

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20520080150188

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

面向高灵敏度、在线检测、小型化的拉曼光谱仪器与方法探索

Explore the Raman instruments and methods for high sensitivity, on-line detection and miniaturization

汪 安

指导教师姓名: 田中群 教授
任 斌 教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2015 年 6 月

论文答辩时间: 2015 年 6 月

2015年6月

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

200 年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 光谱原理概述.....	1
1.2 光谱技术简介.....	2
1.3 光的散射与拉曼光谱.....	5
1.4 拉曼光谱技术的发展.....	9
1.4.1 初露锋芒与陷于寂寞（1928-1960）.....	10
1.4.2 新生与彷徨(1961-1985).....	11
1.4.3 积累与崛起（1986-2000）.....	18
1.4.4 全新时代（2000-）.....	23
本文的目的与意义.....	26
参考文献.....	27
第二章 实验.....	31
2.1 试剂与材料.....	31
参考文献.....	33
第三章 光滑电极表面的拉曼光谱.....	35
3.1 拉曼光谱增强技术.....	35
3.1.1 共振拉曼光谱.....	35
3.1.2 非线性拉曼光谱.....	36
3.1.3 表面增强拉曼光谱.....	39
3.2 现有拉曼技术在表面研究中的困惑.....	40
3.3 没有电磁场增强的表面拉曼光谱.....	42
3.4 如何从仪器方法的角度提高拉曼光谱仪的检测灵敏度.....	44
3.4.1 线聚焦技术.....	49
3.4.2 实际搭建的线聚焦照明拉曼光谱系统.....	51

3.5 电化学体系.....	56
本章小结.....	65
参考文献.....	67
第四章 在线拉曼光谱与定量分析.....	71
4.1 在线拉曼光谱.....	71
4.1.1 在线拉曼光谱的技术基础.....	71
4.1.2 在线拉曼光谱技术初探及其对化学反应过程的监测.....	74
4.2 在线拉曼光谱的定量分析.....	80
4.2.1 拉曼光谱的定量.....	81
4.2.2 常规拉曼光谱的定量检测.....	82
4.2.3 表面增强拉曼光谱的定量研究.....	84
4.2.4 在线拉曼光谱的定量研究.....	88
4.3 拉曼光谱在线检测苊基氯的电化学还原.....	94
本章小结.....	100
参考文献.....	101
第五章 拉曼光谱仪的小型化和产业前景.....	105
5.1 拉曼光谱的小型化.....	105
5.1.1 拉曼光谱仪小型化的技术基础.....	105
5.1.2 低分辨拉曼光谱.....	108
5.1.3 小型化拉曼光谱仪的特点与前景.....	110
5.2 小型拉曼光谱仪的设计与制造.....	110
5.2.1 它还是光学光谱仪.....	110
5.2.2 光栅基础.....	112
5.2.3 焦距与分辨率.....	114
5.2.4 光谱仪结构的选择--反射与折射.....	119
5.2.5 探测器的选择.....	124
5.2.6 在拉曼光谱仪中的 CCD.....	128
5.2.7 激光的选择.....	133
5.3 工程化研究.....	136

5.3.1 设计.....	136
5.3.2 第一版本.....	136
5.3.3 第二版本.....	139
5.4 浅析拉曼光谱仪的市场前景和发展方向.....	141
本章小结.....	152
参考文献.....	152
在学期间发表的文章.....	155
致谢.....	157

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The Principle of Spectroscopy	1
1.2 Basic types of Spectroscopy	2
1.3 Scattering and Raman Spectroscopy	5
1.4 Evolutions of Raman Spectrometer	9
1.4.1 Birth and Falling (1928-1960)	10
1.4.2 Rebirth and Stagnation(1961-1985).....	11
1.4.3 Accumulation and Rising (1986-2000)	18
1.4.4 New period (2000-)	23
Objective of this thesis	26
References	27
Chapter 2 Experimental	31
2.1 Reagents and Material	31
References	33
Chapter 3 Raman Scattering on Smooth Electrodes	35
3.1 Enhancement in Raman spectral techniques	35
3.1.1 Resonance Raman Spectroscopy.....	35
3.1.2 Non-linear Raman Spectroscopy.....	46
3.1.3 Surface Enhanced Raman Spectroscopy.....	39
3.2 Troubles of Raman in Surface Science	40
3.3 Surface Raman Spectroscopy without EM enhancement	42
3.4 How to improve the Sensitivity of Raman Spectrometer	44
3.4.1 Line-Focus Raman.....	49
3.4.2 Construction of Raman System with Line-Focus illumination.....	51
3.5 Experiments in Electrochemical Systems	56

