



厦门大学学报(自然科学版)

Journal of Xiamen University(Natural Science)

ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: CdS 量子点表面巯基酸分子排列方式的宽带和频光谱研究
作者: 刘晨西, 吴雪娇, 何玉韩, 郭伟, 杨婷婷, 刘晓琳, 王朝晖
收稿日期: 2019-05-31
网络首发日期: 2019-10-24
引用格式: 刘晨西, 吴雪娇, 何玉韩, 郭伟, 杨婷婷, 刘晓琳, 王朝晖. CdS 量子点表面巯基酸分子排列方式的宽带和频光谱研究. 厦门大学学报(自然科学版). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20191024.1117.008.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

CdS 量子点表面巯基酸分子排列方式的宽带和频光谱研究

刘晨西^{1,2}, 吴雪娇^{1,3}, 何玉韩^{1,2}, 郭伟^{1,2}, 杨亨婷^{1,2}, 刘晓琳^{1,2}, 王朝晖^{1,2}✉

(1.厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2.厦门大学谱学分析与仪器教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 3.厦门大学能源材料化学协同创新中心, 福建 厦门 361005)

✉通信作者 zhwang@xmu.edu.cn

摘要 巯基酸是一种常用的量子点表面配体, 对量子点的光电属性和催化活性具有重要影响。用宽带和频光谱(BB-SFG)研究巯基酸分子(HS-(CH₂)_n-COOH, $n = 2, 5, 10$)在金膜和硫化镉(CdS)量子点表面的排列方式。结果表明: 在金表面上3种自组装巯基酸单分子膜, 都可以检测到与巯基和羧基相连的两个亚甲基的C-H振动和频谱峰。而在CdS量子点表面, 短链的HS-(CH₂)₂-COOH和HS-(CH₂)₅-COOH处于较无序的混乱包覆状态, 检测不到C-H振动和频谱峰; 但长链的HS-(CH₂)₁₀-COOH在CdS量子点表面是较有序的类型反胶束状的排列, 可以检测到与羧基相连的亚甲基的C-H振动频谱峰。

关键词 宽带和频光谱; 硫化镉量子点; 排列方式; 巯基酸分子。

中图分类号 O 657.38

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201905046

Investigation of the surface arrangement of mercaptocarboxylic acids on CdS quantum dots with broadband sum frequency generation spectroscopy

LIU Chenxi^{1,2}, WU Xuejiao^{1,3}, HE Yuhan^{1,2}, GUO Wei^{1,2}, YANG Hengting^{1,2}, LIU Xiaolin^{1,2}, WANG Zhaohui^{1,2}✉

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Key Laboratory of Spectrochemical Analysis and Instrumentation, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Abstract: Mercaptocarboxylic acids (MPAs) are one of the commonly used ligands for the surface capping of quantum dots, which exert important influence on the photoelectric properties and catalytic activity of quantum dots. The arrangement of the MPAs, HS-(CH₂)_n-COOH, ($n = 2, 5, 10$) on the surface of gold film and CdS quantum dots (CdS QDs) have been studied with broadband sum frequency generation (BB-SFG) spectroscopy in this work. In the BB-SFG spectra, the C-H stretching modes of two methylene groups adjacent to the mercapto and the carboxyl group can be detected from all of the three MPAs on the gold surface. On the surface of CdS QDs, no resonant BB-SFG bands from the surface MPAs are observed for HS-(CH₂)₂-COOH and HS-(CH₂)₅-COOH. For HS-(CH₂)₁₀-COOH on CdS QDs, resonant BB-SFG bands corresponding to the C-H stretching of the methylene next to the carboxyl are observed. These results show that all of the three MPAs are orderly packed on the flat Au surface; short-chain MPAs are disorderly wrapped on the QDs, and the long-chain MPA is adsorbed with a well-ordered arrangement, similar to trans-extended bundles on the QDs.

