[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201205311

www.whxb.pku.edu.cn

黄曲霉素 B₁ 在银团簇表面吸附的表面增强拉曼光谱

高思敏 王红艳* 林月霞 李汝虎

(西南交通大学物理科学与技术学院, 成都 610031)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法和 6-311g(d, p)(C, H, O)/LanL2DZ(Ag) 基组, 优化得到黄曲霉素分子 AFB₁ 与 Ag 小团簇形成的复合物 AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$) 的稳定结构, 并计算了三种复合物的表面增强拉曼光谱(SERS)和预共振拉曼光谱(SERRS), 与实验结果相一致. 计算结果显示: 三种复合物表面增强拉曼光谱中 C=O 伸缩振动模的增强因子约为 10^2-10^3 , 是由于极化率改变引起的静化学增强. 根据含时密度泛函理论(TDDFT)方法计算得到的吸收光谱, 分别选择 407.5、446.2 和 411.2 nm 作为入射光, 计算三种复合物的共振拉曼光谱, 发现在 SERRS 光谱中, Ag—O 伸缩振动的增强因子达到 10^4 量级, 主要是由电荷转移产生的共振增强引起的.

关键词: 密度泛函理论; 黄曲霉素 B₁; 复合物 AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$); 表面增强拉曼散射; 表面增强预共振拉曼光谱

中图分类号: O641; O647

Surface-Enhanced Raman Spectra of Aflatoxin B₁ Adsorbed on Silver Clusters

GAO Si-Min WANG Hong-Yan* LIN Yue-Xia LI Ru-Hu

(School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China)

Abstract: The structures, surface-enhanced Raman scattering (SERS), and pre-resonance Raman spectra (SERRS) of Aflatoxin B₁ (AFB₁)-Ag_n ($n=2, 4, 6$) complexes were calculated using density functional theory (DFT) with the B3LYP/6-311G(d, p) (C, H, O)/LanL2DZ (Ag) basis set. The results show that the SERS enhancement factors were about 10^2-10^3 for the AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$) complexes, respectively. This is due to the C=O stretch of the pyran ring and the larger static polarizability of the three complexes. The SERS spectra were consistent with the experimental results. The SERRS spectra of the three complexes were obtained by excitation at 407.5, 446.2, and 411.2 nm, which were close to the electronic excitation energy of absorption spectra as determined by time-dependent density functional theory (TDDFT). The SERRS enhancement factors caused by the charge-transfer excitation resonance were about 10^4 , which corresponds to the Ag—O stretching.

Key Words: Density functional theory; Aflatoxin B₁; Complexes AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$); Surface-enhanced Raman scattering; Surface-enhanced resonance Raman spectrum

Received: April 9, 2012; Revised: May 30, 2012; Published on Web: May 31, 2012.

*Corresponding author. Email: hongyanw@home.swjtu.edu.cn; Tel: +86-28-87600963.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (10974161, 11174237), Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (SWJTU09CX079, SWJTU12CX084, 2010ZT06), and Outstanding Student-Funded Project of Southwest Jiaotong University, China (2010XS43).

国家自然科学基金(10974161, 11174237), 中央高校基本科研业务费专项基金(SWJTU09CX079, SWJTU12CX084, 2010ZT06)和西南交通大学优秀生资助项目(2010XS43)资助

1 引言

黄曲霉素(AFs)是一种分子真菌毒素,具有强致癌、致畸和致突变作用,是目前发现的致癌能力最强的化学致癌物质之一,它主要存在于各种动物饲料和人类的食品中.^{1,2} 黄曲霉毒素依据其化学结构的不同,产生的衍生物有黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂、M₁、M₂等 20 余种,最主要的是 B₁、B₂、G₁、G₂,其中黄曲霉毒素 B₁(AFB₁)毒性最强,³ AFB₁的毒性和致畸性将会引起胚胎器官的畸形.⁴ 但是动物饲料和人类的食品中黄曲霉毒素含量很少,常规的仪器难以检测。

