

基于金纳米阵列表面等离子体驱动的光催化特性

张利胜

Photocatalytic properties of gold nanoarrays driven by surface plasmon

Zhang Li-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 235202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210424

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210424>

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

基于金纳米阵列表面等离子体驱动的光催化特性*

张利胜†

(首都师范大学物理系, 北京市纳米光电子学重点实验室, 北京 100048)

(2021年3月5日收到; 2021年8月3日收到修改稿)

金属纳米结构中传导电子的集体振荡所产生的表面等离子体不仅可以在时间和空间上重新分布电磁场, 还可以重新分布被激发的载流子. 由表面等离子体引起的各种效应, 包括增强的电磁场、局部加热、激发的电子和激发的空穴, 可以驱动化学反应等. 本文基于阳极氧化铝模板制备出排列规则的金纳米阵列催化基底, 当特定波长的激发光作用于该基底时其表面将会产生大量排列规则的局域表面等离子体增强区域. 借助表面增强拉曼光谱技术具有指纹谱的优势, 实时监测以对氨基硫酚作为探针分子在局域表面等离子体的驱动下发生光催化反应生成 4,4'-二巯基偶氮苯. 此后, 原位引入硼氢化钠在相同的实验条件下, 可以将生成物 4,4'-二巯基偶氮苯在等离子体的驱动下再一次发生逆向化学反应生成对氨基硫酚分子. 该项研究工作将在微纳尺度下实现分子图形的绘制和擦除, 基于该技术进行信息加密、读取和擦写等领域具有潜在的应用价值.

关键词: 金纳米阵列, 表面等离子体, 拉曼光谱, 光催化**PACS:** 52.38.Bv, 74.25.nd, 52.65.-y**DOI:** 10.7498/aps.70.20210424

1 引言

表面等离激元 (SPs) 起源于传导电子的集体振荡, 对纳米结构金属和重掺杂半导体的光学性质起着至关重要的作用. 由于对表面增强拉曼光谱 (SERS) 的深入理解, 当观察到的分子、离子、自由基或其他材料吸附在或位于某些纳米结构金属表面上或附近时, 产生了显著增强的拉曼散射过程 SPs 的应用已扩展到更广的范围, 如光谱学、传感、热疗、波导等^[1-12]. 研究发现 SPs 可以通过产生增强的电磁近场、激发的载流子或局部加热效应来介导某些化学过程^[13-16]. 等离子体介导的化学反应主要有两种类型, 提高下坡反应的反应速率, 诱导上坡反应.

等离子体催化是金属纳米结构局部表面等离子体共振的重要结果, 已被证明是将光能转换为化

学能的有效方法, 例如, 在 CO₂ 还原、水分解、H₂ 解离中, 或有机污染物的分解^[17-19]. 为了表征等离子体催化剂, 研究对氨基硫酚 (PATP) 氧化生成二聚成 4, 4'-二巯基偶氮苯 (DMAB), 这是一个典型模型反应, 可以通过 SERS 观察反应动力学^[20-22]. 等离子体驱动的表面催化氧化和还原反应自从最初被报道以来就引起了广泛的关注, 从了解其工作原理到在物理、化学、环境科学、材料科学等领域的应用, 提出了等离子体驱动的表面催化氧化还原反应的几种反应机理, 等离子体衰变产生的等离子体热电子起着核心作用, 不仅为还原反应提供了所需的电子, 而且为克服势能垒提供了大量的动能^[17,23,24].

表面增强拉曼散射 (SERS) 可以将微弱的拉曼信号增强 10⁵—10⁸, 提供分子在表面的详细结构信息和结合性质. 研究普遍认为, 两种增强机制可能导致巨大的增强因子. 一种是电磁机制, 起源于

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774244) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lszhang@cnu.edu.cn

光激发下纳米颗粒/纳米结构的局域表面等离子体共振. 另一种是化学增强, 它被认为是分子-金属络合物的电子基态和电荷转移态之间的共振拉曼过程, 电荷转移态是通过吸附质和金属表面之间的光驱动电荷转移产生^[25-27].

