

电化学表面增强拉曼光谱的量子化学研究

庞然¹, 金曦¹, 赵刘斌², 丁松园¹, 吴德印¹, 田中群¹

(1. 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, 厦门 361005;

2. 西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

摘要 对于在分子水平上研究电化学表面吸附和反应过程, 表面增强拉曼光谱(SERS)显示出了其独到的优势, 提供了有力的技术方法, 但对于其表面增强机理仍有待深入研究. 本文总结了将量子化学计算应用于电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)分析的研究, 以电化学界面分子吸附、电化学反应以及光电化学反应的研究体系为模型, 提取EC-SERS光谱所蕴藏的物理化学信息. 通过对吡啶在电化学表面的吸附、水的吸附及其电化学反应、以及对巯基苯胺的电化学表面催化偶联反应等体系的研究, 揭示了电化学表面吸附、反应和光电化学过程的本质.

关键词 量子化学; 表面增强拉曼光谱; 电荷转移态; 表面等离子共振; 电化学

中图分类号 O643 文献标志码 A

自1974年Fleischmann等^[1]首次报道了吸附在粗糙化银电极表面吡啶分子的表面增强拉曼光谱(SERS)以来^[1], 基于币族金属的表面等离子共振(SPR)效应, 以及拉曼光谱提供分子指纹信息的优势, SERS已成为在分子水平上研究电化学界面吸附和反应的重要谱学方法之一^[2,3]. SERS利用Au, Ag和Cu等金属纳米结构的SPR效应增强表面分子的拉曼信号, 其增强因子达百万倍以上^[3,4]. 目前, SERS技术已达到单分子检测水平^[5]. 由于具有高的检测灵敏度和对界面结构的敏感性, 该技术不仅能够避免界面水溶液的干扰, 并且可以获得吸附分子的低频振动信息, 特别是分子与表面直接作用的振动谱峰, 为研究分子在金属电极上的吸附作用提供了直接证据^[6,7].

自20世纪90年代以来, 纳米科学的迅猛发展为电化学在分子水平上的研究提供了新的机遇. 早期的SERS研究主要以粗糙电极作为增强基底, 拉曼光谱信号不稳定, 重现性差. 最近十几年里, 设计合成各种金属纳米结构的技术已逐渐成熟, 合成出的金属纳米结构重现性好, 显著提升了纳米粒子膜电极上SERS信号的稳定性^[8]. 在实验上, 目前人们已经开始了SERS光谱的定量研究.

为了建立和发展定量的SERS光谱方法, SERS增强机理研究一直是SERS领域的重要研究方向. 目前普遍接受的增强机理主要来自于两个方面: 一方面, 从SERS基底来看, 入射光激发金属导带电子形成集体振荡运动, 当入射光频率与电子集体振荡的频率相匹配时, 可引发SPR效应, 导致电磁增强^[8,9]. 此时, 远场入射的激光能量汇聚于金属表面的局部区域, 使得局域光电场显著增强, 从而使吸附于该区域分子的拉曼信号显著放大. 这种局域光电场增强效应很大程度上依赖于金属材料的性质, 通常自由电子性强的金属具有更有效的SPR效应. 币族金属在化学上具有一定的稳定性, 且具有较强的SPR效应, 因此, 金、银和铜是最被广泛研究利用的SPR金属^[6]. 另一方面, 解释SERS增强效应的化学增强机理主要考虑当分子靠向金属表面时, 由于化学成键的改变以及电荷转移效应, 其化学性质发生了变化, 从而导致分子的拉曼信号增强^[6,10,11]. 分子与金属表面的化学成键作用依赖于分子和金属表面活性位的性质. 当分子与金属表面发生作用时, 可形成新的表面态, 如电荷转移态, 从而在光激发下产生共振效应, 显著地增强吸附分子的拉曼信号^[12]. 形成这种电荷转移态的方向可能从金属到分子或从分子到金属, 产生类共振拉曼增强效应. 同时, 在电化学界面的电位变化会明显影响界面光驱

收稿日期: 2015-09-25. 网络出版日期: 2015-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21373712, 21321062, 21533006)、国家重点基础研究项目(批准号: 2015CB932303)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金(批准号: 201416)资助.

联系人简介: 吴德印, 男, 博士, 教授, 主要从事光谱电化学研究. E-mail: dywu@xmu.edu.cn

电荷转移增强机制^[10].

虽然光和分子作用的分子光谱学、分子和纳米结构对应的表面吸附、以及光与纳米结构作用所形成的表面等离激元光子学都已经有了相对比较成熟的理论,然而 SERS 机理因涉及光、分子和纳米结构三者之间相互作用的复杂体系,导致其理论发展较慢^[13]. 因此,亟需建立涉及光、分子和金属纳米结构三者同时作用的 SERS 理论模型和计算方法. 目前,人们已初步探索了能全面揭示 SERS 机制的理论方法和模型,即 SERS 电磁场增强和化学增强的统一理论^[14].

在电化学界面,电位作为一个重要的因素,可用于调节拉曼散射过程中所涉及的能量共振. 施加电位不仅可改变电极的 Fermi 能级,调控电极的电子结构,还会影响界面吸附分子与表面成键和吸附取向. 通过调节电极电位,使入射光能量与光驱电荷转移态能量相匹配,可显著增强吸附分子的拉曼信号(图 1)^[3]. 在电化学 SERS 体系中,还涉及调控分子在电极表面的吸附取向和吸附位,或更复杂的情况,如当分子从溶液靠向金属电极表面,在电极表面吸附后,在合适电极电位下发生电化学反应^[15-17]. 因此,调控电极电位是改变电化学界面电子结构的可行方法,再结合入射光波长的调节,可为研究电化学界面涉及电子激发态的光物理过程提供重要探索途径.

量子化学理论计算在研究 SERS 机理方面具有独到的优势. 在电化学 SERS 实验中,由于电化学界面结构复杂,存在结构不确定和吸附物种未知的情况,这为分析电极表面吸附分子的振动光谱带来极大困难. 然而量子化学计算可以同时考虑分子的可能吸附结构、振动光谱和表面热力学稳定性,有利于将界面吸附结构与其相应的振动光谱相关联,在分析 SERS 谱方面具有独特的优势. 此外,为了描述分子在电极表面的吸附和反应过程,不仅需要了解界面双电层电场对分子的极化作用,而且也需要考虑分子在荷电电极表面所形成的化学键,以及这种吸附作用对分子电子结构的影响,来进一步检查分子吸附强度. 因此,将量子化学计算和分子光谱理论相结合,通过对电极界面吸附分子的 SERS 光谱进行分析,有助于确定分子在金属电极表面的吸附结构,并探索其可能的化学反应方向,将表面物种的吸附与其振动光谱指纹信息相结合,揭示出电化学 SERS 光谱信号所蕴藏的物理化学本质.

1 EC-SERS 理论计算方法

为了确定 SERS 探针分子的吸附结构并模拟其拉曼光谱,我们^[15,16]采用金属簇模型模拟了分子在金属电极表面的吸附. 当通过一定的化学键进行化学吸附时,所形成的化学键具有一定的定域化性质,由此构造出探针分子在电化学表面吸附的簇模型,能较好地描述分子在金属电极表面的吸附作用. 首先,确定探针分子在金属表面的吸附结构,考虑分子在电极表面可能的吸附取向. 通常,分子中不同的特征基团、富电子或缺电子基团是判断吸附取向的重要因素^[18-20]. 其次,在金属电极一侧,需考虑电极表面的带电性质,再进一步考虑可能的表面吸附位,如表面顶位、桥位或穴位^[15]. 类似于化学成键的分析,通过对称性匹配、能量相近和轨道最大重叠等方面的分析,判断建立的表面吸附构型合理性^[18-20]. 最后,基于所建立的分子-金属簇模型,需进一步选取合适的理论计算方法^[15,21]. 传统的从头算方法和密度泛函方法均可用于预测吸附分子平衡结构,确定分子与金属的成键性质. 对于探针分子,根据分子的大小和结构性质,采用合适的 Pople 基组^[22]或 Dunning 基组^[23]描述其电子运动. 而对于研究体系所涉及的金属元素,特别是后过渡金属元素,由于这些金属原子常含有大量内层电子,增大计算费用,但并不显著影响对化学成键性质的描述,因此,对过渡金属或过渡金属原子内层电子采用相对论有效核势进行计算,而对价层电子采用基组进行描述^[24]. 这样减小了量子化学计算量,且能较

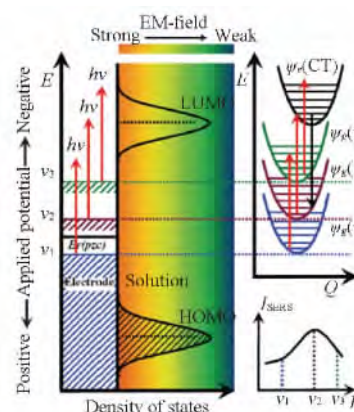


Fig.1 Schematic diagrams of the influence of applied potentials to EC-SERS systems^[3]

Copyright from the Royal Society of Chemistry.

