

过渡金属表面 α -吡啶基的振动光谱学判据

苏 抒 黄 荣 赵刘斌 吴德印* 田中群

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

摘要: 基于簇模型采用密度泛函理论在B3LYP/6-311+G**/LANL2DZ(metal)基组水平上计算了吡啶及 α -吡啶基吸附于Pt、Pd、Rh、Ni四种金属表面的红外和拉曼光谱. 通过详细地分析和比较计算结果与文献报道的实验谱图, 提出了以N端吸附的吡啶分子和 α -吡啶基这两种表面物种各自存在的谱学判据. 计算结果表明在以上四种金属表面, α -吡啶基的拉曼活性比吡啶的小, 而特征谱峰的红外强度与吡啶相当. 该结果表明红外光谱是检测金属表面 α -吡啶基的有效手段, 也解释了采用表面增强拉曼光谱和红外光谱研究吡啶吸附在金属表面得出不同结构的原因.

关键词: 红外光谱; 表面增强拉曼光谱; 吡啶; α -吡啶基

中图分类号: O641

Vibrational Spectroscopy Criteria to Determine α -Pyridyl Adsorbed on Transition Metal Surfaces

SU Shu HUANG Rong ZHAO Liu-Bin WU De-Yin* TIAN Zhong-Qun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Density functional theory calculations at the B3LYP/6-311 + G**/LANL2DZ(metal) level were used to predict the infrared (IR) and Raman spectra for pyridine and α -pyridyl upon interaction with platinum (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh), and nickel (Ni) clusters. After carefully comparing the simulated IR and Raman spectra with the corresponding experimental spectra from literature, the characteristic frequencies for the metal surface adsorbed pyridine and α -pyridyl were determined. Our results show that on these metal surfaces α -pyridyl has a far lower Raman activity compared with pyridine, but their characteristic frequencies have comparable IR intensities. This is the reason why different adsorption configurations are proposed for the IR and the surface-enhanced Raman spectra (SERS). Our results indicate that IR spectroscopy is an effective tool to detect α -pyridyl adsorbed on metal surface.

Key Words: Infrared spectroscopy; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Pyridine; α -Pyridyl

1 引言

振动光谱是确定多原子分子在表面吸附结构的最有效手段之一. 吡啶分子结构简单, 其振动谱

峰已有较明确的归属, 因此被广泛地用于表面振动光谱研究的模型分子.¹ 吡啶分子上有可能与金属表面发生吸附作用的离域 π 轨道和环上N原子的孤对

Received: October 29, 2010; Revised: January 20, 2011; Published on Web: March 8, 2011.

*Corresponding author. Email: dywu@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189023.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20973143, 91027009), National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB815303, 2009CB930703), Xiamen University, China (2010121020), and National Found for Fostering Talents of Basic Science, China (J1030415).

国家自然科学基金(20973143, 91027009)、国家重点基础研究发展规划(973) (2007CB815303, 2009CB930703)和厦门大学(2010121020)及国家科学人才培养基金(J1030415)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

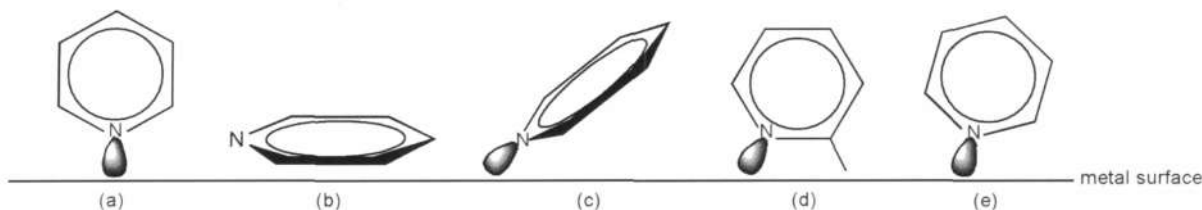


图1 吡啶吸附于金属表面的可能取向

Fig.1 Possible adsorption configurations for pyridine on metal surfaces

(a) end-on; (b) flat-on; (c) end-tilted; (d) edge-on α -pyridyl; (e) edge-tilted

轨道. 同时与N原子相邻的 α -H具有化学活性, 这导致吸附于金属表面的吡啶可能产生丰富的表面吸附结构. 一般认为, 吡啶在金属表面的吸附取向可能有几种情况, 如图1所示.²⁻⁴

研究者们已利用不同手段, 如红外光谱(IR)、^{1,3-6} 电子能量损失谱(EELS)、⁷⁻¹⁰ 表面增强拉曼光谱(SERS)、¹¹⁻¹⁴ X射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、¹⁵ 热脱附谱(TDS)、^{16,17} 近边X射线吸收精细结构(NEXAFS)¹⁸等, 对吡啶在Pt、Pd、Ni、Rh等过渡金属表面的吸附形态进行了研究. 据文献报道, 当吡啶吸附于这些金属表面时, 有可能产生 α -吡啶基.^{1-3,6-8,10,15-18}

有大量关于吡啶吸附于过渡金属表面的红外光谱实验研究报道. Morrow等⁶认为室温、真空的条件下, 吡啶在SiO₂负载的Pt(Pt/SiO₂)表面的吸附物种中存在 α -吡啶基(图1(d)). 类似地, 在SiO₂负载的Ir、Os、Rh、Ru上也观察到相同的光谱特征. 但对于Ni/SiO₂, 吸附物种仅为以N孤对电子与Ni作用的吡啶, 并且分子的主轴与表面垂直(图1(a)). 据我们所知, 这是利用振动光谱发现吡啶吸附于金属表面时存在 α -吡啶基的最早报道. Haq与King³认为超高真空体系中在Pt(111)表面, 在低温下(≤ 210 K)吡啶主要以吡啶分子吸附于Pt表面, 而在高于260 K时, 吡啶则主要以 α -吡啶基吸附于Pt表面.

在电化学体系中, Tian研究组¹¹⁻¹⁴考察了吡啶吸附于粗糙Ni、Pd、Pt等电极表面不同电位下的SERS光谱, 对吡啶分子的SERS谱进行了细致全面的研究, 但未发现电极表面存在 α -吡啶基. 最近, Cai研究小组¹⁴利用衰减全反射-表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS)得到了不同电位下吡啶吸附于Pt、Rh、Ru、Pd、Ni等电极表面的红外光谱, 并把1540–1565 cm⁻¹出现谱峰作为金属表面存在 α -吡啶基(图1d)的标志. 他们认为在Pt电极表面-0.4 – 0.4 V (vs SCE)电位范围内, 吡啶主要以 α -吡啶基吸附于电极表面. 在

Pd电极表面-0.4 V– -0.2 V (vs SCE)电位范围内, 既存在侧向倾斜(图1(e))吸附的吡啶分子, 也存在 α -吡啶基.¹可见, 对吡啶吸附在电极表面的相同电位区间, 采用红外光谱和表面增强拉曼光谱(SERS)检测出了不同的表面吸附物种.

据我们所知, 目前在SERS研究中仅有一篇关于 α -吡啶基的实验报道. Zuo与Jagodzinski¹⁹得到了水溶液中吡啶吸附于铝膜负载的金属(Ag、Cd、Ni、Fe、Au、Cu)表面的SERS光谱. 他们将吡啶吸附于不同金属表面时SERS谱峰相对强度的不同归因于吡啶分子转化为 α -吡啶基的程度不同. 但已有研究表明金属表面吸附 α -吡啶基和吡啶的振动谱峰的位置相差较大.^{1,3,4,6-10}

在理论研究方面, Jones等²⁰利用分子轨道理论研究了吡啶在Cu、Ag、Au及Cd表面形成 α -吡啶基的可能性. Andrade和Temperini²¹计算了吡啶及 α -吡啶基分别与Fe_n、Co₄、Ni₄和Ag₄四种金属簇作用的拉曼谱图, 并与实验谱图进行了比较, 认为在这些金属表面并没有生成 α -吡啶基. 由此可见, 目前关于 α -吡啶基的理论研究仍缺乏对其振动谱的详细分析.

本文针对以上问题, 通过理论计算, 比较吡啶和 α -吡啶基(图1(d))吸附于金属表面时其振动光谱的不同, 解释了由拉曼光谱和红外光谱得出吡啶在金属表面存在不同吸附结构的原因, 并且尝试提出吡啶或 α -吡啶基吸附于金属表面时各自的判断依据.

