



Nghiên cứu cơ chế hấp phụ và tăng cường tán xạ Raman của Pyridine trên cluster hợp kim $\text{Ag}_{(6-n)}\text{-Cu}_n$ bằng phương pháp tính toán DFT

Adsorption and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Mechanisms of Pyridine on $\text{Ag}_{(6-n)}\text{-Cu}_n$ Clusters: A DFT Study

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*Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam*

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

(Ngày nhận bài: 12/03/2026, ngày phản biện xong: 18/03/2026, ngày chấp nhận đăng: 21/4/2026)

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ DFT để khảo sát cơ chế hấp phụ và tăng cường tán xạ Raman (SERS) của hợp chất pyridine (Py). Cluster 6 nguyên tử $\text{Ag}_{(6-n)}\text{-Cu}_n$ ($n=0-6$) đã được sử dụng để mô phỏng bề mặt vật liệu nano cho sự hấp phụ của Py. Kết quả cho thấy, sự tạo phức thuận lợi nhất thông qua tương tác giữa nguyên tử N và nguyên tử kim loại ở đỉnh cluster, đặc biệt với Cu ở đỉnh đối trong các cluster lưỡng kim. Phổ SERS cho thấy, các cluster chứa Cu giúp tăng cường tán xạ Raman tốt hơn cluster Ag_6 . Đặc biệt, tín hiệu Raman của phức $\text{Ag}_5\text{Cu}_1\text{-Py}$ thể hiện sự tăng cường tốt nhất.

Từ khóa: SERS, pyridine, DFT, cluster Ag-Cu

Abstract

In this study, we used Density Functional Theory (DFT) to examine the adsorption and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) mechanisms of pyridine (Py). Clusters with six atoms, $\text{Ag}_{(6-n)}\text{-Cu}_n$ ($n=0-6$), were used to model the nanomaterial surface for Py adsorption. The results showed that the most stable complex formation occurred through the interaction between the N atom and the metal atom at the top of clusters, especially with Cu at the top for bimetallic clusters. SERS spectra indicated that Cu-containing clusters enhanced Raman scattering more effectively than the pure Ag_6 cluster. Notably, the Raman signal of the $\text{Ag}_5\text{Cu}_1\text{-Py}$ complex exhibited the greatest enhancement.

Keywords: SERS, pyridine, DFT, Ag-Cu cluster

1. Giới thiệu

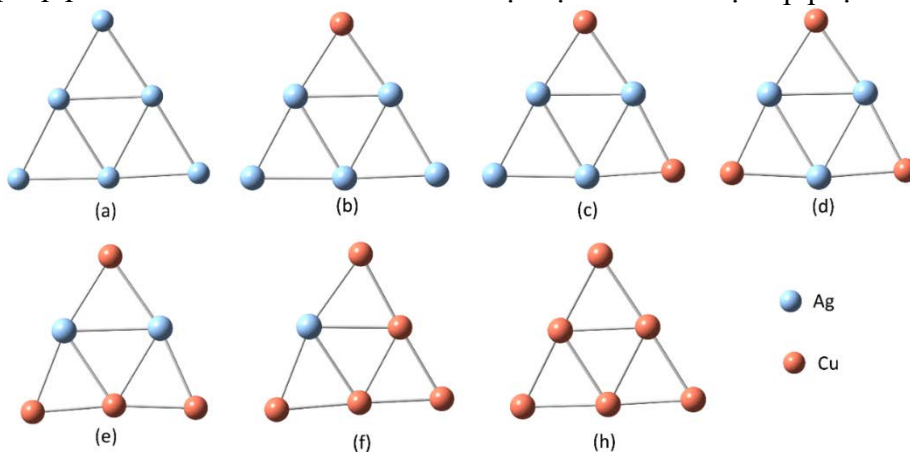
Pyridine (Py) là một trong những hợp chất dị vòng chứa Nitơ. Hợp chất này được sử dụng làm hóa chất trong nông nghiệp, dược phẩm, cũng như làm dung môi hữu cơ. Phương pháp Raman

tăng cường tán xạ bề mặt (surface-enhanced Raman spectroscopy-SERS) đã được sử dụng trong nhiều nghiên cứu trước đây để phát hiện các hợp chất hữu cơ, trong đó có Py, ở nồng độ thấp. Ví dụ, nghiên cứu SERS của Py và các dẫn

