

等离激元共振能量转移与增强光催化研究进展

周利 王取泉

Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis

Zhou Li Wang Qu-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 147301 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190276

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190276>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于含时密度泛函理论的表面等离激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory

物理学报. 2015, 64(7): 077303 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077303>

表面等离激元量子信息应用研究进展

Recent progress of the application of surface plasmon polariton in quantum information processing

物理学报. 2017, 66(14): 144202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.144202>

表面等离激元结构光照明显微成像技术研究进展

Research progress of plasmonic structure illumination microscopy

物理学报. 2017, 66(14): 148701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.148701>

柱状磁光颗粒的局域表面等离激元共振及尺寸效应

Localized surface plasmon resonance and the size effects of magneto-optic rods

物理学报. 2016, 65(11): 114202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.114202>

Al纳米颗粒表面等离激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

后退火处理对铟锡氧化物表面等离激元共振特性的影响

Effect of annealing treatment on characteristics of surface plasmon resonance for indium tin oxide

物理学报. 2018, 67(17): 177802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180435>

专题: 等离激元增强光与物质相互作用

等离激元共振能量转移与增强光催化研究进展*

周利¹⁾²⁾ 王取泉^{1)3)†}

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 人工微结构教育部重点实验室, 武汉 430072)

2) (美国佐治亚理工学院生物医学工程系, 亚特兰大 30332, 美国)

3) (武汉大学高等研究院, 武汉 430072)

(2019年2月28日收到; 2019年4月16日收到修改稿)

等离激元共振能量转移指表面等离激元将俘获的能量通过偶极-偶极相互作用转移到邻近的半导体或分子等激子体系中, 它是等离激元非辐射弛豫的一个通道, 也可作为获取和利用等离激元共振能量的一种方式. 此外, 等离激元能量还可以通过热电子弛豫 (非辐射) 和光散射 (辐射) 等方式耗散. 等离激元各个弛豫通道之间存在着很强的关联, 相关的能量转移和电荷转移过程可以将等离激元耗散的能量输送到其他体系或转换为其他能量形式. 本文主要介绍了等离激元共振能量转移和与其相关的能量和电荷转移过程 (包括等离激元近场增强及耦合、远场散射、热电子弛豫等) 的物理机制和动力学性质, 并详细介绍了这些机制在增强光催化研究领域的最新进展.

关键词: 表面等离激元, 光催化, 能量转换, 电荷转移

PACS: 73.20.Mf, 82.65.+r, 84.60.-h, 34.70.+e

DOI: 10.7498/aps.68.20190276

1 引言

光激发下金属纳米结构中表面等离激元共振 (surface plasmon resonances, SPRs) 带来了许多独特的光学性质, 能极大地增强光与物质之间的相互作用, 引起了物理、化学、生物、材料等诸多领域的关注. 等离激元共振能量转移 (plasmon/plasmon-induced resonance energy transfer, PRET/PIRET) 指的是等离激元能量通过偶极-偶极相互作用转移到临近的半导体或分子等激子体系中^[1-3]. 共振能量转移是一个常见且非常重要的过程, 比如光合作用中光能从光俘获天线到反应中心的转移就是借助高效的共振能量转移过程^[4,5], 还有荧光标记分子之间的 Förster 共振能量转移 (Förster resonance

energy transfer, FRET)^[6-8]等. 一方面, 等离激元可以用来调控半导体量子点和荧光染料分子的共振能量转移过程^[9-12]. 另一方面, 等离激元到激子体系的 PRET 过程也被报道用于增强光催化能量转换^[3,13]以及高灵敏度的分子传感和成像^[1,2,14]. 由于等离激元具有很强的光俘获能力, PRET 过程对于增强能量转化和利用效率有着非常大的潜力.

光催化通常是指催化剂材料吸收光子产生的电子-空穴对, 在电子和空穴复合之前, 能够扩散到材料表面参与到氧化还原反应中. 1972年, Fujishima和Honda^[15]报道了TiO₂电极在光照条件下分解水的反应. 随后, 半导体材料光催化反应的研究受到了广泛的关注^[16-19]. 利用太阳能产生光生电荷参与到化学反应中, 从而转化为化学能, 这种模拟自然界光合作用的过程对于解决日益严峻的能源

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303402)、国家自然科学基金 (批准号: 11874293, 91750113, 11674254)、湖北省自然科学基金 (批准号: 2018CFB572) 和武汉大学基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qqwang@whu.edu.cn

和环境问题极具潜力. 尽管半导体材料具有优异的光学性质和化学催化活性, 其作为光催化剂也面临着一些问题. 半导体光谱响应范围受制于材料禁带宽度, 比如 TiO_2 材料的禁带宽度是 3.0—3.2 eV, 仅对紫外光敏感^[17–19]. 另外, 如何提高半导体材料的光吸收效率、抑制复合、增强催化剂表面的化学和催化活性也是提高能量转换效率的重要问题.

表面等离子激元的独特光学性质对于解决上述问题和提高光催化效率提供了途径^[20–24], 通过构建金属-半导体复合纳米结构, 金属表面等离子激元引起的局域场增强效应可以提高邻近半导体材料的光吸收, 由于场增强有很强的局域效应, 可以调控半导体材料内部光生电子-空穴对的空间分布, 缩短电荷扩散到表面的距离, 从而抑制复合, 提高电荷分离效率. 表面等离子激元共振还具有极大的光吸收和光散射截面, 等离子激元光散射引起的光陷阱效应可以增加光在半导体材料中的路程, 从而增强光吸收. 另一方面, 等离子激元光吸收使得金属纳米结构本身成为了一个高效的光俘获中心. 如果能够有效地利用等离子激元所俘获的光能, 就可以极大地提高能量转换效率. 为此, 需要深刻理解等离子激元的激发和弛豫过程, 包括等离子激元局域电磁场增强和远场散射增强, 以及由共振能量转移和热电子弛豫引起的等离子激元非辐射弛豫过程.

本文从等离子激元共振能量转移出发, 介绍等离子激元近场增强、远场光散射、热电子效应等物理机制, 及其利用这些能量转移和电荷转移过程增强光催化的研究进展. 希望通过理解等离子激元能量弛豫机制和动力学过程, 进一步加深和拓展等离子激元增强效应在能源和环境领域的应用.

2 等离子激元激发、光学性质和弛豫

表面等离子激元共振指的是光场激发下金属纳米结构表面自由电子的集体振荡, 沿着金属和电介质界面传播的近场电磁波被称为传导的表面等离子激元或表面等离子极化激元 (surface plasmon polaritons, SPPs), 而局域在金属纳米颗粒和特定金属纳米结构中的表面等离子激元共振则被称为局域表面等离子激元 (localized surface plasmons, LSPs).

当等离子激元从光场中俘获能量, 如何将俘获的

能量转换为其他形式并加以有效地利用呢? 我们重点讨论一下表面等离子激元的弛豫过程, 其通常可以理解为辐射损耗和非辐射损耗两个方面^[25]. 等离子激元辐射损耗是指等离子激元转换为光子辐射, 体现为等离子激元光散射. 等离子激元的非辐射弛豫主要包括两种方式: 热电子弛豫和共振能量转移. 在电子集体振荡过程中, 电子-电子碰撞 (时间尺度在 10—100 fs) 会导致等离子激元的去相干, 等离子激元能量通过激发带内电子跃迁 (sp 带) 和带间电子跃迁 (d 带—sp 带) 转换到能量化的电子上, 由于电子的能量分布不是热平衡分布 (与晶格之间未达到热平衡), 这种能量化的电子被称为热电子^[26,27]. 热电子携带的能量随后通过热弛豫过程转换为热能, 其首先与晶格发生热交换 (电子-声子相互作用, 时间尺度在 100 fs—1 ps), 晶格最后与环境介质发生热交换达到热平衡 (声子-声子相互作用, 延续到几百皮秒), 最后体现为等离子激元光热效应. 还有一种等离子激元非辐射弛豫过程是通过共振能量转移过程来实现的^[28,29], 在等离子激元-激子复合体系中, 在等离子激元去相干之前, 等离子激元能量可以通过偶极-偶极相互作用共振转移到邻近的半导体或分子体系中激发电子跃迁, 形成电子-空穴对, 实现激子的激发.

如何收集等离子激元非辐射弛豫的能量呢? 收集热电子是获取等离子激元能量的一种方式, 在金属-半导体异质纳米结构中, 热电子跨越肖特基势垒注入到半导体中能实现热电子的收集^[30–36], 热空穴也可以被收集利用^[37,38]. 此外, 等离子激元金属本身也具有一定的化学和催化活性^[20–22,39,40], 在金属-分子复合体系中, 热电子转移可以触发一些表面化学反应^[41–48]. 热电子还可以实现等离子激元诱导的晶体生长^[49–51]、n 型掺杂^[52]、结构相变^[53]等. 除了上述等离子激元-激子复合体系, 还有由等离子激元金属 (Au, Ag, Cu, Al) 和催化活性金属 (Pt, Pd, Ru, Rh) 组成的双金属复合体系, 热电子可以转移到催化活性金属表面参与氧化还原反应^[54,55]. 这类似于半导体材料和催化活性金属所组成的共催化体系, 半导体材料吸收光能转化为光生电子-空穴对, 通过电荷分离并转移到催化活性金属 (共催化剂) 表面参与化学反应. 相对于半导体和染料分子等光俘获材料, 等离子激元光俘获材料具有很大的优势, 其光吸收截面通常比半导体材料和染料分

子要高出一到两个数量级^[56], 同时等离子激元波长依赖于尺寸和形状, 可以在很宽的光谱响应区间调节. 等离子激元共振能量转移过程同样可以将等离子激元俘获的光能转移到邻近的半导体和分子等激子体系中, 能量转移的效率决定于等离子激元与激子之间的耦合强度, 距离和光谱重叠程度是决定等离子激元-激子耦合强度的两个重要因素^[3].

如图 1 所示, 金属表面等离子激元从光场俘获的能量有多种弛豫途径, 通过能量转移和电荷转移的方式转移到与其发生相互作用的其他体系中, 最终实现光能到其他能量形式的转换. 能量转移主要包括非辐射的共振能量转移, 以及由光散射或是近场耦合导致的辐射能量转移, 而电荷转移主要体现为热电子(或热空穴)转移过程. 与其发生相互作用的体系主要是激子体系(包括半导体材料和染料分子)和其他金属材料. 最终转化为包括光辐射、电流和热等能量形式, 如果是光催化过程, 则是通过催化化学反应的方式转化为化学能. 下面从能量转移和电荷转移两个方面讨论等离子激元增强光催化的最新研究进展. 但是需要注意的是, 在有些体系中, 等离子激元俘获能量的弛豫和转化过程比较复杂, 并非单纯的能量或电荷转移过程. 然而, 最终

的目的是如何通过等离子激元有效俘获光能并加以有效利用.

