

外电场对对硝基氯苯分子结构与电子光谱影响的研究*

李涛 唐延林[†] 凌智钢 李玉鹏 隆正文

(贵州大学物理系, 贵阳 550025)

(2012年12月5日收到; 2013年1月10日收到修改稿)

为达到降解有机污染物硝基氯苯的目的, 采用外加平行电场的方法, 研究电场对硝基氯苯化合物的分子结构和电子光谱等的影响. 以对硝基氯苯分子为研究对象, 采用密度泛函 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作用下 pCNB 的基态分子结构、电偶极矩和分子总能量, 在此基础上采用含时密度泛函研究了该分子的前六个激发态的波长、振子强度受外电场的影响规律. 结果表明: C—Cl, C—N 键长随电场增加而快速增大, 即键能快速减小, 同时苯环上的 C—C, C—H 键长的变化很小, 且有增有减, 说明分子的降解可能是 C—Cl, C—N 键断裂而苯环则相对稳定. 同时分子总能量随电场先增大后变小, 电偶极矩刚好相反. 另外, 最大吸收波长 λ_{\max} 随电场先缓慢减小, 后快速增大, 导致电子跃迁相对容易, 而振子强度随电场变化则相对比较复杂.

关键词: 对硝基氯苯, 外电场, 密度泛函, 含时密度泛函

PACS: 31.15.ee, 31.15.ve, 31.15.vj

DOI: 10.7498/aps.62.103103

1 引言

硝基氯苯 (CNBs) 作为一类重要的化工原料, 广泛应用于有机合成及医药、农药、染料等行业; 但其也是毒性较大的有害物质, 属高毒类, 欧洲及我国都把其列为优先控制的有毒难降解有机污染物^[1]; 还有研究报告指出 CNBs 是一种基因毒素和可疑致癌物^[2,3]. 目前, 国内外对该类化合物的研究主要集中在它们的生态效应、在生物体内的抗性作用及其引起的毒性毒理机制^[4], 对其降解的途径主要有厌氧和好氧条件下的微生物降解、光电协同催化处理^[5,6], 对其分子结构及电场下 CNBs 的降解还鲜有报道. 分子在外电场作用下会产生许多新的化学变化和现象, 如新自由基的产生、化学键的断裂和新激发态的出现等. 本文采用密度泛函 (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 pCNB 分子的基

态几何结构, 计算了其相应的偶极矩、分子能量和振动频率, 然后在同样基组 6-311+g(d, p) 水平上采用含时密度泛函方法 (TDDFT/B3LYP) 计算和分析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, 为研究 CNBs 的电场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^[7]

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

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 μ 为分子电偶极矩.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10664001, 41061039, 11164004) 和贵州省优秀青年科技人才基金 (批准号: 200713) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: tylgz@163.com

根据文献 [8, 9] 提出的模型, 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 Δu 和 $\Delta\alpha$ 满足关系

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

其中 $E_{\text{exc}}(0)$ 为电场时的激发能. 吸收振子强度 [10] f_{lu} 为

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

式中线强度 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 来计算激发能, 并在哈密顿量中添加了和电场相关的项 [11,12].

pCNB 分子的几何结构如图 1, 位于 yz 平面. 为了分析外电场对 pCNB 分子结构, 尤其是对化学键 C—Cl 键的和 C—N 键的影响, 本文沿着 z 轴的正向加上一系列强度为 0—0.025 a.u. 的平行外电场, 采用 B3LYP 方法在 6-311+g(d, p) 基组上对分子进行优化 [13]. 在此优化基础上采用 TDDFT/B3LYP 方法和 6-311+g(d, p) 基组计算了外电场对分子前六个激发态的垂直激发能、波长、振子强度的影响. 所有计算用 Gaussian09 软件包完成.

