

2010-08-28

Density Functional Theory Studies of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Electrochemical Interfaces

Liu-bin ZHAO

De-yin WU

Bin REN

Zhong-qun TIAN

Recommended Citation

Liu-bin ZHAO, De-yin WU, Bin REN, Zhong-qun TIAN. Density Functional Theory Studies of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Electrochemical Interfaces[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010, 16(3): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.3361

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/iss3/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电化学界面 SERS 光谱的密度泛函理论研究

赵刘斌, 吴德印*, 任 斌, 田中群

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 运用量子化学密度泛函 DFT 理论和拉曼光谱研究了吡啶在过渡金属(VIII族)和币族金属(IB族)表面吸附的成键机理及其拉曼光谱的变化规律. 总结了作者研究组有关吡啶-金属 SERS 体系的研究, 并从化学成键机理和光驱电荷转移机理两个方面探讨了电化学界面 SERS 谱峰的频率位移和增强效应, 解释了实验观测到的 SERS 光谱随金属电极材料、激发光波长以及电极电位变化的现象.

关键词: DFT; 吡啶; 表面增强拉曼光谱; 电化学界面; 吸附; 电荷转移

中图分类号: O646

文献标识码: A

表面增强拉曼散射(SERS)是检测和表征表面物种在金属表面吸附行为的最灵敏的谱学技术之一^[1-4]. 这一极高的光谱灵敏度来源于拉曼散射强度的巨大增强, 相对于体相的分子, 可以获得高达 6 个数量级的增强效应^[5-6], 在某些单分子 SERS 研究中甚至可达到 10^{14} 倍的增强^[7-8]. 目前普遍出现的 SERS 效应主要来自于两种机理的共同贡献, 即电磁场(EM)机理和化学增强(CE)机理, 并且已经可以在一系列金属上获得它们的 SERS 信号, 包括铜、银、金、铁、钴、镍、钯和铂等^[1-4]. 根据电磁场增强机理, 在具有 $(n-1)d^{10}ns^1$ 价电子构型的币族金属及价电子组态为 $(n-1)d^m - ns^1$ ($0 < m < 10$ 及 $0 < l < 2$) 的过渡金属上有可能获得较强的 SERS 增强效应. 但后一类金属由于在可见光区间容易产生带间跃迁, 从而导致电磁场增强效应被显著削弱. 应该注意到 EM 增强主要来自于金属表面自由电子的集体振荡. 根据表面选择律, 如果吸附分子中具有相同对称性的振动模就会产生相同程度的电磁场增强. 因此, 对分子中具有同一不可约表示的振动模, CE 效应是影响它们相对拉曼强度的主要因素, 而 EM 增强只是放大了由 CE 效应导致的 SERS 信号.

虽然电磁场增强是表面增强效应的重要组成部分, 但它还不能完全解释实验中观测到的某些

现象, 如 SERS 相对强度随电位及激发光频率的变化. 这表明除电磁场增强效应外还存在化学增强效应. 为了更好地解释以上有关现象, 人们从化学角度分析并探讨化学增强机理的影响. 一方面, 吸附物种和金属表面成键有可能影响拉曼光谱的强度; 更重要的是, 在激光诱导下金属表面和吸附分子形成新的电子激发态-电荷转移态对拉曼光谱的强度产生重要贡献. 对电荷转移增强机理, 其电荷转移方向有两种可能: 即电荷从金属转移到吸附分子和电荷从吸附分子转移到金属表面. 当入射光子能量和电荷转移态的能量匹配时, 由于电荷转移态的形成而导致类共振拉曼光谱, 从而引起吸附分子的拉曼极化率被极大地增大.

SERS 研究中, 由于吡啶(Py)N 原子上的孤对轨道具有很强的给电子性质, 且能在金属表面形成较强的吸附, 常被作为表面探针分子. 进一步研究表明: 当吡啶的表面浓度达到满单层时, 吡啶乃通过 N 端垂直或稍稍倾斜地吸附到金属表面^[9-12]. 此时倘如吡啶分子吸附在适当粗糙的金属表面, 则其 SERS 信号的异常增强一般认为是来自于 EM 和 CE 机理的共同贡献^[1,9,11-12]. 在币族金属(铜, 银, 金)表面, 由于高效表面等离子体共振而产生的电磁场显著增强, 从而很容易获得高质量的吡啶 SERS 光谱^[11,13-14]. 其中, 主要出现 5 个较强的

谱峰 624、1010、1035、1218 和 1598 cm^{-1} . 根据 C_{2v} 对称性这 5 个全对称振动模(a_1)可分别归属为不对称环弯曲振动模(v_{6a} , Wilson 表示^[15])、环呼吸振动模(v_1)、对称环弯曲模(v_{12})、C—H 面内弯曲振动模(v_{9a})和环对称伸缩振动模(v_{8a})^[16]. 对比之下,气相和纯液体吡啶的常规拉曼光谱中只有 v_1 和 v_{12} 两个较强的拉曼谱峰^[17-18]. 总而言之,以上振动峰相对强度的改变难以从电磁场机理中得到合理的解释^[1,5,9,19].

因此,从化学增强角度,特别是从吡啶与金属基底成键的微观层次上探讨吡啶在金属表面的吸附行为和谱学信号的对应关系,对阐明各种实验现象十分必要. 作者关于这一体系建立理论模拟的基本思路是将吸附分子在金属表面(活性中心)的吸附抽象为分子-金属(簇)络合物. CE 机理将决定 SERS 谱图的基本形状,而 EM 机理主要对拉曼信号(具有相同不可约表示振动模)起整体放大作用.

