



表面增强拉曼光谱的增强机理及等离激元光电化学反应

马子为¹, 肖远辉¹, 金浩¹, 吴泰锐¹, 吴小通¹, 翁婷炜¹, 袁啸天¹, 吴欣蔚¹, 武文凯¹, 刘佳^{2*}, 苏亚琼³, 战超¹, 周剑章^{1*}, 吴德印^{1*}, 田中群¹

1 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

2 西安交通大学分析测试中心, 西安 710049

3 西安交通大学化学学院, 西安可持续能源材料化学重点实验室, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049

*通讯作者, E-mail: liujia6j@xjtu.edu.cn; jzzhou@xmu.edu.cn; dywu@xmu.edu.cn

收稿日期: 2024-07-22; 接受日期: 2024-09-19; 网络版发表日期: 2024-09-24

国家自然科学基金(编号: 22032004、92372124、21773197 和 21533006)、中国科技部重点研发计划(编号: 2018YFC1602802)、固体表面物理化学国家重点实验室和福建省科技厅资助项目

摘要 电化学界面是能量转换和物质转化的重要场所. 光与电化学界面等离激元金属纳米结构的作用可以显著地改变表面光谱性质、以及界面化学反应的热力学和动力学. 表面等离激元共振(SPR)效应在化学反应中以金属纳米结构作为介质, 将光子能量重新分配和转换为局域光电场、热电子、热空穴和热能, 其不仅产生表面增强光谱, 特别是表面增强拉曼光谱(SERS), 而且也诱导界面发生新的化学反应、引入新的能量转化机制, 同时SERS也可以作为表征方法用于研究纳米结构表面物理化学过程. 本文首先介绍了SERS的SPR增强机理和化学增强机理, 阐述了SERS作为界面高灵敏度表征手段的基本原理. 其次, 在三个模型体系中具体讨论热载流子(热空穴和热电子)诱导化学反应的作用机制, 并针对等离激元光电化学反应表现出与传统化学反应的区别和潜在优势, 分析了等离激元光电化学实现调控化学反应过程的选择性和光量子效率. 最后, 针对等离激元光电化学反应仍存在选择性和光量子效率低等挑战问题, 结合目前该研究方向在国内外的研究进展, 依据等离激元共振效应及其结构特征提出了两点展望, 为光能的转化和利用提供新思路.

关键词 表面等离激元共振, 表面增强拉曼光谱, 化学增强机理, 等离激元光电化学反应, 光量子效率

1 引言

表面等离激元共振(SPR)效应是由金属纳米结构中导带自由电子在光照下的集体振荡所产生的一种现象^[1]. 通常金、银和铜等具有自由电子性质的金属, 其

纳米结构在可见光区具有强的SPR效应. 通过选择合适光学材料纳米结构的几何形状和它们周围的物理化学环境, 可以设计、优化并实现等离激元纳米结构的独特光学特性, 在可见光区调谐光辐射与等离激元纳米结构的相互作用. 当辐射光能量匹配到SPR共振峰,

引用格式: Ma ZW, Xiao YH, Jin H, Wu TR, Wu XT, Weng TW, Yuan XT, Wu XW, Wu WK, Liu J, Su YQ, Zhan C, Zhou JZ, Wu DY, Tian ZQ. Enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy and plasmon photoelectrochemical reactions. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1782–1799, doi: 10.1360/SSC-2024-0169

这时局域SPR激发具有较大的吸收和散射截面。同时,通过电磁辐射与金、银纳米结构表面作用,产生表面等离子激元热点,可以使光能汇聚在远小于入射光辐射波长的纳米级尺寸区域,克服传统光学衍射极限,从而使SPR金属结构表面附近纳米区域的电磁场得到显著增强^[2,3]。在激发SPR后,其寿命约为20~30 fs。在弛豫过程中金属纳米结构上SPR能量随时间演化,并在空间上也发生重新分配,将光子能量通过SPR转化为热载流子和光热能量,形成光化学反应热点^[4,5]。

目前SPR纳米结构的物理化学性质有大量的研究报告。如等离子激元增强光谱^[6~10]、等离子激元催化^[11~14]、等离子激元介导能量转移^[15,16]和等离子激元传感^[17~20]等,这些研究表明^[21~23],等离子激元共振弛豫可以显著地影响化学反应过程,产生等离子激元介导化学反应(PMCR),包括增强/改善/加速化学反应^[24]。但是由于SPR的超快弛豫,产生的热载流子虽然能量高,具有强的化学活性,但因其能量分布较宽,同时寿命相对较短,目前其诱导化学反应效率仍较低。

为了提高SPR热载流子诱导化学反应的光量子效率,一方面是提高光的吸收和转换效率,改善热载流子在界面的生成速率和能量分布^[25,26];另一方面是增加热载流子向界面吸附分子转移的概率。构建新型等离子激元纳米结构,通过基于等离子激元共振效应来精准调

控光电协同效应,这将成为提升金属电极表面PMCR的新策略^[27]。将入射光和电极电位的协同效应相关联,利用SERS光谱和光电流的光电化学方法研究金属纳米粒子修饰超微电极的光伏效应^[28]。在纳米结构中金属-分子界面上,由于相对缺乏有效的纳米界面表征技术,目前人们不仅对吸附分子的反应机制知之甚少,而且对于涉及的等离子激元光电化学反应体系也有待新的研究,如多场耦合、协同效应,因此,对界面SPR光电化学的热力学和动力学信息还亟需进一步深入研究。

为了深入探讨SPR诱导光电化学反应的机理,我们研究组利用SERS光谱对电极表面吸附分子的光电化学协同作用进行了较为系统的研究,以提高化学反应活性,并考察反应选择性的变化。在这里,我们介绍了在电化学界面的等离子激元共振和弛豫的基本过程,进而介绍电化学SERS谱的增强机理。最后,总结了我们在等离子激元光电化学反应的研究进展,并基于我们的思考,展望了如何提升SPR光电化学反应的光量子效率。

2 电化学表面增强拉曼光谱的增强机制

2.1 SPR效应及其弛豫机制

等离子激元光电化学反应体系中涉及多种相互作用(如图1a所示),需要明确其基本原理,厘清其相互作用

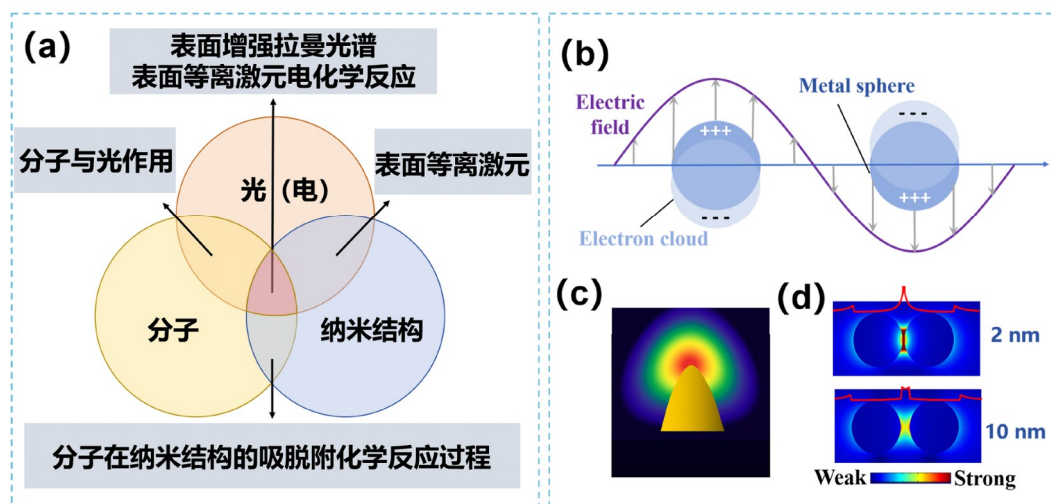


图 1 (网络版彩图) (a) 包含光(电), 分子和金属纳米结构相互作用的表面增强谱学示意图. (b) SPR示意图^[30]. (c) 纳米粒子的尖端局域增强电磁场示意图. (d) 金属纳米间隙中局域增强电磁场示意图.

Figure 1 (Color online) (a) Schematic of surface-enhanced spectroscopy incorporating optical (electrical), molecular, and metallic nanostructure interactions. (b) Schematic of SPR^[30]. (c) Scheme of local enhanced electromagnetic field distribution at the top of a nanoparticle. (d) Scheme of local enhanced electromagnetic field distribution in the nanogap between nanoparticles.

机制. 等离激元光电化学反应体系是分子与纳米结构作用、分子与光作用以及纳米结构与光作用的三者相互耦合, 同时涉及界面带电、或受电极电位调控, 因此, 相较于传统化学体系更复杂, 受多种因素影响^[29]. SPR是在入射光激发下, 金属表面自由电子运动偏离其平衡位置产生集体振荡的行为(如图1b所示). 当入射光频率与金属纳米结构的表面自由电子振荡频率相匹配时, 产生SPR效应^[30]. 这种SPR发生在金属与电解质溶液界面上, 可沿着金属-电介质界面传播形成表面等离激元极化子(SPP)^[31], 或受限域于金属微纳结构的表面局部区域, 形成局域SPR(LSPR, 图1b)效应^[32,33]. 贵金属(如金、银、铜等)具有自由电子性质, 且SPR共振波长在可见光及近红外波段, 是具有SPR效应的最常见材料^[34]. LSPR这一独特的增强光与物质相互作用模式, 使得LSPR成为能够高效捕获光能和能量转换的重要途径^[35~38].

目前普遍认为LSPR的三种效应诱导化学反应, 即近场增强效应、SPR弛豫产生热载流子以及SPR光热效应^[24,29]. 首先是近场增强效应. 在LSPR状态下, 入射光的能量可被SPR有效地汇聚在金属表面高曲率的尖端或纳米结构间隙中(图1c和图1d), 在金属局域表面自由电子集体的能量显著增大, 并偏离热力学能量平衡位置, 自由电子与离子实形成正负电分离的局域偶极电场或多极电场, 这时就形成了一种特殊的动态电磁模式, 其限域在金属表面附近空间内, 产生SPR热点, 并导致SPR增强效应^[39,40]. SPR共振峰在可见光区的响应受材料本身属性的差异, 纳米结构尺寸、形状和聚集状态, 以及周围电介质环境的影响^[41,42]. 同时, 电磁场增强在不同的空间也呈现不同的分布^[43~45].

其次是热载流子效应. 在光激发下贵金属纳米结构表面会产生电子-空穴对^[46]. 受激产生的SPR集体振荡寿命较短, 通过光发射或者非辐射过程弛豫耗散其吸收的光能. 根据不同金属纳米结构费米能级位置 E_F 和激发光能量 $h\nu$, 热电子分布在 $E_F \sim E_F + h\nu$ 的能量区间, 而热空穴分布在 $E_F \sim E_F - h\nu$ 的能量区间. 这里 h 是Planck常数, ν 是入射光的频率. 受激SPR弛豫存在多种过程, 如朗道阻尼(Landau damping)过程、电子-电子碰撞散射过程、或热电子-空穴复合过程等弛豫通道发生衰减, 这些过程通常发生在1~100 fs的时间尺度内^[47,48].