3 等离子激元共振能量转移与增强光催化

3.1 等离子激元共振能量转移

首先重点讨论等离子激元共振能量转移 PRET (包括等离子激元-激子 Fano 效应导致的能量转移). 由于半导体材料的吸收与入射光场的强度 (E_0^2) 成正比, 等离子激元局域场增强效应会极大地增强其邻近半导体材料的吸收, 有时这种效应也被称为等离子激元能量转移过程. 这里讨论的 PRET 并非这种过程, 而是由偶极-偶极相互作用导致的共振过程. 常见的 FRET 效应是一个类似过程, 通常用来描述两个生色团(荧光染料分子或半导体量子点)之间的能量转移过程, 供体(donor)激发态能量可以转移到受体(acceptor)中. 由于 FRET 效应通常描述两个荧光分子之间的能量转移, 有时也被称为荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET). FRET 转移效率与供体-受体之间距离的 6 次方成反比, 还与两者的光谱重叠程度以及偶极取向有关^[6]. 然而 FRET 实际上是一个非相干过程, 是一种弱耦合情况, 其时间尺度在 ns 量级(决定于激发态自发辐射寿命), 是在激发态热弛豫(ps 时间尺度)之后发生的^[3]. 而等离子激元-激子强耦合体系中的 PRET 是一个超快相干过程^[57-60], 这种高效的相干共振能量转移过程可以在光催化应用中实现更高的能量转换效率.

在由金属纳米结构和半导体纳米晶体或染料分子构成的复合体系中, 等离子激元和激子的耦合强度可以通过很多因素进行调节. 如今的纳米加工工艺和溶液相的制备工艺可以通过对金属纳米结构材料组分、尺寸和形状的调节, 实现对等离子激元共振波长、强度、线宽的调节. 与外界光场耦合, 等离子激元共振峰通常强度较大, 但耗散较大, 共振峰较宽. 如果等离子激元与激子之间的距离足够近, 就可以实现等离子激元与特定激子体系的强耦合. 而激子有特定的吸收波长(半导体量子点或染料分子), 共振峰通常较窄. 等离子激元-激子强耦合是一个相干共振过程, 在复合体系的线性消光谱上可以观察到, 通常体现为 Fano 共振线型和 Rabi 劈裂线型^[61], 并且其色散关系会表现出抗交叉特征(anticrossing)^[62].

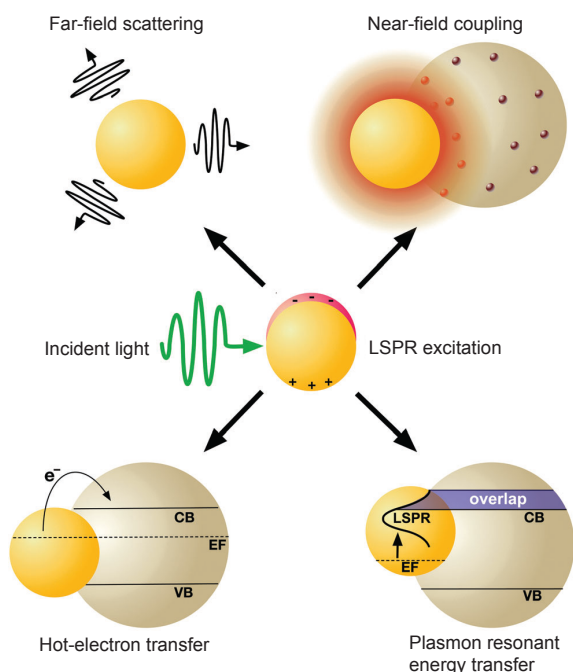


图 1 等离子激元激发与弛豫, 以及由此产生的等离子激元效应^[25]

Fig. 1. Plasmon-mediated effects induced by light excitation and subsequent relaxation^[25].

另外, 其荧光和非线性光谱也会展现出特定的性质^[60,63–66]. 目前, 关于金属纳米结构与染料分子的强耦合的研究报道比较多, 特别是一些具有非常窄共振线宽的聚集体分子. 例如, 对于 SPPs, 有金属膜^[67]和周期性金属孔洞/狭缝阵列^[68,69]; 对于 LSPs, 有纳米壳^[70]、纳米棒^[71–73]、纳米盘^[74]、纳米颗粒二聚体/多聚体^[75]、纳米结构阵列^[76–78]. 二维半导体材料由于其厚度非常薄, 特别是单层, 也容易与金属纳米结构发生强耦合, 包括银纳米阵列-单层 MoS₂ 和 WS₂^[79–81], 银纳米盘-单层 WS₂^[82], 银纳米棒-单层 WSe₂^[83] 等体系. 除了常见的金和银纳米结构, 还包括铝^[84]、硅^[85]、合金^[86] 等纳米材料. 单个染料分子^[87] 和单个半导体量子点^[88] 与等离激元的强耦合也被观测到.

与 FRET 效应不同, PRET 是一种超快相干的共振能量转移过程, 也是一种高效的能量转移过程, 其发生在等离激元弛豫之前 (fs 量级), 并且也作为等离激元弛豫的一种方式. Nan 等^[60] 发现 Au 纳米棒@IR-806 复合体系由于强耦合在线性消光谱中出现的 Fano 共振 (图 2(a)), 而在 Fano 共振谷附近 (800 nm 附近), 其非线性吸收和时间分辨差分透射由纯 Au 纳米棒的饱和吸收转变为 Au 纳米棒@IR-806 复合体系的反饱和吸收. 如图 2(b) 和图 2(c) 的时间分辨泵浦-探测超快光谱所示, 在泵浦光激发下, 纯 Au 纳米棒的透过率增加 ($\Delta T > 0$, 也即吸收减小, 体现为饱和吸收特性), 这是由等离激元强吸收导致的基态漂白效应. Au 纳米棒@IR-806 复合体系透过率减小 ($\Delta T < 0$, 也即吸收增加, 体现为反饱和吸收特性), 表明基态漂白效应被抑制, 这种转变是由等离激元到激子的超快共振能量转移过程引起. 这种高效能量转移过程可以用来输出由等离激元俘获的光能到激子体系中, 实现光电流增强或提高光催化速率. Nan 等^[89] 利用金纳米颗粒膜-叶绿素复合体系中的 Fano 共振和等离激元共振能量转移 (图 2(d) 和图 2(e)) 增强了光伏电池的短路电流、开路电压和电池功率. 如图 2(f) 所示, 当等离激元波长为 709 nm 时, 由金纳米颗粒膜-叶绿素复合体系 (Au@Chl) 构成的光伏电池相比于纯金纳米颗粒膜光伏电池 (AuNFs), 短路电流增大了 66%, 开路电压增大了 37%.

Wu 研究组^[3,13] 基于理论和密度矩阵模型, 对 Au@SiO₂@Cu₂O 核壳纳米颗粒中 PRET 过程对

光催化降解甲基橙性能的增强进行了分析. 如图 3(a) 所示, 在这个体系中, 作为核的金纳米颗粒俘获光能并激发等离激元共振, 等离激元能量通过 PRET 转移到 Cu₂O 壳层中. 等离激元和半导体的光谱重叠和空间距离对于 PRET 效率非常重要^[90–92]. 为了区分能量转移和电荷转移过程, SiO₂ 介质层被设计用来隔离等离激元和激子, 并隔绝电荷转移过程 (图 3(b)). 图 3(c) 用相对增强因子 (由 PRET 导致的 Cu₂O 中的载流子数/400 nm 激发时 Cu₂O 中的载流子数) 展示了 Au@SiO₂@Cu₂O 光催化剂中 PRET 的增强效应, 在 Cu₂O 带边能量以下 (> 500 nm), 纯 Cu₂O 的响应非常弱 (深灰线), 而 Au@SiO₂@Cu₂O 却有很强的光响应, 这是由于 Au 核的等离激元吸收和 PRET 效应导致. SiO₂ 层越薄, PRET 效率越高. 当 SiO₂ 层为最薄的 1.5 nm 时, 650 nm 处的相对增强因子达到了 1.4. 与从半导体到等离激元的非相干 FRET 过程相比, PRET 是一个超快和相干过程, 发生在等离激元热弛豫之前, 因此没有斯托克斯位移, 能够利用近带隙和低于带隙的能量激发 Cu₂O.

3.2 等离激元近场增强和远场散射增强光俘获

在金属和半导体组成的纳米复合体系中, 外界光场会激发金属纳米结构中的等离激元共振, 并激发半导体中的带间跃迁形成电子-空穴对. 如果以半导体纳米材料的表面作为光催化活性位点, 光催化反应的完成依赖于半导体中的光生电子-空穴对的激发、分离和扩散到材料表面参与化学反应. 金属表面等离激元共振会导致局域场增强, 其局域场强度可以达到外界光场的几个数量级, 处于其局域场有效范围内的半导体材料所感受到的电磁场会极大地得到增强, 如果等离激元波长与半导体材料的吸收光谱存在交叠, 半导体材料俘获的能量和光生电子-空穴对的浓度也会极大地得到增强. 等离激元共振还具有极大的光散射截面, 等离激元对入射光的散射能增加入射光在半导体材料中的有效作用长度, 从而增强光吸收. 上述的近场增强和远场散射是一种共振增强效应, 入射光波长、金属表面等离激元波长和半导体吸收带的光谱重叠程度对于上述过程都有重要影响, 此外金属和半导体之间的距离和空间结构也非常重要^[93].

