

Au 聚体的吸附位点对灭蝇胺分子表面增强拉曼光谱的影响研究

顾一帆¹ 廉帅¹ 高勋¹ 通讯作者 宋少忠² 通讯作者 林景全¹

(1. 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022)

(2. 吉林工程技术师范学院信息工程学院, 吉林 长春 130052)

摘要: 灭蝇胺是一种白色结晶固体, 对驱除蝇类害虫的效果极佳, 属于高效率、低毒性的农药。本文开展了 Au 聚体吸附位点对灭蝇胺分子表面增强拉曼光谱的影响研究。基于密度泛函理论, 运用 GaussView5.0 和 Gaussian09 软件, 在 B3LYP/6-31++G (d, p) 基组水平上对灭蝇胺分子进行几何构型优化, 并对 C, H, N 原子使用 6-31++G (d, p) 基组, Au 原子使用 LANL2DZ 赝式基组, 计算了灭蝇胺分子的常规拉曼散射光谱和灭蝇胺分子与 Au₄ 聚体以及 Au₆ 聚体吸附的表面增强拉曼散射光谱, 并进行特征峰指认和比较。经过比较得出 Au 与 N₁、N₃ 和 N₅ 配位形成的复合物增强效果较好。灭蝇胺分子与 Au 原子结合有很明显的拉曼增强效应, 当 Au 聚体由四个增加到六个时, Raman 光谱增强效果明显。该研究结果为灭蝇胺分子的实验研究打下了理论基础。

关键词: 表面增强拉曼光谱; 密度泛函理论; 金聚体; 灭蝇胺分子

1 引言

灭蝇胺 (C₆H₁₀N₆), 又称为 N-环丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺, 它是一种白色结晶固体, 一般用于水果和蔬菜, 对驱除蝇类害虫的效果极佳, 属于高效率、低毒性的农药。

研究表明, 灭蝇胺对番茄和黄瓜生产中的害虫美洲斑潜蝇^[1]、生姜存储期的害虫异型眼蕈蚊^[2]等多种潜叶蝇具有防治效果。目前人们常用的检测方法有液相色谱-串联质谱法^[3]、超高效液相色谱法^[4]。而此方法具有操作繁琐、样品制备复杂、对样品有损害等缺点。

因此, 可以通过建立一个能描述分子和基底之间吸附形式的模型, 用来预测分子的表面增强拉曼光谱。涂一树等^[5]结合密度泛函理论和典型的二阶 Møller-Plesset 扰动理论 (MP2) 方法对灭蝇胺分子进行了化学计算分析, 并将红外光谱与拉曼光谱结合, 分析了灭蝇胺的电子性质与振动模式。

本文从理论计算方面对灭蝇胺分子的 SERS 谱进行了研究, 通过对灭蝇胺分子静电势的分析, 寻找了该分子与 Au 原子配位的合适位置。在此基础上分别对灭蝇胺分子与 4 个 Au 配位的复合物 (4Au-C₆H₁₀N₆) 和 6 个 Au 配位的复合物 (6Au-C₆H₁₀N₆) 的 SERS 谱进行分析, 为研究灭蝇胺分子的 SERS 增强机理打下了基础^[6]。

2 理论计算方法

基于 DFT 理论, 使用 GaussView5.0 和 Gaussian09 软件, 在 B3LYP/6-31++G (d, p) 基组水平上对分子结构优化, 并对灭蝇胺分子分别配位 4 个 Au 原子和 6 个 Au 原子形成的复合物采用 B3LYP 方法, 对 C, H, N 原子使用 6-31++G (d, p) 基组, Au 原子使用 LANL2DZ 赝