随着时间进一步演化, 在100 fs至几个ps的时间内, 电子-空穴对衰减弛豫, 产生热载流子, 直至形成

准费米-狄拉克的热载流子能量密度分布^[47,49]. 通过LSPR产生的热载流子, 当与界面分子的最低未占据分子轨道(LUMO)/最高占据分子轨道(HOMO)能级相匹配时, 可通过热电子/空穴诱导光化学还原/氧化反应的发生^[50~52].

最后是等离激元光热效应. 光热增强化学反应是SPR效应的第三种增强机制. 在更长的时间尺度上(>100 ps), 由于热载流子-声子的耦合作用, 金属表面的热载流子与界面电解质之间进一步发生能量交换, 产生光热效应. 同时, 电子能量转化为界面声子和分子热运动的热能, 在几百ps至ns的时间尺度内光热能量首先分布在表界面的局部区域^[53], 逐渐转移至整个界面及周围环境, 最终达到热平衡^[54]. LSPR热效应也可以有效地活化界面分子, 促进其发生化学反应^[55].

2.2 表面增强拉曼光谱(SERS)的增强机制

拉曼光谱常作为一种振动光谱, 能够提供分子振动指纹信息^[56]. 然而, 光与分子直接作用后, 非共振拉曼散射效率很低, 散射光子约为入射激发光子的百万分之一(约 $1/10^6$), 因而拉曼散射截面很小, 实验测量得到的拉曼信号极弱, 或无法检测到拉曼信号. 尽管在某些分子激发态的能量较低情况下, 可以发生共振拉曼散射, 得到共振拉曼光谱, 但是常受荧光发射光谱等因素的干扰, 因此极大地限制了拉曼光谱的广泛应用.

1974年, Fleischmann等^[57]发现吡啶吸附在粗糙Ag电极表面具有很强的拉曼信号. 此后, Van Duyne等和Creighton等^[58,59]同年分别独立地从实验上证明, 这是粗糙金属银电极表面的一种特殊增强效应, 即SPR场增强效应, 并将其命名为表面增强拉曼散射(SERS)效应, 与之相应的光谱称为表面增强拉曼光谱(SERS).

表面增强拉曼散射效应使得贵金属表面分子的拉曼信号得到极大的增强, 显著地提高了拉曼光谱的检测灵敏度^[60~67]. 目前SERS光谱方法的检测灵敏度已达到单分子水平, 发展成为单分子表面增强拉曼光谱(SM-SERS)^[68,69]. 基于这种强的SPR增强效应, 针尖增强SERS光谱在空间分辨上已达到埃级空间分辨, 并也用于电化学界面TERS光谱方法^[70,71]. 目前Tian等人^[72]基于借力思路, 发展了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)方法, SHINERS方法显著地拓展了SERS光谱技术的普适性, 将贵金属等离激元增强拉曼散射

拓宽至金属单晶表面、非金属材料以及其他多种材料表面的拉曼光谱研究,极大地提升了SERS在电化学领域及其他学科的适用性^[73~75]。

表面增强拉曼光谱主要存在两类增强机制:电磁场增强和化学增强。其中电磁场增强机理常被认为是SERS的主要贡献。电磁场增强正是得益于LSPR效应,热点区域内的分子受到激发前后,入射光和拉曼散射光均会在金属纳米结构上因LSPR效应显著增强。最后,经过入射光和拉曼散射光的LSPR两步放大,远程探测器才检测到强的拉曼散射光。这样,最终得到纳米结构局部区域内显著增强表面吸附分子的拉曼信号^[77~79]。因此,电磁场增强因子(EF)主要包括入射光增强 G_0 和拉曼散射光增强 G' 两部分乘积:

$$G = G_0 G' \approx \left| \frac{E'(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right|^2 \cdot \left| \frac{E'(\omega_R)}{E_0(\omega_R)} \right|^2 \quad (1)$$

当假设入射光频率与散射光频率接近时,且都位于LSPR共振峰区时, $\omega_R \approx \omega_0$,方程(1)可近似为:

$$G \approx \left| \frac{E'(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right|^4 \quad (2)$$

即SERS增强因子正比于入射光在金属纳米结构表面的局域场增强因子的4次方关系。电磁增强机理被认为是在SERS增强中占主导地位,一般可达 $10^5 \sim 10^8$ 。理论计算表明,在特定纳米结构界面的情况下,经过LSPR增强放大,电磁场增强对SERS的贡献甚至可达到 10^{12} ^[80,81]。相比于单个纳米粒子,纳米粒子之间或者纳米粒子与光滑金属基底形成纳米间隙结构后(图1d),不仅SPR的谱峰红移,而且可以大幅地提升SERS的增强因子^[82],从而可实现单分子SERS检测^[41]。Schatz等人^[83]利用使用离散偶极近似来研究银纳米粒子(单体和二聚体),研究表明二聚体最大的 $|E|^2$ 超过所有单体的十倍以上,二聚体的间距显著影响电磁场增强效应。Xu等人^[84]报道和分析了Ag或Au组成的单个和成对球形纳米粒子的电磁增强效应。他们发现在强耦合结构的情况下,SERS增强因子会达到 10^{11} 。如果进一步考虑化学增强效应,总的增强因子可能达到 10^{14} 。

当分子吸附在金属纳米结构表面时,在光激发下可能发生三类化学增强过程:(1)分子内激发共振^[85];(2)吸附诱导分子电荷重新分布,导致分子某些振动模的非共振极化率导数增大,从而增强吸附分子的SERS信号^[86];(3)金属-分子电荷转移共振(图2a, 2b)^[87~89]。

对于第一类机制,在光激发下吸附分子内电子通常从HOMO轨道直接激发至LUMO轨道,发生共振拉曼散射效应^[90]。第二类机制为分子吸附在金属纳米结构上,通过基态的轨道相互作用发生电荷重新分布,导致分子极化率及极化率导数均增大,进而影响吸附分子某些振动模的拉曼活性。第三种机制为光驱动的分-金属间产生新的电荷转移共振态,形成电荷转移增强机制。依据电荷转移方向,电荷转移可分为从金属到分子(图2a),或从分子到金属(图2b)。依据电荷转移途径,通常电荷转移增强机理又可分为直接和间接两种电荷转移方式(图2a, 2b)。直接电荷转移增强是在光激发下电子直接从金属跃迁至分子LUMO轨道(或分子HOMO轨道电子跃迁至金属费米能级之上空轨道)。间接电荷转移增强是在光激发下产生的热载流子,其经过共振隧穿过程发生电荷转移,热电子转移至分子LUMO轨道,而热空穴转移至分子HOMO轨道。不论直接或间接电荷转移的化学增强机理,都应在光激发过程中电子跃迁是允许的,且产生有效的电子跃迁偶极矩(图2c)。

对于吡啶吸附在银电极表面,在其拉曼散射过程中,全对称振动模均是拉曼活性振动模,其中吡啶的环呼吸振动模和环三角畸变振动模响应不同。由于在基态势能曲线的极小和电荷转移激发态上的极小点产生位移,从而存在振电耦合作用,增加了分子拉曼散射过程的Franck-Condon因子,有效地增加了拉曼散射几率,最终通过电荷转移增强机理增强了分子环呼吸振动的SERS谱峰。这种增强机制会显著地改变相同对称性振动模SERS谱峰的相对强度。在吡啶分子吸附在粗糙银电极上,采用吡啶-Ag₂簇合物,考虑光驱电荷转移增强机理,可以很好地预测吡啶环呼吸振动和环三角畸变振动模相对强度的变化(图2d)^[91]。

相比于电磁场增强,化学增强因子尽管相对较小,通常在 $10 \sim 10^3$ 范围内^[92],但这对于理解界面物理化学性质,确定界面吸附物种和定量SERS分析等极为重要。

2.3 电位调制表面增强拉曼光谱的增强机制

电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)是结合了电化学的电位控制和SERS增强效应的光谱技术,特别适用于研究电化学界面吸附过程和催化反应过程^[93,94]。金属纳米结构电极和电解质溶液之间的双电

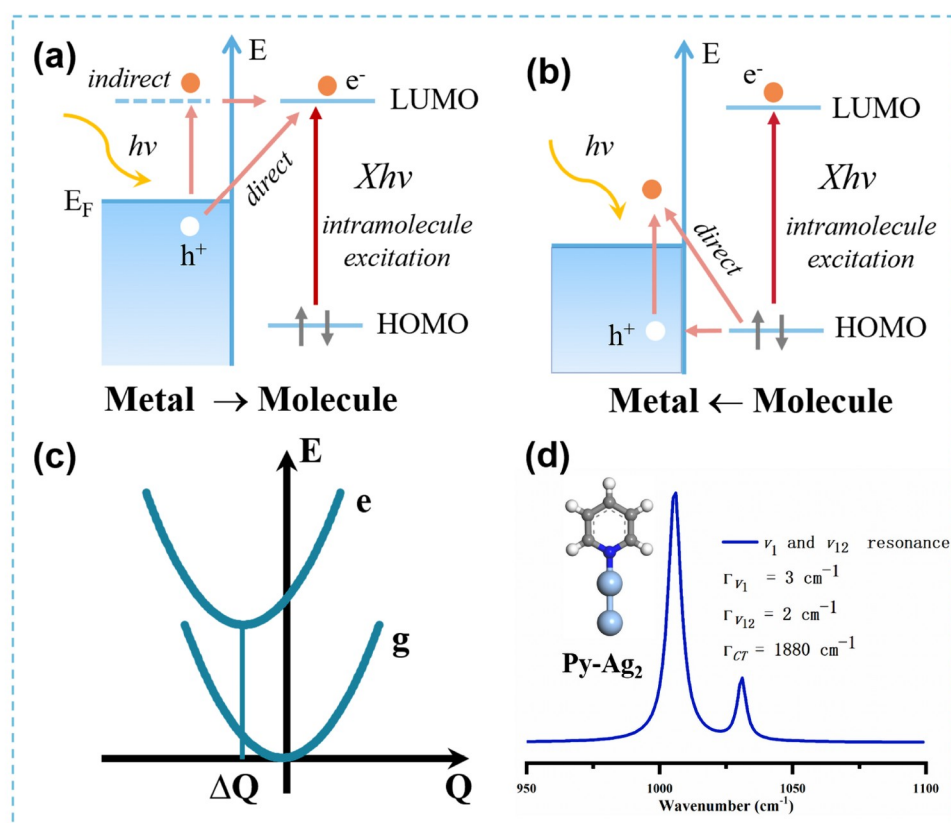


图 2 (网络版彩图) (a) 光驱动的金属至分子直接电荷转移与间接电荷转移和分子内共振激发示意图. (b) 光驱动的分至金属直接电荷转移与间接电荷转移和分子内共振激发示意图. (c) 化学增强诱导分子内产生跃迁偶极矩. (d) 吡啶分子的SERS谱图^[76]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic of light-driven metal-to-molecule direct and indirect charge transfer and intramolecular resonance excitation. (b) Schematic of light-driven molecule-to-metal direct and indirect charge transfer and intramolecular resonance excitation. (c) Chemical enhancement induces intramolecular generation of a leaping dipole moment. (d) SERS spectra of pyridine molecules ^[76].

