

深紫外激光拉曼光谱仪研制

李 灿 冯兆池

曹 凝*

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023) (中国科学院计划财务局 北京 100864)

关键词 科研装备,深紫外激光拉曼光谱仪

1 科学背景

激光拉曼光谱是一项重要的现代分子光谱技术,是研究物质分子结构的强有力工具,已应用于物理、化学、材料、生物、环境和能源等领域中。常规的拉曼光谱仪是由可见激光($>400\text{ nm}$)作为激发光源。在过去的几十年中,虽然常规的拉曼光谱得到了较大发展,但由于灵敏度低和荧光干扰,使许多领域的拉曼光谱研究工作无法开展。上世纪90年代后,国际上开始出现紫外拉曼光谱,但其中所用的紫外激光光源多为 200 nm 以上,更深紫外的拉曼光谱一直以来都是科学家不断探索的目标,尤其 180 nm 以下甚至真空紫外区的拉曼光谱工作尚无人问津。

中科院在上世纪90年代初,开始研究深紫外非线性光学晶体和激光技术,经过10余年的努力,在国际上首先生长出大块KBBF晶体,并发现KBBF晶体是第一种可用直接倍频法产生深紫外激光的非线性光学晶体,进而率先实现了直接倍频产生深紫外激光的先进技术。近年,中科院的相关工作获得重大突破:首次研制成功了 177.3 nm 的深紫外全固态激光器,并首次成功应用于“真空紫外激光角分辨光电子能谱仪”,引起国内外关注,打开了深紫外领域科学技术快

速发展的新局面。基于此,在财政部的支持下,中科院于2007年底设立了“深紫外固态激光源前沿装备研制”项目,在研制具有自主知识产权的新型深紫外非线性光学晶体、器件和新型深紫外全固态激光源的基础上,开展深紫外激光拉曼光谱仪、深紫外激光光电子发射显微镜、深紫外光化学反应仪、深紫外光致发光谱仪、深紫外激光原位时间分辨隧道电子谱仪、具有自旋分辨和角分辨功能的深紫外光电子能谱仪、能量连续可调的深紫外光电子能谱仪等7台具有国际首创/领先水平的深紫外仪器设备的研制。

中科院大连化学物理所在国际上最早自主创新研制紫外拉曼和紫外共振拉曼光谱表征新技术,并利用这些技术解决了长期以来悬而未决的分子筛催化材料中骨架掺杂过渡金属杂原子活性物种的鉴定难题,揭示了金属氧化物表面物相结构及其相变机理,实现了在水相、高温、高压条件下的分子筛催化材料合成过程的原位动态表征,进行了反应过程中活性中心的原位研究,为从分子水平创制新催化材料提供了实验和理论基础。研究成果先后获国家发明奖二等奖、中国分析测试协会科学技术奖一等奖、辽宁省自然科学奖一等奖等多项奖励。受邀在国

* 中国科学院计划财务局副局长。E-mail:zbc@cashq.ac.cn
收稿日期:2011年8月20日

际著名刊物 *Accounts of Chemical Research*, *Chemical Society Reviews* 上发表专题综述文章。

由于这一系列研究成果,项目完成人之一李灿被邀在国际催化大会上做 60 分钟的大会特邀报告(这是我国科学家第一次在此大会上做大会报告),获得国际催化奖(4 年 1 次,每次 1 人,这是中国科学家第一次获此荣誉)。在国际分子筛大会上被评述为分子筛研究的重要进展等,在国际上产生了重要的学术影响,成为我国在国际催化界的标志性成果之一。

“深紫外激光拉曼光谱仪”项目作为“深紫外固态激光光源前沿装备研制”项目的子项目,由中科院大连化学物理研究所承担,主要研制以 177.3 nm 全固态深紫外激光器为激发光源的深紫外激光拉曼光谱仪,用于催化科学、光电材料以及生物科学领域前沿研究工作,解决这些重要领域中的一些关键科学问题,以推动我国相关科学技术的发展。

2 设备综述

以 177.3nm 全固态深紫外激光器为激发光源研制的深紫外拉曼光谱仪,由三联真空紫外光栅光谱仪组成,光谱仪采用在 177—230 nm 具有较高光谱响应的光栅、特殊深紫外镀膜的反射镜,并利用深紫外 CCD 探测器,而深紫外拉曼信号的采集系统则采用具有自主知识产权的椭圆收集镜收集,以提高光通量并解决像差问题。