随着纳米技术发展,表面增强拉曼散射(SERS)技术被应用到痕量化学物质检测.表面增强拉曼散射是 Fleischmann,⁵ Albrecht⁶ 和 Van Duyne⁷ 等各自发现的一种发生于银、金、铜等少数金属的粗糙电极及其纳米粒子表面,可极大地增强吸附分子拉曼散射信号的现象.通常认为表面等离子共振产生的表面电磁场增强(EM)和电荷转移(CT)引起的化学增强是导致拉曼散射信号极大增强的两种主要原因.⁸ 近年来,国内多个小组通过实验研究,分析其电磁增强机理以及不同纳米结构对表面增强性质的影响,⁹⁻¹¹ 采用密度泛函理论,通过吸附位点模型模拟分子和金属原子或团簇的相互作用也做了许多相关研究.¹²⁻¹⁸ 研究热点主要集中于拉曼光谱的增强机理、分子的吸附取向以及拉曼光谱谱峰的归属等. Nicolás-Vázquez 等¹⁹ 采用密度泛函理论(DFT)方法研究了 AFB₁ 分子中每个内酯环的特性,内酯环中的碳原子具有很高的亲电子特性,键连的氧原子具有很强的电负性. Ramírez-Galicia²⁰ 和 Billes²¹ 等报道了四种黄曲霉毒素的结构,并采用量子力学方法计算了其振动光谱。

本文采用密度泛函理论方法,得到 AFB₁ 分子的拉曼光谱,并与实验 AFB₁ 粉末的拉曼光谱²² 进行比较,发现两者线性非常一致.另外,研究 AFB₁ 分子在 C=O 位吸附 Ag 小团簇形成的复合物 AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6) 的拉曼光谱,分析了 Ag 团簇的尺寸和结构对表面增强拉曼光谱的影响.实验(致谢中吴晓蒙提供)中采用 AFB₁ 溶液吸附在 AgNR 阵列基底获得 SERS 光谱,并与理论计算结果对比.最后,我们计算了三种复合物的预共振拉曼光谱(SERRS),分析了 AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6) 复合物的表面增强拉曼光谱的增强机理。

2 计算方法

根据 Nicolás-Vázquez 等¹⁹ 研究表明 AFB₁ 分子的 C=O 位活性最强,因此采用图 1 所示的三种 AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6) 复合物作为初始结构进行优化, Ag_n (n=2, 4, 6) 团簇初始结构采用 Zhao 等²³ 给出的最稳定结构.本文中的所有计算均采用密度泛函 B3LYP²⁴⁻²⁶ 的方法, C、H、O 原子选用 6-311G(d, p) 基组, Ag 原子采用赝势基组 LanL2DZ,²⁷ 预共振拉曼光谱中的入射光根据含时密度泛函理论(TDDFT)计算得到的吸收光谱确定。

共振拉曼散射和非共振拉曼散射的强度可以由差分拉曼散射界面计算,当入射光为垂直平面极化光(散射角为 90°)时,散射界面可以写成:²⁸

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} (\omega_m - \omega_p)^4 \frac{h}{8\pi^2 c \omega_p} \left\{ 45 \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial Q_p} \right)^2 + 7 \left(\frac{\partial \gamma_p}{\partial Q_p} \right)^2 \right\} \cdot \frac{1}{45[1 - \exp(-hc\omega_p/k_B T)]} \quad (1)$$

其中, T 、 h 、 k_B 、 c 、 σ 、 Ω 和 ϵ_0 分别是温度、Planck 常数、Boltzmann 常数、真空光速、散射截面面积、入射光立体角和介电常数. ω_m 和 ω_p 分别为入射光频率和第 p 个振动模.在上式中:

$$45 \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial Q_p} \right)^2 + 7 \left(\frac{\partial \gamma_p}{\partial Q_p} \right)^2 = I_F \quad (2)$$

I_F 表示拉曼散射因子(或者称为拉曼强度,单位为 a. u.), α_p 和 γ_p 表示各项同性和各向异性极化率张量. Q_p 为第 p 个振动模式的简正坐标.由上式可以看出, I_F 仅由分子性质决定,与拉曼实验条件无关.在本文中, I_F 值是由 Gaussian 09 程序²⁹ 计算得到。

