

咖啡酸分子表面增强拉曼光谱的理论实验研究

陈善俊^{1*}, 范建¹, 罗智能¹, 陈艳^{1,2}, 李松¹, 张伟斌¹, 卢念¹, 韦建军³

1. 长江大学物理与光电工程学院, 湖北 荆州 434023
2. 厦门大学物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005
3. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065

摘要 咖啡酸(CA)是一种具有很高的医学价值的药物成分,在抗菌抗病毒方面应用广泛,尤其是咖啡酸及其衍生物在抗肿瘤方面有着巨大作用,现在对咖啡酸的相关研究越来越多,但大部分都是关于咖啡酸医学性质的研究,所以对咖啡酸分子的微观结构研究是非常有必要的。目前关于CA在Ag表面上的表面增强拉曼散射(SERS)光谱的理论实验结合的研究尚未见报道,而对其振动光谱及表面增强机理的研究可以为咖啡酸的各种药理学机理的研究提供一种科学的物理解释,所以有必要将密度泛函理论(DFT)方法与表面增强拉曼散射技术相结合,对咖啡酸在Ag纳米颗粒上的吸附性质及表面增强机理进行全面的实验研究,这对推进它们在医药学等领域的相关研究有着重要的参考价值。采用SERS与DFT技术对CA分子在Ag纳米颗粒表面上的表面增强拉曼光谱进行了研究。在实验方面,利用热还原反应原理,使用柠檬酸三钠和硝酸银在加热搅拌情况下制备Ag纳米颗粒,并使用激光共聚焦显微拉曼光谱仪测量了CA分子的常规拉曼散射(NRS)光谱及其表面增强拉曼散射(SERS)光谱。在理论计算方面,采用DFT的B3LYP方法,以6-31+G**和LANL2DZ分别作为C, H, O和Ag的计算基组来优化咖啡酸的分子构型,羟基与Ag₁的吸附构型,羧基与Ag₁的吸附构型,羟基与羧基共同与Ag₁吸附的构型,并以此为基础分析计算了CA分子的NRS光谱以及三种可能吸附模型的SERS光谱,并结合实验结果进行比较。同时对CA分子的振动模式进行了详细指认。根据实验数据和理论结果分析,在452 cm⁻¹处的谱峰归属为环面外弯曲振动和O—H面外弯曲振动的耦合,这说明CA分子上的酚羟基是与Ag纳米颗粒表面作用的,不过相互作用较弱,推测CA分子平面可能与Ag基底表面不垂直;出现在1338 cm⁻¹处的谱峰归属于COO—伸缩振动,则可以说明CA分子上的羧基可能与Ag纳米颗粒垂直吸附。结果表明,CA分子是以羧基和酚羟基为吸附位吸附在Ag纳米颗粒表面上的。同时对CA分子的振动模式进行了详细指认。该工作对推进咖啡酸在生物医药等领域进一步的应用将起到重要作用。

关键词 咖啡酸; SERS; DFT; 吸附构型

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1763-05

引言

咖啡酸(caffeic acid, CA),化学式为C₉H₈O₄,是多种医学植物所含有的活性成分,在蒲公英、金银花、仙人掌等含量较高,有很好的医学药用价值,特别是在抗菌抗病毒方面应用广泛^[1]。近年来由于对CA分子药理性质的广泛研究,在灵敏度和稳定性检测方面提出了新的要求。发生于金属良导体表面或特殊溶胶中,能够产生高强度拉曼散射光谱的现象,称为表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman

scattering, SERS)^[2],可实现高灵敏度检测。单分子SERS的实验突破及计算机的发展为SERS的理论研究提供了巨大的机遇。拉曼光谱的计算是一个引人注目的研究方向,为光谱分析识别谱峰提供理论支撑。同时,采用对比分析法比较理论值与实验值,可以找到一些实验现象背后的理论解释。

密度泛函理论(density functional theory, DFT)是利用电子密度表示电子能量来描述多电子体系的量子理论,可以对大多数多电子体系做到精确求解,在物理、化学等领域得到广泛应用^[3]。它考虑了电子相关作用,有计算精度高、理论可靠、计算资源少等优点,已被广泛应用于计算各种分子

收稿日期: 2018-05-03, 修订日期: 2018-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(11447172,41403083),湖北省自然科学基金项目(2018CFB712)和湖北省教育厅基金项目(Q20151307)资助

