



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

深紫外共振拉曼光谱的应用探索研究

作者姓名: 金少青

指导教师: 李 灿 研究员 / 中科院院士
中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室
冯兆池 研究员
中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室

学位类别: 理学博士

学科专业: 物理化学

培养单位: 中国科学院大连化学物理研究所

二零一五年五月

**The studies on the applications of deep UV resonance Raman
spectroscopy**

**By
Shaoqing Jin**

**A Dissertation Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science**

**State Key Laboratory of Catalysis
Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences**

April 2015

致 谢

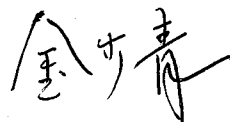
博士论文付梓之际，六年的研究生生涯行将结束。回首既往，心中充满感慨和感激。

衷心感谢我的导师李灿院士引领我进入科学的殿堂。从论文的选题到实验的设计，从数据的分析到文章的撰写，无不倾注着李老师大量的智慧与心血。李老师以宽厚仁慈的胸怀、无比敬业的精神、严谨的治学态度，为我树立了毕生学习的典范。六年来，我的每一点成长和进步，都凝聚着李老师的智慧和汗水。李老师不但培养了我的科研兴趣和能力，还教育了我许多做人的道理，这些都是我一生中最宝贵的财富。衷心祝愿李老师身体健康，一生平安！衷心感谢我的另一位导师冯兆池研究员。在实验方案的设计、仪器的调试、理论知识的学习、数据的分析以及文章的撰写等方面我都得到了冯老师具体的指导和帮助。在生活上，冯老师也给予了我大量的关心和帮助。冯老师严于律己、宽以待人、无私奉献、默默耕耘，这些都是我为人处事的榜样。衷心祝愿冯老师工作顺利，阖家安康！

感谢范峰滔博士和王翔博士在实验方案设计和文章撰写与修改等方面给予的指导和帮助。感谢李光亚工程师、应品良工程师、董延宝工程师、张莹工程师、黄保坤工程师、吴永宽博士在实验技术上提供的帮助。感谢牛培琳老师、李丹老师在日常学习和生活上给予的支持。感谢盛世善、余松华等公共测试组老师在表征方面提供的热忱帮助。感谢理化所的陈创天院士和许祖彦院士在深紫外倍频技术上提供的支持。感谢厦门大学赵仪教授和巨明刚同学在理论计算上给予的帮助。感谢 Warwick University 的 Walton 教授在实验样品上提供的支持。感谢 503 组其他老师和研究生部全体老师在学习和生活上给予的帮助。

感谢贾国卿博士、王秀丽博士、郭美玲博士、李冠娜博士、孙科举博士、郭强博士、沈帅博士、邱石博士、杨竞秀、范大勇、王鹏、朱剑、刘太丰、安虹宇、叶云、丁倩、唐宇轩、尹恒、陈若天、高玉英、郝静雅等光谱小组成员在学习和生活上的无私帮助和关心。感谢陈闪山、李英豪等 503 组全体同学的帮助和鼓励！怀念与研究生班的同学们一起度过的美好时光，感谢所有同学的关怀与帮助。

最后要特别感谢我的父母和爱人陶桂菊多年来对我的理解、关心和鼓励，感谢他们一直以来的陪伴与守候，他们是我克服一切困难和不断前行的最大动力！衷心祝愿他们健康快乐！



2015 年 5 月

摘要

作为一种电子振动光谱, 共振拉曼光谱在研究分子的激发电子态结构和半导体的电子-声子耦合方面具有独特的优势。本论文主要围绕深紫外共振拉曼光谱开展了一些应用探索研究, 取得了如下主要结果:

(1) 参与建成激发波长低至 177.3 nm 的深紫外激光拉曼光谱仪的工作。该谱仪在深紫外区有较高的灵敏度, 截止波数可以低至 200 cm^{-1} 。

(2) 开展了 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ ($n>200$, $n=24, 15$) 分子的深紫外共振拉曼光谱研究的工作。在其 177.3 nm 激发的深紫外共振拉曼光谱图中, 观察到与 C-C 链骨架伸缩振动相关的 1299, 1380 和 2586 cm^{-1} 谱峰共振增强的现象。基于共振拉曼光谱和理论计算的结果, 得出了 C-C σ^* 键具有一定离域性的结论。

(3) 研究了六方 BN、AlN 和 GaN 中的电子-声子耦合。首次在六方 AlN 上观察到 $n\text{A}_1(\text{LO})$ 和 $n\text{A}_1(\text{LO})+\text{A}_1(\text{TO})$ 多级声子共振拉曼散射的现象。六方 BN 表现出与六方 AlN、GaN 不同的共振拉曼散射行为, 表明它们的电子-声子耦合机制是不同的。六方 BN 的电子-声子耦合机制是短程的形变势相互作用, 而六方 AlN 和 GaN 的电子-声子耦合机制主要是长程的 Fröhlich 相互作用。

(4) 研究了几个典型的主族金属和过渡族金属杂原子分子筛。在 ZSM-5 和 Sn-MWW 分子筛的(深)紫外共振拉曼谱图中没有观察到共振增强的现象, 而对于 Fe-ZSM-5 和 Ti-MWW 分子筛, 紫外共振拉曼效应却非常显著。从电子态跃迁的角度出发, 结合 Tsuboi 规则, 将这两类分子筛共振拉曼散射行为的差异归因于它们 HOMO-LUMO 跃迁方式的不同。

(5) 以 Ga_2O_3 光催化剂为例, 研究了相结结构对光催化全分解水的影响, 无序结构作为电荷的复合中心导致了低 β 相含量的 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 最低的光催化活性。基于对 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和已报道的 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系的分析, 提出了形成有利于光催化反应相结需要满足的条件, 良好匹配的界面结构以及两相间 II 型半导体的能带排列。

关键词: 深紫外, 共振拉曼, 电子态跃迁, 电子-声子耦合, 光催化

ABSTRACT

As a vibronic spectroscopy, resonance Raman spectroscopy has proven to be a powerful technique in studying the excited electronic states of molecules and the electron-phonon coupling in semiconductors. In this dissertation, the applications of deep UV resonance Raman spectroscopy have been studied, and the main results are summarized as follows:

(1) Participate in the development of deep UV laser Raman spectrograph with the excitation line down to 177.3 nm. The instrument has a high sensitivity in the deep UV region with the low wavenumber down to 200 cm^{-1} .

(2) Deep UV resonance Raman spectroscopic study of $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ ($n>200$, $n=24, 15$) molecules has been carried out. The Raman bands at 1299, 1380 and 2586 cm^{-1} due to the C–C skeletal stretching modes are evidently enhanced in the resonance Raman spectra excited at 177.3 nm. Based on the resonance Raman spectra and theoretical calculation results, we proposed that the C–C σ^* bond is somewhat delocalized.

(3) The electron-phonon coupling (EPC) in hexagonal BN, AlN and GaN has been investigated. The multiphonon scattering with $nA_1(\text{LO})$ and $nA_1(\text{LO})+A_1(\text{TO})$ cascading was observed in the resonance Raman spectrum of hexagonal AlN for the first time. Hexagonal BN shows distinct resonant Raman scattering with hexagonal AlN and GaN, which indicates their large difference in EPC. The mechanism for EPC in hexagonal BN is the short-range deformation interaction, while that in hexagonal AlN and GaN is mainly associated with the long-range Fröhlich interaction.

(4) Some typical main group metal-containing and transition metal-containing zeolites have been studied. No Raman band is enhanced in (deep) UV resonance Raman spectra of ZSM-5 and Sn-MWW. While as for Fe-ZSM-5 and Ti-MWW, resonance Raman effect is very evident. The difference in resonance Raman scattering between the two kinds of zeolites can be attributed to the difference in the electronic state transition of HOMO-LUMO by considering the Tsuboi rule.

(5) The effect of phase junction structure on photocatalytic performance in overall water splitting has been investigated with Ga_2O_3 photocatalyst as an example. Disordered structure serves as charge recombination center, resulting in the lowest photocatalytic activity for the $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ photocatalyst with low content of β phase. Based on the analysis of $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and the reported $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ systems, we proposed two necessities for the construction of phase junction being beneficial for photocatalytic reactions: non-defective or well-matched interfacial structure, and type-II band alignment between two phases.

Keywords: deep UV, resonance Raman, electronic state transition, electron-phonon coupling, photocatalysis

目 录

摘要	I
ABSTRACT	II
1 文献综述	1
1.1 拉曼光谱简介	1
1.1.1 光散射现象	1
1.1.2 拉曼散射的经典理论	2
1.1.3 拉曼散射的量子理论	2
1.1.4 拉曼光谱的发展和应用	3
1.2 紫外拉曼光谱简介	4
1.2.1 避开荧光干扰的一些措施	4
1.2.2 紫外拉曼光谱及其特点	5
1.3 共振拉曼散射的理论	6
1.3.1 Sum-over-states Formulation 方法	7
1.3.2 Time-dependent Formulation 方法	10
1.3.3 Tsuboi 规则	12
1.4 紫外(共振)拉曼光谱的应用	13
1.4.1 在催化研究领域中的应用	13
1.4.2 在半导体研究领域中的应用	19
1.4.3 在生物研究领域中的应用	21
1.5 深紫外(共振)拉曼光谱的发展与应用	22
1.6 论文工作思路	25
2 实验部分	27
2.1 化学试剂	27
2.2 样品制备	27
2.2.1 ZSM-5 的合成	27
2.2.2 氮化镓的制备	28
2.2.3 γ -Ga ₂ O ₃ 、 γ/β -Ga ₂ O ₃ 及 β -Ga ₂ O ₃ 的制备	28
2.2.4 Rh _{0.5} Cr _{1.5} O ₃ /Ga ₂ O ₃ 光催化剂的制备	28
2.3 样品表征	28
2.3.1 可见拉曼光谱	28
2.3.2 紫外拉曼光谱	29
2.3.3 紫外-可见漫反射光谱	29

2.3.4 X 射线粉末衍射	29
2.3.5 比表面积	29
2.3.6 透射电子显微镜	29
2.3.7 荧光光谱表征	29
2.3.8 红外光谱表征	30
2.3.9 时间分辨红外光谱表征	30
2.4 理论计算	30
2.5 光催化反应及装置	30
3 激发波长低至 177.3 nm 的深紫外拉曼光谱仪的简介	32
3.1 引言	32
3.2 结果与讨论	32
3.2.1 深紫外激光系统	33
3.2.2 拉曼光谱仪系统	33
3.2.3 一些实例	35
3.3 小结	38
4 深紫外共振拉曼光谱研究 C_nF_{2n+2} 分子: C-C σ 键的激发	39
4.1 引言	39
4.2 结果与讨论	39
4.2.1 C_nF_{2n+2} 分子的拉曼光谱	39
4.2.2 $C_{15}F_{32}$ 分子的理论计算	42
4.3 小结	43
5 深紫外共振拉曼光谱研究六方 III-V 氮化物宽禁带半导体的电子-声子耦合	44
5.1 引言	44
5.2 结果与讨论	45
5.2.1 六方 BN 和 AlN 的拉曼光谱	45
5.2.2 六方 BN 和 AlN 的结构和振动分析	47
5.2.3 六方 GaN 的拉曼光谱	49
5.3 小结	50
6 (深)紫外共振拉曼光谱研究金属杂原子分子筛催化材料	51
6.1 引言	51
6.2 结果与讨论	51
6.2.1 金属杂原子分子筛的吸收光谱	51
6.2.2 金属杂原子分子筛的(深)紫外共振拉曼光谱	54
6.2.3 共振拉曼光谱的理论分析	54
6.3 小结	56

7 相结结构对光催化全分解水性能的影响: Ga_2O_3 光催化剂作为研究对象.....	57
7.1 引言	57
7.2 结果与讨论.....	58
7.2.1 XRD 和 UV Raman 光谱表征	58
7.2.2 TEM 和 BET 表征	59
7.2.3 光催化活性测试.....	60
7.2.4 UV-Vis 和 PL 光谱表征.....	62
7.2.5 HRTEM 表征.....	65
7.2.6 理论计算	66
7.2.7 TR-IR 光谱表征	67
7.3 小结	69
8 总结与展望.....	70
8.1 总结	70
8.2 论文不足	71
8.3 展望	71
参考文献	73
作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果	87

1 文献综述

1.1 拉曼光谱简介

1.1.1 光散射现象

光散射是存在于自然界和人们日常生活中的普遍现象。早在 19 世纪，人们便对光散射现象进行了研究：1868 年，英国物理学家 Tyndall 在研究悬浮于液体中的粒子对白光的散射时观察到散射光是蓝色且为部分偏振的现象^[1]；英国物理学家 Rayleigh 在研究分子光散射的强度时于 1871 年提出了著名的散射光强与波长四次方成反比的瑞利散射定律^[2]。进入 20 世纪，人们将光散射的研究深入到分子、原子、电子和准粒子层次，同时也开始关注散射光相对于入射光在能量上的变化。1922 年，法国物理学家 Brillouin 发表了最早的光散射量子理论的研究工作，预言了长波声学波的光散射^[3]。1923 年，奥地利理论物理学家 Smekal 对光散射进行了理论预测，当频率为 ν_0 的入射光经物质散射后，散射光中应含有频率为 $\nu_0 \pm \Delta\nu$ 的辐射^[4]。同年，美国物理学家 Compton 在进行 X 射线散射的实验时便观察到非弹性散射的现象，在散射光中除了有原波长 λ_0 的 X 光外，还产生了波长 $\lambda > \lambda_0$ 的 X 光^[5]。虽然可见光与 X 射线同为电磁波，但可见光的非弹性散射直到 1928 年才被印度物理学家 Raman 在液体的光散射实验中观察到^[6]，即在瑞利散射线 ν_0 的两侧出现 $\nu_0 \pm \nu_1$, $\nu_0 \pm \nu_2$, $\nu_0 \pm \nu_3$ 等伴线^[7]（图 1.1）。Raman 的研究结果一经发表，便在世界范围内掀起了可见光非弹性散射研究的热潮。这一散射后来也被人们以其名字命名为拉曼散射，其中频率大于瑞利线的伴线被称为反斯托克斯线，而频率小于瑞利线的伴线被称为斯托克斯线，瑞利线与斯托克斯线频率的差值被称为拉曼位移。

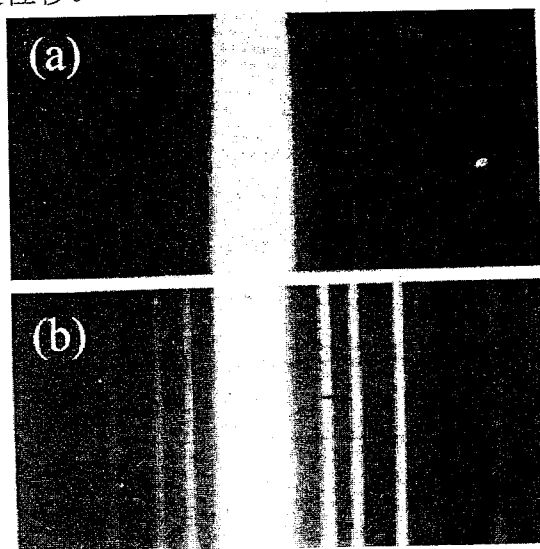


图 1.1 Raman 发表的汞灯和由汞灯激发的 CCl_4 的包含瑞利线、斯托克斯线和反斯托克斯线的光谱图^[7]

Figure 1.1 The spectra of mercury lamp and CCl_4 excited by mercury lamp including Rayleigh line, Stokes lines and anti-Stokes lines reported by Raman^[7]

1.1.2 拉曼散射的经典理论

自拉曼散射发现后,人们便希望从理论上对其进行解释,主要的理论有经典理论与量子理论^[8,9]。经典电磁理论认为,单色光照射到样品,将在样品的分子中产生振荡的感应电偶极矩,这个振荡的感应电偶极矩又可视作辐射源,发射出瑞利散射光和拉曼散射光。当入射光不是很强时,感应电偶极矩 p 可以近似地表达为分子极化率 α 与电场强度 E 的乘积,

$$p = \alpha E, \quad (1.1)$$

由于分子中各原子核在其平衡位置附近不断地振动,分子的极化率亦将随之不断地改变。对于双原子分子,在一级近似的情况下,其极化率的变化可表示为

$$\alpha_v = \alpha_{0v} + \alpha_{1v} \cos 2\pi \nu t, \quad (1.2)$$

其中 α_{0v} 是分子平衡位置的极化率, α_{1v} 是分子振动时极化率变化的振幅,通常 $\alpha_{1v} \ll \alpha_{0v}$, ν 是分子的振动频率。当振幅为 E_0 、频率为 ν_0 的单色光照射到分子上时,感应电偶极矩 p 可表示为

$$\begin{aligned} p &= (\alpha_{0v} + \alpha_{1v} \cos 2\pi \nu t) E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \\ &= \alpha_{0v} E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \alpha_{1v} E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t] / 2. \end{aligned} \quad (1.3)$$

所以在散射光中,不但有频率为 ν_0 的光,还应有频率为 $\nu_0 \pm \nu$ 的光。因为 $\alpha_{1v} \ll \alpha_{0v}$, 所以拉曼散射的强度比瑞利散射的要弱得多。对于多原子分子,其振动不止一个简正振动模式。讨论时需将其置于三维的空间坐标系中,因此,感应电偶极矩 p 和电场强度 E 在 x , y , z 方向上有相应的分量,分子极化率 α 也相应地有 α_{xx} , α_{xy} , α_{xz} , ..., α_{zz} 九个分量,但处理的方法与双原子分子是类似的。对某一简正振动模式,若其极化率的变化不为零,那么它是拉曼散射活性的,反之则不是拉曼散射活性的。

1.1.3 拉曼散射的量子理论

虽然经典理论能很好地解释拉曼位移,但仍有不足之处。根据经典电磁理论,反斯托克斯线与斯托克斯线的强度比与 $[(\nu_0 + \nu)/(\nu_0 - \nu)]$ 的四次方成正比。通常 $\nu_0 \gg \nu$, 反斯托克斯线的强度应与斯托克斯线的相当,但实验上却是反斯托克斯线比斯托克斯线弱几个数量级。对于这一疑团,只能通过量子理论来解释^[8,9]。

按照量子理论,频率为 ν_0 的单色光可以视为光子能量为 $h\nu_0$ 的光子流, h 为普朗克常数,光散射过程也被简化为光子与分子相互作用的问题来处理。图 1.2 是瑞利和拉曼散射的能级示意图。处于基态 $E_{g,v=0}$ 的分子受入射光子 $h\nu_0$ 的影响跃迁到虚电子态,由于虚电子态是不稳定的,分子又很快地跃迁回基态 $E_{g,v=0}$, 将吸收的能量 $h\nu_0$ 以光子的形式释放出来,这就是弹性的瑞利散射;处于虚电子态的分子也可以跃迁到基电子态的振动激发态 $E_{g,v=1}$, 并释放出能量为 $h(\nu_0 - \nu)$ 的光子,这就是非弹性散射,产生的散射光对应于斯托克斯线。处于 $E_{g,v=1}$ 态的分子也将受入射光子 $h\nu_0$ 的影响发生类似的过程,当其从虚电子态跃迁回基态 $E_{g,v=0}$ 时,将释放出能量为 $h(\nu_0 + \nu)$ 的光子,对应于散射光中的反斯托克斯线。

对于体系中任意两个态 f 和 g , 拉曼散射能否产生要看感应电偶极矩的跃迁矩阵元

$$\langle f | p | g \rangle = \int \psi_f^* p \psi_g d\tau = |E| \int \psi_f^* \alpha \psi_g d\tau \quad (1.4)$$

在什么条件下不为零。如果极化率 α 为常数, 那么由于本征波函数的正交性, 只有 $f=g$ 时积分才不为零。在这种情况下, 只有瑞利散射, 没有拉曼散射。因此, 拉曼散射产生的条件是在过程中必须有极化率的变化, 这与经典理论的结果是一致的。根据玻尔兹曼定律, 常温下处于基态 $E_{g,v=0}$ 的分子数要远多于处于激发态 $E_{g,v=1}$ 的分子数, 遵守玻尔兹曼分布, 因此斯托克斯线的强度要远大于反斯托克斯线的强度。

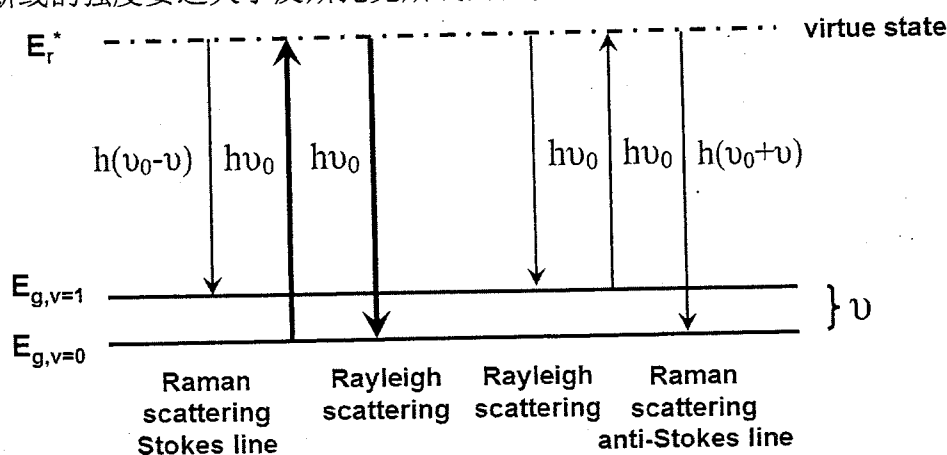


图 1.2 瑞利和拉曼散射的能级示意图

Figure 1.2 The schematic of energy levels for Rayleigh and Raman scattering

1.1.4 拉曼光谱的发展与应用

由于拉曼位移具有不随入射光波长改变而改变、只与样品分子振动转动能级结构有关的特点, 因此, 在 Raman 的研究结果发表后, 拉曼光谱作为研究化学分子振转结构的光谱技术便立即得到了确立和发展。早期的拉曼光谱实验采用高压汞灯作为激发光源, 同时又由于拉曼散射信号弱、瑞利散射等强杂散光干扰严重的特点, 当时的拉曼光谱只限于化学分子振动谱的研究。第二次世界大战后, 红外光谱的设备和技术大为发展, 化学分子振动谱的研究也几乎完全由红外光谱所垄断, 拉曼光谱处在了它的沉寂时期。直到 1960 年激光发现以后^[10], 拉曼光谱才迎来了“新生”, 拉曼光谱学也进入到激光拉曼光谱学的时期^[11]。对于激光拉曼光谱, 研究对象已不再限于化学分子的振动谱, 物体中凡能与光相互作用的对象都成为了拉曼光谱研究的对象, 如固体中的声子、磁子等“元激发”。由于激光作为激发光源, 拉曼光谱的类型也得到了极大的丰富, 如共振拉曼光谱^[12]、表面增强拉曼光谱^[13]、非线性拉曼光谱^[14]、时间分辨拉曼光谱^[15]和空间分辨拉曼光谱^[16]等, 这些拉曼光谱类型的出现将拉曼光谱的研究推向了更深的层次。此外, 拉曼光谱的实验也不再限于常规条件, 高温^[17]、高压^[18]等条件下的拉曼光谱实验已广被报道, 极端条件下的拉曼光谱学研究方兴未艾。总的来说, 作为一项重要的现代光谱技术, 激光拉曼光谱已广泛用于物理^[19]、化学^[20]、生物^[21]、材料^[22]和分析^[23, 24]等领域, 产生了重大的影响。

1.2 紫外拉曼光谱简介

1.2.1 避开荧光干扰的一些措施

虽然拉曼光谱在许多领域有广泛的应用，但常规的以可见激光作为激发光源的拉曼光谱在应用时却常常碰到了荧光干扰严重和灵敏度低的问题^[25-27]，为此，人们发展了一系列的技术以避开荧光干扰和提高灵敏度。

可见拉曼光谱中的荧光信号主要来自于有机物种、缺陷位点以及杂质等^[28]。对于有机物种和缺陷位点产生的荧光信号，根据荧光猝灭的原理，可以通过强光照射和加入猝灭剂降低或消除荧光干扰^[29]；对于杂质引起的荧光干扰，可通过萃取、过滤、蒸馏和重结晶等办法预先将杂质除去。虽然如此，但这几种方法由于各自的局限性都不能从根本上解决荧光干扰的问题。

由于拉曼过程的时间尺度为 10^{-11} - 10^{-13} s，远短于荧光过程的 10^{-7} - 10^{-9} s，因此可以利用时间栅门的方法有效地避开荧光干扰^[30]。时间栅门方法主要包括脉冲激光栅门^[31]和光学克尔栅门^[32]两种方法，对应的核心部件为皮秒脉冲激光、同步栅门检测器或者光学克尔盒。虽然如此，但这些方法的缺点也是非常突出的：样品很可能被瞬时功率很高的短脉冲激光所破坏；激发波长的范围只能局限在可见到近红外区。

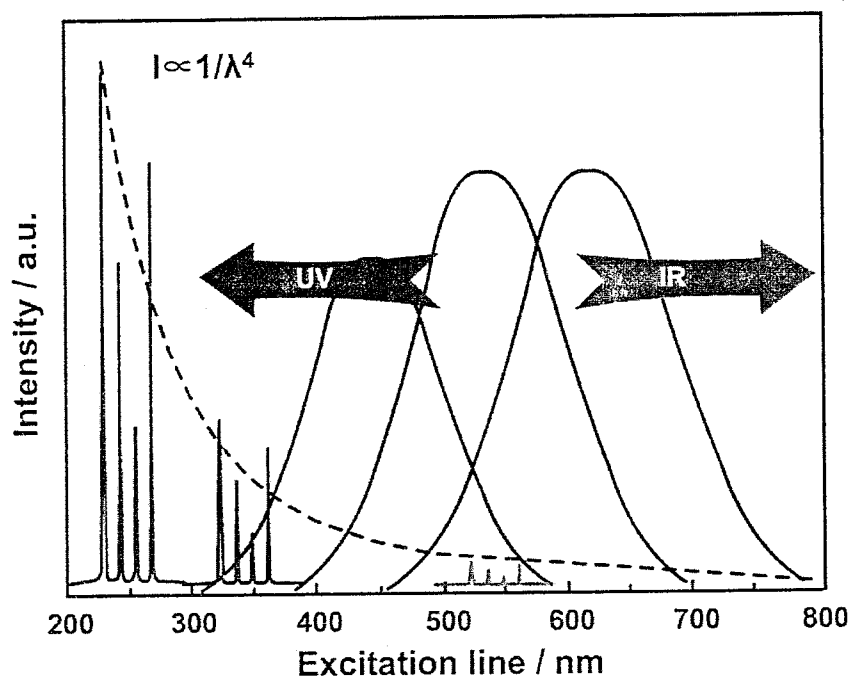


图 1.3 傅里叶变换拉曼光谱和紫外拉曼光谱避开荧光干扰的示意图^[33]

Figure 1.3 The schematic of FT and UV Raman spectroscopy avoiding fluorescence interference^[33]

由于荧光主要来源于第一激发电子态到基电子态振动态的跃迁，所以荧光峰的位置主要出现在 300-700 nm 或者更长波长的区域，并且不随着激发波长的改变而改变，但拉曼信

号是随着激发波长改变而改变的。因此,可以如图 1.3 所示,将激发波长从可见区移到红外或者紫外区以避免荧光干扰^[33, 34]。二十世纪八十年代,人们发展了以 1064 nm 近红外激光作为激发光源的傅里叶变换拉曼光谱^[35, 36]。除了能避开荧光外,由于采用迈克尔干涉仪作为分光系统,傅里叶变换拉曼光谱还具有提高信噪比的优势。但它的缺点也同样显著:由于样品背景辐射的缘故,傅里叶变换拉曼光谱对高温样品的表征是无能为力的;由于拉曼散射的强度与激发波长四次方成反比,傅里叶变换拉曼光谱的灵敏度是比较低的。这些不足之处限制了傅里叶变换拉曼光谱的广泛应用。

1.2.2 紫外拉曼光谱及其特点

大概在傅里叶变换拉曼光谱诞生的同一时期,以紫外激光作为激发光源的拉曼光谱也应运而生了^[37]。由于能避开荧光干扰,美国科学家 Asher 和 Spiro 等人从上世纪八十年代起就尝试将紫外拉曼光谱用于氨基酸、核苷酸以及多肽结构的研究^[38-40],取得了许多丰硕的成果。对于催化领域,由于能提供催化剂、反应物、中间物种以及产物的振动结构信息,拉曼光谱被认为是非常有效的用于催化研究的光谱技术^[41]。但传统的可见拉曼光谱用于催化研究时面临着荧光干扰严重和灵敏度低的问题,为此,我们研究组将激发波长从可见区移到紫外区,发展了紫外拉曼光谱,成功地解决了催化研究中遇到的荧光干扰难题,并由于波长短散射强的缘故,灵敏度也得到了很大的提高^[33, 34]。

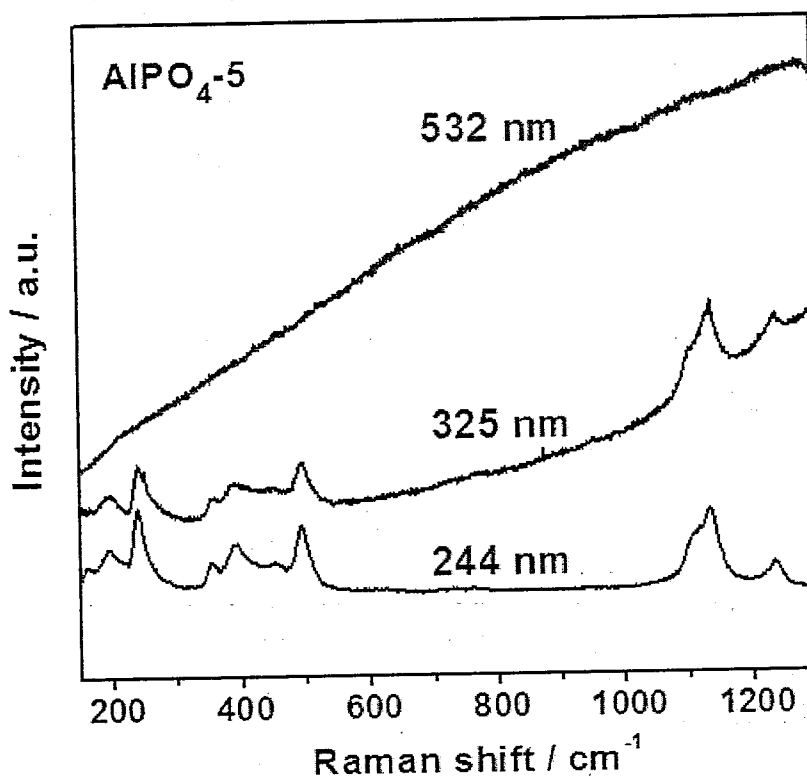


图 1.4 AlPO_4-5 分子筛在 532, 325 和 244 nm 激发下的拉曼光谱图^[34]

Figure 1.4 Raman spectra of AlPO_4-5 excited at 532, 325, and 244 nm^[34]

图 1.4 是 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛在 532, 325 和 244 nm 激发下的拉曼光谱图^[34]。从图中可以看出, 当激发线为 532 nm 时, 拉曼信号完全被强荧光所覆盖。当激发线移至 325 nm 时, 背景荧光信号得到较大程度减弱, 并出现 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的特征拉曼谱峰。当激发线进一步蓝移至 244 nm 时, 荧光背景已经完全消除, 得到了高信噪比的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的拉曼光谱。这个例子充分说明了紫外拉曼光谱没有荧光干扰和高灵敏度的优势。由于大多数化合物的电子态跃迁都位于紫外区, 紫外拉曼光谱的第三大优势是进行紫外共振拉曼光谱的研究^[33, 34]。由于共振增强效应, 紫外共振拉曼光谱的灵敏度可以提高几个数量级, 这对低含量物种的表征和检测有非常重要的意义。

1.3 共振拉曼散射的理论

按照激发线能量与样品电子态跃迁的关系, 通常可以将拉曼散射分为常规拉曼散射和共振拉曼散射^[43]。在常规拉曼散射中, 由于激发线的能量较低, 激发的都是虚电子态的跃迁 (图 1.5a); 而在共振拉曼散射中, 由于激发线的能量落在样品的电子态跃迁范围内, 激发的都是实电子态的跃迁。按照跃迁的属性, 通常又可将共振拉曼散射分为三种类型 (图 1.5b, c, d)。与常规拉曼散射相比, 由于发生的是实电子态的跃迁, 共振拉曼散射能够给出更多的电子振动结构信息。在共振拉曼散射中, 某些振动模式的散射通常会得到很大的增强, 这不仅可以用来检测低含量的物种^[44], 还可用来确定样品或物种的激发电子态结构^[45]。因此自 1953 年 Shorygin 发现共振拉曼增强效应以来^[46], 人们便对共振拉曼散射表现出了极大的兴趣。

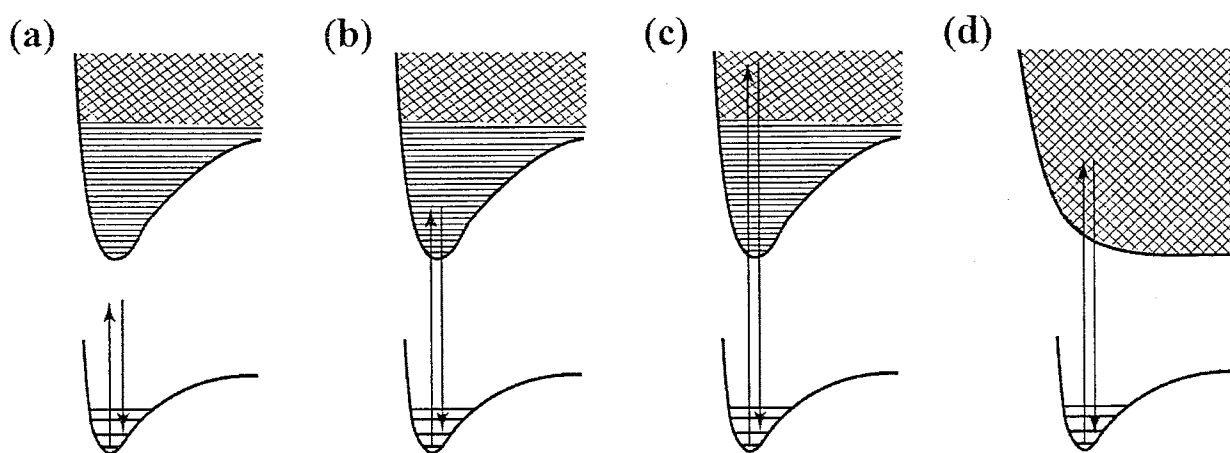


图 1.5 (a) 常规的拉曼散射; (b) 分立的共振拉曼散射; (c) 由束缚电子态解离极限以上连续能级引起的连续共振拉曼散射; (d) 纯排斥态连续能级引起的连续共振拉曼散射^[43]