3 结果与讨论

3.1 AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6) 复合物分子结构

优化得到的黄曲霉毒素 B₁ 分子分别键连 Ag₂、Ag₄ 以及 Ag₆ 团簇形成复合物的稳定结构如图 1 所示.由于电负性很强的 O 原子和 Ag 原子之间的相互作用,复合物 AFB₁-Ag₂、AFB₁-Ag₄ 和 AFB₁-Ag₆ 中的 pyrane 环 π 电子重新分布,使得 pyrane 环的共轭性质增强,对应的 C=O 振动模式将被极大的增强.三种复合物中 Ag-O 键长在 0.248–0.277 nm 之间, Ag-Ag 平均键长在 0.265–0.280 nm 之间. AFB₁ 分子与 Ag 团簇的结合能定义为:

$$\Delta E = E(\text{AFB}_1 - \text{Ag}_n) - E(\text{AFB}_1) - E(\text{Ag}_n)$$

其中 $E(\text{AFB}_1 - \text{Ag}_n)$ 表示复合物 AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6)

图1 复合物 $\text{AFB}_1\text{-Ag}_n$ ($n=2, 4, 6$)优化后的结构
Fig.1 Optimized structures of $\text{AFB}_1\text{-Ag}_n$ ($n=2, 4, 6$) complexes

表1 $\text{AFB}_1\text{-Ag}_n$ ($n=2, 4, 6$)复合物结构的基态结合性质

Table 1 Static binding properties between AFB_1 and Ag_n ($n=2, 4, 6$) clusters

Complex	$R_1(\text{Ag}-\text{O}_{13})/\text{nm}$	$R_2(\text{Ag}-\text{O}_{22})/\text{nm}$	$\bar{R}(\text{Ag}_n)/\text{nm}$	$q(\text{Ag}_n)/e$	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{AFB}_1\text{-Ag}_2$	0.255	0.277	0.265	-0.157	-42.22
$\text{AFB}_1\text{-Ag}_4$	0.248	0.259	0.280	-0.179	-65.44
$\text{AFB}_1\text{-Ag}_6$	0.259	0.269	0.280	-0.188	-43.05

$\bar{R}$ is the average of bond lengths between Ag and Ag atoms of Ag cluster; ΔE : binding energy of the complex

优化后的能量, $E(\text{AFB}_1)$ 表示 AFB_1 分子优化后的能量, $E(\text{Ag}_n)$ 表示银团簇的最低能量. 表1表明 $\text{AFB}_1\text{-Ag}_4$ 的结合能最强(约 $-65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 对应的 $\text{Ag}-\text{O}$ 键长最短(0.248和0.259 nm), 因此 AFB_1 分子与 Ag_4 团簇的相互作用最强. 吸附基底团簇不同对

复合物基态性质有十分重要的影响, 而由于基态性质的改变, 也必将对拉曼散射效应产生影响.

3.2 AFB_1 分子及其复合物的表面增强拉曼光谱

采用DFT方法得到 AFB_1 分子拉曼光谱图如图2(a)所示, 与文献²²中实验测得 AFB_1 粉末的拉曼光

图2 (a) B3LYP/6-311G(d, p)计算得到 AFB_1 分子的拉曼光谱; (b) 文献²²中实验得到的 AFB_1 粉末的拉曼光谱
Fig.2 (a) Calculated Raman spectra of AFB_1 molecule with B3LYP/6-311G(d, p); (b) the Raman spectrum of AFB_1 standard (in powder form) from Ref.22

