利用超表面驱动的表面增强红外吸收光谱改进电化学界面的原位表征

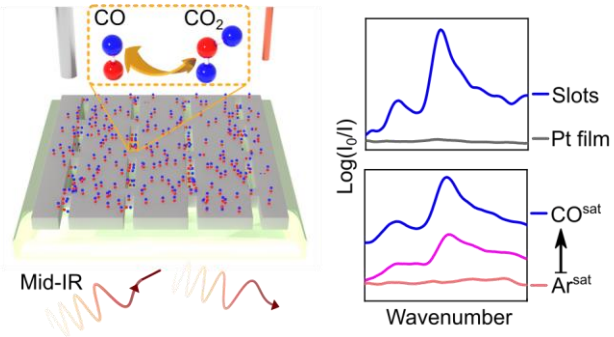
Luca M. Berger [1, ‡]、**Malo Duportal** [2, ‡]、**Leonardo de Souza Menezes** [1,3]、**Emiliano Cortés** [1]、**Stefan A. Maier** [4,5,1]、**Andreas Tittl** [1,*]、**Katharina Krischer** [2,*]

[1] 慕尼黑路德维希-马克西米利安大学物理学院，德国慕尼黑 *80539* [2] 慕尼黑工业大学物理系，德国加兴 *85748* [3] 伯南布哥联邦大学物理系，巴西伯南布哥州累西腓 *50670-901* [4] 莫纳什大学物理与天文学学院，澳大利亚维多利亚州墨尔本 [5] 伦敦帝国学院物理系，英国伦敦 *SW7 2AZ*

* 电子邮箱：*Andreas.Tittl@physik.uni-muenchen.de*；*krischer@tum.de*

摘要

电催化在实现向绿色能源转型的过程中发挥着至关重要的作用，推动研究方向从氢气生成拓展至二氧化碳还原。



深入理解电化学反应对于提高其效率、弥合通向可持续零碳未来的差距至关重要。表面增强红外吸收光谱（SEIRAS）是研究这些过程的适用方法，因为它能够以化学特异性监测反应机制。然而，检测电化学反应的许多相关方面仍然十分困难，例如短寿命中间体。在此，我们开发并通过实验实现了一种集成式纳米光子-电化学SEIRAS平台，用于原位研究电化学实验过程中产生的分子信号痕迹。具体而言，我们构建了一种铂纳米狭缝超表面，其电磁近场得到显著增强，并针对

~2033 cm^{-1}处吸附态一氧化碳微弱的振动弯曲模进行光谱调谐。重要的是，我们的铂纳米狭缝超表面具有很高的分子灵敏度。其共振可在中红外光谱的宽广范围内调谐。与传统的无结构铂层相比，我们的纳米光子-电化学平台使实验检测到的特征吸收信号显著增强了27倍，从而能够检测信号微弱、转化快速或表面浓度较低的新物种。通过加深对催化反应的理解，我们预计该纳米光子-电化学平台将为电化学表面增强红外吸收光谱、表面增强拉曼光谱，以及光电催化等其他化学领域的反应研究开辟令人振奋的前景。

引言

电化学反应是许多技术的基础，而这些技术对于构建碳零世界至关重要，例如用于长期可持续能源储存的绿色氢气生产[1]，以及通过降解一氧化碳$_2$来应对当前气候变化趋势[2]。遗憾的是，许多电化学反应的监测及由此带来的理解，通常仍面临挑战。尤其是，高效、高选择性且高灵敏度地解析电化学一氧化碳$_2$还原反应（一氧化碳$_2$RR）仍是一个难题[3]，特别是因为在高电流密度下，该反应会与析氢反应（HER）竞争[4]。在一氧化碳$_2$还原反应生成目标碳产物的过程中，形成关键中间体 CO 的必经步骤仍未得到充分理解，亟待进一步研究[5]。

检测和表征分子时，通常会使用光学光谱学、质谱法、色谱法和荧光显微镜[6]。光学光谱学方法尤其具有优势，因为它们能够通过获取分子的光谱指纹

来表征分子。这可通过检测分子的转动或振动模式实现。在光学光谱学中，拉曼光谱和红外光谱（IR）是两种重要的方法。前者基于光子的非弹性散射，并研究由此产生的光谱位移。后者则在光子的能量与振动模式的能量相匹配时，检测分子对光的吸收。互斥定则规定，任何一种模式可以是红外活性而拉曼非活性，反之亦然，但不能同时具备两种活性[7]。因此，对于给定的分子模式，可以使用拉曼光谱或红外光谱，但不能同时使用两者。本文研究的CO振动模式具有红外活性[8]。表面增强红外吸收光谱（SEIRAS）是一种由传统红外光谱发展而来的衍生技术，其原理是增强局部电磁（EM）近场[9,10]。在电化学反应过程中，为提高表面增强拉曼散射（SERS）或SEIRAS的灵敏度，通常会选择粗糙金属表面来增强局部电磁（EM）近场[11]。金属薄膜中的穿孔和凸起会形成粗糙且高度无序的纳米级金属边缘，从而在局部限制并增强电磁场。遗憾的是，这种方法具有随机性，无法对等离激元热点进行光谱调控，因此产生的电磁近场增强相对较弱。即便采用衰减全反射（ATR）几何结构提高了SEIRAS的灵敏度[9,10], ，催化剂上的CO吸附表征仍受信号微弱的困扰[12–14]。

我们借鉴纳米光子学其他领域的思路，克服了检测微弱信号痕迹这一挑战。在生物分子传感领域，人们采用了大量替代方案，通过在纳米尺度调控系统参数，激发共振，从而实现可控且可调谐的电磁近场增强，以改进分子检测。此类方案包括等离激元纳米粒子、非等离激元纳米间隙二聚体[15], 基于等离激元的超表面[16] 或新奇的

现象，例如连续谱中的准束缚态[17], 波导[18] 或二维集成[19] 平台等[20]。等离激元传感器已成为生物分子无标记检测的首选方法。它们既可用作 1）折射率（RI）传感器，也可通过将共振与分子模式耦合，分析反射或透射中的强度扰动[21], ，这种方法在此称为扰动强度传感。

事实上，近期已有一些进展将用于折射率传感的等离激元结构与电化学相结合[21–23]。此外，近期也有一些实例利用用于扰动强度传感的等离激元结构，通过表面增强拉曼散射监测电化学反应[24] ，或研究电催化反应的机理[25]。等离激元成像领域的文献还提供了其他实例，包括单个纳米粒子的电化学反应[26]，、等离激元辅助的分子相互作用电化学监测（聚焦于荧光和共聚焦显微镜）[27,28], ，以及等离激元加速的电化学反应[29,30]。然而，据我们所知，尚无研究将用于表面增强红外吸收光谱中扰动强度传感的纳米结构超表面与电化学相结合。

在此，我们使用位于CaF_2基底上的铂纳米狭缝超表面（**图1a**），通过将其共振与分子振动模式耦合，并分析反射强度的扰动，原位检测CO转化为CO_2 的电化学转化过程中出现的CO振动弯曲模式（2033 cm^{-1} ）。我们研究了2033 cm^{-1} 处的线性CO振动模式（CO_{linear}），因为它是CO在铂表面上最强的振动模式[31–35]。我们选择铂作为材料，因为它能够满足所有要求：既可用作工作电极，又能支持强烈的超表面驱动共振，还能在其表面吸附CO[36]。此外，铂是许多反应的催化材料，因此这一平台不仅对CO氧化反应有用，对其他反应也同样有用。选择反结构

（即狭缝）是为了保留能够传导电流的连通金属薄膜。此外，与谐振棒状天线相比，已有研究表明，反向对应结构能够更优异地检测分子信号痕迹，因为其电磁近场呈线性而非指数衰减[37]。狭缝只能由横电（TE）偏振光激发[37]。我们在ATR几何构型下进行表面增强红外吸收光谱测量，以进一步提升传感性能，同时确保反应物和产物能够自由接触电极表面[9,10]。通过观察典型的斯塔克位移，我们确认检测到了吸附态一氧化碳，并且解析出一种迄今鲜有研究的[38–40]效应，该效应源于电化学氧化过程中铂表面CO覆盖度的降低。此外，在线性振动模式对应的光谱位置上，2086 cm^{-1} 处出现的第二个峰可能归因于晶体取向的影响。最后，我们建立了一套用于设计类似纳米光子学—电化学平台的方法。

