

外电场作用下的五氯酚分子结构和电子光谱的研究*

杜建宾 唐延林[†] 隆正文

(贵州省光电子技术与应用重点实验室, 贵州大学物理系, 贵阳 550025)

(2011年10月11日收到; 2011年11月23日收到修改稿)

为研究外电场对环境毒物氯酚类化合物的分子结构、化学键和电子光谱产生的影响, 本文采用密度泛函 (DFT)B3LYP 方法在 6-311++G(d,p) 基组水平上优化并计算了不同外电场 (0—0.025 a.u.) 作用下五氯酚分子的基态几何结构、电偶极矩和分子总能量, 在此基础上利用含时密度泛函 (TDDFT) 在同一基组下研究了五氯酚 (pentachlorophenol, PCP) 的紫外吸收光谱, 并与文献中给出的苯酚的紫外吸收峰的波长进行了比较, 最后对 PCP 分子的前 10 个激发态的波长和振子强度受外电场作用的影响规律进行了研究. 结果表明, 分子几何构型与电场大小呈现强烈的依赖关系, 分子偶极矩随着外电场的增强先减小后增加, 而分子总能量随着外电场的增强先增加后减小; PCP 的紫外吸收峰相对苯酚出现了红移, 其激发态的振子强度随着电场的增强而减小, 紫外吸收峰也出现红移.

关键词: 五氯酚, 外电场, DFT, TDDFT

PACS: 31.15.ee, 31.15.es, 31.15.ae, 31.15.ag

1 引言

氯酚类化合物是一种有毒的环境污染物, 其中 PCP 的毒性最大, 不仅致癌, 而且是一种内分泌干扰物质, 已被许多国家列为环境、食品中的优先检测目标^[1]. PCP 被广泛运用于工农业生产中, 常作为木材防腐剂、除草剂、杀真菌剂和杀虫剂等使用. 氯代原子的芳环结构使 PCP 性质稳定, 在环境中难以降解, 对人类健康和生态环境构成严重威胁. 近年来, 对 PCP 的生物降解和检测的研究受到人们广泛重视, Wu 等研究了增强型电场协助光催化降解有机污染物^[2], 但对于 PCP 在外电场下的分子结构和电子光谱的理论计算目前还未见报道. 分子在外电场的作用下会产生许多新的化学变化和现象^[3-7], 如新自由基的产生、化学键的碎裂和新激发态的出现等^[2,4,7,8]. 本文采用 DFT/B3LYP 在 6-311++G(d,p) 基组水平上优化了不同外电场 (0—0.025 a.u.) 作用下 PCP 分子的

基态几何结构, 并计算了其相应的电偶极矩和分子总能量, 然后在同样基组的水平上采用 TDDFT 方法研究了同样强度的外电场对分子激发态的波长和振子强度的影响, 分析了外电场对 PCP 分子结构和电子光谱的影响, 为研究 PCP 的降解方法提供理论依据.

2 理论和计算方法

外电场作用下分子体系哈密顿量 H 为^[9]

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

其中, H_0 为无电场时的哈密顿量, H_{int} 为外电场与分子体系的相互作用的哈密顿量. 当在偶极近似下, 外电场 F 与分子体系的相互作用的哈密顿量可以表示为

$$H_{\text{int}} = -\mu \cdot F, \quad (2)$$

其中为 μ 分子电偶极矩.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10664001, 41061039, 11164004), 贵州省优秀青年科技人才基金 (批准号: 200712) 和贵州大学研究创新基金 (批准号: 22011009) 资助的课题.

[†] E-mail: tylgzu@163.com

根据 Grozema 等提出的模型^[10,11], 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与电场强度 F 、电偶极矩和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足关系

$$E_{\text{exc}}(F) = E_{\text{exc}}(0) - \Delta\mu \cdot F - \frac{1}{2}\Delta\alpha F^2, \quad (3)$$

其中 $E_{\text{exc}}(0)$ 为无电场时的激发能. 振子强度 f_{1u} 为^[12]

$$g_l f_{1u} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (4)$$

其中线强度 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$), g_l 为加权因子, 这里等于 1, σ 表示波数. 本文对 Grimme 的半经验方法加以推广, 采用 TDDFT 来精确计算激发能, 并在哈密顿量中添加了和电场相关的项^[13,14].

