

2016-08-29

## Theoretical Study of Photoelectrochemical Reactions and EC-SERS on SPR Metallic Electrodes of Silver and Gold

Yuan-fei Wu

Ran Pang

Meng Zhang

Jian-zhang Zhou

Bin Ren

Zhong-qun Tian

De-yin Wu

*Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,;*  
dywu@xmu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Yuan-fei Wu, Ran Pang, Meng Zhang, Jian-zhang Zhou, Bin Ren, Zhong-qun Tian, De-yin Wu. Theoretical Study of Photoelectrochemical Reactions and EC-SERS on SPR Metallic Electrodes of Silver and Gold[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016, 22(4): 356-367.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160149

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss4/5>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160149

Artical ID:1006-3471(2016)04-0356-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(4): 356-367

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# SPR 银金电极上光电化学反应和 EC-SERS 理论研究

吴元菲, 庞然, 张檬, 周剑章, 任斌, 田中群, 吴德印\*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 随着纳米科学的发展,人们再次关注到金属电极上的光电化学研究. 这主要得益于币族金属纳米结构具有强的表面等离子共振(SPR)效应,它能有效地将光从远场光转化为近场光,汇聚光能到金属表面区域,可以在表面产生强的光电场效应,或产生较长寿命的热电子-空穴载流子效应,或是更长时间尺度的热效应. 因此,SPR 效应不仅产生了表面增强拉曼散射(SERS)效应,用于表征吸附分子,而且可能诱发表面化学反应,为在电化学界面实现光与电协同调控化学反应提供新思路. 本文首先回顾了金属电极上光电流理论的发展,然后总结了本课题组近年来将量子化学计算用于光电化学反应和 SERS 光谱研究的工作,并以在银金纳米结构电极上水合质子还原和芳香胺氧化为例,比较了热电子和热空穴参与光电化学反应的特点,揭示了 SPR 参与光电化学反应的本质.

**关键词:** 量子化学; 电化学表面增强拉曼光谱; 电荷转移态; 表面等离子共振; 光电化学

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

自 1839 年 Becquerel 首次观测到在光照下浸入稀酸中的两个相同金属片上会产生光电流<sup>[1-2]</sup>,由此开启了人们对金属电解质界面的光电现象探索,并逐渐形成了电化学中重要的分支科学——光电化学<sup>[3-5]</sup>. 虽然在最初阶段光电化学的发展较为缓慢,但人们对光电化学的认识逐渐深入. 如 1887 年 Hertz 发现在金属真空界面的光电子发射现象<sup>[6]</sup>,直接影响了后来光量子理论的诞生<sup>[7]</sup>,并在实验上也激发人们设计了各种类型的光电装置<sup>[8]</sup>.

光电化学反应的光电流依赖于金属电极材料、电极电位、激发光波长和电解质溶液的组成. Becquerel 在 1859 年就观测到光电流的方向依赖于电解质溶液的 pH 值和电极电位<sup>[9]</sup>. 当用紫光照射时,光电流信号更大. 在早期的光电化学研究中,金属材料如铂、汞、金、银和铜等常用作电极材料,人们将光电流信号与光激发电子的发射相关联,探讨光电化学反应发生的阈值,以及产物氢或氧的析出量与光强度的关系. 在金属电极界面附近,如果存在合适的分子或基团,并捕获金属表面的激发态电子,就可能发生光电化学反应<sup>[8]</sup>. 其中

最具代表性的研究工作有 Berg<sup>[10]</sup>、Heyrovsky<sup>[11]</sup>和 Barker<sup>[12]</sup>等人独立开展的工作,并从概念上建议了不同的机理.

依据光电流产生的机制,人们将光电化学体系分为三类. 如图 1A 所示,第一类是由电极界面的均相溶液中的物种吸收光,形成激发态并发生化学反应,诱导产生光电流. 第二类是电极本身吸收光,在金属表面产生热载流子,并参加界面光电化学反应,产生光电流现象,如图 1B 所示. 第三类是金属电极表面与电解质溶液界面同时参与光吸收,并诱导化学反应发生. 在这种情况下,电解质溶液或其中的物种本身不吸收入射光,但在电极界面,由于分子离子的吸附,在金属界面能级排布变化或产生新的表面态,从而产生与入射光能量匹配的新能态,并吸收入射光和发生光电化学反应,产生光电流现象. 在这种情况下,可能发生电子从金属电极到分子的电荷转移过程(图 1C)或从分子到金属电极的电荷转移过程(图 1D). 与图 1 的反应类型相关联,可以将 Berg<sup>[10]</sup>和 Barker 建议机理分别归为第一类(图 1A)和第二类(图 1B),而

收稿日期: 2016-06-07, 修订日期: 2016-08-08 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2189023, E-mail: dywu@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 21321062, No. 21533006 和 No. 21373712)、科技部 973 课题(No. 2015CB932303)以及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的自主课题资助.

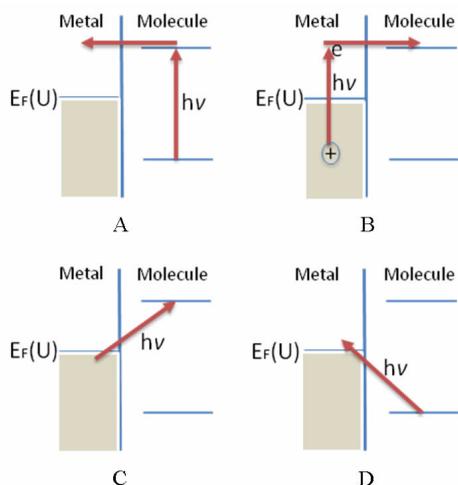


图1 金属电极界面与光作用可能存在的四种电荷转移过程

Fig. 1 Four charge-transfer processes between metal electrodes and probe molecules due to the light irradiation

将 Heyrovsky 机理<sup>[11]</sup>归为第三类研究体系(图 1C 和 D)。

尽管在金属电极上可以观测到光电流,但目前一般金属电极上的光电转化效率均低于 1%。这种很低的光电转化效率是由于激发电子-空穴对快速弛豫,无法参与光电化学反应,直接复合降低了光的量子转化效率。1972 年, Fujishima 以  $\text{TiO}_2$  为光阳极,以铂作为阴极,在可见光下实现水的分解<sup>[13]</sup>。由于半导体存在带隙和空间电荷层,使光激发电子空穴对有效地分离,分离的电子或空穴参加化学反应,增加光电转化的效率<sup>[14-15]</sup>。目前其转化效率可达到 24%,特别是最近几年基于碘化甲基铵铅钙钛矿半导体材料的光电转化效率已超过 20%<sup>[16]</sup>。

本文首先简要描述了电化学光电流理论的发展,其主要考虑大电极上的光电流,然后综述了作者研究组结合量子化学计算与电化学 SERS 光谱,研究具有强 SPR 金银纳米金属表面探针分子的吸附和反应,考查纳米结构电极和水界面的光电催化反应,以及芳香胺和硝基化合物在 SERS 研究中所发生的光电化学反应。对于水的体系,强调阴极极化下光电还原反应,而对于芳香胺和硝基体系,强调在一定电位调控下发生光电氧化或光电还原反应,这些体系将为理解 SPR 参与的光电化学过程提供帮助。