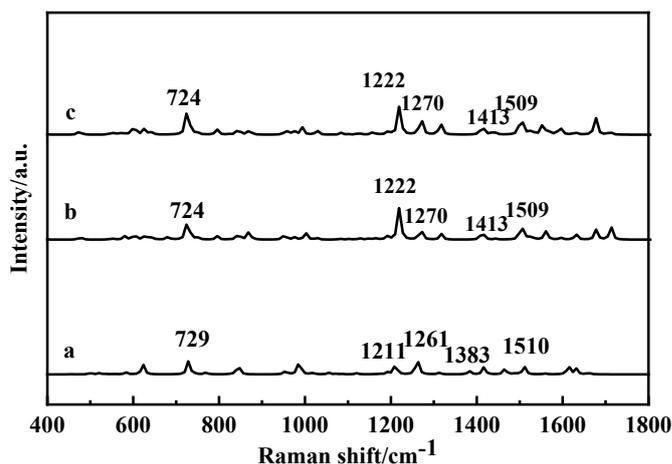
式基组, 进行结构优化与振动频率计算。

3 结果与讨论

3.1 灭蝇胺分子结构优化

灭蝇胺分子式为 C₆H₁₀N₆, 由 C、H、N 元素组成, 分子量为 166.18, 是一种白色结晶固体, 易溶于水。基于 DFT 理论, 对其结构优化并计算振动频率, 所得振动频率均大于 0, 未发现虚频, 证明优化后为稳定结构。

3.2 灭蝇胺分子表面增强拉曼光谱的计算



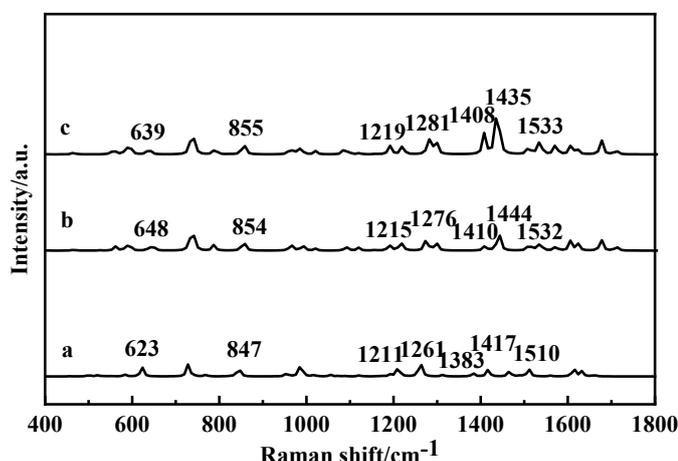
a) C₆H₁₀N₆; b) 4Au-C₆H₁₀N₆ (N₁); c) 6Au-C₆H₁₀N₆ (N₁)

图1 C₆H₁₀N₆ (N₁) 拉曼光谱

图1、图2、图3分别是 N₁、N₃、N₅ 原子与 Au 原子配位的 Raman 光谱。从图1中可以看出, 加入金纳米原子后, C₆H₁₀N₆ 的 Raman 光谱, 4Au-C₆H₁₀N₆ (N₁) 和 6Au-C₆H₁₀N₆ (N₁) 两个分子体系的 Raman 光谱中的 Raman 特征峰存在一定的频移, 且 Raman 特征峰强度有

明显增强。

在 $C_6H_{10}N_6$ 分子中, Raman 谱峰 $729cm^{-1}$ 对应了 N-C 伸缩振动、C-N-C 面内弯曲振动和 N-C-N 面内弯曲振动, Raman 光谱强度较弱; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中谱线红移至 $724cm^{-1}$ 处, 且 Raman 光谱强度增强了 1.2 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中红移至 $724cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度继续增强, 增强了 1.6 倍。Raman 谱峰 $1211cm^{-1}$ 对应了 $C_6H_{10}N_6$ 分子中 H-C-C 面内弯曲振动, 光谱强度较弱, 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $1222cm^{-1}$ 处, 且由一弱峰变成了强峰光谱增强了 4.0 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1222cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 3.6 倍。Raman 谱峰 $1510cm^{-1}$ 对应了 $C_6H_{10}N_6$ 分子中 H-C-N 面内弯曲振动, Raman 光谱强度较弱; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中红移至 $1509cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 1.5 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中红移至 $1509cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 1.7 倍。