作者简介: 陈善俊, 1982年生,长江大学物理与光电工程学院副教授 e-mail: chenshanjun2002@126.com *通讯联系人

的结构和振动光谱^[4-6]。近年来,采用 DFT 和拉曼技术研究咖啡酸(CA)的分子构型和振动光谱也成为研究热点。Sánchez-Cortés^[7]等从实验上讨论了不同激发波长下咖啡酸在银溶胶中的表面增强拉曼光谱,Rincón D^[8]等采用从头计算和密度泛函理论讨论了咖啡酸酰胺的分子构型,Wagner^[9]等研究了咖啡酸的常规拉曼光谱以及其吸附在 TiO₂ 颗粒上的振动光谱,刘靖丽^[10]等采用 DFT 方法研究了 CA 分子的能量最低稳定构型及其红外光谱及拉曼光谱。然而,目前关于 CA 在 Ag 表面上的 SERS 光谱的理论与实验结合的研究尚未见报道。鉴于咖啡酸在医学上的药理作用及目前的研究现状,我们有必要结合 SERS 和 DFT 技术,对咖啡酸在 Ag 纳米颗粒上的吸附性质及表面增强机理进行全面的,这对推进它们在医学,药理学等领域的相关研究有着重要的参考价值。

本文理论计算部分采用 Gaussian 09 程序包^[11],运用 DFT 中常用的 B3LYP 方法^[12]对咖啡酸分子以及其与银纳米颗粒吸附的模型进行优化,将 CA 分子 NRS 光谱和 SERS 光谱的理论结果与实验测量的结果进行分析对比,从吸附位、吸附构型等方面研究咖啡酸分子在 Ag 纳米颗粒上的吸附机理,并借助 Gauss View 5.0 可视化软件对拉曼谱峰的振动模式进行了详细指认。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O)为优级纯,其含量 ≥ 99.5%;咖啡酸(实验试剂)含量 ≥ 98%,纯度为 GR;硝酸银(AgNO₃)含量 ≥ 99.5%,pH 值 5.0~6.0,纯度为 AR。所有化学试剂由中国 Sinopharm Chemical Reagent(国药化试)公司生产。在制备银溶胶时,把三次蒸馏去离子水作为实验溶剂,提纯银溶胶样品采用德国 Sigma 公司,规格为 SIGMA 3-18k,最大转速可达 18 000 r · min⁻¹ 的高速台式冷冻离心机;使用由日立公司生产的型号为 H-800 的透射电子显微镜表征银溶胶的微观形貌;测拉曼光谱时,采用英国 Renishaw 公司 2003 年生产的,光谱范围为 200~1 000 nm(我们选取波长为 750 nm 的激光光源),最低波数为 10 cm⁻¹,型号为 inVia 的激光共聚焦显微拉曼光谱仪。

1.2 银溶胶的制备方法

关于银溶胶的制备,其中比较简单实用的就是 Lee-Meisel^[13]法,利用柠檬酸钠还原硝酸银(AgNO₃)。取 250 mL 去离子水,再将 45 mg 的 AgNO₃ 溶解在溶液中,使用恒温加热搅拌器加热至沸腾,同时逐渐将 5 mL 的 Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O(浓度为 1%)用胶头滴管滴入 AgNO₃ 溶液中,在沸腾 10 min 左右停止加热,待冷却到室温。可以观察到溶液颜色变成了灰褐色或者灰绿色,此时制备的银胶体颗粒直径符合实验的要求。银胶体颗粒的 TEM 图如图 1 所示。

1.3 DFT 计算方法与吸附模型

本文利用 DFT 中的 B3LYP^[12]方法完成理论计算,用 6-31+G** 基组计算氧,碳和氢原子,用 LANL2DZ 赝势基组计算银原子,所有计算在 Gaussian 09 软件上进行。使用

Gauss View 5.0 软件建立咖啡酸(CA)分子吸附在银基底表面的可能吸附模型,并对其构型进行优化,使其处于能量最低稳定态。在得到稳定结构的基础上,用同样的方法和基组计算 CA 分子的 SERS 光谱。最后,为对 CA 分子振动基频进行精确归属指认,借助了 GaussView 5.0 可视化软件来完成。

