

对氨基苯硫酚分子的表面增强拉曼光谱及等离子激元光催化反应

赵刘斌^a 黄逸凡^a 吴德印^{*,a} 任斌^{*,a,b}

(^a厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

(^b厦门大学能源材料协同创新中心 厦门 361005)

摘要 对氨基苯硫酚(PATP)是表面增强拉曼光谱(SERS)研究中最重要探针分子之一。PATP 吸附体系具有非常特征且异常强的 SERS 信号,但人们对其 SERS 信号的理解仍存在较大争议。本文结合文献,总结了我们对理解 PATP 分子异常的 SERS 光谱所开展的系统的理论和实验工作。首先介绍 PATP 的 SERS 增强机理方面开展的理论工作,研究表明 PATP 分子的异常 SERS 信号不是来自 PATP 分子本身,而是来自其表面催化偶联反应产物二巯基偶氮苯(DMAB)。通过实验和 DMAB 合成两个方面,验证了 DMAB 是异常 SERS 信号的根源。其次总结了各种实验条件对 PATP 转化为 DMAB 的影响,并从实验和理论两个角度探讨 PATP 的表面催化偶联反应机理。最后,通过对 PATP 体系的 SERS 和等离子激元增强化学反应的总结,展望表面等离子激元增强化学反应的未来发展方向。

关键词 对氨基苯硫酚(PATP); 表面增强拉曼光谱; 表面等离子激元共振; 光催化反应; 密度泛函理论

Surface-enhanced Raman Spectroscopy and Plasmon-Assisted Photocatalysis of *p*-Aminothiophenol

Zhao, Liubin^a Huang, Yifan^a Wu, Deyin^{*,a} Ren, Bin^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

(^b Innovation Center of Chemistry for Energetic Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract *p*-Aminothiophenol (PATP) is one of the most important probe molecules in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). Adsorbed PATP exhibits very unique and abnormally intense SERS signals. However, the understanding toward the abnormal SERS signals is still in debate. In this review, we overview our theoretical and experimental studies to understand the abnormal SERS of PATP. We first introduce the theoretical investigation on the SERS enhancement mechanism of PATP. The theoretical study shows that the abnormal SERS signals of PATP are not from PATP itself but arise from its surface catalytic coupling product *p,p'*-dimercaptoazobenzene (DMAB). The assumption is supported by carefully designed experiments of PATP and the SERS signal of the synthesized DMAB molecule. Then, we summarize the experimental factors that influence the photochemical conversion of PATP to DMAB on the surfaces of metal nanostructures. We then explore the reaction mechanisms for the surface catalytic coupling reaction of PATP in both experimental and theoretical aspects. Finally, we proposed the further direction of surface plasmon enhanced chemical reaction on the basis of our systematically studies of SERS and plasmon photocatalysis of PATP.

Keywords *p*-aminothiophenol (PATP); surface-enhanced Raman spectroscopy; surface plasmon resonance; photocatalysis; density functional theory

1 引言

表面等离子激元共振(Surface plasmon resonance, SPR)是金属纳米结构表面的自由电子在入射光电场扰动下的周期性共振[1~6]。这一特性使得金属纳米结构表现出一系列新奇的光学性质,例如对可见光的选择性吸收和散射[7,8]、局域光电场增强[9]、电磁波的亚波长束缚[10,11],并实现了单分子表面增强拉曼光谱(SERS)检测[12,13]、等等。SPR 激发后有两种可能的退激发方式,辐射弛豫和非辐射弛豫[14]。如图 1 所示,SPR 的辐射弛豫向外散射出光子,该弛豫方式为光物理过程;SPR 的非辐射弛豫将入射光的光能转化为表面电子的动能产生

电子/空穴对,该弛豫方式为光化学过程。SPR 辐射弛豫可增强金属纳米结构表面的光电场,从而使吸附分子的谱学信号得到放大[15~19]。SPR 非辐射弛豫产生的高能电子/空穴对可能诱发吸附分子发生化学反应生成新的表面物种[20~24]。如果能够很好的利用这一效应,则可以利用 SERS 研究 SPR 辅助的反应;但是,如果不能严格控制反应条件,待测分子则可能在检测过程中发生化学反应,从而难以获得体系的真实信息。

拉曼散射是非弹性散射过程,可以获得待测物种的分子指纹信息。借助于纳米结构 SPR 的光电场增强效应,表面吸附分子的拉曼强度可以得到几个数量级的增

* E-mail: bren@xmu.edu.cn; dywu@xmu.edu.cn

Received August 25, 2014; published October 17, 2014.

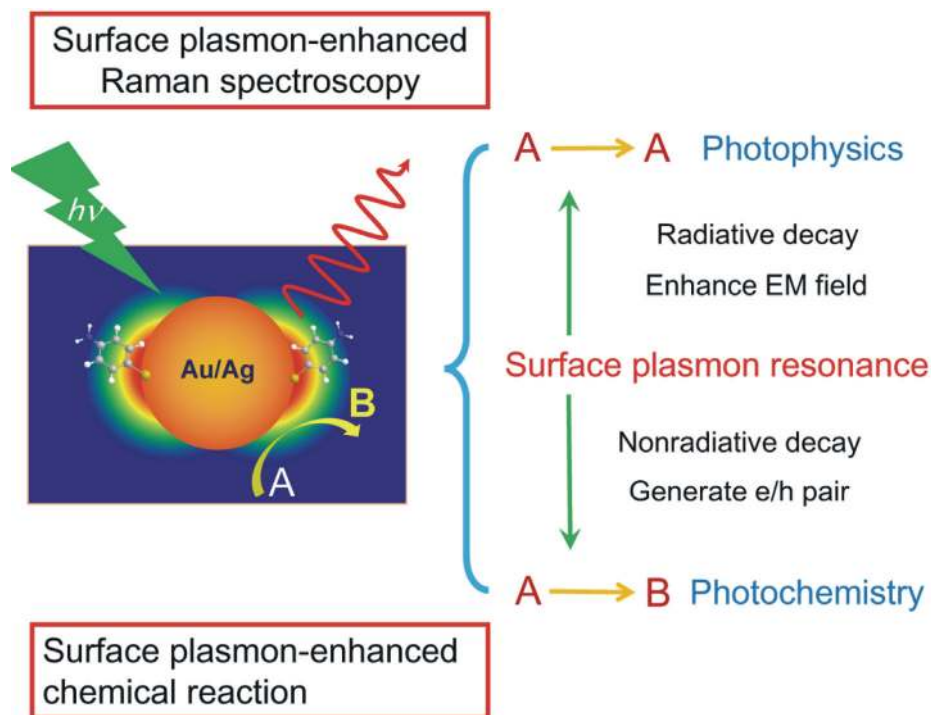


图1 表面等离激元共振的光物理过程和光化学过程示意图

Figure 1 Schematic illustration of photo-physical and photo-chemical processes of surface plasmon resonance

强, 此现象称为表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)^[25-27]. SERS很好的克服了拉曼光谱检测灵敏度低的问题. 虽然电磁场(Electromagnetic field, EM)机理或物理增强机理被认为是SERS增强效应的主要组成部分^[28,29], 但它还不能完全解释实验中观测到的某些现象, 如SERS相对强度随电位及激发光频率的变化^[30]. 这表明除电磁场增强效应外还存在其他的增强效应. 为了更好地解释以上有关现象, 人们从化学角度分析并探讨SERS增强机理的影响. 一方面, 吸附物种和金属表面成键有可能影响拉曼光谱的强度^[31-37]; 更重要的是, 在激光诱导下金属表面和吸附分子形成新的电子激发态-电荷转移态对拉曼光谱的强度产生重要贡献^[38-41].

电荷转移(Charge Transfer, CT)增强机理可以理解是一种共振增强的过程^[42,43], 在入射光的驱动下电荷可以在金属和分子之间发生转移. 当入射光子能量和电荷转移所需能量匹配时, 由于电荷转移的发生而导致类共振现象的激发, 从而使吸附分子的极化率被极大的增大, 导致信号增强. 一般认为电荷转移包括电荷从金属转移到吸附分子或从吸附分子转移到金属表面, 以金属到分子CT为例, Otto等^[44]将其分为四步: (1)表面等离激元的激发; (2)电子从金属转移到吸附分子形成负离子态; (3)电子返回金属与空穴复合; (4)向外辐射发射一个拉曼光子. Birke和Lombardi^[45]采用双态Franck-Condon模型给出了CT过程的理论模型用于解释SERS强度随电极电位的依赖关系. 根据他们的理论模型, SERS强度

将呈现随电极电位先增大后减小的变化趋势. 对于金属到分子CT体系, SERS最大强度所对应的电极电位将随着激发光能量的增加而正移. 反之, 对于分子到金属CT体系, SERS最大强度所对应的电极电位将随着激发光能量的增加而负移.

然而由于SERS体系, 尤其是电化学SERS体系的复杂性, 影响SERS强度的因素非常多, 如表面物种的覆盖度、吸附构型的变化、可能的表面反应等因素都会导致SERS强度的变化^[30]. 因此只有严格的控制实验条件, 在保证表面物种吸附结构相对稳定并且不发生脱附和表面反应的情况下才能比较准确地研究CT过程对SERS强度的贡献. 遗憾的是, 在大多数CT过程的研究中, 研究者并未对实验条件进行严格的控制并且严格遵循CT增强机理的基本原理对实验现象进行解析. 目前, 存在一种比较危险的趋势, 即将凡是无法从EM增强机理解释的实验现象归因为化学增强机理或者CT增强机理, 从而忽视了其他可能导致SERS强度发生变化的表界面过程, 比如由SPR光化学过程导致的表面反应^[46]. CT过程和SPR光化学过程都会引起SERS谱峰信号的改变, 并且这两种过程都表现出与激发光波长相关的性质. 但上述两个过程有着本质的区别, 前者是由于吸附分子本身极化率的改变, 后者是由于吸附分子发生表面反应转化为其他物种.

对氨基苯硫酚(*p*-Aminothiophenol, PATP)是SERS研究中最重要探针分子之一^[47-62]. PATP分子可以通过巯基吸附在绝大多数的SERS基底上形成自组装单层

(SAM), 并且能够产生非常独特且很强的 SERS 信号, 然而对其异常强的 SERS 信号的理解存在较大争议, 集中体现为该分子的异常 SERS 信号究竟来自于 CT 过程还是 SPR 诱导的光化学过程^[48,53,61]. 本文以 PATP 为模型分子, 系统分析其表面增强拉曼光谱和等离激元增强化学反应: (1)回顾 PATP 分子的异常 SERS 现象, 及其异常 SERS 信号的不同解释; (2)介绍我们对 PATP 的 SERS 增强机理开展的理论研究; (3)总结了各种实验条件对 PATP 在金属纳米结构表面发生光化学反应转化 DMAB 的影响; (4)介绍了我们对 PATP 表面催化偶联反应机理的实验和理论工作; (5)通过对 PATP 的表面增强拉曼光谱和等离激元增强化学反应归纳总结, 展望未来发展方向.

