

对氯硝基苯吸附在银纳米粒子上的偶联反应

罗文丽 苏亚琼 田向东 赵刘斌 吴德印* 田中群
(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 表面增强拉曼光谱(SERS)具有极高的检测灵敏度, 通过检测吸附分子的 SERS 信号, 可以获得表面吸附分子的结构以及可能发生的反应. 在拉曼激发光源的辐射下, 在碱性溶液中, 银纳米粒子表面吸附的对氯硝基苯(PCNB)的 SERS 光谱与其固体的常规拉曼光谱相比, 出现异常 SERS 谱. 通过采用密度泛函理论(DFT)计算, 对 PCNB 以及可能的偶联产物 *p,p'*-二氯偶氮苯(DCAB)进行理论分析以及谱峰归属, 发现这些异常峰来自其偶联产物 DCAB 的偶氮 C—N=N—C 基团的基频振动.

关键词: 表面增强拉曼光谱; 密度泛函理论; 对氯硝基苯; *p,p'*-二氯偶氮苯; 银纳米粒子
中图分类号: O646

Reaction of *p*-Chloronitrobenzene Adsorbed on Silver Nanoparticles

LUO Wen-Li SU Ya-Qiong TIAN Xiang-Dong 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: Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) on silver nanoparticles is highly sensitive because of surface plasmon resonance. We have studied the structures and photoinduced chemical reactions of *p*-chloronitrobenzene (PCNB) molecules adsorbed on silver nanoparticles using a combination of SERS and density functional theory (DFT) calculations. When the PCNB molecules are adsorbed to the surface of silver nanoparticles in alkaline solution, the SERS spectra are very different from the normal Raman spectra of PCNB. Comparison of the DFT simulated Raman spectra of PCNB and *p,p'*-dichloroazobenzene (DCAB) indicates that the new peaks in the SERS spectrum of PCNB adsorbed on silver nanoparticles arise from the azo (C—N=N—C) group of DCAB.

Key Words: Surface-enhanced Raman spectroscopy; Density functional theory;
p-Chloronitrobenzene; *p,p'*-Dichloroazobenzene; Silver nanoparticle

1 引言

表面增强拉曼光谱(SERS)具有极高的表面检测灵敏度, 分子吸附在粗糙的 Ag 表面上时, 表面增强拉曼散射因子可以达到 10^6 倍.¹ 当分子吸附在金属纳米粒子表面上时, 由于分子在表面的成键作用、吸附取向变化或分子在表面所处的位置不同,

分子在金属纳米粒子表面产生的拉曼散射信号会有所不同.² 因此, 表面增强拉曼光谱信号可以用于研究表面吸附、反应和鉴别表面吸附物种. 在苯环上的氢若被硝基取代形成硝基苯, 其硝基官能团可能吸附于表面, 并具有非常强的拉曼谱峰. 在镍(111)表面, 其拉曼强度可得到进一步增强, 如在表

Received: July 25, 2012; Revised: September 5, 2012; Published on Web: September 5, 2012.

*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, 21021002), National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB930703), and Xiamen University, China (2010121020).

国家自然科学基金(20973143, 91027009, 21021002), 国家重点基础研究发展规划项目(973)(2009CB930703)和厦门大学(2010121020)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

面吸附层中的硝基对称伸缩振动的拉曼散射截面约是气相的 29 倍.³ 在电化学界面, Weaver 等⁴ 研究了硝基苯在金电极上的还原反应, 认为在碱性条件下硝基苯分子还原产生羟基苯胺、氧化偶氮苯及偶氮苯. Osawa 等⁵ 报道对硝基苯硫酚还原为对巯基苯胺的表面增强拉曼光谱后, 认为异常增强的 SERS 谱峰来自还原产物对巯基苯胺. 因在可见光辐射下, 对硝基苯硫酚也可还原到对巯基苯胺. 同时, 对巯基苯胺本身吸附在银、金和铜粗糙电极或纳米结构表面也可得到相同的 SERS 光谱. 因此, 此后的研究常以电荷转移解释这种异常谱峰的产生. 最近, 我们⁶ 基于密度泛函理论计算, 认为对巯基苯胺的表面 SERS 谱中异常强的谱峰是来自于表面催化偶联反应产物的拉曼谱峰. 这种观点之后也得到我们及其他研究组报道结果的支持.⁷⁻⁹

对氯硝基苯(PCNB)在精细化工方面有着广泛的用途, 环境污染中也经常要进行氯苯和硝基苯的检测和降解处理. 文献中已报道对氯硝基苯的电子结构、¹⁰ 远红外光谱、¹¹ 红外光谱以及拉曼光谱等相关的研究.¹²⁻¹⁵ 在 Ag 电极表面, 随着电位负移, 吸附的硝基苯类化合物可以发生还原反应.^{2,4,16-18} 在有适当的催化剂和还原剂的存在下, PCNB 可以反应生成 *p,p'*-二氯偶氮苯(DCAB).^{19,20} SERS 谱具有极高的检测灵敏度, 可用于 PCNB 的检测和吸附研究, 但仍未见其在银纳米结构表面吸附的 SERS 研究报道. 因为硝基苯类化合物在激光的作用下可发生还原反应,^{5,21} 可以用 SERS 光谱研究 PCNB 在纳米粒子表面的吸附和反应.^{22,23}

