

## • 研究论文 •

## 苯硫酚各种形态在金上的拉曼光谱研究

许小燕<sup>a</sup> 李淑瑾<sup>a</sup> 吴德印<sup>b</sup> 顾仁敖<sup>\*a</sup><sup>a</sup> 苏州大学化学化工学院 苏州 215123)<sup>b</sup> 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 用 Gaussian 98 程序在 B3LYP/6-311+G\*\*(C, H, S) 水平上计算得到苯硫酚(TP)的一套校正因子, 对苯硫酚各频率进行了势能分布(PEDs)分析, 并对各振动模式进行了详细的指认. 同时, 在 B3LYP/6-311+G\*\*(C, H, S)/LANL2DZ(Au) 水平上优化得到苯硫酚的各种形态与金结合, 即 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH-Au, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>-Au 的平衡构型, 且在此基础上得到了 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH-Au, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>-Au 三种形态的计算拉曼谱图. 其中苯硫酚金盐(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu)的拉曼谱图与实验得到的苯硫酚在金溶胶中的谱图是一致的, 由此很好地证明了 TP 与金形成苯硫酚金盐.

**关键词** 苯硫酚; 频率归属; 计算拉曼光谱

## Study on Raman Spectra of Several Conformations of Thiophenol on Gold

XU, Xiao-Yan<sup>a</sup> LI, Shu-Jin<sup>a</sup> WU, De-Yin<sup>b</sup> GU, Ren-Ao<sup>\*a</sup><sup>a</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215123)<sup>b</sup> State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The optimized geometries of the clusters C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>-Au and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SHAu were calculated using the B3LYP density functional method with the 6-311+G\*\* basis set for C, S, H and LANL2DZ for gold. All the calculations were carried out with the Gaussian 98 program package. Through PEDs (Potential Energy Distributions) analysis, comprehensive frequency assignments of thiophenol were performed and the scaling factors of the thiophenol were found. The calculated Raman spectra of several conformations of the thiophenol adsorbed on gold were obtained. The calculated Raman spectrum of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu is in good agreement with the experimental one. Therefore, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu is the conformation which is closest to the reality.

**Keywords** thiophenol; frequency assignment; calculated Raman spectrum

硫醇与金之间特殊的化学键可以形成一系列有用的化合物、原材料和功能性薄膜等, 因而两者表面的相互作用一直是人们研究的热门课题. 硫醇自组装单分子膜(SAMs)是最有代表性和研究最多的体系. 而且, 硫醇通过 Au—S 牢固地连接在金属电极上, 是一种连接金属和金属的分子线<sup>[1]</sup>, 在现代电子学上有着广泛的运用.

80 年代初迅速发展起来的自组装单分子层(SAM)技术成为膜电化学研究的热点领域之一, 烷基硫醇在金电极上形成的 SAM 这种人工自组装体系对仿生研究也有着重要意义. 鉴于烷基硫醇结构相对简单、容易制备且稳定性高, 尤其是在自组装方面的应用, 烷基硫醇吸附在 Au 表面这个典型的体系有许多人做了相关工作<sup>[2]</sup>. 芳

\* E-mail: ragu@suda.edu.cn

Received October 16, 2006; revised December 6, 2006; accepted March 7, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20273045, 20373046)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题资助项目.