Figure 1.5 (a) Normal Raman scattering; (b) Discrete resonance Raman scattering; (c) Continuum resonance Raman scattering arising from the continuum above the dissociation limit of a bound state; (d) Continuum resonance Raman scattering arising from the continuum of a purely repulsive state^[43]

处理共振拉曼散射主要有三种方法：一种是由 Albrecht 发展的 Sum-over-states Formulation 方法^[47]，在讨论共振拉曼的增强模式与强度上比较的有效；另一种是由 Lee 和 Heller 提出的 Time-dependent Formulation 方法^[48]，在处理大分子的共振拉曼散射上有较大的优势；第三种是由 Hirakawa 和 Tsuboi 提出的 Tsuboi 规则^[12, 49]，具有较广的使用范围。下面将对它们进行简要的介绍。

1.3.1 Sum-over-states Formulation 方法

对于拉曼散射，样品在入射激光的作用下产生诱导极化，其大小和方向可以通过含有九个分量的二阶极化率张量来描述。在 Sum-over-states 的框架下，拉曼散射被认为是一个双光子过程，涉及始态到中间态以及中间态到终态的“跃迁”。这一过程最早被 Kramers 和 Heisenberg 通过相应的方程表达出来^[50]。通常，极化率张量可表达为：

$$(\alpha_{\rho\sigma})_f = \frac{1}{\hbar} \sum_{r=i,f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{p}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle}{\omega_r - \omega_i} + \frac{\langle f | \hat{p}_\sigma | r \rangle \langle r | \hat{p}_\rho | i \rangle}{\omega_r + \omega_i} \right\} \quad (1.5)$$

在这一公式中，所有与基态电偶极跃迁允许的中间电子态的振动（或转动）态均对某一跃迁的拉曼极化率有贡献。与点群理论结合，经典的极化理论可以判断哪些振动模式是拉曼活性的，但却不能给出强度和选择共振增强方面的信息。

通过引入 Herzberg-Teller 张量到 Kramers-Heisenberg 方程，Albrecht 发展了更加定量的 Sum-over-states Formulation 方法^[47, 51]。他们将共振拉曼光谱作为一种电子振动光谱来讨论共振拉曼的增强机制。在这一框架下，极化率张量可以用下面的公式来表达，

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{e^g v^f, e^g v^i} = A + B + C + D \quad (1.6)$$

其中，

$$A = \frac{1}{\hbar} (p_\rho)_{e^g e^r}^0 (p_\sigma)_{e^r e^g}^0 \sum_{v_k^r} \frac{\langle v_k^{f(g)} | v_k^{r(r)} \rangle \langle v_k^{r(r)} | v_k^{i(g)} \rangle}{\omega_{e^r v_k^r: e^g v_k^i} - \omega_0 - i\Gamma_{e^r v_k^r}} \quad (1.7)$$

$$B = \frac{1}{\hbar^2} (p_\rho)_{e^g e^r}^0 \frac{h_{e^r e^r}^k}{\omega_{e^r} - \omega_{e^s}} (p_\sigma)_{e^r e^g}^0 \sum_{v_k^r} \frac{\langle v_k^{f(g)} | Q_k | v_k^{r(r)} \rangle \langle v_k^{r(r)} | v_k^{i(g)} \rangle}{\omega_{e^r v_k^r: e^g v_k^i} - \omega_0 - i\Gamma_{e^r v_k^r}} \\ + \frac{1}{\hbar^2} (p_\rho)_{e^g e^r}^0 \frac{h_{e^r e^s}^k}{(\omega_{e^r} - \omega_{e^s})} (p_\sigma)_{e^s e^g}^0 \sum_{v_k^r} \frac{\langle v_k^{f(g)} | v_k^{r(r)} \rangle \langle v_k^{r(r)} | Q_k | v_k^{i(g)} \rangle}{\omega_{e^r v_k^r: e^g v_k^i} - \omega_0 - i\Gamma_{e^r v_k^r}} \quad (1.8)$$

$$C = \frac{1}{\hbar^2} \frac{h_{e^g e^r}^k}{\omega_{e^g} - \omega_{e^r}} (p_\rho)_{e^r e^r}^0 (p_\sigma)_{e^r e^g}^0 \sum_{v_k^r} \frac{\langle v_k^{f(g)} | Q_k | v_k^{r(r)} \rangle \langle v_k^{r(r)} | v_k^{i(g)} \rangle}{\omega_{e^r v_k^r: e^g v_k^i} - \omega_0 - i\Gamma_{e^r v_k^r}} \\ + \frac{1}{\hbar^2} (p_\rho)_{e^g e^r}^0 (p_\sigma)_{e^r e^s}^0 \frac{h_{e^r e^s}^k}{\omega_{e^g} - \omega_{e^r}} \sum_{v_k^r} \frac{\langle v_k^{f(g)} | v_k^{r(r)} \rangle \langle v_k^{r(r)} | Q_k | v_k^{i(g)} \rangle}{\omega_{e^r v_k^r: e^g v_k^i} - \omega_0 - i\Gamma_{e^r v_k^r}} \quad (1.9)$$

$$D = \frac{1}{\hbar^3} (p_\rho)_{e^g e^r}^0 \frac{h_{e^r e^r}^k h_{e^r e^s}^k}{(\omega_{e^r} - \omega_{e^s})(\omega_{e^r} - \omega_{e^{s'}})} (p_\sigma)_{e^s e^g}^0 \sum_{v_k^r, v_{k'}} \frac{\langle v_k^{f(g)} | Q_k | v_k^{r(r)} \rangle \langle v_{k'}^{r(r)} | Q_{k'} | v_{k'}^{i(g)} \rangle}{\omega_{e^r v_k^r: e^g v_{k'}^i} - \omega_0 - i\Gamma_{e^r v_k^r}} \quad (1.10)$$

在这些公式中, $e' \neq e^g$, e^s , $e^s \neq e'$ 以及 $e' \neq e^g$ 。对于 A 项, 当 ω_0 接近某一电子振动吸收频率 $\omega_{e' e^g, e^s e^g}$ 时, 激发电子态 e' 将在态叠加中起主导贡献, 由于数值较小的缘故, 公式中涉及非共振电子态的项可以忽略。但对于 B , C , D 这三项, 由于涉及电子态之间的耦合, 与激发电子态 e' 或基电子态 e^g 有较强耦合的激发电子态 e^s , e' 和 e^s 等将对它们的数值有较大的影响, 故不能忽略。通常, 共振拉曼的增强机制主要有 A -项机制 (Franck-Condon 重叠) 和 B -项机制 (Herzberg-Teller 电子振动耦合)。

对于共振拉曼的 A -项机制, 首先需要满足两个条件^[43, 45]: 1. 跃迁偶极矩 $(p_\rho)_{e^g e'}^0$ 、 $(p_\sigma)_{e' e^g}^0$ 必须不为零; 2. 振动波函数重叠积分的乘积 (Franck-Condon 因子), $\langle \nu_k^{f(g)} | \nu_k^{r(r)} \rangle \langle \nu_k^{r(r)} | \nu_k^{i(g)} \rangle$, 至少对于某些振动模式不为零。第一个条件说明共振的电子态跃迁必须是电偶极允许的。这就要求激发的是强的电子吸收带, 例如电荷转移或者 π - π^* 跃迁导致的吸收。与配体场或自旋禁阻跃迁对应的弱吸收带的激发将不会产生显著的 A 项增强。对于第二个条件, 情况就稍微复杂些。

如果每个振动模式的振动波函数都是正交的, 那么它在电子态 e' 或 e^g 的振动形态将是相同的, 除非 $\nu_k^{f(g)} = \nu_k^{r(r)}$ 和 $\nu_k^{r(r)} = \nu_k^{i(g)}$, 否则 $\langle \nu_k^{f(g)} | \nu_k^{r(r)} \rangle \langle \nu_k^{r(r)} | \nu_k^{i(g)} \rangle$ 将为零, 因此, A 项对于拉曼散射没有任何贡献。如果 A 项中涉及到非正交的振动波函数, 那么其数值可以不为零。对于分子的任一振动模式 ν_k , 非正交性可以由两种方式引起: 1. 振动模式在电子态 e' , e^g 中的振动频率不同, $\omega_k' \neq \omega_k^g$, 这一数值的不同反映出两个电子态势能面形状的不同; 2. 沿着简正坐标 Q_k 电子态 e' , e^g 的势能最小值之间存在一定的位移 ΔQ_k 。除非分子的对称性在激发态下发生改变, 否则对称性考虑要求这样的位移只能发生在全对称模式上。假如分子激发态的对称性与基态的一致, 那么几何构型的改变将集中在不改变分子对称性的键长和键角变化的组合上, 也就是集中在那些沿着全对称的对称坐标上, 当然, 这些坐标只涉及沿着全对称简正坐标的位移。然而, 如果分子的对称性在电子态跃迁中发生变化, 这一限制将不再适用。“全对称的”不仅适用于基电子态点群, 也适用于基电子态和激发电子态点群共同构成的子群。

非正交性的两个来源可以单独作用也可以共同作用。图 1.6 给出的是(a)到(d)四种情况的基电子态 e^g 和激发电子态 e' 的势能曲线图。在(a)情况中, 波函数是正交的, 对于任一振动模式 A 项都为零。在(b)情况中, $\Delta Q_k=0$, 全对称和非全对称模式都可以使振动重叠积分不为零。而由于(c)和(d)的情况中, $\Delta Q_k \neq 0$, 只有全对称的振动模式才可以使振动重叠积分不为零。在实际情况下, 振动频率的重大变化经常伴随着势能曲线最小值之间位移差值的出现而出现, 所以(d)是最常见的情况。取决于 ΔQ_k 的大小, Franck-Condon 因子, $\langle \nu_k^{f(g)} | \nu_k^{r(r)} \rangle \langle \nu_k^{r(r)} | \nu_k^{i(g)} \rangle$, 在量子数 f 较大时还可能有可观的数值, 因此, A -项机制导致的倍频峰的强度可与基频相比。

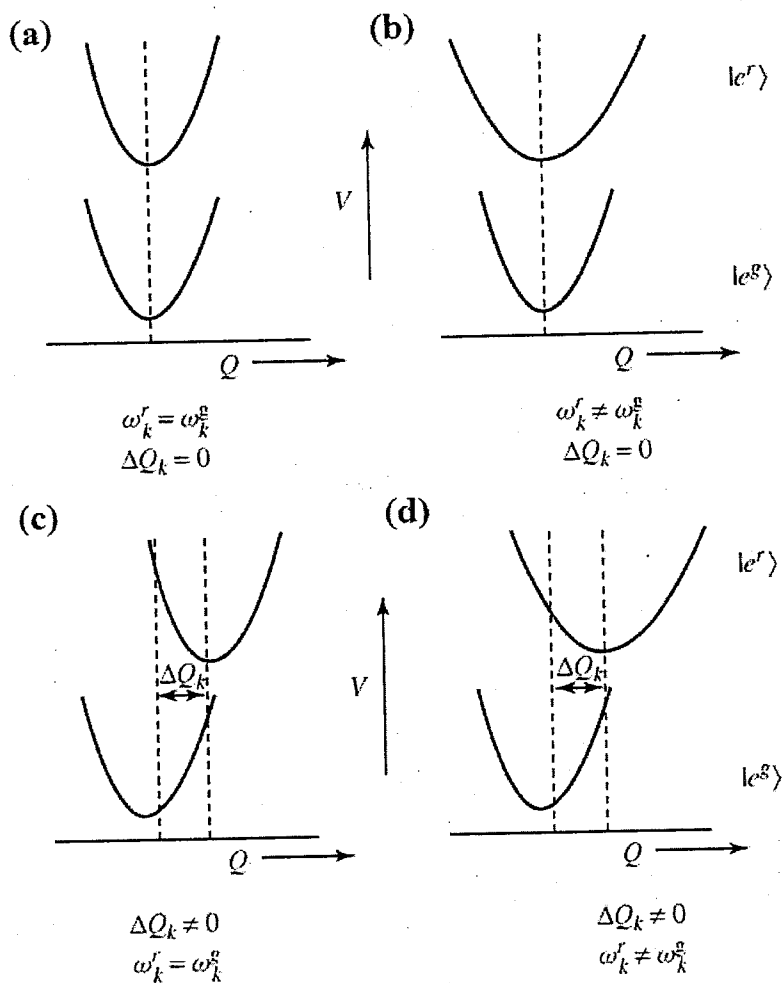


图 1.6 基态电子态 $|e^g\rangle$ 与激发态电子态 $|e^r\rangle$ 的第 k 个振动模式的势能面示意图^[43]

Figure 1.6 Diagrams of potential energy V associated with the k th vibrational mode (Q_k) for the ground electronic state ($|e^g\rangle$) and the excited electronic state ($|e^r\rangle$)^[43]

对于共振拉曼的 B -项机制, 其对跃迁极化率的贡献来自于共振态与其它激发态的电子振动耦合。它的强度取决于电子振动耦合积分 $h_{e^s e^r}^k$ 、振动跃迁积分和重叠积分的乘积, 如 $\langle \nu_k^{f(g)} | Q_k | \nu_k^{r(r)} \rangle \langle \nu_k^{r(r)} | \nu_k^{i(g)} \rangle$, 跃迁偶极矩 $(p_\rho)_{e^g e^s}^0$ 和 $(p_\sigma)_{e^r e^s}^0$, 以及耦合态之间的能量差 $\omega_{e^r} - \omega_{e^s}$ 。为了使 B 项不为零, e^g 到 e^r 的共振跃迁和 e^g 到 e^s 的跃迁必须是电偶极允许的。由于方程中含有 $h_{e^s e^r}^k (\omega_{e^r} - \omega_{e^s})^{-1}$, B 项通常比 A 项要小许多。然而, 当共振跃迁为零或者 ΔQ_k 非常小时, A 项变为零, 只有对角重叠积分不为零 ($\nu_k^{f(g)} = \nu_k^{r(r)}$, $\nu_k^{r(r)} = \nu_k^{i(g)}$)。在谐振子近似的条件下, 只有 $\nu_k^{f(g)} = \nu_k^{r(r)} \pm 1$ 和 $\nu_k^{r(r)} = \nu_k^{i(g)} \pm 1$ 时, $\langle \nu_k^{f(g)} | Q_k | \nu_k^{r(r)} \rangle$ 和 $\langle \nu_k^{r(r)} | Q_k | \nu_k^{i(g)} \rangle$ 才不为零。因此, 可以将 B 项存在的条件限制为 $\nu_k^{f(g)} = \nu_k^{i(g)} \pm 1$ 。在低温极限下, $\nu_k^{i(g)} = 0_k^{i(g)}$, $\nu_k^{f(g)} = 1_k^{f(g)}$, 只有 $\langle 1_k^{f(g)} | Q_k | 0_k^{r(r)} \rangle \langle 0_k^{r(r)} | 0_k^{i(g)} \rangle$ 和 $\langle 1_k^{f(g)} | 1_k^{r(r)} \rangle \langle 1_k^{r(r)} | Q_k | 0_k^{i(g)} \rangle$ 两部分对极化率有贡献。

从上面的讨论可以看出, B -项机制只发生在基频上, 对称性的选择定则主要与电子态 e^g 和 e^s 有关。如果直积 $\Gamma_{e^g} \otimes \Gamma_{e^s}$ 中包含有 Q_k 的不可约表示, 电子振动耦合积分 $h_{e^s e^r}^k$ 即不

为零。 B 项对于全对称和非全对称振动模式的极化率都有贡献，但对全对称振动模式的贡献极其小。

与 B 项不同， C 项的电子耦合主要发生在基电子态和其它激发电子态之间。由于基态和激发态巨大的能量差， C 项的数值非常小，基本可以忽略，到目前为止还未见到关于 C -项散射的实验证据。与 B 项比起来， D 项的数值也非常小。它对全对称和非全对称振动模式的二倍频和合频的出现有贡献，在一些金属卟啉的共振拉曼光谱图中观察到弱的二倍频和合频谱峰就被归因于 D -项散射^[45]。

1.3.2 Time-dependent Formulation 方法

前面讨论的共振拉曼散射公式都是基于微扰理论导出的，这些公式描述了静态散射过程，并不包含与时间相关的信息。对于小分子共振拉曼激发包络图的计算，这些公式尚能应付，但由于公式中涉及许多态的加和，在处理大分子时，这些公式就显得无能为力了。为此，二十世纪七、八十年代发展出了一种新方法，Time-dependent Formulation 方法^[48]。通过数学运算将与时间无关的公式表达为对时间积分的形式，Time-dependent Formulation 方法从另一个角度描述共振拉曼散射，并给出了一些新的认识。

通过相应的数学转换，可将公式 (1.6) 表达为

$$(\alpha_{\rho\sigma}^A)_{e^s_{\rho}f:e^s_{\sigma}i} = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty \langle f|i(t) \rangle \exp\{-\Gamma t/\hbar\} \exp\{i(E_i + E_0)t/\hbar\} dt \quad (1.11)$$

$$\text{其中,} \quad |i(t)\rangle = \exp\{-i\hat{H}t/\hbar\}|i\rangle \quad (1.12)$$

$\langle f|i(t) \rangle$ 是时间依赖的振动重叠积分， $\exp\{-\Gamma t/\hbar\}$ 是随时间衰减的阻尼函数。这二者的乘积 $\langle f|i(t) \rangle \exp\{-\Gamma t/\hbar\}$ 也被描述为拉曼重叠，反映出拉曼散射的强度信息。下面结合图例，我们来看看 Time-dependent Formulation 方法对共振拉曼散射的描述。

对于谐性的处于基电子态振动本征态 $|i\rangle$ 的分子，在零时刻与频率为 ω_0 、光子能量为 $\hbar\omega_0$ 的入射光作用后，通过跃迁电偶极矩 $(p_\sigma)_{e^s_{\rho}e^s_{\sigma}}^0$ 垂直跃迁到激发电子态的势能面上。这时，振动态 $|i\rangle$ 开始受哈密顿量 $\hat{H}$ 的影响，并随时间而演化。如果激发态与基态的势能面有很大的位移差值，那么波包 $|i(t)\rangle$ 将从它的初始位置快速移动和到达激发态势能面的右侧，波包所在的位置如图中的虚线所示。然后波包被“反弹”并回到更短核间距的位置，在两个经典转折点之间的振荡过程就这样继续着，但由于阻尼的存在，振动强度逐渐地减弱。在随时间传播的过程中，波包 $|i(t)\rangle$ 有与基电子态的波函数 $|f\rangle$ 较大重叠的区域。在图 1.7a 中，最大的重叠发生在非常短的时间，大概在波包开始传播后的几个皮秒的时间尺度上，对应于图中的 $0 \rightarrow 1$ 过程，其中点 0 代表基电子态下原子核间的平衡间距，而点 1 对应于与终态 $|f\rangle = |1\rangle$ 有最大重叠的核间距。因此，如图 1.7b 中的拉曼重叠与时间的关系图所示，拉曼重叠 $\langle f|i(t) \rangle \exp\{-\Gamma t/\hbar\}$ 在这个时刻有极大值。之后，由于 $|i(t)\rangle$ 从点 1 移到点 2，拉曼重叠达到最小值。然后“反弹”，再增加，到达点 3，第二个、但稍小的极大值。到达点 4 时，对应于一个完整的振动循环，由于这个时候波包 $|i(t)\rangle$ 与 $|f\rangle = |1\rangle$ 是正交的，拉曼重叠

为零。波包接着在激发态势能面的左侧反弹，重复前面的过程，直至 $|i(t)\rangle$ 完全被阻尼耗散掉。图 1.7b 给出了这一过程的三个完整的振动周期。

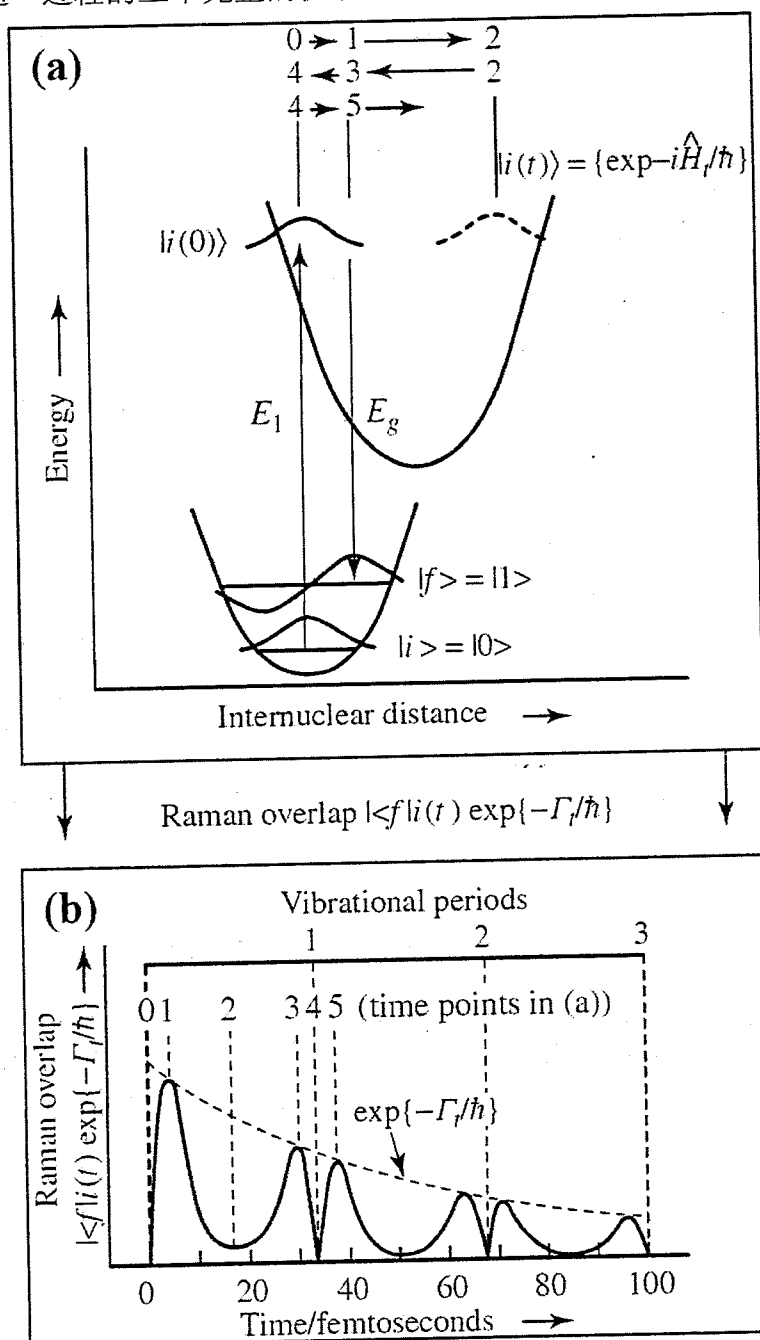


图 1.7 拉曼散射的含时波包解释。(a) 光激发与波包传播过程；(b) 拉曼重叠 $|\langle f|i(t)\rangle| \exp\{-\Gamma_t/\hbar\}$ 随时间变化的情况^[43]

Figure 1.7 The time-dependent interpretation of Raman scattering. (a) Interaction of the incident photon with the electronic transition moment sends the initial vibrational state $|i\rangle$ to the excited electronic surface where it is propagated by the excited state vibrational hamiltonian; (b) The Raman overlap $|\langle f|i(t)\rangle| \exp\{-\Gamma_t/\hbar\}$ as a function of time^[43]

除了在处理大分子的共振拉曼散射上有较大的优势外，Time-dependent Formulation 方法在处理连续共振拉曼散射上也有它的独到之处。对于 Br_2 、 I_2 等光照下容易解离的分子，根据波包传播的图像，可以很好地解释它们共振拉曼谱图中出现的高阶拉曼散射现象^[43]。

1.3.3 Tsuboi 规则

关于共振拉曼散射的理论，除了以上的两种方法外，基于对许多分子拉曼光谱的实验研究，Hirakawa 和 Tsuboi 提出了 Tsuboi 规则^[12, 49]：如果某一拉曼谱峰在激发频率接近某一电子吸收带时变得更强，那么从基态跃迁到激发态时分子的平衡构型将沿着增强拉曼谱峰对应的简正模式扭曲。Tsuboi 规则对于全对称、不对称和简并的振动模式都是有效的。他们用 NH_3 分子对这一规则进行了验证^[12]。 NH_3 分子在基态 (X) 是锥形的，在最低电子激发态 (A, 高于基态 217 nm) 是平面结构的。在 X 到 A 的跃迁中，分子应该经历伞形运动。在实验中，当激发波长从 514.5 nm 移到 351 nm 时，与位于 3334 cm^{-1} 左右的对称伸缩拉曼谱峰相比，与分子伞形振动相关的位于 933 cm^{-1} 左右的拉曼谱峰的强度有大约 10 倍的提高。

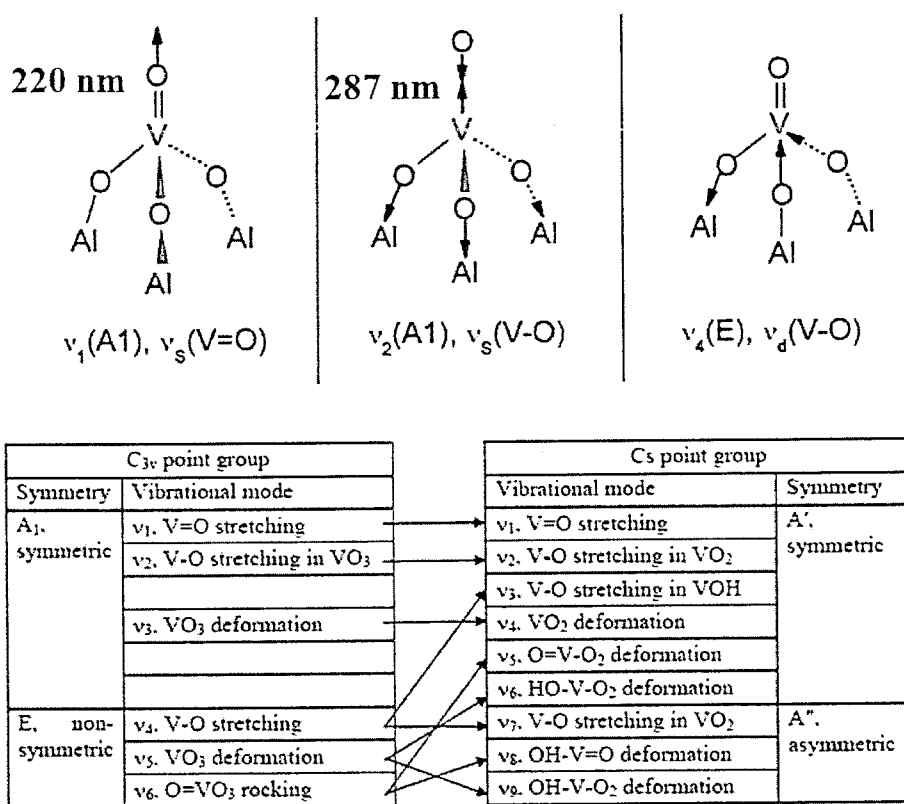


图 1.8 点群为 C_{3v} 或 C_s 的 $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_x(\text{OAl})_y$ ($x=0$ 和 1 , $y=3-x$) 单体结构中 VO_4 相关的基频振动以及它们间的关联，振动模式增强所对应的激发波长^[28]

Figure 1.8 VO_4 -associated fundamentals in monomeric $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_x(\text{OAl})_y$ ($x=0$ and 1 , $y=3-x$) structures belonging to the point groups of C_{3v} or C_s and their correlation, the excitation wavelengths corresponding to the enhancement of vibration modes^[28]

脱水的钒氧化物单体, $\text{O}=\text{V}(\text{OAl})_3$ 被认为是具有与 NH_3 分子类似的伪 C_{3v} (或 C_s) 的点群对称性。与 NH_3 分子不同的是, 两个或三个 $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$ 结构的存在有可能会限制电子态激发时的伞形运动。从 $\text{O}=\text{V}(\text{OAl})_3$ 的简正模式和 DFT 分子轨道计算可以确定激发态下的三种结构变化: (1) 全对称的 $\text{V}=\text{O}$ 伸缩; (2) 简并或对称和不对称 $\text{V}-\text{O}$ 伸缩; (3) VO_3 变形和摇摆。实验中观察到 220 nm 激发时与 $\text{V}=\text{O}$ 全对称伸缩振动相关的位于 1015 cm^{-1} 左右的拉曼谱峰增强的最为显著, 根据 Tsuboi 规则, 可以推断在这一激发态 $\text{V}=\text{O}$ 键将被显著地拉长 (图 1.8)。而在 287 nm 激发时, 与非全对称简并 $\text{V}-\text{O}$ 伸缩振动相关的拉曼谱峰得到最大的增强, 由 Tsuboi 规则, 可以确定在 287 nm 激发下 $\text{O}=\text{V}(\text{OAl})_3$ 的结构发生了相应的扭曲^[28]。由此可见, Tsuboi 规则是个非常好用的经验规则, 但本质上它还是在前面两个理论方法的框架内, 只是与实际分析和应用更加的紧密了。

1.4 紫外(共振)拉曼光谱的应用

由于紫外拉曼光谱和共振拉曼光谱的独特优势, 紫外 (共振) 拉曼光谱在许多研究领域都有广泛的应用。下面将对其在催化、半导体和生物研究领域中的应用做简要的介绍。

1.4.1 在催化研究领域中的应用

作为一类非常重要的催化材料, 过渡金属杂原子分子筛 (如 TS-1、Fe-ZSM-5 等) 已被成功用于许多化工过程^[52, 53]。普遍认为, 过渡金属杂原子分子筛的活性中心来自于骨架中四配位的过渡金属物种。然而由于过渡金属的含量一般低于 2%, 长期以来难以得到过渡金属原子进入分子筛骨架的确切实验证据^[53]。由于骨架氧离子和骨架过渡金属离子之间的电荷转移跃迁吸收位于紫外区^[33] (图 1.9a), 通过共振增强效应, 紫外共振拉曼光谱可以获得与骨架过渡金属物种相关的信息。1997 年, 我们研究组研制出国内第一台具有自主知识产权的紫外拉曼光谱仪, 并率先将紫外共振拉曼光谱技术用于过渡金属杂原子分子筛的表征, 解决了长期存在争议的骨架过渡金属物种鉴定的问题^[54], 在国际上产生了重大的影响。

图 1.9b 是 silicalite-1 和 TS-1 不同激发线下的拉曼光谱图。利用 244 nm 的激光激发 TS-1 位于 220 nm 的电荷转移跃迁吸收峰, 在 TS-1 的紫外共振拉曼谱图中观察到 490, 530 和 1125 cm^{-1} 三个新峰, 而在其 325 nm 和 488 nm 激发的拉曼谱图中没有观察到这些谱峰^[54, 55]。理论计算研究表明, 这三个共振增强的拉曼谱峰都可归因于 TS-1 中记为 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 的 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 结构^[56]。490 和 530 cm^{-1} 的谱峰分别归属于骨架 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 物种的弯曲和对称伸缩振动。而 1125 cm^{-1} 的谱峰归属于 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称伸缩振动。毫无疑问这些谱峰在紫外共振拉曼谱图中的出现直接证实了骨架钛物种的存在。类似的紫外拉曼共振增强的现象在 Fe-ZSM-5 分子筛上也观察到 (图 1.9c), 这清楚地表明铁原子进入到分子筛的骨架中。

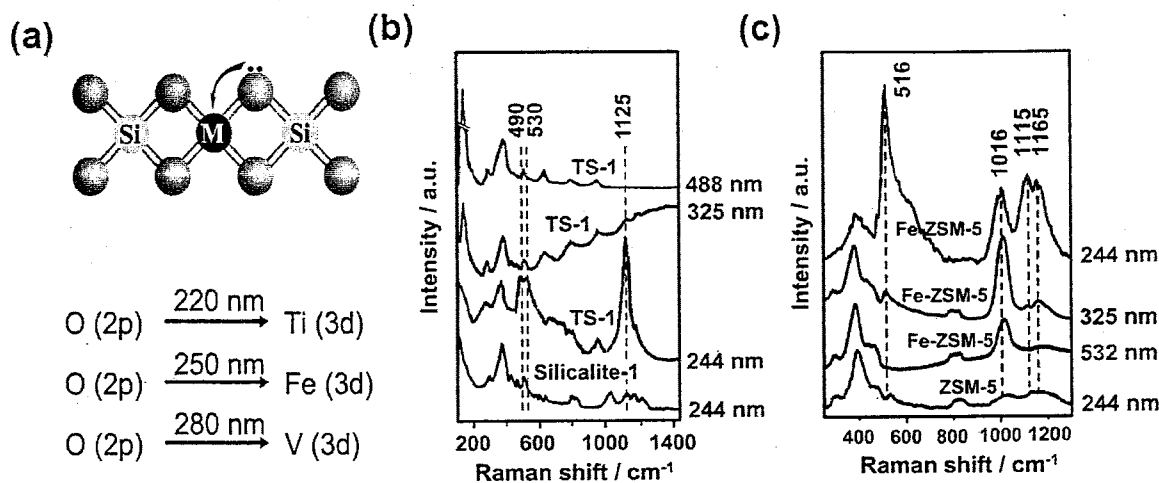


图 1.9 (a) 分子筛骨架氧离子和过渡金属离子之间的电荷转移跃迁^[33]; (b) TS-1 和 silicalite-1 在 244 nm, 325 nm 和 488 nm 激发下的拉曼光谱图^[54, 55]; (c) Fe-ZSM-5 和 ZSM-5 在 244 nm, 325 nm 和 532 nm 激发下的拉曼光谱图^[57]

Figure 1.9 (a) Charge transfer transition between oxygen and transition metal ions in the framework of molecular sieves^[33]; (b) Raman spectra of TS-1 and silicalite-1 excited at 244 nm, 325 nm and 488 nm^[54, 55]; (c) Raman spectra of Fe-ZSM-5 and ZSM-5 excited at 244 nm, 325 nm and 532 nm^[57]