2 计算方法

本文主要考虑吡啶在表面吸附的两种情况, (1) 通过N上的孤对电子与表面作用(图1(a, c, e)); (2) 以 α -吡啶基吸附于金属表面(图1(d)). 采用簇模型方法模拟金属表面, 在不同自旋多重度下分别对吡啶与金属簇作用(Py-M_m, m=1–4, Py表示吡啶, M表示金属)以及 α -吡啶基与金属簇作用(α -pyl-M_m, m=

2-4, α -pyl 表示 α -吡啶基) (图 2) (M=Pt, Pd, Ni, Rh) 进行几何结构优化获得低能量结构, 并对低能量结构进行振动分析, 确认其为能量极小结构. 其中, 对于图 2(1), 计算所采用的自旋多重度参照以前工作.²² 所有量化计算均采用 Gaussian 03 中非限制性的杂化密度泛函方法(UB3LYP).²³ 对于 C, H 和 N 原子, 采用 6-311+G** 基组. 对于金属原子的 1s 到 ($n-2$) 内层的电子, 采用了相对论有效核势描述, 而对于 ($n-1$) 和 n 价层电子, 采用了相应的 LANL2DZ 基组详细地进行描述. 表 1 列出能量最低结构所对应的自旋多重度. 最后对所得到的稳定结构计算了它们的红外强度及拉曼活性.

由于所采用的计算方法得出的振动频率普遍高于实验值, 我们采用振动模分析方法进行标度频率计算和势能分布计算. 对于 C-H 伸缩振动, 对计算频率采用标度因子 0.963 进行标度; 对于主要涉及金属原子的振动(频率低于 350 cm^{-1}) 不进行频率标度; 对于其余振动模, 对计算频率均采用 0.981 作为标度因子.^{22,24,25}

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. 为了模拟实验拉曼光谱, 计算了各个振动模的微分拉曼散射截面. 对于观察方向垂直于线偏振入射激光束的实验系统, 微分拉曼散射截面可以表示为:²⁶⁻²⁹

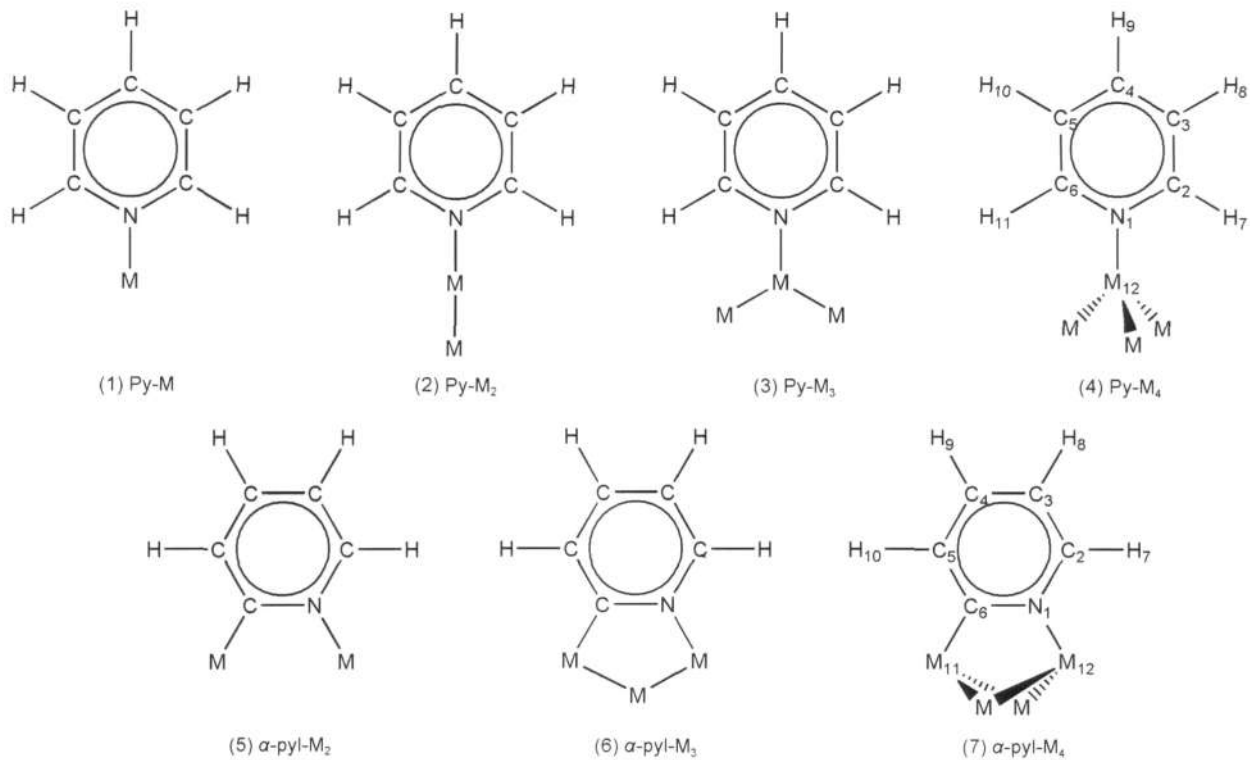


图 2 吡啶和 α -吡啶基吸附于金属表面的理论计算模型

Fig.2 Modeling structures for pyridine and α -pyridyl adsorbed on metal surfaces

Py- M_m ($m=1-4$) and α -pyl- M_m ($m=2-4$), M=Pt, Pd, Ni, Rh

表 1 Py- M_m 和 α -pyl- M_m 能量最低结构所对应的自旋多重度

Table 1 Spin multiplicities of the ground states of Py- M_m and α -pyl- M_m

	$(2s+1)_{\min}$		$(2s+1)_{\min}$		$(2s+1)_{\min}$		$(2s+1)_{\min}$
Py-Pt	1	Py-Pd	1	Py-Rh	2	Py-Ni	1
Py-Pt ₂	3	Py-Pd ₂	1	Py-Rh ₂	5	Py-Ni ₂	3
Py-Pt ₃	3	Py-Pd ₃	1	Py-Rh ₃	6	Py-Ni ₃	5
Py-Pt ₄	3	Py-Pd ₄	3	Py-Rh ₄	1	Py-Ni ₄	3
α -pyl-Pt ₂	2	α -pyl-Pd ₂	2	α -pyl-Rh ₂	2	α -pyl-Ni ₂	2
α -pyl-Pt ₃	2	α -pyl-Pd ₃	2	α -pyl-Rh ₃	3	α -pyl-Ni ₃	2
α -pyl-Pt ₄	4	α -pyl-Pd ₄	2	α -pyl-Rh ₄	2	α -pyl-Ni ₄	4

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

$$\text{其中, } S_i = 45 \left(\frac{d\alpha}{dQ_i}\right)^2 + 7 \left(\frac{dy}{dQ_i}\right)^2$$

式中, h 、 c 、 k_B 和 T 分别为 Planck 常数、光速、Boltzmann 常数和 Kelvin 温度. $\tilde{\nu}_0$ 和 $\tilde{\nu}_i$ 分别为激发光频率(cm^{-1})和第 i 个振动模的振动频率(cm^{-1}). S_i 为拉曼散射因子, 可直接由 Gaussian 03 程序计算得到. $(d\alpha/dQ_i)$ 和 (dy/dQ_i) 分别为极化率的各向同性部分和各向异性部分对第 i 个简正坐标的导数.

3 结果与讨论

表 2 与表 3 分别列出了 Py-Pt_m 及 α -pyl-Pt_m 振动频率的计算值以及相关的实验值.^{1,3,12} 为了比较表面成键作用对振动频率的影响, 表 4 和表 5 列出 Py-Pt₄ 和 α -pyl-Pt₄ 的基频振动分析的结果. 实验上, Haq 与 King³ 认为 85 K 时在 Pt(111) 表面吸附物种为吡啶分子, 而 300 K 时, 其主要以 α -吡啶基吸附于 Pt 表面. 依据理论计算结果, 比较 Py-Pt_m 与 α -pyl-Pt_m 振动频率, 发现这两个物种的某些振动模的频率有较大差别. 若在 Py-Pt_m 的计算振动频率附近没有出现 α -pyl-Pt_m 的基频, 则可认为这个频率为 Py-Pt_m 的特征频率. 对于 α -pyl-Pt_m, 其特征频率的定义与此类似. 更进一步, 我们也考虑了相应特征频率的光谱

表 2 Py-Pt_m 振动频率(cm^{-1})计算值与吸附态吡啶振动频率(cm^{-1})实验值的比较

Table 2 Comparison of theoretical vibrational frequencies (cm^{-1}) of Py-Pt_m and experimental vibrational frequencies (cm^{-1}) of adsorbed pyridine

