

振动强耦合对铁氰化钾电化学氧化反应的影响

芮振亮^{1,2}, 张峰¹

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093; 2. 中国科学院大学 温州研究所, 温州 325001)

摘要: 振动强耦合(vibrational strong coupling, VSC)具有显著的诱导分子能级变化的能力, 为有效控制化学反应, 特别是电化学过程提供了巨大的潜力。然而, 很少有关于光学微腔内氧化还原过程的报道。铁氰化钾在金电极表面的氧化还原反应是电化学中一个经典的反应, 为了研究 VSC 对铁氰化钾氧化反应的影响, 设计了一个电化学微腔作为光学谐振器, 研究了铁氰化钾在金表面的氧化反应。试验结果表明, 铁氰化钾氧化反应的效率与 O-H 振动带一致。在 3420 cm^{-1} O-H 拉伸振动的 VSC 下, 由于 O-H 拉比分裂, 影响了水分子之间的相互作用, 改变了离子的水合作用, 所以与无腔体系相比, 铁氰化钾的氧化反应效率被抑制了约 52%。这项工作为调节化学反应提供了一种新的、更有效的物理手段。更重要的是, 电化学和微腔的结合可以实时监测反应过程, 解决了在有限空间内检测有限数量样品的问题。

关键词: 振动强耦合; 电化学; 铁氰化钾; 光学谐振器

中图分类号: O 431 **文献标志码:** A

Effect of vibrational strong coupling on electrochemical oxidation of potassium ferricyanide

RUI Zhenliang^{1,2}, ZHANG Feng¹

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Wenzhou Institute, University of Chinese Academy of Sciences, Wenzhou 325001, China)

Abstract: Vibrational strong coupling (VSC) has a remarkable ability to induce molecular energy level changes, which offers great potential for effective control of chemical reactions, especially electrochemical processes. However, there are few reports about redox processes in optical microcavities. The oxidation-reduction reaction of potassium ferricyanide on the surface of gold

收稿日期: 2024-02-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(2021YFA1200402); 太赫兹生物物理创新实验室(23-163-00-GZ-001-001-02-01); 中国科学院大学温州研究所(WIUCASQD2021003, WIUCASQD20210011)

第一作者: 芮振亮(1998—), 男, 硕士研究生。研究方向: 量子生物光子学。E-mail: 30629047@qq.com

通信作者: 张峰(1976—), 男, 教授。研究方向: 生物、医学光学与光子学、量子光学。E-mail: fzhang@usst.edu.cn

引文格式: 芮振亮, 张峰. 振动强耦合对铁氰化钾电化学氧化反应的影响[J]. 上海理工大学学报, 2025, 47(2): 179-184.

Citation: RUI Zhenliang, ZHANG Feng. Effect of vibrational strong coupling on electrochemical oxidation of potassium ferricyanide[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2025, 47(2): 179-184.

electrode was a classical reaction in electrochemistry. In order to study the effect of vibrational coupling on the oxidation reaction of potassium ferricyanide on the surface of gold electrode, an electrochemical micro-cavity was designed as an optical resonator and the oxidation reaction of potassium ferricyanide on the surface of gold electrode was studied. The experimental results show that the oxidation efficiency of potassium ferricyanide is consistent with the O—H vibration band. Under the VSC of 3420 cm^{-1} O—H stretching vibration, the O—H Rabi splitting affects the interaction between water molecules and changes the hydration of ions, so the oxidation efficiency of potassium ferricyanide is inhibited by about 52% compared with non-cavity system. This work provides a novel and more efficient physical means for regulating chemical reactions. More importantly, the integration of electrochemistry and microcavities enables real-time monitoring of reaction processes, addresses the challenge of detecting limited quantities of samples within a finite space.

