低带隙组分，那么这可能意味着在这些材料中正在发生着光激发转移的过程。因此，TA 光谱不仅为我们提供了关于准二维钙钛矿中从小 n 相到大 n 相的级联能量转移过程的直观反映[66]，而且还能揭示出混合系统中从准二维到三维相钙钛矿的能量转移机制[67]。通过这些信息，我们可以更深入地理解准二维钙钛矿薄膜的光电性质及其潜在的应用价值。

其他基于频率的瞬态表征测量方法，例如太赫兹光电导光谱（THz），同样能够在亚飞秒的时间尺度上精准监测电荷载流子的复合过程。这种高精度的监测为我们提供了电荷载流子行为的深入理解。除此之外，光诱导时间分辨微波电导率（TRMC）技术可以作为一种有效的补充手段，用于探测电荷载流子的寿命，从而进一步揭示其在材料中的存活时间和行为模式。尽管这些研究方法背后有着坚实的理论基础，但时间延迟收集场的引入，为我们提供了一种新的视角。其主要目的在于识别激发脉冲后的载流子动态过程，通过这一技术，我们可以更为详细地了解到辐射和非辐射复合的基本信息。这些信息对于优化材料性能、提升光

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

电转换效率等方面具有至关重要的指导意义。

4. 结论与展望

本文系统梳理了发光材料中非辐射跃迁的理论基础及研究进展，重点解析了非辐射跃迁的微观机制、主要路径及其表征方法。从理论角度，Marcus–Levich–Jortner 模型为量化非辐射跃迁速率提供了有效工具，揭示了能隙定律、电子-振动耦合强度及环境因素对非辐射跃迁的调控作用。在实际材料中，非辐射跃迁可以通过陷阱辅助复合、界面诱导复合和俄歇复合等多种途径发生。各种先进的表征技术为理解这些过程提供了有力工具，特别是瞬态光谱方法在揭示载流子动力学方面发挥了重要作用。

然而，非辐射跃迁研究仍面临诸多挑战与机遇。首先，需要发展更精确的理论模型来描述复杂体系中的非辐射过程，特别是考虑多组分效应和量子效应的影响。其次，发展原位、超快时间分辨的表征手段,实现对非辐射跃迁的直接观测仍然十分重要。此外,将人工智能等新兴技术应用于非辐射跃迁研究，有望带来新的突破。最终目标是通过深入理解非辐射跃迁机理，为开发高性能发光材料提供理论指导和实验依据。

参考文献：

1. Lewis, G.N. and M. Calvin, The Color of Organic Substances. *Chem. Rev.*, **1939**, *25(2)*, 273.

2. Chen, P.Y. and T.J. Meyer, Medium Effects on Charge Transfer in Metal Complexes. *Chem. Rev.*, **1998**, *98(4)*, 1439.

3. Benduhn, J., et al., Intrinsic Non-radiative Voltage Losses in Fullerene-based Organic Solar Cells. *Nat. Energy*, **2017**, *2(6)*, 17053.

4. Azzouzi, M., et al., Nonradiative Energy Losses in Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaics. *Phys. Rev. X*, **2018**, *8(3)*, 031055.

5. Rau, U., Reciprocity Relation between Photovoltaic Quantum Efficiency and Electroluminescent Emission of Solar Cells. *PhRvB*, **2007**, *76(8)*, 085303.

6. Wehrenfennig, C., et al., Charge-carrier Dynamics in Vapour-Deposited Films of the Organolead Halide Perovskite $CH_3NH_3PbI_3{-}xClx$. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7(7)*, 2269.

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

7. Beattie, A.R. and P.T. Landsberg, Auger Effect in Semiconductors. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1959**, *249(1256)*, 16.

8. Wehrenfennig, C., et al., High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.*, **2014**, *26(10)*, 1584.

9. Johnston, M.B. and L.M. Herz, Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies. *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49(1)*, 146.

10. de Quilettes, D.W., et al., Impact of Microstructure on Local Carrier Lifetime in Perovskite Solar Cells. *Science*, **2015**, *348(6235)*, 683.

11. Stranks, S.D., et al., Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, **2013**, *342(6156)*, 341.

12. Nie, W., et al., High-efficiency Solution-processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-scale Grains. *Science*, **2015**, *347(6221)*, 522.

13. Shi, D., et al., Low Trap-state Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals. *Science*, **2015**, *347(6221)*, 519.

14. Zhou, H., et al., Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science*, **2014**, *345(6196)*, 542.

15. Saba, M., et al., Correlated Electron–Hole Plasma in Organometal Perovskites. *Nat. Commun.*, **2014**, *5(1)*, 5049.

16. Yamada, Y., et al., Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136(33)*, 11610.

17. Tan, Z.-K., et al., Bright Light-Emitting Diodes based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, *9(9)*, 687.

18. Wetzelaer, G.-J.A.H., et al., Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **2015**, *27(11)*, 1837.

19. Stranks, S.D., et al., Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Phys. Rev. Appl.*, **2014**, *2(3)*, 034007.

20. Abdi-Jalebi, M., et al., Maximizing and Stabilizing Luminescence from Halide Perovskites with Potassium Passivation. *Nature*, **2018**, *555(7697)*, 497.

21. Wright, A.D., et al., Electron–Phonon Coupling in Hybrid Lead Halide Perovskites.

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

Nat. Commun., **2016**, *7(1)*, 11755.

22. Ran, C., et al., Defects in Metal Triiodide Perovskite Materials Towards High-Performance Solar Cells: origin, impact, characterization, and engineering. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47(12)*, 4581.

23. Hill, A.H., et al., Perovskite Carrier Transport: Disentangling the Impacts of Effective Mass and Scattering Time Through Microscopic Optical Detection. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9(11)*, 2808.

24. Aydin, E., et al., Defect and Contact Passivation for Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.*, **2019**, *31(25)*, 1900428.

25. Jones, T.W., et al., Lattice strain causes non-radiative losses in halide perovskites. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12(2)*, 596.

26. Li, L., et al., The Additive Coordination Effect on Hybrids Perovskite Crystallization and High-Performance Solar Cell. *Adv. Mater.*, **2016**, *28(44)*, 9862.

27. Chen, B., et al., Imperfections and their Passivation in Halide Perovskite Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48(14)*, 3842.

28. Zheng, X., et al., Defect Passivation in Hybrid Perovskite Solar Cells using Quaternary Ammonium Halide Anions and Cations. *Nat. Energy*, **2017**, *2(7)*, 17102.

29. Yin, W.-J., et al., Unusual Defect Physics in $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cell Absorber. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104(6)*, 063903.

30. Solanki, A., et al., Cation Influence on Carrier Dynamics in Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, **2019**, *58*, 604.

31. Ball, J.M. and A. Petrozza, Defects in Perovskite-Halides and their Effects in Solar Cells. *Nat. Energy*, **2016**, *1(11)*, 16149.

32. De Wolf, S., et al., Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5(6)*, 1035.

33. Oga, H., et al., Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136(39)*, 13818.

版权所有 中国科学院化学研究所分析测试中心

34. Wu, X., et al., Trap States in Lead Iodide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137(5)*, 2089.

35. Milot, R.L., et al., Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH3NH3PbI3 Perovskite Thin Films. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25(39)*, 6218.

36. Xing, G., et al., Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing. *Nat. Mater.*, **2014**, *13(5)*, 476.

37. Manser, J.S. and P.V. Kamat, Band Filling with Free Charge Carriers in Organometal Halide Perovskites. *Nat. Photonics*, **2014**, *8(9)*, 737.

38. Guo, Z., et al., Spatial and Temporal Imaging of Long-range Charge Transport in Perovskite Thin Films by Ultrafast Microscopy. *Nat. Commun.*, **2015**, *6(1)*, 7471.

39. Herz, L.M., et al., Time-Dependent Energy Transfer Rates in a Conjugated Polymer Guest-host System. *PhRvB*, **2004**, *70(16)*, 165207.

40. Luo, D., et al., Minimizing Non-radiative Recombination Losses in Perovskite Solar Cells. *Nat. Rev. Mater.*, **2019**, *5(1)*, 44.

41. Stolterfoht, M., et al., The Impact of Energy Alignment and Interfacial Recombination on the Internal and External Open-circuit Voltage of Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12(9)*, 2778.

42. Jiang, Q., et al., Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells. *Nat. Photonics*, **2019**, *13(7)*, 460.

43. Beattie, A.R., et al., Auger Effect in Semiconductors. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1997**, *249(1256)*, 16.

44. Haug, A., Auger Recombination in Direct-gap Semiconductors: Band-structure Effects. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1983**, *16(21)*, 4159.

45. Takeshima, M., Unified Theory of the Impurity and Phonon Scattering Effects on Auger Recombination in semiconductors. *PhRvB*, **1982**, *25(8)*, 5390.

46. Even, J., et al., Solid-State Physics Perspective on Hybrid Perovskite Semiconductors. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119(19)*, 10161.

47. Pietryga, J.M., et al., Evidence for Barrierless Auger Recombination in PbSe Nanocrystals: A Pressure-Dependent Study of Transient Optical Absorption. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101(21)*, 217401.

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

48. Kobayashi, Y. and N. Tamai, Size-Dependent Multiexciton Spectroscopy and Moderate Temperature Dependence of Biexciton Auger Recombination in Colloidal CdTe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 17550.

49. Hyeon-Deuk, K., et al., Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5(1)*, 99.

50. Pandey, A. and P. Guyot-Sionnest, Multicarrier recombination in colloidal quantum dots. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127(11)*, 111104.

51. Lochmann, W., Scattering mechanisms in phonon-assisted Auger recombination. *Phys. Stat. Sol. (A)*, **1977**, *42(1)*, 181.

52. Kobayashi, Y., et al., Effect of Surface Defects on Auger Recombination in Colloidal CdS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2(9)*, 1051.

53. Jiang, Z.-J. and D.F. Kelley, Surface Charge and Piezoelectric Fields Control Auger Recombination in Semiconductor Nanocrystals. *Nano Lett.*, **2011**, *11(10)*, 4067.

54. Liu, M., et al., Suppression of Temperature Quenching in Perovskite Nanocrystals for Efficient and Thermally Stable Light-Emitting Diodes. *Nat. Photonics*, **2021**, *15(5)*, 379.

55. Droseros, N., et al., Photophysics of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite: Free Carriers, Excitons, and Sub-Bandgap States. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10(13)*, 1903258.

56. Trimpl, M.J., et al., Charge-Carrier Trapping and Radiative Recombination in Metal Halide Perovskite Semiconductors. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30(42)*, 2004312.

57. McCoy, D.E., et al., Structural Absorption by Barbule Microstructures of Super Black Bird of Paradise Feathers. *Nat. Commun.*, **2018**, *9(1)*, 1.

58. Droseros, N., et al., Origin of the Enhanced Photoluminescence Quantum Yield in MAPbBr3 Perovskite with Reduced Crystal Size. *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3(6)*, 1458.

59. Oh, J.-M., et al., U1 snRNP Regulates Cancer Cell Migration and Invasion in Vitro. *Nat. Commun.*, **2020**, *11(1)*, 1.

60. Liu, A., et al., Electroluminescence Principle and Performance Improvement of Metal Halide Perovskite Light-Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9(18)*,

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

2002167.

61. Liu, Z., et al., Perovskite Light-Emitting Diodes with EQE Exceeding 28% through a Synergetic Dual-Additive Strategy for Defect Passivation and Nanostructure Regulation. *Adv. Mater.*, **2021**, *33(43)*, 2103268.

62. Tong, Y., et al., Highly Luminescent Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Tunable Composition and Thickness by Ultrasonication. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55(44)*, 13887.

63. Zhao, B., et al., High-Efficiency Perovskite–Polymer bulk Heterostructure Light-Emitting Diodes. *Nat. Photonics*, **2018**, *12(12)*, 783.

64. Klimov, V.I., Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, *58*, 635.

65. Yang, B. and K. Han, Charge-Carrier Dynamics of Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52(11)*, 3188.

66. Jiang, Y., et al., Spectra Stable Blue Perovskite Light-Emitting Diodes. *Nat. Commun.*, **2019**, *10(1)*, 1868.

67. Zhang, F., et al., Efficient Blue Perovskite Light-Emitting Diodes Boosted by 2D/3D Energy Cascade Channels. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30(27)*, 2001732.

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

典型应用案例

显微红外技术在不透中红外基底极薄薄膜样品中的应用

▶丰荣娟 刘美蓉

(分析测试中心光谱组 Email：fengrj@iccas.ac.cn)

近些年，设计合成高晶态的功能多孔材料得到科研工作者的广泛关注，这是因为丰富的孔道结构有助于小分子、离子和激子在整个骨架和孔道中进行传递和交换[1-4]。除天然孔道材料外，众多人工合成的孔道材料如多孔氧化硅、金属有机框架（MOFs）、共价有机框架（COFs）、共价有机聚合物（COPs）和氢键有机框架（HOFs）材料已经成功开发并应用在多种领域中，如发光、光/电催化、储能、薄膜器件和生物医学等领域。

但是这些材料一般会被沉积到 ITO 衬底或者硅片上形成高质量和大尺寸的薄膜（图 1），且厚度一般百纳米以下，这类样品的主要测试难点有两个：一是基底为 ITO 或者硅片，在中红外区是不透红外光的；二是薄膜厚度小，信号弱。为了能准确获得此类样品（不透中红外基底上厚度几十纳米的薄膜）的红外信息，我们尝试采用不同的测试方式测试其红外光谱，比较不同方法的差异，从而确定此类样品的最优测试方法。

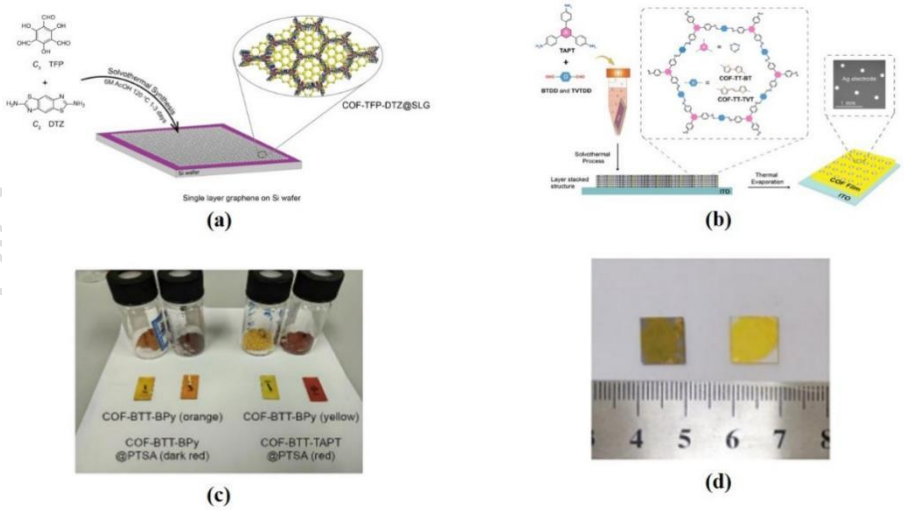


图 1 、(a) 硅基底上的 COF 异质结成膜示意图。 (b) ITO 基底上的 COFs 纳米晶成膜示意图。(c) COFs 和 COFs@对甲基苯磺酸（PTSA）的纳米晶及薄膜的照片。(d) COFs 薄膜在硅片和 ITO 基底上的照片[5-6]。

1、主机透射模式

使用最广泛的就是主机透射模式，红外透射法测定样品是将红外光直接照射样品（如图 2），当一定频率的红外光照射样品分子时，如果分子中某个基团的振动频率和它一样，二者就会产生共振，此时光的能量通过分子偶极矩的变化而传递给分子，这个基团就吸收一定频率的红外光，产生振动跃迁。用连续不同频率的红外光照射试样，由于该试样对不同频率红外光的吸收不同，使透过试样后的红外光在一些波长范围内变弱（被吸收），在另一些范围内则较强（不吸收）。将透过样品红外光的情况用仪器记录，就得到该样品的红外透射光谱图。



图 2、透射光路图。

这类样品若直接用主机透射模式进行测试，得到的红外光谱如图 3(a)，完全得不到有用的红外光谱信息，因为基底（ITO 或者硅片）本身在中红外波段是完全不透光的（图 3(b)-(c)），因此主机透射模式是不能用于测试此类样品的。

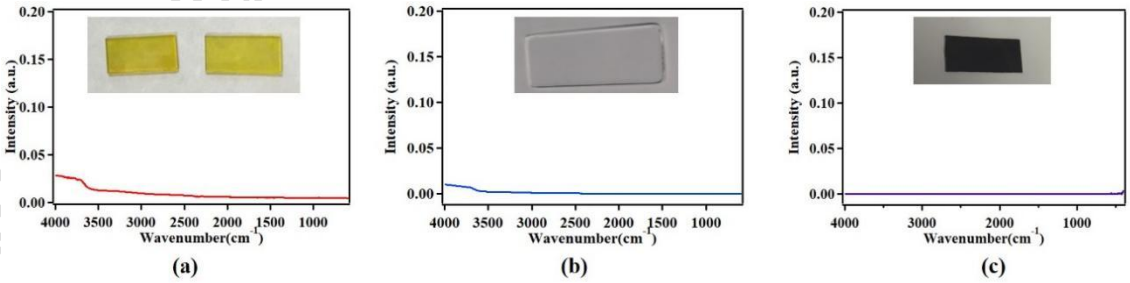


图 3、（a）基于 ITO 基底 COF 薄膜的红外光谱。（b）ITO 基底的红外光谱。（c）硅片的红外光谱。

2、主机 ATR 模式

衰减全反射光谱（ATR）也被称为内反射光谱。当一个低折光指数介质与

一个高折光指数介质接触时，在低折光指数介质中存在一个隐失场 （Evanscent field），在高折光指数介质中传播的光发生全内反射。实际上，光线并不是在样品表面被直接反射回来，而是贯穿到样品表面内一定深度后，再返回表面。如果样品在入射光的频率范围内有吸收，则反射光的强度在被吸收的频率位置减弱，因而就产生和普通红外透射吸收相似的现象，所得光谱就称为内反射光谱。内反射光谱中谱带的强度取决于样品本身的吸收性质及光线在样品表面的反射次数和穿透到样品内的深度，穿透愈深，吸收愈强。

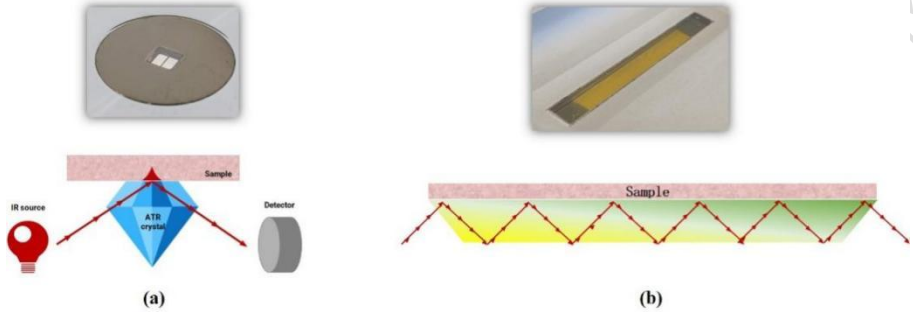


图 4 、 (a) 金刚石单次 ATR。 (b) 水平多次 HATR。

目前光谱组有单次衰减全反射附件（ATR）和水平多次衰减全反射附件（HATR）。单次衰减 ATR 附件的晶体是金刚石，具有较好的坚固性和耐磨性，但是金刚石晶体在 1800-2700 cm^{-1} 范围内有吸收，在测定腈类（特征吸收在 2200 cm^{-1} 附近）等物质时应避免使用。该附件相较于锗晶体 ATR 附件更耐压，样品与晶体接触更紧密，入射深度更深，更易得到较好的红外光谱图。但是由于待测样品的基底十分坚硬，我们无法将基底上的膜与金刚石晶体紧密接触导致二者之间存在空隙，驻波强度会随着距离指数衰减，以致无法得到理想的红外光谱（图 5a）。

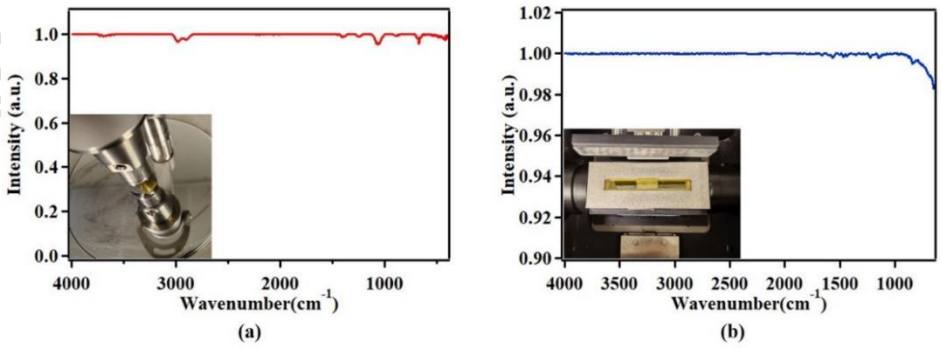


图 5、 (a) 样品名称补上金刚石 ATR 测试得到的红外光谱。 (b) HATR 测试得到的红外光谱。

HATR 是指红外光束在晶体内多次反射，多次收集样品信息，反射次数每增加一倍，红外信号就会增加 2 倍，增加对弱吸收/低剂量物质的灵敏度。我们将 ITO 基底上的薄膜放在 HATR 的 ZnSe 晶体上进行测试，得到的信号依然非常弱（图 5b），因此 HATR 也没法满足测试需求。

3、显微 ATR 模式

显微红外是将显微技术应用到傅里叶变换红外光谱仪中，是一种快速、无损的检测技术，具有制样简单、光斑面积小、能量密度高、图谱合一、微区化、可视化、高精度和高灵敏度等优点，适合鉴别出样品的不同品种、不同组织上的官能团信息。显微 ATR 晶体为高折射率的 Ge 晶体，一方面提高了空间分辨率，另一方面入射深度浅可测试黑色样品。此外，显微 ATR 测试模式是浸入式，晶体能与样品紧密接触。图 6 为显微 ATR 测试 ITO 基底上的 COFs 薄膜得到的红外光谱，橙色标记部分为 COFs 薄膜的信号，但是因为信号太弱得到的信噪比比较差，蓝色部分是基底的信号，由于薄膜太薄导致基底对信号的干扰很大。

