



Nghiên cứu cơ chế hấp phụ và tán xạ Raman tăng cường bề mặt của formaldehyde trên vật liệu nano bạc và vàng bằng phương pháp DFT

A DFT study on the SERS mechanism of formaldehyde adsorbed on silver and gold nanoparticle surfaces

Ngô Thị Chinh^{a,b*}
Ngo Thi Chinh^{a,b*}

^a*Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^a*Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

^b*Khoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

^b*Faculty of Environment and Natural Sciences, School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, 550000, Viet Nam*

(Ngày nhận bài: 27/11/2024, ngày phản biện xong: 06/12/2024, ngày chấp nhận đăng: 06/03/2025)

Tóm tắt

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một trong những phương pháp quang phổ nhạy có khả năng phát hiện nhanh các chất ô nhiễm ở nồng độ thấp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu cơ chế hấp phụ và SERS của formaldehyde trên vật liệu nano bạc, vàng và hợp kim của chúng. Chúng tôi sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) để mô phỏng cấu hình hấp phụ và tính toán phổ Raman, cũng như giải thích cơ chế. Các cluster 6 nguyên tử bạc Ag₆, vàng Au₆ và hợp kim Ag_{6-n}Au_n (n=1-5) được sử dụng làm chất nền hấp phụ để mô phỏng SERS. Kết quả cho thấy, phức giữa formaldehyde và cluster kim loại được tạo thành từ sự tương tác của nguyên tử oxy và nguyên tử kim loại ở đỉnh. Cơ chế tăng cường hóa học SERS được xác định bởi sự chuyển điện tử từ phân tử formaldehyde sang cluster. Hơn nữa, hiệu ứng tăng cường mạnh nhất thu được ở phức Ag₅Au₁Fo và Ag₄Au₂Fo do sự chuyển điện tử tốt hơn hai dạng nguyên chất. Như vậy, việc sử dụng hợp kim Ag-Au không chỉ tạo hiệu ứng SERS tốt, mà còn hạn chế sự oxy hóa so với Ag nguyên chất và giúp giảm thiểu chi phí so với việc sử dụng Au nguyên chất.

Từ khóa: SERS; formaldehyde; DFT; vật liệu nano vàng; vật liệu nano bạc.

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is a highly sensitive spectroscopic method for the rapid detection of pollutants at low concentrations. In this study, we investigated the adsorption and SERS mechanism of formaldehyde on silver, gold, and their alloy nanomaterials. We employed density functional theory (DFT) to simulate the adsorption configurations, calculate the Raman spectra, and elucidate the underlying mechanism. For our SERS simulation, we used Ag₆, Au₆, and alloy clusters of the form Ag_{6-n}Au_n (n=1-5) as the adsorption substrates. The results revealed that the complexes between formaldehyde and metallic clusters were formed through the interaction of the oxygen atom in the ligand with metallic atoms at the apex of the cluster. The SERS chemical enhancement mechanism was primarily driven by the electron transfer from the formaldehyde molecule to the cluster. Additionally, the strongest enhancement effects were observed in the Ag₅Au₁Fo and Ag₄Au₂Fo complexes which exhibited better electron transfer capabilities than the pure forms. Therefore, using Ag-Au alloy not only creates a good SERS effect but also limits oxidation compared to pure silver, while providing cost advantages over pure gold.

Keywords: SERS; formaldehyde; DFT; gold nanomaterial; silver nanomaterial.

*Tác giả liên hệ: Ngô Thị Chinh

Email: ngothichinh@duytan.edu.vn

1. Giới thiệu

Formaldehyde là một chất hóa học được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như thực phẩm, dệt may và da. Tuy nhiên, hợp chất này cũng là mối lo ngại đáng kể đối với sức khỏe con người do khả năng gây kích ứng và ung thư của chúng. Một số nghiên cứu cũng cho thấy sự tồn tại của formaldehyde trong thực phẩm [1, 2]. Vì vậy, việc phát hiện formaldehyde có ý nghĩa rất lớn, đặc biệt trong phân tích thực phẩm.

