

乌洛托品表面增强拉曼光谱的密度泛函理论研究

蒋姝君*, 刘祎斌

重庆科技大学电子与电气工程学院, 重庆

收稿日期: 2025年6月6日; 录用日期: 2025年8月21日; 发布日期: 2025年8月27日

摘 要

乌洛托品($C_6H_{12}N_4$)在生产和生活中发挥重要作用, 但是有不法分子利用其漂白性对食品进行二次处理, 其残留物对人体有致癌作用。本文采用拉曼光谱、表面增强拉曼光谱(SERS)和密度泛函理论(DFT)模拟方法, 对 $C_6H_{12}N_4$ 分子及其与纳米金颗粒的复合物进行了理论研究。利用纳米金颗粒与分析物的选择性结合, 研究了 $C_6H_{12}N_4$ 分子静电势(MEP)、吸附能、前线分子轨道(FMO)和拉曼活性谱, 以及配合物的拉曼活性谱。在MEP中发现了 $C_6H_{12}N_4$ 的吸附位点, 并推测这些位点可能是该分子在纳米金的吸附位点。计算了N7位点上的吸附能, $C_6H_{12}N_4$ -Au、Au₂、Au₃、Au₄、Au₅和Au₆的吸附能分别为-24.92、-34.92、-39.39、-58.68、-44.6和-34.58 Kcal/mol, 这结果表明 $C_6H_{12}N_4$ 与Au₄为最佳的结合形式。 $C_6H_{12}N_4$ 的FMO能隙为0.30258 eV, 在加入4个纳米金颗粒后, FMO能隙为0.10947 eV。结果表明, 在加入Au的 $C_6H_{12}N_4$ 更容易发生化学增强, 并且在加入Au₄时, 其模拟的SERS谱图与实验SERS谱图最为接近, 其特征峰分别在710、756、1047 cm^{-1} 相对应。

关键词

密度泛函理论, 拉曼光谱, 分子静电式, 分子前沿轨道

Density Functional Theory Study on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of HMTA

Shujun Jiang*, Yibin Liu

School of Electronic and Electrical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Jul. 6th, 2025; accepted: Aug. 21st, 2025; published: Aug. 27th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 蒋姝君, 刘祎斌. 乌洛托品表面增强拉曼光谱的密度泛函理论研究[J]. 食品与营养科学, 2025, 14(5): 605-612. DOI: 10.12677/hjfn.2025.145066

Abstract

HMTA ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) plays a significant role in production and daily life. However, some unscrupulous individuals take advantage of its bleaching properties to conduct secondary processing on food, and its residues are carcinogenic to the human body. In this paper, Raman spectroscopy, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), and density functional theory (DFT) simulation methods were adopted to conduct theoretical research on the $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ molecule and its complexes with nano-gold particles. The electrostatic potential (MEP), adsorption energy, frontier molecular orbitals (FMO) and Raman activity spectra of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ molecules, as well as the Raman activity spectra of complexes, were investigated by taking advantage of the selective binding of nano-gold particles to the analyte. Adsorption sites of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ were found in MEP, and it was speculated that these sites might be the adsorption sites of this molecule in nano-gold. The adsorption energy at the N7 site was calculated. The adsorption energies of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}$, Au2, Au3, Au4, Au5 and Au6 were -24.92 , -34.92 , -39.39 , -58.68 , -44.6 and -34.58Kcal/mol , respectively. This result indicates that $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ and Au4 are the optimal combination forms. The FMO band gap of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ is 0.30258 eV . After adding 4 nano-gold particles, the FMO band gap is 0.10947 eV . The results show that $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ with Au added is more likely to undergo chemical enhancement. Moreover, when Au4 is added, the simulated SERS spectrum is the closest to the experimental SERS spectrum, and its characteristic peaks correspond to 710 , 756 , and 1047 cm^{-1} , respectively.