本论文报道 PCNB 吸附在 Ag 纳米粒子表面的 SERS 光谱. 通过结合 SERS 光谱实验和 DFT 计算, 对 PCNB 在银表面吸附的两种 SERS 光谱进行分析, 发现在光辐射作用下, PCNB 可在银纳米粒子上发生表面还原偶联反应, 生成偶氮类化合物, 其很容易用 SERS 光谱检测到.

2 实验部分

实验所用试剂: 乙醇($\geq 99.7\%$), 氢氧化钠($\geq 96.0\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 对氯硝基苯(98%), 硝酸银(99.98%), 东京化成工业株式会社; 氯化铜(99.98%), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(分析纯), 1,5-戊二醇(97%)购于 Sigma 公司.

2.1 银纳米粒子的制备

采用 Yang 等²⁴ 提出的方法制备银纳米粒子. 首

先分别制备两份溶液, 一份是将硝酸银(0.50 g)和氯化铜(0.86 μg)溶解于 1,5-戊二醇(12.5 mL)的溶液, 超声 3 h; 一份是将聚乙烯吡咯烷酮(PVP) ($M_w = 9.13 \times 10^{-23}$ kg, 0.25 g)溶解于 1,5-戊二醇(12.5 mL)的溶液, 超声 1 h. 再将 1,5-戊二醇(20 mL)用温控油浴锅加热 10 min, 温度约为 193 $^{\circ}\text{C}$. 然后把配制好的硝酸银溶液和 PVP 溶液同时注入到热的 1,5-戊二醇溶液中, 每分钟注射 500 μL 硝酸银溶液, 每 30 s 注射 250 μL PVP 溶液, 当反应溶液不再透明时停止注入溶液(大约 6 min). 然后处理并用扫描电子显微镜(日立 S-4800, 日本)表征.

2.2 表面增强拉曼光谱实验

将制备好的 Ag 溶胶注入毛细管中, 静置 12 h. 随后用微量进样器将毛细管中剩余的 Ag 溶胶吸出, 再将毛细管插入含 4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对氯硝基苯的乙醇溶液中, 静置 10 h, 便于对氯硝基苯靠近毛细管壁上的 Ag 纳米粒子. 将装有 Ag 纳米粒子和对氯硝基苯的毛细管置于 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, 随即用 Renishaw 拉曼光谱仪(仪器的型号 InVia, 日本)进行暗场表面增强拉曼光谱检测, 激发光波长为 532 nm.

3 实验结果

图 1a 是制备银纳米粒子的扫描电镜图, 主要为立方体银纳米粒子, 其边长约为 137 nm. 图 1b 是在含有乙醇的 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中被 PVP 保护的银纳米粒子的 SERS 光谱. 这些谱峰主要来自乙醇和 PVP 保护剂. 其中峰 1046 cm^{-1} 归属于乙醇的 C—O 伸缩振动,²⁵ 峰 1086 cm^{-1} 归属于 CH_3 的摇摆振动,²⁵ 峰 1455 cm^{-1} 来自 PVP 的 CH_2 的剪式振动²⁶ 与乙醇的 CH_3 的弯曲振动.²⁵

图 2a 是 PCNB 的固体粉末的拉曼光谱. 在 800–1600 cm^{-1} 之间, 仅有三个强的拉曼谱峰. 在该谱图中最强的拉曼谱峰来自硝基— NO_2 的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 峰, 其位于 1341 cm^{-1} . 该频率轻微低于 Medhi¹³ 采用 Hg 线在 90 $^{\circ}\text{C}$ 对 PCNB 液体的拉曼频率(1347 cm^{-1}). 在图 2a 中该谱峰的高波数侧有一肩峰, 约 1356 cm^{-1} , 其为合频峰. 与硝基苯的对称伸缩振动峰 1334 cm^{-1} 相比, 因氯原子在苯环对位取代, 导致 PCNB 的硝基对称伸缩振动谱峰蓝移. 在拉曼谱 2a 中, 其它两个较强的拉曼峰分别是 1107 和 1577 cm^{-1} . Medhi 基于 Wilson 对苯环振动模的指认, 将这两个谱峰归属于苯环的 C—C 伸缩振动, 其中

