原位拉曼光谱研究激光诱导化学反应的最新进展

康磊磊, 苗芃, 楚家玉, 徐平*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

*通讯作者, E-mail: pxu@hit.edu.cn

收稿日期: 2016-12-28; 接受日期: 2017-03-02; 网络版发表日期: 2017-05-09

国家自然科学基金(编号: 21471039, 21571043, 21671047)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: PRIS of HIT A201502和HIT. BRETH. 201223)和中国博士后科学基金(编号: 2014M560253)资助项目

摘要 原位拉曼光谱兼具激发和原位监测化学反应的双重功能, 为深入研究光化学反应及相关机理提供了新的途径. 结合本课题组的研究成果, 本文总结了近年来利用原位拉曼光谱和原位表面增强拉曼光谱(SERS)研究激光诱导化学反应的最新进展. 首先, 概述了利用原位SERS技术研究表面等离激元(SP)诱导催化反应的研究进展, 着重介绍了SP诱导耦合反应的发现和发展. 其次, 回顾了利用原位拉曼光谱研究激光诱导化学反应的研究情况. 最后, 讨论了原位拉曼光谱研究激光诱导化学反应存在的问题并展望了未来的发展趋势.

关键词 拉曼光谱, 激光诱导反应, 表面增强拉曼光谱, 表面等离激元, 原位研究

1 引言

拉曼光谱作为一种非常重要的“指纹”光谱技术, 可以反映分子的振动、转动能级以及材料的组分、应力等信息, 是鉴别和表征物质种类和结构的有力工具, 已经被广泛地应用于化学、物理、生物、材料等领域^[1,2]. 表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)的发现进一步拓宽了拉曼光谱的应用范围^[3]. SERS增强机理可以分为物理增强和化学增强, 其中以物理增强为主^[4]. 物理增强即电磁增强, 是由金属纳米结构表面产生的局域表面等离激元共振(localized-surface plasmon resonance, LSPR)引起的^[5]. 当适当波长的光与等离激元金属(如Au、Ag、Cu等)纳米结构作用时, 金属纳米颗粒表面的电子云趋向于非对称地分布于纳米结构表面附近. 此时, 带负电的电子云与带正电的原子核间库仑作用会产生回复力,

导致电子云在原子核附近产生一系列振荡^[6]. 当入射电磁场(光子或电子)的频率与金属纳米颗粒表面自由电子的振荡频率匹配时, 即产生LSPR效应^[7-10]. 随着近年来纳米技术的发展和理论模拟手段的日益丰富, 对表面等离激元(surface plasmon, SP)的理论研究也逐步深入, 形成了一门新的学科——表面等离激元学^[11,12]. 值得注意的是, 尽管研究最为广泛的是IB族元素(Cu、Ag和Au)的LSPR效应, 但这种现象并不只局限于IB族元素. 事实上, LSPR效应是许多金属纳米结构都共有的特性, 只是因为IB族元素的LSPR效应发生在可见光区, 因此被广泛研究^[13]. 其他金属元素如Al、Ga、In、Mg等在紫外区的LSPR效应也展现了很好的应用前景^[14,15].

金属纳米结构的LSPR被激发后伴随着快速衰减, 在5~100 fs以辐射或非辐射的形式进行. LSPR的衰减方式有以下两种: 光子的再发射衰减(即光子散射)

引用格式: 康磊磊, 苗芃, 楚家玉, 徐平. 原位拉曼光谱研究激光诱导化学反应的最新进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 713-723
Kang L, Miao P, Chu J, Xu P. Recent advance in laser-induced chemical reactions investigated by *in-situ* Raman spectroscopy. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 713-723, doi: 10.1360/N032016-00241

和非辐射朗道阻尼衰减(Landau damping) (即光子吸收)^[16]. 辐射衰减一般发生于尺寸较大的等离激元纳米结构^[17,18], 而尺寸较小的等离激元金属纳米结构表面的LSPR则以非辐射朗道阻尼衰减. 非辐射朗道阻尼衰减可以通过带内(intraband)激发(费米能级之下sp价带到sp导带)或带间(interband)激发(d带到sp导带)产生高能电子和空穴^[19]. SP衰减的两种方式均可以在特定条件下把光子的能量转移到金属表面吸附物上, 从而实现金属表面吸附物的化学转化, 这类反应被称为SP诱导反应.

拉曼光谱技术的长足发展得益于激光光源的出现, 其具有单色性好、方向性强、功率密度大的优点, 是拉曼光谱的理想光源. 激光光源不仅能直接加热固体分子引发反应, 而且可以对吸附在等离激元金属表面的分子施加LSPR效应, 进而引发SP诱导反应, 将这类反应统称为激光诱导化学反应(laser-induced chemical reactions). 与此同时, 激光还可以激发分子的拉曼散射, 从而收集相应分子的拉曼散射光谱. 因此, 利用SERS和拉曼光谱可以实现对激光诱导化学反应的原位研究. 值得注意的是, 基于SERS和拉曼光谱研究的激光诱导化学反应的相关分子均需要具有较强的拉曼响应.