2 PATP 的表面增强拉曼光谱

2.1 PATP 分子的异常 SERS 信号

1992 年 Osawa 等首次报道了 PATP 在电化学界面上的 SERS 光谱特征与施加在金属上的电位有密切关系, 并且与固体 PATP 的常规拉曼光谱相比, PATP 的 SERS 光谱在 1140, 1390, 1430 cm^{-1} 出现异常增强的拉曼谱峰^[63]. 在早期的研究中, 对于 PATP 异常 SERS 谱峰的出现主要有三种解释.

第一种是 Osawa 等^[48]提出的电荷转移增强. 他们在 1994 年对这一体系进行了系统的研究. 在对 PATP 分子紫外共振拉曼光谱的研究中发现, 当入射激发的能量接近分子 300 nm 的激发态时, PATP 的“ b_2 ”对称性振动模可以借助 250 nm 的激发态通过振电耦合得到选择性增强. Osawa 等依此推测 PATP 的异常 SERS 信号来源于 CT 过程导致的 Herzberg-Teller 振电耦合贡献, 并将 1140, 1390, 1430 cm^{-1} 等异常谱峰归属为“ b_2 ”对称性振动模. 通过改变电极电位和激发光能量, 他们发现“ b_2 振动模” SERS 强度极值电位随激发光能量的增加而向正电位方向移动. 他们认为这一现象有力的说明了 CT 机理的贡献, 并认为 PATP 的 CT 方向是由金属到分子. 值得注意的是, SERS 实验中的“ b_2 振动模”基频位置与紫外拉曼实验中的“ b_2 振动模”基频位置并不一致. 然而, 此后人们对 PATP 的 SERS 光谱的解释都是基于这一工作中提出的 CT 机理, 而且也一直沿用其中对 PATP 振动模的归属.

第二种是 Hill 等^[47]提出的异构化模型. 1993 年 Hill 等研究了 PATP 在粗糙的银和金表面的 SERS 光谱, 发现光谱的特征取决于电极电位和溶液的 pH 值, 认为分子在界面有两种吸附态, 在酸性溶液和负电位的条件下为苯式, 中性(或者碱性)或者正电位的条件下为醌式, 两者之间的转化与溶液 pH 值和电位诱导的质子化或者去质子化密切相关. 此后对 PATP 不同酸碱性条件下的 SERS 研究均表明, 在酸性溶液中 PATP 的 SERS 光谱主要呈现出 a_1 振动模, 而中性或者碱性溶液中 PATP 的

SERS 光谱则会出现异常的“ b_2 振动模”^[56,64-67].

第三种是 2007 年 Zheng 等提出的电子隧穿机理. Zheng 等采用远离金属纳米结构 SPR 吸收带的 1064 nm 激发光研究了 PATP 陷入到金属纳米间隙形成金属-分子-金属夹层结构的 SERS 光谱. 他们发现在金-PATP-银(分子 S 端吸附在金上, N 端吸附在银上)分子结中 b_2 振动模相对 a_1 振动模强度显著增强, 而在银-PATP-金(分子 S 端吸附在银上, N 端吸附在金上)分子结中则没有观测到 b_2 振动模的出现. 他们认为 b_2 振动模的出现是由于发生了电子在两种金属间隧穿通过中间的 PATP 分子产生的, 并且认为是由金属和分子的能级分布是否与分子的偶极方向一致决定的. Lombardi 等在金属(Au 或 Ag)/PATP/半导体(ZnO, TiO₂ 或者 Cu₂O)结构中也观测到了 b_2 振动模, 同样解释为 CT 效应^[68-72].

密度泛函理论(DFT)以及其他从头算的理论方法是光谱研究中的有力工具, 通过理论计算可以准确地预测频率位置并对振动模进行归属, 是解决以上问题最佳的方法. DFT 计算获得的 PATP 吸附在 Au 和 Ag 纳米团簇表面或者形成金属-分子-金属结的拉曼光谱^[73-75], 无论从频率上还是强度上都无法重现实验中观测到的所谓“ b_2 振动模”, 其理论预测的 CT 方向为由分子到金属, 与实验结论正好相反. 为解决文献在这一重要体系分析中存在的问题和分歧, 我们对 PATP 在金属表面的吸附行为及其 SERS 性质进行了系统地研究.

2.2 PATP 表面增强拉曼光谱的理论研究

PATP 分子含有一个巯基官能团和一个氨基官能团. 如图 2 所示, PATP 分子可以通过巯基单端与银簇作用, 以顶位、桥位或者穴位吸附在金属表面. 同时也可能采用双端吸附方式, 以巯基端和氨基端同时与银簇作用. 我们采用簇模型 $\text{Ag}_n\text{-S-PATP}$ ($n=1\sim 8$)和 $\text{Ag}_n\text{-S-PATP-N-Ag}_m$ ($n=3, m=2; n=5, m=6$)分别模拟了 PATP 的单端和双端吸附构型^[53]. 图 3 是理论模拟的图 2 中各种表面复合物的拉曼光谱.

我们发现, 当 PATP 以单端方式吸附于银表面时, 吸附位点和金属簇大小对 PATP 的拉曼光谱影响相对较小, 其拉曼位移和相对强度基本一致. 计算模拟得到的 PATP 的表面拉曼光谱与实验中在低激发光功率或者酸性溶液中测得的 SERS 谱图非常吻合^[47,48]. 当 PATP 以双端与银簇成键时, PATP 的拉曼光谱在 900 cm^{-1} 左右出现一个新的谱峰, 理论计算将其指认为氨基面外弯曲振动. 这一简正模是具有 $p-\pi$ 共轭体系的一NH₂, -CH₂ 基团吸附在金属表面的特征拉曼谱峰^[76-78]. 值得注意的是, 无论 PATP 采取何种吸附构型, 理论计算的谱图中都没有与 PATP 吸附在粗糙银电极或者纳米粒子表面 SERS 实验中观测的“ b_2 振动模”(1142, 1391 和 1440 cm^{-1} 的异常拉曼谱峰)相对应的基频振动.

在过去以 PATP 为探针分子的 SERS 研究中, 出现 1142, 1391, 1440 cm^{-1} 这几个所谓的“ b_2 振动模”被认

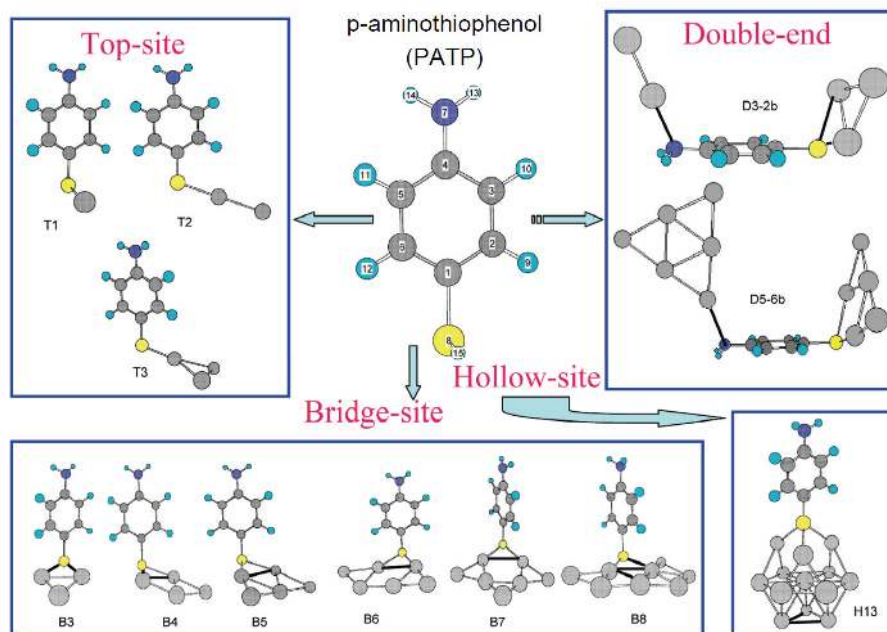


图2 PATP与不同银簇作用的模型图。PATP以顶位、桥位、穴位单端与银簇作用或者双端与银簇作用的吸附构型。引用自参考文献[53]，美国化学学会版权所有。

Figure 2 Modeling complexes of PATP interacting with different silver clusters. PATP interacts with small silver clusters via the sulfur at a top site, a bridge site, and a hollow site and a double-end configurations. Reprinted with permission from ref. [53]. Copyright (2009) American Chemical Society.

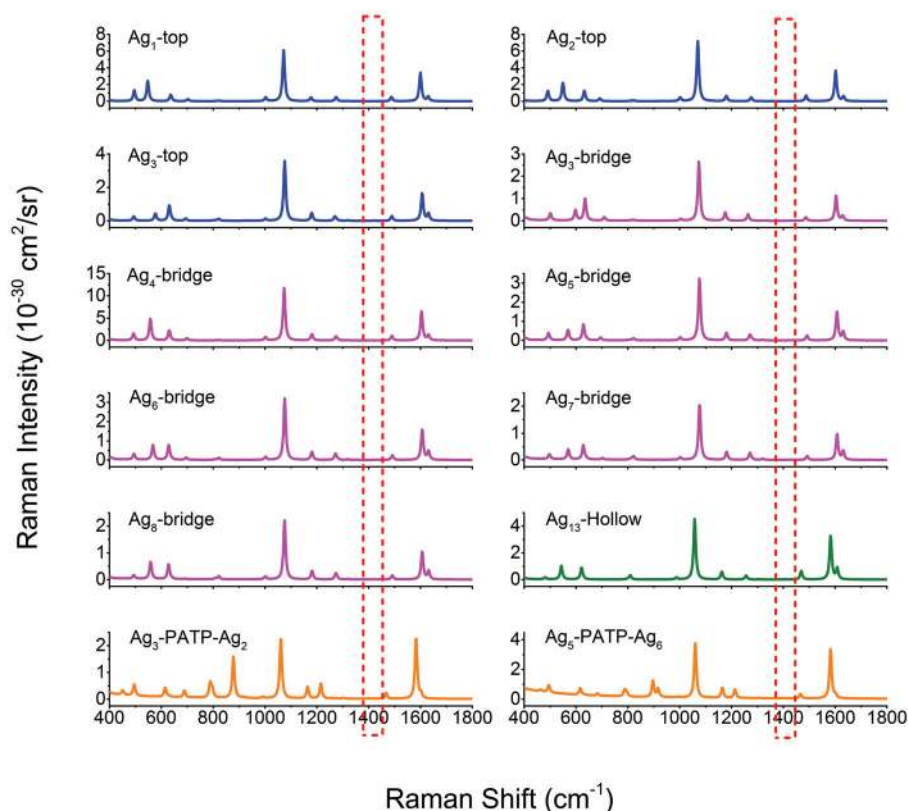


图3 计算模拟的PATP分子以单端和双端与银簇相互作用的拉曼光谱。激发光波长为514.5 nm，线宽 10 cm^{-1} 。引用自参考文献[53]，美国化学学会版权所有。

Figure 3 Simulated Raman spectra of PATP interacting with silver clusters in the single-end and double-end configurations. An excitation wavelength of 514.5 nm and a line width of 10 cm^{-1} were used in the simulated spectra. Reproduced with permission from ref. [53]. Copyright (2009) American Chemical Society.

