

外场作用下邻苯二甲酸二丁酯的分子结构和光谱研究

杜建宾 武德起 唐延林 隆正文

Molecular structure and spectrum of dibutyl phthalate in an external electric field

Du Jian-Bin Wu De-Qi Tang Yan-Lin Long Zheng-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 073101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.073101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.073101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

特殊构型  $\text{Si}_2\text{N}_2$  分子团簇电致激发特性的密度泛函理论研究

Electric field effects on the excited properties of  $\text{Si}_2\text{N}_2$  molecule with special configuration: a density-functional study

物理学报.2014, 63(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.103101>

外电场下二氧化锆的分子结构及其特性

Molecular structure and properties of zirconiumdioxide under the external electric field

物理学报.2014, 63(2): 023102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023102>

CO 分子在线性极化飞秒激光场中的 TDDFT 研究

TDDFT studies on CO in a linear polarized femtosecond laser field

物理学报.2013, 62(23): 233102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.233102>

外电场下 2,2',5,5'-四氯联苯的分子结构与电子光谱

Molecular structure and electronic spectrum of 2, 2', 5, 5'-tetrachlorobiphenyl under the external electric field

物理学报.2013, 62(22): 223102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.223102>

外电场对对硝基氯苯分子结构与电子光谱影响的研究

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

物理学报.2013, 62(10): 103103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103103>

# 外场作用下邻苯二甲酸二丁酯的分子结构和光谱研究\*

杜建宾<sup>1)†</sup> 武德起<sup>2)</sup> 唐延林<sup>3)‡</sup> 隆正文<sup>3)</sup>

1) (廊坊师范学院物理与电子信息学院, 廊坊 065000)

2) (中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

3) (贵州大学理学院物理系, 贵阳 550025)

(2014年8月17日收到; 2014年11月6日收到修改稿)

邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, DBP) 是增塑剂的主要成分之一. 为研究外电场对环境毒物增塑剂类化合物的分子结构和光谱产生的影响, 本文采用密度泛函 (density functional theory, DFT) B3LYP 方法在 6-311++G(d, p) 基组水平上优化了不同静电场 (0—0.020 a.u.) 作用下 DBP 分子的基态几何结构, 在此基础上利用同样的方法计算了 DBP 分子的电偶极矩、分子总能量和红外 (infrared, IR) 光谱, 最后利用含时密度泛函 (time-dependent density functional theory, TDDFT) 在同一基组下研究了不同外电场对 DBP 分子紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱产生的影响, 并与实验测得的光谱图进行了比较. 结果表明, 在外电场的作用下, 分子结构变化剧烈, 电偶极矩增大, 分子总能量减小, 红外光谱吸收峰出现红移或蓝移, 分子的摩尔吸收系数重新分配, 振动斯塔克效应 (vibrational stark effect, VSE) 明显; 随着外电场的增强, 分子 UV-Vis 光谱的吸收峰红移显著, 振子强度剧烈下降.

**关键词:** 邻苯二甲酸二丁酯, 外电场, DFT, 光谱

**PACS:** 31.15.ee, 33.20.Lg, 33.20.Ea, 33.20.Xx

**DOI:** 10.7498/aps.64.073101

## 1 引言

增塑剂, 又称塑化剂, 是工业上被广泛使用的高分子材料助剂, 在塑料加工中添加这种物质, 可以使其柔韧性增强, 容易加工, 可合法用于工业生产. 邻苯二甲酸酯类在世界增塑剂总量中大约占 76% 左右, 在我国占增塑剂总量的 85% 的份额<sup>[1]</sup>, 而 DBP 是其主导产品. 邻苯二甲酸酯类属环境内分泌干扰物, 会干扰神经、免疫和内分泌系统的正常调节<sup>[2]</sup>, 存在潜在的致癌性<sup>[3]</sup>, 其大量使用会对人类造成严重危害<sup>[4]</sup>. Teresa Cirillo 等研究了 3—10 岁儿童食品包装中的 DBP 含量以及每日的摄入量<sup>[5]</sup>. 对于增塑剂的危害性, 在 2011 年台湾的塑化剂事

件后, 人们对其有了更进一步的了解. 近年来, 对有机物的生物降解和检测受到广泛重视, 人们研究了通过联合高铁酸盐和光催化氧化降解 DBP<sup>[6]</sup>、增强型电场协助光催化降解有机污染物<sup>[7]</sup>, 但对于 DBP 在外电场作用下分子结构和光谱的理论计算目前还未见报道. 在外电场的作用下, 许多新的化学变化和现象会出现<sup>[8-12]</sup>, 如新激发态出现、化学键碎裂新、自由基产生<sup>[7,9,12,13]</sup>和振动斯塔克效应等<sup>[14]</sup>. 本文首先采用 DFT/B3LYP 方法, 在 6-311++G(d, p) 基组<sup>[15]</sup>水平上研究了不同外电场 0—0.020 a.u. (0—1.028 GV/m) 对 DBP 分子的基态几何结构和 IR 光谱产生的影响, 最后在同样基组的水平上采用 TDDFT<sup>[15-17]</sup>方法研究了同样强度的外电场对 DBP 分子的 UV-Vis 吸收光谱产