准确地描述探针分子与金属之间的化学成键作用. 目前文献报道有多种可用于研究的赝势, 本文中的计算结果均采用了 LANL2DZ 赝势^[24]. 通过建立模型和选择合适的量子化学计算方法, 可以确定探针分子与金属表面的吸附结构以及不同结构的相对能量, 进而判断其相对稳定性.

从理论上研究电化学 SERS 体系, 分析、确定分子在电极上吸附状态的 SERS, 需要模拟计算 2 个最重要的参数, 即谱峰频率和强度. 图 2 给出了我们计算分析电化学 SERS 谱的方案图. 理论计算 SERS 谱的第一步是计算谱峰频率. 电化学 SERS 谱峰的频率主要基于吸附分子在电子基态势能面的性质. 吸附分子的电化学 SERS 谱峰的频率相对于该分子在气相或溶液相中的谱峰会有一定位移, 这反映了分子与金属电极表面的相互作用^[25, 26]. 我们^[25]采用分子与金属带电簇模型方法模拟电化学吸附体系, 可以获得分子金属簇的基态电子结构, 并计算吸附分子的谐性振动频率, 即对应于 SERS 谱峰的频率. 然而, 与实验观测频率相比, 目前大多数量子化学方法直接计算的谐振动频率偏高. 这主要是由于量子化学方法在电子相关性及计算基组的不完备性上存在差异, 从而导致二者在数值上存在着一定的系统误差. 为了直接用于实验光谱分析, 常采用量子标度力场方法对计算频率进行标度^[27, 28]. 所采用的标度因子依赖于计算方法和研究的体系. 如在我们的计算中, 对于吡啶分子及其吸附在金属簇上的结构, 采用密度泛函理论方法 B3LYP/6-311+G** (C, N, H) / LANL2DZ (Ag, Au, Cu) 计算, 其振动频率的标度因子为 0.981^[29, 30]. 对于水分子及其分子簇与金属簇的作用, 采用的理论方法为 B3LYP/Aug-cc-pVTZ (O, H) / LANL2DZ (Ag, Au, Cu), 其对于弯曲和伸缩振动频率的标度因子分别为 0.981 和 0.963^[31].

理论计算 SERS 谱的第二步是对谱峰强度的计算. 一方面, 谱峰强度依赖于金属性质和纳米结构, 这部分主要对应于传统 SERS 增强机理中的电磁场增强部分. 另一方面, 谱峰强度依赖于激光波长、电极电位以及介质环境^[3]. 采用分子-金属带电簇模型模拟电化学吸附体系, 获得基态电子结构和振动频率, 确认结构的可靠性. 当激发光能量不与任何分子-金属簇的激发态能量匹配时, 拉曼散射过程为非共振拉曼散射过程, 其拉曼强度与微分散射截面成正比^[32, 33]. 我们^[15, 21, 25]采用有限场方法计算分子-金属簇的极化率相对于分子振动模的导数, 得到相应振动模的拉曼散射因子, 从而确定微分散射截面.

当激发光能量与分子-金属簇的激发态能量相接近或匹配时, 此时 SERS 信号是预共振或共振拉曼散射过程, 拉曼强度不仅与跃迁振子强度有关, 而且与相应激发态的平衡结构有关. 在这种情况下, 拉曼谱峰强度主要与新形成表面态的性质相关. 利用含时密度泛函理论方法可计算出激发态的优化结构, 分析光驱电荷转移机理对拉曼强度的影响. 特别是当分子与金属表面作用, 形成新的表面态时, 在合适的激发光下, 拉曼光谱强度依赖于实验所选用激发光波长^[34, 35]. 对于拉曼强度的计算, 已发展出了不同的理论方法, 其中, 基于密度泛函理论的 Hartree-Fock 耦合微扰方法能较好地计算预共振拉曼强度^[36]. 而该方法在计算拉曼强度时, 激发光能量小于激发态能量. 而当激发光的能量靠近激发态能量时, 共振拉曼散射的极化率项计算依赖于衰减因子的选择, 对计算结果影响极大^[37]. 在吡啶吸附在银上的拉曼光谱的理论分析中, Rubim 等^[38]依据实验拉曼强度随电位变化线型选用 3000 cm^{-1} 的衰减因子, Zhao 等^[39]在计算吡啶在银上吸附的 SERS 光谱时衰减因子采用了 800 cm^{-1} 的衰减因子. Kambhampati 等^[40]依据电子非弹性损失谱, 确定该值为 50 meV . 我们^[32]在计算中选用了 1880 cm^{-1} 的衰减因子, 相当于 0.233 eV . 虽然该值对拉曼强度影响较大, 但目前仍然难以直接从理论上确定该值, 它需要全面考虑表面光物理和光化学过程, 且依赖于研究体系的实验条件^[41].

电化学界面电位的改变可以调节金属电极的 Fermi 能级, 影响电极表面带电量, 改变分子在电极表面的吸附取向. 目前量子化学考虑电位对表面的影响主要通过模拟金属簇带电或外加均匀偶极电场模型. 对于周期平板模型, 虽然也考虑了表面带电情况^[42, 43], 但目前这类理论方法仍主要用于基态势

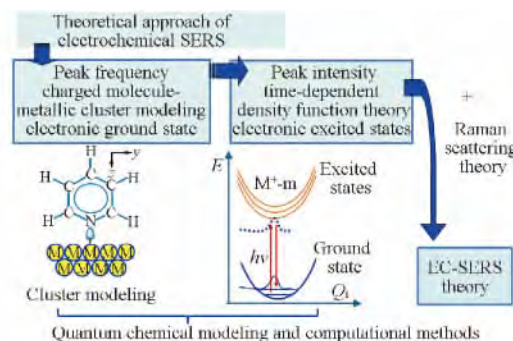


Fig.2 Schematic diagram of theoretical simulation for EC-SERS

能面上的吸附和反应计算,仍无法用于表面激发态计算. 我们^[44, 45]采用基于带电簇模型的 EC-SERS 理论方法,能较好地将表面吸附结构、化学成键作用以及 SERS 谱峰强度相结合,模拟水簇在银和金电极表面的吸附,较好地解释了吸附水的 SERS 光谱.

2 吡啶的 EC-SERS 光谱分析

吡啶分子是最重要的电化学 SERS 研究探针分子之一. 自从在银电极上首次观测到吡啶分子的 SERS 光谱之后,吡啶分子就成为 SERS 理论研究的模型分子体系^[29, 39]. Creighton^[46]以吡啶分子为例对 SERS 机理存在的问题进行了描述与讨论. 为了清楚地认识吡啶分子的 SERS 光谱,我们^[29]对吡啶分子的拉曼光谱进行了理论分析. 吡啶分子有 11 个原子,属于 C_{2v} 点群,分子内有 27 个振动模,分为 4 个不可约表示,标记为 $10a_1+3a_2+5b_1+9b_2$. 所有这 27 个振动模均是拉曼活性振动模,但通常全对称振动模相比其它对称性的振动模拉曼信号更强. 在液态拉曼光谱中,其环呼吸振动模(ν_1)和环三角畸变振动模(ν_{12})有最强的拉曼信号^[47]. 图 3 是吡啶的实验和理论计算拉曼光谱. 如图 3(A)所示,实验测得的液态吡啶分子的拉曼光谱就只有 2 个振动模给出最强的拉曼信号.