香硫醇则由于高传导率和非线性光学性质,其自组装单分子膜在传感器及分子电子器件<sup>[3-5]</sup>等方面具有广阔的应用前景。

苯硫酚(TP)是最简单的芳香硫醇,在金、银等基底上会产生很强的表面增强拉曼散射信号<sup>[6]</sup>,因而常用作标记分子。另外,苯硫酚游离倾斜吸附在金属表面形成苯基硫醇盐。关于苯硫酚在金上计算已有相关研究<sup>[2,7,8]</sup>,但都集中在 TP 吸附在金电极上的位置,而吸附构型信息依然不全面,且苯硫酚的频率归属是从苯分子及相应的化合物的谱峰指认迁移过来。在本文中,我们在优化几何结构的基础上,用最小二乘法通过拟合计算振动频率和实验值来调整力常数校正因子,从而得到自己的一套校正因子。并对苯硫酚作势能分布(PEDs)分析,对各振动模式进行了更为详细的指认。用理论计算的方法,得到苯硫酚各种形态与金的理论拉曼光谱,苯硫酚金盐的理论实验拉曼光谱图一致,得出苯硫酚与金形成盐,这与 Carron 等<sup>[9]</sup>得出的结论一致。

## 1 理论方法

用 Gaussian 98 程序<sup>[10]</sup>B3LYP 方法得到了苯硫酚及 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH-Au, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>-Au 的优化构型,所有计算中 S, C 和 H 原子采用 6-311+G\*\*基组<sup>[11-13]</sup>,而 Au 原子采用赝势基组 LANL2DZ,赝势基组说明 Au 原子 1s~4f 电子采用赝势模拟,算是抵消核电荷对外层轨道的影响<sup>[14-16]</sup>。在同一理论水平上计算了分子振动谐力场和拉曼散射因子 s<sub>k</sub>,根据 Pulay<sup>[17]</sup>的规定对 TP 及其各种吸附形态与金的局域内坐标进行了定义。苯硫酚原子编号见图 1。

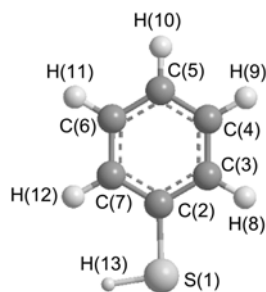


图 1 苯硫酚的结构和原子编号

Figure 1 Structure and atomic numbering of thiophenol

把密度泛函理论中的迪卡尔坐标力常数转化成局域内坐标力常数,用校正量子力学程序(SQM)根据实验值对理论计算值进行校正<sup>[18]</sup>,公式如下:

$$F_{ij}^{\text{scaled}} = (S_i S_j)^{1/2} F_{ij}^{\text{DFT}}$$

其中 S<sub>i</sub> 是坐标 i 的校正因子, F<sub>ij</sub><sup>DFT</sup> 是局域内坐标 B3LYP 方法计算得出的力常数, F<sub>ij</sub><sup>scaled</sup> 是校正力常数,计算得到苯硫酚及其各种形态的频率校正因子: C—C, C—H, S—H 伸缩振动为 0.925,其余频率为 0.982,涉及到 Au 原子的伸缩和弯曲振动力常数的校正因子为 1.00,然后按照 Wilson<sup>[19]</sup>GF 矩阵方法得到校正振动频率和振动基频的势能分布(PEDs),对振动基频的对称性及振动模式进行归属。

拉曼散射强度正比于分子数、入射光强度和微分拉曼散射截面。对于观察方向垂直于线偏振入射光束的实验系统,微分拉曼散射截面可以表示成下式<sup>[20]</sup>:

$$I_{\text{Raman}} = \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_k = \frac{h}{8\pi^2 c \omega_k} \frac{(2)^4 (\omega_i - \omega_k)^4}{45} [45\alpha'^2 + 7\gamma'^2] [1 - \exp(-\frac{hc\omega_k}{kT})]^{-1}$$

上式中的 h, k 和 c 分别是 Plank 常数, Boltzmann 常数和真空中光速, ω<sub>k</sub> 是第 k 个振动模的振动频率(cm<sup>-1</sup>), ω<sub>i</sub> 是激发光的频率(cm<sup>-1</sup>)。这一公式的推导采用了两个假设:不考虑分子振动的非谐性效应和只考虑极化率的一阶导数对拉曼散射截面的贡献。α'和 γ'分别是极化率的各向异性部分相对于第 k 个简正坐标的导数。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