\* 国家自然科学基金 (批准号: 41061039, 11164004) 和廊坊师范学院自然青年基金 (批准号: LSLQ201413) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dujianbinzf@sina.com

‡ 通信作者. E-mail: tylgz@163.com

生的影响, 这为DBP的降解方法研究提供了理论依据.

## 2 理论和计算方法

由于外电场作用, 分子体系的哈密顿量  $H$  由两项组成<sup>[18]</sup>

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

其中,  $H_0$  和  $H_{\text{int}}$  分别为无电场时的哈密顿量、外电场与分子体系的相互作用的哈密顿量. 外电场  $F$  与分子体系的相互作用的哈密顿量  $H_{\text{int}}$ , 在偶极近似下可以表示为

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

其中  $\mu$  为分子电偶极矩.

忽略极化率在外电场下的非线性效应, 根据 Grozema 等提出的模型<sup>[15,17,19]</sup>, 激发能  $E_{\text{exc}}$  与电场强度  $F$ 、电偶极矩变化量  $\Delta\mu$  和极化率的变化量  $\Delta\alpha$  在电场作用下满足关系

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

其中  $E_{\text{exc}}(0)$  为无电场时的激发能. 振子强度  $f_{1u}$  为<sup>[15,18]</sup>

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

其中线强度  $g_l$  为加权因子, 这里等于 1,  $S$  为原子单位 ( $e^2 a_0^2$ ),  $\sigma$  表示波数. 本文在 Grimme 的半经验方法基础上, 采用 TDDFT<sup>[15]</sup> 来精确计算激发能, 同时把和电场相关的项加入到哈密顿量中<sup>[20]</sup>.

DBP 分子的结构如图 1 所示. 为分析外电场对 DBP 分子结构和光谱产生的影响, 本文在沿  $x$  轴方向上加上一系列强度为 0—0.020 a.u. 的外

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)<sup>[15]</sup>, 也就是把  $H_{\text{int}} = -\mu \cdot F$  添加到 Gaussian 程序的哈密顿量中, 然后采用 DFT/B3LYP/6-311++G(d, p) 方法, 计算了外电场作用下 DBP 分子的基态几何结构和 IR 光谱, 最后采用 TDDFT 方法计算了不同外电场对分子前 26 个激发态的波长和振子强度产生的影响. 全部计算在 Gaussian09 软件包中完成.

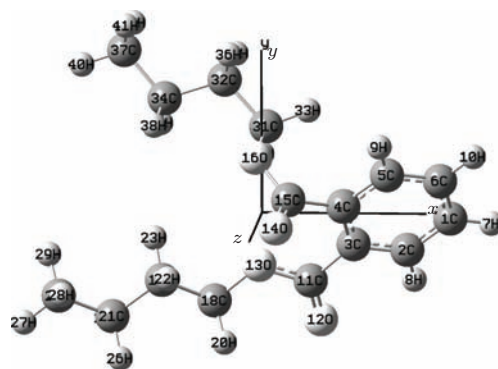


图 1 DBP 分子结构示意图

## 3 不同外电场下 DBP 分子的几何结构

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—0.020 a.u.) 作用下 DBP 分子的基态几何结构, 得到其基态为  $C_1(\tilde{X}^1A)$ . 优化后的几何参数、电偶极矩和分子总能量分别列在表 1 和表 2 中, 限于篇幅, 我们只选择了主要的键长予以列出. 由于 DBP 是极性分子, 随着外电场的增加, 几何参数对电场强度的大小有着明显的依赖关系, 如表 1 及图 2 所示.