*Tác giả liên hệ: Ngô Thị Chinh
Email: ngothichinh@duytan.edu.vn

xuất của nó khi tương tác với các hạt nano bạc đã được đánh giá [1]. Halis và cộng sự [2] đã nghiên cứu sự hấp phụ và tăng cường tán xạ bề mặt SERS của pyridine trên cluster Au_{20} , Ag_{20} , và hợp kim $\text{Ag}_8\text{Au}_{12}$ bằng phương pháp tính toán phiếm hàm mật độ (Density functional theory-DFT). Sau đó, nhóm nghiên cứu này đã tiếp tục nghiên cứu về phổ SERS của pyridine trên cluster $\text{M}_{10}\text{N}_{10}$ (M, N=Cu, Ag) để chứng minh cấu trúc nano lưỡng kim Ag-Cu là lựa chọn đầy triển vọng làm chất nền SERS, nhờ hệ số tăng cường cao hơn so với bạc đơn kim loại [3]. Nghiên cứu gần đây của Trương và cộng sự đã sử dụng cluster Ag_8 pha tạp Cu để đánh giá tín hiệu tăng cường tán xạ Raman cho hợp chất Py [4]. Kết quả cho thấy các nguyên tử Cu được thay thế trên cluster Ag đã trở thành những vị trí hấp phụ thuận lợi cho Py. Hơn nữa, việc thay thế 5 nguyên tử Cu vào cluster Ag_8 giúp tăng cường tối đa tín hiệu Raman của chất hấp phụ. Như vậy, cluster hỗn hợp Ag_3Cu_5 được cho là có tiềm năng trong chế tạo cảm biến dựa trên phân tích SERS.

Trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ đánh giá cơ chế tăng cường SERS của Py trên cấu trúc cluster chứa 6 nguyên tử $\text{Ag}_{(6-n)}\text{-Cu}_n$ ($n=0-6$). Trên cơ sở cluster Ag_6 , các nguyên tử Ag sẽ được lần lượt thay thế bằng các nguyên tử Cu. Các kiểu tương tác giữa Py và cluster kim loại, cũng như phổ SERS của chúng sẽ được tính toán bằng phương pháp phiếm hàm mật độ DFT.



Hình 1. Cấu trúc tối ưu của cluster sử dụng trong nghiên cứu $\text{Ag}_{(6-n)}\text{Cu}_n$ ($n=0-6$) (a-h).

2. Phương pháp

Các tính toán DFT được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 16, phiên bản C.01 [5]. Phương pháp LC-BLYP [6] kết hợp bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-PP [7] cho nguyên tử Ag và Cu, còn cc-pVDZ [8] 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. Giảm đồ bề mặt thế năng tĩnh điện (electrostatic potential-ESP), orbital phân tử bị chiếm chỗ cao nhất (Highest occupied molecular orbital-HOMO) và orbital phân tử không bị chiếm chỗ thấp nhất (Lowest unoccupied molecular orbital- LUMO) 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.

Năng lượng tương tác của tất cả các phức chất (E_b , binding energy) giữa Py và cluster được tính toán theo công thức sau:

$$E_b = E_{\text{phức}} - (E_{\text{cluster}} + E_{\text{Py}})$$

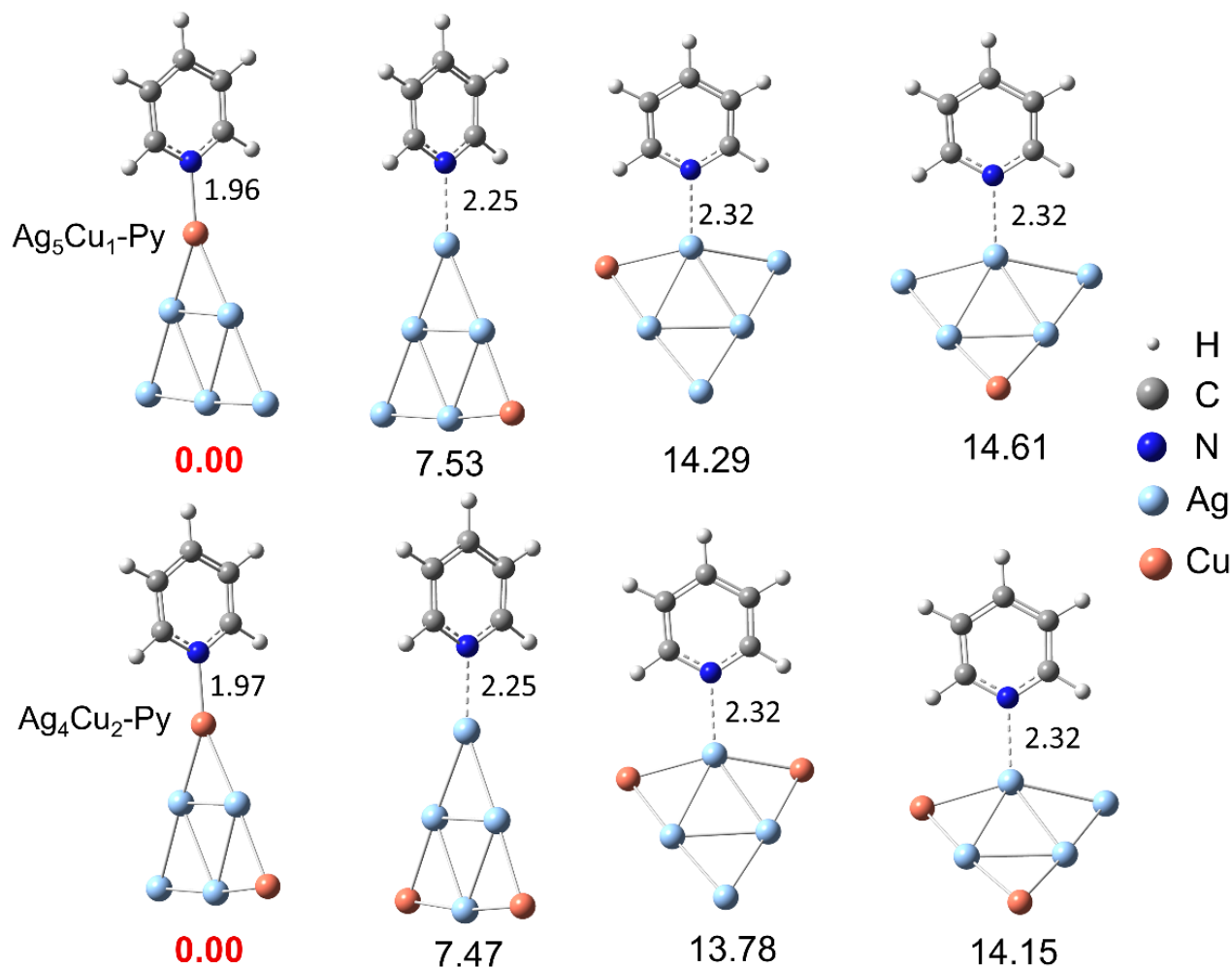
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc tối ưu của phức

Cấu trúc tối ưu của các cluster khác nhau được biểu diễn ở Hình 1. Hình 1a biểu diễn cấu trúc Ag_6 . Các Hình 1b tới 1f biểu diễn sự thay thế của các nguyên tử Cu từ 1 tới 5 trên cluster ban đầu. Hình 1h biểu diễn cluster Cu_6 . Đây chính là các cấu trúc được sử dụng để mô phỏng vật liệu nano cho sự hấp phụ của pyridine (Py).

Tương tác giữa Py và cluster được mô phỏng thông qua sự tương tác của nguyên tử N của Py với các nguyên tử kim loại ở cạnh và đỉnh của