Keywords

Density Functional Theory, Raman Spectroscopy, Molecular Electrostatics, Molecular Frontier Orbitals

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

乌洛托品, 又名六次甲基四铵[1], 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 属于一类季铵盐。由于其表面活性剂的性质, 在一些工业和实验室应用中发挥着关键作用, 比如在洗涤剂、柔软剂、杀菌剂等产品中。乌洛托品的还原和漂白性质也被不法分子滥用, 特别是在腐竹、米粉等食品中[2]。通过乌洛托品漂白后, 食物呈现出明亮的外观和提高的白度, 使其更具吸引力[3]。根据 2010 年 3 月 22 日发布的第四批《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》, 国家卫生部规定, 在食品的加工处理中, 禁止使用乌洛托品[4]。王帅等人[5]采用气相色谱技术对乌洛托品进行分析, 其方法的最低检出限达到 1.54 ng , 定量限为 4.98 ng 。彭明军等[6]建立了一种基于高效液相色谱的乌洛托品测定方法, 检出限为 4.00 mg/kg , 并成功应用于米面制品的检测中。涂晓琴等[7]则基于质谱技术开发了一种灵敏度高、准确度优良的检测方法, 最低检测限低于 $0.007\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 适用于化妆品中乌洛托品的分析。尽管上述技术在灵敏度和准确性方面表现优异, 但普遍存在分析周期较长、样品预处理复杂、操作过程对专业性要求较高等不足。因此, 开发一种快速、便捷且具备现场原位检测能力的方法具有重要意义。

表面增强拉曼光谱[8]具有灵敏度高、能够检测痕量或单分子水平的物质信号、预处理较少等优点, 在化学检测、环境监测等领域引起了广泛的研究关注。纳米金颗粒与分析物的选择性结合, 促进了纳米金颗粒聚集和 SERS 热点效应的形成, 以最大地增强 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 分子的拉曼信号[9]。因此, 了解分子在金

属基底表面的吸附对于研究 SERS 机理是非常必要的。密度泛函理论(DFT)方法有助于更好地理解 SERS 效应中分子在纳米金颗粒的吸附状态[10]。SERS 方法结合 DFT 研究分子间的相互作用是理解化学吸附效应的有效手段[11]。现有研究中, 利用密度泛函理论结合表面增强拉曼光谱研究 $C_6H_{12}N_4$ 在纳米金颗粒的化学吸附效应的研究还很少。

本文采用密度泛函理论(DFT)和表面增强拉曼散射(SERS)相结合的方法, 对 $C_6H_{12}N_4$ 分子吸附金纳米粒子的拉曼活性谱、分子静电势(MEP)、前线分子轨道(FMO)等相关化学参数进行了全面的研究。研究结果将有助于更好地理解 SERS 效应中分子与增强基底之间的相互作用, 为 SERS 在食品添加剂高灵敏度检测中的应用提供理论支持。

2. 试验部分

2.1. 仪器设备

研究所用主要仪器包括: Renishaw inVia Raman 显微拉曼光谱仪(配 785 nm 激光器, 分辨率优于 1 cm^{-1})、紫外-可见分光光度计(PerkinElmer Lambda 系列, 用于金纳米粒子吸收峰监测)、电子分析天平(精度 0.1 mg , Sartorius)、超声波清洗器(用于金胶分散处理)、pH 纸(Mettler Toledo)、恒温水浴锅(用于反应温度控制)。

2.2. 试剂材料

乌洛托品($C_6H_{12}N_4$, 分析纯)、氯金酸四水合物($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)、柠檬酸钠(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司, 用于制备金纳米胶以构建 SERS 基底。实验所用水均为去离子水(电导率 $< 0.1\text{ }\mu\text{S/cm}$)。

2.3. 纳米金的制备

参照经典的 Frens 方法制备金纳米胶: 向 100 mL 沸腾的 $0.01\%(\text{w/v})$ $HAuCl_4$ 溶液中迅速加入 10 mL $1\%(\text{w/v})$ 柠檬酸钠溶液, 边加边搅拌。反应过程中溶液颜色逐渐由淡黄色变为酒红色, 表明金纳米颗粒形成。继续加热并搅拌 10 分钟 后, 移至室温冷却, 备用。

2.4. SERS 测试过程

将等体积的乌洛托品稀释溶液与金纳米胶溶液(各 $500\text{ }\mu\text{L}$)混合, 轻轻振荡后静置 2 分钟 使其吸附稳定。然后滴加至干净的载玻片表面, 待其自然干燥形成测量样品。使用拉曼光谱仪(激光波长 785 nm , 激光功率 5 mW , 积分时间 10 s , 累加 3 次)进行测定, 记录目标分子的 SERS 光谱, 并对特征峰进行分析。