No. ^a	Calc.				Expt. (IR)		Expt. (SERS)
	Py-Pt (2s+1=1)	Py-Pt ₂ (2s+1=3)	Py-Pt ₃ (2s+1=3)	Py-Pt ₄ (2s+1=3)	Pt(111) ^b	Pt electrode ^c	roughened Pt electrode ^d
ν_{16a}	397.3	388.9	394.0	394.8			
ν_{16b}	436.5	426.9	440.1	443.0			
ν_{6a}	669.0	637.2	642.0	644.3			643
ν_{6b}	645.6	650.3	649.6	649.5			
ν_4	679.3	694.0	692.8	692.5			
ν_{11}	743.7	757.5	758.9	759.4			
ν_{10a}	851.9	873.4	869.9	869.4	850		
ν_{10b}	924.0	951.2	947.9	947.0			
ν_{17a}	970.8	990.1	987.5	987.4			
ν_5	985.3	1005.7	1000.1	1000.0			
ν_1	1008.8	1008.6	1007.0	1007.8		1013w	1013
ν_{12}	1052.3	1038.4	1041.0	1042.9	1033		
ν_{18a}	1067.1	1066.1	1064.7	1064.3	1063		1064
ν_{18b}	1065.5	1070.6	1066.4	1067.7		1071w	
ν_{15}	1152.7	1155.8	1153.7	1154.1			
ν_{9a}	1195.1	1210.5	1205.1	1205.3			1210
ν_{14}	1251.2	1263.4	1257.8	1257.9			
ν_3	1340.1	1355.0	1348.5	1349.8			
ν_{19b}	1445.6	1449.0	1447.0	1447.6	1437	1434vs	
ν_{19a}	1468.0	1480.5	1474.2	1475.3	1470	1478m	
ν_{8b}	1561.6	1577.4	1571.8	1571.2		1565s	1568
ν_{8a}	1603.3	1608.2	1604.1	1605.3	1595	1599m	1597
ν_{13}	3063.7	3063.8	3062.7	3063.7	3056		
ν_{7b}	3077.2	3075.4	3076.4	3077.1			
ν_{20a}	3084.1	3081.4	3082.4	3083.1			
ν_{20b}	3118.0	3088.8	3097.6	3097.9			
ν_2	3118.8	3096.9	3099.9	3100.3			

^a Wilson notation, see Refs.30,31. ^bRef.3, this spectrum is collected at 85 K. The coverage of pyridine is 0.2 Langmuir, and at higher coverage, second and subsequent layers will form. ^cRef.1, the frequency ranges are 1000–1100 cm^{-1} and 1300–1800 cm^{-1} . There is little shift of peaks when the potential ranging from 0.4 to -0.4 V (vs SCE), thus only the result at 0.4 V is showed. Relative intensity: vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak. ^dRef.12, The result at -0.2 V (vs SCE) is showed in this table.

表3 α -pyl-Pt_m振动频率(cm⁻¹)计算值与吸附态吡啶振动频率(cm⁻¹)实验值的比较
 Table 3 Comparison of theoretical vibrational frequencies (cm⁻¹) of α -pyl-Pt_m and experimental vibrational frequencies (cm⁻¹) of adsorbed pyridine

No. ^a	Calc.			Expt. (IR)					Expt. (SERS)
	α -pyl-Pt ₂ (2s+1=2)	α -pyl-Pt ₃ (2s+1=2)	α -pyl-Pt ₄ (2s+1=4)	Pt(111) ^b	Pt electrode ^c	SiO ₂ ^d	Pt/SiO ₂ ^d	Pt/SiO ₂ ^d (after evacuation)	roughened Pt electrode ^e
	408.0	416.7	409.3						
	471.6	481.0	460.5						
ν_{6a}	662.4	643.4	653.6						643
ν_{6b}	702.2	695.4	691.0						
ν_4	710.3	733.7	716.0						
ν_{11}	743.1	750.4	746.8						
ν_{10a}	858.5	874.1	867.0						
ν_{17a}	941.8	952.9	949.3						
ν_5	982.4	991.8	990.2						
ν_1	1018.4	992.8	1002.5	1012	1013w				1013
ν_{12}	1070.6	1038.2	1039.0	1036					
ν_{18a}	1040.0	1062.7	1059.5	1061	1071w				1064
ν_{18b}	1125.4	1115.5	1115.3	1105					
ν_{15}	1155.8	1156.9	1156.6	1146					
ν_{14}	1233.5	1241.0	1227.6	1223					
ν_{9a}	1256.5	1269.8	1261.7	1252					1210
ν_3	1412.9	1417.3	1410.9	1408			1410	1410	
				1427					
ν_{19a}	1437.1	1432.7	1433.2	1437	1434vs		1431	1431	
						1445	1445		
					1478m	1487	1487		
ν_{8b}	1541.4	1546.5	1536.8				1536	1536	
ν_{8a}	1581.1	1578.5	1579.4	1568	1565s		1567	1567	1568
					1599m	1597	1597		1597
ν_{13}	3056.7	3053.8	3054.2	3030					
ν_{7b}	3080.5	3071.8	3072.7						
ν_{20b}	3088.8	3079.4	3083.1						
ν_2	3098.4	3088.1	3088.8	3087					

^aWilson notation, see Refs.30,31. The two vibrational modes without numbering result from coupling between ν_{16a} and ν_{16b} .

^bRef.3, this spectrum is collected at 300 K. The coverage of pyridine is 0.5 Langmuir. ^cSee Table 2. ^dRef.6, according to Ref.6, pyridine is adsorbed on SiO₂ surface through hydrogen bond forming between N of pyridine and H on the surface, and there is only chemisorbed α -pyridyl adsorbed on Pt/SiO₂ surface after evacuation. ^eSee note d in Table 2.

强度.

3.1 Py-Pt_m的特征谱峰

对于Py-Pt_m, 特征的振动模有 ν_{9a} 、 ν_3 、 ν_{19a} 和 ν_{8a} . 其中计算得到Py-Pt_m的 ν_{9a} (1195–1210 cm⁻¹)的红外强度较小而拉曼散射因子很大(图3, 4), 分别为0.3–6.5 km·mol⁻¹和37.6×10⁻⁴–293.5×10⁻⁴ nm⁴·amu⁻¹. 这与实验谱图一致:¹²在红外光谱的实验中, 当吡啶覆盖度≤0.2 L (Langmuir)时未观测到该谱峰;³而在SERS实验中, 位于1210 cm⁻¹的谱峰是吸附吡啶的特征谱峰, 文献中将其指认为以N端吸附吡啶分子的 ν_{9a} 振动.¹²

计算频率位于1340–1355 cm⁻¹的Py-Pt_m的 ν_3 振

动模的红外强度和拉曼散射因子均很小(图3, 4), 分别为2.7–5.2 km·mol⁻¹和0.1×10⁻⁴–1.8×10⁻⁴ nm⁴·amu⁻¹. 在实验谱图中, 无论是红外或拉曼, 在1300–1400 cm⁻¹频率范围均没有观测到强的振动谱峰.^{3,12}因此, 该振动模对应的频率不能作为用来判断表面吸附物种的特征谱峰.

计算得到的Py-Pt_m的 ν_{19a} 振动模对应的红外谱峰(1465–1485 cm⁻¹)具有较大的红外强度(图3), 约为9.9–25.9 km·mol⁻¹. 但其拉曼散射因子相对较小, 强度明显弱于 ν_{9a} 谱峰. Haq与King³在温度为85 K时得到的在Pt(111)表面吡啶的红外光谱中有较强的1470 cm⁻¹谱峰, 而当温度升高到300 K时在1450–

表4 Py-Pt₄各振动模的势能分布(PED)Table 4 Potential energy distributions (PED) of selected vibrational modes of Py-Pt₄