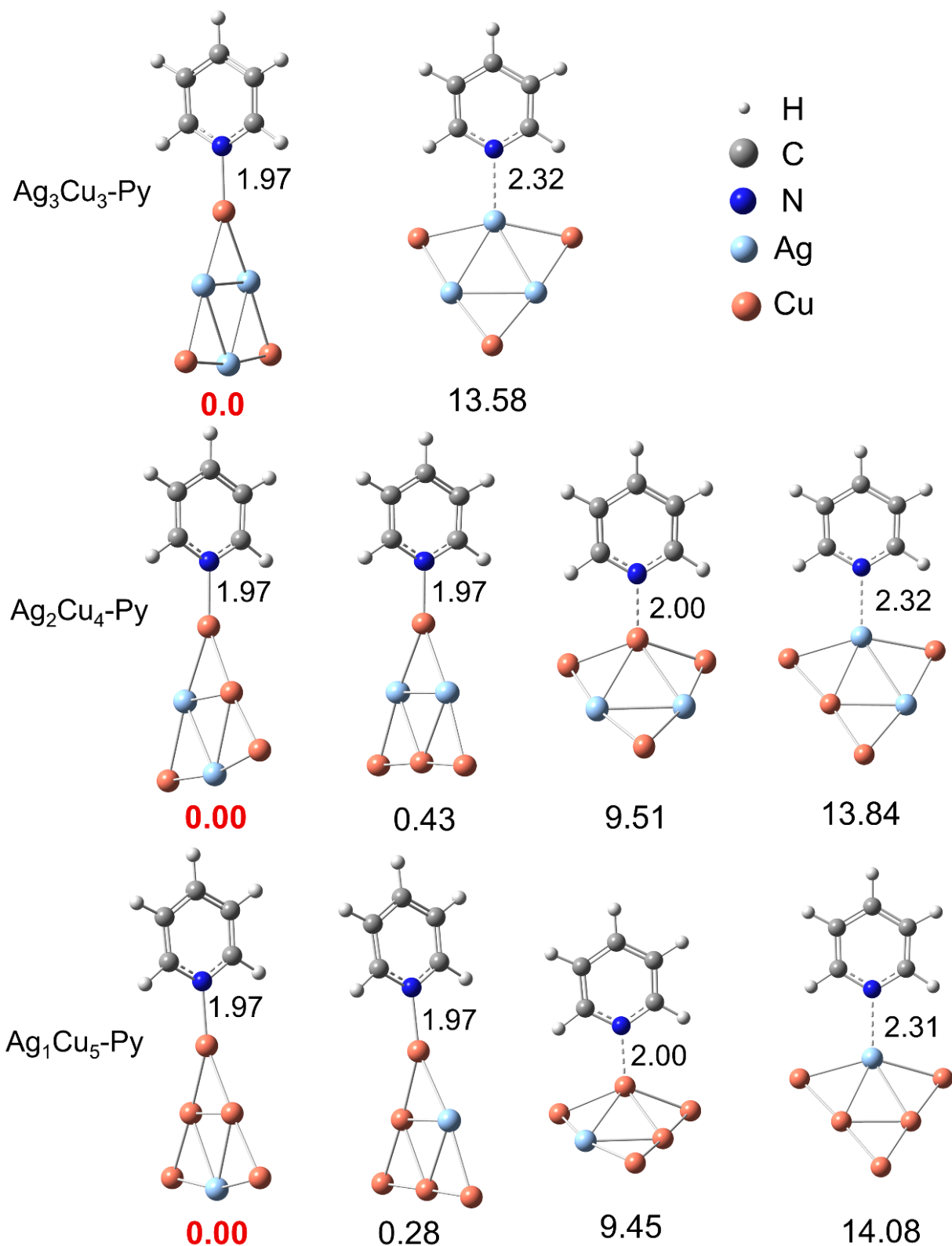
cluster. Các kiểu tương tác khác nhau và năng lượng tương đối giữa chúng được biểu diễn ở Hình 2 và 3.



Hình 2. Cấu trúc tối ưu của các phức Ag₅Cu₁-Py và Ag₄Cu₂-Py. Độ dài liên kết có đơn vị Å. Năng lượng tương đối của các phức có đơn vị là kcal/mol được biểu diễn ở dưới cấu trúc tương ứng.

Độ dài liên kết giữa N và Cu thay đổi từ 1,96 tới 2,00 Å. Trong khi đó độ dài liên kết của N và Ag lớn hơn, thay đổi từ 2,25 tới 2,31 Å. Năng lượng tương đối của tất cả các phức Ag₅Cu₁-Py, Ag₄Cu₂-Py, Ag₃Cu₃-Py, Ag₂Cu₄-Py, và Ag₁Cu₅-Py đều cho thấy các cấu trúc bền nhất cho tương tác giữa pyridine và cluster hợp kim đều tạo bởi tương tác giữa nguyên tử N và Cu ở đỉnh cluster (Hình 2 và 3). Các tương tác với đỉnh Ag của Ag₅Cu₁-Py và Ag₄Cu₂-Py có năng lượng cao hơn 7,53 và 7,47 kcal/mol, còn tương tác với nguyên tử Ag ở cạnh của các phức này càng kém bền hơn với năng lượng tương đối

đương từ 13,78 tới 14,61 kcal/mol. Tương tác với Ag tại cạnh cluster của phức Ag₃Cu₃-Py có năng lượng cao hơn 13,58 kcal/mol. Trong trường hợp của phức Ag₂Cu₄-Py và Ag₁Cu₅-Py, các tương tác với Cu ở cạnh có năng lượng cao hơn tương ứng là 9,51 và 9,45 kcal/mol, còn tương tác với Ag ở cạnh cho năng lượng tương đối cao là 13,84 và 14,08 kcal/mol. Như vậy tương tác giữa N và Cu thuận lợi hơn cho việc tạo phức. Điều này phù hợp với kết quả đã được chứng minh trong nghiên cứu trước đây của Trương và cộng sự về sự hấp phụ của Py trên cluster Ag_(8-n)Cu_n [4].