本文着重介绍了利用原位SERS和原位拉曼光谱研究激光诱导反应的最新研究进展. 首先, 回顾了原位SERS研究SP诱导偶合反应的来源, 并就其最新研究进展以及其他相关SP诱导反应研究进展进行了讨论; 其次, 综述了原位拉曼光谱研究激光诱导反应的研究进展; 最后, 就原位SERS和拉曼光谱研究激光诱导反应存在的问题及未来的发展趋势进行了探讨.

2 原位SERS研究SP诱导反应

2.1 原位SERS研究SP诱导偶合反应

1994年, Osawa等^[20]用电化学的方法研究4-氨基苯硫酚(4-aminothiophenol, 4ATP)的SERS增强机理时发现, 4ATP的SERS谱图中1143、1390和1432 cm^{-1} 处的“ b_2 ”模(实则不属于4ATP的拉曼振动模)会随着电势的改变而出现或消失. Osawa等^[20]认为这种变化是由SERS基底与表面吸附分子间发生电荷转移引起的. 此后, 人们普遍认可4ATP的“ b_2 ”模是该分子在其SERS谱中化学增强的体现^[21-23]. 然而, 4ATP的“化学增强峰”

一直未能通过理论计算得到相符的结果.

直到2009年, Wu等^[24]通过理论模拟预测, 吸附在Ag纳米颗粒表面的4ATP分子可以通过催化偶合反应生成对巯基偶氮苯(4,4'-dimercaptoazobenzene, DMAB), 计算所得DMAB分子的拉曼光谱与4ATP分子的SERS光谱一致^[25]. 2010年, Sun等^[26]通过时间分辨SERS证明, DMAB分子确实是由4ATP分子通过SP催化反应转化而成, 并通过理论计算加以佐证. 同年, Ren等^[27]在理论上做出预测, 并借助表面质谱、SERS和电化学的方法证明了吸附在粗糙Ag电极上的4ATP可以发生SP偶合反应生成DMAB, 很好地解释了4ATP的SERS谱峰发生变化的实验现象. 实验中用表面质谱分别测试了未经激光照射的4ATP-粗糙Ag电极、经0.6 mW 633 nm激光照射的4ATP-粗糙Ag电极和空白的粗糙Ag电极, 所得结果如图1(a)所示. 经0.6 mW 633 nm激光照射的4ATP-粗糙Ag电极表面能够检测到质荷比(m/z)为245.5的分子离子峰, 可以将其归属为DMAB分子. 而其他对照组实验中都没有观察到位于245.5的峰, 表明只有在激光照射条件下4ATP分子才能转化为DMAB分子. 化学方法合成的DMAB分子的SERS指纹谱与经激光照射后所得4ATP分子的SERS谱完全相同, 说明这些新产生的峰都来自于同一种化学分子DMAB (图1(b)). 随后, 很多研究人员在理论和实验上都对4ATP在SP诱导下反应生成DMAB的实验进行了研究. Sun等^[28]证明了4ATP能够在Ag纳米颗粒-4ATP分子-Ag膜的体系中转化为DMAB, 而在Ag纳米颗粒-4ATP分子-Au膜的体系中则无法实现, 还证明了SP诱导反应所得DMAB分子的构型是反式而不是顺式. 在Au溶胶和Cu溶胶体系中, 通过调节溶液的pH, 4ATP分子也可以在SP的作用下生成DMAB. 以上这些实验结果都能够通过理论计算模拟加以证明^[29]. 长时间以来, SERS被认为是一种无损检测方法, 然而, 以上这些研究结果促使人们对SERS检测技术进行重新认识^[30].

尽管4ATP在SP作用下可以偶合为DMAB分子已经为领域内大多数研究人员认可, 但仍存在诸多争议. Kim等^[31]发现DMAB在大气环境下用514 nm激光照射更容易还原为4ATP, 所以坚持认为4ATP分子更容易在空气中稳定存在, “ b_2 ”模是4ATP类分子(包含DMAB)所共有的化学增强模, 与是否生成DMAB分子无关. 此外, 他们还认为4ATP的“电荷迁移共振增强峰”(即“ b_2 ”模)的出现需要达到一定的阈值, 此时4ATP分子才能

图1 (a) 吸附在粗糙Ag电极上4ATP的脱附表面质谱图. i) 经激光照射; ii) 未经照射; iii) 没有吸附4ATP的粗糙Ag电极. (b) 粗糙Ag电极上, 经能量密度约为 1×10^8 mW/cm²激光照射过的4ATP i)和DMAB ii)的拉曼光谱^[27] (网络版彩图)

占据Au表面的位点^[32]. 综上所述, 在SP作用下, 4ATP分子能够通过表面催化反应生成DMAB分子的现象已经被普遍认可, 但仍存在争议^[33].