No. ^a	$\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹	PED	Assignment
ν_{16a}	394.8	T _{C-C2} (100)	oop(out-of-plane) ring distortion
ν_{16b}	443.0	T _{C-C1} (77), O _{N-Pt} (23)	oop ring distortion
ν_{6a}	644.3	B _{C-C1} (79), S _{N-Pt} (12)	in-plane ring distortion
ν_{6b}	649.5	B _{C-C2} (89)	in-plane ring distortion
ν_4	692.5	T _{C-C3} (60), O _{C-H3} (10), O _{C-H4} (10), O _{C-H5} (10)	oop ring distortion
ν_{11}	759.4	T _{C-C3} (52), O _{C-H4} (17), O _{C-H3} (11), O _{C-H5} (11)	oop ring distortion
ν_{10a}	869.4	O _{C-H5} (33), O _{C-H3} (32), O _{C-H2} (17), O _{C-H6} (17)	C-H oop bend
ν_{10b}	947.0	O _{C-H2} (36), O _{C-H6} (33), O _{C-H4} (31)	C-H oop bend
ν_{17a}	987.4	O _{C-H6} (33), O _{C-H2} (30), O _{C-H3} (19), O _{C-H5} (18)	C-H oop bend
ν_5	1000.0	O _{C-H4} (43), O _{C-H5} (29), O _{C-H3} (28)	C-H oop bend
ν_1	1007.8	S _{3,4} (17), S _{4,5} (17), S _{1,6} (16), S _{2,3} (16), S _{1,2} (15), S _{5,6} (15)	ring breathing
ν_{12}	1042.9	B _{C-C3} (91)	trigonal ring breathing
ν_{18a}	1064.3	S _{3,4} (17), S _{4,5} (17), S _{1,2} (14), S _{1,6} (14), B _{C-H3} (15), B _{C-H5} (14)	C-C, C-N stretch
ν_{18b}	1067.7	S _{2,3} (18), S _{5,6} (18), S _{3,4} (9), B _{C-H4} (13)	C-C, C-N stretch
ν_{15}	1154.1	B _{C-H4} (35), B _{C-H3} (21), B _{C-H5} (21)	C-H in-plane bend
ν_{9a}	1205.3	B _{C-H2} (21), B _{C-H6} (21), B _{C-H3} (14), B _{C-H5} (14)	C-H in-plane bend
ν_{14}	1257.9	S _{1,2} (29), S _{1,6} (28), S _{5,6} (13), S _{2,3} (12)	C-C, C-N stretch
ν_3	1349.8	B _{C-H2} (33), B _{C-H6} (33), B _{C-H4} (12), B _{C-H3} (10), B _{C-H5} (10)	C-H in-plane bend
ν_{19b}	1447.6	B _{C-H4} (18), B _{C-H3} (13), B _{C-H5} (13), S _{2,3} (16), S _{5,6} (16)	C-H in-plane bend
ν_{19a}	1475.3	B _{C-H6} (21), B _{C-H2} (20), B _{C-H3} (15), B _{C-H5} (14)	C-H in-plane bend
ν_{8b}	1571.2	S _{3,4} (25), S _{4,5} (25), S _{1,2} (10), S _{1,6} (10), B _{C-H4} (15)	C-C, C-N stretch
ν_{8a}	1605.3	S _{5,6} (24), S _{2,3} (23), B _{C-C1} (9)	C-C, C-N stretch
ν_{13}	3063.7	S _{4,9} (64), S _{3,8} (17), S _{5,10} (17)	C-H stretch
ν_{7b}	3077.1	S _{3,8} (46), S _{5,10} (44)	C-H stretch
ν_{20a}	3083.1	S _{4,9} (34), S _{5,10} (28), S _{3,8} (24)	C-H stretch
ν_{20b}	3097.9	S _{2,7} (61), S _{6,11} (28)	C-H stretch
ν_2	3100.3	S _{6,11} (60), S _{2,7} (25)	C-H stretch

^a Wilson notation, see Refs.30,31. $\tilde{\nu}$: frequency. T: torsion; O: out-of-plane bend; B: in-plane bend; S: stretch. T_{C-C1}=t_{6-1,2-3}+t_{2-3,4-5}+t_{3,4-5,6}-t_{5,6-1,2}, T_{C-C2}=-t_{6-1,2-3}+2t_{1-2,3-4}-t_{2-3,4-5}-t_{3,4-5,6}+2t_{4-5,6-1}-t_{5,6-1,2}, T_{C-C3}=-t_{6-1,2-3}+t_{1-2,3-4}-t_{2-3,4-5}+t_{3,4-5,6}-t_{4-5,6-1}+t_{5,6-1,2}, B_{C-C1}=2b_{6-1,2}-b_{1-2,3}-b_{2-3,4}+2b_{3,4-5}-b_{4-5,6}-b_{5,6-1}, B_{C-C2}=b_{1-2,3}-b_{2-3,4}+b_{3,4-5}-b_{4-5,6}-b_{5,6-1}, B_{C-C3}=b_{6-1,2}-b_{1-2,3}+b_{2-3,4}-b_{3,4-5}+b_{4-5,6}-b_{5,6-1}, O_{N-Pt}: N-Pt out-of-plane bend; O_{C-H_n}: C-H out-of-plane bend at the C atom numbered *n*. S_{N-Pt}: N-Pt stretch; S_{*n,m*}: stretch involving the atoms numbered *n* and *m*. B_{C-H_n}: C-H in-plane bend at the C atom numbered *n*.

1500 cm⁻¹频率范围内谱峰消失. 在SERS谱图中, 在1400–1500 cm⁻¹区间SERS谱峰很弱.¹² 可见, 计算结果与实验相吻合.

对于Py-Pt₄ ν_{8a} 振动模, 计算频率位于1600–1610 cm⁻¹. 在实验红外或拉曼谱图中, 在该频率附近均观测到较强的谱峰. 对于SERS光谱, 该谱峰位于1597 cm⁻¹.¹² 在红外光谱中, 在低温(85 K)下观测到1595 cm⁻¹谱峰, 而当温度升高至300 K时该谱峰消失.³ 虽然计算频率略大于实验值, 但仍可认为 ν_{8a} 谱峰是指认吡啶以N端吸附的主要判据之一. 计算得到的Py-Pt₄ ν_{8a} 的拉曼散射因子很大(128.3×10⁻⁴–981.9×10⁻⁴ nm⁴·amu⁻¹)(图4), 与上述实验结果一致. 但理论计算红外强度较小(1.4–9.9 km·mol⁻¹)(图3).

综上所述, 吡啶吸附于Pt表面的红外光谱中, 若存在1465–1485 cm⁻¹和1595–1610 cm⁻¹谱峰, 或在拉曼光谱中, 若存在1195–1210 cm⁻¹和1595–1610 cm⁻¹谱峰, 则可认为Pt表面存在以N端吸附的吡啶.

3.2 α -pyl-Pt₄的特征谱峰

表5是对 α -pyl-Pt₄振动分析所得到的势能分布(PED). 吡啶分子转化为 α -吡啶基后, 由于成键作用的不同导致 α -pyl-Pt₄的部分振动模的势能分布与Py-Pt₄的相差较大, 计算频率也发生了较大位移. 例如, 对于 ν_{18b} 振动模, 在Py-Pt₄中C-C伸缩的贡献较大, 而在 α -pyl-Pt₄中其贡献较小; 对于 ν_{9a} 振动模, C-C伸缩在 α -pyl-Pt₄中的贡献大于在Py-Pt₄中的, 而C-H面内弯曲在 α -pyl-Pt₄中的贡献小于在Py-Pt₄中

表5 α -pyl-Pt各振动模的势能分布(PED)
Table 5 Potential energy distributions (PED) of selected vibrational modes of α -pyl-Pt

No. ^a	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	PED	Assignment
	409.3	T _{C-C,1} (59), T _{C-C,2} (30), T _{Pr-C-N-Pt,2} (11)	oop ring distortion
	460.5	T _{C-C,2} (49), T _{C-C,1} (30), T _{Pr-C-N-Pt,1} (16)	oop ring distortion
ν_{6a}	653.6	B _{C-C,1} (72), S _{N-Pr} (12)	in-plane ring distortion
ν_{6b}	691.0	B _{C-C,2} (69), S _{C-Pr} (13)	in-plane ring distortion
ν_4	716.0	T _{C-C,3} (96)	oop ring distortion
ν_{11}	746.8	O _{C-H,3} (36), O _{C-H,4} (24), O _{C-H,5} (15), O _{C-H,2} (13), T _{C-C,3} (11)	C-H oop bend
ν_{10a}	867.0	O _{C-H,5} (48), O _{C-H,2} (20), O _{C-H,3} (20), O _{C-H,4} (12)	C-H oop bend
ν_{17a}	949.3	O _{C-H,2} (64), O _{C-H,3} (28), O _{C-H,5} (8)	C-H oop bend
ν_5	990.2	O _{C-H,4} (56), O _{C-H,5} (29), O _{C-H,3} (15)	C-H oop bend
ν_1	1002.5	S _{1,6} (22), S _{1,2} (12), S _{5,6} (12), B _{C-C,3} (19)	ring breathing
ν_{12}	1039.0	S _{3,4} (36), S _{2,3} (10), B _{C-C,3} (22)	trigonal ring breathing
ν_{18a}	1059.5	B _{C-C,3} (43), S _{1,6} (15)	in-plane ring distortion
ν_{18b}	1115.3	S _{2,3} (18), S _{4,5} (18), B _{C-H,3} (19), B _{C-H,4} (12)	C-C, C-N stretch
ν_{15}	1156.6	B _{C-H,4} (36), B _{C-H,3} (27), B _{C-H,5} (14), S _{4,5} (9)	C-H in-plane bend
ν_{14}	1227.6	S _{5,6} (35), S _{1,6} (26), S _{1,2} (9)	C-C, C-N stretch
ν_{9a}	1261.7	B _{C-H,2} (28), B _{C-H,5} (25), S _{1,2} (35)	C-H in-plane bend
ν_3	1410.9	B _{C-H,3} (27), B _{C-H,4} (27), S _{5,6} (13), S _{1,2} (12)	C-H in-plane bend
ν_{19a}	1433.2	B _{C-H,2} (35), B _{C-H,5} (23), S _{4,5} (15), S _{1,6} (10)	C-H in-plane bend
ν_{8b}	1536.8	S _{3,4} (38), S _{4,5} (9), B _{C-H,4} (13)	C-C, C-N stretch
ν_{8a}	1579.4	S _{2,3} (30), S _{4,5} (20), S _{5,6} (10), B _{C-H,2} (9)	C-C, C-N stretch
ν_{13}	3054.2	S _{4,9} (85)	C-H stretch
ν_{7b}	3072.7	S _{2,7} (65), S _{3,8} (29)	C-H stretch
ν_{20b}	3083.1	S _{5,10} (84)	C-H stretch
ν_2	3088.8	S _{5,8} (58), S _{2,7} (28)	C-H stretch

