

时间分辨光谱电化学进展

吴玲玲 罗瑾 林仲华

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

摘要 电极/电解质的界面动力学是当代电化学基础研究的核心领域及主要的发展方向之一。该方面研究希望能够从分子水平上对电极反应的基元步骤进行直接观察与分析。对时间分辨光谱电化学中的红外、Raman、紫外可见等光谱技术的循环发展现状进行了系统的介绍, 各种光谱技术所能达到的时间分辨水平分别为: 红外(几微秒), Raman(几十毫秒), 紫外可见(几微秒)。并着重介绍了本室建立的时间分辨水平为微秒数量级的紫外可见光谱测量系统的原理和应用。

关键词 时间分辨光谱电化学 红外 Raman 紫外可见

1 概述

科学技术的迅速发展, 使电极/电解质溶液的界面结构和界面动力学构成当代电化学基础研究的核心领域, 并代表其主要的发展方向^[1]。当代电极界面动力学研究具有以下两大特征。(1) 从宏观的模型机理发展为对电极反应过程的基元步骤的直接观察。以往确定电极反应机理采用的是在获得电化学反应级数、Tafel斜率和化学计量数等基本的电化学反应参数的基础上, 提出假想的模型反应机理, 导出相应的动力学方程式, 然后进一步将理论预示同实验结果比较, 舍去同实验事实不相符的机理。而当代电化学已经可以通过以下主要的两种途径实现对电极反应过程的基元步骤的直接观察, 一种是交流阻抗法; 一种是时间分辨光谱法(在特定场合, 还可包括暂态光谱。时间分辨光谱指的是一系列时间间隔下的光谱, 暂态光谱则指特征光谱的谱峰强度随时间的变化)。只要电极反应各基元步骤之间在速度上存在足够大的差异, 就可以从交流阻抗谱上获得各个基元反应的动态特征参数。但严格地说, 提供的并不是分子水平上的直接信息。只有时间分辨光谱能够实现分子水平上直接检测复杂电极反应的基元步骤并测定其动力学。(2) 关于电极/电解质界面中固相的原子排列和电子结构问题。以往在电极界面反应动力学研究中, 因实验技术限制, 较少考虑过固体电极本身的结构(尤其是表面结构)及其变化对界面反应动力学的影响。随着扫描微探针技术等的发展和应用, 具备了结合电极表面原子排列和电子结构研究界面动力学的条件。

从研究方法来看, 传统的电化学主要通过电信号作为激励和检测手段, 用电流、电位和电荷测量来获得有关电极/电解质溶液界面的热力学性质、电极过程的机理和界面上的动力学过程, 它们具有相当高的灵敏度(可探测在电化学界面发生的亚单原子(分子)层的变化), 对揭示这类界面结构和发生在邻近界面的反应的本质仍很有价值, 但它们大多基于宏观模型, 这种模型不可能提供界面结构和电化学反应动力学的直接信息。当代电化学中, 大量的光谱技术, 如红外、Raman、紫外可见等, 已经用于探测物种在电极表面的取向和反应本质, 电化学现场光谱技术的迅速发展和电化学现场扫描微探针技术的初步发展, 人们对界面微观结构的认识已达到一定的深度, 并开始能够直接检测复杂电极反应的基元步骤^[2-4]。提高界面研究中的空间和时间分辨能力将极大地增强获得时间分辨基础上的结构(原子排列和表面电子结构, 分子结

构)信息的可能性。因此,发展电化学现场谱学技术的高时间分辨能力和灵敏度是原子和分子水平上电极界面动力学研究的关键。

现场光谱电化学技术的产生首先是以获得现场稳态光谱(即不随时间变化的光谱)实现的^[5-7],因此,实验技术上相对较易实现,但限于提供静态的信息。随后出现的一些动态光谱技术(包括时间分辨光谱,下文将述及的电位(时间)分辨光谱和暂态光谱),如电位扫描光谱技术^[8]、电位阶跃时间分辨光谱技术^[9]等,使现场光谱电化学技术具备了在分子水平上捕捉、鉴别不稳定中间物,揭示电化学反应机理的可能性。但由于动态光谱技术要求电化学调制过程与光谱采集同步实施,尤其要求快速的光谱采集,实验条件要求较高,特别是时间分辨光谱技术,它的实现必须解决一系列复杂的时序、同步、触发等问题,因此并非所有电化学现场光谱技术都具备获得时间分辨光谱的能力。目前已经建立的电化学现场时间分辨光谱有:红外反射光谱^[10]、Raman 光谱^[11]、紫外可见光谱^[12]。