随后, 研究者发现在SP作用下4-硝基苯硫酚(4-nitrothiophenol, 4NTP)分子的SERS峰形也会发生变化, 最终所得谱图与4ATP分子发生SP诱导反应生成的DMAB分子的SERS谱相符. 因此, 可以确定4NTP在SP作用下也能生成DMAB, 这一发现进一步支持了4ATP在SP作用下能够偶合生成DMAB分子的判断, 是对4ATP在SP作用下发生偶合反应的有效补充^[34]. Dong等^[35]研究了SERS基底的材质(Au、Ag、Cu膜)、激发光波长和照射时间对SP诱导4NTP偶合反应的影响. 研究发现, 该反应的反应速率极大地依赖于基底材质、激光波长、激光功率和照射时间, 通过优化实验条件可以调节反应速率. 4NTP在SP作用下转化为DMAB分子的反应是脱氧反应, 在经典的有机反应中为还原反应, 需要4个“热电子”参与, 诱发反应进行的“热电子”来自SP的衰减. 为研究液相环境中苯环上的-NH₂与-NO₂在SP作用下哪个基团优先发生偶合反应, 利用电化学辅助的方法研究了4-硝基苯胺(4-nitroaniline, 4NP)的SP偶合反应. 实验与理论计算结果均显示, 在液相环境中-NO₂会被优先还原为-N=N-, 表明SP诱导偶合反应的高选择性^[36,37].

针尖增强拉曼光谱(tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS)作为一类特殊的SERS技术, 结合了拉曼光谱的指纹特性和原子力显微镜的高空间分辨特性, 金属针尖在强LSPR的作用下同时具备超高分辨率和光谱灵敏性, 已经成为化学、物理、材料等研究领

域的有力表征工具^[38-41]. Sun等^[42,43]详细介绍了自制高真空TERS的组成结构与操作方法, 并利用自制的高真空TERS原位研究了SP驱动下4NTP偶合为DMAB的表面催化反应. 研究发现, 该表面催化反应速率可以通过SP强度加以调控, 即通过控制激光强度、隧穿电流和偏压大小来控制反应速率. 在真空TERS体系中, 4NTP的SP催化偶合反应比普通SERS条件下发生得更快, 位于1336 cm⁻¹处-NO₂的对称伸缩振动峰在数分钟内可以完全消失. 通过拟合高真空TERS所得斯托克斯(Stokes)和反斯托克斯(anti-Stokes)拉曼峰的强度可以确定反应体系的温度大约为327±4 K, 因此, 可以排除SP热效应对4NTP催化偶合反应的影响^[44]. 基于以上研究工作, 利用高真空TERS对4NTP转化为DMAB的反应机理进行了更为深入的研究. 首先, 高真空TERS技术可以通过控制针尖和基底之间间隙的距离而达到调节隧道电流的目的, 研究了电流大小与反应速率之间的关系; 其次, 通过测量和分析斯托克斯和反斯托克斯针尖拉曼光谱探究了SP热效应对反应的影响. 研究结果表明, 4NTP转化为DMAB的反应主要来自SP衰减产生的“热电子”, 与针尖和基底上释放的光电子无关^[45]. Lantman等^[46]用双波长TERS研究了4NTP转化为DMAB的SP诱导反应. 将4NTP吸附在Au纳米片上组装成单分子层后, 分别用绿光(0.7 μW 532 nm激光)激发镀Ag针尖的SP效应并用红光(633 nm激光)收集光谱, 如图2所示. 研究发现, 633 nm激光不能引发4NTP的偶合反应, 从而避免了收集拉曼信号过程中引发的反应, 能更为准确地测定反应时间, 为从分子级水平理解4NTP的SP诱导催化反应提供了帮助.

图2 (a) 实验装置示意图; (b) 532 nm激光激发4NTP转化为DMAB随时间变化的SERS谱^[46] (网络版彩图)

然而, SP衰减产生的“热电子”具有强还原性, 所以4NTP偶合为DMAB的反应一般认为是由“热电子”引发的。但4ATP转变为DMAB的反应是脱氢的氧化反应, 在还原体系中4ATP是如何完成氧化反应的, 其内在的反应机理如何, 这些疑问都需要结合新的实验方法加以回答。通常, 4ATP的SP诱导偶合反应均暴露在空气中进行研究, 而空气的组分复杂, 为准确揭示其反应机理带来了困难^[47]。为了研究4ATP在单一组分气体气氛下的SP诱导催化反应, Xu等^[48]设计并制作了能够与显微共聚焦拉曼光谱仪联用的反应气氛控制装置, 其组成结构如图3(a, b)所示。结合Ag微球的单颗粒SERS技术研究了4ATP在特定气氛中的SP诱导反应^[49]。结果表明, 在反应气氛装置中通入O₂、H₂O或H₂, 可以控制SP诱导反应的氧化/还原气氛, 从而实现4ATP和DMAB间的多次可逆转化, 如图3(c, d)所示。SP在4ATP转变为DMAB的反应及其逆反应中发挥了不同的作用。4ATP到DMAB的偶合反应实际上是由SP衰减产生的热效应引发的, 其中O₂ (作为电子受体)是必需的氧化剂, H₂O (作为去质子化剂)可以加速反应的进行。然而, 其逆反应由DMAB还原至4ATP时, SP衰减产生的“热电子”可以还原偶氮基团(N=N键断裂), 其中H₂O或H₂可以作为质子源。此外, 在N₂中分别经过不同功率的532和633 nm激光照射, 4ATP的SERS峰中均未出现“b₂”模, 可以确认“b₂”模是来自新生成的DMAB的拉曼峰, 而非4ATP分子的化学增强峰。随后, Ren等^[50]进一步确认了O₂在4ATP的SP诱导偶合反应中的作用。

