

苯、吡啶及吡嗪分子的超拉曼和表面增强超拉曼光谱*

余向阳^{1,2)} 黄群健²⁾ 罗琦²⁾ 李晓原²⁾ 严以京²⁾

¹⁾中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东, 广州, 510275;

²⁾香港科技大学化学系, 香港, 九龙)

摘要 用量子化学从头算法计算了苯、吡啶及吡嗪分子的超拉曼和表面增强的超拉曼光谱, 并比较了理论计算与实验测量的结果. 用 Gaussian98 中的密度泛函的方法计算分子的偶极矩、极化率和超极化率以及偶极矩、极化率的导数, 而超极化率的导数则有限差分的方法来计算. 为了检验有限差分法的准确性, 用该方法计算了上述分子的红外和拉曼光谱, 其结果与 Gaussian98 的计算结果高度一致. 建立了基于有限差分法计算分子红外、拉曼、表面增强超拉曼. 超拉曼和表面增强超拉曼的光谱强度的方法, 并编写了计算程序.

关键词 超拉曼散射, 表面增强的超拉曼散射, 分子振动光谱, 从头算.

HYPER-RAMAN AND SURFACE ENHANCED HYPER-RAMAN SPECTRA OF BENZENE, PYRIDINE AND PYRAZINE *

YU Xiang-Yang^{1,2)} HUANG Qun-Jian²⁾ LUO Qi²⁾ LI Xiao-Yuan²⁾ YAN Yi-Jing²⁾

¹⁾State Key Laboratory of Optoelectronic Material and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China;

²⁾Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong)

Abstract The hyper-Raman and surface enhanced hyper-Raman spectra of benzene, pyridine and pyrazine were calculated by *ab initio* method. The results of theoretical calculation and experiments were compared. The molecular dipole moments, the polarizabilities, and hyper-polarizabilities were calculated by using density functional theory (DFT) methods based on Gaussian 98. The dipole moment and polarizability derivatives were provided automatically by Gaussian 98, but the hyper-polarizability derivatives were determined by a finite difference method. To make sure the accuracy of this method, it was used to calculate the infrared (IR) and Raman spectra, and the results are in agreement with the analytical results provided by Gaussian 98. The methods for calculating spectra of IR, Raman, surface enhanced Raman scattering (SERS), hyper-Raman scattering (HRS), and surface enhanced hyper-Raman scattering (SEHRS) of molecules were built up based on *ab initio* and the finite difference method.

Key words hyper-Raman scattering (HRS), surface enhanced hyper-Raman scattering (SEHRS), molecular vibrational spectroscopy, *ab initio*.

引言

分子在外光电场作用下, 会产生电极化, 介质的偶极矩(μ)、一阶极化率(α)和高阶的超极化率(β 、 γ)能够反映分子内部运动的信息. 分子的振动光谱——红外和拉曼光谱, 分别反映了分子偶极矩 μ 和极化率 α 的变化. 分子的超拉曼散射(HRS)则来自

于超极化率 β 的变化. 1965 年首次在实验上^[1] 观察到 HRS 并在理论上^[2] 对此进行了研究, 但其信号极其微弱, 例如, 对于约 10^{10} W/cm^2 单色光, HRS 的散射截面也比双光子拉曼散射过程低 $10^5 \sim 10^7$ 倍, 即使用高功率激发源和高敏感的光学多通道探测器, HRS 光谱的记录也要花费很长的时间^[3], 而且当激光脉冲的峰功率足够高时, 其他的非线性光学

* 广东省自然科学基金(批准号 990222), 国家重点基础研究专项经费(批准号 G1999075200)和国家 863 青年基金资助项目
稿件收到日期 2002-08-11, 修改稿收到日期 2002-10-21

* The project supported by the Guangdong Natural Science Foundation (No. 990222), National Key Basic Research Special Foundation under Grant (No. G1999075200), and the High Technology Plan (863 Plan) of China