在已经知道的电化学反应、包括电催化反应中,大多数基元过程是在微秒和纳秒时间标度内进行^[1],因此应当发展时间分辨达微秒和纳秒的电化学现场时间分辨光谱技术,建立相应的测量系统。电化学现场时间分辨光谱技术主要由时间分辨光谱、微电极和电化学控制技术组成。目前,尺度达微米级的超微电极,时间分辨允许达到纳秒级;性能优良的通用电化学控制仪器,时间响应只能达到微秒级,只有工作电流小于微安级的电化学控制系统,响应时间可能达纳秒级。

在匀相化学反应和光化学反应动力学研究中,超快速时间分辨 Raman 光谱技术,皮秒和飞秒脉冲激光技术,已应用得相当普遍。这些技术在电化学界面结构和动力学研究、尤其是在界面电荷和传能基元过程动力学的研究中也是类重要的技术,但是,在电化学中应用这些激光技术时要求在恒电位(包括开路电位)、稳态实验条件下进行,有局限性。大量的电化学研究希望在动电位、暂态实验条件下进行,因为在这种实验条件下能够同时获得多个基元步骤的信息,这些信息对揭示电化学反应微观规律和指导实用的电化学反应相当有用。暂态实验必然涉及界面结构本身的松弛,表现为界面双电层的充放电过程,这一过程规定了电化学暂态研究中时间分辨的上限,也就是说,超过这一上限的时间分辨技术,不会给出与电化学反应有关的信息。当使用微米尺度的超微电极时,该上限达纳秒级。

下面分别对红外、Raman、紫外可见等几种电化学现场时间分辨光谱技术的发展现状进行简要评述。

2 电化学现场时间分辨红外光谱

自1980年 Bewick 等人首次报道将红外光谱成功地应用于固/液界面电化学研究以来^[13,14],电化学现场红外反射光谱方法迅速发展,成为研究固/液界面上分子或基团振动特性的不可缺少的有力手段,促进了分子水平上电化学研究的深入发展。随着对各类电化学反应机理的深入了解,要求进一步研究固/液界面分子水平上的反应动力学,电化学现场红外光谱也由主要研究固/液界面的稳态过程,向获得固/液界面的时间分辨光谱发展,产生和发展了多种电化学现场时间分辨红外光谱技术。

1986年, Pons 等人首先报道了采用时间分辨差示归一化界面(Subtractively normalized interfacial) FTIR 技术(SNIFTIRS)可获得时间分辨率为微秒级的红外光谱图^[15]。在该方法中,干涉图按常规方法采集,但每次电化学实验的触发相对于干涉仪的扫描按顺序向后延迟,得到

的干涉图为一系列离散值 $I(\delta_i, t_j)$, 每一 I 值代表干涉仪动片处于位置 δ_i 及时间为 t_j 时的强度值. 一系列的干涉图文件包含有很多数据点 $I(\delta_i, t_j)$, 这些点重新组合即得到一个 SNIFTIR 时间分辨谱. Pons 等人采用上述方法研究了吸附在 Pt 电极上的四氯乙烯 (TCNE) 还原为四氯乙烯阴离子 (TCNE²⁻) 的过程^[16]; 对远红外区 Au 电极的基本伸缩振动的研究^[17]; 及在金电极上 Li 原子成核生长过程中, 检测到 Au-Li 和 Li-Li 振动, 时间分辨率可高于 5 μs ^[18]. 时间分辨 SNIFTIR 能达到相当高的时间分辨水平, 但时序、同步控制所需仪器要求较高, 且数据采集和处理繁琐, 需有相应的专用软件使应用受到一定限制, 并要求所检测的反应体系相对于电位变化是可逆的, 能多次快速重复进行检测.

同一时期, 有些研究者采用常规的检测技术, 获得 1 ~ 10 ms 时间分辨水平的电化学现场 Fourier 变换红外反射吸收光谱 (FT_IRRAS)^[19]. 该方法采用 Fourier 变换谱仪以实现在较短的时间内对整个中红外区的光谱采集, 由于只有在干涉仪的动片完成一次完整的扫描才能获得一条完整的谱线, 故谱图的时间分辨率由 FTIR 谱仪的扫描速度决定. 而即使是最快的干涉仪, 扫描速度最高也只能达到 ~ 100 Hz. 因此这种方法的时间分辨水平较低, 但对反应体系没有特殊要求. Weaver 等人在秒数量级上监测了 CO 在 Pt(111) 单晶电极上的吸附和电化学氧化过程的暂态物种及电极过程动力学^[20]; Ito 等人研究甲醇在 Pt 电极上氧化的动态过程, 时间分辨率达到 1 s^[21]. 若将快速扫描 (rapid_scan) 技术结合到 FT_IRRAS 中, 可使时间分辨率提高到微秒数量级, 已用于研究 CO 在 Cu(111) 单晶电极上的吸脱附过程^[19, 22, 23]. Ito 等人于 1993 年亦报道了时间分辨率为 10 ms 的电化学现场时间分辨红外光谱^[24].