分子-金属界面络合物的簇模型可以为理解 SERS 过程的化学成键作用和电荷转移机理提供清晰的化学物理图像^[20]. 分子与金属的相互作用将导致电子云在吡啶氮原子 σ 孤对轨道和环上离域 π 轨道的重新分布^[16,19,21-25]. 吡啶与金属表面成键后电子结构的改变不仅会对它的几何结构和振动基频产生微扰,同时也会对各个振动模的相对强度产生影响^[16,19,26-27]. 在过去的研究中,我们运用簇模型方法和密度泛函理论(DFT)研究了吡啶在币族金属(铜、银、金)及 VIII 族金属(铁、钴、镍、钌、铑、钯、铂)以及它们合金表面的吸附和成键作用,及由此引起其振动基频的位移和全对称振动模的拉曼相对强度的变化^[16,21-24,26-27]. 运用共振拉曼光谱理论研究了吡啶在金属电极上存在光驱电荷转移态时电极电位改变对 SERS 相对强度的影响^[1,19,25,28-29]. 作者认为化学增强机理主要包括 3 种情况:(1)由于吸附物和金属基底的化学成键引发的增强;(2)由于表面吸附原子和吸附分子形成表面络合物而引发的增强;(3)激发光对分子-金属体系光驱电荷转移的类共振增强^[30].

本文主要综述了本课题组运用 DFT 研究吡啶分子在不同金属表面的吸附行为、成键作用及其拉曼光谱. 以吡啶作为模型体系,总结了如何运用 DFT 理论和分子光谱理论理解 SERS 过程中分子-

金属成键作用和电荷转移机制引起的化学增强效应.

1 理论模型

通常认为吡啶在金属表面有如下几种吸附构型(图 1):通过 N 原子以 σ 键垂直吸附在金属表面(a);通过吡啶环以 π 键平躺吸附到金属表面(b);通过 N 原子和 α 碳原子(α 吡啶基)垂直吸附到金属表面(c). 在某些情况下也会出现介于这些吸附构型之间的过渡构型. 吡啶在金属表面的吸附结构与金属的电子结构、温度、覆盖度、介质以及电极电位等息息相关. 一般认为,当电极电位较正且吡啶覆盖度较高时,以垂直吸附构型为主^[31-33];在较负的电位和低覆盖度下则为平躺吸附^[34-35];而在过渡金属表面,还会有 α 吡啶基吸附物种的存在^[36-38].

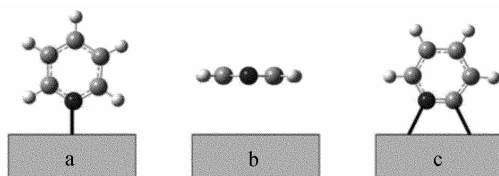


图 1 吡啶在金属表面的 3 种主要吸附构型
a. 垂直吸附;b. 平躺吸附;c. 边沿吸附

Fig. 1 Three critical adsorption configuration for pyridine on metal surfaces
a. end-on;b. flat-on;c. edge-on

本文主要考虑了吡啶以 N 端垂直吸附到金属表面. 采取簇模型,将吡啶分子在金属表面(活性位点)吸附抽象为在表面形成的分子-金属络合物 Py-M_n ,即如图 2 所示,整个 Py-M_n 仍保持 C_{2v} 对称性. 此处吡啶-金属络合物体系的结构优化和频率计算主要应用杂化密度泛函 Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP)方法^[39-40]. 金属原子的内核电子由相对有效核势描述,外层价电子用 Hay 和 Wadt 双 ζ 基组(LANL2DZ)^[41-42]描述. 对 C、N 和 H 原子采用三 ζ 基组(6-311 + G**) ^[43-44],为 C 和 N 原子提供一个极化函数和一个弥散函数,为 H 原子提供一个极化函数.

经优化结构后,共振和非共振的拉曼强度可以由极化率对简正坐标的导数确定. 参照谐振子模型一般表达式,其微分拉曼散射截面可以表示为^[45],

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{(2\pi)^4}{45} \cdot \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_i} \cdot \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i)^4}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_i/k_B T)} S_i$$

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

式中, h , c , k_B 和 T 分别代表 Planck 常数, 光速, Boltzmann 常数和 Kelvin 温度. $\tilde{\nu}_0$ 和 $\tilde{\nu}_i$ 分别是入射光的频率和第 i 个振动模的频率. S_i 是直接由 Gaussian 程序得到的拉曼散射因子 (单位 $\text{\AA}^4/\text{amu}$) $d\alpha/dQ_i$ 和 $d\gamma/dQ_i$ 分别是极化率对简正坐标导数的各项同性部分和各项异性部分. 耦合微扰方法被用来计算频率相关的极化率^[46]. 然后从极化率对振动核坐标的导数得出拉曼活性^[47].

2 结果与讨论

2.1 分子-金属成键作用

SERS 信号主要来自于金属表面的活性位点 (金属表面的吸附原子或原子簇)^[9], 而且吸附分子与金属表面活性位点的作用在 SERS 化学增强中起了很重要的贡献. 而在有关吡啶吸附于金属表面活性位点的理论研究中, 选择合适的金属簇来模拟金属表面的活性位点就显得尤为重要. 由于吡啶分子在金属表面的成键是一种较为定域化的化学吸附作用, 主要依赖于分子直接成键的金属原子或其原子簇的性质, 所以用较大的金属原子团簇不一定能够获得更好的结果, 而且会大大增加计算量. 因此, 作者之前的工作主要采用小簇模型 Py-M_n ($n=2 \sim 5$) 模拟吡啶在金属表面活性位点的吸附构型 (见图 2).