为是存在光驱电荷转移过程的标志. 并且认为 CT 的方向是从金属到分子. 金属-分子界面存在两种可能的 CT 方式: 分子到金属的电荷转移和金属到分子的电荷转移^[30,45]. 在 SERS 体系中, PDCT 的方向由吸附分子的前线轨道和金属费米能级的相对位置决定. PATP 的 HOMO (5π 轨道)能级是 -5.52 eV, LUMO ($6\pi^*$ 轨道)能级是 -0.57 eV, 而 Ag 的费米能级是 -4.3 eV. 由于 PATP 的 HOMO 轨道与 Ag 费米能级较为靠近, 所以 PATP 吸附在 Ag 表面的光驱电荷转移方向应该是从分子到金属而不是从金属到分子^[79].

为了考察 PATP 分子的 CT 增强机理, 我们计算了 PATP 吸附在银表面在不同激发光波长下的预共振拉曼光谱^[79]. 激发光的能量选择为低于 CT 跃迁能 0.1 和 0.2 eV. 为了方便比较, 我们同时也给出了 PATP 在 Ag 表面的非共振拉曼光谱. 如图 4 所示, 在预共振和非共振两种情况下, 1000 到 1650 cm^{-1} 区间的拉曼信号都来自于“ a_1 ”振动模, 并且所有的“ b_2 ”振动模都没有发生增强. 而在低于 1000 cm^{-1} 区间, 有两个拉曼谱峰的相对强度发生了增强. 它们分别是 C-S 伸缩振动($\nu_{\text{C-S}}$)和氨基面外弯曲振动(ω_{NH_2}). $\nu_{\text{C-S}}$ 振动为“ a_1 ”振动模, 其增强可能来自于 Franck-Condon 项的贡献也可能来自于 Herzberg-Teller 项的贡献; ω_{NH_2} 振动是一个面外振动, 属于“ b_1 ”对称性, 其增强机理应归于 Herzberg-Teller 项的贡献.

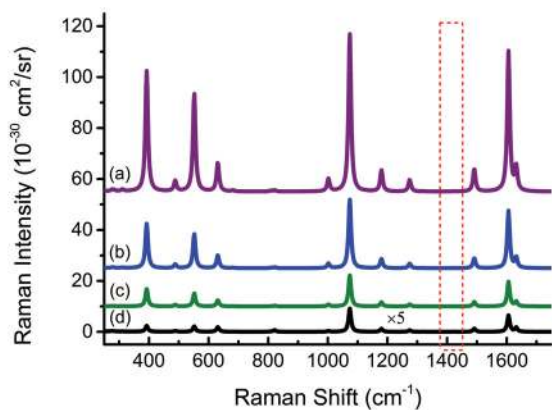


图 4 计算模拟的 PATP-Ag₁₃ 复合物在 568.1 nm (a), 593.5 nm (b), 632.8 nm (c) 激发光下的预共振拉曼光谱以及 632.8 nm 激发光下的非共振拉曼光谱. 引用自参考文献[79], 美国物理联合会版权所有.

Figure 4 Simulated resonance Raman spectra of PATP-Ag₁₃ excited by 568.1 nm (a), 593.5 nm (b) and 632.8 nm lines (c) and the off-resonance Raman spectra excited by a 632.8 nm line (d). Reproduced with permission from ref. [79]. Copyright (2011) American Institute of Physics.

通过对 PATP 分子吸附在金属表面拉曼光谱性质的系统理论研究, 我们证明 SERS 实验中观测到的“ b_2 ”振动模异常拉曼信号不可能来自于 PATP 分子本身. 其原因如下: (1) PATP 分子中没有与“ b_2 ”振动模所对应的基频振动峰(图 3); (2) PATP 的 CT 方向为由分子到金属, 而不是实验中推测的由金属到分子; (3) 即使考虑 CT 过

程对拉曼强度的影响, PATP 的“ b_2 振动模”也不会得到增强(图 4). 因此实验中观测到的“ b_2 振动模”只可能是来自于 PATP 发生表面反应生成的新的表面物种.

3 PATP 的等离子激元光催化反应

3.1 表面催化偶联反应的谱学证据

在 SERS 实验中, SPR 效应不仅可以通过光物理过程聚集表面光电场, 放大表面光谱信号, 也可能通过光化学过程产生高能电子/空穴, 诱导表面物种发生化学反应^[46]. 芳香胺化合物吸附在银和金粗糙电极或者纳米粒子表面时, 在光照或者电化学阳极极化条件下发生氧化偶联反应^[80-84]. PATP 分子的对位双官能团结构决定该分子具有不同的反应路径: 尾-尾偶联(S 原子与 S 原子相连)形成二硫化物^[85,86]; 头-尾偶联(N 原子与 C 原子相连)形成类聚苯胺物种^[87-94]; 头-头偶联(N 原子与 N 原子相连)形成偶氮化合物^[82,95,96]. 理论计算发现, 尾-尾偶联和头-尾偶联产物的拉曼光谱信号与 PATP 的异常 SERS 信号相差甚远, 而头-头偶联产物二巯基偶氮苯 DMAB 分子的拉曼光谱可以很好的重现实验中观测到的异常 SERS 信号^[53-55,97].

图 5a 和 5c 是计算模拟的 Ag₅-DMAB-Ag₅ 和 Au₅-DMAB-Au₅ 表面复合物在 785 nm 激发光下的非共振拉曼光谱. DMAB 分子在 1068, 1125, 1187, 1388, 1428, 1463 以及 1582 cm^{-1} 出现较强的拉曼基频. 其中 1068 和 1575 cm^{-1} 的谱峰归属为环呼吸和 C-S 伸缩的耦合振动和 C-C 伸缩振动; 1125 和 1187 cm^{-1} 的谱峰归属为 C-N 伸缩和 C-H 面外弯曲的耦合振动; 1388, 1428 以及 1463 cm^{-1} 的谱峰归属为 N-N 伸缩、C-C 伸缩和 C-H 面外弯曲的耦合振动. 如果将 DMAB 分子近似认为 C_{2h} 分子点群, 图 5 中所有强度较大的拉曼谱峰都来自于分子的全对称 a_g 振动模. 计算结果表明 PATP 的 SERS 实验中观测到的所谓“ b_2 振动模”实际上是 PATP 氧化偶联产物 DMAB 的“a_g 振动模”.

图 5b 和 5d 是 Ag₅-DMAB-Ag₅ 和 Au₅-DMAB-Au₅ 表面复合物在 785 nm 激发光下的预共振拉曼光谱. 对 DMAB 吸附体系激发态性质的研究发现 DMAB 吸附在银和金表面的 CT 方向是由金属到分子, CT 跃迁能落在可见光区且跃迁几率较大^[97]. 当考虑频率相关的预共振拉曼光谱, DMAB 的拉曼绝对强度发生显著增强, 但各个谱峰之间的相对强度变化不大. 图 5 中计算得到的 DMAB 的拉曼强度远大于图 2 中 PATP 的拉曼强度, 这就解释了实验 SERS 谱图中巨大的化学增强因子.

尽管 DMAB 的计算谱图很完美地重现了 PATP 吸附在银金表面的 SERS 谱学, 但依然有不少研究者坚持认为异常谱峰的出现是源于 CT 机理. 为了进一步确定 PATP 异常 SERS 谱峰的归属, 我们从实验上合成了 DMAB 分子并获得其 SERS 谱图^[98]. DMAB 分子的 SERS 谱图与图 5 中的计算谱图以及 PATP 吸附体系的

SERS 谱图一致, 这表明 PATP 分子在 SERS 实验中发生了表面反应转化为新的表面物种 DMAB. 至此, PATP 异常 SERS 信号之谜已彻底解开, 更重要的是我们发现在基于 SPR 效应的 SERS 研究中往往被忽视一种表面过程, 即 SPR 驱动(诱导)化学反应. 这是一类有别于传统半导体光催化反应的新型光催化反应——等离激元光催化反应^[20~23]. 通过文献调研, 我们发现不仅仅是 PATP 分子, 一系列芳香胺和芳香硝基化合物都可能在 SERS 实验中转化为相应的偶氮类分子. 这些分子包括对硝基苯磺酚^[99~109]、对胺基苯甲酸^[82,95]、对硝基苯甲酸^[110~118]、对硝基苯胺^[119~122]、二硝基苯^[123]、对苯二胺^[121]、邻苯二胺^[124]、邻胺基苯磺酚^[125]、邻胺基苯酚^[126,127]、对硝基苜蓿^[128,129]、对硝基氧化吡啶^[130]以及对氯硝基苯^[131]等. 该类反应具有一定的普适性: (1)底物分子的邻对位取代基无论是给电子基团还是吸电子基团都可以发生反应; (2)芳香胺类化合物发生氧化偶联反应, 芳香硝基化合物则发生还原偶联反应; (3)银、金、铜等具有 SPR 效应的金属纳米结构以及合金都可以催化此类反应.

3.2 各种实验因素对 PATP 光催化反应的影响

大量以 PATP 为探针分子的 SERS 研究发现, PATP 异常 SERS 信号的出现与各种实验因素, 如激发光波长^[70,132]、激发光功率^[98,133]、光照时间^[73,98]、环境气氛^[134,135]、溶液酸碱性^[64~67]、基底材料性质^[58]等密切相关. 以上的结果既然已经证实了该体系确实是因为

PATP 氧化偶联形成了 DMAB, 因此我们需要系统的分析和重新考虑这些实验因素是如何改变系统的热力学性质、动力学性质从而对等离激元光催化反应产生影响.

表 1 比较了 PATP 和 DMAB 分子吸附在银表面的振动基频(1000 到 1650 cm^{-1})的理论计算与实验数值. PATP 分子可近似看作具有 C_{2v} 对称性, 其强度较大的拉曼谱峰(1078, 1176, 1488 及 1595 cm^{-1})均属于“ a_1 ”振动模. DMAB 属于 C_{2h} 对称性分子, 其主要的拉曼谱峰(1138, 1386, 1435 及 1574 cm^{-1})归属为“ a_g ”振动模. 这些谱峰可作为研究 PATP 氧化偶联生成 DMAB 的谱学依据, 并据此研究反应的机理和动力学问题.

如果分子不发生化学反应或者吸附过程, 对于电化学 SERS 体系, 检测分子 SERS 谱峰的相对强度应当只与激光频率和电极电位有关. 然而在我们的研究中发现, PATP 的 SERS 谱峰相对强度与激光功率密度有关, 随着激光功率密度的增加, PATP 的 SERS 光谱会出现来自于氧化偶联产物 DMAB 的异常谱峰^[73,98].