90 年代初, 步进干涉仪的发展出现了步进扫描时间分辨 (step_scan TRS) FTIR 光谱技术, 使红外检测的时间分辨率不再受干涉仪动片扫描速度的限制, 可高达几十毫秒到几十纳秒^[25~ 27]. 步进扫描时间分辨谱利用步进干涉仪的动片移动是分步进行的而非连续的特点, 当对可重复过程采集时间分辨谱时, 先使干涉仪的动片移动至某一固定位置再触发实验过程, 同时, 记录在这一位置上的光信号随时间的变化情况. 接着, 动片“步进”到下一个位置, 重复上述过程. 最后, 所有数据转换为与触发后不同时间相对应的干涉图, 进而 Fourier 变换为时间分辨谱. Osawa 等人将步进扫描技术与红外全内反射技术相结合, 用于研究 HV²⁺ (Hep-tylviologen) 还原为 HV⁺ 的电化学动力学过程, 得到亚毫秒的时间分辨图, 在 100 μs 的时间分辨水平上检测到不稳定中间物的存在^[28].

电化学现场时间分辨红外光谱发展至目前这一水平, 时间分辨率已不受 Fourier 变换红外干涉仪的机械扫描速率的限制, 而是受红外光谱检测器的响应和灵敏度、电化学仪器和电极的响应及实际研究体系的特点控制.

3 电化学现场时间分辨 Raman 光谱

1976 年, Pagsberg 等人首次报道了不稳定中间物的时间分辨共振 Raman 光谱^[29], 之后, 虽然由于实验技术难度等原因时间分辨 Raman 光谱研究仍不及稳态光谱普遍, 但是这方面的研究工作还是持续不断^[11, 30~ 34].

时间分辨 Raman 光谱技术的主要实验困难来自固有的微弱的 Raman 效应, 为了产生足够检测的 Raman 散射光子数, 必须采用高功率的激光输入. 这对于那些可能引起光和热诱导化学反应的体系是一个严重的问题. 另外, 时间分辨光谱实验检测的是浓度相当低的暂态物种的信号. 因此, 需要某些增强机理来提高信号水平达到可检测范围. 增强暂态信号最常采

用的是共振增强,即时间分辨共振 Raman 光谱,也可以通过表面增强机理提高 Raman 光谱信号的水平。这样所需要的为获得合适的信噪比而进行的信号累积的时间将得以降低,从而提高光谱的时间分辨率。时间分辨表面增强 Raman 光谱(SERS)测量所需的全部累积时间可降低至秒数量级^[35,36],也就是说,可以对 SERS 表面活性基底上的物种的动态变化过程检测在秒标度以内,其中已报道最高时间分辨率可达 10 ms^[37]。若将表面增强和共振增强相结合(表面增强共振 Raman 光谱, SERS),则由于增强因子的提高而可能进一步提高时间分辨率。

时间分辨 Raman 光谱法已用于获得各种不同的暂态物种的振动光谱。被测样品的多样性对反应的触发方式及 Raman 检测步骤带来了多种不同的发展。这些实验技术可以分为两大类:一类是用脉冲辐射触发反应;另一类是用化学或电化学手段触发反应。电化学工作者希望得到的是电化学反应过程中固/液界面的动态变化信息,因此,感兴趣的是能用电化学手段触发的电化学现场时间分辨 Raman 光谱技术的研究。虽然脉冲方法可以达到相当高的时间分辨率^[38-40],但这类方法只能研究那些可以用光辐射或脉冲辐射触发的过程,而且,在相当高的时间分辨率下(如已广泛报道的皮秒,飞秒)所得到的动态变化信息反映的是分子中态-态间动态变化过程,不是电化学现场时间分辨 Raman 光谱所提供的电化学反应历程中的反应动态信息^[1]。