值得注意的是, 用单个金属原子和吡啶形成的分子-金属络合物模型已经可以很好地描述吡啶和 VIII 族金属的成键作用^[23], 但对于 IB 族的 3 种 SERS 活性金属, 尽管单个金属原子模型可以定性地给出它们与吡啶成键能的趋势, 即 $\text{Cu} \approx \text{Au} > \text{Ag}$ ^[16], 然而由此计算的成键能却与实验测得的解离能存在较大差异. 因此, 作者即以 Py-M_2 和 Py-M_4 ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 为例改用小簇模型模拟吸附分子与金属表面成键的相互作用.

根据分子轨道理论, 分子轨道由原子轨道波函数的线性组合 (Linear combination of atomic orbitals, LCAO) 而得, 应遵循以下 3 个原则: (1) 对称

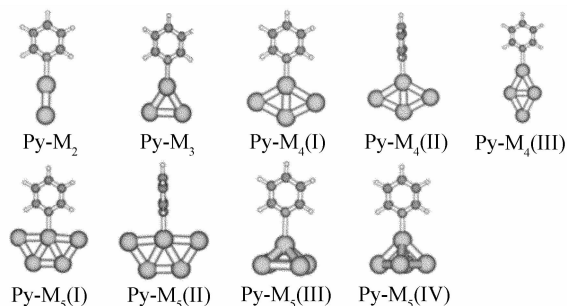


图 2 Py-M_n ($n=2 \sim 5$ for $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $n=5$ for $M = \text{Pt}$) 的计算模型和优化结构

Fig. 2 Modeling structures and optimized geometries for Py-M_n ($n=2 \sim 5$ for $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $n=5$ for $M = \text{Pt}$) complexes^[25]

性匹配原则; (2) 能量接近原则; (3) 轨道最大重叠原则. 其中, 对称性条件是首要的, 它决定了这些原子轨道是否能够组合成成键轨道, 而其他两个条件则将影响成键作用的强弱.

与吡啶和单个 IB 族金属原子成键能相比, 在一定情况下币族金属的小簇与吡啶分子的成键能更大, 且也更加接近实验值^[21]. 铜、银和金这 3 种金属原子均具有 $(n-1)d^{10}ns^1$ 的价电子构型, 只有 ns 轨道才与吡啶 N 孤对轨道的对称性匹配, 可能产生有效成键. 但由于该 ns 轨道中还含有一个成单电子, 使之与吡啶孤对 σ 轨道存在较强的 Pauli 排斥作用, 因而成键能较小 ($\text{Cu}, 12.72$; $\text{Ag}, 4.70$; $\text{Au}, 9.12 \text{ kcal/mol}$ ^[16]). 以上计算的成键能明显低于吡啶在铜和银表面吸附能的实验值, 如在 $\text{Cu}(110)$ 表面低覆盖度吡啶的活化脱附能为 22.4 kcal/mol ^[48]; 在 $\text{Ag}(111)$ 表面的脱附能为 11.8 kcal/mol ^[49]. 然而, 对金属簇, 经过金属原子 s 轨道的线性组合, 就可提供对称性匹配的空的 s 轨道来接受吡啶分子的孤对电子, 从而大大降低了金属空 s 轨道 (电子接受轨道) 和吡啶 N 孤对 σ 轨道 (电子给予轨道) 的 Pauli 排斥作用. 借助 Py-M_n ($n=2 \sim 4$) 模型并经零点振动能校正得到的成键能与实验值更加吻合, 如 Cu 由 20.2 到 25.7 kcal/mol , 银从 10.7 至 15.4 kcal/mol . 然而由此计算的吡啶与金团簇的成键能为 24.0 到 26.3 kcal/mol , 明显大于实验测得的吡啶在 $\text{Au}(111)$ 表面的吸附能 (11 kcal/mol)^[50]. 间接的证明是可根据 SERS 谱峰中 N—M 伸缩振动的频率来推测 3 种币族金属与吡啶成键的强弱顺序 ($\text{Cu} \approx \text{Au} > \text{Ag}$). 这是因为这一振动直接反映了吡啶与金属表面成键的强

弱. 吡啶吸附在银表面, Lombardi 将频率为 235 cm^{-1} 的 SERS 谱峰归属为 N—Ag 振动^[51]. 而在铜表面, Creighton 将 244 cm^{-1} 归属为 N—Cu 伸缩^[52], 在金表面他们将 260 cm^{-1} 的 SERS 峰指认为 N—Au 伸缩^[53]. 根据本文计算的力常数, N—Cu ($0.97 \text{ mdyne}/\text{\AA}$)、N—Ag ($0.49 \text{ mdyne}/\text{\AA}$) 和 N—Au ($1.12 \text{ mdyne}/\text{\AA}$) 也表明在 Py—Cu₂ 和 Py—Au₂ 中其 N—M 键要强于 Py—Ag₂ 的^[21]. 由此判断 N—Au 成键能应当与 N—Cu 成键能相近, 均大于 N—Ag 键能, 这一计算结果看来应是合理的.