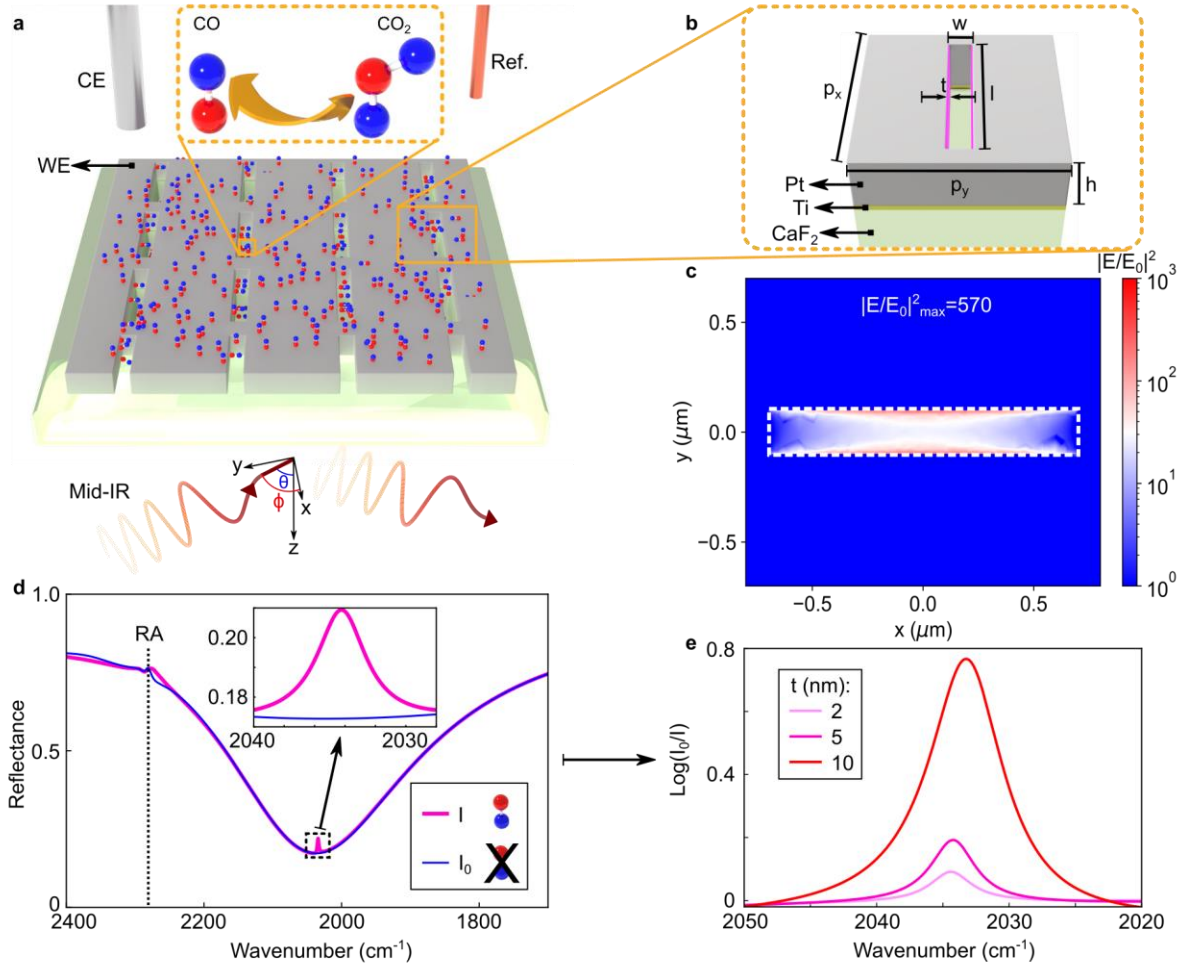


图1。 催化超表面的数值设计。 (a) 用于原位集成纳米光子学—电化学研究一氧化碳$_2$ 氧化的铂基纳米狭缝超表面示意图。随着工作电极（WE）与参比电极（Ref.）之间的电势扫描，通过傅里叶变换红外（FTIR）光谱仪检测一氧化碳在 2033 cm^{-1} 处的线性振动模式，以监测吸附态一氧化碳的存在。纳米狭缝超表面增强了在 ATR构型中以方位角 $\phi = 0°$ 和相对于铂薄膜（xy-平面）的极角 $\theta = 72°$ 入射的 TE偏振光的电磁近场。(b) CaF_2 上的铂纳米狭缝单元示意图。两个一氧化碳模型层平行于狭缝的长边放置（洋红色），尺寸为 $l \times \mathrm{h} \times t$。结构制备过程中使用了厚度为 1 nm 的钛黏附层，但由于其对共振位置的影响可忽略不计，因此数值模拟中未予考虑。(c)、(d)、(e)中单元的几何参数为 h = 30 nm、w = 200 nm、l = 1380 nm、p_y = 1400 nm、p_x = 1600 nm。(c)中未加入一氧化碳模型层。(d)中为 t = 5 nm。(c) 单元的电近场强度（取自 h = 30 nm）。近场强度最大值为 570。(d) 有（粉色）和无（蓝色）一氧化碳模型层时超表面的模拟反射光谱。光谱包含瑞利异常（RA）。(e) (d)中的差分吸光度，一氧化碳层厚度分别为 t 2 nm（蓝色）、5 nm（粉色）和 10 nm（红色），显示出清晰可见的吸收带。

结果与讨论

催化纳米狭缝超表面的数值设计

我们首先通过对所选纳米狭缝超表面几何结构进行数值设计，着手构建电化学传感平台。该结构由一个单元构成，其中包含一条狭缝；除狭缝外，铂膜整体相连，并浸没在 CaF_2 **(图1b)** 中的水里。值得注意的是，我们通过引入一种人工创建的材料来模拟吸附态一氧化碳，该材料覆盖狭缝内平行于长轴的侧壁。单元参数的选择以 Huck 等人[37] 的研究为依据，并根据制造限制进行了调整。Huck 等人[37] 针对空气中的法向入射照明，对中红外波段的金纳米狭缝超表面进行了优化，以获得较高的品质因数（Q 因数）和电近场。品质因数表示谐振器中储存的初始能量与在一个振荡周期的弧度内耗散的能量之比[41]。

根据我们的模拟，纳米狭缝超表面实现了共振，吸光度调制幅度超过 82%，品质因数约为 6.3（品质因数计算的详细信息见“方法”部分）。此外，数值模拟显示，超表面的电近场增强$|E/E_0|^2$ 为 570。未来实验中可通过减小狭缝宽度[37] 提高这一数值，但受制造限制，本研究中未能进一步减小狭缝宽度。最大电近场增强出现在狭缝内部、靠近平行于其长轴的表面处（**图1c**），且电场方向与其垂直。

Huck 等人[37] 发现，当w较小、 $p_y = \lambda_{res}/2$和 $g = p_x - l = \lambda_{res}/2$时，品质因数和电近场增强达到最高，其中 λ_{res} 是共振的中心波长。然而，为满足实验条件，纳米狭缝超表面是在水中而非空气中进行模拟的，入射角为$\theta = 72°$。在这些条件下，

将共振调谐至 2033 cm^{-1} ≈ 4.92 μm 会导致瑞利异常（RA）出现，使得$\lambda_{RA} > \lambda_{res}$，其中$\lambda_{RA}$ 是 RA 的中心波长。RA 是一种与平行于周期结构表面衍射的光相关的现象[42]。当$\lambda_{RA} > \lambda_{res}$时，共振寿命和电近场增强会大幅降低[43]。因此，$\lambda_{RA} > \lambda_{res}$ 的超表面将表现出较差的传感性能。为此，将 g 减小至 220 nm，以使共振位于 RA 的倏逝侧（**图1d**）。

在耦合谐振器系统中，谐振器的激发效率很大程度上取决于其损耗与外部辐射γ_e（即光散射）和材料本征吸收γ_i 之比，而材料本征吸收强烈依赖于系统设计及所选参数[44]。当$\gamma_e \sim \gamma_i$ 系统处于临界耦合状态时，第二个振子会使吸收截面出现一个凹陷。利用接近临界耦合条件[44,45]的系统，可以使表面增强红外吸收光谱的性能最大化。此处，纳米狭缝超表面接近临界耦合条件，γ_e/γ_i ≈为1.2。因此，当共振与吸附态一氧化碳在2033 cm处的振动模重叠时$^{-1}$，两个谐振器之间的耦合会使反射光谱中出现一个小峰（**图1d**）。

通过将代表吸附态一氧化碳的模型分子层厚度从 2 nm 依次增至 5 nm 和 10 nm（**图1e**），展示了利用我们的纳米狭缝超表面感测覆盖效应和不同分析物浓度的可行性。随着模型分子层厚度增加，可获得更强的差分吸光度 $\log(I_0/I)$，其中 I 和 I_0 分别表示有和无一氧化碳模型分子层时测得的反射率（**图1c**）。因此，狭缝内吸附材料覆盖度的降低可与差分吸光度曲线的减弱相关联。

超表面表征

首先，利用焦平面阵列探测器在 ATR模式下研究超表面驱动的共振位置对与一氧化碳$_{linear}$振动耦合的影响（图2a）。为了测试我们的纳米光子-电化学平台，我们首先调节共振位置，使其与一氧化碳饱和的 0.5 M K_2CO_3 溶液中的一氧化碳$_{linear}$振动模匹配。随后，分别将狭缝长度 *l* 从 1.33 µm 减小和增加 200 nm，使共振偏移至蓝移和红移的光谱区域（图2b）。数值模拟与实验所得共振位置吻合良好，偏差小于 40 cm^{-1}。与模拟预测一致，共振中观察到一个归因于一氧化碳$_{linear}$ 振动模的凹陷。根据这些结果，发现长度约为 1.33 µm 的狭缝与铂上的一氧化碳$_{linear}$ 振动模匹配。根据文献[31–35,46]，一氧化碳$_{linear}$ 模应位于 2020 cm^{-1} 至 2080 cm^{-1}之间的光谱范围内。根据我们的实验，一氧化碳$_{linear}$ 位于 2033 cm^{-1}。