## 1 电化学光电流理论的发展

在实验研究的同时,光电化学理论研究也得到一定的发展。早期有关金属真空界面的光发射研究是基于经典的 Fowler-Nordheim 理论<sup>[17]</sup>,它能预测单光子电流强度与能差的平方成正比。但在电化学体系,由于该理论未考虑电化学界面电解质溶液的影响,在描述电化学界面光发射电流时存在较大偏差<sup>[8, 18-19]</sup>。同时,在可见光区或对于更短波长的入射光,其光子的能量靠近 SPR 能量,完整描述金属电极表面光发射需要从量子力学考虑光与界面的作用,需要包括金属导带电子的集体效应和研究体系的边界效应<sup>[20]</sup>。金属电极中的电子激发也包括体相和表面电子的能量交换和扩散过程,如导带电子的集体振荡引起的 SPR,其再弛豫转化为发射电子的电荷转移过程,从金属表面进入到溶液一侧。

在 1960 年代后期,人们发展了两种模型来改善描述光电化学界面的光电流特征。一种认为光激发电极表面吸附物种是光电化学反应的决速步骤,这种模型可解释光阳极和光阴极电流,但主要是基于唯像动力学模型<sup>[21-22]</sup>。另一种理论模型认为金属阴极激发电子发射为决速步骤,然后在界面溶液侧发生光电化学反应。后一种理论模型是基于量子理论,首先由 Brodskii 和 Gurevich<sup>[23]</sup>提出阈值方法,它可以解释稀溶液中的光电流性质。该理论模型做了以下假设,1)激光场强与金属内场相比可忽略,也忽略对在金属表面之外发射电子能级的影响;2)不会因光电流产生而影响金属内部的热力学平衡;3)忽略了光磁场效应对发射电子行为的影响。基于以上三点考虑,该模型较好地描述了极稀溶液中的光电化学电流<sup>[8, 24]</sup>。但由于未考虑双电层电场紧密层、分散层和电子的溶剂化效应,也没有考虑溶剂或溶质受体态的分布,因此不适合描述存在紧密层和暗态下电位和电流的 Tafel 关系。

1976 年 Bockris 等<sup>[25-26]</sup>改进了光电化学电流的计算方法。他们不仅考虑了光在界面的反射、光激发电子的几率、双电层对界面能垒的影响,而且也考虑了电子受体态在溶液中的分布,从而较好地预测了金属电极表面光电流随电位和激发光参数的变化。利用发展的光电流计算公式,他们计算了在不同光子能量下汞电极上析氢反应的光电流随电位的变化。他们得到的能量阈值为 2.85 eV,接近理论期望阈值 3.0 eV 和实验阈值 3.15 eV。这种改

进的理论方法考虑了块体电极上光激发电子的隧道至电极界面的因素,也考虑了电子与溶剂分子或溶液中溶质发生还原反应,但该模型不适合描述光阳极氧化电流,也未考虑金属电极具有纳米结构和 SPR 效应的影响。

在金属电极上有关光阳极氧化反应,空穴是否参与反应一直存在争论。1972 年 Gerischer 认为在光激发下,当金属电极电位较正时,光阳极氧化电流可能来自空穴参与的光阳极反应<sup>[27]</sup>。他认为在光激发下,在金属 Fermi 能级之下占据态的电子跃迁到 Fermi 能级之上的未占据态,留在 Fermi 能级之下的空穴与吸附分子的占据轨道能级匹配,可发生空穴氧化作用<sup>[27]</sup>。这类似于半导体光电化学中价带空穴反应。尽管在金属表面有不少的实验研究支持这一观点<sup>[28-29]</sup>。在理论研究上也认为金属上空穴与热电子的寿命相近,甚至空穴的寿命更长<sup>[30]</sup>。但因金属常被认为有大量的自由电子,目前人们仍对金属表面存在空穴参与的氧化反应持怀疑态度<sup>[8]</sup>。1985 年左右,电荷转移逆光发射和金属电极表面态用于解释空穴参与光氧化过程<sup>[31-32]</sup>。铂应具有高于金的表面态能量,而实验上二者所产生发射光的峰值电位几乎相同,Murakoshi 和 Uosaki 排除发射光可能与存在的表面态相关,他们认为这主要来自于电荷转移逆光发射机理<sup>[33-34]</sup>。

在金属电极的制备上,人们可以从理想单晶金属表面到不同程度的粗糙表面,从设计单一的纳米结构表面制备出特定多级的微纳米表面。由于电极表面纳米结构的几何边界效应,增加了表面原子与体相原子比率,显著改进金属电极的电子结构和光电化学性质。由于表面增强拉曼光谱(SERS)具有高的检测灵敏度,不仅对界面纳米结构较为敏感,而且可以表征低覆盖度的探针分子,在分子水平提供界面吸附和光电化学反应的微观信息,最终从机理上认识 SPR 光电化学界面的反应过程。

## 2 量子化学计算方法

在电化学界面,电位极化将影响界面分子的吸附和反应过程。引入光照射电极表面,可改变反应的平衡电位,使其在暗态反应平衡电位之前发生光化学反应<sup>[18,35]</sup>。在电化学条件下,电位极化改变表面吸附取向,或导致吸附分子在电子基态势能面上发生化学反应,而在光照下,电极表面电子或未吸附分子受光激发,在电子激发态势能面上

引发界面发生化学反应。因此,在理论计算中,光电化学反应需要考虑激发电子参与的化学反应过程,这不仅涉及基态势能面,而且涉及激发态势能面参与的化学反应<sup>[36]</sup>,使得理论计算变得更加复杂。为了从理论上描述光电化学反应过程,我们首先需要确定电极分子体系的电子基态吸附结构模型,然后再研究其激发态性质;其次,为了与 EC-SERS 光谱关联,我们将确定反应物的吸附和核振动信息,如电子基态和激发态的振动特征;最后,我们将结合 EC-SERS 光谱特征,分析界面光电化学反应过程<sup>[37]</sup>。

目前有两种理论方法可用于确定分子在金属电极表面的吸附结构。其一,基于第一性原理的周期平板模型,虽然考虑了表面带电情况<sup>[38]</sup>,但目前这类理论方法仍主要用于基态势能面吸附和反应的计算,对表面激发态计算较为困难。其二,基于量子化学计算金属簇模型,模拟电极表面活性位结构,能较好地描述分子与金属的成键作用,利用金属簇带电或外加均匀偶极电场方法,可以考虑电极电位对分子吸附和反应的影响,同时计算量小,且在现有的理论水平上,能较好地将表面吸附结构、化学成键作用以及 SERS 谱峰强度相结合<sup>[39-40]</sup>。同时,基于金属簇模型,可以方便地研究界面吸附分子体系的激发态能量、结构和振动频率。因此,下面我们的理论计算主要是基于金属簇模型方法。

电化学 SERS 谱峰的频率反映吸附分子在电子基态势能面的性质。计算吸附结构的振动频率提供重要的分子与电极表面作用信息。吸附分子的电化学 SERS 谱峰的频率,相对于该分子在气相或溶液相中的谱峰会有一定位移,这反映了分子与金属电极表面的相互作用<sup>[41]</sup>。我们采用分子与金属簇模型方法模拟电化学吸附体系,可以获得分子金属簇的基态电子结构,并计算吸附分子的谐性振动频率<sup>[42]</sup>。系统地分析吸附物种的振动光谱,是准确鉴定表面物种的前提。随电位变化或引入光辐射,在 EC-SERS 光谱中谱峰的移动或产生新的谱峰,可能是分子吸附结构的变化,或是反应产生稳定中间体和产物<sup>[43-44]</sup>。另外,目前大多数量子化学方法直接计算的谐振动频率偏高,这主要是由于量子化学方法在电子相关性及计算基组的不完备性。文献中为了直接用于实验光谱分析,常采用量子标度力场方法,对计算频率进行标度<sup>[45]</sup>。

吸附分子的 EC-SERS 谱峰强度与其电子基态和激发态性质相关. 一方面, 它依赖于金属性质和纳米结构, 这部分主要对应于传统 SERS 增强机理中的电磁场增强部分. 另一方面, 它依赖于激光波长、电极电位以及介质环境. 采用分子-金属簇模型模拟电化学吸附体系, 可计算获得电子基态的吸附结构和振动频率, 确认吸附结构的合理性. 当激发光能量与任何分子-金属簇的激发态能量相差较大时, 拉曼散射过程为非共振拉曼散射过程, 其拉曼强度与微分散射截面成正比<sup>[39-40]</sup>. 我们采用有限场方法计算分子-金属簇的极化相对于分子振动模的导数, 得到相应振动模的拉曼散射因子, 从而确定微分散射截面.

