

## ПЛАЗМОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ НА УРОВНЕ ОДИНОЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ

*А.А. АВЕРКИЕВ, Е.С. ШЕРЕМЕТ, Б.Н. ХЛЕБЦОВ, Р.Д. РОДРИГЕС*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [andyparkens@gmail.com](mailto:andyparkens@gmail.com)

[www.ters-team.com](http://www.ters-team.com)

Известно, что плазмон-индуцированные фотокаталитические реакции происходят вследствие возбуждения электронов на поверхности плазмонных наночастиц. Тем не менее, точный механизм и физические процессы, вовлеченные в реакцию, все еще обсуждаются. Существует несколько путей, по которым перенос горячего электрона может вызвать фотокаталитическую реакцию. В настоящее время имеется несколько научных работ, в которых освещаются возможные методы применения фотокаталитических реакций и их взаимосвязь с усилением сигнала интенсивности комбинационного рассеяния и температуры нагрева плазмона.

Плазмоны представляют собой коллективные колебания свободных электронов на поверхности благородных металлов. Они привели к открытию многих новых явлений в нанофотонике за последние два десятилетия. Плазмоника привела к многообещающему применению в поверхностной спектроскопии и фотокатализе [6]. Эти эффекты возникают из-за локального усиления электромагнитного поля или из-за плазмон-индуцированных «горячих» носителей. Поскольку плазмон-индуцированные горячие электроны имеют более высокие энергии, чем носители, генерируемые прямым возбуждением. Это оптимальное усиление может быть достигнуто в различных применениях [1].

Это усиление может быть создано лазерным возбуждением с длиной волны, близкой к инфракрасной. Сильное усиление локальных электрических полей с генерацией «горячих» электронов, создаваемых плазмонами, может активировать химические реакции органических молекул, адсорбированных на металлических наночастицах [2]. При таких фотокаталитических реакциях молекулы меняют свою структуру, и Рамановская спектроскопия может обнаружить это структурное изменение. 4-нитробензолтиол (4-NBT) превращается в 4-аминобензолтиол (4-ABT) на плазмонных наночастицах при лазерном возбуждении [4].

Споры о влиянии температуры все еще продолжаются [2, 3]. Сообщалось, что в этой реакции нагрев не является основным механизмом плазмонного фотокатализа [3]. Однако в процессе анализа мы показываем, что повышение температуры локального нагрева является критическим фактором в фотокаталитическом превращении 4-NBT в 4-ABT в плазмонном режиме [5].

В этом процессе перенос горячего электрона вызывает восстановление  $\text{NO}_2$  до  $\text{NH}_2$ . Нитрогруппа  $\text{NO}_2$  получает два дополнительных электрона из золота и выделенный кислород (рис. 1). Эта реакция может протекать даже при комнатной температуре. Однако, эффективность данной фотокаталитической реакции может быть усилена, путём увеличения температуры до 80–120 °C [2].

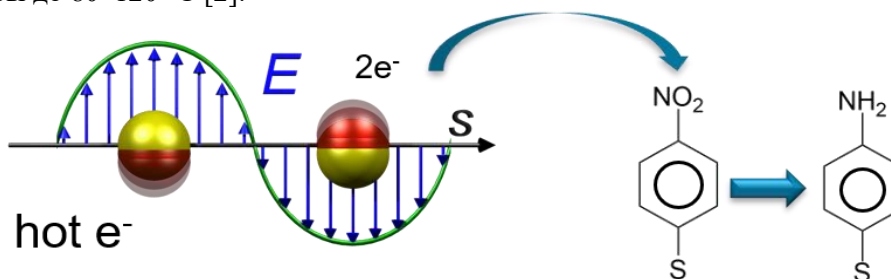


Рисунок 1 – Процесс плазмон-индуцированного переноса «горячих» электронов при превращении 4NBT в 4ABT адсорбированных на нанокубах золота при лазерном возбуждении 638 нм

После облучения лазером с красной длиной волны ( $\lambda = 638$  нм) электроны на поверхности наночастиц плазмона начинают колебаться и пересекаются с ближайшими соседними электронными облаками, создавая тем самым «горячие точки». Это явление и предыдущие исследования [2] привели нас к предположению, что фотокаталитическая реакция определяется не только возбуждением локализованных поверхностных плазмонных резонансов (LSPR) или материалом наночастиц золота (Au) или серебра (Ag), но также сильно зависит от плазмонно-индуцированного нагрева. Плазмонный нагрев представляет собой явление, при котором плазмон распадается без радиации из-за многочисленных процессов рассеяния.