表 1 优化的 DBP 分子的基态键长  $R/\text{\AA}$  与电场强度  $F/\text{a.u.}$  的关系

$F$	$R(1, 7)$	$R(5, 9)$	$R(30, 31)$	$R(31, 33)$	$R(34, 38)$	$R(11, 12)$	$R(14, 15)$	$R(37, 40)$	$R(37, 42)$
0	1.0837	1.0844	1.0937	1.0923	1.0936	1.2095	1.2027	1.0932	1.0949
0.005	1.0845	1.0845	1.0928	1.0925	1.0937	1.2108	1.2045	1.092	1.0945
0.010	1.0853	1.0849	1.0909	1.0937	1.0941	1.2107	1.2085	1.0913	1.094
0.015	1.0866	1.0851	1.0897	1.0943	1.0946	1.213	1.213	1.0909	1.0936
0.020	1.0883	1.0853	1.0885	1.0952	1.0952	1.2161	1.2184	1.0909	1.0934

表 2 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	0.005	0.010	0.015	0.020
$\mu$	3.8558	6.0467	9.2915	12.9538	17.0950
$E$	-924.1378531	-924.1418439	-924.1547852	-924.1752438	-924.2038196

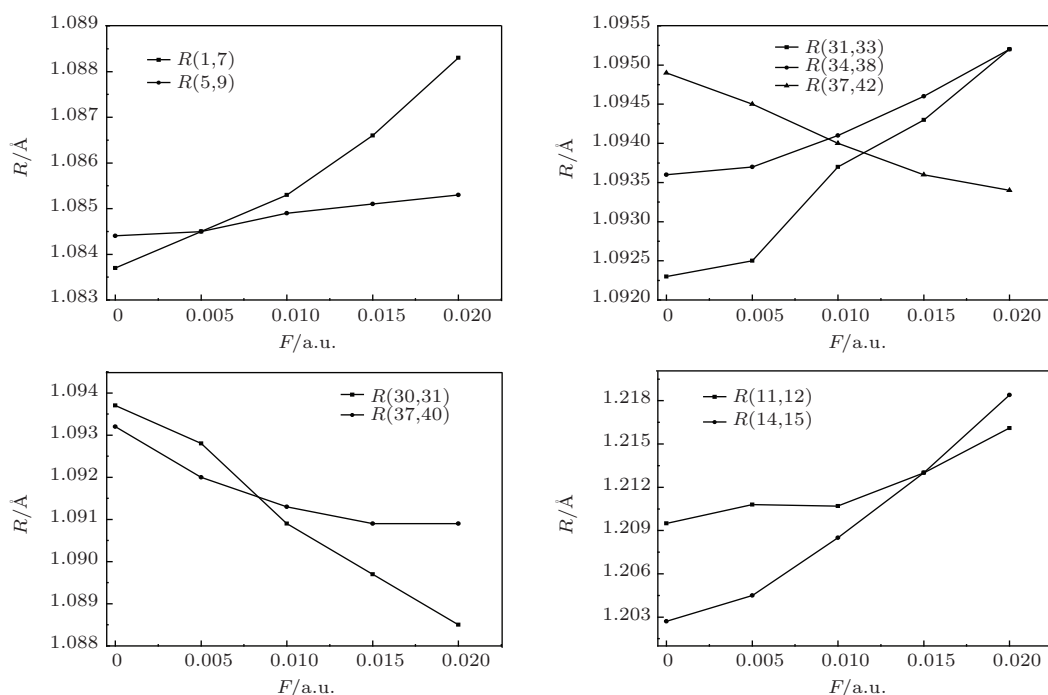


图2 DBP分子主要键长  $R$  随外电场变化的关系

在0—0.020 a.u. 范围内的外电场作用下,  $R(1, 7)$ ,  $R(5, 9)$ ,  $R(31, 33)$ ,  $R(34, 38)$ ,  $R(11, 12)$  和  $R(14, 15)$  等的键长随着外电场的增强急剧增长, 而  $R(30, 31)$ ,  $R(37, 40)$ ,  $R(37, 42)$  等随着外电场的增强减小明显, 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<sup>[17]</sup>. 伴随着外电场的增强, 电子的局域转移使得1C—7H, 5C—9H, 31C—33H, 34C—38H, 11C—12O和14O—15C之间的电场减弱, 从而其键长增加: 1C—7H中的C和14O—15C中的O的电负性较强, 外电场的方向与其电子云的偏移方向相反, 即外电场与内电场方向相反, 所以外电场对其内电场削减较强, 也就使得1C—7H和14O—15C的键长增大尤为突出; 与之相反, 外电场与内电场的叠加使得  $R(37, 42)$ ,  $R(30, 31)$  和  $R(37, 40)$  之间的电场增强, 从而其键长减小: 30H—31C中的C电负性较强, 在外电场的作用下, 原本偏向C的电子云向H偏移, 由于外电场与内电场同向, 使得原子间电场增强明显, 键长下降剧烈. 外电场的引入使原本杂乱无章的偶极矩逐渐趋向于电场的方向, 另外, 外电场也诱导出分子的感生偶极矩<sup>[14]</sup>, 因此分子的电偶极矩伴随着外电场的增强逐渐增大, 如图3所示, 在  $F = 0$  a.u. 时, 分子偶极矩  $\mu = 3.8558 \times 10^{-30}$  C·m, 但当  $F = 0.020$  a.u. 时, 分子偶极矩  $\mu$  增大为

