

时间门控拉曼散射的典型应用案例

连续激光激发与时间门控技术用于纳米 SnO_2 颗粒检测的拉曼光谱比较：

实验结果简要描述：

用四种拉曼光谱仪研究了颗粒尺寸为 4nm 的纳米 SnO_2 在室温的拉曼光谱。其一是 Renishaw 公司的显微共聚焦拉曼光谱仪，它提供了连续激发波长为 514.5nm 的拉曼光谱(514nm-CW)；其二是 Horiba 公司的显微共聚焦拉曼光谱仪，它提供了连续激发波长为 532nm 的拉曼光谱(532nm-CW)；其三是 Bruker 公司的傅里叶红外变换拉曼光谱仪，它提供了连续激发波长为 1064nm 的红外拉曼光谱(FT-Raman)，其四是 Timegate 公司的时间门控拉曼光谱仪(Pico-Raman)，它提供了 532nm 皮秒脉冲激光激发的拉曼光谱(532nm-TG)。从图 1 所示，在 200-800 波数范围内，除了强度外，四种光谱仪获得基频拉曼光谱基本相似。但在 800-2000 波数范围内，用可见区连续激光激发的拉曼光谱，由于强的荧光背景干扰，叠加在此背景上，难以确定弱小的拉曼峰的峰位、峰形和强度，就难以确定它们的散射性质，而红外 FT-Raman 在 800 波数后，它基本是一条直线。

TG-Raman 光谱由于没有了荧光的干扰，其光谱有了更高的分辨率和信噪比（见图 2）。在基频波段范围，除了 A_g ， B_{2g} ，和 E_g 和表面声子峰 P，在 355 波数 IF 界面模式，和位于 440 波数的 W_1 的峰更加清晰外，在 800-2000 波数范围内，除了在 1600 波数有明显的 W_2 峰外，还能观察到明显的 4 个强度较小的峰。在获得 TG-Raman 光谱的基础上，再用 514nm-CW，和 532nm-CW 激发的拉曼光谱去对照和比较，这些小峰实际上还是存在的。但没有 TG-Raman 光谱做技术支撑，一般是不敢去大胆指认的。总之，利用时间门控拉曼光谱技术，不仅可以获得纳米- SnO_2 颗粒完整的基频拉曼光谱，而且也可以获得与纳米结构密切相关的高阶拉曼特征光谱。利用 TG-Raman 实验结果与和第一性原理的计算方法相结合，为理论和实验相结合对纳米- SnO_2 颗粒结构进行了光谱动力学的分析和模式的指认提供了基础。实验结果表明时间门控拉曼光谱仪能为研究纳米颗粒的微结构变化和颗粒尺寸和表面效应以及它们之间的相互作用提供有价值的信息（详见下文描述