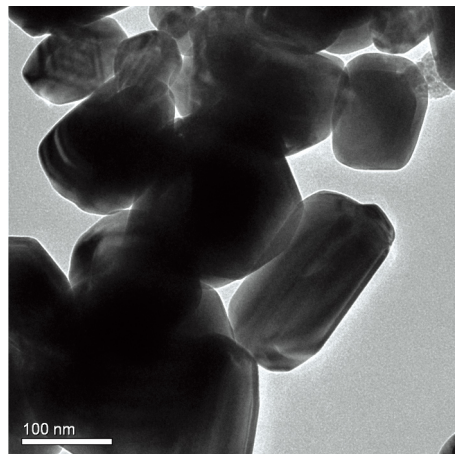


图 1 银基底的 TEM 图像

Fig 1 TEM image of silver substrate

在构造合适的吸附构型时,CA 分子和 Ag 纳米颗粒的表面特性对吸附分子在基底表面的吸附行为有着非常大的影响。如果不建立简化模型,对于溶液里如此复杂庞大的体系是无法精确计算的,因此,考虑到 Ag 原子(原子序数为 108)有较大的质量,在进行理论模拟时,可以用 Ag 团簇来代替银纳米颗粒作为基底;而且与固体银晶体里相互之间连接紧密的银原子相比,Ag 纳米颗粒里的银原子更为活泼,使得 CA 分子所吸附的银原子相对容易松动。基于以上两点,可以采用简化模型模拟 CA 分子与 Ag 纳米颗粒的吸附行为。

应用 DFT 方法对 CA 分子进行结构优化,得到不存在虚频的分子结构,表明优化的分子结构处于能量最低稳定状态。优化得到的 CA 分子构型如图 2 所示。

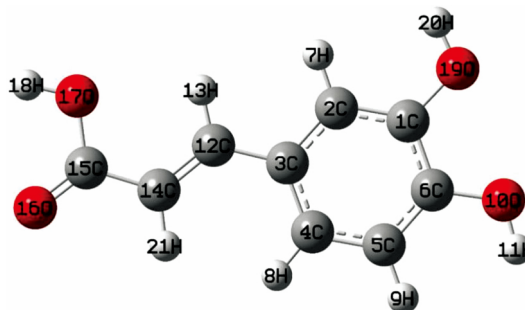


图 2 咖啡酸分子的球棍模型

Fig 2 The ball-and-stick model of caffeic acid

为了确定 CA 分子与 Ag 纳米颗粒的吸附方式,本文构建了三种可能吸附构型,优化后的吸附构型如图 3 所示。模型 A 是 CA 分子的羧基与 Ag_n 团簇作用;模型 B 是 CA 分子的酚羟基与 Ag_n 团簇作用;模型 C 为 CA 分子的羧基和酚羟

基共同吸附在 Ag₄ 团簇上。

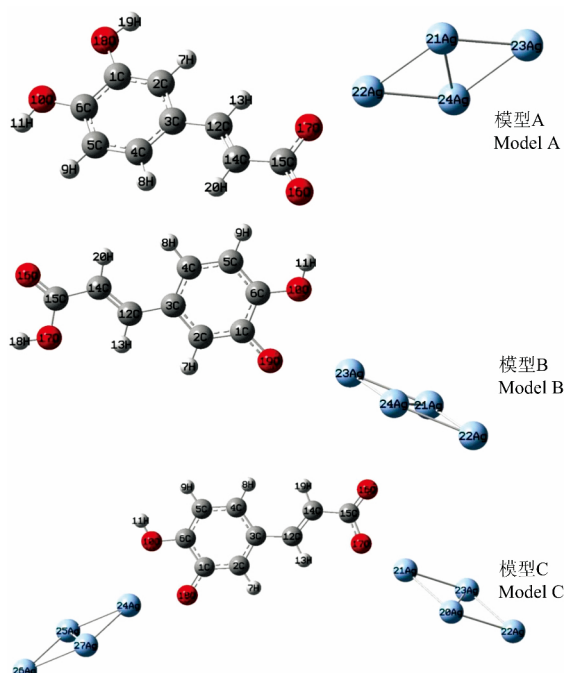


图 3 CA 分子在 Ag 胶体表面的吸附构型
Fig. 3 Adsorption models of CA molecules on Ag colloid surface