本文首先采用二步阳极氧化法制备出了呈正六边形排列规则的半球形氧化铝纳米阵列, 在阵列表面蒸镀金制成金纳米阵列基底. 当特定波长(633 nm)的激光作用于金纳米阵列时其表面将会产生大量排列规则的局域表面等离子体增强区域(被称之为“热点”). 在其基底上放置一层分布均匀的对氨基硫酚(PATP)探针分子, PATP在局域表面等离子体的驱动下发生光催化反应生成4, 4'-二巯基偶氮苯(DMAB)分子. 随后, 原位引入硼氢化钠在相同的实验条件下, 可以将生成物DMAB在等离子体的驱动下再一次发生逆向化学反应生成PATP分子. 借助表面增强拉曼光谱技术具有指纹谱的优势, 可以实时地监测金纳米阵列催化表面上等离子体驱动PATP探针分子发生光催化反应的全过程. 该项研究工作将在微纳尺度下实现分子图形的绘制和擦除, 以及进行信息加密、读取和擦写等领域具有很强的使用价值.

2 实验部分

2.1 实验材料

丙酮(分析纯, 北京化学试剂公司)、无水乙醇(分析纯, 北京化学试剂公司)、PATP分子(分析纯, Alfa Aesar)、硼氢化钠(分析纯, Alfa Aesar)、金(纯度99.99%, 北京有色金属研究院)、铝片(纯度99.99%, 厚度0.3 mm, 北京有色金属研究院)、草酸(分析纯, 北京化学试剂公司)、高氯酸(分析纯, 北京化学试剂公司)、氯化铜(分析纯, 北京化学试剂公司)、去离子水.

2.2 仪器设备

稳压电源(CHAMPWAY-GPS10H10)、真空热蒸发镀膜仪(DZ-259)、扫面电子显微镜(JSM-6390)、原子力显微镜(SII-SPA400)、拉曼光谱仪(HORIBA-HR800).

2.3 金纳米阵列的制备

首先将铝片裁剪为7.5 cm × 5.0 cm的长方

形, 然后进行清洗(离子水、酒精、丙酮、酒精、去离子水分别超声清洗5 min)、高温退火(退火温度为550 °C, 时间为4 h). 再对退火后的铝片进行电化学表面抛光处理, 将铝片表面抛光至镜面. 抛光液是采用酒精和高氯酸体积比4:1的混合液, 抛光电压为18 V. 将抛光后的铝片彻底清洗干净后进行一步阳极氧化. 阳极为事先准备好的铝片, 阴极为铂片, 电解液是浓度0.4 mol/L草酸溶液, 工作电压为50 V, 阳极氧化时间为2 h左右. 在氧化过程中, 为了使电解液的温度和浓度维持在一个不变化的状态, 铂电极的下方加入搅拌磁子. 接着进行去氧化层处理, 用质量分数为6%的磷酸和质量分数为1.8%的铬酸混合溶液浸泡2 h, 整个过程将装置放到恒温加热水槽中, 反应温度设置为60 °C. 随后进行二次阳极氧化, 具体实验步骤和一次阳极氧化方法相同, 在二次氧化后使得保留下来的铝基底能制备出排列更加规则的纳米阵列. 采用氯化铜的过饱和溶液去除氧化铝层背面的剩余铝材, 在其背面即可得到呈正六边形规则排列的氧化铝阵列. 最后, 采用真空热蒸发技术在所制备的氧化铝阵列表面沉积一层厚度适中的金, 即可得到实验所需呈正六边形规则排列的金半球状纳米阵列基底.

2.4 拉曼光谱的采集

首先配制浓度为 10^{-3} mol/L的PATP无水乙醇溶液, 将金纳米阵列基底放置PATP溶液中, 静置1 h后取出基底自然晾干, 以便随后进行表面等离子体驱动光催化拉曼光谱的采集. 将自然干燥吸附有PATP探针分子的金纳米阵列基底置于拉曼光谱仪, 采用633 nm的激发光、50倍物镜、物镜出口处激光功率为1 mW进行采集拉曼光谱. 为了确保PATP分子不会在自然光下发生催化反应, 整个实验过程需要在暗室条件下进行.