2.5. 理论模拟

本文使用 Gaussian 09 量子化学程序包进行理论计算[12], 分子构型通过 Gauss View 6.0 构建, 然后利用 Gaussian 09 程序包对 $C_6H_{12}N_4$ 的几何结构进行了优化。在结构优化的基础上, 采用相同的方法进行了频率计算。计算过程中, 采用 DFT 的 B3LYP 杂化泛函方法, 基组为 $6-311+\text{G}(\text{d}, \text{p})$ (C、H、O、N)和 LanL2DZ(Au)。

3. 实验结果与讨论

3.1. $C_6H_{12}N_4$ 分子的结构

应用 B3LYP/6-311+G(d, p)基组对 $C_6H_{12}N_4$ 分子进行结构优化和频率计算, 优化后的分子构型如图 1 所示, 在结果中未发现虚频的情况, 说明优化得到的分子结构是稳定的。



Figure 1. Diagram of $C_6H_{12}N_4$ molecular structure

图 1. $C_6H_{12}N_4$ 分子结构示意图

3.2. $C_6H_{12}N_4$ 分子的表面静电势

利用分子静电势(Molecular Electrostatic Potential, 简称 MEP) [13]可以揭示分子内部电子分布的不均匀性, 从而有助于理解分子的电子结构和化学性质, 通过分子静电势, 可以推测分子的吸附位点、电荷分布和分子性质。其中负电性区域比较容易导致亲电反应的发生; 正电性区域比较容易受到亲核反应的发生。从分子静电势图(图 2)可以看出, $C_6H_{12}N_4$ 分子中 N1、N5、N6、N7 原子上的电荷密度较高, 是电负性较大的区域。当加入 Au 增强基底时, 预测主要是通过 N1、N5、N6、N7 位点发生吸附作用。

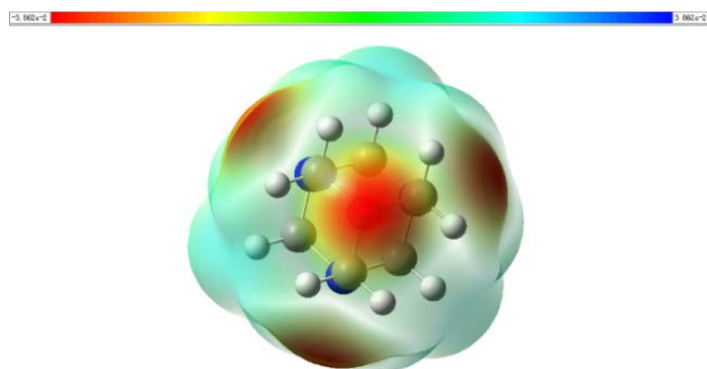


Figure 2. $C_6H_{12}N_4$ molecular electrostatic potential

图 2. $C_6H_{12}N_4$ 分子静电势

3.3. 模拟计算不同 Au 数量的吸附能

根据上文 $C_6H_{12}N_4$ 的分子静电势, 本文选择在 N1、N5、N6、N7 上配位 Au 进行计算, 因为 N7 位点相对其他位点的结合能更大, 所以选择在 N7 为配位点, 进一步配位 Au1 (图 3(a)), Au2 (图 3(b)), Au3 (图 3(c)), Au4 (图 3(d)), Au5 (图 3(e)), Au6 (图 3(f))纳米金形成稳定的配合物结构。

$C_6H_{12}N_4$ 的 C2-N7 键长为 1.476 Å, 随着在 N7 位置上配位纳米金数目增多, C2-N7 键也增加到 1.477~1.501 Å, Au-N7 的键长在 2.161~2.357 Å, 四个纳米金配位的时候, Au-N7 键长为 2.161 Å, 与其他配合物比是最短的, 和文献中报道一致[14]。

根据结合能公式 $E_{\text{binding}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{metal}} + E_{\text{ABEE}})$, 计算得到 $C_6H_{12}N_4$ -Au、 $C_6H_{12}N_4$ -Au2、

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_5$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_6$ 的结合能分别为 -24.92 Kcal/mol、 -34.92 Kcal/mol、 -39.39 Kcal/mol、 -58.68 Kcal/mol、 -44.6 Kcal/mol 和 -34.58 Kcal/mol, 如表 1 所示。其中 $\text{Au}_4\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 配合物结合能为 -58.68 Kcal/mol, 说明 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 分子与 Au_4 相互作用时, 形成的 $\text{Au}_4\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 配合物最稳定。