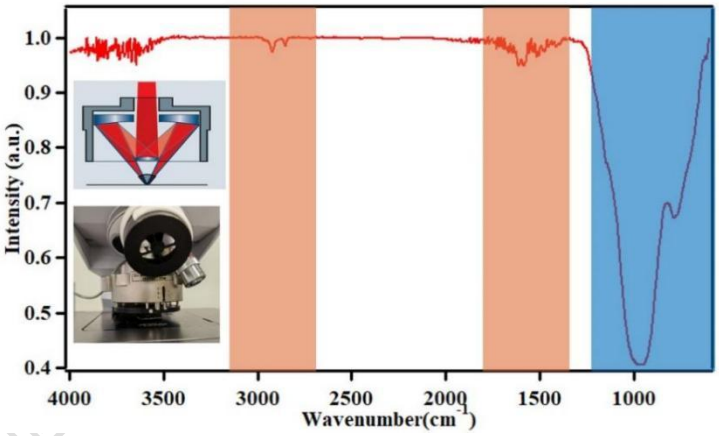


图 6、 显微 ATR 测试得到的红外光谱。

4、显微透射模式

显微红外光谱的透射模式与传统主机透射模式相比需要样品量少，样品尺寸小、可视化，灵敏度高。基于这些特点，我们尝试将不透中红外基底（ITO、硅片、载玻片、石英片等）上的几十纳米厚的薄膜揭下一小块（肉眼可见即可，约几十μm），用显微透射模式进行测试。先将微小样品放置在 KBr 窗片上（如图 7（a）所示），然后将带有样品的窗片转移到载物台上（如图 7（b）所示），优化聚光镜高度，选择透射模式，使用液氮冷却的高灵敏度 MCT 检测器。显微镜

光阑为 100 μm×100 μm，红外光谱范围为 4000-650 cm^{-1}，光谱分辨率为 4 cm^{-1}，每个点经过 128 次扫描获得原始红外光谱（图 7（c）和 7（d））。由图 7（c）和 7（d）可以看出，微小样品的红外谱图吸收峰位置清晰，不同官能团吸收强度比例适宜，测试结果稳定。

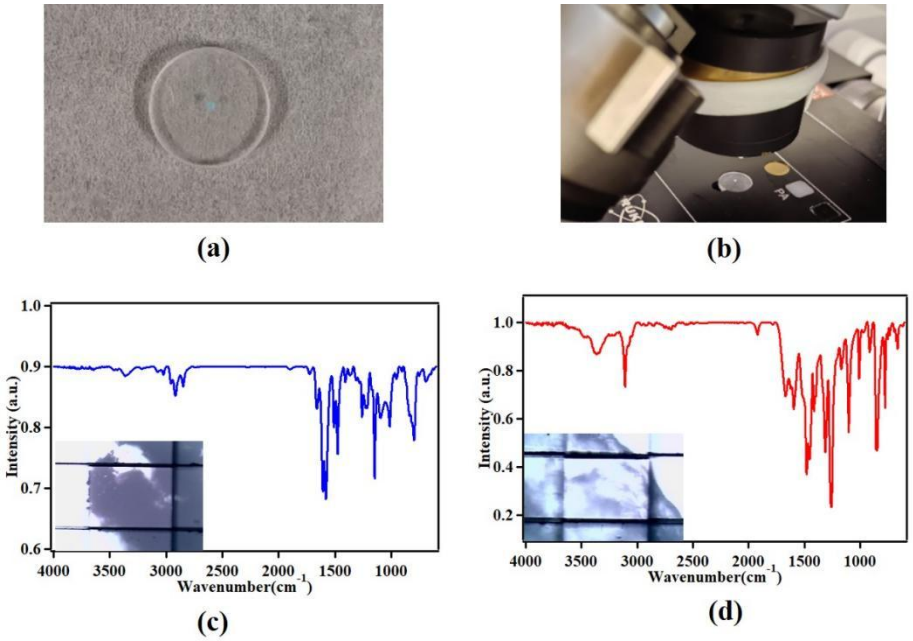


图 7、 (a)置于 KBr 窗片上的微小 COFs 样品。(b)显微透射模式测试 KBr 窗片上的微小 COFs 样品。(c) TAPA-OPP COFs 薄膜的透射红外光谱图。(d) BTPA-TT COFs 薄膜的透射红外光谱图。

结论：通过对不透中红外基底极薄样品不同红外测试方法的比较，确定采用显微红外透射的测试方法有效、实用。即将不透中红外基底上的薄膜揭下一小块，放在 KBr 窗片上采用显微透射模式进行测试，获得的谱图清晰、信息全面、准确，一致性好，便于分析。

参考文献：

1. Zhang, C., et al. Ultrathin metal/covalent-organic framework membranes towards ultimate separation. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48(14)*, 3811.

2. Kang Z., et al. Scalable crystalline porous membranes: Current state and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50(3)*, 1913.

3. Allendorf, M. D., et al. Electronic devices using open framework materials. *Chem.*

Rev., **2020**, *120(16)*, 8581.

4. Zhang, K., et al. Covalent organic frameworks: Emerging organic solid materials for energy and electrochemical applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12(25)*, 27821.

5. Li, C. Y., et al. Towards High-Performance Resistive Switching Behavior through Embedding a D-A System into 2D Imine-Linked Covalent Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2021**, *133(60)*, 27135.

6. Li, C. Y. and Yu, G., Controllable Synthesis and Performance Modulation of 2D Covalent-Organic Frameworks. *Small*, **2021**, *17*, 2100918.

DOSY技术应用案例介绍

► 崔洁 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Email：cuijie@iccas.ac.cn)

核磁共振中脉冲梯度场扩散序谱技术（Diffusion Ordered Spectroscopy，DOSY）是一种基于分子平移运动的分析方法，它借助脉冲梯度场编码技术，在分子的扩散运动与梯度场强度之间构建起空间和逻辑上的线性关联，最终得到化学位移与扩散系数相关的伪二维谱[1-2]。由于该技术能够依据分子自扩散速率的差异实现组分分离，所以常被生动地称作核磁共振领域中的色谱技术。

DOSY 技术是研究分子运动和大小的一种强大方法，凭借其独有的技术原理优势，在化学及材料相关领域发挥着重要的作用。化学所是国内最早构建并运用该方法的先锋之一，在实践中具有非常丰富的经验。针对多样化实际体系，基于 600 兆谱仪的硬件条件，构筑了一套完善的扩散技术体系，为所内外诸多科学问题的解决提供了关键的数据，引领了不同科研方向动态机制的研究。

在进行 DOSY 实验时，分子的自扩散运动与梯度场强度 g 存在明确的对应关系：

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})} \quad (1)$$

上述公式 1 中，I 代表施加梯度脉冲后测得的信号强度，I_0 表示未施加梯度

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

场脉冲时的信号强度，D 为分子的自扩散系数，γ是所观测原子核的磁旋比，g 是梯度场强度，δ是梯度场脉冲宽度，Δ则是一对梯度场脉冲之间的间隔时间，即扩散时间 。

依据 Stokes - Einstein 方程，自扩散系数可以用以下公式 2 描述：

$$D = \frac{k_b \mathrm{T}}{6\pi\eta r_s} \quad (2)$$

其中，k_b 是玻尔兹曼常数，T 为温度，η为液体粘度，r_s 为分子动力学半径。由此可知，自扩散系数的大小取决于分子的尺寸、形状以及外部相互作用。基于这些影响因素，扩散技术得到广泛的应用，涵盖了氢键相互作用、主客体配合物、超分子组装、分子聚集以及混合物分离等多个研究领域。下面将分享几种具有代表性的应用案例。

一、质子 DOSY 技术的典型案例

质子作为灵敏度最高的磁性原子核，是 DOSY 技术早期主要聚焦的中心，它用来测定分子的扩散系数 D。借助扩散系数 D 的差异，可有效判断反应进程、甄别杂质信号以及区分混合组分。

1、一维扩散编辑谱精准捕获混合物中微量高分子信号

在王春儒课题组的富勒烯水凝胶检测中，常规的氢谱里聚合物特征峰与水峰完全重叠，但是我们可以利用重叠部分来自不同大小的分子，通过二维扩散序谱技术衍生出一维编辑技术，依据扩散速率(分子大小)的不同，最终实现了混合物中组分在一维谱图上的筛选与提取。它的优点在于分离不同分子完全重叠的谱峰，这样方便归属和指认。

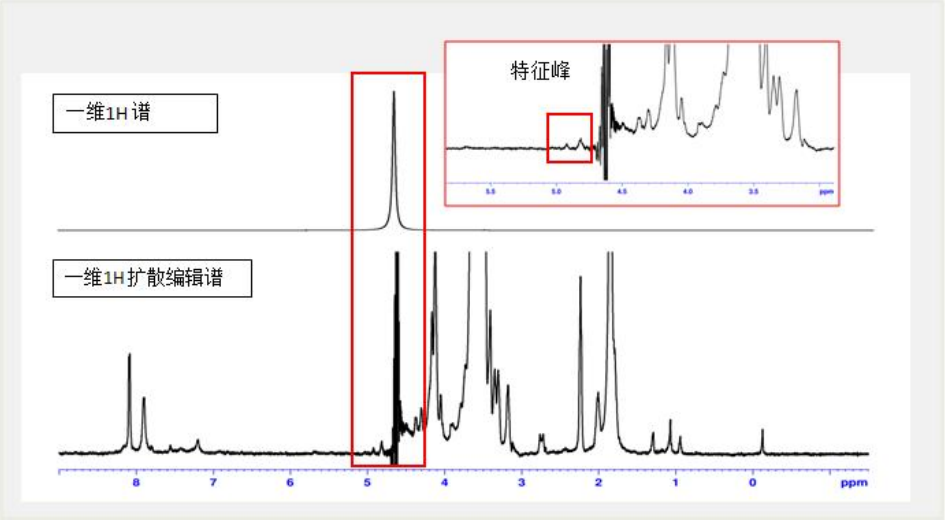


图 1、 富勒烯水凝胶样品的一维扩散编辑谱图。

2、精准表征低浓度的超分子聚合行为

在清华大学张希组极低浓度超分子聚合行为（水溶液，低于 μmol）研究中，通过 DOSY 技术，证实了超分子聚合物的形成，并对其聚合效率进行了评估。依据扩散系数的大小，与超分子聚合物的尺寸（聚合度 DP）进行了定量对比，有力证实了超分子聚合机理，率先将 DOSY 技术成功应用于可控分子组装、构筑超分子聚合物体系领域[3]。

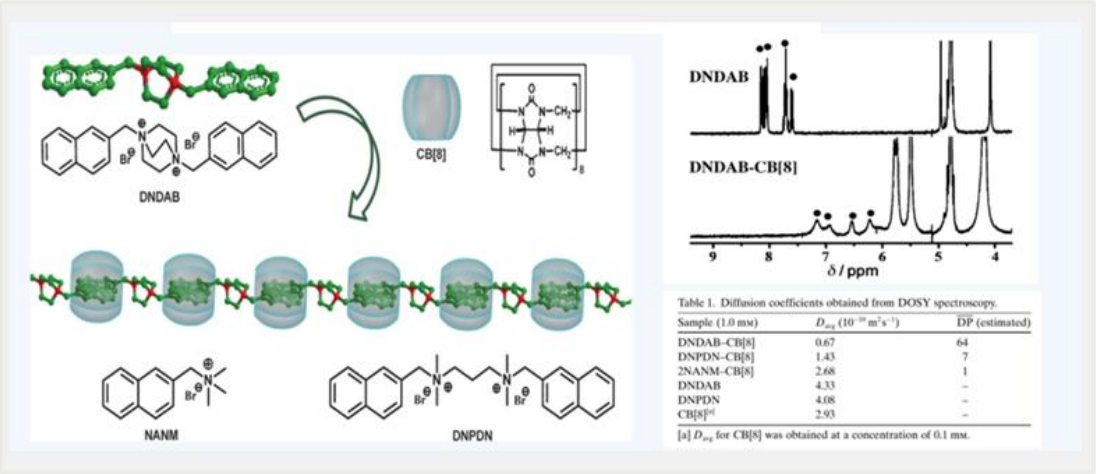


图 2、 超分子聚合图示，单体 DNDAB 和 CB[8]的一维 DOSY 谱以及模型分子 N 和参比单体 DNPDN 的扩散系数。

3、准确测定聚合物分子量

在王树课题组开展的创新聚合方法合成高分子量聚合物的研究中，通过 DOSY 技术成功获得了聚合物的高分子量，与 GPC 的数据高度吻合。该方法利用 DOSY 技术测量不同聚合度高分子的扩散系数，建立其扩散系数与分子量 Mw 的工作曲线。测量未知物的扩散系数 *D* 即可在工作曲线上判读未知物的分子量[4]。

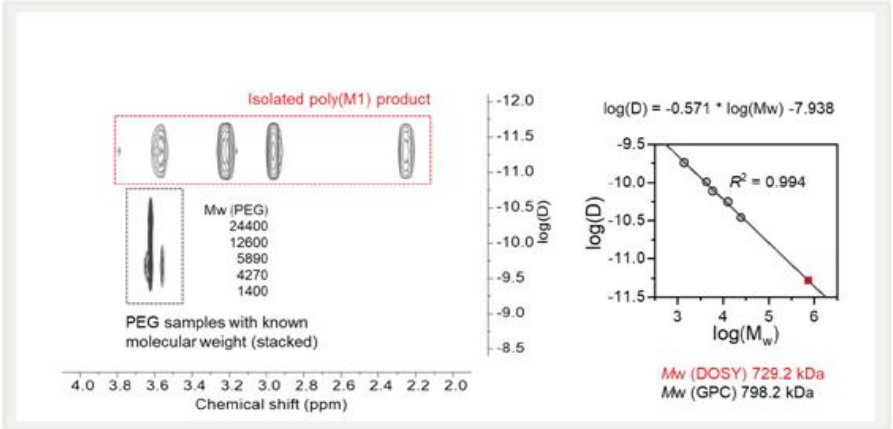


图 3、分离的聚 M1 和一系列已知分子量的聚乙二醇的扩散核磁谱图。

版权归中国科学院化学研究

二、杂核 DOSY 技术的典型案例

在实验中发现，当研究体系涉及无机成分，或者氢谱中存在难以分辨的谱峰重叠情况时，^{1}H-DOSY 技术无法满足分析的需要。为此，我们在 600 兆谱仪上成功构建了杂核 DOSY 方法，并获得了广泛应用及认可，该方法可与 ^{1}H DOSY 技术互为补充，极大地拓展了核磁的应用体系范围。

1、^{13}C DOSY 技术解决离子液体表征难题

在刘志敏课题组开展的一种可捕获并存储碘的咪唑盐离子液体研究中，碘取代形成三碘咪唑后，难以确定碘取代的可行性以及取代位点。为此，充分发挥碳谱高分辨的优势，通过 ^{13}C-DOSY 技术，成功解决了咪唑盐离子液体体系碘取代位点个数及取代比例的难题[5]，并将其应用到了更多的实际体系。

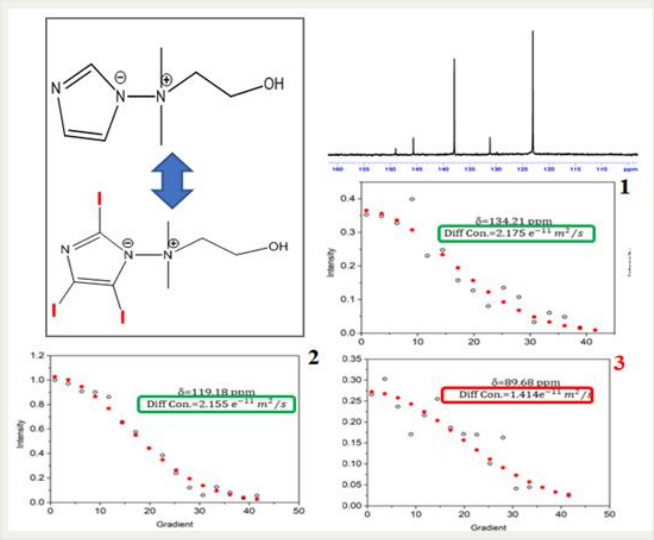


图 4、咪唑盐离子液体的 ^{13}C-扩散谱图。

2、^{7}Li DOSY 技术测定电解质中锂离子迁移率

兰州化学物理研究所阎兴斌课题组将 LiTFSI 盐溶解于水/乙腈混合溶剂，制备了“acetonitrile/water in salt”混合电解液。化学所核磁组运用（DOSY）技术精确测定了电解质中锂离子和 TFSI 阴离子的扩散速率，进而成功计算出锂离子的迁移数，为新型电解质的性能优势提供了关键的数据支持[6]。

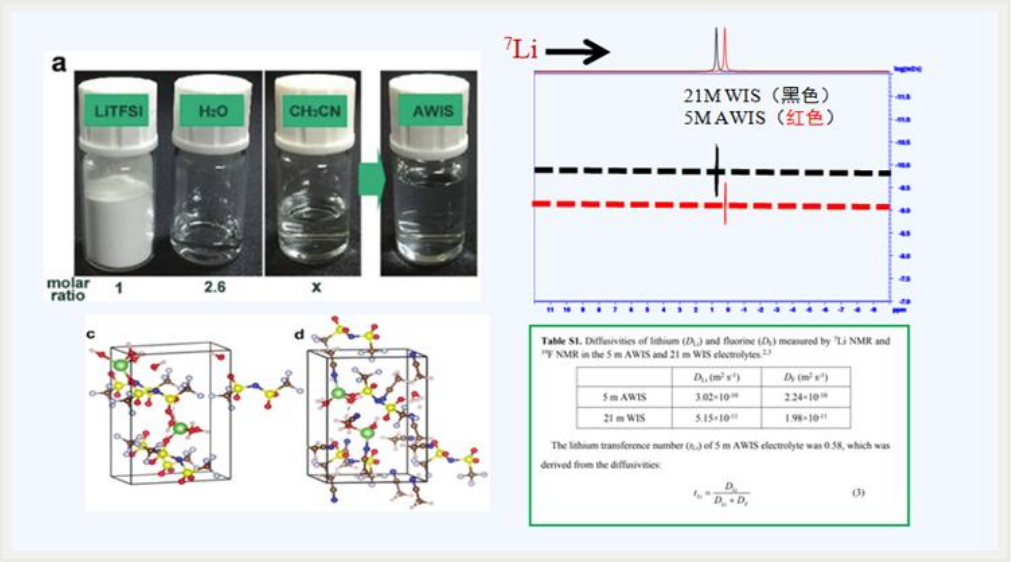


图 5、 新型电解液的 ^{7}Li 扩散谱图。

三、高梯度 DOSY 技术的创新应用

此外，在高粘度体系（凝胶体系、催化体系等）及快速弛豫原子核（弛豫时间短）的扩散系数测定方面，传统核磁技术的应用受到了极大地限制。为此，我们从扩散原理出发，通过引入先进硬件设备并深入探索实验方法，发展了高梯度扩散技术，成功实现了对 10^{-15} m^2 /s 量级扩散系数的测定，同时克服了快速弛豫带来的测试难点，该技术也在多个领域获得了成功应用。

1、^{1}H DOSY 表征聚合物膜质子的转移路径

在固态膜上的质子的扩散检测对于理解众多物理化学过程具有关键意义，但由于质子 FID 信号持续时间极为短暂，按照常规扩散实验参数的设置，远远超出了仪器的检测范围，核磁组通过高梯度扩散核磁技术运用，满足了此类核的检测需求，并成功应用到刘志敏老师组聚合物膜上质子氢扩散系数的检测中，获得 FID 为几毫秒量级质子的扩散速度，为验证质子转子路径提供证据。

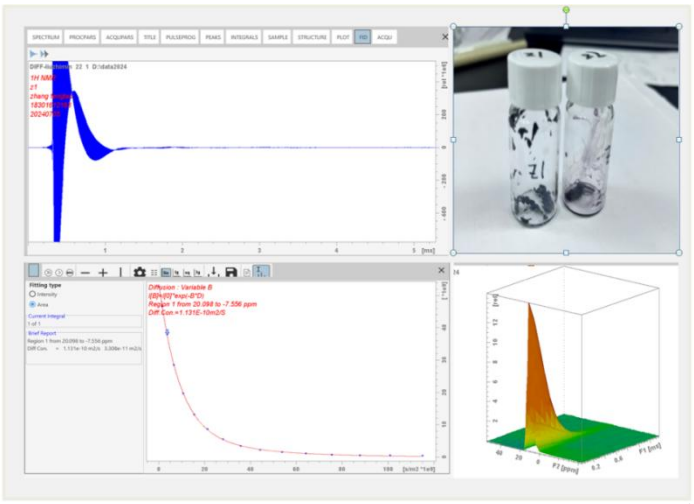


图 6、聚合物膜质子的高梯度扩散谱图。

2、杂核高梯度扩散表征固体电解质离子迁移率

研究人员开发了一种双极性聚合物保护层，目标是实现电解质中无枝晶/耐腐蚀锂金属阳极。为表征其性能，核磁组运用杂核高梯度扩散序谱技术进行固态电解质中离子扩散系数的检测，通过测量不同核（^{19}F 和 ^{7}Li）的扩散率获得了不同离子的迁移率。快速、精确的确定了锂离子的迁移数，为离子-偶极相互作用对电解质配位的影响机理提供了直接证据[7]。

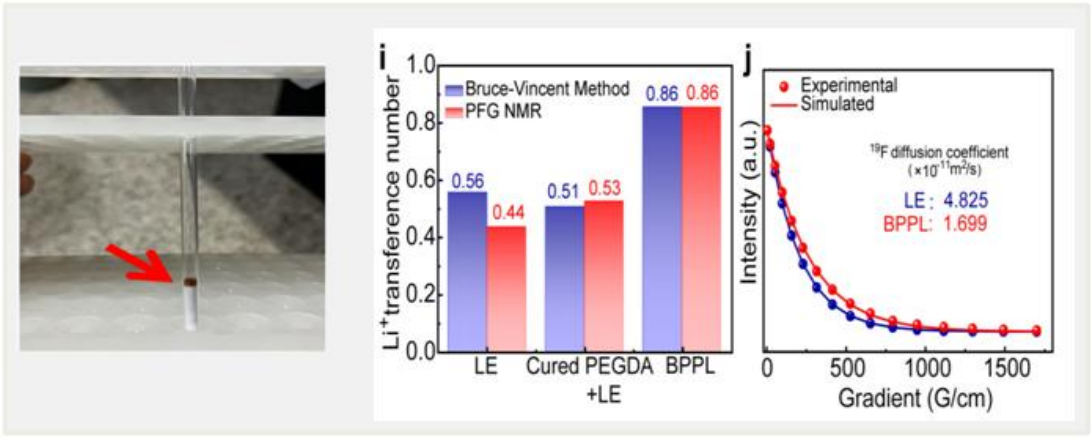


图 7、 高梯度扩散测定电解液 $^{7}Li^{+}$转移数及 ^{19}F 扩散谱图。

随着化学所扩散核磁测试技术的持续发展和完善，我们认识到该技术蕴含着更广阔的应用潜力和前景。我们期待与更多课题组进行深入的交流与合作，将这一技术手段更有效地融入课题组的科研工作，在促进关键课题的突破和进展方面提供助力。

参考文献：

1. T. D. W. Claridge, High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, **2009**, Elsevier.

2. C.S. Johnson Jr., Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.,* **1999**, *34,*203.

3. Liu, Y.L., et al., Supramolecular Polymerization at Low Monomer Concentrations: Enhancing Intermolecular Interactions and Suppressing Cyclization by Rational Molecular Design, *Chem. Eur. J.*, **2012,** *18,*15650.