拉曼光谱测试在 Nicolet FT-Raman 960 型光谱仪上进行,光谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。以 Nd: 产生的 1064 nm 激光为激发光源,到达样品的激光功率为 200 mW。

氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)纯度大于 98%,柠檬酸钠(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)、苯硫酚(TP)均为分析纯。

### 2.2 在金纳米粒子上苯硫酚的表面增强拉曼光谱

金溶胶的制备参照文献<sup>[21]</sup>,加入适量的苯硫酚标记分子(1 μL),一定时间后在 Nicolet FT-Raman 960 型光谱仪上测得拉曼谱图(图 3a)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 构型优化

S 与 Au 能形成很强的 S—Au<sup>[22]</sup>,因此苯硫酚分子体系能通过 S—Au 结合。考虑了 TP 与 Au 结合的三种情况: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH-Au 及 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>-Au,优化构型分别见图 2。

从计算结果得知,三种分子体系中苯环的 C—C 和 C—H 键长很接近。在 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH-Au 体系中,巯基上的 H

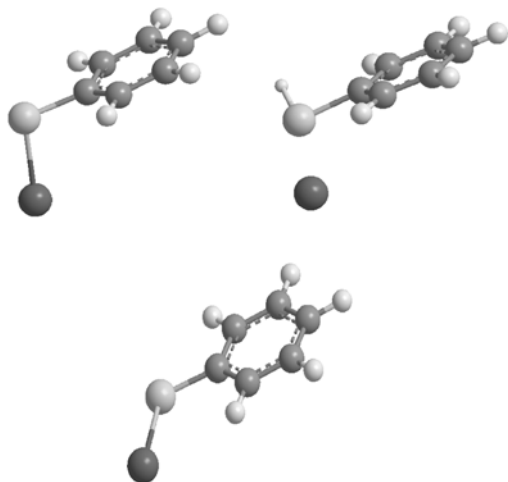


图2 在B3LYP/6-311+G\*\*(C, H, S)/LANL2DZ(Au)水平上优化得到的  $C_6H_5SAu$ ,  $C_6H_5SH-Au$ ,  $C_6H_5S^-Au$  结构示意图

Figure 2 Optimized structure of  $C_6H_5SAu$ ,  $C_6H_5SH-Au$  and  $C_6H_5S^-Au$  at B3LYP/6-311+G\*\*(C, H, S)/LANL2DZ(Au) level

和 Au 位于苯环平面的两侧. 在  $C_6H_5SAu$  中, S1 和 Au 与  $C_6H_5SH-Au$  中一样, 也不在苯环平面内, 但在  $C_6H_5S^-Au$  中, S 和 Au 在苯环平面内. S—Au 的键长在  $C_6H_5SAu$ ,  $C_6H_5S^-Au$  和  $C_6H_5SH-Au$  中分别为 2.323, 2.553 和 2.706 Å, 键长逐渐增长, 它们的结合能分别为 171.8, 132.3 和 30.6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 零点结合能分别为 168.4, 128.9 和 27.7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 结合能逐渐减少, 变化趋势与 Au—S 键长变化趋势相吻合, 说明  $C_6H_5SAu$  中 S—Au 键最强.