3 结果与讨论

本文用于研究基于金纳米阵列基底表面等离子体驱动光催化反应, 所使用探针分子为PATP. 图1(a)所示为PATP探针分子的结构和拉曼光谱图, 黑色谱线是采用Gaussian09软件计算机模拟得到的拉曼光谱, 红色谱线是PATP固体粉末的所采集的拉曼光谱. 从图中可以看出, 拉曼光谱

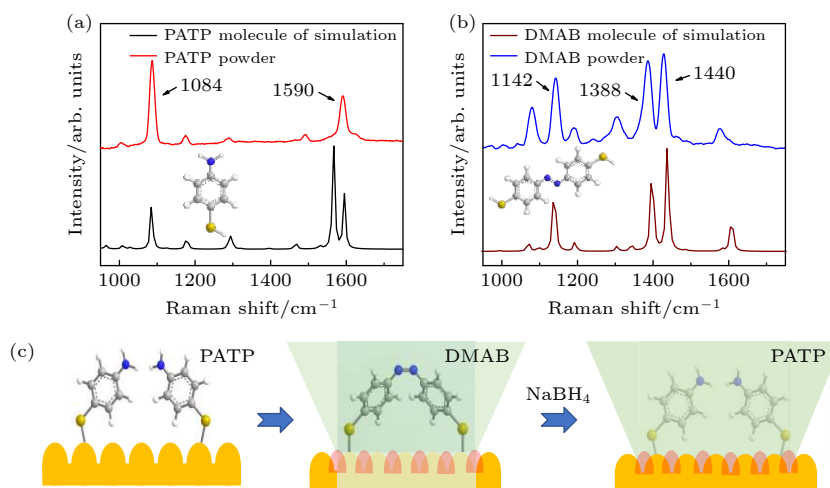


图1 ATP表面等离子体驱动光催化反应生成DMAB过程 (a) PATP拉曼特征峰; (b) DMAB拉曼特征峰; (c) 等离子体驱动光催化反应示意图

Fig. 1. Formation process of DMAB from PATP surface plasma driven photocatalytic reaction: (a) PATP Raman characteristic peak; (b) DMAB Raman characteristic peak; (c) schematic diagram of plasma driven photocatalytic reaction.

特征峰理论值和实验值具有很好的对应. 后期将PATP分子放置于金纳米阵列表面, 由于分子存在状态和金表面等周围环境的影响, 会使其拉曼光谱特征峰的峰位和相对强度发生改变. 这一现象是表面增强拉曼光谱所表现出的正常现象, 对于本文的研究没有影响. 该图中PATP分子固体粉末位于 1084 cm^{-1} 的拉曼特征峰, 与位于金纳米阵列表面PATP分子的 1080 cm^{-1} 拉曼特征峰相对应. 同样图1(b)是DMAB分子的结构和通过的实验和理论计算所得的拉曼光谱特征峰. 通过对比图1(a)和图1(b)可以看出, PATP位于 1084 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 的拉曼峰与DMAB分子位于 1142 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 的拉曼峰没有相互重复出现. 所以, 接下来的实验就可以用位于 1084 cm^{-1} 的拉曼特征峰表征PATP的存在, 使用位于 1142 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 的拉曼峰指示DMAB的存在.

图1(c)是基于金纳米阵列基底表面等离子体驱动光催化反应过程示意图. 首先将金纳米阵列基底浸泡与PATP溶液中, PATP分子会均匀的吸附在金表面, PATP分子中的硫原子会与金原子形成金-硫键. 当基底表面由于金半球状纳米颗粒呈现规则的正六边形排布, 当受到 633 nm 激光辐照时位于半球状颗粒之间的纳米间隙内将会产生非常强的局域表面等离子体增强热点区域. 在热点内的激发电磁场的强度相比于激发光本身而言被极大地增强了, 而处于热点内的PATP探针分子在表面等离子体和激发光的双重作用下, 两个分子

的氮-氢键分别断裂形成氮-氮双键, 从而发生光催化反应形成了新的结构DMAB分子. 随后, 通过原位滴加浓度为 10^{-2} mol/L 的硼氢化钠无水乙醇溶液, 生成物DMAB分子会在表面等离子体、激发光和硼氢化钠的作用下发生逆向光催化反应生成PATP分子.

