反式乙烯基联吡啶表面增强拉曼光谱的密度泛函理论研究

庄志萍¹,赵 冰²,陈玉锋¹,左明辉¹

1. 牡丹江师范学院化学化工学院,黑龙江 牡丹江 157012
 2. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室,吉林 长春 130012

摘 要 反式乙烯基联吡啶具有极好的拉曼散射信号,经常用做探针分子。利用密度泛函理论(DFT)理论, 采用 BP86, BPw91 和 B3LYP 等方法,Ag 原子使用赝式基组,H,C,N 等原子使用 6-31++G(d,p)基组, 计算了反式乙烯基联吡啶与银配合物(t-BPE-Ag)的 Raman 光谱,并且利用势能分布(PED)计算结果对 t-BPE 分子 Raman 光谱和 SERS 谱进行了详细的归属,DFT 理论得到结果说明根据 DFT 理论计算 t-BPE-Ag 配合物得到的 Raman 光谱与实验 SERS 谱基本一致,并且键连 Ag 原子越多,与实验值会更接近,t-BPE-Ag 配合物 HOMO 与 LUMO 的能级差估计在 449~912 nm 范围内。

关键词 反式乙烯基联吡啶与银配合物(t-BPE);表面增强拉曼光谱(SERS);密度泛函理论(DFT);势能分 布(PED)

中图分类号: O657 文献标识码: A DOI: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2011)08-2123-04

引 言

反式乙烯基联吡啶(t-BPE)具有两个活性氮原子,形成 大 π 键共轭体系,其适合于结合远端金属中心,进行电子转 移,并且适合光诱导下分子内的能量传递或电子转移等过 程^[1,2]。用于光电转换材料和发光金属复合材料的设计合成 与制备,并且形成自组装的超分子体系^[3,4]。在以前研究工 作中发现,t-BPE 分子具有非常好的 SERS 信号,所以研究 新型金属基底的 SERS 活性时,常被用来做探针分子使 用^[4-10]。我们前期对 t-BPE 分子的振动光谱已经做了详细的 研究^[11],但其 SERS 的研究及有关其 DFT 理论的计算也未 曾报道。该论文利用密度泛函理论,采用 BP86, Pw91 和 B3LYP 方法, H, C, N 原子使用 6-31++G(d, p)基组, Ag 原子使用赝式基组,对 t-BPE-Ag 配合物进行最佳优化得到 相应的结构,而且在此基础上进行理论计算,得到其相应的 Raman 光谱, 然后计算 t-BPy 分子的势能分布, 根据其势能 分布计算结果对 t-BPy 分子 Raman 光谱及其表面增强光谱 进行指认,并且对 t-BPy 分子与 Ag 基底作用的表面增强机 理作了解释。

1 计算方法

利用密度泛函理论,采用 BP86, BPW91 和 B3LYP 方

收稿日期: 2010-10-11,修订日期: 2011-02-07

法,t-BPE-Ag 配合物中的 H、C、N 原子使用 6-31++G(d, p)基组,Ag 原子采用 Lanl2dz(赝式)基组,进行全几何构型 优化,然后对该配合物拉曼光谱进行计算,并且使用程序默 认的收敛阈值和 Berny^[12]梯度法。采用 Gaussian 03^[13]程序 进行计算。势能分布中的每个基频振动方式主要决定于局域 对称性坐标^[14-16]。按照势能分布计算得到的结果对 t-BPy 分 子及其配合物的 Raman 光谱进行归属。

2 结果与讨论

利用密度泛函理论,采用 BP86, Pw91 和 B3LYP 方法, H,C,N原子运用 6-31++G(d,p)基组,Ag原子使用赝式 基组,对反式乙烯基联吡啶分别键连1 个 Ag、3 个 Ag、4 个 Ag 和 6 个 Ag 原子形成配合物进行最佳优化得到其结构见 图 1,该分子配合物的 Ag—N 键长在 0.228~0.257 nm 之 间,Ag—Ag 的键长在 0.273~0.286 nm 之间。DFT 理论得 到结果说明 t-BPE 分子和 t-BPE-Ag 配合物的两个吡啶环基 本在同一平面上,吡啶环的 N 原子的一端连接 Ag 原子进行 配位,实验验证 Ag 原子与 N 原子相互作用也是通过 t-BPE 分子的长轴方向垂直于 Ag 表面^[17]。说明密度泛函理论的计 算结果和实验相一致。并且 Ag 原子与 N 原子相互作用含有 吡啶环中 π 电子结构变化,因为反式乙烯基联吡啶分子中的 N 原子带有孤对电子,只有当 N 原子吸附在 Ag 表面时,吡