我们首先在低功率密度, 即光谱不随激光照射时间增加而改变的条件下, 进行 PATP 的电化学 SERS 实验. 为了尽可能降低激光功率密度同时获得吸附在银电极表面的 PATP 的 SERS 信号, 我们采用了散焦的方法首先获得在低功率密度条件下 PATP 的电化学 SERS 光谱^[98]. 如图 6a 所示, 在功率密度为 $8 \times 10^2 \text{ mW/cm}^2$ 的条件下, 我们获得了吸附在粗糙银电极表面的 PATP 的电化学 SERS 光谱. 当电极电势控制在 -0.1 V 时, 光谱主

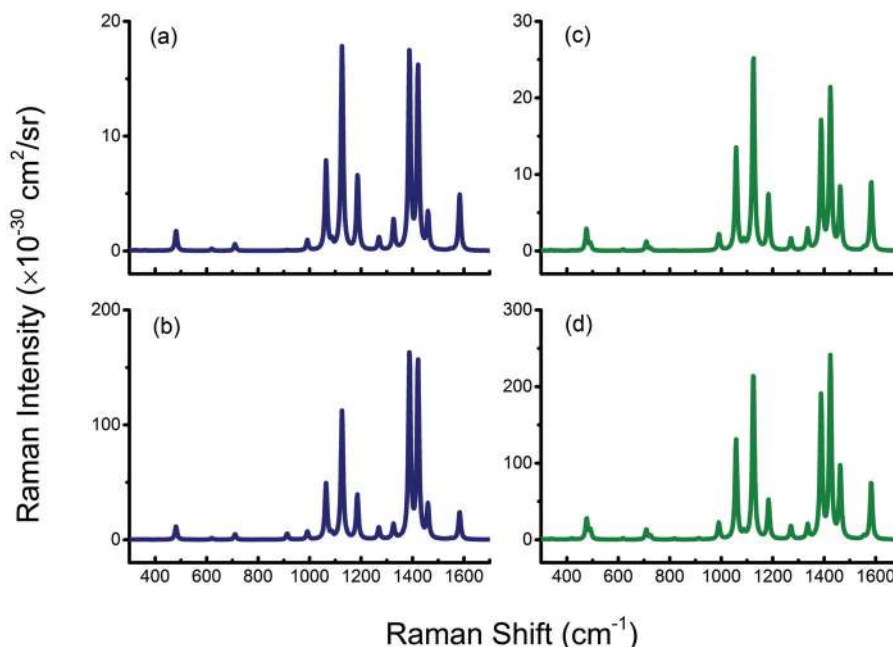


图5 模拟的 $\text{Ag}_5\text{-DMAB-Ag}_5$ (a, c)和 $\text{Au}_5\text{-DMAB-Au}_5$ (b, d)表面复合物在 785 nm 激发光下的非共振(a, b)和预共振拉曼光谱(c, d). 引用自参考文献[97], 英国皇家化学会版权所有.

Figure 5 Simulated Off-Resonance (a, b) and Pre-Resonance (c, d) Raman spectra of $\text{Ag}_5\text{-DMAB-Ag}_5$ (a, c) and $\text{Au}_5\text{-DMAB-Au}_5$ (b, d) complexes with 785 nm laser excitation. Reproduced with permission from ref. [97]. Copyright (2011) Royal Society of Chemistry

表 1 对比 PATP 和 DMAB 分子吸附在银表面的振动基频(1000 到 1650 cm^{-1})的理论计算与实验数值^a

Table 1 Comparison of theoretical and experimental^[98] frequencies of vibrational fundamentals of PATP and DMAB adsorbed on silver surfaces in the wavenumber range of 1000 to 1650 cm^{-1}

PATP (C_{2v})			DMAB (C_{2h})		
Freq. calc.	Freq. exp.	Assignment	Freq. calc.	Freq. exp.	Assignment
1002	1004	$\alpha_{\text{CCC}} + \nu_{\text{CC}} (\text{a}_1)$	1064	1066	$\alpha_{\text{CCC}} + \nu_{\text{CC}} (\text{a}_g)$
1077	1078	$\nu_{\text{CS}} + \nu_{\text{CC}} (\text{a}_1)$	1126	1138	$\nu_{\text{CN}} + \beta_{\text{CH}} (\text{a}_g)$
1181	1176	$\beta_{\text{CH}} (\text{a}_1)$	1186	1185	$\nu_{\text{CN}} + \beta_{\text{CH}} (\text{a}_g)$
1272	1280 ^[48]	$\nu_{\text{CN}} + \nu_{\text{CC}} (\text{a}_1)$	1389	1386	$\nu_{\text{NN}} + \nu_{\text{CC}} (\text{a}_g)$
1492	1488	$\beta_{\text{CH}} + \nu_{\text{CC}} (\text{a}_1)$	1421	1435	$\nu_{\text{NN}} + \beta_{\text{CH}} (\text{a}_g)$
1608	1595	$\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{NH}} (\text{a}_1)$	1460	1470	$\nu_{\text{NN}} + \beta_{\text{CH}} (\text{a}_g)$
1632	1629 ^[48]	$\delta_{\text{NH}} (\text{a}_1)$	1583	1574	$\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{NN}} (\text{a}_g)$

^a α deformation, ν stretching, β bending, δ scissoring.

要由频率约为 1004, 1078, 1176, 1488 和 1595 cm^{-1} 的谱峰组成。根据 Osawa 的对谱峰振动模式的归属, 这些谱峰都属于“ a_1 ”对称性。随着电极电势由 -0.1 V 负移至 -0.8 V 的过程中, 仅谱峰的频率略微发生了移动。这表明所获得的 SERS 光谱来源于吸附在电极表面、电极溶液界面双电层的 PATP。

此时, 保持激光光斑的位置不变, 我们将激光的功率密度提高至 $2 \times 10^7 \text{ mW/cm}^2$, 并且再一次将电极电势从 -0.1 V 逐步阶跃至 -0.8 V。如图 6b 所示, 相对于图 6a 在低激光功率密度条件下所获得的光谱, 出现频率约为 1142, 1388 及 1432 cm^{-1} 的谱峰, 这些谱峰被 Osawa 课题组指认为 PATP 的“ b_2 ”振动模^[48], 理论计算证明实际是 DMAB 的“ a_g ”振动模。由于来自于 DMAB 的“ a_g ”模的强度与光照时间有关, 我们在每一个电极电势下持续地采谱直至光谱不再发生变化。当电极电势在 -0.1 至 -0.4 V 之间阶跃时, “ a_g ”模的强度几乎保持不变。当电极电势阶跃至 -0.5 V 之后, “ a_g ”模的强度逐渐减小直至在 -0.8 V 消失。这与 Osawa 观察到的现象是相似的。对比上述高、低功率密度下的电化学 SERS

实验可以发现, DMAB 信号的出现依赖于足够功率密度的激光照射, 而不是电极电势的改变。

从化学本质来看, PATP 向 DMAB 转化的实质是 PATP 的氨基($-\text{NH}_2$)转变为偶氮基团($-\text{N}=\text{N}-$)。这是一个氧化反应, 需要氧化剂将氨基上的氢原子移去。在我们的测试体系中, 金、银纳米结构在一般意义上却并不具有氧化性。上述改变激光功率的实验也表明这一转化是金、银纳米粒子表面吸附的 PATP 在高功率密度的激光照射下进行的。因此, 我们需要考虑测试环境中可能存在的氧化剂。由于拉曼光谱的实验是在空气环境中进行的, 空气中的氧气极有可能是氧化氨基的氧化剂。为了验证环境气氛对 PATP 转化为 DMAB 反应的影响, 我们研究了 PATP 在 Au Film/PATP/AuNPs 分子结内在拉曼光谱测试中转化为 DMAB 与环境气氛的关系^[134]。如图 7a 所示, 当拉曼光谱测试在空气中进行时, Au/PATP/Au NPs 的拉曼光谱上可以明显地观察到 DMAB 的“ a_g ”模; 当拉曼光谱测试在氮气气氛中进行时, Au/PATP/Au NPs 的拉曼光谱上则只有 PATP 的“ a_1 ”模。上述结果表明氧气在激光和金属纳米粒子的共同作用下将 PATP 选择性氧化为 DMAB, 同时 XPS 实验证明金属纳米粒子表面有氧化物或者氢氧化物生成。

根据上述实验现象, 我们推测氧气在纳米结构表面在光照条件下活化生成氧化物或者氢氧化物是导致 PATP 发生氧化偶联反应的氧化剂。为了避免金属纳米粒子表面的氧化物或氢氧化物将 PATP 分子氧化而又能够获得 PATP 的 SERS 光谱, 我们采用 SHINERS 的工作模式^[16], 即使用厚度为 2, 3 nm 的惰性 SiO_2 包裹具有 SERS 活性的 Au 纳米粒子。将 Au@ SiO_2 纳米粒子覆盖在吸附了 PATP 的 Au 基底上, 即可获得吸附在 Au 基底上的 PATP 的拉曼光谱。同时, 为了避免吸附 PATP 分子的 Au 基底上的 Au 原子与 PATP 的氨基接触, 我们采用原子级平整的 Au(111)电极作为基底。作为对比, 我们也对 Au(111)/PATP/Au NPs 进行了测试。为了体现氧气

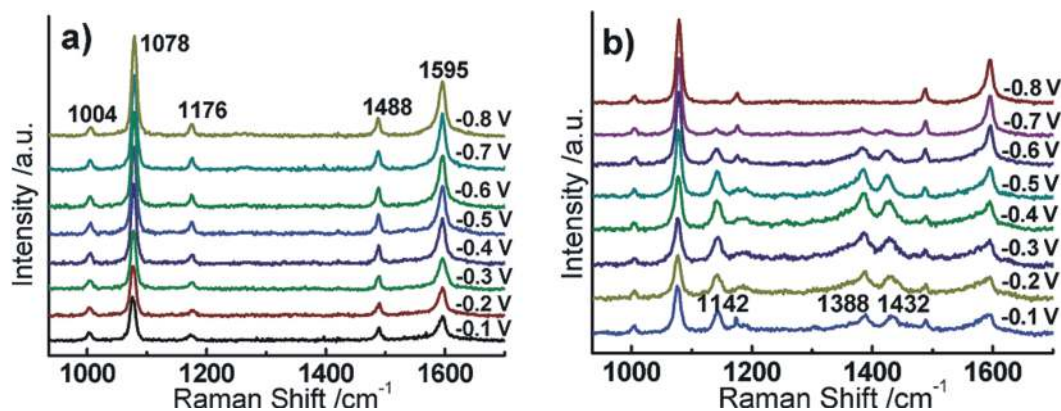


图 6 0.1 mol/L NaClO_4 溶液中 PATP 吸附在粗糙银电极表面在 $8 \times 10^2 \text{ mW/cm}^2$ (a) 和 $2 \times 10^7 \text{ mW/cm}^2$ (b) 激光功率密度下随电极电位变化的拉曼光谱。引用自参考文献[98], 美国化学会版权所有。

Figure 6 Potential dependent Raman spectra from PATP adsorbed on roughened Ag electrode in 0.1 mol/L NaClO_4 illuminated with a laser at power densities of $8 \times 10^2 \text{ mW/cm}^2$ (a) and $2 \times 10^7 \text{ mW/cm}^2$ (b). Reproduced with permission from ref. [98]. Copyright (2010) American Chemical Society.