图2所示为金纳米阵列基底形貌的AFM和SEM照片. 图2(a)为金纳米阵列的三维AFM图片, 从图2(a)可以看出, 所制备的金纳米阵列基底表面总体上非常平整, 每个金纳米颗粒呈半球状, 尺寸大小均一. 另外从金纳米阵列的SEM照片(图2(b))中可以得到同样的验证, 半球状纳米颗粒总体呈现正六边形规则排列, 颗粒间的间隙尺寸均匀. 这种规则的半球状纳米阵列结构在激发光的作用下将会出现大量规则排布的热点. 图2(c)通过对AFM二维图片中的一组阵列点进行直线剖面分析, 可以进一步的看出每个半球状金纳米阵列结构单元的直径和高度比较均匀. 每个阵列结构单元直径尺寸大约为 90 nm , 高度为 20 nm ; 颗粒单元之间的间隙随着高度的下降逐渐减小, 其中部尺寸为 50 nm 左右. 从图2的分析可知, 这种排列规则的金纳米阵列表面平整、尺寸均一、所产生的热点分布均匀, 是研究表面等离子体驱动光催化反应的理想催化基底. 此外采用软件模拟对所制备的金纳米阵列的光学性质进行了理论计算, 图2(d)是采用FDTD模拟得出金纳米阵列的消光谱. 从谱图中可以看出, 金纳米阵列消光谱的共振峰位

在 500—600 nm 之间, 结合以前关于金纳米阵列作为 SERS 基底在 633 nm 激发光下具有良好的 SERS 增强特性. 因此, 接下来基于金纳米阵列作为光催化基底的实验中将采用 633 nm 的激发光进行光催化研究.

然而事实上位于金纳米阵列基底表面上 PATP 探针分子是否真的如图 1(c) 所表述那样, 633 nm 激发光和硼氢化钠的作用下分别发生了光催化反应和逆向光催化反应呢? 可以通过拉曼光谱的实时采集, 根据拉曼光谱特征峰的指认得到验证. 图 3 是基于金纳米阵列催化基底的 PATP 探针分子在

633 nm 激光的作用下发生光催化反应以及原位引入硼氢化钠而发生的逆向催化反应的两个过程阶段中所采集的拉曼光谱. 图 3(a) 是第一个阶段所实时采集的拉曼光谱, 图中的 4 条谱线从下到上是暗室的条件下当 633 nm 激光聚焦在基底表面开始计时, 每间隔 2 s 所采集的拉曼光谱, 即分别是激光对光催化体系持续作用了 2 s, 4 s, 6 s 和 8 s 时的谱线. 根据前面的分析可以将拉曼谱图中位于 1080 cm^{-1} 拉曼峰归属于 PATP 特有的特征峰, 位于 1142 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 的拉曼峰归属于光催化的产物分子 DMAB 特有的特征

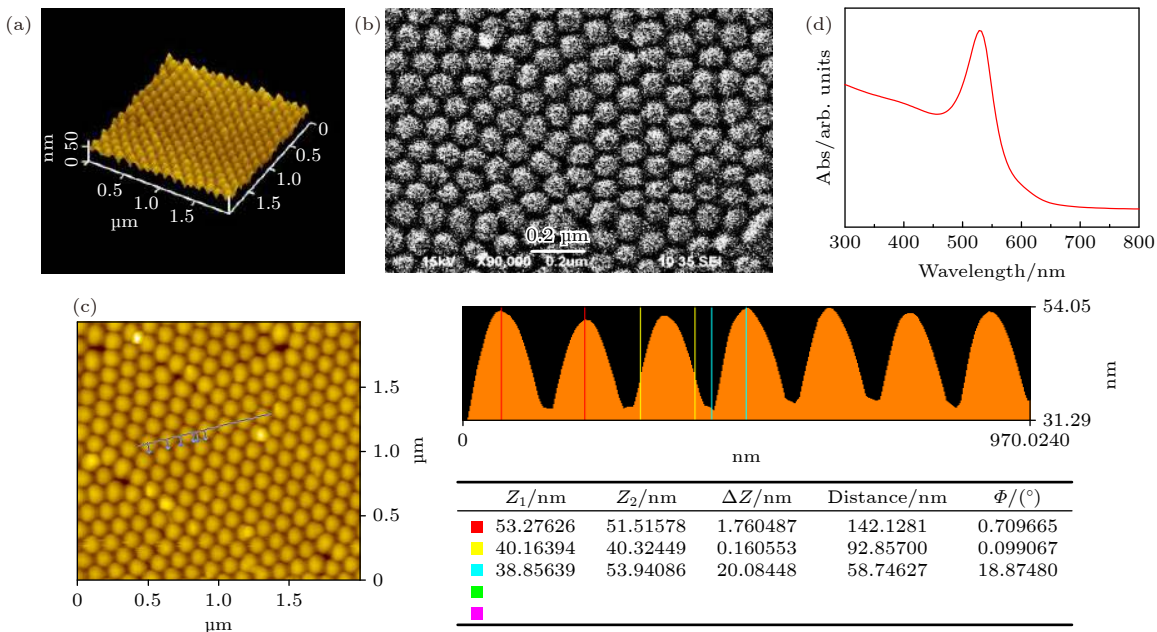


图 2 金纳米阵列基底的形貌表征 (a) 金纳米阵列的三维原子力显微镜图片; (b) 金纳米阵列的扫描电子显微镜图片; (c) 金纳米阵列几何尺寸分析; (d) 采用 FDTD 模拟得出金纳米阵列的消光谱