### 3.2 苯硫酚分子的振动频率、校正因子、振动模式归属及分子局域内坐标的定义

通过计算得到 TP 分子的频率校正因子: C—C, C—H, S—H 伸缩振动为 0.925, 其余频率校正因子为 0.982. 从表 1 可知, 除 3072 和 3060  $\text{cm}^{-1}$  计算校正频率与实验值相差比较大外, 其余计算校正频率与实验值最大相差 13  $\text{cm}^{-1}$ , 最小相差 1  $\text{cm}^{-1}$ , 平均相差约 5  $\text{cm}^{-1}$ . 对各频率进行了 PEDs 分析: 例如, 第一组数据计算值为 3072  $\text{cm}^{-1}$  而实验值为 3150  $\text{cm}^{-1}$ , 相应 PEDs 的主要数据为 53 $S_{11}$ , 38 $S_9$ . 也即内坐标(见表 2)  $S_{11}$  和  $S_9$  所定义的 C—H 伸缩振动的贡献分别达 53, 38, 所以我们把该波数归属为 C—H 伸缩振动. 在 1482, 1336, 1275, 1076, 1018, 989, 471, 182  $\text{cm}^{-1}$  对频率的归属与文献[23, 24]有很大的不同, 文献[23, 24]对 TP 频率的归属来源于苯分子及相应化合物的谱峰指认. 185  $\text{cm}^{-1}$  在文献中归属于 C—S 伸缩振动, 而本部分的 PEDs 分析把该频率归属于环平面外变形振动, 274  $\text{cm}^{-1}$  归属于 C—S 平面内弯曲

振动. 因此, 理论预测结果可以有效地为光谱解析提供理论依据.

### 3.3 TP 三种形态与 Au 的拉曼光谱计算

计算得到了  $C_6H_5SAu$ ,  $C_6H_5S^-Au$ ,  $C_6H_5SH-Au$  的拉曼频率和在 1064 nm 激发波长下的拉曼散射强度 ( $I_{\text{Raman}}$ ), 把计算得到的  $C_6H_5SAu$ ,  $C_6H_5SH-Au$ ,  $C_6H_5S^-Au$  分子簇中  $I_{\text{Raman}}$  对频率按照 Lorentz 函数展开作图, 得到理论计算拉曼谱图(图 3).

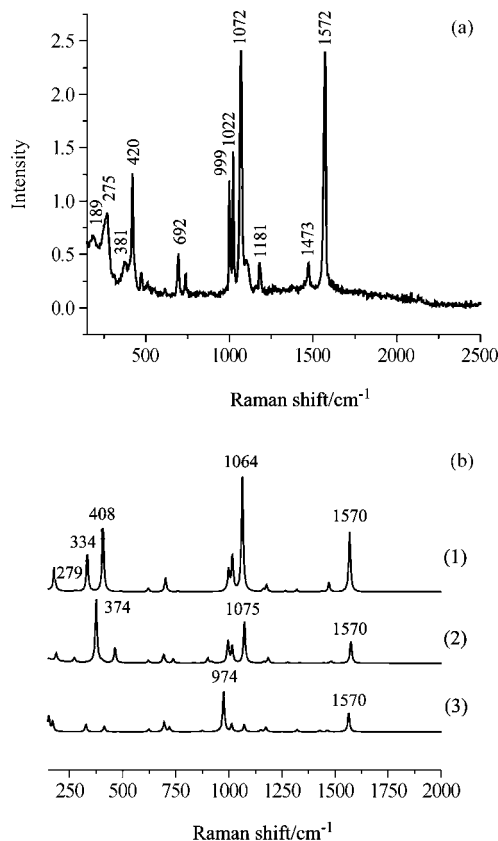


图3 1064 nm 激发光下苯硫酚在金上的实验和计算拉曼谱图

Figure 3 Experimental and calculated Raman spectra of thiophenol with Au at 1064 nm  
(a) Experimental Raman spectrum in Au colloids; (b) calculated Raman spectrum of  $C_6H_5SAu$  (1),  $C_6H_5SH-Au$  (2) and  $C_6H_5S^-Au$  (3)

与实验测得的苯硫酚在金溶胶中拉曼谱图比较, 得到的  $C_6H_5SAu$  拉曼光谱与 TP 在金溶胶中的实验拉曼光谱是一致的, 而  $C_6H_5S^-Au$  的理论计算拉曼谱图在 1000  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的相对强度与实验测得的 TP 在金溶胶中拉曼光谱图不一致, 因此排除了  $C_6H_5S^-Au$  的可能性.