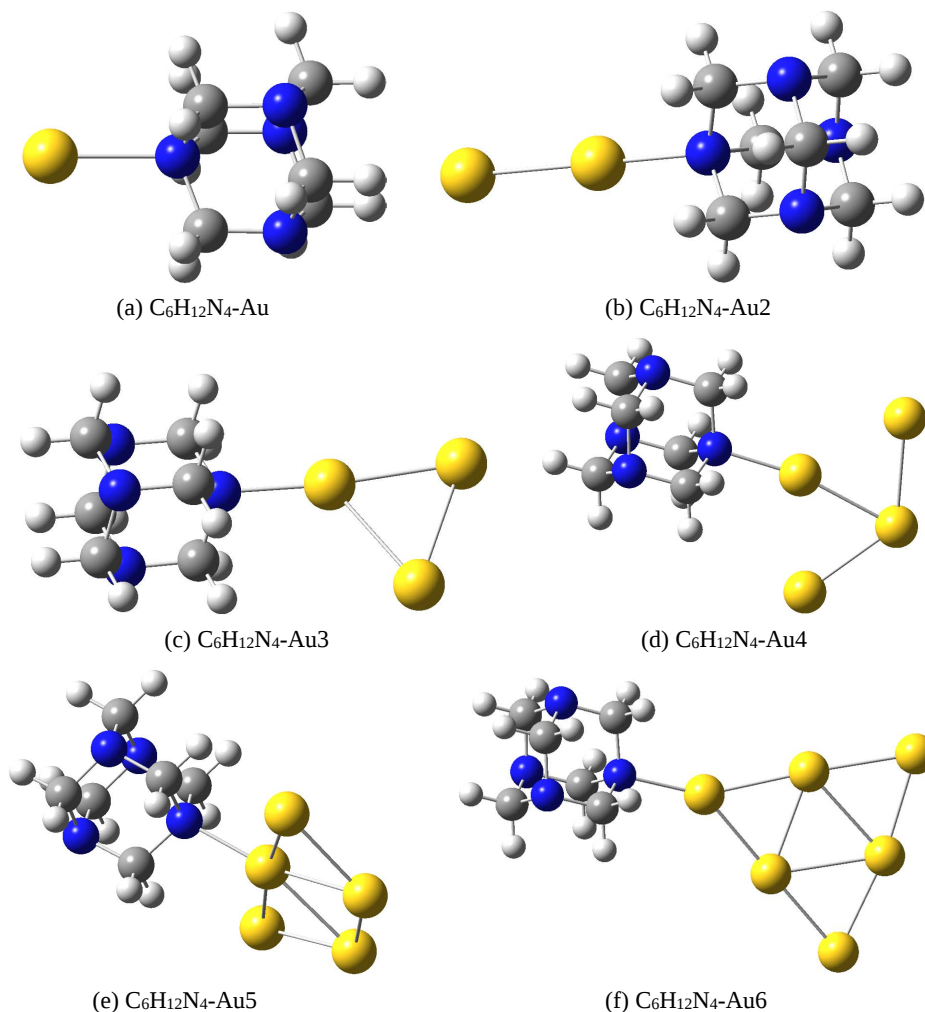


Figure 3. Molecular structure of HMTA-Au

图 3. HMTA-Au 分子结构图

Table 1. Comparison of optimized parameters for 2- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ and $\text{Au-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ Complexes

表 1. 2- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 和 $\text{Au-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 配合物的优化参数比较

Geometry	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}$ E	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_2$ E	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_3$ E	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_4$ E	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_5$ E	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-Au}_6$ E
Bond						
Lengths (Å)						
Au-Au		2.577	2.823	2.663	2.758	2.637
Au-N7	2.357	2.173	2.165	2.161	2.215	2.306
Energy (Kcal/mol)	-24.92	-34.92	-39.39	-58.68	-44.66	-34.58