$17.0950 \times 10^{-30}$  C·m, 增大了3.4336倍. 分子的基态总能量随着外电场的增强而减小, 如图4所示,  $F = 0$  a.u. 时, 基态总能量  $E = -924.1378531$  a.u.,

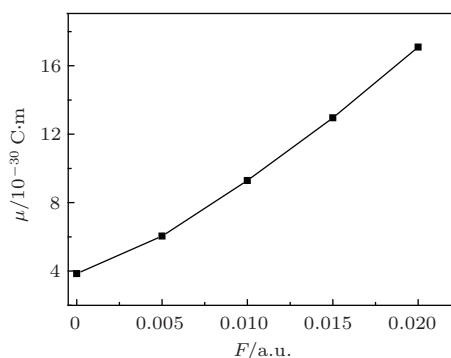


图3 分子偶极矩  $\mu$  随外电场变化的关系

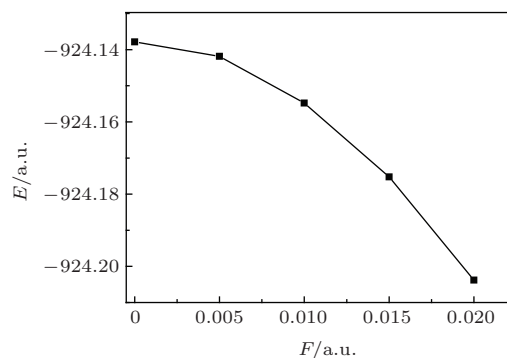


图4 分子总能量  $E$  随外电场变化的关系

但当  $F = 0.020$  a.u. 时, 基态总能量  $E$  减小到了  $-924.2038196$  a.u., 且减小的趋势加剧, 这与 (1) 式也是一致的. DBP 分子基态的分子结构对称性不随电场强度改变, 仍为  $C_1(\tilde{X}^1A)$ .

## 4 不同外电场下 DBP 分子的 IR 光谱

### 4.1 无外电场时 DBP 分子的 IR 光谱

采用 DFT/B3LYP 方法在 6-311++G(d, p) 基组水平上优化了 DBP 分子的基态几何结构, 在此基础上采用同样的方法通过计算分子的频率得到了它的 IR 光谱, 如图 5(a) 所示, 频率为  $1156\text{ cm}^{-1}$  为苯环上的 C1—H7 和 C5—H9 面内摇摆振动,  $1284\text{ cm}^{-1}$  为苯环上的 C5—H9 的面内摇摆

振动,  $1292\text{ cm}^{-1}$  为烷基上的 C31—H30 面外弯曲振动,  $1764\text{ cm}^{-1}$  和  $1796\text{ cm}^{-1}$  分别为 C11=O12, O14=C15 的伸缩振动,  $3020\text{ cm}^{-1}$  是 C37—H40, C37—H41 和 C37—H42 的对称伸缩振动产生, 而  $3084\text{ cm}^{-1}$  归属为 C37—H41 和 C37—H42 的不对称伸缩振动.

### 4.2 不同外电场下的 DBP 分子的 IR 光谱

采用 DFT/B3LYP 方法在 6-311++G(d, p) 基组水平上计算了 DBP 分子不同外电场下的频率, 得到了它们的 IR 光谱, 如图 5 所示. 图 5(a), (b), (c), (d), (e) 分别为外电场为 0 a.u., 0.005 a.u., 0.010 a.u., 0.015 a.u. 和 0.020 a.u. 时分子的 IR 光谱. 在这里我们只列出比较强的 7 个谱峰, 从左至右

