

文章编号 : 1004-5929(2006)04-0323-05

DFT 理论探讨银电极表面吸附吡啶和水分子的 表面增强拉曼光谱^{***}

吴德印^{*}, 刘秀敏, 徐咏春, 段 赛, 任 斌, 田中群

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

摘 要: 本文利用密度泛函方法计算了吡啶和水分子分别吸附于粗糙银电极表面的拉曼光谱强度。结果表明, 在不发生共振拉曼散射情况下, 拉曼强度随电极表面负电荷量的增加而显著增大。理论预测与实验结果一致。

关键词: 吡啶; 水; 银电极; 表面增强拉曼光谱; 密度泛函理论

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A

A DFT Theoretical Study of Surface - enhanced Raman Spectroscopy of Adsorbed Pyridine and Water on Silver Electrodes

WU De-yin^{*}, LIU Xiu-min, XU Yong-chun, DUAN Sai, REN Bin, TIAN Zhong-qun
(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of
Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: We calculated Raman intensities of pyridine and water adsorbed on rough silver electrodes respectively by using density functional theory approach. The results show that Raman intensities increase considerably with the negative charge on silver electrode surfaces. This is in agreement with previous experimental observations.

Key words: pyridine; water; silver electrode; surface - enhanced Raman scattering; Density functional theory

引言

表面增强拉曼光谱(SERS)是一种借助于表面异常增强效应并以表面吸附分子的拉曼光谱信号为探针来研究界面结构及其物理化学性质的谱学技术。在粗糙银电极表面上吸附吡啶的拉曼谱信号与溶液相中的相同数量吡啶分子的拉曼散射信号相比, 增强了约百万倍, 甚至更强^[1,2]。这种显著的拉曼增强主要是来自物理增强效应和化学增强效应^[3]。前者主要反映了

金属材料本身的光学性质和金属表面的纳米结构的性质; 而后者主要与分子的几何结构、电子结构、分子与基底的成键作用和界面环境密切相关^[3]。通常前者在纳米尺度粗糙结构表面是主要的增强因素, 但不能完全解释实验中所观察的各种现象, 特别是当分子化学吸附在金属表面, 第一层化学增强效应尤为明显时^[4]。因此, 这种化学增强效应是实验与理论之间增强因素产生差别的主要原因。吡啶分子和水分子是 SERS 谱研究的两个重要分子。吡啶分子作为

* 收稿日期: 2005-07-01

** 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金(10474082)项目资助

一个模型分子,其吸附在金属电极表面已有许多研究报告,但这些研究对增强机理的讨论常是与电荷转移增强机理相关,而较少探讨由于化学成键作用对 SERS 谱强度的影响。水分子吸附在金属电极表面的 SERS 谱实验上仅在币族金属表面观察到,而且要求表面电位相对于饱和甘汞电极电位负于 $-1.0\text{ V}^{[5,6]}$ 。前人的研究认为这主要是由于基态电荷转移机理^[7]或形成水分子负离子激发态^[6]导致 SERS 强度增加,但仍未有第一原理的理论计算研究。

本文采用密度泛函理论方法分别考查了吸附于银电极表面的吡啶分子和水分子的拉曼光谱性质。通过对吸附吡啶分子和水分子的拉曼

$$\left(\frac{d}{d}\right)_k = \frac{h}{8^2 c k} \frac{2^4 (i - k)^4}{45} [45^2 + 7^2] \left[1 - \exp\left(-\frac{h k}{k T}\right)\right]^{-1}$$

上式中的 h , k 和 c 分别是 Planck 常数, Boltzmann 常数和真空中的光速, 2_k 是第 k 个振动模的振动频率 (cm^{-1}), 2_i 是激发光的频率 (cm^{-1})。这一公式仅在谐振子近似下和只考虑

$$= \frac{1}{3} \left(\begin{matrix} xx & yy & zz \end{matrix} \right)$$

$$^2 = \frac{1}{2} \left[\left(\begin{matrix} xx & yy \end{matrix} \right)^2 + \left(\begin{matrix} yy & zz \end{matrix} \right)^2 + \left(\begin{matrix} zz & xx \end{matrix} \right)^2 + 6 \left(\begin{matrix} 2_{xy} & 2_{yz} & 2_{zx} \end{matrix} \right) \right]$$