当激发光能量与分子-金属簇的激发态能量相接近或匹配时, SERS 信号是预共振或共振拉曼散射过程, 拉曼强度不仅与跃迁振子强度有关, 而且与相应的激发态结构变化有关. 在这种情况下, 拉曼谱峰强度主要与新形成表面态的性质相关. 利用含时密度泛函理论(TD-DFT)方法可计算出激发态的优化结构, 分析光驱电荷转移机理对拉曼强度的影响. 特别是当分子与金属表面作用, 形成新的表面态时, 在合适的激发光下, 拉曼光谱强度依赖于实验所选用激发光波长<sup>[39, 46]</sup>. 对于拉曼强度的计算, 文献中已发展出了不同的理论方法, 其中 Hartree-Fock 耦合微扰方法能较好地计算预共振拉曼强度<sup>[47]</sup>.

在 EC-SERS 光谱实验中, 界面能级可以方便地通过电极电位连续调控. 基于早期 EC-SERS 理论方法, 我们将 TD-DFT 计算结合, 假定电位不改变分子吸附结构<sup>[43]</sup>和在有一定影响<sup>[48]</sup>的条件下, 较好地分析了吡啶分子的 EC-SERS 光谱. 该方法与电化学 Stark 效应结合, 有望更加全面地模拟更为真实的 EC-SERS 体系. 最近, 在电化学界面的从头算结合模拟水簇在银和金电极表面的吸附, 较好地解释了吸附水的 SERS 光谱<sup>[49]</sup>.

最后, 在采用簇模型计算分子与金属表面活性位的作用时, 如果选择的簇模型较大, 计算花费将会显著增大. 为此, 在研究体系涉及过渡金属元素时, 考虑金属原子内层电子不显著影响化学成键性质, 因此, 对金属原子内层电子用相对论有效赝势描述, 而对价层电子采用基组进行描述<sup>[50]</sup>. 这样减小了量子化学计算量, 且能较准确地描述探针分子与金属之间的化学成键作用. 在本文中我

们对金属原子均采用了 LANL2DZ 赝势.

### 3 光催化热电子还原水合质子的析氢反应

水分解生成氢气和氧气, 在理论上电化学电解一分子水至少要消耗 1.23 eV 的能量. 在电极上如何利用太阳光能来分解水, 已成为光电化学不断探索的研究方向. 在阴极发生的还原反应是析氢反应(HER), 而在阳极发生的氧化反应是析氧反应(OER). 尽管 OER 反应常被认为是更为困难的反应过程, 但这里我们将主要考虑与 HER 反应相关的电化学反应过程. 在下面讨论水的光电催化 HER 反应中, 我们首先从其在界面的吸附结构着手, 然后讨论其在银、金纳米结构电极表面的 HER 反应机理.

水在电极表面的吸附取向依赖于电位和金属电极本身的性质. 在银和金电极表面, 当电极电位在零电荷电位附近, 因水与这两种金属的作用均相对较弱, 水在电极表面的吸附取向是随机取向<sup>[51]</sup>. 随电极电位改变, 在零电荷电位以正时, 水偏好以电负性较大的氧端靠向电极表面. 当电位达到氧析出电位, 发生 OER 反应. 而当电位在零电荷以负时, 电极表面负电荷密度增加, 水分子偏向以电负性小的氢端靠向电极表面. 当电位达到氢析出电位时, 发生 HER 反应. 由于水的化学性质与其吸附结构相关, 如何表征水的结构随电位的变化, 这对探讨水的电化学性质极为重要.

EC-SERS 谱能提供电化学界面不同物种的指纹信号, 可用于推断电化学界面水结构. 利用 EC-SERS 技术, 已经成功检测到金、银、钯、铂等电催化中常用的金属表面水的拉曼光谱<sup>[48, 52]</sup>. 首先, 基于 EC-SERS 谱, 我们得到了吸附水 O-H 伸缩振动频率的电化学 Stark 效应, 确定了水在不同电极表面的吸附结构<sup>[52]</sup>. 在银和金电极表面, 水直接吸附在电极表面, O-H 伸缩振动频率的电化学 Stark 斜率较大<sup>[52]</sup>. 在铂表面, 电位较负时, 铂电极表面发生 HER 反应, 氢满单层吸附于铂电极表面, 水通过二氢键吸附于表面的第二层, 这导致界面水 O-H 振动的 Stark 斜率较小<sup>[52-53]</sup>. 在钯包金纳米粒子膜电极表面上, 氢原子在钯表面偏向吸附于穴位, 水分子直接与表面钯作用, 吸附水分子 O-H 伸缩振动的电化学 Stark 斜率较大<sup>[48-49]</sup>.

其次, 我们注意到实验测得吸附水分子

EC-SERS 谱的弯曲振动模的增强效应更为明显<sup>[52]</sup>. 在气相中, 弯曲振动的拉曼强度仅为伸缩峰的百分之一<sup>[54]</sup>. 随着电位负移, 相对于水的 O-H 伸缩振动的 SERS 谱峰强度, 弯曲振动模的 SERS 峰高显著增大. 在 B3LYP/aug-cc-PVTZ (O,H)/ Lan12DZ (Ag,Au)水平上, 我们采用 DFT 方法计算水在银和金电极上吸附的拉曼光谱<sup>[49, 52]</sup>. 我们的计算结果表明, 水的拉曼光谱特征非常依赖于周围环境, 如具有较大极化性的卤素离子、带负电的金属离子和水合电子等, 均可使水分子的弯曲振动模的拉曼强度显著增强<sup>[49, 52]</sup>. 进一步对水氢键体系的极化率导数进行分析, 结果表明当水与极易极化的荷负电荷的离子作用时, 吸附水的弯曲振动与 O-H-M 氢键弯曲振动的耦合作用加强, 导致水的弯曲振动拉曼强度显著增大<sup>[54]</sup>. 在电化学界面阴极进行极化, 电极界面电子能量和密度增加, 其有效极化率增大, 从而增大水弯曲振动的拉曼强度.

最后, 水合质子吸附在金属表面, 因质子的溶剂化能约为 11.6 eV, 其与电极表面的作用是通过其溶剂化的水层吸附于电极表面<sup>[55]</sup>. 溶液 pH 值改变影响水合质子与电极表面的距离. 改变电极电位, 对水分子之间氢键、水分子与电极之间作用产生竞争作用, 直接影响水合质子与电极间的作用. 基于以上 3 点, EC-SERS 光谱和 DFT 计算提供了水分子在银和金电极表面的吸附结构, 即当电极电位负于零电荷电位, 水分子通过氢键与表面金属原子作用, 而减小 pH 值, 水合质子通过溶剂化层的水分子与电极表面金属原子作用. 在低 pH 下, 溶剂化质子的水具有较小的极化性, 不仅质子

周围溶剂化层中水分子的拉曼强度相对较弱, 而且以 Eigen 或 Zundel 形式存在的溶剂化质子本身的拉曼强度也很弱<sup>[52]</sup>.