4. Li, Y.K.,et al., Living Cell-Mediated Catalyst-Free Spontaneous Polymerization of Zwitter ionic Methacrylates for Preparation of Probiotic-Loaded Hydrogels, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2024,** e202414400.

5. Li, R.P., et al. Imidazolate ionic liquids for high-capacity capture and reliable storage of iodine，*Commu. Chem.,* **2018,** *1* ,1.

6. Dou, Q. Y., et al., Safe and high-rate supercapacitors based on an ‘‘acetonitrile /water in salt’’ hybrid electrolyte, *Energy Environ. Sci.,* **2018,** *11,* 3212.

7. Deng, C. L., et al.， Bipolar Polymeric Protective Layer for Dendrite-Free and Corrosion-Resistant Lithium Metal Anode in Ethylene Carbonate Electrolyte，*Angew. Chem. Int. Ed.,* **2024,** e202400619.

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

非灵敏核 ^{13}C 的核磁检测技术

▶王立霞　向俊锋

(怀柔研究中心核磁共振系统　Email: wlx8825@iccas.ac.cn)

碳元素广泛存在于有机化合物中，^{13}C 的核磁检测在科学研究中是非常重要的原子级结构表征手段。碳的核磁共振波谱只能检测 ^{13}C 原子核,但 ^{13}C 核是碳元

素天然丰度含量仅为 1.1%的一种磁性核。它的旋磁比 γ 为 6.73 $radT^{-1}s^{-1}$，约是 ^{1}H 的 1/4。磁性核的灵敏度与 γ^3 成正比，如果考虑同位素的天然丰度，理论上 ^{13}C 的灵敏度要比 ^{1}H 低 6400 倍。

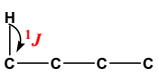
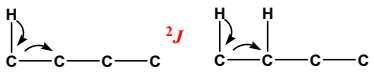
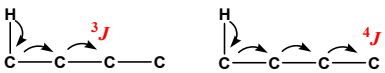
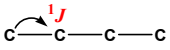
为了提高 ^{13}C 核磁检测的灵敏度，一方面发展硬件，比如提升磁场强度、降低检测线圈温度、开发正向探头等；另一方面是发展磁化矢量转移增强技术，将高灵敏度的 ^{1}H 的磁化矢量转移到非灵敏核 ^{13}C 上，比如 NOE 增强（可见于质子宽带去偶即常规一维碳谱）、以及极化转移增强（可见于 DEPT 谱）等。硬件的更新迭代，再联合技术的不断升级，已使 ^{13}C 的检测灵敏度得到了极大幅度地提升。如表 1 所示，化学所拥有的 700 兆与 800 兆液体核磁谱仪在 ^{13}C 核的检测能力上有显著的优势。尤其是 800 兆谱仪，^{13}C 检测的灵敏度指标现居于国内首位。

表 1、化学所 800 兆液体及 700 兆液体核磁谱仪的实测灵敏度指标

谱仪	探头	实测灵敏度	
		^{1}H (0.1% EB)	^{13}C (ASTM)
800 MHz	C-H-D	4900	4700
	BB-H&F-D	4500	3500
700 MHz	BB-H&F-D	4900	2700

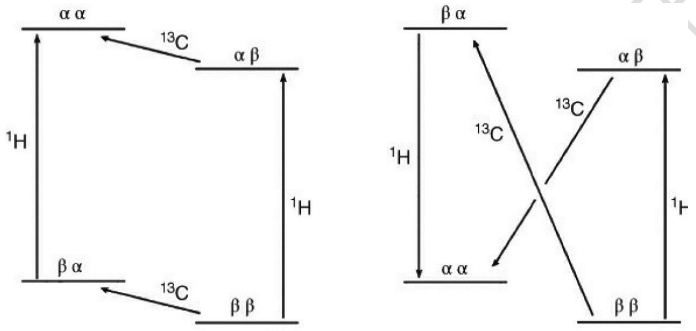
^{13}C 检测的灵敏度提升，意味着采样时间的缩短或样品浓度降低，可显著提升测试效率。所内用户对样品中碳原子的连接关系进行解析时，可根据要解决的实际结构问题选择合适的 ^{13}C 检测技术。表 2 中列举了常规的系列 ^{13}C 检测技术及其可解决的结构问题。

表 2、^{13}C 检测技术及测试内容

^{13}C-检测的核磁技术	测试内容	结构解析应用
1D ^{13}C, DEPT(45/90/135)	^{13}C、^{13}C 种类	定性，定量，CH、CH_2、CH_3、C(季)
2D HSQC/HMQC	^{13}C-^{1}H 直接相关	
2D H2BC/ADEQUATE-1,1	^{13}C(H)-C-1H	
2D HMBC/ADEQUATE-1,n	^{13}C(H)-C_{n-1}-^{1}H	
2D INADEQUATE	^{13}C-^{13}C 直接相关	

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

本文着重介绍表 2 中的几个反向检测的二维技术。反向检测技术是通过检测高灵敏度的核（通常为 ^{1}H），来研究低灵敏度的核（如 ^{13}C、^{15}N）。非灵敏核极化转移增强（INEPT, Insensitive Nuclei Enhance by Polarization Transfer）是反向检测技术中的关键组成部分，高灵敏度核的磁化矢量会通过极化转移的方式传递给低灵敏度核，使其信号强度显著提升。如图 1 所示[1]，^{1}H 共振(αβ→αα和ββ→αβ)的玻尔兹曼分布比 ^{13}C 共振(ββ→αβ和αβ→αα)的强，若对 ^{1}H 施加一个选择性 180° 度脉冲，使 ^{1}H 的两个能级αβ与αα互换。这样，把高灵敏核 ^{1}H 不同能级上较大的布局数差异，就转化给了低灵敏核 ^{13}C。^{13}C 能级差显著增大，能级ββ到βα为正(吸收)，能级αβ到αα为负(发射)。



（a） （b）

图 1、(a)正常和(b)施加 INEPT 脉冲序列后双自旋(^{13}C-^{1}H)体系的自旋状态。

INEPT 实验可获得的最大增强强度与｜$\gamma_{irr}/\gamma_{obs}$｜成正比。对于 $^{13}C\{^{1}H\}$，INEPT 增加的最大强度(I/I_0=1+η_{max})是 3.98，NOE 是 2.99。当不灵敏核的旋磁比为负值时，INEPT 的优势更大，因为 NOE 的增强表达中有负因子。如对于 $^{15}N\{^{1}H\}$，INEPT 和 NOE 因子分别为 9.87 和-3.94；$^{29}Si\{^{1}H\}$分别为 5.03 和-1.52；$^{119}Sn\{^{1}H\}$是 2.68 和-0.34。显然在各种情况下 INEPT 都更有效，总是为正。

1.异核单量子相关 HSQC 技术（Heteronuclear Single-Quantum Correlation）

异核单量子相关 **HSQC** 技术通过多量子过滤或磁场梯度抑制不直接与 ^{13}C 相连的 ^{1}H，以及所有与 ^{12}C 相连 ^{1}H 的信号。它只显示 C-H 单键直接相关峰，季碳不出峰。如图 1 所示的案例[2]，是用 HSQC 技术检测极其不稳定的苄基碳正离子，为痕量、亚稳态物种的检测提供了新思路。

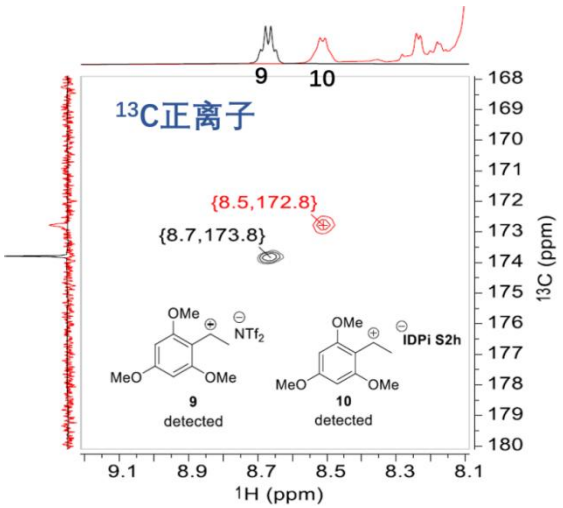


图 2、2D ^{1}H-^{13}C HSQC 案例。

2.异核多键相关 HMBC 技术（Heteronuclear Multiple Bond Correlation）

与 HSQC 技术不同，异核多键相关 HMBC 旨在提供质子与碳（或氮）等异核之间的远程相关，可用于检测所有类型的碳核（包括季碳），可提供 2~5 键的耦合信息。如图 2 的案例[3]所示，可通过 HMBC 技术解析出烯烃或羧基碳（季碳）共价相连的不同距离的质子位点，非常适用于混合体系中化合物官能团原子连接关系的指认。

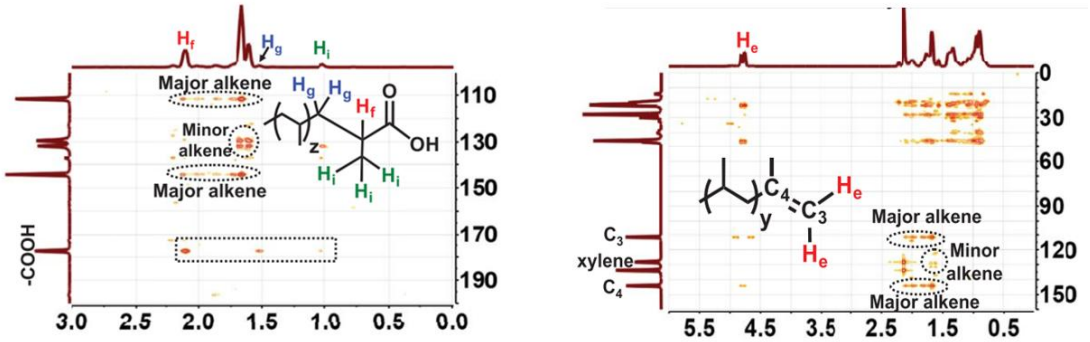


图 3、2D ^{1}H-^{13}C HMBC 案例。

3.天然丰度双量子转移实验 ADEQUATE-1,1(Abundance Double Quantum Transfer Experiment，测量双键耦合)

^{13}C-^{13}C 天然丰度双量子转移 ADEQUATE 技术是通过自旋系统的双量子跃迁确定 ^{13}C-^{13}C 自旋-自旋的连接[4]。但 ^{13}C 的低天然丰度（1.1%）使两个 ^{13}C 原子核通过一个或多个健相互连接的概率约为 0.01%，直接检测耗时非常长。为了提升

^{13}C-^{13}C 自旋-自旋的检测灵敏度，因此 ADEQUATE 技术利用了反向检测的策略。其中，ADEQUATE-1,1 是精准检测 C-C-H 两键的技术，与 HSQC 技术互补使用，就可以获取 C-H、C-C、C-C-H 耦合信息，非常有利于未知含碳骨架的二维结构的解析。如图 3 所示，可以从一个碳峰出发，找到两键连接的质子位点；反之，也可以从一个质子出发找到两键连接的碳位点。

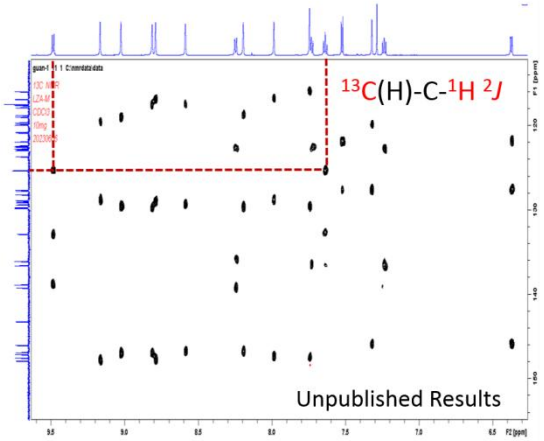


图 4、2D ^{1}H-^{13}C ADEQUATE-1,1 案例（800 兆核磁数据）。

高场液体核磁谱仪的高灵敏度和高分辨率赋予了谱仪非常强大的结构解析优势，可有效开展低浓度、低溶解度、高分子端基等微量目标物质或复杂体系的表征与捕获。还可实现微量中间产物的核磁信号捕捉，为种类繁多化学体系动态机制的研究提供切实有效的数据支持。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

参考文献：

1. 向俊锋，周秋菊等译《核磁共振波谱学—原理、应用和实验方法导论》, **2021**, *化学工业出版社*。

2. Singh, V.K., et al., Taming Secondary Benzylic Cations in Catalytic Asymmetric S_N1 Reactions, *Science,* **2023**, *382(6668)*, 325.

3. Xu, Z., et al., Chemical Upcycling of Polyethylene, Polypropylene, and Mixtures to High-Value Surfactants, *Science,* **2023**, *381(6658)*, 666.

4. Bax, A., et al., Natural Abundance C-13-C-13 Coupling Observed via Double-Quantum Coherence, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102(14)*, 4849.

使用多晶 X 射线衍射方法测试材料应力

▶ 孙 杨

(分析测试中心 X 射线衍射组 Tel：010-62658187 Email：sy0471103@iccas.ac.cn)

X 射线衍射（XRD）是一种广泛应用于材料科学领域的非破坏性测试方法，可以用来研究晶体结构、晶格常数、晶体取向和残余应力等信息。薄膜材料的应力测量是近年来的热点课题，因其应力的存在会对膜基体系产生许多有害的影响，因此，薄膜内应力的测试和分析的研究具有非常重要的意义。

使用 XRD 方法测试材料应力是基于布拉格方程的原理进行的，布拉格方程描述了入射 X 射线与晶面之间的相互作用关系，当入射的 X 射线与晶体晶面满足布拉格方程时，会发生共面干涉，产生衍射信号[1]。晶体中的应力会引起晶面间距的变化，根据胡克定律，应力与应变之间存在线性关系。当晶体受到外力作用时，晶体中的原子会发生位移，导致晶面间距发生变化。因此，通过测量晶体中晶面间距的变化，可以间接推断出晶体中的应力信息。

对于薄膜材料，传统的 X 射线应力分析方法存在严重的不足[2-3]，如膜厚很薄，衍射强度低，基体的衍射峰干扰严重；此外，沉积膜大多具有择优取向，微观应变的不均匀性所导致的方向相关的晶粒互作用不可忽略；其三，在薄膜厚度内测得的是应力的平均值，难以获得膜/基体界面处的应力的状态。

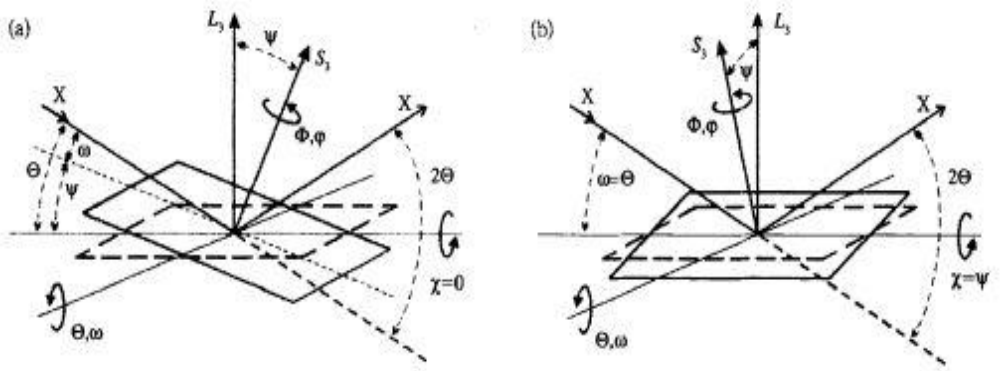


图 1[3]、传统的 X 射线衍射应力测试方法（a 为ω模式、Ψ模式）。

掠入射侧倾法（见图 2）具有透入深度浅、透入深度随Ψ角变化不大、对织构影响不敏感等优点，是一种更适用于薄膜材料应力测量的方法[4]。

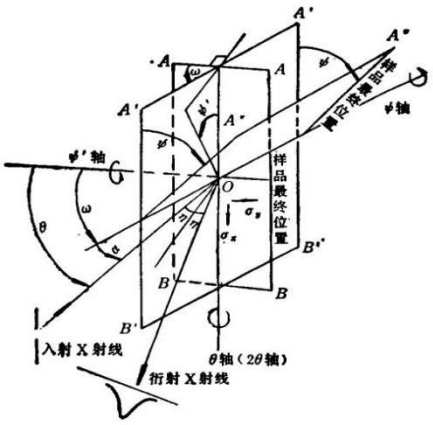


图 2[4]、掠入射侧倾法测试示意图。

钙钛矿电池是由层层结构堆积而成的，常规的玻璃基底和钙钛矿材料的晶格膨胀系数不同，高温退火时，二者都会发生晶格膨胀，使得冷却后的钙钛矿薄膜产生晶格应力。使用 X 射线掠入射侧倾法测试薄膜晶格应力，通常情况下薄膜承受拉应力，通过引入添加剂薄膜的晶格应力会从拉应力向压应力转变，添加合适比例添加剂就可以得到应力释放的钙钛矿薄膜。这项测试可以调控、优化薄膜材料的制备[5-7]，我们对宋延林研究组陶明全的多个钙钛矿薄膜样品进行了测试，相关数据（见图 3）已整理发表[8]。

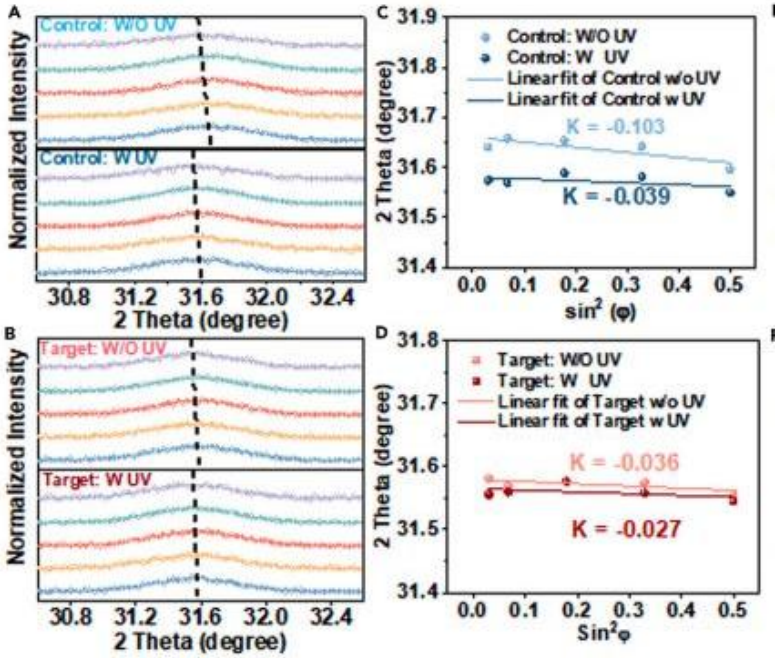


图 3、使用多晶 X 射线衍射法测试钙钛矿薄膜的残余应力数据图。

版权所有 分析测试中心

综上所述，使用 XRD 方法测试材料的应力是一种重要的材料表征方法，可以评估材料中的残余应力，根据测试结果可以推断出应力信息，特别是在薄膜材料制备领域有着广泛的应用，对薄膜材料的制备和研究具有重要意义。

参考文献：

1. U.Wlezel , et al., Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. *Appl.cryst.* **2005**, *38*, 1.

2. 徐可为等, 薄膜应力测定的 X 射线掠射法，*物理学报*，**1994**，*8*，1295。

3. 王宁，王超群，薄膜 XRD 应力分析的基本概念，基本方程式与衍射几何，*帕纳科第十一届用户 X 射线分析仪器技术交流会论文集*，**2010**，*1*，47。

4. 张铭, 何家文，薄膜 X 射线应力测试三种衍射几何比较，*兵器材料科学与工程*，**2001**, *24*, 68。

5. Liang.H.B., et al., Strain Effects on Flexible Perovskite Solar Cells. *Adv. Sci*. **2023**, *10*, 2304733

6. Min, H., et al., Relaxation of externally strained halide perovskite thin layers with neutral ligands. *Joule* . **2022**, *6*, 2175.

7. Zhu, C., et al., Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics. *Nat. Commun*. **2019**, *10*, 815.

8. Mingquan Tao, et al., Molecule-triggered strain regulation and interfacial passivation for efficient inverted perovskite solar cells. *Joule*. **2024**, *8*, 1.