谱(图2(b))比较, 理论计算和实验的拉曼光谱的谱线非常一致, 但是计算拉曼光谱的振动频率整体发生红移, 因为实验和计算中 AFB₁ 分子周围环境不同. AFB₁ 粉末的实验拉曼光谱在 1747 cm⁻¹ (pyrane 环)、1698 cm⁻¹ (cyclopentene 环) 发现 C=O 伸缩振动特征峰, 而计算拉曼光谱中 C=O 伸缩振动则红移至 1869、1789 cm⁻¹ 处. 计算中最强振动峰位于 1589 和 1630 cm⁻¹ 处, 实验中则在 1549 和 1591 cm⁻¹ 处测得相同振动模式的谱峰, 归属于 C—C 伸缩振动, 伴随 C—H 平面外摆动. CH₃ 剪切振动模发生在 1386 cm⁻¹ 处, 而 DFT 结果红移 39 cm⁻¹. 振动模 C—O 伸缩振动, 环骨架变形振动发生在 1361 cm⁻¹ 处, 计算结果在 1375 cm⁻¹ 对应此振动模. C—O—C 伸缩振动实验在 1270 cm⁻¹ 测得, 而理论计算则红移至 1330 cm⁻¹.

在优化得到的复合物结构的基础上, 计算了 AFB₁ 分子吸附在不同尺寸、结构 Ag 团簇表面的表面增强拉曼光谱(图3(a, b, c)), 并与美国佐治亚大学纳米中心赵奕平教授小组吴晓蒙提供的实验 SERS 结果(图3(d))对比, 实验 SERS 是由一定浓度 AFB₁ 溶液吸附在 AgNR 阵列基底获得. 从图3看出计算得到的三种复合物拉曼光谱线性大体一致, 与实验比较, 复合物的 pyrane 环中 C=O 伸缩振动模分别

在 1828、1805、1819 cm⁻¹, 实验值在 1756 cm⁻¹ 处, 此振动模被极大地增强, 这是因为 DFT 计算中采用活位模型, 根据 SERS 选择定则,^{30,31} 活性位点附近的振动模被选择性增强.

表2分析了 AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6) 复合物的振动模以及相应的拉曼强度, 并与实验²³得到的 SERS 值对比. AFB₁-Ag₂ 复合物在 1738 cm⁻¹ 处、AFB₁-Ag₄ 复合物在 1725 cm⁻¹ 处以及复合物 AFB₁-Ag₆ 在 1735 cm⁻¹ 处的 Raman 谱, 属于 cyclopentene 环的 C=O 伸缩振动, 而实验中在 1693 cm⁻¹ 处发现此振动模. 在 1600 cm⁻¹ 左右复合物 AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6) 有一个强度较大的峰, 对应于 C—C 的伸缩振动模式, 其振动方向和 xx 极化率张量方向一致. 实验中, 最强振动模发生在 1592、1550 cm⁻¹ 处, 对应 C—C 伸缩振动, 振动方向与 AgNR 基底一致, 这与我们计算结果相同. 计算得到复合物 cyclopentene 环中 C—H₂ 对称、反对称振动在 1325 cm⁻¹ 左右和 1272 cm⁻¹ 处, 而实验测得此振动模在 1303、1249 cm⁻¹ 处. DFT 结果显示 pyrane 环呼吸振动发生在 692 cm⁻¹ 左右, 实验中并没有检测到此振动. Ag—O 伸缩振动的频率在 100–200 cm⁻¹ 范围内, 其振动强度非常弱. 复合物 AFB₁-Ag₂ 和 AFB₁-Ag₆ 的增强因子在 10² 数量级以

图3 复合物(a) AFB₁-Ag₂, (b) AFB₁-Ag₄, (c) AFB₁-Ag₆的SERS光谱以及(d)实验获得AFB₁的SERS光谱(采用785 nm入射光)

Fig.3 Surface-enhanced Raman spectra (SERS) of (a) AFB₁-Ag₂, (b) AFB₁-Ag₄, (c) AFB₁-Ag₆ complexes, and (d) experimentally obtained SERS spectra of AFB₁ at 785 nm

Experimental data were provided by WU, X. M. from University of Georgia.

