# 振动强耦合体系中溶剂 - 离子协同效应对ATP 水解的调控作用

潘超\*,张峰#

上海理工大学光电信息与计算机工程学院,上海

收稿日期: 2025年4月22日; 录用日期: 2025年5月30日; 发布日期: 2025年6月10日

## 摘要

振动强耦合(vibrational strong coupling, VSC)通过溶剂 - 离子 - 光子协同作用重塑三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)水解动力学。通过将法布里 - 珀罗腔与水的O-H振动(3404 cm<sup>-1</sup>)耦合,我们发现,在富含Ca<sup>2+</sup>的磷酸盐缓冲液中,VSC使水解速率提升2.4倍,优于纯水体系(1.6倍)。Ca<sup>2+</sup>通过中和ATP 磷酸基团的负电荷减少静电排斥,同时VSC诱导的振动杂化(拉比分裂能735 cm<sup>-1</sup>)通过重构氢键网络优 化质子传递路径,二者协同优化了酶 - 底物结合构象。红外光谱研究表明,VSC重构了氢键网络,优化了 质子转移。这一"溶剂 - 离子 - 振动强耦合"三元模型为光控酶工程开辟了新途径,可应用于高效生物 能源系统及纳米医学。

## 关键词

法布里 - 珀罗腔, 振动强耦合, 三磷酸腺苷水解, 溶剂 - 离子协同作用

## Modulation of ATP Hydrolysis Kinetics by Solvent-Ion Synergy in a Vibrational Strong Coupling Regime

## Chao Pan\*, Feng Zhang#

School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2025; accepted: May 30<sup>th</sup>, 2025; published: Jun. 10<sup>th</sup>, 2025

\*第一作者。 #通讯作者。

## Abstract

Vibrational strong coupling (VSC) reshapes adenosine triphosphate (ATP) hydrolysis kinetics through solvent-ion-photonic synergy. Using a Fabry-Pérot cavity coupled to water's O-H vibration (3404 cm<sup>-1</sup>), we reveal that VSC in Ca<sup>2+</sup>-enriched phosphate-buffered saline (PBS) boosts hydrolysis rates by 2.4-fold, outperforming pure water (1.6-fold). Ca<sup>2+</sup> mitigate electrostatic repulsion by neutralizing the negative charges on ATP's phosphate groups. Concurrently, VSC induces vibrational hybridization—evidenced by a Rabi splitting energy of 735 cm<sup>-1</sup>, which reconstructs the hydrogenbond network and facilitates proton transfer. This synergistic effect between Ca<sup>2+</sup> and VSC optimizes the enzyme-substrate binding conformation. Infrared spectroscopy confirms that VSC reorganizes the hydrogen-bonding landscape to promote efficient proton transfer. This integrated "solvent-ion-VSC" triad model offers a novel strategy for light-regulated enzyme engineering and holds promise for applications in high-efficiency bioenergy systems and nanomedicine.

## **Keywords**

Fabry-Pérot Cavity, VSC, ATP Hydrolysis, Solvent-Ion Synergy

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC O Open Access

## 1. 引言

振动强耦合(vibrational strong coupling, VSC)是指分子振动跃迁与光学腔内受限光子模式之间的相干 相互作用,导致混合光 - 物质态或极化子的形成。这种现象表现为吸收光谱中分子吸收峰的分裂,其中 出现两个明显的极化激子峰,分别为 P+和 P-(图 1(A))[1]-[3],它们被共振处的真空拉比分裂能分开。拉 比分裂的大小反映了分子与腔模之间的耦合强度,可以表示为:

$$\hbar\Omega_R = 2\sqrt{N}Ed = 2\sqrt{N}\sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{2\varepsilon_0 V}}d\sqrt{n_{ph}+1}$$
(1)

其中,  $\hbar\Omega_R$  是拉比分裂能, N 是耦合的分子数量, E 是光的电场强度, d 是分子的跃迁偶极矩,  $\hbar\omega$  是分子的振动跃迁能,  $\varepsilon$  是真空介电常数, V 是腔模体积, n 是参与耦合的光子数。