Key words broadband sum frequency generation spectroscopy; CdS quantum dots; arrangement mode; mercaptocarboxylic acid

量子点具有特殊的量子限域效应, 被广泛应用于光催化^[1-3]、太阳能电池^[4-5]、生物成像^[6-8]等领域。由于量子点容易发生团聚, 在合成过程中通常需要加入一些配体分子(如烷基胺、烷基硫醇、硫醇盐/酸等)使其更好地分散在溶液中, 以增大与反应物的接触面积, 从而提高反应效率^[5, 9-12]。但是, 配体的大小、结构、官能团以及吸附在表面的状态等因素对量子点的物理、化学、生物等特性具有重要影响。不同的配体修饰在量子点表面, 不仅可以改变量子点的发光效率, 而且会影响量子点内

收稿日期: 2019-05-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0206500, 2016YFA0200702); 国家自然科学基金(21327901)

网络首发时间: 2019-10-24 11:30:43 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20191024.1117.008.html>

光诱导电子转移、驰豫、电子与空穴的分离/复合等动力学过程^[13-16]。因此,通过研究量子点表面配体的吸附构象,可以为量子点的功能化设计提供帮助。

目前,对于量子点的研究通常采用原子力显微镜、透射电子显微镜、红外、拉曼光谱、X 射线光电子能谱等成像和光谱技术,但是这些方法很难获取量子点表面分子的构象信息^[17-18]。和频光谱是一种具有表面选择性的非线性光谱分析方法^[19-20],可以选择性地探测表/界面分子而不受体相的干扰。Holman 等^[21]利用和频光谱检测硫化镉纳米粒子表面的复合多层脂肪酸,研究了脂肪酸在纳米粒子表面的取向随吸附层数的变化,表明和频光谱可以有效地研究纳米粒子表面的分子及其吸附方式。

本研究利用宽带和频光谱(broadband sum frequency generation spectroscopy, BB-SFG)研究了巯基酸分子($\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, $n = 2, 5, 10$)在金膜和 CdS 量子点表面的吸附排列方式,通过与巯基酸分子在金膜表面吸附取向的对比,探讨 3 种巯基酸分子在 CdS QDs 表面的吸附和排列状态与分子链长的关系。

1 实验部分

1.1 实验材料和样品制备

巯基丙酸(纯度 $\geq 99\%$)、巯基己酸(纯度 $\geq 99\%$)、巯基十一烷基酸(纯度 $\geq 95\%$)均购自萨恩化学技术有限公司,实验中未经纯化直接使用。

利用磁控溅射镀膜技术在 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的硼硅玻璃基片上蒸镀 3 nm 的 Cr 作为黏合层,再蒸镀 100 nm 的金膜,然后在浓度为 1 mmol/L 巯基酸溶液中浸泡 24 h ,得到自组装巯基酸单分子层膜,标记为 Au-Cn (其中 $n=2, 5, 10$)。

通过热注入法和配体交换分别制备表面覆盖 3 种巯基酸分子($\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, $n = 2, 5, 10$)的硫化镉量子点^[22-23],并将其标记为 CdS-Cn (其中 $n=2, 5, 10$),CdS-Cn 的详细制备过程参考文献[3]。最后将 CdS-Cn 样品分散在水溶液中,采用滴掷法制备成均匀的薄膜样品。

1.2 实验装置

本文中使用的自行研制的 BB-SFG 光谱系统^[24-25]如图 1 所示,飞秒激光器(相干公司 Astrella, 中心波长 800 nm 、重复频率 1 kHz 、脉冲宽度 35 fs)输出的一部分经过 3 nm 的带通滤光片和光学标准具(Etalon)整形,得到波长约 803 nm 、线宽约 0.5 nm 的可见脉冲光(VIS);另一部分经光学参量放大器(OPA, Topas-C)和差频器(NDFG)后,产生 $2.5\sim 10 \mu\text{m}$ 的飞秒可调谐红外脉冲光(IR),线宽约 300 cm^{-1} 。实验中均使用 PPP 偏振组合(SFG、VIS、IR 均为 P 偏振光),VIS 和 IR 的入射角分别为 57° 和 63° ,入射功率分别为 3.5 和 6 mW ,光谱采集时间为 30 s 。