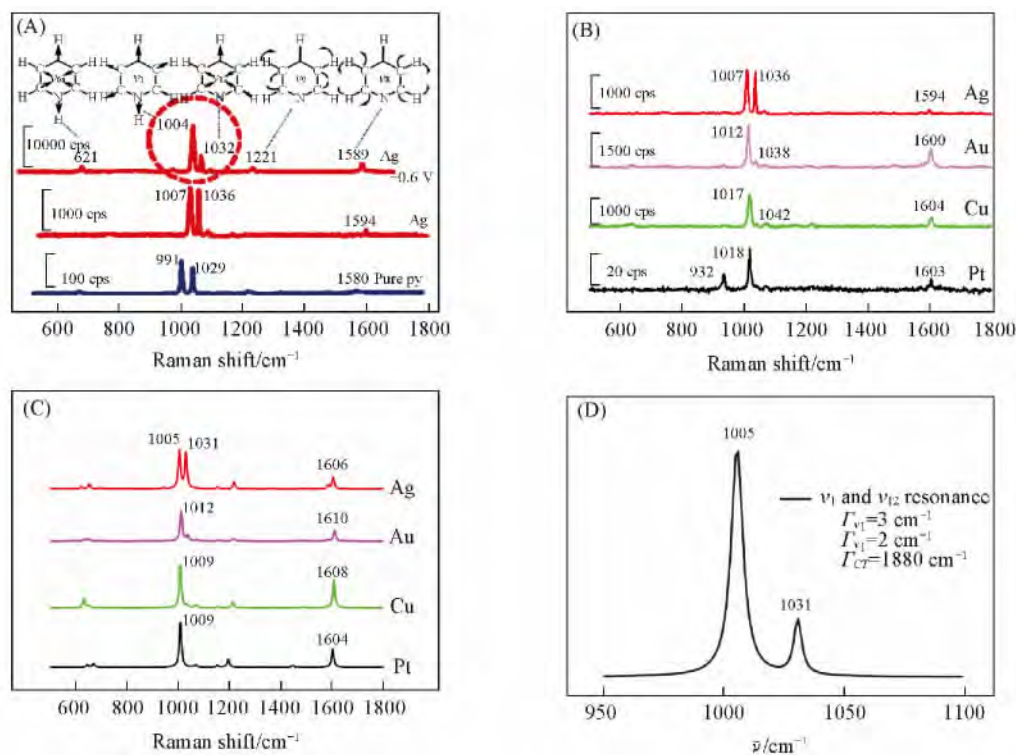


Fig.3 Raman spectra of liquid pyridine, SERS spectra of pyridine adsorbed on silver electrode at open circuit potential and the peak potential at -0.6 V (vs. SCE) (A)^[3], SERS spectra of pyridine on different electrodes at open circuit potentials (B), simulated SERS spectra of pyridine (C) and effect of the charge transfer excited state on resonance Raman spectra of the pyridine-silver complex (D)^[32]

Ref. [3] copyright from the Royal Society of Chemistry; ref. [32] copyright from Elsevier.

相比于吡啶分子在液相和水溶液的拉曼光谱^[48],吸附在金属电极表面的 SERS 谱显示出了明显的变化. 图 3(A) 谱线 a 是开路电位 -0.4 V (vs. SCE) 下吡啶吸附在银电极上的 SERS 光谱. 在开路电位下,银电极上强的 SERS 峰主要来自吡啶分子环呼吸振动模(ν_1)和环三角畸变振动模(ν_{12}),类似液态吡啶的常规拉曼光谱^[3, 6]. 当电位负移到 -0.6 V (vs. SCE) 时,对应于环呼吸振动模的 SERS 谱峰强度显著增强,而相对于环呼吸振动谱峰,对应于环三角畸变振动模的 SERS 谱峰强度变化则较小,几乎不展示增强效应^[3]. 同时,其它的 SERS 谱峰,如不对称环弯曲振动模(ν_{6a})、C—H 面内弯曲振动模(ν_{9a})和环对称伸缩振动模(ν_{8a})的 SERS 强度得到了明显增强. 这 3 个较强的 SERS 谱峰均属于全对称振动模. 在吡啶分子的 SERS 谱中,非全对称振动模的 SERS 信号相对弱于全对称振动模^[49].

上述这些振动模均为吡啶分子的全对称振动模,从电磁增强的表面选律来看,电磁增强对所有这些振动模的贡献是相近的.为了更好地解释以上现象,需要从化学增强机理分析,探讨其增强机制.化学增强效应主要来源于以下2种增强机制:由化学成键导致的相对强度变化和由电荷转移机理导致的振动模选择性增强^[12,32].对于化学成键导致的增强,吸附物种和金属表面成键影响了分子的电子结构,从而影响吸附分子极化率的变化,改变分子的相对拉曼光谱强度.分子在金属表面的吸附作用依赖于分子以及金属簇的前线轨道信息.吡啶(Py)环N原子上的孤对轨道具有很强的给电子能力,且能在金属表面形成较强的吸附作用,常作为SERS表面探针分子.通常,吡啶在金属表面有如下3种吸附构型^[16]:(1)通过N原子的孤对轨道以 σ 配位键的方式垂直吸附在金属表面;(2)通过吡啶环以 π 键平躺吸附到金属表面;(3)通过N原子的孤对轨道和碳原子(α -吡啶基)垂直吸附到金属表面.人们发现当芳香类分子平躺吸附于金属表面时,吡啶的 π 轨道与金属表面作用,芳香环的呼吸振动模频率会显著减小.然而,在EC-SERS实验中,吡啶吸附态的环呼吸振动模的拉曼谱峰均蓝移.在SERS实验中,吡啶分子的覆盖度常达到满单层,且电极电位相对于零电荷电位不太正时,吡啶分子常采用以N原子垂直于金属表面的吸附构型^[26].

图3(B)和(C)分别是实验开路电位下SERS谱和理论计算吡啶分子以N孤对轨道与金属簇作用的拉曼光谱.当考虑吡啶与 Ag_2 银簇沿键轴方向靠近时,其计算拉曼光谱与开路电位下实验SERS谱一致.该模拟拉曼光谱也与纯液态吡啶的常规拉曼光谱相近.在这些情况下,其计算拉曼光谱与常规实验谱相近^[32,47].该结果表明,尽管在开路电位下银电极表面带了一定的正电荷,但吡啶与电极表面银原子作用仍较弱,成弱的化学吸附键,成键能约为41.87 kJ/mol左右^[18,19,25].当考虑吡啶与铜和金簇作用时,其成键能分别增加到约71.18 kJ/mol,其计算拉曼光谱的相对强度发生明显改变, ν_1 模比 ν_{12} 模的拉曼强度变强^[30,32].同样,当吡啶与 Pt_5 簇作用时,其吸附作用增强,在计算拉曼光谱中 ν_1 和 ν_{12} 模的相对拉曼强度能很好地再现实验谱^[30].以上结果表明理论计算拉曼光谱能够很好地重现吡啶的液体谱和与吸附在银电极上的SERS谱,也较好地再现了吡啶吸附在金、铜和过渡金属铂上时, ν_1 和 ν_{12} 2个模的相对强度变化.因此这2个振动模相对拉曼强度的改变表明吡啶在金属电极表面形成化学吸附键的强弱,强的化学吸附作用导致 ν_{12} 的相对拉曼强度变弱.在这种情况下,三角畸变振动模的相对SERS强度明显减小.Zhao等^[39]和Jensen等^[50]采用更大金属簇,如 Ag_{20} ,模拟吡啶在银、金等金属上的拉曼光谱,他们的理论分析结果与我们的一致.另外,在图3(B)中实验测定吡啶吸附于粗糙铂电极上的SERS谱中 932 cm^{-1} 处的谱峰来自电解质阴离子 ClO_4^- ,这是它的全对称振动模的拉曼谱峰.