对于电化学现场时间分辨 Raman 光谱技术,如 SERS 和共振 Raman 测量可以在电解池内的电极表面进行,过程检测的开始用电化学触发。主要有两种电化学触发方式:电位扫描和电位阶跃。如采用电位阶跃方式,Shi 等人报道了对硝基苯甲酸(P-nitrobenzoic acid)还原过程中可在 10 ms 的时间分辨值上检测到中间物的形成^[9,37]。田中群等人采用电位阶跃和时间分辨 SERS 相结合的方法,在 10 ms 的时间分辨水平上观察到吸附在 Ag 电极上的硫氰离子(SCN⁻)的 Raman 谱峰的变化情况^[41]。采用电位扫描方式,在检测粗糙化金基底上的 Pt, Au, Rh 和 Ru 覆盖层电氧化生成金属氧化物和氢氧化物的实验中,时间分辨值可达到 8 s^[42]。如果在上述的电位阶跃和电位扫描实验中,采用一个脉冲激光做监控源,并采用一种完全不同的谱图收集方式,时间分辨率将可能得以提高。这种方法要求电化学反应过程相对于电位变化是可逆的,利用实验可以循环重复进行的特点,采用一个同步的脉冲激光,使它在电化学反应经过一定时间后照到样品上,采集一条谱线。由于单脉冲信号累积时间短,信号很弱,上述过程可在多个电化学循环中多次重复至信号累加后强度足够(只需脉冲激光落在每一个电化学循环的同一时间序列上),这样得到对应一个时间的谱线。将脉冲激光照到样品上的起始时间在每一个电位阶跃或电位扫描的周期中按顺序向后延迟,即可得到一组时间分辨谱图。Misono 等人采用这种方法研究 Heptylviologen 膜的还原,实验中,他们同时采用了时间分辨共振 Raman 光谱和时间分辨表面增强 Raman 光谱测量方法,在亚毫秒时间分辨水平上观察到阳离子自由基的生成^[43]。

目前,电化学现场时间分辨 Raman 光谱已应用于研究电化学吸附^[44],检测氧化还原反应中间物以确定其反应机理^[45],研究氧化膜结构^[46],添加剂的整平作用和光亮作用机理^[47],银电极在 KCl 溶液中的电化学氧化还原循环过程^[48]等电化学领域中界面动力学的研究。

微电极技术和电化学控制仪器的发展使电化学现场时间分辨 Raman 光谱技术的时间分辨水平的局限来自 Raman 光谱信号本身的微弱性,也可以说是光信号检测器的检测灵敏度限制了其时间分辨水平的提高。

4 电化学现场时间分辨紫外可见光谱

目前,仍有相当多的电化学现场紫外可见光谱实验采用的是早期的单道检测器^[49~56],光谱的采集是逐点进行的,一条谱带的获得历时较长,因此,虽然能实现光谱的电化学现场检测,但严格地说,不存在有意义的时间分辨光谱.80年代初,光多道检测器的出现并结合到光谱电化学实验中为实现现场时间分辨光谱的采集提供了仪器基础.Kadish等人首次在电化学现场紫外可见光谱测量中采用光多道检测器,获得了四苯基锌卟啉氧化还原过程的时间分辨谱^[57,58],时间分辨率为30s.尽管陆续出现多种类型的光多道检测器并广泛应用于各种光谱电化学研究中,相对而言,目前文献上有关电化学现场时间分辨紫外可见光谱的报道并不多.

按照电化学调制方式可以将目前文献上有关的时间分辨紫外可见光谱分为两大类.一种是采用电位扫描的电化学调制方式,当研究电极电位按一定速度朝某个方向变化的同时采集的一系列谱线,一般称之为电位扫描时间分辨光谱.Murray等人采用光敏二极管阵列检测器,研究了Pt和SnO₂电极表面的普鲁士蓝膜的组成和电化学反应的电化学现场电位扫描时间分辨紫外可见透射光谱,报道了时间分辨为12.5s(对应的电位分辨为25mV)的光谱实验结果^[59];Monverney等人在研究对位和邻位苯醌化合物的电变色性质的实验中,报道了时间分辨为2.5s(对应电位分辨50mV)的电化学现场电位扫描时间分辨紫外可见反射光谱结果^[60];Onikubo等人采用光敏二极管阵列检测器,报道了最高时间分辨为5ms的紫外可见透射光谱测量系统^[61];而Gaillard等人亦是采用光敏二极管阵列检测器,获得S₈在二甲基甲酰胺中还原过程的时间分辨紫外可见光谱图,最高时间分辨率为10ms(对应电位分辨10mV)^[12].另一种是采用电位阶跃的电化学调制方式,当研究电极的电极电位自背景电位阶跃至实验电位之后采集的一系列谱线,一般称之为电位阶跃时间分辨光谱.Kim等人的SO₂在二甲亚砷中的电化学还原过程的研究,他们采用的是电荷耦合器件检测器(CCD),获得的电位阶跃时间分辨反射光谱,最高时间分辨率为25ms^[62];最近有Kress等人报道的20ms时间分辨率的电位阶跃时间分辨紫外可见透射光谱^[63].

上述两类光谱测量法所得到的结果存在一个明显的区别.由于电位扫描时间分辨光谱反映的是电活性物质随电极电位和时间的变化表现在紫外可见光谱上的变化,因此得到的谱图较复杂,所提供的动态变化信息是由时间和电位两个变化因素共同带来的.而电位阶跃时间分辨光谱中所反映出来的变化信息则完全是由时间因素的变化带来的.因此,我们认为,将前者称为电化学现场电位(时间)分辨光谱会更确切些.另外,从上述各个研究者的工作中可以看到,不管是电位扫描的电化学调制方式,还是电位阶跃的电化学调制方式,所能达到的最高时间分辨率只能是微秒数量级,这是由检测器采集一条完整谱线所需时间带来的局限性^[64].因为在这两类光谱测量法中,光多道检测器工作于连续模式,始终处于光照状态,某条谱线的采集只有在前一条谱线读数、复位等工作完成之后才能开始,故该方法能达到的最高时间分辨率受到光多道检测器采集一条完整谱线所需要的最小时间的限制.