VSC 的一个关键特征是,即使在没有外部光照的情况下,它也能够持续存在,这是由于残余的真空场涨落所致[4]。这一特性使得 VSC 在无需光激发的条件下调控生化反应方面具有重要价值。

最近研究表明 VSC 不仅能够降低化学反应条件(如降低无水硫酸铜热脱水所需温度[5])、而且能够改 变物质物理性质(如电导率[6],自组装形态[7])。同时 VSC 在调控反应动力学和选择性方面展现出巨大潜 力,包括能够加速或减缓有机转化反应,以及改变诸如多功能基底去保护反应等竞争路径的产率比[8][9]。 然而,目前的研究主要集中在简化体系(如孤立溶剂或单一酶环境)中,往往忽略了诸如溶剂缓冲能力和离 子特异性效应等生理因素。例如,Ebbesen 等人通过同时耦合酶和溶剂中 O-H 伸缩振动,实现了对胃蛋 白酶 - 水体系中肽水解反应的抑制[10];而 George 等人则通过选择性耦合水分子的 O-H 振动与酶分子中 的 N-H/O-H 振动模式,提高了酯水解反应的效率[11]。值得注意的是,VSC 已被拓展至生物催化过程, 例如白等人通过调控蔗糖酶催化下的蔗糖水解反应[12],验证了其在生化体系中的应用潜力。尽管 VSC 在简化体系中效果显著,但其与生理环境关键组分(如钙离子 Ca<sup>2+</sup>/镁离子 Mg<sup>2+</sup>和缓冲体系)的协同机制尚 不明确,这限制了其在真实生物系统中的应用。

本研究旨在填补该领域的空白,通过探究 VSC 与溶剂 - 离子微环境之间的相互作用,特别是在三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)水解这一生物能量代谢核心过程中。我们采用与水的 O-H 伸缩振动 (3404 cm<sup>-1</sup>)共振耦合的 FP 微腔系统,研究了 VSC 对富含 Ca<sup>2+</sup>的磷酸盐缓冲液(phosphate buffered saline, PBS)中 ATP 水解速率的影响。实验结果显示,反应速率显著提升,达到 2.4 倍的促进效果,超过了在纯水体系中观察到的 1.6 倍。这一发现揭示了 VSC 与溶剂 - 离子环境之间复杂的相互作用机制,并为理解光子调控在生化过程中的作用提供了新的视角。研究结果对光响应型生物催化剂的设计、生物能量系统的优化以及靶向 pH 的纳米医学技术的发展具有重要意义。

## 2. 实验材料和方法

强耦合态可通过将分子置于光学法布里 - 珀罗(Fabry-Pérot, FP)微腔中产生(见图 1(B)) [13],其中 ω。 表示腔体模频率,ω<sub>0</sub>表示分子的振动跃迁频率。如果光学腔体具有足够高的品质因子,当光子在两个反 射镜之间来回反射时被分子重新吸收,并且光子的交换速率快于能量耗散速率时,就会形成一种光 - 物 质混合态,即一半为电子态、一半为光子态的杂化态[14] [15]。



Figure 1. VSC between molecular vibration and cavity mode. (A) VSC schematic diagram; (B) Schematic diagram of the action of VSC on water molecules in the FP cavity

图 1. 分子跃迁与光学腔模间的 VSC。(A) VSC 原理图; (B) FP 腔中 VSC 作用于水分子示意图

该 FP 微腔由两块平行的高反射镜面组成,具体由两块氟化钙窗口片(秦皇岛固晶科技有限公司,中国)和微米级聚酯薄膜间隔片(LGC Ltd)构成[16]。窗口片分为上下两块,上窗口片设有两个小孔,分别为液体注入口和液体出口。