表2 复合物AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6)表面增强拉曼光谱和预共振拉曼光谱的频率(ν)和强度(RI)
Table 2 Frequencies (ν) and intensity (RI) of SERS and surface enhanced pre-resonance Raman spectra (SERRS) for AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6) complexes

AFB ₁ -Ag ₂			AFB ₁ -Ag ₄			AFB ₁ -Ag ₆			$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$ ^c	Assignment
ν/cm^{-1}	RI/(a.u.) ^a	RI/(a.u.) ^b	ν/cm^{-1}	RI/(a.u.) ^a	RI/(a.u.) ^b	ν/cm^{-1}	RI/(a.u.) ^a	RI/(a.u.) ^b		
103	1.9	1.78×10^2	101	38.7	4.60×10^2	117	9.2	7.02×10^4	—	$\nu(\text{Ag}-\text{O})$, C—H def.
181	23.1	4.84×10^4	181	1.28×10^2	1.02×10^2	180	8.8	2.34×10^2	—	$\nu(\text{Ag}-\text{Ag})$, $\nu(\text{Ag}-\text{O})$
692	46.7	7.04×10^3	691	1.03×10^3	2.25×10^2	692	28.5	2.21×10^3	—	ring breath (pyrane)
1075	24.1	2.28×10^3	1083	6.71×10^2	3.47×10^3	1078	14.9	3.54×10^3	1099	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})$
1272	10.3	1.38×10^3	1272	2.96×10^2	1.02×10^3	1272	6.0	8.07×10^2	1249	$\beta(\text{C}-\text{H}_2)$, C—H def.
1326	41.3	5.39×10^3	1325	1.88×10^3	4.13×10^3	1327	18.8	2.88×10^3	1303	$\Delta(\text{C}-\text{H}_2)$, C—H def.
1378	41.6	1.71×10^2	1378	6.50×10^2	2.59×10^3	1379	30.7	1.07×10^3	—	$\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ ring skeleton vibration
1511	22.2	1.55×10^3	1511	8.06×10^2	4.97×10^3	1512	10.3	2.38×10^3	1440	$\alpha(\text{H}-\text{H})$ bend
1581	1.27×10^2	1.24×10^4	1574	3.57×10^3	2.42×10^4	1579	62.0	9.93×10^3	1491	$\nu(\text{C}_7=\text{C}_8)$, ring stretching
1623	59.8	3.81×10^4	1620	1.98×10^3	1.62×10^4	1622	43.8	1.01×10^4	1550	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1657	12.6	1.54×10^3	1657	1.89×10^2	1.01×10^4	1657	12.4	7.24×10^3	1592	$\nu(\text{C}=\text{C})$, ring stretching and C—H def.
1678	7.0	3.35×10^3	1678	76.3	2.63×10^3	1678	6.0	1.55×10^3	1620	$\nu(\text{C}_{17}=\text{C}_{18})$
1738	94.2	5.51×10^3	1725	1.69×10^3	4.54×10^2	1735	36.5	5.20×10^3	1693	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cyclopentene ring)
1828	4.67×10^2	4.76×10^4	1805	1.00×10^4	4.78×10^4	1819	2.71×10^2	4.09×10^4	1756	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (pyrane ring)

^a calculated Raman intensity of SERS; ^b calculated Raman intensity of SERRS;
^c the experimental data were provide by WU, X. M. from University of Georgia.

内, 而复合物AFB₁-Ag₄由于较短的Ag—O键长, 相应pyrane环的C=O伸缩振动模式显著增强, 增强量级可达到10³.

Ag团簇的尺寸、形状对AFB₁分子的表面增强拉曼光谱有着非常重要的影响, 三种复合物常规拉曼光谱的变化是由于AFB₁分子周围化学环境变化引起的, 拉曼信号的增强为静化学增强, 是由静态极化率变化引起的. 银团簇和AFB₁分子之间的相互作用导致复合物中电荷重新分配, 而电荷的重新分配引起了静态极化率的变化, 拉曼光谱的强度和极化率张量成正比, 体系极化率越大, 则相应的拉曼信号强度也越大.