Fig. 2. Surface topography of gold nanoarray substrate: (a) Three-dimensional AFM image of gold nanoarray; (b) SEM image of gold nanoarray; (c) geometric dimension analysis of gold nanoarray; (d) extinction spectrum of gold nano array by FDTD simulation.

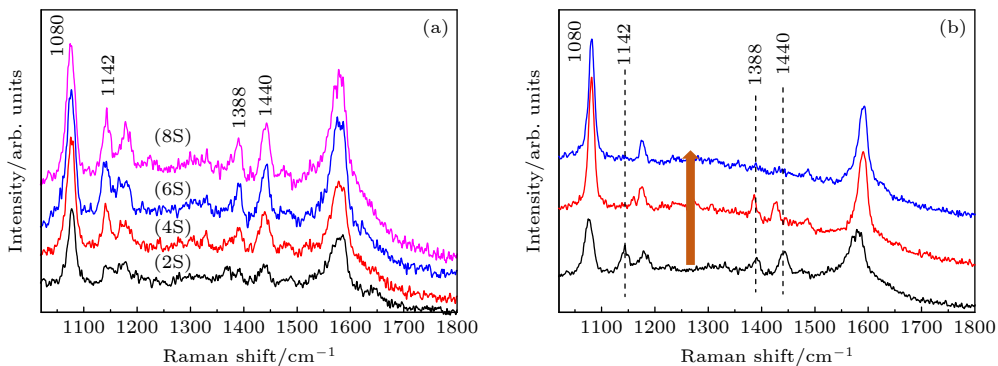


图 3 基于金纳米阵列基底的等离子体驱动光催化拉曼光谱 (a) PATP 光催化生成 DMAB 过程拉曼光谱; (b) DMAB 逆向反应生成 PATP 过程拉曼光谱

Fig. 3. Raman spectrum of plasma driven photocatalysis based on gold nanoarray substrate: (a) Raman spectrum of PATP photocatalysis generating DMAB; (b) Raman spectrum of DMAB reverse reaction generating PATP.

峰. 图 3(a) 中各条谱线从下到上依次来看, 代表着 PATP 分子的 1080 cm^{-1} 拉曼特征峰始终存在, 可以证明在第一阶段的光催化过程中 PATP 始终存在着, 也就是说 PATP 分子在整个过程中是过量的. 位于 1142 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 的拉曼峰在激光作用 2 s 时就已经出现了, 而且随着时间的推移, 其强度在逐渐增大. 由此可以看出, PATP 分子在金纳米阵列催化基底上在 633 nm 的激光作用下, 会发生非常迅速的光催化反应生成 DMAB 分子.

图 3(b) 是第一个光催化反应之后, 原位滴加硼氢化钠溶液, 在相同的实验条件下所采集的拉曼光谱. 从图中各条谱线从下到上依次来看, 代表着 PATP 分子的 1080 cm^{-1} 拉曼特征峰同样是始终存在, 证明了整个第二阶段过程中 PATP 的存在. 位于 1142 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 的拉曼峰在硼氢化钠和激光作用下, 其强度随着时间的推移迅速减小直至消失. 与此同时也没有新拉曼峰的产生, 也就是意味着在此过程中没有除 PATP 和 DMAB 之外的新分子产生. 由此可以看出第一阶段的光催化产物 DMAB 分子, 在硼氢化钠和激光作用下发生逆向光催化反应生成了 PATP 分子. 通过对图 2 进行分析可以得出, 位于金纳米阵列基底表面上的 PATP 探针分子在 633 nm 激发光和金纳米阵列上热点的作用下发生了快速光催化反应, 连续迅速生成了产物 DMAB 分子. 随后, 金纳米阵列催化基底表面上的 DMAB 分子在硼氢化钠、633 nm 激发光和金纳米阵列上热点的作用下发生了逆向光催化反应又一次生成 PATP 分子.

