

强激光与粒子束

High Power Laser and Particle Beams

金属微结构表面增强激光诱导击穿光谱的强度与稳定性

祁言兵 汤家原 姜蒙恩 周卫东

Spectral intensity and stability of surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic microstructure

Qi Yanbing, Tang Jiayuan, Jiang Meng'en, Zhou Weidong

引用本文:

祁言兵, 汤家原, 姜蒙恩, 周卫东. 金属微结构表面增强激光诱导击穿光谱的强度与稳定性[J]. *强激光与粒子束*, 2024, 36: 091002. doi: 10.11884/HPLPB202436.240144

Qi Yanbing, Tang Jiayuan, Jiang Meng'en, Zhou Weidong. Spectral intensity and stability of surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic microstructure[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2024, 36: 091002. doi: 10.11884/HPLPB202436.240144

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11884/HPLPB202436.240144>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于激光诱导击穿光谱的基体效应

Matrix effect based on laser-induced breakdown spectroscopy

强激光与粒子束. 2023, 35: 111004-1-111004-6 <https://doi.org/10.11884/HPLPB202335.230126>

双脉冲激光诱导土壤中Pb和Ba光谱增强研究

Spectral enhancement of Pb and Ba in soil induced by dual-pulse laser

强激光与粒子束. 2019, 31: 019001-1-019001-5 <https://doi.org/10.11884/HPLPB201931.180364>

金属基底对石墨烯薄膜阴极气体击穿稳定性影响

Influence of metal matrix materials on self-breakdown stability of graphene film cathode

强激光与粒子束. 2020, 32: 025022-1-025022-6 <https://doi.org/10.11884/HPLPB202032.190297>

不同实验条件对激光诱导等离子体的影响机理研究

Study on mechanism of effect of different experimental conditions on laser-induced plasma

强激光与粒子束. 2020, 32: 061003-1-061003-6 <https://doi.org/10.11884/HPLPB202032.190455>

掺镱飞秒激光晶体研究进展

Progress of the research on Yb³⁺-doped femtosecond laser crystals

强激光与粒子束. 2020, 32: 011009-1-011009-13 <https://doi.org/10.11884/HPLPB202032.190451>

先进光源磁铁支撑基座稳定性的实验研究

Experimental study on magnet support plinths of advanced light source

强激光与粒子束. 2021, 33: 034003-1-034003-6 <https://doi.org/10.11884/HPLPB202133.200201>



·强激光物理与技术·

金属微结构表面增强激光诱导击穿光谱的强度与稳定性*

祁言兵, 汤家原, 姜蒙恩, 周卫东

(浙江师范大学 浙江省光信息检测与显示技术研究重点实验室, 浙江 金华 321004)

摘 要: 在金属铝表面用飞秒激光分别刻蚀了四种形状的微结构, 对比分析了周期不同的矩形、圆形、三角形和六边形微结构对沉积在其表面 Cr 元素水溶液的表面增强激光诱导击穿光谱 (LIBS) 光谱强度和稳定性的影响。研究结果表明微结构的周期越小, 光谱增强效果越显著, 其中矩形微结构在相同周期下表现出最优光谱增强效果, 相比于未处理的金属铝, 其光谱强度增强了 4 倍左右。此外, 六边形微结构的光谱稳定性最佳, 具有良好的可重复性。研究结果为今后采用表面增强 LIBS 法检测水溶液中的重金属元素提供了一种可行的基底制备方法。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 表面增强; 微结构; 飞秒激光; 稳定性

中图分类号: O433.5

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202436.240144

Spectral intensity and stability of surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic microstructure

Qi Yanbing, Tang Jiayuan, Jiang Meng'en, Zhou Weidong

(Key Laboratory of Researching Optical Information Detecting and Display Technology in Zhejiang Province, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: To enhance the performance of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the analysis of element Cr in solutions, a surface-enhanced LIBS technique combining metallic microstructures is proposed. Initially, using femtosecond laser surface texturing technology, various shapes and cycles of microstructures including rectangles, circles, triangles, and hexagons were etched on the surface of metallic aluminum. Through comparative analysis, the effects of different microstructures on the surface-enhanced LIBS spectral intensity and stability of Cr-element aqueous solutions deposited on them were investigated. The results indicate that smaller microstructure cycles result in more significant spectral enhancement, with rectangular microstructures demonstrating the optimal spectral enhancement at the same period, increasing the spectral intensity by approximately four times compared to untreated metallic aluminum. Furthermore, hexagonal microstructures exhibit the best spectral stability and repeatability. These findings provide a viable method for substrate preparation for applying surface-enhanced LIBS techniques to the detection of heavy metal elements in aqueous solutions.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy, surface-enhancement, microstructure, femtosecond laser, stability