另外, 考察了  $C_6H_5SH-Au$  的计算拉曼谱图: TP 分子如果直接通过化学键与 Au 结合形成  $C_6H_5SH-Au$ , S—H 伸

表 1 苯硫酚分子振动频率的计算值和实验值、对各频率 PEDs 分析和振动模式归属  
Table 1 Calculated and experimental frequencies, PEDs analysis and frequency assignments of thiophenol

| Calcd. freq. | Exptl. freq. <sup>a</sup> | PEDs  | Assignment   | Reference assignments <sup>b,c</sup>                   |                                   |
|--------------|---------------------------|---|--|--|-----------------------------------|
|              |                           |   |  | <i>b</i>   | <i>c</i>                          |
| 3072         | 3150                      | 53S <sub>11</sub> , 38S <sub>9</sub>                      | C—H str.   |  | a <sub>1</sub>                    |
| 3060         | 3086                      | 59S <sub>10</sub> , 38S <sub>8</sub>                      | C—H nonsym. str.   |  | b <sub>1</sub>                    |
| 3055         | 3056                      | 58S <sub>7</sub>  | C—H sym. str.  | 2(a <sub>1</sub> ), r <sub>CH</sub>                    | a <sub>1</sub>                    |
| 3046         | 3048                      | 59S <sub>8</sub> , 36S <sub>10</sub>                      | C—H nonsym. str.   |  | b <sub>1</sub>                    |
| 3041         | 3037                      | 49S <sub>9</sub> , 33S <sub>7</sub>                       | C—H sym. str.  |  | a <sub>1</sub>                    |
| 2579         | 2566                      | 100S <sub>13</sub>  | S—H str.   | r <sub>SH</sub>  | S—H str.                          |
| 1580         | 1581                      | 54S <sub>3</sub> , 16S <sub>5</sub>                       | C—C sym. str.  | 8a(a <sub>1</sub> ), r <sub>CC</sub>                   | a <sub>1</sub> and b <sub>1</sub> |
| 1568         | 1576                      | 40S <sub>6</sub> , 27S <sub>2</sub>                       | C—C nonsym. str.   |  |                                   |
| 1482         | 1481                      | 21S <sub>17</sub> , 19S <sub>21</sub>                     | C—H in-plane bending                                       | 19a(a <sub>1</sub> ), r <sub>CC</sub>                  | a <sub>1</sub>                    |
| 1445         | 1441                      | 27S <sub>19</sub> , 24S <sub>4</sub>                      | C—C nonsym. str. and C—H in-plane bending                  | 19b(b <sub>2</sub> ), r <sub>CC</sub>                  | b <sub>1</sub>                    |
| 1336         | 1328                      | 36S <sub>21</sub> , 32S <sub>17</sub>                     | C—H in-plane bending                                       | 14(b <sub>2</sub> ), r <sub>CC</sub>                   | b <sub>1</sub>                    |
| 1275         | 1272                      | 62S <sub>2</sub> , 31S <sub>4</sub>                       | C—C nonsym. str.   | 3(b <sub>2</sub> ), β <sub>CH</sub>                    | b <sub>1</sub>                    |
| 1186         | 1180                      | 17S <sub>20</sub> , 16S <sub>17</sub> , 16S <sub>18</sub> | C—H in-plane bending                                       | 9a(a <sub>1</sub> ), β <sub>CH</sub>                   | a <sub>1</sub>                    |
| 1163         | 1157                      | 29S <sub>19</sub> , 18S <sub>18</sub> , 17S <sub>20</sub> | C—H in-plane bending                                       | 15(b <sub>2</sub> ), β <sub>CH</sub>                   | b <sub>1</sub>                    |
| 1086         | 1092                      | 32S <sub>1</sub> , 25S <sub>12</sub>                      | C—C sym. str. and C—S str.                                 | 1(a <sub>1</sub> ), β <sub>CCC</sub> +r <sub>CS</sub>  | a <sub>1</sub>                    |
| 1076         | 1070                      | 30S <sub>4</sub> , 11S <sub>6</sub>                       | C—C nonsym. str.   | 18b(b <sub>2</sub> ), β <sub>CH</sub>                  | b <sub>1</sub>                    |