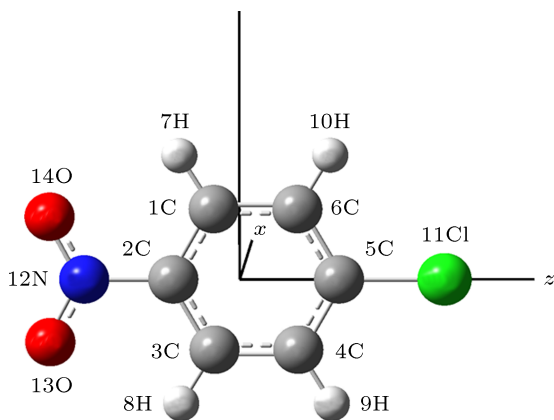


图 1 优化后的对硝基氯苯分子的几何结构

3 对硝基氯苯分子的基态几何优化构型

采用 B3LYP 方法在 6-311+g(d, p) 基组上对分子进行优化和频率计算, 在 (0—0.025 a.u.) 电场下得到其基态点群对称性为 C_{2v} . 优化的几何参数、电偶极矩、分子总能量分布列在表 1—3 中. 各个电场下, 优化频率结果中均无虚频, 说明该分子处在势能面的极小值点, 是分子的基态稳定构型. 由表 1 和 2 及图 2—6 可以看出, 几何参数与电场强度的大小有明显的依赖关系. 限于篇幅, 我们选择部分键长进行分析. 在电场为 0—0.025 a.u. 范围下, 大多数键长随着电场的增大而增大, 如 $R(3,4)$, $R(3,8)$, $R(2,12)$, $R(5,11)$, $R(1,7)$, $R(4,9)$; 部分键长随电场的增大而减小, 如 $R(12,13)$, $R(12,14)$, $R(4,5)$; 其中 $R(2,3)$ 随电场的增加先减小后增大. 分子这些几何参数的变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来解释 [14], 在此 0—0.025a.u. 电场范围内, 随着电场的增加, 电子的局域转移使得 3C—4C, 3C—8H, 2C—12N, 5C—11Cl, 1C—7H, 4C—9H 间的电场减小, 使得 $R(3,4)$, $R(3,8)$, $R(2,12)$, $R(5,11)$, $R(1,7)$, $R(4,9)$ 的键长增加; 而 12N—13O, 12N—14O, 4C—5C 间的电场增加, 使得 $R(12,13)$, $R(12,14)$, $R(4,5)$ 的键长减小; 电子的局域转移使 $R(2,3)$ 的键长先减小, 然后电荷的整体转移使 $R(2,3)$ 的键长再增加. 可以分析出, 在 z 轴正向电场不断增加的条件下, 2C—12N 和 5C—11Cl 的 σ 成键轨道的核间电子云密度减小, 相互作用越来越弱, 导致其键长快速地增大, 而苯环上的 C—C 键、C—H 键的变化则相对来说很小, 即苯环则相对比较稳定. 可以预见, 随着电场的继续增加, 最先趋于断裂的可能是 C—Cl, C—N 键.

表 1 优化的 CNBs 分子基态键长 R 与电场强度 F 的关系

$F/\text{a.u.}$	$R(2,3)/\text{nm}$	$R(3,4)/\text{nm}$	$R(4,5)/\text{nm}$	$R(3,8)/\text{nm}$	$R(4,9)/\text{nm}$	$R(2,12)/\text{nm}$	$R(12,13)/\text{nm}$	$R(12,14)/\text{nm}$	$R(5,11)/\text{nm}$	$R(1,7)/\text{nm}$
0	1.39134	1.38939	1.39427	1.08123	1.08200	1.47737	1.22445	1.22445	1.74944	1.08123
0.005	1.38960	1.39090	1.39201	1.08162	1.08201	1.48503	1.22105	1.22105	1.76291	1.08162
0.010	1.38855	1.39236	1.39030	1.08219	1.08210	1.49207	1.21816	1.21816	1.77771	1.08219
0.015	1.38802	1.39390	1.38897	1.08294	1.08227	1.49930	1.21556	1.21556	1.79473	1.08294
0.020	1.38792	1.39564	1.38790	1.08392	1.08252	1.50747	1.21304	1.21304	1.81516	1.08392
0.025	1.38795	1.39802	1.38675	1.08501	1.08270	1.51738	1.21079	1.21079	1.84336	1.08501