Xu等^[51,52]还研究了4NTP在特定气氛中的SP诱导反应。结果显示, 4NTP分子在N₂中的SP反应比在空气中进行得快, 而在纯O₂中反应进行得比空气中慢, 表

明O₂可以有效淬灭金属表面产生的“热电子”, 从而抑制了4NTP偶合为DMAB的还原反应。在足够高的激光功率下, 4NTP在任何反应氛中都可以偶合为DMAB, 即使在纯O₂气氛中反应受到抑制, 4NTP也可以部分偶合成DMAB, 而DMAB可以在H₂O或H₂气氛下进一步被还原形成4ATP, H₂O或H₂可以提供反应需要的质子。值得一提的是, 关于4ATP及4NTP的SP诱导偶合反应机理, Wu等^[53-55]通过理论计算对其进行了详细研究, 为从根本上了解SP诱导偶合提供了极大帮助。

SERS基底的组成、结构和尺寸对SP诱导偶合反应具有重要影响。Camargo等^[56]以Au@AgAu纳米“卵壳”结构为SERS基底, 原位研究了4ATP的SP诱导偶合反应。研究表明, Au@AgAu纳米“卵壳”结构可以提供更强的电磁场, 因而产生的SP可以更有效地将4ATP转化为DMAB, 其转化效率分别是AuAg纳米壳和Au纳米颗粒的9.2倍和40倍。Sun等^[57]设计制备了Ag“蝴蝶节”纳米阵列(ABNA)并在其表面覆盖层数可控的石墨烯, 用以研究4ATP的SP诱导偶合反应, 以期揭示基底与表面吸附分子间的电荷转移机理。图4(a)为单层石墨烯覆盖的Ag“蝴蝶节”纳米阵列研究SP诱导4ATP偶合反应的结构示意图。可以看出, 有序的Ag“蝴蝶节”纳米阵列被大面积石墨烯覆盖(图4(b))。4ATP可以通过巯基垂直吸附在等离激元金属表面, 而由于石墨烯中大π键的存在, 4ATP会以与石墨烯二维表面平行的方式吸附在其表面(图4(c, d))。4ATP在纯Ag“蝴蝶节”纳米阵列上的SP反应约需要11 min, 而在单层石墨烯覆盖的Ag“蝴蝶节”纳米阵列上只需要1 min (图4(e, f))。以上结果表明, 石墨烯可以促进等离激元金属与表面吸附分子间的电荷转移, 从而加速了4ATP的SP诱导偶

图3 (a) 特定气氛下研究SP诱导偶合反应的气体流动池的结构示意图; (b) 利用自行设计的反应平台研究SP诱导偶合反应过程的照片; (c) 633 nm激光连续激发下得到的单颗粒SERS谱; O_2 饱和的 H_2O 蒸气作用下4ATP转化成DMAB, 然后在 N_2 饱和的 H_2O 蒸气作用下DMAB转化成4ATP; (d) 4ATP到DMAB的可逆SP诱导反应示意图^[48] (网络版彩图)

合反应. 随后, Sun等^[58]利用超快pump-probe瞬态吸收光谱进一步对石墨烯和等离激元金属杂化材料促进催化反应的物理机制进行了研究. 研究表明, 石墨烯-Ag杂化材料不但能够有效积累高密度的热电子, 而且可以有效提升SP对热电子的转化效率.

2.2 原位SERS研究其他SP诱导反应

4ATP或4NTP可以在SP作用下偶合为DMAB分子, 一些其他分子也被发现可以利用原位SERS技术来研究其SP诱导反应. Sun等^[59]发现SP可以作为“分子剪刀”使DMAB分子分解. 有趣的是, 通过调节pH可以控制DMAB分子分解产物的种类. 在高真空TERS体系中, 酸性条件下可以将DMAB分子分解为4ATP, 而碱性条件下DMAB分子则分解为4NTP. Scherman等^[60]以亚纳米级的大环状分子环联脲(cucurbit[n]uril)为配体自组装的Au纳米颗粒为SERS基底, Au纳米颗粒间的间隙

和大环分子可以作为分子反应的纳米反应器, 用其原位研究了二苯基乙烯的光催化偶合过程. Shin等^[61]用原位SERS研究了Au和Ag纳米颗粒表面的SP催化反应, 在激光激发下产生的“热电子”可以把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 该反应体系对激光波长十分敏感, 用一定功率的514.5 nm激光可以驱动反应进行, 而用相同功率的632.8 nm激光则不能. Sun等^[62]结合电化学和原位SERS在水溶液中研究了苯甲硫醚间S-S键的形成机制. 研究表明, 在分别以粗糙Ag电极、Pt丝和Ag/AgCl电极为工作电极、对电极和参比电极的电化学体系中, 施加较负电压(-1.2 V)且激光功率和波长适当(0.15 mW, 532 nm)时, 苯甲硫醚的 $-\text{CH}_3$ 会发生脱落, 随后完成分子间S-S键的形成, 以上实验结论得到相应理论模拟结果的佐证. 与红外光谱不同, 水的存在对SERS几乎没有影响. Halas等^[63]利用原位SERS研究了Pd-Au纳米壳层结构表面1,1-二氯乙烯在水中的加氢脱氯反应, 提供了室温