当分子以多层吸附在金属表面时,表面第一层分子的SERS增强因子约为其它层的10倍.Otto^[11]称之为第一层效应.依据我们上面的计算,对于环呼吸振动模,吡啶通过吸附作用在金属表面增强因子可以达到10左右.在过渡金属铂上计算这种增强因子可以达到50^[51].同时,这种增强效应对不同的全对称振动模的贡献也不完全相同,如上面考虑的 ν_1 和 ν_{12} 情况.这种增强效应也一般小于光驱电荷转移机理对SERS增强效应的贡献,后者的增强效应可以达到 10^3 倍.

电荷转移增强是化学增强机理的主要部分.对于吡啶在银电极上的吸附,SERS光谱及相关实验研究表明存在光驱电荷转移增强,其方向是从金属到吡啶分子^[38,52,53].我们^[32,33]以吡啶- Ag_2 金属簇为模型体系,计算了基态和光驱电荷转移态的优化结构和振动频率,并进而在谐近似下得到势能面的激发态相对于基态的势能面平衡位置的位移,从而计算出不同全对称振动模的Huang-Rhys因子.利用Huang-Rhys因子和拉曼光谱理论^[54],计算出吸附吡啶分子的全对称模对电荷转移拉曼散射过程的贡献.在表1中可以看到吡啶分子的 ν_1 , ν_{9a} , ν_{8a} 和 ν_{6a} 4个全对称振动模有大的Huang-Rhys因子,电荷转移增强机理显著增强这4个振动模的拉曼强度.同时, ν_{12} , ν_{18a} 和 ν_{19a} 振动模以及与C—H伸缩相关的振动模的Huang-Rhys因子明显较小,类共振电荷转移态对这些振动模的拉曼信号增强效应较小.

图3(D)是用表1中理论计算的振动频率和Huang-Rhys因子计算的吡啶 ν_1 和 ν_{12} 振动模的拉曼光谱.结果表明,在考虑光驱电荷转移增强机理后, ν_1 和 ν_{12} 振动模的相对拉曼强度发生显著变化.在上述计算中,我们^[32]采用光驱电荷转移态的电子衰减因子约为 1880 cm^{-1} ,这小于以前基于半经典时间波

包方法分析吡啶在银电极上的衰减因子(3000 cm⁻¹)^[38],但是更接近实验值,如来自电子能量损失谱中提供的电荷转移态的参数^[41].基于以上计算结果,我们^[33]也对吡啶分子吸附在银电极上其它全对称振动模的拉曼光谱进行了理论分析,计算结果表明,由于光驱电荷转移激发态的振动模选择性,不同振动模的 SERS 信号对激发波长和应用电位的响应不同.

Table 1 Huang-Rhys factors (s) and vibrational frequencies (ω) of totally symmetry modes for the ground and excited states of Py-Ag₂, calculated at the B3LYP/6-311+G/LANL2DZ level***

Mode	ν_2	ν_{13}	ν_{20a}	ν_{8a}	ν_{19a}	ν_{9a}	ν_{18a}	ν_{12}	ν_1	ν_{6a}
s	0	0	0.001	0.288	0.021	0.339	0.052	0.035	0.309	0.152
$\omega_{\text{Ground state}}/\text{cm}^{-1}$	3097.2	3076.5	3067.7	1605.4	1485.4	1217.2	1071.7	1030.8	1005.6	623.9
$\omega_{\text{Excited state}}/\text{cm}^{-1}$	3054.8	3100.5	3077.9	1579.0	1435.3	1189.0	985.2	1019.4	937.6	613.8

* Theoretical calculation was carried out at the B3LYP/6-311+G**/LANL2DZ level^[32].

在电化学体系中,吸附分子的 SERS 强度往往是所施加电极电位的函数.对许多表面吸附物种来说,通过电位调节,在界面存在激发电荷转移态,从而 SERS 光谱强度都会随电极电位的变化而出现最大值,并且峰值最强时的电位会随激发光波长的变化而位移^[33,38,55].在电荷转移增强机理中,光驱电荷转移方向有 2 种,即电荷从金属转移到吸附分子,或电荷从吸附分子转移到金属表面.当入射光子能量和光驱电荷转移态的激发能量匹配时,光驱电荷转移态作为共振拉曼散射的中间态,导致吸附分子的极化率极大地增大,产生类共振拉曼光谱.

通过以上量子化学计算与拉曼光谱理论相结合,不论是计算振动频率,还是计算拉曼光谱强度,目前均能与实验结果较好地吻合,这表明量子化学计算方法在 SERS 光谱的理论分析和机理研究方面扮演重要角色.除考虑电磁场对拉曼信号的增强外,对 EC-SERS 谱的相对强度影响,需要从吸附化学键和光驱电荷转移机理方面入手,了解 SERS 谱峰频率和强度随电位的变化.对于第二种化学增强机理,即电荷转移增强机理,在激光诱导下金属表面和吸附分子形成新的电子激发态-光驱电荷转移态,它对 SERS 强度产生增强效应,具有对振动模的选择性.这一方面可用于分析 SERS 信号相对强度的变化,另一方面基于对 SERS 光谱的分析,可能用于研究金属纳米结构表面激发态结构的演化特征^[56].利用电化学 SERS 理论方法,对在 SERS 领域最经典吸附体系的研究,合理地分析了吡啶在多种金属电极上吸附的 SERS 光谱.另外,一些实验表明,吡啶分子在金属表面生成吡啶基,其可能进一步发生二聚,生成 4,4'-联吡啶或 2,2'-联吡啶结构^[57].因此,SERS 光谱不仅能用于分析电极表面吸附分子,而且可以进一步用于表征电化学反应.

3 水的吸附及 EC-SERS 光谱

水不仅是电化学反应的重要溶剂,而且直接影响界面双电层结构和电化学反应机理.电化学反应的机理是电化学中研究最多的模型体系.水的阴极还原和阳极氧化过程分别发生析氢反应(HER)和析氧反应(OER),电极电势是影响这 2 种反应速率的最重要因素,直接与水在电极表面的吸附取向和反应机理相关.目前,不同的实验技术和理论方法已应用于电化学界面水的吸附结构和反应性质的研究.水在电极表面的吸附构象依赖于电位和金属电极的性质^[58,59].如图 4(A)所示,随电极电位改变,在零电荷电位以正,水偏好以氧端靠向电极表面,当电位达到氧析出电位,发生 OER 反应.当电位在零电荷电位以负,水分子以氢端靠向电极表面.在电位达到氢析出电位时,发生 HER 反应.由于水的化学性质与其吸附结构相关,表征水的结构随电位变化对探讨水的电化学性质极为重要.

EC-SERS 谱能提供电化学界面不同物种的指纹信号,并已用于电化学界面水结构的研究.由于水的拉曼散射截面很小,直接用拉曼光谱研究电化学界面单层吸附量的水分子,常因拉曼信号很弱,难以获得水在电极表面的吸附结构信息.利用 SERS 技术已经成功检测到金、银、铂、钯等电催化中常用的金属表面水的拉曼光谱,这对于研究界面水结构提供了重要的信息^[3].结合 SERS 谱,根据水的 O-H 伸缩振动频率的电化学 Stark 效应,可推断出水在不同电极表面的吸附结构^[44].同时,我们也注意到界面水的吸附结构与金属电极的性质密切相关.在银和金电极表面,水直接吸附在电极表面,O—

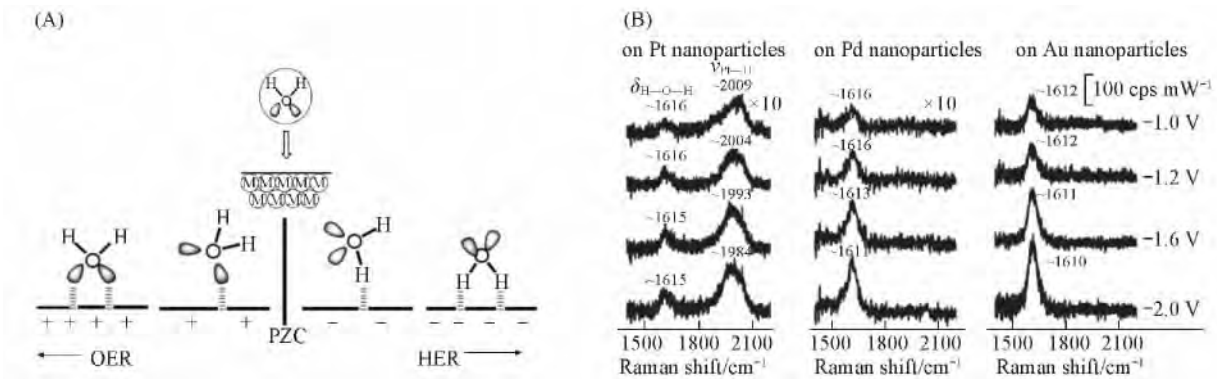


Fig.4 Adsorbed directions of water changed with the surface charges upon more negative potential(A) and SERS spectra of water molecules adsorbed on Pt , Pd and Au nanoparticles(B) [60]

Copyright from the Royal Society of Chemistry.