表 2 优化的 CNBs 分子基态键角 $A(^{\circ})$ 与电场强度 F 的关系

$F/\text{a.u.}$	$A(4,3,2)/(^{\circ})$	$A(5,4,3)/(^{\circ})$	$A(8,3,2)/(^{\circ})$	$A(9,4,3)/(^{\circ})$	$A(10,6,5)/(^{\circ})$	$A(11,5,4)/(^{\circ})$	$A(12,2,1)/(^{\circ})$	$A(13,12,2)/(^{\circ})$
0.000	119.0004	119.2866	119.7287	120.5610	120.5610	119.2692	119.0178	117.6075
0.005	118.9724	119.0280	119.5506	120.5274	120.5274	119.0584	118.9420	117.1402
0.010	118.9917	118.7598	119.3290	120.5058	120.7343	118.8488	118.9027	116.6856
0.015	119.0488	118.4713	119.0723	120.4989	121.0298	118.6301	118.8900	116.2357
0.020	119.1405	118.1460	118.7879	120.5104	121.3436	118.3883	118.8982	115.7814
0.025	119.2538	117.7151	118.5754	120.5771	121.7078	118.0671	118.9018	115.3059

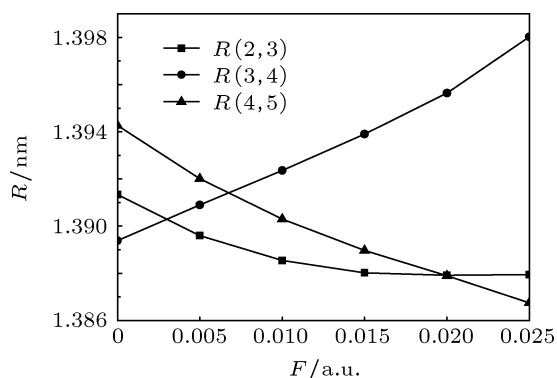


图 2 键长 C—C 随外电场增加的变化趋势

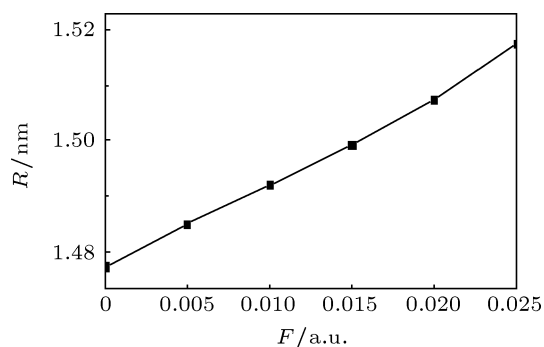


图 5 键长 2C—12N 随电场的变化趋势

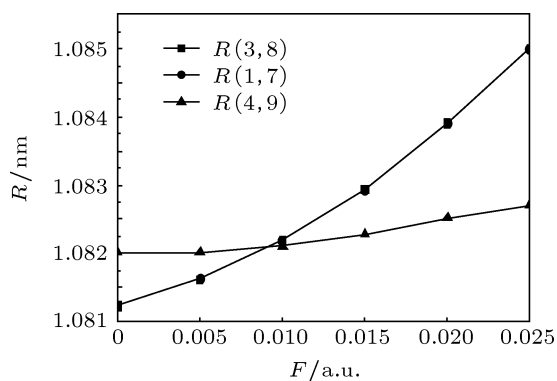


图 3 C—H 键长随外电场的变化趋势

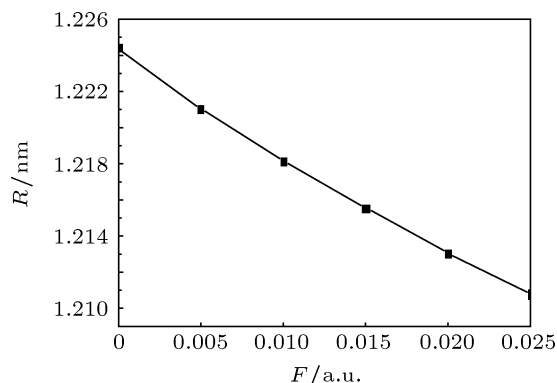


图 6 键长 12N—13O 随电场的变化趋势

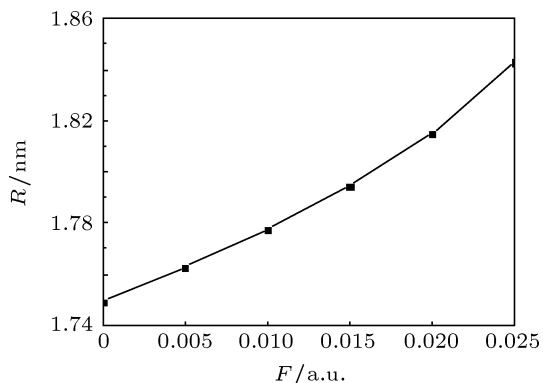


