

基于空芯微结构光纤拉曼探针的实验研究

盛子城 王腾 周桂耀 夏长明 刘建涛 李波瑶 樊海霞 陈云 侯峙云

Raman probe based on hollow-core microstructured fiber

Sheng Zi-Cheng Wang Teng Zhou Gui-Yao Xia Chang-Ming Liu Jian-Tao Li Bo-Yao Fan Hai-Xia
Chen Yun Hou Zhi-Yun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 184211 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180684

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180684>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高性能反谐振空芯光纤导光机理与实验制作研究进展

Theoretical and experimental investigation of light guidance in hollow-core anti-resonant fiber
物理学报.2018, 67(12): 124201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180724>

雨滴碰击光缆后光纤应变相位调制分析

Phase modulation analysis for optical fiber strain caused by raindrop collision
物理学报.2018, 67(2): 024211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171440>

用于 CARS 激发源的全光纤飞秒脉冲谱压缩

All-fiber spectral compression of femtosecond pulse for coherent anti-Stokes Raman scattering excitation
source
物理学报.2017, 66(20): 204207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.204207>

基于石墨烯可饱和吸收体的纳秒锁模掺铥光纤激光器

Nanosecond mode-locked Tm-doped fiber laser based on graphene saturable absorber
物理学报.2017, 66(11): 114209 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.114209>

微流芯片中消逝波激励的荧光辐射特性研究

Fluorescence radiation characteristics based on evanescent wave pumping in a microfluidic chip
物理学报.2017, 66(10): 104208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.104208>

基于空芯微结构光纤拉曼探针的实验研究*

盛子城 王腾 周桂耀 夏长明 刘建涛 李波瑶 樊海霞
陈云 侯峙云†

(华南师范大学, 广东省微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广州 510006)

(2018年4月13日收到; 2018年6月11日收到修改稿)

表面增强拉曼散射 (SERS) 技术可有效增强样品分子的拉曼信号, 对生物分子检测具有较高的灵敏性, 因此在生化方面有着许多潜在的应用. 而将空芯微结构光纤与 SERS 技术相结合不仅能够远端实时、分布式地检测, 同时还可以增加光场与待测物的有效作用面积, 减少传统光纤探针无法避免的石英背景信号等问题. 本文基于空芯微结构光纤进行 SERS 探针的制备及性能测试研究, 利用真空物理溅射法在空芯光纤内镀纳米 Ag 膜, 从而制备成 SERS 探针, 通过实验检测不同浓度的罗丹明 6G (R6G) 酒精溶液的拉曼信号. 结果表明, 在探针的近端正反面成功探测到了浓度低至 10^{-9} mol/L 的 R6G 拉曼信号, 在探针的远端反面探测到的浓度可小于 10^{-6} mol/L. 该实验结果为研究高灵敏度的 SERS 探针提供了一种新的手段.

关键词: 空芯微结构光纤, 表面增强拉曼, 光纤探针

PACS: 42.81.-i, 42.65.Dr, 42.87.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180684

1 引言

生物、化学以及环境的高灵敏度检测一直以来是科学研究的重点, 而表面增强拉曼散射 (surface enhanced raman scattering, SERS) 技术被认为在解决上述问题方面是最具有潜力的方法之一. 通过制备金属纳米结构的基底, SERS 技术可实现超低样品浓度的拉曼光谱检测, 并准确地分辨出分子种类, 因此, 近年来得到了广泛的研究与应用^[1-3]. 将光纤技术与 SERS 技术相结合, 不仅可实现远程实时检测与分布式部署, 同时可利用光纤结构微小、环境适应力强等特性, 进入生物体的内部或在环境恶劣的条件下进行检测^[4-6]. 目前的光纤 SERS 探针虽然已有多种设计, 如光纤端面传感^[7,8]、光纤侧表面倏逝场传感^[9,10]、锥形光纤传感^[11,12]等, 但这些设计仍有一些不足, 如基底材料的面积较小 (光纤端面、侧表面、锥面), 将光纤制

备成这些特殊的结构需要将光纤的涂覆层与包层部分去除, 使得暴露的光纤纤芯十分脆弱, 极易损坏^[13]. 同时由于激发光通过全内反射机制在石英纤芯中传输, 不可避免地会带来石英材料的背景信号干扰, 影响目标分子的拉曼信号提取^[14]. 空芯微结构光纤的问世为解决这一问题提供了新的手段^[15-17]. 其通过独特的导光机制可将激发光与信号光限制在空气纤芯中传播, 因此大大降低了石英背景的干扰, 并且仅需微量样品, 便可以使待测物与光场充分作用, 对于微量检测具有重要意义. 因此, 基于空芯微结构光纤制备 SERS 探针十分必要.