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术被广泛应用于对固态、液态和气态样品中的各种元素的分析, 具有简便的样品制备、非接触式测量和快速多元素分析等优点^[1]。目前, LIBS 技术应用于不同领域, 如工业^[2-4]、环境监测^[5-6]、生物医学^[7]、考古学^[8-9]、航空航天^[10]、食品^[11]等, 尽管 LIBS 能够直接分析固态和气态样品而无需额外的样品制备步骤, 但在液体样品分析方面面临一些挑战, 例如激光束照射液体表面可能引发溅射并导致等离子体的熄灭^[12]。

为了应对上面这些挑战, 有研究人员提出了一种表面增强激光诱导击穿光谱 (SELBS) 技术, 它是将液体样品

* 收稿日期: 2024-04-29; 修订日期: 2024-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61975186)

联系方式: 祁言兵, 1913735276@qq.com。

通信作者: 周卫东, wdzhou@zjnu.cn。

沉积在固态基底上。固态基底的主要功能是在其表面沉积少量的液体样品,而不是吸收液体。溶液干燥后,在基底表面形成结晶沉积物,以实现将液相样品转化为固相样品。对于表面增强法的研究也很多,如研究者 D. Jijón 首次提出了利用 HB 铅笔石墨刮擦的钢表面作为激光诱导击穿光谱中盐类定量分析的新基底^[13],展示了其高效、灵敏的特性。通过分析溶液中盐类形成的沉积物,对四种盐类的分析参数进行了研究,并引入了一种新的异常值去除方法以提高分析曲线的线性度和降低误差;M. A. Aguirre 等人证明了将 LIBS 与液-液微萃取技术结合使用作为一种微量元素分析方法的潜力^[14]。通过对比直接激光照射微滴和在金属基底上干燥后进行的分析方法,发现表面增强 LIBS 法 (SELIBS) 能够提高分析的灵敏度、精密度,并允许在单个微滴中进行多次测量;2015 年, D. Bae 等人利用激光器在硅片表面进行加工,得到了网格结构^[15]。具有网格结构的硅片表面使液滴的分布效果更加均匀,从而成功实现对单滴液体的重复性检测;G. A. De 等人采用纳米颗粒增强的激光诱导击穿光谱 (NELIBS) 技术对微滴溶液进行元素化学分析,实现了在亚百万分之一水平的分析物浓度下的准确检测^[16]。通过强烈的局部电磁场增强效应,光发射信号得到了显著提升,使得 LIBS 技术能够定量 10^{-9} 级浓度,并大幅降低了检测限。优化后的 NELIBS 条件下,实现了对铅几个皮克和银 0.2 pg 的绝对检测限。根据上述研究结果,可以得出结论: SELIBS 技术对待测液体的量需求不高,并且具有较低检测限。这种技术可以实现对水溶液中元素从 10^{-6} 至 10^{-9} 的痕量检测。相比其他方法, SELIBS 技术具有样品用量少和检测灵敏度高的优势。

然而,对于表面增强 LIBS 法的研究,目前主要着重于直接选取基板进行液固转换检测,迄今为止尚未有人系统地研究过表面增强 LIBS 技术在检测水溶液中元素时,基板表面微结构形状及其周期的变化相对于光谱强度及稳定性的变化规律。本文以铝这种常用金属为基板材料,分别刻蚀了六边形、矩形、三角和圆形四种微结构,并以水溶液中典型的重金属元素 Cr 的 LIBS 光谱为例,对比分析了不同的微结构周期、形状的改变对于水溶液中 Cr 元素的 LIBS 光谱强度及稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验使用典型金属基板铝。基板在激光加工之前均用 600~2000 目的砂纸逐步抛光以去除金属表面杂质并保证其粗糙度基本一致,厚度均为 1 mm,长宽均为 2 cm。实验所用的 Cr 标准溶液采用直接配制法配制,用到的分析样品为六水合氯化铬 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶剂为去离子水。首先通过电子天平称取所需质量的固体粉末样品,然后用量筒量取适量的去离子水,最后将固体粉末样品加入去离子水中搅拌至完全溶解。最终配制的标准 Cr 溶液浓度为 10 mg/L,每次滴加 20 μL 进行检测。

1.2 样品的飞秒激光刻蚀与形貌表征

在 SCA 软件中调整激光焦点位置、设置激光功率。扫描速度、扫描间隔及激光运行轨迹在刻蚀前已被编辑,设备调试完毕后对金属基底进行刻蚀。为了探究微结构周期对 LIBS 光谱强度及信号稳定性的影响,我们利用 SCA 软件控制飞秒激光器在样品表面上分别刻蚀了四种形状不同的凹槽状微结构,包括矩形、六边形、三角形和圆形。每种形状的微结构均刻蚀有 10、20、30、40 和 50 μm 五种周期。铝金属的密度为 2.70 g/cm^3 ,通常金属的密度不同,相同激光功率下得到的烧蚀深度也不同。为了保证不同金属表面刻蚀凹槽的深度一致,铝刻蚀的激光能量设定为 40 mW,扫描速度均为 1 mm/s,并通过在激光共聚焦显微镜下测试并确认获得相同的凹槽深度。刻蚀结束后,刻蚀好的金属样品表面会被刻蚀过程中烧蚀形成的部分灰尘覆盖,故随后将其放在去离子水中超声清洗 10 min。刻蚀基底表面的微观结构采用激光扫描共聚焦显微镜观察与测量。