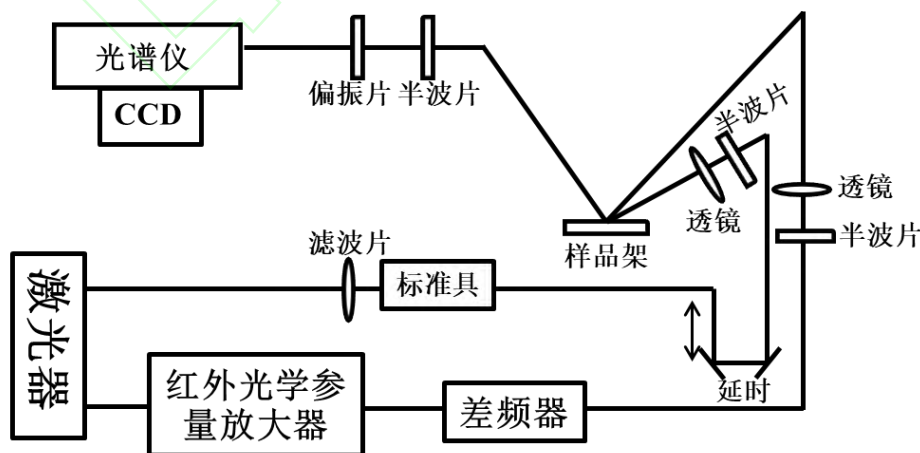


图 1 BB-SFG 的装置示意图
Fig. 1 Schematic of BB-SFG setup

2 结果与讨论

图 2 为 CdS 量子点表面 3 种巯基酸分子 (CdS-C n , $n=2, 5, 10$) 的红外光谱图。在图 2 中, 2 850 和 2 958 cm^{-1} 位置处是巯基酸分子中亚甲基的对称和反对称伸缩振动峰, 其强度随着分子中亚甲基数量的增加而逐渐增大。而且, 通过红外光谱检测到 3 种巯基酸分子的羧基和巯基振动峰 (1 650, 1 370~1 560 和 940 cm^{-1}), 这些振动峰的出现表明 CdS 量子点表面均包覆着相应的巯基酸分子^[5,11]。

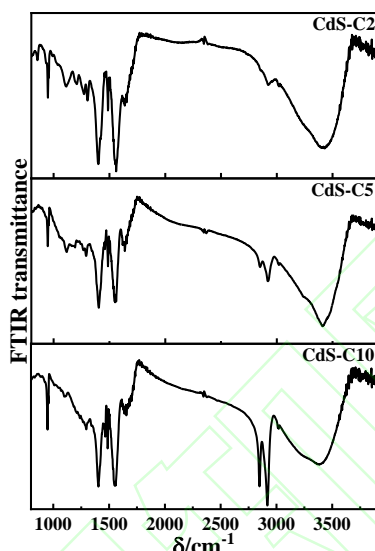


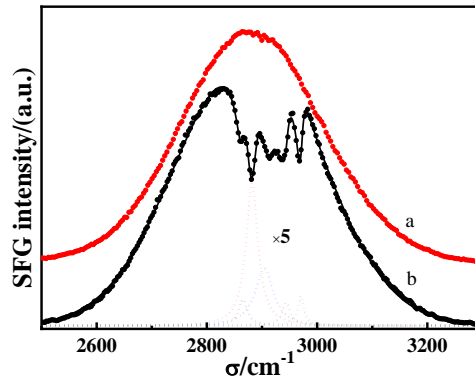
图 2 CdS-C n 的红外光谱图
Fig.2 FTIR spectra of of CdS-C n