^a Wilson notation, see Refs.30,31. The two vibrational modes without numbering result from coupling between ν_{16a} and ν_{16b} . T: Torsion; O: out-of-plane bend; B: in-plane bend; S: stretch. T_{Pr-C-N-Pt,1}=t₁₋₆₋₁₁₋₁₂-t₆₋₁₁₋₁₂₋₁+t₁₁₋₁₂₋₁₋₆-t₁₂₋₁₋₆₋₁₁, T_{Pr-C-N-Pt,2}=t₁₂₋₁₋₆₋₅-t₂₋₁₋₆₋₁₁, S_{C-Pr}: C-Pt stretch. T_{C-C,1}, T_{C-C,2}, T_{C-C,3}, B_{C-C,1}, B_{C-C,2}, B_{C-C,3}, O_{C-H,1}, S_{N-Pr}, S_{Pr,Pr}, B_{C-H,1}, see Table 4. The values of potential energy distribution are listed in the parentheses.

的; C-C和C-N伸缩在 α -pyl-Pt₄的 ν_3 振动模中有一定贡献,而在Py-Pt₄的 ν_3 振动模中几乎没有贡献。

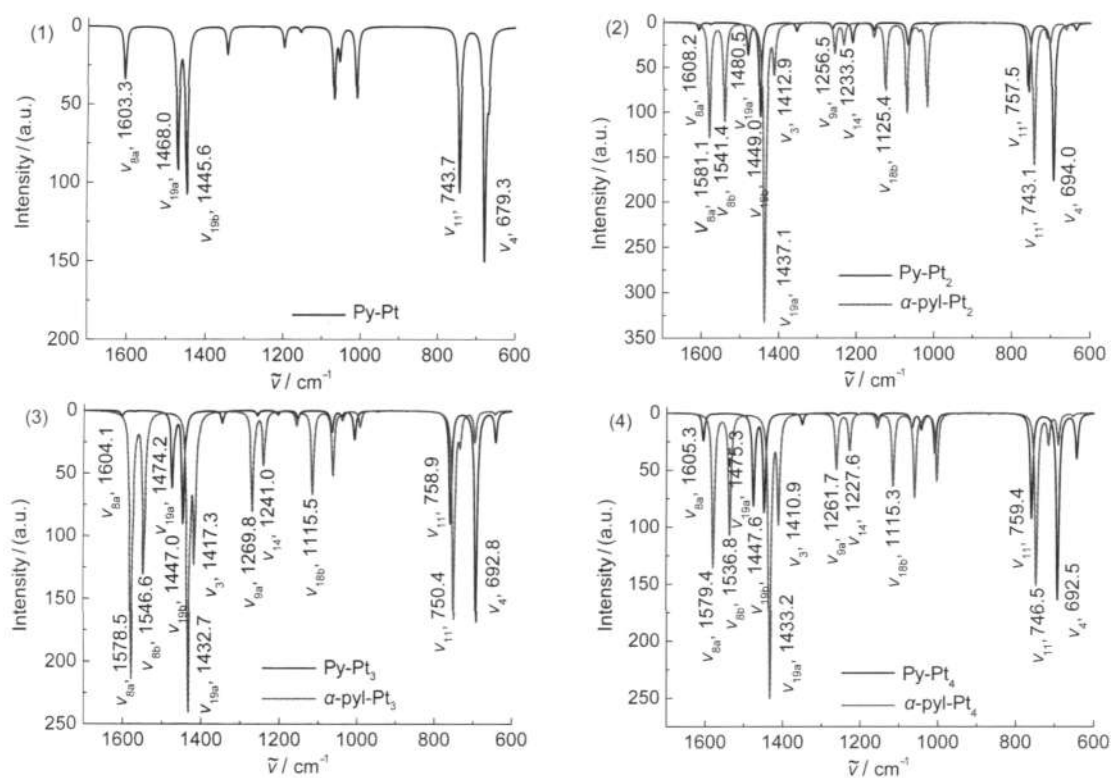
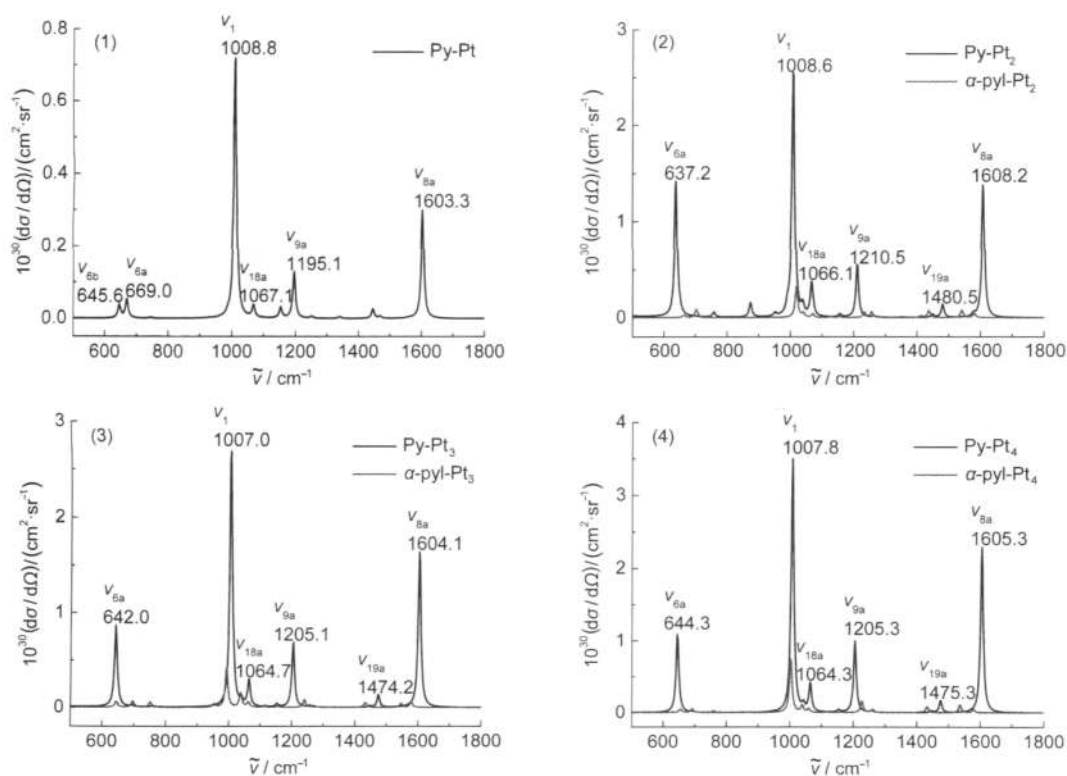
对于 α -pyl-Pt_m,我们主要分两个区间进行讨论。在低频区350–500 cm⁻¹,仅存在两个可能的面外振动模 ν_{16a} 和 ν_{16b} 。在Py-Pt₄中 ν_{16a} 主要由扭转坐标T_{C-C,2}贡献,而 ν_{16b} 主要由扭转坐标T_{C-C,1}贡献,Py-Pt_m的这两个振动模计算频率分别位于385–400和425–445 cm⁻¹。因为吸附 α -吡啶基的对称性降低, ν_{16a} 与 ν_{16b} 之间的相互耦合作用导致在 α -pyl-Pt₄中两个基频振动的PED均为T_{C-C,2}和T_{C-C,1}的共同贡献。同时, α -pyl-Pt_m的这两个振动模相对于Py-Pt_m发生了明显地蓝移,其分别为405–420 cm⁻¹及460–485 cm⁻¹。基于以上分析,我们认为在460–485 cm⁻¹区间的 ν_{16b} 振动是 α -pyl-Pt_m的特征振动,但是该振动模的红外强度较小(2.5–5.5 km·mol⁻¹),且红外光谱实验难以在低频区间进行光谱表征。因此,该谱峰不适用于实验上推断表面是否存在吸附的 α -吡啶基。