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

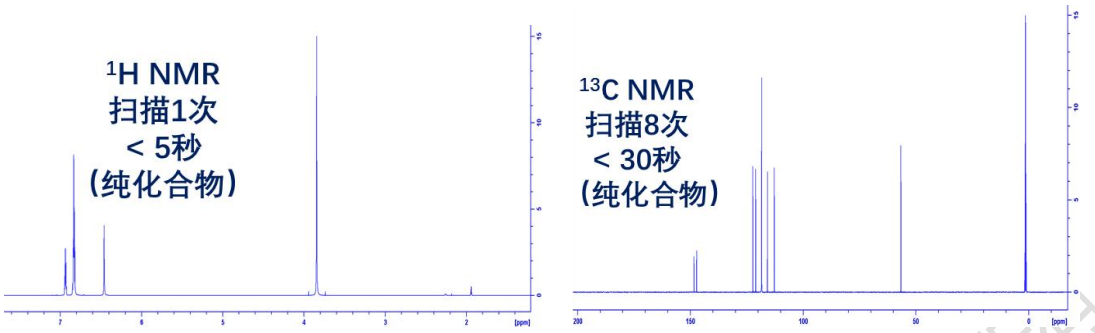
核磁共振原位反应监测及中间体捕获

▶李骞 向俊锋

(分析测试中心核磁组 Tel: 010-62627946 Email: jfxiang@iccas.ac.cn)

化学所装备的配置有宽带正向超低温探头的 700 兆液体核共振磁谱仪具有卓越的灵敏度及分辨率，可实现亚微克级及氢谱及亚毫克级碳谱的核磁表征，在原位反应机理研究及中间体捕获方面具有应用潜力。700 兆灵敏度高可快速表征目

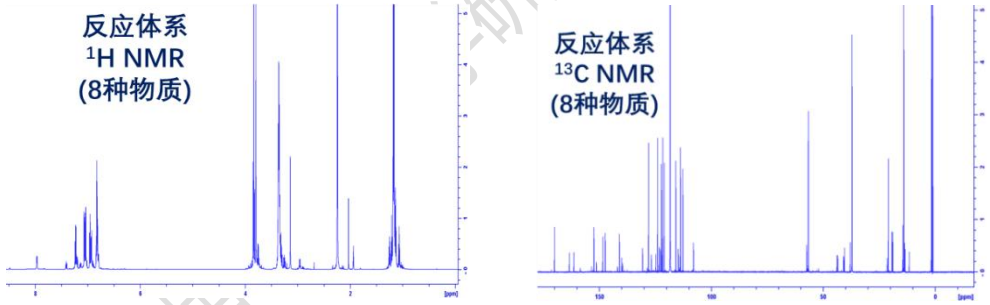
标物（如图 1），某些样品几秒钟时间即可获得相应谱图，因此可利用该谱仪开展化学反应实时核磁监测。



（a） （b）

图 1、某纯化合物一维 ^{1}H-NMR（a）及 ^{13}C-NMR（b）谱图。

化学反应体系核磁表征中，谱图监测与解析面临挑战；例如一个最简单的 2 元反应体系，涉及 2 种反应物、1 种生成物、假设还存在 1 种反应中间体、1 种催化剂及溶剂等(如图 2 所示含有数种主要物质的反应体系),一维谱图重叠严重（如图 2），很难有效辨识，因此需要系列高级核磁技术进行表征。



（a） （b）

图 2、含有 8 种物质的反应体系一维 ^{1}H-NMR（a）及 ^{13}C-NMR（b）谱图。

传统核磁实验技术在某些样本检测时并不能充分发挥 700 兆谱仪高灵敏度的优势，因此需要针对高场高灵敏仪器特点，进行技术改进。^{1}H-^{1}H COSY、NOESY 以及 ^{1}H-^{13}C HSQC、HMBC 等二维高级核磁技术为精确表征化学反应及中间体提供了系列有效手段。但是，一张二维核磁谱图通常由 128 张一维核磁谱图组成，而传统方法利用相循环方式采集数据，每张一维谱图均至少需要进行 8 次扫描，一张二维谱图至少需要采样 1024 次，对应的典型采样时间为 51 分钟，^{1}H-^{1}H COSY、NOESY 以及 ^{1}H-^{13}C HSQC、HMBC 四张二维谱图需要约 200 分钟。上述采样时

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

间对于反应监测而言时间太久，且在此期间反应继续发生，会导致谱图质量严重下降。Tim Saarinen[1]报道了一种利用 Z 轴梯度进行相干选择的方法，无需相循环，对于信噪比较高的体系，每张一维谱图扫描 1 次即可，我们引入利用该方式可将每张二维谱图时间降低到 6 分半左右；在此基础上，近年来报道的非一致性采样技术[2]，可对二维谱图组成进行编码优化，进行 50%或 25%采样，二维 128 张谱图可减少到 32 张，将上述技术应用在 700 兆核磁谱仪，对于信噪比较高的体系，仅需不到 2 分钟即可完成一张二维谱图的扫描，极大提高了反应体系采样效率。一维氢谱、碳谱及 4 张二维相关谱仅需 10 分钟即可完成采集，该采样速度能够在一定程度上实现对于反应的实时动态核磁监测及反应中间体捕捉。

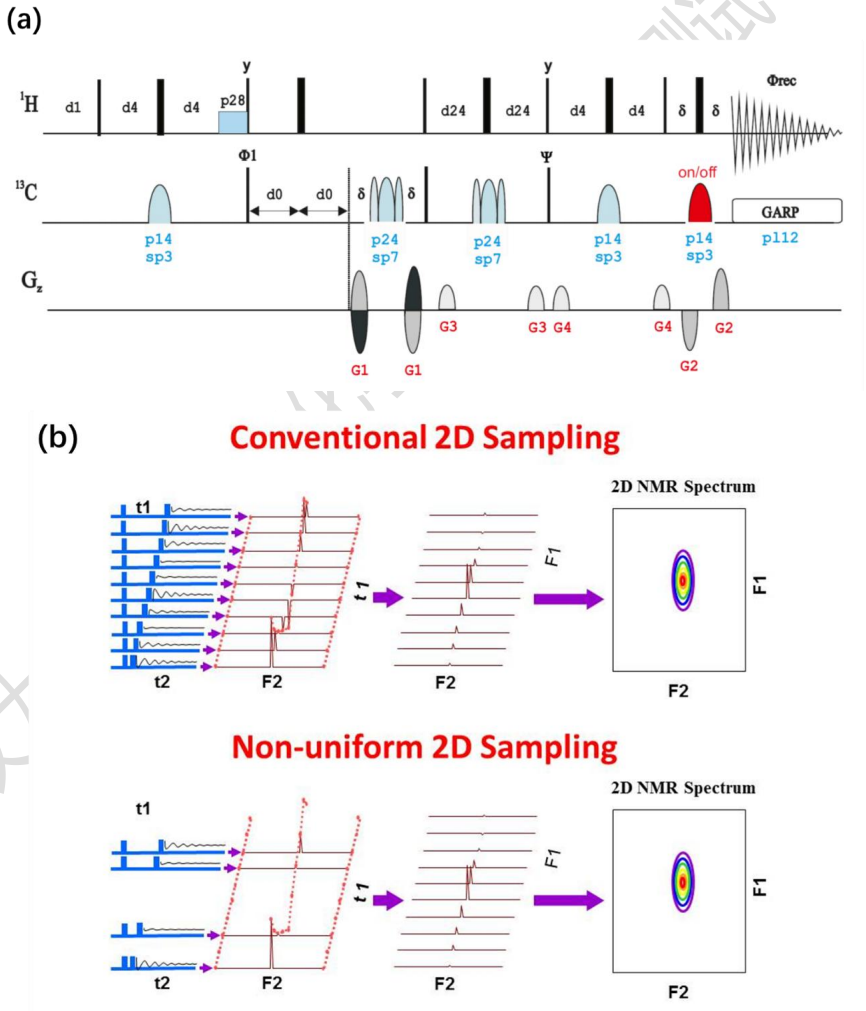


图 3、(a)采用 Z-梯度相干选择技术的异核单量子相关谱（Heteronuclear Single Quantum Correlation Spectroscopy）脉冲序列[1]; (b)二维核磁中的非一致性采样（non-uniform sampling）技术[2]。

核磁组将上述系列技术应用到 700 兆核磁谱仪，深度支撑所内课题组反应机理研究，如开展绿色化学反应机理研究及高活性反应中间体捕捉。所内课题组发现一种酚类化合物高效酯化新方案（如图 4），需要对其反应机理进行深入研究。研究人员发现反应中间体结构不稳定，无法分离纯化；曾尝试多种方法，未能有效捕捉该反应的活性中间体结构。核磁组利用上述系列核磁技术，尝试对该体系开展原位反应监测及中间体捕获。

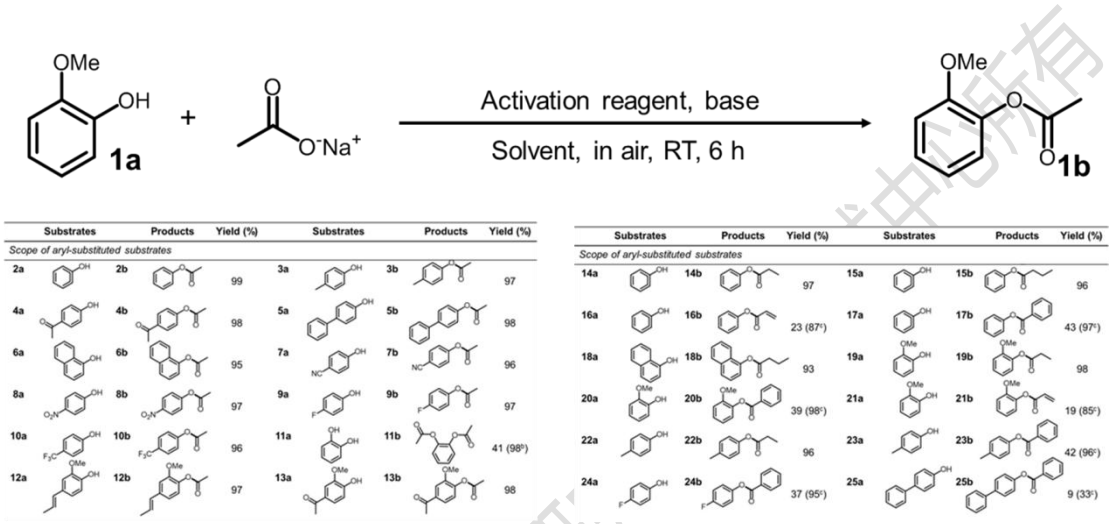


图 4、所内课题组发现的苯酚类化合物高效酯化新方方案[3]。

核磁组与课题组研究人员首先表征了两种反应原料，以及活化试剂（如图 5）。

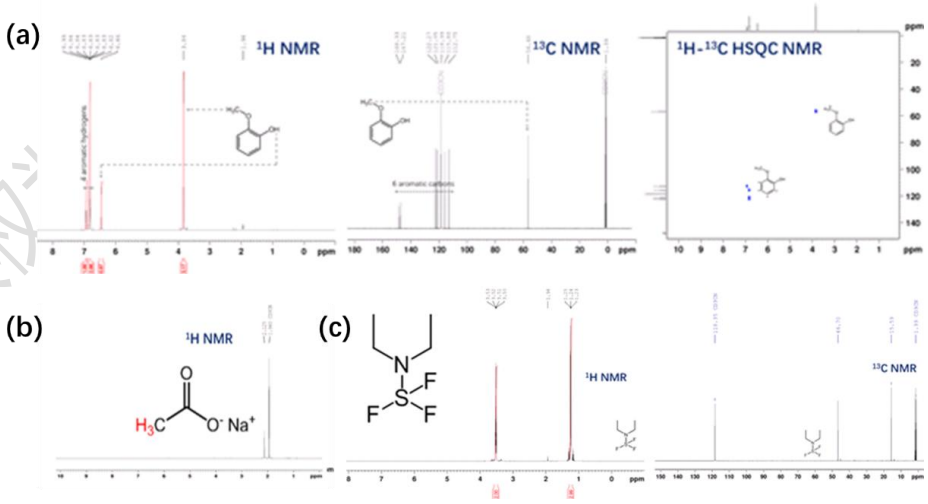


图 5、(a) 反应原料邻甲氧基苯酚，(b) 反应原料乙酸钠，(c)活化试剂 DAST 的 NMR 谱图。

进一步，利用原位核磁技术及系列一维、二维核磁谱图，对反应中间体开展

精确核磁表征（图 6、7、8）。

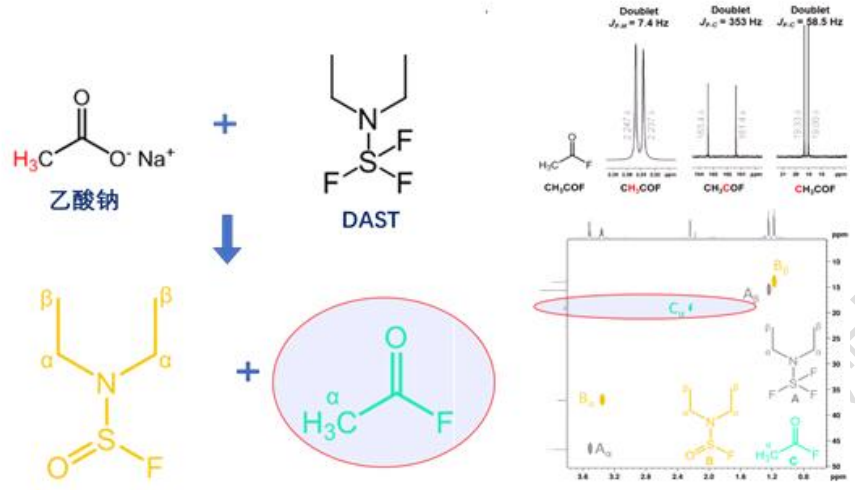


图 6、活化试剂活化乙酸钠形成中间体乙酰氟[3]。

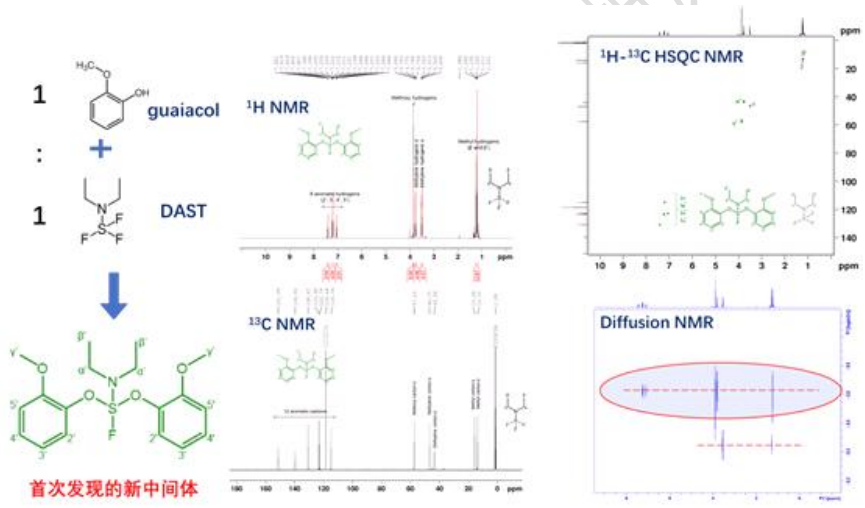


图 7、DAST 活化邻甲氧基苯酚形成重要中间体[3]。

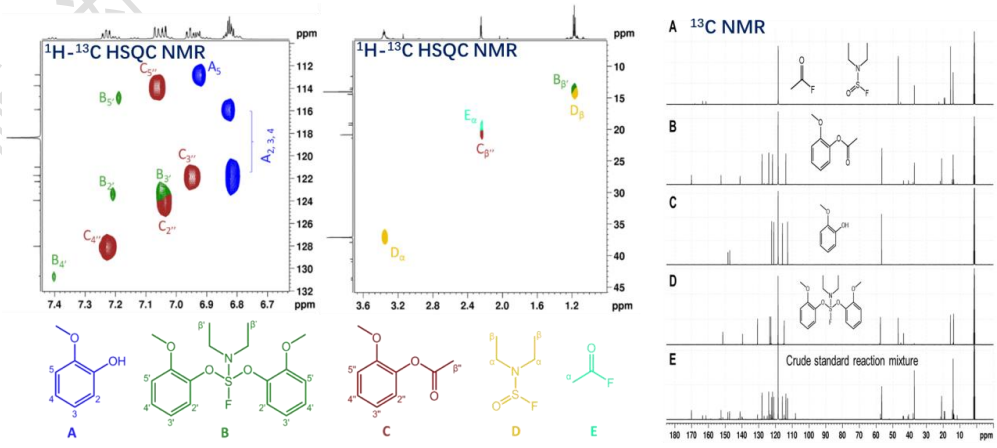


图 8、利用原位核磁，开展复杂反应体系多组份精确辨识与中间体捕捉[3]。

在反应终点时，对于反应体系终产物实现了精确表征（图 9）。

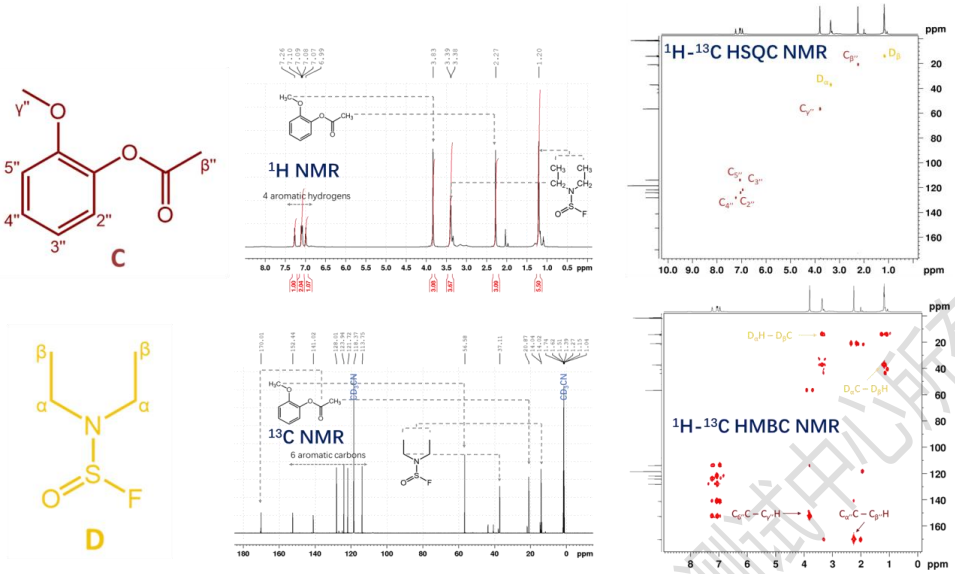


图 9、反应体系最终产物系列 NMR 表征[3]。

根据系列核磁表征结果，课题组研究人员绘制了反应机理路线图（图 10）。

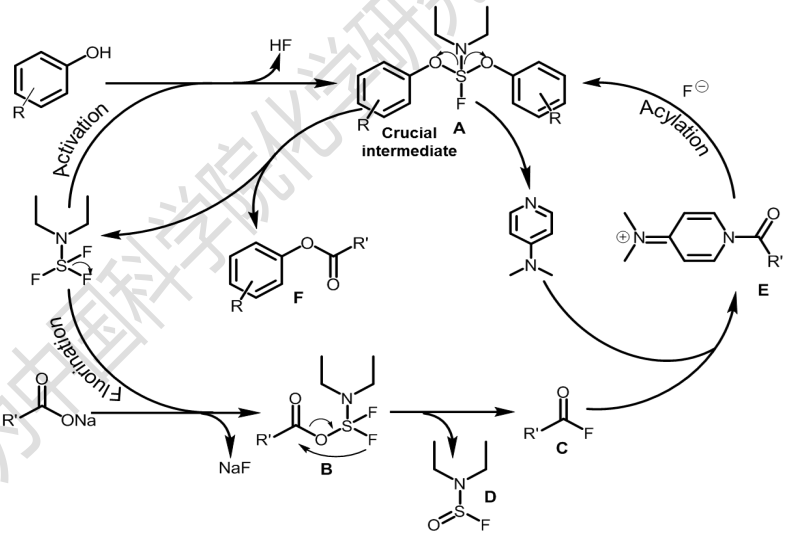


图10、反应路线总览[3]。

核磁组利用原位核磁方法及多种谱图技术，系统、深入地支撑了化学所反应机理及反应中间体捕获相关研究[3]。为深入、系统的理解相关化学反应本质提供了一个新的有效手段。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

参考文献：

1. Lewis K. E., et al., Pure absorption gradient enhanced heteronuclear single quantum correlation spectroscopy with improved sensitivity. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114(26)*, 10663.

2. Göran C., et al., Rapid NMR Relaxation Measurements Using Optimal Nonuniform Sampling of Multidimensional Accordion Data Analyzed by a Sparse Reconstruction Method. *J. Phys. Chem. A.*, **2019,***123(27),*5718.