上式中 $\begin{pmatrix} xx & yy & zz \end{pmatrix}$ 是沿着 x 、 y 、 z 坐标方向的极化率张量元, $\begin{pmatrix} 2_{xy} & 2_{yz} & 2_{zx} \end{pmatrix}$ 分别为 x , y 和 z 轴。我们采用了 Gaussian98 中非限制性的杂化密度泛函方法 (B3LYP) 进行计算。^[9] 对于银原子的内层的 28 个电子,我们采用了相对论有效核势 (LANL2DZ) 描述。而对于外壳层价电子,我们采用了 LANL2DZ 基组进行详细地描述。对于吡啶分子的 C、N 和 H 原子,我们仅采用了扩展全电子的基组 6-311+G(d,p) 进行计算,而对于水分子的 O 和 H 原子,我们采用了两组扩展全电子的基组 6-311+G(d,p) 和 Aug-cc-pVTZ 进行计算。通过进行几何优化和振动分析,我们得到振动频率 2_k 和相应的拉曼散射因子 S_k , $S_k = 45^2 + 7^2$

2 结果与讨论

表 1 给出 B3LYP 计算吡啶分子和吡啶分子与带不同电荷的 Ag_5 簇作用的 5 个较强拉曼振动模的频率和拉曼强度。为了便于比较,在表 1

光谱强度的理论分析,结合实验结果探讨表面化学成键和电极电位等因素对表面增强拉曼光谱强度的影响。

1 理论计算方法

为了探讨吸附分子在电极界面的表面增强机理 - 化学增强机理,基于密度泛函理论,我们计算了相关分子的拉曼散射强度。实验观测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激光束的实验系统,微分拉曼散射截面可以表示为^[8]

极化率的一阶导数时成立。 $\begin{pmatrix} xx & yy & zz \end{pmatrix}$ 和 $\begin{pmatrix} 2_{xy} & 2_{yz} & 2_{zx} \end{pmatrix}$ 分别是极化率的各向同性部分和各向异性部分相对于第 k 个简正坐标的导数。各向同性和各向异性极化率部分可以分别表示为

中我们同时给出液态吡啶^[10]和在 -0.6 V 时粗糙银电极表面吸附吡啶的相关拉曼振动带的频率^[2]。B3LYP 计算吡啶分子的振动频率均略大于实验观测值。这是由于理论计算方法系统误差和计算振动频率为谐振动频率。为消除这些因素的影响,文献中常用直接采用标度因子或量子标度力场方法使理论值与实验值之间可比较。这里,我们仅采用直接标度因子方法对密度泛函计算的振动频率进行标度。如采用在我们以前文章中的标度因子 0.981^[11],则得到的标度振动频率与实验结果相差小于 10 cm^{-1} 。同时,我们注意到在表 1 中 $[\text{Py} - \text{Ag}_5]^+$ 和 $\text{Py} - \text{Ag}_5$ 的吡啶分子的振动频率变化很小,而当再增加所带电荷量为 $[\text{Py} - \text{Ag}_5]^-$ 簇,则振动频率明显红移。这表明吸附键减弱。这与实验观测^[12]吡啶分子吸附在电极表面最大的 Stark 效应仅 $6\text{ cm}^{-1}/\text{V}$ 相一致,且当电位进一步负移,由于吸附键明显减弱,导致吡啶分子趋于脱附。

Table 1 Vibrational frequencies (cm^{-1}) and Raman intensities ($\text{\AA}^4/\text{amu}$) of pyridine (Py) and pyridine - Ag_5^{a}

Mode	Pyridine			[Py - Ag_5] ⁺			Py - Ag_5		[Py - Ag_5] ⁻	
	Freq	Expt ^b	Int.	Freq	Expt ^c	Int.	Freq	Int.	Freq	Int.
6a	604.9	602	3.9	625.6	623	3.7	624.8	66.5	613.1	3185.7
1	991.0	992	30.7	1004.8	1006	44.7	1006.0	297.5	992.7	11552.9
12	1026.7	1030	34.4	1031.6	1035	50.1	1031.2	20.0	1026.9	488.1
9a	1217.8	1218	7.8	1216.4	1215	9.8	1218.0	107.2	1205.8	13323.7
8a	1592.0	1584	14.0	1606.4	1594	15.6	1605.4	506.2	1580.8	37555.9

^aTheoretical vibrational frequencies have been scaled by using a scaling factor of 0.981 in Ref. 11.