层区域是研究EC-SERS效应的主要场所. 通过改变施加的电极电位, 可以改变金属的费米能级和调制电极界面电解质的介电常数, 最终调制界面静电场和光电场. 因此, 在EC-SERS测量过程中, 电位的改变会影响电磁场和化学增强机制^[95]. 由于等离激元共振频率与纳米结构表面电荷密度密切相关, 通过施加电位导致金属电极表面电荷密度的上升或降低, 其会调制SPR的共振频率^[96]. 特别是在负电位下, 由于金属导电中存在大量的电子易被极化, 这会导致SERS显著增强^[95]. 此外, 电位不仅可以影响金属电极表面荷电状态, 还会影响界面吸附分子与表面成键、吸附取向或氧化还原态^[97~99].

当入射光照射到纳米结构电极表面时, 在双电层区会形成光生电磁场和电化学场强的光电场耦合

(图3). 电极界面电位会影响金属-分子相互作用、分子的表面取向、双电层结构等^[100]. EC-SERS实验可以观察到这些变化. 对于吡啶分子在电极表面的吸附依赖于界面电位, 如施加正电位和低覆盖度下吡啶分子采用倾斜吸附或平躺吸附, 随电位负移, 吡啶分子变为以N原子的孤对轨道与电极表面作用, 且采用直立吸附构型. 此外, 通过调节电极电位, 使入射光能量与光驱电荷转移态能量相匹配, 可显著地增强吸附分子的拉曼信号^[95]. 对于吡啶分子吸附在银电极上, 常产生从银到吡啶的电荷转移增强机制, 在电位相关拉曼强度曲线上产生极大值, 对应最有效的共振位置. 当采用长波长的激发光测定SERS光谱时, 该极大值会随电位负移, 这种现象常用于判断从金属到分子的电荷转移方向(图2d和图3右下角).

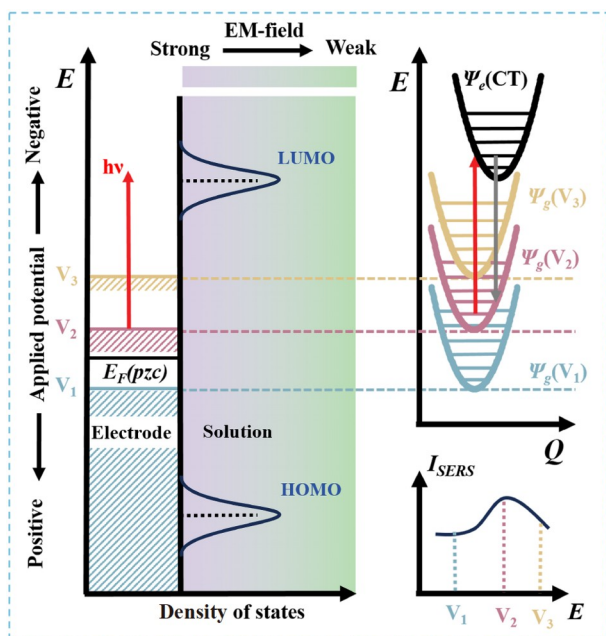


图 3 (网络版彩图) 在EC-SERS实验中光子驱动的电荷从金属电极转移到被吸附分子的示意图^[95]。左: CT过程中随电极电位变化的能级概念模型。右: CT过程中电子能级和振动能级所涉及的相关能态。右下: 相应的SERS强电位分布图。 V_i 表示施加势。

Figure 3 (Color online) Schematic diagrams of the photon-driven charge transfer from a metal electrode to an adsorbed molecule in the EC-SERS measurement ^[95]. Left: the conceptual model of the energy levels changed with the electrode potential in the CT process in double layer of electrochemical interfaces. Right: the relevant energy states involved in the electronic levels and the vibrational levels in the CT process. Right bottom: the corresponding SERS intensity-potential profile. V_i denotes the applied potential.

3 等离激元光电化学反应

3.1 对巯基苯胺到偶氮苯的热空穴氧化偶联反应

将硝基苯衍生物还原为相应的芳香胺是电化学的重要反应体系(图4a)。由于该电还原反应在工业生产中的重要性,对其机理的研究由来已久^[101-103]。在拉曼光谱中,硝基对称伸缩振动 1338 cm^{-1} 峰消失就是明确的证据,这表明硝基发生了还原反应^[104]。在1992年Osawa等^[105]研究了在银电极上对硝基苯硫酚(PNTP)随电位负移后再正移的SERS光谱。他们发现还原产物的SERS信号与吸附在粗糙银电极上的对氨基苯硫酚(PATP)的SERS信号一致,由此提出了SERS光谱应来自吸附的PATP,如图4b-i①所示。然而,PATP的SERS光谱与PATP固体粉末的SERS光谱之间存在显著的差异。如图4c所示,Osawa及其同事^[99,106]首次实

验观察到银电极上吸附了PATP的SERS光谱,他们 also 通过Herzberg-Teller振电耦合作用解释了SERS增强是由于CT机制引起的“b₂模式”增强。Hill等^[107]则认为,与带正电的电极相互作用可能导致吸附PATP发生苯环互变异构为醌型(如图4b-i②)。由于PATP吸附在银电极或纳米结构银、金上时,可以很容易地检测到非常强的SERS信号,因此,PATP自此成为最重要的SERS探针分子之一^[108,109]。如Zhou等^[110]以金作为基底,PATP吸附在金膜上,然后将银纳米粒子加在分子自组装层上,基于SERS测定,提出了金属之间电荷隧穿增强机制(如图4b-ii)。又如Fromm等^[111]在PATP嵌入到Bowtie型金结的纳米间隙中也观察到了这种增强,并用CT机制解释观测拉曼光谱(如图4b-iii);Halas等^[112,113]采用金属纳米间隙结构研究了PATP的SERS信号(如图4b-iv),采用Osawa电荷转移解释拉曼光谱的变化。

基于分子-金属簇模型并采用密度泛函理论(DFT)计算,我们在2009年首次提出SERS信号的根源,即在贵金属纳米间隙结构中吸附PATP经表面催化偶联反应生成偶氮苯类染料分子,其产生强的SERS信号。依据理论计算结果,PATP吸附在银纳米粒子间隙结构中,在拉曼激发光的作用下,吸附在银纳米间隙结构中的PATP发生表面催化光氧化偶联反应,最后形成p,p'-二巯基偶氮苯(DMAB),其理论预测拉曼光谱与实验光谱相吻合^[114,116],如图4c所示。其新的特征SERS峰位于约 1140 、 1395 和 1430 cm^{-1} ,对应于芳香偶氮基团,理论计算拉曼光谱很好地说明DMAB才是实验观测SERS光谱对应的表面物种^[99,117],如图4d所示。同时,EC-SERS实验也证实了PATP确实发生了表面催化偶联反应^[114,118]。

我们通过EC-SERS实验发现(如图4e),在pH=11.07的电解液中,当电位不太负时,如电位参照饱和甘汞电极达到 -0.3 V ,在SERS谱中就出现了两个新的SERS特征峰 1223 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} ^[115]。这两个SERS峰与已知的DMAB的振动模都不符合。基于密度泛函理论计算,我们认为PATP发生了电化学氧化,发生头尾取代偶联并氧化生成了4'-巯基-N-苯基醌二亚胺(NPQD)。该反应机理符合ECE机理,如图4f所示,2个PATP发生了3电子氧化取代生成NPQD表面吸附物^[109,115]。

在等离激元光电化学反应中,化学反应动力学的

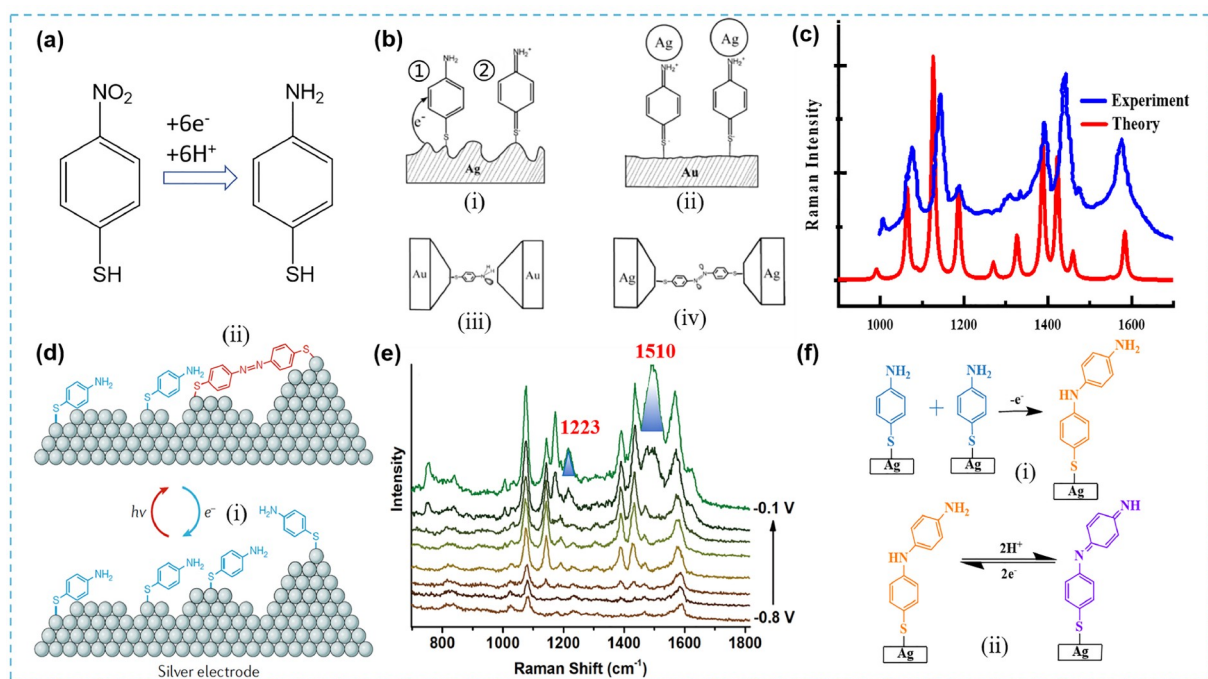


图4 (网络版彩图) (a) 对硝基苯硫酚还原为对氨基苯硫酚; (b) PATP的SERS光谱增强的原因^[99]; (c) 实验拉曼光谱与模拟的DMAB拉曼光谱; (d) PATP表面催化偶联生成DMAB^[114]; (e) PATP在pH=11.07的电解液中的EC-SERS^[115]; (f) PATP生成NPQD的反应机理。

Figure 4 (Color online) (a) Reduction of p-nitrothiophenol to p-aminothiophenol. (b) Reasons for the enhanced SERS spectra of PATP [99]. (c) Experimental Raman spectra versus simulated Raman spectra of DMAB. (d) Catalytic coupling on the surface of PATP to generate DMAB [114]. (e) EC-SERS of PATP in electrolyte solution at pH=11.07 [115]. (f) Reaction mechanism of PATP to generate NPQD.