2 结果与讨论

CA 的常规拉曼(normal Raman scattering, NRS)和表面增强拉曼(SERS)的实验结果如图 4 所示,其理论计算结果如图 5 所示。并且参考了相关文献^[8, 14]对 CA 分子的振动频率及其振动模式进行了详细的指认,详见表 1。在表 1 中,可发现一种振动频率可能是对应几种振动模式的耦合,这是由 CA 分子的对称性低及其侧链结构所致。

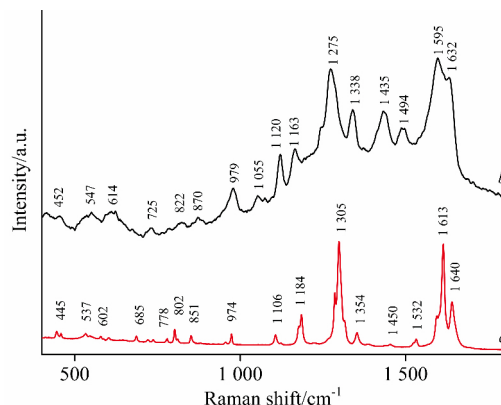


图 4 CA 粉末的 NRS 光谱(a)和 CA 在银溶液中的 SERS 光谱(b)实验结果

Fig. 4 Experimental results of the NRS spectrum of CA powder (a) and the SERS spectrum of CA in silver solution (b)

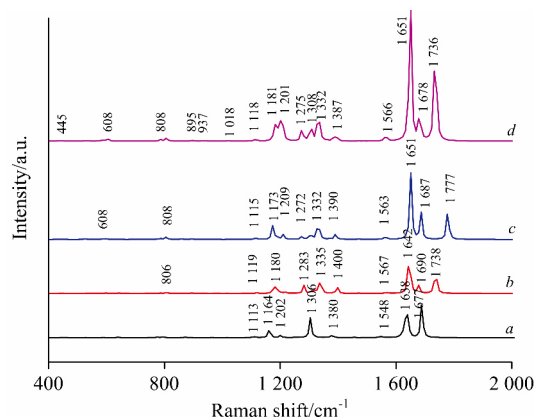


图 5 CA 分子拉曼光谱理论计算对比曲线图
a: 常规; b: 羧基吸附;
c: 酚羟基吸附; d: 羧基和酚羟基共同吸附

Fig. 5 Contrast curves of CA molecular Raman spectroscopy
a: Normal; b: Carboxyl adsorption; c: Phenol hydroxyl adsorption;
d: Co-adsorption of carboxyl and phenolic hydroxyl

表 1 CA 分子理论模拟结果和实验观察结果的振动模式指认表
Table 1 Calculated, observed and assignment of the vibrational frequencies (cm⁻¹) for caffeic acid and caffeic acid adsorbed on Ag surface (CA-Ag)

Raman		SERS			Assignments		
Cal	Exp	Mod A	Mod B	Mod C		Exp	
	445w				443	452mw	O—H and C—H out-plane bending
	537w				584	547mw	Ring and O—H -plane out-plane bending
	602mw		608		608	614w	Ring out-plane bending and COO— in-plane bending
	685vw					725w	C—H and C=O out-plane bending
	778w				784		Ring breathing vibration
	802s	806	808		808	822mw	C—O stretching and ring in-plane deformation
	851s				895	870mw	C—H out-plane bending
	974s				937	979s	C—H out-plane bending
						1 055w	C—H out-plane bending
1 113	1 106s	1 119	1 115	1 118		1 120s	O—H in-plane bending, C—C(ring) stretching and C—H bending
1 164	1 184ms	1 180	1 173	1 181		1 163s	O—H and C—H in-plane bending

续表 1

1 202			1 209	1 201		O—H in-plane bending
1 306	1 305vs	1 283	1 272	1 275	1 275vs	C—O stretching, C—H and O—H in-plane bending
	1 354s	1 335	1 332	1 332	1 338s	C—H in-plane bending, —COO— stretching
1 380		1 400	1 390	1 387		O—H in-plane bending
	1450w				1 435s	C—C(ring) stretching
1 548	1 532s	1 567	1 563	1 566	1 494s	O—H and C—H in-plane bending
1 638	1 613vs	1 642	1 651	1 651	1 595vs	O—H and C—H in-plane bending
1 690	1 640ms	1 677	1 687	1 678	1 632ms	C=C stretching, C—H in-plane bending
		1 738	1 777	1 736		C=O stretching