Keywords: *vibrational strong coupling; electrochemistry; potassium ferricyanide; optical resonator*

在过去的十年里,利用混合光物质状态操纵化学和材料性质的可能性引起了人们的极大兴趣。由此,人们开发了一种可以控制生化反应的非常规新方法,称之为振动强耦合(vibrational strong coupling, VSC)或极化激元化学^[1]。在这种方法中,将大量的反应分子置于光学谐振器,即法布里-珀罗光学微腔(下文简称FP腔)中,该FP腔通过调谐光学模式,使其与反应坐标对应的特定振动发生共振,从而在VSC下产生两种新的振动极性态,即 P^+ 和 P^- ,而这两种状态会被所谓的拉比分裂能量所分离^[2]。由于 P^+ 通过非辐射通道衰减得太快,寿命较低,因此,主要考虑 P^- 的影响。研究表明,根据VSC对于反应性景观的作用,反应会被加速或者抑制。相比于许多生化反应需要各种试剂来进行调控,在FP腔中的反应仅仅需要改变光腔的光路,就可以进行物理调制。特别是在生物学和医学方面有报道称,FP腔通过振动强耦合,可以调节酶活性,调节聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)效率,提高腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)水解率,改变产物选择性^[3-6]。

电化学通过诱导电子转移和氧化还原反应,成为修饰分子电子结构的有力工具,导致化学键力和原子相互作用的变化,直接影响分子的振动模式^[7]。电化学通过控制电子的转移,使广泛的化学反应过程成为可能。其中,氧化还原反应通常涉及电子的转移,而且氧化还原反应是生物活性的基础,是生物能量学的核心,调节着生物分子的功能、细胞信号传导、生理和病理过程^[8]。将电

化学和FP腔结合在一起是很有趣的。然而,关于使用电化学来监测和修改光学微腔内的生物氧化还原反应的报道还很少。

本文研究了电化学FP腔内铁氰化钾在镀金窗片表面的氧化反应。结果表明:随着腔距的变化,O—H跃迁带的电流值出现相应的位移;与无腔系统相比,铁氰化钾的氧化反应效率被抑制了52%。这些结果表明,电化学FP腔是调节生物系统中电子转移过程的有效平台,为VSC在生命科学领域中的有效应用提供了新的证据。

1 电化学法布里-珀罗光学微腔的组合

电化学光学微腔为研究生物系统中的氧化还原反应提供了一个独特的平台,促进了对电化界面电子传递过程的深入理解,这对于理解生物系统中的能量传递、电子传导以及新能源材料的应用至关重要^[9]。通过对商用液体池进行修饰,构建了电化学光学微腔。为了消除金属导电性对实验的干扰,采用3D打印的聚乳酸(PLA)制备了液体池的支撑结构。如图1所示,该结构包括以下组件:用于红外光谱仪检测的支架、液体池底部支架、底部聚四氟乙烯衬垫、底部镀金窗片、 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯Mylar薄膜、顶部镀金窗片、顶部聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)衬垫以及液体池顶部支架。用胶带将电线和侧面镀金区域连接起来,组装成适用于电化学氧化还原反应强耦合研究的FP腔实验装置。

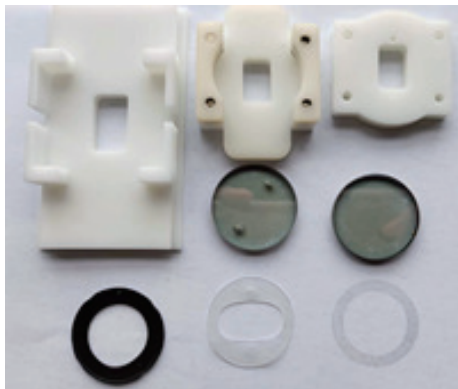


图1 用于电化学氧化还原反应强耦合的FP腔

Fig.1 Strongly coupled FP cavity for electrochemical redox reactions

在将FP腔组合好后,用螺丝刀旋拧4个螺丝,旋拧的时候需要对角旋,且保持平衡,防止窗片破碎。然后,将FP腔放入傅里叶红外光谱仪(扫描范围: $500\sim 7000\text{ cm}^{-1}$,分辨率: 2 cm^{-1})进行透射光谱扫描,观察是否出现既高又窄且有规律的透射图谱。其中,腔距 L 的计算公式为

$$V_m = \frac{10^4 m}{2nL} \quad (1)$$

$$L_1 = \frac{10^4}{2n\delta} \quad (2)$$

式中: m 为腔模式的模阶数(1, 2, 3, ...); n 为折射率; V_m 为波数; δ 为自由光谱范围,定义为相邻峰之间的平均距离; L_1 为 $m=1$ 时FP腔内两平行平面镜之间的实际距离, $L=L_1$ 是强振动耦合的最佳条件^[10]。