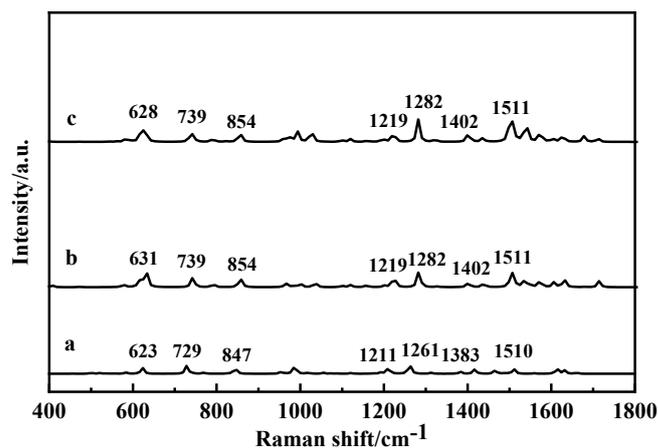


a) $C_6H_{10}N_6$; b) $4Au-C_6H_{10}N_6 (N_3)$; c) $6Au-C_6H_{10}N_6 (N_3)$
图 2 $C_6H_{10}N_6 (N_3)$ 拉曼光谱

从图 2 中可以看出, 加入 Au 原子后, $C_6H_{10}N_6$ 的 Raman 光谱, $4Au-C_6H_{10}N_6 (N_3)$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6 (N_3)$ 两个分子体系的 Raman 光谱中的 Raman 特征峰存在一定的频移, 且 Raman 特征峰强度有明显增强。

在 $C_6H_{10}N_6$ 分子中, Raman 谱峰 $847cm^{-1}$ 对应了 C-C 伸缩振动、C-C-C 面内弯曲振动和 H-C-C 面内弯曲振动, Raman 光谱强度较弱; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中谱线蓝移至 $854cm^{-1}$ 处, 且 Raman 光谱强度增强了 1.2 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $855cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度继续增强, 增强了 1.4 倍。Raman 谱峰 $1383cm^{-1}$ 对应了 $C_6H_{10}N_6$ 分子中 H-N-C 面内弯曲振动和 H-C-N 面内弯曲振动, 光谱强度较弱, 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $1410cm^{-1}$ 处, 且 Raman 光谱强度增强了 1.4 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1408cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 7.3 倍。Raman 谱峰 $1417cm^{-1}$ 对应了 $C_6H_{10}N_6$ 分子中 H-N-C 面内弯曲振动和 H-C-N 面内弯曲振动, Raman 光谱强度较弱; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $1444cm^{-1}$ 处, 且由一弱峰变成

了强峰光谱增强了 2.3 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1435cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 5.5 倍。



a) $C_6H_{10}N_6$; b) $4Au-C_6H_{10}N_6 (N_5)$; c) $6Au-C_6H_{10}N_6 (N_5)$
图 3 $C_6H_{10}N_6 (N_5)$ 拉曼光谱

当 Au 与 $C_6H_{10}N_6$ 中的 N_5 结合配位时, $4Au-C_6H_{10}N_6 (N_5)$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6 (N_5)$ 两个分子体系的 Raman 光谱中的 Raman 特征峰存在一定的蓝移, 且 Raman 特征峰强度有明显增强。