图4 (a) 单层石墨烯覆盖的ABNA研究4ATP SP诱导偶合反应的结构示意图; (b) 单层石墨烯覆盖ABNA的大面积扫描电子显微镜(SEM)照片; ABNA (c)和单层石墨烯(d)覆盖的ABNA表面吸附的4ATP转化为DMAB的示意图; ABNA (e)和单层石墨烯(f)覆盖的ABNA表面吸附的4ATP随时间变化的SERS谱^[57] (网络版彩图)

条件下溶液中加氢脱氯催化反应的直接证据,为研究地下水的清洁提供了可能的途径.这种在水溶液中原位研究催化反应的方法未来可能应用于生物质转化、质子交换薄膜燃料电池等更广阔的研究领域.在有机合成中,苯环的硝化反应需要消耗大量的浓硫酸. Xu等^[64]利用原位SERS研究发现,苯硫酚可以在SP作用下与稀硝酸发生硝化反应,该研究表明SP反应可以实现某些有机分子的绿色合成,进一步拓宽了SP诱导

反应的研究范围.

从以上列举的原位SERS研究SP诱导反应的相关工作可以看出,原位SERS研究SP诱导反应并不只局限于4ATP或4NTP的偶合反应,目前的研究内容已经得到了极大的丰富,未来可能会有更多的SP反应可以利用原位SERS或TERS进行实时研究,通过反应动力学揭示SP诱导反应的潜在机理,可以为催化材料的设计与制备提供参考依据^[65].此外,基于SP波导的“远程

SERS”也可以应用于SP诱导反应,这种方法可以有效避免光谱背景干扰、热效应以及高能激光对样品的损伤,为基于SERS研究SP诱导反应提供了新思路^[66-68].

3 原位拉曼光谱研究激光诱导反应进展

激光照射SP金属表面可以产生LSPR效应,进而引发金属表面吸附分子的SP诱导反应.当没有等离激元金属参与时,激光直接照射到分子晶体表面也会产生大量的热,可以引发晶体内部离子迁移而产生缺陷,甚至熔融和气化.基于激光的热效应已经发展了激光对材料的穿孔、切割、焊接等加工技术^[69,70].本节着重介绍原位拉曼光谱研究激光诱导化学反应研究进展,涉及的研究内容没有LSPR效应,与SERS技术无关.

石墨烯作为发现最早的二维材料,近年来受到各领域研究人员的广泛关注^[71,72].改性石墨烯如氢化、氟化、氯化等是探究石墨烯新颖性质的重要途径之一.众所周知,拉曼光谱是表征石墨烯的有力工具,在石墨烯的共轭结构中引入外原子或基团,可以引起石墨烯中C-C键的结构发生转变,进而使其相应的拉曼光谱发生变化^[73].与化学方法改性相比,激光诱导石墨烯改性的实验条件更温和且可控性更强. Ruoff等^[74]用原位拉曼光谱研究了激光诱导石墨烯的氟化过程.在激光的连续照射下,固体氟化物(CYTOP)可以与石墨烯发生反应,如图5(a)所示.从图5(b)可以看出,石墨烯位于1350 cm⁻¹处的D带随着激光的连续照射逐渐增

强,40 s时达到最大值,而其位于2700 cm⁻¹附近的2D峰则逐渐减弱.这些变化表明,石墨烯中C原子的sp²杂化形成的网络结构被激光破坏.因为石墨烯的氟化过程需要激光照射,所以可以利用CYTOP掩模板对石墨烯表面的氟化区域进行图形化处理.图5(c)为以D带强度为基准的拉曼成像图,从图中可以看出石墨烯表面氟化形成的图形.图5(d)为图5(c)中3个不同点所对应的拉曼光谱,从图中可以看出,激光重复照射的C点处的石墨烯无序度更大,表明该点的石墨烯氟化程度最高.与石墨烯相比,氟化石墨烯的电阻会极大减小,可应用于高性能的石墨烯电子器件.已有的研究表明,光照条件下可以在Cl₂气氛中实现石墨烯的氯化^[75]. Xu等^[76]用原位拉曼光谱研究发现,532 nm激光连续照射沉积在石墨烯表面的AgCl纳米颗粒可以使其分解并实现石墨烯的选择性氯化,为改性石墨烯提供了新方法. Tanigaki等^[77]用原位拉曼光谱研究发现,暴露在空气中(含O₂和H₂O蒸气)的单层石墨烯可以在激光连续照射下发生光化学反应,从而在石墨烯表面引入含O官能团.原位拉曼光谱研究表明,氧化石墨烯在激光的连续照射下可以还原为石墨烯^[78,79].