研究同样十分重要。通过EC-SERS的动力学研究可推测等离激元光电化学过程的反应机理^[22,119~122]。其中, 吸附与纳米金表面的对巯基苯胺是SERS研究化学反应动力学的重要探针。图5是Peng等^[115]通过测定拉曼光谱中峰强度随时间的变化, 在假设SERS增强机理不变的近似下, 可以认为产物拉曼强度的变化反映表面产物覆盖度随时间的变化。

通过以下基元反应步骤,



其中I是PATP氧化的阳离子自由基, 结合质量作用定律以及SERS强度与产物覆盖度随时间的变化关系。利用稳态近似条件, 我们建立了反应动力学方程:

$$\theta_{\text{NPQD}} \cong \frac{k_1}{k_2} e^{\frac{k_2}{k_1}(e^{-k_1 t} - 1)} + 1 - \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

$$\theta_{\text{DMAB}} \cong \frac{k_1}{k_2} \left(1 - e^{\frac{k_2}{k_1}(e^{-k_1 t} - 1)} \right) \quad (7)$$

其中 k_3 和 k_1 、 k_2 之间的关系为:

$$k_3 = \frac{k_2 e^{\frac{k_2}{k_1}(e^{-k_1 t} - 1)} - \frac{k_2}{k_1} - k_1 t}{\left(\frac{k_1 - k_1 e^{\frac{k_2}{k_1}(e^{-k_1 t} - 1)} - \frac{k_2}{k_1}}{k_2} \right)^2} \quad (8)$$

基于以上方程, 通过拟合实验数据得到动力学常数, 如图5c-f所示。结果表明, 依据DMAB和NPQD的特征峰, 如以1495 cm⁻¹为PATP电氧化产物NPQD的特征峰, 以1443 cm⁻¹为光氧化PATP生成DMAB的特征峰, 通过对这两组SERS峰强度随时间的变化关系, 确定两种产物覆盖度随时间的变化, 得到在不同光功率的情况下等离激元光电化学基元步骤的动力学常数。其中较慢的速率常数 k_1 表明, 阳离子自由基的形成成为速率的决速步骤。Zhang等^[109]通过研究DMAB的特征拉曼峰1436 cm⁻¹随着时间的变化, 得到了动力学方程

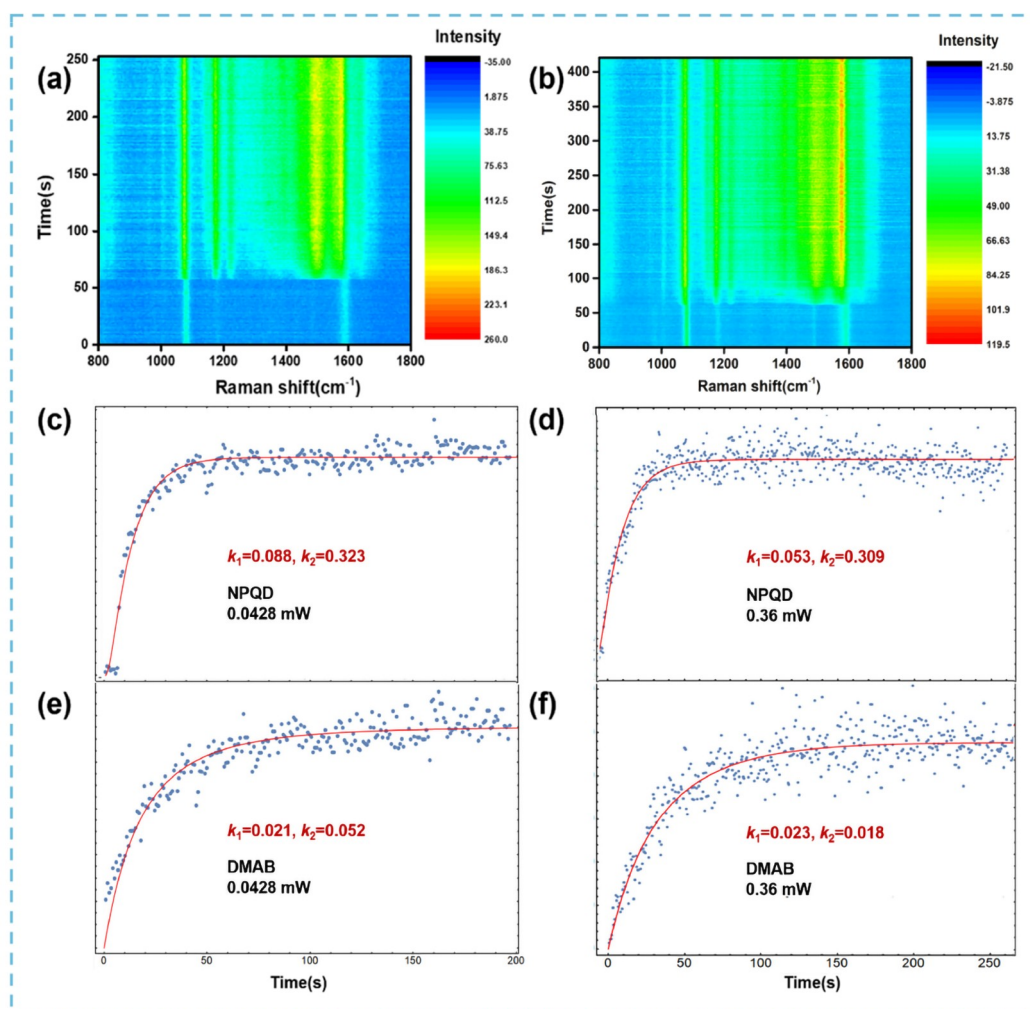


图 5 (网络版彩图) 由 0.1 V 阶跃至 (a) 0.5 V, (b) 0.6 V 时 EC-SERS 随时间变化^[115]. NPQD 在 1495 cm^{-1} 特征峰强度在 0.0428 mW (c) 和 0.36 mW (d) 条件下随时间的变化^[115]. DMAB 在 1443 cm^{-1} 特征峰强度在 0.0428 mW (e) 和 0.36 mW (f) 条件下随时间的变化^[115].
Figure 5 (Color online) Variation of EC-SERS with time when stepping from 0.1 V to (a) 0.5 V, (b) 0.6 V^[115]. Variation of NPQD at 1495 cm^{-1} characteristic peak intensity over time at 0.0428 mW (c) and 0.36 mW (d)^[115]. Variation of DMAB at 1443 cm^{-1} characteristic peak intensity over time at 0.0428 mW (e) and 0.36 mW (f)^[115].

的速率常数, 并发现在 633 nm 激发波长下, 拉曼峰强度之比 I_{1436}/I_{1074} 减小, 表明该光照条件下对 DMAB 的形成不利. 虽然从 PATP 到 NPQD 的氧化反应主要是电位驱动, 但很明显改变激光功率, 其速率常数也发生了变化. 总之, 在等离激元光电化学反应中, 将 SERS 峰强度结合表面吸附量随时间的变化, 有助于对纳米结构表面化学反应机理形成更清晰的认识, 进而有助于进一步对界面化学反应进行调控.

3.2 腺嘌呤到偶氮嘌呤的热空穴氧化偶联反应

腺嘌呤具有很高的 SERS 光谱灵敏度, 是单分子

SERS 光谱的小分子典型探针之一, 广泛用于 SERS 光谱研究. 在以银纳米粒子为基底的 SERS 光谱检测中, 文献^[123~125]报道 Ag^+ 与腺嘌呤混合后测试 Raman 光谱, 不但表现出巨大的增强效应, 而且在 SERS 检测中浓度低 $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ 时信号变得更强. 这种低浓度腺嘌呤 SERS 谱呈现更强 SERS 信号的现象. 在之前的 SERS 光谱解释中, 常认为主要是由于有限的增强热点导致. 另外, 与腺嘌呤分子的常规拉曼光谱和 SERS 谱相比, 在腺嘌呤实验 SERS 光谱中常出现异常的新谱峰, 如 685 、 1045 、 1423 和 1482 cm^{-1} . 前人报道认为这些新的 SERS 谱峰主要由于吸附取向^[126,127]、质子化^[128]、

或与银离子配位复合物的拉曼谱峰^[123,129].

最近, 基于实验观测和理论计算, 我们认为这些新的SERS谱峰是在拉曼检测中光激发诱导热空穴氧化腺嘌呤分子生成偶氮嘌呤与银离子络合物(如图6a所示)^[130]. 为了验证该等离激元诱导热空穴氧化过程, 本课题组分别从理论预测和实验角度予以证明. 首先, 以硝酸银和腺嘌呤混合后的干态涂布在硅片基底上, 采用激发光波长为532 nm (2.33 eV), 随光照时间增长, 对于 Ag^+ 与腺嘌呤络合物在SERS测试时可以提供足够的光能量诱导偶联反应生成偶氮嘌呤. 随采谱时间的变化, 如图6b所示, SERS谱显现出新的特征谱峰

694、1045、1310、1424和1483 cm^{-1} , 其与偶氮嘌呤的SERS谱图完全相同(图6b). 同时, 对于不同含有腺嘌呤基团的生物分子, 其SERS谱图也出现了非常明显的“异常谱峰”(图6c). 这表明了之前文献报道中腺嘌呤及衍生物SERS实验中出现“异常谱峰”的根源来自偶氮嘌呤.

其次, 我们的实验和理论计算也表明, 在酸性条件下, 偶氮嘌呤可发生两电子两质子还原生成新的氢化偶氮嘌呤吸附物, 其理论计算拉曼光谱与实验谱吻合^[131]. 如图6d所示, 通过DFT计算预测了 Ag^+ 与偶氮嘌呤在水溶液中的稳定结构为1,1'-二氢偶氮嘌呤