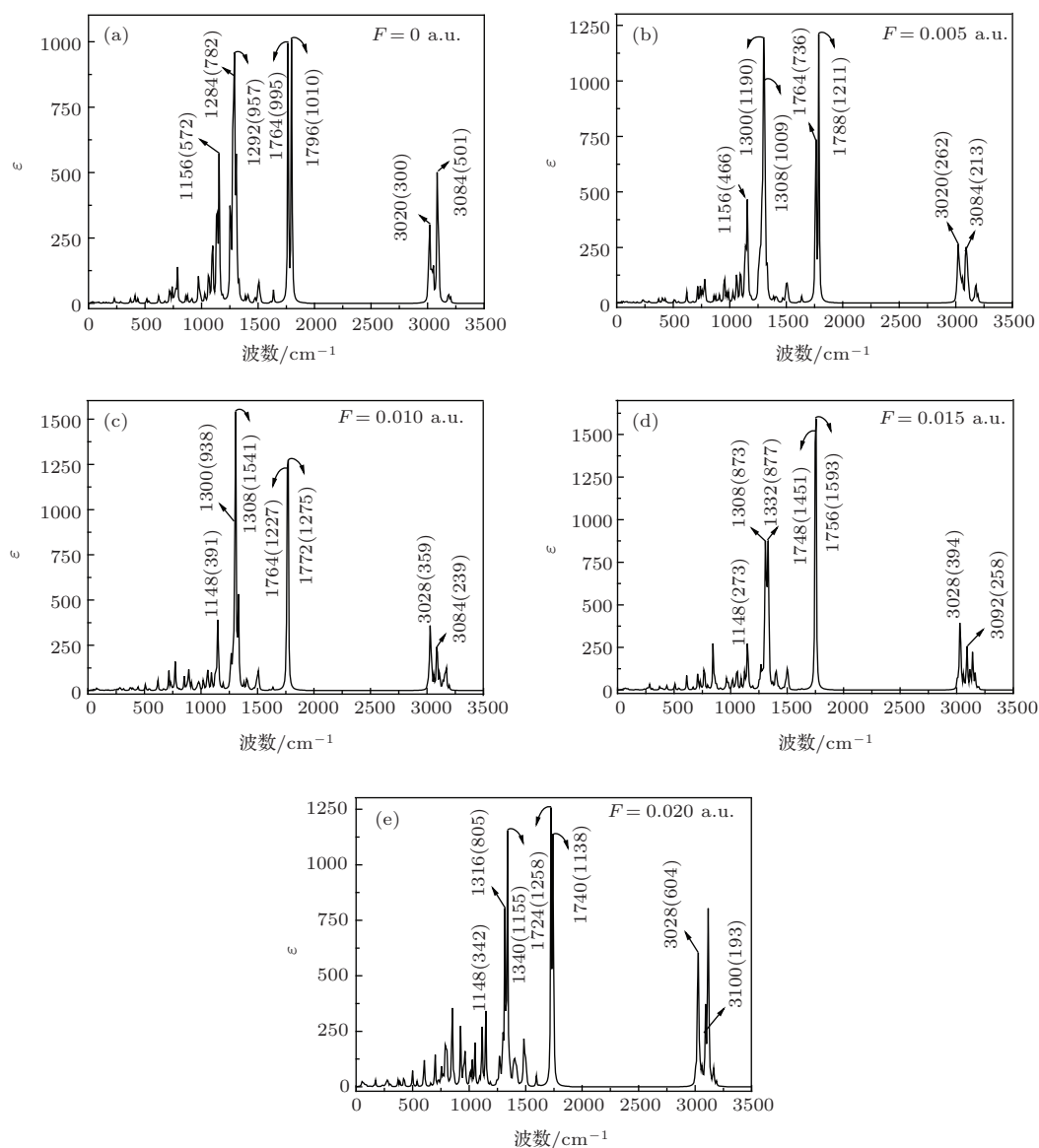


图 5 DBP 分子在不同外电场作用下的 IR 光谱

表3 DBP分子主要红外吸收峰的频率 $\nu/\text{cm}^{-1}$ 、摩尔吸收系数 $\varepsilon$ 、频率位移 $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ 和电场强度 $F/\text{a.u.}$ 的关系

$F$		0	0.005	0.010	0.015	0.020
1	$\nu$	1156	1156	1148	1148	1148
	$\varepsilon$	572	466	391	273	342
	$\Delta\nu$	0	0	-8	-8	-8
2	$\nu$	1284	1300	1300	1308	1316
	$\varepsilon$	782	1190	938	873	805
	$\Delta\nu$	0	16	16	24	32
3	$\nu$	1292	1308	1308	1332	1340
	$\varepsilon$	957	1009	1541	877	1155
	$\Delta\nu$	0	16	16	40	48
4	$\nu$	1764	1764	1764	1748	1724
	$\varepsilon$	995	736	1227	1451	1258
	$\Delta\nu$	0	0	0	-16	-40
5	$\nu$	1796	1788	1772	1756	1740
	$\varepsilon$	1010	1211	1275	1593	1138
	$\Delta\nu$	0	-8	-24	-40	-56
6	$\nu$	3020	3020	3028	3028	3028
	$\varepsilon$	300	262	359	394	604
	$\Delta\nu$	0	0	8	8	8
7	$\nu$	3084	3084	3084	3092	3100
	$\varepsilon$	501	213	239	258	193
	$\Delta\nu$	0	0	0	8	16