Hình 3. Cấu trúc tối ưu của các phức $\text{Ag}_3\text{Cu}_3\text{-Py}$, $\text{Ag}_2\text{Cu}_4\text{-Py}$ và $\text{Ag}_1\text{Cu}_5\text{-Py}$. Độ dài liên kết có đơn vị Å. Năng lượng tương đối của các phức có đơn vị là kcal/mol được biểu diễn ở dưới cấu trúc tương ứng.

Kết quả trình bày ở Bảng 1 cho thấy năng lượng tương tác (E_b) của tất cả các phức đều âm và thay đổi từ -17.61 tới -3.26 kcal/mol. Như vậy

tất cả các tương tác đều thuận lợi tạo thành phức và các phức tạo bởi tương tác giữa N với nguyên tử kim loại ở đỉnh cluster thuận lợi hơn ở cạnh.

Đặc biệt các phức tạo bởi tương tác với nguyên tử Cu ở đỉnh là thuận lợi nhất, với năng lượng tương tác đều ở khoảng -17 kcal/mol. Điều này có thể được giải thích thông qua kết quả phân

tích điện tích Mulliken cho nguyên tử tại vị trí tương tác (Bảng 1). Như vậy, N có điện tích Mulliken âm sẽ tương tác mạnh với Cu tại đỉnh mang điện tích tương đối dương.

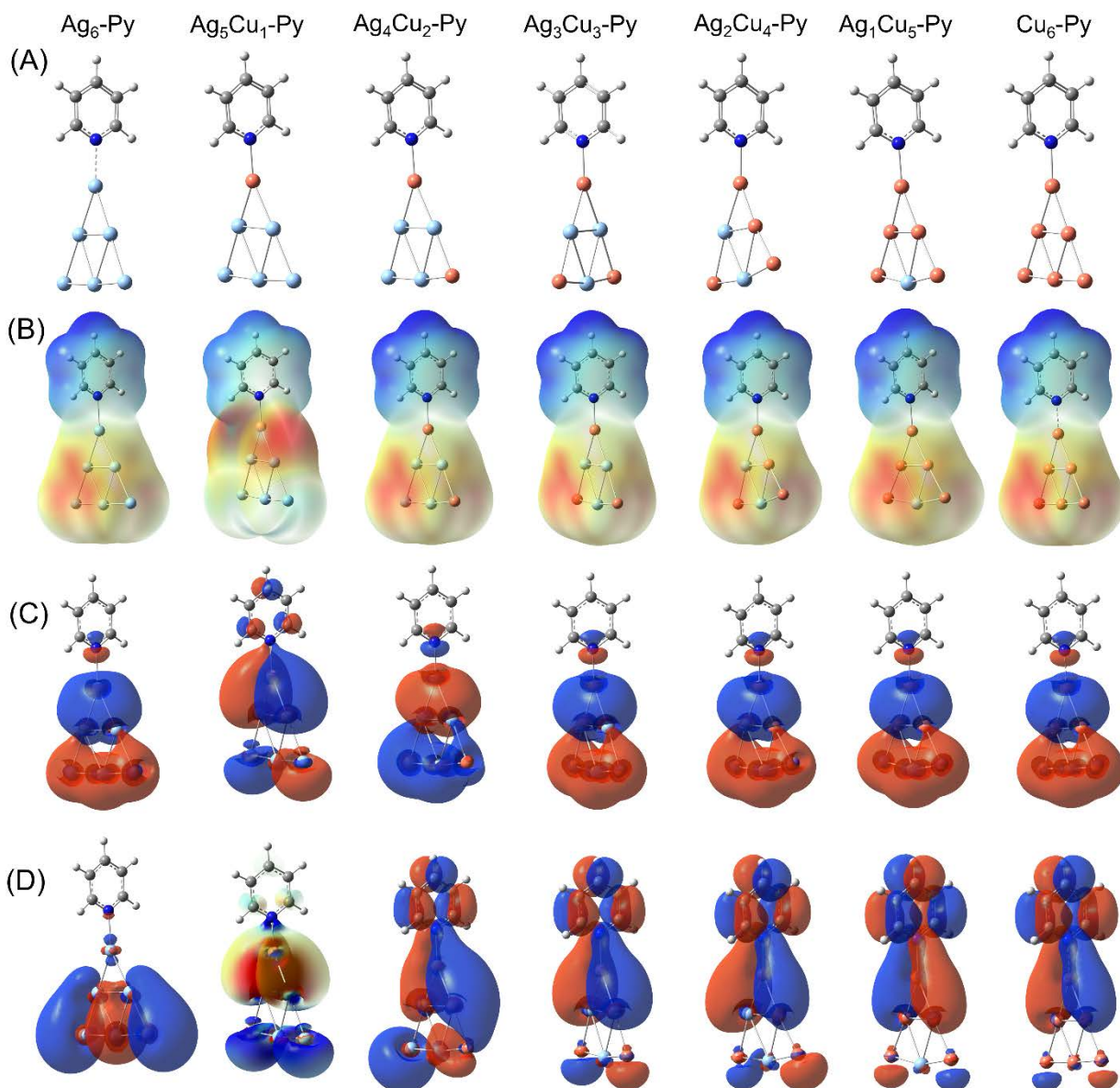
Bảng 1. Năng lượng tương tác của tất cả các phức chất (E_b , kcal/mol) giữa Py và cluster. Điện tích Mulliken (đơn vị a.u) của nguyên tử N và kim loại (Cu hoặc Ag) tại vị trí tương tác trong các phức khác nhau.