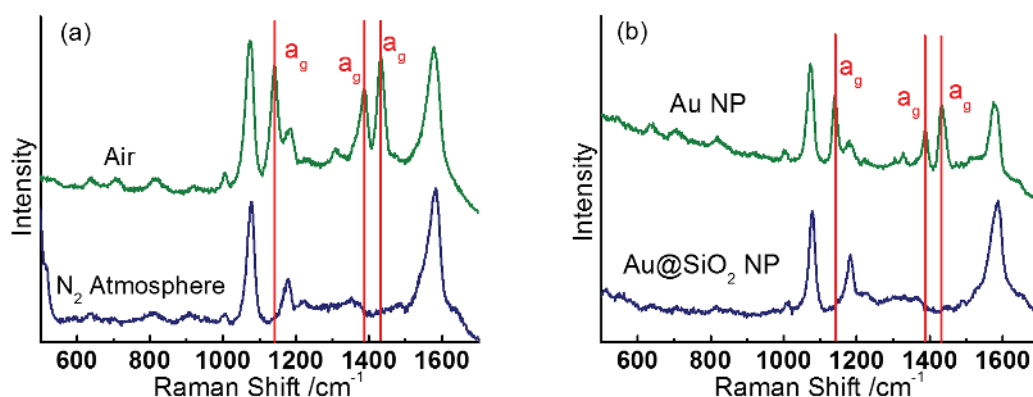


图7 (a) Au Film/PATP/Au NP 结构在空气和氮气气氛下测得的拉曼光谱; (b) Au(111)/PATP/Au NP 和 Au(111)/PATP/Au@SiO₂ NP 结构的拉曼光谱. 引用自参考文献[134], Wiley Online Library 版权所有.

Figure 7 (a) Raman spectra of Au Film/PATP/Au NP junctions recorded in air and N₂ atmosphere; (b) Raman spectra of Au(111)/PATP/Au NP and Au(111)/PATP/Au@SiO₂ NP junctions. Reproduced with permission from ref. [134]. Copyright (2014) Wiley Online Library.

的作用, 拉曼光谱的测试在空气中进行. 如图 7b 所示, 在 Au(111)/PATP/Au NPs 的拉曼光谱上可以明显地观察到 DMAB 的“a_g”模. 这些振动模在 Au(111)/PATP/Au@SiO₂ NPs 的光谱上则完全没有出现. 这表明, 在没有金属参与的情况下, 氧气无法直接氧化 PATP, 即氧气需要首先与 Au 作用生成氧化物或氢氧化物再由金、银纳米粒子表面的氧化物/氢氧化物将 PATP 氧化为 DMAB.

为了在更为普遍的 SERS 基底上验证上述结论, 我们在不同的 pH 环境下研究吸附在 Au, Ag 纳米粒子上的 PATP 的转化^[134]. 如图 8a 和 8b 所示, 在 0.5 mol/L NaOH 溶液中, Au, Ag 纳米粒子上的 PATP 的光谱中 DMAB 的“a_g”模的强度很高. 这是因为 Au, Ag 纳米粒子表面的氧化物/氢氧化物在碱性条件下都可以稳定地存在, 因而有利于 PATP 氧化为 DMAB. 在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中, Ag 的氧化物被溶解, 而 Au 的氧化物则可以稳定地存在. 如图 8c 所示, 在 Au 纳米粒子上, 我们仍然可以清楚地观察到 DMAB 的“a_g”模, 尽管它的强度低于在 NaOH 溶液中获得光谱. 由于在酸性条件下氨基质子化, 酸性体系中 PATP 的转化率比它在空气下低. 如图 8d 所示, 在 Ag 纳米粒子基底上, 光谱中则完全没有观察到任何“a_g”模. 这正是源于 Ag 的氧化物/氢氧化物溶解而无法氧化 PATP. 进一步的, 在 1 mol/L HCl 溶液中, 如图 8e 所示, 金纳米粒子表面的 PATP 的拉曼光谱中也完全观察不到 DMAB 的“a_g”模. 在 HCl 溶液中, 由于氯离子与 Au 离子的络合作用, Au 氧化物/氢氧化物也无法稳定存在而无法氧化 PATP. 由此可见, 上述实验确认了我们的结论, 即金、银纳米粒子表面稳定存在的氧化物或氢氧化物是 PATP 氧化为 DMAB 的必要条件.

3.3 反应机理

根据 PATP 在银金等金属纳米结构表面转化为 DMAB 的反应与激发光波长^[70,132]、激发光功率^[98,133]、

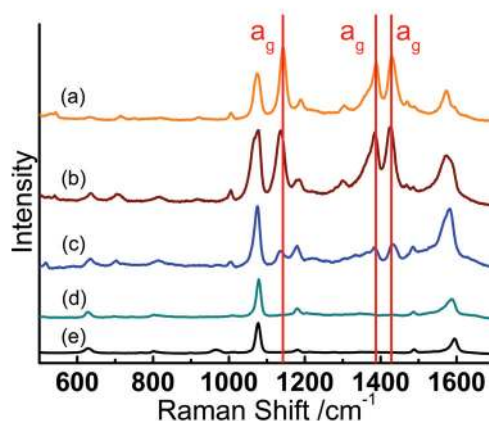


图8 PATP 吸附在银纳米粒子(a: 0.5 mol/L NaOH, d: 0.5 mol/L H₂SO₄) 和金纳米粒子(b: 0.5 mol/L NaOH, c: 0.5 mol/L H₂SO₄, e: 1.0 mol/L HCl)在不同溶液中的拉曼光谱. 引用自参考文献[134], Wiley Online Library 版权所有.

Figure 8 Raman spectra of PATP adsorbed on AgNPs (a: 0.5 mol/L NaOH, d: 0.5 mol/L H₂SO₄) and Au NPs (b: 0.5 mol/L NaOH, c: 0.5 mol/L H₂SO₄, e: 1.0 mol/L HCl) in solution. Reproduced with permission from ref. [134]. Copyright (2014) Wiley Online Library.

光照时间^[73,98]、环境气氛^[134,135]、溶液酸碱性^[64~67]等实验条件的依赖关系, 我们发展了研究等离激元光催化反应的理论模型, 提出了 PATP 在固气界面和固液界面发生表面催化偶联反应转化为 DMAB 的反应机理^[136,137], 如图 9 所示. 等离激元纳米结构上的光催化反应与传统半导体材料上的光催化反应最大的区别是, 等离激元纳米结构通过 SPR 对可见光具有高效的吸收, 并且通过非辐射弛豫产生能级高于金属费米能级的“热电子”及能级低于金属费米能级的“热”空穴. 这些光生高能电子/空穴可以驱动(诱导)吸附物发生氧化还原反应^[136].

图 9a 是 PATP 在固气界面的反应机理. SPR 产生的热电子转移到金属表面的氧气, 诱导氧气发生活化解离生成高活性的表面氧物种. 吸附在金属表面的 PATP 分子与表面氧物种反应, 经过氧化脱氢偶联最终转化为

DMAB. Christopher 等研究发现氧气在银表面在可见光照射条件下被活化, 在室温下即可驱动一系列小分子催化氧化反应, 如乙烯环、一氧化碳和氮气的氧化^[138]. 图 9b 是 PATP 在固液界面的反应机理. 由于金属在费米能级附近具有连续的能级分布, SPR 弛豫产生的电子/空穴也具有一定的能级范围. 当表面吸附物种的能级与光生电子/空穴能级匹配时就可能发生电子转移或者空穴转移反应. PATP 分子的 HOMO 能级与 SPR 产生的“热”空穴能级匹配, 可以发生空穴转移反应氧化偶联生成 DMAB. 而 SPR 产生的“热”电子可以还原溶剂水分子生成氢气. 等离子激元金属材料已被用于在可见光照射下驱动光解水反应^[139-143].

图 10 是 PATP 在固气界面被银表面活化氧化物氧化为 DMAB 的反应势能曲线. 我们采用簇模型方法, 以 M_2O ($M=Au$ 或者 Ag) 团簇模拟表面态的活化氧化物种, 研究了 PATP 被 M_2O 氧化脱氢生成 DMAB 的反应机理^[137]. PATP 与 M_2O 反应转化为 DMAB 包含有 4 步脱氢过程和 1 步偶联反应, 两个相邻的 PATP 分子首先各自脱去一个氢原子生成 PATP(NH) 自由基, PATP(NH) 自由基可发生自由基偶联反应生成氢化偶氮物种 DMHAB, DMHAB 继续氧化脱氢得到最终产物 DMAB. 如图 10 所示, PATP 与 M_2O 反应的 TS1, TS2 过渡态为四元环型构型(N-H-O-M-N). 金属原子 M 与氨基 N 原子的作用削弱了 N—H 键的强度, O—H 键形成的过程中伴随

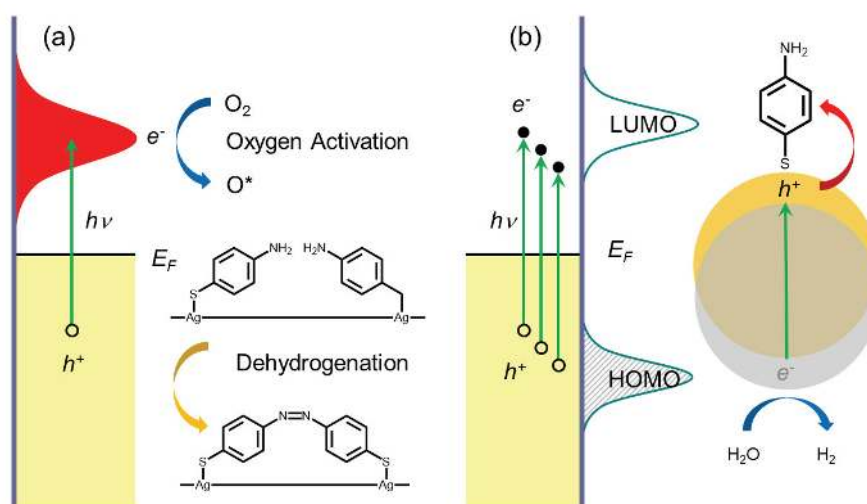


图 9 PATP 分子在固气界面(a)和固液界面(b)发生等离子元增强化学反应的反应机理示意图

Figure 9 Schematic illustration of the reaction mechanism of the plasmon-enhanced chemical reaction of PATP at the solid-gas interface (a) and solid-solution interface (b).