基金项目:黑龙江省教育厅项目(12511579),博士基金(MSB200909, MSB200908)和国家自然科学基金项目(20773044, 2087350)资助 作者简介:庄志萍,女,1963年生,牡丹江师范学院化学化工学院教授 e-mail: zhuangzhip@gmail.com; zhuangzhiping63@163.com



Fig 1 Numbering of the atoms and molecular structure t-BPE-Ag (a), Ag-t-BPE; (b), Ag₃-t-BPE; (c), Ag₄-t-BPE; (d), Ag₆-t-BPE

啶环其共轭结构明显增强。

在优化结构的基础上计算得到相应的拉曼光谱,DFT 理 论对 t-BPE-Ag 配合物计算得到的 Raman 光谱图见图 2 所 示,在振动模式分析中,通过计算 PED 以定量地表示出每一 个简正振动模式在振动频率中所占的比例。根据 PED 计算 结果对其相应的 SERS 进行归属见表 1。因此利用 Pulay^[18,19]方法定义 t-BPE 分子的内旋转坐标,并进行原子编 号并且列出了定义对称性坐标,将 PED 计算结果进行归一 化列在表 1。

从表1和图2得出 DFT 理论计算得到 t-BPy-Ag 配合物 Raman 谱带与实验 SERS 谱带基本一致。通过计算得出,随 着 Ag 原子数键连增多, Ag—N 伸缩振动的频率逐渐增大, 说明密度泛函理论计算 t-BPE 与 Ag 配合物的 Ag—N 伸缩 振动波数不足以表示 Ag—N 伸缩振动波数,表面增强谱的 Ag—N 伸缩振动波数应在 200~250 cm⁻¹之间。因而在密度 泛函理论中,计算 Ag 原子越多,越接近于实验值。例如:研 究吡啶环与小 Ag 原子簇键连,让其加上负电荷,得到 Ag— N 伸缩振动波数在 100~230 cm⁻¹之间^[20],推测 Ag 原子表 面可能带有一定的正电荷。因此采用 B3LYP 方法,t-BPE-Ag 配合物中 H, C, N 原子运用 6-31++G(d,p) 基组, Ag 原子运用 Lanl2dz 基组,计算得到拉曼光谱与实验得到 SERS 光谱基本一致,表明采用 DFT 理论计算 t-BPy-Ag 配 合物拉曼光谱对了解 t-BPE 分子 SERS 光谱提供了有价值的 信息。