差分吸光度凸显出具有更强且定义清晰的桥式吸附一氧化碳$_{linear}$ 信号，该样品具有最佳的光谱重叠（图2c）。在2033和2086 cm^{-1}处可观察到两个峰。一氧化碳信号呈现Fano型线形，这是由于窄的离散一氧化碳$_{linear}$ 振动与超表面驱动的共振的宽光谱线发生干涉[47]。红移样品由于共振与一氧化碳之间存在强烈的离共振耦合，
信号$_{linear}$[48]。此外，红移样品在1843 cm^{-1}附近出现了一个强峰，这归因于第二种吸附构型，即桥式吸附一氧化碳（CO_{bridge}）。扫描电子显微镜图像显示，制备的纳米结构质量良好（图2d）。在本研究的下一部分中，将研究其共振与一氧化碳$_{linear}$ 振动模具有匹配光谱重叠的样品的电化学行为。

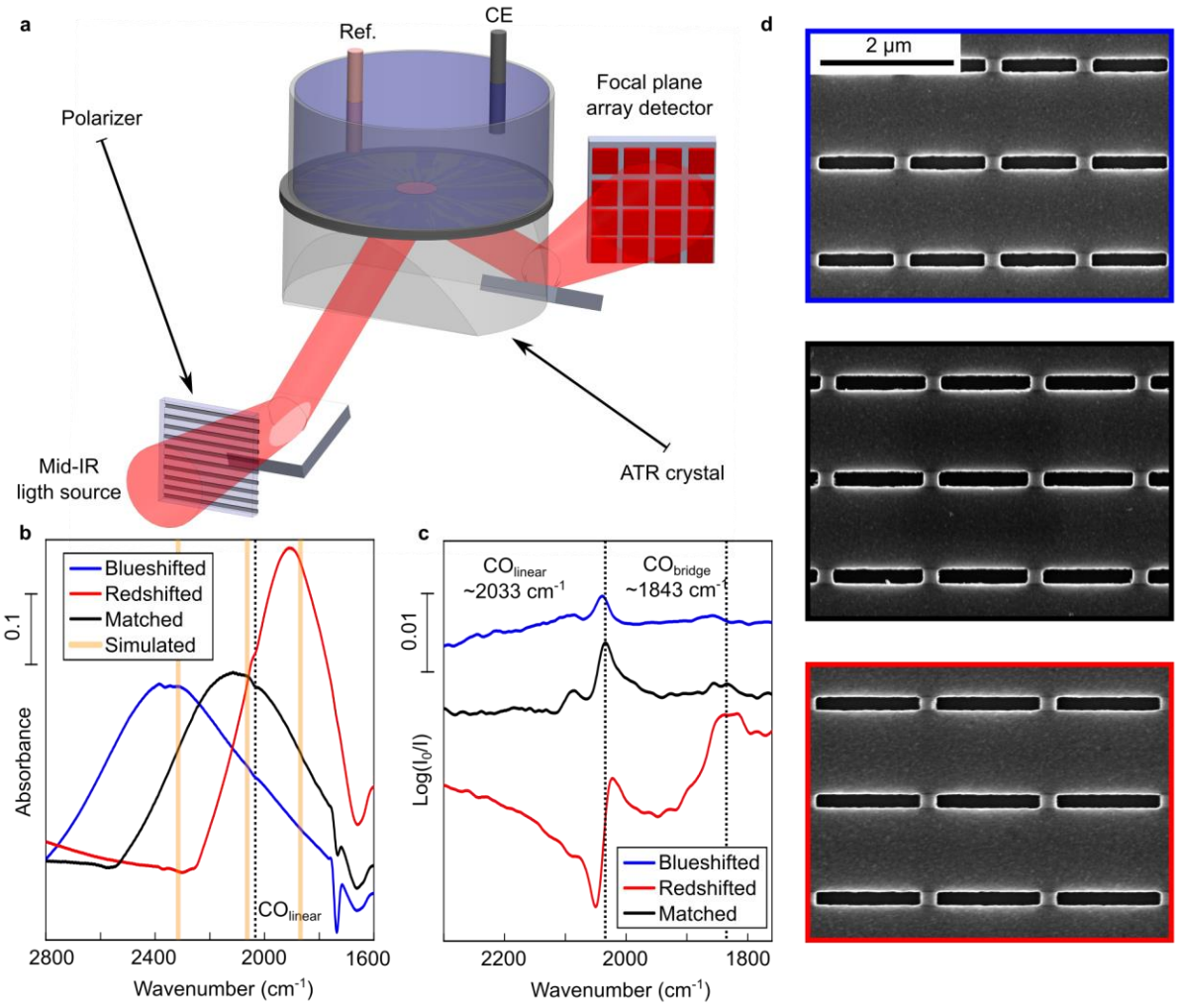


图2. 纳米光子-电化学平台的测试。(a) 示意图展示了用于在ATR几何构型下进行表面增强红外吸收光谱测量的实验装置。连续中红外准直线偏振光源从下方以约72o的角度照射纳米狭缝超表面。使用焦平面探测器阵列采集信号。(b) 三种铂纳米狭缝超表面在CO饱和的0.5M K_2CO_3 水溶液电解质界面中的实验吸光度光谱，其共振位置接近CO_{linear} 的理想位置，狭缝长度为l 1.33 µm（黑色，理想值）；另外两种为失谐共振位置，狭缝长度分别为1.13 µm（蓝色）和

1 53 = 30 w = 200 p_y = 1440 = . µm（红 $p_x - l$ = 220

色）。其他参数为h nm、nm、nm、间隙 nm。CO振动的共振位置以黑色虚线标示。为便于比较，还显示了数值模拟得到的共振位置：2312 cm^{-1}、2066 cm^{-1}和1876 cm^{-1} （黄色）。(c) 蓝移、匹配和红移共振对应的CO信号经基线校正后的差分吸光度。(d) 对应于(b)和(c)中所用纳米狭缝超表面的扫描电子显微镜图像。

开路电位下的CO吸附

在此，我们原位跟踪电解质在开路电位（OCP）下达到饱和过程中的CO吸附，并通过同步进行表面增强红外吸收光谱（SEIRAS）和电化学循环伏安法，对CO吸附进行表征。从氩饱和电解质转变为CO饱和电解质时，由于决定平衡的氧化还原反应发生变化，OCP随之发生偏移（图3a）。在氩饱和电解质的平衡电位（约300 mV_{SHE}）下，CO被氧化，OCP降至负值区域，此时CO吸附在铂表面上。

SEIRAS测量在含有和不含CO的0.5M K_2CO_3 中进行（图3b）。观察差分吸光度（图3c）可以发现，在2460秒（+25 mV_{SHE}）时，基线出现畸变。随后，在约2800秒（-270 mV_{SHE}）后，出现两个清晰可辨的CO_{linear} 峰。随着吸附态一氧化碳覆盖度的增加，这些峰变得更加明显。当峰强度趋于稳定时，CO的最大覆盖度也随之达到。

在开路电位下，纳米狭缝超表面测得的一氧化碳信号相比纯铂层（30 nm）测得的信号，估计增强了27倍（图3d）。两个样品是同时蒸镀的，因此两种系统具有相同的材料属性，例如表面粗糙度。因此，两种系统测得的信号相差27倍，可直接归因于工作电极表面纳米结构化所带来的超表面驱动的增强。

吸附态一氧化碳要与入射光相互作用，CO振动模式的跃迁偶极矩相对于电场分量的取向必须不为零[49]。因此，只有与狭缝长轴平行的（内侧）侧壁才可视为

活性区域，其活性表面与总表面的比例为 3.6%，而平滑铂层的该比例更低。这使得实验测得的局部信号增强超过 700 倍。

仅使用纳米狭缝超表面时，才观察到 2086 cm^{-1} 处的第二个峰。最可能的解释是，纳米狭缝超表面实现了更高的分辨率，因此能够将该峰从背景中分离出来；而基于连续铂薄膜的先前架构则无法做到这一点。根据文献，有几种可能的解释。第一种假设是，一氧化碳可能吸附在不同晶体取向的表面上，且结合能各不相同[46,50]。正如 A. Cuesta 等人所报告的[50], ，在 Pt(111)单晶上发现了约 2070 cm^{-1} [38]处的吸附峰[,50,51]，而在 Pt(100)电极上检测到的一氧化碳吸附峰位于 2027 cm^{-1} [52,53]至 2050 cm^{-1} [50,54]之间。这两个数值与此处观察到的数值（2086 cm^{-1} 和 2033 cm^{-1}）吻合良好。另一种可能是，一氧化碳吸附在平台上（对应较高频带，位于 2086 cm^{-1}）、台阶和缺陷处（对应较低频带，位于 2033 cm^{-1}）[31,32,55]。