图 3 是建议水合质子在银和金表面的吸附构型以及在光激发下电极表面溶剂化质子的还原路径. 对于水合质子, 其常存在电极表面的 Helmholtz 面或其之外 (如图 3A 和 3B). 在纳米金属电极界面, 受光激发金属电子从 Fermi 能级之下直接转移到溶剂或溶质的未占据轨道, 或先激发到金属的 Fermi 能级之上未占据态, 转变为热电子, 再经过界面转移到溶液侧, 发生间接电荷转移, 如图 1B 所示. 在银电极表面, 水合质子通过水层吸附在电极表面. 尽管水合质子有两种可能结构, 即 Eigen 结构和 Zundel 结构, 但这二者的能差较小, 且其相互转化能垒较低, 仅 2 kcal/mol 左右<sup>[56]</sup>. 目前对于水合质子参与的电化学析氢反应主要是采用 Eigen 结构作为可能的模型<sup>[20-21, 54]</sup>, 而银和金电极对 HER 反应均具有较高过电位<sup>[57]</sup>. 因氢原子在两种金属上吸附能差异, 在银电极上电化学 HER 主要是 Volmer-Heyrovsky 机理<sup>[58-59]</sup>, 而在金电极上的 HER 反应常是 Volmer-Heyrovsky 机理和 Volmer-Tafel 机理的混合<sup>[60-62]</sup>. 在图 3C 中, 我们初步探讨了具有强 SPR 效应的银和金纳米电极上光解水析氢的机理, 提出了表面电子-水合质子离子的概念, 并认为它是在光诱导下的析氢反应的中间体, 在银和金等高过电位电极表面, 水合电子还原表面水合质子, 反应产生的氢原子并不直接吸附在电极界面, 而是直接在界面溶液层中复合产生氢气<sup>[49]</sup>. 具体反应步骤为图 3C 所示的过程, 在

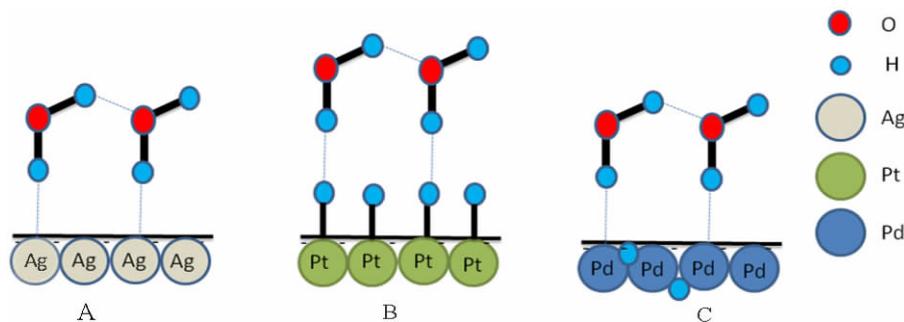


图 2 水在不同金属阴极表面的吸附构型. (A) 水在荷负电银电极表面的吸附构型; (B) 水在荷负电覆盖满单层氢原子的铂表面吸附构型; (C) 水在荷负电含潜表面氢原子的钯表面吸附构型.

Fig. 2 Adsorption configurations of water on different metal cathodes. (A) Water adsorbed on silver cathode; (B) Water adsorbed on platinum cathode covered by a monolayer hydrogen through a hydrogen bond; (C) Water adsorbed on palladium cathode with subsurface hydrogen atoms.

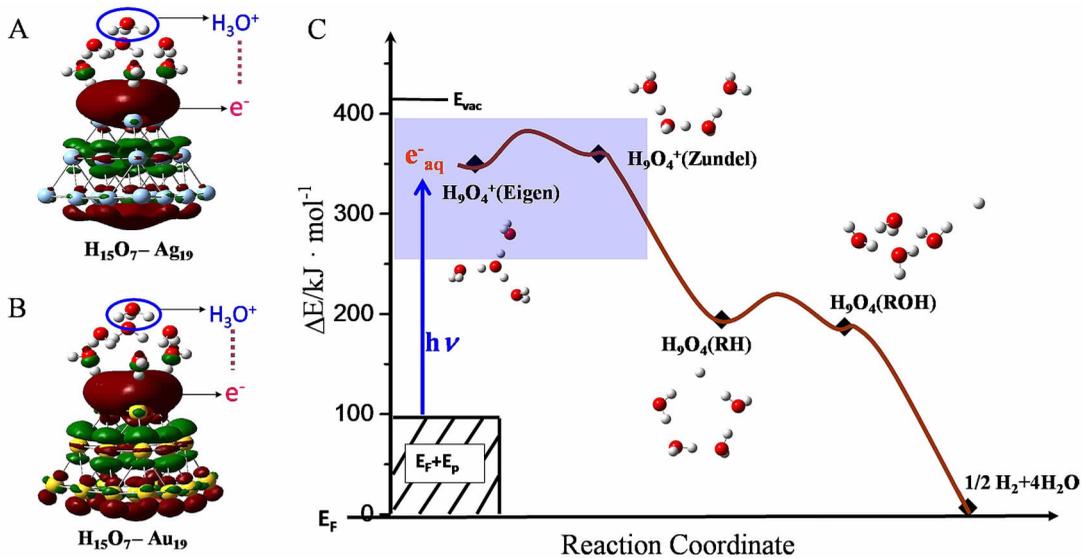


图 3 水合质子在金和银表面发生光电化学还原反应路径的示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 3 Schematic reaction pathway of hydrated proton through photoelectrochemical discharge on silver and gold cathodes<sup>[49]</sup>

可见光激发下,表面电子诱导水合质子从 Eigen 结构异构化为 Zundel 离子,并经低能垒的转移,电子还原 Zundel 结构水合质子为溶剂化氢原子.这为电化学和光化学结合研究纳米结构表面光解水析氢反应提供了理论基础.

#### 4 银电极上的表面催化偶联反应

芳香硝基到相应芳香胺类的还原反应是电化学和光电化学经典研究体系之一<sup>[30, 61]</sup>.从硝基还原到氨基的总反应涉及 6 电子和 6 质子转移过程,同时还存在平行反应路径,因此存在多种中间体和反应路径,反应机理较为复杂.基于现有文献对该类反应的认识,其反应途径可以总结为图 4,包括两种平行机理,即直接还原机理和偶联机理.由于涉及多种反应中间体和反应途径,且动力学依赖于实验条件,已有文献仍缺乏对其反应动力学的清楚表征<sup>[30, 62]</sup>.目前亟待发展具有能量、空间和瞬态时间的高分辨研究方法.不同的谱学电化学方法已应用于该类反应在电极表面吸附、反应中间体和产物的表征,研究电极界面探针分子的吸附和反应过程,提供了大量的分子水平信息<sup>[39]</sup>.然而,由于反应机理的复杂性,对于硝基还原的中间体和产物的检测,目前仍是 EC-SERS 研究的争议焦点<sup>[30, 62]</sup>.

1992 年,Osawa 等对硝基苯硫酚(p-Nitrothiophenol, PNTP)在粗糙银电极上的电化学还原进行了研究.吸附 PNTP 的 EC-SERS 谱特征峰位于

1338  $\text{cm}^{-1}$  处,在电位负移时硝基的谱峰消失,他们认为硝基峰的消失意味着硝基被还原到相应的苯胺<sup>[63]</sup>.同时,他们观测到新产生的 EC-SERS 信号与对巯基苯胺(p-Aminothiophenol, PATP)吸附在粗糙银电极上的 EC-SERS 谱一致<sup>[64]</sup>.由此他们认为 PNTP 电化学还原到 PATP.对于新出现的 EC-SERS 谱峰,他们用光驱电荷转移机理进行解释.此外,对于 PATP 吸附在粗糙 Ag 电极表面的 EC-SERS 谱,在文献报道中也有人认为吸附后发生苯醌异构化<sup>[65]</sup>、异构化同时伴随光驱电荷转移机理<sup>[66]</sup>、或可能生成偶氮的报道<sup>[67]</sup>.存在不同解释的主要的原因是当时人们不清楚反应进行到什么程度,反应的机理是什么,上述 EC-SERS 对应表面什么物种以及反应是电位诱导反应,还是激发光诱导反应.由此,在对该类反应的 EC-SERS 研究中,人们争论的焦点可分为三点,表面物种的鉴定、光电化学反应机理和 SERS 光谱增强机理.