t-BPE	SERS		DED	Calculated ^c				A
C _{2h} sym	Calculated ^a	1 064 nm	I LD	Ag-t-BPE	Ag3-t-BPE	Ag ₄ -t-BPE	Ag ₆ -t-BPE	Assignments
$56A_{g}$	1 690	1 635 m	$41S_{15}$	1 697vs	1 676m	1 696vs	1 696s	ν(C==C) _v
$54A_{g}$	1 631	1 600vs	$22S_5, 9S_6, 10S_7, 18S_8, 9S_{36}$	$1.637\mathrm{s}$	1 608vs	1 650, 1 637s	1 648,1 637vs	$\nu(C-C)_{p}$, $\delta C-H$
$52A_{g}$	1 587	1 553m	$19\mathrm{S}_3$, $11\mathrm{S}_6$, $14\mathrm{S}_{30}$, $12\mathrm{S}_{31}$	1 592w	1 588m	1 588w	1 590w	$\nu_{\rm (C-N)_p}$, Ring in-plane deformation
$50A_{g}$	1 525	1 496m	$13S_3$, $10S_{10}$, $10S_{34}$, $17S_{35}$, $11S_{36}$, $8S_{40}$	1 526w	1 524w	1 527w	1 528w	δ (C-H) _p , ν (C-N) _p , ν C-C
48Ag	1 446	1 425w	$13\mathrm{S}_5$, $15\mathrm{S}_8$, $20\mathrm{S}_{34}$, $47\mathrm{S}_{35}$	1 449w	1 450w	1 450w	1 450w	$\delta_{\rm (C-H)_p}$, $\nu_{\rm (C-C)_p}$
$46A_{g}$	1 371	1 378w	$15\mathrm{S}_{32}$, $16\mathrm{S}_{33}$, $13\mathrm{S}_{34}$, $12\mathrm{S}_{36}$, $8\mathrm{S}_{39}$, 18_{40}	1 369m	1 364m	1 370m	1 370m	$\delta_{ m C-H}$, $\delta_{ m C_v-C}$
$45A_{g}$	1 350	1 329m	$15\mathrm{S}_{32}$, $16\mathrm{S}_{33}$, $20\mathrm{S}_{38}$, $11\mathrm{S}_{39}$, $10\mathrm{S}_{41}$	1 350w	1 347w	1 351w	1 351w	$\delta_{\rm C-H}$, $\delta_{\rm C_v-C}$
$43A_{g}$	1 296		$20\mathrm{S}_1$, $16\mathrm{S}_2$, $8\mathrm{S}_3$, $7\mathrm{S}_5$, $9\mathrm{S}_6$, $11\mathrm{S}_7$, $6\mathrm{S}_{32}$	1 304w	1 309w	1 303w	1 303w	ν (C-N) _p , ν (C-C) _p , δ C _v -C
$40A_{g}$	1 251	1 268w	$19S_{33}$, $24S_{34}$, $14S_{35}$	1 249w	1 249w	1 251w	1 251w	δ (C-H) _p , ν (C-C) _p
$38A_{g}$	1 219	$1\ 205\mathrm{s}$	$21S_{13}$, $9S_{14}$, $14S_{36}$, $9S_{42}$	1 221s	1 213s	1 222s	1 222m	$\nu_{\rm Ring-C_v}$, $\delta_{\rm (C-H)_p}$
$37A_{g}$	1 116	1 092w	$8\mathrm{S}_5$, $17\mathrm{S}_8$, $19\mathrm{S}_{33}$, $11\mathrm{S}_{36}$		1 082			$\nu_{(C-C)_{p}},\delta_{C-C},\delta_{(C-H)_{p}}$
$32A_{g}$	1 009	1 011m	$26S_{26}$, $26S_{29}$	1 015m	1017,1008m	1 026,1 010w	1 024,1 010w	Ring in-piane deformation(Ring breathing)
$26B_{g}$	916		$13S_{48}$, $64S_{53}$, $13S_{57}$					$\gamma_{\rm C-H}$, $\gamma_{\rm C_v} = C_v$ -Ring
$25A_{g}$	892	879w	$43S_{64}$, $17S_{65}$, $17S_{66}$	893w	894 w		894 w	$C_{\rm v}{-}C_{\rm v}$, $C_{\rm v\text{-}ring\ torsion}$
$23B_{\rm g}$	875	852w	$30S_{47}$, $11S_{48}$, $33S_{50}$			871w		7 С—Н
$16A_{g}$	681	684w	$27S_{28}$, $28S_{30}$	678w	$654 \mathrm{w}$	678w	656w	Ring in-plane deformation
				207	223	222	216	VN—Ag
				68	173	179	150	₽N—Ag

Table 1 Calculated Raman spectra and assignments of t-BPE-Ag

a unscaled/6-31++G(d,p)(C, H, N)/Lan₁₂ d₂ (Ag); ^b v: Stretch; σ: In-Plane bend; γ: Out-of plane bend; v: Vinyl; p: Pyridyl ring





Ag-t-BPE, Ag₃-t-BPE, Ag₄-t-BPE 和 Ag₆-t-BPE 配合物 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的能级差见图 3,得到能级差分 别在 0. 10 a. u. (波长 449 nm,能级 2. 72 eV)和 0. 05 a. u. (波 长 912 nm,能级 1.36 eV),因此 t-BPE-Ag 配合物的最高电 子占据轨道与能量最低空轨道的能级差在 449~912 nm 之 间,它为如何选择相应激发线波长,测定 t-BPE 在银基底上 的表面增强光谱,提供了理论基础。