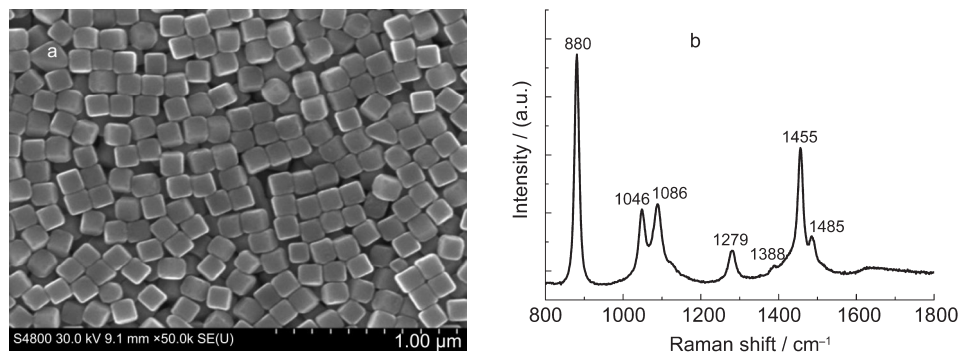


图1 (a) 制备的Ag立方体的扫描电镜(SEM)照片; (b) 532 nm激发光下含有乙醇的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中被PVP保护的银纳米粒子的表面增强拉曼光谱

Fig.1 (a) Scanning electron microscopy (SEM) image of silver nanoparticles; (b) SERS of silver colloid protected by PVP in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution containing ethanol with the excitation wavelength of 532 nm

1107 cm^{-1} 谱峰为苯环的 ν_2 振动模, 而 1577 cm^{-1} 谱峰为苯环的 ν_{8a} 振动模. 本文所观测固体粉末的拉曼谱峰的频率与 Medhi¹³报道 90°C 对氯硝基苯液体的频率(1109 和 1577 cm^{-1})相同. 另外, 在该拉曼光谱中, 其它较弱的谱峰分别为 857 、 1096 、 1173 和 1523 cm^{-1} . 其中 857 cm^{-1} 谱峰对应于 Medhi 观测的 855 cm^{-1} 谱峰, 他将此峰指认为苯环的 ν_1 环呼吸振动, 而将一个很弱的在图2不可见的谱峰 846 cm^{-1} 指认为苯环的 ν_{12} 三角畸变振动.¹³

当 PCNB 吸附在银纳米粒子表面上时, 在不同的区域进行 SERS 检测, 可以获得两种差异很大的 SERS 谱. 在图2中, SERS 谱b与 PCNB 的固体拉曼谱很相似, 如硝基对称伸缩振动谱峰(1337 cm^{-1})仍最强, 但略有红移, 且在高波数侧的肩峰的相对强度降低; 1107 和 1577 cm^{-1} 谱峰仍较强. 这可能暗示 PCNB 以硝基吸附于银表面. 同时, 在 SERS 谱b中出现一个新的 1080 cm^{-1} 谱峰. 在 PCNB 分子中, 根据 Whiffen²⁷的理论计算和 Moskovits 等²⁸的实验结果, 他们认为该峰应归属于 C—C 的伸缩与 C—Cl 伸缩的混合振动. 因这些谱峰均与空白溶液的拉曼谱峰位置不同, 说明不是来自 PVP, 而是来自 PCNB.

相对于固体拉曼谱a和 SERS 谱b而言, SERS 谱c发生了显著变化. 在 SERS 谱c中出现了多个与 PCNB 基频峰不同的新的拉曼谱峰, 如 1141 、 1392 和 1439 cm^{-1} 等. 同时, 这些谱峰具有很强的拉曼信号, 其信号强度超过 PCNB 的硝基对称伸缩振动峰, 谱峰 1142 、 1392 和 1439 cm^{-1} 的信号强度分别是谱峰 1331 cm^{-1} 的 1.46 倍、1.43 倍和 1.92 倍. 结合我们最近在对巯基苯胺的 SERS 谱的研究以及相关文献⁶⁻⁹报道, 这些新的拉曼谱峰可能来自新的表面反应产

物.

基于以上因素, 在该 SERS 实验中, 我们认为吸附在银纳米粒子表面的 PCNB 分子在拉曼激光辐射下发生表面催化偶联反应, 还原产生新的表面物种 DCAB. 在 DCAB 分子的常规拉曼光谱中, 前人报道两个强峰, 即 1397 和 1454 cm^{-1} ,^{29,30} 其与 SERS 谱中在该区间的 1392 和 1439 cm^{-1} 峰接近. 同时, 在拉曼光谱a和b中的 1107 cm^{-1} 谱峰消失, 出现另一个较强的谱峰 1141 cm^{-1} , 其比 1107 cm^{-1} 峰蓝移了 34 cm^{-1} . 这些异常现象均说明 SERS 谱c可能来自于表面反应产生的新物种. 在 SERS 谱c中可以观测到