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (*Surface-enhanced Raman Scattering*-SERS) là một trong những phương pháp quang phổ rất nhạy cho phép phân tích nhanh các chất ở nồng độ thấp. Nhiều nghiên cứu đã phát triển các loại vật liệu SERS khác nhau để phân tích dư lượng các chất ô nhiễm, bao gồm formaldehyde. Gu và cộng sự [3] đã chế tạo hạt nano bạc làm chất nền cho SERS để phát hiện gián tiếp formaldehyde ở nồng độ giới hạn rất nhỏ 10^{-11} M thông qua phản ứng Hantzsch. Nhóm nghiên cứu của Zhang-Ying [4] đã điều chế sợi vàng làm chất nền cho SERS để phát hiện lượng nhỏ formaldehyde trong không khí trong nhà, dựa trên phản ứng của nó với 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazol (AHMT). Ngoài ra, Ge và cộng sự [5] cũng đã chế tạo các hạt hợp kim lai hóa $\text{PbBiO}_2\text{Br}/\text{Au}_4\text{Ag}_4$ để làm chất nền SERS trong phát hiện nhanh, nhạy và có chọn lọc formaldehyde. Zhao và đồng nghiệp [6] đã sử dụng nano vàng làm chất nền SERS để phát hiện và định lượng formaldehyde trong thực phẩm.

Bên cạnh các nghiên cứu thực nghiệm, tính toán mô phỏng DFT (density functional theory) đã được sử dụng để nghiên cứu cơ chế hấp phụ và hiện tượng SERS [7-9]. Trong các nghiên cứu này, các tác giả đã sử dụng các cluster kim loại (như Ag, Au, và Cu) có số lượng nguyên tử lên tới 20 để mô phỏng vật liệu nano làm chất nền SERS phát hiện thuốc trừ sâu.

Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng cluster 6 nguyên tử bạc Ag_6 , vàng Au_6 và hợp kim của chúng $\text{Ag}_{6-n}\text{Au}_n$ ($n=1-5$) làm chất nền hấp phụ để tính toán SERS cho hợp chất formaldehyde. Phương pháp DFT được sử dụng để tối ưu hóa các cấu hình tương tác khác nhau giữa chất nghiên cứu và cluster. Phổ Raman và SERS tương ứng của chúng cũng được tính toán. Ngoài ra, giản đồ bề mặt thế năng tĩnh điện (electrostatic potential-ESP) và điện tích nguyên tử Mulliken được phân tích để làm rõ cơ chế SERS.