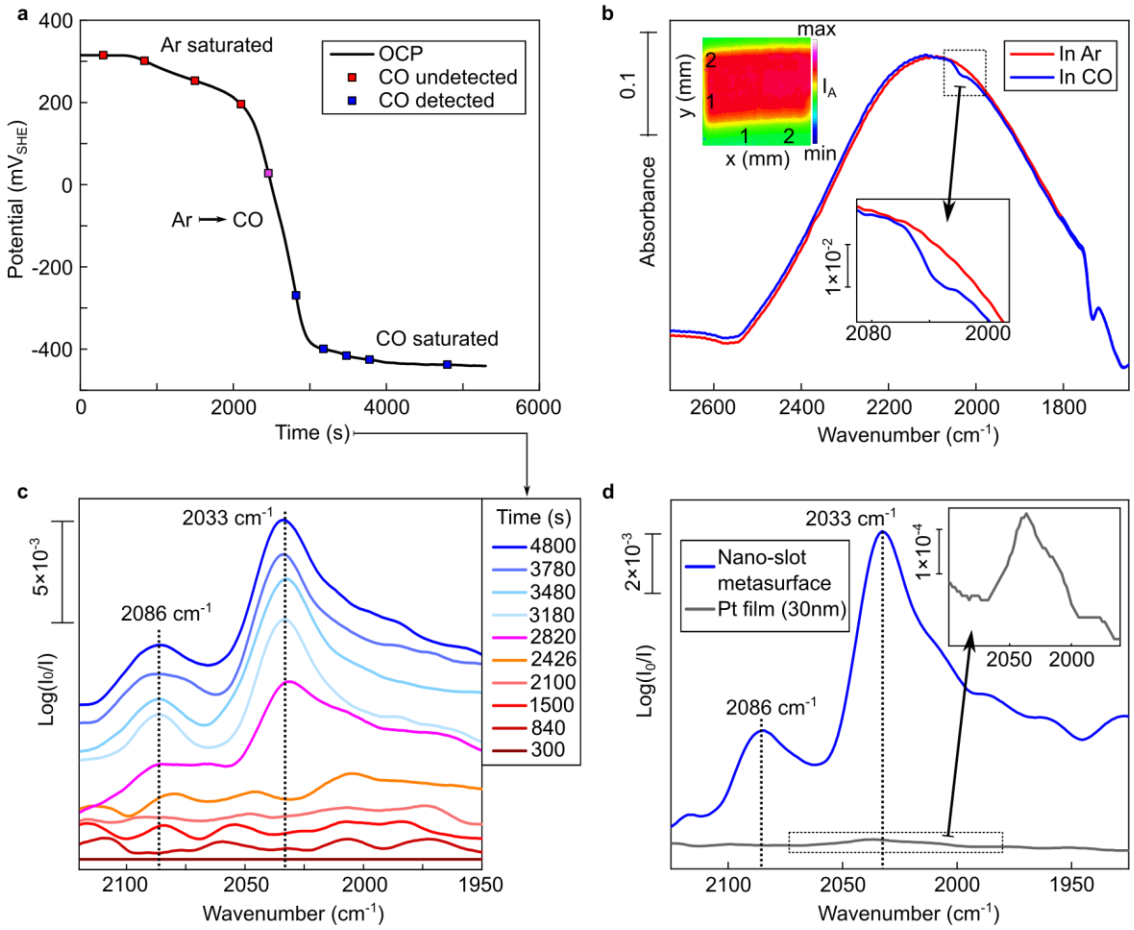


图3. 气体从氩气饱和电解质切换为一氧化碳饱和电解质期间，纳米光子平台在开路电位下的电化学和光谱响应。(a) 铂纳米狭缝超表面在电解质从氩气饱和（Ar^{sat} 约为 +310 mV_{SHE}）切换为一氧化碳饱和（CO^{sat} 约为 -440 mV_{SHE}）过程中的开路电位变化。(b) 氩气^{sat} 和一氧化碳^{sat}条件下，铂纳米狭缝超表面/电解质界面的傅里叶变换红外光谱。热图表示由64×64探测器阵列采集的、2600至1800 cm^{-1} 之间共振下方的积分面积。(c) 一氧化碳鼓泡过程中一氧化碳$_{linear}$ 峰的差分吸光度变化。(d) 对比一氧化碳^{sat} 条件下鼓泡80分钟后，纯铂层和纳米光子-电化学平台获得的一氧化碳$_{linear}$ 信号。

铂上的一氧化碳氧化

采用电化学循环伏安法评估纳米狭缝超表面在一氧化碳电化学氧化过程中的行为。CO饱和电解质（CO^{sat}）中的阳极扫描呈现初始低电流状态（图 4a，黑线）。当施加电势达到约 -150 mV_{SHE} 时，电流密度稳定在约 +25μA.cm^{-2}，这归因于 CO氧化[56,57]。在约 450 mV_{SHE} 时，电流密度开始下降。文献中对这一下降的起因仍存在争议。一种解释认为，在较高电势下，CO 与羟基在铂表面发生竞争吸附，导致电流密度下降[58]。另一种解释认为，薄氧化物或氢氧化物铂层的形成会阻碍 CO 氧化。氩气饱和电解质（Ar^{sat}）中铂的还原峰（从+160 到 -80 mV_{SHE}）支持后一种假设（图 4a–b）。阴极扫描的行为与此相似，但 CO 氧化的起始电势向更负的方向偏移，因而产生滞后现象。此外，观察到氩^{sat} 和 CO^{sat} 电解质中的析氢反应（HER）起始电势发生偏移，这凸显了吸附态一氧化碳在铂表面的中毒行为[59]。

与我们在开路电位（图3c）下于一氧化碳^{sat} 电解质中进行的傅里叶变换红外（FTIR）测量类似，在电化学电位扫描过程中也发现了两个一氧化碳$_{linear}$ 峰（图4c-d）。在阳极扫描和阴极扫描期间（-650 至 - 150 mV_{SHE}之间）出现了光谱位移，这归因于金属向一氧化碳[40,60] 的更强π 反供电子和/或斯塔克效应。斯塔克效应源于表面电场与吸附物偶极矩之间的相互作用[60–62]。在阳极扫描期间（图4e），最强的峰蓝移了 53 cm^{-1}/V，与文献报道一致[38–40,61,63]。第二个峰蓝移了 33 cm^{-1}/V。在 -50 至 +50 mV_{SHE} 之间观察到红移，这一点并未

在文献中得到充分记载[39,55,60,64]。红移归因于一氧化碳覆盖度降低，这是由于一氧化碳氧化为一氧化碳$_{2,}$，从而减弱了偶极-偶极相互作用[55,65]。得益于纳米狭缝超表面实现的高分辨率，我们得以观察到覆盖度效应。使用连续铂膜时则无法分辨出这一效应。在阳极扫描期间，第一个峰的面积略有增加（~2033 cm^{-1}），而第二个峰的面积略有减小。这种变化可能是由于吸附态一氧化碳表面迁移至更稳定的位置所致[33,39,40,52]。另一种可能是，电极化导致铂表面重构或粗糙化[66,67]，进而改变表面微观结构和一氧化碳吸附能[68]。观察阴极扫描期间获得的光谱（图4f）可见，第二个峰（~2086 cm^{-1}）几乎消失。这支持了这样一种推测：其原因是在较高施加电位下发生了铂表面改性。在较高阴极电位（-550 至 -650 mV_{SHE}）下，观察到一氧化碳峰减弱，这归因于析氢反应[63],，表明氢吸附会置换吸附态一氧化碳。