这种基于表面等离子体驱动的光催化特性将会在纳米尺度下实现分子图形的绘制和擦除, 以及纳米尺度下进行信息加密、读取和擦写等领域具有很强的实用价值. 在特定的催化基底表面上组装一层分布均匀的探针分子 PATP, 用一束一定波长的聚焦激光进行照射使其发生光催化反应生成新的分子 DMAB. 可以借助微纳操控技术, 人为控制聚焦激光束在催化基底上进行二维扫描. 那么激发光扫过的区域内的 PATP 分子就会发生光催化反应生成 DMAB, 没有扫描的区域则不会产生 DMAB 分子. 通过这种手段就可以在微纳尺度上绘制出特定有 DMAB 分子分布的图形或者字母、汉字信息, 实现微纳尺度的图形绘制和信息加密. 随后, 可以

借助拉曼光谱扫描技术 (mapping), 以 DMAB 分子的特征峰强度进行二维成像就可以实现所绘制图形的显现和信息解密. 此外, 可以在加密基底上引入硼氢化钠同时在表面等离子体和激发光的作用下发生逆向光催化反应, 从而实现微纳尺度图形和加密信息的擦除.

通过时域有限差分法 (finite difference time domain method, FDTD, Lumerical Solutions 公司) 软件计算模拟了金纳米阵列结构基底表面的表面等离子体分布特性 (如图 4 所示). 图 4(a) 是依据所制备的金半球状纳米阵列结构基底的 AFM 和 SEM 图的几何尺寸建立的理论模型. 图 4(b) 是金纳米阵列表面等离子体模拟激发光的偏振方向. 图 4(c) 金纳米阵列表面等离子体强度分布特性 FDTD 软件计算结果, 从图中可以看出在激发光的作用下金纳米颗粒间的区域内产生了很强的局域表面等离子体增强热点. 这些热点依据颗粒的分布呈现出规则排布, 同时对激发光的偏振方向具有依赖性. 另外, 金纳米阵列模型四周具有很强的局域表面等离子体增强是因为模拟计算中边界效应造成的, 由于计算能力的限制所建立的纳米阵列模型尺寸有限, 不可能像实际周期性阵列基底相对于聚焦激光斑点那样无限大. 图 4(d) 是针对计算结果中在 $y = 0$ 处的直线上电磁场强度随 x 的变化关系, 从图中可以看出位于金纳米颗粒表面上的电磁场强度很低, 接近于颗粒表面附近的区域则很强, 同时其强度状态依赖于半球状纳米颗粒的排布而呈现出周期性分布. 图 4(e) 是金纳米阵列结构受到一个激发光表面波作用后, 其表面等离子体空间分布特性随着时间推移的变化情况. 可以看出在激发光作用后的整个过程中, 局域表面等离子体一直在金纳米颗粒单元之间振荡并逐渐减小直至消失.

图 4(f) 是金纳米阵列基底表面等离子体驱动光催化机制示意图, 从图中可以看出 PATP 发生光催化反应所需要的能量主要来源于 3 个方面. 第 1 个是 PATP 分子与金纳米阵列相接触, 其电子受到金费米能级的影响使其能量得到了提升. 第 2 部分能量直接来源于吸收了 633 nm 激发光光子的能量. 第 3 部分能量的来源是吸收由金纳米阵列受到 633 nm 激光的作用发射表面等离子体衰变所产生的热电子和空穴的能量.