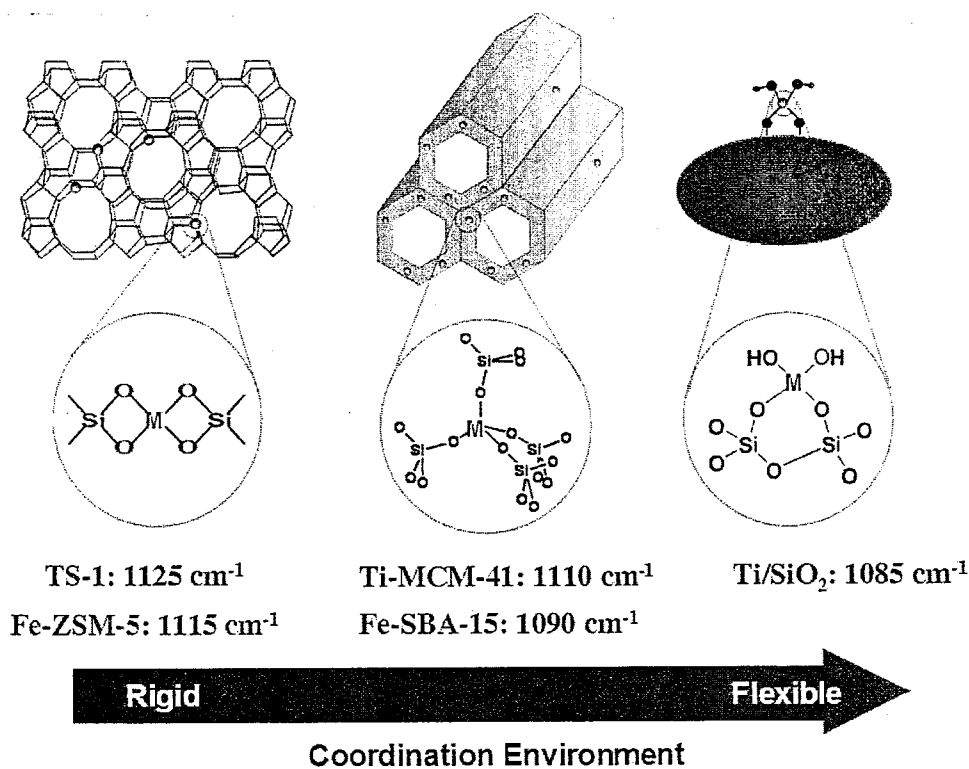


图 1.10 含钛和铁的微孔和介孔分子筛紫外拉曼光谱的特征拉曼频率和金属离子配位环境的示意图^[61]

Figure 1.10 Characteristic Raman frequencies in UV Raman spectra of titanium and iron-containing microporous and mesoporous materials and the schematic description of the coordination environments of metal ions^[61]

除了微孔分子筛材料外, 我们研究组也利用 244 nm 激发的紫外共振拉曼光谱研究了含钛和铁的介孔分子筛材料^[58, 59]。Ti-MCM-41 的共振增强拉曼谱峰位于 1110 cm^{-1} , 比 TS-1 的要低 15 cm^{-1} (图 1.10)。类似地, Fe-SBA-15 的共振拉曼增强谱峰位于 1090 cm^{-1} , 也比 Fe-ZSM-5 的 1115 cm^{-1} 要低 (图 1.10)。波数的不同反映出这两种材料中过渡金属离子的配位环境不同。对于微孔分子筛材料, 金属离子固定在刚性的骨架位点上, 而介孔分子筛材料中的金属离子的配位环境则比较的柔性。当配位环境变得更加柔性时, Ti/SiO₂ 的共振拉曼谱峰移到 1085 cm^{-1} , 比 Ti-MCM-41 的还要低 25 cm^{-1} ^[60] (图 1.10)。由此可见, 共振增强拉曼谱峰的波数可以被用来评估微孔和介孔分子筛材料中的金属离子的配位环境^[42, 61], 进而可以讨论结构与性能的关系。

最近, 我们研究组对钛硅分子筛 TS-1 进行了较深入的研究。除了四配位的骨架钛物种被鉴定出外, 我们组利用 266 nm 激发的紫外共振拉曼光谱还鉴定出六配位的非骨架钛物种^[62]。并利用原位紫外拉曼光谱对这两种钛物种在丙烯环氧化中的作用进行了考察, 加深了对 TS-1 催化材料活性中心的认识。

除了研究钛和铁的杂原子分子筛材料外, 紫外共振拉曼光谱也被我们组、Peter C. Stair 和 Israel E. Wachs 研究组等用来表征担载型的过渡金属氧化物催化剂^[63-70], 如 $\text{MoO}_x@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{VO}_x@ \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_x@ \text{MO}_x$ 等。紫外共振拉曼光谱的研究结果表明, 担载量较低时, 过渡金属主要以孤立物种的形式存在; 担载量较高时, 过渡金属则主要以聚集物种的形式存在。这为深入研究催化材料结构与活性的关系奠定了很好的基础。

理解分子筛催化材料的形成机理对新型分子筛的理性设计和合成具有十分重要的意义。尽管人们提出了许多的形成机理^[71-73], 但由于水热晶化过程的极其复杂性, 研究分子筛详细的形成机理非常的困难^[73]。许多的研究都是将水热反应骤停利用非原位技术开展的, 这可能会造成巨大的和不可确定的结构变化。在工作条件下原位表征是监视分子筛合成过程的理想方法^[74]。由于可以提供合成过程中每个阶段的物种结构信息以及水分子拉曼散射弱的缘故, 原位可见拉曼光谱已经被 Weckhuysen 等人成功用于钴掺杂磷铝分子筛合成机理的研究^[75]。然而, 在分子筛的合成过程中, 由模板剂导致的强荧光干扰常常使可见拉曼光谱无法工作。将紫外拉曼光谱与原位技术结合, 我们研究组发展出了原位紫外拉曼光谱技术, 成功地解决了分子筛合成机理研究中的荧光干扰和灵敏度低的问题^[76, 77]。利用原位紫外拉曼光谱技术, 我们研究组对一些典型分子筛的合成机理进行了研究^[78-80]。

借助自行设计的不同深度的原位拉曼池 (图 1.11a), 我们研究组对 X 分子筛的合成机理进行了研究, 对水热条件下的固相和液相都进行了考察, 以加深对环结构单元的化学连接、液相和固相物种之间相关性的认识^[78]。原位紫外拉曼光谱研究表明, 初始液相的拉曼谱图中有 774 和 920 cm^{-1} 两个谱峰, 归属为单态硅物种。而初始凝胶则主要由特征拉曼频率分别为 500 和 575 cm^{-1} 的四元环和少量的 Si-O-Al 支链结构单元组成 (图 1.11b)。这些谱峰的强度随时间的变化情况各不相同 (图 1.11c)。在水热过程的初期, 由于无定型前驱体解聚为单态硅物种, 774 cm^{-1} 谱峰的强度不断增强; 而在后期, 由于大量的单态硅物

种参与 X 分子筛骨架的构建, 这一谱峰的强度又不断下降。而随着水热过程的进行, 500 cm^{-1} 的谱峰变得更加突出并逐渐移到 514 cm^{-1} 。与 500 cm^{-1} 的谱峰不同, 575 cm^{-1} 的谱峰强度随晶化时间的增加而减弱, 更有趣的是, 当与 X 分子筛四元环和双六元环相关的 514 , 380 和 298 cm^{-1} 谱峰出现时, 这一谱峰便消失了。这些结果表明四元环和少量的支链结构单元是成核初期的主要物种, 支链结构单元是 X 分子筛形成的重要中间体。基于原位紫外拉曼光谱研究的结果, 我们研究组提出了 X 分子筛可能的形成机理 (图 1.11d)。

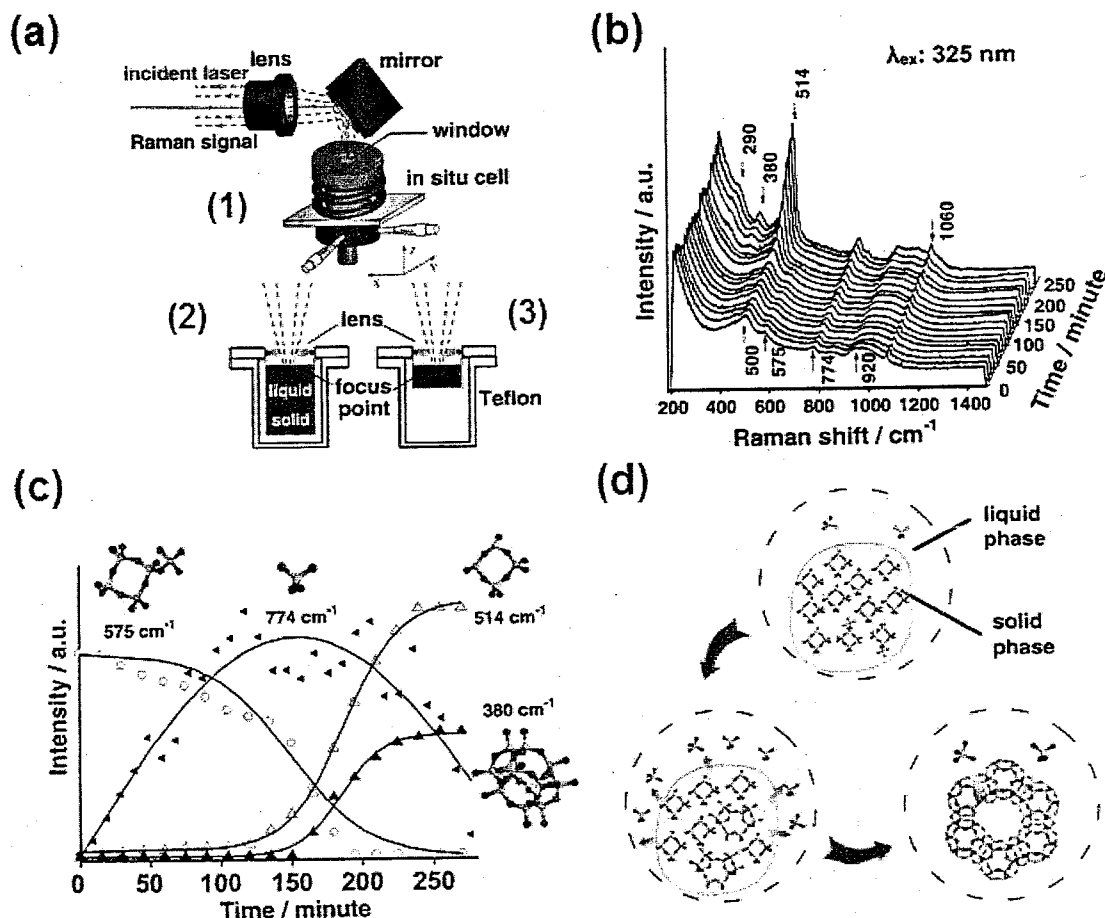


图 1.11 (a) 用于水热反应原位紫外拉曼光谱研究的实验装置示意图(1), 用于液相(2)和固相(3)研究的原位紫外拉曼池; (b) 373 K 下 X 分子筛合成中固相的原位紫外拉曼光谱图(激发线: 325 nm); (c) 380, 514, 575 和 774 cm^{-1} 谱峰的强度随时间的变化曲线; (d) X 分子筛可能的形成机理^[61]

Figure 1.11 (a) A schematic diagram of the experimental apparatus used for in situ UV Raman spectroscopic studies of hydrothermal reactions (1); In situ UV Raman cell for liquid (2) and solid (3) phase study; (b) In situ UV Raman spectra of solid phase of zeolite X synthesis at 373 K (λ_{ex} : 325 nm); (c) Plots of intensities of the bands at 380, 514, 575, and 774 cm^{-1} as a function of time; (d) A proposed scheme for the formation mechanism of zeolite X^[61]

此外, 我们组利用原位紫外拉曼光谱对 Fe-ZSM-5 和 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的合成机理进行了研究, 对铁物种从液相到进入分子筛骨架的过程和有机胺模板剂在磷铝分子筛合成中的作用有了更深的认识^[79, 80]。

由于催化材料的催化性能与其表面结构紧密相关，人们对催化材料的表面结构给予了非常多的关注^[81, 82]。然而，由于大多数技术都是体相灵敏的，表征催化剂表面结构并不容易。在研究 ZrO_2 材料的相变时，我们组发现，对于在紫外区有强吸收的体系，由于紫外激光穿透的深度非常有限，紫外拉曼光谱通常只能给出表面区域的结构信息^[83, 84]。这也就是说，紫外拉曼光谱是一项表面区域灵敏的技术。

基于这一认识，我们组利用紫外拉曼光谱对典型光催化材料 TiO_2 的相变进行了研究^[85, 86]。对于尺寸为 15-40 nm 的聚集 TiO_2 粒子，其从锐钛矿到金红石的相变先从体相进行，然后逐渐发展到聚集粒子的表面。研究也发现，粒子尺寸对相变温度和成核行为有重要的影响。相变温度随着起始粒子尺寸的增加而增加。当粒子尺寸小于 60 nm 时，金红石的成核发生在接触锐钛矿颗粒的界面处；当粒子尺寸大于 60 nm 时，自由表面、界面和体相都有可能作为金红石的成核位点而进行相变。

我们组对相变研究中的 TiO_2 材料也进行了光催化制氢的研究^[87]。发现不管比表面积归一化与否，相变末期的样品总是表现出最高的光催化产氢性能，即表面同时有锐钛矿和金红石时光催化活性最高。金红石上负载锐钛矿的实验很好地说明了这一点，当负载量较低时，光催化活性随负载量增加而提高，当负载量继续增加时，光催化活性反而有所降低了。根据这些结果，我们组提出了表面异相结促进光催化反应的概念^[87]。这一概念在 Ga_2O_3 材料光催化全分解水上也得到了证实。

我们组利用 325 和 266 nm 激发的紫外拉曼光谱对 Ga_2O_3 材料 α 相到 β 相的转变进行了研究（图 1.12a, 1.12b）。与 TiO_2 材料不同， Ga_2O_3 材料的 α 到 β 的相变从单个粒子的表面开始，然后逐渐发展到单个粒子的体相^[88]。光催化全分解水研究表明，863 K 下焙烧的表面同时有 α 和 β 相的 Ga_2O_3 样品表现出最高的光催化全分解水活性（图 1.12c），是纯相 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 3 倍或纯相 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 7 倍^[89]。而 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 机械混合样品的活性只是两个样品活性的简单加和。由此可见，光催化全分解水活性的提高的确归因于表面 $\alpha\text{-}\beta$ 异相结。值得注意的是，虽然 903 K 下焙烧的 Ga_2O_3 样品中也存在 $\alpha\text{-}\beta$ 异相结，但其活性与纯相 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的几乎一致。这主要是由于这一温度下焙烧的 Ga_2O_3 样品只有 β 相暴露在表面， $\alpha\text{-}\beta$ 异相结不起作用导致的。

这些结果充分说明异相结的存在和两相同时暴露表面是光催化活性提高的关键所在。基于光催化材料相变的紫外拉曼光谱研究工作，我们组提出的表面异相结促进光催化反应的概念为高效光催化材料的设计提供了一种新的思路。

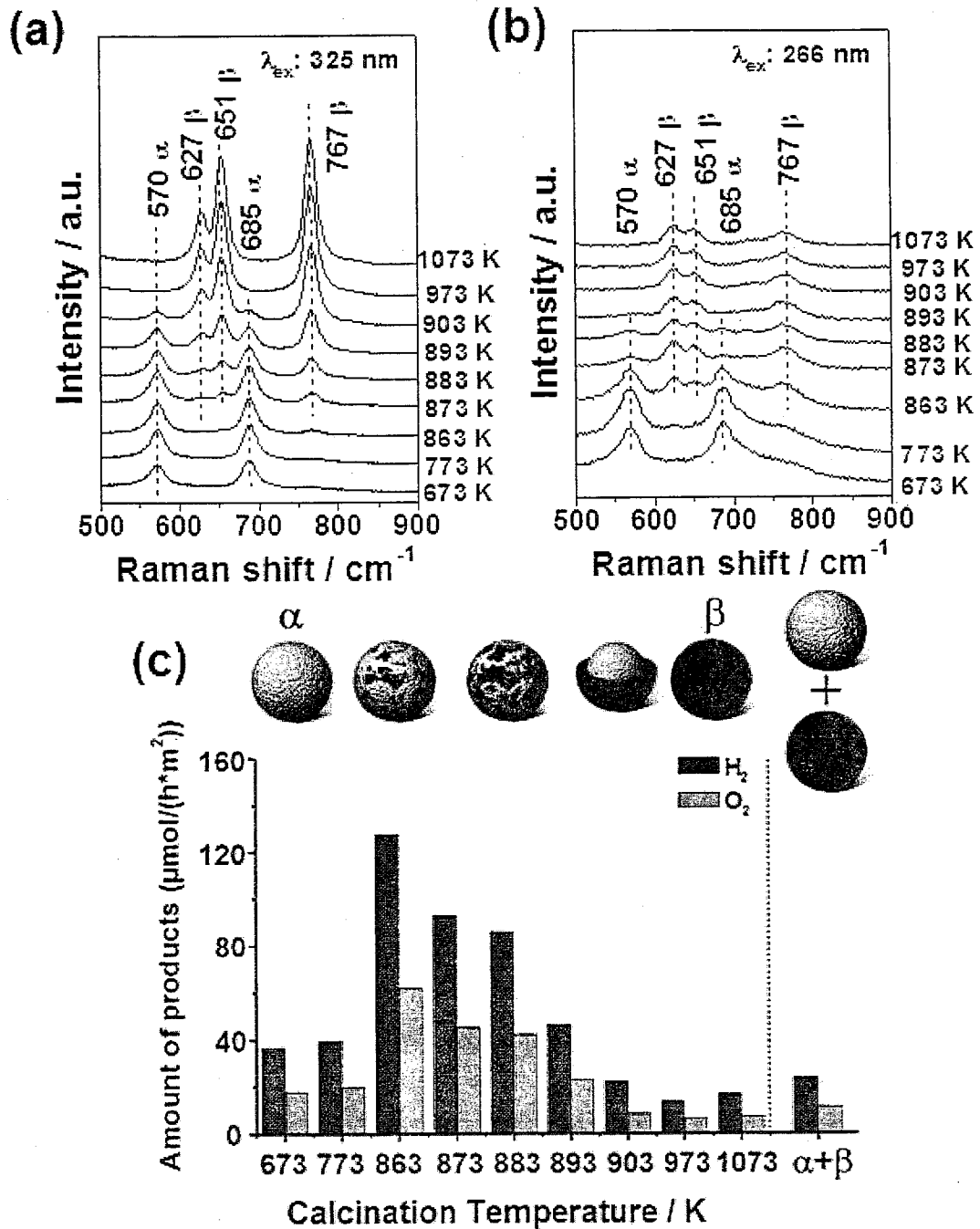


图 1.12 (a) 不同温度下焙烧的 Ga_2O_3 样品 325 nm 激发的紫外拉曼光谱图; (b) 不同温度下焙烧的 Ga_2O_3 样品 266 nm 激发的紫外拉曼光谱图; (c) 不同温度下焙烧的 Ga_2O_3 样品光催化全分解水的活性, 也包括 α - Ga_2O_3 与 β - Ga_2O_3 比例为 1:1 的机械混合样品的活性^[61]

Figure 1.12 (a) UV Raman spectra of Ga_2O_3 calcined at different temperatures excited at 325 nm; (b) UV Raman spectra of Ga_2O_3 calcined at different temperatures excited at 266 nm; (c) Photocatalytic overall water splitting activities on Ga_2O_3 samples calcined at different temperatures, also on the mechanically mixed sample with a 1:1 ratio of α - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\beta$ - Ga_2O_3 ^[61]

1.4.2 在半导体研究领域中的应用

对于固体材料,其晶体原子在格点附近的集体热运动常用格波和声子的语言来描述,每种固体材料都有其独特的声子谱^[90]。由于能给出半导体声子谱方面的信息,拉曼光谱在半导体研究中有广泛的应用^[22]。这其中,紫外拉曼光谱更是由于其独特的优势,在某些研究上发挥着十分重要的作用。例如,对于在紫外区有强吸收的宽禁带半导体材料,由于探测深度浅的缘故,紫外拉曼光谱被广泛用于宽带隙金属氧化物的表面相结构(前面已介绍)^[85, 88]和宽带隙铁电材料薄膜的研究^[91-93]。

拉曼光谱研究生长在 SrTiO_3 基底上的 $(\text{BaTiO}_3)_5(\text{SrTiO}_3)_4 \times 25$ 超晶格表明,在 514.5 nm 激发的可见拉曼光谱图中得不到任何与超晶格结构有关的信息(图 1.13a),当激发线移到 351.1 nm 时,在紫外拉曼光谱图中才能明显地观察到超晶格声子的拉曼谱峰(图 1.13b)。这充分说明紫外拉曼光谱是表征薄膜材料的强有力技术。采用更短的 325 nm 作为激发波长可以进一步降低穿透深度,在这个波长激发下,薄至 1.6 nm 的 BaTiO_3 薄膜的拉曼光谱都可以被探测到^[93]。

基于紫外拉曼光谱的这一优势, Tenne 等人开展了纳米尺度铁电性的研究。他们发现 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格中单晶胞厚度的 BaTiO_3 层不仅具有铁电性,还能极化与它们相邻的顺电 SrTiO_3 层。通过改变 BaTiO_3 与 SrTiO_3 层的厚度, T_c 的数值可以有 500 K (图 1.13b) 甚至以上的改变,充分揭示出电学和力学边界条件对于纳米尺度铁电性的本质作用^[91-93]。

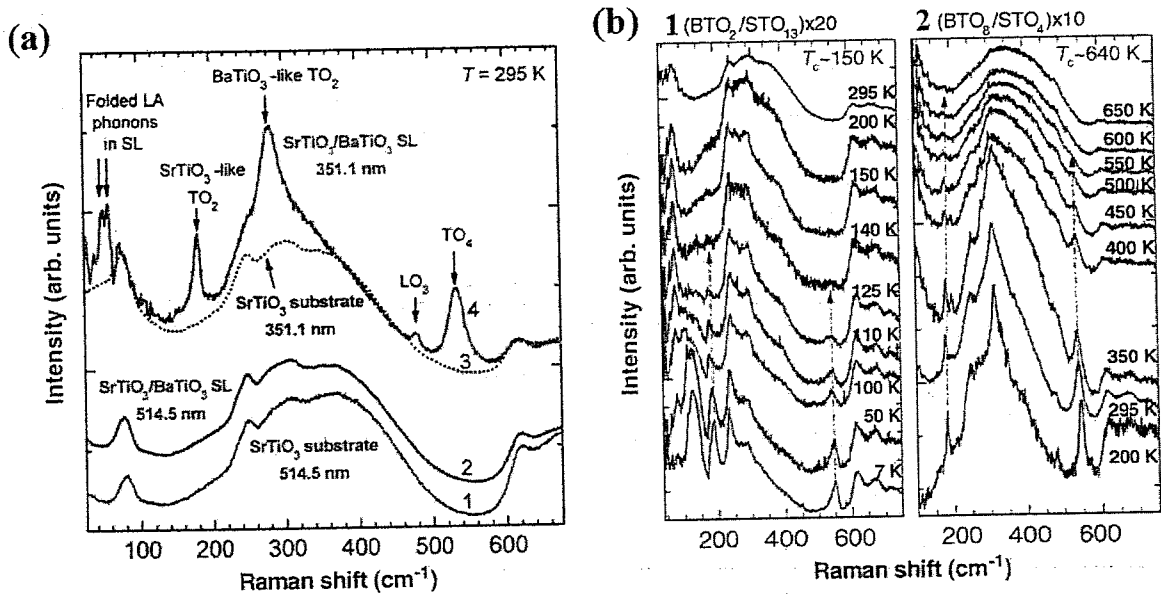


图 1.13 (a) 室温下 SrTiO_3 基底和 T_c 为 530 K 的 $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$ 超晶格 514.5 nm 和 351.1 nm 激发下的拉曼光谱图; (b) $(\text{BTO}_2/\text{STO}_{13}) \times 20$ 和 $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 10$ 超晶格紫外拉曼谱图随温度的演化图^[91]

Figure 1.13 (a) Room-temperature Raman spectra of a bare SrTiO_3 substrate and a $(\text{BTO}_5/\text{STO}_4) \times 25$ superlattice ($T_c = 530$ K) measured with visible (514.5 nm) and UV (351.1 nm) excitation; (b) Temperature evolution of UV Raman spectra of superlattices $(\text{BTO}_2/\text{STO}_{13}) \times 20$ and $(\text{BTO}_8/\text{STO}_4) \times 10$ ^[91]

除了在表面物相和薄膜结构表征上的优势外,紫外拉曼光谱还可通过共振拉曼效应研究半导体材料中的电子-声子耦合^[94, 95]。电子-声子耦合是半导体材料的重要物理参数,它通过影响激发载流子的弛豫速率而影响半导体的光学性质^[96]。共振拉曼光谱研究半导体电子-声子耦合的渊源可追溯至 Leite 等人 1969 年对六方 CdS 的研究,他们在六方 CdS 的共振拉曼谱图中观察到高达九级的多声子拉曼散射的现象^[97]。之后的理论推导表明,一阶倍频峰与基频峰的强度比可以反映半导体材料的电子-声子耦合强度^[98]。由于六方 II-VI 和 III-V 半导体的高阶倍频峰很容易在共振激发的条件下观察到,共振拉曼光谱也便被人们广泛用于这些半导体材料的电子-声子耦合研究^[98, 99]。作为重要的 II-VI 宽禁带半导体,六方 ZnO 的电子-声子耦合更是受到了人们的大量关注和研究^[95, 100, 101]。

拉曼光谱研究生长在 GaN 缓冲层上的六方 ZnO 纳米线表明,在 515 nm 激发的可见拉曼光谱图中,衬底 GaN 的 $E_2(\text{high})$ 模式占据了主导(图 1.14a)。虽然六方 ZnO 纳米线的 $E_2(\text{high})$ 模式也被观察到,但强度却要弱许多,而对于其 $A_1(\text{LO})$ 和 $E_1(\text{LO})$ 模式则几乎没有被探测到(图 1.14a)。而当激发线移到 325 nm 时,情况则变得完全不同。由于探测深度浅和共振拉曼效应的缘故,在 325 nm 激发的紫外共振拉曼光谱图中只观察到六方 ZnO 材料的 LO 声子模式及其倍频(图 1.14b)。多级声子的出现表明六方 ZnO 材料中的电子-声子耦合主要是 Fröhlich 电子-声子耦合。利用紫外共振拉曼光谱技术,人们进一步对六方 ZnO 材料电子-声子耦合与材料尺寸的关系进行了考察,发现不管是纳米线,还是量子点,其电子-声子耦合强度都随材料尺寸的减小而减小^[100, 101]。从电子和声子限域的角度出发,研究人员对此现象给出了较为合理的理论解释。

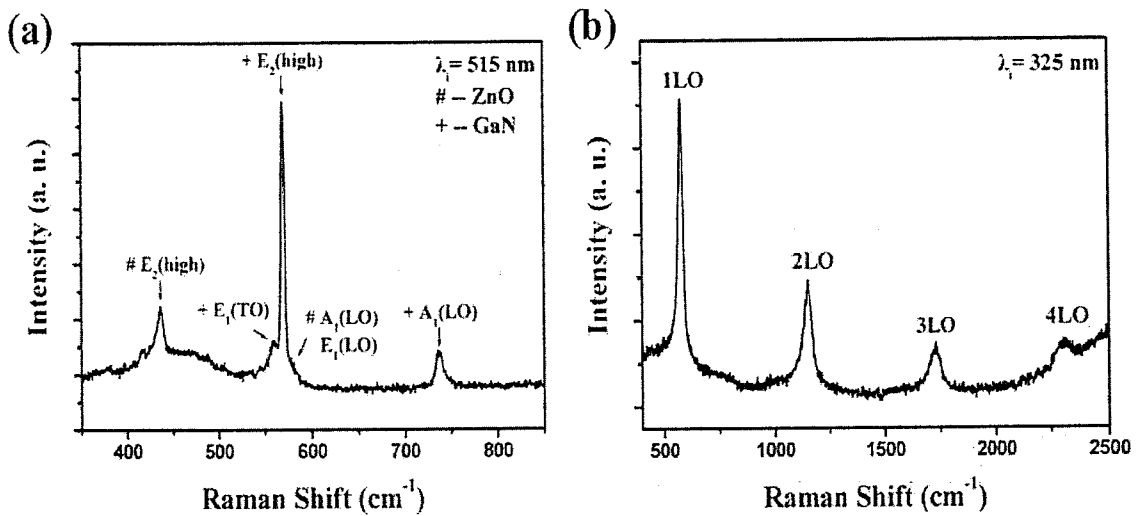


图 1.14 (a) 室温下生长在 GaN 缓冲层上的 ZnO 纳米线 515 nm 激发下的常规拉曼光谱图; (b) 室温下生长在 GaN 缓冲层上的 ZnO 纳米线 325 nm 激发下的紫外共振拉曼光谱图^[95]

Figure 1.14 (a) Conventional Raman spectrum of ZnO nanowires on GaN buffer layer at room temperature using a frequency-doubled Yb:YAG laser (515 nm); (b) Resonant Raman scattering of ZnO nanowires on GaN buffer layer using a He-Cd laser (325 nm)^[95]

1.4.3 在生物研究领域中的应用

自上世纪八十年代起, Asher 等人便将紫外共振拉曼光谱用于生物领域的研究^[38-40]。由于能避开荧光干扰、灵敏度高和存在共振效应等优点, 紫外共振拉曼光谱在多肽和蛋白质的结构研究方面发挥着非常重要的作用^[102]。

多肽或蛋白质通常有比较丰富的电子态吸收谱峰, 选择合适的波长共振激发可以选择性地获取这些大分子中某些结构的信息^[102]。如图 1.15 所示, 对于肌红蛋白, 当用 415 nm 的激光激发其血红素索利特强吸收带时, 在其共振拉曼谱图中只观察到与血红素环面内振动相关的谱峰。当激发线为 229 nm 时, 在其紫外共振拉曼谱图中主要观察到酪氨酸和色氨酸芳环侧链的振动。而当激发线进一步移到能够激发酰胺键 $\pi-\pi^*$ 跃迁的 206.5 nm 时, 紫外共振拉曼光谱则主要提供酰胺键结构方面的信息。由此可见, 综合不同激发线下的紫外共振拉曼光谱结果, 便可对多肽或蛋白质的结构有比较全面和深入的认识。

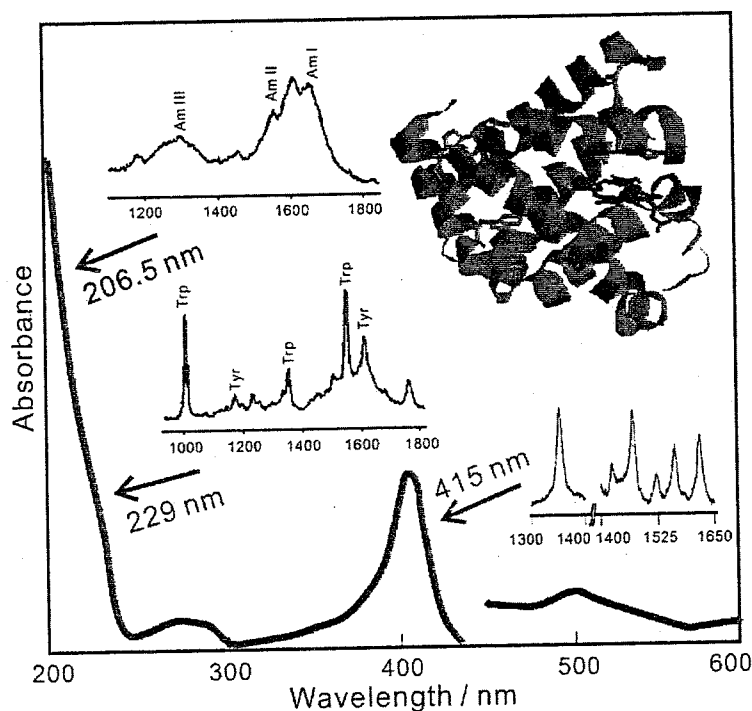


图 1.15 肌红蛋白的吸收光谱和不同激发线下的共振拉曼光谱图^[102]

Figure 1.15 Selectivity of resonance Raman spectral measurements of myoglobin showing the protein absorption spectrum and the different resonance Raman spectra obtained with different excitation wavelengths^[102]

通过对一系列结构已知的多肽样品进行 206.5 nm 激发的紫外共振拉曼光谱研究, Asher 等人确定了无规卷曲、 α -螺旋以及 β -折叠二级结构的拉曼谱图。由于酰胺键所处环境的不同, 这三种结构在 1100-1800 cm^{-1} 区域内表现出很不同的拉曼谱峰 (图 1.16a)。在此基础上, Asher 他们建立了确定多肽二级结构的定量方法^[103], 并对一些二级结构不清楚的蛋白质样品进行了分析, 取得了令人满意的结果 (图 1.16b)。由于同时利用了酰胺键的 I、II、

III 谱峰和 C_{α} -H 键的弯曲振动谱峰, 这种方法具有较高的灵敏度。与结构生物学中的经典研究方法 X-射线衍射和核磁共振相比, 由于拉曼光谱测试不受样品结构和形态的影响, 紫外共振拉曼光谱在蛋白质各个状态下的结构表征方面展示出其独特的优势。利用 200 nm 左右激发的紫外共振拉曼光谱技术, 结合瞬态技术与二维相关光谱技术等, 美国的科学家们在蛋白质折叠动力学和纤维化过程研究上也做了许多出色的工作^[104, 105], 产生了较大的影响。

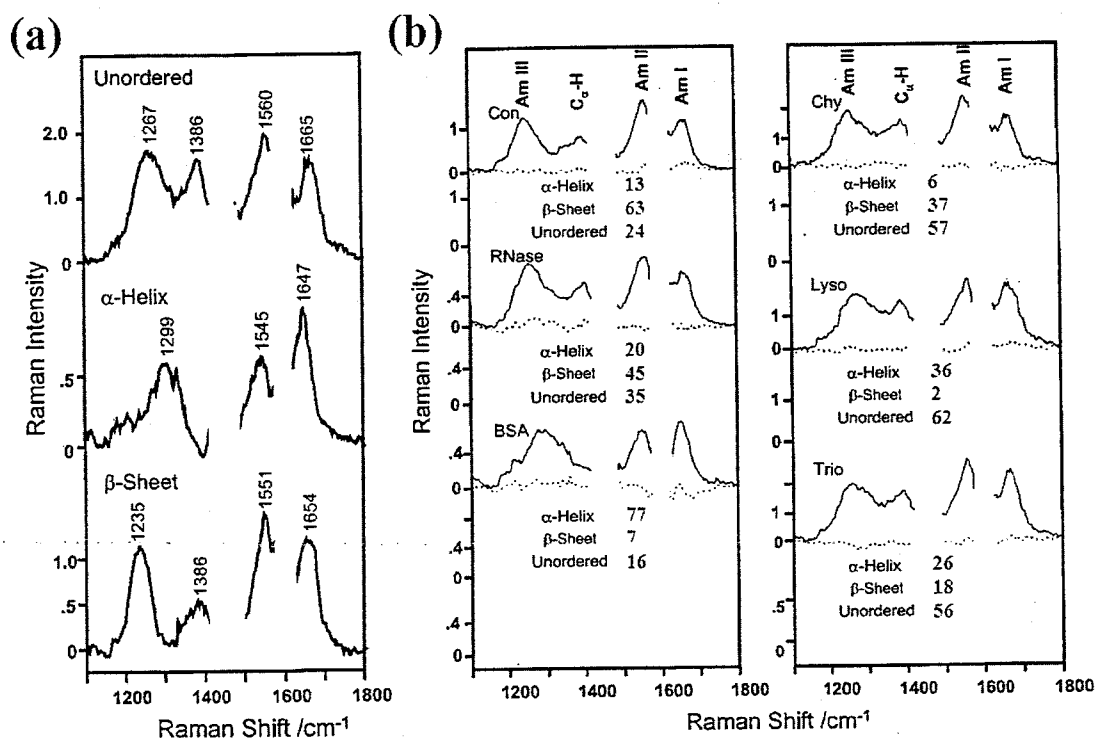


图 1.16 (a) 从蛋白质紫外共振拉曼光谱数据库中获得的纯二级结构的紫外共振拉曼光谱图; (b) pH 为 7.0 的水溶液中, 206.5 nm 激发的蛋白质样品的拉曼光谱图^[103]