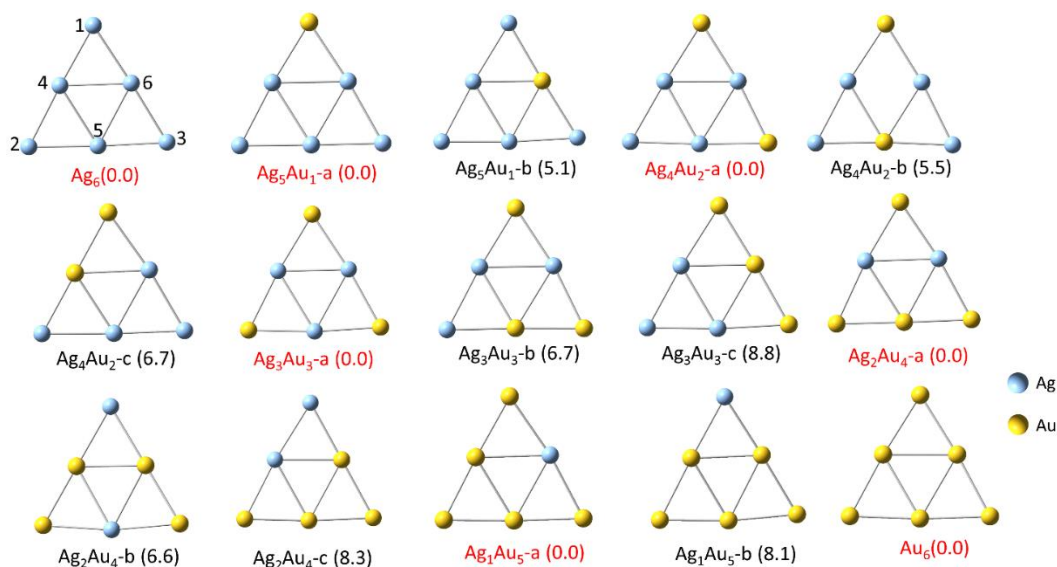
2. Phương pháp nghiên cứu

Phần mềm Gaussian 16, phiên bản C.01 [10] được sử dụng để thực hiện các tính toán DFT. Phương pháp LC-BLYP [11] kết hợp bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-PP [12] cho nguyên tử Ag và Au và cc-pVDZ [13] cho các nguyên tử của hợp chất hữu cơ được áp dụng để tối ưu hóa cấu trúc, tính toán tần số dao động và tín hiệu Raman. Giản đồ bề mặt thế năng tĩnh điện (electrostatic potential-ESP) được phân tích cho các phức chất giữa chất nghiên cứu và cluster kim loại. Điện tích nguyên tử Mulliken cũng được tính toán để giải thích cơ chế chuyển điện tử và tăng cường của các phức khác nhau.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu dạng của các hỗn hợp cluster

Hình 1 biểu diễn cấu trúc tối ưu của các cluster chứa 6 nguyên tử sử dụng mô phỏng vật liệu nano bạc, vàng và hợp kim. Các cấu trúc bền nhất có giá trị năng lượng tương đối 0.0 kcal/mol, các cấu trúc còn lại có năng lượng tương đối cao hơn cấu trúc bền từ 5.1 tới 8.8 kcal/mol. Kết quả cho thấy cấu trúc hợp kim $\text{Ag}_{(6-n)}\text{Au}_n$ ($n=1-3$) bền nhất thu được khi thay thế nguyên tử vàng tại các đỉnh của cluster Ag_6 . Các nguyên tử thay thế tiếp theo cho cluster $\text{Ag}_{(6-n)}\text{Au}_n$ ($n=4-5$) sẽ ở các nguyên tử còn lại ở cạnh.



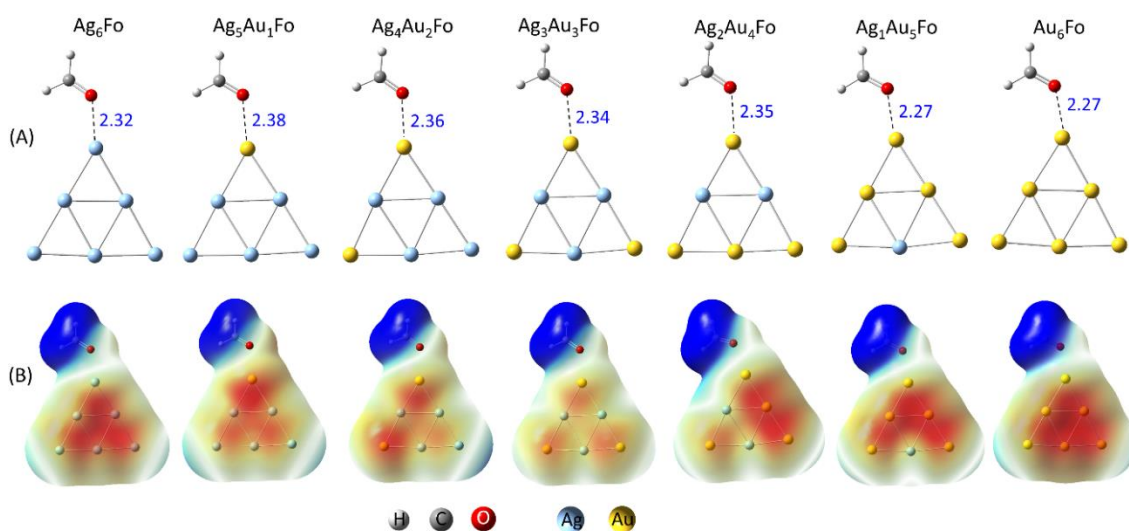
Hình 1. Cấu trúc tối ưu của các cluster bạc Ag_6 , vàng Au_6 và hợp kim $\text{Ag}_{(6-n)}\text{Au}_n$ ($n=1-5$)

(Tên của các cluster bền nhất của mỗi dạng được viết màu đỏ. Giá trị trong ngoặc đơn tương ứng với năng lượng tự do tương đối (kcal/mol). Nguyên tử bạc biểu thị bằng màu xanh nhạt, vàng có màu vàng).