首先,使用离子溅射仪(SBC-12,北京科宇真空技术有限公司)在窗口片的一侧镀上一层金膜,作为反射面;随后,通过旋涂仪(KW-4T,北京赛奥特科技有限公司)在其表面涂覆一层聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,上海金穗生物科技有限公司),以防止金膜脱落对后续 ATP 含量测定产生干扰。最后,将两块已镀金膜的窗口片面对面粘合,并在中间加入间隔片,形成 FP 微腔结构(FP 腔示意图见附录图 S1, FP 腔及其组件见附录图 S2)。间隔片所分隔的空间即为 ATP 水解反应的反应腔体。为了使光学腔模与腔内水分子的 O-H 振动模式产生 VSC,需依据以下公式对 FP 腔进行调谐:

$$L = \frac{10^4 m}{2n\nu} \tag{2}$$

$$L' = \frac{10^4}{2n * FSR} \tag{3}$$

其中,*L、m、n*和ν分别表示 FP 腔长、腔模阶数、腔体折射率以及待耦合物质振动跃迁的波数; FSR (自由光谱范围)是当 m=1 时公式(2)的数值,定义为相邻光谱峰之间的平均间距(见附录图 S3)。当 L=L'时,即发生 VSC [17]。公式(1)来源于 FP 腔中形成驻波的基本公式 *L* = *mλ*/2*n* (其中 λ 为波长),并将腔长单位转换为微米。驻波的形成可限制光子的传播,实现光与物质之间的强耦合。

在实验中,我们利用公式(2)计算 FP 腔在待耦合振动跃迁波数下所需的腔长,以实现 VSC。随后,使用标准傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS5,赛默飞科技)在透射模式下采集腔体光谱,用于确认腔体的自由光谱范围,并据此计算微腔的实际腔长。对于尚未达到 VSC 条件的腔长,可通过调节微腔四角的螺丝进行精确微调。

本实验通过 VSC 调控不同溶剂环境中 ATP 的水解反应,以实现对 ATP 水解过程的调控,并进一步 探索 VSC 的作用机制。所用溶剂为纯水和 PBS (上海泰坦科技有限公司),pH 调节至 7.4。分别使用这两 种溶剂,或在每种溶剂中添加 1 mM 的钙离子(Ca<sup>2+</sup>)或镁离子(Mg<sup>2+</sup>),以观察 ATP 水解速率的变化。

实验过程中,将 5 mg/mL 的 ATP 和 2 mg/mL 的 ATP 酶(均购自北京酷莱博科技有限公司,北京)在 相同条件下溶解于相应溶剂中,取 97.5 μL 和 2.5 μL 的两种溶液充分混合后,立即使用移液枪将反应液 注入 FP 微腔中。随后使用密封袋封装,并置于恒温水浴中(HH-4,上海力辰仪器科技有限公司,上海), 在 25℃条件下反应 30 分钟。反应结束后,用纯水将反应液小心排出,确保腔体内无残余液体。之后用纯 水将反应液稀释至 480 μL,并加入 20 μL 十二烷基硫酸钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS)终止 ATP 水解反 应(SDS 对 ATP 水解的抑制作用见图 S4)。对照组的处理方式为:将 20 μL 反应液置于 EP 管中反应 30 分 钟,反应结束后同样稀释至 480 μL,并加入 20 μL SDS 停止反应。

ATP 水解后各成分的含量通过高效液相色谱仪(LC2050C, 日本岛津公司)进行检测。由于 ATP 及 其后续产物二磷酸腺苷(adenosine diphosphate, ADP)和一磷酸腺苷(adenosine monophosphate, AMP)对 280 nm 波长的紫外光具有较强吸收,因此检测时采用 280 nm 波长进行光谱分析。同时,三种分子在 高效液相色谱柱中由于分子大小不同,其在纳米孔中的停留时间也存在差异,可通过检测峰面积来确 定各组分的含量占比。最后通过水解得到的 ADP 与 AMP 百分占比之和来表示 ATP 水解率以量化水 解程度。