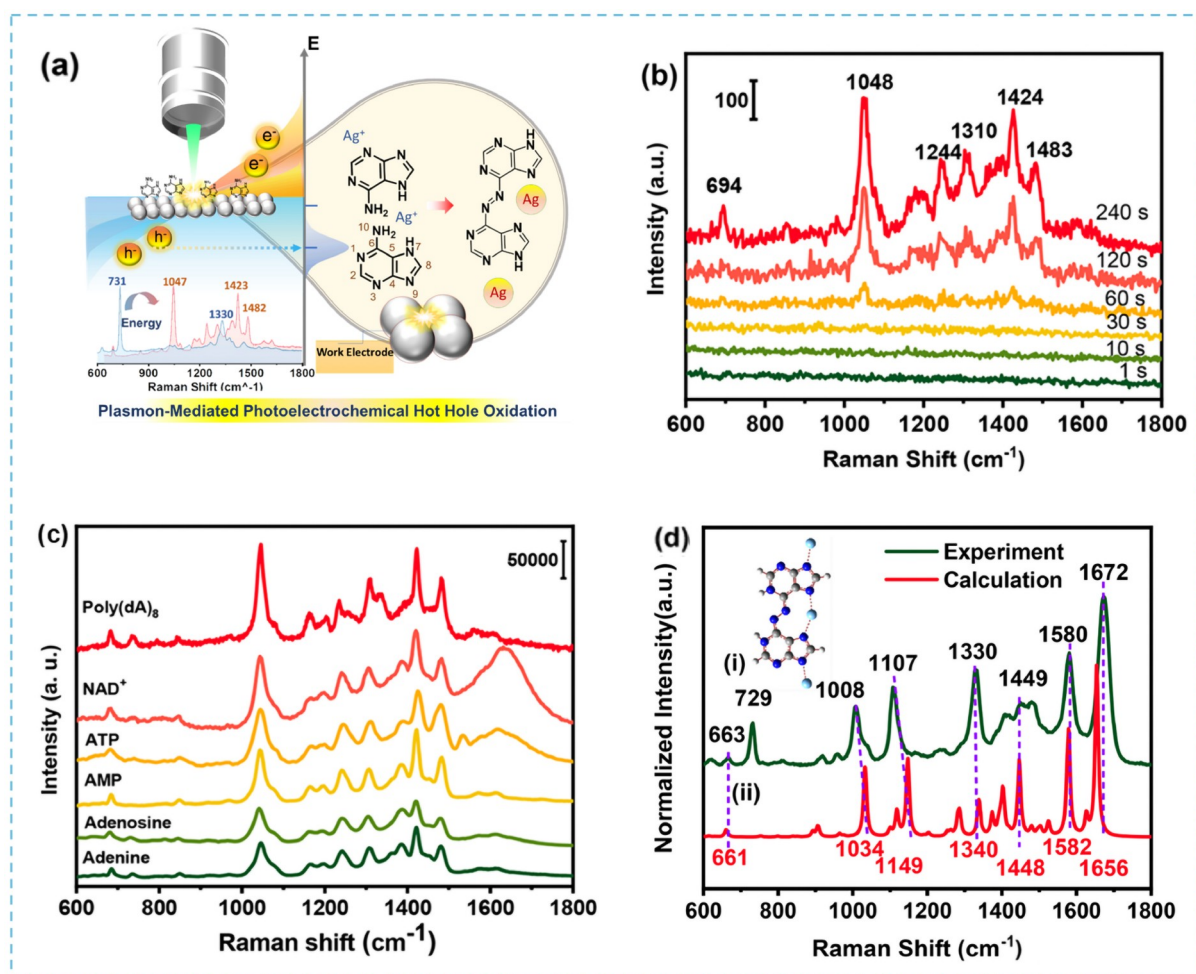


图6 (网络版彩图) 银电极上腺嘌呤的光电化学偶联反应^[130]. (a) 等离激元热空穴诱导腺嘌呤偶联反应机理示意图; (b) 0.2 mmol L⁻¹的腺嘌呤和0.5 mmol L⁻¹的硝酸银混合滴加硅片干燥后的时间序列的表面增强拉曼谱图; (c) 带有腺嘌呤基团的代表生物代谢分子表面增强拉曼谱图; (d) 偶氮嘌呤银络合物的拉曼光谱图(i)和计算光谱图(ii)对比.

Figure 6 (Color online) Photoelectrochemical coupling reactions of adenine adsorbed silver electrodes [130]. (a) Schematic diagram of the mechanism of the hot-hole-induced adenine coupling reaction of a plasmon exciton [130]. (b) SERS of a time series of 0.2 mmol L⁻¹ adenine and 0.5 mmol L⁻¹ silver nitrate mixed dropwise after drying of silicon wafers. (c) Surface-enhanced Raman spectra of representative biometabolic molecules with an adenine moiety. (d) Comparison of Raman spectra (i) and calculated spectra (ii) of azapurine silver complexes.

(DHAP), 其理论计算拉曼光谱很好地再现了实验观测谱^[132]. 值得注意的是, 有报道认为偶氮嘌呤是一种潜在的乙醛氧化酶抑制剂, 有重要的抗氧化作用^[133]. 在本实验也证明腺嘌呤在一定条件下可氧化生成偶氮嘌呤及氢化偶氮嘌呤, 这对于研究生物医药体系的代谢提供了化学基础.

3.3 热电子诱导8-溴腺嘌呤的脱溴氢化反应

为研究等离激元光电化学的能量效率和热电子转移机制, 我们构建了电极电位模型体系(如图7a所示), 选择8-溴腺嘌呤(8BrAd)作为SERS探针分子, 以等离激元热电子介导的C-Br裂解反应作为模型反应, 在纳米结构银表面该分子具有捕获低能电子能力^[124,134]. 8BrAd分子的C-Br键解离后形成腺嘌呤分子, 它是具有单分子检测灵敏度的SERS探针^[135,136]. 如图7b所示, 我们使用电位和激光来协同调制热电子相对于银电极费米能级的能量位置. EC-SERS可以同时检测表面吸附分子的信号, 并且在检测过程中, SERS照射的激光会触发表面光催化C-Br键解离. 这使我们能够深入了解等离激元光电化学反应的热电子转移的机制和光子效率.

图7c是在电化学非法拉第区的EC-SERS光谱. 首先, 电化学SERS光谱表明, 在电化学非法拉第反应区间内, 8-溴腺嘌呤在SERS实验过程中向腺嘌呤转变, 其中763 cm⁻¹处的SERS峰可指认为8-溴腺嘌呤的环呼吸模^[132,137], 该峰随着电位负向移动而逐渐减小. 其次, 在731和1329 cm⁻¹处出现了新的峰, 可以归属为腺嘌呤吸附在银表面的环呼吸模和C-N伸缩振动^[137]. 这样, 在763和731 cm⁻¹处峰相对强度的显著变化反映了反应物和产物的表面覆盖度变化, 1329 cm⁻¹处峰值的增加也表明电位和光同时影响腺嘌呤的生成. 值得注意的是, 8-溴腺嘌呤在可见光区没有吸收带,

因此这是典型的热电子介导光电化学反应. Bald等人^[138-140]报道了等离激元诱导的Ag和Au NPs表面的热电子转移到8-溴腺嘌呤. 基于EC-SERS进一步实验研究, 发现热电子从AgNPs到吸附的8-溴腺嘌呤的转移依赖于电极电位和激发光波长, 从而确定了激发光和电位对C-Br键裂解反应速率调控的协同作用.

图7d是在不同电位下763和731 cm⁻¹峰的积分强度随时间的变化. 为了定量分析和解释763和731 cm⁻¹

在不同电位下环呼吸振动的强度变化, 我们尝试基于以下基元过程确定PMCR反应速率方程. 当电极表面被连续激光照射时, 在光电化学反应区, 由金属银纳米粒子向8BrAd发生间接热电子转移, 进而驱动C-Br键发生解离反应^[27]. 相关基元反应步骤如下:



其中, 在本实验中以水作为溶剂, 这里SH, S⁻和S⁻分别是溶剂水, OH⁻自由基和OH⁻负离子. 基于准平衡近似, 8-溴腺嘌呤和腺嘌呤的反应动力学方程均可以近似为一级反应^[27],

$$\ln \frac{[8\text{BrAd}]_t}{[8\text{BrAd}]_0} = -k_0 t \quad (15)$$

和

$$[\text{Ad}] = [8\text{BrAd}]_0 [1 - \exp(-k_0 t)] \quad (16)$$

式中,

$$k_0 = \frac{k_3 k_2 [M^*]}{k_{-2} [M] + k_3} \quad (17)$$

这里 k_0 是整个反应的表现速率常数. 通过拟合图7d所示的三条激光线在不同电位下随时间变化的SERS强度曲线, 可以合理地确定化学反应速率常数. k_0 可以通过8BrAd和腺嘌呤的SERS信号变化来确定. 如果将环呼吸模的比值定义为 $a = \ln(\sigma_{8\text{BrAd}}/\sigma_{\text{Ad}})$, 则可以得到 $a \approx 0.925$. 与8-溴腺嘌呤的SERS强度相比, 产物腺嘌呤的SERS强度逐渐地增加, 它能更准确地描述反应速率.

我们实验结果证明了等离激元弛豫产生热电子通过隧穿填充到8-溴腺嘌呤的未占据轨道, 产生了瞬态的负离子, 进而诱导C-Br键发生解离. 通过结合密度泛函理论(DFT)计算, 从能量角度来看, 图8a给出 C-Br 键解离的演变过程. 对于8-溴腺嘌呤在银上的脱溴

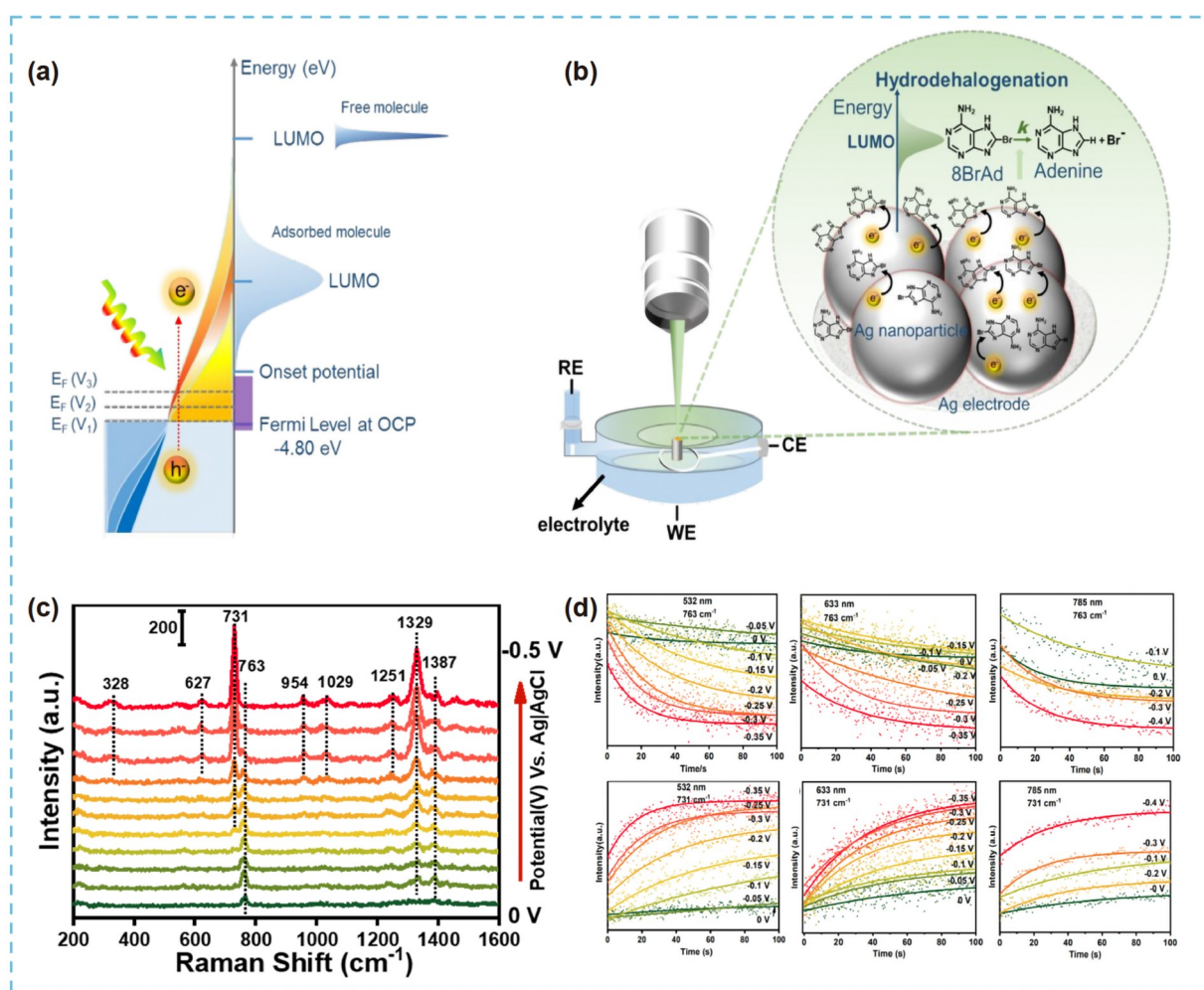


图7 (网络版彩图) 8-溴腺嘌呤的脱溴氢化反应^[27]. (a) 等离激元热电子诱导8-溴腺嘌呤的脱溴反应机理示意图. (b) 电化学表面增强拉曼联用光电脱溴反应示意图. (c) 银纳米粒子修饰银电极表面光电协同催化脱溴的表面增强拉曼光谱. (d) 不同电位下及不同波长光照下热电子转移脱溴变化对比.