1.3 光谱采集

LIBS 检测金属表面的干燥待测溶液光谱的实验装置如图 1 所示,波长为 1064 nm 激光通过平凸透镜聚焦,激光频率 1 Hz,能量 65 mJ,透镜焦距为 10 cm,适当调节样品位置使其表面激光光斑大小约为 1 mm。使用脉冲产生延时控制器 (DG535) 来实现激光器和光谱仪之间的时序同步控制。为确保样本表面在每一次烧蚀过程中都保持在未受烧蚀的状态,位移平台以 1 mm/s 的速率进行了弓字形的移动,保证整个重金属干燥层均被扫描,扫描后的样式如图 2 所示。光谱采集延时优化后取值 700 μs ,以期减小背景信号,得到好的光谱强度。文中给出的每幅光谱线均是 100 个激光烧蚀激发得到光谱的平均值。

1.4 光谱数据分析

通过 LIBS 信号采集系统,我们测试了激光刻蚀微结构区域和未处理区域的 Cr 溶液的 LIBS 光谱强度,通过对

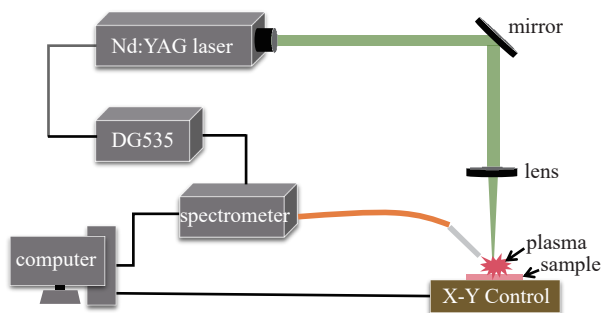


Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup

图 1 LIBS 实验装置示意图

光谱信号强度数据处理, 获得不同微结构金属基底表面 LIBS 光谱强度以及多次重复测量的相对标准偏差(RSD), 研究微结构周期和形状对金属基底表面干燥 Cr 溶液 LIBS 光谱强度及稳定性的影响。典型的 LIBS Cr 元素的特征谱线选择为 425.43 nm。实验前, 如图 3 所示通过 LIBS 系统检测所用基板的 LIBS 光谱图, 基板中没有 Cr 元素的特征光谱, 所以对实验无干扰。本实验所得到的元素光谱强度皆是去背景信号所得。

2 结果与讨论

2.1 不同形状表面微结构金属基底

为了研究铝表面微结构周期对表面增强 LIBS 在检测 Cr 元素时光谱强度的影响, 首先保持微结构形状和扫描速度不变, 利用相同的飞秒激光功率在面积均为 1 cm^2 金属铝表面上刻蚀了深度相同而周期不同的四种凹槽状微结构, 分别为矩形、六边形、三角形和圆形。这里的微结构周期, 对于矩形微结构来说指的是相邻两条激光扫描蚀烧线的间隔, 对于圆形微结构来说微结构周期指的是圆的直径, 而对于形状为三角形和六边形的微结构, 微结构周期指的是它们的边长。对每种形状的微结构, 均有周期分别为 10、20、30、40 和 50 μm 的刻蚀样品。图 4 所示为铝在飞秒激光功率为 40 mW, 扫描速度为 1 mm/s, 微结构周期为 50 μm 条件下得到的不同形状微结构表面的光学显微三维图。

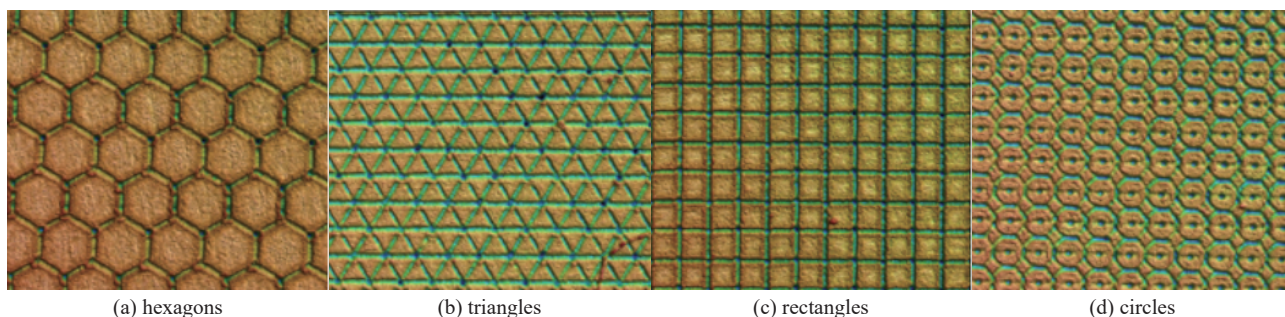


Fig. 4 Optical microscopic three-dimensional images of aluminum surface

图 4 铝表面的光学显微三维图

从图 4 可以看出, 四种形状的微结构都是呈凸起状, 周围环绕凹槽, 结构的形状是非常清晰, 四种微结构在金属表面上的分布呈密集和均匀排列。与 LIBS 的 1 mm 光斑大小相比, 微结构周期的大小远小于它, 这保证了每次采集 LIBS 信号时光斑能覆盖刻蚀的多个连续微结构单元, 从而保证了采样的均匀性并体现出微结构形状对 LIBS 信号的影响。