Summary	65
References	67
Chapter 4 Process Raman Spectroscopy and Quantitative Analysis ..	71
4.1 Process Raman Spectroscopy	71
4.1.1 Basics of Process Raman Spectroscopy.....	71
4.1.2 Investigate the Chemical Process with Raman Spectroscopy.....	74
4.2 Quantitative Analysis Using Process Raman Spectrometry	80
4.2.1 Quantitative Analysis of Raman Spectroscopy.....	81
4.2.2 Troubles of Normal Raman Spectroscopy.....	82
4.2.3 Quantitative Analysis using SERS.....	84
4.2.4 Process Raman Spectroscopy.....	88
4.3 Process Raman Spectroscopy on Benzyl Chloride Reduction	94
Summary	100
References	101
Chapter 5 Miniature Raman Spectrometer and Prospect of Raman Spectrometer	105
5.1 Miniature Raman Spectrometer	105
5.1.1 Basic technology of Mini Raman.....	105
5.1.2 Low Resolution Raman Spectroscopy.....	109
5.1.3 Mini Raman's specialty.....	110
5.2 Design and Construction of Mini Raman	110
5.2.1 It's an Optical Spectrometer.....	110
5.2.2 Basics of Grating.....	112
5.2.3 Focal length and Resolution.....	114
5.2.4 Configuration of the Spectrometer.....	119
5.2.5 Detectors.....	124
5.2.6 How to choose the CCD	128
5.2.7 Laser.....	133
5.3 Construction of Miniature Raman Spectrometer	136

5.3.1 Design.....	136
5.3.2 Version 1.....	136
5.3.3 Version 2.....	139
5.4 Technical Development and Market Prospect of Raman Spectroscopy...	141
Summay.....	152
References.....	152
Publications.....	155
Acknowledgement.....	157

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

仪器是自然科学研究的重要工具，是科学研究的基础条件。科学技术的飞速发展对仪器提出了越来越高的要求，不断的有新技术，新材料被用于科学仪器的研发。反过来，科学仪器的发展水平也决定了科学研究的水平。“工欲善其事，必先利其器”，仪器方法的研究本身也是一个重要的科学门类。它的特点和难点在于要用多学科的技术来解决某一学科的尖端难题。目前，我们国家大部分高档科学仪器依赖进口，而某些研究需要对仪器进行改装或自主搭建则困难重重，一方面仪器厂商定制仪器价格十分高昂，而且定制仪器需要反复修改，一般企业很难做到；另一方面，自主搭建仪器需要多学科的知识与技术。

在化学研究中，拉曼光谱是一个重要的工具，然而拉曼光谱研究受制于拉曼光谱灵敏度低、定量性差等缺点，在很多方面受到限制。本文的研究目的在于从仪器本身入手，通过自行搭建、改装拉曼光谱仪，对拉曼光谱表面检测灵敏度和定量方法两个公认的难点进行了探索性的研究。制作了可以用于实际的小型拉曼光谱仪。主要是以下几个方面：

1. 高灵敏度的表面拉曼光谱检测。以往，用拉曼光谱进行表面科学研究主要使用非线性和表面增强两种手段，但是这两周手段都有一定的局限性。我们试图使用高灵敏度的光谱设备，并改变显微拉曼的照明方式提高表面拉曼光谱的检测灵敏度，使其适用多种表面研究。通过设计全新的电化学拉曼光谱池，提高了电化学拉曼光谱的检测灵敏度。

2. 在线拉曼光谱研究。在线拉曼光谱就是用拉曼光谱检测化学或者物理过程，我们搭建了用于溶胶生长过程检测的拉曼光谱系统，证明通过检测溶胶表面上探针分子的增强拉曼光谱可以实时获得溶胶中粒子生长的状态。搭建了流动的表面增强拉曼光谱系统，通过在线拉曼光谱获得了吸附动力学数据，探索了将在线拉曼光谱与 SERS 相结合以实现对于未知溶液的定量。

3. 小型拉曼光谱仪。分析了小型拉曼光谱仪的技术特点，对拉曼光谱仪的核心元件进行了详细的选择与比较，设计并实际制作了小型拉曼光谱仪，实现了小型拉曼光谱仪的实用化。对于拉曼光谱仪器的未来和发展提出了一些思考和展望。

4.非水体系的电化学拉曼研究。这是相对独立的一部分工作，用表面增强拉曼光谱研究了金属表面的电催化反应。

关键词：拉曼光谱，灵敏度，仪器，电化学

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Scientific instrument is an important tool for scientific research, it is one of the basic conditions of scientific research. The rapid development of science and technology requires the instrument also develop rapidly. On one side, new technology, new materials are used in the development of scientific instruments. On the other side, the level of scientific instruments also determines the level of scientific research. "We must first of its profits", the instrument itself and the related method are also important scientific fields. Its features and the difficulty lies in the multidisciplinary use of cutting-edge technology to solve a discipline problem. At present, our country most dependent on imports of high-end scientific instruments, and some studies require modification to the instrument or autonomous structures are difficult patches, while equipment manufacturers custom instrument price is very high, and the need to repeatedly modify custom instruments, most companies can not do that; meanwhile, home-built instruments require multidisciplinary knowledge and technology, that is another difficulty.