)。

实验结果详细分析描述：

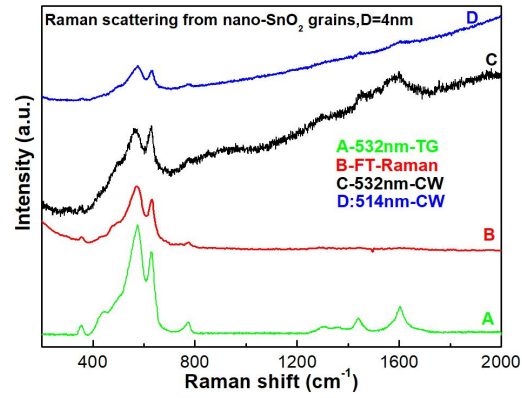


图 1. 时间门控与不同波长激发下的纳米 SnO₂拉曼光谱

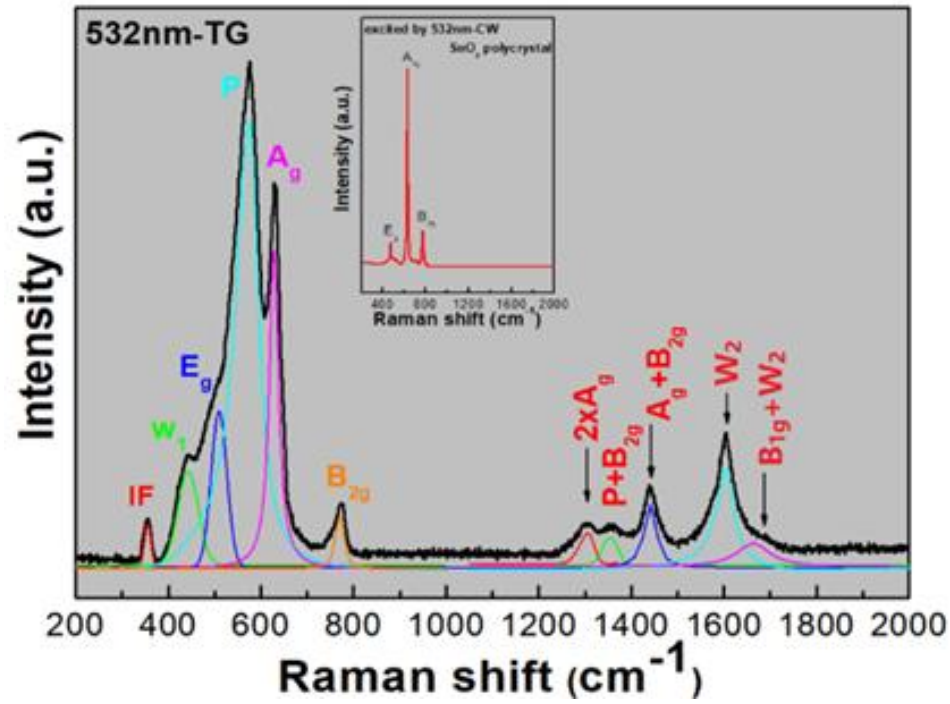


图 2. 时间门控的纳米 SnO₂颗粒的基频与高阶拉曼光谱

纳米微粒作为一种新的量子固体材料，由于受尺寸和表面效应的影响，纳米材料的拉曼频移，散射强度和散射峰的线宽（线形）与它们体材料的拉曼光谱有显著的不同。引起其体相拉曼光谱的改变与纳米材料中微结构的变化紧密相关，因此拉曼光谱对纳米材料结构的表征能起重要作用。

SnO₂是具有金红石结构的一种宽禁带氧化物半导体材料，广泛用于各类传感器，导电玻璃，高温电子器件。纳米 SnO₂进一步提高了其体材料的性能，引起人们的广泛重视和研究。对纳米 SnO₂材料的电学、光学特性和纳米结构的探讨，有助于制备出性能更优异的纳米 SnO₂及它们的复合材料，为此，包括拉曼散射在内的许多理论和实验研究结果已经发表。

平均粒径尺寸为 4 纳米的 SnO₂纳米颗粒由水热法制备。SnO₂金红石结构晶体总共有 11 个光学振动模式，仅有对称性为 A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g 四个基频振动模式是拉曼活性，它们的拉曼位移分别在 80, 472, 630, 774 cm⁻¹ 附近。因白色的纳米 SnO₂ 颗粒造成强的瑞利散射，B_{1g}不易被观察到（见图 2 中的插图）。