Phức	E_b	Mulliken, N	Mulliken, kim loại
Ag_6-Py	-9.76	-0.192	-0.018
$Ag_5Cu_1-Py-Cu$ -đỉnh	-17.54	-0.160	0.275
$Ag_5Cu_1-Py-Ag$ -đỉnh	-10.01	-0.192	-0.051
$Ag_5Cu_1-Py-Ag$ -cạnh	-3.26	-0.171	0.006
$Ag_4Cu_2-Py-Cu$ -đỉnh	-17.34	-0.160	0.265
$Ag_4Cu_2-Py-Ag$ -đỉnh	-9.86	-0.192	-0.096
$Ag_4Cu_2-Py-Ag$ -cạnh	-3.56	-0.168	-0.057
$Ag_3Cu_3-Py-Cu$ -đỉnh	-17.80	-0.159	0.242
$Ag_3Cu_3-Py-Ag$ -cạnh	-4.22	-0.168	-0.070
$Ag_2Cu_4-Py-Cu$ -đỉnh	-16.81	-0.160	0.239
$Ag_2Cu_4-Py-Cu$ -cạnh	-7.73	-0.153	0.194
$Ag_2Cu_4-Py-Ag$ -cạnh	-3.41	-0.169	-0.149
$Ag_1Cu_5-Py-Cu$ -đỉnh	-17.33	-0.157	0.048
$Ag_1Cu_5-Py-Cu$ -cạnh	-8.16	-0.152	0.155
$Ag_1Cu_5-Py-Ag$ -cạnh	-3.53	-0.170	-0.210

3.2. Cấu trúc điện tử của phức

Cấu trúc tối ưu, giản đồ bề mặt thế năng tĩnh điện (Electron surface potential-ESP) mô tả sự phân bố điện tích, orbital phân tử bị chiếm chỗ cao

nhất (Highest occupied molecular orbital-HOMO) và orbital phân tử không bị chiếm chỗ thấp nhất (Lowest unoccupied molecular orbital-LUMO) của phức bền nhất được trình bày trong Hình 4.



Hình 4. Cấu trúc tối ưu (A), ESP (B), HOMO (C), và LUMO (D) của các phức giữa pyridine (Py) và cluster $Ag_{(6-n)}Cu_n$ ($n=0-6$).

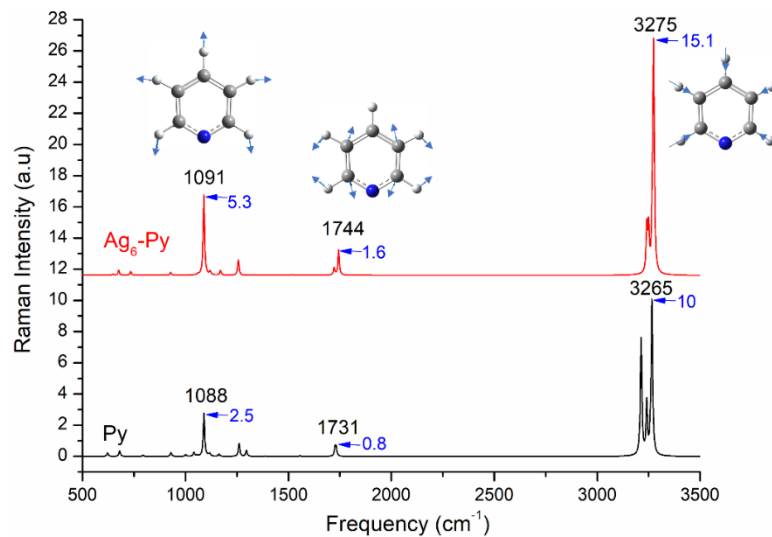
Các kết quả cho thấy những vùng mang điện tích âm cao, thể hiện bằng màu đỏ trên giản đồ ESP, tập trung quanh cluster kim loại (Hình 4B). Ngược lại, các vùng màu xanh quanh pyridine biểu thị vùng mang điện tích dương hơn.

