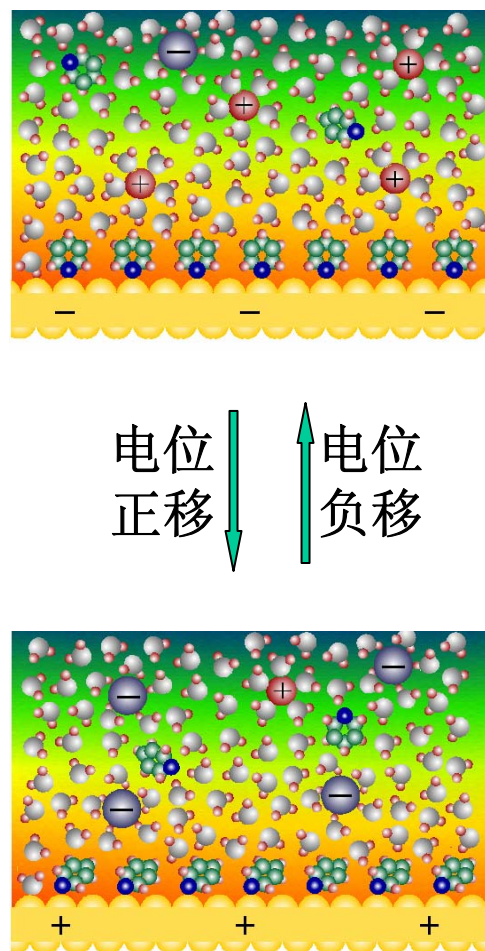


纳米电极表面电化学反应速率常数的理论研究

纳米电极有望广泛应用于操纵化学反应、促进能量转换、实行快速化学检测、制造纳米材料和纳米器件等方面。由于纳米电极具有很大的传质速率和很小的溶液相电压降，如与光谱学技术相结合，将有效地把电化学微观信息和宏观性质相联系，有助于揭示电化学界面物理化学过程具有重要的意义。