图 1 展示了在 200-2000 波数范围内，平均粒径尺寸为 4 纳米的 SnO₂纳米颗粒的拉曼光谱。它们分别用 514nm、532 nm 连续激光激发拉曼光谱（见图 1 中 514nm-CW, 532nm-CW），傅里叶变换激发的拉曼光谱（FT-Raman）和用时间门控拉曼激发的拉曼光谱（GT-Raman）。不同光源激发的拉曼光谱，在 200-800 波数范围内，除它们的基频拉曼光谱基本是一致的，在 351 cm⁻¹处出现了一个较弱的拉曼峰（标记为 IF），在位于 440 cm⁻¹处出现了一个拉曼峰（标记为 W1），在 571cm⁻¹附近出现了一个散射强度很强的拉曼峰（标记为 P₅₇₁）。研究表明当纳米颗粒尺寸减小时，纳米 SnO₂ 颗粒的体相拉曼峰的特征变弱，而由于比表面的增大，表面原子数增多及表面原子配位不饱和性导致大量的悬键和不饱和键，这就使得纳米颗粒具有缺陷，表面活性和颗粒尺寸相关引起的效应呈强势高。纳米材料高的表面活性和表面活性能与气氛性气体能产生较强的相互作用，导致了拉曼选择定则的松弛，引起一系列附加振动峰的出现。经晶格动力学计算与实验研究确定，位于 351 cm⁻¹ 处的拉曼峰为界面峰，位于 440 cm⁻¹ 和 1686 cm⁻¹处现了一个拉曼峰为与表面吸附水分子及氢氧基团的相关的峰，位于 571cm⁻¹ 的拉曼峰为表面振动峰。

从图 1 还可见，用连续激光激发的 SnO₂纳米颗粒的拉曼光谱，在 800-2000 波数范围内还出现了若干新的散射峰，这些新的散射峰是叠加在由 SnO₂纳米颗粒表

面自由电子跃迁形成的较强连续荧光背景上的，光谱信噪比的下降，给这些峰的识别与定性分析带来极大的困难。按常规可以用利用近红外光激发来避免样品的荧光干扰，例如用傅里叶红外拉曼光谱。但从图 1 中 FT-Raman 光谱可见，虽然没有了荧光的干扰，在它的基频拉曼光谱范围内，能清晰的分辨出 A_g , B_{2g} , 和 E_g 和表面声子峰，但没有相应的在 355 波数 IF 界面模式，和位于 440 波数的 W_1 的峰。尤其是在 800 波数以后，它的基线基本是直线。这可能是激发光波长对样品的穿透深度较深，加之近红外拉曼光谱的探测器灵敏度较低，而探测不到与样品表面信号相关的信息。

可见光激发的时间门控拉曼光谱仪 (TG-PicoRaman) 的诞生，为光谱学方法深入研究纳米- SnO_2 颗粒表面特性提供了有利工具。TG-Raman 光谱由于没有了荧光的干扰，其光谱有了更高的分辨率和信噪比。在基频波段范围，除了 A_g , B_{2g} , E_g 和表面声子峰 P，在 355 波数 IF 界面模式和位于 440 波数的 W_1 的峰更加清晰，在 800-2000 波数范围内，除了在 1600 波数有明显的 W_2 峰外，还能观察到明显的 4 个强度较小的峰。在获得 TG-Raman 光谱的基础上，再用 514nm-CW，和 532nm-CW 激发的拉曼光谱去对照和比较，这些小峰实际上还是存在的。但没有 TG-Raman 光谱做技术支撑，一般是不敢去大胆指认的。总之，利用时间门控拉曼光谱技术，不仅可以获得纳米- SnO_2 颗粒完整的基频拉曼光谱，而且也可以获得与纳米结构密切相关的高阶拉曼特征光谱。

利用 TG-Raman 实验结果与和第一性原理的计算方法相结合，为理论和实验相结合对纳米- SnO_2 颗粒结构进行光谱动力学的分析和模式的指认提供了基础。图 2 给出了在 200-2000 波数范围内纳米 SnO_2 的结构和微结构特性：缺陷的缘故导致声子波函数的局域化，引起选择定则的迟豫，而出现的主要特征为：1、拉曼峰的移动；2、拉曼峰的低频端反对称展宽；3、表面（界面）声子的出现；4、高阶拉曼散射的出现。位于 1280 波数的峰是 A_g 模式的泛音模式，1350 波数的表面声子与 B_{2g} 的组合模式，1350 波数的峰是 A_g 与 B_{2g} 的组合模式， W_2 是与水分子相关

的振动峰，1686 波数的峰是 B_{1g} 与 W_2 的组合模式。这为研究纳米颗粒的微结构变化、颗粒尺寸和表面效应以及它们之间的相互作用提供了有价值的信息。