3.2. Cơ chế hấp phụ của formaldehyde trên bề mặt vật liệu

Các cấu trúc cluster bền nhất được sử dụng để nghiên cứu tạo phức với formaldehyde. Tương tác giữa formaldehyde và cluster kim loại được xác định ở nguyên tử oxy giàu điện tử. Hình 2

biểu diễn cấu trúc tối ưu và giản đồ bề mặt thế năng ESP cho phức tương tác giữa formaldehyde (Fo) và các cluster khác nhau. Cấu trúc tối ưu (Hình 2A) cho thấy khoảng cách giữa nguyên tử oxy của formaldehyde và nguyên tử kim loại của cluster thay đổi từ 2.27 tới 2.38 Å.



Hình 2. Cấu trúc tối ưu (A) và giản đồ bề mặt thế năng tĩnh điện ESP (B) của các phức giữa formaldehyde (Fo) và các cluster kim loại khác nhau

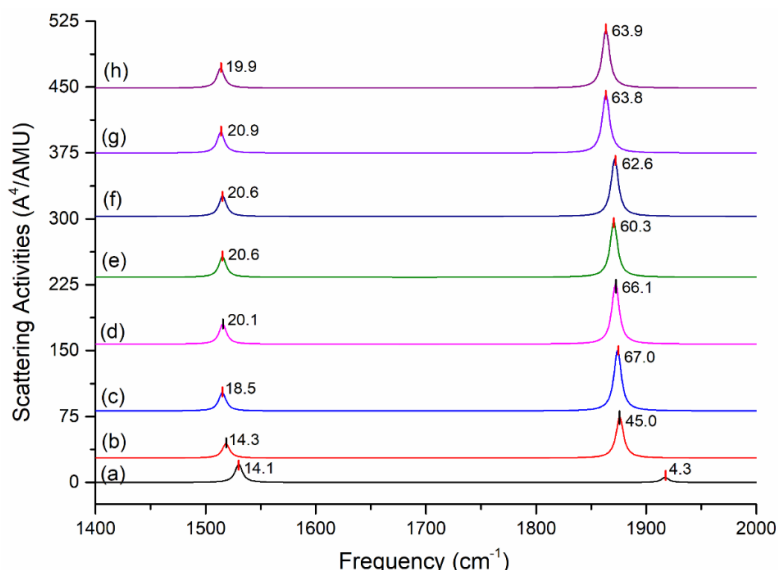
(Độ dài tương tác có đơn vị Å).

Giản đồ ESP cho thấy vùng màu đỏ đặc trưng cho vùng giàu điện tử tập trung ở cluster, trong khi vùng màu xanh thể hiện điện tích dương tìm thấy ở phân tử.) formaldehyde. Điều này cho

thấy sự hấp phụ được tạo thành từ sự chuyển điện tử từ phân tử sang cluster. Sự chuyển điện tích này đặc trưng cho cơ chế hóa học của hiệu ứng SERS.

3.3. Phân tích phổ SERS và cơ chế tăng cường tán xạ Raman

Phổ Raman của formaldehyde và SERS của phức giữa formaldehyde và cluster kim loại (ở Hình 2) được thể hiện ở Hình 3 dưới đây.



Hình 3. Phổ Raman của hợp chất formaldehyde (a); phổ SERS của formaldehyde hấp phụ trên vật liệu nano Ag₆ (b), Ag₅Au₁ (c), Ag₄Au₂ (d), Ag₃Au₃ (e), Ag₂Au₄ (f), Ag₁Au₅ (g) và Au₆ (h).