| 1018         | 1024                      | 39S <sub>14</sub> , 33S <sub>5</sub>                      | Ring in-plane deformation and C—C sym. str.                | 18a(a <sub>1</sub> ), β <sub>CH</sub>                  | a <sub>1</sub>                    |
| 990          | 1000                      | 33S <sub>30</sub> , 33S <sub>26</sub>                     | Ring out-of-plane deformation and C—H out-of-plane bending | 12(a <sub>1</sub> ), β <sub>CCC</sub>                  | a <sub>1</sub>                    |
| 989          | 991                       | 30S <sub>14</sub> , 29S <sub>5</sub>                      | Ring in-plane deformation and C—C sym. str.                | 5(b <sub>1</sub> ), γ <sub>CH</sub>                    | b <sub>2</sub>                    |
| 967          | 958                       | 36S <sub>32</sub> , 32S <sub>27</sub>                     | Ring out-of-plane deformation and C—H out-of-plane bending | 17a(a <sub>2</sub> ), γ <sub>CH</sub>                  |                                   |
| 919          | 914                       | 87S <sub>23</sub>   | S—H bending  | β <sub>SH</sub>  | C—S—H bending                     |
| 893          | 904                       | 30S <sub>24</sub> , 28S <sub>28</sub>                     | C—H out-of-plane bending                                   | 17b(b <sub>2</sub> ), γ <sub>CH</sub>                  | b <sub>2</sub>                    |
| 831          | 836                       | 28S <sub>28</sub> , 23S <sub>24</sub>                     | C—H out-of-plane bending                                   | 10a(a <sub>2</sub> ), γ <sub>CH</sub>                  | a <sub>2</sub>                    |
| 736          | 737                       | 31S <sub>26</sub> , 18S <sub>28</sub>                     | C—H out-of-plane bending                                   | 11(b <sub>1</sub> ), γ <sub>CH</sub>                   |                                   |
| 696          | 697                       | 61S <sub>15</sub>   | Ring in-plane deformation                                  | 6a(a <sub>1</sub> ), β <sub>CCC</sub> +r <sub>CS</sub> | b <sub>2</sub>                    |
| 693          | 689                       | 48S <sub>30</sub>   | Ring out-of-plane deformation                              | 4(b <sub>1</sub> ), γ <sub>CCC</sub>                   | b <sub>2</sub>                    |
| 624          | 615                       | 86S <sub>16</sub>   | Ring in-plane deformation                                  | 6b(b <sub>2</sub> ), β <sub>CCC</sub> +r <sub>CS</sub> | b <sub>1</sub>                    |
| 471          | 462                       | 53S <sub>29</sub>   | C—S out-of-plane bending                                   | 16b(b <sub>1</sub> ), γ <sub>CCC</sub>                 | b <sub>2</sub>                    |
| 405          | 412                       | 66S <sub>26</sub>   | C—H out-of-plane deformation                               |  |                                   |
| 404          | 412                       | 43S <sub>12</sub> , 30S <sub>15</sub>                     | C—S str. and ring in-plane deformation                     | 7a(a <sub>1</sub> ), r <sub>CS</sub> +β <sub>CCC</sub> | a <sub>1</sub> and a <sub>2</sub> |
| 274          | 278                       | 92S <sub>22</sub>   | C—S in-plane bending                                       | 9b(b <sub>2</sub> ), β <sub>CS</sub>                   | b <sub>1</sub>                    |
| 182          | 185                       | 49S <sub>31</sub>   | Ring out-of-plane deformation                              | 10b(b <sub>1</sub> ), γ <sub>CS</sub>                  | b <sub>2</sub>                    |

<sup>a</sup> 实验频率值来自参考文献[23]; <sup>b</sup> 频率归属来自参考文献[24], 其中  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $r$  分别代表平面外弯曲、平面内弯曲和伸缩振动模式; <sup>c</sup> 频率归属来自参考文献[23].