使用电化学的表征方法是研究氧化还原反应的理想手段。如图2所示,本文构建了一个基于FP腔的电化学装置,其工作原理为:容纳在液体池中的溶液用注射器从注液孔注入,然后从出液孔流出至外部大溶液体系,与其中的对电极和参比电极形成三电极系统。本文使用铂(Pt)电极作为对电极,银/氯化银(Ag/AgCl_2)电极作为参比电极。“1”是光学询问的区域,而“2”是电化学活性最高的区域,因为它离对电极最近。值得注意的是,形成FP腔的两个 CaF_2 窗片之间的缝隙要用聚二甲基硅氧烷进行涂抹,防止因为毛细作用将测试底液吸到电线处造成误差。另外,实验结束后,要将电化学FP腔进行拆卸、清洗,重新镀金,然后组装,不能重复使用。因为腔内的电解液不易排除,且有些电解质在反应结束后会吸附在镀金窗片表面,再次使用会造成误差。

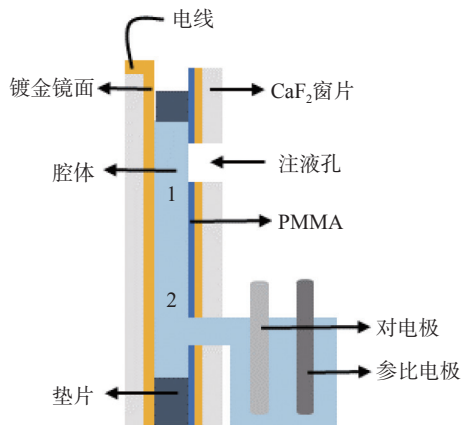


图2 电化学FP腔的工作原理图

Fig.2 Working principal diagram of electrochemical FP cavity

2 基于O—H拉伸振动的VSC建立

从图3可以看出,当分子跃迁与光学微腔的振动模式共振时,会发生光-物质杂化和强耦合现象,从而产生两种新的极化态,即 P^+ 和 P^- , 它们具备光和物质双重特性。这两个态通过真空拉比分裂(Rabi splitting)被分离开来,随着拉比分裂能量($\hbar\Omega_R$)的增加,它可能干扰其他耦合于分子中的态,这一量子现象涉及电子或振动跃迁与光学腔模式之间的杂化。

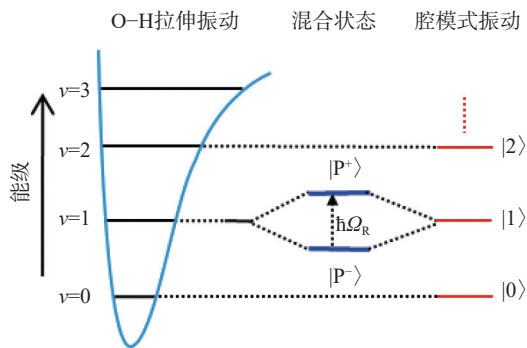


图3 O—H拉伸振动与腔模式之间的光-物质强耦合示意图
Fig.3 Schematic diagram of light-matter strong coupling between O—H stretching vibration and cavity mode

为了实现VSC状态,选择了水的O—H拉伸振动跃迁和腔模式耦合,以实现共振强耦合策略。由图4可知,在共振时,O—H拉伸振动将被限制为FP腔内的驻波^[11]。理论上来说,振动耦合的强度取决于拉比频率 Ω_R ,其是材料跃迁和谐振模式之间能量交换的频率。当分子振动与腔模式耦合时,可能发生两种情况:一种是VSC,即 Ω_R 比分子振动模式的衰减率 γ 和光学腔的损耗率 κ 大得多;另一种是弱耦合,即 Ω_R 与分子振动模式的衰减率 γ 和光学腔的损耗率 κ 相当或更小。即