Ngoài ra, HOMO chủ yếu phân bố ở cluster kim loại và một phần ở nguyên tử N tại vị trí tương tác (Hình 4C). Sự phân bố này cho thấy điện tử tập trung chủ yếu ở cluster sau khi tạo phức. Thêm vào đó, LUMO biểu diễn ở Hình 4D đặc trưng cho vùng có năng lượng thấp nhất

không chứa điện tử. Kết quả cho thấy LUMO của phức Ag_6 -Py và Ag_5Cu_1 -Py xuất hiện quanh các nguyên tử kim loại, còn LUMO của các phức còn lại chủ yếu ở quanh phân tử pyridine và nguyên tử kim loại ở vị trí tương tác. Như vậy, sự tạo phức thể hiện cho việc chuyển điện tử từ pyridine sang cluster thông qua tương tác giữa nguyên tử N và nguyên tử ở đỉnh của cluster kim loại.

3.3. Phổ Raman và SERS

Phổ Raman và SERS của Py và Py hấp phụ trên cluster Ag_6 được trình bày ở Hình 5.

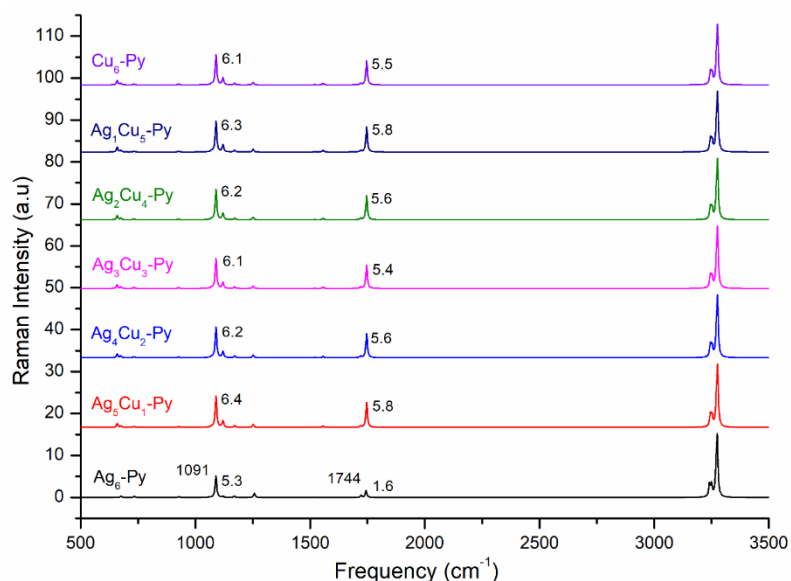


Hình 5. Phổ Raman của pyridine (Py) và SERS của phức $\text{Ag}_6\text{-Py}$

Hình 5 cho thấy các pic Raman đặc trưng cho Py ở tần số 1088, 1731, và 3265 cm^{-1} cho các dao động thở của vòng (ring breathing), sự kéo giãn vòng (ring stretching), và dao động kéo giãn của nhóm C-H. Khi hấp phụ lên cluster Ag_6 , các pic đặc trưng này dịch chuyển về tần số lớn hơn và được tăng cường đáng kể. Như biểu diễn trên phổ SERS của $\text{Ag}_6\text{-Py}$, pic tại 1091 cm^{-1} tương ứng với pic 1088 cm^{-1} trên phổ Raman của Py, có cường độ tăng gấp hơn 2 lần, từ 2,5 a.u lên 5,3 a.u. Tương tự, pic 1731 cm^{-1} dịch chuyển lên 1744 cm^{-1} với cường độ Raman tăng từ 0,8 lên

$1,6\text{ a.u}$. Pic 3265 cm^{-1} dịch chuyển lên 3275 cm^{-1} với cường độ Raman tăng từ 10 lên 15,1 a.u. Như vậy, cluster Ag_6 đóng vai trò như bề mặt vật liệu nano cho sự hấp phụ Py, qua đó giúp tăng cường tín hiệu Raman và thuận lợi cho việc phát hiện hợp chất này ở nồng độ thấp.