图 4 键长 5C—11Cl 随电场的变化趋势

4 外电场对分子前线轨道、偶极矩、总能量的影响

如表 3 以及图 7 和图 8, 在 0—0.010 a.u. 范围内, 分子的总能量随着电场的增加而增大, 分子偶极矩则减小; 继续增大电场, 分子的总能量随着电场的增加而减小, 偶极矩相应增大. 在此电场范围内, 分子结构对称性不随外电场而改变, 仍为 C_{2v} . 运用分子前线轨道理论, 分析分子化学活性的变化. 如图 9 所示, 随着外电场的增加, 分子最高占据轨道 (HOMO) 能级先降低后升高, 最低非占据轨道

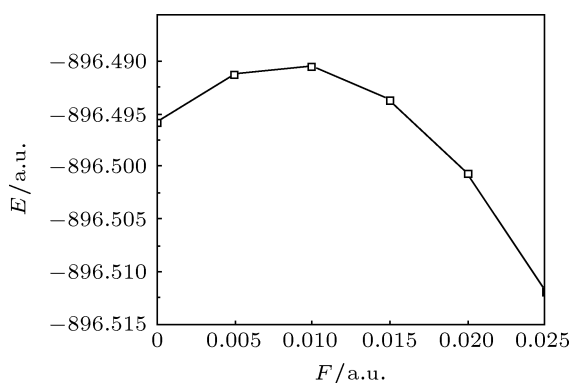
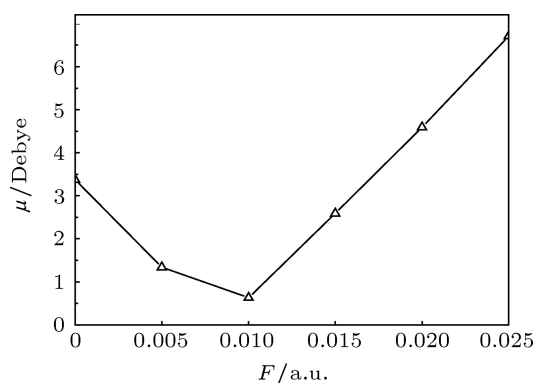

 图7 基态分子总能量 E 随电场增加的变化趋势

 图8 偶极矩 μ 随电场的变化趋势

 表3 基态总能量 E , 偶极矩 μ , 最高占据轨道 HOMO 和最低非占据轨道 LUMO 随外电场 F 变化的关系

$F/a.u.$	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025
E	-896.49583	-896.49122	-896.49053	-896.49370	-896.50076	-896.51186
$\mu/Debye$	3.3698	1.3401	0.6310	2.5929	4.5930	6.7070
HOMO/a.u.	-0.28915	-0.29556	-0.28903	-0.27569	-0.26258	-0.25010
LUMO/a.u.	-0.11483	-0.10470	-0.09702	-0.10964	-0.15319	-0.19913

(LUMO) 先升高后降低, 能隙 ΔE 先增大后减小. 能隙的减小说明分子更容易受到激发而跃迁到激发态发生还原脱氯反应, 并且可以预测电子光谱的最强吸收峰可能是先蓝移后红移.

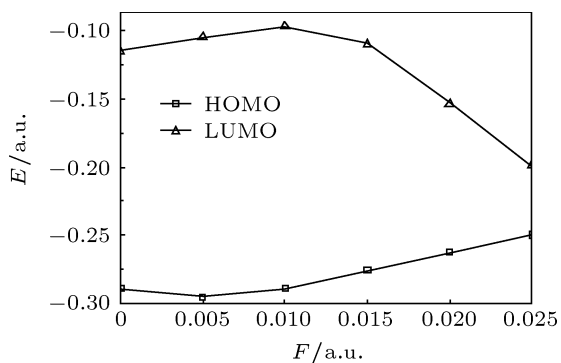


图9 最高占据 HOMO 及最低非占据 LUMO 轨道随电场的变化趋势

5 外电场对净电荷布居的影响

表4给出了在(0—0.025 a.u.) 电场下部分原子的净电荷布居变化.