2.2 表面增强 LIBS 光谱强度与微结构周期的关系

图 5 为在周期和形状都不同的铝微结构表面上沉积含 Cr 元素溶液干燥后的 LIBS 光谱。由图 5 可以看出, 在任意一种经飞秒激光刻蚀后的微结构铝表面上检测到的 Cr 元素 LIBS 光谱强度总比未刻蚀铝表面上检测到的光

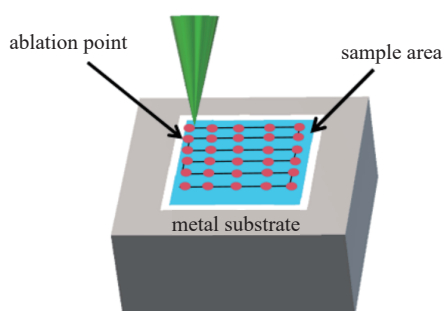


Fig. 2 Schematic diagram of sample ablation area

图 2 样品烧蚀区域示意图

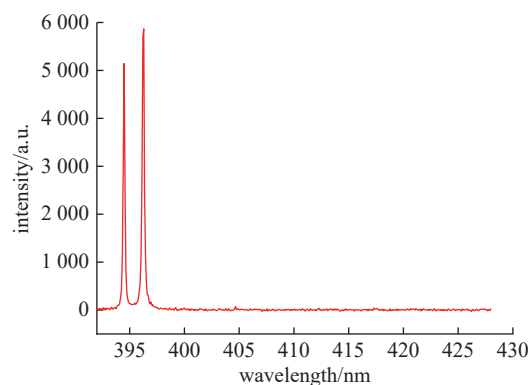


Fig. 3 LIBS spectrum of aluminum metal substrate

图 3 铝金属基板 LIBS 光谱

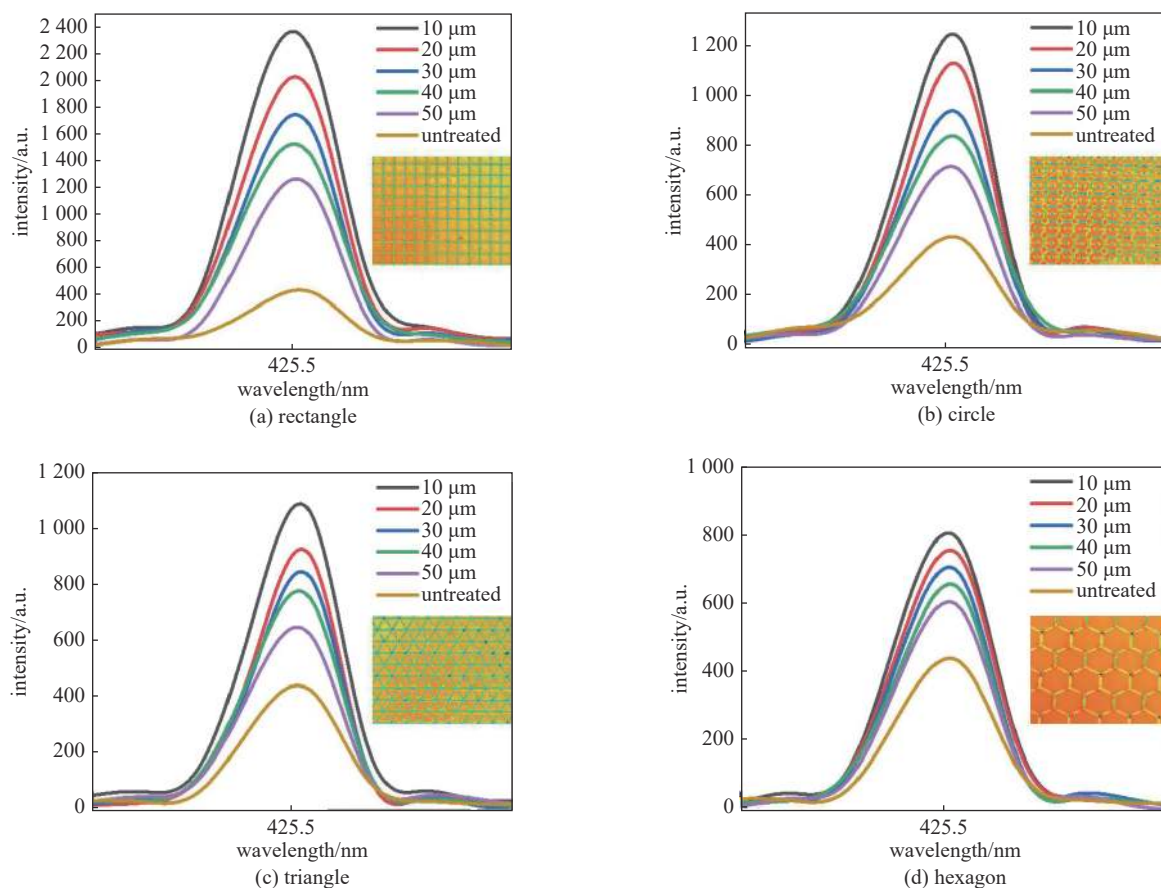


Fig. 5 Variation pattern of Cr element LIBS spectral intensity on the metal (aluminum) surface with different microstructure shapes and cycles

图 5 金属(铝)表面 Cr 元素 LIBS 光谱强度随微结构形状和周期的变化规律

谱弱,表明经飞秒激光刻蚀的四种形状的铝微结构表面,都对 LIBS 光谱具有表面增强作用。从图 5 还可以看出:四种形状中的任意一种微结构表面,LIBS 光谱强度取决于微结构周期大小。微结构周期较小时 Cr 元素的光谱强度大,随着微结构周期的增大,光谱强度逐渐减弱,而当周期为 $10\ \mu\text{m}$ 时光谱最强。表明金属表面 Cr 元素光谱增强与微结构周期具有直接关系。

2.3 表面增强 LIBS 光谱信号稳定性与微结构周期的关系

