

拉曼谱仪新聚光会集系统研制及 用于电化学时间分辨研究的初步结果*

陈捷光** 李五湖 廖远琰 田中群**

(* * 厦门大学科学仪器工程系 厦门 361005)

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室 化学系 厦门 361005)

摘 要 为了进一步提高拉曼谱仪检测灵敏度,对 S3000 型拉曼光谱仪的聚光会集系统进行了重新设计,新设计的聚光会集系统可以显著提高拉曼散射光的光强,理论上收集光强增大 9 倍。采用配制该聚光会集系统和以光学多道分析仪(OMA)作为信号检测器的拉曼谱仪,并采用分区间录谱方法进行了电化学现场时间分辨测量,获得了质量较高的时间分辨值为 5ms 的 SERS 谱图,该时间分辨值目前尚未见报道。以 Ag/SCN^- 为体系初步结果表明:提高检测灵敏度将有助于从分子水平研究电化学界面动态过程。
关键词 聚光会集系统 拉曼光谱仪 时间分辨 电化学

New Collection Lens System of Raman Spectrometer for Electrochemical Time-resolved Raman Measurements

Chen Jieguang** Li Wuhu Liao Yuanyan Tian Zhongqun*

(* * *Department of Scientific Instrumentation Engineering,
Xiamen University Xiamen 361005*)

*(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Department of Chemistry, Xiamen University Xiamen 361005)*

Abstract In order to improve detection sensitivity, the collection lens system of the S3000 Raman spectrometer has been redesigned. With a special home-made collection lens system, the intensity of Raman scattering light can be improved considerably, up to a factor of nine theoretically. By selecting the "Fast mode" of "single Region" sub-menu from the "Scan Mode" menu in the optical multichannel analyzer (OMA), the time resolved SERS spectrum with 5ms time resolution has been obtained. This fast time resolution has not been previ-

• 国家自然科学基金和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目

收稿日期 1995年元月20日

** 通信联系人

ously reported. It is shown that the improving of the detection sensitivity will be helpful to the studies on dynamic process of electrochemical interface at molecular level.

Key Words Collection lens system Raman spectrometer Time-resolved Electrochemistry

前 言

拉曼光谱技术由于能够提供分子水平的结构信息而受到广泛重视,电化学工作者一直试图将电化学暂态技术(时间—电流法、循环伏安法等)同时间分辨拉曼光谱技术结合以便在电位阶跃或电位线性扫描的同时监测拉曼谱峰相对强度的变化、频率的移动以及谱峰的形状和连续背景的变化,从而检测和鉴定电化学吸附(反应)中间物,澄清电化学基元反应,解释至今尚未明确的一些重要且复杂的电化学过程和反应机理,开展电化学界面动态学的分子水平研究。这项具有重要意义的工作所面临的最关键问题是如何提高现场检测电化学界面分子信号的灵敏度。因为所研究的电极/溶液界面的分子数量极少(一般为单(亚单)分子层),其信号往往被溶液相中的大量同种分子的信号所淹没,并且容易受溶剂分子、离子的干扰,因此电化学现场拉曼光谱研究往往需要利用表面增强拉曼散射(SERS)和共振拉曼散射(RRS)效应,SERS 效应使得吸附在某些金属(Ag, Au, Cu)表面的物种的拉曼散射信号异常地增强四至六个数量级,这使拉曼技术有可能在电化学条件下对表面分子的振动性质进行详尽的研究^{[1][2]},特别是 SERS 所具有的独特的对表面物种的高度灵敏度的优点吸引着人们从事电化学现场时间分辨拉曼光谱方面的研究。然而,即使采用 SERS 效应,因体系检测灵敏度的限制,目前大多数工作的时间分辨值为 1 秒左右^[3-5],最近报道可达 10 毫秒^[6]。为了进一步提高分辨率,除了提高电极表面的 SERS 活性,有必要提高现有拉曼谱仪本身的检测灵敏度。

拉曼谱仪的聚光会集系统是拉曼谱仪的一个重要组成部分,它引导入射光(激光)照明样品,并将样品产生的拉曼散射光收集送入仪器的入射狭缝。在一般商品化的拉曼光谱仪中,厂家为了适应广泛的使用要求,只能在先保证有足够样品空间的前提下选择一定孔径的聚光镜头,这样对于某些特殊情况并不十分适宜。因而有必要设计一个比原有聚光本领更大的聚光会集系统,以便提高拉曼散射光的强度,改进仪器的检测灵敏度。本文将介绍我们在本实验室的 Jobin-Yvon S3000 型拉曼光谱仪器上重新设计的聚光会集系统和初步结果。

新设计的聚光会集系统

拉曼光谱的聚光会集系统由样品照明,拉曼散射光的收集以及样品放置台等部分组成,其中光路部分的设计方案根据如下主要原则^[7]:

(1)耦合光路符合最佳照明准则。即激光通过照明聚光透镜聚焦在样品上,形成的焦线又经聚光会集透镜成像于入射狭缝平面上,像的大小与狭缝的宽度和高度相匹配才能获得最佳的照明。