利用空芯光纤制备 SERS 探针需满足两种技术性指标: 空芯光纤要在产生拉曼信号的激发波长附近具备较宽的导带且导光性能良好; 需要为待测物与光场充分反应提供足够的空间, 以此产生足够强的拉曼信号^[18]. 2006年, Gu 研究组^[19]在空芯微结构光纤内表面附着纳米 Au 颗粒, 首次制备出空芯微结构光纤 SERS 探针, 成功探测到了浓度

* 国家自然科学基金 (批准号: 61575066)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61735005)、国家自然科学基金仪器专项基金 (批准号: 61527822)、广东省科技计划 (批准号: 2017KZ010101) 和广东省高等学校珠江学者岗位计划资助项目 (2017) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: houzhijun@163.com

为 10^{-5} mol/L的罗丹明B溶液拉曼信号,并认为这些工作对于实现更高灵敏度的拉曼探针具有重要意义. 2007年,该研究组还将纳米Ag颗粒与被测样品同时吸入空气微结构纤芯之中,在液芯的条件下实现了浓度为 10^{-5} mol/L的罗丹明6G(R6G)溶液探测,并认为这些工作对于空芯光纤SERS探针应用于生物样品检测具有重要意义^[20]. 2015年,Khetani等^[16]将785 nm的激光耦合进镀有纳米Ag膜的空芯微结构光纤,利用拉曼光谱仪成功实现了300 cells/mL的白细胞检测. 上述研究表明空芯微结构光纤在拉曼探针的探索中具有重要意义.

本文为实现性能优良的SERS探针,从空芯微结构光纤制备以及表面增强拉曼实验测试两方面进行了探究. 首先制备了一种空芯微结构光纤,其在可见光及近红外波段具备多个导带,导光性能良好,可充分满足表面增强拉曼的激发光与信号光在同一根光纤中传输的需求. 同时,较大的纤芯尺寸便于激发光的耦合,并为待测物与光场提供了充足的反应空间. 之后利用该空芯光纤进行表面增强拉曼实验,通过物理溅射法在空芯微结构光纤的内表面修饰一层纳米Ag膜,制备成SERS探针,并用稀释法配置了不同浓度的R6G酒精溶液,最后利用空芯光纤探针的近端正面和远端反面分别探测到了浓度为 10^{-9} 与 10^{-6} mol/L的R6G拉曼信号. 先前的工作主要是利用空芯微结构光纤的第一带隙导带进行信号光与激发光的传输,光场主要限制在中心的空气纤芯中. 本文的工作是利用空芯微结构光纤的高阶带隙以及反谐振机理同时作用实现宽带光传输,并且由于空气纤芯以及包层石英节点可同时传输光能量,从而具备了较大的光场作用面积,相对于前期文献报道的工作更有优势. 所设计的空芯光纤探针结构简单且便于制备与测试,与传统光纤探针相比具备待测物与光场的有效作用面积大、受石英背景信号干扰小等优点,在生化检测等领域有着广泛的应用前景.

2 光纤制备与性能测试及导光机理分析

通过堆积法制备出的空芯微结构光纤,光纤端面扫描电子显微镜图见图1. 光纤的具体结构参数为:包层空气孔直径为 $10.4\ \mu\text{m}$,孔间距为

$11.6\ \mu\text{m}$,纤芯直径为 $32\ \mu\text{m}$,纤芯周围的石英壁厚约为 $0.5\ \mu\text{m}$,包层孔层数为6层,光纤外径为 $240\ \mu\text{m}$.