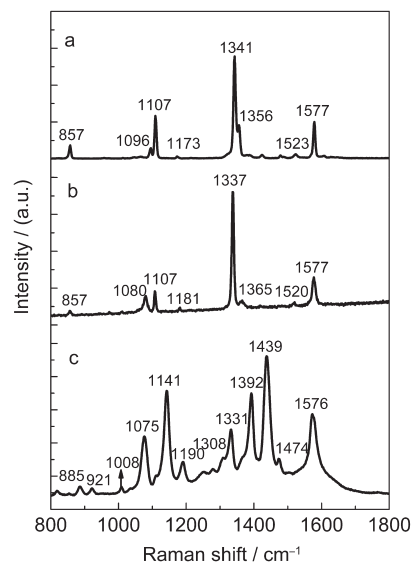


图2 (a) 对氯硝基苯固体的拉曼光谱; (b) 和 (c) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中不同区域的对氯硝基苯吸附在银纳米粒子上的表面增强拉曼光谱

Fig.2 (a) Raman spectrum of PCNB solid; (b) and (c) SERS spectra of PCNB adsorbed on the surface of silver nanoparticles at different areas in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution The excitation wavelength of 532 nm is used.

谱峰 1331 cm^{-1} , 其频率低于 PCNB 的硝基对称伸缩振动谱峰 (1337 cm^{-1}) 约 6 cm^{-1} , 该峰可能属于新物种, 但来自银纳米粒子表面上未反应 PCNB 分子的可能性亦不能完全排除。

4 密度泛函理论计算

为了清楚地理解以上实验拉曼光谱, 我们进一步用密度泛函理论(DFT)计算和简正模分析方法对其进行研究. 首先, 采用杂化密度泛函 B3LYP 和纯广义梯度泛函 PW91PW91 对 PCNB 和 DCAB 分子进行结构优化和振动频率计算, 并基于计算的直角坐标力常数进行简正坐标分析. 在 DFT 计算中, C、N、Cl 和 H 原子的基组为 6-311+G**. 该基组在计算偶氮苯及偶氮苯衍生物时能得到较好的计算结构和振动谱. 因 B3LYP 计算谱振频率大于实验观测频率, 这主要是由于理论计算未考虑非谐性和理论计算方法本身的不足. 对于 PCNB 和 DCAB, 为了与实验谱峰比较, 我们采用 0.981 对 $800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 的频率进行校正. 同时, 采用下面公式计算了不同振动模的微分拉曼散射截面, 其对应于单个分子第 i 个振动模的微分拉曼散射截面(σ)为³¹⁻³³

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

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

式中, Ω 、 h 、 c 、 k_B 和 T 分别为立体角、Planck 常数、光速、Boltzmann 常数和 Kelvin 温标. $\tilde{\nu}_0$ 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. S_i 为拉曼散射因子, 可直接由 Gaussian 09 程序(Revision

B.01) 计算得到. $d\alpha/dQ_i$ 和 $d\gamma/dQ_i$ 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. 为了将理论计算拉曼光谱与实验谱进行对比, 我们对计算微分拉曼散射截面进行 Lorentzian 展开, 采用最大高度半宽为 10 cm^{-1} , 激发光波长为 532 nm , 其与实验波长一致. 因为 DCAB 分子属于染料分子, 其在可见光区有强吸收, 我们采用含时密度泛函理论(TDDFT)计算了其低能激发态和用耦合微扰方法计算了该分子的预共振拉曼光谱, 考虑激发光子能量接近电子激发态能量时激发波长对拉曼光谱相对强度的影响.³⁴

图 3 是采用密度泛函理论方法 B3LYP 和 PW91PW91 计算的 DCAB 偶氮分子的结构. 因最近 Arjunan 等¹⁰ 已用 B3LYP 方法组合不同基组计算 PCNB 的结构, 并与其晶体结构数据进行了比较, 在此我们将不进一步讨论 PCNB 结构参数的理论计算. 对于 DCAB 分子, 两种泛函方法计算的结构差别主要是 B3LYP 计算键长较短, 而 PW91PW91 计算的键长较实验值长. 与前人报道的晶体结构参数相比, 理论计算 C—Cl 键长了 $0.0150\text{--}0.0190\text{ nm}$, 而 C—N 键短了 $0.0260\text{--}0.0300\text{ nm}$. 对于 N=N 双键, 虽然 B3LYP 计算的 N=N 键长接近晶体结构值, PW91PW91 计算的略大, 但从后面计算的振动频率来看, B3LYP 方法低估 N=N 键长, 高估 N=N 成键能力, 导致与 N=N 伸缩振动相关的频率远大于实验值. 这与我们最近理论计算⁶ 具有反式构象的偶氮苯和 p,p' -二巯基偶氮苯的结果一致.