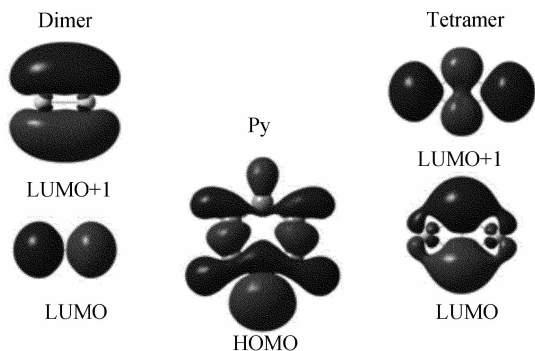


图 3 吡啶与币族金属二聚体和四聚体的电子云密度分布

Fig. 3 Bonding orbital electron clouds of free pyridine and dimer and tetramer clusters of coinage metals calculated by B3LYP/6-311 + G (d, p) (pyridine)/Lan2DZ (metal)

分子与金属簇的成键强弱除了受金属团簇大小的影响外, 还与分子在金属簇上的吸附取向密切相关. 图 3 是吡啶和金属二聚体和四聚体作用的成键轨道的电子云密度图. 根据分子轨道理论, 只有具有相同对称性的轨道才能形成有效的化学键. 图中给出了在 M₂ 和 M₄ 中与吡啶 N 孤对轨道相匹配的轨道形状. 可见, 对于金属二聚体, 吸附分子既可以沿着 M—M 轴向通过 s 轨道 (LUMO) 成键, 也可以通过侧向的 p 轨道 (LUMO + 1) 成键. 但由于在金属二聚体中, p 轨道的能级远高于 s 轨道, 因此根据轨道能量匹配原则, 吡啶与金属二聚体最有利的成键方式应该是吡啶的 HOMO 轨道沿着 M—M 键轴方向与 LOMO 轨道成键 (见图 3). 对于吡啶与币族金属四聚体成键作用, 同样可用分子轨道理论解释. 在金属四聚体中, 两个 s 反键轨道 (LUOM, LUMO + 1) 与吡啶的孤对轨道对称性匹配, 因而在 Py—M₄ 中有两种不同吸附取向的构型,

一种是 N 孤对轨道与金属菱形四聚体的钝角方向成键, 另一种是与四聚体的锐角方向成键. 但在这两种构型中, 吡啶与金属簇的成键能有很大差异, 其中 Py—M₄ (I) 和 Py—M₄ (II) 的成键能要远大于 Py—M₄ (III) (图 2)^[21]. 这种由于吸附取向导致的成键性质的差异, 可以用轨道能量相近和对称性匹配原则做出很好的解释. 在金四聚体中, LUMO 轨道的 s 电子云主要布局在钝角方向 (-4.22 eV 对 Au₄), 而 LUMO + 1 轨道 (-3.16 eV) 的 s 电子云主要分布在锐角方向, 前者与吡啶的 N 孤对轨道 (-7.21 eV) 能量更加匹配, 因此成键能更大.

吡啶与不同金属成键性质的差异, 除了会引起频率的位移^[16,22-23], 还会对谱峰的拉曼强度产生影响^[19,24,26]. 这主要体现在分子与金属的化学成键作用会对分子的几何构型 (振动核坐标) 和电子结构 (偶极矩和极化率) 产生微扰, 从而改变光谱强度. 化学成键机理可以很好地解释在不同金属表面 ν_{12} 振动模相对强度的变化^[19,26]. 作者发现, 在一定的电位区间在银电极上 ν_{12} 的强度与 ν_1 的强度相当, 类似于吡啶的常规拉曼光谱. 这主要是吡啶与银之间形成较弱的吸附键. 在铜和金电极上, 吡啶与金属之间作用较强, ν_{12} 的相对强度明显减弱, 甚至强度远小于 ν_1 振动模的. 在铂电极表面上, 这一振动谱峰的强度更低. 这与计算得到的 Py—M 成键能顺序 $\text{Ag} < \text{Au} \approx \text{Cu} < \text{Pt}$ 和用簇模型模拟的表面拉曼光谱^[19] 完全吻合.

另外, 值得注意的是在银电极表面电荷转移也会导致 ν_{12} 振动的相对强度减弱^[19,26]. 这一点将在下面的光驱电荷转移机理部分讨论. 因此, 对于从实验上观测到的在不同金属电极上 ν_{12} 和 ν_1 振动的 SERS 谱峰随电位变化表现出的不对称性应解释为化学成键机理和电荷转移机理共同作用的结果.

详细分析吡啶—金属络合物各个简正振动, 表明不对称环弯曲振动模 (ν_{6a}) 最能反映吡啶与金属的成键作用, 表现在 ν_{6a} 振动模的频率与 N—M 键的力常数几乎成线性关系, 而且这个振动模与分子其他振动的耦合作用很弱^[16,22]. 因而可以利用这个振动模频率之变化作为衡量吡啶在金属表面吸附强度的探针.

以往的研究, 有关化学成键对化学增强的贡献往往被忽略, 普遍接受的观点认为化学增强效应主要来自于电荷转移 (CT) 机理的贡献^[12,54-55].

对于吡啶吸附在银表面, CT 增强因子小于 10^3 倍^[54-55], 远小于在共振拉曼光谱中一般观测到的 10^6 倍增强值. 这主要是因为激发电荷转移态寿命很短, 而衰减常数又较大, 从而增强因子减小. 此外, 吡啶的环呼吸振动(ν_1) 在钴电极上的 CT 增强又比在银电极上的小^[1,28]. 由此可见, 在过渡金属表面由于化学成键作用对吸附分子(如吡啶) SERS 谱峰的影响就显得尤为重要. 在铜、银和金 3 种金属上主要是 ν_1 和 ν_{12} 振动的相对强度变化^[16,19,26], 而在过渡金属(VIII族)表面, 其它 3 个振动模 ν_{6a} 、 ν_{9a} 和 ν_{8a} 的相对强度也显著增强^[16,24].

以上表明, 借助 DFT 计算分析吡啶与金属基底的成键作用对于理解吡啶在不同金属表面的拉曼光谱特征十分有效, 包括振动模频率的改变以及不同振动模相对拉曼强度的改变. 对吡啶在过渡金属上的 SERS, 化学成键机理显得尤为重要.