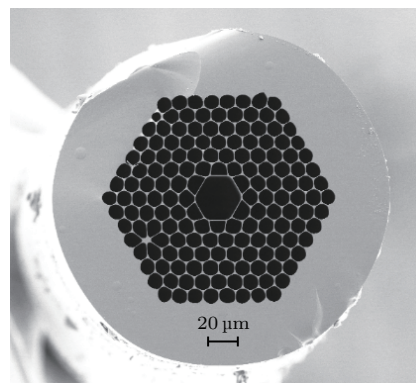


图1 空芯微结构光纤扫描电镜图

Fig. 1. Scanning electron micrograph of the hollow-core microstructure fiber.

使用波段为 $0.4\text{--}2.4\ \mu\text{m}$ 的超连续光源及光谱仪对空芯微结构光纤的透射谱及纤芯导光情况进行探测,实验测试装置如图2所示. 通过透镜组将宽带光源发出的光耦合到单模光纤中,再将单模光纤的另一端与空芯微结构光纤相对接,通过精密光学调整架调整他们的相对位置(微米量级),从而控制单模光纤的出射光照射到空芯光纤端面上的位置及光斑大小,然后通过电荷耦合器件查看空芯光纤的出射光情况. 当单模光纤入射光恰好全部耦合进入空芯光纤时,再利用光谱仪进行探测,这样可以尽量避免包层石英部分传导的光能量进入光谱仪,减少光源谱型对空芯微结构光纤纤芯透射谱的影响.

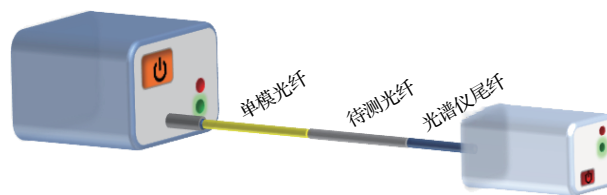


图2 光纤测试装置图

Fig. 2. Fiber measurement setup.

图3(a)为35 cm长的空芯微结构光纤的传输光近场图. 当单模光纤的入射光恰好只对空芯光纤纤芯时,可观测到大部分光能量都局限在空气纤芯中. 利用光谱仪测量得到该光纤在 $0.3\text{--}2.3\ \mu\text{m}$ 之间纤芯导光的透射谱,如图3(b)所示. 从透射谱可以看到光纤位于可见光及近红外波段具有三

个导带, 覆盖了绝大部分可见光波段, 恰好包含了拉曼光谱仪的常用激发波长 (0.633, 0.785 μm), 并且在 1.55 μm 附近的近红外波段同样具备较宽的导带.

空芯微结构光纤的纤芯其周围石英壁厚约为 0.5 μm , 反谐振高损波长的计算公式为 $\lambda_m = \frac{2t}{m} \sqrt{n_g^2 - 1}$, 其中 λ_m 为高损波长, m 为反谐振高损阶数, t 为石英壁厚, n_g 为石英折射率 [21], 通过计算可以得出反谐振高损波长分别为 0.355, 0.522, 1.028 μm , 而高损波长之间的波段即为光纤导带. 通过构建单层石英环的反谐振基础模型, 利用有限元法计算出它的限制损耗曲线, 如图 3(b) 所示, 可发现实验测得的光纤透射谱与利用反谐振基础模型模拟的低损导带明显为一一对应的关系, 两者均符合数值理论计算.