H 伸缩振动频率的电化学 Stark 效应较大^[51]. 借力于金纳米粒子核所具有的强 SPR 长程电磁作用, 我们^[60] 已获得了铂壳、钯壳等过渡金属表面吸附水的 SERS 光谱. 在铂表面, 电位较负时, 铂电极表面发生析氢反应, 氢原子吸附于铂电极表面, 水通过二氢键吸附于表面的第二层, 导致界面水的 O—H 振动 Stark 效应较小^[44]. 在钯包金纳米粒子膜电极表面上, 氢原子在钯表面偏向吸附于穴位, 由于其拉曼散射截面很小, 拉曼信号低于拉曼谱仪的检测限, 我们^[44, 60] 没有观察到 Pd—H 伸缩振动的拉曼谱峰. 同时由于水分子直接与钯表面作用, 导致其 O—H 伸缩振动的电化学 Stark 效应较大. 我们^[44] 注意到在电位极负的情况下, 吸附水分子 SERS 谱弯曲振动模的拉曼强度显著增强. 如图 4(B) 所示, 在电化学阴极极化条件下, 相对于水的 O—H 伸缩振动的 SERS 谱峰强度, 随着电位变负, 弯曲振动模的 SERS 峰峰高显著增加^[60]. 在气相下, 弯曲振动的拉曼强度仅为伸缩峰的百分之一^[34].

基于金属簇模型和密度泛函理论方法, 研究了金属阴极表面不同水物种的吸附和表面增强拉曼光谱特征. 在 B3LYP/aug-cc-PVTZ(O ,H) / LanL2DZ(Ag ,Au ,Pt ,Pd) 水平上, 我们^[31, 44] 采用 DFT 方法计算水在金属电极上的吸附和拉曼光谱. 在金属阴极表面, 水分子的拉曼光谱特征与其吸附结构紧密相关. DFT 结果表明, 水分子的弯曲振动 SERS 谱峰强度随电位负移显著增强, 这与以氢端吸附的表面结构有关^[31]. 水以氢端吸附于电极表面, 这种水分子与表面的作用类似于水与具有大极化率的阴离子作用, 可导致水的弯曲振动的拉曼强度增强^[60]. 随电位负移, 水分子以氢端与阴极极化的电极表面金属原子成氢键作用^[59], 经水弯曲振动模与氢键振动模的耦合, 引起弯曲振动模强度显著增强^[31]. 这一点可用于从拉曼光谱推断表面水分子的吸附取向.

以水分子与金原子、金阴离子以及带不同电荷的 Au_{10}^{δ} ($\delta = -1, -2$) 簇计算的拉曼光谱为例说明水的弯曲振动拉曼强度变化(图 5). 用荷电簇模拟表面吸附位, 拉曼强度变化依赖于金属簇表面带电量. 在图 5 中, 水分子的弯曲振动拉曼强度显著弱于它的 O—H 伸缩振动的强度. 当水分子以氧端与金原子作用时, 其弯曲振动仅增强了 4 倍, 而当以氢端与金阴离子作用时, 弯曲振动的拉曼强度增强了 127 倍, 弯曲振动和伸缩振动的拉曼强度之比 (I_b/I_s) 达到 0.46. 增大金簇到 10 个原子, 随带电量由 -1 增加到 -2, O—H 弯曲振动与伸缩振动的拉曼强度之比明显增大到 1.0. 总之, 通过密度泛函理论计算, 结合电化学伏安和表面增强拉曼光谱的测量, 在币族金属阴极表面, 水弯曲振动的 SERS 谱峰强度变化表明 SERS 谱可用于表征界面水分子的吸附结构, 水分子与表面形成强的氢键作用, 水弯曲振动模的拉曼强度可能用于确定其吸附取向, 并与表面电荷密度相关.

在不同 pH 值下, 水的 OH 伸缩振动模的 Stark 斜率随 pH 值的增加而增强. 在不同 pH 值下, 电极表面的吸附物种不同. DFT 理论计算表明, 在电极表面溶剂化氢氧根的吸附物种具有较大的极化性, 因为溶液中氢氧根离子的低能激发态要比中性水和酸性环境中的水分子低, 导致界面溶剂化氢氧根的水 O—H 伸缩振动拉曼光谱信号更强. 相比之下, 溶剂化质子的水具有较小的极化性, 其周围水分子的拉曼强度相对较弱. 这导致在碱性环境下界面水的拉曼强度比酸性和中性环境中的要强 6 倍^[44]. 最近, 我们^[45] 也初步探讨了具有较强 SPR 效应的银和金纳米电极上光解水析氢的机理, 提出了表面电子-水

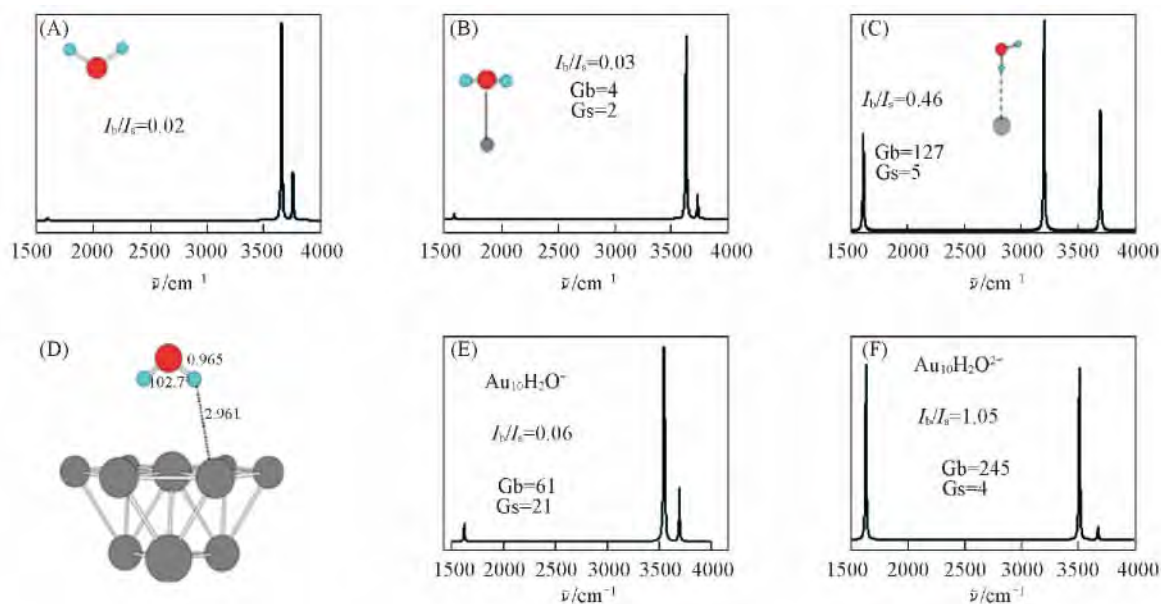


Fig.5 Calculated structures and SERS spectra from cluster models for a water molecule adsorbed on negatively charged $\text{Au}_{10}^{\delta} (\delta = -1, -2)$ [44]

Copyright from the Royal Society of Chemistry. (A) Simulated Raman spectrum of free water molecule; (B) simulated Raman spectrum of $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Au}$ through the interaction between O and Au atoms; (C) simulated Raman spectrum of $\text{HOH}\cdots\text{Au}^-$ through the interaction between H atom and Au anion; (D) $[\text{Au}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^{\delta} (\delta = -1, -2)$ clusters; (E) simulated Raman spectrum of $\text{Au}_{10}\text{-H}_2\text{O}^-$ complex; (F) simulated Raman spectrum of $\text{Au}_{10}\text{-H}_2\text{O}^{2-}$ complex.