图 4a 和 4b 是理论计算的 PCNB 分子的拉曼光谱. 采用激发波长与实验值 532 nm 一致. B3LYP 和

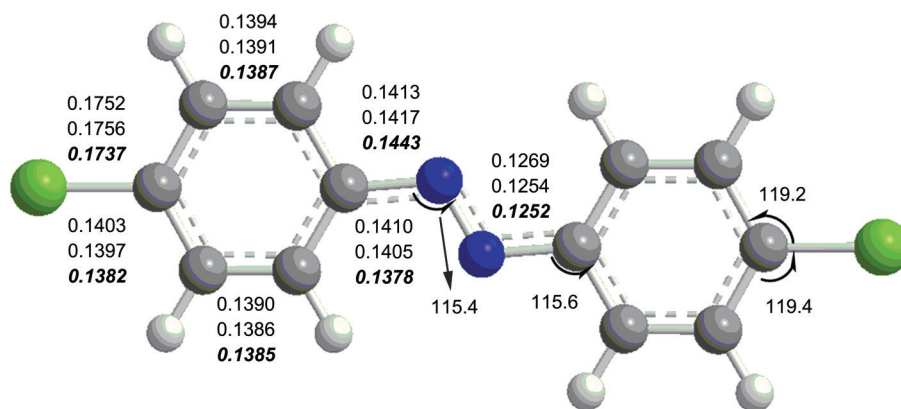


图 3 B3LYP、PW91PW91 密度泛函方法计算 DCAB 分子结构与晶体结构数据

Fig.3 Molecular and crystal structural parameters calculated by B3LYP, PW91PW91 of DFT method

The units are nm for bond distances and degree ($^{\circ}$) for bond angles. The data from the top to the bottom are listed in an order of PW91PW91, B3LYP, and crystal structural data.

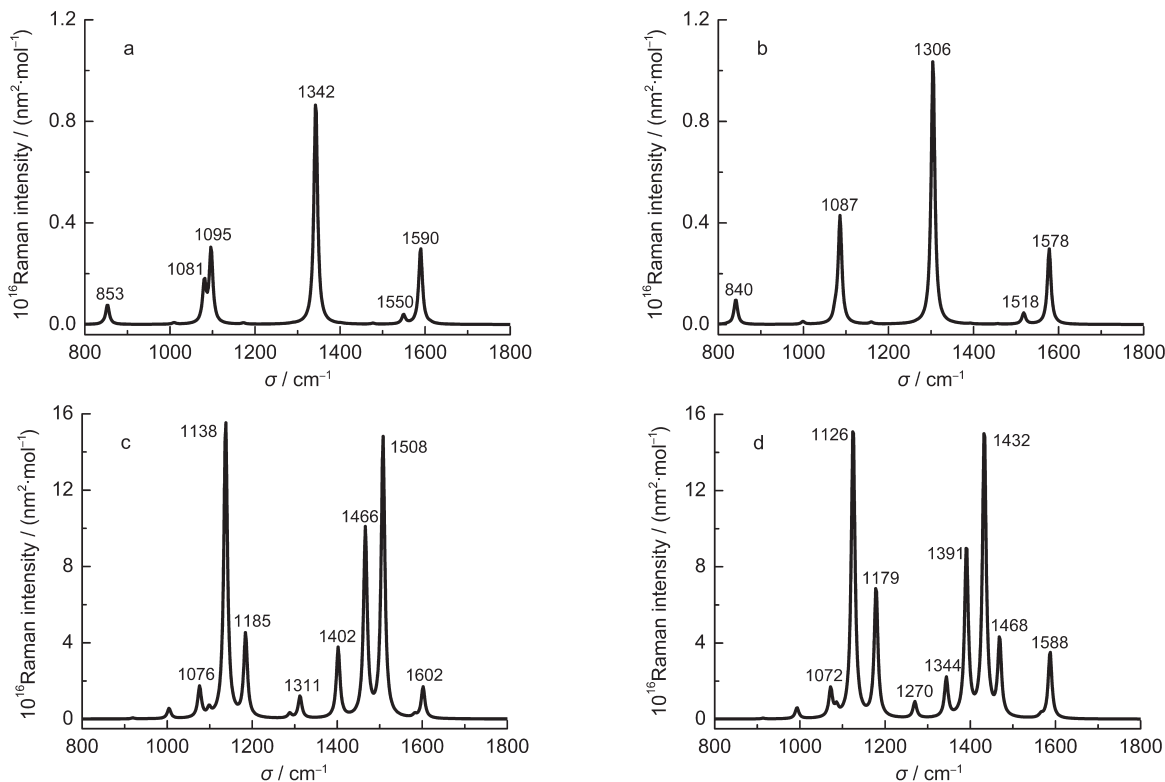


图4 PCNB (a, b)和DCAB (c, d)分子的计算拉曼光谱

Fig.4 Calculated Raman spectra of PCNB (a, b) and DCAB (c, d)

(a, c) B3LYP; (b, d) PW91PW91. The basis set used is 6-311+G**, excitation wavelength: 532 nm