2.2 光驱电荷转移机理

从许多电化学体系观测到的 SERS 强度都表现出随电极电位以及电极材料而发生变化, 这为 SERS 化学增强机理提供了强有力的证据. 如图 4 所示, HOMO 和 LUMO 分别表示吸附分子的最高占据分子轨道和最低空轨道. $\Psi_g(V_i)$ 和 $\Psi_{CT}(V_i)$ 分别代表吸附分子的电子基态和在电极电位 V_i 下电子由金属费米能级到吸附分子 LUMO 轨道跃迁形成的光驱电荷转移(CT)激发态. 假设 CT 态的能量位置与电位无关, 在一定的激发光波长下, SERS 信号随电极电位负移将呈现出先增强后减弱的趋势. SERS 强度的这一变化借助能级或者能态的概念可解释为在光驱动下由金属到分子的电荷转移的类共振拉曼过程. 如图 4 给出, 在电位 V_1 下, 能量为 $h\nu$ 的激发光不足以提供使金属费米能级上的电子跃迁至 CT 态的能量. 这时 SERS 相对强度的改变主要是化学成键作用引起的^[12,19]. 当电位调制至 V_2 时, 由于金属电极的费米能级上移, 激发光的能量与电荷转移所需的能量达到匹配, 从而形成一种类共振的拉曼散射过程, 使得吸附分子部分振动模的 SERS 强度显著增强. 然而如果电位继续负移至 V_3 , 激发光的能量将会远离最佳的共振区间, 从而导致 CT 态对 SERS 信号的贡献减弱.

事实上, 光驱电荷转移增强很容易从不同激发光波长下的拉曼强度随电位变化曲线得到验证^[1,3,6,28,56]. 图 5 是吡啶吸附在粗糙钴电极上于不

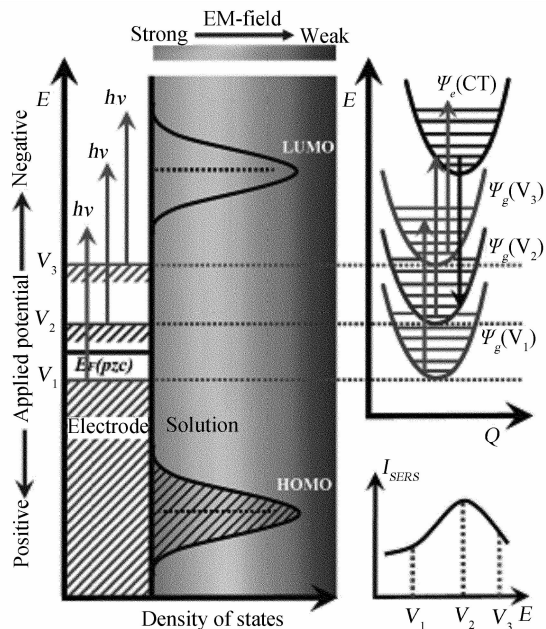


图 4 EC-SERS 体系中金属电极到吸附分子光驱电荷转移示意

Fig. 4 Schematic diagrams of the photon driven charge transfer from a metal electrode to an adsorbed molecule in the EC-SERS system^[3]

同波长激发光下 ν_1 振动模的拉曼强度随电位的变化曲线. 如图, 当激发光波长由 514.5 nm 变为 632.8 nm 时, 峰电位向更负的电位移动. 图中两条曲线峰电位相差约为 100 mV. 这表明增加激发光波长, 需要电极电位负移以匹配电荷转移所需的能量, 体现出光驱电荷(电子)转移的方向是由金属到吡啶分子^[28].

非常有意思的是图 5 的曲线形状非常不对称, 这与 Py-Ag 体系有显著的差异^[57]. 如图, 随着电位负移, 吡啶 ν_1 振动模先是迅速增强, 然后缓慢减弱并伴随一个肩峰出现. 经分析, 可确定该曲线含有两个峰电位, 并且每个峰在波长 514.5 和 632.8 nm 激光下的位移均约为 100 mV. 在吡啶分子轨道中, 氮原子的引入降低了整个六元环分子的对称性, 同时两个简并的 π 反键轨道分裂成能量不等的两个轨道, 分别为 $3b_1$ 和 $2a_2$ 轨道(在 C_{2v} 对称性下, 见图 1). 使得从 Co 电极到吸附的吡啶分子产生两个能量相近的电荷转移态. 根据含时密度泛函理论(time dependent density functional theory, TD-DFT) 计算, 可认为图 5 中出现的两个电位峰分别对应于两个激发 CT 态. 其中电位较正的峰对应于钴 4s 轨道的电子转移到吡啶 $3b_1$ 对称性的 π^*

轨道与金属 $4p_x$ 轨道形成的混合轨道的电子跃迁态 (CT1); 而电位较负的肩峰对应于钴 $3d$ 轨道的电子到吡啶 $2a_2$ 对称性的 π^* 轨道的电子转移态 (CT2) [28].