^bObserved frequencies from pyridine in gas phase in Ref. 10.

^cObserved frequencies from SERS of adsorbed pyridine on rough silver electrode with potential of - 0.6 V vs. SCE in Ref. 2.

表 1 计算的拉曼强度与实验拉曼谱带的相对强度相一致。对于气态或液态吡啶,其环呼吸振动模(ν_1)和对称环弯曲振动模(ν_{12})具有最强的拉曼信号。理论计算这两个振动模的强度明显比其它三个谱带要强。当吡啶与 Ag_5^+ 簇作用时,其相应拉曼谱带强度变化较小,此时这两个谱带不仅仍是最强的拉曼谱峰,且其它谱带强度与自由吡啶相近。但当吡啶与 Ag_5 和 Ag_5^- 簇作用时, ν_{12} 振动模的相对拉曼强度减小而其它振动模的拉曼强度明显增强。特别是对于 [Py - Ag_5]⁻ 体系,仅由正常拉曼散射强度增大到 1000 倍。但在实验中由于吡啶分子与表面吸附键减弱,表面吸附量减小。因此实验 SERS 谱仍表现为拉曼强度随电位负移仍将降低。同时

值得注意的是当电位负移时,对于吡啶分子也存在电荷转移增强机理,二者均随电位负移减小,但前者散射截面增大,强度减小是表面吸附量减小所引起,而后者却是由散射截面和表面吸附量共同减小所引起^[13]。

表 2 比较不同理论方法预测水分子的拉曼强度。水分子单体的拉曼强度理论计算要求考虑电子相关效应。前人采用 MP2 和 CCSDT 得到与实验相一致的理论结果^[14]。采用三型较大的基组,如用 Aug-cc-pVTZ 基组替代 6-311+G^{**} 基组,用杂化密度泛函 B3LYP 方法计算使结果得到显著改进。因此,对于负离子水分子和水分子与银原子作用体系我们均采用大的基组计算各振动模的拉曼强度。

Table 2 Vibrational frequencies (cm^{-1}) and Raman intensities ($\text{\AA}^4/\text{amu}$) of an isolated water molecule

Mode	Frequency ^a	B3LYP ^b	B3LYP ^c	MP2(Full) ^a	CCSDT ^a	Expt ^a
$\nu_2(a_1)$	1594	7.5	1.0	1.1	1.0	0.9 ± 2
$\nu_1(a_1)$	3657	80.9	101.3	105.3	111	108 ± 14
$\nu_3(b_2)$	3755	37.4	26.5	22.4	26	19.2 ± 2.1

a. Experimental and theoretical data from Ref. 12; b. The basis set for O and H is 6-311+G^{**}; c. The basis set for O and H is aug-cc-pVTZ.

表 3 是 B3LYP 计算负离子水分子和水分子与银原子作用的振动频率和相关振动模的拉曼强度。相对于中性水分子,负离子水的三个振动模的拉曼强度均增大。其中两个 a_1 振动模的拉曼强度增大到 10 倍,而 b_1 振动模增大到 2 倍。由于水分子以氧原子上的孤对电子轨道与银原

子作用所形成的构型的振动分析表明其结构不稳定,所以我们仅考虑了水分子以氢端与银原子作用,此时形成弱的 O-H...Ag 类氢键。该成键方式随电极电位负移而变得更为稳定。同时,我们注意到当水分子与银原子作用时,相对于水分子本身的各振动模的拉曼强度均有增强,但此

时水的弯曲振动强度仍小于对称伸缩振动的强度。当水与银负离子作用时,计算所得各振动模的拉曼强度进一步增强,且这时水分子的弯曲振动模的拉曼强度大于对称伸缩振动的强度。这与实验中观测到水分子弯曲振动的拉曼信号得到显著增强相一致。前人解释水分子弯曲振动拉曼强度显著增强主要是由于光诱导银电极表面电子跃迁至吸附水分子形成水分子负离子态,