对图 4 中 CA 分子的实验 SERS 光谱(b)指认分析。谱带在 452 cm^{-1} 出现的振动峰, 借助于 Gauss View 5.0 可视化软件将其归属于环面外弯曲振动和 O—H 面外弯曲振动的耦合, 由此可以说明 CA 分子上的酚羟基是与 Ag 纳米颗粒表面作用的, 其振动强度较弱, 则表明 O—H 键与基底表面可能不垂直。出现在 $1\,338\text{ cm}^{-1}$ 的较强谱峰归属于 COO—伸缩振动, 则可以说明 CA 分子上的羧基可能与 Ag 纳米颗粒垂直吸附。归属于苯环上 C—C 伸缩振动的 $1\,120\text{ cm}^{-1}$ 峰和 $1\,435\text{ cm}^{-1}$ 峰, 都存在着较强的振动强度, 根据表面增强拉曼的选择定则^[15], 可以判断基底表面与 CA 分子平面垂直或接近垂直。综上所述, 表明模型 C 更符合实际情况, 即 CA 分子是通过羧基和酚羟基共同吸附在基底表面的, 且苯环平面与基底表面可能垂直或接近垂直。

比较分析图 5 和表 1, 可以发现, 被指认环面外弯曲振动和 COO—面内弯曲振动的耦合的 608 cm^{-1} 峰, 出现在 $1\,120\text{ cm}^{-1}$ 的 O—H 面内弯曲振动, C—C 伸缩振动和 C—H 弯曲振动的耦合, 对应 C—O 伸缩振动, C—H 和 O—H 面内弯曲振动耦合的 $1\,275\text{ cm}^{-1}$ 峰, 以及在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 的 C—H 面内弯曲振动和—COO—伸缩振动耦合都与实验结果符合得非常好。在理论模拟结果中, 出现在 937 cm^{-1} 的 C—H 面外弯曲振动和出现在 $1\,651\text{ cm}^{-1}$ 的 C—H 面内弯曲振动,

以及归属于 C=C 对称伸缩振动的 $1\,678\text{ cm}^{-1}$ 峰与实验值存在着 $30\sim 50\text{ cm}^{-1}$ 之间的误差。该分析结果进一步说明模型 C 的合理性。即 CA 分子在银胶体溶液中是通过羧基和酚羟基共同吸附在 Ag 纳米颗粒表面上的, CA 分子平面与 Ag 纳米颗粒表面呈垂直或接近垂直状态。

3 结 论

基于表面增强拉曼散射和密度泛函理论, 借助 Gaussian09 软件对咖啡酸分子吸附在 Ag 纳米颗粒上的吸附体系进行了结构优化及其拉曼光谱计算, 通过对 NRS 和 SERS 理论和实验结果的对比分析, 探究了咖啡酸分子在 Ag 溶胶中的吸附性质, 并进一步详细指认归属了它的振动基频。通过分析与羧基、羟基取向有关的结构变量, 建立了三种不同的可能吸附构型, 并与相关的实验值进行比较。结果表明, 基于模型 C 的理论结果与相应实验结果符合得更好, 为此可确定, 在 Ag 溶胶中, CA 分子侧链的羧基和苯环上的羟基都与 Ag 纳米颗粒相互作用, 而且整个苯环平面可能与基底面垂直。该研究结果对 CA 分子进一步的微观结构及其药理性质的研究具有重要的参考意义。