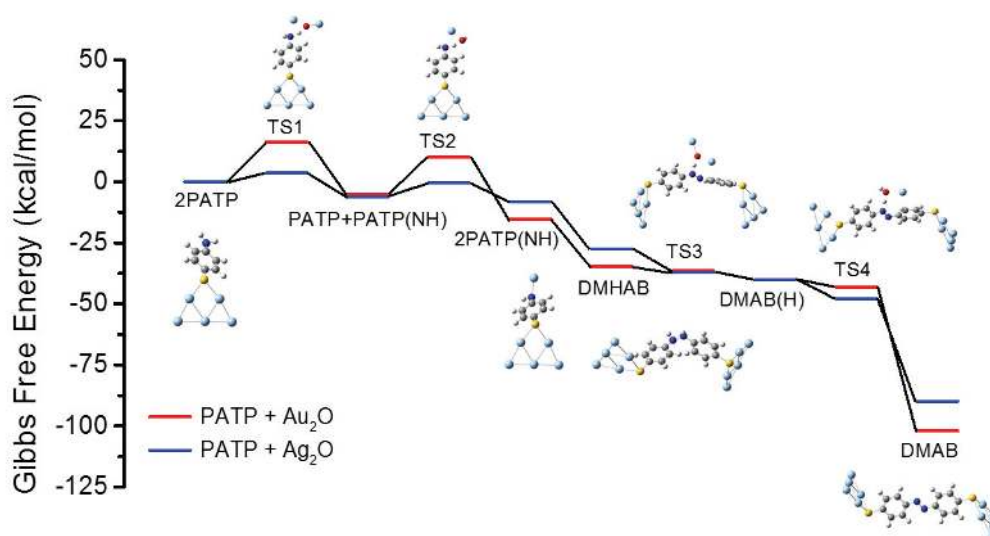


图 10 PATP 在银、金表面被活化氧化物氧化生成 DMAB 的势能曲线. 引用自参考文献[137], 美国化学会版权所有.

Figure 10 Potential energy surfaces for the oxidation of PATP to DMAB by active oxygen species on gold and silver surfaces. Reproduced with permission from ref. [137]. Copyright (2014) American Chemical Society.

着 O—M 键断裂. DMHAB 与 M_2O 反应的 TS3, TS4 过渡态为线性型构型(M_2O-H-N). 其中一个金属原子与苯环成键起到了稳定过渡态的作用, 使得反应能垒大大降低.

相对于 PATP 和自由 O_2 的反应, PATP 与 Au_2O 或者 $AuOH$ 反应的反应能垒远低于 PATP 与 O_2 或者 H_2O_2 反应的反应能垒, 略高于 PATP 与 $\bullet O_2H$ 或者 $\bullet OH$ 自由基反应的反应能垒. 而 PATP 与 Ag_2O ($AgOH$) 反应的活化能比 PATP 与 Au_2O ($AuOH$) 反应的活化能低约 10 kcal/mol, 各种氧化物氧化能力顺序为 Ag_2O ($AgOH$) $>$ $\bullet O_2H$ ($\bullet OH$) $>$ Au_2O ($AuOH$) $>$ O_2 (H_2O_2). 以上计算说明, O_2 在金或者银表面解离生成表面氧化物 M_2O 后, 其氧化能力大大加强.

SERS 条件下 PATP 生成 DMAB 的反应包括两个阶段^[134], 首先是体系中的氧气在光照下在纳米结构表面活化解离, 这一步是光反应过程, 与 SPR 效率密切相关, 由于 Ag 比 Au 具有更强的 SPR 效率并且 Ag 与 O_2 的亲和能力更强, 因而 O_2 更容易在 Ag 表面活化产生高活性的表面氧化物. 第二步是 PATP 与表面生成的活化氧化物反应, 经过多步氧化脱氢反应最终转化为 DMAB, 这一步是热化学反应(基态反应). 计算结果表明 PATP 在 Ag 表面更容易发生脱氢反应. 可以看出, 无论是第一步中光化学氧气活化解离反应还是第二步中热化学 PATP 氧化脱氢反应, Ag 都要比 Au 具有更高的活性. 这可以解释 PATP 的 SERS 实验中, 在银表面比在金表面更容易观测到来自于氧化偶联产物 DMAB 的异常 SERS 信号. Zhou 等研究了 PATP 嵌入 Au 或者 Ag 纳米间隙中的拉曼光谱, 当改变 PATP 与金属纳米结构组装方式时获得的 SERS 信号存在显著差异^[50]. 根据我们的理论计算, 在他们的实验中, Au-(S)PATP(N)-Ag 结构中得到的 SERS 光谱主要为 DMAB 的信号, 而在 Ag-(S)PATP(N)-Au 结构中得到的是 PATP 的信号. 主要

原因是 Ag_2O 的氧化能力比 Au_2O 更强, PATP 更容易发生氧化偶联反应转化为 DMAB.

图 11 是 PATP 在银表面被光激发“热”空穴氧化为 DMAB 的反应自由能随激发光波长和溶液 pH 的变化曲线. PATP 转化为 DMAB 的氧化偶联反应, 涉及到多步的电子(空穴)转移和质子转移. 在我们的计算模型中, 电子(空穴)和质子的化学势分别由激发光波长和溶液 pH 决定^[137]. 其中, 电子(空穴)的能量随激发光能量的增加而增大, 质子的化学势随溶液 pH 的增加而减小. 由于 PATP 的氧化反应是失电子失质子过程, 提高空穴能量和增加溶液 pH 有利于反应的发生. 在整个 4 电子 4 质子氧化过程中, PATP 第一步单电子单质子转移生成 PATP(NH)的反应需要的光电子能量最高, 是整个反应的决速步^[137]. 在银表面, PATP 到 PATP(NH)的标准电极电位为 1.110 V vs. SHE. PATP(NH)发生偶联反应生成 DMHAB, DMHAB 的氧化电位较低, 为 0.460 V vs. SHE. 因此一旦 PATP 能够发生第一步的氧化反应生成 PATP(NH), 中间产物会迅速转化为 DMAB.

图 11a 是中性溶液、不同激发光波长条件下, PATP 在银表面被“热”空穴氧化生成 DMAB 的势能曲线. 随着激发光能量的增加, PATP 的空穴氧化反应逐渐由热力学非自发反应转化为热力学自发反应. 如图所示 PATP 在 514 和 633 nm 激发光下可以被氧化为 PATP(NH), 而 785 和 1064 nm 激光不足以驱动 PATP 到 PATP(NH)的氧化反应. 我们的计算结果能够很好地解释实验上观测到 PATP 的 SERS 光谱随激发光波长的变化趋势^[70,132]. 在激发光能量较低时, PATP 不发生光激发空穴氧化反应, 其 SERS 光谱与其常规拉曼光谱相似; 而当激发光能量足够高时, PATP 发生空穴氧化反应生成 DMAB, 其 SERS 光谱出现异常拉曼信号. 图 11b 是 633 nm 激发光、不同溶液 pH 条件下, PATP 在银表面被“热”空穴氧化生成 DMAB 的势能曲线. 随着溶液 pH 的增加, PATP 的

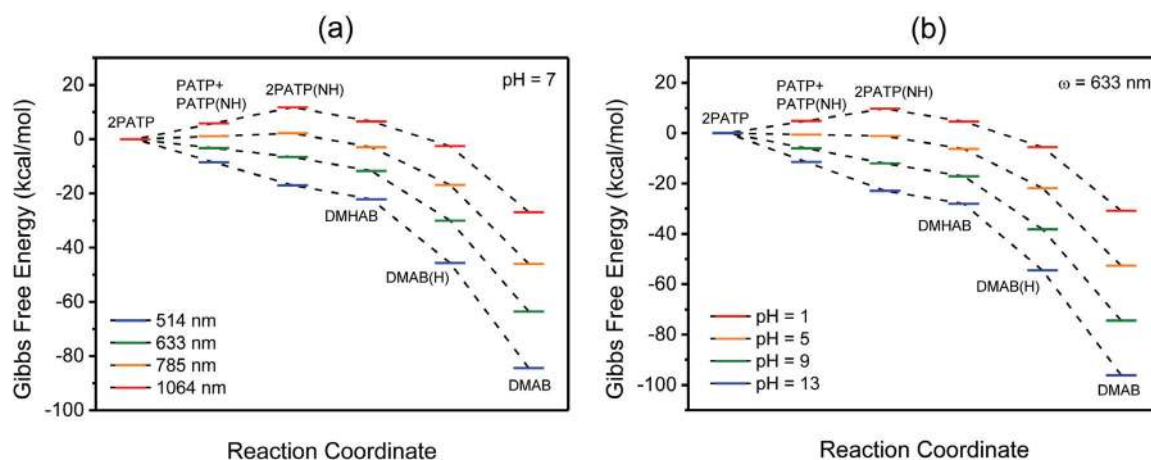


图 11 不同激发光波长和溶液 pH 下 PATP 在银表面发生热空穴氧化反应生成 DMAB 的势能曲线. 引用自参考文献[137], 美国化学会版权所有. Figure 11 Potential energy surfaces for the oxidation of PATP to DMAB on silver surfaces by “hot” holes as a function of irradiation wavelength and solution pH. Reproduced with permission from ref. [137]. Copyright (2014) American Chemical Society.

空穴氧化反应逐渐由热力学非自发反应转化为热力学自发反应. 如图所示, 当溶液 $\text{pH} < 5$ 时, PATP 不能被氧化为 PATP(NH), 当 $\text{pH} > 5$ 时, PATP 可以被空穴氧化为 PATP(NH). 我们的计算结果能够很好地解释实验上观测到 PATP 的 SERS 光谱随溶液的变化规律. 实验中, PATP 在酸性条件下的 SERS 谱图对应于其分子本身的信号, 而碱性条件下的异常 SERS 谱图则实际来自于 PATP 氧化偶联产物 DMAB^[64-67].

对于 PATP 在金银纳米结构表面转化为 DMAB 的反应, 我们分别针对有氧和无氧两种条件下 PATP 转化为 DMAB 的反应提出了两种反应机理. 在有氧条件, O_2 首先在金属表面受光照活化解离生成表面活化氧物种, 然后 PATP 与金属表面活化氧物种反应, 氧化脱氢转化为 DMAB. 在无氧条件, 纳米结构通过 SPR 产生高能电子空穴对, PATP 直接与空穴反应, 经过多步电子质子转移生成 DMAB. 而 pH 在这两种反应模型中, 对 PATP 反应的影响是不同的. 对于有氧条件下的反应, pH 会影响表面氧物种的存在形式, 高 pH 时表面氧物种更加稳定, 低 pH 时表面氧物种会溶解^[134]. 对于无氧条件下的反应, pH 影响质子的化学势, 由于 PATP 氧化反应是脱质子脱电子反应, 因此增加 pH 会降低氧化反应的电势, 如图 11b 所示. 然而在真实的实验条件下, 很难保证纳米结构表面完全除氧, 因此图 9 中的两种机理可能在实验过程中是并存的. 关于图 9 中所示的两种机理, 究竟何种是真实实验中的主要反应途径, 还需要进一步研究. 但升高 pH 对于两种反应机理都是有利的, 更利用 PATP 转化为 DMAB.