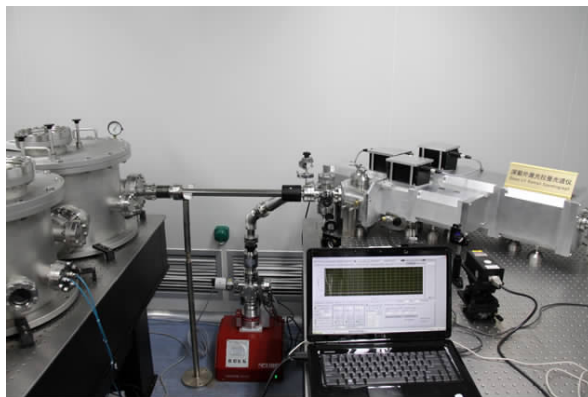
光谱仪在真空条件下,外光路系统由 N_2 保护,深紫外波长激光器输出的深紫外激光,入射到共焦的待测样品固定平台上。入射到原位反应装置的样品上散射的光信号采用专利椭球收集镜技术进行收集,即将样品放置在椭球收集镜的椭球面的一个焦点处,此焦点及原位反应装置位于镜面区域之外。椭球收集镜将拉曼信号无

像差地汇聚到椭球收集镜的另一焦点处,该焦点位于三联光栅光谱仪的入射狭缝处。经分光后的拉曼信号由 CCD 探测器检测,得到拉曼光谱。

在研制过程中,解决了以下关键技术。

(1)滤去瑞利散射和杂散光。深紫外拉曼光谱检测中瑞利线及杂散光是影响拉曼信号采集的重要因素。深紫外区拉曼波长越短,瑞利线及杂散光的滤除越困难。例如当用 177.3 nm 激光激发时,3 000 cm^{-1} 以内的光谱其成像范围只有 10 nm,而用 244 nm 激光激发时,3 000 cm^{-1} 以内的光谱其成像范围有 20 nm。利用较高分辨率的三联光栅成像光谱仪的前二联光栅及光谱仪的可调中间狭缝来适当消除瑞利线及杂散光。另外,为了使瑞利线滤除更加彻底,通过控制软件转动光栅来实现精确控制光栅的转动。

(2)提高分辨率。首先需要密度较高的深紫外响应的光栅。紫外拉曼光谱仪需要的光谱仪焦距约 500 nm,一次成像光谱宽度为 10 nm (约 3 000 cm^{-1}),物理宽度为 27 mm。光谱色散率约为 0.37 nm/mm,拉曼光谱的分辨率约为 8 cm^{-1} ,因此需要条数较高的深紫外响应的光栅。目前国外有少数厂家生产 3600 刻线/mm 的光栅。大连化物所特殊定制了闪耀波长在 182 nm 左右的 3600 刻线/mm 的深紫外光栅,响应效率达 50%—60%。



深紫外激光拉曼光谱仪及其深紫外激光系统

另外,外光路椭球收集镜装置的设计加工以及如何与光谱仪、原位装置匹配也会对分辨率产生较大影响。因此,大连化物所加工了高精度的椭球收集镜,使椭球的焦点位于切削的椭球收集镜外,并且该焦点即为原位装置的光学收集点,以此来实现原位下的样品光信号的收集。同时,椭球焦点的第二焦点位于光谱仪的入射狭缝上,以实现收集镜与光谱仪的匹配。

(3)提高灵敏度。首先,采用创新的三联光谱仪方案。3台成像单色仪研制成三联光栅单色仪,光栅单色仪采用色散相加或相减模式,实现光谱在深紫外光谱采集、控制的智能化。研制过程中,最初采用三联光谱仪平行方案。平行方案中,光路至少经过10个反射镜,3块光栅。但考虑到深紫外区激光功率弱、拉曼信号灵敏度较低、光栅响应相对较低、存在深紫外吸收的情况,最终采用了品字形三联光谱仪方案。品字形方案比平行方案少用5块光栅,可以将拉曼光谱仪灵敏度提高1倍。

另外,目前国内生产厂家的镀膜技术尚难以达到要求,在研制过程中,大连化物所采用了国外公司的镀膜技术,紫外区效率基本达到85%的深紫外区反射镜。

再者,在182 nm附近具有高量子效率的CCD探测器,来进一步提高深紫外拉曼光谱检测灵敏度。

(4)避开空气和水汽强吸收深紫外光。深紫外区的空气尤其是氧气对深紫外光吸收很大,会降低入射深紫外激光的功率和样品的拉曼信号,因此深紫外拉曼光谱检测比常规紫外拉曼光谱困难得多,通常需要采用 N_2 或真空保护。但 N_2 对深紫外光的散射很大。为此,深紫外拉曼光谱仪在真空下工作,真空度可达 5×10^{-5} mBar。样品腔工作时先进行抽真空保护,测试时采用 N_2 保护。

在该项目之前,国际上尚无184 nm以

下深紫外激光拉曼光谱仪的相关研究。在中科院计财局的组织下,大连化物所历经3年多的辛勤工作,利用我国自主研制的177.3 nm深紫外激光光源,研制成功了国际首台177.3 nm深紫外区拉曼光谱仪,首次实现了193—240 nm激发波长的连续可调,是领先国际的一大创新,并于2011年5月通过正式验收。该谱仪采用外光路椭圆反射收集镜和深紫外区170—400 nm光谱响应的三联光栅单色仪,实现了从177 nm到400 nm区域的高灵敏度拉曼光谱探测。主要技术指标:深紫外光谱分辨率达到 6.0 cm^{-1} ,聚四氟乙烯位于 1380 cm^{-1} 拉曼峰的散射强度大于2200 counts/s,瑞利散射截止波数小于 200 cm^{-1} 。该谱仪已经初步应用于催化、材料、能源等领域的拉曼光谱研究,显示出了独特的优势。