使在弱耦合情况下，腔模式仍然可以影响分子振动模式的衰减率，这种现象称为珀塞尔效应^[12]。与其他具有外部能量输入的耦合方法不同，例如基于激光的耦合，FP腔中的VSC甚至可以在黑暗中发生。在实验中，具有O—H拉伸振动的谐振腔可以抑制铁氰化钾52%的氧化反应效率。

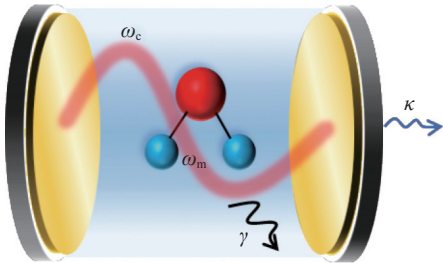


图4 频率为 ω_c 的空腔与频率为 ω_m 的O—H拉伸振动耦合示意图
Fig.4 Schematic diagram of the cavity with frequency ω_c coupled with the O—H stretching vibration with frequency ω_m

由图5可知，水的O—H拉伸振动主要分布在 3420 cm^{-1} ，与FP腔共振耦合后会形成两个极化激子态，即一个高态 P^+ 和一个低态 P^- 。根据式(1)和(2)可知，要最大限度地提高振动耦合强度与光学腔模式，以7阶为例， δ 应该调控到 646 cm^{-1} ，这样才能保证腔距达到 $7.7\text{ }\mu\text{m}$ 左右，即振动强耦合点。在实验中，虽然不是每个点在镜面上都达到了振动耦合状态，但是FP腔是一个统计的整体，应该考虑FP腔的整体效果。在光学微腔的实际应用中，品质因子 Q 起着很重要的作用。在本文实验中， Q 值已经达到了45，超过了理论值30。如图6所示，出现又尖又窄的特征峰，说明该FP腔满足实验要求。为了研究VSC对铁氰化钾电化学氧化反应的影响，本文需要将电化学FP腔的腔距调节至 $7.3\sim 8.1\text{ }\mu\text{m}$ 。考虑到腔模竞争的影响，处于7阶的电化学FP腔还会受到6阶或

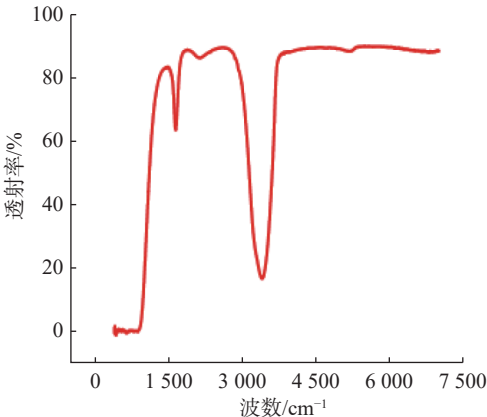


图5 水的红外透射光谱

Fig.5 Infrared transmission spectrum of water

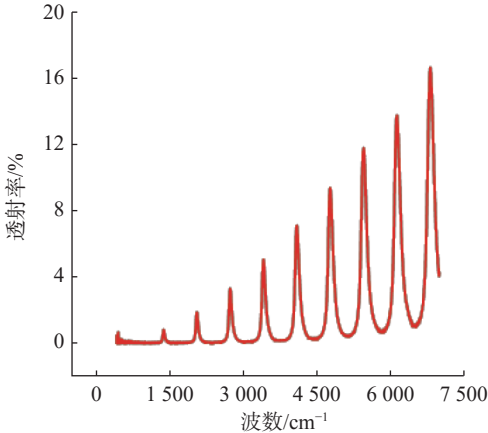


图6 腔距为 $7.7\text{ }\mu\text{m}$ 空腔的红外透射光谱
Fig.6 Infrared transmission spectrum of cavity with a pitch of $7.7\text{ }\mu\text{m}$

者8阶腔模振动的影响。因此，应该将腔距调节到只受到7阶腔模振动影响的范围，即实验中的 $7.3\sim 8.1\text{ }\mu\text{m}$ ，然后以无腔和无振动耦合体系下铁氰化钾的氧化峰值电流作为对照组进行实验。