与 PNTP 的 EC-SERS 研究类似,当相应的苯胺类化合物吸附在银表面时,也能给出与偶氮相似的 SERS 光谱,如对硝基苯甲酸(PNBA)和对氨基苯甲酸(PABA)化学反应体系.在早期的相关研究中,人们也一直存在疑惑,在实验中产生相应 EC-SERS 光谱是来自对应芳香氨,还是偶氮类化合物,此外反应机理是电化学驱动,还是光化学驱动<sup>[64]</sup>.由于表面物种和反应机理不清楚,部分反应中间体寿命短,反应途径依赖 pH 值或入射激光参

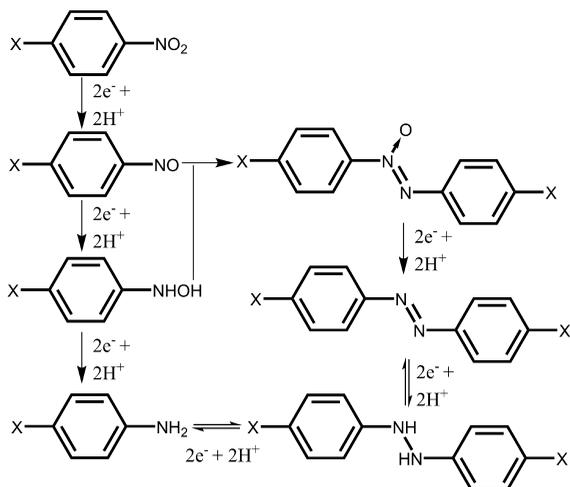


图 4 对位取代的芳香硝基还原反应和芳香胺氧化反应的机理

Fig. 4 Reaction mechanisms of para-substituted aromatic nitro reduction and aromatic amino oxidation

数, 因此当时难以给出清楚的反应机理和光谱解析<sup>[30,61]</sup>.

为了理清 PNTP 还原产物和 PATP SERS 谱峰的增强机理, 我们对 PNTP 和 PATP 分子在银上吸附的拉曼光谱进行了系统地理论研究. 图 5 给出 PNTP、PATP、PHATP(对羟氨基苯硫酚)和 DMAB 以巯基与银簇 Ag<sub>5</sub> 作用的复合物的模拟拉曼光谱. 如图 5A 所示, 对于 PNTP-Ag<sub>5</sub>, 其最强的 SERS 谱峰位于 1333 cm<sup>-1</sup>, 与实验观测谱峰 1334 cm<sup>-1</sup> 一致, 它主要来自 -NO<sub>2</sub> 的对称伸缩振动<sup>[63]</sup>. 对于 PATP 分子, 我们考虑了它以巯基与银表面顶位、桥位和穴位吸附, 也考虑当巯基和氨基同时与银簇作用时的吸附构型<sup>[43]</sup>. 如图 5B 所示, 我们的计算结果表明, 当巯基在银上吸附形成强的 S-Ag 键时, 在银上吸附 PATP 的 EC-SERS 强峰主要在 1075、1180 和 1604 cm<sup>-1</sup>. 这不同于大多在 SERS 实验谱中所观测的 EC-SERS 谱, 其较强的新峰主要在 1077、1142、1391、1440 和 1590 cm<sup>-1</sup> 附近<sup>[64]</sup>. 当我们考虑到与 PATP 相对应的表面催化偶联产物, 即 4,4'-二巯基偶氮苯(DMAB), 其基频峰不仅很好地再现实验观测频率, 而且谱峰强度也与 SERS 实验谱相吻合. 如理论模拟 DMAB 的拉曼谱有三个异常强的拉曼谱峰 1124、1386 和 1424 cm<sup>-1</sup>. 基于标度量子力场方法分析, 它们主要来自偶氮基团的振动, 如其中 1124 cm<sup>-1</sup> 拉曼谱峰归属为 C—N 对称伸缩振动, 1386 和 1424 cm<sup>-1</sup> 谱峰主要来自 N=N

伸缩与苯环的 C—C 伸缩的耦合振动<sup>[15,65]</sup>. 在通常情况下, 它们 SERS 谱峰强度要比 PATP 本身谱峰要强 1000 倍<sup>[43]</sup>. 同时, 该偶氮分子属染料分子, 在可见光区间有吸收, 这很好地解释了电化学观测 SERS 谱给出很强的信号<sup>[44]</sup>. 由于该分子具有 D<sub>2h</sub> 对称点群, 在不考虑表面吸附对分子结构的影响下, 可以近似认为吸附 DMAB 分子仍具有分子本身的点群, 这样强的 SERS 谱峰均具有 a<sub>1g</sub> 对称性<sup>[44]</sup>. 这样, 我们的理论计算结果表明, Osawa 等实验观测的 SERS 谱实际来自表面反应产生新物种 DMAB 的 SERS 谱, 而不是吸附 PATP 本身的 SERS 谱.

同时, 理论研究表明实验观测电荷转移方向与理论预测 DMAB 的方向一致. 首先, 对于与银簇作用的 DMAB 复合体系, TD-DFT 计算表面光驱电荷转移方向是从银簇到 DMAB 分子, 这与 EC-SERS 实验观测的随激发光波长红移, 对于特定振动模的拉曼强度最大的电位负移相一致<sup>[43,64]</sup>. 其次, 对于 PATP 吸附于银簇上的复合物, 我们的 TD-DFT 理论计算表明其低能电荷激发态来自 PATP 到银簇的光驱电荷转移. 这与 Osawa 等实验结果不一致<sup>[43]</sup>. 正是由于这两点与文献的不一致, 同时, 考虑到振动基频谱峰的指认, 我们提出了新的谱峰应来自相应的偶氮化合物.

目前, PATP 的 SERS 已成为 SPR 金属纳米结构表面的 SERS 研究领域的模型分子体系. 它具有选择性的反应产物不仅展示强的 SERS 信号, 而且非常有利于其作为光诱导化学反应的模型研究<sup>[68-69]</sup>. 对于 PNTP 和 PATP, 它们分别通过还原和氧化生成对二巯基偶氮苯(DMAB)<sup>[70]</sup>, 其可能反应途径如图 4. DMAB 分子由于存在共轭的偶氮基团, 具有强的拉曼信号, 且其拉曼信号主要位于 1130、1390 和 1430 cm<sup>-1</sup><sup>[43]</sup>. 同时, 图 5C 也给出吸附对羟氨基苯硫酚(PHATP)的模拟拉曼光谱, 在 PNTP 的电化学还原过程中, 尽管被认为在电化学条件下它是相对稳定的物种, 但在光照下也易发生氧化反应, 其反应产物具有与 PATP 吸附体系类似的拉曼光谱, 但其本身的 SERS 光谱(图 5C)应与 DMAB 的有显著差别.