最近,本实验室提出一种新的时间分辨光谱技术——连续双电位阶跃时间分辨光谱法^[65,66].该方法采用连续双电位阶跃调制方式,并使用光多道检测器的门控工作模式(只有在负电压脉冲加到检测器中的光阴极上时,光信号才能到达检测器的光敏二极管阵列),使光多道检测器的接收光信号过程和检测器对所有象元进行读数和复位——即采集一条完整的谱线——的过程无需在相同的时间内完成,从而谱图的时间分辨率完全独立于检测器采集一条

谱线所需时间之外,可提高至微秒数量级(受恒电位仪的最快响应时间的限制)。这一光谱技术使得可在微秒时间标度内利用电子光谱来研究电化学反应的基元过程,目前正在研究的电化学反应体系(包括实用和理论研究体系)时间标度大多数在这一范畴。采用该方法研究了聚邻苯二胺在强酸溶液中的氧化还原过程机理,在 0.2 ms 时间分辨水平上观察到聚邻苯二胺氧化还原过程中间态的电子吸收带,说明了在其氧化还原过程中,至少存在 3 种不稳定的中间态^[67, 68]。首次从现场时间分辨紫外可见反射光谱捕捉到 PoPD 3 种稳定态间转化过程的中间态,从而对 PoPD 的氧化还原过程提出可能的反应历程细节。对生物大分子细胞色素 c 在中性缓冲液中的电子传递过程的研究表明细胞色素 c 的电子传递过程可能经历多步的构象调整过程,这种构象调整过程在比 5 ms 还短的时间内就已发生^[69, 70]。首次从分子水平上观察到细胞色素 c 电子传递过程的构象调整,对其他生物大分子的电子传递过程的研究具有指导作用。

从测量系统的角度而言,电化学现场时间分辨 Raman 光谱可以采用和电化学现场时间分辨紫外可见光谱完全相同的电化学调制手段和光谱检测手段——光多道检测器,因此,我们提出的新的时间分辨光谱技术也适用于提高时间分辨 Raman 光谱的时间分辨水平。亦即,在 Raman 信号强度足够检测的情况下,可采用同样的技术提高时间分辨率。

5 进一步发展展望

从上述几种时间分辨光谱电化学的发展现状可以看出,目前所能达到的时间分辨水平还未能很好地满足对电极界面动力学研究的需要。因此,针对构成电化学现场时间分辨光谱技术的各个部分,即时间分辨光谱、微电极和电化学控制技术,想办法克服其中决定时间分辨水平的局限性,进一步提高时间分辨水平和灵敏度,应是各种时间分辨光谱电化学发展的方向之一,对时间分辨紫外可见光谱技术而言,在采用 CCD 替代光敏二极管阵列作光谱检测器,并提高电化学控制仪器的响应速度,本实验室有可能建立时间分辨达亚微秒级的时间分辨紫外可见光谱测量系统。将高灵敏度的现场时间分辨光谱技术和现场扫描微探针技术联用,以捕捉在电化学反应过程个别分子的结构和个别分子与表面原子间相互作用等的信息,将有可能将界面动力学的研究推向分子动力学的水平,其前景十分诱人。

另一方面,电化学现场时间分辨光谱不仅可以用于捕捉电极反应过程的中间物,更重要的是它能够给出基元过程的动力学参数。但目前这方面工作还较有限,很重要的一个原因是相关的理论工作未能跟上。因此,今后的另一发展方向应是逐步形成从电化学现场时间分辨光谱得到电极反应动态过程(特别是一级以上的复杂基元反应)的动力学参数的系统理论。作为理论工作的第一步,研究从时间分辨光谱获得的中间物寿命、时间分辨光谱对电极电位和对温度的依赖关系,获得基元反应的速度常数、反应活化能等动力学参数的理论解析方法。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29233070)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Bard A J, Abruna H D, Chidsey C E, et al. The electrode/electrolyte interface: a status report. *J Phys Chem*, 1993, 97(28): 7147~7173
- 2 Yeager E. International conference on "electronic and molecular structure of electrode/electrolyte interfaces". *J Electroanal*