В этой работе спектроскопия комбинационного рассеяния света (TERS) проводится на одном уровне наночастиц Au и Ag, нанотреугольника, нанокубиков, функционализированных 4-NBT. Карты TERS сопоставляют с топографическими изображениями АСМ отдельных наночастиц, чтобы идентифицировать изменения интенсивности Рамана. После этого пики комбинационного рассеяния  $\text{NO}_2/\text{NH}_2$  сравнивают друг с другом, используя полученные спектры комбинационного рассеяния в области от 1000 до 1700  $\text{cm}^{-1}$ , чтобы исследовать зависимость фотокаталитической активности от усиления сигнала.

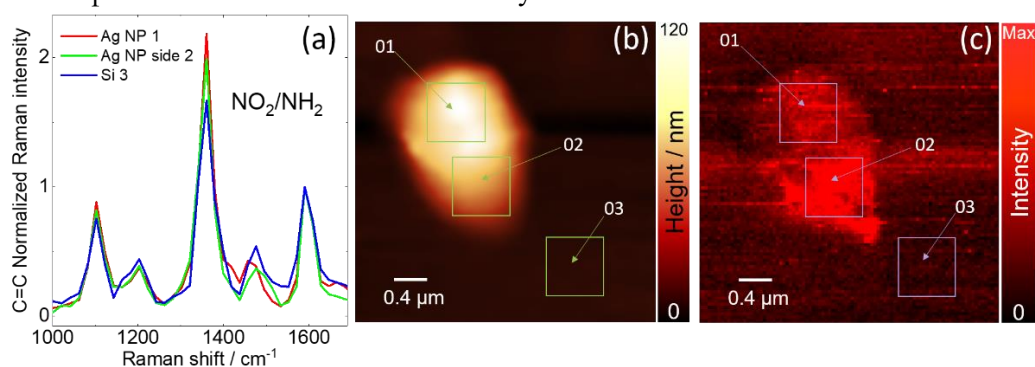


Рисунок 2 – (а) Спектры комбинационного рассеяния 4-NBT, адсорбированного на золотом нанокубе, измеренные на кремниевой подложке (Si) при лазерном излучении с длиной волны 633 нм, при температуре 25 °С; (б) АСМ изображение топографии; (с) TERS-карта

Данное соотношение показывает, насколько фотокаталитическая активность молекулы изменяется до и после лазерного облучения (рис. 2). Более высокая каталитическая активность молекулы не коррелирует с наибольшим усилением сигнала. Косвенно это уже указывает на то, что энергия переносится из одного состояния в другое, в котором энергия расходуется на локальный нагрев «горячих» точек.

В работе мы исследовали зависящую от температуры реакцию поверхностного катализа от 4-NBT до 4-ABT (от  $\text{NO}_2$  до  $\text{NH}_2$ ) с помощью поверхностных плазмонных резонансов на наночастицах золота и серебра. Энергия рассеяния электронов преобразуется в тепловыделение за счет Джоулевого нагрева. Это говорит о том, локализованный тепловой эффект вносит наиболее весомый вклад и является критическим фактором, который мы всегда должны учитывать. Представленные выводы основаны на экспериментально полученных результатах и их анализе.

#### Список использованной литературы

1. Ding, Tao, Jan Mertens, Anna Lombardi, Oren A. Scherman, and Jeremy J. Baumberg. 2017. "Light-Directed Tuning of Plasmon Resonances via Plasmon-Induced Polymerization Using Hot Electrons." *ACS Photonics*. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00206>.
2. Golubev, Alexander A., Boris N. Khlebtsov, Raul D. Rodriguez, Ying Chen, and Dietrich R. T. Zahn. 2018. "Plasmonic Heating Plays a Dominant Role in the Plasmon-Induced Photocatalytic Reduction of 4-Nitrobenzenethiol." *The Journal of Physical Chemistry C*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12101>.

3. Keller, Emily L., and Renee R. Frontiera. 2018. "Ultrafast Nanoscale Raman Thermometry Proves Heating Is Not a Primary Mechanism for Plasmon-Driven Photocatalysis." ACS Nano. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01809>.
4. Kwan Kim, Inhyung Lee, Seung Joon Lee, Photolytic reduction of 4 nitrobenzenethiol on Au mediated via Ag nanoparticles, Chemical Physics Letters, Volume 377, Issues 1–2, 2003, Pages 201-204, ISSN 0009-2614, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01154-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01154-0).
5. Nathaniel J. Hogan, Alexander S. Urban, Ciceron Ayala-Orozco, Alberto Pimpinelli, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Nanoparticles Heat through Light Localization, Nano Letters 2014 14 (8), 4640-4645, <https://doi.org/10.1021/nl5016975>.
6. Stockman, Mark I., Katrin Kneipp, Sergey I. Bozhevolnyi, Soham Saha, Aveek Dutta, Justus Ndukaife, Nathaniel Kinsey, et al. 2018. "Roadmap on Plasmonics." Journal of Optics 20 (4): 043001.