Phổ Raman của formaldehyde (Hình 3a) chỉ ra pic đặc trưng ở tần số 1530 cm⁻¹ cho dao động của nhóm C–H và 1917 cm⁻¹ cho nhóm C=O. Khi hấp phụ trên vật liệu nano, các pic cho các dao động đặc trưng này được tăng cường và dịch chuyển về tần số nhỏ hơn ở khoảng 1513 tới 1518 cm⁻¹ (C–H) và 1863 tới 1875 cm⁻¹ (C=O). Điều đáng chú ý là cường độ tín hiệu Raman cho nhóm C=O tại vị trí tương tác với cluster kim loại thay đổi mạnh mẽ từ 4.3 A⁴/AMU (Hình 3a) tới 45.0 A⁴/AMU (hấp phụ trên Ag₆, Hình 3b), pic đặc trưng cho nhóm C–H thay đổi không đáng kể. Khi thay thế các nguyên tử vàng vào

cluster Ag₆ tạo hợp kim thì thấy hiệu ứng tăng cường mạnh nhất thu được ở phức Ag₅Au₁Fo và Ag₄Au₂Fo, khi nguyên tử oxy của formaldehyde tương tác với nguyên tử Au của hợp kim. Thật vậy, tín hiệu Raman cho pic C=O của hai phức này lần lượt là 67.0 và 66.1 A⁴/AMU (Hình 3c và d). Các giá trị này cao hơn tín hiệu tương ứng ghi nhận cho cả hai dạng nguyên chất Ag₆ (45.0 A⁴/AMU) và Au₆ (63.9 A⁴/AMU). Điều này có thể được giải thích thông qua sự thay đổi của điện tích nguyên tử Mulliken cho formaldehyde ban đầu và khi hấp phụ lên các cluster khác nhau được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Điện tích nguyên tử Mulliken (đơn vị a.u) của tất cả các nguyên tử của formaldehyde ban đầu và khi hấp phụ lên các cluster khác nhau.

Atom	C	O	H1	H2
Fo	0.103	-0.151	0.024	0.024
Ag ₆ Fo	0.154	-0.128	0.085	0.073
Ag ₅ Au ₁ Fo	0.149	-0.117	0.083	0.069
Ag ₄ Au ₂ Fo	0.151	-0.118	0.085	0.071
Ag ₃ Au ₃ Fo	0.153	-0.121	0.087	0.075
Ag ₂ Au ₄ Fo	0.152	-0.120	0.086	0.074
Ag ₁ Au ₆ Fo	0.162	-0.128	0.096	0.081
Au ₆ Fo	0.162	-0.128	0.096	0.081

Khi xem xét sự thay đổi diện tích của nguyên tử oxy tại vị trí tương tác của formaldehyde với các cluster, kết quả ở Bảng 1 cho thấy diện tích của oxy tăng mạnh nhất ở phức $\text{Ag}_5\text{Au}_1\text{Fo}$ (-0.117 a.u) và $\text{Ag}_4\text{Au}_2\text{Fo}$ (-0.118 a.u) so với giá trị ban đầu -0.151 a.u. Điều này thể hiện sự chuyển điện tử từ phân tử formaldehyde sang hai cluster Ag_5Au_1 và Ag_4Au_2 là nhiều nhất, dẫn đến sự tăng cường tán xạ Raman mạnh nhất ở hai phức này. Hiện tượng tương tự đã được công bố gần đây cho cluster hợp kim Ag-Cu [7]. Như vậy, việc thay thế một hoặc hai nguyên tử Au vào cluster Ag_6 làm tăng cường đáng kể tín hiệu Raman. Ngoài ra, việc sử dụng hợp kim Ag-Au không chỉ tạo hiệu ứng SERS tốt, mà còn hạn chế sự oxy hóa so với Ag nguyên chất và giúp giảm thiểu chi phí so với việc sử dụng Au nguyên chất.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã làm sáng tỏ cơ chế hấp phụ và giải thích được hiện tượng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) cho formaldehyde hấp phụ lên các vật liệu nano bạc và vàng khác nhau bằng phương pháp tính toán DFT. Kết quả cho thấy sự hấp phụ thể hiện ở tương tác giữa nguyên tử oxy giàu điện tử của formaldehyde và nguyên tử kim loại ở đỉnh cluster. Cơ chế tăng cường hóa học của SERS được đặc trưng bởi sự chuyển điện tử từ phân tử sang cluster. Ngoài ra, việc sử dụng hợp kim Ag_5Au_1 và Ag_4Au_2 làm chất nền SERS cho hiện tượng tăng cường mạnh nhất nhờ vào khả năng nhận điện tử tốt nhất của chúng khi tương tác với nguyên tử oxy của formaldehyde.