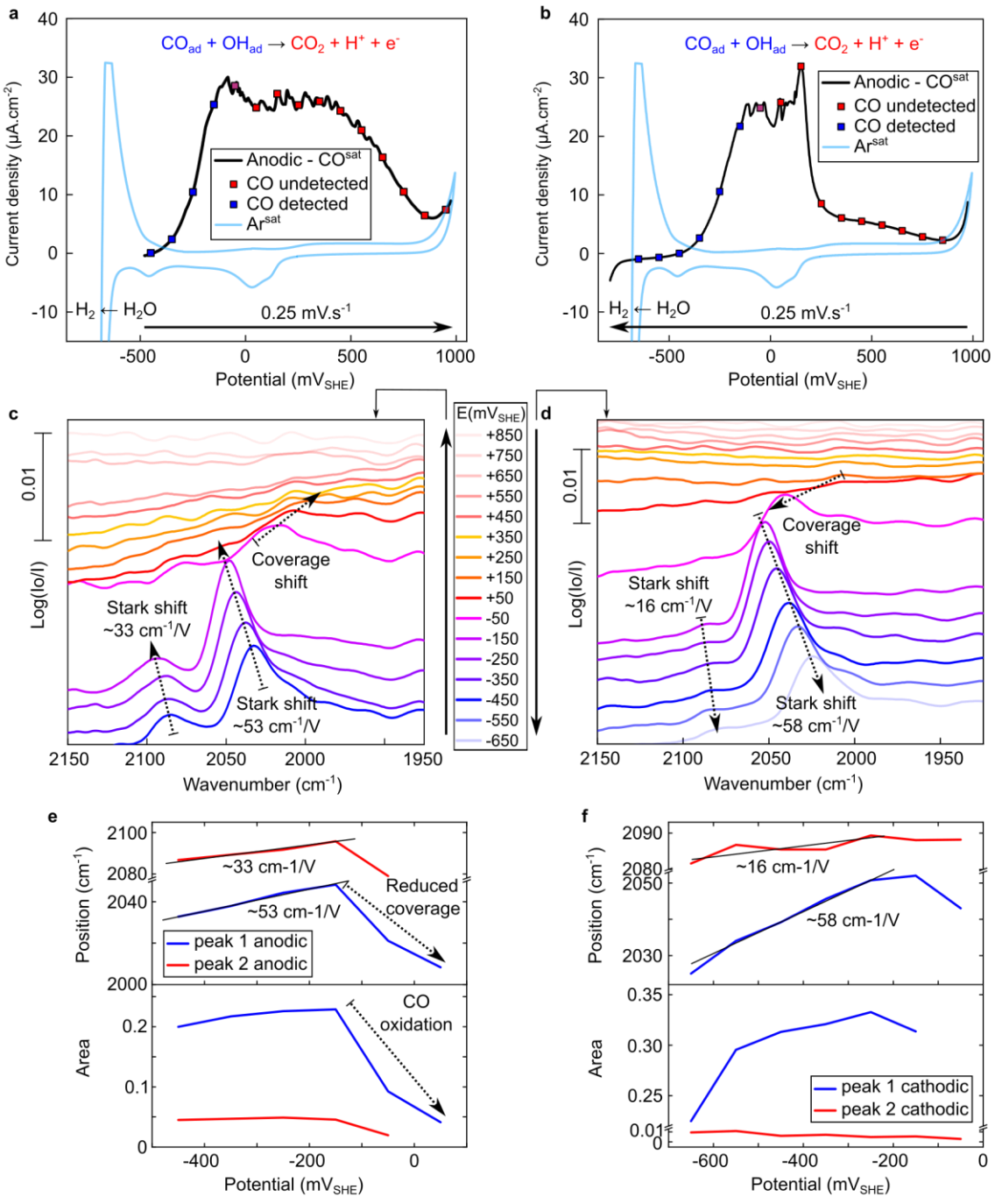


图 4. 在以一氧化碳饱和的 0.5M K_2CO_3中，以 0.25 mV.s^{-1}进行循环伏安扫描时，铂纳米狭缝超表面的行为。一氧化碳^{sat} 电解质中的电势随电流密度的变化：分别为 (a) 阳极扫描（从开路电位到 +1000 mV$_{SHE}$）和 (b) 阴极扫描（从 +1000 mV$_{SHE}$ 到 -700 mV$_{SHE}$）（黑线）。作为比较，蓝线表示在氩^{sat} 电解质中的循环伏安曲线。每隔 100 mV 采集一次，展示 (c) 阳极扫描和 (d) 阴极扫描时表面增强红外吸收光谱的变化。分别展示 (e) 阳极扫描和 (f) 阴极扫描过程中一氧化碳$_{linear}$ 峰的位置和面积变化。

结论

据我们所知，我们开发了首个基于铂纳米狭缝超表面的表面增强红外吸收光谱混合纳米光子-电化学平台。我们通过数值模拟对超表面的共振进行了建模，得到的最大电近场强度增强为570。我们将共振调谐至与2033 cm^{-1}处的CO振动模式耦合并增强该模式。我们通过制备谐振和失谐超表面并仔细分析共振，验证了电近场增强带来传感性能提升的原理。数值模拟与表面增强红外吸收光谱实验结果吻合良好。CO_{linear} 模式分辨出两个峰，这可能归因于CO分别吸附在Pt(111)和Pt(100)表面。采用光谱重叠共振时，CO_{linear} 的观测效果最佳，实验信号较常规使用的铂膜提升了逾27倍。在CO电化学氧化过程中，我们观测到了经典的斯塔克效应。此外，得益于纳米狭缝超表面所提供的高分辨率，我们观测到了 CO_{linear} 的红移，这与CO氧化导致吸附CO覆盖度降低有关。我们预计，这一用于表面增强红外吸收光谱的概念验证纳米光子-电化学平台将为新的系统设计和材料组合提供指导，以便表征不同的电化学界面、反应产物和短寿命中间体。

方法

数值模拟

模拟采用 CST Studio Suite 2021 中的有限元频域 Maxwell 求解器完成。CaF_2 的折射率 n 设为 1.4，周围介质设为水，其折射率 n 为 ≈ 1.33；铂则采用 Rakić 提供的数据等 [69]。内侧壁

垂直于电场的内侧壁覆盖了一种模型材料，以表示位于~2033 cm^{-1} 处的吸附态一氧化碳 $_{linear}$ 振动模（更多详情见补充信息）。由于加入钛粘附层并未导致共振位置发生显著光谱位移，因此模拟中未将其纳入。一个带有完美匹配层的阻抗匹配开放端口以 72o 的角度，使线偏振光穿过 CaF_2 层射向纳米狭缝。在 72o 时，光在 CaF_2-Pt 界面发生全内反射。因此，将与开放端口相对的边界设为理想电导体。定义单元后，通过 Floquet 边界将其模拟为无限周期阵列，方式为。在 xy平面内的狭缝中心放置了一个电场监视器。狭缝顶端上方略高处的电场增强最大。在数值模型的体积范围内评估了系统的最大电场增强值。为提取品质因数和耦合比 γ_e/γ_i，根据 Hu 等人的时域耦合模理论对模拟得到的共振反射率进行拟合（**图1d**，蓝色曲线）等[70]

超表面制备

由于 CaF_2 在中红外光谱范围内透明、溶解度低且化学稳定性高，因此选作基底。**图 3**和**图 4**所示测量中使用的超表面阵列至少包含 2200 × 2700 个单元，图案面积约为 13.3 mm^2, ，这确保了单元数量充足，使测得的共振对应于数值模拟所用的无限周期阵列模式。样品清洗（先在超声波清洗器中进行丙酮浴，随后进行氧等离子体清洗）后，先在基底上旋涂一层黏附促进剂（Surpass 4000），再旋涂一层负性光刻胶（ma-N 2403），并在 100oC 下烘烤 60s，最后旋涂一层导电层（ESpacer 300Z）。超表面图案通过

电子束光刻（Raith Eline Plus）制备，采用 30 kV 加速电压和 20 μm 光阑。将曝光后的抗蚀剂置于 ma-D 525 中，在室温下显影 70s。随后使用电子束蒸发（PRO Line PVD 75，Lesker）在图案化表面上镀覆钛粘附层（1 nm，速率为 0.4 Å/s）和铂膜（30 nm，速率为 2 Å/s）。最后，在 mr-REM 700 中剥离过夜，完成自上而下制造工艺。在 CaF_2 上的 1 nm 钛层上沉积的纯 30 nm 厚铂膜用作原位表面增强红外吸收光谱测量的参比样品。

原位表面增强红外吸收光谱与电化学测量

使用与 Bruker IMAC腔室相连的 Vertex 80 进行表面增强红外吸收光谱测量。每个样品均安装在 PIKE Technologies 的 VeeMax III 上（以 N_2吹扫），并采用衰减全反射（ATR）模式，配备光偏振器、电化学Jackfish池以及一个斜切角为 72° 的 CaF_2 棱镜。采用经典的三电极系统，其中包括饱和甘汞电极（E= 0.244 V_{SHE}）、作为对电极的铂丝，以及作为工作电极的铂样品。IMAC腔室配备了由 64 x 64 个碲镉汞探测器组成的焦平面阵列探测器（共 4096 个探测器），可对所研究的样品进行映射。每个探测器采集自身的光谱，随后通过对每条光谱在 1600 至 2800 cm^{-1} 范围内进行积分，确定有效光斑覆盖区域（图3b，插图）。最后，可利用探测到共振的探测器所采集的光谱计算平均光谱。对该平均光谱进行基线校正，并使用 Savitzky–Golay滤波器平滑数据。

为表征共振，使用由不同纳米结构尺寸的阵列组成的三个样品确定其位置。对于每个样品，先在以 Ar 饱和的 0.5M K_2CO_3 电解质中测量共振，然后在以 CO 饱和的电解质中测量。在进行首次

表征之前，记录循环伏安图（20 $mV.s^{-1}$），以确认电极表面的洁净度。随后，使用 p偏振光采集初始背景，并使用 s偏振光表征法诺共振。每张光谱的分辨率为 4 cm^{-1}，最终映射结果由 32 次扫描汇集而成。通过比较纯铂层（30nm）上（无纳米结构）的 CO_{linear} 振动模，获得纳米狭缝超表面的增强效果。

使用与 CO_{linear}振动模式共振重叠最佳的纳米狭缝超表面，研究从 Ar^{sat} 切换至 CO^{sat} 电解质（0.5M K_2CO_3）过程中 CO 的吸附。清洁和背景采集流程与上文所述相同。将一氧化碳缓慢通入电化学池，并在开路电位下从 Ar^{sat} 切换至 CO^{sat} 的过程中定期采集光谱。

在通入 CO 气泡 2 小时后，通过电位扫描研究 CO 的氧化。从开路电位扫描至 +1000 mV_{SHE}，再返回至 -760 mV_{SHE}，进行循环伏安测试，扫描速率较慢（0.25 $mV.s^{-1}$），并每隔 100 mV 采集一次光谱。