合质子离子对的概念,并提出了在光诱导下的析氢反应机理,认为在银和金等高过电位电极表面产生的氢原子并不直接吸附在电极表面,其直接在界面溶液层中复合产生氢气.在可见光激发下,表面电子诱导水合质子从 Eigen 结构异构化为 Zundel 离子,并经低能垒的电子转移,电子还原 Zundel 结构水合质子为溶剂化氢原子.这为电化学和光化学结合研究纳米结构表面光解水析氢反应提供了理论基础.

4 银电极上对巯基苯胺的表面催化偶联反应

硝基苯类衍生物到相应苯胺类衍生物的还原反应是电化学经典研究体系之一.其产物是重要的工业产品,可以作为药物和染料的中间体.硝基苯类衍生物的 SERS 谱峰中 1338 cm^{-1} 处硝基峰的消失意味着硝基被还原.然而,由于复杂的反应机理,确定其还原产物一直是 SERS 研究的难点^[61, 62].目前主要的问题是不清楚实验观测谱对应的是芳香氨还是偶氮苯类化合物.这主要是由于相应的苯胺类化合物吸附在银表面时也能给出与偶氮类相似的 SERS 光谱,因此,在对该类反应的研究中,表面物种的鉴定一直是 SERS 争论的焦点. Osawa 等^[63]研究了对硝基苯硫酚(PNTP)在粗糙银电极上的电化学还原,发现硝基的谱峰消失后产生新的拉曼谱峰,而这些新的 SERS 信号与对巯基苯胺(PATP)吸附在粗糙银电极上的 SERS 谱一致.他们之后用光驱电荷转移机理解释了 PATP 吸附在粗糙 Ag 电极表面的 SERS 谱^[64].也有认为吸附后发生异构化^[65]或可能生成偶氮的报道^[66].

为了解 PATP 还原产物和 PATP 谱峰的增强机理,我们对 PATP 分子和其吸附在电化学银表面上的拉曼光谱进行了研究.对于 PATP 分子,我们^[15, 67]既考虑了它以巯基在银表面顶位、桥位和穴位的吸附构型,也考虑了巯基和氨基同时与银簇作用的双端吸附构型.计算结果表明,在 SERS 谱中出现的新峰不同于吸附 PATP 基频峰.同时在 TD-DFT 计算中,我们的计算表明其低能激发态对应于从 PATP 到银簇的光驱电荷转移态,而不是从银表面到 PATP 分子的光驱电荷转移态^[15].因此我们提出新的谱峰应来自相应的偶氮化合物.对于 PNTP 和 PATP,它们分别通过还原和氧化生成对二巯基偶氮苯(DMAB).该分子由于存在共轭的偶氮基团,在可见光区有一定吸收,产生比 PATP 分子更强的共振拉曼信号,且其拉曼信号主要来自偶氮基团,位于 $1140, 1391$ 和 1440 cm^{-1} ^[15, 64].同时,对于与银簇作

用的 DMAB 复合体系, TD-DFT 计算表明光驱电荷转移方向是从银簇到分子, 这与 EC-SERS 实验观测的现象, 即对于特定振动模拉曼强度最大的电位随激发光波长红移发生负移相吻合^[15, 64].

图 6 是计算吸附 PATP 和 DMAB 的拉曼光谱. 尽管 DMAB 是 PATP 的氧化偶联产物, 但其 SERS 光谱相差极大. 如图 6(A), 吸附在银上的 PATP 的强 SERS 峰主要在 377, 634, 1071, 1182 和 1605 cm^{-1} 处, 而图 6(B) 中 DMAB 的强峰主要在 1068, 1125, 1388, 1428 和 1582 cm^{-1} 附近, 特别是中间 3 个谱峰主要来自偶氮基团的振动, 其中 1125 cm^{-1} 处的拉曼谱峰归属为 C—N 对称伸缩振动, 而 1388 和 1428 cm^{-1} 处的拉曼谱峰主要来自 N—N 伸缩与苯环的 C—H 面内弯曲的耦合振动^[15, 67]. 这些 SERS 谱峰要比 PATP 的强约 1000 倍. 这与合成 DMAB 的 SERS 谱一致^[68].

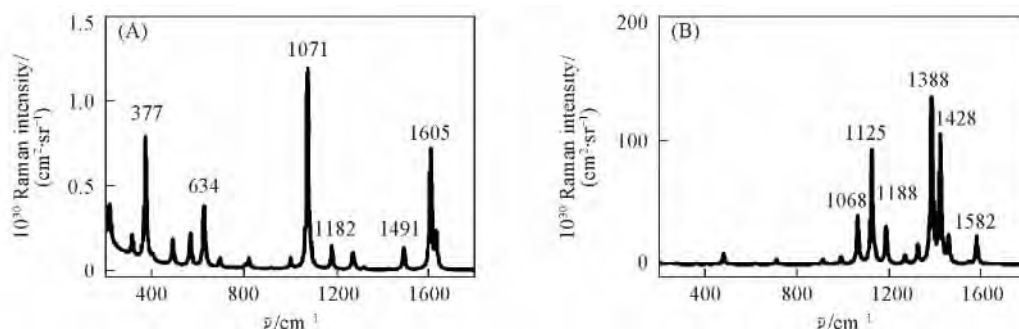


Fig.6 Calculated Raman spectra of PATP-Ag5(A) and Ag5-DMAB-Ag5(B) on Ag clusters^[67]

Copyright from the Royal Society of Chemistry.

图 7 示出了 PATP 在固-气界面和固-液界面发生表面催化偶联反应转化为 DMAB 的反应机理. 不同于传统半导体材料的光催化反应, 等离激元纳米结构上的光催化反应是通过 SPR 产生高于金属费米能级的“热电子”及低于金属费米能级的“热”空穴发生. 图 7(A) 是 PATP 在固-气界面的反应机理^[69, 70]. SPR 产生的热电子转移到金属表面的氧气, 诱导氧气发生活化, 解离生成高活性的表面氧物种. 吸附在金属表面的 PATP 分子与表面氧物种反应, 经过氧化脱氢偶联最终转化为 DMAB^[70]. 图 7(B) 是 PATP 在固-液界面的反应机理^[69]. 由于金属能带连续分布, SPR 弛豫产生的电子/空穴具有一定的能量范围. 当表面吸附物种的能级与光生电子/空穴能级匹配时, 有利于发生电子转移或空穴转移反应. PATP 分子的 HOMO 能级与 SPR 产生的“热”空穴能级匹配, 可以发生空穴转移反应氧化偶联生成 DMAB, 而 SPR 产生的“热”电子可以还原溶剂水分子生成氢气^[69, 71]. 目前该反应已成为研究 SPR 增强化学反应的模型体系^[72].

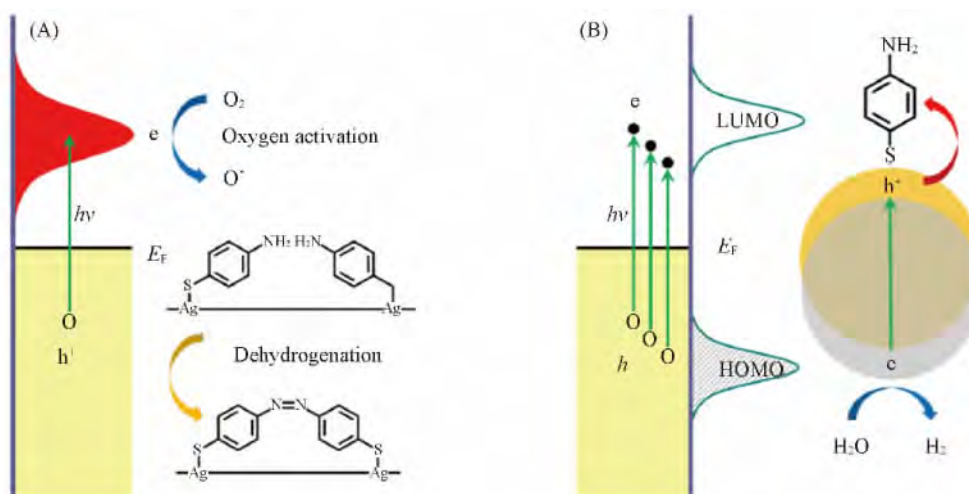


Fig.7 Schematic diagrams of the mechanisms of surface plasmon enhanced photoelectrochemical reaction

(A) Oxygen activation at solid-gas interfaces; (B) hole oxidation at electrode-electrolyte interfaces.