化合物的反应活性与分子中原子所带净电荷的多少有关, 电荷集中的原子就是分子的反应活性中心. 原子的正电荷越多, 受亲核试剂进攻的可能性越大; 反之, 原子的负电荷越多, 其受亲电试剂进攻的可能性越大. 从表4中可以看出, 正电荷主要集中在 N_{12} 上, 可以预测 N_{12} 是亲核反应的作用点; 负电荷主要集中在 O 原子上, 是亲电反应的作用点. 随着电场的增加, 亲核亲电中心所带的净电荷缓慢减少, 说明其发生相应的亲核亲电反应的能力略有减弱.

 表4 外加电场对部分原子净电荷布居 (e) 的影响

$F/a.u.$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Cl_{11}	N_{12}	O_{13}	O_{14}
0	-0.170	0.066	-0.170	-0.219	-0.016	-0.219	0.030	0.485	-0.375	-0.375
0.005	-0.168	0.078	-0.168	-0.224	-0.018	-0.224	-0.014	0.484	-0.355	-0.355
0.010	-0.166	0.090	-0.166	-0.231	-0.019	-0.231	-0.057	0.482	-0.336	-0.336
0.015	-0.163	0.103	-0.163	-0.238	-0.010	-0.238	-0.101	0.480	-0.317	-0.317
0.020	-0.160	0.114	-0.160	-0.247	-0.013	-0.247	-0.147	0.479	-0.298	-0.298
0.025	-0.157	0.125	-0.157	-0.258	-0.002	-0.258	-0.199	0.478	-0.279	-0.279

6 外电场对激发态的波长和振子强度的影响

外电场 $F = 0$ 时, 其紫外可见吸收光谱图如图 10 所示, 其最强吸收峰出现在紫外区 284 nm 处, 吸收强度为 $11674 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 它是体系中共轭双键发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的特征吸收带. 以正乙醇作溶剂时^[15], 硝基苯的最强吸收峰出现在 280 nm 处, 吸收强度在 $10000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右. 这里, 硝基氯苯相对于硝基苯最强吸收峰出现的红移现象, 是由于助色团 $-\text{Cl}$ 取代了苯环上的 $-\text{H}$, 孤电子和苯环上的 π 电子形成 P- π 共轭体系, 大 π 键变弱, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量降低, 吸收峰出现红移. 由此可知, 我们采用 TDDFT/B3LYP/6-311+g(d, p) 计算 CNBs 分子的紫外吸收光谱的精确度是可信的.

在电场 ($0-0.025 \text{ a.u.}$) 范围内, 在上面优化结构的基础上, 采用 TDDFT/B3LYP/6-311+g(d, p) 分别计算了分子的前六个激发态的激发能、振子强度和吸收波长, 如表 5. 在无外电场情况下, 由基态到第 1, 5 激发态的振子强度 f 为零, 属于禁阻跃迁,

基态上的电子吸收对应紫外波长跃迁到这些能级的可能性几乎为零. 但在不同强度外电场作用下, 第 5 激发态的振子强度发生了不同程度的变化, 例如当电场为 0.005 和 0.020 a.u. 时, 振子强度均不为零, 基态至第 5 激发态能产生电子跃迁; 而无外电场时, 基态至第 2, 3, 4, 6 激发态的振子强度均不为零, 随着电场的变化, 各激发态的振子强度呈现各种不同的变化, 有的增大, 有的减小, 有的为零, 表明电子跃迁概率受电场影响比较复杂.