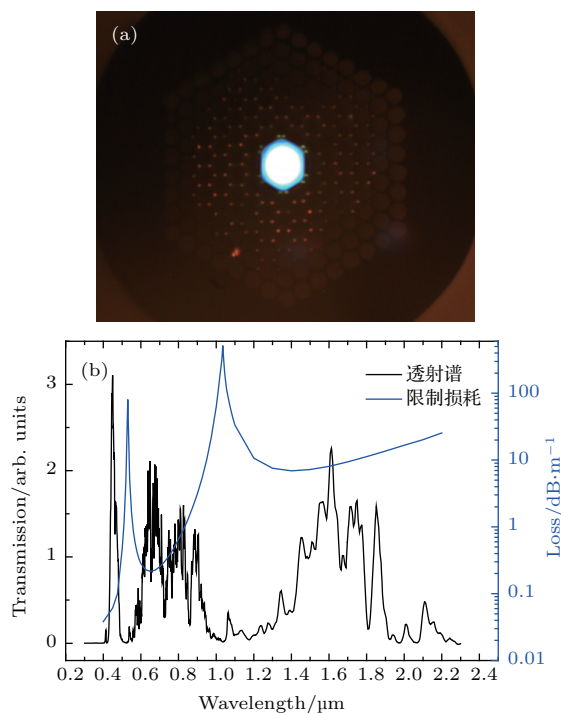


图 3 (a) 传输光近场图; (b) 利用标准反谐振模型计算得到的限制损耗和测试获得的空芯光纤的透射谱
Fig. 3. (a) Near-field intensity pattern; (b) the confinement loss obtained by antiresonance model and the transmission spectrum of hollow-core fiber.

3 表面增强拉曼实验研究

3.1 空芯光纤探针的制作

首先, 使用光纤切割机将空芯微结构光纤切成 3 cm 长的小段, 两端切平. 之后使用光纤材料金

属涂层成膜系统对准备好的空芯光纤进行溅射镀膜, Ag 膜溅射厚度设置为 100 nm. 在对光纤内壁进行 Ag 膜的溅射时应尽可能将光纤待溅射的端面对准溅射靶材, 以确保纤芯及包层孔的内壁溅射纳米 Ag 膜的均匀性. 由于 R6G 的拉曼光谱被研究得相对透彻, 可用来标定 SERS 传感器件的灵敏度, 因此本文采用 R6G 的浓度检测作为探针灵敏度的衡量标准 [22]. 由于光纤探针仅有一端修饰有纳米 Ag 膜, 另外一端无纳米 Ag 膜, 将激发光直接作用于修饰有纳米 Ag 膜、吸附 R6G 样品分子的检测方式称为近端正面对探测模式; 将激发光耦合至无纳米 Ag 膜的一端, 经过光纤传输后与 SERS 基底及样品分子作用的检测方式称为远端反面探测模式. 将待测 R6G 样品为溶液状态的测量方式称为湿态测量, 将待测样品 R6G 溶液的溶剂完全挥发干燥后的测量称为干态测量.

图 4 为制备完成的空芯光纤探针端面局部图, 可明显地观测到有纳米 Ag 颗粒附着到光纤内壁上, 其颗粒尺寸约为 80 nm, 颗粒之间存有大量间隙, 可形成 SERS 增强的热点 [23].

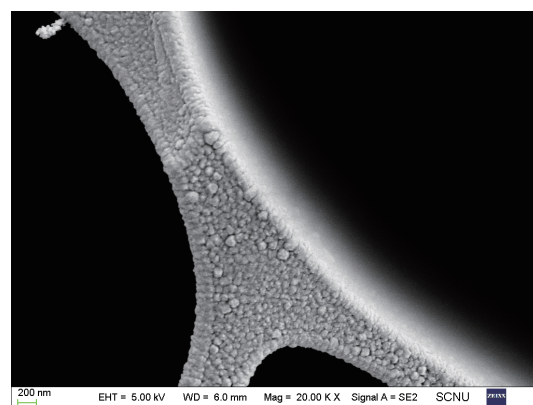


图 4 空芯光纤拉曼探针局部图

Fig. 4. Local diagram of the hollow fiber Raman probe.

3.2 实验材料及检测系统

R6G 是一种荧光染料, 其分子量为 479.01, 荧光激发峰在 525 nm 左右. 当 R6G 分子吸附在金属微纳结构表面时, 它的荧光信号被完全淬灭, 而 R6G 的拉曼光谱被极大地增强, 其特征谱线与分子结构信息成对应关系, 如 614 cm^{-1} 处特征谱线与 C—C—C 键的振动相对应, 774 cm^{-1} 处特征谱线与 C—H 键临对位的振动相对应, 1363, 1509, 1572, 1650 cm^{-1} 处特征谱线均与芳香环 C—C 键的伸缩

振动相对应^[24]. 实验使用稀释法配置了浓度分别为 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} 和 10^{-9} mol/L的R6G酒精溶液, 通过探测R6G溶液不同浓度下的拉曼信号, 以此来检测空芯光纤探针的灵敏度.