PW91PW91均预测到 $-\text{NO}_2$ 的对称伸缩振动 $\nu_s(\text{NO}_2)$ 为最强的拉曼谱峰,但标度后的B3LYP频率为 1343 cm^{-1} ,其与实验值吻合;而PW91PW91预测该谱峰频率在 1306 cm^{-1} ,低于实验频率 1341 cm^{-1} . B3LYP和PW91PW91均很好地预测两个较强的谱峰的强度,但B3LYP能较好地预测低波数的 1107 cm^{-1} 和它的肩峰 1096 cm^{-1} .基于振动分析, 1107 cm^{-1} 和对应的谱峰 1097 cm^{-1} 归属于C—C伸缩与C—N伸缩的耦合振动,而与肩峰对应的 1081 cm^{-1}

归属于C—C伸缩与C—Cl伸缩的耦合振动.对实验拉曼谱峰 1577 cm^{-1} ,其主要来自平行C—C的伸缩振动 $\nu(\text{C—C})$.对于该振动模,标度后的B3LYP频率仍比PW91PW91频率高 12 cm^{-1} ,主要是B3LYP方法高估苯环上的C—C键强度.

图4c和4d分别是采用B3LYP和PW91PW91方法计算的DCAB分子的拉曼光谱.该计算拉曼光谱与在方程(1)中计算的极化率与激发光频率无关,仅微分拉曼强度的计算采用了激发波长 532 nm .表1

表1 比较实验、B3LYP和PW91PW91理论计算DCAB分子的振动频率(ω_i/cm^{-1})和拉曼散射因子(S_i)Table 1 Comparison of vibrational frequencies (ω_i/cm^{-1}) and Raman scattering factors (S_i) from experiment and theoretical calculations by the B3LYP and PW91PW91 methods

Solid ^a	SERS ^b	B3LYP		PW91PW91		Assignment ^c
		ω_i	$6.022 \times 10^{24} S_i / (\text{nm}^4 \cdot \text{g}^{-1})$	ω_i	$6.022 \times 10^{24} S_i / (\text{nm}^4 \cdot \text{g}^{-1})$	
	1008	1004	143	993	151	Ring deformation(52)
	1075	1076	471	1072	434	$\nu_{\text{C—C}}(54)$, $\nu_{\text{C—Cl}}(21)$
	1141	1137	4898	1126	4802	$\nu_{\text{C—N}}(21)$, $\beta_{\text{C—H}}(51)$
	1190	1184	1444	1179	2258	$\nu_{\text{C—N}}(27)$, $\beta_{\text{C—H}}(38)$
	1331	1313	440	1344	800	$\nu_{\text{C—C}}(87)$
1397	1392	1402	1514	1391	3678	$\nu_{\text{C—N}}(31)$, $\nu_{\text{N—N}}(20)$
1454	1439	1466	4311	1432	6468	$\nu_{\text{N—N}}(32)$, $\beta_{\text{C—H}}(33)$
1483	1474	1508	6682	1468	1785	$\nu_{\text{N—N}}(30)$, $\beta_{\text{C—H}}(36)$
	1576	1602	805	1587	1723	$\nu_{\text{C—C}}(68)$

^a from Ref. 30; ^b this work; ^c potential energy distribution listed in the parentheses

给出主要强峰的频率和拉曼散射因子. 从计算拉曼光谱与图2c的SERS谱相比, 可以看出PW91PW91计算的拉曼光谱与实验谱能更好地吻合. 在1300–1600 cm^{-1} 区间, B3LYP计算拉曼光谱不仅在频率上与实验谱峰相差较大, 而且在相对强度上也表现出明显的差别. 在这个区间的谱峰主要来自C–C伸缩、C–H面内弯曲和N=N伸缩, 特别是N=N伸缩对各振动模贡献较大. B3LYP方法高估N=N双键的成键能力, 导致这些谱峰有更高的频率, 且高波数具有较大的强度. 1344 cm^{-1} 归属于苯环中的C–C伸缩振动, 其与实验观测的1331 cm^{-1} 归属较为接近. 最初, 我们将实验观测谱峰认为是来自未反应完全的硝基对称伸缩振动, 但因该峰频率低于PCNB的硝基对称伸缩振动1337 cm^{-1} 约6 cm^{-1} . 同时, PW91PW91预测DCAB分子也有较强的C–C伸缩振动(1344 cm^{-1}), 因此可以将1331 cm^{-1} 峰指认为DCAB的C–C伸缩振动. 峰1587 cm^{-1} 归属于C–C伸缩振动.

在1000–1200 cm^{-1} 区间, B3LYP和PW91PW91泛函方法预测到类似的拉曼光谱. 结合表1简正模分析结果, 在计算拉曼光谱中, B3LYP和PW91PW91计算的基频峰1076和1072 cm^{-1} 主要归属于C–C与C–Cl伸缩振动, 而基频峰1138和1185 cm^{-1} (图4d)以及1126和1179 cm^{-1} (图4d)均归属于C–N的对称伸缩和C–H面内弯曲的耦合振动. 在该区间两种密度泛函方法预测的谱峰频率和强度较为接近, 这主要是它们在预测C–N键长和苯环结构时结果较为一致. 因此, 在计算结构和成键性质上的优势也体现在计算拉曼光谱强度方面.