3. Zhang, Z., et al., Acylation of phenols to phenolic esters with organic salts. *Green Chem.*, **2022**, *24*, 9763.

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

测试技术及技巧

固体核磁中旋转边带及谱编辑技术介绍

▶ 武宁宁[1] 王秀梅[2] 向俊锋[1]

（1.分析测试中心核磁组　Email: ningning@iccas.ac.cn; 2.布鲁克(北京)科技有限公司）

第一部分 固体核磁旋转边带概念介绍

固体核磁中氢谱、碳谱、铝谱、锂谱、磷谱等谱图在样品峰左右两边经常会出现对称的谱峰，该谱峰是什么原因引起的，需不需要分析？本文将做详细解释。固体核磁测试技术通常需要借助高速魔角旋转技术（**Magic Angle Spinning，MAS**）用于平均化学位移各向异性。

魔角定义：固体核磁共振技术中化学位移各向异性相互作用 $\boldsymbol{H}_{CS}$、偶极-偶极耦合相互作用 $\boldsymbol{H}_{D}$、一阶四极耦合的相互作用 $\boldsymbol{H}_{Q}$ 均有一定的取向依赖性，即与 $P_2(\cos\theta)=(1/2)(3\cos^2\theta-1)$ 有关。当 θ 满足 $(3\cos^2\theta-1)=0$ 条件时，上述几种相互作用就有可能被平均掉。此时 $\theta = 54.74°$，该角度即称之为魔角。

魔角旋转技术指通过气流吹动样品，使其围绕与外磁场方向 Z 轴为魔角方向轴进行周期性的快速转动，从而达到窄化化学位移各向异性、一阶四极非均匀增宽和偶极-偶极增宽的线宽，最终得到高分辨的固体核磁共振谱图。其中谱仪能承受的最高转速要受探头（probe）及转子（rotor）直径的限制。探头中线圈内径越小，转子直径也越小，可实现转速也越高，消除化学位移各向异性的能力越强。图 1 显示了不同转速对样品图谱的影响。对于半峰宽很大的样品，需要在更高转速条件下，才能将样品峰和旋转边带完全分开，如氟谱、锂谱。

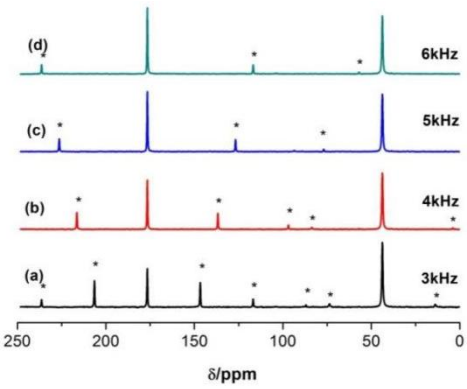


图 1、不同转速下甘氨酸的固体 ^{13}C CP/MAS 谱，其中*表示旋转边带。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

在固体核磁谱图中，旋转边带（spinning side-bands，ssb）对称地出现在样品谱峰左右两边，旋转边带与样品谱峰的间距等于测试时样品的旋转速率（spin rate），（我们定性分析谱图时，只需分析样品谱峰的位置，旋转边带不用分析；而做定量分析时，旋转边带的峰面积也需要做上相应加和才更准确）。旋转边带的位置仅与转速相关，与样品本身无关；而旋转边带的强弱与样品和转速都有关。如下图所示，我们做测试时经常需要调整不同转速，来区分哪个峰是样品峰和旋转边带，即不同转速下谱峰位置不变的为样品峰，而随转速不同发生位移的谱峰对应的为旋转边带，转速越高，旋转边带离主峰位置越远）。

第二部分 固体核磁谱编辑技术介绍

谱编辑技术是在 CP/MAS 技术基础上发展而来的。以 ^{13}C 固体核磁谱的测试技术为例，先对交叉极化（Cross Polarization，CP）和高功率去耦（High Power Decoupling，HPDEC）两种脉冲序列进行简单的举例介绍：

CP 技术

在固体核自旋体系中，为了满足异核自旋体系中自旋反转的能量交换需求，引入了射频场 $\boldsymbol{B}_1$ 来实现能级匹配（即功率匹配），即当满足 Hartmann-Hahn：$\omega_{1,^1H} = \omega_{1,^{13}C}$ 匹配条件时，交叉极化效率最高。但当将高速魔角旋转与交叉极化技术相结合时，Hartmann-Hahn 匹配需要调整为： $\omega_{1,^1H} = \omega_{1,^{13}C} + n\omega_{rot}$；除了功率匹配之外，自旋锁定时间的匹配（即时间匹配：接触时间）也是不忽视的，其中接触时间与 ^1H 和 ^{13}C 的磁化矢量弛豫散相的时间有关（一般为几个 ms），需优化才能找到最佳匹配时间（注：Bruker 中对应为 contact time ，P15）。

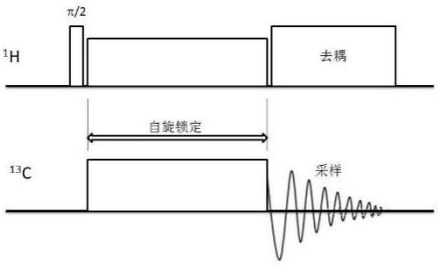


图 2、CP 脉冲序列示意图。

对于一般样品，当 contact time 设置几毫秒时，可以收集到材料所有碳信号；而 contact time 设置 50~200 微秒时，可以得到材料中与氢直接键合的碳信号。如

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

下图所示，当 contact time=3 毫秒时，可以得到薄膜材料的所有碳信号；而当 contact time=100 微秒时，提取出了 2 号碳的信号，文中，我们通过调整 contact time，对材料的结构指认提供了直接数据支撑。常规的 CP/MAS 谱适用于**定性分析**。

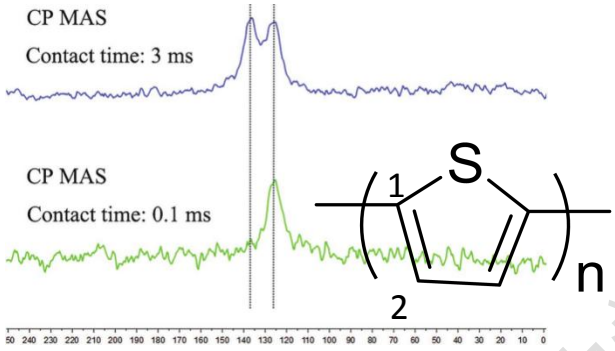


图 3、在不同实验条件下薄膜样品的固体 ^{13}C CP/MAS 谱[1]。

HPDEC 技术

相比交叉极化的脉冲序列，高功率去耦技术的脉冲序列要简单很多，即在对碳核进行激发采样的同时，对氢核进行去耦，该方法可用于**定量分析**，但要注意的是 recycle delay 值的选择，保证每次激发之间样品要能够完全弛豫。

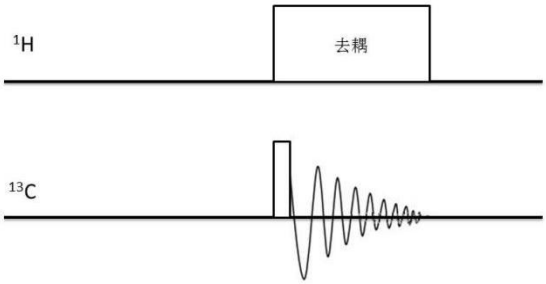


图 4、HPDEC 脉冲序列示意图。

由于 ^{13}C 的自然丰度（^{1}H：99.98%，^{13}C：1.07%）小、旋磁比低，检测灵敏度相对较弱；而且 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫时间（T_1）也较长，T_1 直接导致采样的等待时间（D_1，一般需≥$5T_1$）需要很长，所以高功率去耦技术需要很长的等待时间才能等待 ^{13}C 弛豫完全，进行接下来的累加采样，信号累加效率不高。相比下，交叉极化技术大大提高了 ^{13}C 核的信号强度，缩短了采样等待时间。图 5 为以上两种技术的应用实例：

版权为中[illegible]分析测试中心所有

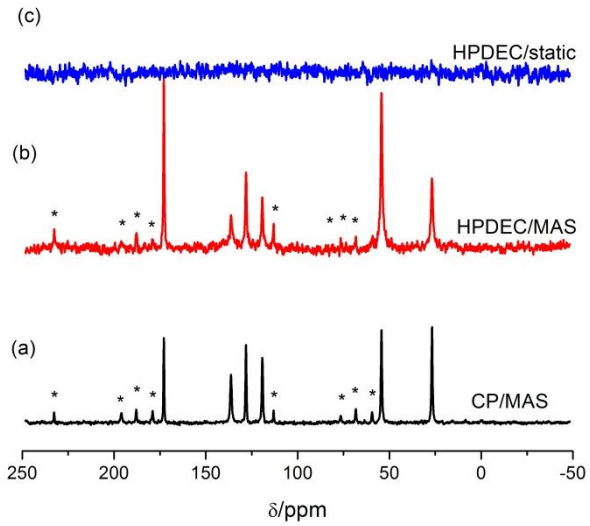


图 5、L-组氨酸盐酸盐固体 ^{13}C NMR 谱，旋转速率 6kHz。（a）CP/MAS 技术；（b）HPDEC/MAS 技术；（c）HPDEC/静态技术，其中*表示旋转边带。

对于 CP/MAS 定性谱和 HPDEC 定量谱的选择，要根据实验情况而定。固体二氧化硅的 CP/MAS 谱中，周边 H 或 OH 的多少将决定该谱峰的强度，稍不注意就会被误导，得到官能团的错误定量分析结果。硅谱与碳谱数据采集技术类似，实例见图 6。

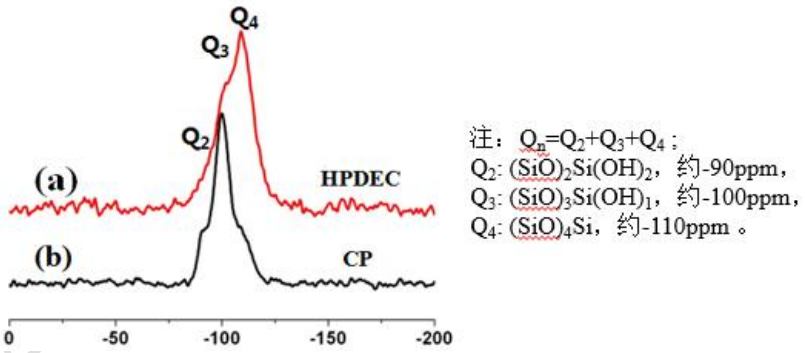


图 6、固体二氧化硅 ^{29}Si NMR 谱。

谱编辑技术

在交叉极化技术的基础上，通过对其脉冲序列的进一步编辑，可得到 CPTOSS（Cross Polarization Total Suppression of Spinning-Sidebands，交叉极化边带全抑制）、CPNQS（Cross Polarization Non Quarternary Suppression，交叉极化非季碳全抑制）、CPPI（Cross Polarization/Polarization Inversion，极化/极化反转）。

CPTOSS 技术：

版权所有 分析测试中心

交叉极化边带全抑制技术顾名思义可将 ^{13}C 谱中的旋转边带峰全部抑制，避免了旋转边带与样品峰重叠带来的信号干扰。但此技术仅对各向异性相互作用大小适中的核抑制效果较好。对于可通过调节转速避开旋转边带与样品峰重叠的样品，可直接选择 CP/MAS。

CPNQS 技术：

交叉极化非季碳全抑制技术与其名略有差别：谱图是抑制了 CH 和 CH_2 信号，保留 C 和 CH_3 信号。这基于不同基团的散相速度：CH_2＞CH>>CH_3，$C_{quarternary}$，来选择 ^1H 去耦关闭时间实现的。

CPPI 技术：

极化/极化反转交技术根据交叉极化的极化转移速度不同，通过合适的相位反转时间可得到谱图： CH 未出信号；CH_2 为负信号；CH_3，$C_{quarternary}$ 为正信号。来选择 ^1H 的极化反转时间实现的。图 7 为上述交叉极化基础上编辑谱的应用实例。

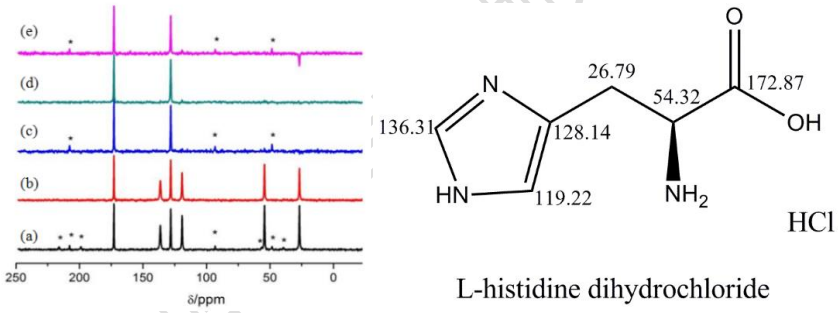


图 7、L-组氨酸盐酸盐固体 ^{13}C NMR 谱及其结构示意图。(a)CP/MAS 技术；(b)CPTOSS/MAS 技术；（c）CPNQS/MAS 技术；（d）CPTOSS-NQS/MAS 技术；（c）CPPI/MAS 技术其中转速均为 8kHz，*表示旋转边带。

参考文献:

1. Zhang, J.J, et al, Highly conducting polythiophene thin films with less ordered microstructure displaying excellent thermoelectric performance, *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, *39*, 1800283.

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

版权为中国科学技术大学分析测试中心所有

数据处理技巧

显微图像特征识别分析方法

▶岳纪玲 关波

（分析测试中心电镜组 Tel: 010-62588935 Email:yuejiling@iccas.ac.cn）

1.背景介绍

物质的微观结构决定其宏观物理、化学、力学及其它特定的宏观性能。随着电子显微镜（Electron Microscope）、原子力显微镜（Atomatic Force Microscope ）、计算机断层扫描（Computed Tomography）等技术的发展，已实现对物质的微观结构从微米到原子多尺度进行成像。其中，针对图像中的特定目标进行识别分析，从而提取有价值的特征和信息非常重要。显微图像识别的方法有传统的代数法、二值化法、二维图像 Fourier 变换法、灰度法等[1]。近年来，随着计算机技术的发展，显微图像分析与人工智能结合，可以实现海量微观结构图像的智能分析、高通量实时处理等[2-3]，具有快速、准确、实时等特点。本文从图像处理、目标特征识别提取、分析等方面，阐述了显微图像识别分析技术在微观结构及性能研究中的应用。

2. 技术流程及原理

显微图像识别分析方法通常包括图像处理、图像分析、结果输出，技术流程如图 1 所示。



图 1、显微图像识别分析方法流程。

图像处理包括图像去噪、清晰度增强及尺寸调整等。常用的图像去噪方法有反滤波（Inverse filtering）、维纳滤波（Wiener Filtering）、卡尔曼滤波（Kalman Filter）等。Kushwaha H S 等[4]将平均滤波、中值滤波和维纳滤波三种不同类型的

版权所有 中国科学院化学研究所分析测试中心

滤波用于去除纳米颗粒透射电子显微镜图像的噪声，其结果表明应用维纳滤波的图像对于计算纳米颗粒材料中的平均粒度更加准确。图像增强的目的是增强对比度，突出图像中要提取的特征信息。为了提高图像中“目标物”的可见性，Mirzaei 等[5] 开发了一种非线性滤波算法对透射电镜图像进行预处理，该技术通过中值滤波结合高通傅立叶滤波，克服了峰值强度衰减和边缘锐化，有效的增加了图像的表观清晰度。

图像分析主要包含目标识别和特征提取。目标识别是感兴趣的特征进行识别标记。Mirzaei 等[5]使用改进的圆形 Hough 变换自动计算测定透射电子显微镜图像中纳米颗粒直径，其对变换空间、边缘方向信息和内画操作的累积矩阵进行修改，从而提高了检测圆形和半圆形颗粒的识别精度，其结果表明，该方法的优点在于能够准确分析数量极多的纳米颗粒，使其适合处理大量的透射电子显微镜图像，如图 2 所示。特征提取和选择是得到一个反映微观结构图像数据集本质结构、识别率更高的特征子空间。微观结构图像特征主要有图像的纹理特征、形状特征和空间关系特征等，通常用的最多的为形状特征。形状特征的描述方法有边界特征法（其经典方法为 Hough 变换）、傅立叶形状描述符法 （Fourier shape deors）、几何参数法、形状不变矩法、有限元法（Finite element method）等。

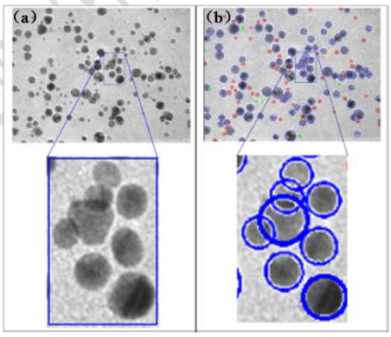


图 2、(a) 纳米颗粒原始图像。 (b) Hough 变换后检测到的圆的叠加图像。

3. 应用实例

3.1 传统显微图像识别分析方法

传统的显微图像识别分析方法主要依赖于人工经验性的分析及信息提取，一般使用软件例如 Imag J、Nano Measurer 等，可以提取显微图像中长度、直径和孔径等大小及分布分析。例如，我们使用 Imag J 软件，分析了亚微米直径的聚苯乙

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

烯微球的扫描电镜图像，分析过程如图 3 所示，首先对扫描电镜图像进行标尺校正、过滤去噪音处理，然后用二值化方法分割图像，通过灰度差异特定识别聚苯乙烯微球，需要根据识别情况，手动调整灰度范围以及对粘连颗粒进行手动分割，之后对识别的微球进行分析，可以得到每一个微球的直径、(投影)面积、体积等参数，进行统计分析得到比如粒径的统计分布情况。

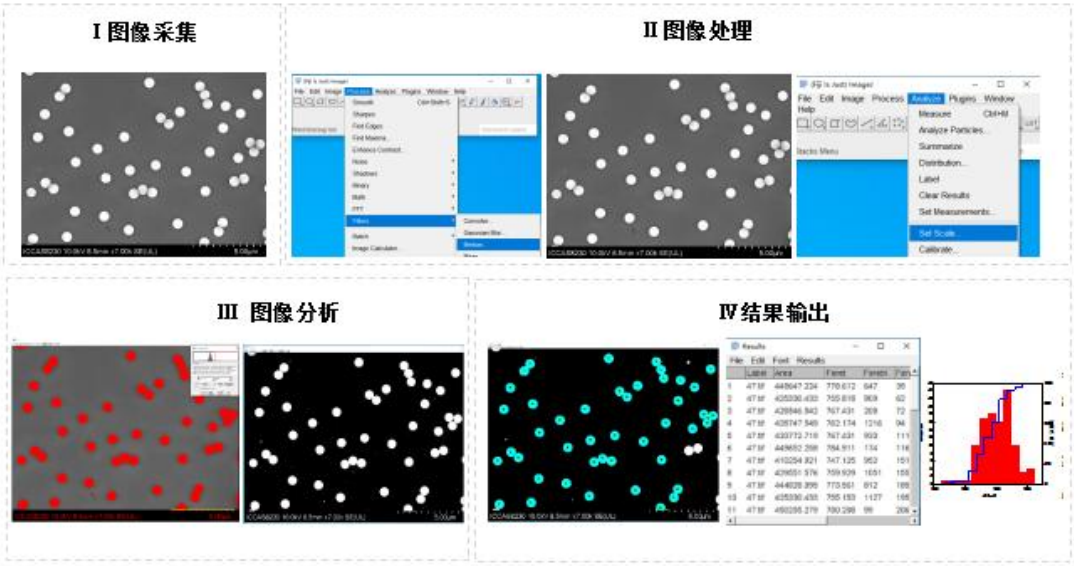


图 3、应用 Image J 软件识别分析聚苯乙烯微球的颗粒粒径及分布。

3.2 机器学习方法在显微图像识别分析中的应用

传统的显微图像识别方法依赖于人工经验性分析，耗时耗力，尤其是三维、高通量成像需求及技术的发展，需要处理大量的图像，而且人工分析存在遗漏信息的问题。近年来，随着计算机计算能力及人工智能理论和技术的发展，以深度学习（Deep Learning, DL）为典型代表的机器学习方法取得了许多重要的突破，在图像处理领域，卷积神经网络（Convolution Neural Network ,CNN）、循环神经网络（Recurrent Neural Network , RNN）、生成对抗网络（Generative Adversarial Nets ,GANs）等深度学习模型在图像分类、目标检测、图像分割、目标跟踪和超分辨率重构等多方面都获得了应用结果[6]。深度学习方法通过学习程序从数据中学习得到识别特征[7]，能够处理大量参数，并且在复杂情况下具有高速度、高准确性、稳定性好等特点，已用于材料、生物等多领域的三维微观结构、性质等的研究[8,9]。

Chang[10]等提出了一种人工与自动化结合的智能化工作流程，提升了数据采集及处理效率，并且弥补了缺失信息，实现了对小鼠神经突触结构的亚纳米级的三维重构。如图 4(a)所示，整个流程分为四步：（1）定位序列切片的感兴趣区域，首先，在透射电镜下采集序列样品的图像时，在人工定位前两张切片感兴趣区域（ROIs, Regions of Interes）的基础上，通过程序对所有切片的 ROI 进行自动粗略定位，再进行人工精确定位，相比传统方法，提升了数据采集效率。（2）对得到的系列切片图像进行自动粗对中和细对中，有效提升了精度。（3）自动估计并产生制样和数据采集过程中缺失的信息。（4）自动进行结构重构后，在自动方法粗分割的基础上，手动进行细分割，得到了突触的微观三维结构，如图 4(b)所示，体积为 1.3 × 1.425 × 0.978 μm^3 的神经突触的重构结果，以及通过分割展示的突触前膜、囊泡等结构。

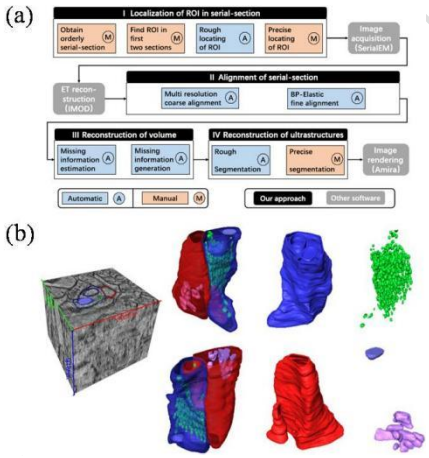


图 4、(a) 完整突触亚纳米级三维重建智能工作流程。(b) 突触三维重构结果。

Maksov 等[11]开发了用于动态扫描透射电子显微镜（Scanning Transmission Electron Microscopy,STEM）图像分析的深度学习框架，该框架经过训练可在几秒内从原始的 STEM 数据中识别提取数千个晶格缺陷，并将其进行分类，应用于二硫化钨样品的缺陷和像转变分析，实现了在电子束照射下，实时对钼掺杂和硫空位进行原子级分析，为深入理解点缺陷的动力学和反应机制提供最直接的数据。

Liang 等[12]使用机器学习方法，基于扫描电镜图像的形貌识别，实现了预测不同高分子的相容性，如图 5 所示，研究人员以高分子相容性为具体研究目标，基于混合高分子材料的扫描电镜形貌像，构建了机器学习模型训练与测试数据集，

通过使用迁移学习方法及图片的平移、旋转、翻折、裁剪等操作，最终模型在测试集的应用达到了 94%的准确率，且与该领域专家进行人工识别对照组的准确率接近。

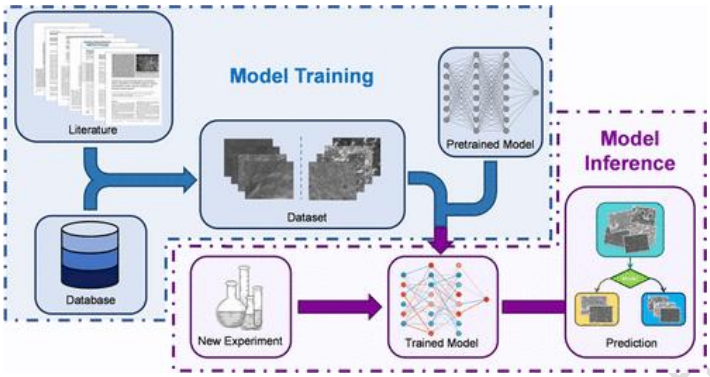


图 5、一种连接材料宏观特性与显微图像的机器学习框架。

4.结论与展望

本文主要讨论了显微图像分析的技术原理、实验方法及相关应用实例。识别提取显微图像中的特定特征，并对特征进行归类，探寻结构特征和性能之间的关系，对于理解物质结构与性能之间的构效关系、构建高性能物质体系具有重要意义。随着显微成像技术及人工智能的快速发展，智能化的显微图像识别分析技术将为材料、物理、化学、生物医学等多领域的研究提供重要推动力。

参考文献：

1. 朱从峰，王泊雄等，图像微观特征识别方法，*清华大学学报，* **2003**，*43(8)*，1038。

2. 谢启伟，陈曦等，基于深度学习的脑微观结构重建，*系统工程理论与实践，* **2018**，*38(2)*，482。

3. Chen, L.Y., et al., Review of Image Classification Algorithms Based on Convolutional Neural Networks, *Remote Sens.,* **2021**, *13*, 4712.

4. Himmat S. Kushwaha, et al., De-noising filters for TEM (Transmission Electron Microscopy) image of nanomaterials, *IEEE computer society*, **2012**, 276.

5. Mohsen Mirzaei, Hossein Khodabakhshi Rafsanjani, An automatic algorithm for determination of the nanoparticles from TEM images using circular hough transform, *Micron*, **2017**, *96* , 86.