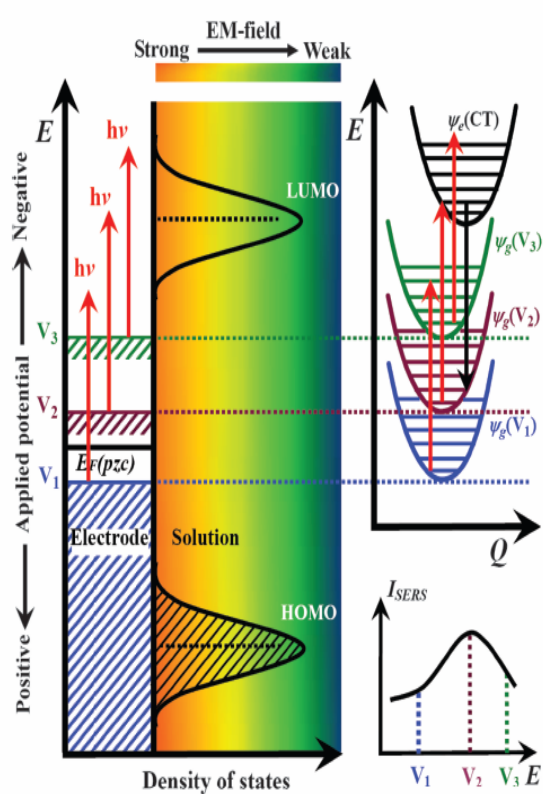


纳米电极所存在的问题：（1）纳米电极大小与其双电层结构内的表面电荷密度以及电势分布的关系。

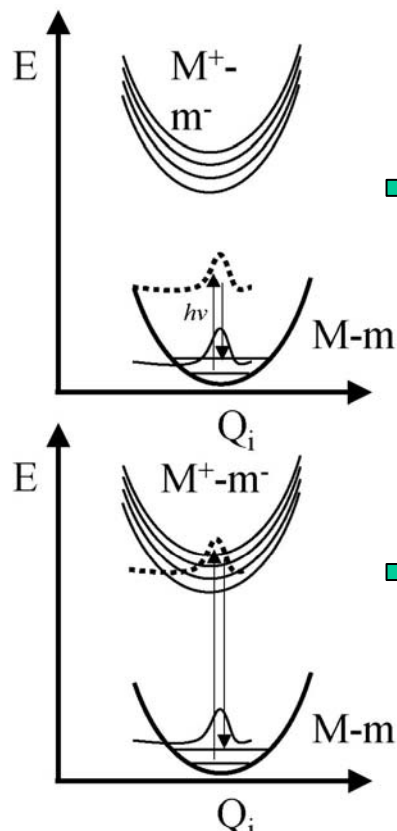
（2）电极界面双电层非电中性对电荷密度、电势分布的影响、电化学反应速率的影响。

（3）纳米电极阵列的化学性质与界面双电层结构及电极电位的关系。

EC-SERS 增强机理-化学增强: 非共振与共振过程



电化学SERS受电极
电位调制产生共振或
非共振拉曼散射过程



Raman强度计算:

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_k$$

$$= \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_k} \frac{2\pi^4 (\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_k)^4}{45} S_k \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_k}{kT}\right) \right]^{-1}$$

$$S_k = 45 \left(\frac{d\alpha}{dQ_k} \right)^2 + 7 \left(\frac{d\gamma}{dQ_k} \right)^2$$

$$I_{a1,a0_i}(V_{app}) = s_i \left(\frac{2\beta'_i}{\beta_i + \beta'_i} \right)^2 |M_{am}(2)M_{ma}(1)|^2$$

$$\times \left| \int_0^\infty dt \frac{(e^{-\lambda'_i} - 1)}{1 + e^{-\lambda'_i}(\beta_i - \beta'_i)/(\beta_i + \beta'_i)} \right.$$

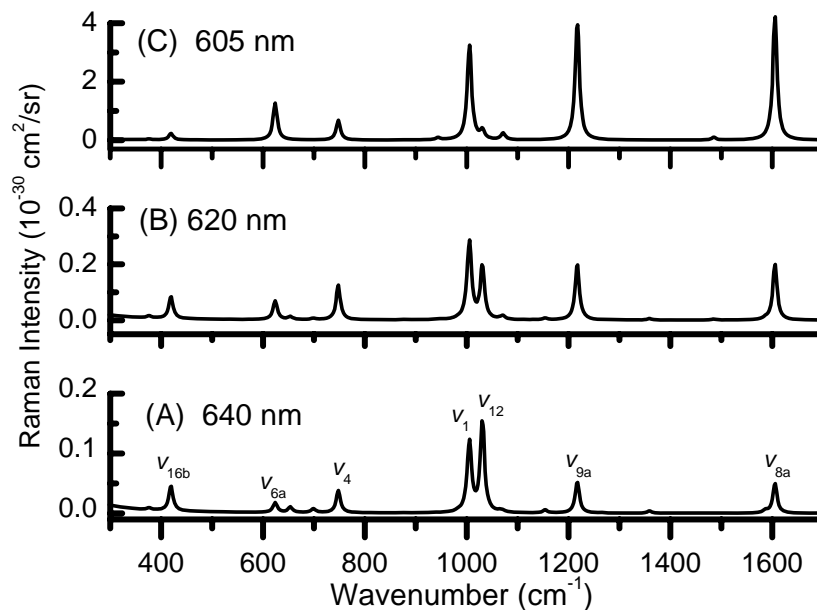
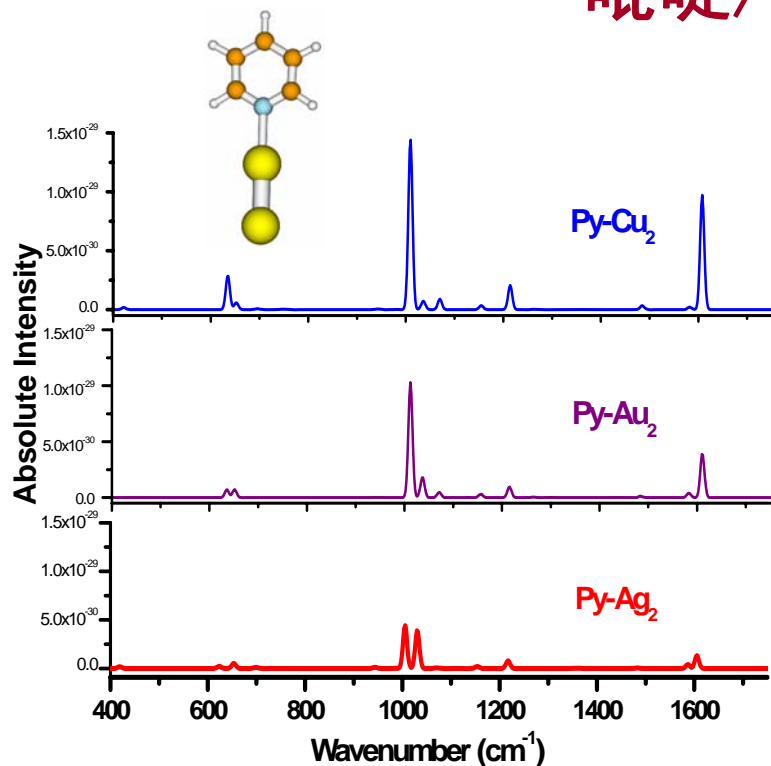
$$\times \exp \left[-\Gamma_{m,a}t + it \left(\omega_1 + a \left(\omega_{m,a}(0) + \frac{e}{\hbar} V_{app} \right) \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{1}{2} \sum_l \omega_l \right) \right] \prod_l G_l(t) \Big|^2.$$