为了更好地研究微结构周期对表面增强 LIBS 在检测金属表面 Cr 元素时光谱信号稳定性的影响,我们对上述测得的 LIBS 光谱数据进行处理,得到重复测量 LIBS 光谱的相对标准偏差(RSD)。图 6 所示为铝基、形状分别为(a)矩形、(b)三角形、(c)圆形和(d)六边形微结构表面上的 Cr 元素 LIBS 光谱强度的 RSD。从图 6 中可以发现,无论哪种微结构上,金属铝表面上检测到的 Cr 元素 LIBS 光谱信号 RSD 都与微结构周期密切相关,进一步观察图 6 的四幅图可以发现,四种微结构形状的表面上的 Cr 元素 LIBS 光谱信号强度随着微结构周期呈现“M”型变化,并且都在微结构周期为 $30\ \mu\text{m}$ 左右时具有最小的 RSD。这说明微结构的周期能够影响金属表面检测水溶液中重金属元素的光谱信号稳定性。

2.4 表面增强 LIBS 光谱强度与微结构形状的关系

图 7 为相同周期不同微结构形状的金属铝表面上 Cr 元素 LIBS 光谱信号。从图 7 可以看出:在相同的微结构周期下,若微结构形状不同,其 Cr 元素光谱强度也不相同。对任一微结构周期的矩形、圆形、三角形和六边形铝金属表面, Cr 元素的 LIBS 光谱强度都是依次递减。当微结构周期为 $10\ \mu\text{m}$ 时,矩形微结构铝金属表面的 Cr 元素光谱信号最强,相比于未处理金属铝衬底其光谱强度增强了 4 倍左右。这表明了相比于其他三种微结构,矩形微结构对 LIBS 光谱强度具有最优的增强效果。

2.5 LIBS 光谱信号稳定性与微结构形状的关系

为了更好地研究微结构形状对 Cr 元素的表面增强 LIBS 光谱信号稳定性的影响,我们对上述测得的 LIBS 光谱数据进行处理,得到它们多次重复测量的相对标准偏差(RSD)。图 8 为微结构周期为 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 时,铝基底表面微结构增强的 Cr 元素 LIBS 光谱信号稳定性随微结构形状的变化趋势图。从图 8(a)可以看出,4 种不同形状的