缩振动频率为 2571 cm<sup>-1</sup>, S—H 弯曲振动频率分裂为两个频率分别为 919 和 909 cm<sup>-1</sup>, 而我们在实验测定 TP 在金溶胶中的拉曼光谱时发现 S—H 伸缩振动和 S—H 弯曲振动频率却消失了, 因此可以从理论和实验结果中断定 TP 整个分子没有与 Au 结合, 在金溶胶中 TP 巯基上的质子已不再存在。

值得注意的是在 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>-Au 中, 计算得到的拉曼频率与 TP 在金溶胶中拉曼光谱频率很接近。在 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu 中, 计算得到的 Au—S 伸缩振动频率为 334 cm<sup>-1</sup>, 279 cm<sup>-1</sup> 为 C—S 面内弯曲振动, 而在文献<sup>[22]</sup>中认

为实验值 275 cm<sup>-1</sup> 为 Au—S 伸缩振动频率, 所以应把实验中 381 cm<sup>-1</sup> 归属为 Au—S 伸缩振动, 275 cm<sup>-1</sup> 归属为 C—S 面内弯曲振动。

综上, 逐一考察 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH-Au, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>-Au 三种可能结合方式, 得出 TP 与金溶胶形成苯硫酚金盐即 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu。

#### 4 结论

计算得到的 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SAu 拉曼光谱与 TP 在金溶胶中的

表 2 TP 分子局域内坐标的定义<sup>[25]</sup>  
**Table 2** Definition of local internal coordinates of thiophenol

| C—C, C—H symmetry stretching   | C—C, C—H non-symmetry stretching                              |
|--|---|
| $S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_1 + R_2)$  | $S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_1 - R_2)$                         |
| $S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_3 + R_4)$  | $S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_3 - R_4)$                         |
| $S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_5 + R_6)$  | $S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_5 - R_6)$                         |
| $S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_7 + R_8)$  | $S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_7 - R_8)$                         |
| $S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_9 + R_{10})$   | $S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_9 - R_{10})$                   |
| C—H, C—S, S—H stretching   |   |
| $S_{11} = R_{11}$  |   |
| $S_{12} = R_{12}$  |   |
| $S_{13} = R_{13}$  |   |
| Ring in-plane bending  |   |
| $S_{14} = \frac{1}{\sqrt{6}}[\alpha(3,2,7) - \alpha(2,3,4) + \alpha(3,4,5) - \alpha(4,5,6) + \alpha(5,6,7) - \alpha(6,7,2)]$     |   |
| $S_{15} = \frac{1}{\sqrt{12}}[2\alpha(3,2,7) - \alpha(2,3,4) - \alpha(3,4,5) + 2\alpha(4,5,6) - \alpha(5,6,7) - \alpha(6,7,2)]$  |   |
| $S_{16} = \frac{1}{2}[\alpha(2,3,4) - \alpha(3,4,5) + \alpha(5,6,7) - \alpha(6,7,2)]$  |   |
| C—H, C—S, S—H in-plane bending   |   |
| $S_{17} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(2,3,8) - \beta(4,3,8)]$   | $S_{18} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-\beta(3,4,9) + \beta(5,4,9)]$   |
| $S_{19} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(4,5,10) - \beta(6,5,10)]$   | $S_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-\beta(5,6,11) + \beta(7,6,11)]$ |
| $S_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\beta(6,7,12) + \beta(2,7,12)]$   | $S_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-\beta(7,2,1) + \beta(3,2,1)]$   |
| $S_{23} = \beta(2,1,13)$   |   |
| C—H, C—S out-of-plane bending  |   |
| $S_{24} = \delta(8,3,2,4)$   | $S_{25} = \delta(9,4,3,5)$                                    |
| $S_{26} = \delta(10,5,4,6)$  | $S_{27} = \delta(11,6,5,7)$                                   |
| $S_{28} = \delta(12,7,2,6)$  | $S_{29} = \delta(1,2,3,7)$                                    |
| Ring out-of-deformation  |   |
| $S_{30} = \frac{1}{\sqrt{6}}[\tau(2,3,4,5) - \tau(3,4,5,6) + \tau(4,5,6,7) - \tau(5,6,7,2) + \tau(6,7,2,3) - \tau(7,2,3,4)]$     |   |
| $S_{31} = \frac{1}{2}[-\tau(2,3,4,5) + \tau(4,5,6,7) - \tau(5,6,7,2) + \tau(7,2,3,4)]$   |   |
| $S_{32} = \frac{1}{\sqrt{12}}[-\tau(2,3,4,5) + 2\tau(3,4,5,6) - \tau(4,5,6,7) - \tau(5,6,7,2) + 2\tau(6,7,2,3) - \tau(7,2,3,4)]$ |   |
| $S_{33} = \tau(13, 1, 2, 3)$   |   |