PCP 分子的结构如图 1 所示, 分子位于 xy 平面. 为分析外电场对 PCP 分子结构和电子光谱的影响, 本文对 PCP 分子在沿 x 轴方向上加上一系列强度为 0—0.025 a.u. (0—1.28 GV/m) 外电场 (限于篇幅, 本次只讨论沿 x 轴方向加外电场的情况, 其他方向以后另行讨论), 采用 B3LYP 方法在 6-311++G(d,p) 基组水平上对其分子几何结构进行优化^[15]. 在分子计算 Gaussian 程序中相当于分子的哈密顿量中加入了 $H_{\text{int}} = -\mu \cdot F$, 其中 μ 为分子电偶极矩, F 为外电场强度. 在此基础上采用 TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) 方法计算了外电场对分子前 10 个激发态的波长和振子强度的影响情况. 全部计算在 Gaussian09 软件包中完成.

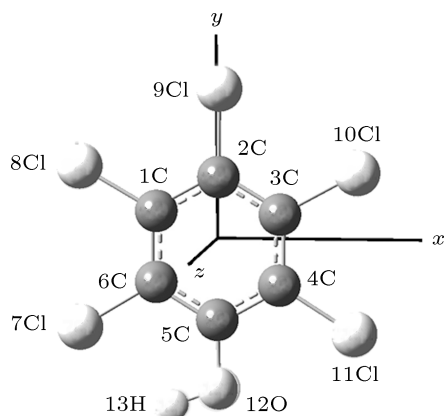


图 1 无外电场作用时五氯酚分子的结构

3 五氯酚分子的基态几何结构

采用 DFT/B3LYP 方法在 6-311++G(d,p) 基组

水平上优化了不同外电场 (0—0.025 a.u.) 作用下 PCP 分子的基态几何结构, 得到其基态为 $C_1(\tilde{X}^1A)$. 优化的几何参数、电偶极矩和分子总能量列在表 1, 2, 3 中. 由表 1, 2 及图 2, 3, 4 可以看出, 几何参数与电场强度的大小有明显的依赖关系. 由于 PCP 是极性分子, 随电场增加, 其键长的变化比较复杂, 限于篇幅, 我们选择了部分键长和键角予以列出. 在 0—0.025 a.u. 范围内的外电场作用下, $R(3,4)$, $R(4,5)$, $R(1,8)$, $R(6,7)$ 等先增加后减小然后又急剧增加, $R(1,2)$, $R(5,6)$, $R(3,10)$, $R(4,11)$ 等先减小后增加然后又急剧减小, $R(1,6)$ 的变化复杂且不明显, 而 $R(5,12)$, $R(12,13)$ 基本上没有变化, 这些现象可以用外电场与分子内电场的叠加效应来定性的解释^[16]. 随着外电场的增强, 但仍处于比较弱的阶段时, 电子的局域转移使得 3C-4C, 4C-5C, 1C-8Cl, 6C-7Cl 之间的电场先减弱后增强, $R(3,4)$, $R(4,5)$, $R(1,8)$, $R(6,7)$ 先增加后减小, 而 1C-2C, 5C-6C, 3C-10Cl, 4C-11Cl 之间的电场先增强后减弱, $R(1,2)$, $R(5,6)$, $R(3,10)$, $R(4,11)$ 先减小后增加; 随着外电场的进一步增加, 电子的整体转移也使得 3C-4C, 4C-5C, 1C-8Cl, 6C-7Cl 之间的电场骤然减弱, $R(3,4)$, $R(4,5)$, $R(1,8)$, $R(6,7)$ 急剧增加, 而 1C-2C, 5C-6C, 3C-10Cl, 4C-11Cl 之间的电场骤然增强, $R(1,2)$, $R(5,6)$, $R(3,10)$, $R(4,11)$ 急剧减小; 5C-12O, 12O-13H 之间的电场几乎没有受到外电场变化的影响, 所以 $R(5,12)$, $R(12,13)$ 基本上没有变化. 伴随着键长的变化, 也使得键角发生了相应的变化^[16]. 分子的基态总能量随着外电场的增强先增加后减小, 如图 5 所示, 例如在 $F = 0$ a.u. 时, 基态总能量 $E = -2605.64245$ a.u., $F = 0.005$ a.u. 时, 基态总能量 E 增加到 -2605.6420296 a.u., 但当 $F = 0.02$ a.u. 时, 基态总能量 E 减小到了 -2605.6691179 a.u., 且减小的趋势加剧. 与基态总能量相反, 分子的偶极矩是先减小后增加, 如图 6 所示, 在 $F = 0$ a.u. 时, 分子偶极矩 $\mu = 1.755110 \times 10^{-30}$ C·m, $F = 0.0050$ a.u. 时, 分子偶极矩 μ 减小为 1.446310×10^{-30} C·m, 但当 $F = 0.02$ a.u. 时, 分子偶极矩 μ 增加到 8.372410×10^{-30} C·m, 达到了前者的 5.7888 倍. PCP 分子基态的分子结构对称性不随电场强度改变, 所以仍为 $C_1(\tilde{X}^1A)$.