它作为共振拉曼散射过程的中间态对弯曲振动模的拉曼散射强度贡献^[6,7]。这类似于吡啶分子在银电极表面的电荷转移增强机理。这种机理不同于我们的计算结果的情况。我们的结果表明当电位负移至银电极表面带部分负电荷时,非共振拉曼散射也会导致水分子的弯曲振动拉曼强度大于 O - H 对称伸缩振动的拉曼强度。

Table 3 Vibrational frequencies (cm^{-1}) and Raman intensities ($\text{\AA}^4/\text{amu}$) of an isolated water molecule

Species Mode	H_2O^-		$\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}$		$[\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}]^-$	
	Frequency	Intensity	Frequency	Intensity	Frequency	Intensity
$1(\text{a}_1)$	1607.1	14.8	1623.4	7.7	1637.5	2301.4
$1(\text{a}_1)$	3602.6	780.1	3743.5	656.7	3475.2	2101.0
$3(\text{b}_2)$	3848.2	86.3	3869.0	114.5	3802.2	1747.8

3 结论

我们已采用 B3LYP 方法计算了吡啶和水与银电极作用后拉曼振动光谱的性质。对于吡啶与银电极作用,采用密度泛函方法结合对 C、N 及 H 原子用 6-311+G** 基组就可得到合理的理论结果。而对于水分子吸附于粗糙银电极表面的 SERS 谱,需要采用更大的基组 Aug-cc-pVTZ 才能得到与考虑电子相关方法相一致的理论结果。基于这些理论方法,我们计算了不同模型下吸附于银上的吡啶分子和水分子的拉曼光谱强度。当分子-金属簇所带负电荷增加时,各振动模的拉曼强度均明显增强。但对于吡啶分子,当电极电位较负时吡啶易于脱附导致拉曼强度显著降低。而对于水分子,随电极电位负移水分子吸附取向由氧端吸附转变为氢端吸附,这样当电位负移时,弯曲振动模的拉曼强度显著增强。本论文所考虑的吡啶和水分子均具有孤对电子,但由于它们与电极表面的成键作用依赖于电极电位,为了全面理解水分子在电化学界面的 SERS 增强机理,还需要更进一步的实验和理论研究。

参考文献:

[1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A. J, Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at A Silver Electrode [J]. Chem.

Phys. Lett., 1974, 26: 163.

- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Otto A, Mrozek I, Grabhorn H, et al. Surface - enhanced Raman scattering [J]. J. Phys. Condens. Matter, 1992, 4: 1143.
- [5] Chen Y X, Zou S Z, Huang K Q, et al. SERS Studies of Electrode/ Electrolyte Interfacial Water Part II: Librations of Water Correlated to Hydrogen Evolution Reaction [J]. J. Raman Spectrosc. 1998, 29: 749.
- [6] Chen Y X, Otto A, Electronic effects in SERS by liquid water [J]. J. Raman Spectrosc. 2005, 36: 736.
- [7] Funtikov A M, Sigalov S K, Kazarinov V E. Surface Enhanced Raman Scattering And Local Photoemission Currents On The Freshly

- Prepared Surface Of A Silver Elektrode [J].
J. Electroanal. Chem, 1987, 228: 197.
- [8] 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 A, 2004, 60: 137.
- [9] Gaussian98, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [10] Klots T D, Raman vapor spectrum and vibrational assignment for pyridine [J]. Spectrochim. Acta A, 1998, 54: 1481.
- [11] 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.
- [12] Ikezawa Y, Sawatari T, Kitazume T, et al. In situ FTIR study of pyridine adsorbed on a polycrystalline gold electrode [J]. Electrochim. Acta, 1998, 43: 3297.
- [13] M. T. Lee, D. Y. Wu, Z. Q. Tian, 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.
- [14] Avila G. Ab initio dipole polarizability surfaces of water molecule: Static and dynamic at 514.5 nm [J]. J. Chem. Phys., 2005, 122: 144310.