Figure 7 (Color online) Debromination hydrogenation reaction of 8-bromo-adenine [27]. (a) Schematic diagram of the mechanism of the plasmon exciton hot-electron-induced debromination reaction of 8-bromo-adenine. (b) Schematic representation of the debromination reaction by EC-SERS coupling photoelectron. (c) SERS of photoelectrocatalytic co-catalyzed debromination on silver nanoparticle-modified silver electrode surface. (d) Comparison of the changes of thermal electron transfer for debromination under different potentials and wavelengths of light.

反应, 由图8b计算电子基态势能面上C-Br键断裂的活化能为1.35 eV. 然而考虑到分子吸附在银簇上光激发金属簇低能电子态, 即形成热电子. 当热电子能量在1.97 eV时, 其经过激发态势能面转移至吸附分子, 形成分子负离子态. 在这种情况下, 由于鞍点附近的能量差很小, 因此在最低能量瞬态负离子态和电子基态之间存在非绝热耦合, 这导致反应途径从分子负离子态到电子基态势能面, 诱导C-Br键解离. 因此, 沿基态势能面的反应势垒将从0.29进一步降低到0.13 eV, 如图8a所示. 因瞬态分子负离子中间态是相对稳定, 但它

的寿命较短, 因此, 实验中仍未能直接得到其SERS光谱信号. 在密度泛函理论计算中, 图8a中的反应坐标如图8b所示, 将反应坐标可以分解成两个维度, 一个是C-Br键的长度, 另一个是初始的C-Br键和反应中的C-Br键之间的夹角. 利用这种方式能较好地描述反应路径.

利用比尔-朗伯定律和能量守恒定律, 吸收速率常数 k_1' 可以表示为^[141]:

$$k_1' = \frac{\alpha(\nu)I}{N_A h \nu} \quad (18)$$

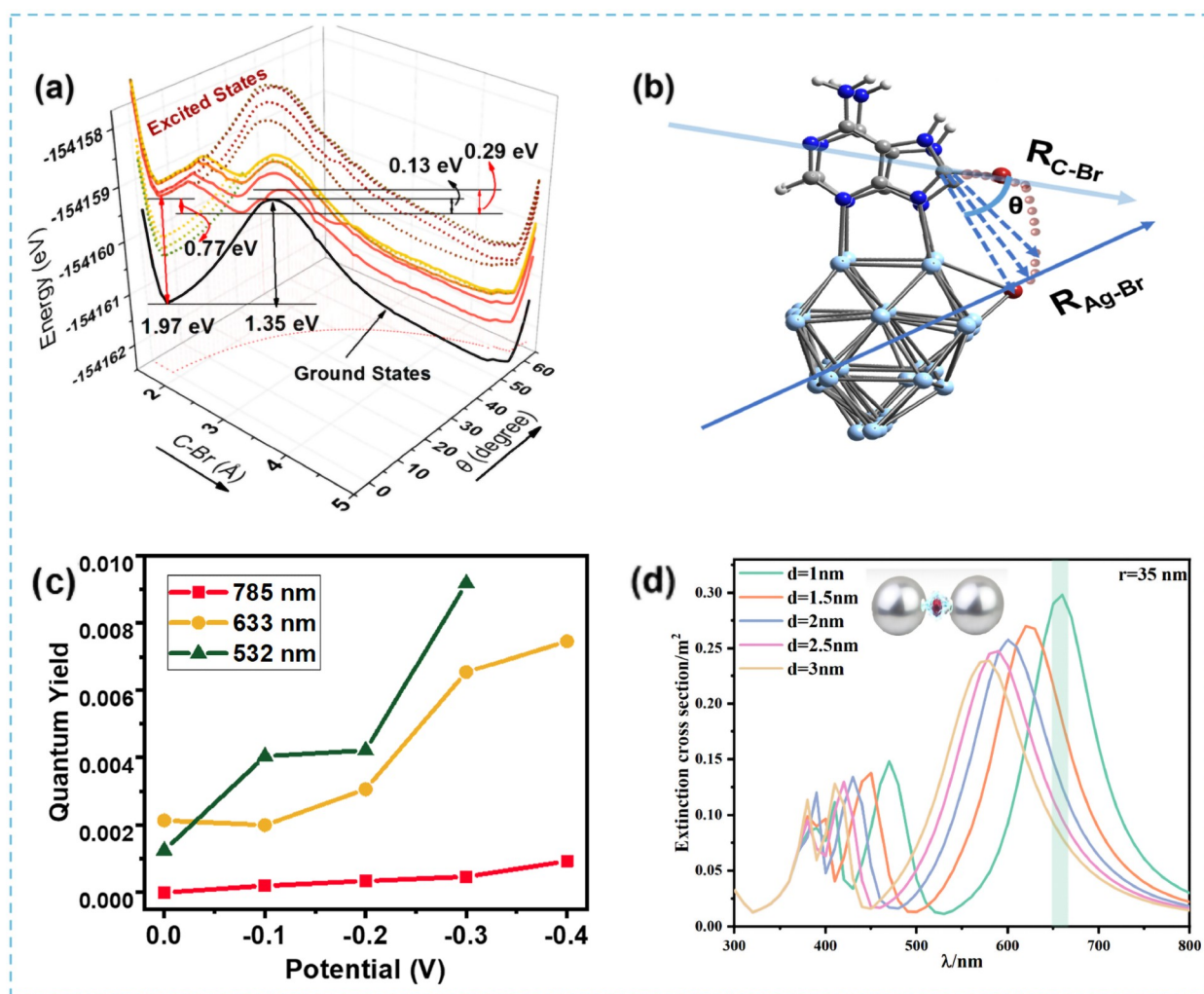


图 8 (网络版彩图) 等离激元光电化学反应机制及调控^[27]. (a) C-Br键裂解过程中涉及基态和激发态的相关电子态. (b) 8-溴腺嘌呤在 Ag_{18} 簇中C-Br键的裂解途径. (c) 实验测定在不同激发波长下C-Br键解离的量子产率随电极电位的变化. (d) 半径为35 nm银纳米粒子二聚体在不同间距的SPR吸收光谱.

Figure 8 (Color online) Mechanism and regulation of plasmonic photoelectrochemical reactions [27]. (a) Relevant electronic states involved in the C-Br bond cleavage process in the ground and excited states. (b) C-Br bond cleavage pathway of 8-bromoadenine Ag_{18} cluster complex. (c) Experimental determination of the quantum yield of C-Br bond dissociation as a function of electrode potential at different excitation wavelengths. (d) SPR absorption spectra of silver nanoparticle dimers with a radius of 35 nm at different spacings.

式中, α 为银纳米结构的吸收系数, I 为入射光的强度, N_A 为阿伏加德罗常数, h 和 ν 分别为普朗克常数和入射光的频率. 当532 nm波长的照射光强为100 μW 时, α 为0.073, k_1' 可以取值为 $3.24 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, 而由实验数据确定的速率常数计算出 k_1 . 由此, 在不同电位下我们可以估算当采用不同激发波长时光量子效率(QY)的变化, 如图8c所示. 该光量子效率依赖于激光频率和强度, $\text{QY} = k_1[M]/k_1'$, 这时QY随着电位变得更负而增大. 当采用激光波长532 nm和负电位时, 光电协同效应导致

QY明显得到了提升. 这表明通过等离激元光电化学方法可有效地实现光电协同效应.

为得到与之相匹配的纳米间隙结构实现最大的耦合作用, 我们也采用COMSOL多物理场模拟程序构建了Ag NPs二聚体纳米间隙结构, 并对间隙间距做了参数化扫描, 分析在银纳米间隙结构中LSPR最匹配结构. 图8d中计算结果表明, LSPR共振峰会随着间隙间距的减小而逐渐红移, 与之前的实验计算结果相符^[7,29]. 当粒子半径为35 nm, 间隙为1 nm时, 间隙结构

在 655 nm 处有明显的吸收峰, 增强电场可达到 $1.03 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$, 约为入射光电场的 600 倍. 由此可见, 纳米间隙结构显著影响光与纳米结构的共振作用, 精准构建纳米间隙有利于提高光的吸收, 进而促进反应过程中的等离激元光电化学反应效率.

4 总结与展望

电化学界面是能量转换和物质转化的重要场所, 光与纳米间隙结构电化学界面的作用, 不但产生新的光伏、光发射和光电流现象, 同时还能将光能以新的形式转化和储存. 在纳米尺寸效应和 SPR 效应的共同作用下, 形成了等离激元光镊、光控分子电子器件和 SPR 增强化学反应等光能转化新的科学前沿, 为实现高效光能转化和利用提供了新思路. 其中基于纳米间隙结构的等离激元光电化学反应是光物理化学的前沿科研领域, 它结合了纳米技术、表面科学、电化学与光电子学等多个学科的先进技术. 通过精确控制纳米尺度的空间结构^[142], 可以显著增强电化学反应的效率和选择性, 如图 9 所示.

首先, 纳米间隙结构与电化学界面双电层处于同一尺度, 构建等离激元纳米间隙为电化学反应提供了一个高度局部化的电子传输通道, 形成新的化学反应热点. 这种结构通过光电协同可以极大地增加反应物分子与金属电极的相互作用, 从而加快电子共振隧穿的转移速率, 降低反应的活化能. 此外, SPR 效应通过局域增强电场有助于电荷分离与传输, 减少 SPR 弛豫热载流子复合, 延长热载流子寿命, 提高光电化学反

应效率.

其次, 通过精确调控纳米间隙的尺寸、形状和组成, 进而调控等离激元共振频率, 实现对特定波长光的吸收与散射, 从而实现对光电化学反应选择性调控^[143]. 同时, 实现对 LSPR 能量和空间位置的调控, 进而影响电化学反应的动力学. 例如, 通过设计特定的纳米结构, 可以引导表面等离激元在特定区域汇聚, 实现对电化学反应的局部增强^[144]. 不仅将拉曼光谱信号提高多个数量级, 还能与化学增强协同, 提高拉曼信号的灵敏度.

另外, 这种基于纳米间隙和 SPR 的电化学界面为研究和开发新型电催化剂提供了一个有力的平台. 通过在纳米尺度上精确控制材料的组成和结构, 可以设计出具有优异催化性能的材料, 利用 SPR 化学增强实现光电化学高选择性和高效性, 为清洁能源转换、环境净化和化学合成等领域带来革命性的进展.

然而, 该领域的研究仍面临诸多挑战. 例如, 如何精确构筑纳米间隙的尺寸和形状, 以及如何实现纳米间隙 SPR 与目标反应体系能级排布匹配的有效耦合、短的载流子寿命和慢的化学反应速率等问题仍需要进一步研究. 此外, 材料的稳定性和催化反应的可控性也是实际应用中需要考虑的因素.

综上所述, SPR 效应为光电化学反应提供一种新的作用机制, 通过精准调控金属纳米结构, 不仅能够提高反应的效率和选择性, 还为材料设计和电化学过程的优化提供了新的思路和方法. 随着纳米技术的不断进步, 这一领域有望在未来的科学研究和实际应用中发挥更加重要的作用.