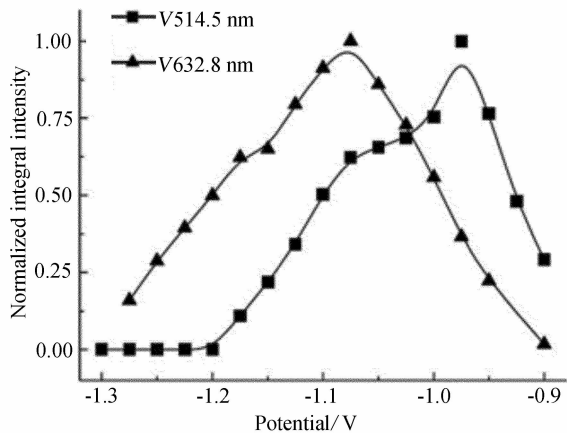


图 5 Co 电极上吡啶环呼吸振动 SERS 强度随电位变化曲线

Fig. 5 The profiles of the SERS intensity of the ring breathing vibration band of pyridine as the function of the potential on Co surfaces [28]

最近作者应用耦合微扰方法 (coupling perturbation Hartree-Fock method, CPHF) 研究了吡啶及其在金属表面的预共振拉曼光谱 [25]. 图 6 为吡啶-银复合物在不同激发光下的预共振拉曼光谱.

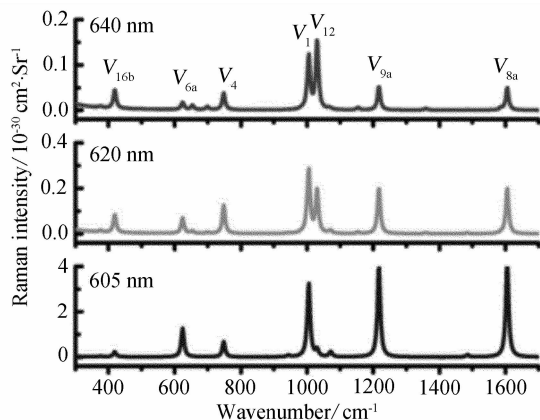


图 6 模拟的 Py-Ag₂ 在不同激发光波长下的预共振拉曼光谱

Fig. 6 Simulated pre-resonance Raman spectra of Py-Ag₂ calculated with B3LYP/6-311 + G (d, p) (C, N, H)/LANL2DZ (Ag) with different incident wavelengths

的拉曼强度的影响,图 6 给出了在 640、620 和 605 nm 3 个不同波长激发光下模拟计算的预共振拉曼光谱. 这 3 个激光波长所对应的光子能量与 S_1 跃迁能量之差分别为 0.15、0.09 和 0.04 eV. 如图所示,在预共振下不同振动模之间的相对拉曼强度非常依赖于激发光的波长. 当入射光子能量接近 S_1 跃迁能时, v_{8a} 和 v_{9a} 振动模明显增强. 值得注意的是,在 605 nm 激发光下,这两个振动模的强度甚至超过了 v_1 振动. 与此相反, v_{12} 振动模的相对拉曼强度显著地减弱,这与之前运用含时微扰分子光谱理论的计算结果相互吻合 [19,29]. 这主要是由于此时 S_1 态 v_{12} 振动模的平衡位置相对于基态只有微小的位移,即该振动模的 Huang-Rhys 因子很小,不属 CT 增强的活性振动模,而对 v_1 、 v_{8a} 和 v_{9a} 振动因其位移相对较大,可能产生较大的 Huang-Rhys 因子和较大的 Raman 散射 Franck-Condon 增强,从而它们乃属于 CT 增强的 Raman 活性模. 显然 CT 机理对吡啶-银体系 v_{12} 振动模的增强效应将远小于对 v_1 、 v_{8a} 和 v_{9a} 振动模的贡献,从而导致在达到 CT 共振时, v_{12} 相对强度的减弱. 对于吸附的吡啶分子,CT 增强机理不同于分子本身的预共振拉曼光谱. 在分子体系第 1 单重激发态下, v_1 和 v_{12} 振动模均是拉曼活性振动模,它们的拉曼强度显著增强 [25].

3 结 论

1) 吡啶与金属的成键相互作用主要为吡啶氮原子上孤对轨道和金属未占据轨道的 σ -给予/ π -反馈作用,其中 σ -给予作用对成键能起主要贡献,金属簇 σ 轨道和 d 轨道的有效杂化可以降低与氮孤对轨道的 Pauli 排斥作用. 吡啶与 3 种币族金属的成键能顺序为 $Cu \approx Au > Ag$,而在过渡金属上吸附的成键能大于以上 3 种币族 SERS 活性基底上的成键能. 成键能的变化与金属 d 轨道的电子占据数及 s 轨道和 d 轨道杂化的程度相关. 推及到电极界面,当电极电位正移,吡啶与金属电极成键作用增强;

2) 吡啶与不同金属成键作用影响 SERS 光谱中某些特征振动频率位移. 吡啶的环呼吸振动 (v_1) 和不对称环弯曲振动 (v_{6a}) 对吡啶与金属的成键强弱非常敏感. 其中 v_{6a} 振动最能反映吡啶与金属相互作用的强弱,其振动频率与 N—M 振动力常数几乎成线性关系,可以用这个振动模频率变化作为衡量吡啶在金属表面吸附强度的探针;

3) 吡啶与金属的化学成键机理直接影响在非

为了考察在 Py-Ag₂ 中 CT 机理对不同振动模

共振条件下不同金属表面上 SERS 谱图中各个振动模相对强度的变化. 这种由化学成键作用导致的拉曼强度改变对过渡金属尤为明显. 如 ν_{6a} 、 ν_{8a} 和 ν_{9a} 振动模的相对强度显著增强;

4) 吡啶吸附在不同金属表面, 在激光照射下其电子转移方向均从金属到分子. 当增大激发光波长时, SERS 强度电位 ($I \sim V$) 曲线上的峰位置将负移, 而其变化形状依赖于激发波长和金属电极材料的性质;

5) 光驱电荷转移机理对不同振动模的增强效应主要是因为不同振动模在电子基态和激发态的平衡位置的位移不同. 对位移较小的振动模, 如 ν_{12} , CT 机理对其影响较小, 而对于位移较大的 ν_1 、 ν_{8a} 和 ν_{9a} 振动模, CT 机理的 SERS 增强效应十分明显.