表1 优化的五氯酚分子的基态键长 $R(\text{Å})$ 与电场强度 $F(\text{a.u.})$ 的关系

F	$R(1,2)$	$R(1,6)$	$R(1,8)$	$R(3,4)$	$R(3,10)$	$R(4,5)$	$R(4,11)$	$R(5,6)$	$R(5,12)$	$R(6,7)$	$R(12,13)$
0.000	1.4004	1.3968	1.7352	1.398	1.7349	1.4011	1.7347	1.3996	1.3467	1.7491	0.9679
0.005	1.3982	1.3966	1.7426	1.3993	1.7278	1.4028	1.7279	1.3983	1.3472	1.7565	0.9664
0.010	1.4064	1.3988	1.7219	1.3968	1.7509	1.3986	1.7497	1.4033	1.3457	1.7362	0.971
0.015	1.3947	1.3971	1.7599	1.4039	1.7148	1.4074	1.7155	1.3965	1.3481	1.7745	0.964
0.020	1.3939	1.3978	1.7702	1.4072	1.7089	1.41	1.7097	1.3963	1.3487	1.7856	0.9633
0.025	1.3934	1.3984	1.7813	1.4108	1.7032	1.4132	1.7043	1.3961	1.3493	1.7987	0.9623

表2 优化的五氯酚分子基态键角 $A(^{\circ})$ 与电场强度 $F(\text{a.u.})$ 变化的关系

F	$A(2,1,6)$	$A(2,1,8)$	$A(1,2,9)$	$A(3,2,9)$	$A(2,3,10)$	$A(3,4,5)$	$A(3,4,11)$	$A(4,5,12)$	$A(1,6,7)$	$A(5,12,13)$
0.000	119.5818	120.6178	120.081	120.3035	120.0406	120.2813	121.7146	118.352	121.5179	109.2703
0.005	119.6556	120.6093	120.1615	120.1905	120.1158	120.2281	121.7031	118.2371	121.4515	109.4599
0.010	119.3723	120.7768	119.8684	120.4965	120.0201	120.3613	121.6603	118.5722	121.575	108.8911
0.015	119.7581	120.695	120.3107	119.8942	120.3838	120.0973	121.601	117.9601	121.2541	109.8042
0.020	119.7792	120.8118	120.343	119.7492	120.6021	120.0193	121.5053	117.7906	121.0858	109.8345
0.025	119.7925	120.9638	120.3999	119.585	120.8486	119.954	121.3639	117.6837	120.9039	110.0799