我们分别用数字1至7表示. 从图5和表4中我们可以看到分子在外电场中出现了强烈的振动斯塔克效应: 1, 4和5峰出现了明显的红移, 其中以C11=O12和O14=C15伸缩振动产生的4, 5峰最为显著, 它们的频率分别减少了 $40\text{ cm}^{-1}$ ,  $56\text{ cm}^{-1}$ , 这是由于C11=O12的键长由 $1.2095\text{ \AA}$ 变为了 $1.2161\text{ \AA}$ , O14=C15的键长由 $1.2027\text{ \AA}$ 变为了 $1.2184\text{ \AA}$ , 分别增加了 $0.0066\text{ \AA}$ ,  $0.0157\text{ \AA}$ . 2, 3, 6, 7峰出现了显著的蓝移, 其中C31-H30面外弯曲振动产生的3峰最为明显, 它的频率增大了 $48\text{ cm}^{-1}$ , 这是因为它的键长由 $1.0937\text{ \AA}$ 变为了 $1.0885\text{ \AA}$ , 增长了 $0.0052\text{ \AA}$ . 伴随着吸收峰的红移或蓝移, 分子的摩尔吸收系数 $\varepsilon$ 也进行了重新分配.

## 5 DBP分子的激发态波长以及外电场对激发态波长和振子强度的影响

### 5.1 DBP的激发态波长

在DBP分子基态几何结构优化的基础上, 采

表4 DBP分子激发态的波长 $\lambda$ (单位: nm)与电场强度 $F$ (单位: a.u.)的关系

$F$	0	0.0025	0.005	0.0075	0.01	0.0125	0.015	0.0175
$n = 1$	265.24	268.14	269.16	272.72	276.15	347.70	500.33	910.35
2	256.62	259.89	262.12	265.32	272.34	339.08	481.98	857.72
3	240.90	242.29	244.78	247.39	267.85	314.79	423.62	665.09
4	226.09	228.32	232.62	246.76	267.49	309.09	414.37	652.58
5	225.27	225.62	230.07	238.22	264.30	306.84	400.67	620.83
6	219.40	224.06	224.88	235.57	260.82	298.21	373.88	559.09
7	215.44	218.41	221.93	230.87	257.33	296.46	365.64	538.85
8	204.97	210.39	217.10	230.36	254.80	292.19	363.58	509.22
9	201.35	207.96	216.88	226.75	250.51	289.72	343.21	455.82
10	197.48	206.75	212.35	224.84	247.46	282.01	342.68	447.24
11	194.12	200.56	212.05	222.36	246.23	279.93	338.32	432.07
12	193.71	197.99	210.28	221.52	245.33	276.37	334.66	431.27
13	190.61	196.28	208.60	219.30	242.84	273.02	329.36	425.48
14	189.63	194.79	207.34	219.06	241.43	271.47	322.23	411.95
15	188.81	193.12	204.12	218.13	238.53	271.09	321.46	409.88
16	186.47	190.65	201.84	217.97	237.74	265.32	313.86	401.07
17	186.09	190.17	200.85	216.65	235.05	264.81	306.66	378.82
18	185.24	189.07	199.33	216.15	234.65	263.73	306.36	374.78
19	183.58	188.70	198.78	215.92	232.74	261.15	306.30	365.71
20	182.08	188.50	196.24	214.17	231.50	260.11	300.32	357.59
21	181.46	186.98	195.51	212.79	229.36	259.89	298.57	355.05
22	180.90	186.75	194.05	209.95	228.12	258.80	293.18	354.68
23	180.56	184.56	193.03	209.16	227.81	256.67	292.26	351.41
24	179.92	183.22	192.88	208.19	225.90	256.24	291.49	347.75
25	178.62	182.67	191.30	207.72	225.65	253.72	290.34	344.76
26	178.24	181.90	189.97	207.30	224.34	253.00	286.72	340.53



用TDDFT/B3LYP/6-311++G(d, p)方法计算了DBP分子的前26个激发态, 并利用origin软件作图的得到了DBP分子的UV-Vis吸收光谱, 如图6所示. 在DBP分子的UV-Vis吸收光谱中, 有波长分别为190.61 nm, 194.12 nm, 摩尔吸收系数分别为27837 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, 26589 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>的两个很强的吸收峰, 这两个吸收峰分别对应于C11—O13, C15—O16基团产生的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁, 但是前者的波长比后者小3.51 nm, 这是因为优化后C11—O13的键长介于单键和双键之间, 如图1所示, 比C15—O16键长略短, 使得C11和O13之间的电子云密度较大, 电子跃迁需要的能量较大, 跃迁产生的吸收峰的波长较小. 此外, 在波长为215.44 nm, 225.27 nm处有两个较强的吸收峰, 它们的摩尔吸收系数分别为16956 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, 12756 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, 它们是环状共轭的三个乙烯键的苯型体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生的, 分别处于 $E_1$ ,  $E_2$ 带.