当前的实验考虑了以下事实：a. 铁氰化钾的氧化还原反应都在pH为7.4的溶液中进行，且温度都保持在 $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，且浓度都在 2 mmol/L 左右，以此来减少由于误差带来的影响。b. 水作为铁氰化钾在金表面进行氧化还原反应的溶剂，并且与FP腔的振动模式相重叠，很好地迎合了VSC的合作机制，在电化学氧化反应中，溶解在水中的离子还可以参与电子转移过程，从而促进反应的进行。c. 由于入射角和极化激元状态之间的相关性，需要保持正入射来维持VSC。d. 水的VSC可能影响分子间作用力，如氢键和疏水相互作用，从而影响这些过程并影响铁氰化钾的氧化反应。从这个方面说，目前的研究可为大多数电化学反应提供借鉴作用。

另外，对在 3420 cm^{-1} (半峰全宽(full width at half maximum, FWHM)为 503 cm^{-1})处的O—H拉伸振动进行了研究，如图7所示。当与FP腔模式耦合时，它可以分为两个极性子态。该谐振腔的真空拉比劈裂为 738 cm^{-1} ，该值超过了O—H拉伸模式(FWHM为 503 cm^{-1})和空腔模式(FWHM为 87 cm^{-1})的线宽，表明O—H拉伸振动的VSC建立成功^[13]。

3 VSC对铁氰化钾电化学氧化反应的影响

在本文实验中，采用了 $7.3\sim 8.1\text{ }\mu\text{m}$ 的光路，

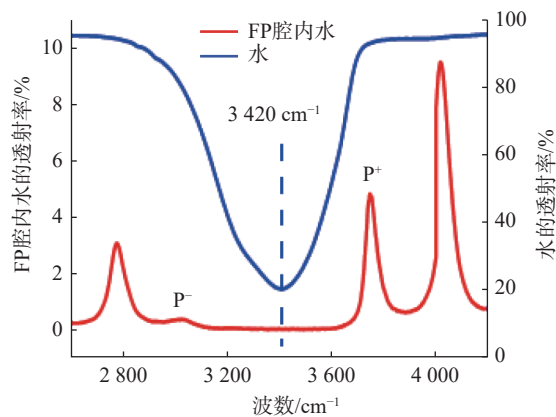
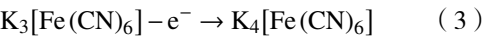


图 7 共振耦合状态下电化学 FP 腔中水的红外透射光谱

Fig.7 Infrared transmission spectrum of water in electrochemical FP cavity under resonant coupling state

将含有 2 mmol/L 铁氰化钾和 0.1 mol/L 氯化钾的 pH 为 7.4 的 PBS 溶液作为测试底液, 在振动耦合、无振动耦合和无腔体系下, 以循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 和差分脉冲伏安法 (differential pulse voltammetr, DPV) 对其进行检测。另外, 为了实验的准确性, 使用了 3 组相同腔距的电化学 FP 腔进行重复实验, 以减少误差。使用螺丝刀压缩或松开两个窗片之间的聚酯薄膜垫片, 来调整 FP 腔的光路, 通过这种方式, FP 腔可以被调谐为与 O—H 振动共振开启或关闭。

铁氰化钾在金表面的氧化还原反应是一个经典的电化学反应, 其在阳极上的反应方程式为



铁氰化钾失去一个电子被氧化成亚铁氰化钾, 即三价铁 (Fe^{3+}) 失去一个电子变为二价铁 (Fe^{2+})^[14]。从图 8 可以看出, 处于振动耦合体系下的铁氰化钾的氧化峰电流远低于无腔体系下的, 这一现象可能是由于 VSC 条件下反应速率变慢、反应效率降低。这表明与无腔体系相比, O—H 的 VSC 抑制了铁氰化钾的氧化反应。 ΔE_1 、 ΔE_2 、 ΔE_3 分别代表无腔、无振动耦合、振动耦合体系下的氧化还原峰电位差值。 ΔE_3 小于 ΔE_1 , 这意味着铁氰化钾在底物和产物之间频繁切换, 导致氧化反应效率下降。