表3 基态总能量 $E(\text{a.u.})$ 、偶极矩 $\mu(10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m})$ 随外电场 $F(\text{a.u.})$ 变化的关系

F	0.000	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025
μ	1.7551	1.4463	6.2137	5.8924	8.3724	10.9779
E	-2605.64245	-2605.6420296	-2605.6572315	-2605.6552689	-2605.6691179	-2605.6879963

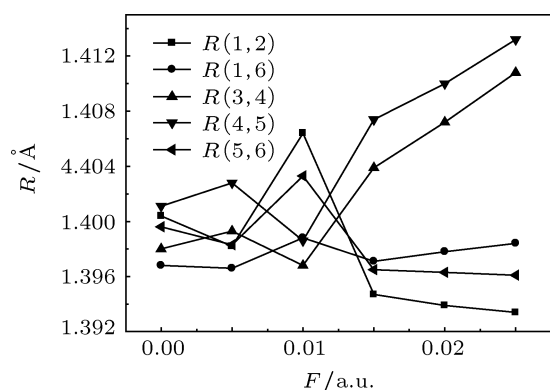


图2 键长 R_{C-C} 随外电场强度变化的关系

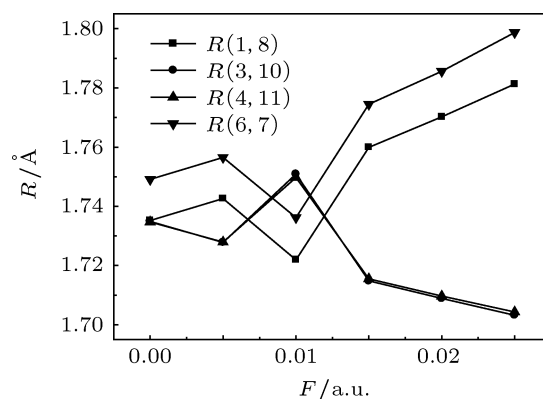


图3 键长 R_{C-Cl} 随外电场强度变化的关系

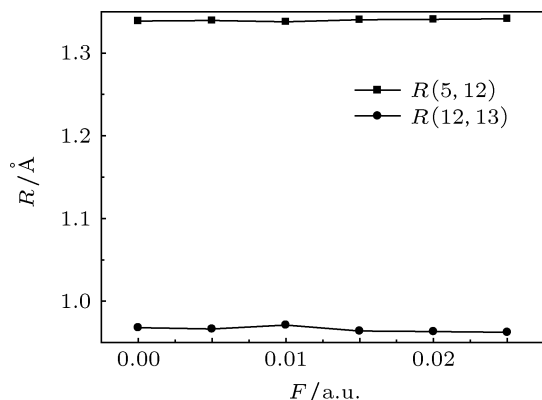


图4 键长 R_{C-O} 和 R_{O-H} 随外电场强度变化的关系

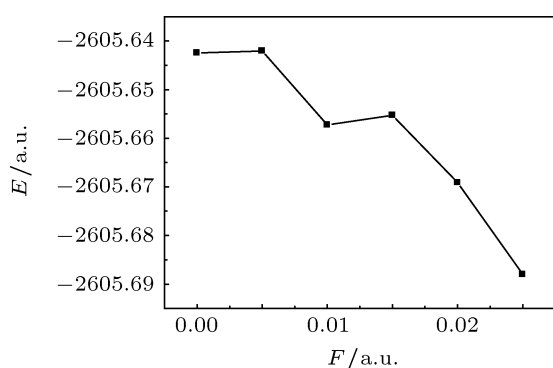


图5 分子总能量 E 随外电场强度变化的关系

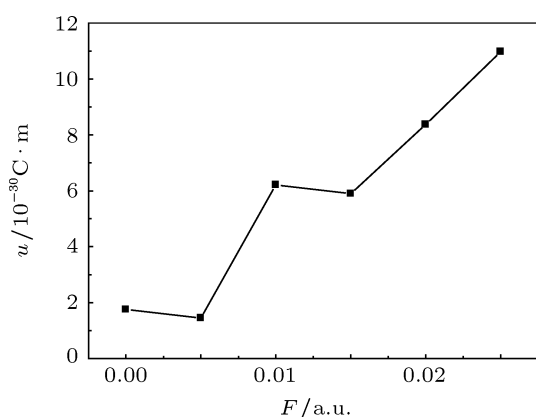


图6 分子偶极矩 u 随外电场强度变化的关系

4 五氯酚的激发态波长以及外电场对激发态的波长和振子强度的影响

4.1 PCP 的激发态波长

在 PCP 分子基态几何结构优化好的基础上, 采

用 TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) 方法计算了 PCP 分子的紫外 - 可见 (UV-Vis) 吸收光谱, 如图 7 所示, 在波长 210 nm 附近出现两个很强的吸收峰, 它们的波长分别为 213.22 nm, 214.22 nm, 振荡强度分别为 0.5605, 0.5633, 摩尔吸收系数分别为 $46708 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $46942 