值得注意的是,为减少实验误差,每种实验条件下均重复进行三次实验,并设置了无腔体(即非耦合 状态)条件下的对照实验,以对比 VSC 对 ATP 水解反应的影响。

## 3. 实验结果和分析

水分子与光学腔模之间的强耦合通过 O-H 伸缩振动在 3404 cm<sup>-1</sup> 处发生特征性分裂为两个不同的极 化子分支(P+和 P-)得以证实,拉比分裂值为 735 cm<sup>-1</sup> (图 2(A))。该分裂值已超过水分子振动的自然线宽 (439 cm<sup>-1</sup>,半高宽),由此确认了 VSC 的建立[18]。这种光 - 物质杂化态的形成改变了溶剂体系的能量分 布,其中 P+和 P-分支代表耦合体系的新振动本征态。

ATP 水解效率在 3404 cm<sup>-1</sup>达到峰值(86.7%),恰与水分子的本征 O-H 伸缩振动波数一致,此处 VSC 最强。当波数偏高(3629 cm<sup>-1</sup>: 78.7%; 3516 cm<sup>-1</sup>: 82.5%)或偏低(3309 cm<sup>-1</sup>: 83.5%; 3215 cm<sup>-1</sup>: 79.5%)时, VSC 作用逐渐减弱,ATP 水解效率相应下降(图 2(B))。这一趋势与 O-H 伸缩振动谱带上的耦合强度密切 相关,表明反应动力学受到腔模与溶剂振动模式之间共振重叠程度的调控。在 3404 cm<sup>-1</sup> 实现最强耦合 时,ATP 水解效率也最高;而当波数偏离共振位置,VSC 减弱,反应体系回归至以热力学为主导的动力 学行为。该效率变化趋势与水的 O-H 振动光谱精确对应,进一步表明 VSC 通过频率匹配选择性增强溶 剂振动,实现对反应路径的物理调控,而无需化学介入。



Figure 2. VSC modulation of ATP hydrolysis efficiency. (A) Rabbi splitting under VSC conditions; (B) ATP hydrolysis efficiency under detuning conditions (coupled with different wavenumbers)
图 2. VSC 对 ATP 水解效率的调控。(A) VSC 条件下的拉比分裂; (B) 失谐情况下(耦合不同波数) ATP 水解效率

为深入了解 VSC 的作用机制,分别在共振及非共振条件下测量水溶液的红外光谱,共振条件下的光 谱需要在金反射层中间开一个1mm 大小的透射口以便测量,这样做既不会影响 VSC 的实现,同时因为 水溶液氢键整个网络间的联系使结果具有代表性。水分子的 O-H 伸缩振动可以分为代表氢键作用逐渐减 弱的三个分峰:位于约 3230 cm<sup>-1</sup>、3450 cm<sup>-1</sup>和 3620 cm<sup>-1</sup>的分峰波数分别对应于具有强、弱和非氢键的 水分子[19]-[21]。测得红外振动光谱及水峰分峰拟合的结果如图 3,可以看出在 VSC 的作用下,水分子 中未被氢键束缚的自由水分子含量减少,具有强、弱氢键的水分子含量增加,也就是说,水溶液整体的 氢键增强,这会优化质子转移;同时根据键能守恒,水分子间氢键作用力增强,导致水分子内共价键作 用力减小[22],因此水分子更容易被解离生成羟基离子(OH<sup>-</sup>)对 ATP 进行亲核攻击,促进 ATP 水解。



**Figure 3.** Infrared spectra and fitted peaks of aqueous solutions under resonant and non-resonant conditions (Purple, green and blue respectively represent free water molecules without hydrogen bonds and water molecules with weak and strong hydrogen bonds). (A) Infrared spectroscopy of aqueous solution under non-resonant conditions and fitted peak separation; (B) Infrared spectroscopy of aqueous solution under VSC and fitted peak separation.