In chemical research, Raman spectroscopy is an important tool, but the low sensitivity and hard to quantitative limit its applications in many way. The purpose of this thesis is to find a way to improved the Raman Spectroscopy's surface sensitivity on the instruments aspect, through home-build instrument and modification commercialized instruments. And develop a . The actual production of the compact Raman spectrometer can be used for real. Mainly the following parts:

1. The the high sensitivity of surface Raman Spectroscopy. Conventionally, Raman spectroscopy's application in surface science are SERS and nonlinear Raman, but they all have certain limitations. We tried to use the high sensitivity of the spectral device, and change the way of laser illumination to Raman microscope to get high surface sensitivity of Raman spectroscopy. By designing a new electrochemical cell for Raman Spectroscopy, the detection sensitivity is dramatically improved and the experiment is easy to operated.

2. Process Raman Spectroscopy. Process Raman spectroscopy is Raman spectroscopy to detect chemical or physical process, we built a Raman system for

detecting the nanoparticle growth process, it is proved that the detection the Raman signal of the probe molecule on particles can monitor Growth status. We build a flow surface-enhanced Raman spectroscopy system, and take data from it, so called Process Raman spectroscopy can obtained adsorption kinetics. The exploration of Process Raman spectroscopy and SERS are combined to achieve a quantitative detection for the unknown solution.

3. Miniature Raman spectrometer. We analysis the technical characteristics of mini Raman spectrometer;and make a detailed selection and comparison of very important parts of a spectrometer; design and the actual construct an mini Raman spectrometer. The mini Raman achieve a small-sized practical one. For more, we outlook the future development of Raman spectroscopy instrument and market.

4. An electrochemical Raman research in non-aqueous system. This is a relatively independent part work, with a surface enhanced Raman spectrum of the electro-catalytic reaction of the metal surface.

Keywords: Raman Spectroscopy, Instruments, Sensitivity, Electrochemistry

第一章 绪 论

如果说科学仪器是人类知觉的延伸，那么光谱学仪器就是人类视觉的延伸。通过光谱仪，我们可以看到那些人类肉眼无法察觉的光的颜色（比如红外和紫外），我们还可以定量地分辨出光线的波长和强度。各种颜色的光线带给我们的不仅仅是五彩斑斓的世界，在这些光线中更是蕴藏着物质本身的秘密。通过研究物体发出、反射、吸收、散射...的光线来揭示物质本身的性质正是光谱学的精髓。

1.1 光谱原理概述

虹可能是人类最早观察到的光谱^[1]，是我们能够看到的太阳光中可见光部分的光谱，这是人类认识光谱的第一阶段。实际上，简单地说光谱就是通过某种手段将混合在一起的光分开，并且使这些光能够被观察到。1665年，牛顿第一次用棱镜人为地“制造”了光谱^[2, 3]，并对这些现象进行了阐释。在这之后人类已经可以利用光学设备来获得光谱，这时的光谱技术是人类探索光的本质的手段之一，这是人类认识光谱的第二阶段^[2]。应该说这个阶段的光谱技术还属于光学技术的一个分支，不能称为独立的光谱学，经过人们不断探索，光谱背后隐藏的巨大秘密才逐步地被揭开。19世纪末20世纪初，黑体辐射理论、量子论、光电效应以及人们对原子、分子结构的不断认识，为光谱学的大发展提供了理论和技術上的准备，在这之后光谱学开始成为独立于光学的一门学问。而且不断发展至今，现在光谱学及其相关技术已经成为物理学、化学、天文学以及生物、材料等学科研究不可或缺的基本方法；光谱仪器也发展成为一个规模巨大的产业^[4]。

从字面上看光谱先有光后有谱，我们不难理解，光谱就是将光线分成多个组分加以归类。在光谱研究的最早期所涉及的都是可见光，而现在它又有了更加丰富的内涵，光谱学中的光并非只是狭义上的光波，更是广义上的辐射，又包括电磁辐射或者非电磁辐射（如微波、无线电波、X射线、电子、声波，当然还有光波等）^[5-8]。