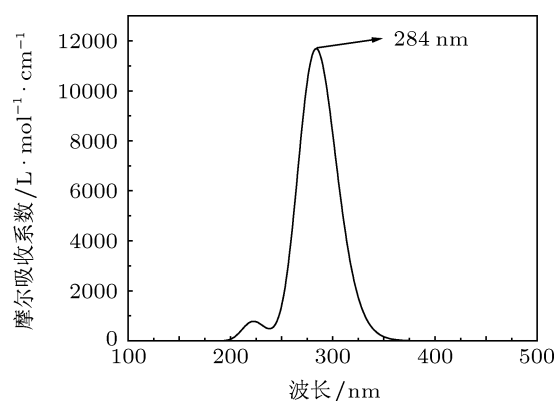


图 10 $F = 0$ 时, pCNB 的紫外 - 可见吸收光谱

表 5 外加电场对前六个激发态的吸收波长 λ , 振子强度 f 和激发能 E 的影响

$F/\text{a.u.}$		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
0	λ	328.55	288.32	284.12	278.67	224.01	222.57
	f	0	0.0003	0.2771	0.0117	0	0.0193
	E	3.7737	4.3002	4.3638	4.4491	5.5349	5.5705
0.005	λ	331.21	294.81	262.59	260.35	219.64	216.90
	f	0	0.0002	0.0100	0.2602	0.0018	0
	E	3.7434	4.2056	4.7215	4.7622	5.6449	5.7163
0.010	λ	336.60	303.54	251.73	242.61	235.25	230.93
	f	0	0.0001	0.0059	0.2255	0	0.0163
	E	3.6835	4.0847	4.9254	5.1104	5.2703	5.3688
0.015	λ	345.95	316.02	298.55	279.56	276.69	266.85
	f	0	0.0001	0	0.0001	0.0000	0.0013
	E	3.5839	3.9233	4.1528	4.4350	4.4810	4.6463
0.020	λ	471.96	433.84	422.96	361.68	338.53	334.97
	f	0	0.0002	0	0	0.0010	0
	E	2.6270	2.8578	2.9314	3.4280	3.6624	3.7014
0.025	λ	1184.13	1012.25	944.48	479.72	441.05	390.44
	f	0	0.0006	0	0.0007	0	0
	E	1.0470	1.2248	1.3127	2.5845	2.8111	3.1755

外电场对激发能也会造成明显的影响, 例如随着电场的增加, 第 1, 2 激发态的激发能逐渐减小, 并且在 0.020 a.u. 以后, 下降趋势很大; 当处在

($0-0.010 \text{ a.u.}$) 电场下, 第 3, 4 激发态的激发能随电场增加而缓慢增大, 继续增大电场, 激发能快速减小; 而第 5, 6 激发态的激发能在 ($0-0.005 \text{ a.u.}$) 电

场下缓慢增大,继续增大电场,激发能快速降低.这些都可以用电场作用下分子轨道能级的升降以及电场改变了分子轨道的电子跃迁状态共同来解释:例如 $F = 0$ 时基态至第三激发态的跃迁, $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$; 当电场 $F = 0.010$ a.u. 时,变为 $\text{HOMO-4} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}$; 当电场变为 $F = 0.025$ a.u. 时,电子跃迁状态变为了 $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$; $F = 0$ 时,基态至第五激发态的跃迁 $\text{HOMO-5} \rightarrow \text{LUMO}$; 当 $F = 0.010$ a.u. 时,变为了 $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+3$; 当 $F = 0.025$ a.u. 时,跃迁状态变为了 $\text{HOMO-4} \rightarrow \text{LUMO}$; 限于篇幅,其他激发态的电子跃迁随电场的变化不再一一例举.可以看出,电场增大到 0.015 a.u. 以后,激发态的跃迁能迅速减小,吸收波长迅速红移,电子更容易跃迁到激发态.

7 结论

1) 对硝基氯苯分子几何结构与电场强度大小有明显的依赖关系,分子偶极矩随电场增加先变小后增大,能量先增加后减小,在 $F = 0-0.01$ a.u. 范

围内变化缓慢,此后增大电场,变化剧烈.

2) 随着电场的增加,对硝基氯苯分子最高占据轨道 HOMO 到最低非占据轨道 LUMO 之间的能隙先变大后变小,能隙的变小导致分子更容易受激发而跃迁到激发态发生还原脱氯反应.

3) 电场的引入改变了对硝基氯苯分子的激发能和振子强度. 电场 F 增大到 0.015 a.u. 以后,各激发态的跃迁能迅速减小,吸收波长迅速红移,电子更容易跃迁到激发态,这都与电场改变了分子轨道能级的升降以及电场改变了分子轨道的电子跃迁状态有关; 电场强度的变化对各激发态振子强度 f 的影响没有明显的规律,表明电场强度的大小对振子强度影响比较复杂.