为了进一步探究 VSC 对铁氰化钾在金表面的氧化反应的影响, 本文使用了 DPV 对其进行表征, 结果如图 9 所示。电压参考了循环伏安特性曲线中氧化峰的电位范围, 将其固定在 0~0.5 V。比较了无腔、无振动耦合、振动耦合 3 种体系下峰值处的电流。无腔体系下的电流最大值为 93.41 μA , 无振动耦合体系下的电流最大值为

81.95 μA , 而振动耦合体系下的电流最大值降到了 44.66 μA 。其中, 在振动耦合体系下, 本文选择了 7.3~8.1 μm 的腔距作为实验组进行比较, 在波数为 3420 cm^{-1} 时, 电流值相比无腔体系下的减少了 52 %。另外, 铁氰化钾的氧化反应效率失谐曲线如图 10 所示, 表明与无腔体系相比, 铁氰化钾的氧化反应效率降低了 52 %。这些结果与通过将振动模式与光子腔耦合来改变势能格局的事实相一致。

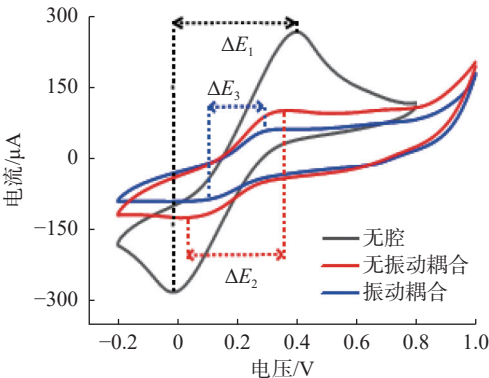


图 8 无腔、无振动耦合、振动耦合 3 种体系下的 CV 图
Fig.8 CV diagram under three systems: no cavity, no vibrational coupling and vibrational coupling

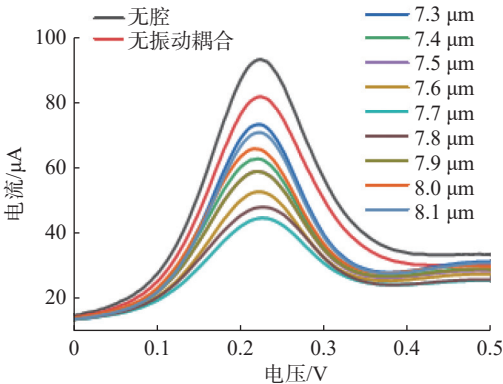


图 9 无腔、无振动耦合、振动耦合 3 种体系下的 DPV 图
Fig.9 DPV diagram under three systems: no cavity, no vibrational coupling and vibrational coupling

VSC 可以改变 O—H 键的能量格局, 从而影响铁氰化钾在金表面的氧化效应。这可以从以下几个方面解释: 首先, VSC 肯定会影响水分子之间的相互作用, 尤其是氢键和疏水相互作用。这可能会进一步影响离子的水合作用^[15], 因为铁氰化钾在金表面的氧化反应过程中, 三价铁 (Fe^{3+}) 失去一个电子变为二价铁 (Fe^{2+})。因此, 改变 Fe^{2+} 或者 Fe^{3+} 与水结合的平衡不可避免地会影响铁氰化钾的氧化反应。其次, 在具有腔模式的 VSC 上, O—H 拉伸振动的能量状态变为较高状态 P^+ 和另一较低状态 P^- 。因为 P^+ 通常不如 P^- 稳定, 在这种情

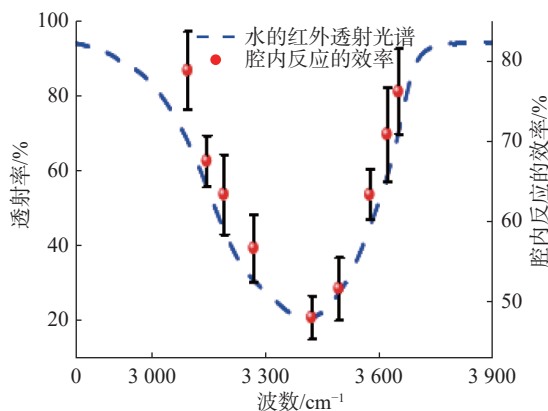


图 10 铁氰化钾氧化反应效率失谐曲线图

Fig.10 Detuning diagram of potassium ferricyanide oxidation efficiency

况下, P^- 的显性布局将增加能垒, 使氧化反应比非共振状态下更难启动^[16]。最后, VSC 通过改变水分子之间的相互作用, 限制电子向工作电极的传递, 进而影响氧化反应的电流信号。