4 结论与展望

通过对 PATP 分子吸附在金属表面拉曼光谱性质的系统理论研究, 我们证明 SERS 实验中观测到的“ b_2 ”振动模异常增强信号不可能来自于 PATP 分子本身. 其原因如下: (1) PATP 分子中没有与“ b_2 ”振动模所对应的基频振动峰; (2) PATP 的 CT 方向为由分子到金属, 而不是实验中推测的由金属到分子; (3) 即使考虑 CT 过程对拉曼强度的影响, PATP 的“ b_2 振动模”也不会得到增强. 因此实验中观测到的“ b_2 振动模”只可能是来自于 PATP 发生表面反应生成的新的表面物种.

理论计算证明 PATP 在金属纳米结构表面发生的等离激元催化的表面偶联反应生成 DMAB. PATP 转化为 DMAB 的反应与各种实验条件密切相关, 包括激发光波长、激发光功率、光照时间、环境气氛、溶液酸性、基底材料性质等. 我们发展了研究等离激元光催化反应的理论模型, 提出了 PATP 在固气界面和固液界面发生表面催化偶联反应转化为 DMAB 的反应机理. 在固气界面, 氧气通过 SPR 在金属表面活化解离, PATP 与金属表面的活化氧物种反应氧化脱氢生成 DMAB. 在固液界面, SPR 弛豫产生电子/空穴对, 吸附于金属表面的

PATP 分子 HOMO 能级与光生空穴能级匹配可以被“热”氧化生成 DMAB.

对 PATP 分子 SERS 光谱性质的系统理论实验研究发现: 光与金属纳米结构作用产生 SPR 不仅可以聚焦局域光电场使吸附分子谱学信号得到增强, 还可能直接诱发吸附分子发生化学反应转化为新的物种. SPR 的化学效应是表面科学研究中的“双刃剑”. 一方面, SPR 诱发的化学反应会引起表面物种光谱信号的改变, 从而与其他导致检测分子谱学信号发生变化的过程(吸脱附、吸附构型变化、CT 过程)混淆, 对检测分子微观状态的判断产生干扰. 另一方面, 当金属表面的自由电子在入射光照射下发生共振振荡时, 可以显著地增强金属纳米结构的局域光电场从而可以增强金属-分子界面光子吸收和光化学反应速率^[28,144]; 其次, 激发 SPR 会诱导金属-分子界面产生新的电荷转移激发态, 电子/空穴对的产生开辟了新的光激发和光反应通道^[145,146]; 再次, 金银等贵金属纳米结构本身就具有较高的催化活性, 对一系列化学反应具有催化作用^[147-151]; 最后, SPR 非辐射弛豫最终会转化为热, 这种光热效应会导致纳米结构局域快速升温, 从而为表面化学反应提供必要的活化能^[21,152,153]. 这些独特的性质使得金属纳米结构成为一类极具潜力的光能转化材料^[20], 现有研究表明金属纳米结构通过激发 SPR 可以对许多重要的反应都表现出良好的催化活性, 如光解水反应^[139-143], 光催化 CO_2 还原^[154,155], 光诱导 O_2 和 H_2 解离^[138,156,157], 光催化有机反应^[153,158-163], 以及光控制纳米晶生长^[164-166]等等. 如果能有效地利用和控制 SPR(电子/空穴), 就可以将其应用于光能转化、化学合成、环境污染治理等方面. SPR 化学反应主要涉及 SPR 激发、SPR 弛豫产生电子/空穴以及界面电子(空穴)转移等过程, 如何提高 SPR 吸收效率、电子/空穴分离效率和电荷转移效率将是今后的重要研究方向.

作者简介



赵刘斌, 男, 厦门大学化学化工学院, 2014 年获厦门大学博士学位, 现为西南大学讲师, 主要研究方向为表面增强拉曼光谱理论和金属纳米结构表面光电化学反应理论.

黄逸凡, 男, 2013 年获厦门大学博士学位, 现为荷兰莱顿大学博士后. 主要研究方向电化学表面光谱.



吴德印, 男, 厦门大学化学化工学院教授, 博士生导师, 主要研究方向为表面增强拉曼光谱理论、电荷转移和传输理论、分子光谱理论。



任斌, 男, 厦门大学化学化工学院教授, 博士生导师, 主要研究方向为光谱电化学、电催化、电分析、表面等离子体光子学、纳米电化学、纳米电分析、纳米材料合成。

References

- [1] Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. *Nature* **2003**, *424*, 824.
- [2] Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267.
- [3] Lal, S.; Grady, N. K.; Kundu, J.; Levin, C. S.; Lassiter, J. B.; Halas, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 898.
- [4] Morton, S. M.; Silverstein, D. W.; Jensen, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3962.
- [5] Wang, Z. *Prog. Phys.* **2009**, *29*, 287.
- [6] Li, Z.; Li, J. *Chemistry Online* **2011**, *56*, 2631.
- [7] Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669.
- [8] Giannini, V.; Fernández-Domínguez, A. I.; Heck, S. C.; Maier, S. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3888.
- [9] Camden, J. P.; Dieringer, J. A.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1653.
- [10] Fang, N.; Lee, H.; Sun, C.; Zhang, X. *Science* **2005**, *308*, 534.
- [11] Gramotnev, D. K.; Bozhevolnyi, S. I. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 83.
- [12] Nie, S. M.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102.
- [13] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667.
- [14] Halas, N. J.; Lal, S.; Chang, W.-S.; Link, S.; Nordlander, P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3913.
- [15] Schlücker, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4756.
- [16] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* **2010**, *464*, 392.
- [17] Zhang, R.; Zhang, Y.; Dong, Z. C.; Jiang, S.; Zhang, C.; Chen, L. G.; Zhang, L.; Liao, Y.; Aizpurua, J.; Luo, Y.; Yang, J. L.; Hou, J. G. *Nature* **2013**, *498*, 82.
- [18] Emmanuel, F.; Samuel, G. J. *Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 013001.
- [19] Osawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2861.
- [20] Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911.
- [21] Sarina, S.; Waclawik, E. R.; Zhu, H. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1814.
- [22] Xiao, M.; Jiang, R.; Wang, F.; Fang, C.; Wang, J.; Yu, J. C. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5790.
- [23] Zhang, X.; Chen, Y. L.; Liu, R.-S.; Tsai, D. P. *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76*, 046401.
- [24] Kale, M. J.; Avanesian, T.; Christopher, P. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 116.
- [25] Fleischman, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163.
- [26] Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1.
- [27] Albrecht, M. G.; Crieighton, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215.
- [28] Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 783.
- [29] Schatz, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 370.
- [30] Wu, D. Y.; Li, J. F.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1025.
- [31] Zhao, L. L.; Jensen, L.; Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911.
- [32] Zhao, L. L.; Jensen, L.; Schatz, G. C. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1229.
- [33] Wu, D. Y.; Ren, B.; Xu, X.; Liu, G. K.; Yang, Z. L.; Tian, Z. Q. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1701.
- [34] Wu, D. Y.; Duan, S.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 533.
- [35] Wu, D. Y.; Liu, X. M.; Duan, S.; Xu, X.; Ren, B.; Lin, S. H.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4195.
- [36] Xu, X.-Y.; Li, S.-J.; Wu, D.-Y.; Gu, R.-A. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1095. (许小燕, 李淑瑾, 吴德印, 顾仁敖, 化学学报, **2007**, *65*, 1095.)
- [37] Xu, M.; Zhou, W.; Yao, J.; Fan, X.; Gu, R. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 134. (徐敏敏, 邹文君, 姚建林, 范晓敏, 顾仁敖, 化学学报, **2009**, *67*, 134.)
- [38] Wu, D. Y.; Hayashi, M.; Chang, C. H.; Liang, K. K.; Lin, S. H. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4073.
- [39] Jensen, L.; Aikens, C. M.; Schatz, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1061.
- [40] Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5605.
- [41] Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 734.
- [42] Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 156.
- [43] Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476.
- [44] Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, *4*, 1143.
- [45] Lombardi, J. R.; Birke, R. L.; Lu, T.; Xu, J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4174.
- [46] Huang, Y.-F.; Wu, D.-Y.; Zhu, H.-P.; Zhao, L.-B.; Liu, G.-K.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8485.
- [47] Hill, W.; Wehling, B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9451.
- [48] Osawa, M.; Matsuda, N.; Yoshii, K.; Uchida, I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12702.
- [49] Oldenburg, S. J.; Westcott, S. L.; Averitt, R. D.; Halas, N. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4729.
- [50] Zhou, Q.; Li, X.; Fan, Q.; Zhang, X.; Zheng, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3970.
- [51] Jackson, J. B.; Halas, N. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 17930.
- [52] Fromm, D. P.; Sundaramurthy, A.; Kinkhabwala, A.; Schuck, P. J.; Kino, G. S.; Moerner, W. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 061101.
- [53] Wu, D. Y.; Liu, X. M.; Huang, Y. F.; Ren, B.; Xu, X.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18212.
- [54] Fang, Y.; Li, Y.; Xu, H.; Sun, M. *Langmuir* **2010**, *26*, 7737.
- [55] Huang, Y.; Fang, Y.; Yang, Z.; Sun, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18263.
- [56] Sun, M.; Huang, Y.; Xia, L.; Chen, X.; Xu, H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9629.
- [57] Kim, K.; Kim, K. L.; Lee, H. B.; Shin, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18679.
- [58] Kim, N. H.; Lee, S. J.; Moskovits, M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4181.
- [59] Park, W.-H.; Kim, Z. H. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4040.
- [60] Kim, K.; Yoon, J. K.; Lee, H. B.; Shin, D.; Shin, K. S. *Langmuir* **2011**, *27*, 4526.
- [61] Choi, H.-K.; Shon, H. K.; Yu, H.; Lee, T. G.; Kim, Z. H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1079.
- [62] Huang, Y. Z.; Dong, B. *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 2567.
- [63] Matsuda, N.; Yoshii, K.; Ataka, K.; Osawa, M.; Matsue, T.; Uchida, I. *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1385.
- [64] Zong, S.; Wang, Z.; Yang, J.; Cui, Y. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 4178.
- [65] Ji, W.; Spegazzini, N.; Kitahama, Y.; Chen, Y.; Zhao, B.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3204.
- [66] Kim, K.; Kim, K. L.; Shin, D.; Choi, J.-Y.; Shin, K. S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4774.
- [67] Gabudean, A. M.; Biro, D.; Astilean, S. *J. Mol. Struct.* **2011**, *993*, 420.
- [68] Sun, Z.; Wang, C.; Yang, J.; Zhao, B.; Lombardi, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6093.