图 6 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. 类似于传统半导体材料的光催化反应, 我们认为 PATP 的表面催化偶联反应是通过 SPR 弛豫产生高于金属费米能级的“热电子”或低于金属费米能

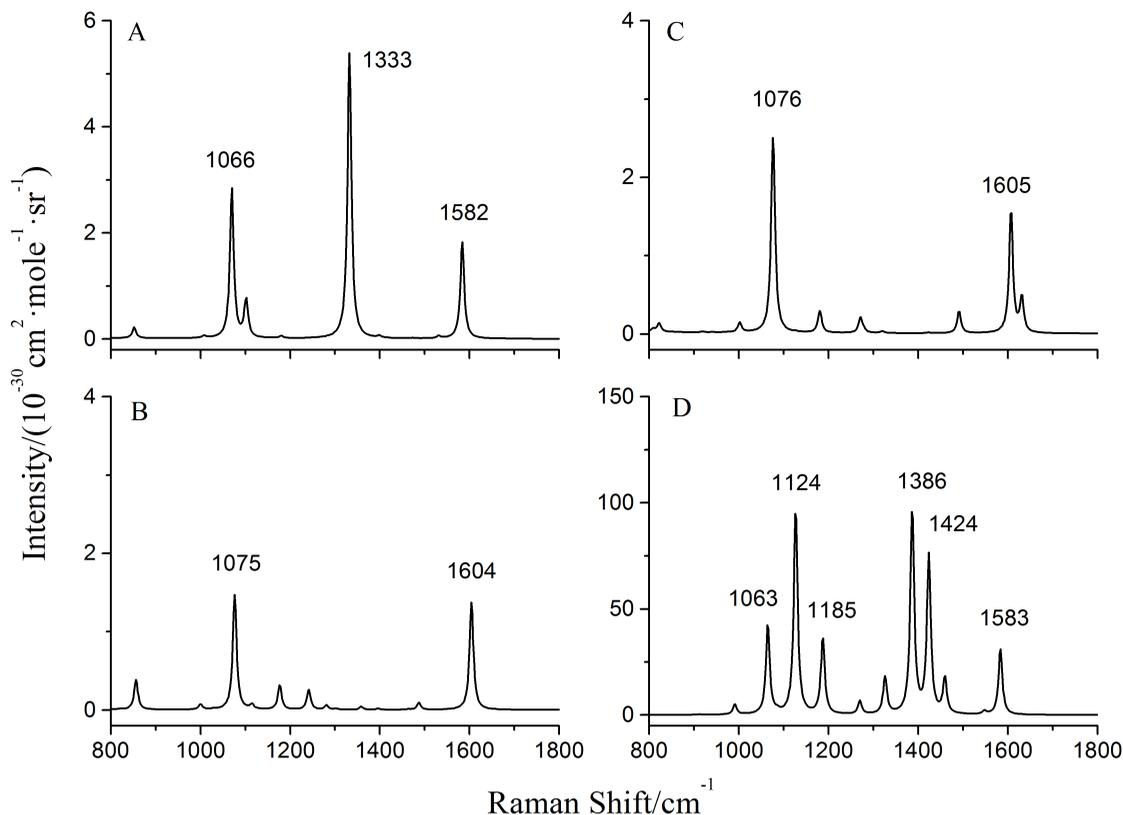


图5 计算 PNTP(A)、PATP(B)、PHATP(C)和 DMAB(D)与银簇作用的模拟拉曼光谱<sup>[43]</sup>

Fig. 5 Simulated Raman spectra of (A) PNTP, (B) PATP, (C) PHATP, and (D) DMAB interacting with Ag<sub>5</sub> clusters<sup>[43]</sup>

级的“热空穴”的参与所引发. 图 6A 是对于 SPR 金属吸附 PATP 分子的体系, 因 PATP 本身在可见光区不吸收光, 这样对应到图 1 中的图 1B-D, 可能通过三种不同途径发生氧化反应, 形成 DMAB 分子. 前面我们已经排除从金属到 PATP 的电荷转移途径, 即直接图 1B 和图 1C. 同时结合在固气界面的 SERS 谱观测, 我们建议的表面催化偶联反应机理<sup>[71-72]</sup>, 是氧活化反应机制, 如图 6A 中第 1 种途径, 即 SPR 产生的热电子转移到金属表面的氧气, 诱导氧气分子发生活化解离, 生成高活性的表面氧物种, 其与吸附在金属表面的 PATP 分子反应, 经过氧化脱氢偶联步骤, 最终氧化为 DMAB<sup>[72]</sup>.

在电极电解质界面, 我们建议反应机理属空穴氧化机理. 如图 6A 所示的第 2 种途径, 在固液界面, 2 分子的 PATP 被金属 SPR 弛豫产生空穴氧化, 形成阳离子自由基, 再偶联形成 N=N 键的反应机理<sup>[71]</sup>. 由于金属能带连续分布, SPR 弛豫产生的电子/空穴具有一定的能量范围, 仅当 PATP 能级与光生空穴能级匹配时, 有利于发生电子转移或者空穴转移反应. PATP 分子的 HOMO 能级的

电子转移到 SPR 产生的“热”空穴态, 从而 2 分子 PATP 发生空穴氧化反应, 经过失去 4 电子和 4 质子反应, 最后形成表面催化偶联反应产物 DMAB. SPR 产生的“热”电子可以还原溶剂水分子生成氢气<sup>[71, 73]</sup>, 如图 6B 所示. 目前该反应已成为研究 SPR 增强化学反应的模型体系<sup>[70]</sup>. 在图 6A 中的第 3 种途径是 PATP 的 HOMO 分子轨道的电子直接受光激发, 跃迁到金属 Fermi 能级之上, 从而启动 PATP 氧化反应, 但这种反应的几率因直接跃迁振子强度很小, 因此建议由 SPR 参与的空穴氧化机理的几率更大, 应是 PATP 直接参与光氧化的合理反应途径.

## 5 总结与展望

光电化学过程涉及表面和表面复合物的激发态弛豫过程. 利用表面等离激元共振效应增强拉曼信号, 有望在分子水平快速表征光电化学反应. 基于密度泛函理论分析, 作者首次提出了对巯基苯胺在银电极上发生表面催化偶联反应, 并通过理论模拟拉曼光谱分析和实验合成反应产物, 证明了该观点, 推翻了早期的异常拉曼信号来自光

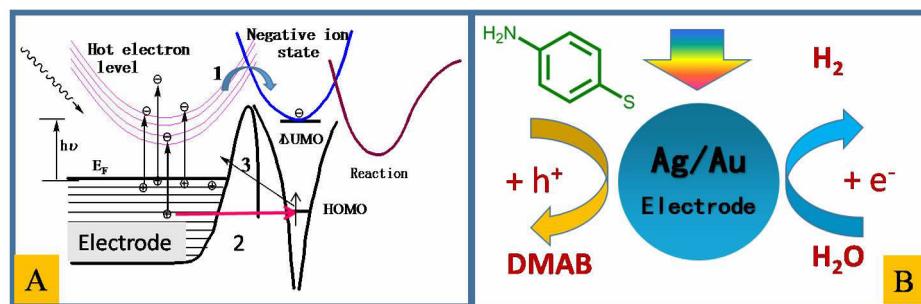


图 6 反应机理示意图 (A) PATP 分子发生等离激元增强化学反应的机制; (B) PATP 氧化和水氧化反应的协同效应<sup>[74]</sup>

Fig. 6 Reaction mechanisms showing (A) surface catalytic coupling reaction of PATP due to the SPR enhancement effect and (B) the synergistic effect of PATP oxidation and water reduction<sup>[74]</sup>.

驱电荷转移机理和异构化的观点. 目前该反应已成为 SPR 增强光化学反应的模型体系, 它不仅表明 SPR 产生高能量的热电子和热空穴可能引发化学反应, 而且表明 SERS 技术可能用于研究 SPR 驱动的化学反应, 探索 SPR 纳米级距离敏感性以及纳米间隙结构 SPR 热点的化学性质.

