

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520100153683

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

金属纳米结构表面光电化学反应理论研究

Theoretical Study of Photo-electrochemical Reaction on
Metal Nanostructure Surfaces

赵刘斌

指导教师姓名: 吴德印 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩日期: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 4 月

**Theoretical Study of Photo-electrochemical Reaction on
Metal Nanostructure Surfaces**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Liu-Bin Zhao

Supervised by

Prof. De-Yin Wu

Department of Chemistry

Xiamen University

April, 2014

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
§1.1 表面等离激元共振	2
§1.2 表面增强拉曼光谱	6
§1.3 等离激元增强化学反应	15
§1.4 本论文的目的和设想	18
参考文献	20
第二章 理论方法	32
§2.1 电化学理论	32
§2.1.1 电流-电位的唯象理论	32
§2.1.2 电子转移的微观理论	34
§2.2 光化学理论	37
§2.2.1 Fermi 黄金规则	37
§2.2.2 Franck-Condon 原理	40
§2.3 密度泛函理论	43
§2.3.1 历史回顾	43
§2.3.2 Hohenberg-Kohn 定理	44
§2.3.3 Kohn-Sham 方程	45
§2.3.4 近似密度泛函的显表达式	46
参考文献	47
第三章 表面拉曼光谱理论分析	50
§3.1 PATP 分子的表面增强拉曼光谱	50
§3.1.1 理论模拟 PATP 的常规拉曼光谱	52

§3.1.2 理论模拟 PATP 吸附在金属表面的拉曼光谱.....	58
§3.1.3 理论模拟 PATP 嵌入纳间隙中的拉曼光谱.....	66
§3.2 同位素拉曼光谱	70
§3.2.1 偶氮苯的同位素拉曼光谱.....	71
§3.2.2 SERS 中的同位素效应.....	74
§3.3 本章小结	83
参考文献	84
第四章 电化学反应机理的理论研究	91
§4.1 电化学电子转移模型	91
§4.1.1 理论模型.....	92
§4.1.2 电子转移速率常数.....	95
§4.1.3 循环伏安曲线.....	103
§4.1.4 电流电位工作曲线.....	112
§4.2 PATP 的电化学氧化.....	115
§4.2.1 热力学分析.....	117
§4.2.1 表面光谱分析.....	122
§4.3 PNTP 的电化学还原.....	127
§4.3.1 热力学分析.....	129
§4.3.2 表面光谱分析.....	134
§4.4 本章小结	138
参考文献	139
第五章 光化学反应机理的理论研究	146
§5.1 SERS 中的光催化反应	148
§5.1.1 PNTP 和 PATP 的表面拉曼光谱	149
§5.1.2 PNBA 和 PABA 的表面拉曼光谱	151
§5.1.3 光诱导表面催化偶联反应.....	153
§5.2 分子金属界面电荷转移模型	156

§5.2.1 芳香氨基和硝基化合物的电子结构.....	156
§5.2.2 直接电荷转移模型.....	159
§5.2.3 间接电荷转移模型.....	162
§5.3 PNTP 光化学还原和 PATP 光化学氧化	168
§5.3.1 光激发电荷转移反应.....	168
§5.3.2 光激发电子空穴对反应.....	174
§5.4 本章小结	178
参考文献	179
第六章 表面催化反应机理的理论研究	187
§6.1 PATP 氧化偶联反应.....	188
§6.1.1 直接氧化反应.....	188
§6.1.2 催化氧化反应.....	192
§6.2 PNTP 还原偶联反应.....	197
§6.2.1 直接还原反应.....	197
§6.2.2 催化还原反应.....	200
§6.3 本章小结	205
参考文献	205
在学期间发表论文	209
致谢	211

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
§1.1 Surface Plasmon Resonance	2
§1.2 Surface-enhanced Raman Spectroscopy	6
§1.3 Plasmon-enhanced Chemical Reactions	15
§1.4 Targets and Framework of this Thesis	18
References	20
Chapter 2 Theoretical Methods	32
§2.1 Electrochemical Theory	32
§2.1.1 Phenomenological Theory of Current and Potential.....	32
§2.1.2 Microscopic Theory of Charge Transfer.....	34
§2.2 Photochemical Theory	37
§2.2.1 Fermi's Golden Role	37
§2.2.2 Franck-Condon Principle	40
§2.3 Density Functional Theory	43
§2.3.1 Background	43
§2.3.2 Hohenberg-Kohn Theorem	44
§2.3.3 Kohn-Sham Equation.....	45
§2.3.4 Explicit Expressions of the Approximate Density Functionals	46
References	47
Chapter 3 Theoretical Analysis of Surface Raman Spectroscopy	50
§3.1 Surface-enhanced Raman Spectra of PATP	50