表3显示, AFB₁分子、复合物AFB₁-Ag₂、AFB₁-Ag₄和AFB₁-Ag₆在pyrane环上的C=O伸缩振动方向沿x方向, 其极化率(α_{xx})依次增大, 而在cyclopentene环上的C=O伸缩振动方向沿xy方向, AFB₁-Ag₄复合物在此方向的极化率(α_{xy})最大, 其对应常规拉曼光谱(NRS)的强度也最大. 比较AFB₁-Ag₂和AFB₁-Ag₆复合物, 尽管AFB₁-Ag₆在xx和xy方向的极化率大于AFB₁-Ag₂复合物, 但是AFB₁-Ag₆中Ag—O₂₂的键长小于AFB₁-Ag₂中Ag—O₂₂的键长, 因此AFB₁-Ag₆中对应的拉曼光谱强度最小, 文献¹⁰中吡啶与银团簇相互作用的理论计算

中也出现这种情况.

3.3 不同激发光下AFB1复合物的SERRS

当入射光接近分子-金属体系的一个电子跃迁能级时, 由于共振, 拉曼信号的强度可以被放大10⁴–10⁶倍, 这种现象称为SERRS光谱, SERRS光谱的强度与激发过程的谐振强度相关. 在同一基组水平下, 采用TDDFT计算得到的AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6)复合物的吸收光谱, 选择吸收峰附近电子跃迁几率大的电子激发能对应的波长作为预共振入射波长. 因此, 采用最大谐振强度附近激发波长: 407.5 nm (S₄, HOMO→LUMO+2, 谐振强度*f*=0.729), 446.2 nm (S₆, HOMO→LUMO+3, *f*=0.787), 以及411.2 nm (S₈, HOMO–1→LUMO+1, *f*=0.057) 分别作为复合物AFB₁-Ag₂、AFB₁-Ag₄和AFB₁-Ag₆复合物的预共振入射光波长, 得到图4所示的预共振表面增强拉曼

表3 计算得到的AFB₁和AFB₁-Ag_n (n=2, 4, 6)复合物基态的静极化率(单位为a.u.)

Table 3 Static polarizabilities (unit in a.u.) of isolated AFB ₁ and AFB ₁ -Ag _n (n=2, 4, 6) complexes						
Complex	xx	yy	zz	xy	xz	yz
AFB ₁	286.49	227.88	109.98	16.49	–2.85	0.39
AFB ₁ -Ag ₂	499.40	319.79	190.56	17.53	–6.14	1.64
AFB ₁ -Ag ₄	742.23	383.65	425.18	–46.44	8.36	42.19
AFB ₁ -Ag ₆	749.64	591.11	270.53	–26.82	4.08	–4.09

图4 计算的AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$)复合物的
预共振拉曼光谱

Fig.4 Calculated SERRS of AFB₁-Ag_n
($n=2, 4, 6$) complexes

The wavelengths used to calculate the SERRS are 407.5, 446.2, and 411.2 nm for each complex.

光谱.

比较图4和图2(a), 可以看到预共振拉曼光谱的谱线和常规拉曼光谱的谱线基本一致, 但是部分振动模式的拉曼强度有明显增强. 激发波长不同, 复合物SERS谱带的增强程度也不同. 根据表2列出的拉曼光谱的谱峰强度, AFB₁-Ag₂复合物中, 181 cm⁻¹处的拉曼强度增强了10⁴倍, AFB₁-Ag₄和AFB₁-Ag₆复合物中101和181 cm⁻¹、117和180 cm⁻¹处的拉曼强度也增强了10³-10⁴倍, 它们都归属于Ag团簇和靠近银团簇表面的O原子之间的伸缩振

动. AFB₁-Ag₂复合物在1623 cm⁻¹处的振动模式增强因子达到了6×10², 归属于C=C伸缩振动模式, 复合物AFB₁-Ag₆在1512 cm⁻¹处的此振动模增强因子达到2.3×10², 而在复合物AFB₁-Ag₄中, 此振动模(1657 cm⁻¹)的增强因子没有AFB₁-Ag₂和AFB₁-Ag₆明显, 拉曼强度仅仅增强了53倍, 归属于C-C伸缩振动及苯环的拉伸. 三种复合物在1828、1805、1819 cm⁻¹处的谱带指认为pyrane环C=O的伸缩振动, 增强因子为10-10³. 而1075、1083、1078 cm⁻¹谱带增强因子接近10³, 是由于环戊烯和pyrane环C-O-C以及C-C伸缩振动引起. 在1678 cm⁻¹处的谱带, 归属于C₁₇=C₁₈伸缩振动, 三种复合物在1581、1574、1580 cm⁻¹处的谱带, 对应于C₇=C₈伸缩振动.