3.4. 模拟计算分子的间隙能

分子前沿轨道的能量差被称为 HOMO-LUMO 能隙或分子能隙, 这个能隙反映了分子的电子转移能力、光学性质和反应活性。较小的能隙通常意味着分子在电子转移和光激发等方面更活跃, 而较大的能隙则意味着分子在这些方面更不活跃。 $C_6H_{12}N_4$ 分子的 HOMO-LUMO 轨道及能级差见图 4。本文采用 B3LYP 方法, 在 6-311+G(d, p) 基组上, 分别对 $C_6H_{12}N_4$ 和 $C_6H_{12}N_4$ -Au4 分子能隙的计算, 其分子能隙分别为 0.30258 eV 和 0.10947 eV。结果表明, Au 原子的引入降低了 $C_6H_{12}N_4$ 的分子能隙, 从而引起了 $C_6H_{12}N_4$ 的电荷转移效应, 进一步增强了它的化学活性, 使得更容易发生化学反应。

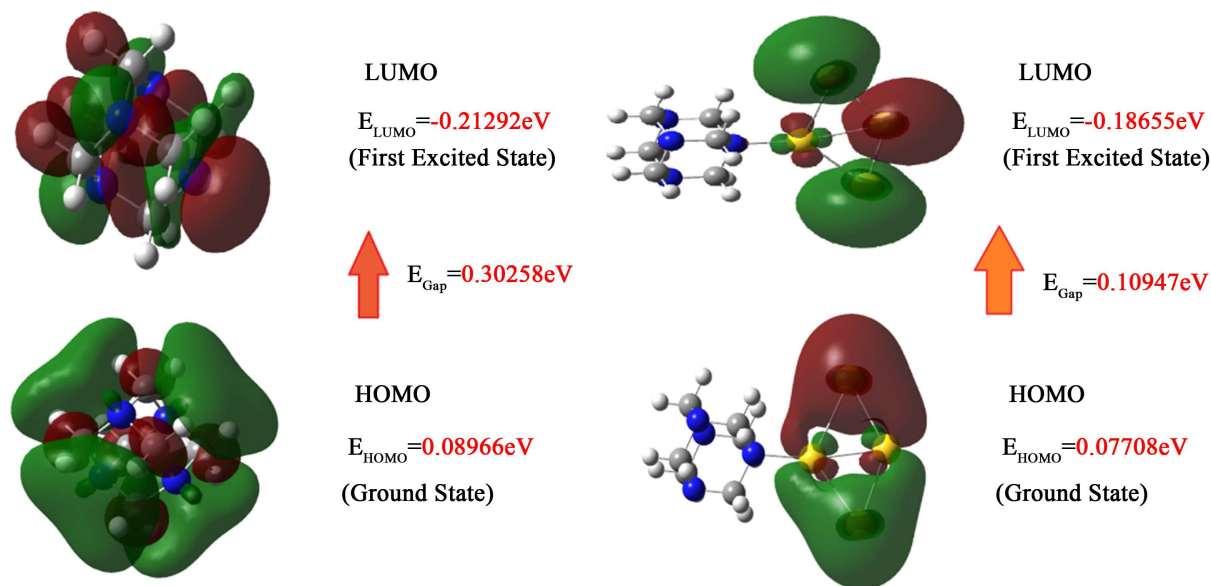


Figure 4. HOMO-LUMO orbital maps and energetic polarization of $C_6H_{12}N_4$ and $C_6H_{12}N_4$ -Au complexes

图 4. $C_6H_{12}N_4$ 和 $C_6H_{12}N_4$ -Au 配合物的 HOMO-LUMO 轨道图和能隙差

3.5. $C_6H_{12}N_4$ 分子与 Au 颗粒的表面增强拉曼光谱计算

图 5 代表 $C_6H_{12}N_4$ 理论拉曼光谱图和实验拉曼光谱图, 由图 5 可以看出, 在 $C_6H_{12}N_4$ 的 770、813、1011 cm^{-1} 处有明显的拉曼特征峰, 在 N7 位点放置上 Au、Au2、Au3、Au4 粒子后, 拉曼特征峰得到明显的增强效果。 $C_6H_{12}N_4$ -Au4 理论模拟拉曼特征峰与实验拉曼特征峰 710、756、1047 cm^{-1} 相对应, 实验与理论结果整体吻合较好, 可以用作鉴定和识别这种物质的拉曼特征峰。

3.6. SERS 增强机制的基本分类

表面增强拉曼光谱(SERS)的增强效应主要源于两大机制:

电磁场增强(电磁机制, EM): 由金属纳米结构的局域表面等离子体共振(LSPR)引起, 是 SERS 增强的主要贡献(通常占增强因子的 80%以上)。

化学增强(化学机制, CM): 通过分析物与金属表面的化学相互作用(如电荷转移、键合作用)实现, 文档中通过 DFT 计算的吸附能、前线轨道能隙变化等属于此类。

电磁场增强的核心原理: 局域表面等离子体共振(LSPR), 当入射光频率与金属纳米颗粒中自由电子的集体振荡频率匹配时, 会激发 LSPR 效应。此时, 金属表面附近的电磁场被显著增强, 形成“热点”(Hot Spots)。对于金纳米颗粒, 其 LSPR 峰通常位于可见光 - 近红外区域, 与实验中使用的 785 nm 激光

波长匹配,从而有效激发电磁场增强。电磁场增强的空间分布热点主要形成于纳米颗粒的间隙(如二聚体、三聚体或聚集结构的缝隙),此处电磁场因等离子体耦合而呈指数级增强。增强因子与局域电场强度的四次方(E^4)成正比,因此纳米间隙($\sim 1\text{ nm}\sim 10\text{ nm}$)内的拉曼信号可被放大 $10^6\sim 10^{12}$ 倍。

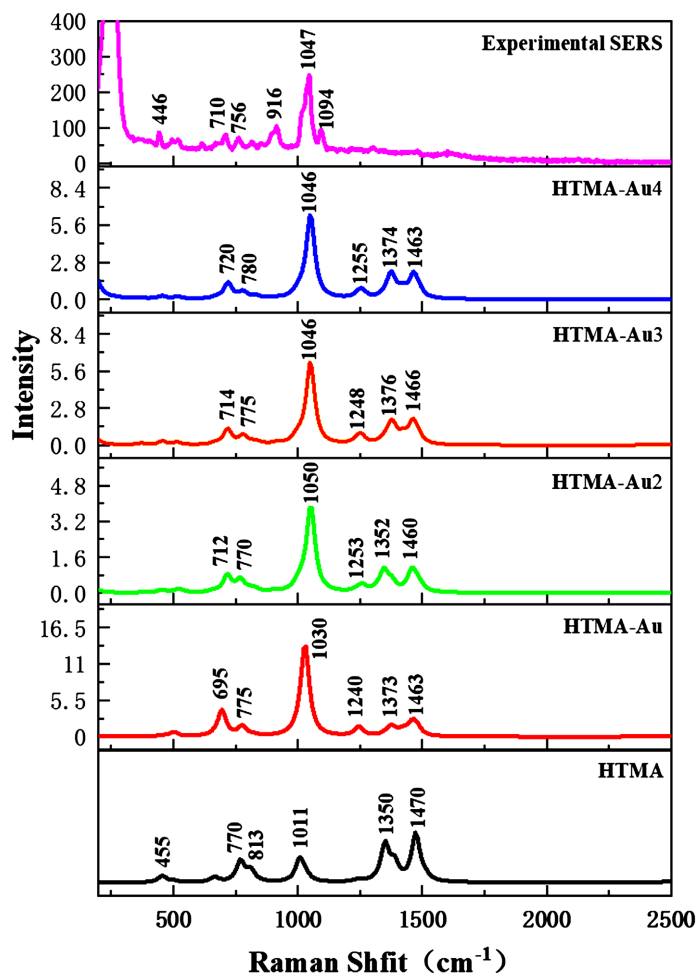


Figure 5. SERS theoretical and experimental Raman spectra of the $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ molecule
图 5. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 分子的 SERS 理论和实验拉曼谱图

金纳米颗粒的结构影响

尺寸: 粒径为 $50\sim 100\text{ nm}$ 的金纳米颗粒 LSPR 效应最强, 文档中采用 Frens 法制备的金纳米胶即属于该范围。

形状: 球形颗粒主要产生偶极共振, 而尖端、棱角结构可产生更高阶的多极共振, 进一步增强场强。

聚集状态: 文档中提到“纳米金颗粒与分析物的选择性结合促进聚集和 SERS 热点效应”, 聚集后的颗粒间隙形成高效热点, 如 Au_4 团簇可能通过多颗粒耦合增强电磁场。

4. 结论

本研究基于 DFT 理论与 SERS 系统探讨了乌洛托品($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)在金纳米颗粒表面的吸附行为与增强机制。采用 B3LYP 方法, 结合 6-311+G(d,p)(用于 C、H、O、N)与 LANL2DZ(用于 Au)的复合基组进行理论计算。静电势分析显示, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 分子中 N1、N5、N6 与 N7 位点具有显著的负电性, 推测其为主要吸