Received 2002-08-11, revised 2002-10-21

过程和介质的热光化学损伤也随之发生. 因而, 在很长一段时间, HRS 一直没能成为一种有效的光谱技术而被应用. 一直到人们发现表面增强拉曼散射 (SERS) 的现象^[4,5], 即在 Ag、Cu、Au 等粗糙金属表面上吸附的分子, 特别是含 N 原子的杂环分子, 比正常的拉曼散射截面大约 10^6 倍. SERS 的发现是突破性的进展, 巧妙地避开了 HRS 低强度的问题. 现在, 已认识到 SERS 是一种强有力的光谱技术, 尤其是为研究界面过程和生物体系的分子特性提供了一种高质而灵敏的方法. 比较起来, 表面增强超拉曼散射 (SEHRS) 的发展与应用则很少被重视, Murphy 等^[6]首次报道了 SO_2 在 Ag 粉末上吸附的 SEHRS 光谱. 随后, Baranov 等^[7]报道了染料分子在 Ag 胶体表面共振的 SEHRS 光谱, 并改进了测量技术从而改善了信噪比. Golab 及其同事^[8]首次报道了用电化学方法吸附粗糙 Ag 电极上的吡啶和联吡啶分子的非共振 SEHRS 光谱. 随着实验技术和理论研究的发展, 近年来, 分子的 HRS 和 SEHRS 光谱引起了人们极大的关注, 并得到了很好应用与发展^[9,10].

HRS 是与二次谐波产生有关非线性光学过程, 涉及到 2 个入射光子 (ω_0) 和 1 个发射光子 (ω), 发射的超拉曼光子频率是相对于入射光二次谐频的拉曼位移^[8]. 与红外和拉曼相比, 这个非线性光学过程主要的优点是对选律的放松, 所有红外活性的振动模 HRS 都是允许的, 在红外和拉曼两者都是非活性的模, 也许在 HRS 中是活性的. 除了三光子对称性选律外, HRS 的强度与散射介质的三次非线性极化率, 即超极化率有关. 由于强度和实验限制而在红外和拉曼不能观测到的振动模, 也许可以在 HRS 中被检测到. 因而研究 HRS 和 SEHRS, 可以得到更多分子的光谱信息和分子在表面吸附的行为.

本文发表的是我们关于超拉曼和表面增强超拉曼光谱系列工作的一部分, 即苯、吡啶及吡嗪分子超拉曼和表面增强超拉曼光谱的理论计算与实验结果. 主要着重于理论分析方法、计算公式和程序建立.

1 理论

理论上计算分子振动的红外与拉曼光谱, 已发展了许多方法^[11,12], 尤其是基于量子化学从头算的方法^[13-15], 其计算结果与实验结果符合的非常好. 超拉曼光谱的计算始于 1988 年, Golab 等人^[8]用半经验的 PPP 量子化学方法^[16]计算了吸附在 Ag 电极

上吡啶分子的超拉曼谱带强度和表面增强超拉曼光谱强度. Kedziora 等人^[17]建立了量子化学从头算的方法计算表面增强拉曼光谱, Yang 等人^[18,19]用从头算的 Hartree-Fock 和半经验的量子化学方法计算苯、吡啶等有机分子的表面增强的超拉曼光谱.

分子的红外光谱强度正比于偶极矩对简正坐标导数的平方, 拉曼光谱强度则正比于极化率对简正坐标导数的平方, 红外光谱强度和平均取向的拉曼光谱强度分别为^[11]

$$I_{\text{IR}} \propto \mu_x'^2 + \mu_y'^2 + \mu_z'^2. \quad (1)$$

和

$$\begin{aligned} I_{\text{Raman}} &\propto \langle \tilde{\alpha}_{ii}'^2 \rangle + \langle \tilde{\alpha}_{jj}'^2 \rangle \\ &= \frac{4}{15} [\alpha_{xx}'^2 + \alpha_{yy}'^2 + \alpha_{zz}'^2] \\ &\quad + \frac{1}{15} [\alpha'_{xx}\alpha'_{yy} + \alpha'_{xx}\alpha'_{zz} + \alpha'_{yy}\alpha'_{zz}] \\ &\quad + \frac{7}{15} [\alpha_{xy}'^2 + \alpha_{xz}'^2 + \alpha_{yz}'^2]. \end{aligned} \quad (2)$$

分子的超拉曼光谱强度正比于超极化率对简正坐标导数的平方^[18], 即

$$\begin{aligned} I_{\text{HRS}} &\propto \sum_j \langle \tilde{\beta}_{ij}'^2(\omega, Q) \rangle = \langle \tilde{\beta}_{iii}'^2 \rangle + \langle \tilde{\beta}_{jj}'^2 \rangle \\ &= \frac{6}{35} \sum_i \beta_{iii}'^2 + \frac{2}{15} \sum_{i \neq j} \beta_{iii}' \beta_{jj}' + \frac{38}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ij}'^2 \\ &\quad + \frac{8}{105} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ij}' \beta_{ikk}' + \frac{4}{35} \sum_{i \neq j \neq k} \beta_{ijk}'^2. \end{aligned} \quad (3)$$

式中 $i, j, k = x, y, z$ 是偶极矩、极化率和超极化率在空间的取向. 取垂直于吸附表面的坐标轴为分子的 z 轴, 则表面增强的拉曼和表面增强的超拉曼光谱强度分别为 $I_{\text{SERS}} \propto \alpha_{zz}'^2$ 和 $I_{\text{SEHRS}} \propto \beta_{zzz}'^2$.