图 3 是金膜表面巯基丙酸自组装单分子膜 (Au-C2) 的 BB-SFG 谱图。图 3-a 为没有表面分子的空白金膜表面的 BB-SFG 谱图, 来源于金表面的 SFG 信号, 反映了入射 IR 脉冲的光谱形状, 图 3-b 为 Au-C2 的 BB-SFG 谱图, 由金基底表面 SFG 信号 (与空白金膜表面类似的宽包络), 与叠加其上的较窄的负峰组成。通常金属表面吸附体系的和频光谱可以用式 (1)^[25]描述:

$$I_{\text{SFG}} \propto |\chi_{\text{eff}}^{(2)} E_{\text{IR}}|^2 = |(\chi_{\text{m}}^{(2)} + \chi_{\text{sub}}^{(2)}) E_{\text{IR}}|^2 = \left| \left(\sum \frac{A_j e^{i\theta_j}}{(\omega - \omega_j) i + \Gamma_j} + \chi_{\text{sub}}^{(2)} \right) E_{\text{IR}} \right|^2 \quad (1)$$

其中, $\chi_{\text{m}}^{(2)}$, $\chi_{\text{sub}}^{(2)}$ 分别是表面分子和基底表面的二阶非线性极化率, ω 是入射 IR 的频率, ω_j 、 θ_j 、 A_j 、 Γ_j 分别是表面分子振动模式 j 的频率、相对相位、振幅和线宽, E_{IR} 为 IR 的光谱线型。

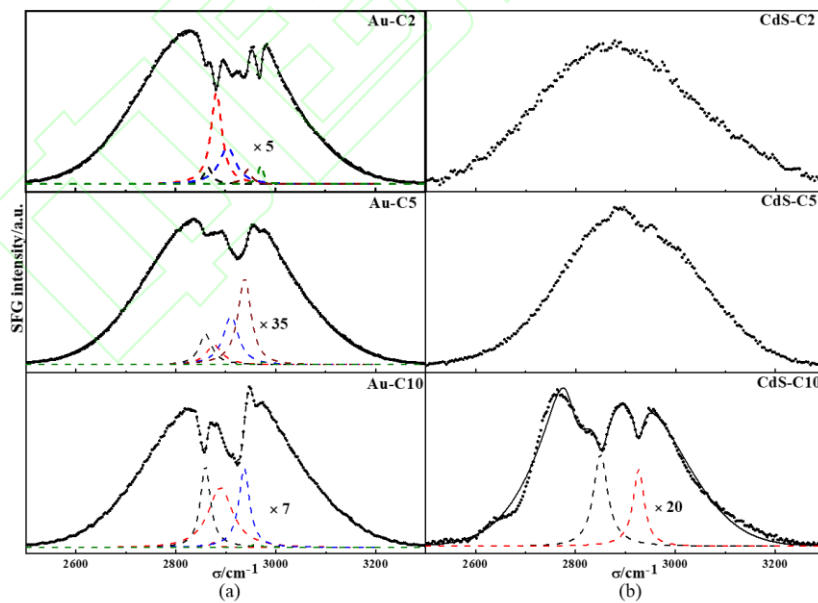
通过式 (1) 对 Au-C2 的光谱进行拟合, 得到来源于表面分子的 5 个主要共振谱峰 (图 3 中彩色虚线), 谱峰的位置分别在 2 865, 2 882, 2 905, 2 939 和 2 971 cm^{-1} 。通过理论计算以及文献^[26-31]对比, 2 866 和 2 939 cm^{-1} 为与羧基相连的亚甲基的对称和反对称 C-H 伸缩振动谱峰, 而 2 881 和 2 971 cm^{-1} 为与巯基相连的亚甲基的对称和反对称 C-H 伸缩振动谱峰, 2 904 cm^{-1} 是亚甲基的费米共振谱峰。



a. 空白金膜 (红色); b. Au-C2 (黑色点); 黑色实点和实线分别为实验数据和拟合曲线, 虚线 (黑、红、蓝、绿) 为巯基丙酸分子各共振谱峰。

图 3 金膜表面巯基丙酸单分子膜的 BB-SFG 谱图
Fig.3 BB-SFG spectra of mercaptopropionic acid monolayer on Au film surface