- Chem, 1983, 150: 679~ 689
- 3 林仲华, 叶思宇, 黄明东, 等. 电化学中的光学方法. 北京: 科学出版社, 1990
 - 4 White R E, Bockris J O' M, Conway B E, et al eds. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol 8, New York/London: Plenum Press, 1984
 - 5 Mark Jr M B, Pons S. An in situ spectrophotometric method for observing the infrared spectra of species at the electrode surface during electrolysis. Anal Chem, 1966, 38(1): 119~ 121
 - 6 Reed A H, Yeager E. Infra_red internal reflexion studies of the germanium/ electrolyte interface. Electrochim Acta, 1970, 15(8): 1 345~ 1 354
 - 7 Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra from electrode surfaces. J Chem Soc, Chem Commun, 1973, 3: 80~ 81
 - 8 Kunitatsu K. The infrared spectrum of linearly adsorbed CO species produced by chemisorption of methanol on a smooth platinum electrode at high anodic potentials. J Electroanal Chem, 1983, 145: 219~ 224
 - 9 Shi C, Zhang W, Birke R L, et al. Detection of short_lived intermediates in electrochemical reactions using time_resolved surface_enhanced Raman spectroscopy. J Phys Chem, 1990, 94(12): 4 766~ 4 769
 - 10 Ashley K, Pons S. Infrared spectroelectrochemistry. Chem Rev, 1988, 88(4): 673~ 695
 - 11 Bell S E J. Time_resolved resonance Raman spectroscopy. Analyst, 1996, 121(11): 107R~ 120R
 - 12 Gaillard F, Levilain E. Visible time_resolved spectroelectrochemistry: application to study of the reduction of sulfur(S₈) in dimethylformamide. J Electroanal Chem, 1995, 398: 77~ 87
 - 13 Bewick A, Kunitatsu K, Pons S. Infra red spectroscopy of the electrode_electrolyte interphase. Electrochim Acta, 1980, 25(4): 465~ 468
 - 14 Bewick A, Kunitatsu K. Infra red spectroscopy of the electrode_electrolyte interphase. Surf Sci, 1980, 101(1_3): 131~ 138
 - 15 Li J, Daschbach J, Smith J J, et al. The infrared spectra of surface metal atom vibrations SNIFT IRS studies in the far infrared region using time resolved FTIR techniques. J Electroanal Chem, 1986, 209: 387~ 390
 - 16 Daschbach J, Heisler D, Pons S. Time_resolved infrared spectroelectrochemistry. Appl Spectrosc, 1986, 40(4): 489~ 491
 - 17 Li J, Daschbach J L, Smith J J, et al. The infrared spectra of surface metal atom vibrations SNIFT IRS studies in the far infrared region using time resolved FTIR techniques. J Electroanal Chem, 1986, 209: 387~ 390
 - 18 Li J, Pons S, Smith J J. Far_infrared spectroscopy of the electrode_solution interface. Vibrational interaction of adsorbed metal atoms with surface states of a gold electrode. Langmuir, 1986, 2(3): 297~ 301
 - 19 Chenery D H, Chesters M A, McCash E M. Time resolved fourier transform reflection_absorption infrared spectroscopy. Surf Sci, 1988, 198: 1~ 10
 - 20 Leung L W H, Wieckowski A, Weaver M J. In situ infrared spectroscopy of well_defined singlecrystal electrodes: adsorption and electrooxidation of CO on Pt(111). J Phys Chem, 1988, 92(24): 6 985~ 6 990
 - 21 Matsuda S, Kitamura F, Ito M, et al. Dynamic aspects of methanol oxidation on Pt electrodes by time resolved infrared reflection absorption spectroscopy. J Electroanal Chem, 1989, 274: 305~ 312
 - 22 Weiller B H, Wasseman E P, Moore C B, et al. Organometallic CO substitution kinetics in liquid Xe by fast time_resolved IR spectroscopy. J Am Chem Soc, 1993, 115(10): 4 326~ 4 330
 - 23 Yaniger S I, Vidrine D W. Dynamic FT_IR part I: rapid_scan methods in spectroelectrochemistry. Appl Spectrosc, 1986, 40(2): 174~ 180
 - 24 Nakamura M, Ogasawara H, Ito M, et al. CO migration on Pt(100) and Pt(111) surfaces studied by time resolved infrared reflection_absorption spectroscopy. Surf Sci, 1993, 283(1/3): 248~ 254
 - 25 Hartland G V, Qin D, Dai H L. Fourier transform dispersed fluorescence spectroscopy_observation of new vibrational levels in the 5 000~ 8 000 cm⁻¹ region of (a) over_tilde IA1 CH2. J Chem Phys, 1993, 98(3): 2 469~ 2 472
 - 26 Johnson T J, Simon A, Werl J M, et al. Applications of time_resolved step_scan and rapid_scan FT_IR spectroscopy: dynamics from ten seconds to ten nanoseconds. Appl Spectrosc, 1993, 47(9): 1 376~ 1 381