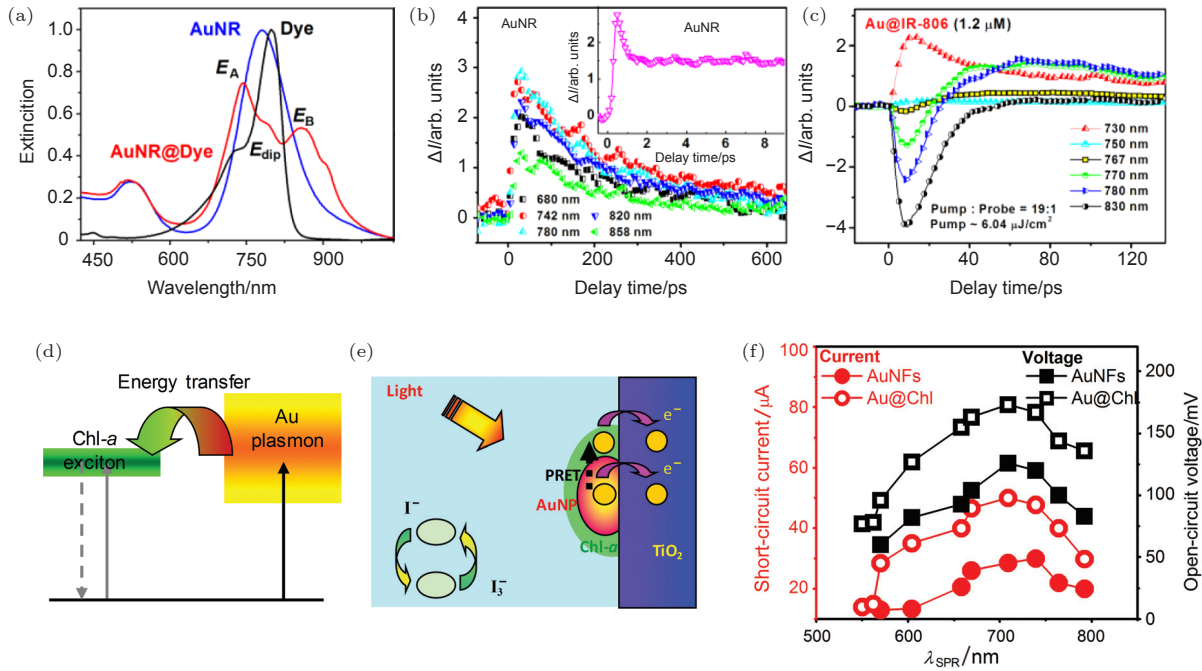


图 2 等离激元-激子 Fano 干涉引起的等离激元共振能量转移 PRET^[60, 89] (a) Au@IR-806 的 Fano 干涉消光谱; (b) Au 纳米棒的时间分辨差分透射谱呈现为基态漂白/饱和和吸收效应 (透过率变化 $\Delta I > 0$); (c) Au@IR-806 核壳纳米棒的时间分辨差分透射谱呈现为吸收效应 (透过率变化 $\Delta I < 0$); (d) 等离激元到叶绿素 a (Chl-a) 的 PRET 示意图; (e) Au@Chl 复合体系的 PRET 增强光伏效应; (f) Au@Chl 复合体系光伏电池和纯 Au 纳米颗粒膜光伏电池 (AuNFs) 的短路电流和开路电压随等离激元波长的变化关系

Fig. 2. PRET of plasmon-exciton Fano interference^[60, 89]: (a) Fano resonance of Au@IR-806; dynamics of the differential transmissions (ΔI) of (b) Au nanorods and (c) Au@IR-806 at different wavelengths; (d) schematic illustration of PRET in Au@Chl-a; (e) enhanced photovoltaics by PRET of Au@Chl-a; (f) short-circuit current J_{sc} and open-circuit voltage V_{oc} of bare AuNF- and Au@Chl-sensitized solar cells as a function of λ_{SPR} .

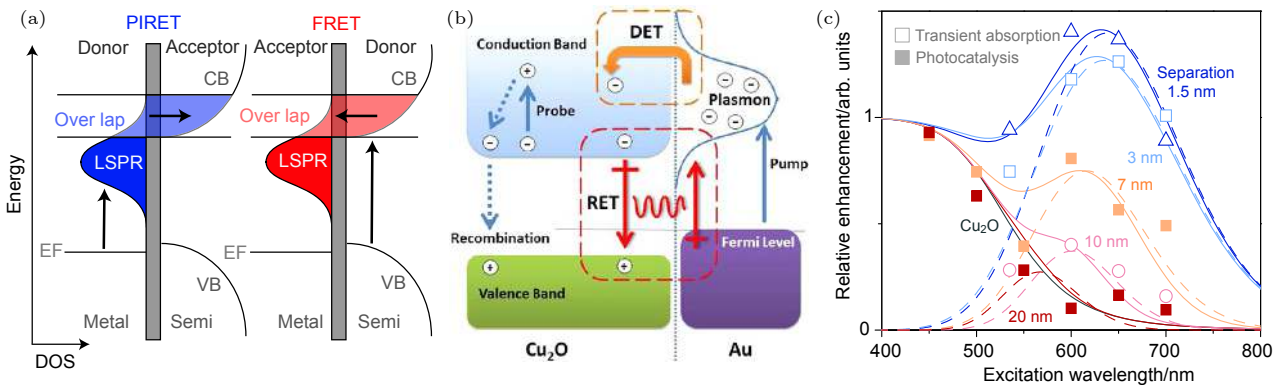


图 3 Au@SiO₂@Cu₂O 体系的 PRET/PIRET 增强光催化^[3, 13] (a) PRET/PIRET 和 FRET 示意图, PIRET 是指 Au 等离激元吸收能量转移至 Cu₂O 中, 而 FRET 则是 Cu₂O 吸收能量转移至 Au 中; (b) SiO₂ 层可以阻止等离激元热电子转移过程 (DET); (c) 相对增强因子随激发波长的变化关系

Fig. 3. Enhanced photocatalytic activity of Au@SiO₂@Cu₂O by PRET/PIRET^[3, 13]: (a) PIRET indicates the energy transfer from excited plasmon to Cu₂O, and FRET indicates the energy transfer from excited Cu₂O to plasmon; (b) SiO₂ layer is designed to prevent the plasmon-induced hot electron transfer (DET); (c) relative enhancement as a function of excitation wavelength.

3.3 基于近场耦合的天线/反应器结构

通常的金属/半导体异质纳米结构作为光催化剂, 金属和半导体分别都起到了多种作用: 半导体作为光俘获材料, 产生光生电子-空穴对, 同时其表面具有化学催化活性, 光激发的电子或空穴可以转

移到其表面参与氧化还原反应; 等离激元金属纳米结构也可作为光俘获材料, 同时其近场增强或远场散射还可以增强半导体材料的光吸收. 由于等离激元金属材料具有很强的光俘获能力, 甚至超过了半导体材料, 同时其光谱响应波长可以通过尺寸和形

状调节, 而半导体材料只能响应大于其禁带宽度能量的光谱. 等离激元金属 (Au, Ag, Cu, Al 等) 与催化活性金属 (Pt, Pd, Ru, Rh 等) 构成的异质纳米结构也能作为光催化剂, 等离激元金属俘获的光能可以通过近场耦合和电荷转移的方式转移到催化活性金属中. 本节介绍一种基于近场耦合方式的天线/反应器结构. 在这种天线-反应器结构中: 等离激元金属作为光学天线, 吸收光场能量并激发等离激元共振; 等离激元通过近场耦合增强催化活性金属的光吸收, 并转化为热电子; 催化活性金属作为反应器, 提供化学反应的活性表面.

Wadell 等^[94]曾经报道过一种 Au-SiO₂-Pd 层叠结构纳米盘天线, 在这种结构中, Au 是低耗散 (小的折射率虚部) 的等离激元共振材料, 能有效俘获光能, 而其等离激元共振能够通过近场耦合的方式显著增强 Pd 纳米盘的光吸收, 等离激元俘获的光能也即通过近场耦合的方式转移到 Pd 纳米盘中. 由于 Pd 并不是很好的等离激元共振材料 (大

的折射率虚部), 其吸收光能产生的电子集体振荡会很快耗散转化为热电子和热空穴, 而 Pd 是优秀的催化活性材料, 这种热电子增强效应能有效增强其催化性能. Halas 和 Norderlander 的研究组^[95,96]提出了一种基于近场耦合的天线/反应器纳米结构, 分别用化学合成方法和纳米刻蚀加工的方法制备了 Al@Al₂O₃/Pd 和 Al/air/Pd 天线/反应器复合体 (图 4(a)). 以 Al@Al₂O₃/Pd 为例说明, 由于近场耦合, Pd 的光吸收会被 Al 等离激元天线的偶极模式增强, 如图 4(b) 所示 Pd 中 500 nm 附近的吸收峰. 与 3.2 节中的共振增强不同, Pd 在 500 nm 附近本来是没有吸收峰的, 因此这种吸收增强效应可以理解为在 Pd 中产生了一种“受迫的等离激元共振模式”. 如图 4(c) 所示, 他们用 Al@Al₂O₃/Pd 作为光催化剂, 观测 H₂ 和 D₂ 分子在催化剂表面的吸附和分解、H 原子和 D 原子的结合以及 HD 分子的脱附这一系列过程, 发现 HD 分子产量与激发波长的依赖关系与 Al@Al₂O₃/Pd 的吸收光谱相吻