参考文献

(1) Lagadec, M. F.; Grimaud, A. 封闭和开放电化学系统中的水电解槽. 《自然·材料》 **2020年**, *19* (11), 1140–1150. https://doi.org/10.1038/s41563-020-0788-3. (2) Sullivan, I.; Goryachev, A.; Digdaya, I. A.; Li, X.; Atwater, H. A.; Vermaas, D. A.; Xiang, C. 电化学二氧化碳转化与二氧化碳捕集的耦合. 《自然·催化》 **2021年**, *4* (11), 952– 958. https://doi.org/10.1038/s41929-021-00699-7. (3) Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Bagger, A.; Boettcher, S. W.; Bonin, J.; Boutin, E.; Buckley, A. K.; Buonsanti, R.; Cave, E. R.; Chang, X.; Chee, S. W.; Silva, A. H. M. da; Luna, P. de; Einsle, O.; Endrődi, B.; Escudero-Escribano, M.; Araujo, J. V. F. de; Figueiredo, M. C.; Hahn, C.; Hansen, K. U.; Haussener, S.; Hunegnaw, S.; Huo, Z.; Hwang, Y. J.; Janáky, C.; Jayathilake, B. S.; Jiao, F.; Jovanov, Z. P.; Karimi, P.; Koper, M. T. M.; Kuhl, K. P.; Lee, W. H.; Liang, Z.; Liu, X.; Ma, S.; Ma, M.; Oh, H.-S.; Robert, M.; Cuenya, B. R.; Rossmeisl, J.; Roy, C.; Ryan, M. P.; Sargent, E. H.; Sebastián-Pascual, P.; Seger, B.; Steier, L.; Strasser, P.; Varela,

A. S.; Vos, R. E.; Wang, X.; Xu, B.; Yadegari, H.; Zhou, Y. 2022年低温电化学二氧化碳还原路线图. 《物理学杂志：能源》 **2022年**, *4* (4), 042003. https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac7823. (4) Zhao, S.; Jin, R.; Jin, R. 金、银基电催化剂还原一氧化碳的机遇与挑战：从块体金属到纳米颗粒和原子级精确纳米团簇. *ACS Energy Lett.* **2018年**, *3* (2), 452–462. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01104. (5) Wuttig, A.; Yaguchi, M.; Motobayashi, K.; Osawa, M.; Surendranath, Y. 受抑制的质子转移提高了金催化二氧化碳制燃料的选择性. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (32), E4585–E4593. https://doi.org/10.1073/pnas.1602984113. (6) Hammes, G. G. 生物科学光谱学; 约翰·威立父子出版公司, 2005. (7) Bernath, P. F. 原子和分子光谱; 牛津大学出版社, USA, 2005. (8) Lotti, D.; Hamm, P.; Kraack, J. P. 采用超快二维ATR红外光谱的表面敏感光谱电化学. 《物理化学杂志*C*》 **2016**, *120* (5), 2883–2892. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00395. (9) Yang, X.; Sun, Z.; Low, T.; Hu, H.; Guo, X.; García de Abajo, F. J.; Avouris, P.; Dai, Q. 基于纳米材料的等离激元增强红外光谱. *Adv. Mater.* **2018年**, *30* (20), 1704896. https://doi.org/10.1002/adma.201704896. (10) Neubrech, F.; Huck, C.; Weber, K.; Pucci, A.; Giessen, H. 利用共振纳米天线实现表面增强红外光谱. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (7), 5110–5145. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00743. (11) Ribeiro, J. A.; Sales, M. G. F.; Pereira, C. M. 电化学与表面等离激元共振生物传感器：综述. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2022年**, *157*, 116766. https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116766. (12) Vijay, S.; Hogg, T. V.; Ehlers, J.; Kristoffersen, H. H.; Katayama, Y.; Shao Horn, Y.; Chorkendorff, I.; Chan, K.; Seger, B. 电化学环境中一氧化碳与金的相互作用. 《物理化学杂志*C*》 **2021年**, *125* (32), 17684–17689. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04013. (13) Katayama, Y.; Nattino, F.; Giordano, L.; Hwang, J.; Rao, R. R.; Andreussi, O.; Marzari, N.; Shao-Horn, Y. 电化学二氧化碳还原的原位表面增强红外吸收光谱研究：选择性对表面碳键合和氧键合反应中间体的依赖性. 《物理化学杂志*C*》 **2019**, *123* (10), 5951–5963. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09598. (14) Dunwell, M.; Lu, Q.; Heyes, J. M.; Rosen, J.; Chen, J. G.; Yan, Y.; Jiao, F.; Xu, B. 碳酸氢根在金上电化学还原二氧化碳过程中的核心作用. *J.Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (10), 3774–3783. https://doi.org/10.1021/jacs.6b13287. (15) Wang, D.; Shi, F.; Jose, J.; Hu, Y.; Zhang, C.; Zhu, A.; Grzeschik, R.; Schlücker, S.; Xie, W. 利用单个钯立方体二聚体的纳米间隙增强拉曼散射原位监测钯催化化学反应. *J. Am. Chem. Soc.* **2022年**, *144* (11), 5003– 5009. https://doi.org/10.1021/jacs.1c13240. (16) Rodrigo, D.; Tittl, A.; Ait-Bouziad, N.; John-Herpin, A.; Limaj, O.; Kelly, C.; Yoo, D.; Wittenberg, N. J.; Oh, S.-H.; Lashuel, H. A.; Altug, H. 利用多重共振红外超表面解析动态脂质膜过程中的分子特异性信息. *Nat. Commun.* **2018年**, *9* (1), 2160. https://doi.org/10.1038/s41467-018-04594-x.

(17) Tittl, A.; Leitis, A.; Liu, M.; Yesilkoy, F.; Choi, D.-Y.; Neshev, D. N.; Kivshar, Y. S.; Altug, H. 基于成像的像素化介电超表面分子条形码编码。《科学》2018年，360 (6393)，1105–1109。https://doi.org/10.1126/science.aas9768. (18) Hosseini Farahabadi, S. A.; Entezami, M.; Abouali, H.; Amarloo, H.; Poudineh, M.; Safavi-Naeini, S. 用于生物学应用的亚太赫兹硅基片上吸收光谱：采用薄膜模型。《Sci. Rep.》2022年，12 (1)，17747。https://doi.org/10.1038/s41598-022-21015-8. (19) Li, T.; Shang, D.; Gao, S.; Wang, B.; Kong, H.; Yang, G.; Shu, W.; Xu, P.; Wei, G. 用于食品安全和生物分子检测的二维材料电化学传感器/生物传感器。《生物传感器》2022年，12 (5)，314。https://doi.org/10.3390/bios12050314. (20) Wang, J.; Maier, S. A.; Tittl, A. 纳米光子学赋能的光流控生物传感器发展趋势。《Adv. Opt. Mater.》2022年，10 (7)，2102366。https://doi.org/10.1002/adom.202102366. (21) Jiang, J.; Wang, X.; Li, S.; Ding, F.; Li, N.; Meng, S.; Li, R.; Qi, J.; Liu, Q.; Liu, G. L. 用于超灵敏生物传感的等离激元纳米阵列。《纳米光子学》2018年，7 (9)，1517–1531。https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0023. (22) Li, N.; Lu, Y.; Li, S.; Zhang, Q.; Wu, J.; Jiang, J.; Liu, G. L.; Liu, Q. 利用纳米孔阵列的局域表面等离激元共振监测神经递质的电化学响应。《Biosens. Bioelectron.》2017年，93，241–249。https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.08.105. (23) Nakamoto, K.; Kurita, R.; Niwa, O. 基于纳米压印技术制备的金纳米孔阵列的电化学表面等离激元共振测量。《Anal. Chem.》2012年，84 (7)，3187–3191。https://doi.org/10.1021/ac203160r. (24) Wang, X.; Huang, S.-C.; Hu, S.; Yan, S.; Ren, B. 等离激元增强拉曼光谱的基础理解与应用。《Nat. Rev. Phys.》2020年，2 (5)，253–271。https://doi.org/10.1038/s42254-020-0171-y. (25) Wright, D.; Lin, Q.; Berta, D.; Földes, T.; Wagner, A.; Griffiths, J.; Readman, C.; Rosta, E.; Reisner, E.; Baumberg, J. J. 通过原位间隙等离激元辅助光谱电化学研究固定化分子电催化剂的机理。《自然·催化》2021年，4 2 157 163 10 1038 41929 020 00566 ( )，– . https://doi.org/ . /s - - -x. (26) Fang, Y.; Wang, H.; Yu, H.; Liu, X.; Wang, W.; Chen, H.-Y.; Tao, N. J. 单个纳米粒子电化学反应的等离激元成像。《Acc. Chem. Res.》2016年，49 (11)，2614–2624。https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00348. (27) Cheng, X. R.; Wallace, G. Q.; Lagugné-Labarthet, F.; Kerman, K. 用于电化学和局域表面等离激元共振监测α-突触核蛋白与小分子相互作用的金纳米结构表面。《ACS Appl. Mater. Interfaces》2015年，7 (7)，4081–4088。https://doi.org/10.1021/am507972b. (28) Wang, S.-S.; Zhao, X.-P.; Liu, F.-F.; Younis, M. R.; Xia, X.-H.; Wang, C. 直接等离激元增强电化学，实现血液中循环肿瘤细胞的超灵敏无标记检测。《Anal. Chem.》2019年，91 (7)，4413–4420。https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04908. (29) Cortés, E.; Wendisch, F. J.; Sortino, L.; Mancini, A.; Ezendam, S.; Saris, S.; Menezes, L. de S.; Tittl, A.; Ren, H.; Maier, S. A. 用于能量转换的光学超表面。《Chem. Rev.》2022年，122 (19)，15082–15176。https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00078. (30) Stefancu, A.; Nan, L.; Zhu, L.; Chiș, V.; Bald, I.; Liu, M.; Leopold, N.; Maier, S. A.; Cortes, E. 通过特定离子效应调控等离激元化学反应路径。《Adv. Opt. Mater.》2022年，10 (14)，2200397。https://doi.org/10.1002/adom.202200397.