5 结论与展望

电化学 SERS 光谱方法可在分子水平表征分子表面吸附结构和成键性质,为谱学电化学提供了新的机遇.将量子化学理论计算与电化学 SERS 光谱结合,不但发挥了振动光谱方法探讨界面吸附分子处于基态的指纹信息,而且可能获得表面电子激发态信息.因此,通过对 SERS 光谱相关信息分析,将揭示电化学表面吸附、反应和光电化学过程的本质.

利用电化学 SERS 理论方法计算了吡啶吸附在多种金属电极上的 SERS 光谱.不论频率还是强度,都与实验结果非常吻合,这表明了该理论方法的可靠性.在电化学吸附体系中得到了很好的验证.我们已将基于量子化学计算的 EC-SERS 理论计算应用于电化学反应体系.结合 EC-SERS 实验,通过分析电子转移、化学键的形成和断裂,确定参与后续反应、寿命短的反应中间体苄基自由基的吸附结构从而全面解析苄基氯在银电极上的电还原反应机理^[17].

SERS 理论涉及光、分子和纳米结构三者之间的复杂相互作用.虽然文献中已有报道尝试建立 SERS 增强机理的统一理论,但目前还没有能全面揭示 SERS 机制的理论方法和模型.在电化学 SERS 体系,除了以上的 3 个因素外,还需要考虑分子在带电电极表面的吸附,涉及光、分子、纳米结构和电场四者之间的复杂相互作用.因此,亟需建立理论方法和模型来全面考虑四者之间的相互作用,以全面揭示电化学 SERS 机制.

利用 SERS 光谱研究 SPR 驱动化学反应已成为探索光电化学的新方向.基于密度泛函理论分析,我们首次提出了对巯基苯胺在银电极上发生表面催化偶联反应,并通过理论预测和实验合成反应产物,证明了我们的观点,推翻了早期的异常拉曼信号来自光驱电荷转移机理的论断.目前该反应已成为 SPR 增强光化学反应的模型体系.它不仅表明 SPR 可产生高能量载流子,如激发电子、空穴,引发了化学反应,而且表明 SERS 光谱技术可能用于研究 SPR 驱动的光电化学反应,探索 SPR 纳米级距离敏感性以及纳米间隙结构 SPR 热点的化学性质.

参 考 文 献

- [1] Fleischmann M., Hendra P. J., Mcquillan A., *J. Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *26*, 163—166
- [2] Jouanne M., Beserman R., Balkanski M., Jain K. P., *Solid State Communications*, **1974**, *15*(2), 251—253
- [3] Wu D. Y., Li J. F., Ren B., Tian Z. Q., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*(5), 1025—1041
- [4] Tian Z. Q., Ren B., Li J. F., Yang Z. L., *Chem. Commun.*, **2007**, (34), 3514—3534
- [5] Nie S. M., Emery S. R., *Science*, **1997**, *275*(5303), 1102—1106
- [6] Tian Z. Q., Ren B., Wu D. Y., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(37), 9463—9483
- [7] Tian Z. Q., Ren B., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2004**, *55*, 197—229
- [8] Abdelsalam M., Bartlett P. N., Russell A. E., Baumberg J. J., Calvo E. J., Tognalli N. G., Fainstein A., *Langmuir*, **2008**, *24*(13), 7018—7023
- [9] Ding S. Y., Yi J., Li J. F., Tian Z. Q., *Surf. Sci.*, **2015**, *631*, 73—80
- [10] Lombardi J. R., Birke R. L., Lu T., Xu J., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4174—4180
- [11] Otto A. J., *Raman Spectrosc.*, **2005**, *36*(6/7), 497—509
- [12] Ding S. Y., Wu D. Y., Yang Z. L., Ren B., Xu X., Tian Z. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2008**, *29*(12), 2569—2581(丁松园, 吴德印, 杨志林, 任斌, 徐昕, 田中群. 高等学校化学学报, **2008**, *29*(12), 2569—2581)
- [13] Tian Z. Q., Wu D. Y., *Unified Theory of Surface Enhanced Spectroscopy*, 10000 Selected Problems in Sciences: Chemistry, Science Press, Beijing, **2009**, 210(田中群, 吴德印. 表面增强光谱学的统一理论, 10000 个科学难题, 化学卷, 北京: 科学出版社, **2009**, 210)
- [14] Lombardi J. R., Birke R. L., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(14), 5605—5617
- [15] Wu D. Y., Liu X. M., Huang Y. F., Ren B., Xu X., Tian Z. Q., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(42), 18212—18222
- [16] Su S., Huang R., Zhao L. B., Wu D. Y., Tian Z. Q., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2011**, *27*(4), 781—792
- [17] Wang A., Huang Y. F., Sur U. K., Wu D. Y., Ren B., Rondinini S., Amatore C., Tian Z. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(28), 9534—9536
- [18] Ding S. Y., Liu B. J., Jiang Q. N., Wu D. Y., Ren B., Xu X., Tian Z. Q., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4962—4964
- [19] Wu D. Y., Hayashi M., Chang C. H., Liang K. K., Lin S. H., *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*(9), 4073—4085
- [20] Huang R., Yang H. T., Cui L., Wu D. Y., Ren B., Tian Z. Q., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*(45), 23730—23737