在较高的频率区间 α -pyl-Pt_m有三个特征基频振

动 ν_{18b} 、 ν_3 和 ν_{8b} 。其中 ν_{18b} 振动模的计算频率位于1115–1130 cm⁻¹。在表3中, α -pyl-Pt_m ν_{18b} 的计算红外强度较大,为18.4–21.7 km·mol⁻¹。在Pt(111)表面,Haq与King³在温度升高至300 K的情况下观测到较强的红外谱峰1105 cm⁻¹,而在低温低覆盖度下在1100–1200 cm⁻¹没有观测到红外谱峰。这表明在Pt表面常温下的确存在吸附吡啶转化为 α -吡啶基的反应。

计算 α -pyl-Pt_m ν_3 振动模的频率位于1410–1420 cm⁻¹,其红外强度为14.7–31.5 km·mol⁻¹。此谱峰是 α -吡啶基的特征红外谱峰。在实验谱图中,吡啶吸附于Pt(111)表面时,当温度升高至300 K时,在红外光谱中出现了较强的1408 cm⁻¹谱峰。³同样,在Pt/SiO₂表面的红外光谱研究的实验中,也观测到1410 cm⁻¹谱峰,其来自化学吸附的 α -吡啶基。⁶

理论预测 α -pyl-Pt_m ν_{8b} 振动模(1535–1547 cm⁻¹)有较强的红外强度,为30.8–37.3 km·mol⁻¹(图3)。该谱峰强度依赖于实验条件。虽然在Pt(111)表面与在

图3 Py-Pt_m与 α -pyl-Pt_m计算红外谱图的比较Fig.3 Comparison of simulated IR spectra of Py-Pt_m and α -pyl-Pt_m图4 Py-Pt_m与 α -pyl-Pt_m计算拉曼谱图的比较Fig.4 Comparison of simulated Raman spectra of Py-Pt_m and α -pyl-Pt_m

Here the non-resonance Raman spectra were calculated with an excitation wavelength of 514.5 nm and the vertical axis denotes differential Raman scattering cross-section with the unit of $\text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$, in which sr is the solid angle.

Pt/SiO₂表面均认为存在 α -吡啶基, 但所观测的红外光谱明显不同. 当吡啶吸附于Pt/SiO₂表面时, 观察到了来自 α -吡啶基的红外谱峰 1536 cm⁻¹,⁶ 但在Pt(111)表面, 当温度升高至室温仍未观察到该谱峰.³ 这种差别很可能是表面光电场方向与分子振动跃迁偶极矩的方向不一致所导致的.

还须注意的是虽然 α -pyl-Pt_m ν_{8a} (1575–1585 cm⁻¹)与Py-Pt_m ν_{8b} (1560–1580 cm⁻¹)的计算频率相差不大, 但Py-Pt_m ν_{8b} 的计算红外强度极小(≤ 0.6 km·mol⁻¹), 应难以用红外光谱从实验上进行观测, 而 α -pyl-Pt_m ν_{8a} 振动模具有较大的计算红外强度 36.9–61.4 km·mol⁻¹(图3). 在红外光谱实验中, 在85 K低覆盖度时在1550–1585 cm⁻¹区间未观测到信号, 但当温度升高至300 K时观测到1568 cm⁻¹谱峰.³

综上所述, 在吡啶吸附于Pt表面的红外光谱中, 若在1115–1130 cm⁻¹、1405–1420 cm⁻¹、1535–1550 cm⁻¹及1565–1585 cm⁻¹出现谱峰, 则可认为Pt表面

有 α -吡啶基存在.

3.3 Py-M_m与 α -pyl-M_m (M=Pd, Rh, Ni)的特征谱峰

为了探讨吡啶两种表面物种在不同金属表面的特征, 我们还计算了Py-Pd_m与 α -pyl-Pd_m、Py-Rh_m与 α -pyl-Rh_m以及Py-Ni_m与 α -pyl-Ni_m体系的优化结构和红外以及拉曼光谱. 在计算中我们注意到采用M₄簇得到的谱学特征与使用较小金属簇时的类似, 所以, 我们这里在表6和图5中仅给出了Py-M₄与 α -pyl-M₄ (M=Pd, Rh, Ni)的计算结果. 通过将计算结果与实验谱图^{1,4,6,11,13,14}比较分析, 得出了在这些金属表面存在这两种吸附物种的谱学依据, 并将它们与Pt表面的结果一起列于表7中.

由于金属性质的差异, 吡啶及 α -吡啶基与Pt_m、Pd_m、Rh_m及Ni_m作用表现出的光谱特征有所不同, 从而导致在Pd、Rh及Ni表面, 判断吡啶分子及 α -吡啶基存在的谱学依据与在Pt上的有所差别. 例如, 与 α -pyl-Pd_m和 α -pyl-Rh_m比较, α -pyl-Ni_m的 ν_{8a} 振动模频

表6 Py-M₄及 α -pyl-M₄ (M=Pd, Rh, Ni)的振动频率(cm⁻¹)计算值

Table 6 Calculated vibrational frequencies (cm⁻¹) of Py-M₄ and α -pyl-M₄ (M=Pd, Rh, Ni)

No. ^a	Py-Pd ₄ (2s+1=3)	α -pyl-Pd ₄ (2s+1=2)	Py-Rh ₄ (2s+1=1)	α -pyl-Rh ₄ (2s+1=2)	Py-Ni ₄ (2s+1=3)	α -pyl-Ni ₄ (2s+1=4)
V _{16a}	382.6	403.4	387.1	410.9	384.6	400.9
V _{16b}	423.9	458.6	437.7	470.0	421.9	445.2
V _{6a}	627.4	628.2	626.9	640.8	634.2	650.0
V _{6b}	651.9	693.1	651.5	692.4	651.8	679.1
V ₄	692.8	713.5	692.4	718.9	687.6	722.2
V ₁₁	745.5	744.0	751.2	743.5	743.0	750.5
V _{10a}	872.0	868.8	869.2	864.7	866.6	875.4
V _{10b}	937.1		934.0		927.1	
V _{17a}	978.9	946.5	979.0	943.6	973.7	943.4
V ₅	993.0	980.6	991.4	978.4	985.9	982.6
V ₁	1005.0	988.8	999.5	993.6	1000.7	998.0
V ₁₂	1032.5	1035.8	1032.7	1036.3	1037.9	1041.0
V _{18b}	1064.5	1099.3	1062.5	1063.5	1065.7	1096.4
V _{18a}	1067.9	1072.7	1065.8	1103.4	1061.6	1054.5
V ₁₅	1152.3	1151.9	1150.9	1152.2	1151.5	1154.0
V _{9a}	1210.5	1260.3	1206.0	1261.7	1203.8	1258.7
V ₁₄	1260.9	1250.0	1260.2	1236.0	1262.9	1212.2
V ₃	1353.1	1407.2	1350.9	1409.3	1354.3	1409.2
V _{19b}	1446.1		1444.2		1444.2	
V _{19a}	1479.4	1438.0	1476.7	1431.8	1480.3	1434.8
V _{8b}	1578.7	1551.0	1571.6	1544.5	1565.2	1540.8
V _{8a}	1602.5	1564.4	1599.2	1567.9	1597.1	1579.9
V ₁₃	3057.4	3049.7	3050.1	3046.8	3054.2	3036.4
V _{7b}	3062.9	3059.9	3059.5	3057.3	3062.7	3043.4
V _{20a}	3071.9		3068.2		3073.2	
V _{20b}	3079.9	3071.0	3077.0	3067.9	3080.9	3055.8
V ₂	3085.4	3080.3	3083.2	3081.3	3086.6	3075.0

^a Wilson notation, see Refs.30,31. The first two vibrational modes of α -pyl-M₄ result from coupling between V_{16a} and V_{16b}.

