

学校编码: 10384
学号: 20520130153842

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

银电极上含碳-卤键分子的吸附、反应
和拉曼光谱研究

Adsorption and Reactions and Raman Spectroscopy of
Molecules Containing Carbon-Halogen Bond on Silver
Electrodes

陈 艳 丽

指导教师姓名: 吴 德 印 教 授
专 业 名 称: 物 理 化 学
论文提交日期: 2016 年 8 月
论文答辩时间: 2016 年 9 月
学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2016 年 8 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Adsorption and Reactions and Raman Spectroscopy of
Molecules Containing Carbon-Halogen Bond on Silver
Electrodes**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Yan-Li Chen

Supervised by

Prof. De-Yin Wu

Department of Chemistry

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

August, 2016

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	I
第一章 绪论	1
1.1. 拉曼光谱	1
1.2. 表面增强拉曼光谱及其增强机理	4
1.2.1. 电磁场增强.....	5
1.2.2. 化学增强.....	7
1.3. 表面等离激元增强化学反应	9
1.4. 研究现状及意义	11
1.4.1. 苊基氯在银电极上的电催化还原与 SERS 研究.....	11
1.4.2. 腺嘌呤及其衍生物的偶联反应.....	18
1.5. 存在的问题和本论文的目的与设想	25
参考文献	27
第二章 理论方法与实验方法	35
2.1. Born-Oppenheimer (BO)近似.....	35
2.2. 密度泛函理论方法	39
2.2.1. Hohenberg-Kohn (HK)定理	39
2.2.2. Kohn-Sham (KS)方程	40
2.2.3. 密度泛函近似.....	43
2.3. 振动分析基本原理	44
2.3.1. 振动的简正模式.....	45
2.3.2. 简正坐标.....	48
2.3.3. Wilson GF 矩阵方法	50
2.3.4. 势能分布.....	52
2.4. 拉曼光谱的理论方法	53
2.4.1. 拉曼散射的量子理论.....	54

2.4.2. 拉曼强度和极化率的计算.....	59
2.5. 实验仪器和装置	60
2.5.1. 拉曼光谱实验.....	60
2.5.2. 其它表征仪器.....	60
参考文献	61
第三章 苜基氯及其在银表面电化学还原中间体的拉曼光谱.....	64
3.1. 前言	64
3.2. 计算方法	65
3.3. 结果与讨论	67
3.3.1. 苜基氯的振动基频.....	67
3.3.2. 苜基自由基的振动基频.....	71
3.3.3. 苜基阴离子的振动基频.....	75
3.3.4. 苜基-银的振动基频	77
3.3.5. 苜基氯的理论模拟拉曼光谱.....	79
3.3.6. 苜基自由基的理论模拟拉曼光谱.....	81
3.3.7. 苜基阴离子的模拟拉曼光谱.....	85
3.3.8. 苜基-银的理论模拟拉曼光谱	86
3.3.9. 取代效应对-CH ₂ X 的绝对拉曼强度的影响	87
3.4. 本章小结	90
参考文献	91
第四章 苜基自由基与苜基阴离子在银电极上吸附的 SERS 谱...95	95
4.1. 前言	95
4.2. 计算细节	98
4.3. 结果与讨论	99
4.3.1. 苜基-银复合物的结构	99
4.3.2. 苜基-银复合物的成键能	102
4.3.3. 振动频率分析.....	105
4.3.4. 模拟拉曼光谱.....	109

4.3.5. 溶剂化效应对拉曼光谱的影响.....	112
4.3.6. 宽峰的原因.....	115
4.4. 本章小结	115
参考文献	116
第五章 8-溴腺嘌呤在银表面的催化偶联反应.....	118
5.1. 前言	118
5.2. 实验方法与计算方法	119
5.2.1. 试剂.....	119
5.2.2. 银纳米粒子的制备及实验方法.....	119
5.2.3. 计算方法.....	120
5.3. 结果与讨论	120
5.3.1. 8-溴腺嘌呤的常规实验拉曼光谱	120
5.3.2. 8-溴腺嘌呤光催化偶联反应的实验拉曼光谱	122
5.3.3. 光催化偶联产物的模拟拉曼光谱.....	123
5.3.4. 8-溴腺嘌呤的 SERS 光谱.....	128
5.4. 本章小结	129
参考文献	129
第六章 理论研究腺嘌呤及其 C₈ 位卤素取代后异构体的相对稳定性、振动频率和拉曼光谱	131
6.1. 前言	131
6.2. 计算细节	132
6.3. 结果与讨论	133
6.3.1. 8-卤代腺嘌呤异构体的相对稳定性	133
6.3.2. 8-卤代腺嘌呤的电子结构	138
6.3.3. 振动频率分析和拉曼光谱.....	141
6.3.4. 卤素取代对咪唑环的邻近效应.....	149
6.3.5. 溶剂化效应对拉曼光谱的影响.....	151
6.3.6. 绝对拉曼强度.....	158

6.4. 本章小结	160
参考文献	160
第七章 氢键作用和溶剂化效应对 8-溴腺嘌呤分子的振动频率和拉曼光谱的影响	164
7.1. 前言	164
7.2. 计算细节	165
7.3. 结果与讨论	166
7.3.1. 8-溴腺嘌呤的实验拉曼光谱和模拟拉曼光谱	166
7.3.2. 8-溴腺嘌呤单体与水的氢键相互作用	170
7.3.3. N9H8Br 和 N3H8Br 异构体形成的二聚体	175
7.3.4. 二聚体和水的氢键相互作用	180
7.3.5. 8-溴腺嘌呤在多聚体中的氢键相互作用	184
7.4. 本章小结	191
参考文献	192
攻读博士学位期间发表的论文	194
致 谢	196