4 结 论

证明了电化学光学微腔内 VSC 对铁氰化钾在金表面的氧化反应有着深远影响。FP 腔的腔模式振动与水的 O—H 拉伸振动之间的 VSC 对水分子之间的相互作用有显著影响, 从而改变了离子的水合作用, 这影响了光学微腔内电子的转移过程。通过与水的 O—H 拉伸振动共振耦合, 可以改变 O—H 键的能量格局, 从而影响氧化反应中电子和质子的跃迁速率, 从而导致铁氰化钾在金表面的氧化反应效率的降低。该研究强调了光学微腔在探索电化学界面现象方面的潜力, 影响了生物遗传学和能源应用, 增强了对 VSC 如何影响氧化还原反应的理解, 在化学、生物学和材料科学的交叉领域开辟了新的途径。

参考文献:

- [1] NAGARAJAN K, THOMAS A, EBBESEN T W. Chemistry under vibrational strong coupling[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(41): 16877–16889.
- [2] VERGAUWE R M A, THOMAS A, NAGARAJAN K, et al. Modification of enzyme activity by vibrational strong coupling of water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(43): 15324–15328.
- [3] LATHER J, GEORGE J. Improving enzyme catalytic efficiency by co-operative vibrational strong coupling of water[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(1): 379–384.
- [4] SIMPKINS B S, DUNKELBERGER A D, OWRUTSKY J C. Mode-specific chemistry through vibrational strong coupling (or a wish come true)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(35): 19081–19087.
- [5] GU K H, SI Q K, LI N, et al. Regulation of recombinase polymerase amplification by vibrational strong coupling of water[J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(5): 1633–1637.
- [6] ZHONG C J, HOU S J, ZHAO X M, et al. Driving DNA origami coassembling by vibrational strong coupling in the dark[J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(5): 1618–1623.
- [7] LATHER J, THABASSUM A N K, SINGH J, et al. Cavity catalysis: modifying linear free-energy relationship under cooperative vibrational strong coupling[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(1): 195–202.
- [8] HUA B Y, WANG J, WANG K, et al. Greatly improved catalytic activity and direct electron transfer rate of cytochrome C due to the confinement effect in a layered self-assembly structure[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(17): 2316–2318.
- [9] PIETRON J J, FEARS K P, OWRUTSKY J C, et al. Electrochemical modulation of strong vibration–cavity coupling[J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(1): 165–173.
- [10] WANG S J, CHERVY T, GEORGE J, et al. Quantum yield of polariton emission from hybrid light-matter states[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(8): 1433–1439.
- [11] COLES D M, SOMASCHI N, MICHETTI P, et al. Polariton-mediated energy transfer between organic dyes in a strongly coupled optical microcavity[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(7): 712–719.
- [12] EBBESEN T W. Hybrid light–matter states in a molecular and material science perspective[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(11): 2403–2412.
- [13] GEORGE J, CHERVY T, SHALABNEY A, et al. Multiple Rabi splittings under ultrastrong vibrational coupling[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(15): 153601.
- [14] 马进毅. 基于 L-半胱氨酸、纳米金、壳聚糖共修饰的葡萄糖生物传感器的制备及检测 [J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2013, 13(4): 16–19.
- [15] PEJOV L. The O—H stretching vibrations in the hydrogen bonded (PHENOL)₂⁺ radical cationic dimer. A gradient-corrected hybrid Hartree–Fock-density functional study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 376(1/2): 11–19.
- [16] ZHONG X L, CHERVY T, WANG S J, et al. Non-radiative energy transfer mediated by hybrid light-matter states[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6202–6206.