Figure 1.16 (a) UV resonance Raman spectra of pure secondary structure obtained from a library of UV resonance Raman spectra for protein; (b) 206.5 nm excited Raman spectra of protein in pH 7.0 water^[103]

1.5 深紫外(共振)拉曼光谱的发展与应用

按照紫外波段以 200 nm 为界线的划分, 200-400 nm 的激光被称为紫外激光, 100-200 nm 的激光被称为深紫外激光。相应地, 这两个波段下激发的拉曼光谱也便分别被称为紫外拉曼光谱和深紫外拉曼光谱。虽然前面介绍的内容大多是利用激发线为 200 nm 以上的紫外共振拉曼光谱取得的, 但从紫外拉曼光谱发展和建立的那一刻起, 人们便也将目光投向了深紫外拉曼光谱^[106]。与紫外拉曼光谱相比, 由于波长更短散射更强的缘故, 理论上深紫外拉曼光谱具有更高的灵敏度; 又由于许多小分子的电子态跃迁处于深紫外区, 深紫外拉曼光谱可利用共振拉曼效应对小分子的激发电子态结构进行深入的研究^[106]。虽然优势如此明显, 但深紫外拉曼光谱在发展过程中也面临着众多问题和挑战。对于紫外拉曼光谱,

高质量的紫外激光可以由商品化的紫外激光器直接提供, 或者通过很成熟的可见激光倍频技术得到。而对于深紫外拉曼光谱, 193-200 nm 的深紫外激发线主要通过非线性倍频与和频技术结合得到, 输出功率通常在 1 mW 左右^[107]; 而对于更短的激发线, 一般只能通过氢气反斯托克斯受激拉曼位移技术获得, 输出功率通常都低于 0.4 mW^[108]。除了激发光源的问题外, 深紫外拉曼光谱还面临着杂散光非常严重和光学元件响应效率极低的问题, 当激发线为 184 nm 及以下时, 还存在水汽和氧气干扰的问题^[109]。尽管如此, 经过科学家们的努力, 深紫外(共振)拉曼光谱, 尤其是 184 nm 及以下的深紫外共振拉曼光谱还是取得了较大的发展^[106, 109-112]。

乙烯是理论化学界非常关注的分子。通过氢气反斯托克斯受激拉曼位移技术获得从 200 nm 到 141 nm 的一系列深紫外激发线, Hudson 等人对乙烯分子进行了共振拉曼光谱的研究^[106, 110]。他们发现, 共振激发 $V(\pi\pi^*)$ 电子态时, 在拉曼谱图中主要观察到与 C=C 伸缩振动、CH₂ 对称剪切振动、CH₂ 扭曲振动和 CH₂ 面外摇摆振动相关的谱峰(图 1.17)。基于这些光谱图, 他们得出了 V 电子态绕着 C-C 键强烈扭曲和 V 电子态中 C=CH₂ 基团不再是平面构型的结论。他们也发现, 共振激发 $(\pi 3s)$ 和 $(\pi 3p)$ 里德堡跃迁时, 拉曼谱图中与扭曲振动、CH₂ 对称剪切振动和 CH₂ 摇摆振动相关的谱峰的强度较弱(图 1.17)。而共振激发 $(\pi 3d)$ 里德堡跃迁时, 拉曼谱图中又显示出较强的 CH₂ 对称剪切模式谱峰(图 1.17)。基于这些结果, 他们对各里德堡态的电子态结构也进行了分析和推测, 并与之前计算和实验研究的结果进行了比较, 加深了对乙烯分子激发电子态结构的认识。

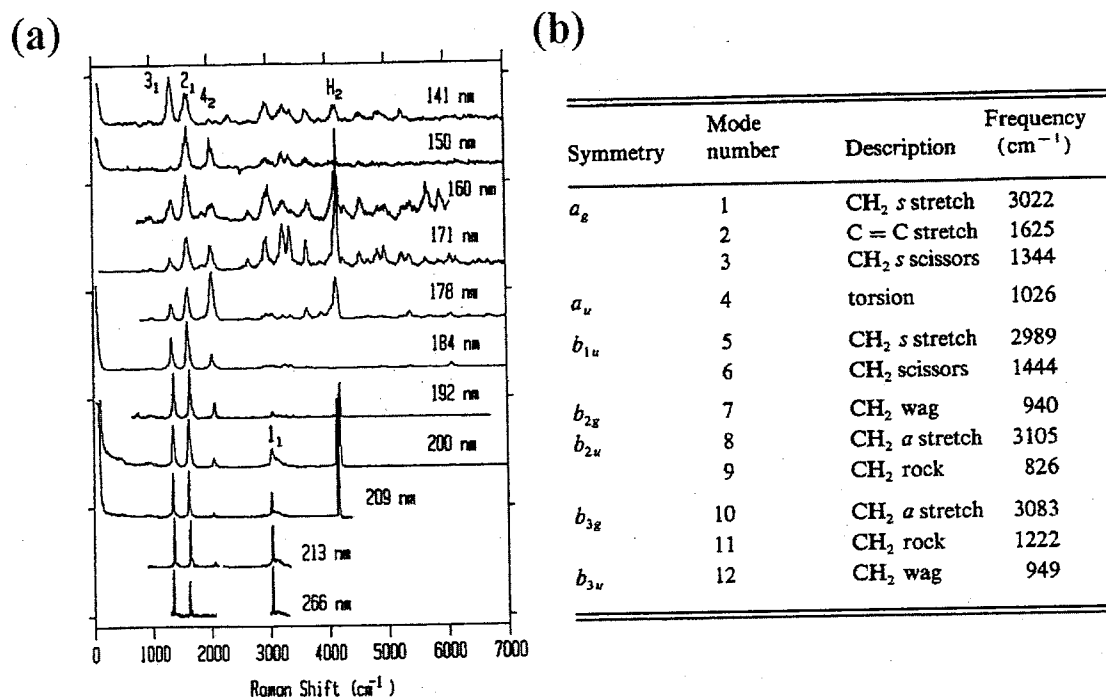


图 1.17 (a) 不同激发波长下的乙烯分子的共振拉曼光谱图; (b) 乙烯分子的基态振动模式^[110]

Figure 1.17 (a) Resonance Raman spectra of ethylene obtained at the indicated excitation wavelengths; (b) The ground state vibrational modes of ethylene^[110]

水分子也是大家非常感兴趣的小分子。与乙烯分子类似, Hudson 等人利用激发线为 200 nm 到 141 nm 的深紫外共振拉曼光谱对水分子也进行了研究^[109]。他们发现, 共振激发解离的 $\tilde{A}$ 电子态时, 在拉曼谱图中只能观察到与对称伸缩振动相关的谱峰, 其阶数可高达六阶(图 1.18a)。基于弯曲和不对称伸缩振动的非活性, 他们推断水分子 $\tilde{A}$ 电子态的解离最初是沿着对称伸缩坐标进行的。而共振激发水分子 $\tilde{B}$ 电子态时, 在其拉曼谱图中又观察到了很强的弯曲振动谱峰(图 1.18b)。他们分析认为水分子 $\tilde{A}$ 电子态和 $\tilde{B}$ 电子态在结构和性质上存在巨大的差异, 这些结果很好地支持了水分子光解离的理论研究工作。

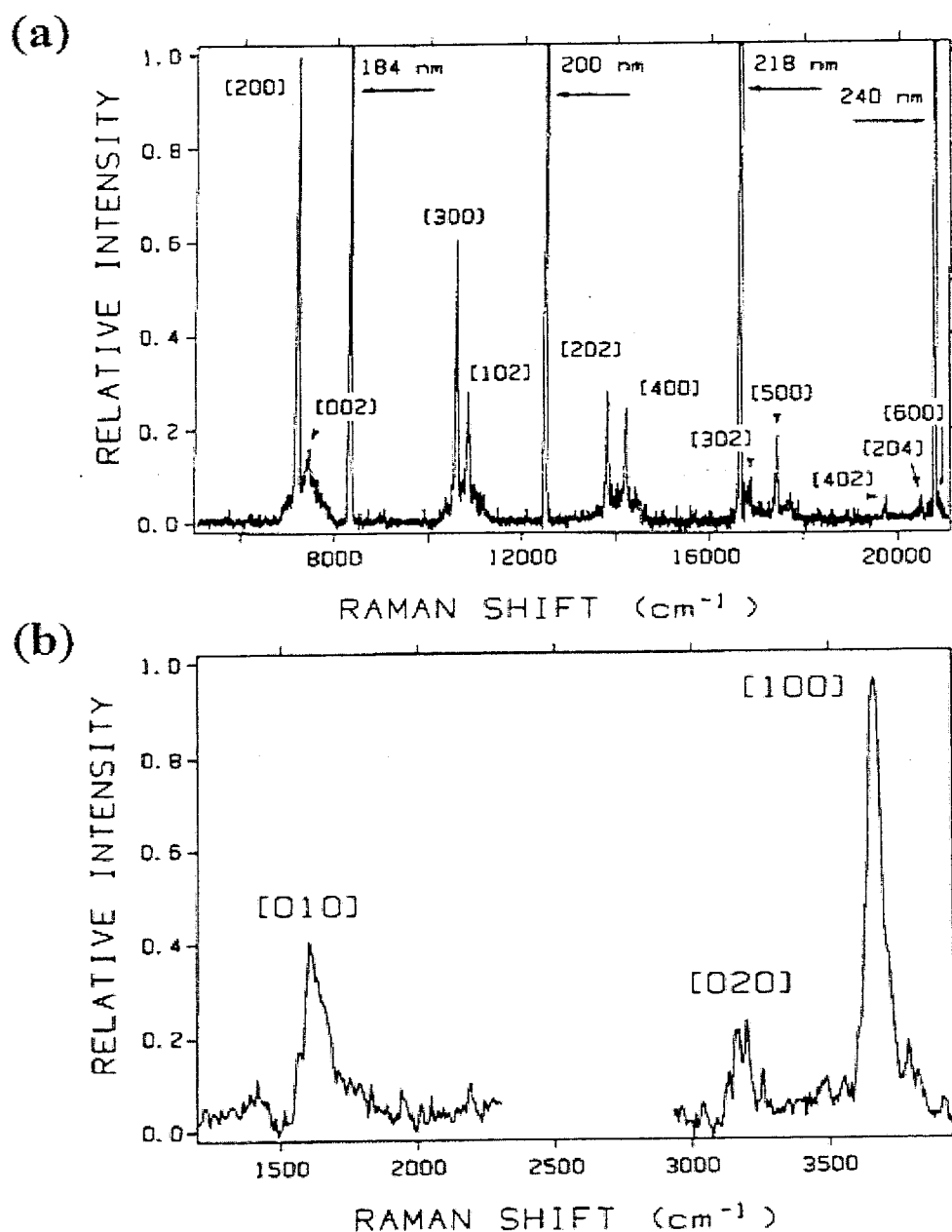


图 1.18 (a) 160 nm 激发的水分子的共振拉曼光谱图; (b) 141 nm 激发的水分子的共振拉曼光谱图^[109]

Figure 1.18 (a) The resonance Raman spectrum of H_2O obtained with 160-nm (7.75-eV) excitation; (b) The resonance Raman spectrum of H_2O obtained with 141-nm (8.78-eV) excitation^[109]

作为含有蛋白质酰胺键的最小分子，*N*-甲基乙酰胺也受到人们的广泛关注。Asher 等人利用低至 184 nm 的深紫外共振拉曼光谱对水和重水中的 *N*-甲基乙酰胺开展了研究^[112]。他们发现，在 184 nm 激发的拉曼光谱图中酰胺 I 和酰胺 I' 谱峰消失了，酰胺 II 和 III 谱峰的相对强度也发生了变化（图 1.19）。基于拉曼激发包络图，他们对 *N*-甲基乙酰胺分子的激发电子态的性质也做了推测。位于 190 nm 的第一电偶极允许的跃迁发生在激发的 $\pi\pi^*$ 电子态上。与基态相比， $\pi\pi^*$ 电子态的构型变化体现在 C-N 键的大幅拉长、C-C 和 N-C 键的小幅压缩以及 C=O 键的中等拉长上。C-N 键的双键特征可能下降到 C-N 键能自由旋转的程度。位于 165 nm 的第二电偶极允许的跃迁发生在主要构型变化涉及 C=O 键拉长的激发电子态上。这些结果和认识对蛋白质二级结构的研究有较大的帮助和参考价值。

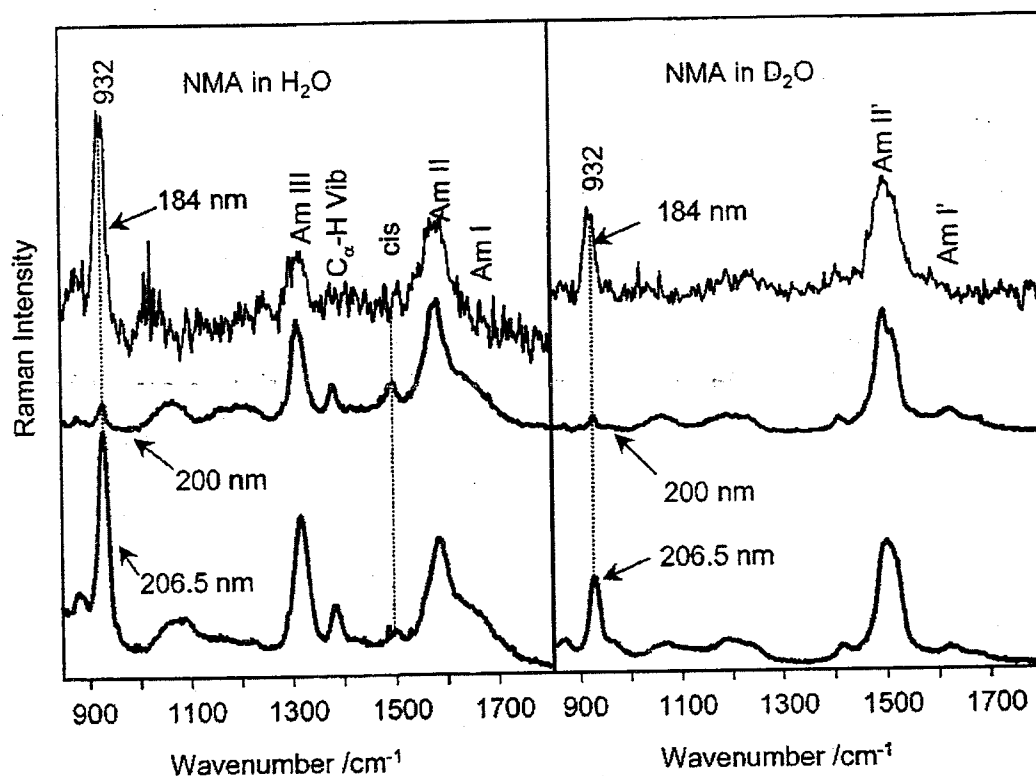


图 1.19 溶于 0.5 M 高氯酸钠水溶液的 *N*-甲基乙酰胺和 *N*-氘代的 *N*-甲基乙酰胺在 206.5 nm (10 mM), 200 nm (10 mM) 和 184 nm (4 mM) 激发下的紫外共振拉曼光谱图^[112]

Figure 1.19 UV resonance Raman spectra of *N*-methylacetamide (NMA) and *N*-deuterated *N*-methylacetamide (NMAD) at 206.5 nm (10 mM), 200 nm (10 mM) and 184 nm (4 mM) in aqueous solution containing 0.5 M sodium perchlorate^[112]

1.6 论文工作思路

虽然深紫外共振拉曼光谱在小分子激发电子态结构研究等方面取得了较大的进展，但其发展也面临着众多的挑战。在实验技术上，主要表现为：深紫外激发光源的强度依然很弱，光学元件在深紫外区的响应仍旧很低；杂散光非常严重；存在水汽和氧气干扰的问题，

以及由此要求谱仪在真空条件下工作所面临的各部件之间耦合的问题。在研究体系上,过去仍主要集中在小分子气体和液体上,对于相对复杂的凝聚态体系,尚未见到有关深紫外共振拉曼光谱研究的报道。由于深紫外激光可以共振激发宽带隙材料的电子态跃迁,如 C-C 键 σ - σ^* 的跃迁,宽禁带半导体价带到导带的跃迁,深紫外共振拉曼光谱可以提供这类材料的电子振动或者电子声子结构信息。而这些信息通常是其它实验技术所不能给出的。因此,深紫外共振拉曼光谱有望在凝聚态宽带隙材料的研究上发挥重要的作用。研制高效率的深紫外拉曼光谱仪仍是深紫外共振拉曼光谱得以进一步发展的前提。

在过去的几年里,中科院理化所的科学家们在深紫外倍频技术领域取得了重大突破。他们通过非线性光学晶体 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ - CaF_2 棱镜耦合器件二倍频近紫外激光可以比较高效地获得波长低于 200 nm 的深紫外激光^[113-115]。利用这一技术,他们研制出波长低至 177.3 nm 的纳秒级的全固态深紫外激光器,激光质量高,平均输出功率在 1 mW 以上。为基于深紫外激光源的大型科研仪器的研制奠定了坚实的基础。

基于以上的背景以及我们研究组在紫外拉曼光谱研究领域的深厚积累,在国家重大科研装备研制项目的支持下,通过与理化所合作,我们研究组开展了激发波长低至 177.3 nm 的高效率的深紫外拉曼光谱仪的研制工作。在仪器建成的基础上,我们选择一些凝聚态体系作为探索对象,研究其中的一些关键科学问题,如 C-C σ 键的本质、宽禁带半导体电子-声子耦合以及金属杂原子分子筛活性位表征等问题。为此我们将开展 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ 分子、III-V 宽禁带氮化物以及几个典型分子筛的深紫外共振拉曼光谱研究工作,期望能加深对以上科学问题的认识。

2 实验部分

本章主要介绍论文工作的实验细节部分，包括所用的药品和试剂、样品的制备方法、表征方法及反应与装置等。

2.1 化学试剂

聚四氟乙烯 (Teflon) : 沈阳科龙有限公司
 全氟二十四烷 ($C_{24}F_{50}$) : Fluka
 全氟十五烷 ($C_{15}F_{32}$) : Sigma-Aldrich
 氮化硼 (BN) : 分析纯, 南京先丰纳米材料有限公司
 氮化铝 (AlN) : Sigma-Aldrich
 羟基氧化镓 ($GaOOH$) : 王翔博士提供, 参考文献[116]合成
 硅溶胶: SiO_2 31.7 wt.% 大连惠和硅制品有限公司
 拟薄水铝石: $Al_2O_3 \geq 65$ wt.% 山东铝业公司鲁中实业贸易公司
 四丙基溴化铵 (TPABr) : Alfa Aesar
 碳酸氢钠 ($NaHCO_3$) : 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司
 去离子水: 18.2 M Ω
 铁硅分子筛 (Fe-ZSM-5) : 范峰滔博士提供, 参考文献[79]合成
 锡硅分子筛 (Sn-MWW) : 郭强博士提供, 参考文献[117]合成
 钛硅分子筛 (Ti-MWW) : 郭强博士提供, 参考文献[117]合成
 金属镓 (Ga) : 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司
 乙醇胺 ($HOCH_2CH_2NH_2$) : 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司
 氯化铑 ($RhCl_3 \cdot xH_2O$) : 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司
 重铬酸铵 ($(NH_4)_2Cr_2O_7$) : 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司
 硝酸镍 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) : 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司

2.2 样品制备

2.2.1 ZSM-5 的合成

以硅溶胶、拟薄水铝石及碳酸氢钠为原料, 按 $90SiO_2 : 1Al_2O_3 : 12Na_2O : 9TPABr : 2076H_2O$ 的摩尔比, 循以下实验步骤合成 ZSM-5。

称取 13.4876 g 31.7 wt.% 的硅溶胶置于烧杯 1 中, 而后陆续向烧杯 1 中加入 2.5620 g 四丙基溴化铵、1.0790 g 碳酸氢钠和 6.5140 g 水, 搅拌 0.5 h。然后置于 323 K 的水浴中搅

拌, 没过多久, 溶液就变成凝胶了, 继续搅拌约 0.5 h。与此同时, 向烧杯 2 中加入 20.00 mL 的水, 陆续将 0.0835 g 拟薄水铝石和 1.0790 g 碳酸氢钠加入到烧杯 2 中, 溶液成浑浊状, 搅拌 0.5 h。将烧杯 2 中的溶液快速加入烧杯 1 中, 迅速搅拌, 凝胶溶解, 待均匀后即转移至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢水热反应釜中, 放入 453 K 的烘箱晶化 96 h。所得产物经过滤、洗涤后, 在 353 K 干燥箱过夜烘干。然后在氧气气氛于 823 K 焙烧 10 h, 即得到模板剂脱除的 ZSM-5 样品^[118]。

2.2.2 氮化镓的制备

氮化镓通过羟基氧化镓在氨气下氮化得到^[119]。先称取 0.5000 g 羟基氧化镓置于石英吊篮中, 然后再将其放入竖式的石英管式炉中。设置升温程序为 5 K/min、氮化温度为 1223 K, 调节氨气流速为 300 mL/min, 在此条件下氮化 2 h, 即得氮化镓样品。

2.2.3 γ -Ga₂O₃、 γ/β -Ga₂O₃ 及 β -Ga₂O₃ 的制备

γ -Ga₂O₃ 通过溶剂热的方法合成^[120]。0.1002 g 金属镓与 5.00 mL 的乙醇胺放置于内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 密封, 置于 513 K 的烘箱溶剂热 72 h。所得固体产物分散到 10 mL 热甲醇中, 然后过滤, 用甲醇洗涤数次, 最后在 343 K 干燥箱过夜烘干, 得到 γ -Ga₂O₃。其它相结构的 Ga₂O₃ 样品通过控制 γ -Ga₂O₃ 在空气中 823 K 下焙烧的时间 (0.75, 5, 11, 24 h) 而得到。

2.2.4 Rh_{0.5}Cr_{1.5}O₃/Ga₂O₃ 光催化剂的制备

分别将氯化铑和重铬酸铵溶于去离子水中配制 Rh 的重量分数为 1.97 mg/mL, Cr 的重量分数为 5 mg/mL 的溶液。称取 0.3000 g 各种相结构的氧化镓, 置于坩埚中, 加入一定量的上述氯化铑溶液, 使 Rh/Ga₂O₃=0.5 wt.%, 并加入相应的重铬酸铵溶液, 使 Rh/Cr 的原子比为 1/3。将上述混合物在室温下搅拌 1 h, 接着在 353 K 水浴加热下搅拌蒸干, 然后置于 353 K 干燥箱中干燥 5 h, 研磨使其均匀, 最后在马弗炉中 623 K 下焙烧 1 h, 即得到目标催化剂样品。

2.3 样品表征

2.3.1 可见拉曼光谱

可见拉曼谱图的采集是在研究组自行研制的第一代紫外-可见拉曼光谱仪上进行的。光散射的信号通过椭球收集镜无像差地进入光谱仪的入射狭缝。分光系统为 SPEX Triplemate 1877D 型三联光栅单色仪, 其中前两联单色仪采取色散相减构型, 用于瑞利线和杂散光的消除, 第三联单色仪用于拉曼信号的分光, 光栅和反射镜均进行了紫外区增强镀膜处理。拉曼信号的读取通过液氮冷却的 Spectrum One CCD 2000 型电荷耦合器件实现, 其成像区域为 2048 x 512 像素点, 谱图的分辨率为 2 cm⁻¹。配置的激发线有 457 nm、

532 nm 和 671 nm, 都来源于半导体激光器。

2.3.2 紫外拉曼光谱

通过对 Jobin Yvon 公司 T64000 型拉曼光谱仪进行技术改造, 我们组研制出第二代的紫外共振拉曼光谱仪。虽然两台仪器在结构方面一致, 但与第一代仪器相比, 第二代的仪器还可以进行原位和波长连续可调的共振紫外拉曼光谱研究。紫外拉曼光谱的表征正是在这台仪器上进行的。分光系统也为三联光栅单色仪, 光学元件都经过了紫外区增强镀膜, 探测器采用液氮冷却的 Spectrum One CCD 3000 型电荷耦合器件, 其成像区域为 1024×256 像素点, 谱图的分辨率为 2 cm^{-1} 。配置的激发光源主要有: ns 脉冲的全固态波长连续可调激光器 (Photonics Industries), 可输出 193-400 nm 的脉冲 (深) 紫外激光; ns 脉冲的 (深) 紫外固体激光器 (Advanced Optowave Corporation), 可提供 210.4 nm 和 350.7 nm 的 (深) 紫外激光; 通过对 DPSS 532 Model 200 激光器 (Coherent Corporation) 倍频调谐得到的 266 nm 紫外激光; IK-3351R-G 型 He-Cd 激光器 (KIMMON Corporation), 输出 325 nm 的紫外激光。

2.3.3 紫外-可见漫反射光谱

紫外-可见漫反射光谱的表征是在 Cary 5000 型紫外-可见漫反射光谱仪上进行的, 采用积分球模式进行固体样品的表征。扫描范围为 190-800 nm, 扫描速度为 300 nm/min。

2.3.4 X 射线粉末衍射

Ga_2O_3 样品 X 射线粉末衍射图谱在日本理学株式会社的 Rigaku Rotaflex Ru-200 B 型 X 射线衍射仪上测定。射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 线, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ 。加速电压为 40 kV, 工作电流为 200 mA。扫描角度 2θ 范围为 $20-70^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

2.3.5 比表面积

Ga_2O_3 样品比表面积的测定在全自动氮气吸附仪 Micromeritics ASAP2010 上进行。样品在 573 K 进行 2 h 真空脱气处理, 氮气吸附实验在 77 K 下进行, 比表面积基于 BET 方程计算得到。

2.3.6 透射电子显微镜

Ga_2O_3 样品 (高分辨) 透射电子显微镜的表征在 FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型透射电镜上进行。测试前, 通过超声将 Ga_2O_3 样品分散于无水乙醇中, 然后用滴管滴加到铜网膜上, 灯下烘干后进行透射电子显微镜表征。

2.3.7 荧光光谱表征

Ga_2O_3 样品的荧光光谱表征在 Edinburgh FLS920 荧光光谱仪上进行。激发光源为 450 W

Xe 灯, 激发线为 260 nm, 激发光源与样品之间放置了 400 nm 的短通滤光片, 样品与入射狭缝之间放置了 395 nm 的长通滤光片。

2.3.8 红外光谱表征

Ga₂O₃ 样品的红外光谱表征在 Thermo-Nicolet Nexus 470 傅里叶变换红外光谱仪上进行。样品的制样方法为 KBr 压片法, 测试模式为透射模式。

2.3.9 时间分辨红外光谱表征

Ga₂O₃ 样品的时间分辨红外光谱表征是在 Nicolet 870 步进扫描时间分辨红外光谱仪上进行的, 该仪器配置了最快响应为 50 ns 的 MCT 检测器。激发光源为 Spectra Physics 公司的 Quanta-Ray 脉冲固体激光器, 脉宽为 6-8 ns, 激发波长为 266 nm。光谱仪和脉冲激光器之间的匹配性和时序的一致性通过 Stanford DG 535 脉冲信号发生器实现。由于信号较弱的缘故, 仪器通过 Stanford SR560 前置放大器和快速响应的数据采集卡对 MCT 检测的时间分辨红外光谱信号进行放大处理, 并通过并联的示波器 (Tektronix, TDS5104) 实现信号的采集和监测。

2.4 理论计算

C₁₅F₃₂ 分子的密度泛函理论计算是在 Gaussian 09 上进行的^[121], 采用的是 B3LYP 泛函, 基组为 6-31G。在结构优化的基础上, C₁₅F₃₂ 分子的振动和电子态信息通过含时的密度泛函理论计算得到。

用于计算 ZSM-5 分子筛吸收光谱的 cluster 模型是从 MFI 拓扑结构中切出来的, 采用的是 B3LYP 泛函, 基组为 6-311+g(d,p)。在结构优化的基础上, cluster 的电子态信息通过含时的密度泛函理论计算得到^[121]。

Ga₂O₃ 材料的密度泛函理论计算是通过 VASP 软件实现的^[122], Perdew-Burke-Ernzerhof 参数化的广义梯度近似被用于电子相关势的修正^[123]。计算中截止能设置为 520 eV。在共轭梯度程序下原子的位置是完全弛豫的, 直至残余力消失在 0.02 eV/Å 以内。3×3×1 和 3×9×5 的格子分别被用于纯相 γ-Ga₂O₃ 和 β-Ga₂O₃ *k* 点取样的模拟。γ/β 混相结构采用 2×2×1 的格子模拟以进行 *k* 点的取样。

2.5 光催化反应及装置

图 2.1 是光催化反应装置的示意图, 该装置主要由光源, 反应器, 循环冷却泵, 真空机械泵, 气体循环、取样系统以及在线色谱组成。所用光源为日本 USHIO 公司的 UM452 型汞灯, 工作电压为 110 V, 输出功率为 450 W, 工作时置于图示的反应器内。该反应器的体积大约为 550 mL, 其内壁为盛有循环冷凝水的内衬石英玻璃容器, 它不仅可让汞灯的

紫外和可见光通过, 还能冷却反应液, 使光催化反应在 287 ± 1 K 的温度下进行。气体循环系统通过玻璃活塞与反应器、真空泵、气体取样系统和气相色谱连接或隔离, 真空泵前接有装满液氮的冷阱, 气体取样系统采用四通进样阀进行取样。检测氢气和氧气的色谱仪是日本 Shimadzu 公司的配有热导检测器的 GC 8A 型气相色谱仪, 载气是氩气, 色谱柱是 5A 分子筛填充柱。

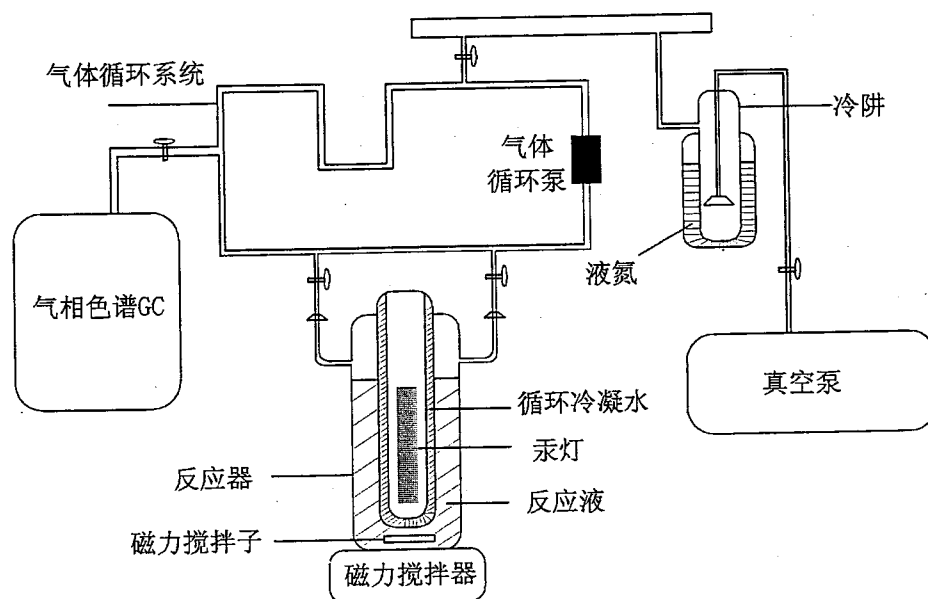


图 2.1 光催化反应装置示意图

Figure 2.1 The schematic diagram of the system for photocatalytic reactions

Ga_2O_3 光催化全分解水的实验在上述光催化反应装置上进行。先将 0.05 g 搭载了 $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ 助催化剂的 Ga_2O_3 样品加入到干净的反应器中, 对于助催化剂为光沉积 Ni 的情况, 加入的则为 0.05 g 未搭载助催化剂的 Ga_2O_3 样品和相应量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。接着加入 500 mL 的二次去离子水。超声搅拌使催化剂分散均匀, 将反应器与气体循环系统相连接, 对气体循环、取样系统进行抽真空处理, 直至反应液中的溶氧完全除去。然后关闭与真空机械泵相连的玻璃活塞, 包好汞灯, 开启汞灯进行光催化反应。每隔一小时取样一次, 并通过气相色谱仪定量检测。整个过程中, 反应液一直处于磁力搅拌的状态, 其温度也一直维持在 287 ± 1 K。

3 激发波长低至 177.3 nm 的深紫外拉曼光谱仪的简介

3.1 引言

虽然深紫外共振拉曼光谱在乙烯、水以及 *N*-甲基乙酰胺等小分子激发电子态结构的研究上取得了较大的进展^[106, 109, 112], 但其发展一直面临着深紫外拉曼光谱仪性能和效率低的问题。由于深紫外激发线强度弱、单色仪在深紫外区响应低的缘故, 已报道的深紫外拉曼光谱仪都采用单联或者双联单色仪作为其分光系统以使仪器有相对较高的效率^[108, 110, 124-127]。但这也带来了杂散光相对严重和截止波数相对较高的问题, 例如大多数仪器的截止波数都高于 500 cm^{-1} , 有的甚至高达 900 cm^{-1} 。对于激发线为 184 nm 及以下的深紫外拉曼光谱仪, 拉曼信号主要通过效率相对较高的光电倍增管进行检测^[110, 124], 但这又导致了数据采集效率低的问题。这些问题已经成为制约深紫外共振拉曼光谱发展的关键所在。例如由于截止波数较高, 而凝聚态物质的振动频率大多又在 $300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ 之间, 目前尚未见到有关凝聚态物质的深紫外共振拉曼光谱研究的报道。因此, 解决以上问题, 研制出高效率的和截止波数低的深紫外拉曼光谱仪, 将会促进深紫外共振拉曼光谱的进一步发展。

利用理化所发展的深紫外倍频技术获得高功率的深紫外激光^[113], 我们研究组研制出了激发波长低至 177.3 nm 的深紫外拉曼光谱仪。该仪器的各个部分都可进行抽真空和充高纯氮气等处理, 可以有效消除氧气和水汽的影响。椭球镜被用来收集样品的散射信号, 三联深紫外光谱仪和电荷耦合器件分别被用来拉曼信号的分光和检测, 能够实现波数低至 200 cm^{-1} 的深紫外拉曼谱图的采集。初步的一些实验结果也表明这台仪器是一台高效率的深紫外拉曼光谱仪, 有望在宽带隙材料、催化材料的研究上发挥重要的作用。