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 我们可以看出, PCP 的这两个吸收峰分别处于 E1, E2 带, 它们是环状共轭的三个乙烯键的苯型体系中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生的. 在波长为 272.39 nm 处也有一个吸收峰, 它的振荡强度为 0.0406, 摩尔吸收系数为 $3383 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 它是芳香化合物 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生的, 它处于 B 带. 苯酚在水作溶剂时 E1、E2 带的吸收峰分别为 196.4 nm, 210.5 nm, 而 PCP 的这两个吸收峰的波长分别为 213.22 nm, 214.22 nm, 这是由于助色团 -Cl 取代了苯环上的 -H, 孤电子和苯环上的 π 电子形成 P- π 共轭体系, 使得苯环上的电子密度变小 (如图 9 所示), 大 π 键变弱, 苯环上 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量降低, E 带吸收峰出现红移. 由此可知, 我们采用 TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) 方法计算 PCP 分子 UV-Vis 吸收光谱的精确度是可信的.

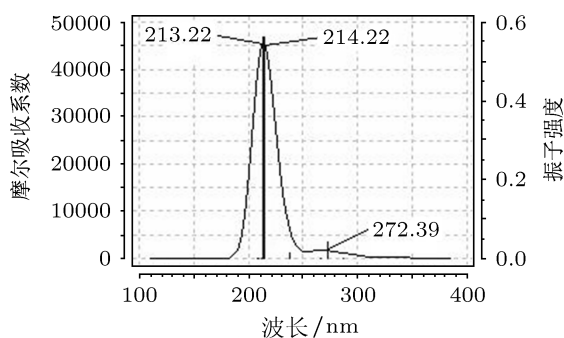


图7 五氯酚分子的紫外—可见吸收光谱

4.2 外电场对激发态的波长和振子强度的影响

在 PCP 分子基态几何结构优化好的基础上, 采用 TDDFT/B3LYP/6-311++G(d,p) 方法研究了不同外电场 (0—0.025 a.u.) 对 PCP 分子前 10 个激发态的波长 λ 、振子强度 f 和 UV-Vis 吸收光谱的影响, 如表 4 和图 8 所示, 从中我们可以看出, 随着电场的增强, 吸收峰出现红移, 尤其在外电