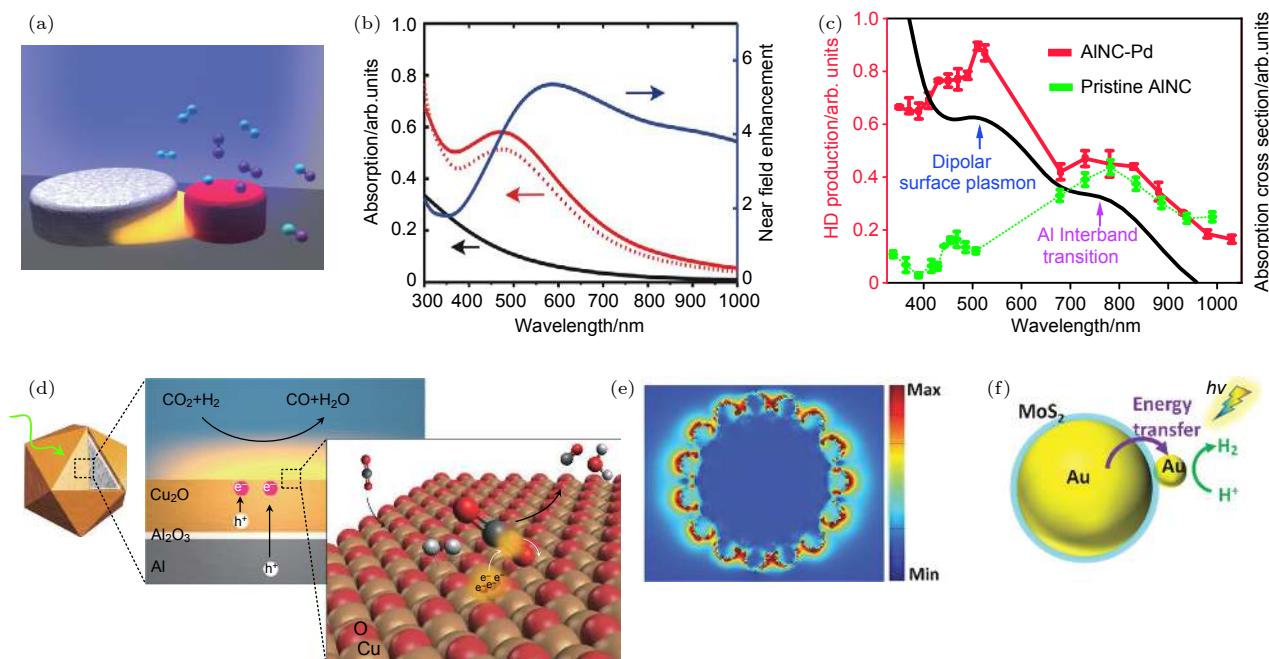


图 4 基于近场耦合的天线/反应器纳米复合体系增强光催化 (a) Al-Pd 异质二聚体的光催化氢分解反应示意图^[96]; (b) 天线-反应器吸收增强的模拟计算, 红色实线为 Al@Al₂O₃@Pd 结构 Pd 中的吸收光谱, 黑色实线为单独 Pd 在 Al₂O₃ 上的吸收, 蓝色实线为 Al@Al₂O₃ 天线 Al₂O₃ 壳层中的近场增强, 红色虚线为单独 Pd 的吸收乘上近场增强^[95]; (c) Al@Al₂O₃/Pd 光催化 HD 分子脱附产量随激发波长的变化关系^[95]; (d) Al@Al₂O₃@Cu₂O 核壳纳米颗粒的光催化 CO₂ 还原反应示意图^[98]; (e) Au/MoS₂/Au 核壳纳米颗粒的光催化制氢示意图^[99]

Fig. 4. Antenna/reactor photocatalysts based on near-field coupling: (a) Al-Pd nanodisk heterodimers for hydrogen dissociation^[96]; (b) red solid line is absorption in Pd for Al@Al₂O₃@Pd, black solid line is absorption of isolated Pd on Al₂O₃, blue solid line is near-field enhancement in Al₂O₃ layer of Al@Al₂O₃, red dashed line is isolated Pd absorption multiplied by field enhancement^[95]; (c) wavelength dependence of HD production on Al@Al₂O₃@Pd and Al@Al₂O₃^[95]; (d) Al@Al₂O₃@Cu₂O for CO₂ conversion^[98]; (e) local field distribution of Au/MoS₂/Au^[99]; (f) Au/MoS₂/Au for hydrogen generation^[99].

合, 在 Al 天线偶极等离子共振波长 500 nm 附近, HD 分子的产量明显增强. 此外, Ag@SiO₂/Pt^[97], Al@Al₂O₃@Cu₂O^[98], Au/MoS₂/Au^[99] 等采用近场耦合方式的天线/反应器结构及增强的光催化性能也分别被报道 (图 4(d)–(f)).

4 等离子激元电荷转移增强光催化

除了等离子激元共振能量转移, 等离子激元还有另外一个重要的非辐射弛豫途径: 热电子效应. 电子-电子碰撞导致的等离子激元去相干和衰减会产生能量约为几个电子伏的热电子 (和热空穴)^[56], 将热电子 (或热空穴) 注入催化活性位点甚至是反应分子中可以有效增强催化剂的效率. 热电子效应增强光催化主要体现为电荷转移过程, 目前这个方面的研究比较活跃, 其中关于间接热电子转移过程的研究报道非常多. 与间接过程相比, 直接热电子转移过程效率更高. 此外, 直接热电子转移过程和 PRET 类似, 都是基于等离子激元-激子强耦合体系.

4.1 间接热电子转移过程

4.1.1 金属/半导体异质结跨越肖特基势垒的热电子注入

金属和半导体的接触通常会形成肖特基势垒, 金属等等离子激元通过电子-电子相互作用, 激发电子带内跃迁或带间跃迁形成热电子, 当热电子的能量大于肖特基势垒, 就可以跨越势垒注入到半导体中^[31]. 如图 5(a) 所示, Moskovits 研究组^[100]设计和制备了一种有效的人工光合作用器件, 实现热电子和热空穴的收集并用于光催化分解水. 他们在 Au 纳米棒阵列一端包裹上一层 TiO₂, 随后在上面沉积 Pt 纳米颗粒作为氢还原共催化剂, 在 Au 纳米棒侧面修饰 Co 纳米颗粒作为析氧共催化剂. Au 纳米棒作为光俘获中心, 吸收光激发等离子激元共振, 等离子激元弛豫生成热电子和热空穴, 热电子跨越 Au/TiO₂ 界面的肖特基势垒注入到 TiO₂ 中, 随后转移到 Pt 中参与还原反应. 而热空穴则转移到 Co 上参与氧化反应. 尽管 TiO₂ 可以俘获紫外光, 实验中的光谱响应测试表明 Au 的表面等离子激元吸收起到了主导作用.

上述的热电子转移过程通常被称为间接过程, 包括三个步骤: 等离子激元弛豫为热电子, 热电子运

动到金属/半导体界面, 热电子跨越势垒转移到半导体中^[101,102]. 热电子必须满足一定的能量和动量要求才能跨越肖特基势垒, 等离子激元材料的电子能带结构、尺寸、形状等因素都会影响热电子的能量和动量分布^[56,103–109], 多个步骤导致间接热电子转移的效率不高, 比如热电子在运动到界面的过程中就会损失一定的能量和数量, 如何有效利用等离子激元热电子效应提高光催化效率目前是一个热点研究领域^[110–120].

4.1.2 欧姆接触和界面隧穿增强热电子注入

对于肖特基势垒热电子注入, 只有能量大于势垒高度的热电子才能注入到半导体中, 许多低能的热电子无法被收集. Zheng 等^[121]提出可以通过在金属和半导体之间构建欧姆接触, 以提高电子收集效率. 如图 5(b) 所示, 他们设计了一种简单的器件, 在单晶金红石二氧化钛 <100> 面的基底上制备了金纳米线阵列, 在金和二氧化钛之间制备了一层 2 nm 厚的 Ti, 实现欧姆接触. 实验结果显示, 肖特基器件可以收集等离子激元弛豫的高能热电子, 而欧姆器件不仅可以收集高能热电子, 还可以收集费米面附近由光激发而产生的低能带间跃迁电子.

除了跨越肖特基势垒, 热电子还可以通过隧穿的方式注入到半导体中^[122–124]. de Arquer 等^[123]报道了 Ag-Al₂O₃-TiO₂ 金属-介质-半导体异质结构中热电子隧穿注入半导体. Robotjazi 等^[98]利用 Al@Cu₂O 核壳异质纳米结构中作为催化剂, 在光照下催化 CO₂ 转换为 CO, 由于 Al 纳米颗粒表面包覆有约 2–4 nm 的非晶 Al₂O₃ 层, 除了近场增强效应和天线/反应器机制, 热电子隧穿也对高效光催化性能有贡献. 即使在没有介质隔离层的情况下, 热电子也被认为可能通过隧穿效应穿越金属和半导体接触的肖特基势垒.

4.1.3 等离子激元金属与催化活性金属界面的热电子转移

前面介绍的天线/反应器结构采用近场耦合的方式将等离子激元金属和催化活性金属结合在一起, 充分利用了等离子激元金属的高吸收特性和催化活性金属的高活性表面, 热电子转移同样可以实现这一目的. Wang 等^[125]采用种子生长方法在 Au 纳米棒两端生长了 Pd 纳米颗粒, 并以此作为光催化剂, 利用等离子激元光俘获和热电子转移增强了 Suzuki 反应. Zheng 等^[126,127]在 Au 纳米棒两端分

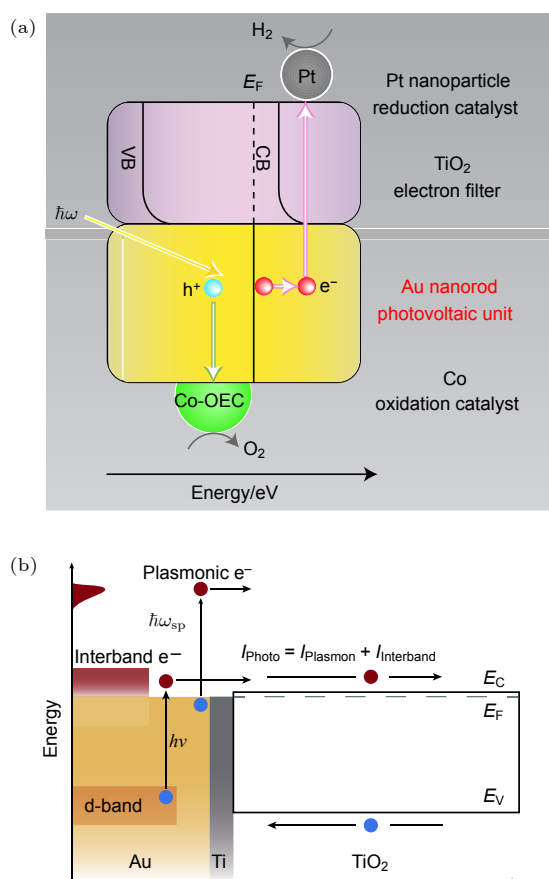


图5 肖特基热电子注入和欧姆接触电荷转移 (a) 跨越 Au/TiO₂ 肖特基势垒的热电子注入, Pt 和 Co 纳米颗粒分别作为还原反应和氧化反应的共催化剂^[100]; (b) 通过 Au/Ti/TiO₂ 欧姆接触的电荷转移, 低能的 d 带跃迁电子也可以转移到 TiO₂ 中^[121]

Fig. 5. Schottky barrier and Ohmic contact: (a) Plasmon-induced hot electron injection over the Schottky barrier of Au/TiO₂, Pt and Co nanoparticles act as co-catalysts for reduction and oxidation reactions, respectively^[100]; (b) low-energy electrons due to d-sp interband transition transfer to TiO₂ across the Ohmic contact of Au/Ti/TiO₂^[121].