利用 SERS 光谱研究 SPR 驱动化学反应已成为探索的新方向. 电化学 SERS 光谱技术具有高检测灵敏度, 在较短时间获得谱学信号, 并具有高的空间和能量分辨, 可有效地用于表征表面吸附分子结构、成键性质以及快速的化学反应. 同时, 将量子化学理论计算与电化学 SERS 光谱结合, 不仅发挥了振动光谱方法探讨界面吸附分子基态的指纹信息的优势, 而且可能获得表面电子激发态信息, 探讨界面金属中电子激发、转移和参与诱导化学反应过程. 因此, 通过对 SERS 光谱所蕴藏信息的细致分析, 电化学 SERS 谱为光电化学动力学研究提供了新的机遇, 将界面反应分子的微观结构和光电流相关联, 建立 SPR 纳米结构电极的光电化学动力学关系, 从而揭示电化学表面吸附、化学反应和光电化学过程的本质.

### 参考文献(References):

- [1] Becquerel E. Memoire sur les effets electriques produits sous l'influence des rayons solaires[J]. Comt. Rend. Acad. Sci., 1839, 9: 561-567.
- [2] Williams R. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds[J]. The Journal of Chemical physics, 1960, 32(5): 1505-1514.
- [3] Bockris J O M, Khan S U. Surface electrochemistry: a molecular level approach [M]: Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] Grätzel M. Light-induced charge separation and water cleavage in microheterogeneous aqueous systems[J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1980, 70: 359-374.
- [5] Wallace W L. Photoelectrochemistry, fundamental processes and measurement techniques: proceedings of the symposia on Photoelectrochemical processes and Measurement techniques for photoelectrochemical solar cells [M]: Electrochemical Society, 1982.
- [6] Hertz H R. On the influence of ultraviolet light upon the electric discharge[J]. Ann. Phys., 1887, 31: 983-1000.
- [7] Einstein A. On a heuristic viewpoint concerning the generation and transformation of light[J]. Ann. Phys., 1905, 17: 132-184.
- [8] Gurevich Y V, Pleskov Y V, Rotenberg Z A. Photoelectrochemistry[M]. New York: Consultants Bureau, 1980.
- [9] Becquerel E. Studies on Luminous Effects Caused by the Action of Light on Substances. I[J]. Annales de Chimie Physique, 1859, 56:99.
- [10] Berg H, in Modern Aspects of Polarography, T. Kambara, Editor. 1966, Plenum Press: New York. p. 29.
- [11] Heyrovsky M. Photoeffect in aqueous solutions [J]. Nature, 1965, 206: 1356-1357.
- [12] Barker G C, Gardner A W, Sammon D C. Photocurrents produced by ultraviolet irradiation of mercury electrodes [J]. Journal of Electrochemical Society, 1966, 113(11): 1182-1198.
- [13] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [14] Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices [J]. Nature Photonics, 2014, 8(2): 95-103.
- [15] Gratzel M, ed. Energy Resources Through Photochem-

- istry and Catalysis. 1983, Academic Press: London.
- [16] Bai Y B, Wang Q Y, Lu R T, et al. Progress on perovskite-based solar cells[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(4-5): 489-500.
- [17] Fowler R H, Nordheim L. Electron emission in intense electric fields[J]. Proceedings of the Royal Society of London A, 1928, 119: 173-181.
- [18] Barker G, Gardner A, Bottura G. Laser-induced potential changes at a mercury electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1973, 45(1): 21-30.
- [19] Barker G, McKeown D, Williams M, et al. Charge transfer reactions involving intermediates formed by homogeneous capture of laser-produced photoelectrons[J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1973, 56: 41-51.
- [20] Feibelman P J, Eastman D E. Photoemission spectroscopy. Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology[J]. Physical Review B, 1974, 10(12): 4932-4947.
- [21] Hillson P J, Rideal E. The Becquerel effect in the presence of dyestuffs and the action of light on dyes[J]. Proc. Roy. Soc. A, 1953, 216: 458-476.
- [22] Quickenden T I, Yim G K. Photoelectrochemical kinetics and the relationship between photovoltage and light intensity for metal photoelectrodes coated with adsorbed dyes[J]. Electrochimica Acta, 1978, 23: 1045-1047.
- [23] Brodskii A M, Gurevich Y Y. Theory of external photoeffect from the surface of a metal[J]. Soviet Physics JETP, 1968, 27: 114-121.
- [24] Severein R B, Gale R L. Photoemission Phenomena at Metallic and Semiconducting Electrodes, in Spectroelectrochemistry: Theory and Practice [M], R.J. Gale, Editor. 1988, Plenum Press: New York. p. 41-85.
- [25] Bockris J O M, Khan S U M. Quantum Electrochemistry [M]. New York: Plenum Press, 1979.
- [26] Bockris J O M, Khan S U M, Uosaki K. On photoelectrochemical kinetics[J]. J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1976, 24(1): 1-26.
- [27] Gerischer H. Electrode reactions with excited electronic states[J]. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 1973, 77(10-11): 771-782.
- [28] Echenique P M. Decay of electronic excitations at metal surfaces[J]. Surface Science Reports, 2004, 52: 219-317.
- [29] Aeschlimann M, Bauer M, Pawlik S. Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry[J]. Chemical Physics, 1996, 205: 127-141.
- [30] Schone W D. Theoretical determination of electronic lifetimes in metals[J]. Progress in Surface Science, 2007, 82: 161-192.
- [31] McIntyre R, Sass J K. Charge transfer reaction inverse photoemission spectroscopy (CTRIPS). Part I. Concept and feasibility [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1985, 196(1): 199-202.
- [32] McIntyre R, Roe D K, Sass J K, et al. Charge transfer reaction inverse photoemission spectroscopy (CTRIPS). Part II. Electrode specificity[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1987, 228(1-2): 293-300.
- [33] Uosaki K, Murakoshi K, Kita H. Photon emission via surface state at the gold/acetonitrile solution interface [J]. Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(2): 779-783.
- [34] Murakoshi K, Uosaki K. Observation and mechanism of photon emission at metal-solution interfaces[J]. Physical Review B, 1993, 47(4): 2278-2288.
- [35] Sun S C, Birke R L, Lombardi J R, et al. Photolysis of para-nitrobenzoic acid on roughened silver surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry, 1988, 92(21): 5965-5972.
- [36] Hale J M. Electrode reactions involving electronically excited states of molecules[J]. Journal of Physical Chemistry, 1969, 73: 3196-3201.
- [37] Pang R, Jin X, Zhao L B, et al. Quantum chemistry study of electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2015, 36(11): 2087-2098.
- [38] Fang Y, Liu Z. Electrochemical reactions at the electrode/solution interface: Theory and applications to water electrolysis and oxygen reduction[J]. Science China-Chemistry, 2010, 53(3): 543-552.
- [39] Wu D-Y, Liu X-M, Duan S, et al. Chemical enhancement effects in SERS spectra: A quantum chemical study of pyridine interacting with copper, silver, gold and platinum metals [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(11): 4195-4204.
- [40] Wu D-Y, Li J-F, Ren B, et al. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(5): 1025-1041.
- [41] Wu D Y, Ren B, Jiang Y X, et al. Density functional study and normal-mode analysis of the bindings and vibrational frequency shifts of the pyridine-M (M = Cu, Ag, Au, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, and Pt) complexes[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(39): 9042-9052.
- [42] Wu D Y, Hayashi M, Shiu Y J, et al. A quantum chemical study of bonding interaction, vibrational frequencies, force constants, and vibrational coupling of pyridine-M-n (M = Cu, Ag, Au; n=2-4)[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107(45): 9658-9667.