场增大到 0.015 a.u. 时, 红移非常明显, 在外电场为 0.025 a.u. 时, 吸收峰已经移到了可见区, 这是由于当没有外电场时, 电子云主要集中在苯环上, 在电场同向和反向上的氯原子上的电子云密度比较小, 当增加了外电场后, 由于外电场对分子中的电子的吸引作用, 使得苯环上的电子会向外电场的反方向偏移, 苯环上的电子云密度减小, 电场反向苯环的氯原子上的电子云密度明显增大, 如图 9 中的 HOMO 所示; 同理, 外电场也使得分子的 LUMO 中的苯环上的电子云密度减小, 与电场同向的氯原子的电子云密度剧增, 如图 9 中的 LUMO 所示. 外电场使电子云的偏移导致了苯环的大 π 键变弱, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量降低, 电子跃迁产生的波长增大, 所以吸收峰出现红移. 分子的 HOMO 和 LUMO 的电子云偏移现象在外电场增大到 0.015 a.u. 时已很明显, 因此在 0.015 a.u. 时的吸收峰的红移现象也已很明显了.

随着外电场的增强, 吸收峰的红移, 振子强度降低非常明显, 尤其在外电场增强到 0.02 a.u. 后, 振子强度已经接近于 0(振子强度 $f = 0$ 的跃迁是禁阻的), 这是由于外电场对电子的吸引, 使得苯环上的电子向外电场的反方向偏移, 导致苯环上的电子云密度变小 (如图 9 所示), $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的电子个数减少, 从而振子强度降低.

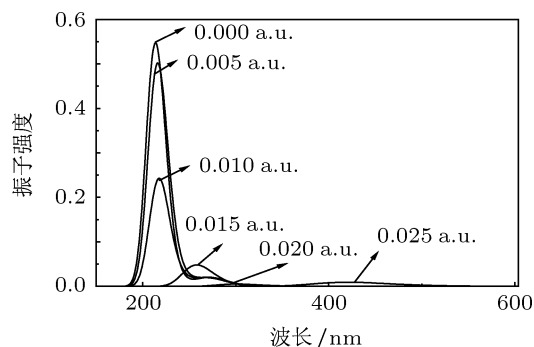


图 8 五氯酚分子在不同外电场作用下的紫外—可见吸收光谱

表 4 五氯酚分子前 10 个激发态的波长 λ (nm)、振子强度 f 与电场强度 F (a.u.) 的关系

F	$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	λ	286.51	272.39	266.58	238.32	215.04	214.22	213.22	212.62	209.10	208.37
	f	0.0000	0.0406	0.0000	0.0136	0.0005	0.5633	0.5605	0.0008	0.0001	0.0006
0.005	λ	297.46	278.18	272.84	241.28	225.00	217.08	216.47	215.70	215.48	214.61
	f	0.0000	0.0000	0.0356	0.0303	0.0009	0.0491	0.5183	0.0000	0.4621	0.0008
0.01	λ	306.17	285.57	273.43	241.61	231.16	227.10	220.98	220.34	217.45	216.22
	f	0.0000	0.0001	0.0390	0.0228	0.0008	0.0014	0.0035	0.0018	0.4902	0.0002
0.015	λ	375.33	358.56	285.85	279.09	276.21	276.03	272.36	263.53	256.27	241.30
	f	0.0000	0.0001	0.0006	0.0012	0.0155	0.0010	0.0008	0.0003	0.0886	0.0012
0.02	λ	503.23	457.92	370.74	361.85	343.90	325.61	308.28	300.54	289.83	275.19
	f	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0012	0.0003	0.0002	0.0087	0.0014	0.0000
0.025	λ	894.13	685.18	562.00	553.50	469.62	420.96	406.99	398.75	368.07	357.77
	f	0.0001	0.0000	0.0001	0.0003	0.0011	0.0158	0.0024	0.0002	0.0000	0.0001