§3.1.1 Simulated Normal Raman Spectra of PATP.....	52
§3.1.2 Simulated Raman Spectra of PATP Adsorbed on Metal Surfaces ...	58
§3.1.3 Simulated Raman Spectra of PATP Trapped into Nanogap.....	66
§3.2 Isotopic Raman Spectroscopy	70
§3.2.1 Isotopic Raman Spectra of Azobenzene	71
§3.2.2 Surface Spectroscopy Analysis.....	74
§3.3 Summary	83
References	84
Chapter 4 Theoretical Study of Electrochemical Reaction Mechanism	91
§4.1 Electrochemical Electron Transfer Theory	91
§4.1.1 Theoretical Models	92
§4.1.2 Electron Transfer Rate Constant.....	95
§4.1.3 Cyclic Voltammogram.....	103
§4.1.4 Working Curves of Current and Potential	112
§4.2 Electrooxidation of PATP	115
§4.2.1 Thermodynamic Analysis	117
§4.2.1 Surface Spectroscopy Analysis.....	122
§4.3 Electroreduction of PNTP	127
§4.3.1 Thermodynamic Analysis	129
§4.3.2 Surface Spectroscopy Analysis.....	134
§4.4 Summary	138
References	139
Chapter 5 Theoretical Study of Photochemical Reaction Mechanism	146
§5.1 Photocatalysis Durdng SERS Measurments	148
§5.1.1 Surface Raman Spectra of PNTP and PATP	149
§5.1.2 Surface Raman Spectra of PNBA and PABA.....	151

§5.1.3 Photoinduced Surface Catalytic Coupling Reactions	153
§5.2 Charge Transfer at Molecule-Metal Interface	156
§5.2.1 Electronic Structures of ArNO ₂ and ArNH ₂	156
§5.2.2 Direct Charge Transfer Model	159
§5.2.3 Indirect Charge Transfer Model.....	162
§5.3 Photoreduction of PNTP and Photooxidation of PATP	168
§5.3.1 Photon-driven Charge Transfer Reactions.....	168
§5.3.2 Photon-excited Electron-Hole Pair Reactions	174
§5.4 Summary	178
References	179
Chapter 6 Theoretical Study of Surface Catalytic Reaction Mechanism	187
§6.2 Oxidation Coupling Reaction of PATP	188
§6.1 .1 Oxidation Coupling Reaction of PATP	188
§6.1 .2 Catalyzed Oxidation of PATP	192
§6.2 Reduction Coupling Reaction of PNTP	197
§6.2 .1 Direct Hydrogenation of PATP	197
§6.2 .2 Catalyzed Reduction of PATP	200
§6.3 Summary	205
References	205
Publications during Ph.D Study	209
Acknowledgement	211

摘要

等离激元纳米结构可以高效地利用太阳光能并将其用于化学过程，等离激元增强的催化以及光催化反应成为近年来一个研究热点。在一定激发光波长照射，金或者银纳米粒子表面的自由电子在外界光电场的扰动下发生集体振荡。当入射光电场的频率与金属纳米结构电子振荡的固有频率一致时就会产生共振现象，称为表面等离激元共振。表面等离激元共振对表面化学具有多种促进作用，得益于表面等离激元共振的独特性质，等离激元增强表面催化反应有望成为一种高效的太阳能转化途径。

尽管等离激元增强表面催化反应以及在一系列反应体系中得到证实，然而其反应的基本物理图像仍然不是非常清楚。表面增强拉曼光谱研究表明芳香胺以及硝基化合物在等离激元纳米结构上可以选择性地转化为对应的芳香偶氮化合物。并且此类反应与溶液 pH、电极电位、激发光频率、激发光功率以及介质环境等因素密切相关。然而反应机理还不是非常明确，尤其是缺乏热力学和动力学数据。在本论文中，我们对两个典型的芳香化合物，对氨基苯硫酚（PATP）和对硝基苯硫酚的表面光谱和表面反应进行了系统地理论研究。本论文主要包括两个课题：等离激元增强拉曼光谱和等离激元增强多相催化反应。我们将采用密度泛函理论研究了等离激元增强拉曼光谱中的化学增强机理和等离激元增强多相催化反应中的化学反应机理。