- 27 Palmer R A, Chao J L, Dittmar R M, et al. Investigation of time dependent phenomena by use of step_scan FT_IR. Appl Spectrosc, 1993, 47(9): 1 297~ 1 310
- 28 Osawa M, Yoshii K, Ataka K I, et al. Real_time monitoring of electrochemical dynamics by submillisecond time_resolved surface_enhanced infrared attenuated_total reflection spectroscopy. Langmuir, 1994, 10(3): 640~ 642
- 29 Pagsberg P, Wilbrandt R, Hansen K B, et al. Fast resonance Raman spectroscopy of short_lived radicals. Chem Phys Lett, 1976, 39(3): 538~ 541
- 30 Kamalov V F, Ikoroteev N, Toleutayev B N. Advances in Spectroscopy. Vol. 18, Chichester: Wiley, 1989. 225~ 300
- 31 Atkinson G H. Time_Resolved Vibrational Spectroscopy. New York: Academic Press, 1983. 179
- 32 Morris D E, Woodruff W H. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. Vol. 14, New York: Wiley, 1987. 285~ 327
- 33 Hamaguchi H. Vibrational Spectra and Structure. Vol. 16, Elsevier, Amsterdam, 1987. 227
- 34 Tripathi G N R. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. Vol. 18, Chichester: Wiley, 1989. 157~ 218
- 35 Tolia A A, Williams C T, Weaver M J, et al. Surface_enhanced Raman spectroscopy as an in situ real_time probe of catalytic mechanisms at high gas pressures: the CO_NO reaction on Rhodium. J Phys Chem, 1995, 99(13): 4 599~ 4 608
- 36 Tolia A A, Williams C T, Weaver M J, et al. Surface_enhanced Raman spectroscopy as an in situ real_time probe of catalytic mechanisms at high gas pressures: the NO_H_2 reaction on Rhodium. Langmuir, 1995, 11(9): 3 438~ 3 445
- 37 Shi C, Zhang W, Birke R L, et al. Detection of short_lived intermediates in electrochemical reactions using time_resolved surface_enhanced Raman spectroscopy. J Phys Chem, 1990, 94(12): 4 766~ 4 768
- 38 Hamaguchi H, Gustafson T L. Ultrafast time_resolved spontaneous and coherent Raman spectroscopy: the structure and dynamics of photogenerated transient species. Annu Rev Phys Chem, 1994, 45: 593~ 622
- 39 Matousek P, Hester R E, Moore J N, et al. High repetition rate picosecond time_resolved resonance Raman spectroscopy apparatus. Meas Sci Technol, 1993, 4(10): 1 090~ 1 095
- 40 Franzen S, Bohn B, Poyart C, et al. Evidence for sub_picosecond heme doming in hemoglobin and myoglobin: A time_resolved resonance Raman comparison of carbonmonoxy and deoxy species. Biochemistry, 1995, 34(4): 1 224~ 1 237
- 41 Li W H, Tian Z Q, Gao J S, et al. In situ time_resolved Raman spectroscopic studies of silver electrode in NaSCN solution. Chinese Chem Lett, 1993, 4(9): 829~ 830
- 42 Zhang Y, Gao X, Weaver M J. Nature of surface bonding on voltammetrically oxidized noble metals in aqueous media as probed by real_time surface_enhanced Raman spectroscopy. J Phys Chem, 1993, 97(33): 8 656~ 8 663
- 43 Misono Y, Shibasaki K, Yamasawa N, et al. Time_resolved resonance Raman and surface_enhanced resonance Raman scattering study on monocation radical formation processes of Heptylviologen at silver electrode surfaces. J Phys Chem, 1993, 97(22): 6 054~ 6 059
- 44 Dorain P B, Raben K U V, Chang R K. Voltage dependence of the pH at the interface of a Ag electrode: A SERS measurement of a phosphate_phosphoric acid system. Surf Sci, 1984, 148(2/3): 439~ 452
- 45 Gao X, Zhang Y, Weaver M J. Adsorption and electrooxidative pathways for sulfide on gold as probed by real_time surface_enhanced Raman spectroscopy. Langmuir, 1992, 8(2): 668~ 672
- 46 Gosztola D, Weaver M J. Electroinduced structural changes in manganese dioxide+ manganese hydroxide films as characterized by real_time surface_enhanced Raman spectroscopy. J Electroanal Chem, 1989, 271: 141~ 154
- 47 Fleischmann M, Sundholm G, Tian Z Q. An SERS study of silver electrodeposition from thiourea and cyanide containing solutions. Electrochim Acta, 1986, 31(8): 907~ 916
- 48 Owen J F, Chen T T and Chang R K. competition among adsorbed species for surface sites on Ag electrode as determined by SERS. Surf Sci, 1983, 125(3): 679~ 698
- 49 Salbeck J. An electrodechemical cell for simultaneous electrochemical and spectroelectrochemical measurements under semi_infinite diffusion condition and thin_layer conditions. J Electroanal Chem, 1992, 340(1_2): 169~ 195
- 50 Jarbawi T B, Stankovich M T. New anaerobic thin_layer spectroelectrochemical cell. Anal Chim Acta, 1994, 292(1_2): 71~ 76