与文献¹²⁻¹⁴比较, 这三种入射光对复合物中Ag-O的振动都有极大的增强, 且更甚于C=O振动模式的增强. 根据SERS表面选择定则, 在SERS机理中, 如果表面电磁场增强机理起主要作用, 那么极化率张量垂直于基底表面方向的部分振动模式将被增强, 如果电荷转移机理起主要作用, 那么仅靠近银表面部分的振动模式将增强. 根据AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$)复合物中电荷密度分布, 我们所选择的激发波长都与电荷转移电子跃迁能相对应, 并且具有较大拉曼增强因子的C=O的伸缩振动, 环戊烯和pyrane环C-O-C以及C-C伸缩振动的振动模式都在 x 方向产生较大的Raman极化率张量, 说明AFB₁分子是以垂直方向吸附在Ag表面, 因此AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$)复合物SERRS的增强机理可以归因于电荷转移共振增强. 通过计算SERRS, 理论预测AFB₁分子的SERS增强最为强烈的入射光波长在430 nm左右, 这为实验提供相应的参考.

4 结 论

采用密度泛函理论B3LYP/6-311G(d, p)(C, H, O)/LanL2DZ (Ag)方法研究了AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$)复合物的结构和振动光谱. 几何结构优化显示, 由于Ag和O原子间的相互作用, AFB₁分子中 π 电子离域作用增强, 形成了较强的共轭体系.

比较计算得到的AFB₁分子和实验中AFB₁粉末的常规拉曼光谱, 发现两者谱线非常相似, 位置发生红移. AFB₁-Ag_n ($n=2, 4, 6$)复合物的表面增强拉曼光谱(SERS)相对于AFB₁分子的常规拉曼光谱, 得到了极大的增强, 尤其靠近银团簇表面的振动模式(C=O伸缩振动)增强因子最大达到了10³量级. 与

实验对比,除了在 692 cm^{-1} 处的 pyrane 环呼吸振动没有在实验中检测到,其余 SERS 谱峰均与实验测得振动模相对应. DFT 计算结果显示: 三种复合物的 SERS 谱线形状相似,但是其增强因子有明显的差别,这说明团簇的大小和结构对表面增强拉曼光谱强度有重要的影响. 复合物 $\text{AFB}_1\text{-Ag}_n$ ($n=2, 4, 6$) 表面增强拉曼光谱的变化完全是由 AFB_1 分子周围化学环境变化引起的静态极化率改变导致的化学增强.

$\text{AFB}_1\text{-Ag}_n$ ($n=2, 4, 6$) 复合物的预共振拉曼光谱的增强因子高达 10^4 量级,是由于在激发光作用下,电子由 Ag 团簇转移到 AFB_1 分子上,发生电荷转移共振激发使复合物中 Ag—O 的振动和 C=O 振动模式增强,因此 $\text{AFB}_1\text{-Ag}_n$ ($n=2, 4, 6$) 复合物中预共振拉曼光谱的增强机理可以归因于电荷转移共振增强.

致谢: 非常感谢美国佐治亚大学食品科学与技术学院(University of Georgia, Department of Food Science and Technology)吴晓蒙博士为我们提供了 AFB_1 吸附在 AgNR 阵列基底的 SERS 实验数据.