环丁烷作为众多有机产物的分子骨架,其成环和开环反应是有机合成中的重要研究内容^[80].一般地,环丁烷[2+2]环加成反应需要以紫外光作为激发源,并通过模板法控制合成. Xu等^[81]利用原位拉曼光谱研究了乙烯基吡啶类晶体在激光诱导下的[2+2]环加成反应.

图5 (a) 激光诱导石墨烯氟化示意图; (b) 激光连续照射不同时间所得石墨烯的拉曼光谱; (c) 以D带强度为基准的拉曼成像图,图中A、B、C分别代表CYTOP掩模板上3个不同的点; (d) 图(c)中A、B、C 3点的拉曼光谱^[74] (网络版彩图)

图6(a)为 $[\text{Ag}_2(\text{PEA})_4][\text{TFA}]_2$ 晶体的光学照片, 经1.6 mW 633 nm激光连续照射后得到的光学照片如图6(b)所示. 在激光的热效应作用下, 激光光斑照射范围内的晶体发生了熔化. 图6(c)为 $[\text{Ag}_2(\text{PEA})_4][\text{TFA}]_2$ 晶体在激光诱导下发生[2+2]环加成反应的示意图. 图6(d)为连续激光照射下得到的原位拉曼光谱图, 从图中可以看出, 位于 1631 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰逐渐减弱, 而位于843和 1149 cm^{-1} 处分别对应于环丁烷 $\text{C}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰和吡啶环与环丁烷相连 $\text{C}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰开始出现并逐渐增强. 由此可以确定, $[\text{Ag}_2(\text{PEA})_4][\text{TFA}]_2$ 晶体在激光连续照射下可以发生[2+2]环加成反应. 与传统的紫外合成方法相比, 原位拉曼光谱兼具激光引发反应和监测反应进程的双重功能, 为研究光化学反应提供了新方法. 用相同的研究方法, Xu等^[82]还利用原位拉曼光谱研究了环丁烷晶体的开环反应. Steele等^[83]用原位拉曼光谱研究发现, Bi在激光照射下可以被氧化为 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 并最终转化为热力学更稳定的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

4 总结与展望

本文主要介绍了原位SERS研究SP诱导反应以及原位拉曼光谱研究激光诱导反应的最新进展. SERS和拉曼光谱具有受水干扰小、指纹特性强、灵敏度高等优点, 已经被广泛地应用于化学、物理、材料、医学等领域. 以拉曼光谱仪携带的激光光源为激发源, 原位拉曼光谱和原位SERS既能引发激光诱导化学反应, 又能原位研究反应发生的进程, 为光化学反应提供了新的研究思路. 然而, 基于原位SERS和原位拉曼光谱研究光化学, 需要相应的反应物和产物均具有较强的SERS和拉曼响应, 而且所得光谱容易受到荧光干扰. 此外, 激光直接照射样品可能会对样品造成损伤, 对可能引起化学变化的“光”和“热”效应难以区分. 因此, 利用原位SERS和原位拉曼光谱研究光化学反应也

图6 633 nm激光照射 $[\text{Ag}_2(\text{PEA})_4][\text{TFA}]_2$ 晶体, 照射前(a)和照射后(b)的光学照片; (c) $[\text{Ag}_2(\text{PEA})_4][\text{TFA}]_2$ 晶体[2+2]环加成反应示意图; (d) 633 nm激光连续照射下 $[\text{Ag}_2(\text{PEA})_4][\text{TFA}]_2$ 晶体随时间变化的原位拉曼光谱^[81] (网络版彩图)

具有一定局限性.

与TERS成功解决了SERS的低空间分辨率一样, 基于SP波导的“远程SERS”已经可以消除荧光背景干扰和热效应对光化学反应的影响, 进一步扩展了SERS的应用方式. 相信随着SERS相关技术的创新以及二维材料、光化学有机合成等相关领域的发展, 原位拉曼光谱研究激光诱导反应将会有更加广阔的应用前景, 可以为新材料和新反应的发展以及相关机理的解释提供更多帮助.

参考文献

- 1 吴娟霞, 徐华, 张锦. 化学学报, 2014, 3: 301–318
- 2 Abramczyk H, Brozek-Pluska B. *Chem Rev*, 2013, 113: 5766–5781
- 3 Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163–166
- 4 Xu H, Aizpurua J, Käll M, Apell P. *Phys Rev E*, 2000, 62: 4318–4324
- 5 Sharma B, Frontiera RR, Henry AI, Ringe E, Van Duyne RP. *Mater Today*, 2012, 15: 16–25