本论文的第一个课题为 PATP 分子表面增强拉曼光谱中的化学增强机理的理论研究。该部分工作主要考虑光驱电荷转移和基态电荷转移导致的 PATP 表面拉曼光谱的强度增强和频率位移。作为对照，首先对自由 PATP 分子的电子结构和跃迁性质进行了研究。理论研究表明 DFT 计算能够很好地描述表面增强拉曼光谱中涉及的电荷转移和化学吸附作用并给出其清晰的物理图像，该方法可以拓展到研究其他分子的化学增强机理。

本论文的另一个课题是 PATP 和 PNTp 分子等离激元增强表面反应的理论研究。我们提出了 PATP 和 PNTp 吸附在金和银表面发生电化学反应、光化学反应

以及表面催化反应的理论模型，并且对溶液 pH、电极电位、激发光频率、激发光功率以及介质环境等因素对反应的影响进行了讨论。该工作从理论上给出了等离子体增强表面催化反应的基本物理图像。计算得到的重要热力学和动力学参数有助于优化实验条件提高反应的选择性和转化率。等离子体纳米结构作为催化剂有望应用于芳香偶氮染料的合成以及其他重要工业反应。

关键词：表面等离子体共振、表面增强拉曼光谱、电化学反应、光化学反应、纳米催化反应

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Plasmon-enhanced photocatalytic/catalytic reactions have become a very interesting and active direction of research due to the capability of plasmonic nanostructure for high-efficiently harvesting and utilizing solar energy into chemical processes. When gold or silver nanoparticles absorb visible laser irradiation of a specific wavelength, it triggers electrons in the metal nanoparticles to oscillate with a certain frequency of the electromagnetic field. When the excitation frequency matches the characteristic frequency of metal nanostructures, it creates a phenomenon known as surface plasmon resonance (SPR), which brings several significant benefits to the surface reactions. Taking the advantage of SPR, plasmon-enhanced heterogeneous catalysis has recently come into focus as a promising technique for high performance solar energy conversion.

Despite the plasmon-enhanced catalytic reactions have been observed in a series reaction systems, the fundamental physical picture is still unclear. It was demonstrated from surface-enhanced Raman spectra (SERS) studies that both aromatic amine and nitro compounds adsorbed on plasmonic nanostructures can be selectively converted to the corresponding aromatic azo compounds. The reactions are strongly influenced by the solution pH, the electrode potential, the irradiation wavelength, the irradiation power, the substrate materials, and the surrounding atmosphere. However, the reaction mechanism is still debated, especially lacking of the thermodynamic and kinetic data. In this dissertation, we carried out systematic researches on the surface spectroscopy and surface reactions of two typical aromatic compounds, p-Aminothiophenol (PATP) and p-Nitrothiophenol (PNTP) on gold and silver nanostructures. My dissertation includes two major projects: plasmon-enhanced Raman spectroscopy and plasmon-enhanced heterogeneous catalysis. Density

functional theory (DFT) calculations are performed to investigate the chemical enhancement mechanism and chemical reaction mechanism.

The first project addressed in this dissertation is related to the theory of chemical enhancement mechanism in plasmon-enhanced Raman spectra of PATP. We focus on the influence of photon-driven charge transfer and ground-state charge transfer on the intensity enhancement and frequency shift in the surface Raman spectra of PATP adsorbed on noble nanostructures. To make a comparison, the electronic structure and transition property of free PATP are also studied. The present theoretical study shows that application of DFT calculations gives explicit physical pictures in understanding complicated processes of charge transfer and chemisorption interaction involved in SERS spectroscopy. This can be extended to investigate the chemical enhancement mechanism of other molecules.

The other project addressed in this dissertation is related to the theory of chemical reaction mechanism in plasmon-enhanced heterogeneous catalysis of PATP and PNTP. Theoretical models are proposed to study the electrochemical, photochemical, and surface catalytic reactions of PATP and PNTP adsorbed on gold and silver surfaces. The influences of solution pH, electrode potential, irradiation wavelength, irradiation power as well as surrounding atmosphere on the reactions of PATP and PNTP are discussed. Present results have drawn a fundamental physical picture in understanding plasmon-enhanced heterogeneous catalysis. The critical thermodynamic/kinetic data obtained from our calculations are helpful to optimize experimental conditions and improve yield and selectivity. We believe that the plasmonic nanostructure catalysts have promising application prospective for aromatic azo dyes synthesis as well as other important industrial reactions.