在 $C_6H_{10}N_6$ 分子中, Raman 谱峰 $623cm^{-1}$ 对应了 N-C 伸缩振动和 C-N-C 面内弯曲振动, 对应一较弱的 Raman 谱峰; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $631cm^{-1}$ 处, 且 Raman 光谱强度增强了 2.4 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $628cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 2.0 倍。在 $C_6H_{10}N_6$ 分子中, Raman 谱峰 $847cm^{-1}$ 对应了 C-C 伸缩振动、C-C-C 面内弯曲振动和 H-C-C 面内弯曲振动, 对应一较弱的 Raman 谱峰; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $854cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 2.0 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $854cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 1.8 倍。在 $C_6H_{10}N_6$ 分子中, Raman 谱峰 $1211cm^{-1}$ 对应了 H-C-C 面内弯曲振动, 对应一较弱的 Raman 谱峰; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $1219cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 1.2 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1219cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 1.2 倍。在 $C_6H_{10}N_6$ 分子中, Raman 谱峰 $1261cm^{-1}$ 对应了 N-C 伸缩振动、C-C 伸缩振动和 N-C-N 面内弯曲振动, 对应一较弱的 Raman 谱峰; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $1282cm^{-1}$ 处, 且出现了较强的光谱增强, Raman 光谱强度增强了 2.0 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1282cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 3.1 倍。在 $C_6H_{10}N_6$ 分子中, Raman 谱峰 $1383cm^{-1}$ 对应了 H-N-C 面内弯曲振动和 H-C-N 面内弯曲振动, 对应一较弱的 Raman 谱峰; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $1402cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 1.8 倍; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1402cm^{-1}$ 处, Raman 光谱强度增强了 3.4 倍。Raman 谱峰 $1510cm^{-1}$ 对应了 $C_6H_{10}N_6$ 分子中 H-C-H 面内弯曲振动, Raman 光谱强度较弱; 在 $C_6H_{10}N_6-Au_4$ 中蓝移至 $1511cm^{-1}$ 处, 且由一弱峰变

成了强峰光谱增强了 3.2 倍；在 $C_6H_{10}N_6-Au_6$ 中蓝移至 $1511cm^{-1}$ 处，Raman 光谱强度增强了 4.6 倍。

Au 原子的接入增强了 N-C、C-C 之间的伸缩振动和 H-N-C 面内弯曲振动、H-C-N 面内弯曲振动、H-C-C 面内弯曲振动、C-N-C 面内弯曲振动。整个 Raman 光谱的增强效果集中在 $600-1500cm^{-1}$ 区域。通过对比分析，发现灭蝇胺分子在 N_1 、 N_3 和 N_5 上连接 Au 原子的 Raman 增强程度最高。Au 与 N_1 配位形成的 $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 特征峰最大增强达到 4.0 倍和 3.6 倍；Au 与 N_3 配位形成的 $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 特征峰最大增强达到 1.4 倍和 7.3 倍；Au 与 N_5 配位形成的 $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 复合物特征峰最大增强达到 3.2 倍和 4.6 倍，从而得出 N_1 、 N_3 和 N_5 是最佳的金结合位点。

4 结论

本文分析了灭蝇胺分子的表面静电势分布，寻找了灭蝇胺分子与 Au 原子配位的最佳位置，得出 N_1 、 N_3 和 N_5 是与 Au 配位的最佳位置。

运用 DFT 理论，计算结果表明， $4Au-C_6H_{10}N_6$ 和 $6Au-C_6H_{10}N_6$ 两个分子体系中，在 N_1 、 N_3 和 N_5 上连接 Au 原子的增强效果比较好，特征峰最大增强分别达到 4.0、3.6 倍，1.4、7.3 倍和 3.2、4.6 倍，且 Raman 谱峰位置发生一定程度的红移或者蓝移。随着 Au 的增加，灭蝇胺 $C_6H_{10}N_6$ 的 Raman 光谱增强效果越显著。该模拟结果为探究灭蝇胺的 SERS 增强机理打下了基础。

(上接第 195 页) $50mg/m^3$ 。

贵州某电厂 $2 \times 660MW$ 超临界燃煤发电机组改造前锅炉在 50% 以下负荷时 SCR 入口烟温偏低，330MW 负荷时只有 $280^\circ C$ 左右，达不到脱硝正常投运要求的最低温度 $305^\circ C$ ，电厂采燃气加热技术进行了改造。燃气采用毗邻的焦炉煤气，燃烧器设置两台分别布置在 SCR 脱硝装置入口处，安装火检、监视摄像头、点火装置、烟气混流装置、调整烟气均流板、煤气水封及现场检漏探头等安全连锁装置。通过以上改造，脱硝入口温差小于 $50^\circ C$ ，锅炉可实现从点火到满负荷 SCR 脱硝全工况投运。改造周期 20 天，改造费用 100 万元/台。