别修饰了 Pt 和 Pd, 展示了等离子体热电子效应增强光催化制氢和增强甲酸脱氢反应, 并采用单颗粒光致发光实验验证了热电子从 Au 到 Pt 或 Pd 的转移. 如图 6(a) 所示, 采用两端修饰 Pt 的金纳米棒作为光催化剂分解水制氢, 以甲醇作为牺牲剂消耗空穴. 实验结果显示, 其表观量子效率 (apparent quantum efficiency, AQE) 的光谱响应和纳米棒的吸收光谱相吻合, 表明光催化制氢反应是由等离子体共振吸收所导致, 在纳米棒横向等离子体共振波长 540 nm 和纵向等离子体共振波长 940 nm 的表观量子效率 AQE 分别达到了 0.51% 和 0.68%. 上述报道均是基于 Au 纳米棒结构, 其光催化反应是采用近红外光激发, 这是利用了 Au 纳米棒结构

的纵向等离子体共振模式, 也充分展示了等离子体共振能量灵活可调的特点.

Linic 研究组^[128]在尺寸为 75 nm 的 Ag 纳米立方表面生长了几个原子层厚的超薄 Pt 纳米壳 (约 1 nm), 并利用这种 Ag-Pt 核壳纳米颗粒实现了 CO 氧化光催化反应. 在这种双金属核壳纳米颗粒中, 核采用的是低折射率虚部的等离子体纳米颗粒, 壳则是具有高折射率虚部和表面催化活性的催化活性材料, 俘获的能量会存储在核的等离子体共振模式中, 并且会在壳中有效地耗散为热电子, 在高催化活性表面参与化学反应. 如图 6(b) 所示, 对于 75 nm 的 Ag 纳米立方, 其消光光谱中散射占主导地位, 而对于 Ag-Pt 核壳纳米立方, 光吸收是主要贡献. 他们认为, 等离子体光散射不再是主要的耗散形式, 而主要是在 Pt 壳层中弛豫为热电子并参与到表面的催化反应中, 其能量转换效率与等离子体纳米颗粒的尺寸、形状、材料电子能带结构都有关系^[129,130].

在前面的天线/反应器结构中, 天线中的等离子体共振通过近场耦合在非接触的催化活性金属中产生了一种“受迫的等离子体共振”, 从而增强了催化活性金属中的光吸收和热电子产量. 而在本节中, 则是通过直接接触, 将热电子转移到催化活性金属中, 或者是将等离子体金属和催化活性金属看作一个整体, 光激发的等离子体共振在高损耗的催化活性金属中高效地转换为热电子.

4.2 热电子效应与光热效应

催化反应中, 通常采用加热升温来提高分子热运动的能量, 实现分子活化, 从而促进化学键断裂, 产生化学反应. 热电子转移也可以实现分子的活化, Christopher 等^[131]采用 Ag 纳米颗粒作为光催化剂实现乙烯环氧化反应, 提出等离子体弛豫产生的热电子能够转移到 Ag 表面吸附的 O₂ 分子的反键态 (antibonding state) 上形成一种瞬态负离子 O₂⁻ (transient negative ion, TNI), 随后返回到 Ag, 但是将携带的能量提供给 O—O 键振动 (可以看作热电子的非弹性散射), 促进 O—O 化学键断裂和氧气分子分解, 从而提高反应速率 (图 7(a)). 尽管加热也可以实现这一过程, 但他们认为, 所需的温度很高. 等离子体热电子效应可以在低强度光通量照射 (太阳光强度数量级) 和低温条件下实现这一过程.

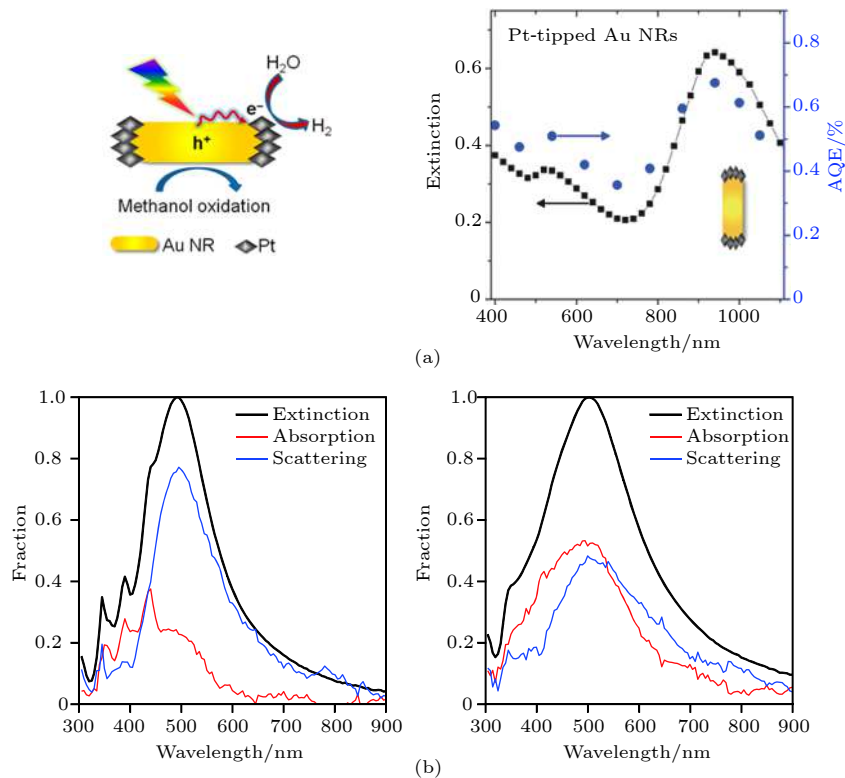


图 6 由等离子金属和催化活性金属构成的双金属光催化剂 (a) 两端修饰 Pt 纳米颗粒的 Au 纳米棒用于光催化制氢的示意图 (左图), 以及其消光光谱和表观量子效率与激发波长的关系 (右图)^[126]; (b) 75 nm 的 Ag 纳米立方 (左图) 和 Ag-Pt 核壳纳米立方 (右图) 的消光、吸收和散射光谱, 包覆约 1 nm 厚的超薄 Pt 壳层后, 等离子金属消光光谱由散射为主 (辐射损耗) 演变为吸收为主 (热电子弛豫)^[128]

Fig. 6. Bimetallic photocatalysts composed by plasmonic metal and catalytic metal: (a) Pt-modified Au nanorods for photocatalytic hydrogen generation (left), extinction spectra and action spectra of AQE (right)^[126]; (b) extinction, absorption and scattering spectra of Ag nanocubes (left) and Ag-Pt nanocubes with 1 nm Pt shells (right), the scattering (radiative decay) dominates the extinction of Ag nanocubes while the absorption (hot electron decay) dominates the extinction of Ag-Pt^[128].

既然加热也可以提高催化反应速率, 而等离子金属弛豫会导致热效应, 那么等离子金属增强光催化究竟是热电子效应还是光热效应呢? 等离子金属热电子效应和光热效应是紧密相关的, 由于电子-电子相互作用, 等离子金属弛豫为热电子, 而随后的电子-声子相互作用和声子-声子相互作用会导致晶格加热和环境介质的加热升温. 在等离子金属增强的光催化反应体系中, 如何区分热电子效应和光热效应的贡献呢? 由于等离子金属光热效应会加热整个反应体系, 可以通过测量反应体系温度并设计对比的温度控制实验来验证热电子的转移过程, 很多研究报道也是这样来讨论问题的^[48]. 但是等离子金属光热效应会在金属纳米颗粒表面产生瞬时的高温, 这个温度会比反应体系的温度高很多. 因此, 需要更多的实验证据来证实热电子效应.

Christopher 等^[132]发现, 在 Ag 纳米立方催化乙烯环氧化反应中, 光催化反应速率随着光功率密

度的提高由线性过程转变为超线性过程 (斜率 3.5), 并且这一转变点比块材金属表面要低 10⁹ 数量级. 而且, 与半导体催化剂在高温时光催化效率反而减低不同, 其光催化量子效率随着光强和温度的升高而增加. 因此他们认为光热效应不是主导因素, 而其他等离子金属增强效应发挥了主要作用, 包括: 相邻 Ag 纳米立方等离子金属耦合导致的近场增强热点、等离子金属远场散射 (弹性散射)、热电子转移过程 (非弹性散射) 等.

Halas 和 Norderlander 研究组^[133]首次定量地分析了热电子效应和光热效应在光催化反应中的贡献. 他们采用一种天线/反应器结构的 Cu-Ru 合金纳米颗粒作为光催化剂催化 NH₃ 气分解, 包括 Cu 纳米颗粒的等离子金属纳米天线和 Ru 反应器活性位点. 前面已经介绍了基于近场耦合的天线/反应器光催化剂的机制, 由于此效应, Ru 中的热电子浓度会得到增加, 从而增强光催化性能. 如图 7(b) 所示, 其光催化反应速率分别是纯 Cu 和纯 Ru 纳

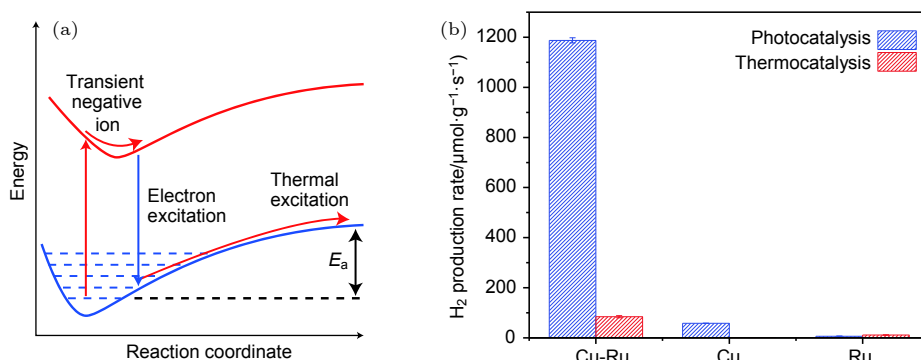


图 7 (a) 热电子转移激发 TNI 态和热激发实现分子活化的示意图^[131]; (b) Cu-Ru 合金纳米颗粒催化 NH₃ 气分解过程中光催化速率与光热效应催化速率的比较^[133]

Fig. 7. (a) Schematic illustration of TNI formation induced by hot electron transfer and thermal excitation for activation^[131]; (b) photocatalytic and thermocatalytic H₂ production rate by Cu-Ru, Cu, and Ru nanoparticles^[133].