图 4 是 3 种巯基酸分子在金膜 (a) 和 CdS QDs (b) 表面的 BB-SFG 谱图, 通过拟合得到的各 C-H 振动谱峰的位置, 并将各谱峰的归属汇总在表 1。在 Au-C_n 的 BB-SFG 谱图中 (图 4(a)) 都可以看到亚甲基的 C-H 振动峰, 但是在 CdS-C_n 的光谱中 (图 4(b)), 只有 CdS-C10 检测到了与羧基相连的亚甲基的 C-H 伸缩振动峰, 而 CdS-C2 和 CdS-C5 的光谱中仅出现 CdS QDs 的 SFG 信号, 没有检测到明显的巯基酸分子的 SFG 信号。由于 $\chi_m^{(2)}$ 来源于分子的二阶非线性极化率的相干叠加, 只有分子在界面有序排列时才可以检测到较强的 SFG 信号。所以, 从 BB-SFG 谱图中可以看出, 3 种巯基酸分子在金膜表面的排列是较有序的, 而在 CdS QDs 表面, 巯基酸分子的排列随着碳链长度的不同表现出明显的差异。



黑色实点和实线分别为实验数据和拟合曲线, 虚线 (黑、红、蓝、绿) 为巯基酸分子各共振谱峰。

图 4 巯基酸在金膜 (a) 和 CdS 量子点 (b) 表面的 BB-SFG 谱图
Fig.4 BB-SFG spectra of Au-C_n (a) and CdS-C_n (b)

表 1 巯基酸分子在金膜表面C-H振动谱峰的归属
Tab. 1 The assignment of C-H vibrational bands of the mercaptocarboxylic acids on Au cm⁻¹

金膜	v _{ss} (CH ₂)		v _{FR} (CH ₂)	v _{as} (CH ₂)	
	v ₁ [*]	v ₂ [*]		v ₁ [*]	v ₂ [*]
Au-C2	2865 ± 2	2882 ± 1	2905 ± 3	2939 ± 2	2971 ± 1
Au-C5	2859 ± 7	2877 ± 18	2911 ± 7	2938 ± 3	2976 ± 2
Au-C10	2859 ± 1	2875 ± 3	2889 ± 2	2937 ± 1	2960 ± 1
CdS-C10	2850 ± 3	\	\	2927 ± 2	\

注: v₁^{*}代表与羧基相连的亚甲基, v₂^{*}代表与巯基相连的亚甲基, \表示未检测到相应的振动峰。

在和频光谱的研究中, 表面分子特定基团的对称和反对称伸缩振动, 如甲基和亚甲基的 C-H 振动, 谱峰的相对强度与分子基团在表面的取向密切相关^[26,32]。可以根据 BB-SFG 中亚甲基对称和反对称 C-H 伸缩振动峰强度的比值, 估算巯基酸分子中亚甲基的取向角。由于在 PPP 偏振下, 和频信号主要来自于二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}_{zzz}$ 分量的贡献^[27]。本文中计算分子取向角时, 将 PPP 的信号近似为 ZZZ 分量的贡献, 并根据参考文献[26]中 $\chi^{(2)}_{zzz}$ 的计算公式, 得到亚甲基对称与反对称 C-H 伸缩振动峰的相对强度与亚甲基取向角 θ 之间的关系式, 如公式 (2) 所示:

$$\frac{I_{CH_2}^{ss}}{I_{CH_2}^{as}} \approx \left| \frac{\chi_{zzz}^{(2),ss}}{\chi_{zzz}^{(2),as}} \right|^2 = \left| \frac{0.98 \langle \cos \theta \rangle}{1.32 (\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle)} \right|^2 \quad (2)$$