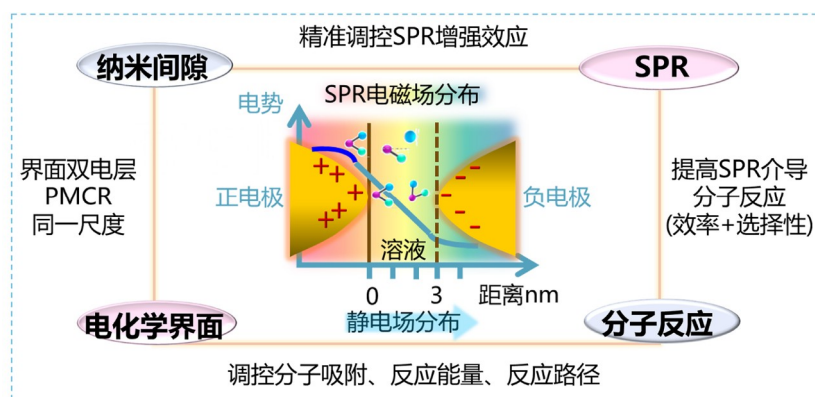


图 9 (网络版彩图) 电化学界面上的 SPR 介导化学反应示意图

Figure 9 (Color online) Schematic representation of SPR-mediated chemical reactions at an electrochemical interface.

参考文献

- 1 Hartland GV. *Chem Rev*, 2011, 111: 3858–3887
- 2 Yang L, Li P, Wang H, Li Z. *Chin Phys B*, 2018, 27: 094216
- 3 Wang HC, Li ZP. *Acta Phys Sin*, 2019, 68: 144101
- 4 Ma J, Wang Z, Wang LW. *Nat Commun*, 2015, 6: 10107
- 5 Gargiulo J, Berté R, Li Y, Maier SA, Cortés E. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 2525–2535
- 6 Langer J, Jimenez de Aberasturi D, Aizpurua J, Alvarez-Puebla RA, Auguie B, Baumberg JJ, Bazan GC, Bell SEJ, Boisen A, Brolo AG, Choo J, Cialla-May D, Deckert V, Fabris L, Faulds K, García de Abajo FJ, Goodacre R, Graham D, Haes AJ, Haynes CL, Huck C, Itoh T, Käll M, Kneipp J, Kotov NA, Kuang H, Le Ru EC, Lee HK, Li JF, Ling XY, Maier SA, Mayerhöfer T, Moskovits M, Murakoshi K, Nam JM, Nie S, Ozaki Y, Pastoriza-Santos I, Perez-Juste J, Popp J, Pucci A, Reich S, Ren B, Schatz GC, Shegai T, Schlücker S, Tay LL, Thomas KG, Tian ZQ, Van Duyne RP, Vo-Dinh T, Wang Y, Willets KA, Xu C, Xu H, Xu Y, Yamamoto YS, Zhao B, Liz-Marzán LM. *ACS Nano*, 2019, 14: 28–117
- 7 Ding SY, You EM, Tian ZQ, Moskovits M. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4042–4076
- 8 Stiles PL, Dieringer JA, Shah NC, Van Duyne RP. *Annu Rev Anal Chem*, 2008, 1: 601–626
- 9 Sun Z, Wang C, Yang J, Zhao B, Lombardi JR. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6093–6098
- 10 Amin MU, Li L, Zhang R, Fang J. *Talanta*, 2023, 251: 123800
- 11 Zhang Z, Zhang C, Zheng H, Xu H. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 2506–2515
- 12 Long R, Li Y, Song L, Xiong Y. *Small*, 2015, 11: 3873–3889
- 13 Zhang Z, Deckert-Gaudig T, Deckert V. *Analyst*, 2015, 140: 4325–4335
- 14 Sun M, Xu H. *Small*, 2012, 8: 2777–2786
- 15 de Torres J, Ferrand P, Colas des Francs G, Wenger J. *ACS Nano*, 2016, 10: 3968–3976
- 16 Zhou ZK, Li M, Yang ZJ, Peng XN, Su XR, Zhang ZS, Li JB, Kim NC, Yu XF, Zhou L, Hao ZH, Wang QQ. *ACS Nano*, 2010, 4: 5003–5010
- 17 Zhang Z, Lee Y, Haque MF, Leem J, Hsieh EY, Nam SW. *Nano Convergence*, 2022, 9: 28
- 18 Li J, Madiyar F, Ghate S, Kumar KS, Thomas J. *Nano Res*, 2023, 16: 3201–3206
- 19 Bai L, Wang X, Zhang K, Tan X, Zhang Y, Xie W. *Chem Commun*, 2019, 55: 12996–12999
- 20 Zhang R, Yu L, You H, Hao R, Fang J. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 355: 131250
- 21 Zhou B, Ou W, Shen J, Zhao C, Zhong J, Du P, Bian H, Li P, Yang L, Lu J, Li YY. *ACS Catal*, 2021, 11: 14898–14905
- 22 Xie X, Gao N, Wang L, Fang Y, Huang Y. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 9616–9622
- 23 Devasenathipathy R, Wang JZ, Xiao YH, Rani KK, Lin JD, Zhang YM, Zhan C, Zhou JZ, Wu DY, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 3821–3832
- 24 Zhan C, Moskovits M, Tian ZQ. *Matter*, 2020, 3: 42–56
- 25 Linic S, Aslam U, Boerigter C, Morabito M. *Nat Mater*, 2015, 14: 567–576
- 26 Qian K, Sweeny BC, Johnston-Peck AC, Niu W, Graham JO, DuChene JS, Qiu J, Wang YC, Engelhard MH, Su D, Stach EA, Wei WD. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9842–9845
- 27 Liu J, Cai ZY, Sun WX, Wang JZ, Shen XR, Zhan C, Devasenathipathy R, Zhou JZ, Wu DY, Mao BW, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 17489–17498
- 28 Huang YF, Wang W, Guo HY, Zhan C, Duan S, Zhan D, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 8483–8489
- 29 Zhan C, Chen XJ, Yi J, Li JF, Wu DY, Tian ZQ. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 216–230
- 30 Willets KA, Van Duyne RP. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 267–297
- 31 Brockman JM, Nelson BP, Corn RM. *Annu Rev Phys Chem*, 2000, 51: 41–63
- 32 Haes AJ, Haynes CL, McFarland AD, Schatz GC, Van Duyne RP, Zou S. *MRS Bull*, 2005, 30: 368–375
- 33 Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 668–677
- 34 Tian ZQ, Ren B, Li JF, Yang ZL. *Chem Commun*, 2007, 3514–3534
- 35 Giugni A, Torre B, Toma A, Francardi M, Malerba M, Alabastri A, Proietti Zaccaria R, Stockman MI, Di Fabrizio E. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 845–852

- 36 Clavero C. *Nat Photon*, 2014, 8: 95–103
- 37 Christopher P, Moskovits M. *Annu Rev Phys Chem*, 2017, 68: 379–398
- 38 Zhou L, Tan Y, Wang J, Xu W, Yuan Y, Cai W, Zhu S, Zhu J. *Nat Photon*, 2016, 10: 393–398
- 39 Williamson MJ, Tromp RM, Vereecken PM, Hull R, Ross FM. *Nat Mater*, 2003, 2: 532–536
- 40 Ozbay E. *Science*, 2006, 311: 189–193
- 41 Halas NJ, Lal S, Chang WS, Link S, Nordlander P. *Chem Rev*, 2011, 111: 3913–3961
- 42 Linic S, Christopher P, Ingram DB. *Nat Mater*, 2011, 10: 911–921
- 43 Li CY, Duan S, Wen BY, Li SB, Kathiresan M, Xie LQ, Chen S, Anema JR, Mao BW, Luo Y, Tian ZQ, Li JF. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 922–926
- 44 Chen S, Xiao YH, Qin M, Zhou G, Dong R, Devasenathipathy R, Wu DY, Yang L. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 1708–1713
- 45 Chen S, Weng S, Xiao Y, Li P, Qin M, Zhou G, Dong R, Yang L, Wu D, Tian Z. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 13174–13183
- 46 Link S, El-Sayed MA. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 8410–8426
- 47 Brongersma ML, Halas NJ, Nordlander P. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 25–34
- 48 Khurgin JB. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 2–6
- 49 Frischkorn C, Wolf M. *Chem Rev*, 2006, 106: 4207–4233
- 50 Petek H. *J Chem Phys*, 2012, 137: 091704
- 51 Huang SC, Wang X, Zhao QQ, Zhu JF, Li CW, He YH, Hu S, Sartin MM, Yan S, Ren B. *Nat Commun*, 2020, 11: 4211
- 52 Huh H, Trinh HD, Lee D, Yoon S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 24715–24724
- 53 Wang JZ, Yuan XT, Devasenathipathy R, Zhou JZ, Zhou ZY, Wu DY, Tian ZQ. *Electrochim Acta*, 2023, 464: 142899
- 54 Hao F, Sonnefraud Y, Dorpe PV, Maier SA, Halas NJ, Nordlander P. *Nano Lett*, 2008, 8: 3983–3988
- 55 Mao C, Li H, Gu H, Wang J, Zou Y, Qi G, Xu J, Deng F, Shen W, Li J, Liu S, Zhao J, Zhang L. *Chem*, 2019, 5: 2702–2717
- 56 Raman CV, Krishnan KS. *Nature*, 1928, 121: 501–502
- 57 Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163–166
- 58 Jeanmaire DL, Van Duyne RP. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1977, 84: 1–20
- 59 Albrecht MG, Creighton JA. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 5215–5217
- 60 Ma H, Liu S, Zheng N, Liu Y, Han XX, He C, Lu H, Zhao B. *Anal Chem*, 2019, 91: 9376–9381
- 61 Ma H, Han XX, Zhao B. *TrAC Trends Anal Chem*, 2020, 131: 116019
- 62 Sun Y, Zhang C, Yuan Y, Xu M, Yao J. *Nanoscale*, 2020, 12: 23789–23798
- 63 Meng ZC, Lin DY, Yang LB. *Chin J Light Scattering*, 2023, 35: 142–149
- 64 Wang PJ, Zhu L, Zhao B. *Chin J Light Scattering*, 2023, 35: 150–159
- 65 Xie ZD, Zhang RY, Fang JX. *Chin J Light Scattering*, 2023, 35: 108–122
- 66 Yang ZL, Zhu YZ, Zhang YJ, Li JF. *Chin J Light Scattering*, 2023, 35: 97–107
- 67 Zhang CJ, Yao JL. *Chin J Light Scattering*, 2023, 35: 84–96
- 68 Qiu Y, Kuang C, Liu X, Tang L. *Sensors*, 2022, 22: 4889
- 69 Cao Y, Feng Y, Li C, Li W, Cheng Y, Ru J, Meng L, Sun M. *J Phys Chem C*, 2022, 127: 476–489
- 70 Zeng ZC, Huang SC, Wu DY, Meng LY, Li MH, Huang TX, Zhong JH, Wang X, Yang ZL, Ren B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11928–11931
- 71 Zhang R, Zhang Y, Dong ZC, Jiang S, Zhang C, Chen LG, Zhang L, Liao Y, Aizpurua J, Luo Y, Yang JL, Hou JG. *Nature*, 2013, 498: 82–86
- 72 Li JF, Huang YF, Ding Y, Yang ZL, Li SB, Zhou XS, Fan FR, Zhang W, Zhou ZY, Wu DY, Ren B, Wang ZL, Tian ZQ. *Nature*, 2010, 464: 392–395
- 73 Itoh T, Procházka M, Dong ZC, Ji W, Yamamoto YS, Zhang Y, Ozaki Y. *Chem Rev*, 2023, 123: 1552–1634
- 74 Park DH, Choi MY, Choi JH. *Biosensors*, 2022, 12: 1121
- 75 Zhang YJ, Radjenovic PM, Zhou XS, Zhang H, Yao JL, Li JF. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005900
- 76 Wu DY, Liu XM, Duan S, Xu X, Ren B, Lin SH, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4195–4204
- 77 Kerker M. *Acc Chem Res*, 1984, 17: 271–277
- 78 Xu H, Aizpurua J, Käll M, Apell P. *Phys Rev E*, 2000, 62: 4318–4324
- 79 Chen S, Yang Z, Meng L, Li J, Williams CT, Tian Z. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5246–5251