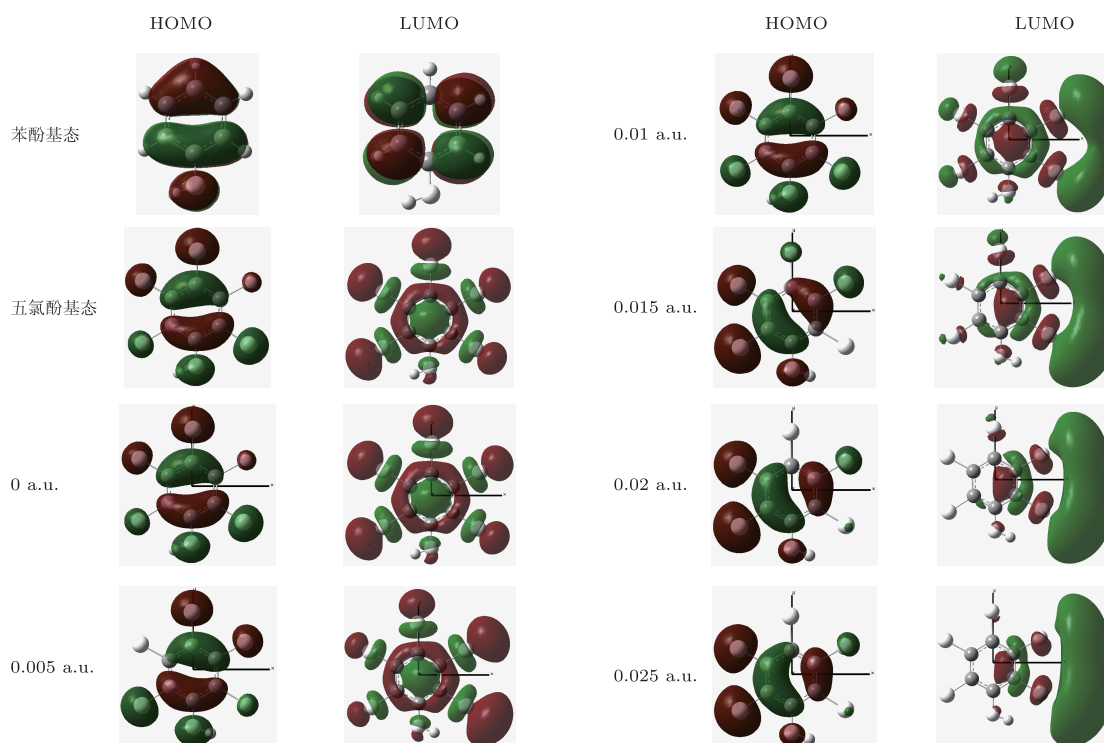


图9 苯酚、五氯酚的基态以及五氯酚在不同外电场下的激发态的分子前线轨道图,其中 HOMO 为最高已占据轨道, LUMO 为最低未占据轨道

5 结论

1. 外电场的引入使得分子的结构特性与无外电场时有很大的不同. 本文采用 B3LYP/6-311++G(d,p) 优化得到了不同外电场下五氯酚分子的基态稳定构型, 讨论了分子键长、键角、总能量和电偶极矩等随外电场的变化情况. 结果表明, 外电场对分子的几何构型影响明显, 分子偶极矩随着外电场的增强先减小后增加, 而分子总能量随着外电场的增强先增加后减小.

2. 采用含时密度泛函 TDDFT 方法研究了五氯酚的紫外—可见吸收光谱, 并与文献中给出的苯酚的紫外吸收峰的波长进行了比较. 结果表明, 助色团 $-Cl$ 取代了苯环上的 $-H$ 后, E 带吸收峰出现

红移.

3. 采用含时密度泛函 TDDFT 方法研究了不同外电场对五氯酚分子的激发态波长和振子强度的影响. 结果表明, 当有外电场时, 苯环上的电子会向电场的反方向偏移, 使得苯环上的电子云密度减小, 电子能级变密, 激发变得容易发生, 吸收峰出现明显红移, 振子强度出现剧烈下降.

综上所述可见, 在外电场的作用下, PCP 分子的基态几何构型发生明显的变化, 分子的 UV-Vis 光谱的吸收峰红移显著, 振子强度下降明显. 这对研究五氯酚的检测和降解方法提供了一定的理论依据, 也对环境毒物氯酚类物质的检测方法和降解机理的研究有启示作用.