当激发光的能量与电子跃迁到分子金属复合体系的激发态的能量相近或相等时发生共振拉曼散射过程，共振拉曼散射选择性增强部分振动模的SERS信号。

EC-SERS 增强机理-化学增强:非共振与共振过程

吡啶/金属电极表面

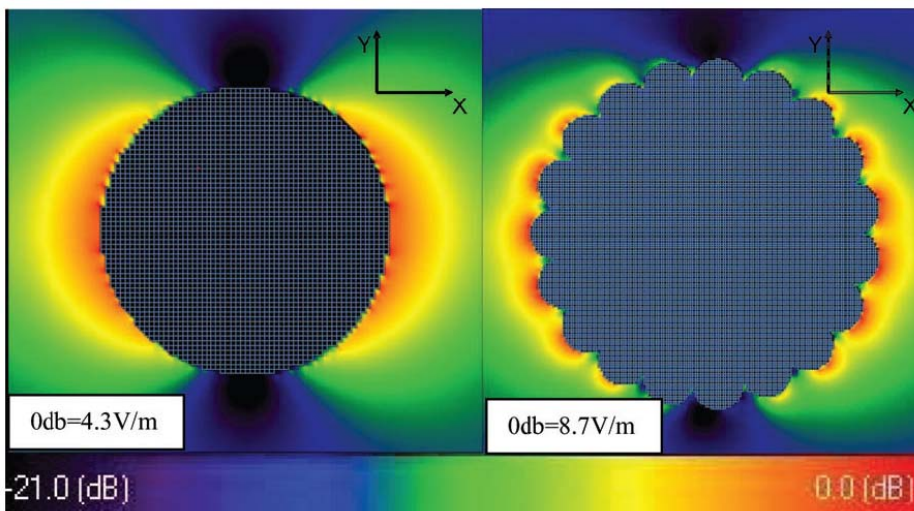
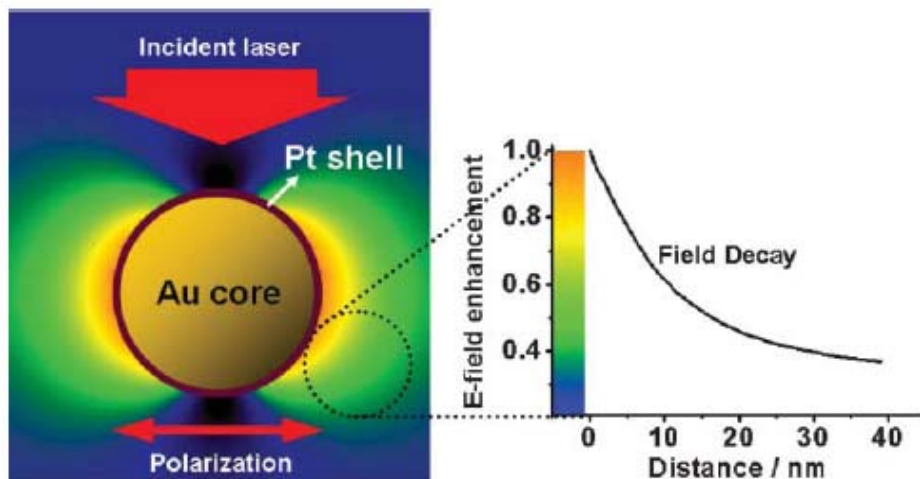