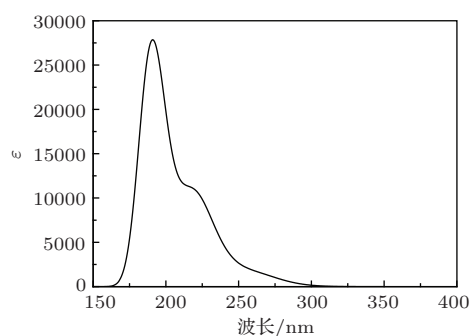


图6 理论计算得到的DBP分子的UV-Vis吸收光谱

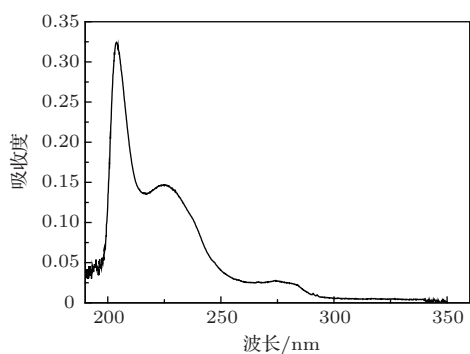


图7 实验测得的DBP分子的UV-Vis吸收光谱

图7为利用UNICO紫外-可见分光光度计测得的DBP分子在乙醇溶液中的UV-Vis吸收光谱, 相比我们的计算结果只有很小的红移, 考虑到实

验误差、溶剂效应等原因, 可以看出, 我们采用TDDFT/B3LYP/6-311++G(d, p)方法的计算精确度是可信的. 在NIST Chemistry WebBook中给出了DBP分子260—350 nm波长范围的UV-Vis吸收光谱<sup>[21]</sup>, 这和我们的计算是相符的, 并且我们的计算是对其很好的补充.

## 5.2 外电场对激发态波长和振子强度的影响

在DBP分子基态几何结构优化的基础上, 采用TDDFT/B3LYP/6-311++G(d, p)方法研究了不同外电场(0—0.0175 a.u.)对DBP分子前26个激发态的波长 $\lambda$ 、振子强度 $f$ 和UV-Vis吸收光谱的影响, 如表4、表5和图8所示, 从中我们可以看出, 当外电场较弱时, 吸收峰的波长变化不明显, 但随着电场的增强, 吸收峰出现红移, 尤其在外电场增大到0.01 a.u.后, 红移非常明显, 在外电场为0.0175 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及其周围, 在电场反向的烷基支链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, 苯环及其周围的电子云密度减小, 电场反向烷基支链上的电子云密度明显增大, 如图9中的HOMO所示; 与之相反, 在外电场的作用下, 分子的未占据轨道LUMO沿电场方向偏移, 当外电场增大到0.01 a.u.时, 偏移非常显著, 如图9中的LUMO所示. 外电场使电子云的偏移使得C11—O13, C15—O16和苯环的大 $\pi$ 键变弱,  $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 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. 在外电场