3.2 结果与讨论

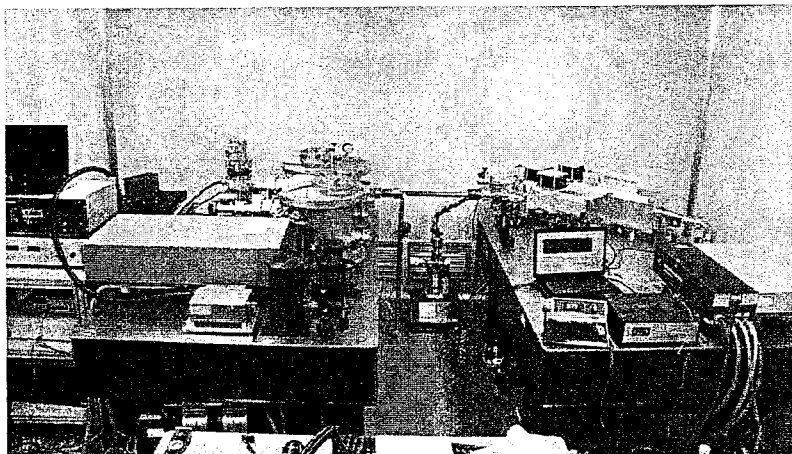


图 3.1 自行研制的深紫外拉曼光谱仪的实物图

Figure 3.1 The photograph of home-built deep UV Raman spectrograph

图 3.1 是自行研制的深紫外拉曼光谱仪的实物图。仪器主要可以分为两部分：深紫外激光系统和拉曼光谱仪系统。后一部分又主要由收集系统、分光系统和检测系统构成。下面将对它们进行比较详细的介绍。

3.2.1 深紫外激光系统

图 3.2 给出的是深紫外激光系统的示意图。通过三倍频 Nd:YVO₄ 激光, 可以得到脉冲宽度为 30 ns、重复频率为 40 kHz 的 355 nm 紫外激光; 通过二倍频掺钛蓝宝石激光器的基频激光, 可以得到脉冲宽度为 30 ns、重复频率为 1.5 kHz 的 386-420 nm 激光。由于 177.3 nm 的深紫外激光会被氧气和水汽强烈地吸收^[109], 深紫外倍频过程是在充满高纯氮气的光学腔室里进行的。由于其在深紫外区极佳的透过率, 氟化钙窗片被用来分隔倍频腔室和样品室。在 1.4 W 的 355 nm 激光输入的情况下, 利用这一深紫外倍频技术, 可以实现 2.0 mW 的 177.3 nm 激光输出, 转换效率为 0.14%; 而对于 193-210 nm 连续可调的深紫外激光, 平均输出功率为 5 mW 左右, 转换效率为 1.2%。在拉曼光谱采集时, 照到样品上的 177.3 nm 激光的功率为 1.0 mW, 193-210 nm 激光的功率为 2.0 mW。

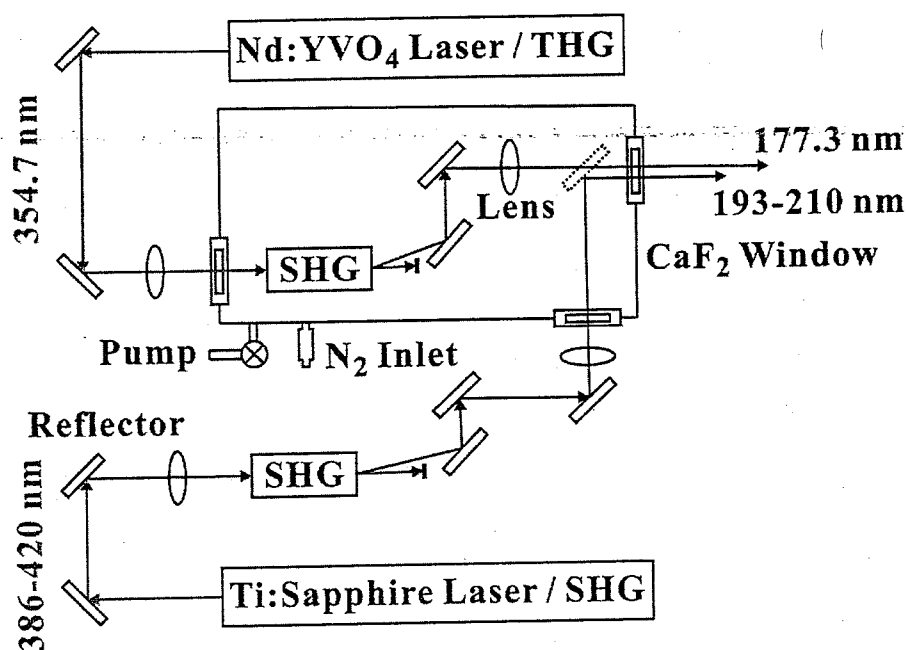


图 3.2 深紫外激光系统的示意图

Figure 3.2 A schematic layout of our deep UV laser system

3.2.2 拉曼光谱仪系统

图 3.3 是拉曼光谱仪系统的示意图。在采集信号时, 样品室一直进行着高纯氮气的吹扫以避免氧气和水汽对 177.3 nm 激光和深紫外拉曼信号的吸收, 固体样品也不断地旋转着以减弱深紫外激光可能对样品造成的破坏。为了保持宽频率范围内良好的聚焦, 镀有 MgF₂/Al 的椭球镜被用来收集样品散射的信号。椭球收集镜的 f 数为 3.3, 其两个焦点分别

位于样品和光谱仪的入射狭缝处。因此，来自样品的散射信号可以被非常有效地收集和聚焦进入光谱仪的入口。入射狭缝的宽度设为 $250\ \mu\text{m}$ ，氟化钙窗片也被用来分隔样品室和分光系统。

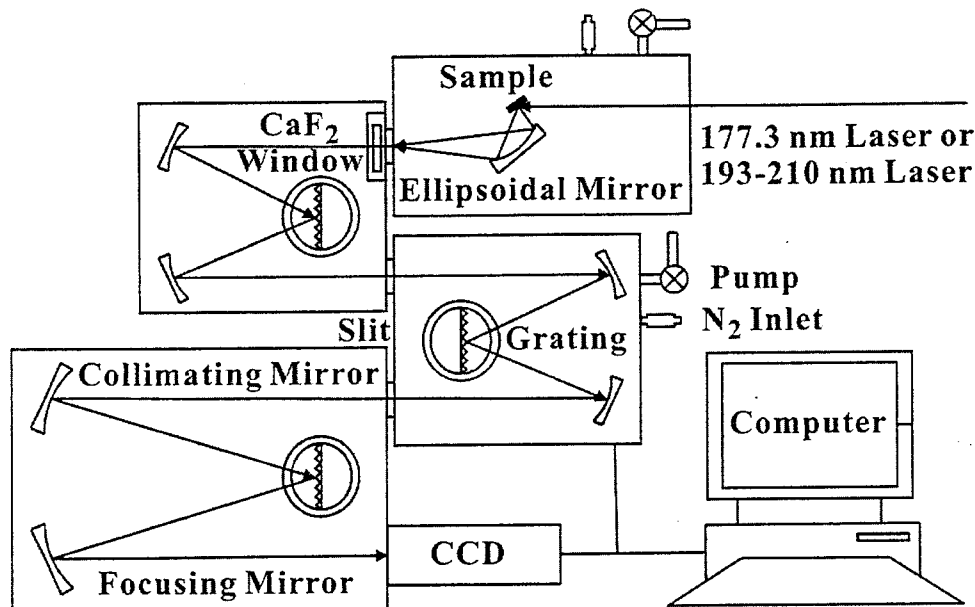


图 3.3 拉曼光谱仪系统的示意图

Figure 3.3 A schematic layout of our Raman spectrograph system

为了避免氧气和水汽的影响，分光系统被抽到 $10^{-2}\ \text{Pa}$ 的真空。对于深紫外分光系统，其核心是色散相减的三联深紫外光谱仪，这其中前两联光谱仪用于消除深紫外瑞利散射和杂散光，第三联光谱仪实现深紫外拉曼信号的分光，在这种构型下可以较容易地实现截止波数低至 $200\ \text{cm}^{-1}$ 的目标，三联光谱仪中三块光栅的转动都是通过软件精确控制的。为了与椭球收集镜的 f 数相匹配，前两联光谱仪的 f 数也设计为 3.3，焦距为 300 mm。而为了提高光谱仪的分辨率，第三联光谱仪的焦距设计为 600 mm， f 数也变为了 6.7。为了提高仪器的光通量和灵敏度，我们的三联光谱仪采用“品”字形排布方案，与常规的平行排布方案相比，使用反射镜的数目从 11 块减为 6 块，有效地提高了仪器的效率。

在光学元件的选用方面，所有的镜子都镀有 MgF_2/Al 材质以提高深紫外区的反射率。三块光栅都是闪耀波长在 182 nm、3600 groove/mm 的全息光栅，对于 177.3 nm 激发的深紫外拉曼谱图，一次光谱成像的宽度为 $2700\ \text{cm}^{-1}$ ，当入射狭缝设为 $250\ \mu\text{m}$ 时，光谱仪的分辨率可以达到 $8\ \text{cm}^{-1}$ 。检测器采用的是半导体制冷的背照式电荷耦合器件，成像区域为 1024×256 像素点，每个像素点大小为 $25 \times 25\ \mu\text{m}$ 。如图 3.4 所示，这些镜子、光栅以及电荷耦合器件在 175-225 nm 区域都有非常好的响应，整个深紫外拉曼散射的光通量估计要高于 1%。同时又由于深紫外激发光源功率较高的特点，可以比较肯定的是，这台仪器是一台高效的深紫外拉曼光谱仪。

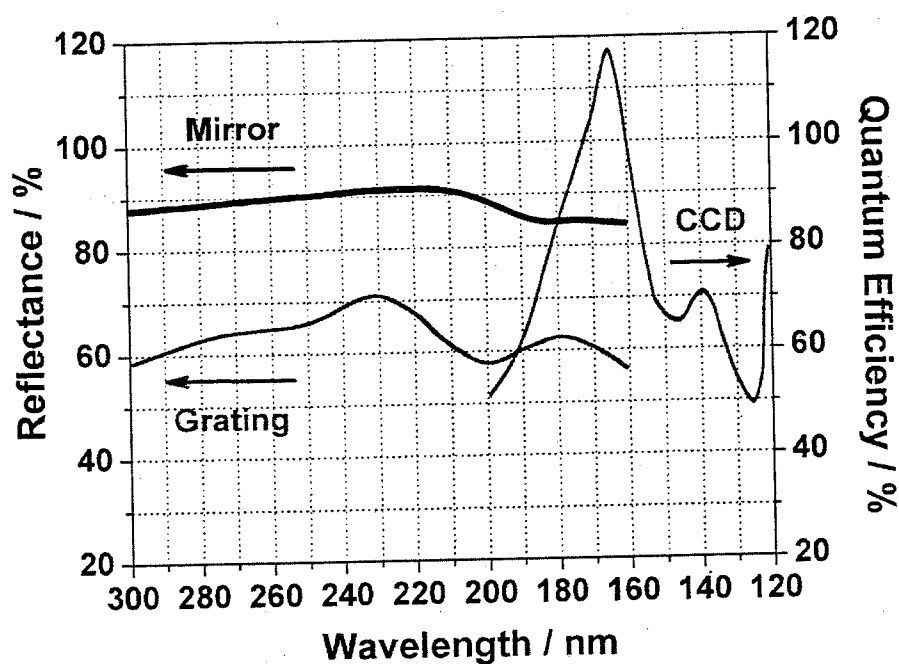


图 3.4 镜子与光栅在 160-300 nm 区域的反射率曲线和电荷耦合器件在 120-200 nm 区域的量子效率曲线

Figure 3.4 The reflectance curves of mirrors and gratings in the region of 160-300 nm and the quantum efficiency curve of CCD in the 120-200 nm wavelength range

3.2.3 一些实例

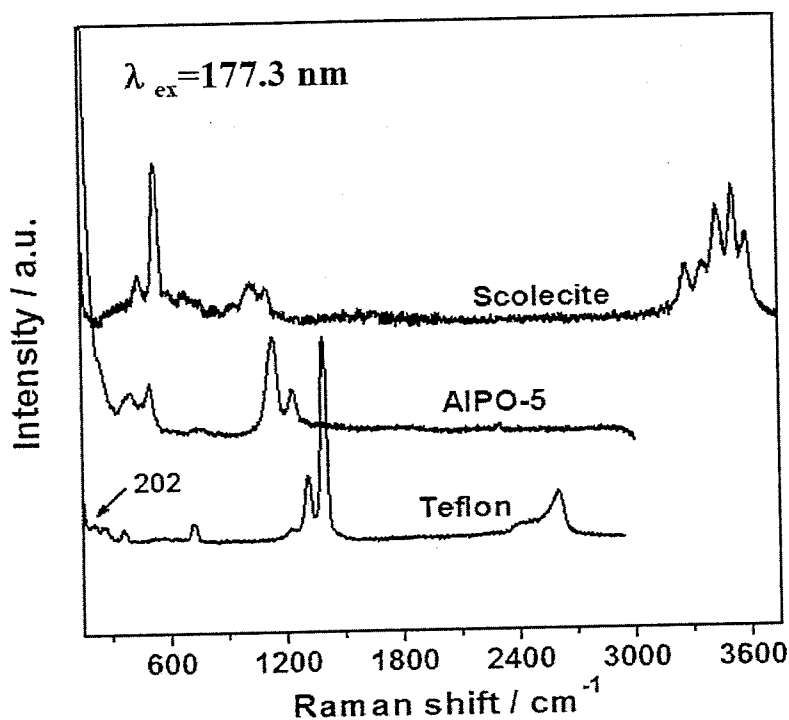


图 3.5 177.3 nm 激发下 Teflon, AIPO-5, Scolecite 的深紫外拉曼光谱图

Figure 3.5 Deep UV Raman spectra of Teflon, AIPO-5 and Scolecite excited at 177.3 nm

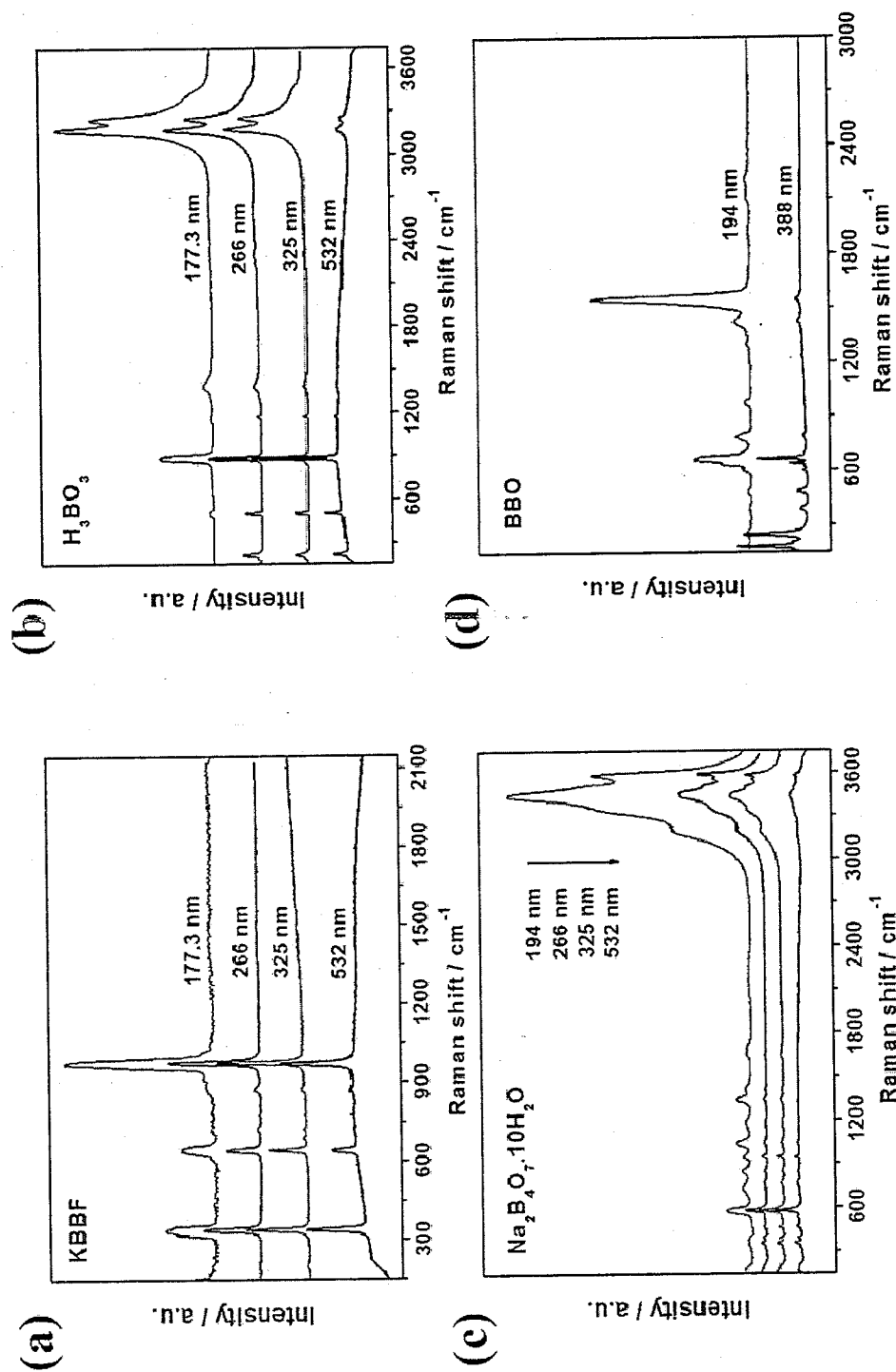


图 3.6 不同激发波长下 KBBF (a), H_3BO_3 (b), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (c), BBO (d) 的拉曼光谱图

Figure 3.6 Raman spectra of KBBF (a), H_3BO_3 (b), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (c), BBO (d) excited at different excitation wavelength

在这台仪器上, 我们采集了一些样品的深紫外拉曼光谱图。如图 3.5 所示, 在 Teflon 的 177.3 nm 激发的深紫外拉曼谱图中, 可以清晰地观察到其位于 202 cm^{-1} 的拉曼谱峰; 对于 Scolecite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 样品, 其位于 $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内归属于结晶水的五个拉曼谱峰也很好观察到和分辨出来^[128]; 对于磷铝分子筛 AIPO-5 样品, 高质量的深紫外拉曼谱图也可采集到。这些谱图都较好地反映出我们的仪器截止波数低、分辨率较高以及高效率的性能。

由于极佳的非线性光学性能, 硼酸盐 BBO、LBO 以及 KBBF 晶体被广泛用于紫外、深紫外倍频技术^[113]。图 3.6 是一些含硼化合物不同激发波长下的拉曼光谱图。从图中可以看出, 当激发线从可见或近紫外区移到深紫外区时, 除了在深紫外区没有吸收的 KBBF 晶体外, 其它样品在 $900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱峰都有较大幅度的增强。对于在 200 nm 以下有较强吸收的 BBO 晶体, 这一现象尤其显著。这些增强的谱峰主要归属于 BO_4 基团的不对称伸缩振动与 BO_3 基团的对称和不对称伸缩振动^[129, 130]。根据共振拉曼光谱的原理, 这就表明这些样品的前线轨道主要来自于 BO_4 基团与 BO_3 基团的贡献, 而这又是影响倍频晶体非线性光学性能的关键结构单元。因此, 利用深紫外(共振)拉曼光谱技术, 可以加深对非线性晶体结构的认识, 对新型非线性光学晶体的开发应该会有所帮助。

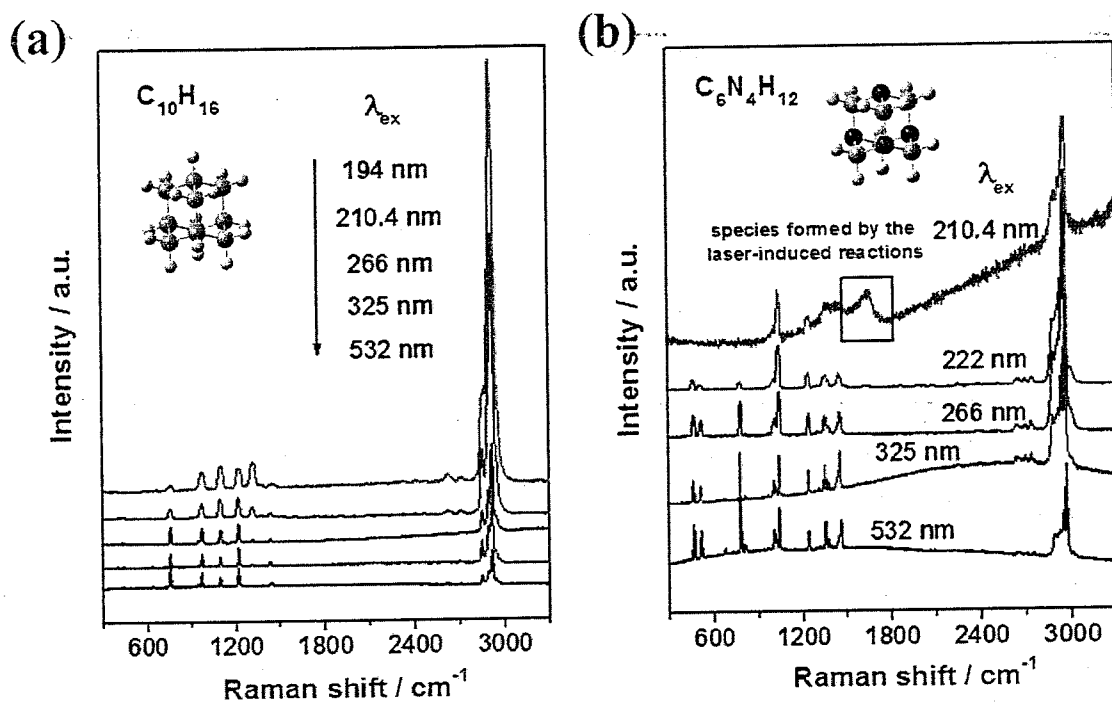


图 3.7 不同激发波长下 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (a), $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ (b) 的拉曼光谱图

Figure 3.7 Raman spectra of $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (a), $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ (b) excited at different excitation wavelengths

金刚烷是最小的封闭笼状金刚石纳米结构, 通过氢端封金刚石晶胞即可得到, 当其四个 CH 基团被四个氮原子取代后, 便成为了乌托洛品^[131]。金刚烷和乌托洛品都具有 T_d 对

称性，它们的吸收都在深紫外区。图 3.7 是它们不同激发波长下的拉曼光谱图。当激发线从可见区移到深紫外区时，在保持 900-1300 cm^{-1} 范围内 C-C 或者 C-N 键伸缩振动、 CH_2 扭曲振动谱峰^[132, 133]的强度一致的情况下，位于 700-800 cm^{-1} 范围内笼状结构呼吸振动谱峰^[132, 133]的强度都有较大的下降。而对于金刚烷样品，还观察到与 CH 基团振动相关的 1310、2913 cm^{-1} 谱峰大幅度增强的现象，这就表明金刚烷的前线轨道以及激发电子态主要来自于 CH 基团的贡献。这很可能是金刚烷 CH 基团容易发生取代的原因^[134]。

从这些例子可以看出，深紫外拉曼光谱在催化材料和宽带隙材料的研究上具有显著的优势，这一仪器平台的成功建立将会促进深紫外拉曼光谱的进一步发展。

3.3 小结

利用深紫外倍频技术获得高功率的深紫外激光，我们研究组研制出激发波长为 177.3 nm, 193-210 nm 区域波长连续可调的深紫外拉曼光谱仪。仪器的各个部分都可进行抽真空和充高纯氮气等处理以避免氧气和水汽对 177.3 nm 激光和深紫外拉曼信号的吸收。镀有 MgF_2/Al 的椭球镜被用来收集样品散射的信号。分光系统采用的是“品”字形排布的色散相减的三联深紫外光谱仪，能够实现截止波数低至 200 cm^{-1} 的目标，并提高仪器的效率。电荷耦合器件被用来进行拉曼信号的检测。对于 177.3 nm 激发的深紫外拉曼谱图，一次光谱成像的宽度为 2700 cm^{-1} ，光谱分辨率为 8 cm^{-1} 左右。估计的深紫外拉曼散射的光通量数值要高于 1%。这些参数的数值都较好地反映出我们的仪器是一台性能优异的深紫外拉曼光谱仪。初步的一些实验也表明，这台仪器将在宽带隙材料、催化材料的深紫外拉曼光谱研究上发挥重要的作用。

4 深紫外共振拉曼光谱研究 C_nF_{2n+2} 分子: C-C σ 键的激发

4.1 引言

C-C σ 键活化是当今有机化学研究的热点方向, 尽管目前已发展了一系列的活化策略, C-C σ 键活化仍然充满着挑战^[135]。由于 C-C σ 键活化涉及到 σ^* 轨道, 研究 C-C 键 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 的跃迁以及理解 $\sigma\sigma^*$ 激发态就显得尤为重要。早在四十多年前, Raymonda 等人利用真空紫外吸收光谱和理论计算研究了烷烃分子中 C-C 键 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 的跃迁^[136], 由于这项技术较低的能量分辨率以及来自 C-H σ 键的干扰, 并没有获得较深入的关于 $\sigma\sigma^*$ 激发态的认识。这些年来, 由于缺乏合适的研究手段, 这方面的研究也处于停滞不前的状态。

作为一种电子-振动光谱, 共振拉曼光谱已经被广泛证明为非常有效的研究分子激发态结构的技术^[45, 137]。例如文献综述中提到的 184 nm 的深紫外共振拉曼光谱被用来研究乙烯和 *N*-甲基乙酰胺分子中的 $\pi\text{-}\pi^*$ 的跃迁, 可以获得许多关于 $\pi\pi^*$ 激发态的信息^[110, 112]。虽然如此, 但由于 C-C 键 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁的能量比 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的能量要高, 利用共振拉曼光谱研究 C-C 键 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 的跃迁并不是一件容易的事情。

前面的章节已经提到, 我们研究组已建立了激发波长低至 177.3 nm 的深紫外拉曼光谱技术。在本章中, 我们开展了深紫外共振拉曼光谱研究 C-C σ 键的工作。为了避免来自其它化学键的干扰, 我们选取 C_nF_{2n+2} 分子作为研究对象, 因为 C-F σ 键的电子态能级比 C-C σ 键的要深许多, 这类分子中的 C-C σ 键能够选择性地被深紫外激光激发^[138]。在研究中, 我们选择了 Teflon (C_nF_{2n+2} , $n>200$), $C_{24}F_{50}$ 和 $C_{15}F_{32}$ 这三种 C_nF_{2n+2} 分子进行考察。发现在它们的深紫外共振拉曼谱图中, 与 C-C 链骨架伸缩振动相关的谱峰有很大的增强。并基于共振拉曼光谱和理论计算的结果, 对 $\sigma\sigma^*$ 激发态的构型和 C-C σ^* 键的性质进行了推测。

4.2 结果与讨论

4.2.1 C_nF_{2n+2} 分子的拉曼光谱

图 4.1 是不同激发波长下 Teflon 的拉曼光谱图。当激发波长从 532 nm 移到 177.3 nm 时, 在保持低波数谱峰 289, 382, 731 和 1216 cm^{-1} 的峰强度一致的情况下, 高波数谱峰 1298, 1380 和 2584 cm^{-1} 的峰强度分别增强了 20, 30, 40 倍。根据参考文献^[139, 140], 289 和 382 cm^{-1} 的谱峰分别归属于 CF_2 基团的扭曲和弯曲振动, 731 和 1216 cm^{-1} 的谱峰分别归属于 CF_2 基团的对称和不对称伸缩振动; 而 1298 和 1380 cm^{-1} 的谱峰则与 C-C 键的伸缩振动紧密相关, 2584 cm^{-1} 的谱峰被认为是 1298 cm^{-1} 谱峰的倍频。虽然倍频模式是拉曼活性的, 但在非共振条件下其对应拉曼谱峰的强度是相当弱的。因此, Teflon 深紫外拉曼光谱图中与 C-C 键振动有关的高强度倍频峰的出现被认为是 C-C σ 键共振激发的结果^[45]。实验中也观察到平

均采集强度随时间延长而下降的现象,这说明深紫外激光的辐照对 Teflon 有一定的破坏作用。这些现象充分表明 Teflon 中 C-C 键的 σ - σ^* 跃迁确实被 177.3 nm 的激光激发了。

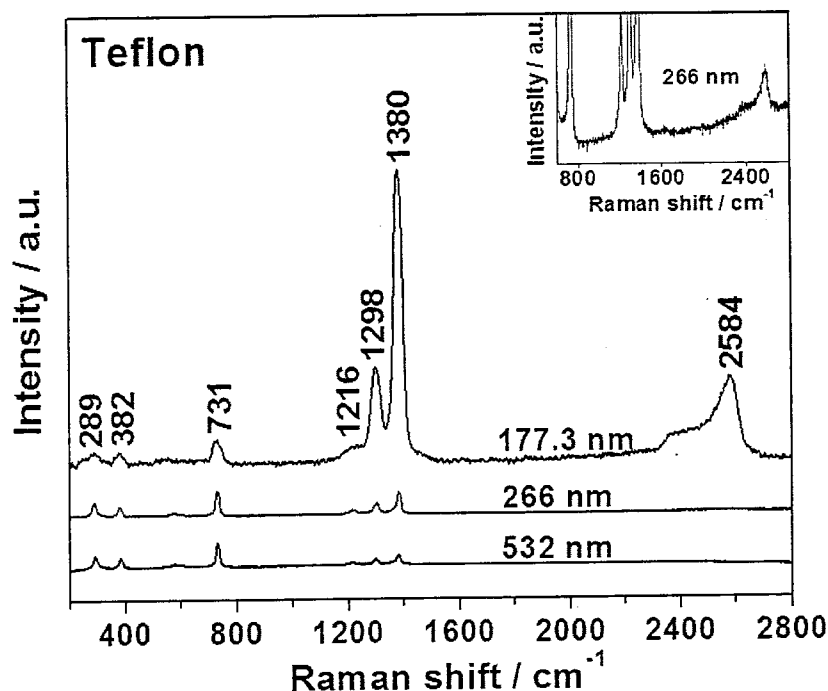


图 4.1 不同激发波长下 Teflon 的拉曼光谱图, 插入图是其 266 nm 激发下的拉曼光谱图

Figure 4.1 Raman spectra of Teflon excited at different wavelengths, the inset is its Raman spectrum excited at 266 nm

为了支持这一观点,我们也考察了短链的 $C_{24}F_{50}$ 和 $C_{15}F_{32}$ 分子。图 4.2a 和 4.2b 分别是不同激发波长下 $C_{24}F_{50}$ 和 $C_{15}F_{32}$ 的拉曼光谱图。从图中可以明显地看到,这两种分子 532 nm 激发的可见拉曼光谱图中都存在着明显的荧光背景。当激发波长移到 266 nm 时,背景的荧光信号得到了彻底的消除,同时 1381 与 729 cm^{-1} 谱峰的强度比有些许的提高。当激发波长进一步蓝移至 177.3 nm 时,对于 $C_{24}F_{50}$ 和 $C_{15}F_{32}$ 分子,这一比值分别提升了 16 和 10 倍,稍低于前述的 Teflon 的 30 倍提升。这一较弱的增强效应可能与短链分子中较弱的 C-C σ 键离域效应导致的吸收峰蓝移有关^[141]。虽然如此,但与 Teflon 类似的是,在这两种分子 177.3 nm 激发的深紫外拉曼光谱图中也都观察到 2588 cm^{-1} 这一与 C-C 键振动有关的高强度倍频峰,平均采集强度也都呈现出随时间延长而下降的特点。另外,在 1600-1800 cm^{-1} 区域还观察到新的谱峰,它们可归属于激光诱导的化学反应产生的积碳和羰基等物种。由此可见, $C_{24}F_{50}$ 和 $C_{15}F_{32}$ 分子中的 C-C σ 键也能被 177.3 nm 的深紫外激光激发和破坏。比较这三种分子 266 nm 激发下的紫外拉曼光谱图(图 4.2c),我们还观察到这样的现象:在 700-800 cm^{-1} 的区域, Teflon 只有 731 cm^{-1} 的谱峰,而 $C_{24}F_{50}$ 、 $C_{15}F_{32}$ 分子则出现 728 和 755 cm^{-1} 两个谱峰,且 755 与 728 cm^{-1} 谱峰的强度比随着分子链的缩短而提高。这应该与这些分子的结构紧密相关。

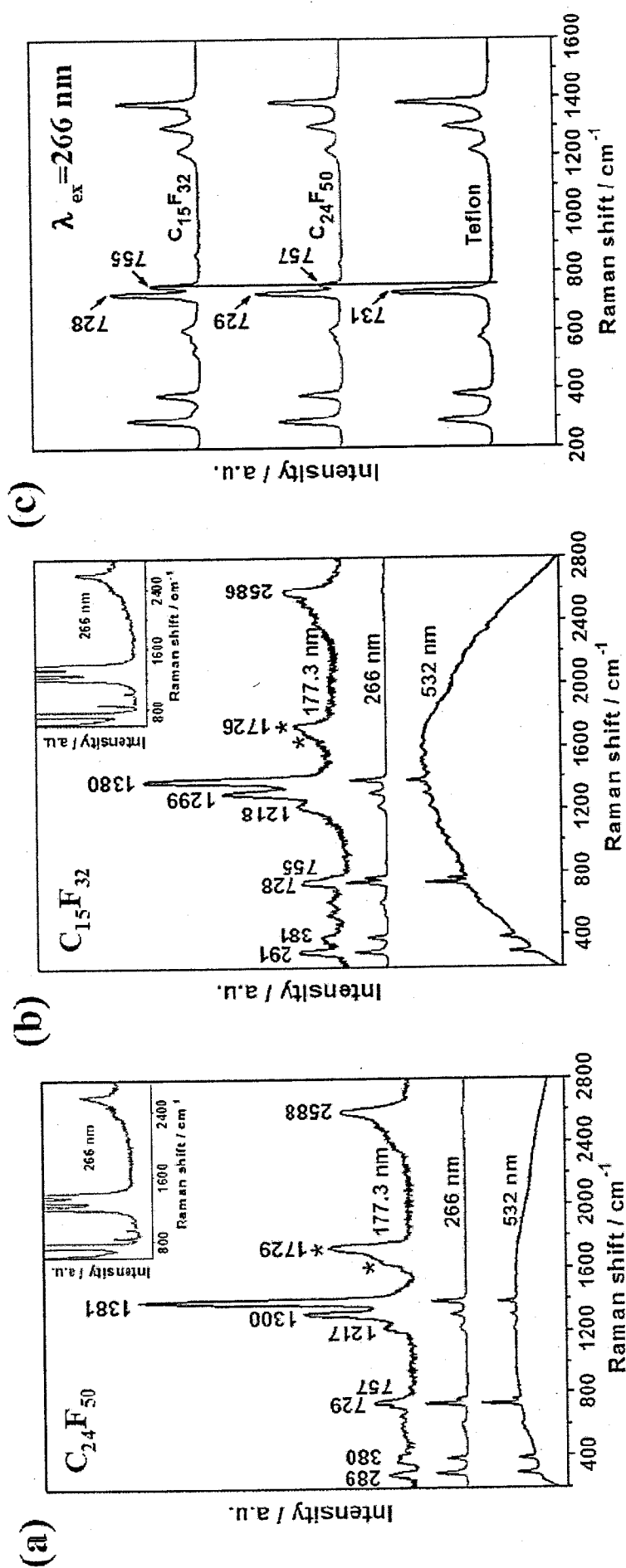


图 4.2 (a) 不同激发波长下 $C_{24}F_{50}$ 的拉曼光谱图, 插入图是其 266 nm 激发下的拉曼光谱图; (b) 不同激发波长下 $C_{15}F_{32}$ 的拉曼光谱图, 插入图是其 266 nm 激发下的拉曼光谱图; (c) 266 nm 激发下 Teflon, $C_{24}F_{50}$ 和 $C_{15}F_{32}$ 的拉曼光谱图