对比图2和图4d可以发现, 图2拉曼谱c中的异

常强的谱峰1141、1392和1439 cm^{-1} 与图4d拉曼谱的1126、1391和1432 cm^{-1} 较好吻合. 一方面说明图2拉曼谱c中的异常峰的确来自新的物种, 即PCNB在一定条件下可以转化为DCAB.³⁵ 另一方面, 因图4d的计算拉曼光谱没有考虑DCAB分子与银纳米粒子的作用, 其谱峰就与实验SERS谱较好一致, 这暗示经表面催化偶联反应生成的DCAB分子与银纳米粒子的作用比较弱或没有直接与银纳米粒子表面作用. 同时, 实验观测的强峰1141、1392和1439 cm^{-1} 均来自于DCAB的全对称振动模, 该分子点群为 C_{2v} , 这三个谱峰对应振动模的不可约表示均为 A_g . 根据SERS表面选律,³⁶ 相同对称性的振动模, 表面电磁场增强效应相同, 因此我们可以推断银纳米粒子表面的电磁场增强不会显著改变它们的相对强度, 它们的相对强度的改变主要应来自化学增强机理.

通常, 化学增强来自三个方面, (1) 化学吸附作用导致部分振动模的极化率导数增加, 从而增强吸附分子相应振动模的拉曼信号强度; (2) 光驱电荷转移增强机理, 它主要是在合适的激发光能量与金属分子复合体系的能级达到匹配时, 使金属到分子或分子到金属之间发生电荷转移, 形成类共振拉曼散射过程, 从而增强表面吸附分子的拉曼信号; (3) 分子本身的能级允许发生共振拉曼散射过程, 增强吸附分子拉曼信号. 对于DCAB分子, 后面两种机理均有可能增强DCAB分子的拉曼信号. 因为强的拉曼谱峰主要是与偶氮基团相关, 当我们采用632.8和532 nm的激发波长进行预共振拉曼谱计算时, 如图5a和5b所示, 1126、1392和1426 cm^{-1} 谱峰强度显著增强. 这主要是TD-PW91PW91计算预测DCAB

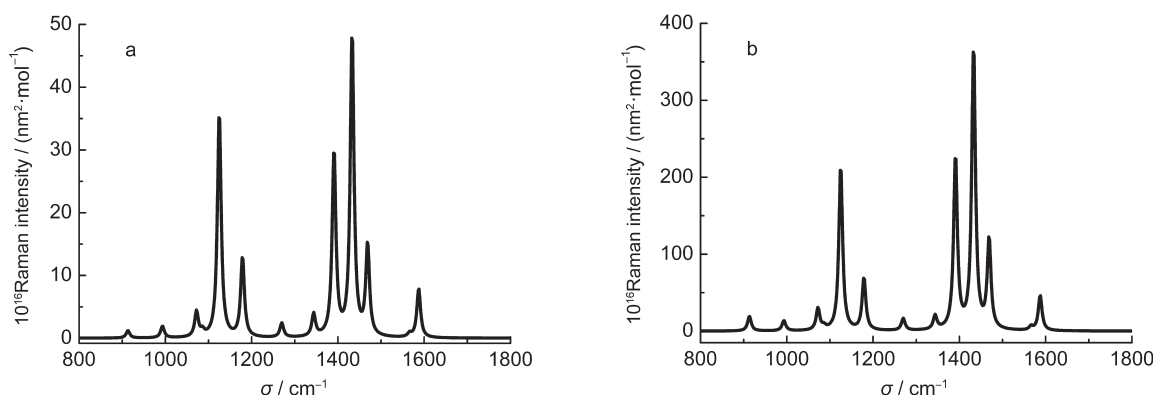


图5 理论计算DCAB的预共振拉曼光谱

Fig.5 Pre-resonance Raman spectra of DCAB by theories
excitation wavelength/nm: (a) 633; (b) 532

的第一和二单重激发态的能量分别为 3.05 和 3.54 eV. 第一个激发态能量位于可见光区(405.9 nm), 且具有较大的振子强度(0.8805). 当用上述两个激发波长作为拉曼散射过程的激发线时, 产生明显的预共振效应. 依据计算结果, 我们发现激发波长从 633 nm 移到 532 nm, 拉曼强度增强约 8 倍, 特别在 1400 cm^{-1} 附近的三个强峰与 N=N 双键的振动相关, 其增强效应更大.