- [1] Yang S, Han X, Wei C, Chen J X, Yin D Q 2005 *Environ. Toxic. PharmacoI.* **20** 182
- [2] Wu H J, Wu M, Xie M S, Liu H, Yang M, Sun F X, Du H Z 2000 *J. Mol. Catal. (China)* **14**(4) 241
- [3] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B: At Mol.*

Opt. Phys. **33** 223

- [4] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170

- [5] Ellert C, Stapelfeldt H, Constant E 1998 *Phil. Trans. R. Sol. Lond. A* **356** 329

- [6] Ledingham K W D, Singhal R P, Smith D J 1998 *J. Phys. Chem.*

- A 102 3002
- [7] Walsh T D G, Starch L, Chin S L 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [8] Huang D H, Wang F H, Min J, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3052 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯, 闵军, 朱正和 2009 物理学报 **58** 3052]
- [9] Xu G L, Lü W J, Liu Y F, Zhu Z L, Zhang X Z, Sun J F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3058 (in Chinese) [徐国亮, 吕文静, 刘玉芳, 朱遵略, 张现周, 孙金峰 2009 物理学报 **58** 3058]
- [10] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T 2001 *Chem. Phys.* **115** 10014
- [11] Kjeellberg P, Zhi H, Tonu, P J 2003 *Phys. Chem. B* **107** 13737
- [12] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *Atom. Mol. Phys.* **20** 169 (in Chinese) [朱正和, 傅依备, 高涛, 陈银亮, 陈晓军 2003 原子与分子物理学报 **20** 169]
- [13] Chen X J, Luo S Z, Jiang S B, Huang W, Gao X L, Ma M Z, Zhu Z H, 2004 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **21** 203
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schegel H B *et al* 2003 Gaussian03, Revision B 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh P A
- [15] Cai S H, Zhou Y H, He J Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 093102 (in Chinese) [蔡绍洪, 周业宏, 何建勇 2011 物理学报 **60** 093102]
- [16] Yuan W, Luo W L, Zhang L, Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6207 (in Chinese) [阮文, 罗文浪, 张莉, 朱正和 2008 物理学报 **57** 6207]

Molecular structure and electronic spectrum of pentachlorophenol in the external electric field*

Du Jian-Bin Tang Yan-Lin[†] Long Zhen-Wen

(Laboratory for Photoelectric Technology and Application, Guizhou University, Department of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 11 October 2011; revised manuscript received 23 November 2011)

Abstract

In order to study the influence of external electrical field on molecular structure, chemical bond and electronic spectrum of environmental poison chlorophenol, the method B3LYP of the density functional theory (DFT) at 6-311++G(d, p) level is used to calculate geometrical parameters, dipole moments and total energies of the ground state of pentachlorophenol molecule under different external electric fields (from 0 to 0.025 a.u.) in this article. On this basis, the UV absorption spectra of pentachlorophenol (PCP) are studied using the time-dependent density functional theory (TDDFT) in the same fundamental group and compared with the ultraviolet absorption peak of phenol given in the literature. Finally, the rules of external electric field influencing wavelengths and oscillator strengths of the first ten excited states of a PCP molecule are studied. The results show that molecular geometry is strongly dependent on the field intensity, the molecular dipole moment is proved to be first decreasing, then increasing and the total energy first increasing then decreasing with the increase of the field intensity. Compared with the ultraviolet absorption peak of phenol, that of PCP is red-shifted. The oscillator strength of excited state of PCP is proved to be decreasing, and the ultraviolet absorption peak is also red-shifted with the increase of the field intensity.

Keywords: pentachlorophenol, external electric field, DFT, TDDFT

PACS: 31.15.ee, 31.15.es, 31.15.ae, 31.15.ag

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10664001, 41061039, 11164004), the Foundation of Excellent Youth Qualified Scientists and Technicians of Guizhou (Grant No. 200712), and the Foundation of Graduate Student of Guizhou University (Grant No. 220111009).

[†] E-mail: tylgz@163.com