3 结 论

利用密度泛函理论,采用 BP86,BPw91 和 B3LYP 方 法,H,C,N 原子运用 6-31++G(d,p)基组,Ag 原子运用 赝式基组,计算了 t-BPE-Ag 配合物的拉曼光谱,利用 PED 计算结果对 t-BPE 分子的拉曼光谱和表面增强光谱进行了详 细的归属和解析。通过密度泛函理论计算得到结果说明,反 式乙烯基联吡啶分子及其与银配合物的两个吡啶环基本在同 一平面上,理论计算反式乙烯基联吡啶与银配合物得到的 Raman 光谱与实验 SERS 谱基本一致,并且键连 Ag 原子越 多,与实验值会更接近。t-BPE-Ag 配合物 HOMO 与 LUMO 的能级差估计在 449~912 nm 范围内。



Fig. 3 Calculated energy level chart of Ag-t-BPE(a), Ag₃-t-BPE(b), Ag₄-t-BPE(c) and Ag₆-t-BPE (d) complexes with DFT

References

- [1] Ward M D. Chem. Soc. Rev., 1995, 24: 121.
- [2] Balzani V, Scandola F. Supramolecular Photochemistry. Ellis Horwood: Chichester, 1991.
- [3] Zhu L N, Liang M, Wang Q L. J. Mole. Struct., 2003, 657: 157.
- [4] Khan M A, Hogan T P, Shanker B. J. Raman Spectrosc., 2008, 39: 893.
- [5] Gu R A, Shen X Y, Cui Y, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26: 452.
- [6] Suzuki M, Niidome Y, Yamada S. Thin Solid Films, 2006, 496: 740.
- [7] Seney C S, Gutzman B M, Goddard R H. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 74.
- [8] Wang X, Zhao B, Wang Y. Mater. Sci. Engine. C, 1999, 10: 3.
- [9] Wang Y F, Zhang J H, Jia H Y, et al. J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 996.
- [10] Sun Z H, Zhao B, Lombardi J R. Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 221106.
- [11] Zhuang Z P, Cheng J B, Jia H Y. Vibrational Spectroscopy, 2007, 43: 306.
- [12] Mata E, Quintana M J, Sorensen G O. J. Struct., 1997, 42: 1.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian03, RevisionB. 03, Pittsburgh PA, Gaussian, Inc., 2003.
- [14] Li S J, Wu D Y, Xu X Y. J. Raman Spectrosc., 2007, 38: 1436.
- [15] Wu D Y, Ren B, Tian Z Q, Israel J. Chem., 2006, 46: 317.
- [16] Krishnakumar V, Keresztury G, Sundius T, et al. Spectrochim Acta A, 2007, 68: 845.
- [17] Shman R, Schlegel H B, Pople J A. J. Chem. Phys., 1980, 72: 4654.
- [18] Creighton J A. Surf. Sci., 1983, 124: 209.
- [19] Pulay P, Fogarasi G, Pang F, et al. J. Am. Chem. Soc., 1979, 101: 2550.

[20] Brown F R, Miller F A, Sourisseau C. Spectrochim. Acta A, 1976, 32: 125.

Density Functional Theory Calculation of SERS Spectra of Trans-1, 2-Bis(4-Pyridyl)-Ethylene on Silver

ZHUANG Zhi-ping¹, ZHAO Bing², CHEN Yu-feng¹, ZUO Ming-hui¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China

2. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract It has been found that trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene has the best SERS signal and can be employed as a kind of self-assembly ? Im for the exploration of the SERS-active on the silver foil substrate. The shifts in the experiment surface enhanced Raman scattering of trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene were simulated by density functional theory calculation with the BP86, BPw91, B3LYP method. The basis set of 6-31++G(d,p) and Lanl2dz was used by H, C, N atoms and Ag atom for the t-BPE-Ag complex. The Raman spectra and surface enhanced Raman scattering of trans-1, 2-bis(4-pyridyl)-ethylene were assigned by the calculated results of potential energy distribution. The density functional theory calculated results explain that the angles between pyridyl rings for t-BPE-Ag complex holding 00. Thus, the calculated Raman spectra of trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene and Ag complex accord with observed SERS results of t-BPE. The energy level space between the high occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital is estimated to arise between 415 and 912 nm for trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene and Ag complex.

Keywords t-BPE-Ag complex; PED; SERS; DFT

(Received Oct. 11, 2010; accepted Feb. 7, 2011)