- 6 Zhang P, Wang T, Gong J. *Adv Mater*, 2015, 27: 5328–5342
- 7 Kwon MK, Kim JY, Park SJ. *J Cryst Growth*, 2013, 370: 124–127
- 8 Brigo L, Gazzola E, Cittadini M, Zilio P, Zacco G, Romanato F, Martucci A, Guglielmi M, Brusatin G. *Nanotechnology*, 2013, 24: 155502
- 9 Lee K, Irudayaraj J. *Small*, 2013, 9: 1106–1115
- 10 Tawil N, Sacher E, Mandeville R, Meunier M. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 6686–6691
- 11 Blair AC, Fisher ER, Rickey D. *Science*, 2012, 337: 1056–1057
- 12 童廉明, 徐红星. 物理, 2012, 41: 582–588
- 13 Sanz J, Ortiz D, Alcaraz De La Osa R, Saiz J, González F, Brown A, Losurdo M, Everitt H, Moreno F. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 19606–19615
- 14 Watson AM, Zhang X, Alcaraz de la Osa R, Marcos Sanz J, González F, Moreno F, Finkelstein G, Liu J, Everitt HO. *Nano Lett*, 2015, 15: 1095–1100 [1511.05598](#)
- 15 Linic S, Christopher P, Ingram DB. *Nat Mater*, 2011, 10: 911–921
- 16 Kale MJ, Avanesian T, Christopher P. *ACS Catal*, 2014, 4: 116–128
- 17 Jain PK, Lee KS, El-Sayed IH, El-Sayed MA. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7238–7248
- 18 Evanoff DD, Chumanov G. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 13957–13962
- 19 Clavero C. *Nat Photon*, 2014, 8: 95–103
- 20 Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, Uchida I. *J Phys Chem*, 1994, 98: 12702–12707
- 21 Zhou Q, Li X, Fan Q, Zhang X, Zheng J. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3970–3973
- 22 Liu S, Zhao X, Li Y, Zhao X, Chen M. *J Chem Phys*, 2009, 130: 234509–234509
- 23 Sun M, Liu S, Chen M, Xu H. *J Raman Spectrosc*, 2009, 40: 137–143
- 24 Wu DY, Liu XM, Huang YF, Ren B, Xu X, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18212–18222
- 25 Canpean V, Iosin M, Astilean S. *Chem Phys Lett*, 2010, 500: 277–282
- 26 Fang Y, Li Y, Xu H, Sun M. *Langmuir*, 2010, 26: 7737–7746
- 27 Huang YF, Zhu HP, Liu GK, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9244–9246
- 28 Huang Y, Fang Y, Yang Z, Sun M. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 18263–18269
- 29 Wu DY, Zhao LB, Liu XM, Huang R, Huang YF, Ren B, Tian ZQ. *Chem Commun*, 2011, 47: 2520–2522
- 30 Sun M, Xu H. *Small*, 2012, 8: 2777–2786
- 31 Kim K, Kim KL, Shin KS. *Langmuir*, 2013, 29: 183–190
- 32 Kim K, Shin D, Lee HB, Shin KS. *Chem Commun*, 2011, 47: 2020–2022
- 33 Huang YF, Wu DY, Zhu HP, Zhao LB, Liu GK, Ren B, Tian ZQ. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8485–8497
- 34 Dong B, Fang Y, Xia L, Xu H, Sun M. *J Raman Spectrosc*, 2011, 42: 1205–1206
- 35 Dong B, Fang Y, Chen X, Xu H, Sun M. *Langmuir*, 2011, 27: 10677–10682
- 36 Cui L, Ren X, Yang X, Wang P, Qu Y, Liang W, Sun M. *J Raman Spectrosc*, 2016, 47: 877–883
- 37 Cui L, Wang P, Li Y, Sun M. *Sci Rep*, 2016, 6: 20458
- 38 Bailo E, Deckert V. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 921–930
- 39 Deckert V. *J Raman Spectrosc*, 2009, 40: 1336–1337
- 40 Pettinger B, Ren B, Picardi G, Schuster R, Ertl G. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 096101
- 41 Zhang Y, Luo Y, Zhang Y, Yu YJ, Kuang YM, Zhang L, Meng QS, Luo Y, Yang JL, Dong ZC, Hou JG. *Nature*, 2016, 531: 623–627
- 42 Fang Y, Zhang Z, Sun M. *Rev Sci Instrum*, 2016, 87: 033104
- 43 Zhang Z, Sheng S, Wang R, Sun M. *Anal Chem*, 2016, 88: 9328–9346
- 44 Sun M, Zhang Z, Zheng H, Xu H. *Sci Rep*, 2012, 2: 647
- 45 Zhang Z, Chen L, Sun M, Ruan P, Zheng H, Xu H. *Nanoscale*, 2013, 5: 3249–3252
- 46 van Schrojenstein Lantman EM, Deckert-Gaudig T, Mank AJG, Deckert V, Weckhuysen BM. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 583–586
- 47 Yin W, He C, Chen M, Zhang H, Lei A. *Org Lett*, 2009, 11: 709–712
- 48 Xu P, Kang L, Mack NH, Schanze KS, Han X, Wang HL. *Sci Rep*, 2013, 3: 2997
- 49 Kang L, Xu P, Chen D, Zhang B, Du Y, Han X, Li Q, Wang HL. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10007–10012
- 50 Huang YF, Zhang M, Zhao LB, Feng JM, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2353–2357
- 51 Kang L, Han X, Chu J, Xiong J, He X, Wang HL, Xu P. *ChemCatChem*, 2015, 7: 1004–1010
- 52 Kang L, Xu P, Zhang B, Tsai H, Han X, Wang HL. *Chem Commun*, 2013, 49: 3389–3391
- 53 Wu DY, Zhang M, Zhao LB, Huang YF, Ren B, Tian ZQ. *Sci China Chem*, 2015, 58: 574–585
- 54 Zhao LB, Huang YF, Liu XM, Anema JR, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 12919–12929