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

6. Xing, F.Y., et al., Deep learning in microscopy image analysis: a survey, *IEEE Trans. Neural Netw. Learn. Syst*., **2018***, 19(10)*, 4550.

7. Yann LeCun, et al.. Deep Learning, *Nature*, **2015**, *521* ,436.

8. C. Vinegoni, et al., Fluorescence microscopy tensor imaging representations for large-scale dataset analysis, *Sci. Rep.***2020**, *10 (1)*, 5632.

9. Brian L DeCost, et al., A Holm High Throughput Quantitative Metallography for Complex Microstructures Using Deep Learning: A Case Study in Ultrahigh Carbon Steel, *Microscopy and Microanalysis*, **2019**, *25(1)*, 21.

10. Chang, S., et al., An intelligent workflow for sub-nanoscale 3D reconstruction of intact synapses from serial section electron tomography, *BMC Biology*, **2023**, *21*, 198.

11. Maksov, A., et al., Deep learning analysis of defect and phase evolution during electron beam-induced transformations in WS2. *npj Comput. Mater.*, **2019**, *5*, 1.

12. Liang, Z.L., et al., Automatically Predicting Material Properties with Microscopic Images: Polymer Miscibility as an Example, *J. Chem. Inf. Model.* **2023**, *63 (19)*, 5971.

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

仪器及功能介绍

600 兆动态核极化固体核磁谱仪介绍及应用

▶ 李亚培 向俊锋

(怀柔研究中心核磁共振系统 Email:liyapei@iccas.ac.cn)

核磁共振技术独具优势，于固体材料研究而言，核磁是难得的可同步呈现无定型、短程有序及长程有序结构的有效技术。但是固体核磁测试往往需要样品量大或测试时间长，这是由于其固有的低灵敏度问题造成的。增强 NMR 原子核的检测灵敏度有以下手段：使用超低温探头来降低电子噪音、增加场强、降低样品测试温度、使用超极化技术来增强核极化强度。动态核极化（Dynamic Nuclear Polarization，以下简称 DNP）是超极化技术之一。

DNP 技术是通过电子与核之间的相互作用来增强核的极化，其借助未成对电子所具有的高极化率特性，在热平衡状态下，通过微波辐射手段将未成对电子自旋态极化转移到核自旋态，由于电子的旋磁比原子核的大得多，因此这种极化转移可以极大提高检测原子核的灵敏度，有效地解决固体核磁技术固有的低灵敏度问题。在 600MHz、100K 温度条件下，利用 DNP 技术的理论增强因子约 660 倍（图 1）。DNP 极化转移机理可细分为以下四种：Overhauser 效应(Overhauser Effect，OE)、固态效应(Solid Effect，SE)、热混合效应(Thermal Mixing，TM)以及交叉效应(Cross Effect，CE)。

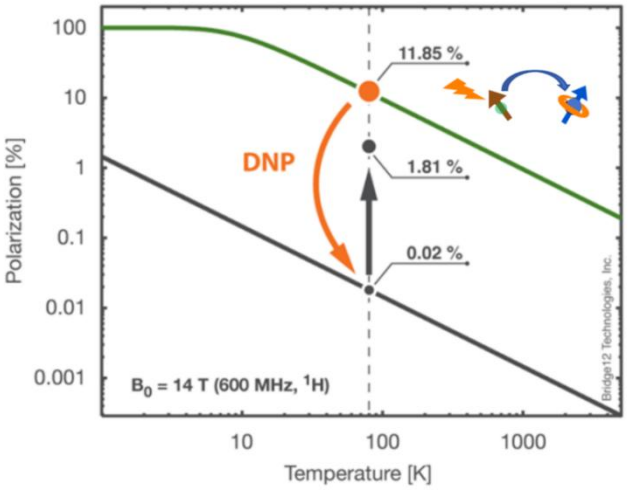


图 1、理论温度与极化关系图。

(https://www.bridge12.com/learn/dnp-spectroscopy/)

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

中国科学院化学研究所购置的 600 MHz (14.4 T) / 395 GHz (7.2T) DNP 核磁共振波谱仪位于属于怀柔研究中心的北京分子科学交叉研究平台，现已进入试运行状态（图 2）。该谱仪是目前国内唯一一台 600 兆 DNP 谱仪，也是目前国内最高场强的 DNP 谱仪。它配备有宽频谱 3.2 mm、1.3 mm MAS 固体探头和 0.7 mm VFMAS 固体探头, 可实现固体核磁信号的高灵敏度检测（表 1），涵盖了从 100 K 到室温的样品条件，DNP 标样的信号增强高达 160 倍(3.2 mm) / 210 倍(1.3 mm)以上，为研究复杂样品中的分子结构、结构分布和分子相互作用提供了充分的技术保障。



图 2、化学所怀柔研究中心的 Bruker Avance Neo 600 MHz (14.4 T) / 395 GHz (7.2T) 动态核极化核磁共振波谱仪。

表 1、600 兆 DNP 固体核磁谱仪的实测灵敏度

核素	探头	灵敏度
^{13}C	3.2 mmMAS 固体探头	280：1
^{15}N	3.2 mmMAS 固体探头	56：1

如图 3 所示为 600 兆 DNP 固体核磁谱仪表征脯氨酸 ^{13}C NMR 的结果对比，黑线数据为微波关闭状态的测试结果（即传统核磁测试结果），红线为微波开启状态测试结果（即 DNP 增强后的测试结果），可以看到应用 DNP 技术后，信号强度有了显著增强，可以极大提高测试效率，节约时间成本。

版权为中国科学院化学研究所所有

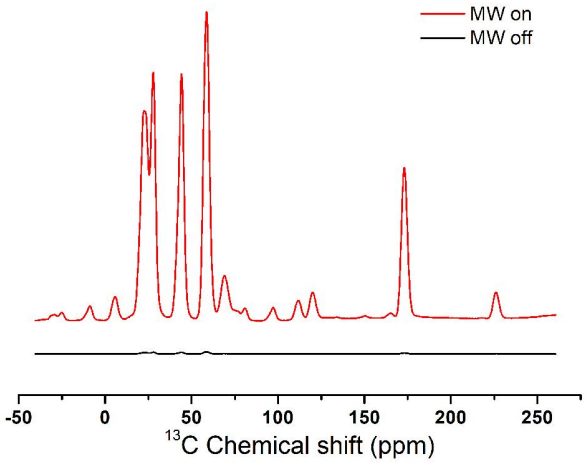


图 3、600 兆 DNP 固体核磁谱仪表征脯氨酸 ^{13}C NMR 结果。

DNP 在诸多领域发挥着重要作用。有机小分子由于弛豫时间长，传统固体核磁测试一般需要时间较久。DNP 技术可以极大地提高测试灵敏度，利用 DNP 技术可以将丙氨酸 ^{13}C NMR、三苯基膦 ^{31}P NMR 测试灵敏度分别增强 128 倍、160 倍（图 4a-b），可以在 16 小时内得到磺胺噻唑的 ^{13}C-^{13}C DQ-SQ 同核相关二维谱图（图 4c）。

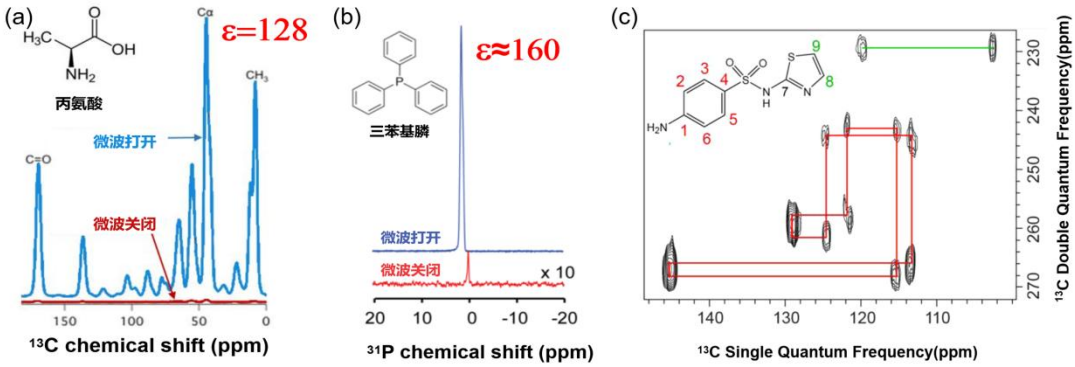


图 4、（a）丙氨酸 13C NMR。（b）三苯基膦 31P NMR。（c）磺胺噻唑的 13C-13C DQ-SQ 同核相关二维谱图。

DNP 技术可以用于研究高分子的链结构和动力学。例如在研究结晶性高分子时，DNP 固体核磁可以提供高分辨率的谱图，帮助确定晶区和非晶区中高分子链的构象。由于其能够增强信号，对于一些复杂的高分子共混体系，可以更清晰地分辨出不同组分的化学环境，例如聚合物的端基信息、聚合物的原子级

结构（图 5），这些精细结构信息在传统的固体核磁上极难测到。

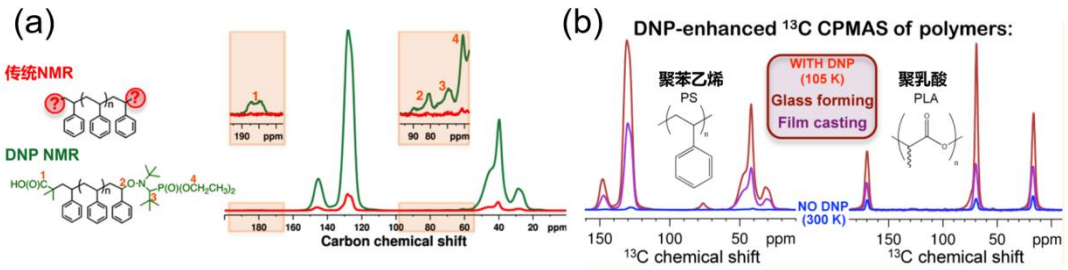


图 5、（a）聚氧乙烯聚合物 ^{13}C NMR。（b）聚苯乙烯和聚乳酸 ^{13}C NMR。

DNP 技术可以针对传统核磁检测困难的样品进行测试。例如介孔氧化铝材料，不同铝物种之间的空间信息很难检测；功能化二氧化硅基材料修饰基团比例极低；多组分纳米颗粒组分复杂，难以进行详细的空间结构分辨；还有自然丰度中仅为 0.364%的 ^{15}N，仅为 0.038%的 ^{17}O，用传统核磁来检测这些同位素的难度非常大。但是这些样品应用 DNP 技术都可以顺利检测。

总之，化学所购置的 600 兆 DNP 谱仪配置高、价格昂贵、国内国际罕有，将丰富拓展化学所固体核磁领域的测试范围和应用研究，将力求支撑所内化学、材料、生物等领域的重大科研产出。

参考文献：

1、Ouari O. et al., Improved structural elucidation of synthetic polymers by dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectroscopy. *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 715.

2、Rossini A. et al., Dynamic nuclear polarization NMR spectroscopy of microcrystalline solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16899.

3、D. Lee. et al.,Untangling the condensation network of organosiloxanes on nanoparticles using 2D ^{29}Si-^{29}Si solid-state NMR enhanced by dynamic nuclear polarization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 13781.

4、Leskes M. et al, Surface-sensitive NMR detection of the solid electrolyte interphase layer on reduced graphene oxide. *J. Phys. Chem. Lett*, **2017**, *8*, 1078.

5、Blanc Frédéric. et al, Dynamic nuclear polarization NMR of low-γ nuclei: structural insights into hydrated yttrium-doped $BaZrO_3$. *J. Phys. Chem. Lett*. **2014**, *5*,

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

2431.

6、P. T.Judge. et al, Sensitivity analysis of magic angle spinning dynamic nuclear polarization below 6 K. *J. Magn. Reson.*, **2019**, *305*, 51.

7、G. Mollica. et al, Quantitative structural constraints for organic powders at natural isotopic abundance using dynamic nuclear polarization solid-state NMR spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015**, *54*, 6028.

8、C. Sauvée. et al, Highly efficient,water-soluble polarizing agents for dynamic nuclear polarization at high frequency. *Angew. Chem. Int. E*d., **2013**, *52*, 10858.

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

多气源等离子体聚焦离子束电镜功能及应用

► **梁丽荣　关波**

(分析测试中心电镜组 Email:lianglirong@iccas.ac.cn)

等离子体聚焦离子束电镜(PFIB，plasma focused ion beam)是近年来发展起来的一种新型的聚焦离子束电镜，同时具有多源离子束和电子束，可实现在电子束观察下应用多种离子源进行微纳加工，可实现定点的刻蚀、沉积、透射电镜样品制备、三维重构、平面剖光等，相比传统的镓离子源，加工速度快、损伤更小。

分析测试中心电镜组负责运行一台多气源等离子体聚焦离子束电镜(Helios 5 Hydra CXe，Thermo Fisher Scientific)，2024 年 8 月到货，12 月完成安装，目前已开放试运行，主要参数见表 1。该设备具有 4 种等离子体离子源 Xe, Ar, N, O，各离子源的特点如下：

Xe：比 Ga 溅射速率高，加工速度快，辐射损伤小、注入深度浅、成像对比度最佳；

Ar：比 Xe, Ga 离子的损伤更小，适合更精细加工；

O：对碳基材料刻蚀速度快，加工面更平整；

版权归中国科学院化学研究所分析测试中心所有

N：对有机材料刻蚀速度快，加工面更平整。

仪器照片	仪器主要参数
	- 离子束种类：Xe, Ar, O, N - 电子束交叉点分辨率：0.6nm @15kV, 1.2nm @ 1kV - 离子束交叉点分辨率：≤ 20 nm @ 30 kV（统计法） - 电子束加速电压：0.35kV-30 kV - 离子束束加速电压：0.5kV-30 kV - 电子束束流强度：0.8pA-100nA - 离子束流强度：1.5pA-2.5μA - 配置冷冻传输系统

图1、Helios 5 Hydra CXe仪器照片及主要技术参数。

以下介绍该等离子体聚焦离子束电镜的特色功能及应用：

1. 高速大面积剖切、大体积的三维重构表征

镓离子FIB不适用于大束流加工，如图2所示，离子束斑随着束流的增加而增大，当束流大于10 nA 时，Ga离子的束斑尺寸急剧增加，导致加工精度迅速下降，而Xe等离子体源在大束流下束斑尺寸更小。Xe离子的可用束流可以到 2.5 μA，是Ga离子源的 20-100 倍，加工样品的范围可由Ga离子的几十微米扩展到几百微米。因此，PFIB可以进行大面积加工，进行连续截面切割并成像，实现亚毫米级的三维成像分析，与能谱和电子背散射衍射检测器结合使用时，可以扩展到亚毫米级的三维元素和晶粒取向分析。如图3所示为聚合物、玻璃纤维复合物，可以由Xe离子得到约500微米范围的三维结构，也可以得到图4所示斑马鱼视神经约60微米尺度范围的三维结构。

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

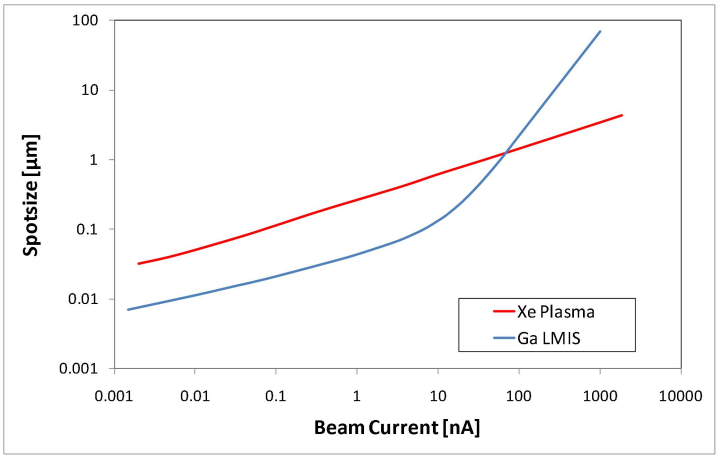


图2、Ga, Xe离子束的束流与光斑大小的关系图。

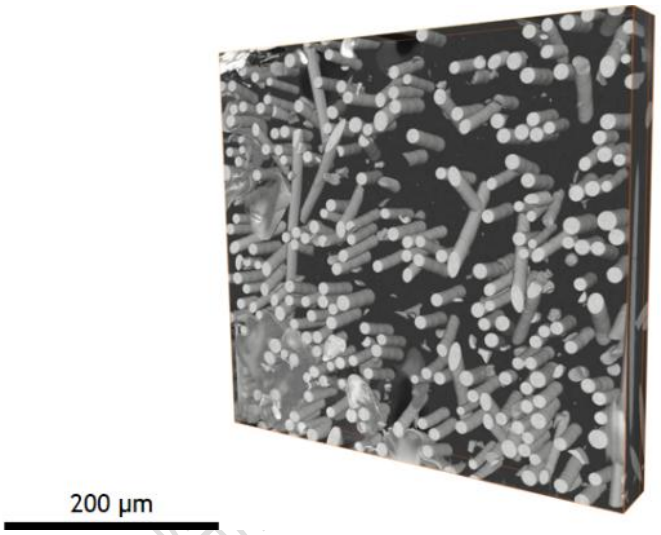


图 3、聚合物及玻璃纤维复合材料三维图。

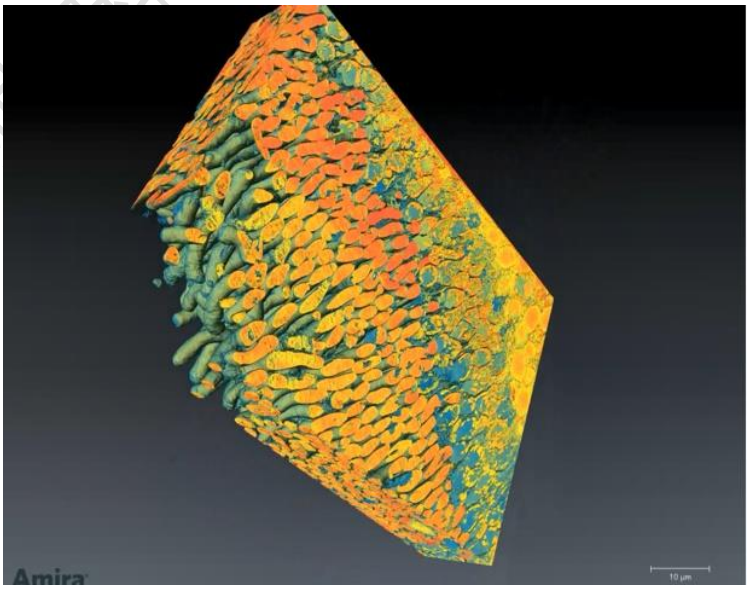


图 4、斑马鱼视神经三维图。

2. 无镓样品制备

Ga 是活泼金属元素，在加工时容易引起注入损伤。Xe 和 Ar 是惰性气体元素，化学性质稳定，加工样品时不容易破坏表面结构，也不会产生离子注入损伤。如图 5 所示，Ga^+加工的铝合金的晶界(a-d) 会有 Ga 的注入污染，产生假象；Xe^+加工的铝合金的晶界 (e-h) 没有 Xe 的注入污染，反映了样品真实的结构。

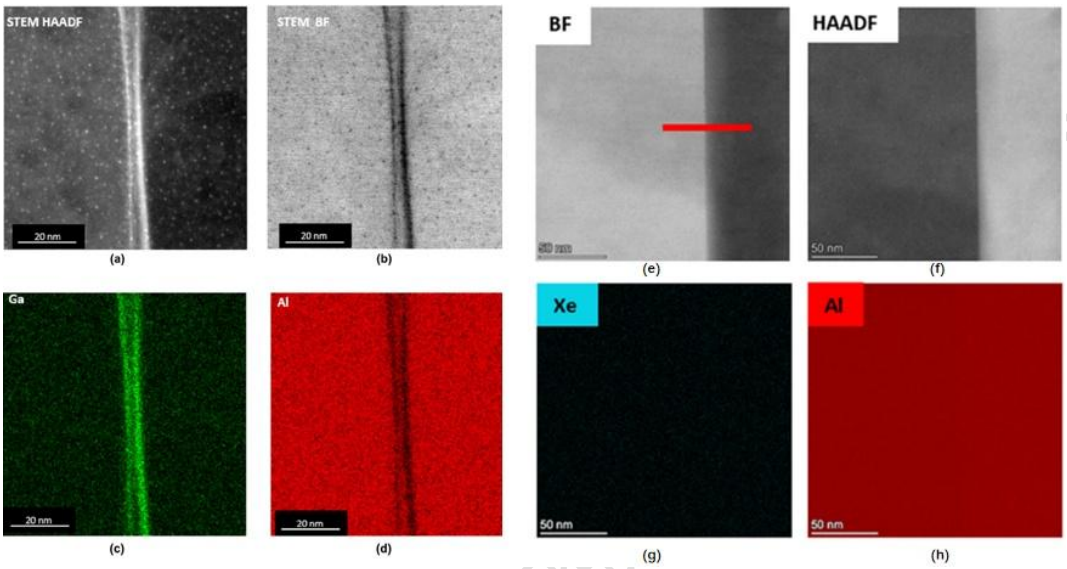


图 5、Ga 离子（a-d）与 Xe 离子（e-h）制备的铝合金样品的透射电镜图和能谱面分布图。

3. 高质量无损伤制备球差校正透射电镜样品

在镓离子束作用下，大部分材料表面约 30 nm 深度范围内都会受到镓注入的影响，形成的非晶层及损伤层，非常影响应用球差校正电镜进行原子像观察，可以用 Ar 离子低电压抛光去除非晶层从而获取无损伤的高质量样品。如图 6 所示，同样条件制备的单晶硅样品，在经过低压 Ga^+, Xe^+, Ar^+ 分别处理后，Ar^+对样品的损伤更小，从而大大提高了原子像的成像效果。