(31) Hossain, M. J.; Rahman, M. M.; Jafar Sharif, Md. 小型铂纳米颗粒上吸附态一氧化碳优先占据低配位位点。《*Nanoscale Adv.*》 **2020**，*2* (3)，1245–1252。https://doi.org/10.1039/C9NA00499H. (32) Silva, C. D.; Cabello, G.; Christinelli, W. A.; Pereira, E. C.; Cuesta, A. 同步开展时间分辨ATR-表面增强红外吸收光谱与一氧化碳电荷位移实验：多晶铂上一氧化碳吸附的动力学。《电分析化学杂志》 **2017**，*800*，25–31。https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.034. (33) McPherson, I. J.; Ash, P. A.; Jones, L.; Varambhia, A.; Jacobs, R. M. J.; Vincent, K. A. 通过分析异常原位红外光谱研究碳载铂上的一氧化碳电化学氧化。《物理化学杂志*C*》 **2017**，*121* (32)，17176–17187。https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02166. (34) Susarrey-Arce, A.; Tiggelaar, R. M.; Gardeniers, J. G. E.; van Houselt, A.; Lefferts, L. 利用微反应器中的ATR-红外光谱研究弱电场下铂纳米颗粒上的一氧化碳吸附。《物理化学杂志*C*》 **2015**，*119* (44)，24887–24894。https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08392. (35) Smolinka, T.; Heinen, M.; Chen, Y. X.; Jusys, Z.; Lehnert, W.; Behm, R. J. 铂电催化剂上的二氧化碳还原及其对含二氧化碳燃料电池进料气中氢氧化的影响——一项结合原位红外光谱、质谱法和燃料电池性能的研究。《*Electrochimica Acta*》 **2005**，*50* (25–26)，5189–5199。https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.082. (36) Katayama, Y.; Giordano, L.; Rao, R. R.; Hwang, J.; Muroyama, H.; Matsui, T.; Eguchi, K.; Shao-Horn, Y. 铂表面上二氧化碳的表面（电）化学：一项原位表面增强红外吸收光谱研究。《物理化学杂志*C*》 **2018**，*122* (23)，12341–12349。https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03556. (37) Huck, C.; Vogt, J.; Sendner, M.; Hengstler, D.; Neubrech, F.; Pucci, A. 红外振动信号的等离激元增强：纳米狭缝与纳米棒的比较。《*ACS Photonics*》 **2015**，*2* (10)，1489–1497。https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00390. (38) Villegas, I.; Weaver, M. J. 铂（111）电极上的一氧化碳吸附层结构：原位扫描隧道显微镜与红外光谱的协同研究。《*J. Chem. Phys.*》 **1994**，*101* (2)，1648–1660。https://doi.org/10.1063/1.467786. (39) Watanabe, S.; Inukai, J.; Ito, M. 利用红外反射吸收光谱研究Pt(111 l)、(711)和(100)电极表面上的覆盖度及电位依赖的一氧化碳吸附。**2020**，9. (40) Nakamura, M.; Ogasawara, H.; Inukai, J.; Ito, M. 利用时间分辨红外反射吸收光谱研究Pt(100)和Pt(11 1 1)表面上的一氧化碳迁移。《表面科学》 **1993**，*283* (1–3)，248–254。https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90989-W. (41) Hickman, I. 《模拟电子学：模拟电路详解》；Newnes，2013年。(42) Gao, H.; McMahon, J. M.; Lee, M. H.; Henzie, J.; Gray, S. K.; Schatz, G. C.; Odom, T. W. 钯和金亚波长孔阵列中的瑞利异常—表面等离激元极化激元共振。《*Opt. Express*》 **2009**，*17* (4)，2334。https://doi.org/10.1364/OE.17.002334. (43) Adato, R.; Yanik, A. A.; Wu, C.-H.; Shvets, G.; Altug, H. 嵌入式纳米天线阵列中等离激元寿命的辐射工程。《*Opt. Express*》 **2010**，*18* (5)，4526。https://doi.org/10.1364/OE.18.004526.

(44) Adato, R.; Artar, A.; Erramilli, S.; Altug, H. 耦合分子与等离激元谐振器系统中的工程化吸收增强与诱导透明。《纳米快报》2013, 13 (6), 2584–2591. https://doi.org/10.1021/nl400689q. (45) Aigner, A.; Tittl, A.; Wang, J.; Weber, T.; Kivshar, Y.; Maier, S. A.; Ren, H. 利用等离激元连续谱束缚态调控光物质耦合。《科学进展》2022, 8 (49), eadd4816. https://doi.org/10.1126/sciadv.add4816. (46) Farias, M. J. S.; Busó-Rogero, C.; Tanaka, A. A.; Herrero, E.; Feliu, J. M. 利用原位傅里叶变换红外光谱监测碱性溶液中台阶状铂单晶电极上的CO结合位点。《朗缪尔》2020, 36 (3), 704–714. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02928. (47) Luk'yanchuk, B.; Zheludev, N. I.; Maier, S. A.; Halas, N. J.; Nordlander, P.; Giessen, H.; Chong, C. T. 等离激元纳米结构和超材料中的法诺共振。《自然·材料》2010, 9 (9), 707–715. https://doi.org/10.1038/nmat2810. (48) Fan, S. 侧耦合波导-腔系统中的尖锐非对称线形。《应用物理快报》2002, 80 (6), 908–910. https://doi.org/10.1063/1.1448174. (49) Ras, R. H. A.; Schoonheydt, R. A.; Johnston, C. T. S偏振与p偏振内反射光谱之间的关系：在垂直振动模式光谱分辨中的应用。《物理化学杂志 A》2007, 111 (36), 8787–8791. https://doi.org/10.1021/jp073108a. (50) Cuesta, A.; Couto, A.; Rincón, A.; Pérez, M. C.; López-Cudero, A.; Gutiérrez, C. 铂电极CO饱和覆盖度的电势依赖性：CO剥离伏安图中预峰的起源。第3部分：多晶铂。《电分析化学杂志》2006, 586 (2), 184–195. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.10.006. (51) López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. 铂电极CO饱和覆盖度的电势依赖性：CO剥离伏安图中预峰的起源。第1部分：Pt(111)。《电分析化学杂志》2005, 579 (1), 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.01.018. (52) Sun, S.-G.; Zhou, Z.-Y. 硫酸溶液中不同表面结构的Pt(100)电极上二氧化碳还原的表面过程与动力学。《物理化学化学物理》2001, 3 (16), 3277–3283. https://doi.org/10.1039/b100938i. (53) Rodes, A.; Pastor, E.; Iwasita, T. Pt单晶电极上二氧化碳还原的结构效应：第3部分。Pt(100)及相关表面。《电分析化学杂志》1994, 377 (1), 215–225. https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03424-9. (54) López-Cudero, A.; Cuesta, Á.; Gutiérrez, C. 铂电极CO饱和覆盖度的电势依赖性：CO剥离伏安图中预峰的起源。第2部分：Pt(100)。《电分析化学杂志》2006, 586 (2), 204–216. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.10.003. (55) Chang, S.-C.; Weaver, M. J. 有序Pt(110)-水溶液界面上吸附CO的原位红外光谱。《表面科学》1990, 230 (1), 222–236. https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90030-C. (56) Blizanac, B. B.; Lucas, C. A.; Gallagher, M. E.; Arenz, M.; Ross, P. N.; Marković, N. M. Au(100)表面上的阴离子吸附、一氧化碳氧化和氧还原反应：pH效应。《物理化学杂志 B》2004, 108 (2), 625–634. https://doi.org/10.1021/jp036483l. (57) Mayet, N.; Servat, K.; Kokoh, K. B.; Napporn, T. W. 碱性介质中无载体金纳米球上碳 monoxide 的电化学氧化。《电催化》2021, 12 (1), 26–35. https://doi.org/10.1007/s12678-020-00626-7.