(2)聚光会集透镜的像方孔径角应与仪器单色器的孔径角相一致。

(3)聚光会集透镜的物方孔径角愈大,则收集的拉曼散射光愈多,因此在容许的条件下物方孔径角应尽量大。

该 S3000 单色器的相对孔径为 $f/5$,入射狭缝高度为 8mm,我们所设计的聚光会集系统如图 1 所示,入射的激光光束通过照明聚光透镜 L_1 和小反射镜 M 聚焦在样品 A 上,从样品产生的拉曼散射光经过聚光会集透镜 L_2 聚焦于入射狭缝 S 上。聚光会集镜头由五片透镜组成,设计要求聚光会集透镜的弥散圆小于 0.06mm,物方孔径角 $\omega_1 = 2.0$,数值孔径 $N.A = 0.902$,相当于 $D/f = 1 : 0.5$,镜头物距为 16mm,像距为 350mm,放大倍率为 9.49,照明聚光透镜采用平凸透镜,通光孔径为 4.5mm,焦距为 150mm,当入射狭缝的缝宽开启 $308\mu\text{m}$ 以上时,可以获得最佳的照明条件。应当指出,该聚光会集系统的镜头在 488~656nm 波长范围内均有较好的像质量,各个镜片镀有增透膜,减少反射损失,适宜在较宽波段范围内使用。样品距镜头的空间距离为 5mm,在此空间放置的样品均可进行测量,尤其适用于 180° 背散射测量。在样品背后有很大空间,可以开展诸如需要较复杂电解池或压力反应池的电化学或催化反应的现场拉曼光谱测量。

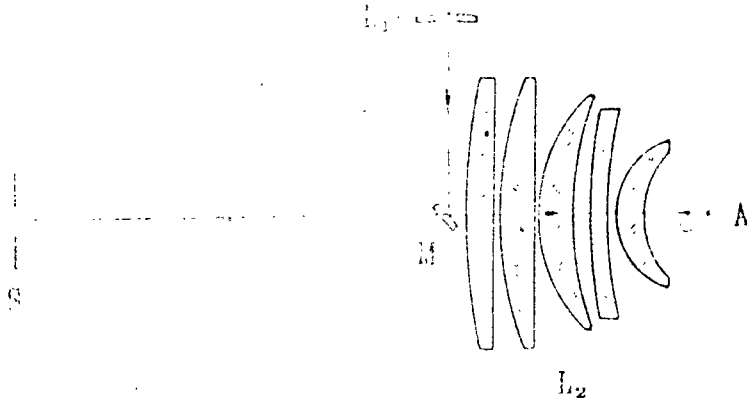


Fig. 1 Diagram of the special home-made collection lens system

初步实验结果与讨论

新设计的聚光会集系统可以显著提高拉曼散射光的光强,原有仪器聚光会集透镜的物方相对孔径为 $1 : 1.5$,而新设计镜头的物方相对孔径为 $1 : 0.5$,收集光束立体角增大 $\Omega'/\Omega = 9$ 倍。下面介绍我们采用配制该聚光会聚系统和以光学多道分析仪(OMA)作为信号检测器的 S3000 型拉曼谱仪,并将时间分辨拉曼光谱技术结合电化学阶跃电位法研究硫氰离子(SCN^-)在银电极上的吸附行为。

SCN^- 是一种简单而又重要的无机离子,在基础研究方面,由于其结构简单和强的特性吸附能力而作为典型的化合物研究其在多种电极上的吸附行为^[5,8-11]。有关 SCN^- 在银电极上吸附的电化学和 SERS 研究已有较多的报道^[11-14],但是采用时间分辨方法研究的报道却很少^[5],Weaver 等人虽然采用时间分辨方法研究了 SCN^- 在银电极上的吸附,但主要用于研究 SERS 活性位随电位的变化,并且其时间分辨率最低采用 1 秒^[5]。我们也曾

采用时间分辨拉曼光谱方法研究 SCN^- 在银电极上电化学生物吸附表明^[5,15,16], SCN^- 强吸附于电极表面, 代表 SCN^- 以 S 端吸附于银表面时的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动谱峰的频率和强度与电极电位密切相关。例如: 电极电位有效地影响 SCN^- 的吸附, 表现为随电极电位正移, 该谱峰的频率线性上升, 这是因为 SCN^- 吸附以后, 整个吸附体系发生了电荷转移, N 上的非键 π 电子密度向 C、S 端移动, S 上的非键 π 电子和 C、S 间弱成键的 σ 电子向银原子转移, 这种电荷转移有利于 SCN^- 与银表面的成键作用, 也使得吸附态的 SCN^- 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键增强, 从而其谱峰的频率较溶液物种 SCN^- 的对应谱峰频率高, 电极电位负移会阻止上述电荷转移, 削弱 SCN^- 的吸附作用, 使得 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键削弱, 因此该谱峰频率随电位负移而下降^[10,16]。