米颗粒的约 20 倍和 177 倍. 为了区分热电子效应和光热效应, 他们通过热成像摄像头测量了由于光照激发等离激元共振导致的催化剂表面温度 (200—500 °C), 随后设计了控温的对比实验, 定量区分了等离激元热电子效应增强光催化和光热效应温度升高导致的催化增强效应, 结果证实主要贡献来自等离激元热电子效应. 他们认为 NH₃ 气分解的速率决定步骤 (rate determining step, RDS) 是 N₂ 气生成脱附过程, 等离激元热电子转移能显著减低这一过程的活化能.

4.3 直接热电子转移过程

间接热电子转移过程是一个多步骤过程, 效率相对较低. 研究人员在金属/半导体和金属/分子异质结构中发现了更加有效的直接热电子转移过程: 即等离激元的衰减直接在半导体导带或分子激发态上激发一个电子, 这种一步的热电子转移过程比间接热电子转移过程具有更高的效率和更快的动力学过程.

Lian 研究组^[134] 在金属/半导体异质结构中观测到了这种直接的热电子转移过程并称之为等离激元诱导界面电荷转移跃迁机制 (pasmon-induced interfacial charge-transfer transition, PICTT), 图 8(a) 对比了间接热电子转移和 PICTT 过程. 在 CdSe-Au 纳米棒异质纳米结构中, 由于两者的强相互作用, 导致等离激元共振的强烈衰减, 等离激元特征吸收峰消失, 取而代之的是一个延伸到近红外区间的连续吸收带. 同时, 瞬态吸收光谱显示出由等离激元热电子转移导致的激子态漂白效应, 这个热电子转移过程的寿命在 20 fs 左右, 与等离

激元退相干的时间尺度相当, 而常见的间接热电子转移过程发生在 ps 左右. 这个过程被认为是等离激元衰减直接在 CdSe 导带上生成了一个电子, 而在界面处的 Au 中生成了一个空穴. 这种直接的热电子激发的量子效率达到了 24%, 远远高于常见的间接热电子转移过程.

在金属/分子复合体系中也存在直接的热电子转移过程, 是等离激元化学界面弛豫 (chemical interface damping, CID) 的一种体现^[28,29], 其结果是在分子中产生一个电子, 而在金属中产生一个空穴. Boerigter 等^[135,136] 通过分析 Ag 纳米立方-亚甲基蓝复合体系在不同激发波长的斯托克斯和反斯托克斯拉曼光谱, 认为直接的热电子转移过程是光催化亚甲基蓝反应的主要途径. 他们同时认为, 直接热电子转移可以将热电子转移到一些高能分子激发态上, 催化间接热电子转移过程无法实现的化学反应. 如图 8(b) 所示, 直接热电子转移可以激发电子到激发态 III, 而对于间接热电子转移过程, 需要很大的热电子能量才能实现这个过程, 概率较低.

等离激元诱导的直接热电子转移被认为是等离激元耗散会在激子激发态上产生一个电子, 而在界面处的金属中产生一个空穴. 前面讨论的等离激元共振能量转移描述的是等离激元耗散激发了激子跃迁. 这两种机制都是超快的等离激元非辐射弛豫过程, 也即转移过程在等离激元耗散之前就能完成. 这需要等离激元与半导体或分子之间有比较强的耦合. 在这种情况下, 其中能量或电荷转移过程的物理图像还有待进一步的研究. Christopher 研究组^[137] 利用 5 nm 的 Pt 纳米颗粒作为光催化剂

实现 CO 氧化, 他们认为强有力的化学吸附在金属表面的 CO 分子与金属之间形成了杂化态, 光照下共振激发可以直接激发杂化态之间的电子跃迁 (图 9).

由于杂化态能级间距小, 所需的光子能量较低. 这种强耦合体系以及类似的等离激元-激子强耦合对于光催化的增强作用是一个值得探索的领域.

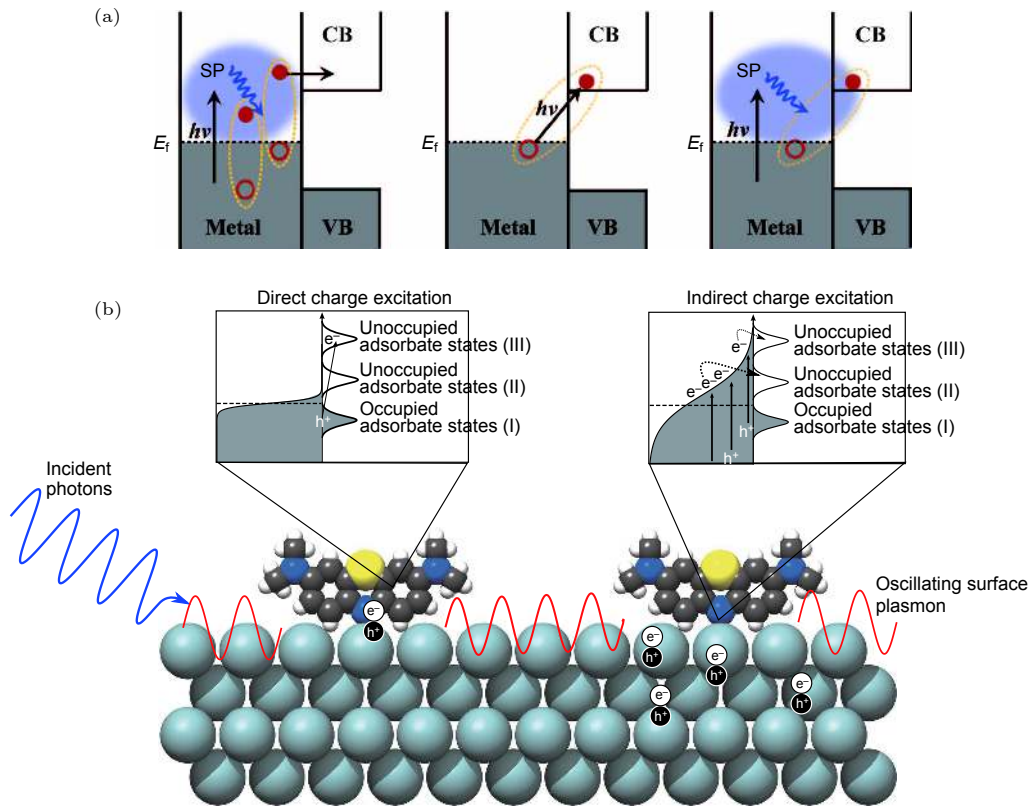


图 8 直接热电子转移过程 (a) 金属/半导体异质纳米结构中的间接热电子转移过程 (左), 直接激发界面电荷转移 (中) 和直接热电子转移 PICCT 机制 (右)^[134]; (b) 金属/分子界面直接热电子激发 (左) 和间接热电子转移 (右)^[135]

Fig. 8. Direct hot electron transfer: (a) Plasmon-induced hot-electron transfer (left), direct metal-to-semiconductor interfacial charge transfer transition (middle) and plasmon-induced metal-to-semiconductor interfacial charge transfer^[134]; (b) direct formation of energetic electron-hole pair by plasmon decay (left) and indirect process by plasmon decay induced hot electron generation and transfer (right)^[135].

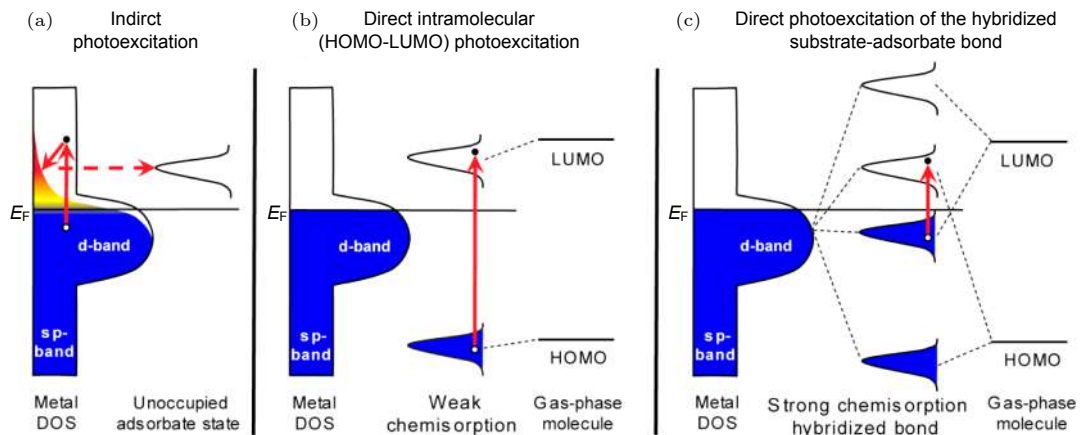


图 9 直接光激发金属-分子杂化态跃迁^[137] (a) 间接热电子转移; (b) 弱耦合情况下光激发分子 HOMO-LUMO 跃迁; (c) 强耦合情况下光激发杂化态跃迁

Fig. 9. Direct photoexcitation of hybridized states^[137]: (a) Indirect photoexcitation hot charge transfer; (b) direct photoexcitation of intramolecular HOMO-LUMO transition in weakly coupled nanosystem; (c) direct photoexcitation of hybridized state transition in strongly coupled nanosystem.

5 总结与展望

金属表面等离子共振能量转移、热电子转移、场增强效应等机制可以用来增强光催化, 实现等离子元俘获光能的转化和有效利用. 尽管目前相关领域的研究非常活跃, 其内在物理机制仍有待揭示, 具体的解决方案也值得进一步地深入探究. 目前常见的等离子元金属材料包括 Au, Ag, Cu, Al 等, Au 因为其高稳定性在光催化中应用较广, Ag 虽然等离子元性质优异, 但是容易氧化, Cu 也面临这个问题. Al 的特点是紫外光敏感, 其可控制备和形貌控制还有很大发展空间. 催化反应依赖表面活性以及具有较高的分子选择性, 光催化剂的微观结构设计和可控制备显得非常重要. 首先是对等离子元金属结构形貌和尺寸的控制, 以实现光谱调控(波长、强度、多模式共振等)和局域场空间分布的调控. 如果以等离子元金属表面作为活性位点, 特定晶面和高指数晶面对于催化活性有着重要的影响. 如果将等离子元与活性半导体材料和催化活性金属结合, 复合纳米结构的结构、能带分布、界面晶格质量等诸多因素都影响着最终的光催化性能. 在实际应用中, 成本也是一个需要考虑的问题. 另外, 其他非金属等离子元材料的研究及其光催化应用也比较受关注, 包括 Cu_{2-x}S , Cu_{2-x}Se , WO_{3-x} , MoO_{3-x} , Sn 掺杂的 In_2O_3 , Al 掺杂的 ZnO 等.