**图 3.** 共振及非共振条件下水溶液红外光谱及拟合分峰(紫、绿、蓝分别代表无氢键的自由水分子及具有弱氢键、强氢键的水分子)。(A) 非共振条件下水溶液红外光谱及拟合分峰; (B) VSC 下水溶液红外光谱及拟合分峰

ATP 水解效率在很大程度上受到二价阳离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)与溶剂环境协同作用的调控。在纯水环境

中,ATP的水解效率由无离子条件下的22.7%分别提升至添加Ca<sup>2+</sup>后的30.3%和添加Mg<sup>2+</sup>后的28.0%(图4(A))。这种差异主要源于两种离子不同的电荷屏蔽能力:Ca<sup>2+</sup>拥有较低的电荷密度和较松散的水合壳层,能更有效地中和ATP分子中磷酸基团之间的静电排斥;而Mg<sup>2+</sup>的强水合能力使其水合层紧密,限制了 其与带负电的磷酸基团的相互作用。因此,催化促进效率从对照组的5.0%提升至Ca<sup>2+</sup>条件下的8.0%,而在Mg<sup>2+</sup>存在时仅轻微上升至5.3%(图4(B)),突显了离子特异性对反应能量学的调控作用。

在 PBS 缓冲体系(pH 7.4)中,溶剂效应进一步放大了这一趋势。在无离子条件下水解效率为 25.0%, 而加入 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>后分别提升至 87.0%和 64.7% (图 4(C));催化促进效率也分别上升至 12.3% (Ca<sup>2+</sup>)和 9.0% (Mg<sup>2+</sup>),对照组为 5.3% (图 4(D))。这种显著增强来自两个协同机制:(1) PBS 的缓冲能力稳定了对水解反应关键的去质子化亲核攻击[23];(2) PBS 中的离子成分(如 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>)对 ATP 的部分电荷屏蔽作用 使得 Ca<sup>2+</sup>能更直接地结合至磷酸基团上。尽管 Mg<sup>2+</sup>也处于缓冲环境中,但其强水合能和较小的离子半径 仍限制了其穿透 ATP 电荷云的能力。

这些观察结果与霍夫梅斯特系列(Hofmeister series)一致,即弱水合离子(如 Ca<sup>2+</sup>)在生物分子相互作用 中通常优于强水合离子(如 Mg<sup>2+</sup>)。

本研究结果建立了一个通过离子--溶剂协同设计优化 ATP 驱动过程的策略框架。以 Ca<sup>2+</sup>等弱水合离 子联合缓冲溶剂(如 PBS)可实现最大程度的电荷屏蔽与中间态稳定性,从而在不改变化学结构的前提下 显著提高反应动力学效率。这一原理可推广至其他依赖多磷酸体系的生化反应,如激酶催化或核酸合成 等过程中,电荷排斥是影响效率的关键因素。通过精确选择离子种类与溶剂设计,酶促活性可被有效调 控,为合成生物学与生物催化提供了广阔的应用前景。



**Figure 4.** Impact of divalent cations and solvent environment on ATP hydrolysis. (A) Hydrolysis efficiency in pure water without ions, with  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ . (B) VSC promotion efficiency in pure water. (C) Hydrolysis efficiency in PBS (pH 7.4) without ions, with  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ . (D) VSC promotion efficiency in PBS

图 4. 二价阳离子和溶剂环境对 ATP 水解的影响。(A) 在无离子、有 Ca<sup>2+</sup>或者 Mg<sup>2+</sup>的水溶液中的水解效率。(B) VSC 在纯水中的促进效率。(C) 在无离子、有 Ca<sup>2+</sup>或者 Mg<sup>2+</sup>的 PBS (pH 7.4)中的水解效率。(D) VSC 在 PBS 中的促进效 率