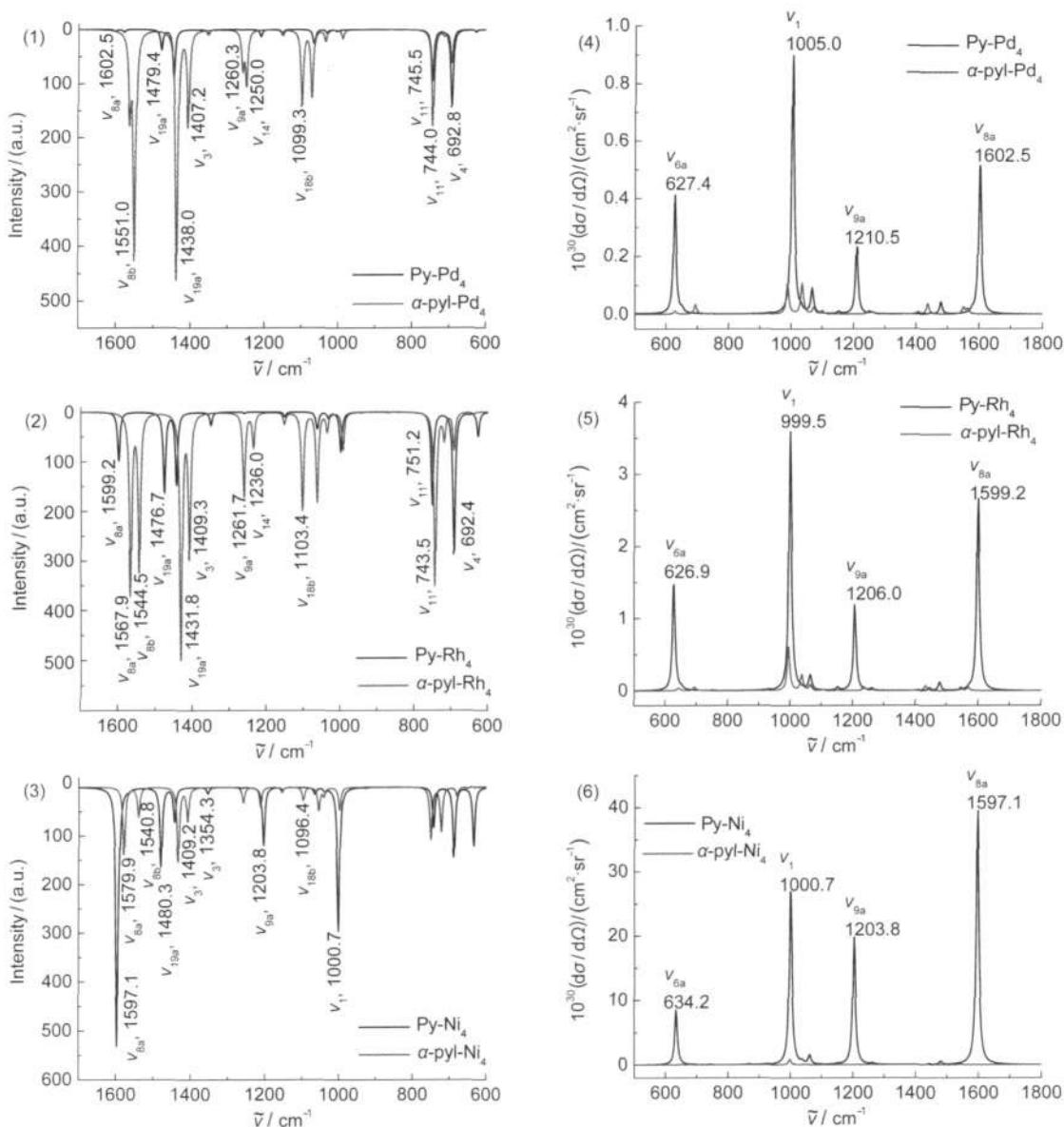


图5 Py-M₄与 α -pyl-M₄ (M=Pd, Rh, Ni)计算红外((1)–(3))及拉曼(激发波长为514.5 nm, (4)–(6))谱图的比较
 Fig.5 Comparison of simulated IR spectra ((1)–(3)) and Raman spectra (excitation wavelength: 514.5 nm, (4)–(6)) of Py-M₄ and α -pyl-M₄ (M=Pd, Rh, Ni)

率较高,位于1575–1585 cm⁻¹,与Py-Ni_m的 ν_{8a} (1590–1605 cm⁻¹)不能很好地分辨.因此,位于1590–1605 cm⁻¹的红外谱峰不能作为Ni表面存在N端吸附的吡啶的判断依据.但是由于Py-Ni_m ν_{8a} 的计算拉曼散射因子远大于 α -pyl-Ni_m的 ν_{8a} ,所以,位于1590–1605 cm⁻¹的拉曼谱峰仍可作为Ni表面存在N端吸附的吡啶的判断依据.

将上述讨论与表7结合可以看出,在这4种金属表面,最能用于推断表面物种的谱峰,即红外谱峰1465–1490 cm⁻¹ (ν_{19a})以及拉曼谱峰1190–1220 cm⁻¹ (ν_{9a}), 1590–1610 cm⁻¹ (ν_{8a})是存在吡啶以N端吸

附的判断依据,而红外谱峰1095–1130 cm⁻¹ (ν_{18b})和1400–1420 cm⁻¹ (ν_3)可作为推断表面存在 α -吡啶基的共同依据.

3.4 判断表面存在 α -吡啶基的辅助依据

以上讨论着重于与金属作用的吡啶和 α -吡啶基的振动频率的差别.通过详细分析Py-M_m与 α -pyl-M_m的计算红外光谱,并与实验谱图比较后,我们认为以下几点可作为确定表面物种的辅助依据.这里我们主要以Py-Pt_m与 α -pyl-Pt_m为例进行讨论.

在1220–1280 cm⁻¹区域, α -pyl-Pt_m有 ν_{14} (1225–1245 cm⁻¹)和 ν_{9a} (1255–1270 cm⁻¹)两个振动模,它们

表7 Pt, Pd, Rh, Ni表面存在吡啶分子或 α -吡啶基的特征频率(cm^{-1})

Table 7 Characteristic frequencies (cm^{-1}) of adsorbed pyridine and α -pyridyl on Pt, Pd, Rh, Ni surfaces

		pyridine		α -pyridyl		
Pt	IR	ν_{19a}	1465–1485	ν_{18b}	1115–1130	
		ν_{8a}	1595–1610	ν_3	1405–1420	
				ν_{8b}	1535–1550	
				ν_{8a}	1565–1585	
Raman	ν_{9a}	1195–1210				
	ν_{8a}	1595–1610				
Pd	IR	ν_{19a}	1470–1480	ν_{18b}	1095–1105	
		ν_{8a}	1590–1605	ν_3	1400–1410	
				ν_{8b}	1545–1555	
Raman	ν_{9a}	1205–1215				
	ν_{8a}	1590–1605				
Rh	IR	ν_{19a}	1465–1485	ν_{18b}	1100–1115	
		ν_{8a}	1590–1605	ν_3	1405–1410	
		Raman	ν_{9a}	1190–1220		
			ν_{8a}	1590–1605		
Ni	IR	ν_{19a}	1465–1490	ν_{18b}	1095–1100	
				ν_3	1405–1415	
		Raman	ν_{9a}	1190–1215		
			ν_{8a}	1590–1605		

的红外强度分别为 $6.9\text{--}12.3 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $9.7\text{--}23.3 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 Py-Pt_m 的 ν_{14} ($1250\text{--}1265 \text{ cm}^{-1}$) 的计算红外强度仅为 $0.1\text{--}2.1 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图3). 该计算结果与在 Pt(111) 表面的实验结果相吻合, 即在 300 K 的红外谱图中观测到 1223 和 1252 cm^{-1} 两个较强的红外谱峰, 均来自 α -吡啶基.³ 因此, 这两个谱峰同时出现可帮助判断 Pt 表面存在 α -吡啶基. 在该波数区间, Py-Pd_m 与 $\alpha\text{-pyl-Pd}_m$ 以及 Py-Rh_m 与 $\alpha\text{-pyl-Rh}_m$ 的计算结果与 Pt 的类似(图5).

计算结果表明 Py-Pt_m ν_{19b} 和 $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ ν_{19a} 振动模的频率分别位于 $1445\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1430\text{--}1440 \text{ cm}^{-1}$, 它们的计算红外强度分别为 $24.8\text{--}30.7 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $68.2\text{--}95.9 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 显示其均有较大的红外强度(图3). 因为这两个振动频率相差较小, 若在红外谱图中单独出现位于 $1445\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$ 或 $1430\text{--}1440 \text{ cm}^{-1}$ 的谱峰, 则不易推断表面吸附物种. 但参照早期吡啶吸附于 Pt/SiO₂ 表面的研究,⁶ 若同时出现了 1445 与 1431 cm^{-1} 两个谱峰, 则可以认为此时铂表面可能同时存在两个物种, 即以 N 端吸附的吡啶和 α -吡啶基.

3.5 利用 SERS 光谱检测不到金属表面的 α -吡啶基的原因

吡啶吸附于 Pt 电极表面的红外光谱中,¹ 不仅出现了标志 α -吡啶基存在的谱峰 1565 cm^{-1} , 还出现了 1478 与 1599 cm^{-1} 谱峰, 后两个谱峰表明表面存在以 N 端吸附的吡啶分子. 因此, 在电化学极化下, 在 $-0.4\text{--}0.4 \text{ V}$ (vs SCE) 电位区间, 在 Pt 电极表面上应同时存在上述两种表面吸附物种. 在表 2 中的 SERS 实验数据所采用的电位是 -0.2 V (vs SCE), 因此该 Pt 电极表面可能也同时存在上述两个物种. 详细地比较实验 SERS 谱和理论计算结果, 我们发现, 对于 1568 cm^{-1} SERS 谱峰, 文献¹² 将它归属为吡啶分子的 ν_{8b} 振动模. 但是, 根据我们的计算结果, $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ ν_{8a} 的拉曼散射因子在 $18.5 \times 10^{-4}\text{--}25.8 \times 10^{-4} \text{ nm}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$ 之间, 比 Py-Pt_m ν_{8b} 的 $0.8 \times 10^{-4}\text{--}14.7 \times 10^{-4} \text{ nm}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$ 要大, 因此, 此 SERS 谱峰也可能来自于 α -吡啶基的 ν_{8a} . 不过, 我们也注意到在实验 SERS 谱中没有其它 $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ 与 ν_{8a} 振动模具有相近拉曼散射因子的谱峰出现.