实验拉曼光谱是一致的<sup>[26]</sup>, 说明 TP 与金形成苯硫酚金盐. 基于本实验成功地运用理论计算的方法, 证实了实验结果的可靠性, 从而建立起谱峰位置与物质结构的对应关系, 对实验谱图的谱线归属和结构分析具有重要的指导意义. 我们正着手将目标分子拓宽到联吡啶等一些具有较大散射截面的分子, 具体实验还在开展中.

## References

- Johansson, A.; Stafstrom, S. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 301.
- Nara, J.; Higai, S. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6705.
- Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **1996**, 271, 1705.
- Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, 278, 252.
- Mantooth, B. A.; Weiss, P. S. *Proc. IEEE* **2003**, 91, 1785.
- Li, S.-J.; Gu, R.-A. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 2118 (in Chinese).  
(李淑瑾, 顾仁敖, 化学学报, **2004**, 62, 2118.)
- Jaffey, D. M.; Madix, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3020.
- Ante, B.; Jeffrey, R. R.; Noel, S. H. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 094708.
- Carron, K. T.; Hurley, L. G. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9979.
- (a) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzales, C.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- (b) Legge, F. S.; Nyberg, G. L.; Peel, J. B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7905.
- (c) de Oliveira, G.; Martin, J. M. L.; de Proft, F.; Geerlings, P. *Phys. Rev. A* **1999**, 60, 1034.
- (d) Alcamí, M.; Gonzalez, A. I.; Mo, O.; Yanez, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, 244.
- Krishnan, R.; Brinkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Brinkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
- Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294.
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 280.
- Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 88, 6067.
- Xue, Y.; Xie, D.; Yan, G. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 76, 686.
- Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibration*, McGraw-Hill, New York, **1955**.
- Smith, G. W.; Carten, E. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2327.
- Li, S.-J.; Qiu, L.-Q.; Cao, P.-G.; Gu, R.-A. *Spectrosc. Spectr. Anal.* **2004**, 24, 1575 (in Chinese).  
(李淑瑾, 仇立群, 曹佩根, 顾仁敖, 光谱学与光谱分析, **2004**, 24, 1575.)
- Song, L.-X.; Bu, Y.-X.; Li, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 105, 186.
- Scott, D. W.; Mccullough, J. P.; Hubbard, W. N.; Messerly, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5463.
- Joo, T. H.; Kim, M. S.; Kim, K. *J. Raman Spectr.* **1987**, 18, 57.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2550.
- Xu, X.-Y.; Li, S.-J.; Wu, D.-Y.; Gu, R.-A. *Spectrosc. Spectr. Anal.* **2006**, 26, 19 (in Chinese).  
(许小燕, 李淑瑾, 吴德印, 顾仁敖, 光谱学与光谱分析, **2006**, 26, 19.)

(A0610167 PAN, B. F.; FAN, Y. Y.)