充分理解等离子元增强效应及其内在物理机制是推进等离子元光催化应用的前提. 对于等离子元-激子强耦合体系, 深入理解 Fano 干涉引起的共振能量转移和 Rabi 劈裂引起的能量交换振荡可以对等离子元能量弛豫进行调控. 而在等离子元热电子弛豫方面, 还需要从时间和空间分布特征等方面深入理解和揭示热电子间接转移和直接转移过程的物理机制. 另外, 目前对于热空穴操控的报道还相对较少. 对于解决这些问题, 还需从多个方面继续努力, 包括基础理论模型和计算方法的发展、纳米合成技术的发展、异质纳米结构的设计制备、超快时间分辨和高分辨率空间探测技术等. 金属表面等离子元增强光伏和光催化等领域的研究进展和突破, 对于解决能源和环境问题, 促进经济和社会发展有着重要的意义.

参考文献

- [1] Liu G L, Long Y T, Choi Y, Kang T, Lee L P 2007 *Nat. Meth.* **4** 1015
- [2] Choi Y, Park Y, Kang T, Lee L P 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 742
- [3] Li J T, Cushing S K, Meng F K, Senty T R, Bristow A D, Wu N Q 2015 *Nat. Photon.* **9** 601
- [4] Engel G S, Calhoun T R, Read E L, Ahn T K, Mancal T, Cheng Y C, Blankenship R E, Fleming G R 2007 *Nature* **446** 782
- [5] Mirkovic T, Ostroumov E E, Anna J M, van Grondelle R, Govindjee, Scholes G D 2017 *Chem. Rev.* **117** 249
- [6] Förster T 1948 *Ann. Phys.* **437** 55
- [7] Selvin P R 2000 *Nat. Struct. Biol.* **7** 730
- [8] Clapp A R, Medintz I L, Mattoussi H 2006 *ChemPhysChem* **7** 47
- [9] Govorov A O, Lee J, Kotov N A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125308
- [10] Su X R, Zhang W, Zhou L, Peng X N, Pang D W, Liu S D, Zhou Z K, Wang Q Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 043106
- [11] Su X R, Zhang W, Zhou L, Peng X N, Wang Q Q 2010 *Opt. Express* **18** 6516
- [12] Lunz M, Gerard V A, Gun'ko Y K, Lesnyak V, Gaponik N, Susha A S, Rogach A L, Bradley A L 2011 *Nano Lett.* **11** 3341
- [13] Cushing S K, Li J T, Meng F K, Senty T R, Suri S, Zhi M J, Li M, Bristow A D, Wu N Q 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15033
- [14] Choi Y H, Kang T, Lee L P 2009 *Nano Lett.* **9** 85
- [15] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [16] Serpone N, Emeline A V 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 673
- [17] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 8269
- [18] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J L, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann D W 2014 *Chem. Rev.* **114** 9919
- [19] Nakata K, Fujishima A 2012 *J. Photoch. Photobio. C* **13** 169
- [20] Zhang X M, Chen Y L, Liu R S, Tsai D P 2013 *Rep. Prog. Phys.* **76** 046401
- [21] Kale M J, Avanesian T, Christopher P 2014 *ACS Catal.* **4** 116
- [22] Liu L Q, Zhang X N, Yang L F, Ren L T, Wang D F, Ye J H 2017 *Natl. Sci. Rev.* **4** 761
- [23] Warren S C, Thimsen E 2012 *Energ. Environ. Sci.* **5** 5133
- [24] Linic S, Aslam U, Boerigter C, Morabito M 2015 *Nat. Mater.* **14** 567
- [25] Erwin W R, Zarick H F, Talbert E M, Bardhan R 2016 *Energ. Environ. Sci.* **9** 1577
- [26] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 25
- [27] Hartland G V, Besteiro L V, Johns P, Govorov A O 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1641
- [28] Foerster B, Joplin A, Kaefer K, Celiksoy S, Link S, Sönnichsen C 2017 *ACS Nano* **11** 2886
- [29] Zijlstra P, Paulo P M, Yu K, Xu Q, Orrit M 2012 *Angew. Chem.* **124** 8477
- [30] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, Halas N J 2011 *Science* **332** 702
- [31] Clavero C 2014 *Nat. Photon.* **8** 95
- [32] Jia C C, Li X X, Xin N, Gong Y, Guan J X, Meng L A, Meng S, Guo X F 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600431
- [33] Li W, Valentine J G 2017 *Nanophotonics* **6** 177
- [34] Li X H, Zhu J M, Wei B Q 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 3145

- [35] Wang M Y, Ye M D, Iocozzia J, Lin C J, Lin Z Q 2016 *Adv. Sci.* **3** 1600024
- [36] Ma X C, Dai Y, Yu L, Huang B B 2016 *Light Sci. Appl.* **5** e16017
- [37] DuChene J S, Tagliabue G, Welch A J, Cheng W H, Atwater H A 2018 *Nano Lett.* **18** 2545
- [38] Schather A E, Manjavacas A, Lauchner A, Marangoni V S, DeSantis C J, Nordlander P, Halas N J 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 2060
- [39] Robotjazi H, Bahauddin S M, Doiron C, Thomann I 2015 *Nano Lett.* **15** 6155
- [40] Ding S J, Yang D J, Li J L, Pan G M, Ma L, Lin Y J, Wang J H, Zhou L, Feng M, Xu H X, Gao S W, Wang Q Q 2017 *Nanoscale* **9** 3188
- [41] Zhang Y C, He S, Guo W X, Hu Y, Huang J W, Mulcahy J R, Wei W D 2018 *Chem. Rev.* **118** 2927
- [42] Park J Y, Kim S M, Lee H, Nedrygailov I I 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 2475
- [43] Zhan C, Chen X J, Yi J, Li J F, Wu D Y, Tian Z Q 2018 *Nat. Rev. Chem.* **2** 216
- [44] Xie W, Schlucker S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7570
- [45] Cortes E, Xie W, Cambiasso J, Jermyn A S, Sundaraman R, Narang P, Schlucker S, Maier S A 2017 *Nat. Commun.* **8** 14880
- [46] Mukherjee S, Zhou L, Goodman A M, Large N, Ayala-Orozco C, Zhang Y, Nordlander P, Halas N J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 64
- [47] Mukherjee S, Libisch F, Large N, Neumann O, Brown L V, Cheng J, Lassiter J B, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2013 *Nano Lett.* **13** 240
- [48] Huschka R, Zuloaga J, Knight M W, Brown L V, Nordlander P, Halas N J 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 12247
- [49] Furube A, Hashimoto S 2017 *NPG Asia Mater.* **9** e454
- [50] Wang S Y, Gao Y Y, Miao S, Liu T F, Mu L C, Li R G, Fan F T, Li C 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11771
- [51] Zhai Y M, DuChene J S, Wang Y C, Qiu J J, Johnston-Peck A C, You B, Guo W X, DiCiaccio B, Qian K, Zhao E W, Ooi F, Hu D H, Su D, Stach E A, Zhu Z H, Wei W D 2016 *Nat. Mater.* **15** 889
- [52] Fang Z Y, Wang Y M, Liu Z, Schlather A, Ajayan P M, Koppens F H L, Nordlander P, Halas N J 2012 *ACS Nano* **6** 10222
- [53] Kang Y M, Najmaei S, Liu Z, Bao Y J, Wang Y M, Zhu X, Halas N J, Nordlander P, Ajayan P M, Lou J, Fang Z Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 6467
- [54] Zaleska-Medynska A, Marchelek M, Diak M, Grabowska E 2016 *Adv. Colloid Interface Sci.* **229** 80
- [55] Gilroy K D, Ruditskiy A, Peng H C, Qin D, Xia Y N 2016 *Chem. Rev.* **116** 10414
- [56] Govorov A O, Zhang H, Demir H V, Gun'ko Y K 2014 *Nano Today* **9** 85
- [57] Fofang N T, Grady N K, Fan Z Y, Govorov A O, Halas N J 2011 *Nano Lett.* **11** 1556
- [58] Hao Y W, Wang H Y, Jiang Y, Chen Q D, Ueno K, Wang W Q, Misawa H, Sun H B 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 7824
- [59] Vasa P, Wang W, Pomraenke R, Lammers M, Maiuri M, Manzoni C, Cerullo G, Lienau C 2013 *Nat. Photon.* **7** 128
- [60] Nan F, Zhang Y F, Li X G, Zhang X T, Li H, Zhang X H, Jiang R B, Wang J F, Zhang W, Zhou L, Wang J H, Wang Q Q, Zhang Z Y 2015 *Nano Lett.* **15** 2705
- [61] Faucheaux J A, Fu J, Jain P K 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 2710
- [62] Torma P, Barnes W L 2015 *Rep. Prog. Phys.* **78** 013901
- [63] Li X G, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800275
- [64] Yin T T, Jiang L Y, Shen Z X 2018 *Chin. Phys. B* **27** 097803
- [65] Nan F, Cheng Z Q, Wang Y L, Zhang Q, Zhou L, Yang Z J, Zhong Y T, Liang S, Xiong Q H, Wang Q Q 2014 *Sci. Rep.* **4** 4839
- [66] Ding S J, Nan F, Yang D J, Liu X L, Wang Y L, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2015 *Sci. Rep.* **5** 9735
- [67] Bellessa J, Bonnard C, Plenet J C, Mugnier J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 036404
- [68] Dintinger J, Klein S, Bustos F, Barnes W L, Ebbesen T W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035424
- [69] Vasa P, Pomraenke R, Schwieger S, Mazur Y I, Kunets V, Srinivasan P, Johnson E, Kilm J E, Kim D S, Runge E, Salamo G, Lienau C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 116801
- [70] Fofang N T, Park T H, Neumann O, Mirin N A, Nordlander P, Halas N J 2008 *Nano Lett.* **8** 3481
- [71] Ni W H, Yang Z, Chen H J, Li L, Wang J F 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 6692
- [72] Ni W H, Ambjornsson T, Apell S P, Chen H J, Wang J F 2010 *Nano Lett.* **10** 77
- [73] Zhang Y F, Yang D J, Wang J H, Wang Y L, Ding S J, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2015 *Nanoscale* **7** 8503
- [74] DeLacy B G, Miller O D, Hsu C W, Zander Z, Lacey S, Yagloski R, Fountain A W, Valdes E, Anquillare E, Soljacic M, Johnson S G, Joannopoulos J D 2015 *Nano Lett.* **15** 2588
- [75] Schlather A E, Large N, Urban A S, Nordlander P, Halas N J 2013 *Nano Lett.* **13** 3281
- [76] Wurtz G A, Evans P R, Hendren W, Atkinson R, Dickson W, Pollard R J, Zayats A V, Harrison W, Bower C 2007 *Nano Lett.* **7** 1297
- [77] Zheng Y B, Juluri B K, Jensen L L, Ahmed D, Lu M Q, Jensen L, Huang T J 2010 *Adv. Mater.* **22** 3603
- [78] Sugawara Y, Kelf T A, Baumberg J J, Abdelsalam M E, Bartlett P N 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266808
- [79] Liu W J, Lee B, Naylor C H, Ee H S, Park J, Johnson A T C, Agarwal R 2016 *Nano Lett.* **16** 1262
- [80] Lee B, Liu W J, Naylor C H, Park J, Malek S C, Berger J S, Johnson A T C, Agarwal R 2017 *Nano Lett.* **17** 4541
- [81] Wang S J, Li S L, Chervy T, Shalabney A, Azzini S, Orgiu E, Hutchison J A, Genet C, Samori P, Ebbesen T W 2016 *Nano Lett.* **16** 4368
- [82] Cuadra J, Baranov D G, Wersall M, Verre R, Antosiewicz T J, Shegai T 2018 *Nano Lett.* **18** 1777
- [83] Zheng D, Zhang S P, Deng Q, Kang M, Nordlander P, Xu H X 2017 *Nano Lett.* **17** 3809
- [84] Lawrie B J, Kim K W, Norton D P, Haglund R F 2012 *Nano Lett.* **12** 6152
- [85] Wang H, Ke Y L, Xu N S, Zhan R Z, Zheng Z B, Wen J X, Yan J H, Liu P, Chen J, She J C, Zhang Y, Liu F, Chen H J, Deng S Z 2016 *Nano Lett.* **16** 6886
- [86] Ding S J, Li X G, Nan F, Zhong Y T, Zhou L, Xiao X D, Wang Q Q, Zhang Z Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 177401
- [87] Chikkaraddy R, de Nijs B, Benz F, Barrow S J, Scherman O A, Rosta E, Demetriadou A, Fox P, Hess O, Baumberg J J 2016 *Nature* **535** 127
- [88] Santhosh K, Bitton O, Chuntonov L, Haran G 2016 *Nat. Commun.* **7** 11823
- [89] Nan F, Ding S J, Ma L, Cheng Z Q, Zhong Y T, Zhang Y F, Qiu Y H, Li X G, Zhou L, Wang Q Q 2016 *Nanoscale* **8** 15071