计算结果表明 Py-Pt_m 的理论拉曼谱与实验 SERS 谱图相吻合. 这说明在实验条件下, 当电位在 -0.2 V (vs SCE) 时, Pt 电极表面存在 N 端与表面作用的吡啶分子. 与 Py-Pt_m 相比, $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ 的拉曼散射因子很小, 如 Py-Pt_m ν_1 的拉曼散射因子在 $173.4 \times 10^{-4}\text{--}815.1 \times 10^{-4} \text{ nm}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$ 范围内, 而 $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ ν_1 的仅为 $77.1 \times 10^{-4}\text{--}175.2 \times 10^{-4} \text{ nm}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$, 在 $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ 中, 环呼吸振动(ν_1)是拉曼散射因子最大的振动模; 又如 Py-Pt_m ν_{9a} 的拉曼散射因子在 $37.6 \times 10^{-4}\text{--}293.5 \times 10^{-4} \text{ nm}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$ 范围内, 而 $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ ν_{9a} 的仅为 $6.2 \times 10^{-4}\text{--}18.6 \times 10^{-4} \text{ nm}^4 \cdot \text{amu}^{-1}$. 这导致 $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ 的微分拉曼散射截面(DRSC)远小于 Py-Pt_m 的. 据我们所知, 在现有的 SERS 研究报告中, 除 1568 cm^{-1} 可能与 α -吡啶基有关外, 其他来自 α -吡啶基的 SERS 拉曼信号均未被观察到. 这主要是由于 $\alpha\text{-pyl-Pt}_m$ 的特征振动模的拉曼活性整体小于 Py-Pt_m 的, 以致于 α -吡啶基的谱峰掩盖在背景之下或吸附吡啶的强拉曼信号中.

比较理论计算吡啶和 α -吡啶基吸附于 Pd_m 、 Rh_m 和 Ni_m 簇上的拉曼光谱, 均发现 Py-M_m 的微分拉曼散射截面要比 $\alpha\text{-pyl-M}_m$ 的大很多, 而两者在红外光谱强度上具有可比性, 因此采用这两种光谱学技术表征吡啶的表面吸附物种时, 红外光谱应具有独特的优势.

利用表面增强红外光谱研究吡啶吸附于 Pd 电

极表面的谱图中不仅出现了标志 α -吡啶基的1403与1550 cm^{-1} 谱峰,还存在两个标志有吸附吡啶分子的1475与1594 cm^{-1} 谱峰.¹这表明在-0.4 - -0.2 V (vs SCE)电位区间, Pd电极表面同时存在上述两个物种.虽然,文献¹认为1403 cm^{-1} 谱峰可能来源于碳酸根杂质,但依据我们的理论计算,在不引入杂质的研究体系中该谱峰可指认为 α -吡啶基的 ν_3 振动模. Fang等³²以Au@Pd纳米粒子作为SERS基底,欲利用Au较大的电磁场增强效应来提高Pd表面吸附分子的信号,然而仅得到了吡啶分子的SERS信号,没有观测到来自 α -吡啶基的谱峰.可见,利用Au@Pd纳米粒子较大的电磁场增强仍不足以检测到Pd表面 α -吡啶基弱的SERS信号.相比之下,金属铜与过渡金属相比,在红光区具有更强的表面光电场增强,且在Cu(001)表面已有报道利用STM针尖隧道电流可诱导吸附吡啶转化为 α -吡啶基.³³因此可能在铜表面更有利于用SERS光谱观测到 α -吡啶基.

4 结论

本文采用密度泛函理论研究了吡啶及 α -吡啶基在过渡金属上的吸附结构和振动光谱.基于对计算结果的分析,我们得到了当吡啶吸附于Pt、Pd、Rh和Ni四种金属表面时,判断这两种表面吸附物种的各自的谱学依据.其中以N端吸附的吡啶分子,采用拉曼和红外光谱均有利于观测其特征振动谱峰,而对于 α -吡啶基,红外光谱具有独特的优势.这主要是由于与Py- M_m 相比, α -pyl- M_m 的拉曼活性很小.这个现象普遍存在于Pt、Pd、Rh和Ni四种金属中.这也是尽管目前有大量的SERS光谱对吡啶表面吸附结构的研究,但仍很少报道 α -吡啶基的SERS信号的主要原因.

致谢: 感谢厦门大学高性能计算中心提供计算资源.

References

- (1) Li, Q. X.; Xue, X. K.; Xu, Q. J.; Cai, W. B. *Applied Spectroscopy* **2007**, *61*, 1328.
- (2) Bridge, M. E.; Connolly, M.; Lloyd, D. R.; Somers, J.; Jakob, P.; Menzel, D. *Spectrochim. Acta A* **1987**, *43*, 1473.
- (3) Haq, S.; King, D. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16957.
- (4) Huo, S. J.; Xue, X. K.; Yan, Y. G.; Li, Q. X.; Ma, M.; Cai, W. B.; Xu, Q. J.; Osawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4162.
- (5) Andersson, M. P.; Uvdal, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9458.
- (6) Morrow, B. A.; Cody, I. A.; Moran, L. E.; Palepu, R. *J. Catal.* **1976**, *44*, 467.
- (7) DiNardo, N. J.; Avouris, P.; Demuth, J. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2169.
- (8) Grassian, V. H.; Muetterties, E. L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5900.
- (9) Grassian, V. H.; Muetterties, E. L. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 389.
- (10) Mate, C. M.; Somorjai, G. A.; Tom, H. W. K.; Zhu, X. D.; Shen, Y. R. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 441.
- (11) Gao, J. S.; Tian, Z. Q. *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 1595.
- (12) Cai, W. B.; She, C. X.; Ren, B.; Yao, J. L.; Tian, Z. W.; Tian, Z. Q. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3127.
- (13) Huang, Q. J.; Li, X. Q.; Yao, J. L.; Ren, B.; Cai, W. B.; Gao, J. S.; Mao, B. W.; Tian, Z. Q. *Surf. Sci.* **1999**, *427-428*, 162.
- (14) Liu, Z.; Yang, Z. L.; Cui, L.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1770.
- (15) Inoue, Y.; Kishi, K.; Ikeda, S. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1983**, *31*, 109.
- (16) Wexler, R. M.; Tsai, M. C.; Friend, C. M.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2034.
- (17) Schoofs, G. R.; Benziger, J. B. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 741.
- (18) Johnson, A. L.; Muetterties, E. L.; Stohr, J.; Sette, F. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4071.
- (19) Zuo, C.; Jagodzinski, P. W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1788.
- (20) Jones, T. E.; Zuo, C.; Jagodzinski, P. W.; Eberhart, M. E. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5493.
- (21) Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1989.
- (22) Wu, D. Y.; Ren, B.; Xu, X.; Liu, G. K.; Yang, Z. L.; Tian, Z. Q. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1701.
- (23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03*, Revision A.01; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (24) Wu, D. Y.; Ren, B.; Jiang, Y. X.; Xu, X.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9042.
- (25) Wu, D. Y.; Hayashi, M.; Shiu, Y. J.; Liang, K. K.; Chang, C. H.; Yeh, Y. L.; Lin, S. H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9658.
- (26) Wu, D. Y.; Cao, Z. J.; Ren, B.; Xu, X.; Tian, Z. Q. *Chinese Journal of Light Scattering* **2001**, *13*, 199. [吴德印, 曹志霖, 任斌, 徐昕, 田中群. 光散射学报, **2001**, *13*, 199.]
- (27) Wu, D. Y.; Hayashi, M.; Lin, S. H.; Tian, Z. Q. *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 137.
- (28) Wu, D. Y.; Liu, X. M.; Xu, Y. C.; Duan, S.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Chinese Journal of Light Scattering* **2006**, *18*, 323. [吴德印, 刘秀敏, 徐咏春, 段赛, 任斌, 田中群. 光散射学报, **2006**, *18*, 323.]
- (29) Wu, D. Y.; Liu, X. M.; Duan, S.; Xu, X.; Ren, B.; Lin, S. H.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4195.
- (30) Wilson, E. B. *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 706.
- (31) Kline, J. C. H.; Turkevich, J. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 300.
- (32) Fang, P. P.; Li, J. F.; Yang, Z. L.; Li, L. M.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1679.
- (33) Lauhon, L. J.; Ho, W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2463.