4) 根据 C—Cl, C—N 键外电场的增加快速变大; 而 C—C, C—H 键键长变化很小且没有明显的变化规律可得出: 外电场下 CNBs 分子的解离可能是首先产生低能次级电子,然后再由次级电子碰撞,使碳氯、碳氮间电子云密度减小,使 C—Cl, C—N 键趋于断裂,从而使 CNBs 分子受辐射而降解.

- [1] Xu Y M, Dai X H, Sun Y, Lin D S 2008 *J. Irriga. Drain* **27** 5 (in Chinese) [徐应明, 戴晓华, 孙扬, 林大松 2008 灌溉排水学报 **27** 5]
- [2] Li Q, Minami M, Inagaki H 1998 *Toxicology* **127** 223
- [3] Travlos G S, Mahler J, Ragan H A 1996 *Fundament. Appl. Toxicol.* **30** 75
- [4] Xu X B, Dai S J, Huang Y Y 1998 *Typical Changes and Ecological Effects of Chemical Contaminants in the Environment* (Beijing: Science Press) pp88-115 (in Chinese) [徐晓白, 戴树桂, 黄玉瑶 1998 典型化学污染物在环境中的变化及生态效应 (北京: 科学出版社) 第 88—115 页]
- [5] An T C, Zhang M L, Zhu X H, Xiong Y, Fu J M, Sheng G Y 2003 *China Water & Wastewater* **19**(9) 25 (in Chinese) [安太成, 张茂林, 朱锡海, 熊亚, 傅家谟, 盛国英 2003 中国给水排水 **19**(9) 25]
- [6] Wang S H, Ding G D, Hou H Q 2002 *Techniq. Equipment Environ. Pollut. Control* **3** 14 (in Chinese) [王淑惠, 丁根娣, 侯惠奇 2002 环境污染治理技术与设备 **3** 14]
- [7] 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]
- [8] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T 2001 *Chem. Phys.* **115** 10014
- [9] Kjeellberg P, Zhi H, Tonu P J 2003 *Phys. Chem. B* **107** 13737
- [10] 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]
- [11] 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
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schegel H B 2003 *Gaussian 03, Re-vision B 03*, Pittsburgh P A: Gaussian, Inc.
- [13] 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]
- [14] Ruan 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]
- [15] Fan K N 2001 *Spectrum Guide* (Beijing: Higher Education Press) p95 (in Chinese) [范康年 2001 谱学导论 (北京: 高等教育出版社) 第 95 页]

Influence of external electric field on the molecular structure and electronic spectrum of paranitrochlorobenzene*

Li Tao Tang Yan-Lin[†] Ling Zhi-Gang Li Yu-Peng Long Zhen-Wen

(Department of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 5 December 2012; revised manuscript received 10 January 2013)

Abstract

In order to achieve the goal of degrading organic pollutant nitrochlorobenzene, the influence of electric field on molecular structure and electronic spectrum and so on is studied by applying an external parallel electric field. Take paranitrochlorobenzene as a study object, the method B3LYP of the density functional theory at 6-311+g(d, p) level is used to calculate its molecular structure, dipole moments and total energies of the ground state under different external electric fields (from 0 to 0.025 a.u.) in this paper. On this basis, the time-dependent density functional theory is used to study the influences of external electric field on excited wavelength and oscillator strength of the first six excited states. The results show that bond lengths (C—Cl, C—N) increase rapidly and bond energy decrease rapidly with the increase of field intensity. At the same time, bond length (C—C, C—H) changes of benzene ring are very small, and the increases or decreases are not uniform. This illustrates that molecular degradation may lead to the fractures of bonds (C—Cl, C—N), and the benzene ring is relatively stable. What is more, the molecular total energy first increases then decreases, and the dipole moment first decreases then increases with the increase of the field intensity. In addition, the maximum absorption wavelength first slowly decreases, and then increases rapidly with the increase of the field intensity, which causes the electron transition to be relatively easy, while oscillator strength changes relatively complex in inner.

Keywords: paranitrochlorobenzene, external electric field, density functional theory, time-dependent density functional theory

PACS: 31.15.ee, 31.15.ve, 31.15.vj

DOI: 10.7498/aps.62.103103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10664001, 41061039, 11164004), and the Foundation of Excellent Youth Qualified Scientists and Technicians of Guizhou, China (Grant No. 200713).

[†] Corresponding author. E-mail: tylgz@163.com