References

- (1) Kurtzman, C. P.; Horn, B. W.; Hesseltine, C. W. *Antonie Van Leeuwenhoek Journal of Microbiology* **1987**, *53*, 147. doi: 10.1007/BF00393843
- (2) van Egmond, H.; Schothorst, R.; Jonker, M. *Ana. Bioana. Chem.* **2007**, *389*, 147. doi: 10.1007/s00216-007-1317-9
- (3) Essigmann, J. M.; Croy, R. G.; Nadzan, A. M.; Busby, W. F.; Reinhold, V. N.; Buchi, G.; Wogan, G. N. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1977**, *74*, 1870. doi: 10.1073/pnas.74.5.1870
- (4) Benasutti, M.; Ejadi, S.; Whitlow, M. D.; Loechler, E. L. *Biochemistry* **1988**, *27*, 472. doi: 10.1021/bi00401a068
- (5) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuilla, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163. doi: 10.1016/0009-2614(74)85388-1
- (6) Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215. doi: 10.1021/ja00457a071
- (7) Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1. doi: 10.1016/S0022-0728(77)80224-6
- (8) Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 783. doi: 10.1103/RevModPhys.57.783
- (9) Cui, L.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 397. [崔 丽, 任 斌, 田中群. 物理化学学报, **2010**, *26*, 397.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100136
- (10) Wu, X. Z.; Pei, M. S.; Wang, L. Y.; Li, X. N.; Tao, X. T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3095. [吴馨洲, 裴梅山, 王庐岩, 李肖男, 陶绪唐. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3095.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20101132
- (11) Gu, R. A.; Shen, X. Y.; Wang, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, *21*, 1117. [顾仁敖, 沈晓英, 王 梅. 物理化学学报, **2005**, *21*, 1117.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20051011
- (12) Liu, S. S.; Zhao, X. M.; Li, Y. Z.; Zhao, X. H.; Chen, M. D. *Spectrochimica Acta A* **2009**, *73*, 382. doi: 10.1016/j.saa.2009.02.036
- (13) Sun, M. T.; Liu, S. S.; Chen, M. D.; Xu, H. X. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 137. doi: 10.1002/jrs.2093
- (14) Zhuang, Z. P.; Cheng, J. B.; Wang, X.; Ruan, W. D.; Zhao, B. *Spectrochimica Acta A* **2007**, *67*, 509. doi: 10.1016/j.saa.2006.08.008
- (15) Kathryn, E. B.; Christine, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8858. doi: 10.1021/jp1025174
- (16) Biswas, N.; Thomas, S.; Kapoor, S.; Mishra, A.; Wategaonkar, S.; Venkateswaran, S.; Mukherjee, T. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1805. doi: 10.1021/jp055330q
- (17) Zhuang, Z. P.; Ruan, W. D.; Nan, J.; Shang, X. H.; Wang, X.; Zhao, B. *Vib. Spectrosc.* **2009**, *49*, 118. doi: 10.1016/j.vibspec.2008.05.007
- (18) Sun, L.; Bai, F. Q.; Zhang, H. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1335. [孙 磊, 白福全, 张红星. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1335.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110602
- (19) Nicolás-Vázquez, I.; Méndez-Albores, A.; Moreno-Martínez, E.; Miranda, R.; Castro, M. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2010**, *59*, 393. doi: 10.1007/s00244-010-9501-x
- (20) Ramírez-Galicia, G.; Garduño-Juárez, R.; Vargas, M. G. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 110. doi: 10.1039/b614107b
- (21) Billes, F.; Móricz, Á. M.; Tyihák, E.; Mikosch, H. *Spectrochimica Acta A* **2006**, *64*, 600. doi: 10.1016/j.saa.2005.07.063
- (22) Móricz, Á. M.; Horváth, E.; Ott, P. G.; Tyihák, E. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1332. doi: 10.1002/jrs.1998
- (23) Tian, D. X.; Zhang, H. L.; Zhao, J. J. *Solid State Commun.* **2007**, *144*, 174. doi: 10.1016/j.ssc.2007.05.020
- (24) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098
- (25) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. doi: 10.1063/1.464913
- (26) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785
- (27) Hay, P. Y.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. doi: 10.1063/1.448799
- (28) Neugebauer, J.; Reiher, M.; Kind, C.; Hess, B. A. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 895. doi: 10.1002/jcc.10089
- (29) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 09, Revision A.01*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (30) Moskovits, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4408. doi: 10.1063/1.444442
- (31) Moskovits, M.; Suh, J. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5526. doi: 10.1021/j150667a013