使用inVia Reflex显微共聚焦拉曼光谱仪对光纤SERS探针样品测试, 拉曼测试原理示意图见图5, 激发光通过50×的物镜聚焦耦合进入光纤探针, 产生的拉曼信号将在探针内不断积累, 通过原光路返回由探测器收集并在电脑上显示. 实验参数设置为: 激发光波长为633 nm, 10 s累计一次. 由于浓度较高时信号过于强烈, 将超出仪器量程, 因此测量 10^{-4} , 10^{-5} mol/L浓度的R6G溶液时采用0.85 mW的激光功率, 而测量 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-9} mol/L浓度的R6G溶液时采用17 mW激光功率.

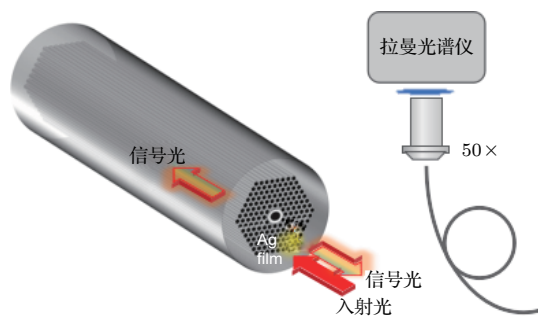


图5 拉曼测试原理示意图

Fig. 5. Schematic of the Raman probe with a hollow-core fiber.

3.3 不同浓度R6G溶液的SERS检测

检测方式采用干态检测. 将蒸镀有Ag纳米薄膜的空芯微结构光纤的端面浸入 10^{-4} mol/L的R6G酒精溶液中, 浸入时间为2 min, R6G的酒精溶液通过毛细管效应被吸入空芯微结构光纤探针的空气孔内; 利用同样的方法分别吸附其他浓度的R6G酒精溶液. 将吸附有R6G酒精溶液的光纤探针置于40 °C的干燥箱内, 干燥3 h, 使空气孔中的酒精溶剂完全挥发, 在检测环境为空气的条件下进行测试. 在光纤探针的近端正面探测模式下, 测试得到的不同浓度R6G溶液的拉曼光谱如图6所示, 可以看出, 当R6G浓度降到 10^{-9} mol/L时, 还可以清楚地观察到 614 cm^{-1} 处C—C—C键的伸缩振动.

在完成近端正面的测试后, 采用远端反面测试进行研究. 远端反面测试模式更符合在实际应用中

的使用场景, 即激发光在光纤载体中经过一段距离的传输, 然后作用于SERS基底与样品分子, 产生的拉曼光在经过光纤的传输后被拉曼光谱仪接收. 实验仪器参数设置与近端正面探测相同, 测试得到的不同浓度R6G酒精溶液的拉曼光谱如图7所示. 在检测过程中R6G会分布于整个空芯光纤的内部, 但由于R6G分子的本征拉曼信号非常微弱, 只有与金属Ag相作用后会产生SERS信号, 而该信号可达到单纯R6G分子的本征拉曼信号的 10^{14} 倍. 因此, 基本上可排除其他信号的干扰.

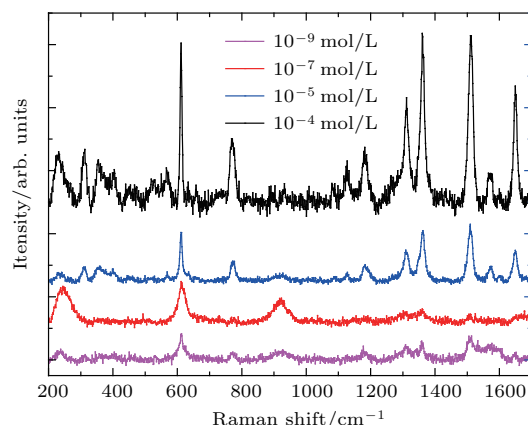


图6 利用光纤探针的近端正面探测模式, 测得的不同浓度R6G溶液的拉曼光谱

Fig. 6. Raman spectra of R6G with different concentrations R6G solution using the proximal face of the fiber probe.