Để đánh giá hiệu quả của kim loại Cu trong việc tăng cường tán xạ Raman, nguyên tử Cu đã được thay thế lần lượt vào cluster Ag_6 . Phổ SERS của Py hấp phụ trên cluster $\text{Ag}_{(6-n)}\text{Cu}_n$ ($n=0-6$) được trình bày ở Hình 6.



Hình 6. SERS của các phức giữa Pyridine (Py) và cluster $\text{Ag}_{(6-n)}\text{Cu}_n$ ($n=0-6$)

Phổ SERS trình bày ở Hình 6 cho thấy các pic đặc trưng ở tần số 1091 và 1744 cm^{-1} có cường độ cao hơn khi thay nguyên tử Cu vào cluster Ag_6 . Phức $\text{Ag}_5\text{Cu}_1\text{-Py}$ thể hiện sự tăng cường độ lớn nhất, cường độ pic ở tần số 1091 cm^{-1} tăng từ 5,3 lên 6,4 a.u, còn pic tại 1744 cm^{-1} tăng rõ rệt hơn từ 1,6 lên 5,8 a.u. Điều này có thể giải thích bởi sự chuyển điện tử từ Py sang cluster tốt hơn khi N tương tác với Cu. Như trình bày ở Bảng 1, thì điện tích Mulliken của N trong phức $\text{Ag}_6\text{-Py}$ là -0.192 a.u, còn trong các phức tương tác với Cu ở đỉnh có giá trị dương hơn -0.160 a.u. Khi tăng số lượng nguyên tử Cu thì sự tăng cường các pic thay đổi không đáng kể. Tuy nhiên, nguyên tử Cu dễ bị oxy hóa hơn Ag nên việc thay thế 1 nguyên tử Ag tại đỉnh cluster vừa giúp tăng cường tín hiệu Raman, vừa đảm bảo độ bền của bề mặt vật liệu hấp phụ.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu phổ SERS của pyridine (Py) trên bề mặt cluster 6 nguyên tử $\text{Ag}_{(6-n)}\text{Cu}_n$ ($n=0-6$). Kết quả cho thấy tất cả các tương tác đều thuận lợi tạo thành phức với giá trị năng lượng tương tác E_b âm. Các phức kim loại bền nhất được tạo thành từ tương tác giữa nguyên tử N và nguyên tử ở đỉnh của cluster kim loại. Đối với các cluster lưỡng kim, tương tác của N với Cu ở đỉnh tạo phức bền hơn Ag ở đỉnh. Kết quả SERS cho thấy sự tăng cường của các tín hiệu Raman đặc trưng cho hợp chất Py khi hấp phụ trên bề mặt cluster Ag_6 . Hơn nữa, việc thay thế nguyên tử Cu trong cluster Ag_6 giúp tăng cường tán xạ Raman rõ rệt cho các pic đặc trưng của Py. Đặc biệt, việc thay thế một nguyên tử Ag tại đỉnh bằng Cu giúp tăng cường tốt nhất.

Tài liệu tham khảo

- [1] Mühlig, A., Cialla-May, D., Popp, J. (2017). "Fundamental SERS Investigation of Pyridine and Its Derivates as a Function of Functional Groups, Their Substitution Position, and Their Interaction with Silver Nanoparticles". *The Journal of Physical Chemistry C* (121), 2323-2332. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09368.
- [2] Seuret-Hernández, H.Y., Gamboa-Suaréz, A., Morera-Boado, C. (2022). "A DFT study of the adsorption and surface enhanced Raman spectroscopy of pyridine on Au_{20} , Ag_{20} , and bimetallic $\text{Ag}_8\text{Au}_{12}$ clusters". *Journal of Molecular Graphics and Modelling* (115), 108234. DOI: 10.1016/j.jmgm.2022.108234.
- [3] Seuret-Hernández, H.Y., Morera-Boado, C. (2023). "DFT Study of the Adsorption and SERS of Pyridine on $\text{M}_{10}\text{N}_{10}$ (M, N = Cu, Ag) Tetrahedral Clusters". *The Journal of Physical Chemistry A* (127), 6697-6710. DOI: 10.1021/acs.jpca.3c02368.
- [4] Hiếu, T.D., Anh, N.T.L., Chinh, N.T., Quang, D.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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.