Figure 4.2 (a) Raman spectra of $C_{24}F_{50}$ excited at different wavelengths, the inset is its Raman spectrum excited at 266 nm; (b) Raman spectra of $C_{15}F_{32}$ excited at different wavelengths, the inset is its Raman spectrum excited at 266 nm; (c) Raman spectra of Teflon, $C_{24}F_{50}$ and $C_{15}F_{32}$ excited at 266 nm

4.2.2 $C_{15}F_{32}$ 分子的理论计算

为了理解以上的光谱数据, 我们利用 DFT 计算了 $C_{15}F_{32}$ 分子的振动光谱。振动模式分析表明, 755 cm^{-1} 的谱峰归属于与整条碳链伸缩适度耦合的 CF_3 基团的伸缩振动。因此, 长链 C_nF_{2n+2} 分子中低的 CF_3 基团浓度可以较好地解释这三种分子紫外拉曼光谱图上的差异。虽然 1299 和 1380 cm^{-1} 谱峰都归属于 C-C 链骨架的伸缩振动, 但计算结果表明, 它们对应的振动模式却有很大的差别。如图 4.3a 所示, 1299 和 1380 cm^{-1} 谱峰分别与碳原子沿着平行和垂直于 C-C 骨架方向的伸缩振动紧密相关。根据共振拉曼光谱的原理^[12, 43], 可以推测 C_nF_{2n+2} 分子 $\sigma\sigma^*$ 激发态的电子构型就是落在平行和垂直于 C-C 链骨架的方向上。

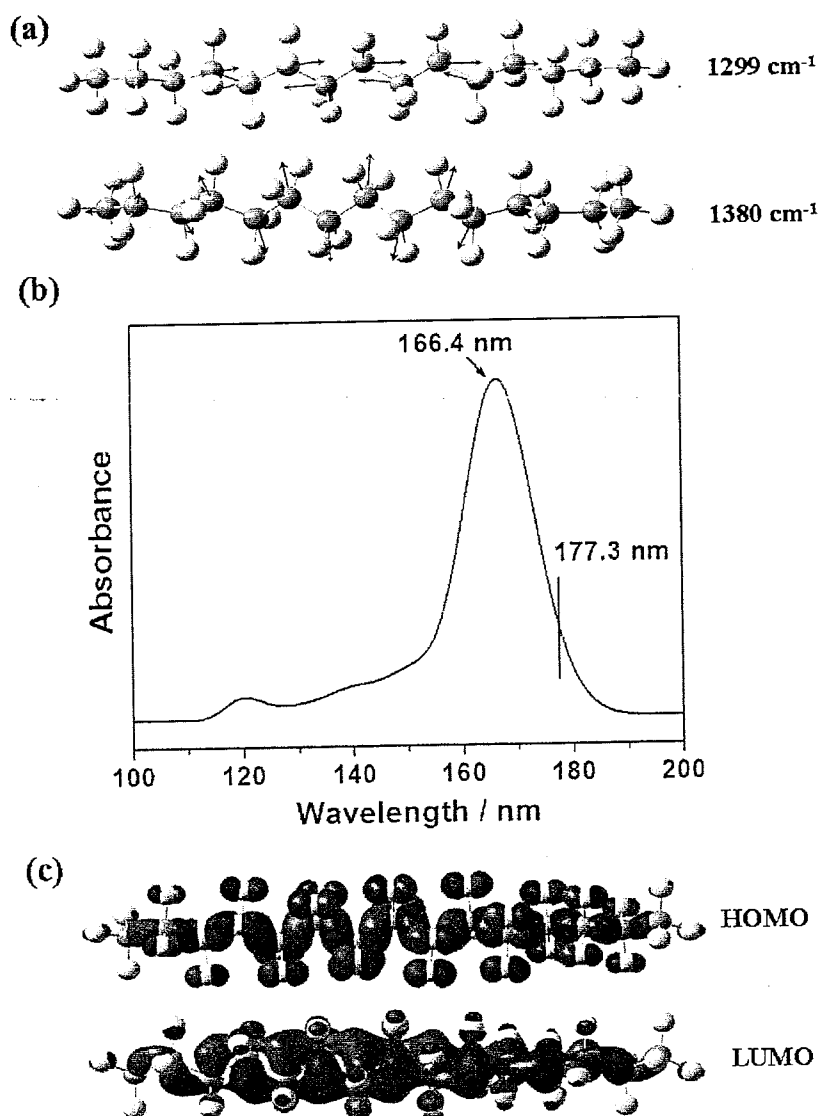


图 4.3 (a) $C_{15}F_{32}$ 分子中与 1299 和 1380 cm^{-1} 谱峰相关的振动模式; (b) TD-DFT 计算得到的 $C_{15}F_{32}$ 分子的深紫外吸收光谱图; (c) $C_{15}F_{32}$ 分子的 HOMO 和 LUMO 示意图

Figure 4.3 (a) The vibrational modes of $C_{15}F_{32}$ related to the bands at 1299 and 1380 cm^{-1} ; (b) The absorption spectrum of $C_{15}F_{32}$ obtained by TD-DFT calculation; (c) The HOMO and LUMO of $C_{15}F_{32}$

为了证实这一推测, 我们进行了 $C_{15}F_{32}$ 分子电子态吸收光谱的 TD-DFT 计算。图 4.3b 是计算得到的 $C_{15}F_{32}$ 分子的深紫外吸收谱图, 可以看出其在 166.4 nm 处有强烈的吸收, 177.3 nm 的激发线也正好处于这一吸收带内。考虑到计算上的些许偏差, 实验中的三种 C_nF_{2n+2} 分子仍是可以被 177.3 nm 的深紫外激光共振激发的。深入分析表明, 166.4 nm 的吸收峰正好对应于 HOMO-LUMO 的电子跃迁。图 4.3c 是计算得到的 $C_{15}F_{32}$ 分子的 HOMO 和 LUMO 示意图, 从图中可以看出, HOMO 的电子云主要沿着 C-C σ 键分布, 而 LUMO 的电子云则沿着与 C-C 链骨架垂直和平行的方向分布, 恰好与从共振拉曼光谱所推断的结果一致。实验结果与计算结果得到了很好的吻合。由于在 1299 cm^{-1} 对应的振动模式中, 中间相间的碳原子都连续、大幅度地朝着相同方向运动, 这就将导致这些碳原子之间存在部分的轨道重叠。也就是说, LUMO 或者 C-C σ^* 轨道会有些离域 π 轨道的性质。离域效应有利于 $\sigma\sigma^*$ 激发态的稳定, 因此, 激发的 C-C 键不太可能是通常意义上解离的化学键。

4.3 小结

利用深紫外共振拉曼光谱, 我们研究了 Teflon (C_nF_{2n+2} , $n>200$), $C_{24}F_{50}$ 和 $C_{15}F_{32}$ 分子中 C-C 键的 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁。由于 C-C σ 键选择性地被 177.3 nm 的深紫外激光激发, 我们在这些分子的深紫外共振拉曼谱图中观察到与 C-C 链骨架伸缩振动相关的 1299, 1380 和 2586 cm^{-1} 谱峰共振增强的现象。结合理论计算的结果, 我们得出了 C_nF_{2n+2} 分子 $\sigma\sigma^*$ 激发态的电子构型落在平行和垂直于 C-C 链骨架的方向上, 以及 C-C σ^* 键具有一定离域性的结论。

5 深紫外共振拉曼光谱研究六方 III-V 氮化物宽禁带半导体的电子-声子耦合

5.1 引言

电子-声子耦合（电声耦合）是半导体材料中的重要物理参数，它通过影响激发载流子的输运性质和弛豫速率而影响半导体的电学和光学性质^[96, 142, 143]。通常说来，电声耦合可以定义为原子核沿着某一声子坐标扭曲改变两个电子态间的能量间隔程度，对于半导体材料，这两个电子态主要为价带和导带。电声耦合的强度可以用黄-里斯因子 S 来表达， $S=\Delta^2/2$ ，其中 Δ 是沿着声子模式无量纲的简正坐标价带和导带能量最低值间的位移差值^[144-146]。电声耦合的主要方式有短程的形变势相互作用和长程的 Fröhlich 相互作用。尽管理论和实验上已有不少半导体电声耦合的研究，但在电声耦合的强度和尺寸依赖上还存在不少分歧。例如，理论上预测，电声耦合强度随尺寸减少而增加^[147]，或存在非单调的尺寸依赖关系^[148]，以及在强限域效应的尺寸范围内与半导体尺寸没有依赖关系等^[149]。实验上，振动分辨的吸收或发射光谱是最直接的探测电声耦合的手段^[150]，然而，由于电子态的非均匀展宽，声子边带谱的分辨非常困难。飞秒泵浦-探测光谱也是研究电声耦合非常有效的手段^[151, 152]，理论上它能给出本征的电声耦合强度，但需要对极高瞬时功率可能造成的非线性过程和样品破坏给予较多的关注。

尽管由于双光子过程而不那么直接，共振拉曼光谱在电声耦合研究上仍是非常有效的^[98, 144]。通常， n 阶声子的拉曼散射截面可表达为：

$$|R^n(\omega)|^2 = \mu^4 \left| \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle n|m \rangle \langle m|0 \rangle}{E_{ij} + n\hbar\omega_{LO} - \hbar\omega_0 + i\Gamma} \right|^2 \quad (5.1)$$

其中，

$$\langle n|m \rangle = \left(\frac{n!}{m!} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2\right) \Delta^{n-m} L_m^{n-m}(\Delta^2) \quad (5.2)$$

μ 为电子跃迁偶极矩， $\hbar\omega_0$ 为入射光子的能量， m 代表激发态的中间振动能级， Γ 是均匀线宽。由此公式可知，一阶倍频峰与基频峰的强度比将会正比于黄-里斯因子^[144, 146]。与飞秒泵浦-探测实验测出本征电声耦合强度不同，共振拉曼实验测出的是时间积分的耦合强度或者非本征耦合强度^[151]。虽然如此，共振拉曼光谱还是被广泛用来研究 II-VI 和 III-V 半导体中的电声耦合^[153-157]。另一方面，作为 III-V 半导体中的重要成员，带隙为 6.0 eV 左右的六方 BN 和 AlN 当今正激发了人们微电子和光电子领域的大量研究兴趣^[158-161]。它们被认为是理想的深紫外发光二极管材料，然而，由于研究手段的缺乏，鲜有关于它们的电声耦合研究的报道。

在本章中, 我们开展了六方 III-V 氮化物宽禁带半导体电声耦合的深紫外共振拉曼光谱研究工作。在六方 GaN 和 AlN 的共振拉曼光谱图中观察到 $nA_1(\text{LO})$ 和 $nA_1(\text{LO})+A_1(\text{TO})$ 多级声子散射的现象。据我们所知, 这是第一次在 AlN 材料中观察到多级声子拉曼散射的现象, 这一现象可以由 Fröhlich 电声耦合得到解释。而六方 BN 在深紫外共振激发时只观察到 E_{2g} 模式的拉曼谱峰和近带边的发光峰, 表明形变势相互作用是其电声耦合的主要方式。六方 GaN、AlN 和 BN 共振拉曼行为的差异反映了它们电声耦合的不同, 根源上可以归因于它们结构上的差异。

5.2 结果与讨论

5.2.1 六方 BN 和 AlN 的拉曼光谱

图 5.1a 是六方 BN 和 AlN 的紫外-可见漫反射光谱图。基于谱图, 我们选择激发线为 210.4 nm 和 197 nm 的深紫外拉曼光谱来分别开展六方 BN 和 AlN 的入射和出射共振拉曼研究。图 5.1b 是不同激发波长下六方 BN 的拉曼光谱图。在 532 nm 激发的拉曼光谱图中可以观察到归属于 E_{2g} 模式的位于 1366 cm^{-1} 的特征拉曼谱峰^[162-164]。当激发线为 210.4 nm 时, 除了特征拉曼谱峰外, 显著的光致发光峰也被探测到。根据文献, 光致发光峰可以归因于近带边发光。与文献中 229 nm 激发下六方 BN 的共振拉曼散射中没有观察到发光峰不同^[165], 近带边发光峰的出现毫无疑问证明六方 BN 确实被 210.4 nm 的激光共振激发了。当激发线移到 197 nm 时, 发光过程占据了绝对主导, 以致拉曼谱峰几乎探测不到。

图 5.1c 是不同激发波长下六方 AlN 的拉曼光谱图。在 532 nm 激发的拉曼光谱图中观察到位于 $611, 657$ 和 891 cm^{-1} 的拉曼谱峰。位于 611 和 657 cm^{-1} 的强谱峰分别归属于 $A_1(\text{TO})$ 和 $E_2(\text{High})$ 模式, 而位于 891 cm^{-1} 的弱谱峰则与 $A_1(\text{LO})$ 模式有关^[166, 167]。当激发线移到 210.4 nm 的共振波长时, 891 与 657 cm^{-1} 谱峰的强度比显著增加, 同时也清楚地观察到位于 1783 cm^{-1} 的拉曼谱峰。当激发波长进一步移到 197 nm 时, $I_{891\text{ cm}^{-1}}/I_{657\text{ cm}^{-1}}$ 的比值进一步增加。同时, 在高波数区域出现了 $1502, 1783, 2392, 2673, 3284$ 和 3562 cm^{-1} 的拉曼谱峰。这是典型的多声子现象。这些谱峰可以分为两类: 位于 $1783, 2673$ 和 3562 cm^{-1} 的谱峰是 891 cm^{-1} 的倍频; 而位于 $1502, 2392$ 和 3284 cm^{-1} 的谱峰归属于 $nA_1(\text{LO})$ ($n=1\sim3$) 与 $A_1(\text{TO})$ 的合频。这就表明多声子过程主要来自于布里渊区中心点的贡献^[155]。虽然多声子拉曼散射已经在其它六方 II-VI 和 III-V 半导体中被报道和研究过^[154-157, 168], 但据我们所知, 这是第一次观察到 AlN 材料的多级声子拉曼散射现象。

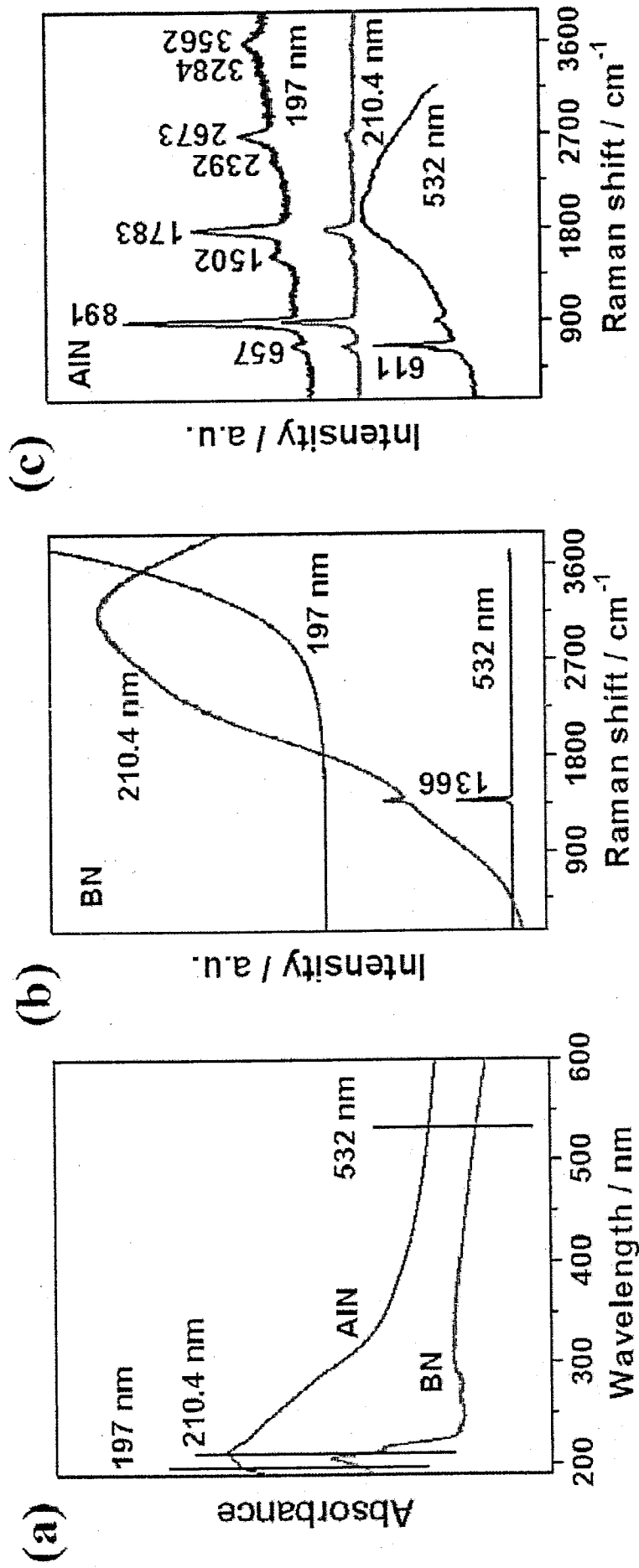


图 5.1 (a) 六方 BN 和 AlN 的紫外-可见漫反射光谱图; (b) 不同激发波长下六方 BN 的拉曼光谱图; (c) 不同激发波长下六方 AlN 的拉曼光谱图

Figure 5.1 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of hexagonal BN and hexagonal AlN; (b) Raman spectra of hexagonal BN excited at different wavelengths; (c) Raman spectra of hexagonal AlN excited at different wavelengths

5.2.2 六方 BN 和 AlN 的结构和振动分析

六方 BN 和 AlN 共振拉曼散射的不同应该与它们的结构紧密相关。图 5.2 给出了六方 BN 和 AlN 的 X 射线衍射谱图，六方 BN 在 2θ 为 26.7° 处具有很强的衍射峰，归因于 (002) 晶面的衍射；而六方 AlN 在 2θ 为 33.2° , 36.0° 和 37.9° 处展现出特征的衍射峰，分别归因于 (100), (002) 和 (101) 晶面的衍射。虽然它们都为六方的结构，但实际上它们的微结构是不同的^[164]。六方 BN 的空间群是 D_{4h}^6 ，而六方 AlN 的是 C_{4v}^6 。

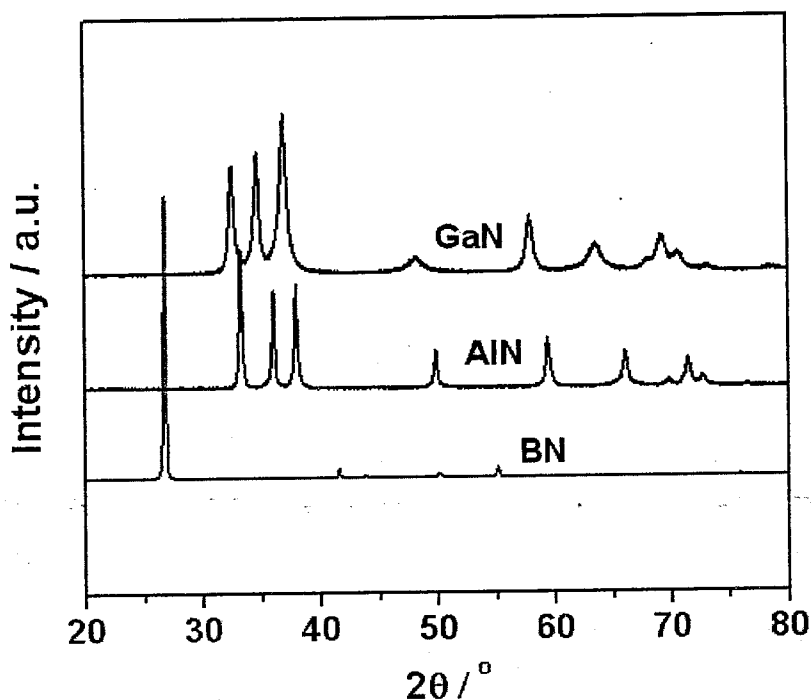


图 5.2 六方 BN, AlN 和 GaN 的 X 射线衍射谱图

Figure 5.2 The XRD patterns of hexagonal BN, AlN and GaN

图 5.3a 给出的是六方 BN 的晶体结构和拉曼活性光学声子模式。六方 BN 的结构与石墨类似。与石墨不同的是，由 B 和 N 原子组成的六角平面的堆积方式是 $AA'A'$ ，某一平面内的 N 原子在相邻平面 B 原子的上方，反之亦然。理论和实验研究表明六方 BN 有两个拉曼活性的 E_{2g} 声子模式^[162, 163]，一个是 1366 cm^{-1} 拉曼谱峰对应的光学声子模式，另一个是 53 cm^{-1} 拉曼谱峰对应的声学声子模式。由于仪器的缘故，我们在实验上只观察到 1366 cm^{-1} 的拉曼谱峰。如图 5.3a 的光学声子模式所示，每个平面中的 B 和 N 原子运动方向相反，相邻两个平面同种原子的运动方向也相反^[162, 165]。有趣的是，虽然 B-N 键是极性的，但由于相邻平面相互抵消的效应，六方 BN 的光学声子模式并没有表现出 LO-TO 裂分。因此， E_{2g} 模式不能与深紫外激光激发产生的激子进行耦合，这可能是在六方 BN 中没观察到多声子拉曼散射的原因，这表明六方 BN 电声耦合的主要方式是短程的形变势相互作用^[9, 155]。

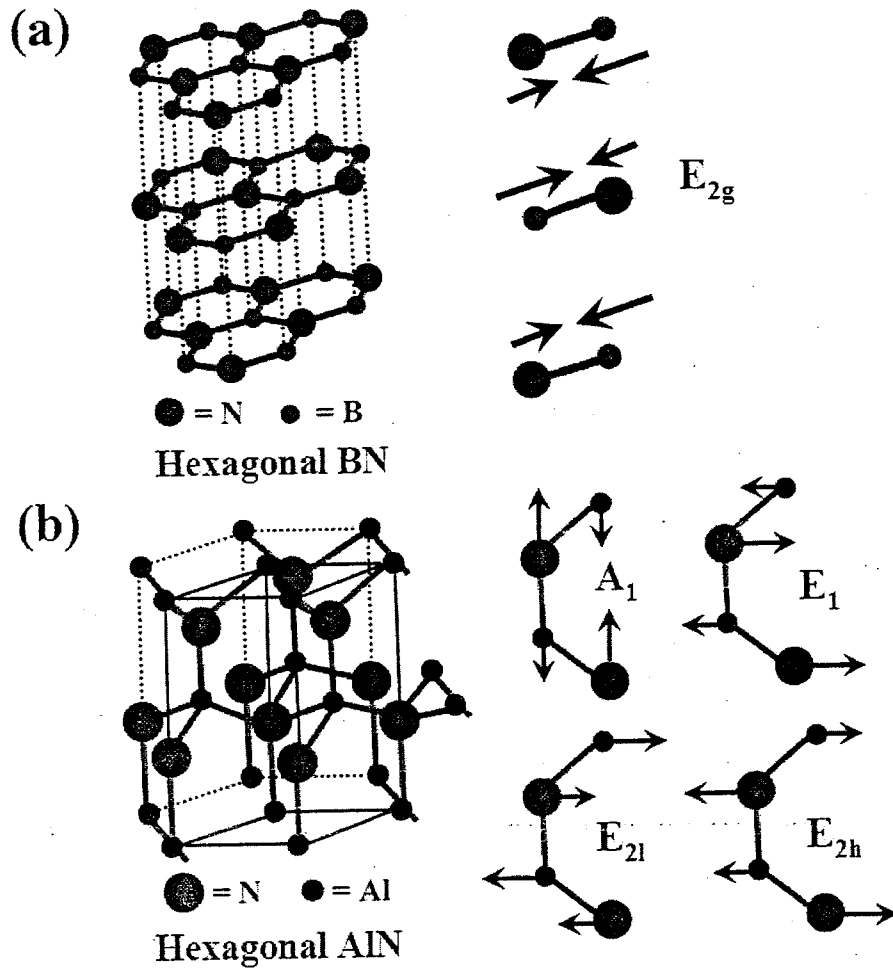


图 5.3 六方 BN (a)和六方 AlN (b)的晶体结构和拉曼活性光学声子模式

Figure 5.3 The crystal structure and the Raman active optical phonon mode of hexagonal BN (a) and hexagonal AlN (b)

图 5.3b 给出的是六方 AlN 的晶体结构和拉曼活性光学声子模式。在六方 AlN 的晶胞中有四个原子，布里渊区 Γ 点的因子群分析表明对称性为 A_1 ， E_1 和 E_2 的光学声子模式都是拉曼活性的^[164, 166]。由于 A_1 和 E_1 模式都是极性的，它们与长程静电场相互作用可以导致 LO-TO 裂分，结果是 LO 声子的频率要高于 TO 声子的^[169]。实验中观察到归属于 $A_1(\text{TO})$ 模式的 611 cm^{-1} 的拉曼谱峰和归属于 $A_1(\text{LO})$ 模式的 891 cm^{-1} 的拉曼谱峰就很好地说明了这一点。LO 声子和 TO 声子频率的巨大差异反映出 Al-N 键强极性的特征。对于多声子现象，可以用长程的 Fröhlich 电声耦合机制来解释^[99, 155]。由于强电场只能被极性 LO 声子诱导产生，因此只有 $A_1(\text{LO})$ 声子可以与深紫外激光激发的激子耦合，这就导致了 $nA_1(\text{LO})$ 和 $(n-1)A_1(\text{LO})+A_1(\text{TO})$ 多声子散射的产生。我们从 $I_{2\text{LO}} / I_{1\text{LO}}$ 的相对比值也评估了 Fröhlich 电声耦合的强度。 $I_{1783 \text{ cm}^{-1}} / I_{891 \text{ cm}^{-1}}$ 值为 0.4 左右，表明六方 AlN 中的电声耦合处于中等水平。

5.2.3 六方 GaN 的拉曼光谱

除了六方 BN 和 AlN 外, 我们利用紫外共振拉曼光谱也考察了六方 GaN。350.7 nm 和 325 nm 的紫外激光被选为共振激发光源。图 5.4 是不同激发波长下六方 GaN 的拉曼光谱图。与 AlN 样品类似, 在 532 nm 激发的 GaN 拉曼光谱图中观察到归属于 $A_1(\text{TO})$ 模式的 533 cm^{-1} 的拉曼谱峰和归属于 $E_2(\text{High})$ 模式的 567 cm^{-1} 的拉曼谱峰^[164, 169]。然而, 归属于 $A_1(\text{LO})$ 模式的 732 cm^{-1} 的强拉曼谱峰也被探测到^[164, 169]。通常, 在非共振激发的情况下, 对于完美样品, 其 LO 声子的拉曼强度是非常弱的^[166, 170]。 732 cm^{-1} 强谱峰的出现可以归因于高温氮化造成的缺陷。对于共振激发的情况, 也观察到与文献中六方 GaN 纳米线研究类似的 $nA_1(\text{LO})$ 和 $(n-1)A_1(\text{LO})+A_1(\text{TO})$ 多声子散射的现象^[157]。由于六方 GaN 与六方 AlN 有相同的空间群, 所以六方 GaN 的共振拉曼散射行为和电声耦合作用可以按照六方 AlN 的情形来理解。六方 GaN 的 $I_{2\text{LO}} / I_{1\text{LO}}$ 的相对比值也为 0.4 左右, 这表明六方 GaN 的电声耦合也不是很强。

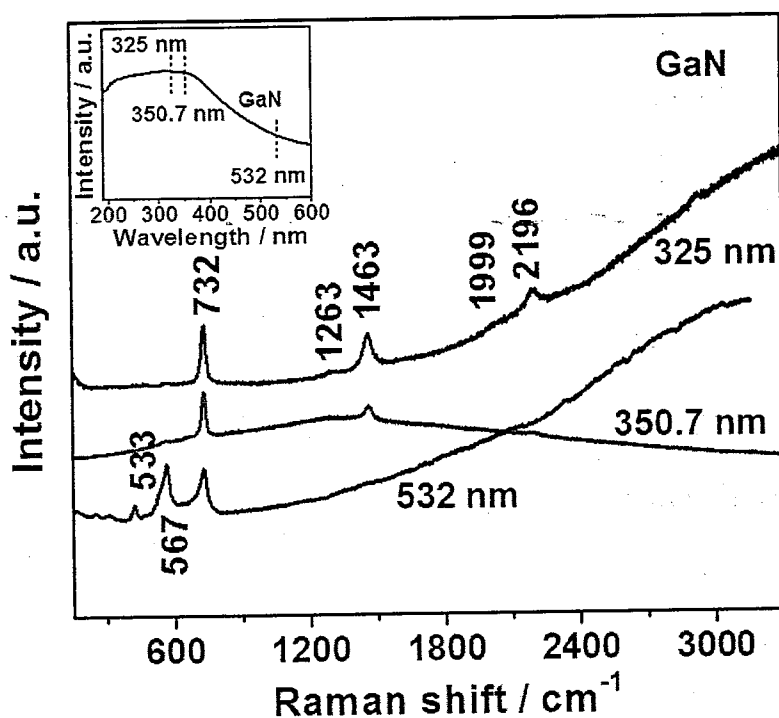


图 5.4 不同激发波长下六方 GaN 的拉曼光谱图, 插入图是它的紫外-可见漫反射光谱图

Figure 5.4 Raman spectra of hexagonal GaN excited at different wavelengths, the inset is its UV-Vis diffuse reflectance spectrum

由于结构上的差异, 六方 BN 表现出与六方 AlN 和 GaN 不同的共振拉曼散射行为。这也反映出六方 BN 与六方 AlN 和 GaN 中电声耦合的很大不同。由于电声耦合通过影响激发载流子动力学行为来影响半导体的光学性质, 有必要开展这些宽禁带氮化物材料的时间分辨光谱研究以加深对其电声耦合的理解, 为这些材料得到更好的应用打下更加坚实的基础。

5.3 小结

我们利用深紫外共振拉曼光谱研究了六方 BN、AlN 和 GaN 中的电声耦合。在六方 BN 的共振拉曼光谱图中，近带边发光占据了主导，只有很弱的 E_{2g} 声子被探测到。而在六方 AlN 和 GaN 的共振拉曼光谱图中，观察到 $nA_1(\text{LO})$ 和 $nA_1(\text{LO})+A_1(\text{TO})$ 多级声子拉曼散射的现象。特别对于六方 AlN，这是第一次在该材料上观察到多级声子共振拉曼散射的现象。六方 BN 与六方 AlN 和 GaN 共振拉曼散射行为的不同表明它们电声耦合的机制是不同的。对于六方 BN，电声耦合的机制是短程的形变势相互作用；而对于六方 AlN 和 GaN，电声耦合的机制主要是长程的 Fröhlich 相互作用。

6 (深)紫外共振拉曼光谱研究金属杂原子分子筛催化材料

6.1 引言

利用其它元素同晶取代纯硅分子筛材料中的硅元素是一种非常有效的改变材料物理化学性质的方法^[171]。例如 Al 和 Sn 等主族金属元素同晶取代 Si 元素后, 分子筛材料具有酸催化的功能^[171, 172]; 而 Fe 和 Ti 等过渡族金属元素同晶取代 Si 元素后, 分子筛材料则具有催化氧化的功能^[52, 53]。当前, 这些杂原子分子筛催化材料正广泛用于一些化工过程中。为了认识这些材料的活性中心, 人们运用和发展了许多研究方法对杂原子物种的结构进行表征, 如紫外可见漫反射光谱^[173]、固体魔角核磁共振谱^[174]和 X 射线吸收精细结构谱^[175]等。我们组发展的紫外共振拉曼光谱已被证明在过渡金属杂原子物种的表征上具有独特的优势^[55, 57]。在对过渡族金属杂原子分子筛研究的同时, 我们也在思考能否将这项技术用于主族金属杂原子分子筛的表征。

与过渡族金属杂原子分子筛不同, 由于电子态跃迁通常不涉及 d 轨道, 主族金属杂原子分子筛在可见-紫外区几乎没有响应。结合文献对 SiO₂ 材料的研究^[176], 一般认为主族金属杂原子分子筛的吸收处于深紫外区, 这就表明需要在深紫外激发的情况下才能开展共振拉曼光谱的研究。

在本章中, 利用已建立的深紫外拉曼光谱技术, 我们研究了 ZSM-5 和 Sn-MWW 这两种主族金属杂原子分子筛。虽然实验或者理论计算表明这两种分子筛在深紫外区有较强的吸收, 但在深紫外拉曼光谱图中并没有观察到拉曼谱峰共振增强的现象。通过与存在共振增强效应的过渡族金属杂原子分子筛 Fe-ZSM-5、Ti-MWW 比较, 我们利用坪井规则对这两种类型的分子筛的(深)紫外共振拉曼散射行为进行了理解, 将它们共振拉曼散射行为的差异归因于 HOMO-LUMO 跃迁方式的不同。

6.2 结果与讨论

6.2.1 金属杂原子分子筛的吸收光谱

图 6.1a 是 Fe-ZSM-5, Ti-MWW 和 Sn-MWW 分子筛的紫外-可见漫反射光谱图。从图中可见看出, Fe-ZSM-5 和 Ti-MWW 分别在 250 nm 和 220 nm 处有较强的吸收峰; 而对于 Sn-MWW 样品, 在 300 nm 以下的区域随着波长变短, 光响应变得越来越强, 但没有观察到相应的吸收峰; 而对于 ZSM-5 分子筛, 由于在紫外-可见区没有任何的响应, 因此我们通过理论计算来获取其深紫外吸收光谱。图 6.1b 给出的是计算采用的模拟分子筛的小团簇模型, (1)和(2)分别对应于铝取代和纯硅的情况, 在此模型中, 中心 Al 或 Si 原子通过四个桥氧原子与四个 Si(OH)₃ 单元相连接。通过对模型进行密度泛函理论计算, 可以得到纯硅