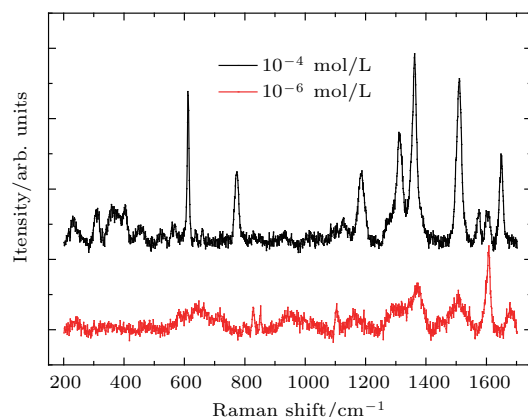


图7 利用光纤探针远端反面探测模式, 测得的不同浓度R6G溶液的拉曼光谱

Fig. 7. Raman spectra of R6G with different concentrations R6G solution using the distal end of the fiber probe.

4 结 论

基于空芯微结构光纤对SERS探针的制备及性能进行了实验研究. 通过物理溅射法在空芯微

结构光纤的内表面修饰一层纳米Ag膜, 制备成SERS探针, 对不同浓度的R6G酒精溶液分别进行了近端正面及远端反面的实验研究. 最终在空芯微结构光纤探针的近端正面成功探测到了浓度为 10^{-9} mol/L的R6G溶液的拉曼信号, 在远端反面成功探测到了浓度为 10^{-6} mol/L的R6G溶液的拉曼信号, 通过镀膜技术的改进可进一步提升该空芯光纤探针的检测灵敏度. 该空芯光纤探针制备简单且性能良好, 为后续SERS探针的制备提供了参考.

参考文献

- [1] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [2] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜, 王京, 曹丽冉, 孙建, 张晓丹, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [3] Huang Q, Zhang X D, Ji W W, Wang J, Ni J, Li L N, Sun J, Geng W D, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2753 (in Chinese) [黄茜, 张晓丹, 纪伟伟, 王京, 倪攀, 李林娜, 孙建, 耿卫东, 耿新华, 熊绍珍, 赵颖 2010 物理学报 **59** 2753]
- [4] Yang X, Tanaka Z, Newhouse R, Xu Q, Chen B, Chen S 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 123103
- [5] Andrade G F S, Fan M, Brolo A G 2010 *Biosens. Bioelectron.* **25** 2270
- [6] Liu S, Rong M, Zhang H, Chen N, Pang F, Chen Z 2016 *Biomed. Opt. Express* **7** 810
- [7] Zheng X L, Guo D W, Shao Y L, Jia S J, Xu S P, Zhao B, Xu W Q 2008 *Langmuir* **24** 4394
- [8] Balu M, Liu G, Chen Z, Tromberg B J, Potma E O 2010 *Opt. Express* **18** 2380
- [9] Zhang Y, Gu C, Schwartzberg A M, Zhang J Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 123105
- [10] Yin Z, Geng Y, Xie Q, Hong X, Tan X, Chen Y 2016 *Appl. Opt.* **55** 5408
- [11] Guo X D, Tang J, Liu W Y, Guo H, Fang G C, Zhao M M, Wang L, Xia M J, Liu J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 044208 (in Chinese) [郭旭东, 唐军, 刘文耀, 郭浩, 房国成, 赵苗苗, 王磊, 夏美晶, 刘俊 2017 物理学报 **66** 044208]
- [12] Fan Q F, Cao J, Liu Y, Yao B, Mao Q H 2013 *Appl. Opt.* **52** 6163
- [13] Yang X, Shi C, Newhouse R, Zhang J Z, Gu C 2011 *Int. J. Opt.* **2011** 754610
- [14] Yan D, Popp J, Pletz M W, Frosch T 2018 *Anal. Methods* **10** 586
- [15] Yan H, Gu C, Yang C, Liu J, Jin G, Zhang J 2007 *Biomed. Opt.* **6433** 643307
- [16] Khetani A, Momenpour A, Alarcon E I, Anis H 2015 *Biomed. Opt. Express* **6** 4599
- [17] Dinish U S, Fu C Y, Soh K S, Ramaswamy B, Kumar A, Olivo M 2012 *Biosens. Bioelectron.* **33** 293
- [18] Ghenuche P, Rammler S, Joly N Y, Scharrer M, Frosz M, Wenger J 2012 *Opt. Lett.* **37** 4371
- [19] Yan H, Gu C, Yang C, Liu J, Jin G, Zhang J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 204101
- [20] Zhang Y, Shi C, Gu C, Seballos L, Zhang J Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 193504
- [21] Debord B, Amsanpally A, Chafer M, Baz A, Maurel M, Blondy J M 2017 *Optica* **4** 209
- [22] Zhang N, Humbert G, Gong T, Shum P P, Li K, Auguste J L 2016 *Sens. Actu. B* **223** 195
- [23] Ding S Y, Yi J, Li J F, Ren B, Wu D Y, Panneerselvam R 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16021
- [24] Hildebrandt P, Stockburger M 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 5935