图 5 是由公式 (2) 得到的谱峰相对强度与亚甲基取向角的关系曲线, 根据曲线可以估算亚甲基取向角。由于含有奇数或偶数碳原子的碳链末端基团取向的差异, 本文仅对巯基酸分子中含有偶数个亚甲基的 Au-C2、Au-C10 和 CdS-C10 进行讨论。由图 4(a) 的 BB-SFG 光谱的拟合数据以及图 5 的关系曲线可以得到: 在 Au-C2 中, 与羧基和巯基相连的 2 个亚甲基的取向角约为 59.5° 和 47.2°; 而在 Au-C10 中 2 个亚甲基的取向角约为 59.3° 和 58.5°。在金膜表面, 短链的巯基丙酸分子的 2 个亚甲基的取向角差别较大, 而且与巯基相连的亚甲基比与羧基相连的亚甲基的谱峰有较明显的蓝移 (表 1), 亚甲基振动频率的蓝移表明受末端羧基的影响较大, 分子扭曲较大^[33-34] (甚至有可能羧基中的氧原子与表面形成弱吸附)。而长链的巯基十一烷酸分子末端远离金表面, 且分子排列相对较紧密, 分子的末端较为舒展, 2 个亚甲基的取向角比较接近。2 种分子在金膜表面可能的吸附排列方式如图 6(a)和(b)所示。

在 CdS 量子点表面只有 CdS-C10 的 BB-SFG 中出现了与羧基相连的亚甲基的 C-H 伸缩振动峰, 通过谱峰的相对强度估算得到末端亚甲基取向角约为 57.5°, 与长链巯基酸分子在金膜表面非常接近。由此可以推断, CdS-C10 中的巯基十一烷酸分子在 CdSQDs 表面的吸附方式与在金膜表面相似, 是一种类似反胶束状的较为有序的构型, 如图 6(d)所示。而短链的巯基酸分子没有检测到 C-H 振动峰, 表面分子在 CdS QDs 表面的吸附是较为无序的混乱包覆形式, 如图 6(c)所示。Tagliazucchi 等^[11]根据 CdSe 量子点表面巯基酸分子对光诱导电子转移速率的影响, 推测短链巯基酸 ($n \leq 7$) 在量子点表面呈现坍塌状态, 而长链巯基酸 ($n > 10$) 为反胶束伸展排列, 与本文 BB-SFG 检测的结果一致, 可以更好地理解量子点表面配体影响电子转移动力学的机理。

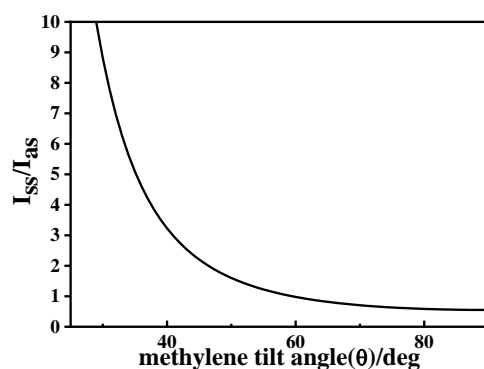
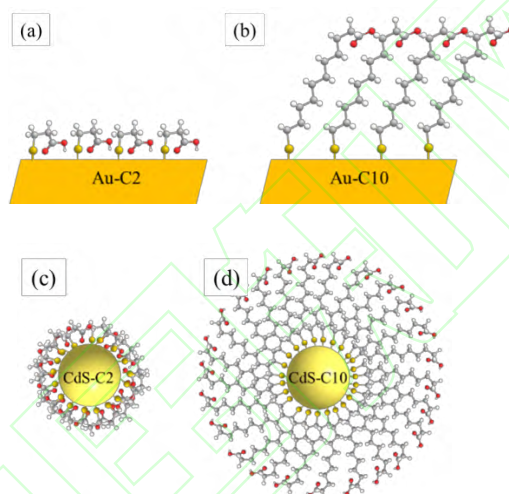


图5 亚甲基中 I_{ss}/I_{as} 与取向角的关系曲线
Fig. 5 Calculated curve of I_{ss}/I_{as} vs the methylene orientation angles from surface normal.