Tài liệu tham khảo

- [1] Nowshad, F., Islam, M. N., Khan, M. S. (2018). "Concentration and formation behavior of naturally occurring formaldehyde in foods". *Agriculture & Food Security* (7), 17. DOI:10.1186/s40066018-0166-4
- [2] Jeong, H. S., Chung, H., Song, S. H., Kim, C. I., Lee, J. G., Kim, Y. S. (2015). "Validation and Determination of the Contents of Acetaldehyde and Formaldehyde in Foods". *Toxicological research* (31), 273-278. DOI: 10.5487/tr.2015.31.3.273
- [3] Qu, W.-G., Lu, L.-Q., Lin, L., Xu, A.-W. (2012). "A silver nanoparticle based surface enhanced resonance Raman scattering (SERRS) probe for the ultrasensitive and selective detection of formaldehyde". *Nanoscale* (4), 7358-7361. DOI:10.1039/C2NR32079G
- [4] Lv, Z.-Y., Mei, L.-P., Chen, W.-Y., Feng, J.-J., Chen, J.-Y., Wang, A.-J. (2014). "Shaped-controlled electrosynthesis of gold nanodendrites for highly selective and sensitive SERS detection of formaldehyde". *Sensors and Actuators B: Chemical* (201), 92-99. DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.092
- [5] Ge, K., Yi, L., Wu, Q., Li, Y., Zhang, H., Gu, Y. (2021). "Detection of Formaldehyde by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Based on $\text{PbBiO}_2\text{Br}/\text{Au}_4\text{Ag}_4$ Nanospheres". *ACS Applied Nano Materials* (4), 10218-10227. DOI: 10.1021/acsanm.1c01710
- [6] Zhao, Y.-X., Zhu, W.-W., Wu, Y.-Y., Chen, Y.-Y., Du, F.-K., Yan, J., Tan, X.-C., Wang, Q. (2021). "Sensitive surface-enhanced Raman scattering for the quantitative detection of formaldehyde in foods using gold nanorod substrate". *Microchemical Journal* (160), 105727. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105727
- [7] Hiếu, T. Đ., Anh, N. T. L., Chinh, N. T., Quang, Đ. D. (2024). "SERS-Based Sensor Using Subnanometric Copper-Silver Mixed Clusters $\text{Ag}_{(8-n)}\text{Cu}_n$ ($n = 0-8$) for Pyridine: A DFT Study". *The Journal of Physical Chemistry A* (128), 2948-2959. DOI: 10.1021/acs.jpca.3c08206
- [8] Chinh, N. T., Thắng, T. Q., An, N. T. T., Trí, N. N., Trung, N. T., Hiếu, T. Đ., Huy, B. T., Thọ, N. M., Quang, Đ. D. (2020). "SERS Spectra of the Pesticide Chlorpyrifos Adsorbed on Silver Nanosurface: The Ag_{20} Cluster Model". *The Journal of Physical Chemistry C* (124), 21702-21716. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06078
- [9] Dao, Đ. Q., Chinh, N. T., Hương, L. T. T., Thắng, T. Q., Anh, N. T. L., Huy, B. T., Trí, N. N., Trung, N. T., Thọ, N. M. (2021). "SERS Chemical Enhancement of 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid Adsorbed on Silver Substrate". *The Journal of Physical Chemistry A* (125), 8529-8541. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04957
- [10] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., et al. (2016). *Gaussian 16 Rev. C.01*. Wallingford, CT.
- [11] Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T., Hirao, K. (2001). "A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals". *The Journal of Chemical Physics* (115), 3540-3544. DOI: 10.1063/1.1383587
- [12] Peterson, K. A., Puzzarini, C. (2005). "Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements". *Theoretical Chemistry Accounts* (114), 283-296. DOI: 10.1007/s00214-005-0681-9
- [13] Dunning, T. H., Jr. (1989). "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen". *The Journal of Chemical Physics* (90), 1007-1023. DOI: 10.1063/1.456153.