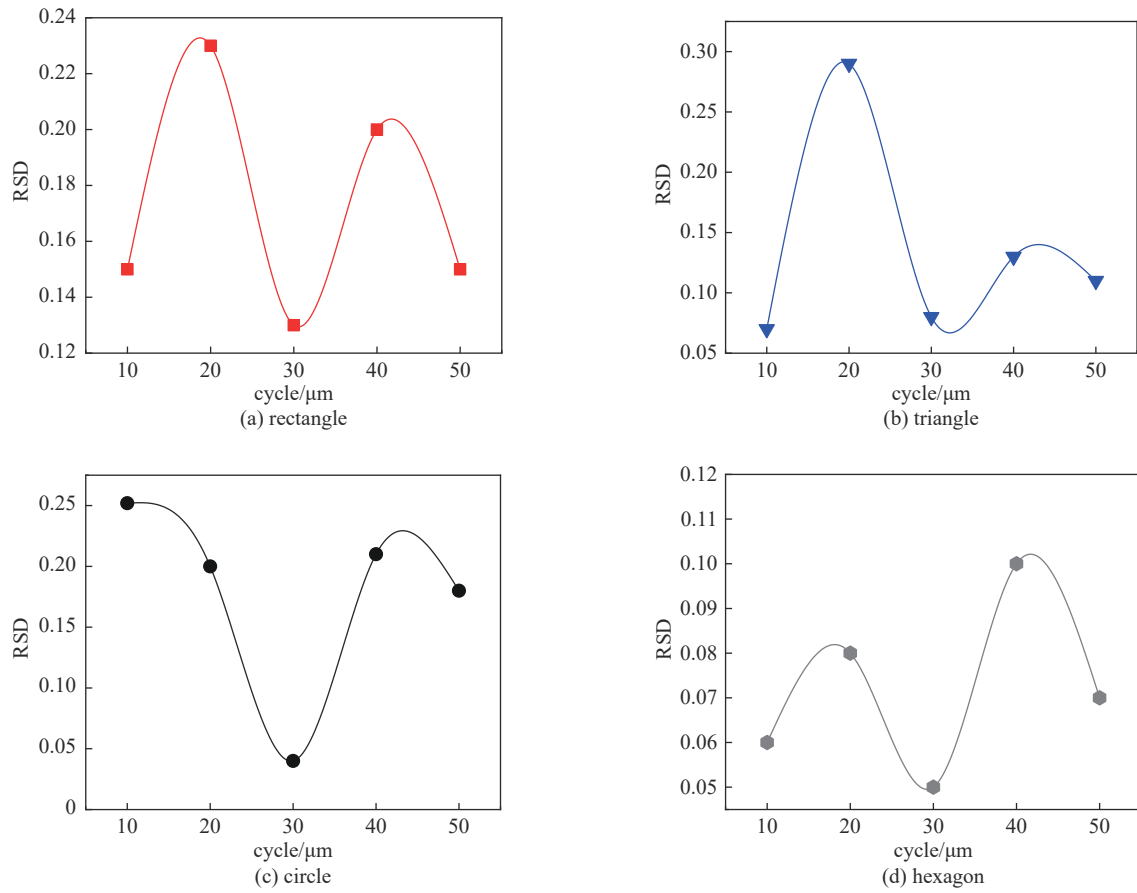


Fig. 6 Variation trend of RSD of LIBS spectra under the surface of aluminum with four different microstructures as a function of microstructure cycle (Al)

图 6 四种微结构铝表面下 LIBS 光谱的 RSD 随微结构周期的变化规律 (铝)