(a) 短链巯基酸在金膜表面; (b) 长链巯基酸在金膜表面; (c) 短链巯基酸在 CdS QDs 表面; (d) 长链巯基酸在 CdS QDs 表面.

图6 巯基酸分子的表面排列方式示意图
Fig. 6 Illustration of surface arrangement of mercaptocarboxylic acids

3 结论

通过 BB-SFG 研究了金膜和 CdS 量子点表面不同链长的巯基酸分子 (巯基丙酸、巯基己酸和巯基十一烷基酸) 的吸附排列方式。在金膜表面, 3 种巯基酸分子都是较有序的排列, 可以检测到较强的亚甲基 C-H 伸缩振动的 BB-SFG 谱峰。根据亚甲基对称和反对称 C-H 伸缩振动谱峰的相对强度, 可以得知, 短碳链的巯基酸分子受到顶端羧基的影响较大, 分子中与羧基和巯基相连的亚甲基的取向角相差较大, 分子碳链发生较严重地扭曲。当在 CdS QDs 表面排列时, 对于较短链的巯基酸分子 (巯基丙酸、巯基己酸) 倾向于紧密包裹在量子点表面的无序状排列, 而长链的巯基酸分子的排列方式与金膜表面相似, 呈现较为有序的反胶束状排列。通过对巯基酸配体分子在量子点表面排列状态的直接检测, 有利于进一步理解量子点光诱导电子转移受表面配体影响的机理, 为更好地通过配体修饰调控量子点光电性能提供帮助。

参考文献:

- [1] ZHAO J, HOLMES M A, OSTERLOH F E. Quantum confinement controls photocatalysis: a free energy analysis for photocatalytic proton reduction at CdSe nanocrystals [J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4316-4325.
- [2] ZHAO L M, MENG Q Y, FAN X B, et al. Photocatalysis with quantum dots and visible light: selective and efficient oxidation of alcohols to carbonyl compounds through a radical relay process in water [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2017, 56(11): 3020-3024.