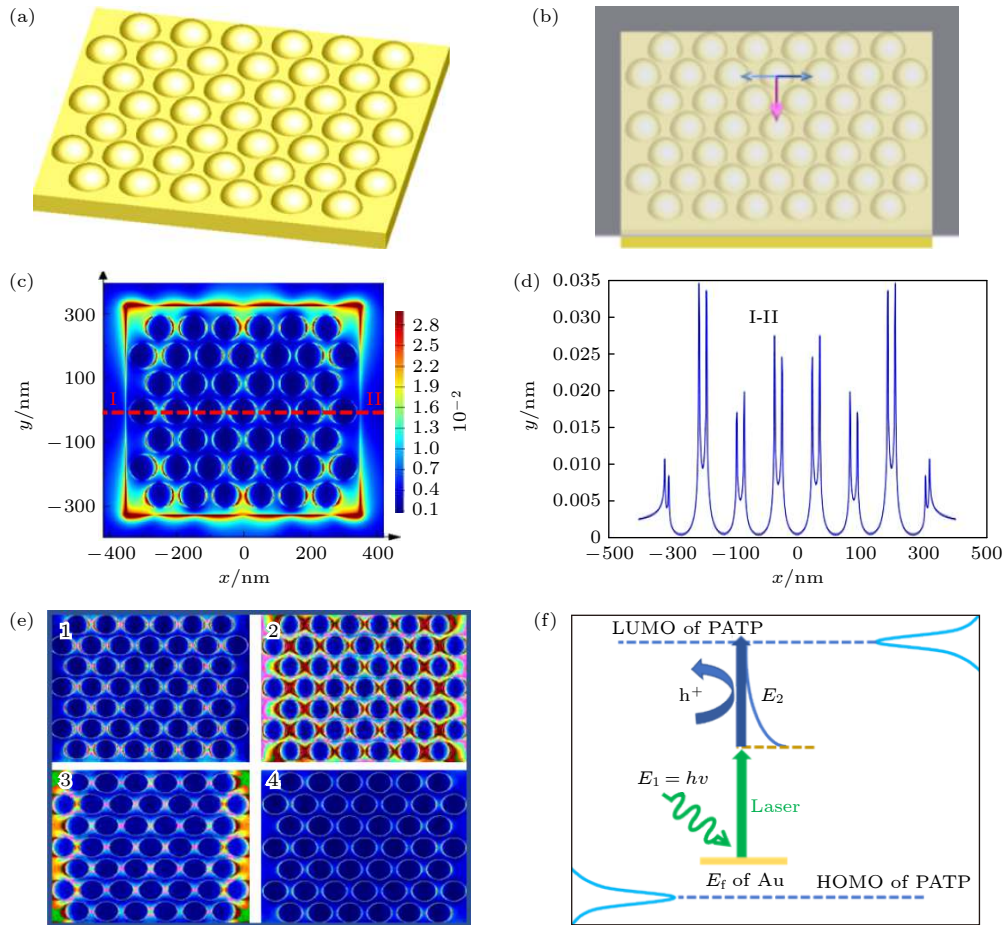


图 4 金纳米阵列基底等离子体驱动光催化机制 (a) 金纳米阵列理论模型; (b) 金纳米阵列表面等离子体模拟激发光偏振方向; (c) 金纳米阵列表面等离子体强度分布特性计算结果; (d) 金纳米阵列表面等离子体模拟强度分布分析; (e) 金纳米阵列表面等离子体分布随时间变化模拟结果; (f) 金纳米阵列基底等离子体驱动光催化机制示意图, 其中 E_2 是来自于 633 nm 激光激发热电子/空穴的能量

Fig. 4. Mechanism of gold nanoarray substrate plasma driven photocatalysis is as follows: (a) Theoretical model of gold nanoarray; (b) polarization direction of stimulated luminescence simulated by surface plasmon of gold nanoarray; (c) calculation results of intensity distribution characteristics of surface plasmon of gold nanoarray; (d) analysis of intensity distribution simulated by surface plasmon of gold nanoarray; (e) surface plasmon distribution of gold nanoarray; (f) mechanism of Au nanoarray substrate plasma driven photocatalysis, E_2 is energy distribution of hot electrons/holes excited by 633 nm laser.

4 结 论

本文首先借助于阳极氧化铝模板制备出了排列规则的金半球状纳米阵列光催化基底. 在金纳米阵列上以 PATP 为探针分子, 借助拉曼光谱的手段, 研究了 633 nm 激光作用下的表面等离子体驱动光催化反应. 同时原位引入硼氢化钠实现了表面等离子体驱动逆向光催化反应的发生. 并借助 FDTD 软件对所制备的金纳米阵列表面的等离子体分布特性进行模拟分析. 通过这种方法有望实现在微纳尺度上绘制出特定图形或者字母、汉字信息, 实现微纳尺度的图形绘制和信息加密、读取和擦除

功能, 这项技术在上述研究领域具有一定的实用价值.