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	I
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1. Raman Spectroscopy	1
1.2. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Enhancement Mechanism.....	4
1.2.1. Electromagnetic Mechanism.....	5
1.2.2. Chemical Enhancement	7
1.3. Surface Plasmon-Enhanced Chemical Reactions	9
1.4. Current Research and Significance.....	11
1.4.1. Electrocatalytic Reduction Reaction and SERS Study of Benzyl Chloride on silver electrodes	11
1.4.2. Coupling Reaction of Adenine and Derivatives.....	18
1.5. Existing Problems and Objectives and Plan of this Thesis	25
References.....	27
Chapter 2 Experimental and Theoretical Methods	35
2.1. Born-Oppenheimer(BO) Approximation.....	35
2.2. Density Functional Theory	39
2.2.1. Hohenberg-Kohn (HK) Theorem.....	39
2.2.2. Kohn-Sham (KS) Equation	40
2.2.3. Density Functional Approximation.....	43
2.3. The Principles of Vibrational Analysis.....	44
2.3.1. Normal Modes of Vibration	45
2.3.2. Normal Coordinates	48
2.3.3. Wilson GF Matrix Method.....	50
2.3.4. Potential Energy Distribution	52

2.4.	Theoretical Methods of Raman Spectroscopy	53
2.4.1.	Quantum Theory of Raman Scattering	54
2.4.2.	Calculations of Raman Intensities and Polarizabilities.....	59
2.5.	Experimental Instruments	60
2.5.1.	Raman Spectrometer	60
2.5.2.	Other Characteristic Devices	60
	References	61
Chapter 3 Normal Raman Spectra and SERS of Benzyl Chloride and Its Electrochemical Reduction Intermediates		64
3.1.	Introduction.....	64
3.2.	Computational Details	65
3.3.	Results and Discussion.....	67
3.3.1.	Vibrational Fundamentals of Benzyl Chloride	67
3.3.2.	Vibrational Fundamentals of Benzyl Radical	71
3.3.3.	Vibrational Fundamentals of Benzyl Anion.....	75
3.3.4.	Vibrational Fundamentals of Benzyl-Silver.....	77
3.3.5.	Smulated Raman Spectra of Benzyl Chloride	79
3.3.6.	Smulated Raman Spectra of Benzyl Radical	81
3.3.7.	Smulated Raman Spectra of Benzyl Anion.....	85
3.3.8.	Smulated Raman Spectra of Benzyl-Silver	86
3.3.9.	Substituent Effect for Absolute Raman Intensities of-CH ₂ X.....	87
3.4.	Summary.....	90
	References	91
Chapter 4 SERS Spectra of Benzyl Radical and Benzyl Anion on Silver Electrodes.....		95
4.1.	Introduction.....	95
4.2.	Computational Details	98
4.3.	Results and Discussion.....	99

4.3.1. Structures of Benzyl-Silver Complexes.....	99
4.3.2. Binding Energies of Benzyl-Silver Complexes	102
4.3.3. Vibrational Frequencies Analysis	105
4.3.4. Simulated Raman Spectra.....	109
4.3.5. Influence of Solvation Effect on Raman Spectra.....	112
4.3.6. Source and Reason of Broad Band	115
4.4. Summary.....	115
References.....	116
Chapter 5 Surface Catalyzed Coupling Reaction of 8-Bromoadenine on Silver Surface	118
5.1. Introduction.....	118
5.2. Experimental Method and Computational Details.....	119
5.2.1. Reagents.....	119
5.2.2. Synthesis of Silver Nanoparticles and Experimental Method	119
5.2.3. Computational Details	120
5.3. Results and Discussion.....	120
5.3.1. Normal Experimental Raman Spectrum of 8-Bromoadenine.....	120
5.3.2. Experimental Raman Spectrum of Photocatalytic Coupling Reaction of 8-Bromoadenine	122
5.3.3. Simulated Raman Spectra of Photocatalytic Coupling Products...	123
5.3.4. SERS Spectra of 8-Bromoadenine.....	128
5.4. Summary.....	129
References.....	129
Chapter 6 Theoretical Investigation on the Substituent Effect of Halogen Atoms at the C₈ Position of Adenine: Relative Stability, Vibrational Frequencies, and Raman Spectra of Tautomers	131
6.1. Introduction.....	131

6.2.	Computational Details	132
6.3.	Results and Discussion.....	133
6.3.1.	Relative Stability of 8-Halogen Adenine Tautomers	133
6.3.2.	Electronic Structures of 8-Halogenadenine	138
6.3.3.	Frequencies Analysis and Raman Spectra	141
6.3.4.	Halogen-Substituted Neighboring Effect in Imidazole Ring.....	149
6.3.5.	Influence of Solvation Effect on Raman Spectra.....	151
6.3.6.	Absolute Raman Intensity.....	158
6.4.	Summary.....	160
	References.....	160
Chapter 7 Hydrogen Bond Interaction and Solvation Effect on		
Vibrational Frequencies and Raman Spectra of 8-Bromoadenine 164		
7.1.	Introduction.....	164
7.2.	Computational Details.....	165
7.3.	Results and Discussion.....	166
7.3.1.	Experimental Raman of 8-Bromoadenine and Simulated Raman Spectra of Its Tautomers	166
7.3.2.	Hydrogen Bond Interaction between 8-Bromoadenine Tautomers and Water	170
7.3.3.	Dimers of N9H8Br and N3H8Br	175
7.3.4.	Hydrogen Bond Interaction between Dimers and Water	180
7.3.5.	Hydrogen Bond Interaction on 8-Bromoadenine Polymers.....	184
7.4.	Summary.....	191
	References.....	192
Publications During Ph.D. Study		
194		
Acknowledgements		
196		

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.