5 结论

研究了对氯硝基苯在银纳米粒子上吸附的表面增强拉曼光谱, 发现在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 可以观测到两类 SERS 谱, 其中一类与对氯硝基苯在固态的拉曼光谱类似, 谱峰的频率和相对强度变化较小. 硝基对称伸缩振动频率降低, 表明该类吸附对氯硝基苯为化学吸附, 且主要以硝基与银纳米粒子作用. 第二类 SERS 谱显著不同于固体谱和第一类吸附物种的 SERS 谱. 基于前期密度泛函计算对振动谱峰的指认和分析, 认为 PCNB 在 532 nm 激发光照射下, 发生了表面催化偶联反应, 生成新表面物种 DCAB. 该分子在可见光区有吸收, 在 SERS 实验中, SERS 光谱信号很强, 且主要与偶氮基团有关.

References

- Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84* (1), 1. doi: 10.1016/S0022-0728(77)80224-6
- Futamata, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11901. doi: 10.1021/j100031a018
- Sakamoto, K.; Mizutani, G.; Ushioda, S. *Phys. Rev. B* **1993**, *48* (12), 8993.
- Gao, P.; Gosztola, D.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7122. doi: 10.1021/j100336a018
- Osawa, M.; Matsuda, N.; Yoshii, K.; Uchida, I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12702. doi: 10.1021/j100099a038
- Wu, D. Y.; Liu, X. M.; Huang, Y. F.; Ren, B.; Xu, X.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18212. doi: 10.1021/jp9050929
- Huang, Y. F.; Zhu, H. P.; Liu, G. K.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (27), 9244.
- Fang, Y. R.; Li, Y. Z.; Xu, H. X.; Sun, M. T. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 7737.
- Canpean, V.; Losin, M.; Astilean, S. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *500* (4-6), 277.
- Arjunan, V.; Raj, A.; Sakiladevi, S.; Carthigayan, K.; Mohan, S. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1007* (11), 122.
- Griffiths, P.; Thompson, H. *Proc. Roy. Soc. London A Math. Phys. Sci.* **1967**, *298* (1452), 51.
- Green, J.; Kynaston, W.; Lindsey, A. *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 486. doi: 10.1016/0371-1951(61)80103-3
- Medhi, K. C. *Indian Journal of Physics* **1965**, *39* (8), 390.
- Green, J.; Harrison, D. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1970**, *26*, 1925. doi: 10.1016/0584-8539(70)80130-1
- Meriles, C.; Schneider, J.; Nunes, L. A. O.; Brunetti, A. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, *67*, 1296. doi: 10.1143/JPSJ.67.1296
- Matsuda, N.; Sawaguchi, T.; Osawa, M.; Uchida, I. *Chem. Lett.* **1995**, 145. doi: 10.1246/cl.1995.437
- Kuhn, A.; Eschwege, K. G.; Conradie, J. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 58. doi: 10.1002/poc.v25.1
- Matsuda, N.; Yoshii, K.; Ataka, K. I.; Osawa, M.; Matsue, T.; Uchida, I. *Chem. Lett.* **1992**, 1385. doi: 10.1246/cl.1992.1385
- Khurana, J. M.; Ray, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 407. doi: 10.1246/bcsj.69.407
- Moglie, Y.; Vitale, C.; Radivoy, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1828. doi: 10.1016/j.tetlet.2008.01.053
- Han, S. W.; Lee, I.; Kim, K. *Langmuir* **2002**, *18*, 182. doi: 10.1021/la0115684
- Dong, B.; Fang, Y.; Chen, X.; Xu, H.; Sun, M. *Langmuir* **2011**, *27*, 10677. doi: 10.1021/la2018538
- Shin, K. S.; Lee, H. S.; Joo, S. W.; Kim, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15223. doi: 10.1021/jp073053c
- Tao, A.; Sinsersuksakul, P.; Yang, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 4597.
- Mammone, J.; Sharma, S.; Nicol, M. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3130. doi: 10.1021/j100460a032
- Schweinsberg, D.; Hope, G.; Trueman, A.; Otieno-Alego, V. *Corrosion Sci.* **1996**, *38*, 587. doi: 10.1016/0010-938X(95)00148-D
- Whiffen, D. H. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- Moskovits, M.; DiLella, D.; Maynard, K. *Langmuir* **1988**, *4*, 67. doi: 10.1021/la00079a012
- Kyziol, J. B.; Frej, H. *Chemical Papers* **1988**, *42* (6), 781.
- Stammreich, H. *Experientia* **1950**, *6*, 225.
- Wu, D. Y.; Cao, Z. B.; Ren, B.; Xu, X.; Tian, Z. Q. *J. Light Scattering* **2002**, *13*, 199. [吴德印, 曹志霖, 任斌, 徐昕, 田中群. 光散射学报, **2002**, *13*, 199.]
- Wu, D. Y.; Hayashi, M.; Lin, S. H.; Tian, Z. Q. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, *60*, 137. doi: 10.1016/S1386-1425(03)00190-2
- Wu, D. Y.; Liu, X. M.; Xu, Y. C.; Duan, S.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. 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.]
- Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454. doi: 10.1016/0009-2614(96)00440-X
- Badger, G. M.; Lewis, G. E. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2147.
- Moskovits, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4408. doi: 10.1063/1.444442