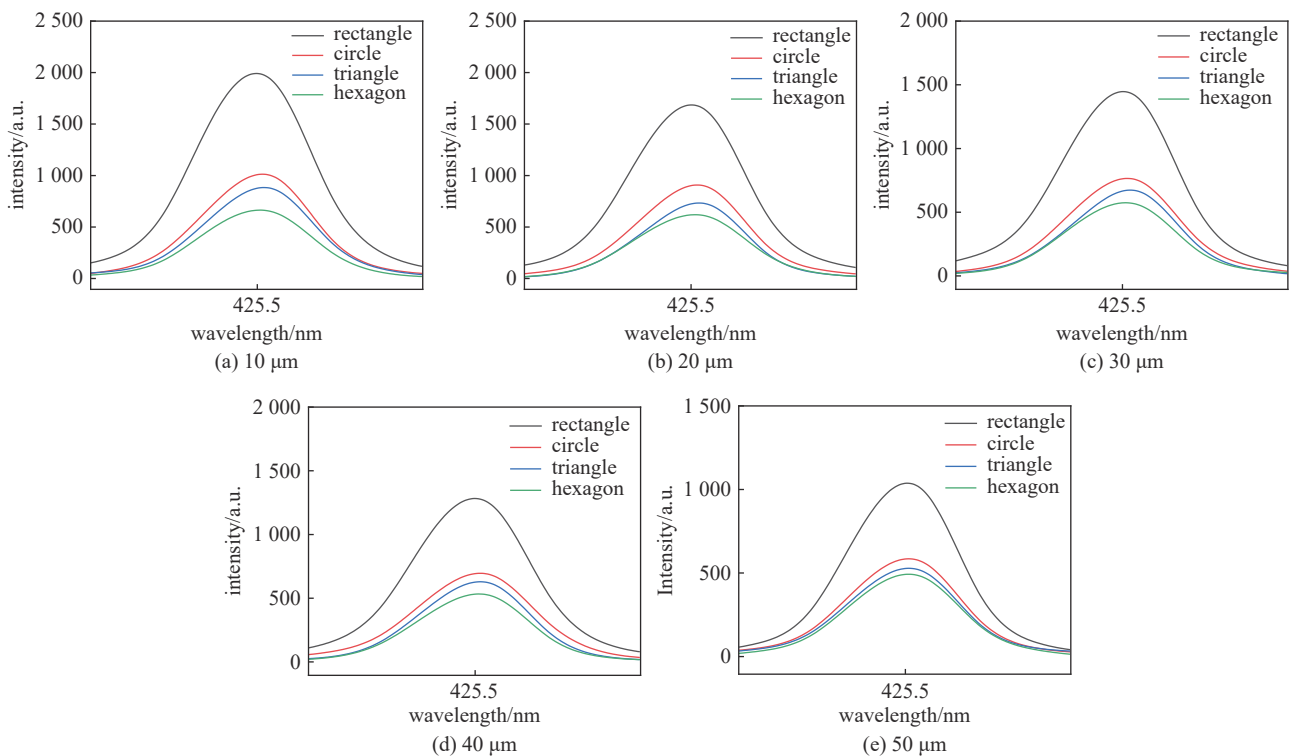


Fig. 7 LIBS spectral intensity of Cr elements on the surface of aluminum with different microstructural shapes but the same cycle under dry conditions

图 7 相同周期不同微结构形状铝表面干燥 Cr 元素的 LIBS 光谱强度图

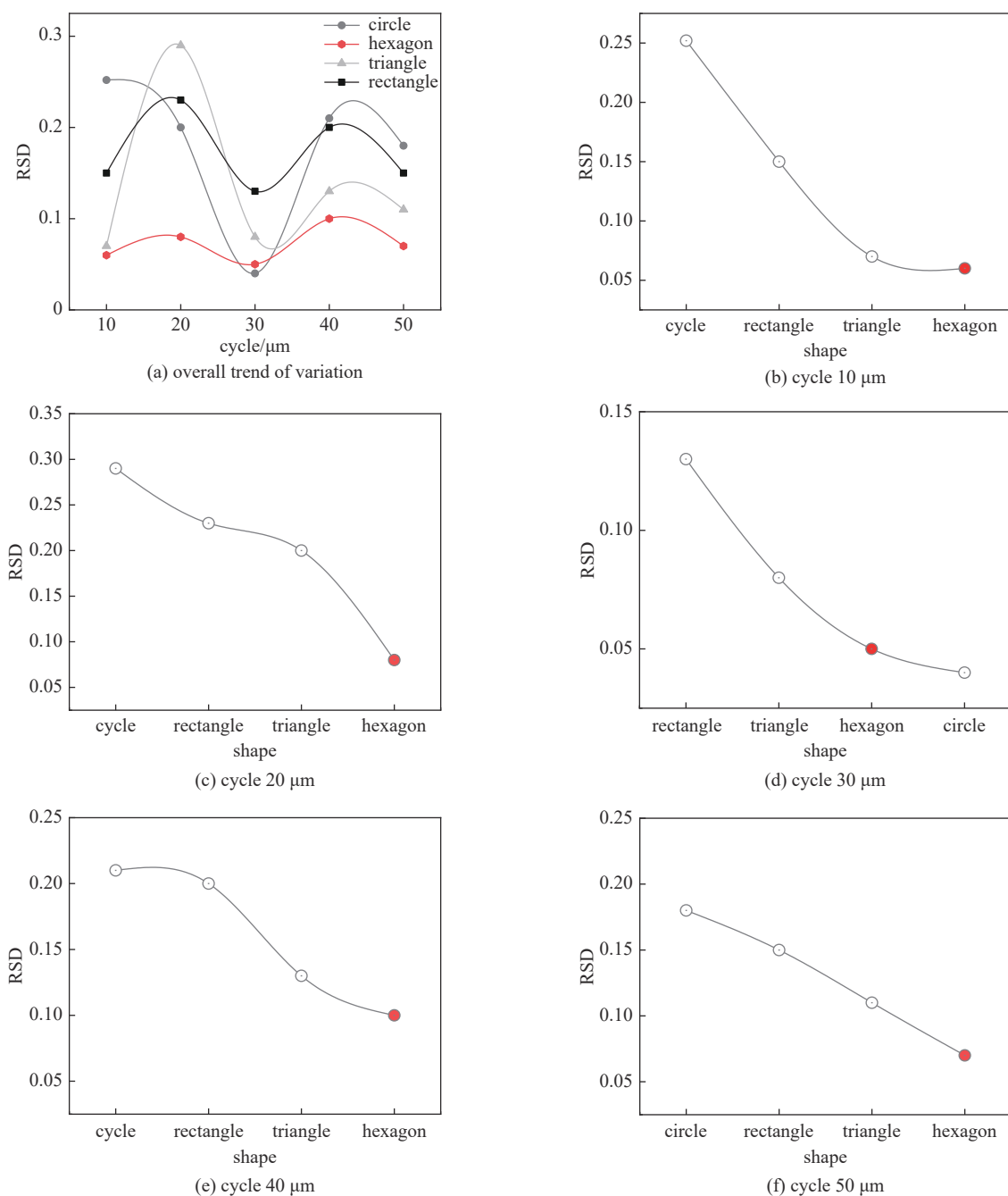


Fig. 8 Variation trend of RSD of LIBS spectral intensity with changes in aluminum surface microstructure shapes under different microstructural cycles (aluminum)