附活性位点。进一步通过在 N7 位点引入不同数量的金原子模拟吸附体系, 发现 $C_6H_{12}N_4-Au_4$ 模型的吸附能最低(-58.68 kcal/mol), 为最稳定的吸附构型。

通过对比各模型的分子能隙, 结果表明纳米金的逐步引入降低了分子间隙能, 有利于电荷转移与化学增强过程的发生, 从而增强拉曼信号。理论计算所得的 $C_6H_{12}N_4-Au_4$ 拉曼光谱与实验数据高度一致, 进一步验证了该构型的合理性。上述研究结果不仅为理解乌洛托品在金纳米基底上的增强机制提供了重要理论支撑, 也为 SERS 技术在食品污染物及其他痕量物质高灵敏检测中的应用奠定了坚实的基础。

基金项目

项目编号: YKJCX2420415; 项目名称: 基于 DFT 理论的 SERS 难测氮分子结构设计方法研究; 项目等级: 校级项目。

参考文献

- [1] 张冬育. 腐竹中乌洛托品检测疑似后白块的分析[J]. 农产品加工学刊, 2013(7): 72-73.
- [2] Mendes, M.P., Demiate, I.M. and Monteiro, A.R.G. (2018) Effect of Individual and Combined Physical Treatments on the Properties of Corn Starch. *Acta Scientiarum. Technology*, **40**, e35118. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v40i1.35118>
- [3] 卢晓蕊, 陶柏秋, 许海东, 等. 超高效液相串联质谱法测定食品中的乌洛托品[J]. 粮油加工(电子版), 2014(11): 71-74.
- [4] 中华人民共和国卫生部. 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [5] 王帅, 王焕锋, 许君亭, 王沛, 辛德平. 气相色谱法测定乌洛托品含量的研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2014(2): 107-109.
- [6] 彭名军, 宋安华, 黄儒强, 吴嘉文, 曾豪威, 曹霞飞. 亲水性色谱柱高效液相色谱法测定米面及制品中的乌洛托品[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3733-3739.
- [7] 涂晓琴, 钟慧, 吴姣娇, 殷帅, 黄海萍, 潘小红. 超高效液相色谱串联质谱法测定除臭类化妆品中乌洛托品及 13 种喹诺酮类抗菌物质[J]. 中南药学, 2023, 21(10): 2710-2714.
- [8] Qian, C., Guo, Q., Xu, M., Yuan, Y. and Yao, J. (2015) Improving the SERS Detection Sensitivity of Aromatic Molecules by a PDMS-Coated Au Nanoparticle Monolayer Film. *RSC Advances*, **5**, 53306-53312. <https://doi.org/10.1039/c5ra07324c>
- [9] Zhuang, Z., Shi, X., Chen, Y. and Zuo, M. (2011) Surface-Enhanced Raman Scattering of Trans-1,2-Bis (4-Pyridyl)-Ethylene on Silver by Theory Calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **79**, 1593-1599. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.05.017>
- [10] Cañamares, M.V., Mieites-Alonso, M.G. and Leona, M. (2022) Raman, SERS and DFT Analysis of the Natural Red Dyes of Japanese Origin Alkannin and Shikonin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **265**, Article ID: 120382. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120382>
- [11] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al. (2013) Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc.
- [12] Ojha, J.K., Ramesh, G. and Reddy, B.V. (2023) Structure, Chemical Reactivity, NBO, MEP Analysis and Thermodynamic Parameters of Pentamethyl Benzene Using DFT Study. *Chemical Physics Impact*, **7**, Article ID: 100280. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100280>
- [13] Zhao, L., Huang, R., Bai, M., Wu, D. and Tian, Z. (2011) Effect of Aromatic Amine—Metal Interaction on Surface Vibrational Raman Spectroscopy of Adsorbed Molecules Investigated by Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 4174-4183. <https://doi.org/10.1021/jp1117135>
- [14] Harismah, K., Dhumad, A.M., Ibraheem, H.S., Zandi, H. and Majeed, H.J. (2021) A DFT Approach on Tioguanine: Exploring Tio-Tiol Tautomers, Frontier Molecular Orbitals, IR and UV Spectra, and Quadrupole Coupling Constants. *Journal of Molecular Liquids*, **334**, Article ID: 116018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116018>