Key words: Surface Plasmon Resonance, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Electrochemical Reaction, Photochemical Reaction, Surface Catalytic Reaction

第一章 绪论

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 在紫外光照射下可驱动水分解反应产生氢气[1-2]，对光能这一清洁、绿色、可再生能源的利用和转化成为可能，学术界和工业界都投入了大量的资源致力于光能利用、光伏材料、光催化反应的研究中[3-6]。然而作为最为常用的半导体光催化剂，如 TiO_2 和 ZnO ，其能带间隔较大对光的吸收主要位于紫外光区间，对太阳光较低的吸收效率限制了此类半导体催化剂的实际应用前景。全部太阳光谱由~5%的紫外光（波长 200 至 400 nm），~43%的可见光（波长 400 至 800 nm），以及~52%的红外光（波长大于 800 nm）。由于可见光在整个太阳光谱中占据重要组成部分，开发和研制在可见光区间具有高催化效率的催化剂材料是光催化研究中的重大挑战[7-8]。

贵金属纳米粒子最近被认为是一类高效的光捕获材料，这类材料对包括可见光到紫外光的宽范围的太阳光谱都具有很高的光吸收吸收[9-11]。其吸收频率可以通过改变纳米粒子的尺寸和形貌进行调控，本质上是改变了金属纳米粒子的局域表面等离激元共振（Local Surface Plasmon Resonance, LSPR）频率[12-15]。得益于金属纳米粒子 LSPR 效应对光的高效吸收，等离激元光催化作为一种潜在的高效光催化技术最近引起了研究者的高度关注[16-19]，对许多重要的反应都表现出良好的光催化活性，如光解水反应[20-22]、光催化 CO_2 还原[23-24]、光诱导 O_2 和 H_2 解离[25-27]、光催化有机反应[28-32]、以及光控制纳米晶生长[33-35]等等。

与传统的半导体光催化比较，等离激元光催化最重要的一个特征就是可以激发 LSPR，从而产生各种化学物理效应促进光催化反应。首先，Au、Ag、Cu 等金属纳米粒子可以通过改变尺寸、形貌以及周围的介质环境使得其共振吸收频率在近紫外到可见光区间进行调控[9-11]。其次，LSPR 可以显著地增强窄带隙光催化剂（如 Fe_2O_3 ）的可见光吸收能力[36]和宽带隙材料（如 TiO_2 ）的紫外光吸收能力[37]，这一性质对提高弱吸光材料的性能有很大帮助。再次，金属纳米粒子强的吸光能力使得绝大多数入射光被金属表面下的薄层（大约 10 nm）所吸收，因此在金属本体内被光激发的电子或者空穴到金属表面的距离非常短[11]。这一

性质可以提高材料的电子输运能力。最后, LSPR 在金属表面产生巨大增强的局域光电场, 可以通过一系列途径提高光催化性能。例如, 巨大增强的局域光电场使得表面的各种光物理光化学过程都大大增强, 并且促进光生电子-空穴对的形成[10, 38], LSPR 的非辐射弛豫过程产生的热效应可以加快化学反应速率和传质过程[39-40]。

§1.1 表面等离激元共振

光与物质的相互作用一直以来就被科学家所关注, 尤其是当物质的尺寸减小到小于或者等于入射光波长的时候。早在 19 世纪, Michael Faraday 就对这一尺度的金颗粒进行了首次的科学探索。他发现溶液中纳米尺寸的金颗粒的颜色是红色的而不是块状金的黄色, 并且可以通过改变颗粒的尺寸改变溶胶的颜色[41]。这一奇特现象可以通过 Maxwell 方程进行解释, 然而直到 1908 年 Gustav Mie 才提出了精确求解任意尺寸球形颗粒的解析方案[42]。Mie 可以计算出任意尺寸的球形金属溶胶的消光光谱(吸收谱和散射谱之和)。通过 Mie 理论可以解释当时的许多实验现象包括 Faraday 实验中观测到的红颜色的金溶胶。以此为基础围绕着如何理解光与纳米尺寸金属颗粒的相互作用, 一门新的学科应运而生——等离激元光子学(Plasmonics)。这一领域的核心问题就是表面等离激元共振(Surface Plasmon Resonance, SPR): 金属导带电子在入射光电场照射下产生的相干振荡。

从定性的角度, 表面等离激元可以类比于经典力学的机械振子[15]。当一个简谐振子离开其平衡位置时, 它将在回复力的作用下回到其初始位置或者构型。简谐振子在外界微扰下离开平衡位置后将按照正弦波方式做周期性运动直至体系在阻尼的作用下静止。阻尼的作用可以通过施加到振子的外力而被克服。当外力是以正弦波的形式施加时, 至少存在一个频率使得体系在这一频率下振子的振幅达到最大。这一特殊的频率称作共振频率, 高于或者低于共振频率都会使振子的振幅减小。产生这一现象的原因是当施加的外力与振子的固有频率一致时, 振

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库