- 55 Zhao LB, Zhang M, Huang YF, Williams CT, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1259–1266
- 56 da Silva AGM, Rodrigues TS, Correia VG, Alves TV, Alves RS, Ando RA, Ornellas FR, Wang J, Andrade LH, Camargo PHC. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7111–7115
- 57 Dai Z, Xiao X, Wu W, Zhang Y, Liao L, Guo S, Ying J, Shan C, Sun M, Jiang C. *Light Sci Appl*, 2015, 4: e342
- 58 Ding Q, Shi Y, Chen M, Li H, Yang X, Qu Y, Liang W, Sun M. *Sci Rep*, 2016, 6: 327241512.07774
- 59 Sun M, Zhang Z, Kim ZH, Zheng H, Xu H. *Chem Eur J*, 2013, 19: 14958–14962
- 60 Taylor RW, Coulston RJ, Biedermann F, Mahajan S, Baumberg JJ, Scherman OA. *Nano Lett*, 2013, 13: 5985–5990
- 61 Kim K, Lee SH, Choi JY, Shin KS. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 3359–3365
- 62 Cui L, Wang P, Chen X, Fang Y, Zhang Z, Sun M. *Sci Rep*, 2014, 4: 7221
- 63 Heck KN, Janesko BG, Scuseria GE, Halas NJ, Wong MS. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16592–16600
- 64 Huang W, Jing Q, Du Y, Zhang B, Meng X, Sun M, Schanze KS, Gao H, Xu P. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 5285–5291
- 65 Zhang Z, Xu P, Yang X, Liang W, Sun M. *J Photochem Photobiol C*, 2016, 27: 100–112
- 66 Zhang Z, Fang Y, Wang W, Chen L, Sun M. *Adv Sci*, 2016, 3: 1500215
- 67 Fang Y, Sun M. *Light Sci Appl*, 2015, 4: e294
- 68 Sun M, Zhang Z, Wang P, Li Q, Ma F, Xu H. *Light Sci Appl*, 2013, 2: e112
- 69 Schade L, Franzka S, Mathieu M, Biener MM, Biener J, Hartmann N. *Langmuir*, 2014, 30: 7190–7197
- 70 宋威廉. 激光与红外, 2006, S1: 755–758
- 71 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 72 Higgins D, Zamani P, Yu A, Chen Z. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 357–390
- 73 Kang L, Chu J, Zhao H, Xu P, Sun M. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 9024–9037
- 74 Lee WH, Suk JW, Chou H, Lee J, Hao Y, Wu Y, Piner R, Akinwande D, Kim KS, Ruoff RS. *Nano Lett*, 2012, 12: 2374–2378
- 75 Li B, Zhou L, Wu D, Peng H, Yan K, Zhou Y, Liu Z. *ACS Nano*, 2011, 5: 5957–5961
- 76 Miao P, Chu J, Chen Y, Xiong J, Hu PA, Du Y, Wang X, Song B, Xu P. *ChemNanoMat*, 2016, 2: 515–519
- 77 Mitoma N, Nouchi R, Tanigaki K. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1453–1456
- 78 Sokolov DA, Shepperd KR, Orlando TM. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2633–2636
- 79 Zhang YL, Guo L, Xia H, Chen QD, Feng J, Sun HB. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 10–28
- 80 Kumarasamy E, Raghunathan R, Jockusch S, Ugrinov A, Sivaguru J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8729–8737
- 81 Chen D, Han X, Jin W, Du Y, Xu P. *Chem Commun*, 2014, 50: 15631–15633
- 82 Chen D, Han X, Du Y, Wang HL, Xu P. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 46–50
- 83 Steele JA, Lewis RA. *Opt Mater Express*, 2014, 4: 2133

Recent advance in laser-induced chemical reactions investigated by *in-situ* Raman spectroscopy

Leilei Kang, Peng Miao, Jiayu Chu, Ping Xu^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

^{*}Corresponding author (email: pxu@hit.edu.cn)

Abstract: *In-situ* Raman spectroscopy provides a new approach to investigate the photochemical reactions as well as related mechanisms by combining the dual functions of the excitation and *in-situ* study of chemical reactions. Integrating with our research results, this review summarizes recent advances in laser-induced chemical reactions investigated by *in-situ* Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). Firstly, the progress of *in-situ* SERS study of the surface plasmon (SP)-mediated catalytic reactions is systematically reviewed, where the discovery and development of SP-induced coupling reactions are emphatically introduced. Then, the state-of-the-art laser-induced chemical reactions monitoring by *in-situ* Raman spectroscopy is presented. Finally, the problems existing in *in-situ* Raman spectroscopy study of laser-induced chemical reactions are discussed and the future development is prospected.

Keywords: Raman spectroscopy, laser-induced chemical reactions, surface-enhanced Raman spectroscopy, surface plasmon, *in-situ* study

doi: [10.1360/N032016-00241](https://doi.org/10.1360/N032016-00241)