- [90] Cushing S K, Li J T, Bright J, Yost B T, Zheng P, Bristow A D, Wu N Q 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 16239
- [91] Li J T, Cushing S K, Zheng P, Meng F K, Chu D, Wu N Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 2651
- [92] Wu N Q 2018 *Nanoscale* **10** 2679
- [93] Atwater H A, Polman A 2010 *Nat. Mater.* **9** 205
- [94] Wadell C, Antosiewicz T J, Langhammer C 2012 *Nano Lett.* **12** 4784
- [95] Swearer D F, Zhao H Q, Zhou L N, Zhang C, Robotjazi H, Martirez J M P, Krauter C M, Yazdi S, McClain M J, Ringe E, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** 8916
- [96] Zhang C, Zhao H Q, Zhou L A, Schlather A E, Dong L L, McClain M J, Swearer D F, Nordlander P, Halas N J 2016 *Nano Lett.* **16** 6677
- [97] Li K, Hogan N J, Kale M J, Halas N J, Nordlander P, Christopher P 2017 *Nano Lett.* **17** 3710
- [98] Robotjazi H, Zhao H Q, Swearer D F, Hogan N J, Zhou L N, Alabastri A, McClain M J, Nordlander P, Halas N J 2017 *Nat. Commun.* **8** 27
- [99] Chen K, Ding S J, Luo Z J, Pan G M, Wang J H, Liu J, Zhou L, Wang Q Q 2018 *Nanoscale* **10** 4130
- [100] Mubeen S, Lee J, Singh N, Kramer S, Stucky G D, Moskovits M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 247
- [101] Cushing S K 2017 *Nat. Photon.* **11** 748
- [102] Petek H 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 091704
- [103] Narang P, Sundararaman R, Atwater H A 2016 *Nanophotonics* **5** 96
- [104] Sundararaman R, Narang P, Jermyn A S, Goddard W A, Atwater H A 2014 *Nat. Commun.* **5** 5788
- [105] Manjavacas A, Liu J G, Kulkarni V, Nordlander P 2014 *ACS Nano* **8** 7630
- [106] Govorov A O, Zhang H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 6181
- [107] Brown A M, Sundararaman R, Narang P, Goddard W A, Atwater H A 2016 *ACS Nano* **10** 957
- [108] Besteiro L V, Kong X T, Wang Z M, Hartland G, Govorov A O 2017 *ACS Photon.* **4** 2759
- [109] Dal Forno S, Ranno L, Lischner J 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 8517
- [110] Liu L Q, Ouyang S X, Ye J H 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 6689
- [111] Ma L, Liang S, Liu X L, Yang D J, Zhou L, Wang Q Q 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 898
- [112] Naya S, Kume T, Akashi R, Fujishima M, Tada H 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 1251
- [113] Wang J H, Chen M, Luo Z J, Ma L, Zhang Y F, Chen K, Zhou L, Wang Q Q 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 14805
- [114] Ma L, Yang D J, Luo Z J, Chen K, Xie Y, Zhou L, Wang Q Q 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 26996
- [115] Li J T, Cushing S K, Zheng P, Senty T, Meng F K, Bristow A D, Manivannan A, Wu N Q 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8438
- [116] Ma L, Chen K, Nan F, Wang J H, Yang D J, Zhou L, Wang Q Q 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6076
- [117] Ma S, Chen K, Qiu Y H, Gong L L, Pan G M, Lin Y J, Hao Z H, Zhou L, Wang Q Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 3408
- [118] Chen K, Ma L, Wang J H, Cheng Z Q, Yang D J, Li Y Y, Ding S J, Zhou L, Wang Q Q 2017 *RSC Adv.* **7** 26097
- [119] Li Y Y, Wang J H, Luo Z J, Chen K, Cheng Z Q, Ma L, Ding S J, Zhou L, Wang Q Q 2017 *Sci. Rep.* **7** 7178
- [120] Liu J, Chen K, Pan G M, Luo Z J, Xie Y, Li Y Y, Lin Y J, Hao Z H, Zhou L, Ding S J, Wang Q Q 2018 *Nanoscale* **10** 19586
- [121] Zheng B Y, Zhao H Q, Manjavacas A, McClain M, Nordlander P, Halas N J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7797
- [122] Mubeen S, Hernandez-Sosa G, Moses D, Lee J, Moskovits M 2011 *Nano Lett.* **11** 5548
- [123] de Arquer F P G, Mihi A, Kufer D, Konstantatos G 2013 *ACS Nano* **7** 3581
- [124] Shiraishi Y, Yasunoto N, Imai J, Sakamoto H, Tanaka S, Ichikawa S, Ohtani B, Hirai T 2017 *Nanoscale* **9** 8349
- [125] Wang F, Li C H, Chen H J, Jiang R B, Sun L D, Li Q, Wang J F, Yu J C, Yan C H 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 5588
- [126] Zheng Z K, Tachikawa T, Majima T 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6870
- [127] Zheng Z K, Tachikawa T, Majima T 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 948
- [128] Aslam U, Chavez S, Linic S 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1000
- [129] Rao V G, Aslam U, Linic S 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 643
- [130] Chavez S, Aslam U, Linic S 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1590
- [131] Christopher P, Xin H L, Linic S 2011 *Nat. Chem.* **3** 467
- [132] Christopher P, Xin H L, Marimuthu A, Linic S 2012 *Nat. Mater.* **11** 1044
- [133] Zhou L A, Swearer D F, Zhang C, Robotjazi H, Zhao H Q, Henderson L, Dong L L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2018 *Science* **362** 69
- [134] Wu K, Chen J, McBride J R, Lian T 2015 *Science* **349** 632
- [135] Boerigter C, Campana R, Morabito M, Linic S 2016 *Nat. Commun.* **7** 10545
- [136] Boerigter C, Aslam U, Linic S 2016 *ACS Nano* **10** 6108
- [137] Kale M J, Avanesian T, Xin H L, Yan J, Christopher P 2014 *Nano Lett.* **14** 5405

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis*

Zhou Li¹⁾²⁾ Wang Qu-Quan^{1)3)†}

1) (*Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures of the Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*The Wallace H. Coulter Department of Biomedical Engineering, Georgia Institute of Technology and Emory University, Atlanta 30332, United States of America*)

3) (*The Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)
(Received 28 February 2019; revised manuscript received 16 April 2019)

Abstract

Plasmon resonance energy transfer refers to the coherent energy transfer via dipole-dipole coupling from surface plasmons to adjacent exciton nanosystems such as semiconductor quantum dots or dye molecules. The plasmon resonance energy transfer is a non-radiative plasmon decay pathway, which can also act as an available channel to extract the plasmon-harvested energy. In addition, hot electron relaxation (non-radiative channel) and scattering (radiative channel) are also the dissipation pathways of surface plasmon resonances. The plasmon-harvested energy can be effectively transferred to other nanosystems or converted into other energy forms through these correlated dissipation pathways. In this paper, the underlying mechanism and dynamics of the plasmon resonance energy transfer as well as the related energy and charge transfer processes (such as near field enhancement and coupling, far field scattering, plasmon-induced hot electron transfer) are introduced. The recent research progress of the plasmon-enhanced photocatalysis by energy and charge transfer is reviewed.

Keywords: surface plasmon, photocatalysis, energy transfer, charge transfer

PACS: 73.20.Mf, 82.65.+r, 84.60.-h, 34.70.+e

DOI: [10.7498/aps.68.20190276](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190276)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0303402), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874293, 91750113, 11674254), the Hubei Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 2018CFB572), and the Young Talent Training Program of Wuhan University, China.

† Corresponding author. E-mail: qqwang@whu.edu.cn