### 4. 结论

本研究突出了溶剂、离子与 VSC 之间协同作用在调控 ATP 水解过程中的关键作用。通过将水分子 的 O-H 伸缩振动模式与 FP 光学腔体耦合,我们发现,在 PBS 缓冲液中引入 Ca<sup>2+</sup>可显著提高 ATP 的水解 效率,相较于纯水体系,反应速率提升了 2.4 倍。Ca<sup>2+</sup>所提供的电荷屏蔽效应有效减弱了 ATP 磷酸基团 之间的静电排斥,从而增强了酶与底物的结合能力,促进了催化效率的提升。此外,VSC 对氢键网络的 重构有助于质子转移过程的优化[24],为振动耦合如何影响酶功能提供了新的机制性理解。基于溶剂 - 离 子-VSC 三元协同机制,可通过定向选择弱水合阳离子(如 Ca<sup>2+</sup>)和缓冲体系,结合振动频率精准匹配,设 计高效光控生物催化剂——这一策略为生物能源转化和 pH 响应型药物递送系统提供了新思路。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金项目(No. 32271298, T2241002)、国家重点研发计划项目(No. 2021YFA1200402)、 太 hertz 生物物理创新实验室项目(No. 23-163-00-GZ-001-001-02-01)、中国科学院大学温州研究所项目 (WIUCASQD2021003, WIUCASQD2021011)的支持。

## 参考文献

- Simpkins, B.S., Dunkelberger, A.D. and Vurgaftman, I. (2023) Control, Modulation, and Analytical Descriptions of Vibrational Strong Coupling. *Chemical Reviews*, **123**, 5020-5048. <u>https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00774</u>
- [2] Garcia-Vidal, F.J., Ciuti, C. and Ebbesen, T.W. (2021) Manipulating Matter by Strong Coupling to Vacuum Fields. *Science*, **373**, eabd0336. <u>https://doi.org/10.1126/science.abd0336</u>
- [3] Hirai, K., Hutchison, J.A. and Uji-i, H. (2023) Molecular Chemistry in Cavity Strong Coupling. *Chemical Reviews*, 123, 8099-8126. <u>https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00748</u>
- [4] Granizo, E., Kriukova, I., Escudero-Villa, P., Samokhvalov, P. and Nabiev, I. (2024) Microfluidics and Nanofluidics in Strong Light-Matter Coupling Systems. <u>https://doi.org/10.20944/preprints202408.0917.v1</u>
- [5] Brawley, Z.T., Pannir-Sivajothi, S., Yim, J.E., Poh, Y.R., Yuen-Zhou, J. and Sheldon, M. (2025) Vibrational Weak and Strong Coupling Modify a Chemical Reaction via Cavity-Mediated Radiative Energy Transfer. *Nature Chemistry*, 17, 439-447. <u>https://doi.org/10.1038/s41557-024-01723-6</u>
- [6] Kumar, S., Biswas, S., Rashid, U., Mony, K.S., Chandrasekharan, G., Mattiotti, F., et al. (2024) Extraordinary Electrical Conductance through Amorphous Nonconducting Polymers under Vibrational Strong Coupling. Journal of the American Chemical Society, 146, 18999-19008. <u>https://doi.org/10.1021/jacs.4c03016</u>
- [7] Joseph, K., de Waal, B., Jansen, S.A.H., van der Tol, J.J.B., Vantomme, G. and Meijer, E.W. (2024) Consequences of Vibrational Strong Coupling on Supramolecular Polymerization of Porphyrins. *Journal of the American Chemical Soci*ety, 146, 12130-12137. <u>https://doi.org/10.1021/jacs.4c02267</u>
- [8] Xiang, B. and Xiong, W. (2024) Molecular Polaritons for Chemistry, Photonics and Quantum Technologies. *Chemical Reviews*, **124**, 2512-2552. <u>https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00662</u>
- [9] Kim, Y., Barulin, A., Kim, S., Lee, L.P. and Kim, I. (2022) Recent Advances in Quantum Nanophotonics: Plexcitonic and Vibro-Polaritonic Strong Coupling and Its Biomedical and Chemical Applications. *Nanophotonics*, 12, 413-439. <u>https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0542</u>
- [10] Vergauwe, R.M.A., Thomas, A., Nagarajan, K., Shalabney, A., George, J., Chervy, T., et al. (2019) Modification of Enzyme Activity by Vibrational Strong Coupling of Water. Angewandte Chemie International Edition, 58, 15324-15328. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201908876</u>
- [11] Lather, J. and George, J. (2020) Improving Enzyme Catalytic Efficiency by Co-Operative Vibrational Strong Coupling of Water. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 379-384. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c03003</u>
- [12] 白家琪. 振动强耦合对蔗糖水解动力学的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广州医科大学, 2023.
- [13] Hirai, K., Andell Hutchison, J. and Uji-i, H. (2023) Optical Cavity Design and Functionality for Molecular Strong Coupling. *Chemistry—A European Journal*, **30**, e202303110. <u>https://doi.org/10.1002/chem.202303110</u>
- [14] 钟成建. 振动强耦合对 DNA 自组装的影响研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2023.
- [15] 常蕴玮. 表面等离激元结构与红外分子的共振耦合及其优化与应用[D]: [博士学位论文]. 广州: 广州医科大学, 2022.