分子筛和含铝分子筛的吸收谱图。如图 6.1c 中的谱图（虚线）所示，纯硅分子筛和含铝分子筛的吸收峰分别位于 160 nm 和 185 nm。与文献中 SiO_2 材料的实验研究结果相比^[176]，计算得到的数值要偏小 1.0 eV 左右。据此对计算结果进行修正，我们得到了图中实线所示的谱图。从中可以看出，纯硅分子筛在 177.3 nm 处没有响应，而含铝分子筛在 177.3 nm 处却有一定强度的吸收。这表明 177.3 nm 的激光可以一定程度上共振激发 ZSM-5 分子筛。

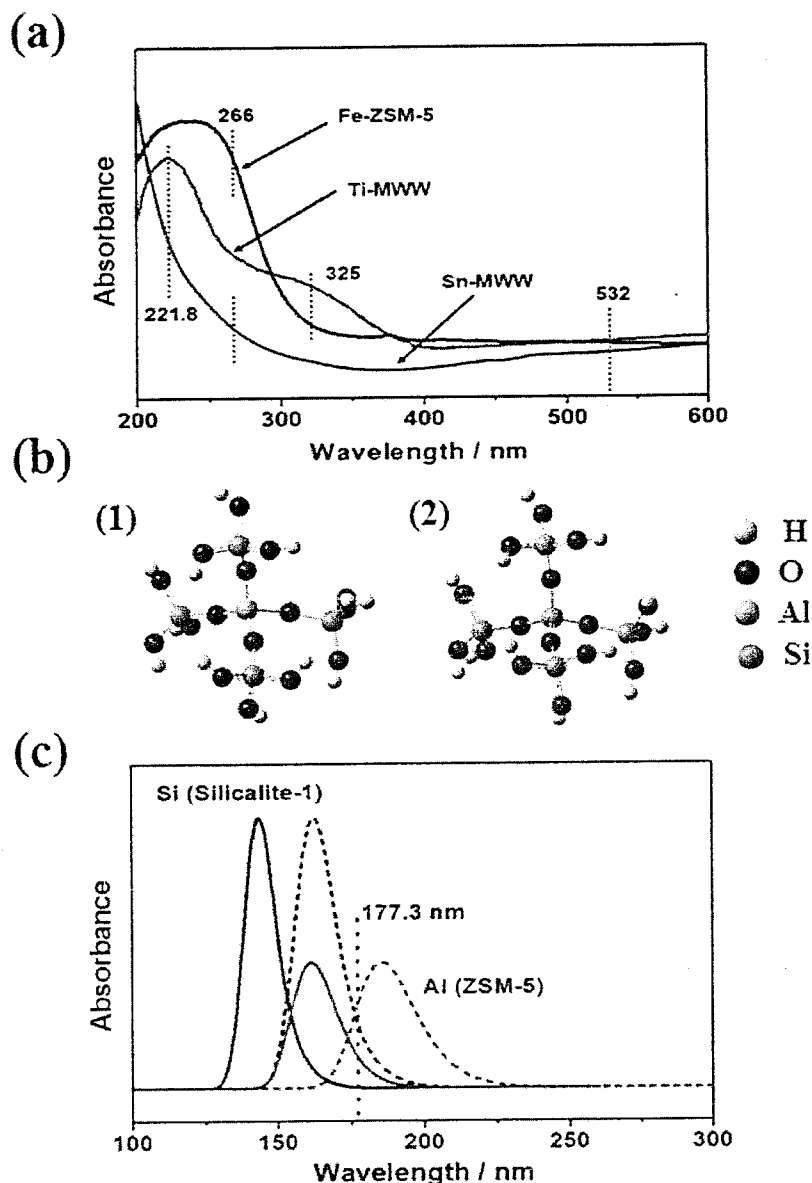


图 6.1 (a) Fe-ZSM-5, Ti-MWW 和 Sn-MWW 的紫外-可见漫反射光谱图; (b) 计算采用的模拟分子筛的小团簇模型, (1)和(2)分别对应于铝取代和纯硅的情况; (c) 计算得到(虚线)的和校正过后(实线)的纯硅分子筛(黑线)和含铝分子筛(红线)的吸收光谱图

Figure 6.1 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of Fe-ZSM-5, Ti-MWW and Sn-MWW zeolites; (b) The cluster models for zeolite calculation, (1) and (2) corresponds to the situation of Al-substituted and pure silicon, respectively; (c) The absorption spectra of all-Si zeolite (black lines) and Al-substituted zeolite (red lines) obtained by calculation without (dash lines) and with (solid lines) correction

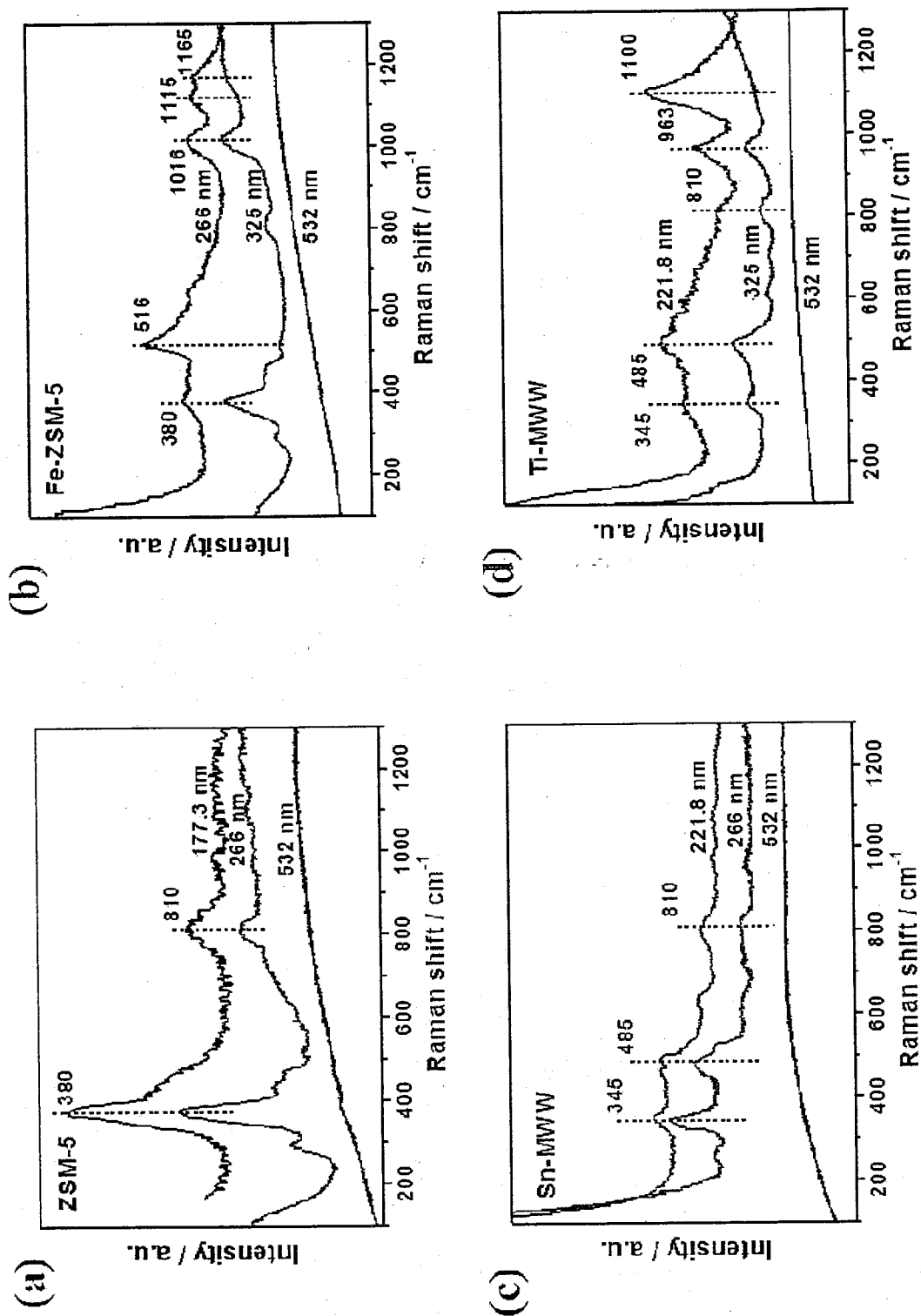


图 6.2 不同激发波长下 ZSM-5 (a), Fe-ZSM-5 (b), Sn-MWW (c) 和 Ti-MWW (d) 分子筛的拉曼光谱图

Figure 6.2 Raman spectra of ZSM-5 (a), Fe-ZSM-5 (b), Sn-MWW (c) and Ti-MWW (d) zeolites excited at different wavelengths

6.2.2 金属杂原子分子筛的(深)紫外共振拉曼光谱

图 6.2a 是不同激发波长下 ZSM-5 分子筛的拉曼光谱图。由于荧光的严重干扰, 在 532 nm 激发的可见拉曼光谱图中观察不到任何拉曼信号。将激发线蓝移至 266 nm, 由于避开了荧光干扰, 在拉曼谱图中清晰地观察到 MFI 结构位于 380 和 810 cm^{-1} 的特征谱峰^[177]。当激发线进一步移至 177.3 nm 时, 在深紫外拉曼谱图中依然观察到这两个谱峰。但它们的相对强度没有变化, 同时, 谱图中也没有出现新的谱峰。这就表明, 虽然 ZSM-5 分子筛在 177.3 nm 处有较强的吸收, 但在 177.3 nm 激发的深紫外拉曼谱图中并没有观察到拉曼谱峰共振增强的现象。

由于过渡金属 Fe 与主族金属 Al 在分子筛的骨架中都是以三价形式存在, 为了与 ZSM-5 分子筛比较, 我们也对 Fe-ZSM-5 分子筛进行了考察。如图 6.2b 所示, 与 325 nm 激发的紫外拉曼谱图相比, 在 Fe-ZSM-5 分子筛 266 nm 激发的紫外共振拉曼谱图中出现了 516, 1115 和 1165 cm^{-1} 三个新峰。周期性的密度泛函理论计算已经表明, 这些谱峰都与 $[\text{Fe}(\text{OSi})_4]$ 结构的振动相关^[57]。516 和 1115 cm^{-1} 的谱峰分别归属于四配位的骨架 Fe-O-Si 物种的对称和不对称伸缩振动, 而 1165 cm^{-1} 的谱峰归属于由四个周围的骨架 Si-O-Si 键伸缩驱动的骨架 Fe-O-Si 的不对称伸缩振动。由此可见, Fe-ZSM-5 分子筛 266 nm 激发的紫外拉曼谱图中这些新谱峰的出现是骨架铁物种共振激发的结果。

我们也对四价金属阳离子同晶取代的杂原子分子筛 Sn-MWW 和 Ti-MWW 进行了考察。虽然它们在 221.8 nm 处都有较强的吸收, 但在 Sn-MWW 的 221.8 nm 激发的紫外共振拉曼谱图中并没有观察到拉曼谱峰共振增强的现象(图 6.2c), 而在 Ti-MWW 的紫外共振拉曼谱图中却很明显地观察到与 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 结构相关的 1100 cm^{-1} 谱峰共振增强的现象(图 6.2d)。这与三价金属阳离子同晶取代的情况是一致的, 表明拉曼谱峰共振增强与否与取代金属离子的价态无关, 而应与其性质紧密相关。

6.2.3 共振拉曼光谱的理论分析

由于共振拉曼光谱是一种电子振动光谱, 要深入理解共振拉曼谱图就必须从电子态跃迁入手, 结合共振拉曼光谱理论进行分析。对于杂原子含量较低的分子筛材料, 可以将其作为杂原子对超宽带隙 SiO_2 材料的掺杂来处理。由于 SiO_2 材料的导带和价带分别由氧的 2p 和硅的 3s、3p 轨道组成, 金属杂原子的能级位置通常位于 SiO_2 材料的禁带中。在杂原子分子筛中, 由于电子态跃迁通常只涉及金属杂原子及其周围的氧原子, 故又可以用分子体系的方法来讨论杂原子分子筛的电子态跃迁。

我们对主族金属和过渡族金属杂原子分子筛的前线轨道进行理论分析, 如图 6.3 所示, 它们的 HOMO 都是由 O 的 2p 轨道组成的, 但它们的 LUMO 组成却不相同。对于主族金属杂原子分子筛, 其 LUMO 主要由主族金属离子的 s 轨道和小部分的 p 轨道组成, 轨道电子云的分布形状类似于球形; 而对于过渡族金属杂原子分子筛, 其 LUMO 主要由过渡金属

离子的 3d 轨道组成, 轨道电子云呈花瓣状分布。LUMO 组成和形状的不同直接导致了这两种类型分子筛电子态吸收的差异。在主族金属杂原子分子筛中, 由于对称性的问题, HOMO 到 LUMO 的跃迁并没有很好地沿着 M-O 键进行。但对于过渡族金属杂原子分子筛, 由于 HOMO 与 LUMO 在 M-O 键的方向上有非常大的重叠, 电子态的跃迁主要沿着 M-O 键进行。另外, 经验的 Tsuboi 规则告诉我们, 当激发线的能量接近某一电子态跃迁时, 某些拉曼谱峰的增强就意味着电子从基态跃迁到激发态时其分子的平衡构型将沿着增强拉曼谱峰对应的简正模式扭曲^[12]。这也就是说, 如果电子态跃迁不沿着简正模式发生, 那么在其共振拉曼光谱中将不会观察到拉曼谱峰增强的现象。

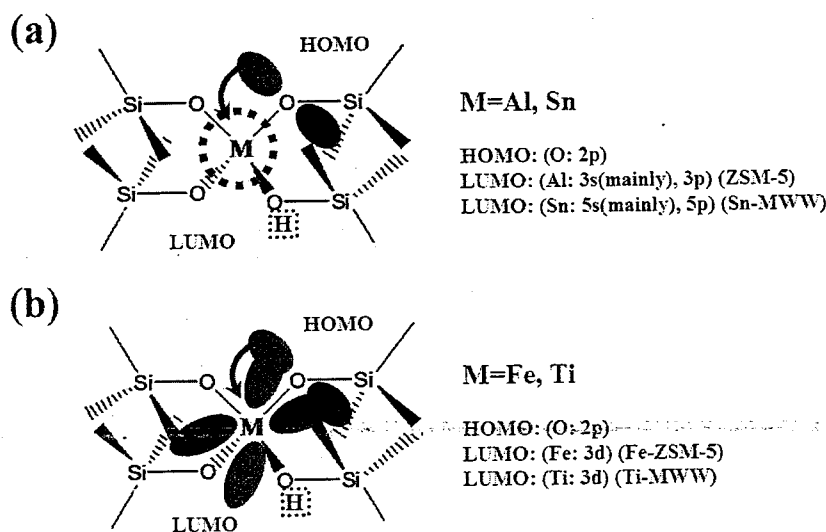


图 6.3 主族金属杂原子分子筛(a)和过渡族金属杂原子分子筛(b)的 HOMO, LUMO 和 HOMO-LUMO 跃迁的示意图

Figure 6.3 The schematic diagram of HOMO, LUMO and HOMO-LUMO transition of main group metal-containing (a) and transition metal-containing (b) zeolites

对于 ZSM-5、Sn-MWW 分子筛就是这样的情况, 虽然在(深)紫外区有吸收, 但其电子态跃迁并没有沿着 Al-O、Sn-O 键进行, 所以在(深)紫外共振拉曼光谱图中没有观察到与 Al-O、Sn-O 键振动相关的拉曼谱峰增强的现象。而对于 Fe-ZSM-5、Ti-MWW 分子筛, 由于电子态跃迁发生在 Fe-O、Ti-O 键的方向上, 故在其紫外共振拉曼谱图中很容易就观察到骨架 $[\text{Fe}(\text{OSi})_4]$ 、 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 物种的谱峰。这样, 我们就很好地解释了这两种类型杂原子分子筛共振拉曼散射行为的差异。

由以上分析可知, 主族金属和过渡族金属杂原子分子筛共振拉曼散射行为的不同是由骨架中引入不同性质的金属原子(主族和过渡族)导致分子筛的电子态结构不同引起的。虽然我们只考察了几种常见的分子筛, 但研究结果应该可以推广至所有的金属杂原子分子筛。

6.3 小结

利用(深)紫外拉曼光谱技术,我们对主族金属杂原子分子筛 ZSM-5、Sn-MWW 和过渡族金属杂原子分子筛 Fe-ZSM-5、Ti-MWW 进行了研究。实验或理论计算表明 ZSM-5、Sn-MWW 分子筛在(深)紫外区有较强的吸收,但在其(深)紫外拉曼光谱图中并没有观察到拉曼谱峰共振增强的现象。而对于 Fe-ZSM-5、Ti-MWW 分子筛,拉曼谱峰共振增强的效应却非常明显。理论分析表明,这两种主族金属杂原子分子筛的电子态跃迁没有沿着 M-O 键发生,而这两种过渡族金属杂原子分子筛的电子态跃迁是沿着 M-O 键进行的。结合 Tsuboi 规则,我们认为 HOMO-LUMO 跃迁方式的不同是导致它们共振拉曼散射行为不同的根源。

7 相结结构对光催化全分解水性能的影响: Ga_2O_3 光催化剂作为研究对象

7.1 引言

众所周知,化石能源的日益枯竭及其大量使用造成的环境问题已成为制约人类社会发展的两大难题。近些年来,人们致力于发展清洁的氢能源。由于太阳能取之不尽、用之不竭的特点,利用太阳能获取氢能成为氢能发展的首选。在众多的太阳能到氢能的转化途径中,由于简单、方便,半导体光催化全分解水制氢受到了人们的极大关注^[178-180]。迄今为止,有许多能光催化全分解水的半导体光催化材料被开发出来;但光催化的性能离实际应用还相距甚远^[181-183]。为了开发高性能的光催化材料,科学家们开展了半导体结构与光催化性能关系的研究,例如研究了半导体晶体结构^[184-189]、表面结构^[87, 89, 190]等对光催化活性的影响。在之前的工作中,通过紫外拉曼光谱表征表面相结构,我们发现光催化材料的活性与表面物相紧密相关,并且表面异相结可以增强光催化活性^[87, 89]。例如,表面锐钛矿-金红石异相结可以提高 TiO_2 的光催化产氢活性^[87]。我们也发现表面 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 异相结可以非常有效地促进光催化全分解水的反应^[89]。时间分辨光谱研究表明,光催化活性的提高主要归因于由 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 异相结导致的电荷分离效率的提升。虽然如此,但对有利于光催化反应相结形成条件的认识仍然不是很清楚,这促使我们进一步开展这方面的研究。

作为一种典型的多晶相材料^[120],具有至少四种晶相的 Ga_2O_3 材料 (α , β , γ 和 $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$) 在催化领域受到大量的关注^[191-195]。在这些晶相中, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是热力学上最稳定的,其它的晶相通过焙烧都可以最终转变为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[120, 196]。这就表明虽然 Ga_2O_3 的 α/β 异相结已经被研究过了, Ga_2O_3 仍是研究相结的合适平台。在大多数情况下,由于容易制备和结构明确, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 被用来研究结构与性能之间的关系^[191-193]。然而在光催化全分解水研究方面,只有 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的报道,还未见到有关 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 光催化全分解水的研究^[197-200]。 γ 相具有缺陷尖晶石结构,两个八面体和两个四面体位点处于半占据状态,其占据情况可能与合成方法和粒子大小有关^[201],这与六方 α 相和单斜 β 相的八面体和四面体位点完全占据有很大的不同。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的光催化全分解水的活性到底如何,值得人们研究。同时,研究混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系对深入理解相结也是非常有帮助的。

基于以上考虑,在本章中,我们对不同 γ 和 β 相组成的 Ga_2O_3 光催化剂开展了光催化全分解水的研究。我们发现相结构对反应活性有很大的影响。有别于 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之间的界面,在 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的相变过程中无序结构在两相间形成,其在光催化全分解水中表现出负面的效应。高分辨电镜表征、理论计算以及光谱技术表征表明,无序结构作为光生载流子的复合中心导致了光催化活性的降低。基于对 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和已报道的 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系的分析,我们提出了形成有利于光催化反应相结需要满足的两个条件。

7.2 结果与讨论

7.2.1 XRD 和 UV Raman 光谱表征

图 7.1 是合成的和焙烧的 γ -Ga₂O₃ 样品的 X 射线衍射谱图。合成的样品在 2θ 为 30.8° , 36.2° , 44.1° , 54.6° , 58.4° 和 64.2° 处展现出特征的衍射峰, 与 γ -Ga₂O₃ 材料的标准 PDF 卡片吻合得很好 (JCPDS 卡片 20-0426)。当 γ -Ga₂O₃ 样品在 823 K 下焙烧 0.75 h 时, 这些衍射峰的强度有 30% 的下降, 然而几乎没有观察到 β -Ga₂O₃ 的衍射峰, 这表明有低结晶度、纳米晶或者无定形相的形成。当焙烧时间延长到 5 h 时, 可以清晰地观察到归属于 β -Ga₂O₃ 的 31.7° 的衍射峰, 表明在焙烧 5 h 的样品中存在着相当量的 β -Ga₂O₃。随着焙烧时间的延长, γ -Ga₂O₃ 的衍射峰越来越弱, β -Ga₂O₃ 的衍射峰越来越强。在焙烧 24 h 的样品中观察不到来自 γ -Ga₂O₃ 的衍射峰, 表明相变过程完成了。

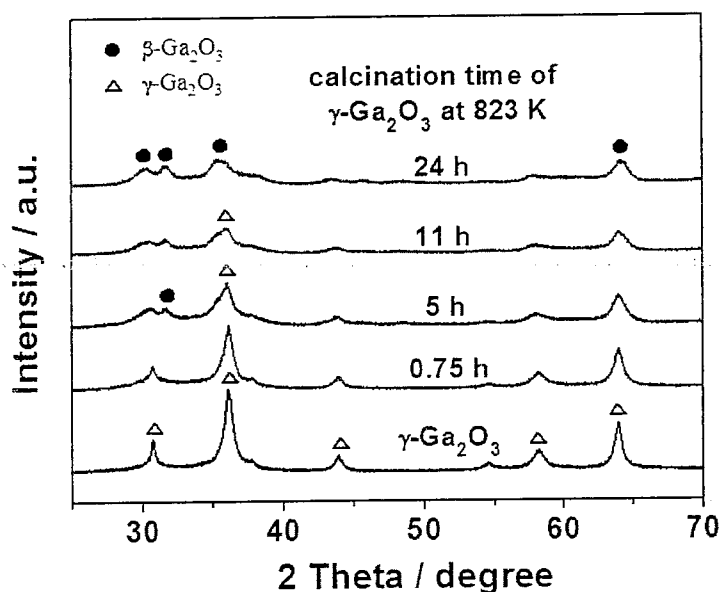
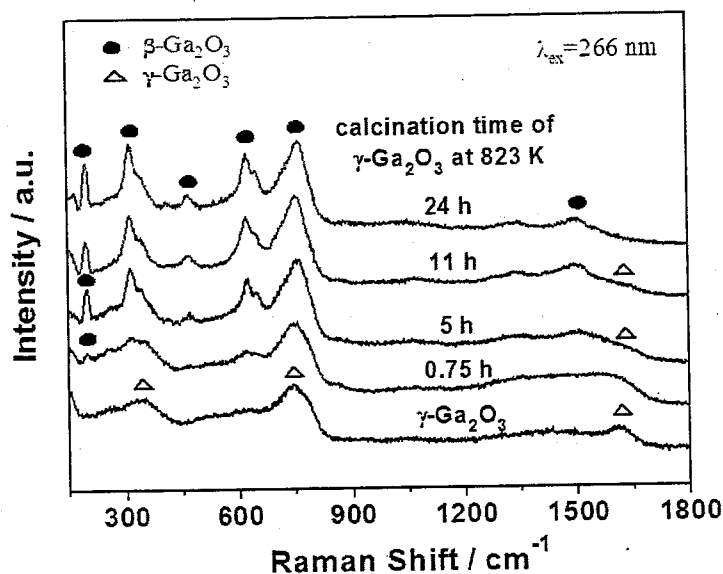


图 7.1 合成的和焙烧的 γ -Ga₂O₃ 样品的 X 射线衍射谱图

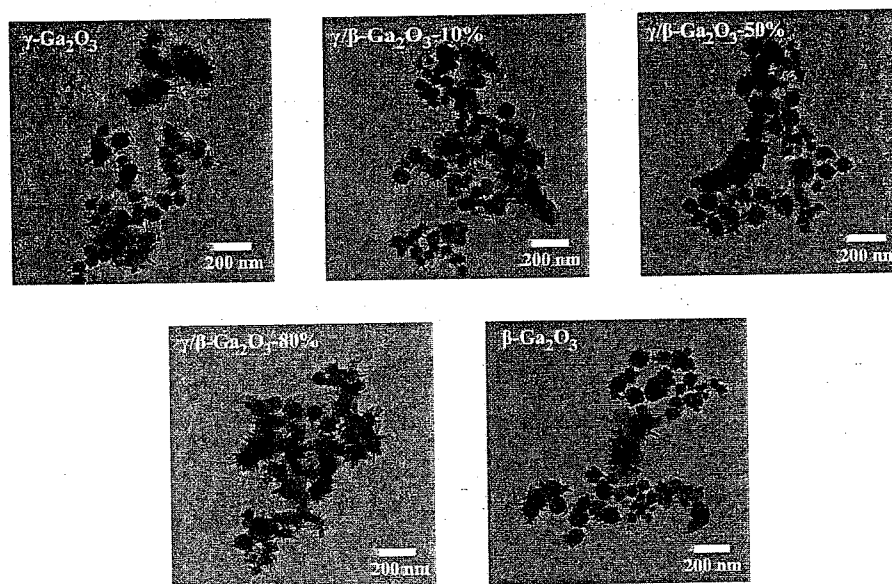
Figure 7.1 Powder XRD patterns of as-synthesized and calcined γ -Ga₂O₃ samples

266 nm 激发的紫外拉曼光谱也被用来表征 γ -Ga₂O₃ 到 β -Ga₂O₃ 的相变过程。图 7.2 是合成的和焙烧的 γ -Ga₂O₃ 样品的紫外拉曼光谱图。对于合成的样品, 观察到位于 340 , 740 和 1610 cm^{-1} 处的三个大宽峰, 它们分别可归因于 Ga-O 弯曲振动、伸缩振动和二阶拉曼散射。对于焙烧 0.75 h 的样品, 可以清晰地观察到位于 198 cm^{-1} 处归属于 β -Ga₂O₃ 的谱峰, 表明有 β -Ga₂O₃ 的形成^[88, 193]。这与 X 射线衍射得到的结果不大相同, 主要可归因于拉曼光谱对于短程结构的敏感性。随着焙烧的继续进行, β -Ga₂O₃ 的拉曼谱峰越来越强, γ -Ga₂O₃ 的拉曼谱峰越来越弱。在焙烧 11 h 的样品中几乎观察不到 γ -Ga₂O₃ 位于 1610 cm^{-1} 的拉曼谱峰, 而对于焙烧 24 h 的样品, 只能观察到 β -Ga₂O₃ 的拉曼谱峰, 这意味着相变过程的完成。

图 7.2 合成的和焙烧的 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的紫外拉曼光谱图Figure 7.2 266 nm excited UV Raman spectra of as-synthesized and calcined $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ samples

基于 X 射线衍射谱图和紫外拉曼光谱图, 我们可以做出大致判断, 焙烧 24 h 的 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品彻底转变为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 而焙烧 0.75, 5 和 11 h 的样品都是含有 γ 和 β 相的混相样品, 它们 β 相的大致含量分别为 10%, 50% 和 80%。在接下来的部分, 焙烧 0.75, 5 和 11 h 的样品将分别标记为 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-10\%}$, $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-50\%}$ 和 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-80\%}$, 而焙烧 24 h 的样品则标记为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。

7.2.2 TEM 和 BET 表征

图 7.3 Ga_2O_3 样品的透射电镜图片Figure 7.3 TEM images of Ga_2O_3 samples

透射电子显微镜被用来观察相变过程中粒子大小和形貌的变化情况。如图 7.3 所示,合成的 γ -Ga₂O₃ 样品具有球状、棒状和片状的形貌,平均大小为 100 nm 左右,相变过程中粒子的形貌和尺寸几乎没有变化。表 7.1 中的比表面积数据也较好地说明了这一点,当 γ -Ga₂O₃ 完全转变为 β -Ga₂O₃ 时,比表面积从 62.4 m²/g 降到 37.3 m²/g。这些结果表明相变过程中粒子间没有发生明显的团聚。

表 7.1 Ga₂O₃ 样品的比表面积Table 7.1 BET specific surface area of Ga₂O₃ samples

Samples	BET specific surface area (m ² /g)
γ -Ga ₂ O ₃	62.4
γ/β -Ga ₂ O ₃ -10%	63.1
γ/β -Ga ₂ O ₃ -50%	40.8
γ/β -Ga ₂ O ₃ -80%	37.6
β -Ga ₂ O ₃	37.3

7.2.3 光催化活性测试

担载 Rh_{0.5}Cr_{1.5}O₃ 助催化剂之后,我们对这些 Ga₂O₃ 样品进行了光催化全分解水的研究。图 7.4a 和表 7.2 给出的是这些样品光催化全分解水活性的数据。所有的样品都能以接近 2:1 的化学计量比将水分解为氢气和氧气,但它们之间的差异也是较大的。 γ -Ga₂O₃ 样品表现出相当不错的光催化活性,产氢和产氧速率分别为 208.9 $\mu\text{mol/h}$ 和 93.6 $\mu\text{mol/h}$,比表面归一化后的产氢和产氧速率分别为 67.0 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 30.0 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。当少量的 γ 相转变为 β 相后, γ/β -Ga₂O₃-10% 的光催化活性下降了 40%,不管比表面积归一化与否,它的光催化全分解水的活性在所有的样品中都是最低的。随着 β 相的含量逐步增加,活性也跟着慢慢提高,当 γ 相完全转变为 β 相时,光催化活性得到了显著的提高。 β -Ga₂O₃ 样品表现出最高的归一化活性,产氢和产氧速率分别为 105.6 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 49.3 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

我们也考察了光沉积 Ni 作为助催化剂时这些 Ga₂O₃ 样品光催化全分解水的活性。如图 7.4b 所示,与 Rh_{0.5}Cr_{1.5}O₃ 作为助催化剂不同, γ -Ga₂O₃ 样品表现出比 β -Ga₂O₃ 样品更高的归一化活性,这可能与 Ga₂O₃ 材料和助催化剂之间的匹配程度有关^[200],但 γ/β -Ga₂O₃-10% 样品还是表现出最低的光催化全分解水的活性。因此, γ/β -Ga₂O₃-10% 样品的最低活性以及光催化活性变化的趋势不能仅归因于 γ 和 β 相组成上的差异,而应该与这些 Ga₂O₃ 样品的本征相性质紧密相关。

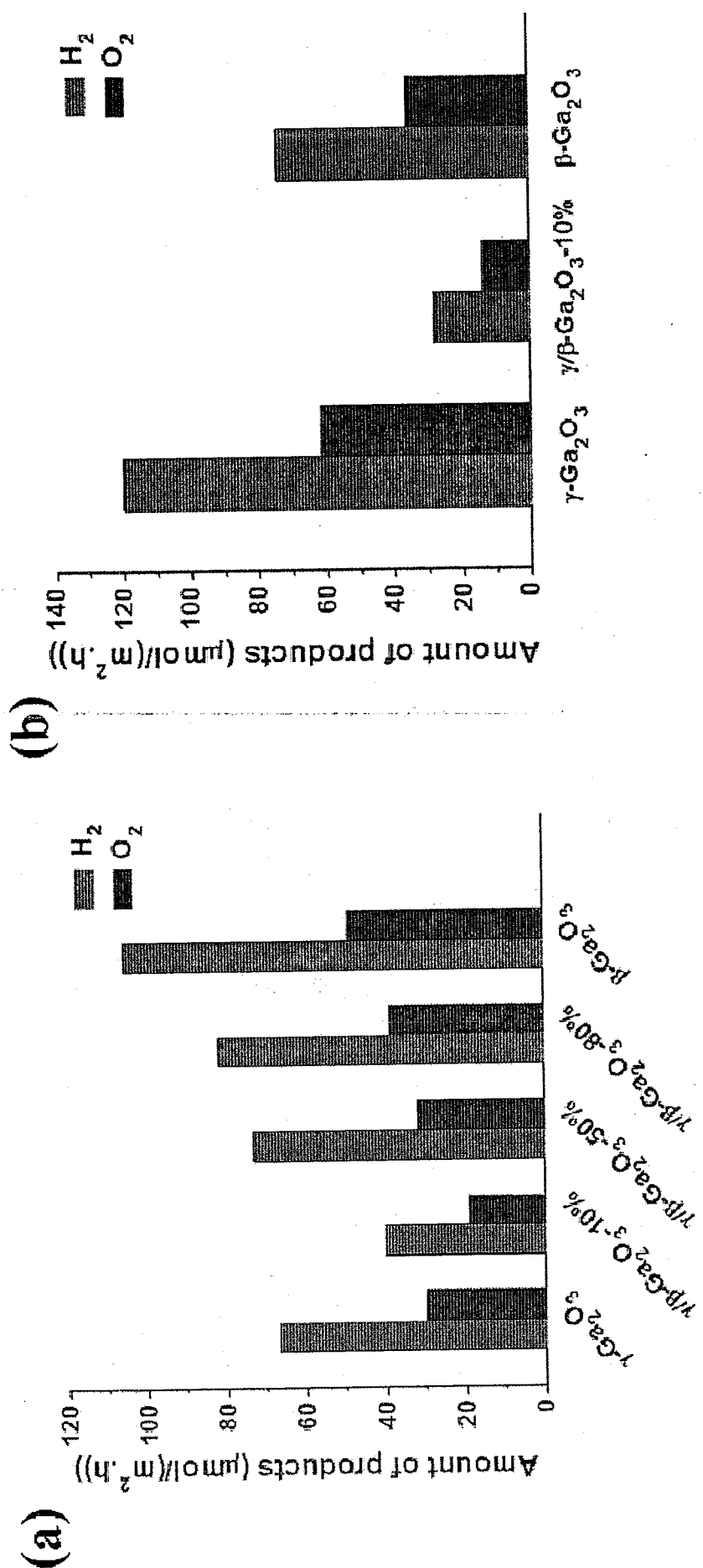


图 7.4 $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ (a)和光沉积 Ni (b)作为助催化剂时 Ga_2O_3 样品光催化全分解水的活性

Figure 7.4 Photocatalytic overall water splitting activities of Ga_2O_3 photocatalysts with $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ (a) and photo-deposited Ni (b) as the cocatalyst

$\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系的这一情形与已报道的 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系有着巨大的不同。如表 7.2 所示, 相变初期的 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的光催化活性是单独 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的数倍之多。为了更好地理解相结效应, 值得弄清楚为什么 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品表现出最低的活性。

表 7.2 $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ 作为助催化剂时 Ga_2O_3 样品光催化全分解水的活性

Table 7.2 H_2 and O_2 evolution rate of Ga_2O_3 photocatalysts with $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ as the cocatalyst

Samples	H_2 evolution rate ($\mu\text{mol/h}$)	O_2 evolution rate ($\mu\text{mol/h}$)	Normalized H_2 evolution rate ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)	Normalized O_2 evolution rate ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)
$\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$	208.9	93.6	67.0	30.0
$\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10%	127.4	60.5	40.4	19.2
$\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -50%	149.3	65.3	73.2	32.0
$\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -80%	154.0	72.9	81.9	38.8
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	197.0	91.9	105.6	49.3
^[a] $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	---	---	38	19
^[a] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	---	---	20	10
^[a] $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	---	---	130	65

[a]: The data from ref. 89.