(58) Spendelow, J. S.; Goodpaster, J. D.; Kenis, P. J. A.; Wieckowski, A. 碱性介质中Pt(111)上的一氧化碳氧化机理。《物理化学杂志 B》2006, 110 (19), 9545–9555. https://doi.org/10.1021/jp060100c. (59) Varela, A. S.; Schlaup, C.; Jovanov, Z. P.; Malacrida, P.; Horch, S.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I. 结构明确的双金属表面上的二氧化碳电还原：Pt(111)和Pt(211)上的Cu覆盖层。《物理化学杂志C》2013, 117 (40), 20500–20508. https://doi.org/10.1021/jp406913f. (60) Samjeské, G.; Komatsu, K.; Osawa, M. 多晶铂电极上一氧化碳氧化的动力学：时间分辨红外研究。《物理化学杂志C》2009, 113 (23), 10222–10228. https://doi.org/10.1021/jp900582c. (61) Katayama, Y.; Giordano, L.; Rao, R. R.; Hwang, J.; Muroyama, H.; Matsui, T.; Eguchi, K.; Shao-Horn, Y. Pt表面上二氧化碳的表面（电）化学：原位表面增强红外吸收光谱研究。《物理化学杂志C》2018, 122 (23), 12341–12349. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03556. (62) Stamenkovic, V.; Chou, K. C.; Somorjai, G. A.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. CO在Pt(111)–溶液界面处的振动性质：反常的斯塔克调谐斜率。《物理化学杂志 B》2005, 109 (2), 678–680. https://doi.org/10.1021/jp044802i. (63) Dunwell, M.; Wang, J.; Yan, Y.; Xu, B. 电化学界面上阳离子吸附的表面增强光谱研究。《物理化学化学物理》2017, 19 (2), 971–975. https://doi.org/10.1039/C6CP07207K. (64) Dunwell, M.; Yan, Y.; Xu, B. 吡啶介导的Pt电催化剂上二氧化碳还原的原位红外光谱研究。《ACS催化》2017, 7 (8), 5410–5419. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01392. (65) Deshlahra, P.; Conway, J.; Wolf, E. E.; Schneider, W. F. 偶极–偶极相互作用对覆盖度依赖吸附的影响：Pt(111)上的一氧化碳和一氧化氮。《朗缪尔》2012, 28 (22), 8408–8417. https://doi.org/10.1021/la300975s. (66) Jacobse, L.; Rost, M. J.; Koper, M. T. M. 铂电化学粗化的原子尺度识别。《ACS中央科学》2019, 5 (12), 1920–1928. https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00782. (67) Deng, X.; Galli, F.; Koper, M. T. M. 碱性电解质中氧化还原循环期间铂电极表面的原位原子力显微镜成像。《ACS应用能源材料》2020, 3 1 597 602 10 1021 9 01700 ( ), – . https://doi.org/ . /acsaem. b . (68) Hammer, B.; Nielsen, O. H.; Nrskov, J. K. 吸附的结构敏感性：CO与台阶状和重构Pt表面的相互作用。《催化快报》1997, 46 (1), 31–35. https://doi.org/10.1023/A:1019073208575. (69) Rakić, A. D.; Djurišić, A. B.; Elazar, J. M.; Majewski, M. L. 垂直腔光电器件用金属薄膜的光学性质。《应用光学》1998, 37 (22), 5271. https://doi.org/10.1364/AO.37.005271. (70) Hu, H.; Weber, T.; Bienek, O.; Wester, A.; Hüttenhofer, L.; Sharp, I. D.; Maier, S. A.; Tittl, A.; Cortés, E. 连续谱中的束缚态赋能催化超表面。《ACS纳米》2022, 16 (8), 13057–13068. https://doi.org/10.1021/acsnano.2c05680.

致谢

我们感谢 Thomas Weber 在时间耦合模理论算法方面给予的帮助，并感谢 Simon Stork 进行铂和钛的电子束蒸发。

通讯作者

Andreas Tittl - 混合纳米系统讲席教授，慕尼黑纳米研究所，物理学院，慕尼黑路德维希-马克西米利安大学，Königinstraße 10, 80539 慕尼黑，德国；Orcid：https://orcid.org/0000-0003-3191-7164；电子邮箱：Andreas.Tittl@physik.uni-muenchen.deKatharina Krischer - 慕尼黑工业大学物理系，85748 加兴，德国；电子邮箱：Krischer@tum.de

作者贡献

本稿由所有作者共同撰写。所有作者均已批准稿件的最终版本。‡这些作者贡献相同。

资金来源

本研究获德国研究联合会（DFG，德国研究基金会）资助，资助项目编号为 EXC 2089/1–390776260（德国卓越战略）和 TI 1063/1（埃米·诺特计划）；此外还获得 ERC-STG 802989 Catalight、巴伐利亚“太阳能迈向混合化”计划（SolTech）以及纳米科学中心（CeNS）的资助。S.A.M. 另感谢李-卢卡斯物理学讲席和英国工程与自然科学研究委员会（EP/W017075/1）的支持。

注释

作者声明不存在任何竞争性财务利益。

补充信息

利用超表面驱动的表面增强红外吸收光谱改进电化学界面的原位表征

Luca M. Berger [1, ‡], **Malo Duportal** [2, ‡], **Leonardo de Souza Menezes** [1,3], **Emiliano Cortés** [1], **Stefan A. Maier** [4,5,1], **Andreas Tittl** [1,*], **Katharina Krischer** [2,*]

[1] 慕尼黑路德维希-马克西米利安大学物理学院，德国慕尼黑 *80539* [2] 慕尼黑工业大学物理系，德国加兴 *85748* [3] 伯南布哥联邦大学物理系，巴西伯南布哥州累西腓 *50670-901* [4] 莫纳什大学物理与天文学学院，澳大利亚维多利亚州墨尔本 [5] 伦敦帝国学院物理系，英国伦敦 *SW7 2AZ*

* 电子邮箱：*Andreas.Tittl@physik.uni-muenchen.de*；*krischer@tum.de*

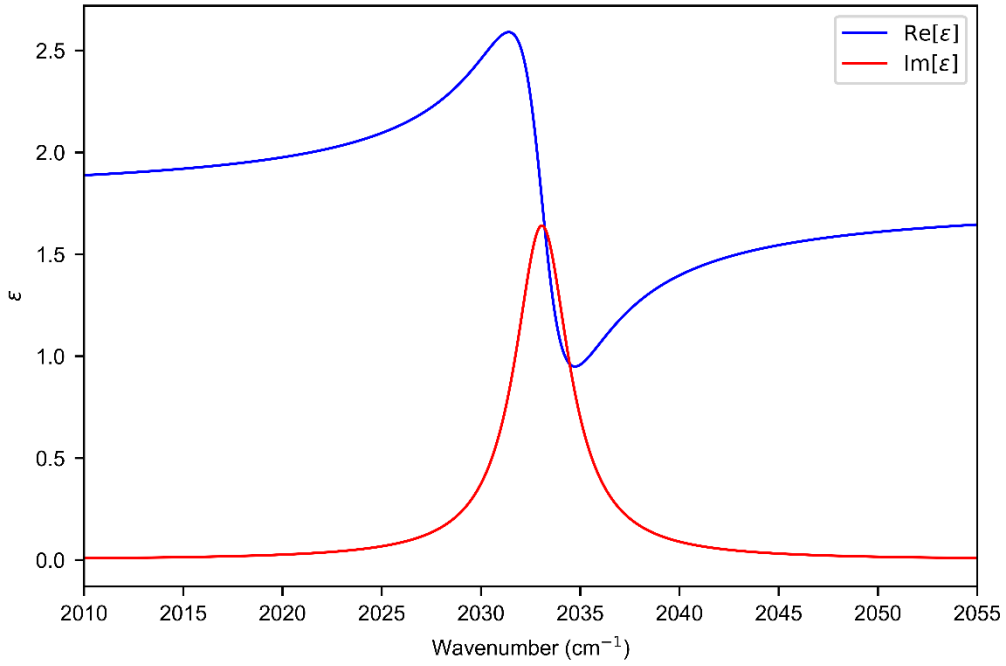


图 S1。人工材料介电常数的实部（蓝色）和虚部（红色），该材料经建模以代表一氧化碳。材料的介电常数足以对其与光的相互作用进行数值建模。根据洛伦兹振子模型，介电常数的实部和虚部可分别写为 $\varepsilon_r = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\gamma^2\omega^2}$ 和 $\varepsilon_i = \frac{\gamma\omega_p^2\omega}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\gamma^2\omega^2}$。此处，我们将 ε_r 的基线调整至约 1，33[2] 这是周围介质（水）所用的折射率平方，因为一氧化碳引起的折射率变化可以忽略不计[2]。此处，ω_p 与德鲁ude-索末菲模型中的等离子体频率类似，ω_0 是吸收带的频率，ω 是频率，γ 是阻尼常数。为对一氧化碳在 2033 cm^{-1} 处的线性振动模式进行建模，所用参数为 $\omega_p^2 = 1 \times 10^{24}$ s^{-2}、$\omega_0 = 60.95 \times 10^{12}$ s^{-1}（对应于 2033 cm^{-1}）和 $\gamma = 1 \times 10^{11}$ s^{-1}。

参考文献

(1) Novotny, L.; Hecht, B. 《纳米光学原理》；剑桥大学出版社，2012. (2) Harvey, A. H.; Kaplan, S. G.; Burnett, J. H. 溶解空气对水的密度和折射率的影响。《国际热物理学杂志》《国际热物理学杂志》 **2005**, *26* (5), 1495–1514. https://doi.org/10.1007/s10765-005-8099-0.