在铜和金上化学成键作用导致吡啶分子的 ν_1 和 ν_{12} 振动峰吸附的拉曼光谱形成不对称性；而共振电荷转移机理导致银上的形成不对称性。

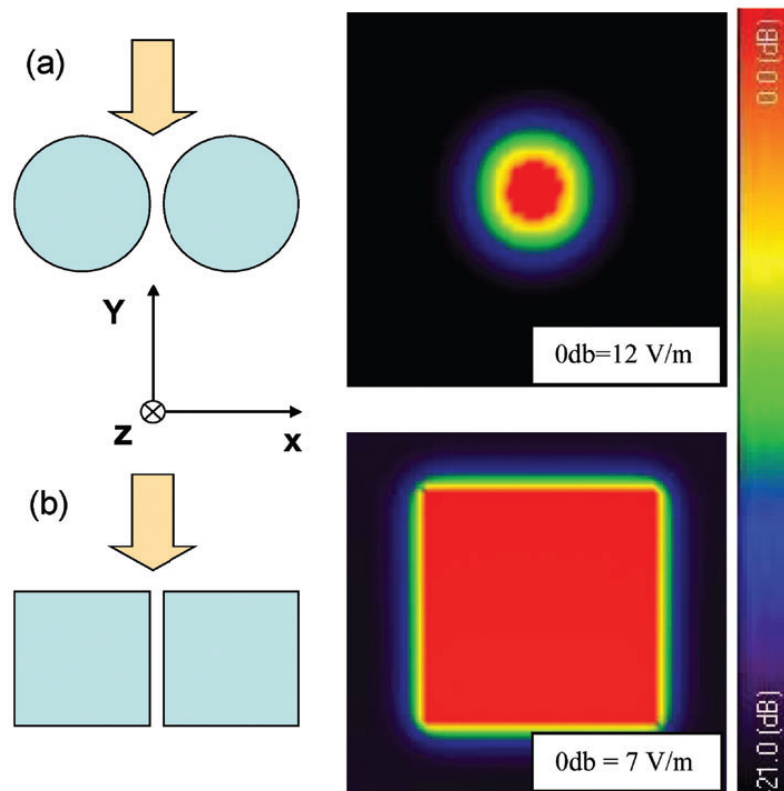
Spectrochim Acta A, 2004, 60, 137; J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 4195

EC-SERS 增强机理-物理增强：表面等离子共振

单个纳米粒子的散射场



耦合纳米粒子的间隙位散射场



Faraday Discussion., 2006, 132, 159.
Chem. Commun., 2007,3514-3524.

暑期项目主要任务（可选择其中之一）

- 1 纳米电极的双电层电场对表面电化学反应速率的影响
- 2 对巯基吡啶分子吸附在银上拉曼信号的化学增强机理
- 3 金纳米电极体系表面增强拉曼光谱的物理增强机理

要求：课题1需要用**Mathmatican6.0**软件

课题2需要用**Gaussian03**程序包

课题3需要用有一定的数学和物理基础