光谱学的本质是研究辐射与物质之间的相互作用,这种作用常常反映出与物质的种类和结构有关的特征信息,这正是用光谱方法来检测和研究物质的理论基础。光谱学可以通过多个角度来理解,不同的光谱类型也有着不尽相同的理论。然而,在光谱学中一个重要的概念是共振,以及和它匹配的共振频率,它几乎适用于所有的光谱类型,我们不妨通过共振来认识光谱。人类对共振现象的认识开始于对机械系统中共振的研究,发现地相当早,比如琴弦和钟摆等。这种现象背后的原理其实较为简单,机械系统振动或者是震荡的幅度在某一特定的频率附近将会有很大的增强,并且会有一个极大值,即共振,相应的频率即为共振频率。如果用频率和振幅来做一曲线,很容易找到这个系统的共振频率。许多近现代的光谱也是用频率和强度来表示的,只不过光谱图要比机械共振图多出很多个峰。这种现象并非巧合,实际上共振现象在自然界是普遍存在的,声波和光波也同样存在共振。所以从这个角度来看,光谱学的基本原理和机械系统的振动没有什么不同,只不过是通常光谱学的频率要比机械波高很多。另外,发生共振的也不再是宏观的物体,而是分子、原子以及它们中的电子等。比如在原子中的两个定态,由于一个光子的扰动产生了耦合(coupling),那么耦合的幅度与这个光子的能量是密切相关的:光子的能量越接近于两个定态之间的能级差,耦合的幅度就越大。而光子的能量可以用光的频率表达为 $E = h\nu$,所以从这个角度来看光谱本质上表达的是一个体系的能量(或者说能量差)分布。光谱图中的每一条谱线所代表的就是体系中两个能级之间的能量差,而物质中的能级十分复杂,所以表现出的光谱也十分复杂。^[9]

1.2 光谱技术简介

我们前面说过,光谱中的光指的是一种辐射。不同的辐射拥有不同的能量,在光谱技术中用到的各种辐射的能量差别非常大,从伽马射线的高达 MeV 级的高能量,到微波的 μeV 的低能量,光谱技术几乎涵盖了全部的电磁辐射(图1.1)。

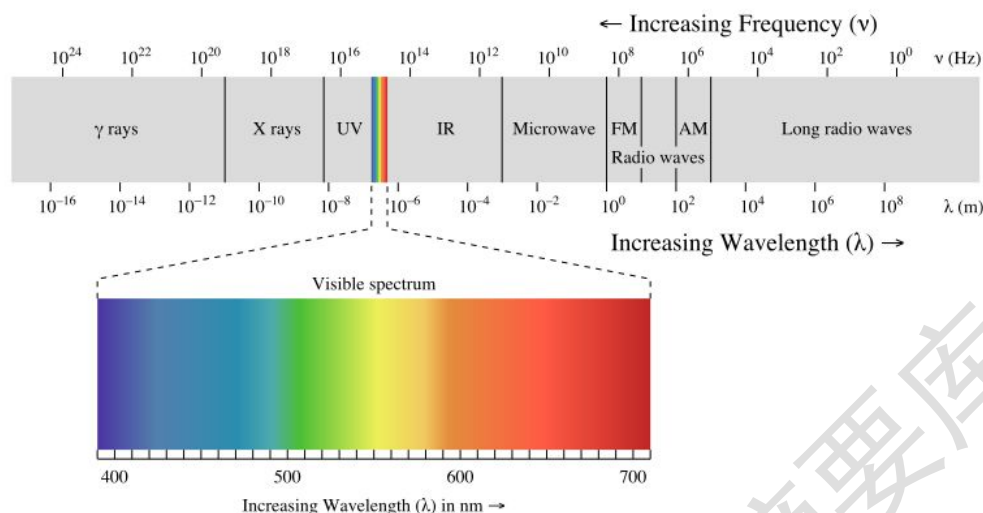


图1-1 电磁辐射的波长和频率

按照能量的高低，光谱技术可以分为能谱（ γ -ray, x-ray），光谱（ultraviolet, visible）和波谱（infrared, terahertz, microwave），以及其他一些非电磁辐射。这些辐射与物质间的相互作用主要有：

1) 吸收。表现为当辐射穿过某种物质时，被其衰减而转变为其它形式的能量。同一物质对不同频段的辐射的吸收能力是不一样的，比如说普通玻璃对可见光波段的光吸收比较弱，而对紫外波段的光就有比较强的吸收。

2) 发射。是指物质发出的辐射。这种情况有两种形式，一种是物质的黑体辐射，这与它的温度有关，是每种物质都具有的一种辐射形式。还有一种是被某种能量激发后发出的辐射，例如荧光就是荧光物质被光激发后所发出的光。

3) 弹性散射与折射。物质对于光是弹性散射和折射并非是同一种性质，但是它们之间的共同点是无论是发生散射还是发生折射的光，光的波长都不改变。

4) 非弹性散射。主要是拉曼散射、康普顿效应以及布里渊散射。它们的特点是，散射出的光与入射的光相比频率发生了变化，关于拉曼散射后面还要重点介绍。^[10]

辐射与物质相互作用除了作用方式不同之外，还有对象的不同：

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.