采用阶跃电位和时间分辨 SERS 相结合可进一步研究谱峰随电位变化快慢情况, 将电位从 -0.2V 阶跃至 -1.0V 并同时记录时间分辨值为 5ms 的拉曼谱图(图 2)。应当指出, 由于采用分区间采集方式缩短了谱图采集的最低时间限制(一般采集方式时 OMA 的时间分辨下限值为 17ms)并利用新的聚光会集系统提高了收集效率, 获得了时间分辨值为 5ms 的具有较好信噪比的谱图, 该时间分辨率是目前时间分辨拉曼光谱研究电化学体系中尚未见报道的最短的时间分辨率^[6], 此时从示波器可以观察到该电极对电位的响应时间约为 8ms 。从图 2 可知, 当电位从 -0.2V 阶跃至 -1.0V 时, 在很短的时间内 (15ms) 谱峰位移十分明显, 例如在前三个 5ms 时间内, 分别位移了 11cm^{-1} 、 10cm^{-1} 和 8cm^{-1} , 正是由于提高了时间分辨率, 方可检测出这些快速变化。随着时间的增长, 谱峰位移幅度变小, 从图进一步可知, 谱峰从 -0.2V 时的 2125cm^{-1} 位置位移至 -1.0V 时的 2091cm^{-1} 约需 100ms , 随着时间进一步增长, 其频率在 1s 逐渐趋于稳态值 (2081cm^{-1}), 其强度逐渐降低并在 10s 以后其 SERS 信号完全消失。这是因为在该电位下 SERS 活性位被逐步离解破坏, 该结果与常规 SERS 结果一致。以上结果说明吸附的 SCN^- 谱峰可以在较短的时间内能跟随电位变化, 这是因为 SCN^- 在所研究的电位区间随电位变化时其吸附构型保持不变, 电位变化仅改变它与电极表面作用的强

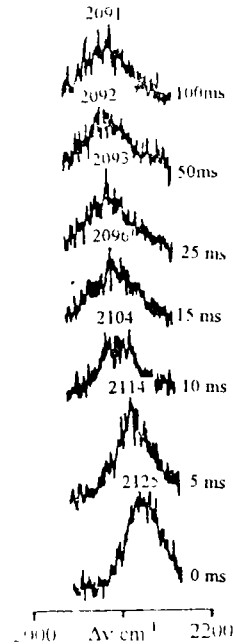


Fig. 2 Time-resolved Raman spectra of SCN^- adsorbed on silver electrodes in $0.1\text{M NaSCN} + 8.0\text{M NaClO}_4$. Potential steps from -0.2V to -1.0V (SCE). The acquisition time is 5ms . The exciting line is 514.5nm .

弱并进一步导致其基团中键强的改变,反映在 SERS 谱上则是其谱峰随电位变化仅发生了较小的频率的变化,因此容易跟随电位变化,该结果与有关 SCN^- 的电位平均表面增强拉曼光谱(PASERS)结果一致^[14],进一步的深入和系统研究将另文报道。

结 论

为进一步提高拉曼谱仪现场检测电化学界面分子信号的灵敏度,对 S3000 型拉曼光谱仪的聚光会集系统进行了重新设计。新设计的聚光会集系统可以显著提高拉曼散射光的光强,理论上收集光束立体角增大 9 倍。并且该镜头还具有较宽波段的使用范围和样品空间较大等特点,适用于 180° 背散射测量,并适用于开展电化学现场拉曼光谱测量。采用配制该光学聚光会集系统和以光学多道分析仪(OMA)作为信号检测器的拉曼谱仪,并采用分区间录谱方法,获得了目前尚未见报道的时间分辨值为 5ms 的 SERS 谱图。

参 考 文 献

- [1] M. Fleischmann and I. R. Hill in J. O'M. Bockris, R. E. White, B. E. Conway and E. Yeager eds. "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", 8, 373(1985)
- [2] 田中群,李五湖,光散射学报,1-2,23(1991)
- [3] P. B. Dorain, K. U. Raben et al., Surf. Sci., 148, 439(1984)
- [4] D. Gosztola, M. J. Weaver, J. Electroanal. Chem., 271, 141(1989)
- [5] M. J. Weaver, F. Barz et al., Surf. Sci., 125, 409(1983)
- [6] C. T. Shi, W. Zhang et al., J. Phys. Chem., 94, 4766(1990)
- [7] 陈捷光 田中群等,现代科学仪器,3, 39(1994)
- [8] D. Larkin, K. L. Guyer et al., J. Electroanal. Chem., 138, 401(1982)
- [9] K. Ashley and S. Pons., Chem. Rev., 88, 673(1988)
- [10] W. F. Lin, Z. Q. Tian et al., Electrochim. Acta, 37, 211(1992)
- [11] H. Wetzlar, H. Gerischer et al., Chem. Phys. Lett., 80, 159(1981)
- [12] D. Larkin, K. L. Guyer et al., J. Electroanal. Chem., 138, 401(1982)
- [13] M. J. Samaut, K. Kunimatsu et al., Langmuir, 7, 261(1991)
- [14] 田中群,李五湖等,科学通报,38, 1439(1993)
- [15] W. H. Li, Z. Q. Tian et al., Chinese Chemical Letters, 4(9), 829(1993)
- [16] 高劲松,薛奇等,光散射学报,5(2), 73(1993)