References

- [1] XIAO Pei-gen, LI Da-peng(肖培根, 李大鹏). Modern Chinese Materia Medica(新编中药志). Vol. 5(第 5 卷). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2007. 988.
- [2] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163.
- [3] Kohn W, Sham L J. Phys. Rev., 1965, 140(4A): A1133.
- [4] Gao S, Wang H, Zhang B, et al. Journal of Molecular Structure, 2013, 1038: 95.
- [5] CHEN Shan-jun, CHEN Yan, LI Song, et al(陈善俊, 陈艳, 李松, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(10): 3156.
- [6] Rasheed T, Ahmad S, Afzal S M, et al. Journal of Molecular Structure Theochem, 2009, 895(1-3): 18.
- [7] Sánchez-Cortés S, García-Ramos J V. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 1999, 55(14): 2935.
- [8] David A Rincón D, Edgar E Daza C, et al. Journal of Molecular Structure Theochem, 2007, 804(1-3): 57.
- [9] Wagner José Barreto, Rômulo A Andob, Bianca Martins Estevão, et al. Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 2012, 92(15): 16.
- [10] LIU Jing-li, GUO Yong, GUO Hui, et al(刘靖丽, 郭勇, 郭惠, 等). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2016, 28(12): 1688.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision B. 01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010, 6492.
- [12] Lee C, Yang W, Parr R G. Phys Rev B Condens Matter, 1988, 37(2): 785.
- [13] Lee P C, Meisel D. Journal of Physical Chemistry, 1982, 86(17): 3391.

[14] Aguilar-Hernández I, Afseth N K, López-Luke T, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2017, 89: 113.

[15] Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, 57(3): 783.

Theoretical and Experimental Study of Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Caffeic Acid Molecules

CHEN Shan-jun^{1*}, FAN Jian¹, LUO Zhi-neng¹, CHEN Yan^{1,2}, LI Song¹, ZHANG Wei-bin¹, LU Nian¹, WEI Jian-jun³

1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China

2. Department of Physics and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China

3. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract Caffeic acid (CA) is a medicinal component with high medical value. It is widely applied in antibacterial and antiviral applications. In particular, caffeic acid and its derivatives have a enormous function in antitumor. Nowadays, there are many researches about caffeic acid. However, most of them are about the medicinal properties of caffeic acid, as a result the investigation of the microstructure of caffeic acid molecules is necessary. So far, there are no theoretical and experimental studies about the surface-enhanced Raman scattering spectroscopy (SERS) of CA on Ag surface. It is worth noting that the research on the vibrational spectrum and surface enhancement mechanism of caffeic acid can be a variety of pharmaceutical mechanisms of caffeic acid. Therefore, a combine surface-enhanced Raman scattering (SERS) and density functional theory (DFT) techniques are applied to conduct a comprehensive study of the adsorption properties and surface enhancement mechanism of caffeic acid on Ag nanoparticles, which can provide a scientific explanation to the medicinal properties of caffeic acid. This has important reference for advancing their related research in medicine and other fields. In this paper, surface-enhanced Raman spectroscopy of CA molecules on the surface of Ag nanoparticles was studied using combined SERS and DFT techniques. Ag nanoparticles were prepared using trisodium citrate and silver nitrate under heating and stirring using the principle of thermal reduction reaction and conventional Raman scattering (NRS) spectra and SERS spectra of CA molecules were measured using the laser confocal micro-Raman spectrometer. In terms of theoretical calculations, we applied B3LYP method to optimize the molecular configuration of caffeic acid, the adsorption configuration of Ag₄, the adsorption configuration of carboxyl group and Ag₄, and the configuration of adsorption of Ag₄ by both hydroxyl and carboxyl groups, using 6-31+G** and LANL2DZ as the basis set for C, H, O, and Ag, respectively. Then, the NRS spectra of CA molecules and the SERS spectra of three possible adsorption models were calculated and compared with experimental results. At the same time, the vibration mode of CA molecules was confirmed. According to the experimental data and theoretical results, the peak at 452 cm⁻¹ was attributed to the coupling of the torsional bending vibration and the —OH out-of-plane bending vibration, which indicated that the phenolic hydroxyl group on the CA molecule have a weak interaction with the Ag nanoparticle. We speculated that the CA molecular plane may not be perpendicular to the surface of the Ag substrate. The peak appearing at 1 338 cm⁻¹ was attributed to COO— stretching vibration, which indicated that the carboxyl group on the CA molecular is vertically adsorbed with the Ag nanoparticle. The results showed that CA molecules adsorbed on the surface of Ag nanoparticles with carboxyl groups and phenolic hydroxyl groups as adsorption sites. At the same time, we have identified the vibrational modes of CA molecules in detail. This work has an important effect on the further applications of caffeic acid in biomedicine and other fields.

Keywords Caffeic acid; SERS; DFT; Adsorption configuration

(Received May 3, 2018; accepted Oct. 21, 2018)

* Corresponding author