- [43] Wu D-Y, Liu X-M, Huang Y-F, et al. Surface catalytic coupling reaction of p-mercaptoaniline linking to silver nanostructures responsible for abnormal SERS enhancement: a DFT study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(42): 18212-18222.
- [44] Huang Y-F, Zhu H-P, Liu G-K, et al. When the signal is not from the original molecule to be detected: chemical transformation of para-aminothiophenol on Ag during the SERS measurement[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(27): 9244-9246.
- [45] Baker J, Jarzecki A A, Pulay P. Direct scaling of primitive valence force constants: An alternative approach to scaled quantum mechanical force fields[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(8): 1412-1424.
- [46] Wu D, Hayashi M, Lin S, et al. Theoretical differential Raman scattering cross-sections of totally-symmetric vibrational modes of free pyridine and pyridine-metal cluster complexes[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(1): 137-146.
- [47] Nakai H, Nakatsuji H. Electronic mechanism of the surface-enhanced Raman-scattering[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(6): 2286-2294.
- [48] Wu D Y, Duan S, Ren B, et al. Density functional theory study of surface-enhanced Raman scattering spectra of pyridine adsorbed on noble and transition metal surfaces [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36(6-7): 533-540.
- [49] Pang R, Yu L J, Wu D Y, et al. Surface electron-hydronium ion-pair bound to silver and gold cathodes: A density functional theoretical study of photocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 101: 272-278.
- [50] Schwerdtfeger P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory[J]. *ChemPhysChem*, 2011, 12: 3143-3155.
- [51] Toney M F, Howard J N, Richer J, et al. Voltage-dependent ordering of water-molecules at an electrode-electrolyte interface[J]. *Nature*, 1994, 368(6470): 444-446.
- [52] Li J F, Huang Y F, Duan S, et al. SERS and DFT study of water on metal cathodes of silver, gold and platinum nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(10): 2493-2502.
- [53] Xu X, Wu D, Ren B, et al. On-top adsorption of hydrogen at platinum electrodes: a quantum-chemical study [J]. *Chemical physics letters*, 1999, 311(3): 193-201.
- [54] Wu D Y, Duani S, Liu X M, et al. Theoretical study of binding interactions and vibrational Raman spectra of water in hydrogen-bonded anionic complexes:  $(\text{H}_2\text{O})(n)$  ( $n=2$  and  $3$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  center dot center dot center dot  $\text{X}(\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I})$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  center dot center dot center dot  $\text{M}^-(\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{and Au})$ [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(6): 1313-1321.
- [55] Quaino P, Luque N B, Soldano G, et al. Solvated protons in density functional theory-A few examples[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 105: 248-253.
- [56] Kirchner B. Eigen or Zundel Ion: News from calculated and experimental photoelectron spectroscopy[J]. *ChemPhysChem*, 2007, 8(1): 41-43.
- [57] Diesing D, Kritzler G, Stermann M, et al. Metal/insulator/metal junctions for electrochemical surface science[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003, 7 (7): 389-415.
- [58] Ruderman A, Juarez M, Avalle L, et al. First insights of the electrocatalytic properties of stepped silver electrodes for the hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 235-238.
- [59] Campbell F W, Belding S R, Baron R, et al. The hydrogen evolution reaction at a silver nanoparticle array and a silver macroelectrode compared: changed electrode kinetics between the macro-and nanoscales[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(33): 14852-14857.
- [60] Picq G, Vennereau P. Oxidation and reduction of H atoms, produced by protonic trapping of photo emitted electrons, on gold electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, 96 (2): 131-148.
- [61] Hamelin A, Picq G, Vennereau P. Oxidation and reduction of atomic hydrogen photogenerated on gold single-crystal faces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, 148(1): 61-71.
- [62] Parsons R, Picq G, Vennereau P. Comparison between the protonation of atomic hydrogen resulting in hydrogen evolution and in the protonic trapping of photoemitted electrons on gold electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 181 (1-2): 281-287.
- [63] Matsuda N, Yoshii K, Ataka K, et al. Surface-enhanced infrared and Raman studies of electrochemical reduction of self-assembled monolayers formed from para-nitrophenol at silver[J]. *Chemistry Letters*, 1992, (7): 1385-1388.
- [64] Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, et al. Charge-transfer resonance process in surface-enhanced Raman-scattering from p-aminothiophenol adsorbed on silver-Herzberg-Teller contribution [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(48): 12702-12707.

- [65] Hill W, Wehling B. Potential-dependent and pH-dependent surface-enhanced Raman-scattering of p-mercaptoaniline on silver and gold substrates[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(37): 9451-9455.
- [66] Zhou Q, Li X W, Fan Q, et al. Charge transfer between metal nanoparticles interconnected with a functionalized molecule probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45 (24): 3970-3973.
- [67] Roth P G, Venkatachalam R S, Boerio F J. Surface-enhanced Raman-scattering from para-nitrobenzoic acid[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1986, 85(2): 1150-1155.
- [68] Zhao L B, Huang Y F, Wu D Y, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy and plasmon-assisted photocatalysis of p-aminothiophenol[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72 (11): 1125-1138.
- [69] Fang Y, Li Y, Xu H, et al. Ascertaining p, p'-dimercaptoazobenzene produced from p-aminothiophenol by selective catalytic coupling reaction on silver nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 737-7746.
- [70] Sun M, Xu H. A Novel application of plasmonics: Plasmon-driven surface-catalyzed reactions[J]. *Small*, 2012, 8 (18): 2777-2786.
- [71] Zhao L-B, Zhang M, Huang Y-F, et al. Theoretical study of plasmon-enhanced surface catalytic coupling reactions of aromatic amines and nitro compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(7): 1259-1266.
- [72] Huang Y-F, Zhang M, Zhao L-B, et al. Activation of Oxygen on Gold and Silver Nanoparticles Assisted by Surface Plasmon Resonances\*\*[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(9): 2353-2357.
- [73] Zhao L-B, Huang Y-F, Liu X-M, et al. A DFT study on photoinduced surface catalytic coupling reactions on nanostructured silver: selective formation of azobenzene derivatives from para-substituted nitrobenzene and aniline [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14 (37): 12919-12929.
- [74] Wu D-Y, Zhang M, Zhao L-B, et al. Surface plasmon-enhanced photochemical reactions on noble metal nanostructures[J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(4): 574-585.

## Theoretical Study of Photoelectrochemical Reactions and EC-SERS on SPR Metallic Electrodes of Silver and Gold

WU Yuan-fei, PANG Ran, ZHANG Meng, ZHOU Jian-zhang, REN Bin,  
TIAN Zhong-qun, WU De-yin\*

*(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)*

**Abstract:** At present photoelectrochemistry has received much concern back to nanostructures of noble metals from semiconductor electrodes. This is due to the surface plasmon resonance (SPR) effect of metallic nanostructures, which can effectively convert the far-field light to the near-field light and concentrate the photonic energy to the local surface area with high energy density. Thus, the different enhancement mechanisms, such as the local optical field enhancement, the formation of light generated hot carriers (hot electron-hole pairs), or the photothermal effect, have been proposed in literatures. On the basis of the SPR enhancement effect, the surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) can be used to characterize the surface species but also induce surface chemical reactions. This provides a new idea to study the synergic effect of light and electricity in electrochemical interfaces. The article first reviewed a brief history of photoelectrochemistry, and then summarized our work on the light splitting water to hydrogen molecules, the photo-driven surface catalytic coupling reactions of the p-aminothiophenol oxidation and the p-nitrothiophenol reduction in electrochemical interfaces. Finally, we presented a simple prospective on the relationship of the SPR and the hot electron-hole pairs to plasmon-enhanced photoelectrochemical reactions.

**Keywords:** quantum chemistry; electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy; charge transfer state; surface plasmon resonance; photoelectrochemistry