Raman probe based on hollow-core microstructured fiber*

Sheng Zi-Cheng Wang Teng Zhou Gui-Yao Xia Chang-Ming Liu Jian-Tao
Li Bo-Yao Fan Hai-Xia Chen Yun Hou Zhi-Yun[†]

(Guangdong Provice Key Laboratory of Nano-photonic Functional Materials and Devices, South China Normal University,
Guangzhou 510006, China)

(Received 13 April 2018; revised manuscript received 11 June 2018)

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) technology can effectively enhance the Raman signal of sample molecules. It has a higher sensitivity to detect biomolecule and thus has many potential applications in biochemistry. The combination of hollow-core microstructured fiber and SERS technology not only enables remote real-time and distributed detection, but also can increase the effective action area between the light field and the object to be measured, and further reduce silica glass background signal that is unavoidable in traditional fiber probes. In this paper, the hollow-core microstructure fiber Raman probes with excellent performance are investigated from the aspects of fiber preparation and SERS experimental testing. First, we design and manufacture a kind of hollow-core microstructured fiber with multi-bands in the visible and near-infrared wavelength. The fibers show good light guide performance and thus can fully meet the requirements for surface-enhanced Raman excitation and signal transmission. At the same time, the large core size facilitates the coupling of excitation light, and provides enough room for the test object and the light field. Then, this hollow-core microstructured fiber is used in surface-enhanced Raman experiment. A layer of nano-Ag film is modified on the inner surface of the hollow-core microstructure fiber to prepare the SERS probe by the vacuum physical sputtering method, and Rhodamine 6G (R6G) alcohol solutions with different concentrations are prepared by the dilution method. The hollow-core microstructured fiber deposited with the Ag nano-film is immersed in R6G alcohol solution for 2 min. The alcohol solution of R6G is sucked into the air hole of the hollow-core microstructured fiber by the capillary effect. Then this fiber with R6G alcohol solution is placed in a drying oven at 40 °C for 3 h until the alcohol solvent in the air hole is completely volatilized. After that, this fiber is taken out and tested under a detection environment full with air. The fiber SERS probes are tested by microscopic confocal Raman spectroscopy, then the Raman spectra of R6G alcohol solvents with different concentrations are obtained. An R6G Raman signal with a concentration as low as 10^{-9} mol/L is successfully detected on the front side of the probe. In the far-end back-side detection mode, the detected concentration of SERS probe can be less than 10^{-6} mol/L. The designed hollow-core microstructured fiber probe has a simple structure and is easy to prepare and test. Compared with the traditional optical fiber, it has advantages of large effective area for the test object and the light field, small interference from the silica glass background signal. This hollow-core microstructured fiber probe has wide application prospects in biochemical detection and other fields.

Keywords: hollow-core microstructured fiber, surface-enhanced Raman scattering, fiber probe

PACS: 42.81.-i, 42.65.Dr, 42.87.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180684

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61575066), the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61735005), the Special Fund for Basic Research on Scientific Instruments of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61527822), the Science and Technology Program of Guangzhou, China (Grant No. 2017KZ010101), and the Project supported by GDUPS (2017).

[†] Corresponding author. E-mail: houzhiyun@163.com