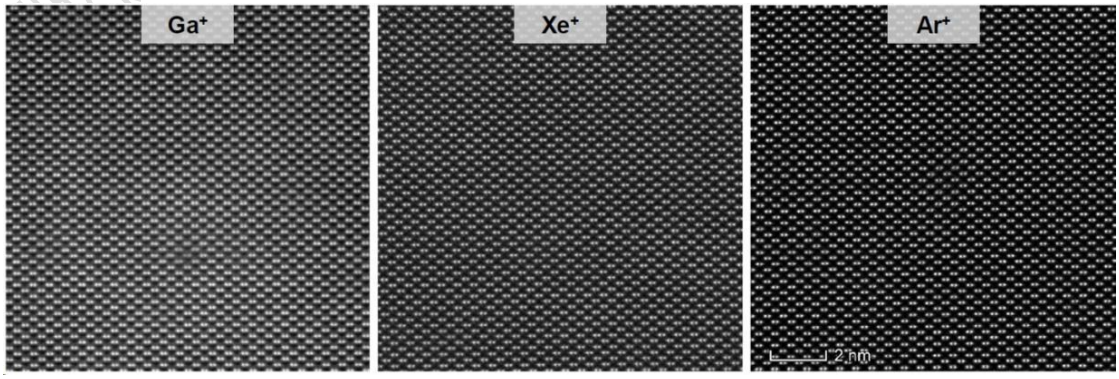


图 6、单晶硅透射样品分别经过 Ga+、Xe+与 Ar+低压抛光后的球差校正电镜图像。

4. 高效碳基材料样品制备

O^+束对于含碳材料（生物样品，高分子材料等）刻蚀速率高并且可以获得更平整的加工面，非常适用于有机材料样品的微纳结构加工。如图 7 所示，聚合物、玻璃纤维复合材料经过 Xe^+加工后的切面离子束划痕数量很多，粗糙度高。而 O^+加工后的切面离子束划痕数量大大减少，尤其是在背散射电子像下完全看不出加工导致的缺陷和损伤。搭载冷冻传输系统后，聚焦离子束电镜也可以对含水样品进行原位冷冻加工制备出透射电镜样品，例如对细胞样品，在冷冻条件下，应用 Xe^+, O^+可以实现比 Ga^+更快速制备冷冻透射电镜样品，进一步转移到冷冻电镜，实现内部及其周围环境的高分辨结构研究[1]。

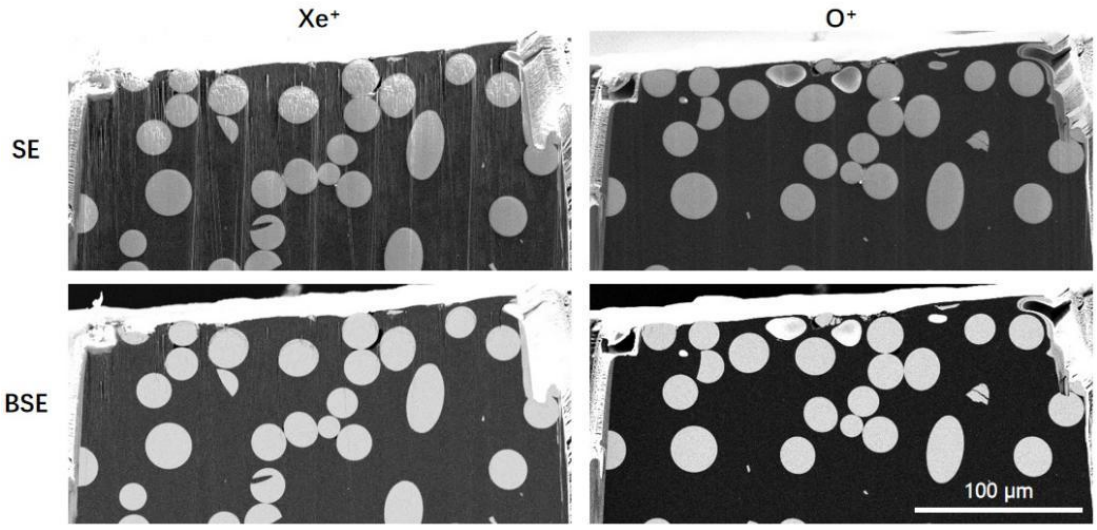


图 7、 Xe^+，O^+加工聚合物、玻璃纤维复合物截面效果对比。

5. 高分辨电子成像

该仪器电子镜筒带有 UC+单色器技术，不论是高电压还是低电压都具有较好的成像效果。尤其是低压模式，对于电子束敏感、吸附污染、导电性差的样品，实现无需镀导电层直接观察，能够更好地揭示样品表面形貌细节。如图 8 所示的介孔氧化硅材料，材料本身不导电，多孔的空间结构更不利于电荷的传导，如果喷镀导电层，又覆盖表面纳米孔，应用带有单色器的扫描电镜，在无喷镀导电层的条件下可以清晰地观察到纳米级的孔洞结构。

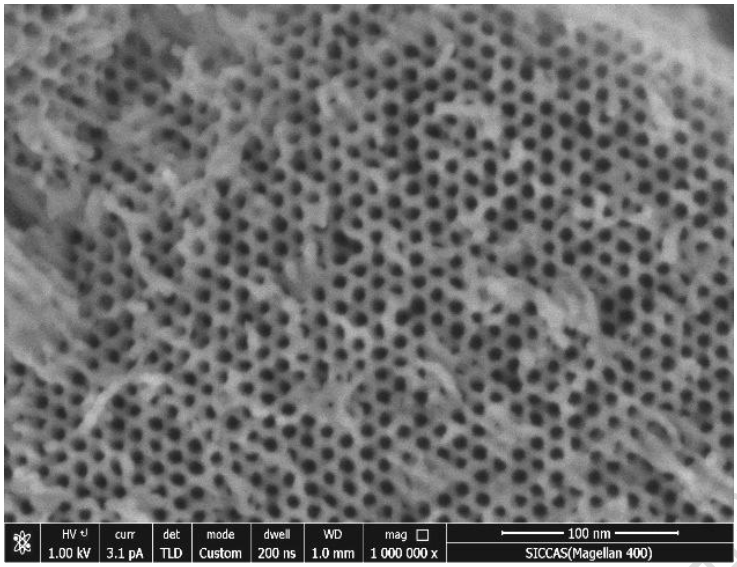


图 8、介孔SiO_2的扫描电镜图像(TLD模式, 1 kV, 3 pA)。

6. 大体积样品转移

目前，应用芯片法测定材料性能的需求越来越多。例如，工程塑料实验室王笃金研究团队在多孔的氧化铝模板中填充了聚合物，通过将聚合物链限制在纳米孔中引入了结晶度梯度[2]，近期，他们尝试应用高精度DSC测试材料在快速升温及降温过程中的结构重组过程，需要预先从块体材料切割出百微米级的样品，然后转移到特定的测试芯片上，由于加工尺寸较大，Ga离子束难以实现，而应用Xe离子大束流半个小时内即可完成切割100×100×20 μm 样品，后经纳米机械手转移、固定到芯片测试位置（图9），DSC测试结果表明该方法可行。

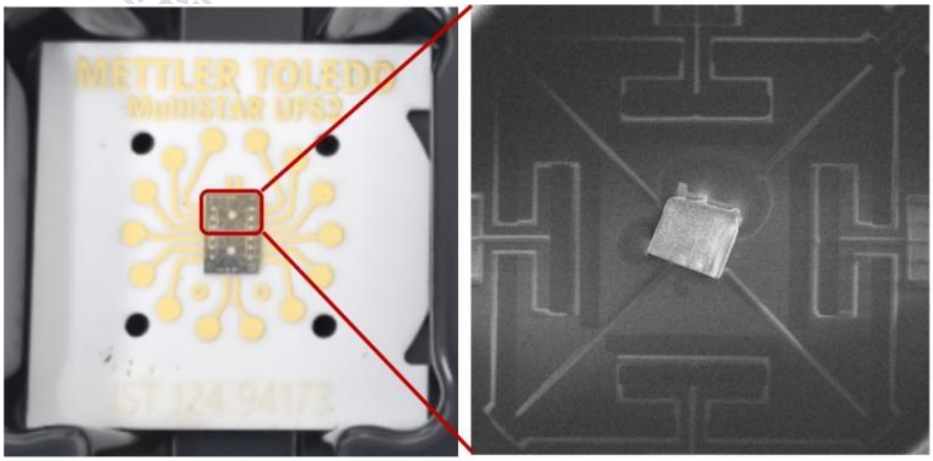


图 9、DSC测试芯片上转移的样品块（大小为100×100×20 μm）。

7. 空气敏感样品的密封转移

锂电池、钙钛矿等空气敏感样品在进行聚焦离子束制样及透射电镜观察过程中，常规的方法需要接触空气，尤其是聚焦离子束制样后，样品很薄，很容易与空气中的水蒸气发生反应致使结构改变。化学所的这台Helios 5 Hydra CXe聚焦离子束电镜配置了冷冻传输系统，借助冷冻传输系统的密封转移杆，可以实现在手套箱中将样品在惰性气氛中转移至聚焦离子束电镜的真空环境，进行制样后，再通过转移杆真空转移至手套箱，在手套箱中将制备好的样品转移到透射电镜样品杆上，并密封转移至透射电镜，以此实现了全程隔绝空气进行密封转移，保持了样品的本征结构。目前已应用此方法实现了锂电池正极材料的密封转移制样及透射电镜观察（图10）。

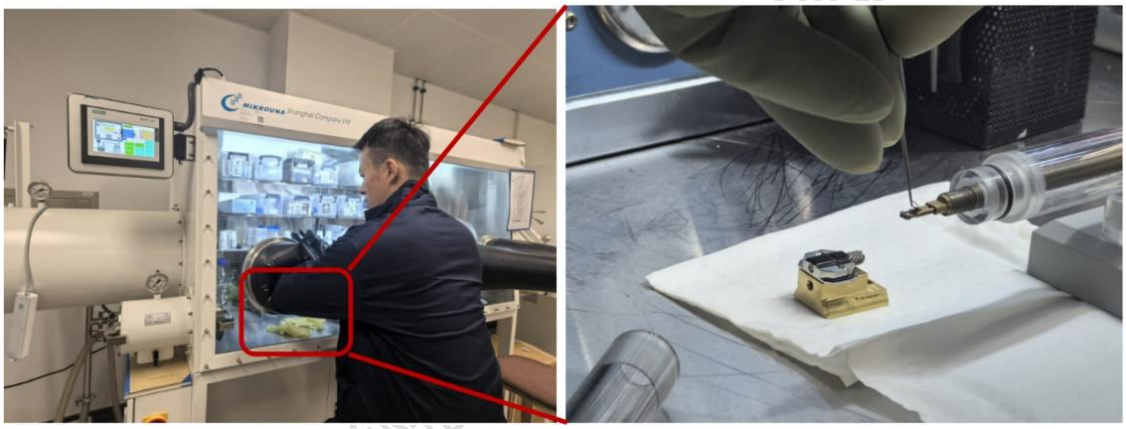


图10、在手套箱中将锂电池正极材料转移到透射电镜样品杆。

参考文献：

1. Berger C, et al., Cryo-electron tomography on focused ion beam lamellae transforms structural cell biology. Nat Methods, 2023, 20, 499.

2. Ming Wang,et al., Quantifying and Modeling the Crystallinity of Polymers Confined in Nanopores, *ACS Macro Letters*, **2024**, *13*, 908.

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

版权为中国科学院分析测试中心所有

用于空气敏感样品有机元素分析的密封装置的研制

▶ 李巧连

(分析测试中心元素分析组 Email:liqiaolian@iccas.ac.cn)

空气敏感型样品进行有机元素分析通常需要先在手套箱内进行密封，完全密封后再移出手套箱，在大气环境下进行检测，以保证样品与空气完全隔绝，避免变质，因此能否完全密封对于空气敏感样品的检测至关重要，是元素分析准确定量的基础。

实验室原有的密封装置体积大（23 cm×22 cm×3 cm，见图1左），由于装置本体大且操作手柄长，所以进出手套箱不方便；空气敏感样品在制样时每个样品需要做多个平行样，但该装置一次只能密封一个样品，因此制样效率很低；多次重复性操作容易导致污染，污染后需要将整个装置拆开清洁，操作不方便；用原有密封装置对样品进行夹持密封时，采用多大夹持力才可以达到完全密封无法量化，无法判断密封终点，因此不同人使用的夹持力度不同，产生的结果有很大差异，力度小容易导致样品密封效果差，力度大导致费力。因此，元素分析组研制了一种新的用于空气敏感样品有机元素分析的密封装置来解决上述技术问题。



（a） （b）

图1、密封装置实物图（a）原有装置（b）新研制装置。

本装置包括壳体、样品架和夹持机构（见图2）。夹持机构包括驱动组件和两个夹持板，驱动组件安装在壳体上，包括力矩扳手、螺杆和两个滑块，螺杆设置在壳体内并与其转动连接，螺杆上设有两段螺旋线方向相反的螺纹，每段螺纹

上连接有一个滑块，两个滑块分别位于样品架的两侧并在螺杆作旋转运动时能够作相对靠近或远离的直线运动，每个滑块上可拆卸固定连接有一个夹持板，螺杆的一端贯穿壳体延伸至外侧，并固定有旋转接头，力矩扳手驱动旋转接头带动螺杆旋转以驱动两个夹持板作相互靠近或远离运动以同时将样品架上的所有杯子开口夹住密封。

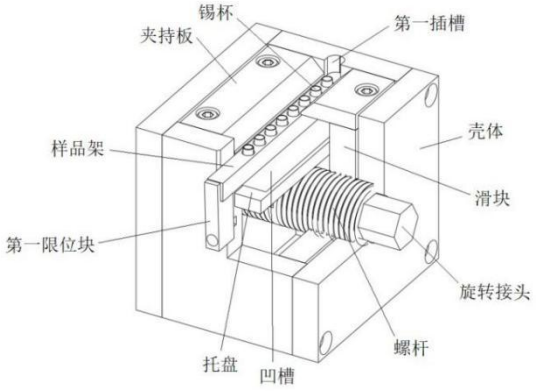


图2、新研制密封装置的内部结构示意图。

本装置进行密封的具体操作为：在杯子内装入样品后，将样品架插入第一插槽，旋转第一限位块以便将样品架固定，将力矩扳手卡在旋转接头上，然后通过力矩扳手带动螺杆旋转，使两个滑块带动对应的夹持板作相互靠近运动，直到两个夹持板夹住杯子的杯口并达到密封效果，密封完成后反向旋转螺杆，使两个夹持板向远离样品架的方向移动，直到夹持板完全脱离样品架，然后手动转动第一限位块，就可以通过抽拉方式将样品架从插口内抽出来；如果需要将托盘抽出，只需将第二限位块旋转，就可以将托盘从插孔内抽拉出来，完成拆卸操作。与原有装置相比，本装置在以下几方面有明显改进：

1、体积小

本项目研制的密封装置，尺寸为8 cm×8 cm×7 cm，与原有装置相比，其长度与宽度缩减了近三分之二（见图1右），体积小，可以从手套箱的小仓门进出，使用非常方便。

2、效率高

原有装置的有效夹持长度非常小，一次只能密封一个样品，本装置将有效夹

持长度延长至6 cm，样品架上一次最多可以放置八个杯子，八个样品同时进行夹持密封，制样效率大幅度提升。

3、易拆卸

在制样过程中如果发生污染，原有装置需要将底板上的螺丝拆开，进行整体拆卸清洗，而本装置将容易污染的部件均设计为可单独拆卸的结构。例如，在密封时如果样品沾染在样品架上，只需要将第一限位块旋转，将样品架从第一插槽抽出，更换备用样品架即可；如果样品沾染在夹持板上，只需要将装置顶部的四个螺丝拧开就可以拆下两块夹持板，更换备用板即可；如果有样品撒漏出来，放置在样品架下方的托盘可以避免样品掉落在壳体内或螺杆上，此时只需要将第二限位块旋转，将托盘抽出，更换备用托盘即可（一套装置可以配备几套样品架、夹持板及托盘），使用非常便捷。

4、量化密封效果，容易判断密封终点

本装置在螺杆的端部设置旋转接头用于与力矩扳手配合，在密封时通过操作力矩扳手使螺杆旋转来带动两个夹持板进行相互靠近运动以实现夹持封口密封，操作较为省力，力矩扳手的力矩可根据实际密封效果调整，直至达到满意的密封效果，将力矩固定后，每次进行密封达到该力矩时就表明密封完成，达到了密封效果可量化的目的，无需用更大的力气进行密封，也避免了力气小导致密封效果不好的情况发生。

为了验证本装置的密封效果，我们选择了具有挥发性的液体进行了实验验证（见表 1）。将空锡杯称重后放入样品架两端及中间的 6 个位置，加入一定量 75% 乙醇溶液，立即密封，称重，随后间隔 30 min、1 h、24 h 再次称量，实验发现 24 h 内所有锡杯的重量变化均未超过 2 μg，说明装置的密封效果非常好。

本装置不仅适用于空气敏感样品，还适用于液体样品及挥发性样品进行有机元素分析时的制样过程。

表1、75%乙醇溶液密封后质量变化。

编号	空杯重量（mg）	即刻重量（mg）	30 min重量（mg）	1 h重量（mg）	24 h重量（mg）
1#	36.313	41.211	41.192	41.192	41.191
2#	36.306	40.397	40.397	40.396	40.396
4#	36.756	38.007	38.008	38.007	38.008
5#	36.236	41.703	41.701	41.701	41.700

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

7#	36.326	40.993	40.992	40.994	40.993
8#	36.255	38.397	38.395	38.396	38.395

参考文献：

1. 用于空气敏感样品有机元素分析的密封装置，专利号：ZL202423006460.3。

原位光辐照 XPS 技术在光催化材料研究中的应用

▶ 章小余 赵志娟 屈宝龙 刘芬

(分析测试中心电子能谱组 Email:xyiuzhang@iccas.ac.cn)

光催化作为一种将太阳能转化为化学能的绿色技术[1]，在能源和环境领域有着重要应用前景。其以环保性、高效性、灵活性和可持续性等多重优势受到人们越来越多的关注。在光催化过程中，对光催化剂的电子结构转变、光生电荷的分离与迁移、光催化反应机理等研究仍面临诸多挑战，深入理解上述过程对于合理设计光催化剂结构，增强光催化材料的稳定性与活性，提高太阳能利用率都具有重要意义。通常，光催化实验中反应体系在外界光辐照下，当光能大于或等于材料禁带宽带时，价带上的电子被激发到导带上，形成光生电子，同时在价带上留下具有较强氧化性的空穴。产生的电子、空穴在电场或扩散作用下分别迁移至材料表面并与表面吸附物质发生氧化还原反应[2]。随着光辐照诱导电子的持续激发和迁移，原子中处于激发态的电子密度发生了变化，从而引起内层轨道电子结构发生改变。因此，在实际或接近实际反应条件下进行光催化剂的原位表征就极为重要。原位光辐照 X 射线光电子能谱技术作为一种先进的表面分析工具，能够在光照条件下实时监测光催化剂表面的化学状态变化，为深入研究光催化机理和优化材料性能提供了重要信息。

近年来，随着光催化材料研究的不断深入，原位 XPS 技术在光催化领域的应用日益广泛[3-5]。该技术不仅能够精确表征光催化剂在反应过程中的元素价态变化和化学键断裂与形成，还能揭示光生电荷的迁移路径和动力学过程。例如，Jiao[6]和 Zhang[7]等结合原位光辐照 XPS 实验实时观察并探讨了金属掺杂氧化钛基光催

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

化剂中原子间电子激发、转移和界面成键的作用机理。

为了满足所内科研人员对原位光辐照 XPS 的测试需求，分析测试中心电子能谱实验室在多功能光电子能谱仪 ESCALAB 250Xi 分析室内配置了光纤导入装置（见图 1a），搭配标准 SMA905 接口可外接紫外光源和常见激光器，实现可变辐照光源的原位光辐照 XPS 测试功能。当外接氙灯光源时，我们在出光处配置了聚焦镜后（如图 2 所示）再通过光纤引入分析室内照射到样品表面，可满足覆盖可见光波长范围的辐照测试需求。此外，实验室配置了功率连续可调的 375 nm（0-500 mW）和 405 nm（0-600 mW）的激光器，可作为 XPS 测试时的单波长原位辐照光源。

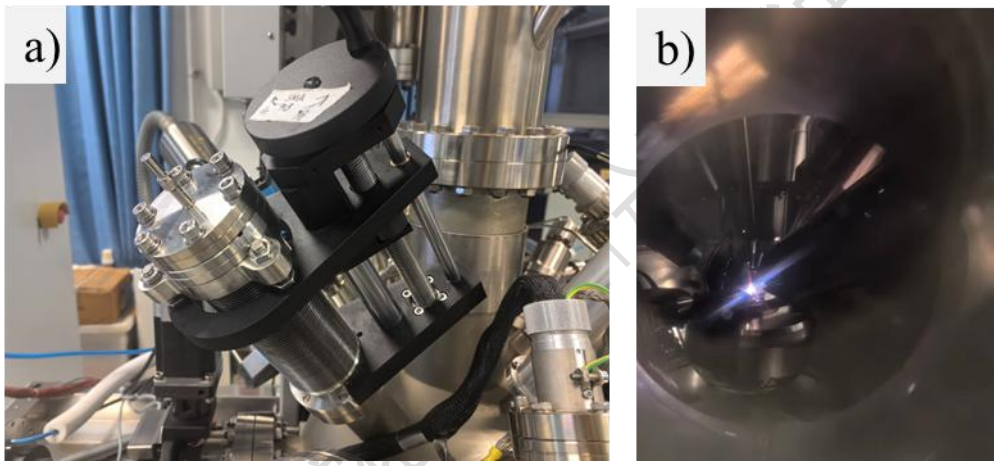


图 1、 a)分析室内外接的光纤导入装置。b)原位光照实验图。

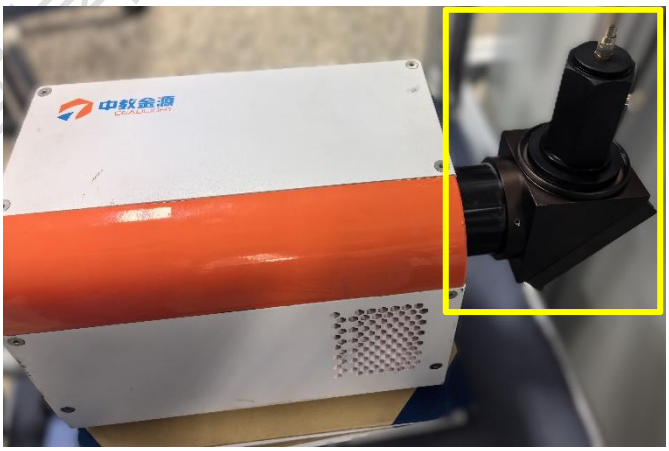


图 2、原位光辐照实验时外接氙灯的实验图。

我们应用实验室配置的光纤导入装置进行了一系列实验，主要用于光催化材料的原位光辐照 XPS 测试。在不对称 Cu-N-La 物种构建原子级给-受体结构及其

版权为中国科学院

对 CO_2 光还原 CH_4 的选择性反应动力学研究[8]中，我们为研究者设计了原位光辐照实验方案，通过黑暗和原位光照条件下 LaCu/CN 的 XPS 高分辨谱图（图 3）对比分析发现，光照后 Cu^+/Cu^{2+}相对原子比增加（由光照前的 0.92 增至光照后的 1.36），意味着 Cu 位点上电子云密度增大，而 La3d5 的多重分裂峰间距减小对应其电子云密度降低，结合能的这种变化表明，光生电子在光辐照作用下发生了原子间的迁移。这是由于 LaCu/CN 光催化材料中 Cu−N−La 不对称物种间存在强相互作用，使得光生电子从 La 原子迁移到 Cu 原子上，形成了原子级的施主-受主结构。由此可见，原位光辐照 XPS 技术可以为光生电荷的迁移路径提供直接证据。

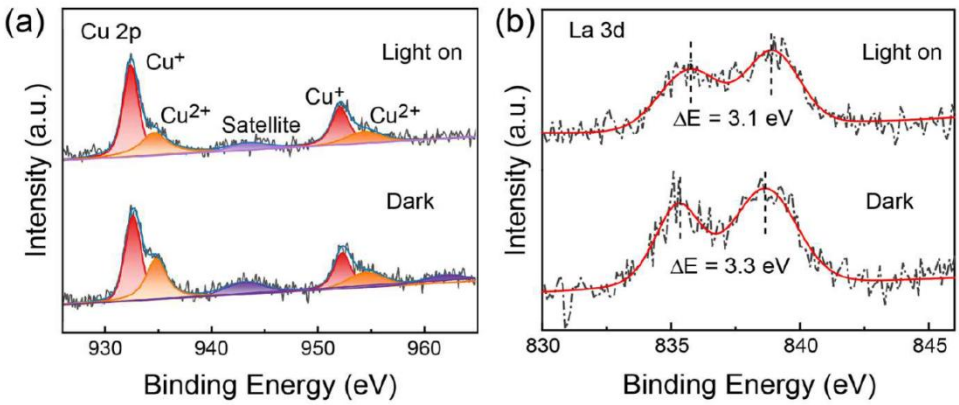


图 3、原位光辐照 XPS 高分辨谱图（a）Cu2p（b）La3d。

对于传统的非原位表征手段，只能体现光催化剂反应前与反应后的状态，而原位技术在催化反应中逐渐成为不可或缺的表征手段，原位光辐照 XPS 的引入更能实时反映实际反应状态下的结构变化规律，使得我们对光催化材料构效关系和光催化过程的理解有了极大的提高。尽管原位 XPS 技术在光催化材料研究中取得了显著进展，但仍存在一些局限性，如对样品表面的辐照损伤、对样品尺寸和形状的限制等。未来的研究需要进一步优化设备性能，提高其灵敏度和稳定性，同时拓展其在新型光催化剂和复杂光催化反应中的应用范围。通过深入研究光催化材料的表面化学和电子结构，原位 XPS 技术有望为开发高效、稳定的光催化材料提供更为全面的科学依据，推动光催化技术在实际应用中的突破与发展。

参考文献：

1. Mu, C.X., et al., In Situ Characterization Techniques Applied in Photocatalysis: A

Review, *Adv. Mater. Interfaces.* **2023**, *10*, 2201842.