- 80 Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman LT, Itzkan I, Dasari RR, Feld MS. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667–1670
- 81 Xu H. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5980–5982
- 82 Le Ru EC, Etchegoin PG. *Annu Rev Phys Chem*, 2012, 63: 65–87
- 83 Hao E, Schatz GC. *J Chem Phys*, 2004, 120: 357–366
- 84 Xu H, Aizpurua J, Käll M, Apell P. *Phys Rev E*, 2000, 62: 4318–4324
- 85 Kazuma E, Jung J, Ueba H, Trenary M, Kim Y. *Science*, 2018, 360: 521–526
- 86 Tao S, Yu LJ, Pang R, Huang YF, Wu DY, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 18891–18903
- 87 Valley N, Greeneltch N, Van Duyne RP, Schatz GC. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2599–2604
- 88 Kambhampati P, Child CM, Foster MC, Campion A. *J Chem Phys*, 1998, 108: 5013–5026
- 89 Etchegoin PG. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 7348–7349
- 90 Dykstra HM, Hall SB, Waterland MR. *J Raman Spectr*, 2017, 48: 405–412
- 91 Wu DY, Hayashi M, Lin SH, Tian ZQ. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2004, 60: 137–146
- 92 Otto A. *J Raman Spectr*, 2005, 36: 497–509
- 93 Ma H, Pan SQ, Wang WL, Yue X, Xi XH, Yan S, Wu DY, Wang X, Liu G, Ren B. *ACS Nano*, 2024, 18: 14000–14019
- 94 Brosseau CL, Colina A, Perales-Rondon JV, Wilson AJ, Joshi PB, Ren B, Wang X. *Nat Rev Methods Primers*, 2023, 3: 79
- 95 Wu DY, Li JF, Ren B, Tian ZQ. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1025–1041
- 96 Di Martino G, Turek VA, Tserkezis C, Lombardi A, Kuhn A, Baumberg JJ. *Faraday Discuss*, 2017, 205: 537–545
- 97 Wang A, Huang YF, Sur UK, Wu DY, Ren B, Rondinini S, Amatore C, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9534–9536
- 98 Su S, Huang R, Zhao LB, Wu DY, Tian ZQ. *Acta Physico-Chim Sin*, 2011, 27: 781–792
- 99 Wu DY, Liu XM, Huang YF, Ren B, Xu X, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18212–18222
- 100 Wain AJ, O’Connell MA. *Adv Phys-X*, 2017, 2: 188–209
- 101 Gao P, Gosztola D, Weaver MJ. *J Phys Chem*, 1988, 92: 7122–7130
- 102 Fang Y, Li Y, Xu H, Sun M. *Langmuir*, 2010, 26: 7737–7746
- 103 Yang X, Tryk D, Hashimoto K, Fujishima A. *J Raman Spectrosc*, 1998, 29: 725–732
- 104 Gao P, Weaver MJ. *J Electrochem Soc*, 1987, 134: C132
- 105 Matsuda N, Yoshii K, Ataka K, Osawa M, Matsue T, Uchida I. *Chem Lett*, 1992, 21: 1385–1388
- 106 Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, Uchida I. *J Phys Chem*, 1994, 98: 12702–12707
- 107 Hill W, Wehling B. *J Phys Chem*, 1993, 97: 9451–9455
- 108 Wu DY, Zhang M, Zhao LB, Huang YF, Ren B, Tian ZQ. *Sci China Chem*, 2015, 58: 574–585
- 109 Zhang M, Wang R, Cai ZY, Zong C, Qiao HT, Wu DY, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 22590–22599
- 110 Zhou Q, Li X, Fan Q, Zhang X, Zheng J. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3970–3973
- 111 Fromm DP, Sundaramurthy A, Kinkhabwala A, Schuck PJ, Kino GS, Moerner WE. *J Chem Phys*, 2006, 124: 61101
- 112 Ward DR, Halas NJ, Cizek JW, Tour JM, Wu Y, Nordlander P, Natelson D. *Nano Lett*, 2008, 8: 919–924
- 113 Ward DR, Grady NK, Levin CS, Halas NJ, Wu Y, Nordlander P, Natelson D. *Nano Lett*, 2007, 7: 1396–1400
- 114 Huang YF, Zhu HP, Liu GK, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9244–9246
- 115 Peng HY, Xiao YH, Yu HH, Wang JZ, Lin JD, Devasenathipathy R, Liu J, Zou PH, Zhang M, Zhou JZ, Wu DY, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 24849–24858
- 116 Zhao LB, Zhang M, Huang YF, Williams CT, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1259–1266
- 117 Wu DY, Zhao LB, Liu XM, Huang R, Huang YF, Ren B, Tian ZQ. *Chem Commun*, 2011, 47: 2520–2522
- 118 Fang Y, Li Y, Xu H, Sun M. *Langmuir*, 2010, 26: 7737–7746
- 119 Peterlinz KA, Georgiadis R. *Langmuir*, 1996, 12: 4731–4740
- 120 Lipschultz CA, Li Y, Smith-Gill S. *Methods*, 2000, 20: 310–318
- 121 Rodríguez-Sánchez ML, Rodríguez MJ, Blanco MC, Rivas J, López-Quintela MA. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1183–1191
- 122 Wang D, Liang ZH, Xiao YH, Lin JD, Zhou JZ, Wu DY. *ChemPhotoChem*, 2023, 7: e202300025
- 123 Papadopolou E, Bell SEJ. *Analyst*, 2010, 135: 3034–3037
- 124 Huang R, Yang HT, Cui L, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 23730–23737

- 125 Grajcar L, Baron MH. *J Raman Spectr*, 2001, 32: 912–918
- 126 Pyrak E, Jaworska A, Kudelski A. *Molecules*, 2019, 24: 3921
- 127 Yao G, Zhai Z, Zhong J, Huang Q. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 9869–9878
- 128 Yoshimoto T, Seki M, Okabe H, Matsuda N, Wu D, Futamata M. *Chem Phys Lett*, 2022, 786: 139202
- 129 Papadopoulou E, Bell SEJ. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22644–22651
- 130 Su YQ, Liu J, Huang R, Yang HT, Li MX, Pang R, Zhang M, Yang MH, Su HF, Devasenathipathy R, Wu YF, Zhou JZ, Wu DY, Xie SY, Mao BW, Tian ZQ. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 5163–5171
- 131 Li MX, Shi H, Liu J, Zhang M, Zhou JZ, Wu DY, Tian ZQ. *J Electrochem*, 2019, 25: 651–659
- 132 Huang R, Zhao LB, Wu DY, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 13739–13750
- 133 Jadhav AL, Bhansali KG, Davis JR. *J Pharm Sci*, 1979, 68: 1202–1203
- 134 Schürmann R, Tsering T, Tanzer K, Denifl S, Kumar SVK, Bald I. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10952–10955
- 135 Blackie EJ, Le Ru EC, Etchegoin PG. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14466–14472
- 136 Kneipp H, Kneipp J, Kneipp K. *Anal Chem*, 2006, 78: 1363–1366
- 137 Chen YL, Wu DY, Tian ZQ. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 4049–4058
- 138 Schürmann R, Bald I. *Nanoscale*, 2017, 9: 1951–1955
- 139 Schürmann R, Bald I. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 10796–10803
- 140 Dutta A, Schürmann R, Bald I. *Eur Phys J D*, 2020, 74: 19
- 141 Calloway D. *J Chem Educ*, 1997, 74: 744
- 142 Chen H, Jiang Z, Kang B, Guo L, Yan L, Fu Z, Zhang Z. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 5008–5015
- 143 Ouyang YH, Luan HY, Zhao ZW, Mao WZ, Ma RM. *Nature*, 2024, 632: 287–293
- 144 Cortés E, Xie W, Cambiasso J, Jermyn AS, Sundararaman R, Narang P, Schlücker S, Maier SA. *Nat Commun*, 2017, 8: 14880

Enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy and plasmon photoelectrochemical reactions

Zi-Wei Ma¹, Yuan-Hui Xiao¹, Hao Jin¹, Tai-Rui Wu¹, Xiao-Tong Wu¹, Ting-Wei Weng¹, Xiao-Tian Yuan¹, Xin-Wei Wu¹, Wen-Kai Wu¹, Jia Liu^{2*}, Ya-Qiong Su³, Chao Zhan¹, Jian-Zhang Zhou^{1*}, De-Yin Wu^{1*}, Zhong-Qun Tian¹

¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

² Instrument Analysis Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

³ School of Chemistry, Xi'an Key Laboratory of Sustainable Energy Materials Chemistry, State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

*Corresponding authors (email: liujia6j@xjtu.edu.cn; jzzhou@xmu.edu.cn; dywu@xmu.edu.cn)

Abstract: Electrochemical interfaces are important places for energy conversion and chemical transformation. The interaction of light with metallic nanostructures at electrochemical interfaces can significantly change the surface spectroscopic properties, as well as the thermodynamics and kinetics of chemical reactions at the interfaces. Surface plasmon resonance (SPR) effect in chemical reactions with metal nanostructures as a medium redistribute and convert the photon energy into localized photoelectric field, hot electrons, hot holes and photothermal energy, which not only produces surface-enhanced spectroscopy, especially surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), but also induces the interface to occur in new mechanisms of chemical reactions and energy conversion. Meanwhile, SERS can be used as a characterization method to study the surface physical and chemical processes on nanostructures. In this review article, the electromagnetic enhancement mechanism and chemical enhancement mechanism of SERS are firstly introduced to reflect the basic principle of SERS as a means of high sensitivity characterization of interfaces. Secondly, the action mechanism of hot carriers (hot holes and hot electrons)-induced chemical reactions is specifically discussed in three model systems of para-thiophenol, adenine derivatives and 8-bromoadenine, and the selectivity and photon quantum efficiency of plasmon photoelectrochemical realizations to modulate the chemical reaction process are analyzed with respect to the fact that plasmon photoelectrochemical reactions exhibit distinctions and potential advantages over the conventional chemical reactions. Finally, in view of the challenges of selectivity and low photon quantum efficiency of the plasmon photoelectrochemical reaction, combined with the current research progress in this research direction at home and abroad, two outlooks are put forward based on the resonance effect of surface plasmons and their structural features, which will provide a new way of thinking for the conversion and utilization of light energy.

Keywords: surface plasmon resonance, surface-enhanced Raman spectroscopy, chemical enhancement mechanism, plasmon photoelectrochemical reactions, photon quantum efficiency

doi: [10.1360/SSC-2024-0169](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0169)