- 51 Niu J J, Dong S J. Applications of rapid scan spectroelectrochemistry——determination of heterogeneous electron transfer rate constant of biliverdin oxidation. *Electrochim Acta*, 1993, 38(2/3): 257~ 260
- 52 Nyokong T. Cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry of Rhodium phthalocyanines. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1994, 9: 1 359~ 1 365
- 53 Wang Z, Zhao M, Scherson D A. In situ rapid scan spectrophotometry of solution-phase species generated on the surface of a rotating disk electrode. *Anal Chem*, 1994, 66(13): 1 993~ 1 995
- 54 Kim B S, Park S M. In situ spectroelectrochemical studies on the reduction of sulfur in dimethyl sulfoxide solutions. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(1): 115~ 122
- 55 Vess T M, Wertz D. Spectroelectrochemistry using a moveable electrode. *J Electroanal Chem*, 1991, 313: 81~ 94
- 56 Lee Y F, Kirchhoff J R. Design and characterization of a spectroelectrochemistry cell for absorption and luminescence measurements. *Anal Chem*, 1992, 65(23): 3 430~ 3 434
- 57 Kadish K M, Shiue L R, Rhodes R K, et al. Reaction of metalloporphyrin π radicals. 1. complexation of zinc tetraphenylporphyrin cation and anion radicals with nitrogenous bases. *Inorg Chem*, 1981, 20(4): 1 274~ 1 277
- 58 Kadish K M, Rhodes R K. Reaction of metalloporphyrin π radicals. 2. thin-layer spectroelectrochemistry of zinc tetraphenylporphyrin cation radicals and dications in the presence of nitrogen bases. *Inorg Chem*, 1981, 20(9): 2 961~ 2 966
- 59 Lundgren C A, Murray R W. Observations on the composition of prussian blue films and their electrochemistry. *Inorg Chem*, 1988, 27(5): 933~ 939
- 60 Monverney A D, Lacaze P C, Cherigui A. UV-visible spectroelectrochemical study of some para and ortho-benzoquinoid compounds: comparative evaluation of their electrochromic properties. *J Electroanal Chem*, 1989, 260: 75~ 90
- 61 Onikubo T, Lin R J, Kaneko M. In situ twin-electrode spectroelectrochemistry with a cell composed of a pair of Nafion-coated indium tin oxide electrodes each incorporating $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and methylviologen. *J Electroanal Chem*, 1993, 361: 143~ 148
- 62 Kim B S, Park S M. In situ spectroelectrochemical studies on the sulfur dioxide reduction in dimethylsulfoxide. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(1): 26~ 33
- 63 Kress L, Neudeck A, Petr A, et al. In situ spectroelectrochemistry of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole. *J Electroanal Chem*, 1996, 414: 31~ 40
- 64 EG&G PARC, Model 1460 optical multichannel analyzer reticon operating manual. Princeton applied research corporation, 1988, 11~ 1
- 65 Luo J, Lin Z H, Wu L L, et al. In situ electronic spectroscopic techniques for interfacial electrochemistry. *Chem Res Chinese Univ*, 1996, 12(3): 270~ 279
- 66 吴玲玲, 罗瑾, 陈捷光, 等. 电化学动态研究——原位时间分辨紫外可见光谱法. *化学通报*(待发表)
- 67 Wu L L, Luo J, Lin Z H. Spectroelectrochemical studies of poly-o-phenylenediamine Part 2. In situ UV-vis subtractive reflectance spectroscopy. *J Electroanal Chem*, 1997, 440: 173~ 182
- 68 吴玲玲, 罗瑾, 林仲华. 邻苯二胺导电聚合物膜的光谱电化学. *高等学校化学学报*, 1997, 18(10): 1 657~ 1 663
- 69 吴玲玲, 罗瑾, 黄怀国, 等. 细胞色素c的现场紫外可见光谱研究. *第八届全国电化学会议论文集*, 1997. B02
- 70 Wu L L, Huang H G, Li J X, et al. Time-resolved UV-vis spectroelectrochemical studies of the conformational restructuring in the electron transfer of Cytochrome C. *Extended Abstracts of 49th ISE meeting Kyoto Japan*, 1998(已接受)

(1998-01-21 收稿, 1998-05-25 收修修改稿)