为了求得偶极矩 μ_ξ 、极化率 $\alpha_{\xi\eta}$ 和超极化率 $\beta_{\xi\eta\zeta}$ ($\xi, \eta, \zeta = x, y, z$) 对简正坐标的导数. 分两步进行, 先求他们对分子各个原子核的几何坐标的导数, 其求法如下^[13]:

$$\frac{d\mu_\xi}{dX_i} = -\frac{\partial}{\partial X_i} \frac{\partial E}{\partial F_\xi} = -\frac{\partial}{\partial F_\xi} \frac{\partial E}{\partial X_i} = -\frac{\partial g_i}{\partial F_\xi}, \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha_{\xi\eta}}{dX_i} = -\frac{\partial}{\partial X_i} \frac{\partial \mu_\eta}{\partial F_\xi} = -\frac{\partial}{\partial F_\xi} \frac{\partial}{\partial F_\eta} \frac{\partial E}{\partial X_i} = -\frac{\partial^2 g_i}{\partial F_\xi \partial F_\eta}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{\xi\eta\zeta}}{dX_i} &= -\frac{\partial}{\partial X_i} \frac{\partial \mu_\zeta}{\partial F_\xi \partial F_\eta} = -\frac{\partial}{\partial F_\xi} \frac{\partial}{\partial F_\eta} \frac{\partial}{\partial F_\zeta} \frac{\partial E}{\partial X_i} \\ &= -\frac{\partial^3 g_i}{\partial F_\xi \partial F_\eta \partial F_\zeta}. \end{aligned} \quad (6)$$

式中 E 是分子的能量, g_i 是热能梯度的分量. 符号 F 和 X_i 分别表示外加电场和核坐标的分量. $g_i = \partial E / \partial X_i$ 可以从量子化学从头算中得到. 势能梯度 g_i

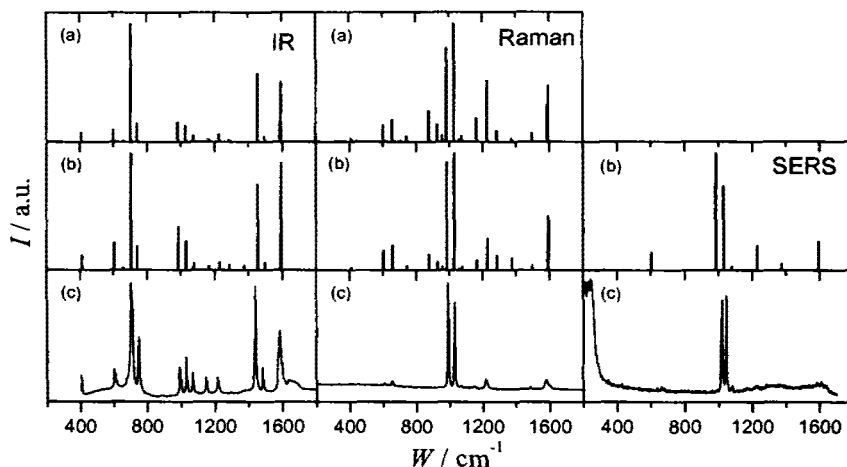


图1 吡啶分子的红外(左图)、拉曼(中图)和表面增强拉曼光谱(右图) (a) Gaussian98 计算结果 (b) 有限差分法的计算结果 (c) 实验结果

Fig.1 IR(left), Raman (middle) and SERS (right) spectra of pyridine (a) from Gaussian 98 (b) using a finite-difference method (c) from experiment

对外加电场各方向的偏导数, 可采用的有限差分方法来求得, 其各阶导数的差分公式为

$$\frac{\partial g_i}{\partial F_\zeta} = \frac{E_\zeta - E_{-\zeta}}{2h}, \quad (7.1)$$

$$\frac{\partial^2 g_i}{\partial F_\zeta^2} = \frac{-E_{2\zeta} + 16E_\zeta - 30E_0 + 16E_{-\zeta} - E_{-2\zeta}}{12h^2}, \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial^2 g_i}{\partial F_\zeta \partial F_\eta} = \frac{E_\zeta + E_{-\zeta} + E_\eta + E_{-\eta} - 2E_0 - E_{-\zeta\eta} - E_{\zeta-\eta}}{12h^2}, \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial^3 g_i}{\partial F_\zeta^3} = \frac{E_{2\zeta} - E_{-2\zeta} - 2E_\zeta + 2E_{-\zeta}}{2h^3}, \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial^3 g_i}{\partial F_\zeta^2 \partial F_\eta} = \frac{E_{2\zeta\eta} - E_{-2\zeta-\eta} + E_{-\eta} - E_\eta + 2E_{-\zeta} - E_{2\zeta}}{4h^3} + \frac{E_{-\zeta\eta} - E_{\zeta-\eta} + E_{-\zeta\eta} - E_{\zeta\eta} + 2E_\zeta - 2E_{-\zeta}}{4h^3}, \quad (7.5)$$