4 烟气宽工况脱硝方案比较

按照前述的对比维度，分别从技术、投资、改造复杂程度等方面对比如下：①给水旁路技术，弹性回热技术，省煤器分级技术，热水再循环技术对烟温提升幅度较小，通常提升幅度小于 $20^\circ C$ 。烟气旁路技术烟温提升幅度能达到 $50^\circ C$ ，燃气加热技术能提高 $100^\circ C$ 以上。技术可靠性方面，臭氧氧化技术和低温催化剂技术成熟度较差且业绩较少；②投资方面，燃气加热技术和烟气旁路技术的投资最低和次低。运行费用方面臭氧氧化最高，给水旁路技术、热水再循环技术次之，其他技术最高；③建设周期方面烟气旁路、燃气加热、臭氧氧化、低温催化剂热水再循环约 30 天，其他技术约 50 天。弹性回

参考文献：

- [1] F Joo, R I Sanchez, T Joo, et al. Lethal and Sublethal Effects of Various Pesticides on *Trichogramma achaeae* (Hymenoptera: Trichogrammatidae) [J]. Journal of economic entomology, 2018, 111(03): 1219-1226.
- [2] 徐淑兵, 聂东兴, 张国福, 等. 灭蝇胺对异型眼蕈蚊的室内毒力及药效评价 [J]. 农药科学与管理, 2020, 41(03): 52-56+35.
- [3] N Chamkasem. Rapid determination of polar pesticides and plant growth regulators in fruits and vegetables by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Journal of environmental science and health, 2018, 53(7-9): 622-631.
- [4] X Ge, X Wu, S Liang, et al. Trace residue analysis of dicyandiamide, cyromazine, and melamine in animal tissue foods by ultra-performance liquid chromatography [J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2016, 24(03): 579-585.
- [5] T Yi-Shu, Y J Tseng, A Michael. Theoretical investigation of cyromazine tautomerism using density functional theory and Miller - Plesset perturbation theory methods [J]. Molecular Simulation, 2018, 44(16): 1344-1352.
- [6] Lu T, Chen F W. Journal of computational chemistry, 2012, 33(5): 580.

基金项目：国家自然科学基金 (61575030)、吉林省科技厅 (20200301042RQ, 2020122348JC) 资助的课题。

热、省煤器分级布置改动量大、改造复杂。适应性方面：烟气旁路技术适应性强，业绩较多，燃气加热、臭氧氧化、低温催化剂、省煤器分级布置、热水再循环较好，弹性回热，给水旁路相对最差。

5 结论

通过上述 8 种技术的研究、调研和比对分析，综合来看，烟气旁路技术业绩多，成熟度高，投资较少，对锅炉运行影响较小，是比较理想的技术路线。另外，考虑到我公司是煤化工自备电厂，有自产的燃料气，并且存储设施齐全且相关管道已接至锅炉本体处，相比之下燃气加热技术更为适合。因此，优选燃气加热技术作为宽/全工况脱硝改造的首选技术。

通过模拟，在省煤器后加装 6 只燃气燃烧器，可实现在锅炉在点火升温期间即可脱硝，且温差能够控制在 $20^\circ C$ 范围以内。后期通过进一步的试验研究，燃气加热前后的飞灰成分、颗粒度、微观形态都没有发生明显变化，为燃气加热技术的实施进一步提供了技术保障。

参考文献：

- [1] 陈华桂, 何育生, 戴兴干, 等. 现役燃煤机组全工况脱硝技术比较 [J]. 电力工程技术, 2017, 05(18): 166-170.
- [2] 张大川, 任登敏, 王乐. 关于超临界火电机组全工况脱硝技术改造的探讨 [C]// 火电厂超低排放, 2017.