3 组织与管理

项目设立工程领导小组、专家技术委员会、工程总体部和工程监理组。领导小组统一组织领导,负责协调、监督、管理工作;工程总体部在领导小组领导下,负责工程的全过程管理;专家技术委员会负责对领导小组提供决策咨询,负责对总体部提供技术咨询;监理组对领导小组负责,具体对工程质量、经费管理及工程进度等进行全程目标控制、跟踪和监督。

作为“深紫外固态激光光源前沿装备研制”项目的子项目,“深紫外激光拉曼光谱仪研制”项目的承担单位负责子项目的组织实施,开展研制、进度计划安排与控制、配置资源,包括研制队伍组织和建立、子项目组织管理、研制场地、水电等条件保障。建立严格的工作进度管理体系,实行年度执行情况和重大事项报告制度,以书面报告形式及时向工程总体部报告。项目负责人及所在单位的科技管理部门负责项目的日常组织和资金调配,协调各课题之间的关系,统一组织项



中国科学院

目内各项任务和仪器调试。项目负责人和课题负责人负责确定研究计划,组织项目的具体实施。

4 应用与发展展望

深紫外拉曼光谱仪研制成功后,已初步应用于材料、能源等领域的拉曼光谱研究,显示出了独特的优势。除此以外,在以下重要领域,该谱仪将进一步得到应用推广并取得重要成果。

(1)催化科学领域。催化科学在支撑国民经济可持续发展中有着重要的作用,在国民经济生产总值中直接或间接的贡献已达到 20%左右。催化的核心是催化材料,催化材料的结构、合成和应用研究是国际上一个竞争十分激烈的领域。拉曼光谱是研究催化材料和催化过程最为理想的现代光谱技术之一,将拉曼光谱和紫外拉曼光谱进一步发展深紫外拉曼将会解决许多长期以来未能解决的重大科学问题,如掺杂铝、镓原子等的分子筛活性研究中发挥更大的作用。

深紫外拉曼光谱在纳米催化剂及其催化反应机理的研究中也将发挥重要作用。

(2)光电材料及光催化科学领域。半导体材料尤其是第三代半导体材料,如氮化铝、氮化镓以及金刚石和碳化硅之类的宽禁带化合物,在短波光电子器件、高频大功率器件和耐高温器件方面具有远胜于硅与砷化镓的优势,对这些材料的研究及其应用开发,已经形成热点。利用深紫外拉曼光谱可以对这些宽禁带半导体材料进行研究,获得更深层次的认识,加速这些材料从研究到产业化的进程。

深紫外拉曼光谱在光电材料研究方面的另一个重要目标是太阳能光催化和光伏电池材料。太阳能利用的研究已成为全世界关注的方向,太阳能光催化制氢是将太阳能转换为化学能的一个重要过程,而太阳能光

伏电池是将太阳能转换为电能的一个重要过程。其共同的关键目标是研制高效、廉价的光催化剂和光伏电池材料。深紫外拉曼光谱将是光催化和光伏电池材料结构研究的一个新的技术,它将揭示光催化材料的结构和光电转换本质,为研制新一代太阳能光催化剂和光伏电池材料提供理论指导。

(3)生物科学领域。深紫外拉曼光谱在生物科学领域具有广泛应用前景。例如,利用深紫外拉曼光谱可以获得蛋白氨基酸残基之间的相互作用,蛋白质的二级结构,如蛋白的折叠和解折叠,蛋白质侧链的构象变化等重要结构信息。蛋白质中许多功能基团在深紫外区具有特征电子吸收带,利用深紫外区的共振拉曼光谱将选择性地获得这些功能基团的结构信息,这将为蛋白质组学等相关研究提供新的科学依据。此外,深紫外拉曼光谱也可应用于 RNA、DNA、糖蛋白和细胞等生物大分子和生物体系的 in-vivo 研究,这将极大地促进生物科学的发展。

(4)纳米材料领域。许多材料的结构和电子性质随纳米粒子尺寸变化而显示巨大的变化,尤其表面和体相的电子性质变化最大。当粒子变小时,其电子吸收带向短波长移动,使一些吸收带甚至移到深紫外,利用深紫外拉曼研究这类纳米材料,一方面可以区分其表面和体相性质,另一方面可以表征纳米材料在深紫外区电子结构性质,这将大大开拓纳米材料的研究领域。宽禁带半导体材料在纳米尺度则可形成量子点,而深紫外区拉曼光谱正是研究这类量子点性质的最为有力的工具。

此外,深紫外拉曼光谱仪还可以应用于环境、地矿以及物理、化学等许多研究领域。特别是在环境检测领域,将发挥巨大的作用。随着仪器功能的开发,将有许多未曾研究过的新领域也将取得新的成果。