$$\frac{\partial^3 g_i}{\partial F_\zeta^2 \partial F_\eta \partial F_\eta} = \frac{E_{\zeta\eta\zeta} - E_{-\zeta-\eta-\zeta} + E_{-\zeta-\eta} - E_{\zeta\eta} + E_{-\zeta-\zeta} - E_{\zeta\zeta}}{h^3} + \frac{E_\zeta - E_{-\zeta} + E_{-\eta-\zeta} + E_\eta - 2E_{-\eta} + E_\zeta - E_{-\zeta}}{h^3}. \quad (7.6)$$

式中 h 为步长, 这里等于对分子施加外电场的大小.

偶极矩、极化率和超极化率对简正坐标导数的可以用如下公式求得^[11]:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu(\alpha, \beta)}{dQ_m} &= \sum_{i=1}^{3n} l_{mi} \frac{d\mu(\alpha, \beta)}{\sqrt{m_i} dX_i} \\ &= \sum_{i=1}^{3n} \frac{\Delta X_{mi}}{\sqrt{\sum_j m_j \Delta X_{mj}^2}} \frac{d\mu(\alpha, \beta)}{dX_i}. \end{aligned} \quad (8)$$

式中 ΔX_i 是每个简正模在笛卡尔坐标中的位移, 可从量子化学的计算结果中得到该值, m_i 是原子质量.

2 计算方法

理论的计算分 2 步进行, 首先用量子化学从头计算软件 Gaussian 98^[20] 对所研究的分子进行几何优化、频率的计算, 从而可以得到分子所有的振动频率、红外和拉曼强度以及振动模的简正坐标. 为了计算超拉曼光谱的强度, 需求出超极化率对简正坐标的导数, 为此, 对分子在 x, y, z 方向施加外电场, 用 Gaussian 98 计算分子能量对各个原子坐标的导数, 然后采用有限差分的方法, 根据公式(4)~(8) 可计算偶极矩、极化率和超极化率对简正坐标的导数, 最后用公式(1)、(2)和(3)便可分别计算分子红外、拉曼和超拉曼的光谱强度, 而 SERS 和表面增强的超拉曼散射 SEHRS 则来自于 z 方向分量的贡献. 根据 Gaussian98 的计算结果, 用 Matlab 编写了基于有限差分法的红外、拉曼、SERS、HRS 和 SEHRS 光谱强度的计算程序. 量子化学的计算是用密度泛函 BLYP^[21,22] 的方法采用 6-31G* 基组进行计算的.

3 计算与实验结果

Neddersen 等人^[23] 首先报道了苯和吡啶超拉曼光谱的实验结果. 这里, 我们发表了苯、吡啶和吡嗪 3 个分子红外、拉曼、表面增强拉曼、超拉曼和表面增强超拉曼光谱的理论计算与实验测量的结果.

图 1 是吡啶分子红外、拉曼和 SERS 的计算及

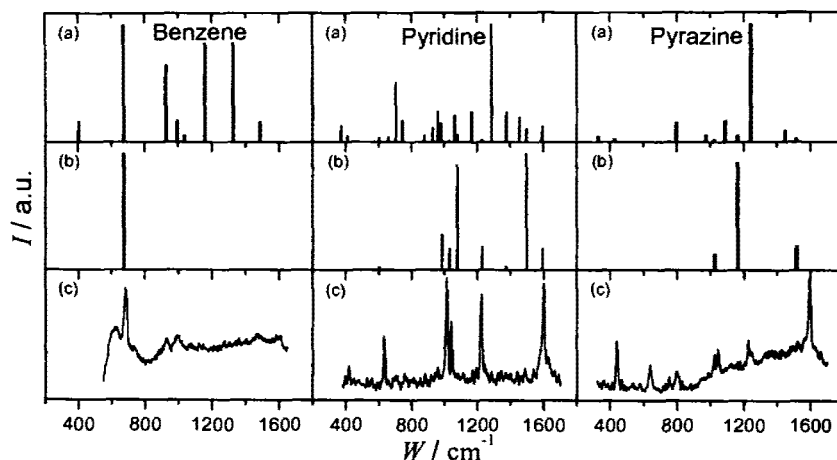


图2 苯、吡啶和吡嗪分子的超拉曼光谱和表面增强超拉曼光谱。(a) HRS (有限差分法)(b) SEHRS (有限差分法)(c) 实验结果

Fig. 2 HRS, SEHRS spectra of benzene, pyridine, pyrazine (a) HRS, using the finite-difference method (b) SEHRS, using the finite-difference method (c) from experiment