总而言之, 本文在分子水平层次上研究了吡啶与金属表面相互作用对分子几何结构和电子结构的微扰. 从化学成键机理和光驱电荷转移机理探讨了吡啶 SERS 谱峰的频率和强度随金属、电极电位和激发光波长的变化规律, 并将表面吸附分子的几何结构、电子结构和拉曼光谱特征相关联起来. 今后进一步的探索是, 将电化学体系电极电位对 SERS 增强机理的影响与化学成键机理、光驱电荷转移机理以及表面等离子共振效应联成一体, 建立分子-光-纳米结构金属电极的三元模型体系, 以期更加完善 SERS 增强机理研究.

致谢: 感谢厦门大学高性能计算中心提供计算资源.

参考文献 (References):

- [1] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9463-9483.
- [2] Tian Zhong-qun (田中群). Issues of nanoscale science related to surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *China Basic Science (中国基础科学)*, 2001, 3: 4-10.
- [3] Wu D Y, Li J F, Ren B, et al. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1025-1041.
- [4] Tian Z Q, Ren B. Adsorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2004, 55: 197-229.
- [5] Moskovits M. Surface enhanced Raman scattering spectroscopy [J]. *Rev Mod Phys*, 1985, 57: 783.
- [6] Campion A, Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chem Soc Rev*, 1998, 27: 241-250.
- [7] Nie S M, Emery S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, 275: 1102-1106.
- [8] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667-1670.
- [9] Otto A, Mrozek I, Grabhorn H, et al. Surface-enhanced Raman scattering [J]. *J Phys Condens Matter*, 1992, 4: 1143-1212.
- [10] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163-166.
- [11] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface Raman spectroelectrochemistry. Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *J Electroanal Chem*, 1977, 84: 1-17.
- [12] Zhao L L, Jensen L, Schatz G C. Pyridine-Ag-20 cluster: A model system for studying surface-enhanced Raman scattering [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 2911-2919.
- [13] Angel S M, Katz I F, Archbald D D, et al. Near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy. Part I: Copper and gold electrodes [J]. *Appl Spectrosc*, 1988, 42: 1327-1331.
- [14] Gao J S, Tian Z Q. Surface enhanced Raman scattering of pyridine at copper electrodes excited with a 514.5 nm line [J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 262: 151-154.
- [15] Wilson E B. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule [J]. *Physical Review*, 1934, 45: 706-714.
- [16] Wu D Y, Ren B, Jiang Y X, et al. Density functional study and normal-mode analysis of the bindings and vibrational frequency shifts of the pyridine-M (M = Cu, Ag, Au, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, and Pt) complexes [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 9042-9052.
- [17] Klots T D. Raman vapor spectrum and vibrational assignment for pyridine [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 1998, 54: 1481-1498.
- [18] Urena F P, Gomez M F, Gonzalez J J L, et al. A new insight into the vibrational analysis of pyridine [J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2003, 59: 2815-2839.
- [19] Wu D Y, Hayashi M, Lin S H, et al. Theoretical differential Raman scattering cross-sections of totally-symmetric vibrational modes of free pyridine and pyridine-metal cluster complexes [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2004, 60: 137-146.
- [20] Nakai H, Nakatsuji H. Electronic mechanism of the