- [3] WU X, FAN X, XIE S, et al. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(10): 772-780.
- [4] WANG R, SHANG Y, KANJANABOOS P, et al. Colloidal quantum dot ligand engineering for high performance solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1130-1143.
- [5] HANSEN T, ZIDEK K, ZHENG K, et al. Orbital topology controlling charge injection in quantum-dot-sensitized solar cells [J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(7): 1157-1162.
- [6] LI J, ZHU J J. Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications [J]. *Analyst*, 2013, 138(9): 2506-2515.
- [7] ALGAR W R, SUSUMU K, DELEHANTY J B, et al. Semiconductor quantum dots in bioanalysis: crossing the valley of death [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(23): 8826-8837.
- [8] SILVI S, CREDI A. Luminescent sensors based on quantum dot-molecule conjugates [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(13): 4275-4289.
- [9] XU F, GERLEIN L F, MA X, et al. Impact of different surface ligands on the optical properties of PbS quantum dot solids [J]. *Materials (Basel)*, 2015, 8(4): 1858-1870.
- [10] MORRIS-COHEN A J, PETERSON M D, FREDERICK M T, et al. Evidence for a through-space pathway for electron transfer from quantum dots to carboxylate-functionalized viologens [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(19): 2840-2844.
- [11] TAGLIAZUCCHI M, TICE D B, SWEENEY C M, et al. Ligand-controlled rates of photoinduced electron transfer in hybrid CdSe nanocrystal/poly(viologen) films [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9907-9917.
- [12] ZHAN N, PALUI G, MATTOUSSI H. Preparation of compact biocompatible quantum dots using multicoordinating molecular-scale ligands based on a zwitterionic hydrophilic motif and lipoic acid anchors [J]. *Nature Protocols*, 2015, 10(6): 859-874.
- [13] BABENTSOV V, SIZOV F. Defects in quantum dots of IIB-VI semiconductors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2008, 16(3): 205-225.
- [14] WUISTER S F, SWART I, VAN DRIEL F, et al. Highly luminescent water-soluble CdTe quantum dots [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(4): 503-507.
- [15] PETERSON M D, CASS L C, HARRIS R D, et al. The role of ligands in determining the exciton relaxation dynamics in semiconductor quantum dots [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2014, 65: 317-339.
- [16] ZOU H, DONG C, LI S, et al. Effect of surface trap states on photocatalytic activity of semiconductor quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(17): 9312-9319.
- [17] TABER B N, KISLITSYN D A, GERVASI C F, et al. Adsorption-induced conformational isomerization of alkyl-substituted thiophene oligomers on Au(111): impact on the interfacial electronic structure [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(28): 15138-15142.
- [18] BADIA A, CUCCIA L, DEMERS L, et al. Structure and dynamics in alkanethiolate monolayers self-assembled on gold nanoparticles: a DSC, FT-IR, and deuterium NMR study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(11): 2682-2692.
- [19] KRAACK J P, HAMM P. Surface-sensitive and surface-specific ultrafast two-dimensional vibrational spectroscopy [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(16): 10623-10664.
- [20] DU Q, FREYSZ E, SHEN Y R. Surface vibrational spectroscopic studies of hydrogen bonding and hydrophobicity [J]. *Science*, 1994, 264(5160): 826-828.
- [21] HOLMAN J, YE S, NEIVANDT D J, et al. Studying nanoparticle-induced structural changes within fatty acid multilayer films using sum frequency generation vibrational spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(44): 14322-14323.
- [22] ZHANG H, HU B, SUN L, et al. Surfactant ligand removal and rational fabrication of inorganically connected quantum dots [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(12): 5356-5361.
- [23] W. Y W, X. P. Formation of high - quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(13): 2368-2371.
- [24] 刘要强, 陈桂琴, 王朝晖. 飞秒和频光谱系统的研制 [J]. *厦门大学学报 (自然科学版)*, 2013, 52(2): 149-153.
- [25] HE Y, WANG Y, WANG J, et al. Frequency-domain nonlinear regression algorithm for spectral analysis of broadband SFG spectroscopy [J]. *Opt Lett*, 2016, 41(5): 874-877.
- [26] LU R, GAN W, WU B-H, et al. Vibrational polarization spectroscopy of CH stretching modes of the methylene group at the vapor/liquid interfaces with sum frequency generation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(22): 7297-7306.
- [27] CASFORD M T, GE A, KETT P J, et al. The structure of lipid bilayers adsorbed on activated carboxy-terminated monolayers investigated by sum frequency generation spectroscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2014, 118(12): 3335-3345.
- [28] BALDELLI S, SCHNITZER C, SHULTZ M J, et al. Sum frequency generation investigation of glycerol/water surfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(23): 4607-4612.
- [29] YE S, NIHONYANAGI S, UOSAKI K. Sum frequency generation (SFG) study of the pH-dependent water structure on a fused quartz surface modified by an octadecyltrichlorosilane (OTS) monolayer [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(16): 3463-3469.
- [30] GRAGSON D E, RICHMOND G L. Investigations of the structure and hydrogen bonding of water molecules at liquid surfaces by vibrational sum frequency spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(20): 3847-3861.
- [31] ASANUMA H, HIDENORI N, UOSAKI K, et al. Structure and reactivity of alkoxy-carbonyl (ester)-terminated monolayers on silicon: sum frequency generation spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(10): 4892-4899.
- [32] ZHUANG X, MIRANDA P B, KIM D, et al. Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(19): 12632-12640.
- [33] BITTNER A M, EPPLE M, KUHNKE K, et al. Conformations of an amino-amido-thiolate self-assembled layer on gold in air and in electrolytes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 550-551(1): 113-124.
- [34] TURRYAN I, MANDLER D. Characterization and electroanalytical application of ω -mercaptoalkanesulfonic acid monolayers on gold [J]. *Israel Journal of Chemistry*, 1997, 37(2/3): 225-233.