$\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ represents the Ga_2O_3 sample with surface α/β phase junction.

7.2.4 UV-Vis 和 PL 光谱表征

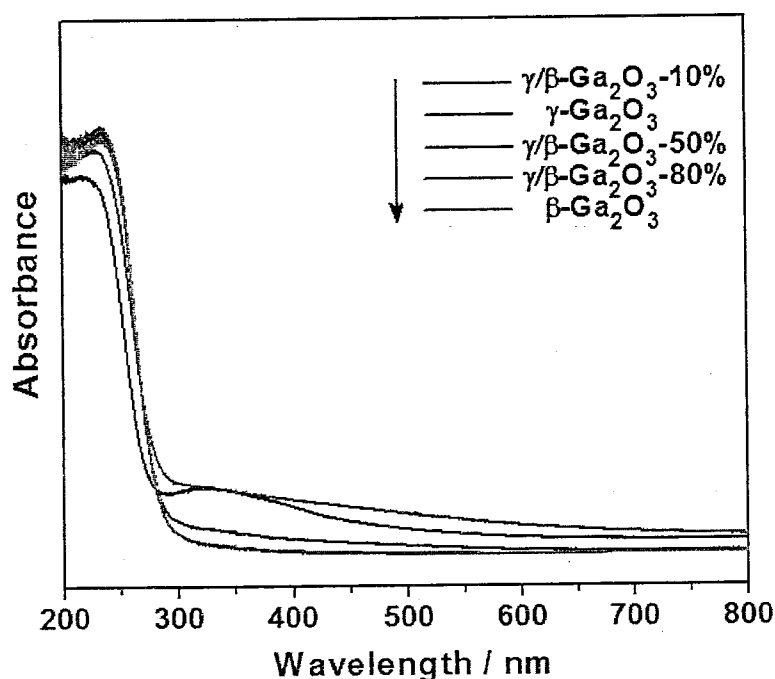


图 7.5 Ga_2O_3 样品的紫外-可见漫反射光谱图

Figure 7.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Ga_2O_3 samples

图 7.5 是 Ga_2O_3 样品的紫外可见漫反射光谱图。虽然所有样品的吸收带边都在 290 nm 处, 最大吸收都在 235 nm 处, 但在 300 nm 以上的区域还是有些不同。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品有个弱的位于 350 nm 处的吸收峰。由于 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的本征带隙是 4.6 eV, 这个弱的吸收峰可归因于样品合成中形成的缺陷态的吸收。当少量的 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 转变为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 时, 对于 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品, 350 nm 处的弱吸收峰消失了, 随之出现的是在 300-600 nm 区域更严重的拖尾吸收。随着 β 相含量的逐渐增加, 拖尾吸收变得越来越弱, 对于 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -80% 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品, 它们的光谱已经没有什么差别。因此, 除了相组成上的不同外, 拖尾吸收的变化情况反映出 Ga_2O_3 样品某些状态上的不同。

图 7.6a 是这些样品 260 nm 激发下的荧光光谱图。 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品在 470 nm 处有个宽的荧光发光峰, 对于 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品, 这一发光峰的位置移到 535 nm。当 β 相的含量进一步增加时, 对于 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -50%, $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -80% 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品, 观察到 505 nm 的发光峰, 且峰的强度随 β 相含量的增加而增强。根据文献, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的发光峰可归因于位于由氧空位形成的供体位上的电子与位于由镓空位或镓-氧空位对形成的受体位上的空穴的复合^[193, 202, 203]。而对于其它 Ga_2O_3 样品发光峰的归属, 我们进行了一些附加的实验。图 7.6b 是这些 Ga_2O_3 样品的红外光谱图, 对于溶剂热方法合成的 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品, 几乎看不到 2-乙醇胺的红外吸收峰。另外, 图 7.6c 给出了 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品在 723 K 氧气氛下焙烧 4 h 后的荧光光谱图, 它们的发光峰位置与 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品的相同。这些结果表明, 焙烧的 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的发光峰不跟积碳有关, 而与相变过程中形成的缺陷态有关。荧光发光峰位置与强度的不同表明这些 Ga_2O_3 样品的缺陷态确实有所差异。

7.2.5 HRTEM 表征

图 7.7 是 Ga_2O_3 样品的高分辨透射电镜图片。对于 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品, 分别观察到间距为 2.91 Å 和 2.82 Å 的晶格条纹, 分别对应于 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 $\langle 220 \rangle$ 晶面和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 (002) 晶面。对于 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 和 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -50% 样品, 分别可以较清晰地观察到对应于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (002) 和 (111) 晶面的条纹, 但对于 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -80% 样品, 却没有探测到对应于 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶面的条纹, 这表明 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -80% 样品的表面区域可能只由 β 相组成。另外, 与 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品相比, 在 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 上我们观察到在 γ 和 β 相之间有许多无序结构。随着 β 相含量的增加, 无序结构变得越来越少, 对于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品几乎观察不到无序结构了。在我们组之前的 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的相变研究中, 在混相 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品中并没有观察到无序结构^[88, 89]。由于 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶格失配率为 2.75%, 几乎跟 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 2.05% 一样低, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的相变过程中无序结构的出现不应归因于晶格失配率, 而应与 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的结构有关^[201]。这可从与 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结构一致的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变过程中也出现无序结构得到证实^[204, 205]。基于以上的数据, 可以推断 Ga_2O_3 样品紫外可见漫反射光谱图和荧光光谱图的不同与高分辨透射电镜观察到的无序结构紧密相关。无序结构可能会影响到光生载流子的动力学行为, 进而导致了光催化全分解水活性的不同。

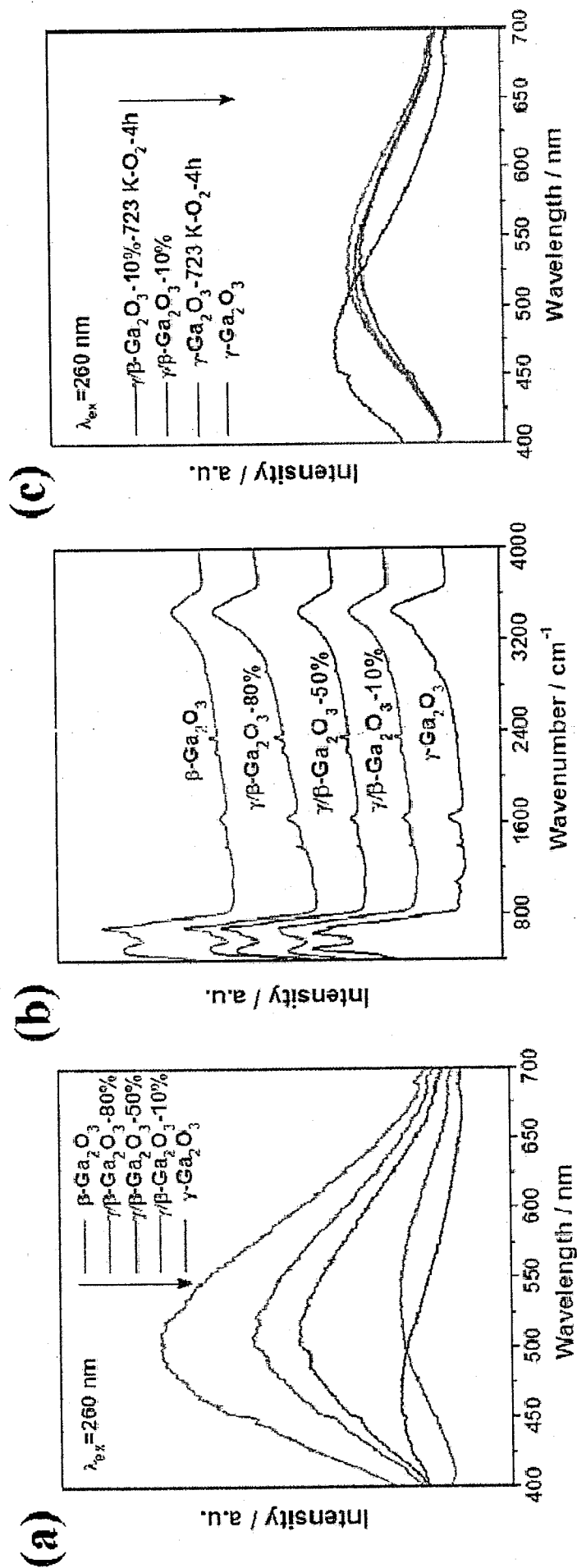


图 7.6 (a) Ga₂O₃ 样品 260 nm 激发下的荧光光谱图; (b) Ga₂O₃ 样品的红外光谱图; (c) γ -Ga₂O₃ 和 γ / β -Ga₂O₃-10% 样品 260 nm 激发下的荧光光谱图 (γ -Ga₂O₃-723 K-O₂-4 h 和 γ / β -Ga₂O₃-10%-723 K-O₂-4 h 分别代表在 723 K 氧气氛下焙烧 4 h 的 γ -Ga₂O₃ 和 γ / β -Ga₂O₃-10% 样品)

Figure 7.6 (a) Photoluminescence spectra of Ga₂O₃ samples; (b) FT-IR spectra of Ga₂O₃ samples; (c) PL spectra of γ -Ga₂O₃, γ / β -Ga₂O₃-10% samples (γ -Ga₂O₃-723 K-O₂-4 h and γ / β -Ga₂O₃-10%-723 K-O₂-4 h represent the γ -Ga₂O₃ and γ / β -Ga₂O₃-10% samples calcined at 723 K for 4 h under the atmosphere of oxygen, respectively)

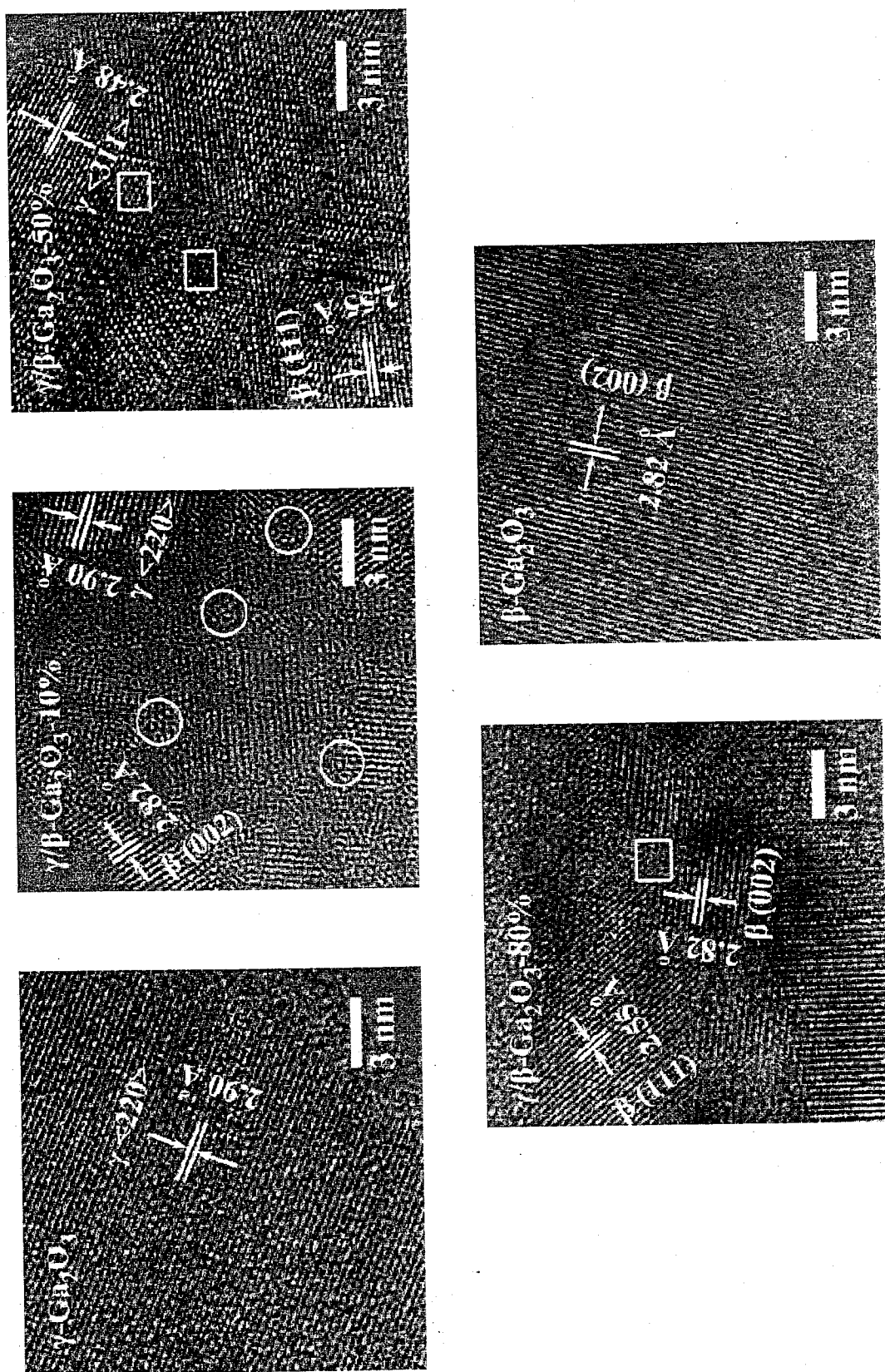


图 7.7 Ga_2O_3 样品的高分辨透射电镜图片 (无序结构用圆圈和方框标了出来)

Figure 7.7 HRTEM images of Ga_2O_3 samples (The areas scaled out by circular and square symbols are with the disordered structures)

7.2.6 理论计算

为了更好地理解结构与活性的关系,我们进行了 DFT 计算以了解 γ -Ga₂O₃, γ/β -Ga₂O₃ 以及 β -Ga₂O₃ 的几何结构和电子结构信息。首先对纯相 γ -Ga₂O₃ 和 β -Ga₂O₃ 进行了结构优化。 γ -Ga₂O₃ 具有对称性为 $Fd\bar{3}m$ 的缺陷尖晶石结构^[206],与文献中报道的 γ -Al₂O₃ 结构类似,而 β -Ga₂O₃ 为单斜结构,对称性为 $C2/m$ 。图 7.8 给出的是纯相 β -Ga₂O₃ 和 γ -Ga₂O₃ 三个最稳定结构的态密度。从中可以看出,任一结构的 γ -Ga₂O₃ 的带隙都比 β -Ga₂O₃ 的要窄,并且由空位导致的缺陷态存在于禁带中。

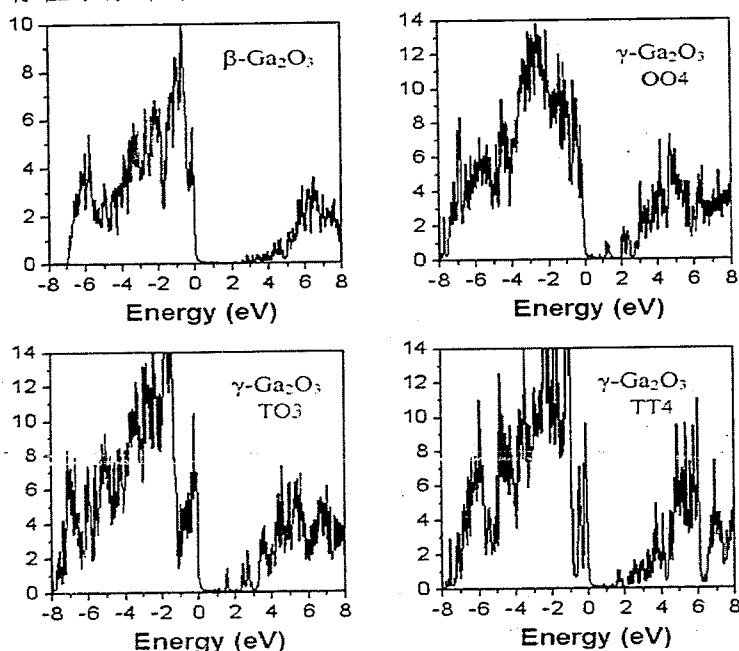


图 7.8 纯相 β -Ga₂O₃ 和 γ -Ga₂O₃ 三个最稳定结构的态密度示意图

Figure 7.8 The density of states (DOS) of pure β -Ga₂O₃ and the three most stable configurations of γ -Ga₂O₃

而为了研究混相 γ/β -Ga₂O₃, 我们按照 α/β -Ga₂O₃ 相结研究中的方法搭建了计算模型^[207]。由于 γ -Ga₂O₃ 缺陷结构的特征,最稳定的混相模型有两种类型的空位位点 1 和 2 (图 7.9a)。这就表明这一结构有可能在低于相变的温度下就发生很大的变化, γ -Ga₂O₃ 到 β -Ga₂O₃ 的相变过程中无序结构的出现可能与此结构密切相关。图 7.9b 和 7.9c 是这两种混相模型不同轴角度下的态密度。可以看出,混相 γ/β -Ga₂O₃ 的带隙比纯相的 γ -Ga₂O₃ 和 β -Ga₂O₃ 的都要小。有趣的是,对于空位位点为 1 和 2 的情况, γ -Ga₂O₃ 和 β -Ga₂O₃ 的能带排布恰好相反。而这种情况在 α/β -Ga₂O₃ 体系中没有观察到^[207]。由于结构匹配很好, α/β 相结具有有利于电荷分离的 II 型半导体的能带排列。而对于 γ/β -Ga₂O₃ 体系,空位位点和能带排列的不确定性意味着在 γ/β 混相区域电势的波动较大,这对电荷转移是不利的,将导致较严重的电荷复合。这可能是 α/β -Ga₂O₃ 体系和 γ/β -Ga₂O₃ 体系光催化全分解水活性分别提高和降低的原因。

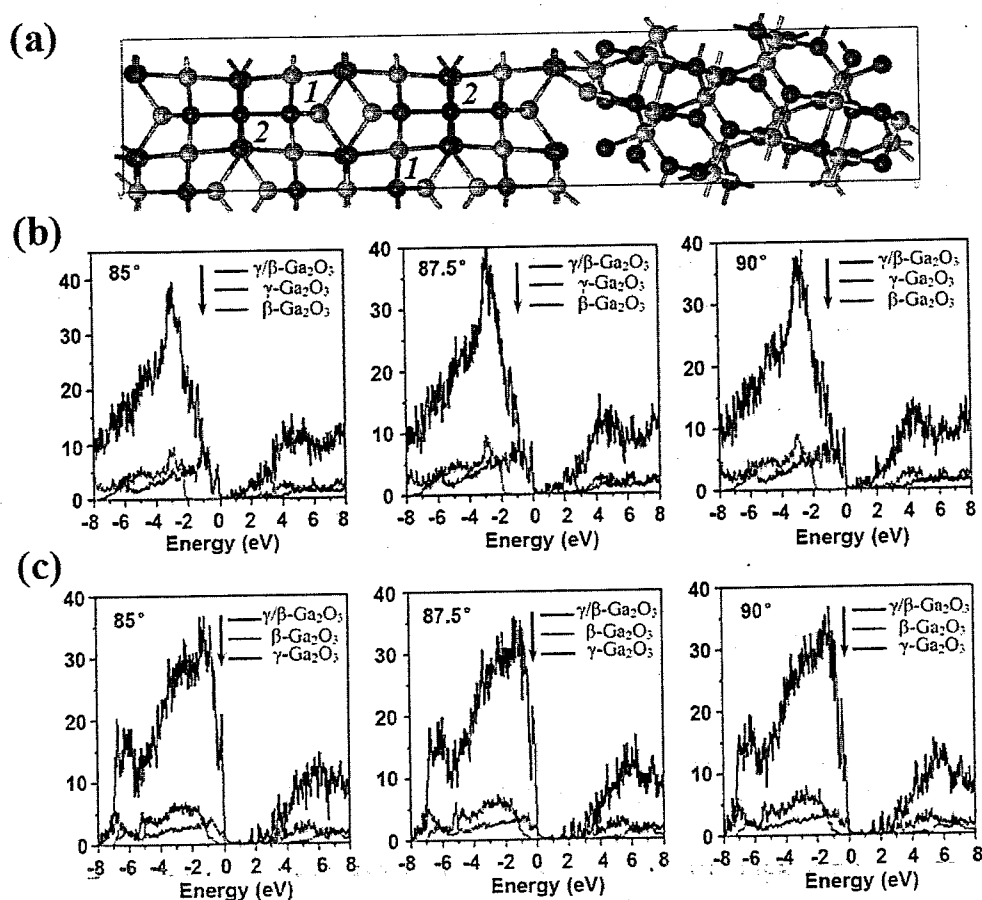


图 7.9 (a) 搭建的计算混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的模型 (绿球和蓝球分别代表空位位点 1 和 2); (b) 混相模型空位位点为 1 时不同轴角度下的态密度; (c) 混相模型空位位点为 2 时不同轴角度下的态密度

Figure 7.9 (a) The constructed model for the calculation of γ/β phase-mixed Ga_2O_3 (The green and blue sites represent the 1 and 2 vacancy site, respectively.); (b) The DOSs of a most stable mixed-phase model (1 vacancy site) with different axis angles; (c) The DOSs of a most stable mixed-phase model (2 vacancy site) with different axis angles

7.2.7 TR-IR 光谱表征

时间分辨中红外吸收光谱是研究光催化材料中光生电子动力学的非常有效的手段^[208, 209]。对于微秒尺度的时间分辨中红外光谱, 初始吸光度的数值能够直接反映出由于有效电荷分离被浅能级或者缺陷态捕获的长寿命电子的数量。图 7.10a 和 7.10b 分别给出的是 Ga_2O_3 样品归一化和非归一化的时间分辨中红外吸收的衰减曲线。大体来说, 随着 β 相含量的增加, 光生电子的衰减变得更慢, 初始吸光度的数值也变得更大。但 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品却表现出比 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品更快些的衰减动力学, 与此同时, $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品的初始吸光度数值在所有的样品中也是最低的, 这说明到光激发后的 50 ns 时, $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品存活下来的光生电子的数量是最少的。对于 Ga_2O_3 基的光催化材料, 长寿命的光生电子被认为对光催化反应是有利的^[89, 199]。由于具有最多无序结构的 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -10% 样品表现出最低的初始吸光度数值和光催化全分解水活性, 可以推测无序结构充当了载流子的复合中心, 导致了活性的下降。当所有无序结构都消除后, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的光催化活性得到了显著的提高。

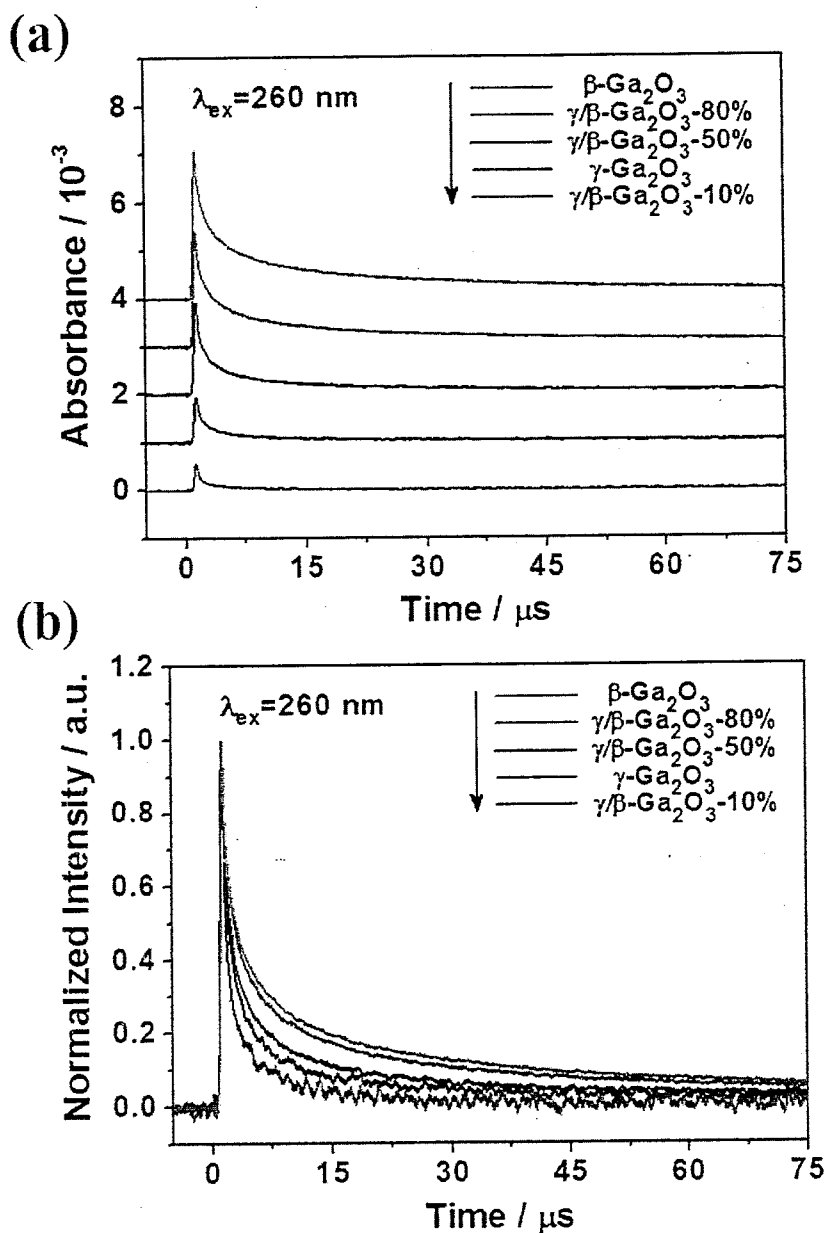


图 7.10 Ga_2O_3 样品归一化(a)和非归一化(b)的时间分辨中红外吸收的衰减曲线

Figure 7.10 Normalized (a) and Non-normalized (b) TR mid-IR absorption decay curves of Ga_2O_3 samples

从以上表征和理论计算结果我们推测, $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-10\%}$ 光催化剂最低的活性归因于由 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之间的无序结构导致的严重电荷复合, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的相变过程中无序结构的出现可能与 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的缺陷尖晶石结构紧密相关。基于对 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和已报道的 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系的综合分析, 我们提出构筑有利于光催化反应的相结需要满足两个条件: 1. 两相之间的界面结构不应该是无序或者缺陷的, 而应该是良好匹配的; 2. 相结应该具有 II 型半导体的能带排列以利于电荷的分离。只要这些条件得到满足, 可以期待会有越来越多的基于相结的高效太阳能转换体系被开发出来。

7.3 小结

以 Ga_2O_3 光催化剂为例, 我们考察了相结结构对光催化全分解水性能的影响。不管是浸渍担载 $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ 作为助催化剂, 还是光沉积 Ni 作为助催化剂, 纯相 γ , β 和混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 光催化剂都可以将水化学计量地分解为氢气和氧气, 低 β 相含量的混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品表现出最低的光催化活性。紫外可见漫反射光谱、荧光光谱和高分辨透射电镜表征表明, 低 β 相含量的混相样品中有许多的无序结构。理论计算和时间分辨红外光谱研究表明, 这些无序结构在光催化中扮演了光生载流子复合中心的角色, 从而导致了低 β 相含量的混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品最低的光催化活性。基于对 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系的综合分析, 我们提出了构筑有利于光催化反应的相结需要满足的两个要求, 两相之间的界面结构是良好匹配的以及两相之间具有 II 型半导体的能带排列。

8 总结与展望

8.1 总结

本论文主要利用深紫外共振拉曼光谱对 C-C σ 键的本质、宽禁带半导体电子-声子耦合以及金属杂原子分子筛活性位表征等问题进行了研究，得出了以下结论：

1) 参与建成激发波长低至 177.3 nm 的深紫外激光拉曼光谱仪的工作。该谱仪的各个部分都可采取抽真空和充高纯氮气的措施以尽量避免氧气和水汽对 177.3 nm 激光和深紫外拉曼信号的吸收。分光系统采用色散相减的三联深紫外光谱仪，拉曼散射截止波数低至 200 cm^{-1} 。三联深紫外光谱仪采用“品”字形排布，减少了反射镜的数目，提高了仪器的效率。拉曼信号由深紫外区响应较好的背照式光电耦合器件检测。对于 177.3 nm 激发的深紫外拉曼光谱图，一次光谱成像的宽度约为 2700 cm^{-1} ，光谱的分辨率约为 8 cm^{-1} 。估计的深紫外拉曼散射的光通量数值要高于 1%。这些数值充分表明我们研制出的仪器是一台性能优异的深紫外拉曼光谱仪。

2) 开展了 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ ($n > 200$, $n = 24, 15$) 分子的深紫外共振拉曼光谱研究的工作。在这些分子的深紫外共振拉曼谱图中，观察到与 C-C 链骨架伸缩振动相关的 1299, 1380 和 2586 cm^{-1} 谱峰共振增强的现象，且共振拉曼增强效应随着链长的增长而增强。这些结果表明 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ 分子的 C-C σ 键选择性地被 177.3 nm 的深紫外激光激发了。通过理论计算对深紫外共振拉曼谱图进行了理解，并获得了 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ 分子 $\sigma\sigma^*$ 激发态的电子构型落在平行和垂直于 C-C 链骨架的方向上和 C-C σ^* 键具有一定离域性的认识。

3) 利用深紫外共振拉曼光谱研究了六方 BN、AlN 和 GaN 中的电子-声子耦合。在六方 BN 的共振拉曼光谱图中，近带边发光占据了主导，只有很弱的 E_{2g} 声子被探测到。而对于六方 AlN 和 GaN，在它们的共振拉曼谱图中观察到 $nA_1(\text{LO})$ 和 $nA_1(\text{LO}) + A_1(\text{TO})$ 多级声子拉曼散射的现象。特别对于六方 AlN，这是首次在该材料上观察到多级声子共振拉曼散射的现象。六方 BN 与六方 AlN 和 GaN 共振拉曼散射行为的不同反映出它们电子-声子耦合机制的不同。六方 BN 的电子-声子耦合机制是短程的形变势相互作用，而六方 AlN 和 GaN 的电子-声子耦合机制主要是长程的 Fröhlich 相互作用。

4) 利用(深)紫外拉曼光谱技术研究了几个典型的主族金属和过渡族金属杂原子分子筛。虽然实验或理论计算表明 ZSM-5、Sn-MWW 分子筛在(深)紫外区有较强的吸收，但在其(深)紫外拉曼谱图中并没有观察到拉曼谱峰共振增强的现象。而对于 Fe-ZSM-5、Ti-MWW 分子筛，拉曼谱峰共振增强的效应却非常明显。理论分析表明，这两种主族金属杂原子分子筛的电子态跃迁没有沿着 M-O 键发生，而这两种过渡族金属杂原子分子筛的电子态跃迁沿着 M-O 键进行。结合 Tsuboi 规则，我们认为 HOMO-LUMO 跃迁方式的不同是导致它们共振拉曼散射行为不同的根源。

5) 考察了 Ga_2O_3 光催化剂相结结构对光催化全分解水性能的影响。不管是浸渍担载 $\text{Rh}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ 还是光沉积 Ni 作为助催化剂, 纯相 γ , β 和混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 光催化剂都可以将水化学计量地分解为氢气和氧气, 低 β 相含量的混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品总是表现出最低的光催化活性。紫外可见漫反射光谱、荧光光谱和高分辨透射电镜表征表明, 低 β 相含量的混相样品中存在许多的无序结构。理论计算和时间分辨红外光谱研究表明, 这些无序结构主要充当了光生载流子复合中心的角色, 从而导致了低 β 相含量的混相 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品最低的光催化活性。基于对 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和已报道的 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系的综合分析, 我们提出了构筑有利于光催化反应的相结需要满足的两个要求: 两相之间的界面结构是良好匹配的; 两相之间具有 II 型半导体的能带排列。

8.2 论文不足

本论文主要围绕深紫外共振拉曼光谱开展了一些探索研究, 虽然取得了一些结果, 但也存在许多不足之处:

1) 对 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ 分子共振拉曼谱图的理解不够深入, 例如为什么能观察到 1299 cm^{-1} 的 2586 cm^{-1} 的倍频峰, 而没有观察到 1380 cm^{-1} 的倍频峰; 系统性不够, 没有对短链的 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ 分子($n < 10$)进行相应的研究, 缺乏对 C-C σ 键更全面的认识, 缺乏深入的理论计算。

2) 虽然通过共振拉曼光谱认识到六方 BN 与六方 AlN 和 GaN 电子-声子耦合方式的不同, 但是没有将其与材料的热学、光学和电学性质相关联, 对电子-声子耦合如何影响材料的性质仍缺乏较深入的认识。

3) 虽然理论计算表明 ZSM-5 分子筛在 177.3 nm 处有一定强度的吸收, 但缺乏相应的实验数据支持; 另外, 研究的主族金属杂原子分子筛的种类相对较少, 解释也比较粗浅, 有待深入。

4) 虽然在 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的相变过程中观察到无序结构, 但并没有对其产生原因进行深入的探讨; 对无序结构属性和作用的认识还很肤浅。基于分析 $\alpha/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 体系提出的构筑有利于光催化反应的相结必须满足的条件也需要更多的实验去验证。

8.3 展望

深紫外共振拉曼光谱是研究宽带隙材料激发电子态结构和电子-声子耦合的有力工具。研制激发波长宽范围内连续可调的高效率的深紫外拉曼光谱仪仍是深紫外共振拉曼光谱得以继续发展的保障。在实验上, 可以将深紫外共振拉曼光谱进一步用于宽禁带半导体纳米材料和薄膜材料的研究, 获取材料的表面相结构和电子-声子耦合方面的信息。在研究电子-声子耦合时, 需要结合时间分辨光谱技术, 以深入认识电子-声子耦合的作用。而在对深紫外共振拉曼谱图的理解方面, 则需要将共振拉曼散射理论与理论计算更加紧密地结合起来。

在光（电）催化的研究中，相结仍是非常重要的概念，需要进一步开发相结的体系，并加深对相结的理解。