- [69] Yang, L.; Ruan, W.; Jiang, X.; Zhao, B.; Xu, W.; Lombardi, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 117.
- [70] Richter, A. P.; Lombardi, J. R.; Zhao, B. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1610.
- [71] Mao, Z.; Song, W.; Chen, L.; Ji, W.; Xue, X.; Ruan, W.; Li, Z.; Mao, H.; Ma, S.; Lombardi, J. R.; Zhao, B. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18378.
- [72] Qiu, C.; Zhang, L.; Wang, H.; Jiang, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 651.
- [73] Liu, G. K.; Hu, J.; Zheng, P. C.; Shen, G. L.; Jiang, J. H.; Yu, R. Q.; Cui, Y.; Ren, B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6499.
- [74] Sun, M.; Xu, H. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 392.
- [75] Gibson, J. W.; Johnson, B. R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064701.
- [76] Wang, A.; Huang, Y. F.; Sur, U. K.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Rondinini, S.; Amatore, C.; Tian, Z. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9534.
- [77] Zhao, L.-B.; Huang, R.; Bai, M.-X.; Wu, D.-Y.; Tian, Z.-Q. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4174.
- [78] Tao, S.; Yu, L.-J.; Pang, R.; Huang, Y.-F.; Wu, D.-Y.; Tian, Z.-Q. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18891.
- [79] Zhao, L.-B.; Huang, R.; Huang, Y.-F.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134707.
- [80] Konaka, R.; Kuruma, K.; Terabe, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1801.
- [81] Sharma, L. R.; Manchanda, A. K.; Singh, G.; Verma, R. S. *Electrochim. Acta* **1982**, *27*, 223.
- [82] Venkatachalam, R. S.; Boerio, F. J.; Roth, P. G. *J. Raman Spectrosc.* **1988**, *19*, 281.
- [83] Gao, P.; Gosztola, D.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3753.
- [84] Hand, R. L.; Nelson, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 850.
- [85] Lu, Y.; Xue, G. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *125*, 157.
- [86] Lu, Y.; Chen, J.; Li, F. T.; Xue, G. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 881.
- [87] Hayes, W. A.; Shannon, C. *Langmuir* **1996**, *12*, 3688.
- [88] Lukkari, J.; Kleemola, K.; Meretoja, M.; Ollonqvist, T.; Kankare, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 1705.
- [89] Raj, C. R.; Kitamura, F.; Ohsaka, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 7378.
- [90] Bahshi, L.; Frascioni, M.; Tel-Vered, R.; Yehezkeili, O.; Willner, I. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8253.
- [91] Riskin, M.; Tel-Vered, R.; Lioubashevski, O.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7368.
- [92] Yehezkeili, O.; Yan, Y.-M.; Baravik, I.; Tel-Vered, R.; Willner, I. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2674.
- [93] Frascioni, M.; Tel-Vered, R.; Elbaz, J.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2029.
- [94] Frascioni, M.; Tel-Vered, R.; Riskin, M.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9373.
- [95] Park, H.; Lee, S. B.; Kim, K.; Kim, M. S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7576.
- [96] Yang, X. M.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Raman Spectrosc.* **1998**, *29*, 725.
- [97] Wu, D.-Y.; Zhao, L.-B.; Liu, X.-M.; Huang, R.; Huang, Y.-F.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2520.
- [98] Huang, Y. F.; Zhu, H. P.; Liu, G. K.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9244.
- [99] Lee, A. S. L.; Li, Y.-S. *J. Raman Spectrosc.* **1994**, *25*, 209.
- [100] Kim, K.; Lee, I. *Langmuir* **2004**, *20*, 7351.
- [101] Kim, K.; Lee, S. J.; Kim, K. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16208.
- [102] Shin, K. S.; Lee, H. S.; Joo, S. W.; Kim, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15223.
- [103] Kim, K.; Lee, Y. M.; Lee, H. B.; Park, Y.; Bae, T. Y.; Jung, Y. M.; Choi, C. H.; Shin, K. S. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 187.
- [104] Dong, B.; Fang, Y.; Chen, X.; Xu, H.; Sun, M. *Langmuir* **2011**, *27*, 10677.
- [105] Dong, B.; Fang, Y.; Xia, L.; Xu, H.; Sun, M. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1205.
- [106] Sun, M.; Xu, H. *Small* **2012**, *8*, 2776.
- [107] Sun, M.; Zhang, Z.; Zheng, H.; Xu, H. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 647.
- [108] Zhang, Z.; Chen, L.; Sun, M.; Ruan, P.; Zheng, H.; Xu, H. *Nanoscale* **2013**, *5*, 3249.
- [109] van Schroyen Lantman, E. M.; Deckert-Gaudig, T.; Mank, A. J. G.; Deckert, V.; Weckhuysen, B. M. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 583.
- [110] Roth, P. G.; Venkatachalam, R. S.; Boerio, F. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1150.
- [111] Sun, S.; Birke, R. L.; Lombardi, J. R.; Leung, K. P.; Genack, A. Z. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5965.
- [112] Bercegol, H.; Boerio, F. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 3684.
- [113] Bercegol, H.; Boerio, F. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8763.
- [114] Yang, X. M.; Tryk, D. A.; Ajito, K.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 5525.
- [115] Yang, X. M.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4933.
- [116] Han, H. S.; Han, S. W.; Kim, C. H.; Kim, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 1149.
- [117] Han, S. W.; Lee, I.; Kim, K. *Langmuir* **2002**, *18*, 182.
- [118] Kim, K.; Kim, H. S.; Lee, S. J. *Langmuir* **2003**, *19*, 10985.
- [119] Holze, R. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1037.
- [120] Posey, K. L.; Viegas, M. G.; Boucher, A. J.; Wang, C.; Stambaugh, K. R.; Smith, M. M.; Carpenter, B. G.; Bridges, B. L.; Baker, S. E.; Perry, D. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12352.
- [121] Xu, M.; Lu, N.; Xu, H.; Qi, D.; Wang, Y.; Chi, L. *Langmuir* **2009**, *25*, 11216.
- [122] Szabo, N. J.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2418.
- [123] Tsai, W. H.; Boerio, F. J.; Clarson, S. J.; Montaudou, G. *J. Raman Spectrosc.* **1990**, *21*, 311.
- [124] Schmickler, W.; Mohr, J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2867.
- [125] Donald, W. A.; Leib, R. D.; Demireva, M.; O'Brien, J. T.; Prell, J. S.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13328.
- [126] Philip, D.; Aruldas, G. *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 427.
- [127] Jackowska, K.; Bukowska, J.; Kudelski, A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *350*, 177.
- [128] Muniz-Miranda, M.; Pergolese, B.; Bigotto, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6988.
- [129] Pergolese, B.; Muniz-Miranda, M.; Bigotto, A. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 290.
- [130] Pergolese, B.; Muniz-Miranda, M.; Sbrana, G.; Bigotto, A. *Faraday Discuss.* **2006**, *132*, 111.
- [131] Luo, W.-L.; Su, Y.-Q.; Tian, X.-D.; Zhao, L.-B.; Wu, D.-Y.; Tian, Z.-Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2767. (罗文丽, 苏亚琼, 田向东, 赵刘斌, 吴德印, 田中群, 物理化学学报, **2012**, *28*, 2767.)
- [132] Wang, Y.; Zou, X.; Ren, W.; Wang, W.; Wang, E. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3259.
- [133] Kang, L.; Xu, P.; Zhang, B.; Tsai, H.; Han, X.; Wang, H.-L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3389.
- [134] Huang, Y.-F.; Zhang, M.; Zhao, L.-B.; Feng, J.-M.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2353.
- [135] Xu, P.; Kang, L.; Mack, N. H.; Schanze, K. S.; Han, X.; Wang, H.-L. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2997.
- [136] Zhao, L.-B.; Huang, Y.-F.; Liu, X.-M.; Anema, J. R.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12919.
- [137] Zhao, L.-B.; Zhang, M.; Huang, Y.-F.; Williams, C. T.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1259.
- [138] Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 467.
- [139] Gomes Silva, C.; Juárez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; García, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 595.
- [140] Ingram, D. B.; Linic, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5202.
- [141] Mubeen, S.; Lee, J.; Singh, N.; Kramer, S.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 247.
- [142] Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1111.
- [143] Lee, J.; Mubeen, S.; Ji, X.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5014.
- [144] Watanabe, K.; Menzel, D.; Nilus, N.; Freund, H.-J. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4301.
- [145] Brus, L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1742.
- [146] Lindstrom, C. D.; Zhu, X. Y. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4281.
- [147] Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096.
- [148] Grirrane, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Science* **2008**, *322*, 1661.
- [149] Lei, Y.; Mehmood, F.; Lee, S.; Greeley, J.; Lee, B.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Elam, J. W.; Meyer, R. J.; Redfern, P. C.; Teschner, D.; Schlögl, R.; Pellin, M. J.; Curtiss, L. A.; Vajda, S. *Science* **2010**, *328*, 224.
- [150] Linic, S.; Christopher, P.; Xin, H.; Marimuthu, A. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1890.
- [151] Liu, X.; He, L.; Liu, Y.-M.; Cao, Y. *Acc. Chem. Res.* **2013**.
- [152] Govorov, A. O.; Richardson, H. H. *Nano Today* **2007**, *2*, 30.
- [153] Zhu, H.; Chen, X.; Zheng, Z.; Ke, X.; Jaatinen, E.; Zhao, J.; Guo, C.; Xie, T.; Wang, D. *Chem. Commun.* **2009**, 7524.
- [154] Varghese, O. K.; Paulose, M.; LaTempa, T. J.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 731.
- [155] Roy, S. C.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1259.
- [156] Christopher, P.; Xin, H.; Marimuthu, A.; Linic, S. *Nat. Mater.* **2012**,

- 11, 1044.
- [157] Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. V.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 240.
- [158] Wang, P.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; Wei, J.; Whangbo, M.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7931.
- [159] Hu, C.; Peng, T.; Hu, X.; Nie, Y.; Zhou, X.; Qu, J.; He, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 857.
- [160] Chen, X.; Zhu, H.-Y.; Zhao, J.-C.; Zheng, Z.-F.; Gao, X.-P. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5433.
- [161] Zhu, H.; Ke, X.; Yang, X.; Sarina, S.; Liu, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9657.
- [162] Marimuthu, A.; Zhang, J.; Linic, S. *Science* **2013**, *339*, 1590.
- [163] Guo, X.; Hao, C.; Jin, G.; Zhu, H.-Y.; Guo, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1973.
- [164] Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. *G. Science* **2001**, *294*, 1901.
- [165] Jin, R. C.; Cao, Y. C.; Hao, E. C.; Metraux, G. S.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *Nature* **2003**, *425*, 487.
- [166] Maillard, M.; Huang, P.; Brus, L. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1611.

(Lu, Y.)