- surface enhanced Raman scattering[J]. *J Chem Phys*, 1995, 103:2286-2294.
- [21] Wu D Y, Hayashi M, Chang C H, et al. Bonding interaction, low-lying states and excited charge-transfer states of pyridine-metal clusters; Pyridine- M_n ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; $n = 2-4$) [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118: 4073-4085.
- [22] Wu D Y, Hayashi M, Shiu Y J, et al. A quantum chemical study of bonding interaction, vibrational frequencies, force constants, and vibrational coupling of pyridine- M_n ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; $n = 2-4$) [J]. *J Phys Chem A*, 2003, 107:9658-9667.
- [23] Wu D Y, Ren B, Xu X, et al. Periodic trends in the bonding and vibrational coupling; Pyridine interacting with transition metals and noble metals studied by surface-enhanced Raman spectroscopy and density-functional theory[J]. *J Chem Phys*, 2003, 119:1701-1709.
- [24] Wu D Y, Ren B, Tian Z Q. A theoretical study on SERS intensity of pyridine adsorbed on transition metal electrodes[J]. *Isr J Chem*, 2006, 46:317-327.
- [25] Wu D Y, Liu X M, Duan S, et al. Chemical enhancement effects in SERS spectra: A quantum chemical study of pyridine interacting with copper, silver, gold and platinum metals[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4195-4204.
- [26] Wu D Y, Duan S, Ren B, et al. Density functional theory study of surface-enhanced Raman scattering spectra of pyridine adsorbed on noble and transition metal surfaces[J]. *J Raman Spectrosc*, 2005, 36:533-540.
- [27] Wu D Y, Ren B, Tian Z Q. Binding interactions and Raman spectral properties of pyridine interacting with bimetallic silver-gold clusters[J]. *Chem Phys Chem*, 2006, 7:619-628.
- [28] Xie Y, Wu D Y, Liu G K, et al. Adsorption and photon-driven charge transfer of pyridine on a cobalt electrode analyzed by surface enhanced Raman spectroscopy and relevant theories[J]. *J Electroanal Chem*, 2003, (554/555):417-425.
- [29] Lee M T, Wu D Y, Tian Z Q, et al. Effect of displacement and distortion of potential energy surfaces and overlapping resonances of electronic transitions on surface-enhanced Raman scattering; Models and ab initio theoretical calculation [J]. *J Chem Phys*, 2005, 122: 094719.
- [30] Ding Song-yuan (丁松园), Wu De-yin (吴德印), Yang Zhi-lin (杨志林), et al. Some progresses in chemical enhancement mechanism of surface-enhanced Raman scattering[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等化学学报)*, 2008, 29:2569-2581.
- [31] Bandy B J, Lloyd D R, Richardson N V. Selection rules in photoemission from adsorbates; Pyridine adsorbed on copper[J]. *Surf Sci*, 1979, 89:344-353.
- [32] Frank K H, Dudde R, Koch E E. Electron affinity levels of benzene and azabenzene on Cu (111) and Au (110) revealed by inverse photoemission [J]. *Chem Phys Lett*, 1986, 132:83-87.
- [33] Golab J T, Sprague J R, Carron K T, et al. A surface enhanced hyper-Raman scattering study of pyridine adsorbed onto silver; Experiment and theory [J]. *J Chem Phys*, 1988, 88:7942-7981.
- [34] Demuth J E, Christmann K, Sanda P N. The vibrations and structure of pyridine chemisorbed on Ag(111): the occurrence of a compressional phase transformation [J]. *Chem Phys Lett*, 1980, 76:201-206.
- [35] Cai W B, Wan L J, Noda H, et al. Orientational phase transition in a pyridine adlayer on gold(111) in aqueous solution studied by in situ Infrared spectroscopy and scanning tunneling microscopy [J]. *Langmuir*, 1998, 14:6992-6998.
- [36] Haq S, King D A. Configurational transitions of benzene and pyridine adsorbed on Pt{111} and Cu{110} surfaces: An infrared study[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 16957-16965.
- [37] Zuo C, Jagodzinski P W. Surface-enhanced Raman scattering of pyridine using different metals; Differences and explanation based on the selective formation of α -pyridyl on metal surfaces [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109:1788-1793.
- [38] Huo S-J, Xue X-K, Yan, et al. Extending in situ Attenuated-total-reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy to Ni Electrodes [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110:4162-4169.
- [39] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785-789.
- [40] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98:5648-5652.
- [41] Hay P J, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms scandium to mercury [J]. *J Chem Phys*, 1985, 82:270-283.
- [42] Wadt W R, Hay P J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements sodium to bismuth [J]. *J Chem Phys*, 1985, 82:284-298.
- [43] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, et al. elf-consistent

- molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. *J Chem Phys*, 1980, 72:650-654.
- [44] McLean A D, Chandler G S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$ [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72:5639-5648.
- [45] Neugebauer J, Reiher M, Kind C, et al. Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules-Raman and IR spectra for buckminsterfullerene [J]. *J Comput Chem*, 2002, 23:895-910.
- [46] Bauernschmitt R, Ahlrichs R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory [J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 256:454-464.
- [47] Dykstra C E, Jasien P G. Derivative Hartree-Fock theory to all orders [J]. *Chem Phys Lett*, 1984, 109:388-393.
- [48] Lee J G, Ahner J, Yates J J T. The adsorption conformation of chemisorbed pyridine on the Cu(110) surface[J]. *J Chem Phys*, 2001, 114:1414-1419.
- [49] Yang M C, Rockey T J, Pursell D, et al. Layer-by-layer structure in ultrathin aniline and pyridine films on Ag(111)[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105:11945-11948.
- [50] Bilic A, Reimers J R, Hush N S. Adsorption of pyridine on the gold(111) surface; Implications for "alligator clips" for molecular wires[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106:6740-6747.
- [51] Lombardi J L, Knight E A S, Birke R L. Evidence for a silver adatom-molecule complex in surface-enhanced Raman scattering[J]. *Chem Phys Lett*, 1981, 79:214-218.
- [52] Creighton J A, Alvarez M S, Weltz D A, et al. Surface-enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on aqueous copper colloids[J]. *J Phys Chem*. 1983, 87:4793-4799.
- [53] Creighton J A, Ntatchford C G, Albrecht M G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans 2*, 1979, 75:790-798.
- [54] Yamada H, Nagata H, Toba K, et al. Charge transfer band and SERS mechanism for the pyridine-Ag system [J]. *Surf Sci*, 1987, 182:269-286.
- [55] Persson B N J. On the theory of surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chem Phys Lett*, 1981, 82:561-565.
- [56] Otto A, Billman J, Eickmans J, et al. The "adatom model" of SERS (surface enhanced Raman scattering); the present status [J]. *Surf Sci*, 1984, 138:319-318.
- [57] Bryant M A, Ioa S L, Pemberton J E. Raman scattering from monolayer films of thiophenol and 4-mercaptopyridine at platinum surfaces[J]. *Langmuir*, 1992, 8:753-756.

Density Functional Theory Studies of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Electrochemical Interfaces

ZHAO Liu-bin, WU De-yin^{*}, REN Bin, TIAN Zhong-qun

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: Quantum chemical density functional theory and Raman scattering theory were used to study the bonding mechanism and surface-enhanced Raman spectroscopy of pyridine adsorbed on transition metals (VIII group) and coinage metals (IB group). SERS studies of pyridine-metal systems have been reviewed. Chemical bonding mechanism as well as photo-driven charge transfer mechanism was considered to investigate the vibrational frequency shift and the enhancement of SERS intensity in electrochemical interfaces. Our theoretical results can be used to interpret the SERS phenomena dependent on metals, excitation wavelengths, and applied potentials.

Key words: DFT; pyridine; surface-enhanced Raman spectroscopy; electrochemical interface; adsorption; charge transfer