2. He, R.G., et al., Review on nanoscale Bi-based photocatalysts, *Nanoscale Horiz.,* **2018**, *3*, 464.

3. Zhang, Y.J., et al., Unveiling the activity origin of ultrathin BiOCl nanosheets for photocatalytic CO2 reduction, *Applied Catalysis B: Environmental.,* **2021,** *299*,120679.

4. Liu, X.G., et al., Direct Observation of Charge Separation on Anatase TiO2 Crystals with Selectively Etched {001} Facets, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2917.

5. Huang, K.L., et al., MENG X.C., Layered Ti3C2 MXene and silver co-modified g-C3N4 with enhanced visible light-driven photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal,* **2021,** *425*,131493.

6. Jiao, Z.B. et al., The charge transfer mechanism of Bi modified TiO2 nanotube arrays: TiO2 serving as a “charge-transfer-bridge”, *Nano Energy* **2017**, 31, 96.

7. Zhang, Y.J., et al., Photo-controlled bond changes on Pt/TiO2 for promoting overall water splitting and restraining hydrogen-oxygen recombination, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 5938.

8. Xie, W.K., et al., LIU X.H., ZHANG X.Y., ZHAO Q.L., HUANG H.W., Asymmetric Cu-N-La Species Enabling Atomic-Level Donor Acceptor Structure and Favored Reaction Thermodynamics for Selective CO_2 Photoreduction to CH_4, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202314384.

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

Leica 白激光*共聚焦成像系统 Stellaris 8 功能介绍

▶ 穆娇 刘美蓉

(分析测试中心光谱组 Email:mujiao@iccas.ac.cn)

分析测试中心光谱组 2022 年度新购置 Leica 白激光*（WLL，本文中“白激光”指可调谐脉冲激光光源，351 根谱线连续可调，440-790 nm 之间任意谱线可选，可同时发出 8 根谱线）共聚焦成像系统 Stellaris 8（图 1），于 2024 年 1 月

份完成安装调试，经试运行后已投入正常使用。Stellaris 8 与现有 FV1000 激光扫描共聚焦显微镜相较，在激发光源、检测器、分辨率等硬件设施上有较大性能提升，同时拓展了荧光寿命成像（FLIM）、Lightning 模块、Navigator 等更广泛的使用功能。

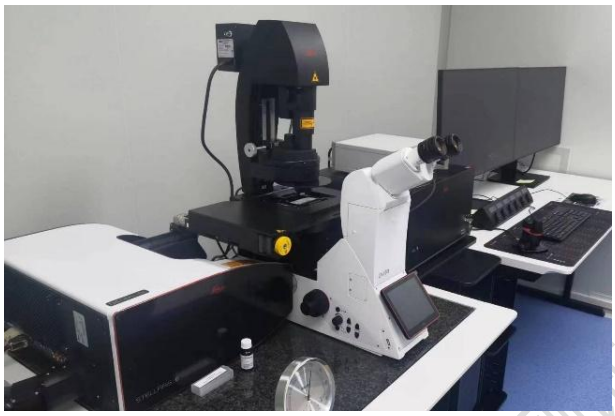


图 1、Leica 白激光共聚焦成像系统 Stellaris 8。

一、仪器主要配置介绍

1．激发光源：WLL 白激光，激发谱线范围 440-790 nm 自由可调，调节精度 1 nm；单独配备 **405 nm** 激光器（脉冲、连续），补充短波长激发光。常见的激光共聚焦显微镜一般配备具有固定激发波长的激光器，而 Stellaris 8 配备了 405nm 激光器和 WLL 白激光，可实现与激发光谱峰值的完美匹配（图 2）。

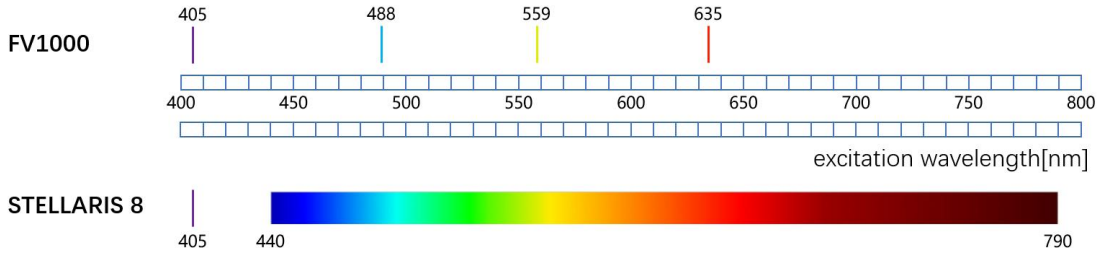


图 2、FV1000 与 Stellaris 8 激光光源对比。

2．检测器：配备 3 个徕卡新一代 HyD 检测器，采用棱镜分光，狭缝检测（图 3），均可实现**光谱式检测**，即 410~850 nm 范围任意调节光谱接收范围，最小调节步进=1 nm，具有无损伤、各检测器动态范围**独立可调**、光子检测效率（PDE）高（58%@480nm）等特点，不再受滤光片分光限制。

版权所有

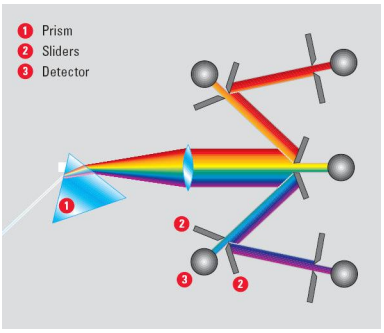


图 3、HyD 检测器棱镜分光示意图。

3．物镜：配备 3 个干镜（HC PL APO 10×/0.4，HC PL APO 20×/0.75，HC PL APO 40×/0.95）和 1 个油镜（HC PL APO 63×/1.40）。

4．分辨率：图像扫描最高分辨率可达 **8192×8192**。

二、仪器主要功能介绍

1．**荧光寿命成像（FLIM）**。共聚焦成像系统包含基本的荧光成像以及荧光寿命成像。荧光寿命成像时每个像素点都携带有荧光寿命数据。通过对整幅图或某个 ROI 区域拟合可以得到样品的荧光动力学数据，包括拟合曲线、寿命值等。基于拟合的荧光寿命值，可完成基于荧光寿命的组分拆分。

以经Fast Green-Safranin染色的铃兰草植物根茎为例，选择561 nm 作为激发波长，HyD X检测器作为检测器，收集范围585-810 nm，选用10×干镜（APO 10×/0.4），同时采集样品的荧光成像（图4a）以及荧光寿命成像（图4b），不同颜色代表了样品结构的不同荧光寿命属性。

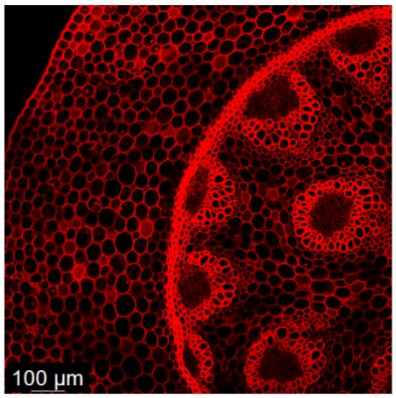
荧光寿命分布：（1）荧光寿命直方图（图4c，Fast FLIM Histogram）以寿命值为横轴，以寿命值对应的像素数为纵轴，直观显示可能存在的寿命峰值，可选取合适的感兴趣区域（ROI）进行分析；（2）相位图（Phasor图）（图4d）无需做曲线拟合，更简单、更直观，尤其适合多寿命成分的分析，它采用极坐标来显示荧光寿命的分布，恰好位于半圆上则可说明样品为单组分，位于半圆内则说明样品为多组分，越靠近左侧荧光寿命越长，越靠近右侧荧光寿命越短。观察样品的Phasor图，两个比较集中的区域位于半圆内，说明样品为多组分，靠近左侧区域的荧光寿命为1.227 ns，对应荧光寿命成像中偏橙色的结构，靠近右侧区域的荧光寿命为0.645 ns，对应荧光寿命成像中偏绿色的结构。

荧光寿命数据：选取样品显示不同寿命的位置ROI1、ROI2，分别进行双指数

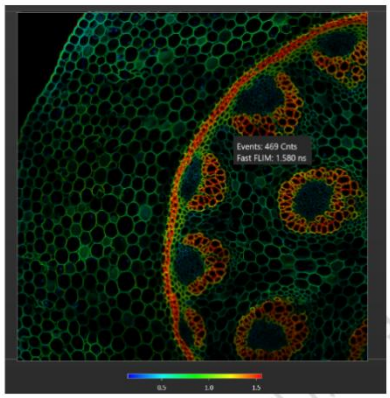
版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

拟合得到拟合曲线（图4e），ROI1和ROI2荧光寿命分别为0.746 ns、1.404 ns，与Phasor图得到的数据大致相符。

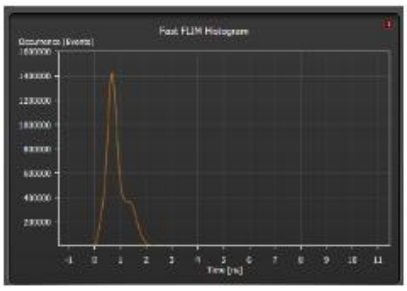
组分拆分：荧光寿命成像可直观地看到该样品不同结构位置具有明显不同的荧光寿命属性，将荧光寿命数据进行拟合后观察到全图的荧光寿命为 0.289 ns、1.341 ns，根据荧光寿命进行拆分后即可得到样品的荧光寿命拆分图（图4f）。



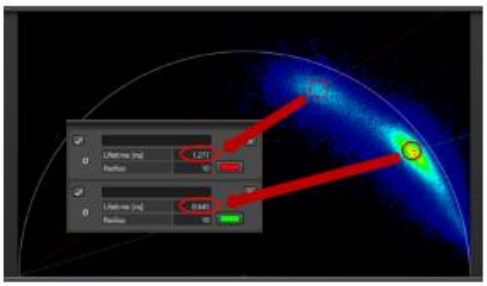
(a)



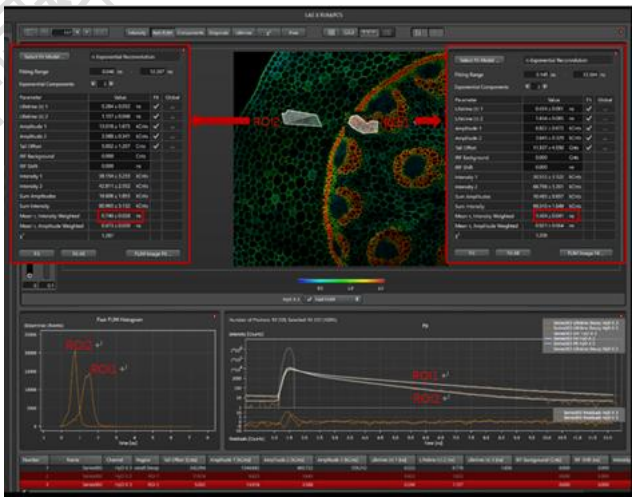
(b)



(c)

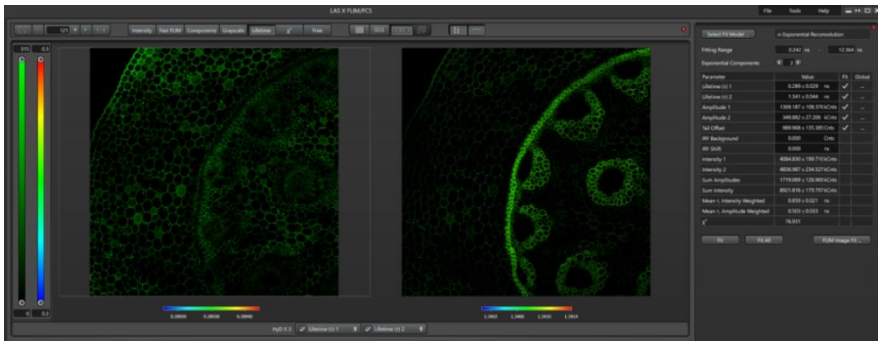


(d)



(e)

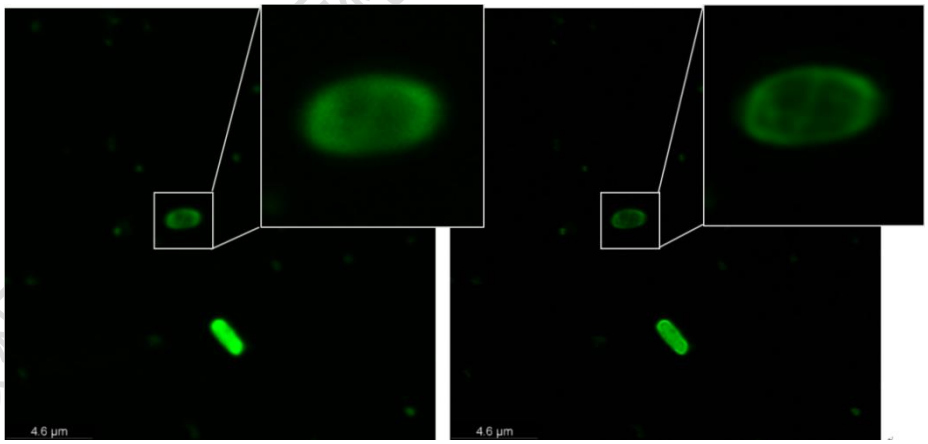
版权为中国科学



(f)

图4、铃兰草植物根茎 (a) 荧光成像。 (b) 荧光寿命成像。 (c) 全图荧光寿命直方图。 (d) 荧光寿命Phasor图。 (e) ROI区域荧光寿命直方图、数据拟合后荧光动力学数据。 (f) 荧光寿命拆分图。

2．**高分辨率 Lightning 模块，**通过软硬件结合的方式，可实现 XY 方向 120 nm，Z 方向 200 nm 的分辨率，实现智能一键出图获得高分辨图像。模块包括新一代高灵敏 HyD 检测器、全自动图像信息提取模块、高速 GPU 处理器、Leica 自适应去卷积算法等，操作简单，分辨率提升效果明显。当进行 Lighting 一键操作时，系统自动将针孔关小，通过高灵敏 HyD 检测器检测荧光，然后通过 Leica 自适应去卷积算法计算，最终获得荧光高分辨成像。

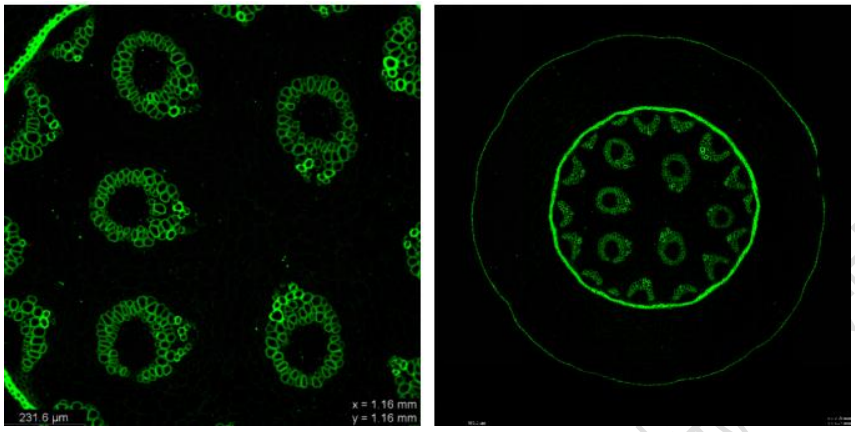


(a) (b)

图 5、(a) 使用 Lightning 功能前采集的图像。 (b) 使用 Lightning 功能后采集的图像，观察到 1 µm 大小细菌的具体染色位置，图像分辨率明显提升。

3．**配有 Navigator 快速大视野拼图模块**，适用于采集大视野图像（最大可达 22 mm）。Navigator 功能通过螺旋扫描超快预扫，可将任意形状视野采集拼接，

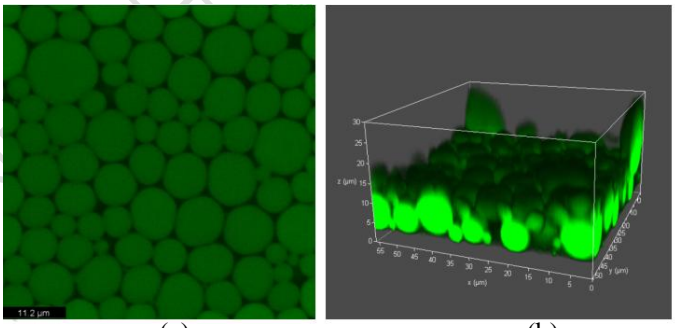
也可对多个感兴趣区域独立采集，通过 Focus map 功能选定多个焦面，保证样品不同位置不同焦面时也能有效拼接，利用仪器优化算法减少图像拼接痕迹，实现了大视野样品图像的采集。



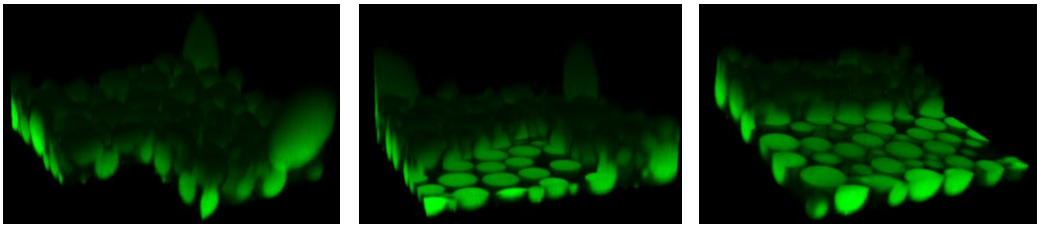
(a) (b)

图 6、10×物镜下观察的 Fast Green-Safranin 染色铃兰草植物根茎切片。(a) 不使用 Navigator 功能采集的图像（X=1.16mm,Y=1.16mm）。(b) 使用 Navigator 功能采集的大视野图像（X=3.25mm，Y=3.27mm）。

4．**更好的3D成像效果**，LAS X软件能够多维度参数调整生成的3D图像，优化成图效果，在处理3D荧光图像切割方面优势明显，能够通过控制杆实现任意切面的图像切割。



(a) (b)



(c) (d) (e)

图7、使用3D成像的油水混合物样品。(a) XY成像。(b) 3D图像。(c)-(e) 任意角度切面图像。

版权所有

三、总结

综上所示，Leica白激光共聚焦成像系统Stellaris 8相较于现有Olympus FV1000激光共聚焦显微镜来说，配备有更全的激发光谱光源、更灵敏的HyD检测器、更高的图像扫描分辨率、更好的3D成像效果，同时可以实现荧光寿命成像、Lightning超高分辨率、Navigator大视野拼图等使用功能，适用于自发荧光样品、荧光标记样品的荧光强度成像、荧光寿命成像（FLIM）及分析，也适用于透光样品微分干涉差（DIC）或明场（BF）成像。同时经过样品台改造后，Stellaris 8可与自主研发的控温装置适配，实现样品在25-80℃之间的精准升温。

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

分析测试中心动态

《分析测试中心通讯》征稿启事

《分析测试中心通讯》由分析测试中心主办，以促进测试技术的应用为理念，提供深度的科研支撑为宗旨，设置了评述、典型应用案例、测试技术及技巧、数据处理技巧、仪器的功能介绍和分析测试中心动态等栏目。为了进一步提升《分析测试中心通讯》的水平和作用，现向广大读者征稿，欢迎您的来稿，分享科研中的点滴！

联系人：丁丽萍　　电话：010-82613026　　邮箱：npns@iccas.ac.cn

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有

顾问：　唐亚林　何圣贵　高　蘖
主编：　关　波　刘美蓉　李巧连　向俊锋　何万中
　　郝　项　赵镇文　赵志娟
编辑：丁丽萍