图 8 不同微结构周期下 LIBS 光谱强度的 RSD 随铝表面微结构形状的变化规律 (铝)

微结构基底, 周期为 30 μm 时, 均具有较好的光谱稳定性, 其 RSD 最低, 说明飞秒激光刻蚀的周期为 30 μm 的微结构有利于水溶液在金属铝表面均匀分布。进一步观察图 8(b)~图 8(f), 还可以发现圆形微结构在 10、20、40、50 μm 周期下, Cr 元素的 LIBS 光谱强度的 RSD 相比于其他类型的微结构均表现为最高, 在研究的四种微结构中, 其光谱稳定性相对比较差。此外在所有微结构中, 六边形微结构的结构周期变化对 LIBS 光谱强度稳定性影响最小, 且各个不同的微结构周期下的 RSD 都比较小, 能够提供极佳的信号稳定性, 该表面微结构非常适合用于表面增强 LIBS 光谱技术检测水溶液中的元素。

3 结 论

利用飞秒激光在金属铝表面上分别刻蚀了四种形状(矩形、六边形、三角形和圆形)和周期不同的微结构表面。通过对比分析研究了表面增强 LIBS 技术在检测水溶液时, 不同微结构形状和周期对其光谱信号强度和稳定性的影响规律。研究表明, 任何一种表面微结构, 其周期越小对 Cr 元素光谱强度增强效果越好, 表明单位面

积内微结构的密度越大, 光谱增强效果越好。而在同样周期下, 四种微结构中矩形微结构对 LIBS 光谱强度均具有最优的增强效果。此外, 四种不同形状的微结构基底在周期为 30 μm 时, 均具有较好的光谱稳定性, 其 RSD 最低。其中六边形微结构在不同的结构周期下, RSD 都比较小, 且结构周期变化对 LIBS 光谱强度稳定性影响较小, 表明六边形微结构表面在应用于表面增强 LIBS 光谱技术检测水溶液中的元素时, 检测结果的可重复性更好。研究结果对今后采用表面增强 LIBS 法检测水溶液中的重金属元素时的微结构表面基板制备具有很好的参考价值。

参考文献:

- [1] Zhu Lida, Xue Pengsheng, Lan Qing, et al. Recent research and development status of laser cladding: a review[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 138: 106915.
- [2] 周子钧, 姜美林, 宋鹏芳, 等. 激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(12): 257-270. (Zhou Zijun, Jiang Fulin, Song Pengfang, et al. Advances in corrosion resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(12): 257-270)
- [3] Sarkar A, Mao Xianglei, Chan G C Y, et al. Laser ablation molecular isotopic spectrometry of water for ${}^1\text{D}^2/{}^1\text{H}^1$ ratio analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 88: 46-53.
- [4] Lee D H, Han S C, Kim T H, et al. Highly sensitive analysis of boron and lithium in aqueous solution using dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(24): 9456-9461.
- [5] Chen Yuqi, Zhang Qian, Li Guan, et al. Laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy for the ultra-sensitive detection of trace mercury ions in aqueous solutions[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(12): 1969-1973.
- [6] Järvinen S T, Saarela J, Toivonen J. Detection of zinc and lead in water using evaporative preconcentration and single-particle laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 86: 55-59.
- [7] Metzinger A, Kovács-Széles E, Almási I, et al. An assessment of the potential of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the analysis of cesium in liquid samples of biological origin[J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(7): 789-793.
- [8] Giakoumaki A, Melessanaki K, Angelos D. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(3): 749-760.
- [9] Lazic V, Colao F, Fantoni R, et al. Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7/8): 1014-1024.
- [10] Lazic V, Rauschenbach I, Jovicevic S, et al. Laser induced breakdown spectroscopy of soils, rocks and ice at subzero temperatures in simulated martian conditions[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1546-1556.
- [11] 姚胤旭, 邱荣, 万情, 等. 基于激光诱导击穿光谱的基体效应[J]. *强激光与粒子束*, 2023, 35: 111004. (Yao Yinxu, Qiu Rong, Wan Qing, et al. Matrix effect based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2023, 35: 111004)
- [12] Lazic V, Jovičević S. Laser induced breakdown spectroscopy inside liquids: processes and analytical aspects[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 101: 288-311.
- [13] Jijón D, Costa C. Pencil lead scratches on steel surfaces as a substrate for LIBS analysis of dissolved salts in liquids[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, 274: 012077.
- [14] Aguirre M A, Legnaioli S, Almodóvar F, et al. Elemental analysis by surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy combined with liquid-liquid microextraction[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 79/80: 88-93.
- [15] Bae D, Nam S H, Han S H, et al. Spreading a water droplet on the laser-patterned silicon wafer substrate for surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 113: 70-78.
- [16] De Giacomo A, Koral C, Valenza G, et al. Nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for microdrop analysis at subppm level[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(10): 5251-5257.