参考文献

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J Raman 1974 *Chem. Phys. Lett.* **26** 163
- [2] Jeanmaire D L, van Duyne R P 1977 *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem* **84** 1
- [3] Liu X J, Tang L H, Niessner R, Ying Y B, Haisch C 2015 *Anal. Chem.* **87** 499
- [4] Zhan C, Chen X J, Huang Y F, Wu D Y, Tian Z Q 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 2784
- [5] Zhang Z Y, Kneipp J 2018 *Anal. Chem.* **90** 9199
- [6] Qi X N, Wei Y Q, Jiang C X, Zhang L S, Wang P J, Fang Y 2020 *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **237** 118362

- [7] Lin W H, Cao Y Q, Wang P J, Sun M T 2017 *Langmuir* **33** 12102
- [8] Sheng S X, Ji Y F, Yan X H, Wei H, Luo Y, Xu H X 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 11586
- [9] Jiang C X, Wei Y Q, Zhao P C, Wang P J, Fang Y, Zhang L S 2020 *Eur. Phys. J. Plus* **135** 671
- [10] Mayer K M, Hafner J H 2011 *Chem. Rev.* **111** 3828
- [11] Jain P K, Huang X, El-Sayed I H, El-Sayed M A 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 1578
- [12] Lal S, Clare S E, Halas N J 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 1842
- [13] Zhan C, Chen X J, Yi J, Li J F, Wu D Y, Tian Z Q 2018 *Nat. Rev. Chem.* **2** 216
- [14] Zhang Y, He S, Guo W, Hu Y, Huang J, Mulcahy J R, Wei W D 2018 *Chem. Rev.* **118** 2927
- [15] Aslam U, Rao V G, Chavez S, Linic S 2018 *Nat. Catal.* **1** 656
- [16] Kim S, Kim J M, Park J E, Nam J M 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704528
- [17] Sun M, Xu H 2012 *Small* **8** 2777
- [18] Aslam U, Chavez S, Linic S 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1000
- [19] Zayats A V, Maier S 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700508
- [20] Huang Y F, Wang W, Guo H Y, Zhan C, Duan S, Zhan D P, Wu D Y, Ren B, Tian Z Q 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 8483
- [21] Zeng Z, Qi X N, Li X J, Zhang L S, Wang P J, Fang Y 2019 *Appl. Surf. Sci.* **480** 497
- [22] Liu Y Q, Zhao L J, Li X J, Zeng Z, Wang P J, Zhang L S, Fang Y 2018 *Appl. Surf. Sci.* **428** 900
- [23] Linic S, Aslam U, Boerigter C, Morabito M 2015 *Nat. Mater.* **14** 567
- [24] Zhang Z L, Xu P, Yang X Z, Liang W J, Sun M T 2016 *J. Photochem. Photobiol. C* **27** 100
- [25] Moskovits M 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 783
- [26] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1999 *Chem. Rev.* **99** 2957
- [27] Lombardi J R, Birke R L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5605

Photocatalytic properties of gold nanoarrays driven by surface plasmon*

Zhang Li-Sheng[†]

(The Beijing Key Laboratory for Nano-Photonics and Nano-Structure, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

(Received 5 March 2021; revised manuscript received 3 August 2021)

Abstract

The surface plasmons produced by the collective oscillation of conduction electrons in metal nanostructures can redistribute not only the electromagnetic field spatiotemporally, but also the excited carriers. Various effects caused by surface plasmons, including enhanced electromagnetic fields, local heating, excited electrons and excited holes, can drive chemical reactions. In this work, the regularly-arranged Au nanoarray catalytic substrate is prepared based on an anodic aluminum oxide template. When the excitation light of a specific wavelength irradiates on the substrate, a large number of regularly-arranged local surface plasmon enhancement regions will be generated on its surface. By taking advantage of surface enhanced Raman spectroscopy, the 4,4'-dimercaptoazobenzene is synthesized by the photocatalytic reaction of p-aminothiophenol as a probe driven by local surface plasmon. After that, the sodium borohydride is introduced in situ. Under the same experimental conditions, the product 4,4'-dimercaptoazobenzene is driven by plasma to produce p-aminothiophenol again. This research work will achieve the drawing and erasing of molecular graphics on a micro scale and a nano scale, as well as information encryption, reading and erasing, which has a strong application value.

Keywords: gold nanoarrays, surface plasmon, Raman spectroscopy, photocatalysis

PACS: 52.38.Bv, 74.25.nd, 52.65.-y

DOI: 10.7498/aps.70.20210424

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774244).

[†] Corresponding author. E-mail: lszhang@cnu.edu.cn