实验结果. 图的上部是来自 Gaussian98 的计算结果, 中部是采用差分方法的计算结果, 下部是实验结果. 采用有限差分法与 Gaussian98 的计算结果是高度一致的, 由此可验证有限差分法的可靠性. 理论计算与实验测量的结果也符合得很好, 由此可见理论计算结果是可信的.

图2 从左到右分别是苯、吡啶和吡嗪分子的 HRS 和 SEHRS 的计算结果和 SEHRS 的实验结果. 苯、吡啶主要振动模的光谱强度的 SEHRS 理论计算与实验测量结果是基本一致, 而吡嗪分子的理论计算与实验测量结果差别较大, 这与吡嗪分子的对称性较低, 从而在分子表面吸附的取向更为偏离分子的 z 轴有关. 分子在 Ag、Au 等粗糙表面上吸附后的光谱行为一个复杂而又意义的问题, 其机制需要从理论分析与实验测量结果出发, 做进一步深入的研究.

REFERENCES

- [1] Terhune R W, Maker P D, Savage C M. Measurement of nonlinear light scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**: 681
- [2] Cyvin S J, Rauch J E, Decius J C. Theory of hyper-Raman effects (nonlinear inelastic light scattering): Selection rules and depolarisation ratios for the second-order polarizability. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 4083
- [3] Acker W P, Leach D H, Chang R K. Stokes and anti-Stokes hyper-Raman scattering from benzene, deuterated benzene, and carbon tetrachloride. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **155**: 491
- [4] Chang R K, Furtak T E, eds. *Surface-Enhanced Raman Scattering*. New York: Plenum, 1982
- [5] Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, **57**: 783
- [6] Murphy D V, Von Raben K U, Chang R K, et al. Surface-enhanced hyper-Raman scattering from SO_3^{2-} adsorbed on Ag powder. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **85**: 43
- [7] Baranov A V, Bobovich Ya S, Petrov V K. Resonance inelastic three-photon scattering: Physical model and experimental results. *Sov. Phys. JETP (Eng. Transl.)*, 1985, **61**: 435
- [8] Golab J T, Sprague J R, Carron K T, et al. A surface enhanced hyper-Raman scattering study of pyridine adsorbed onto silver: Experiment and theory. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 7942
- [9] Ziegler L D. Hyper-Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectroscopy*, 1990, **21**: 769
- [10] Nie S, Lipscomb L A, Yu N T. Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1991, **26**: 203
- [11] Califano S. *Vibrational States*. London: Wiley, 1976
- [12] Long D A. *Raman Spectroscopy*. London: McGraw-Hill, 1977
- [13] Komornicki A, Melver Jr J W. An efficient *ab initio* method for computing infrared and Raman intensities; Application to ethylene. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**: 2014
- [14] Frisch M J, Yamaguchi Y, Gaw F J, et al. Analytic Raman intensities from molecular electronic wave functions. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**: 531
- [15] Polavarapu P L. *Ab initio* vibrational and Raman and Raman optically spectra. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 8106
- [16] Levine I N. *Quantum Chemistry*. Fifth Edition, London: Prentice-Hall, 2000
- [17] Kedziora G S, Schatz C G. Calculating dipole and quadrupole polarizabilities relevant to surface enhanced Raman

- spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, **55**: 625
- [18] Yang W H, Schatz G C. *Ab initio* and semiempirical molecular orbital studies of surface enhanced and bulk hyper-Raman scattering from pyridine. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 3831
- [19] Yang W H, Hulteen J, Schatz G C, *et al.* A surface-enhanced hyper-Raman and surface-enhanced Raman scattering study of trans-1,2-bis(4-pyridyl) ethylene adsorbed onto silver film over nanosphere electrodes. Vibrational assignment: Experiment and theory. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 4313
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* *Gaussian 98 A.9.* Pittsburgh: Gaussian Inc., 1998
- [21] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev.*, 1988, **A38**: 3098
- [22] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 785
- [23] Neddersen J P, Mounter S A, Bostick J M, *et al.* Nonresonant hyper Raman and hyper-Rayleigh Scattering in benzene and pyridine. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**: 4719