- [21] Tao S. , Yu L. J. , Pang R. , Huang Y. F. , Wu D. Y. , Tian Z. Q. , *J. Phys. Chem. C* , **2013** , 117(37) , 18891—18903
- [22] Krishnan R. , Binkley J. S. , Seeger R. , Pople J. A. , *J. Chem. Phys.* , **1980** , 72(1) , 650—654
- [23] Kendall R. A. , Dunning T. H. , Harrison R. J. , *J. Chem. Phys.* , **1992** , 96(9) , 6796—6806
- [24] Hay P. J. , Wadt W. R. , *J. Chem. Phys.* , **1985** , 82(1) , 299—310
- [25] Wu D. Y. , Hayashi M. , Shiu Y. J. , Liang K. K. , Chang C. H. , Yeh Y. L. , Lin S. H. , *J. Phys. Chem. A* , **2003** , 107(45) , 9658—9667
- [26] Wu D. Y. , Ren B. , Xu X. , Liu G. K. , Yang Z. L. , Tian Z. Q. , *J. Chem. Phys.* , **2003** , 119(3) , 1701—1709
- [27] Liu J. L. , Guo Y. , Xue Y. , Yan G. S. , *Chem. J. Chinese Universities* , **2009** , 30(1) , 100—105(刘靖丽, 郭勇, 薛英, 鄢国森, 高等学校化学学报, **2009** , 30(1) , 100—105)
- [28] Xue Y. , Xie D. Q. , Yan G. S. , *Int. J. Quantum Chem.* , **2000** , 76(6) , 686—699
- [29] Wu D. Y. , Ren B. , Jiang Y. X. , Xu X. , Tian Z. Q. , *J. Phys. Chem. A* , **2002** , 106(39) , 9042—9052
- [30] Wu D. Y. , Liu X. M. , Duan S. , Xu X. , Ren B. , Lin S. H. , Tian Z. Q. , *J. Phys. Chem. C* , **2008** , 112(11) , 4195—4204
- [31] Wu D. Y. , Duan S. , Liu X. M. , Xu Y. C. , Jiang Y. X. , Ren B. , Xu X. , Lin S. H. , Tian Z. Q. , *J. Phys. Chem. A* , **2008** , 112(6) , 1313—1321
- [32] Wu D. Y. , Hayashi M. , Lin S. H. , Tian Z. Q. , *Spectroc. Acta Pt. A: Molec. Biomolec. Spectr.* , **2004** , 60(1/2) , 137—146
- [33] Lee M. T. , Wu D. Y. , Tian Z. Q. , Lin S. H. , *J. Chem. Phys.* , **2005** , 122(9) , 094719
- [34] Bruckbauer A. , Otto A. , *J. Raman Spectrosc.* , **1998** , 29(8) , 665—672
- [35] Billmann J. , Otto A. , *Solid State Commun.* , **1982** , 44(2) , 105—107
- [36] Osamura Y. , Yamaguchi Y. , Schaefer H. F. , *J. Chem. Phys.* , **1982** , 77(1) , 383—390
- [37] Nakai H. , Nakatsuji H. , *J. Chem. Phys.* , **1995** , 103(6) , 2286—2294
- [38] Rubim J. C. , Corio P. , Ribeiro M. C. C. , Matz M. , *J. Phys. Chem.* , **1995** , 99(43) , 15765—15774
- [39] Zhao L. L. , Jensen L. , Schatz G. C. , *J. Am. Chem. Soc.* , **2006** , 128(9) , 2911—2919
- [40] Kambhampati P. , Child C. M. , Foster M. C. , Campion A. , *J. Chem. Phys.* , **1998** , 108(12) , 5013—5026
- [41] Avouris P. , Demuth J. E. , *J. Chem. Phys.* , **1981** , 75 , 4783—4794
- [42] Fang Y. , Liu Z. , *Science China Chemistry* , **2010** , 53(3) , 543—552
- [43] Jinnouchi R. , Anderson A. B. , *Physical Review B* , **2008** , 77(24)
- [44] Li J. F. , Huang Y. F. , Duan S. , Pang R. , Wu D. Y. , Ren B. , Xu X. , Tian Z. Q. , *Phys. Chem. Chem. Phys.* , **2010** , 12(10) , 2493—2502
- [45] Pang R. , Yu L. J. , Wu D. Y. , Mao B. W. , Tian Z. Q. , *Electrochim. Acta* , **2013** , 101 , 272—278
- [46] Creighton J. A. , Eds.: Tian Z. Q. , Ren B. , *Progress in Surface Raman Spectroscopy: Theory, Techniques & Applications* , Xiamen University Press: Xiamen , **2000** , 11—16
- [47] Klots T. D. , *Spectroc. Acta Pt. A: Molec. Biomolec. Spectr.* , **1998** , 54(10) , 1481—1498
- [48] Schlucker S. , Singh R. K. , Asthana B. P. , Popp J. , Kiefer W. , *J. Phys. Chem. A* , **2001** , 105(43) , 9983—9989
- [49] Creighton J. A. , *Surface Science* , **1986** , 173(2/3) , 665—672
- [50] Jensen L. , Zhao L. L. , Schatz G. C. , *J. Phys. Chem. C* , **2007** , 111(12) , 4756—4764
- [51] Wu D. Y. , Zheng J. Z. , Ren B. , Xu X. , Tian Z. Q. , *Spectrosc. Spectr. Anal.* , **2005** , 25(3) , 365—368
- [52] Ingram J. C. , Pemberton J. E. , *Langmuir* , **1992** , 8(8) , 2034—2039
- [53] Arenas J. F. , Tocon I. L. , Otero J. C. , Marcos J. I. , *J. Phys. Chem.* , **1996** , 100(22) , 9254—9261
- [54] Islampour R. , Hayashi M. , Lin S. H. , *J. Raman Spectrosc.* , **1997** , 28(5) , 331—338
- [55] Xie Y. , Wu D. Y. , Liu G. K. , Huang Z. F. , Ren B. , Yan J. W. , Yang Z. L. , Tian Z. Q. , *J. Electroanal. Chem.* , **2003** , 554/555 , 417—425
- [56] Clark J. H. , Dines T. , *J. Angew. Chem. Int. Ed.* , **1986** , 25 , 131—158
- [57] Matz D. L. , Pemberton J. E. , *J. Phys. Chem. C* , **2012** , 116(21) , 11548—11555
- [58] Toney M. F. , Howard J. N. , Richer J. , Borges G. L. , Gordon J. G. , Melroy O. R. , Wiesler D. G. , Yee D. , Sorensen L. B. , *Nature* , **1994** , 368(6470) , 444—446
- [59] Velasco-Velez J. J. , Wu C. H. , Pascal T. A. , Wan L. F. , Guo J. , Prendergast D. , Salmeron M. , *Science* , **2014** , 346(6211) , 831—834
- [60] Jiang Y. X. , Li J. F. , Wu D. Y. , Yang Z. L. , Ren B. , Hu J. W. , Chow Y. L. , Tian Z. Q. , *Chem. Commun.* , **2007** , 43(44) , 4608—4610
- [61] Gao P. , Gosztola D. , Weaver M. J. , *J. Phys. Chem.* , **1988** , 92(25) , 7122—7130
- [62] Sun S. , Birke R. L. , Lombardi J. R. , Leung K. P. , Genack A. Z. , *J. Phys. Chem.* , **1988** , 92(21) , 5965—5972
- [63] Matsuda N. , Yoshii K. , Ataka K. , Osawa M. , *Chem. Lett.* , **1992** , 1385—1388
- [64] Osawa M. , Matsuda N. , Yoshii K. , Uchida I. , *J. Phys. Chem.* , **1994** , 98(48) , 12702—12707
- [65] Hill W. , Wehling B. , *J. Phys. Chem.* , **1993** , 97(37) , 9451—9455

- [66] Yang X. M. , Tryk D. A. , Hashimoto K. , Fujishima A. , *J. Raman Spectroscopy* , **1998** , 29(8) , 725—732
- [67] Wu D. Y. , Zhao L. B. , Liu X. M. , Huang R. , Huang Y. F. , Ren B. , Tian Z. Q. , *Chem. Commun.* , **2011** , 47(9) , 2520—2522
- [68] 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—9246
- [69] Zhao L. B. , Zhang M. , Huang Y. F. , Williams C. T. , Wu D. Y. , Ren B. , Tian Z. Q. , *J. Phys. Chem. Letters* , **2014** , 5(7) , 1259—1266
- [70] Huang Y. F. , Zhang M. , Zhao L. B. , Feng J. M. , Wu D. Y. , Ren B. , Tian Z. Q. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , **2014** , 53(9) , 2353—2357
- [71] Zhao L. B. , Huang Y. F. , Liu X. M. , Anema J. R. , Wu D. Y. , Ren B. , Tian Z. Q. , *Phys. Chem. Chem. Phys.* , **2012** , 14(37) , 12919—12929
- [72] Sun M. , Xu H. , *Small* , **2012** , 8(18) , 2777—2786

Quantum Chemistry Study of Electrochemical Surface-enhanced Raman Spectroscopy[†]

PANG Ran¹ , JIN Xi¹ , ZHAO Liubin² , DING Songyuan¹ , WU Deyin^{1*} , TIAN Zhongqun¹

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces , Department of Chemistry , College of Chemistry and
Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering , Southwest University , Chongqing 400715 , China)

Abstract Considering the study of electrochemical surface adsorption and reaction processes at the molecular level , Surface-enhanced Raman spectroscopy(SERS) shows its particular merits and provides a powerful technical method for this study. However , the mechanism of enhancement needs to be further explored. This review summarizes the systematic work on electrochemical SERS(EC-SERS) by combining quantum chemistry calculations. On the basis of these studies , we can make deep insight for extracting the physical and chemical information in EC-SERS spectra. Focusing on adsorption of pyridine on the electrochemical surface , adsorption and reactional process of water on the surface , and surface coupling reaction for *p*-aminothiophenol , we had illustrated the nature of the adsorption and photochemical reactions on the electrochemical surface.

Keywords Quantum chemistry; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Charge transfer state; Surface plasmon resonance; Electrochemistry

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.21373712 , 21321062 , 21533006) , the National Basic Research Program of China(No.2015CB932303) , and the Open Funds of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , China(No.201416) .