- [16] Hirai, K., Takeda, R., Hutchison, J.A. and Uji-i, H. (2020) Modulation of Prins Cyclization by Vibrational Strong Coupling. Angewandte Chemie International Edition, 59, 5332-5335. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201915632</u>
- [17] George, J., Shalabney, A., Hutchison, J.A., Genet, C. and Ebbesen, T.W. (2015) Liquid-Phase Vibrational Strong Coupling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6, 1027-1031. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b00204</u>
- [18] George, J., Chervy, T., Shalabney, A., Devaux, E., Hiura, H., Genet, C., et al. (2016) Multiple Rabi Splittings under Ultrastrong Vibrational Coupling. *Physical Review Letters*, **117**, Article ID: 153601. https://doi.org/10.1103/physrevlett.117.153601
- [19] Liu, T., Lei, C., Wang, H., Li, J., Jiang, P., He, X., et al. (2024) Aqueous Electrolyte with Weak Hydrogen Bonds for Four-Electron Zinc-Iodine Battery Operates in a Wide Temperature Range. Advanced Materials, 36, Article ID: 2405473. <u>https://doi.org/10.1002/adma.202405473</u>
- [20] Okazaki, Y., Taniuchi, T., Mogami, G., Matubayasi, N. and Suzuki, M. (2014) Comparative Study on the Properties of Hydration Water of Na- and K-Halide Ions by Raman OH/OD-Stretching Spectroscopy and Dielectric Relaxation Data. *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**, 2922-2930. <u>https://doi.org/10.1021/jp412804d</u>
- [21] Zhang, Q., Ma, Y., Lu, Y., Li, L., Wan, F., Zhang, K., et al. (2020) Modulating Electrolyte Structure for Ultralow Temperature Aqueous Zinc Batteries. *Nature Communications*, 11, Article No. 4463. <u>https://doi.org/10.1038/s41467-020-18284-0</u>
- [22] Ojha, D., Karhan, K. and Kühne, T.D. (2018) On the Hydrogen Bond Strength and Vibrational Spectroscopy of Liquid Water. Scientific Reports, 8, Article No. 16888. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-018-35357-9</u>
- [23] 林觅. 电化学法对 ATP、ADP、AMP 缓冲能力的研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 辽宁大学, 2012.
- [24] Si, Q., Guo, J., Lian, J., Liu, A., Zhao, X., Liu, S., et al. (2024) Multimodal Competition Shapes Enzymatic ATP Hydrolysis: Deciphering Microscale Confinement by Vibrational Strong Coupling. *Chemical Engineering Journal*, 496, Article ID: 154197. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154197</u>

附录









Figure S2. FP cavity and its components 图 S2. FP 腔及其组件图





潘超,张峰