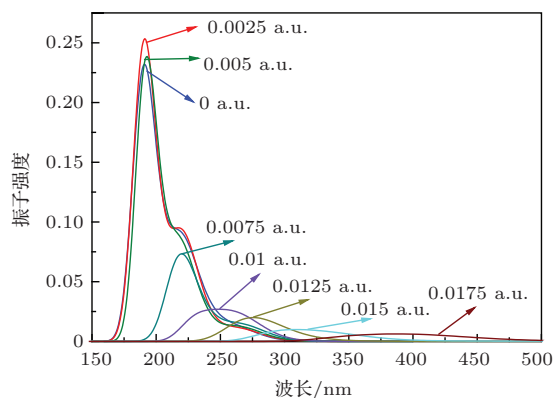


图8 (网刊彩色) DBP分子在不同外电场作用下的UV-Vis吸收光谱

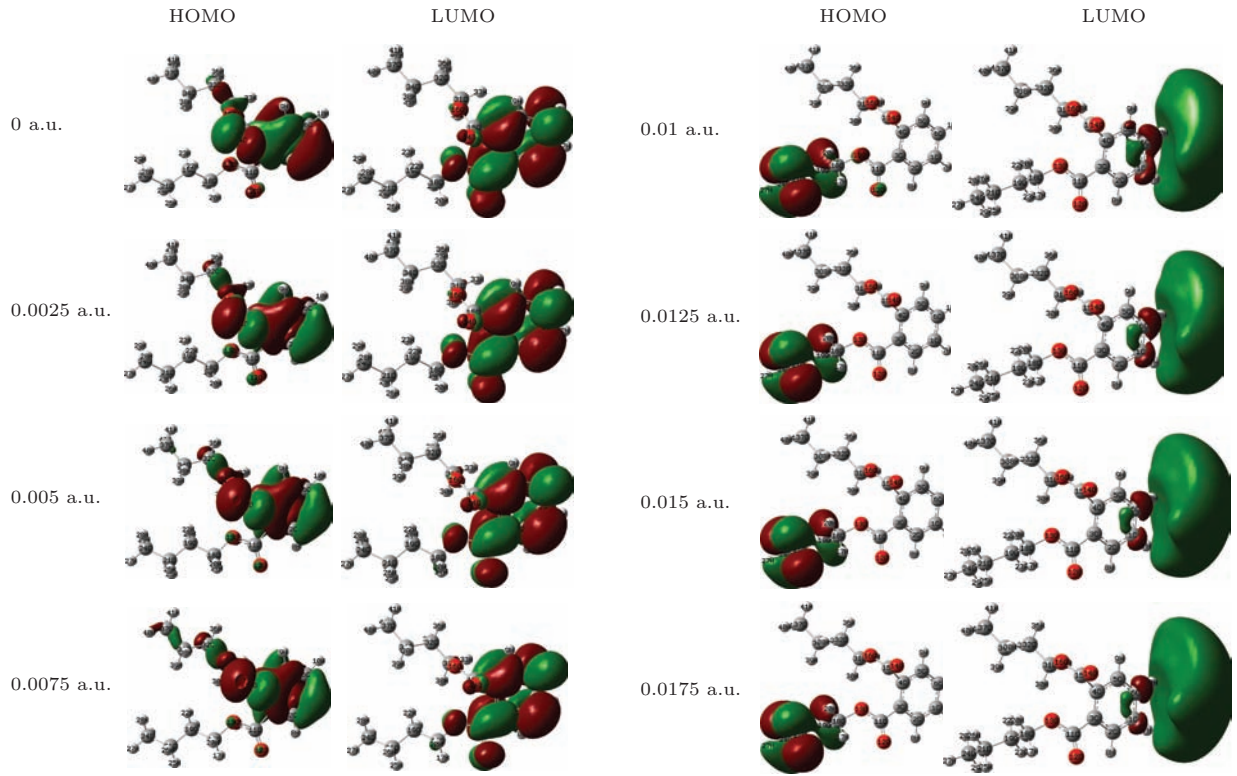


图9 (网刊彩色) DBP在不同外电场下激发态的分子前线轨道图(HOMO为最高已占据轨道, LUMO为最低未占据轨道)

表5 DBP分子激发态的振子强度  $f$  与电场强度  $F$ (单位: a.u.) 的关系

$F$	0	0.0025	0.005	0.0075	0.01	0.0125	0.015	0.0175
$n = 1$	0.0213	0.0187	0.0172	0.0176	0.0059	0	0	0
2	0.0101	0.0115	0.0176	0.0189	0.0093	0.0009	0.0005	0.0006
3	0.0263	0.0101	0.0032	0.0107	0.0226	0.0011	0.0004	0.0004
4	0.0170	0.0120	0.0263	0.0038	0.0003	0.0017	0	0
5	0.1063	0.0104	0.0021	0.0009	0.0016	0.0003	0	0
6	0.0031	0.0942	0.0048	0.0216	0.0023	0.0001	0	0
7	0.1413	0.1410	0.0786	0.0005	0.0147	0.0006	0.0018	0
8	0.0156	0.0078	0.0675	0.0053	0.0049	0.0178	0.0001	0.0002
9	0.0318	0.0045	0.0468	0.0032	0.0018	0.0013	0.0011	0
10	0.0081	0.0261	0.0197	0.0091	0.0001	0	0.0003	0
11	0.2148	0.0052	0.0028	0.0407	0.0065	0.0034	0.0048	0.0001
12	0.0321	0.0093	0.0121	0.0194	0.0152	0.0016	0.0092	0.0001
13	0.2158	0.0009	0.0031	0.0396	0.0011	0.0125	0.0001	0.0026
14	0.0118	0.0546	0.0007	0.0058	0.0009	0.0176	0	0.0004
15	0.0410	0.1978	0.0031	0.0036	0.0078	0.0045	0.0001	0.0043
16	0.0903	0.3749	0.0092	0.0053	0.0008	0.0003	0.0004	0.0070
17	0.0399	0.0037	0.0030	0.0340	0.0009	0	0.0014	0.0001
18	0.0295	0.0090	0.0016	0.0341	0.0007	0.0013	0.0001	0.0004
19	0.0105	0.0138	0.0019	0.0020	0.0039	0.0015	0.0097	0
20	0.0072	0.0100	0.0687	0.0042	0.0044	0.0002	0.0001	0.0001
21	0.0167	0.0307	0.0137	0.0012	0.0116	0.0020	0.0004	0.0013
22	0.0051	0.0010	0.0059	0.0016	0.0188	0.0009	0.0019	0.0083
23	0.0036	0.0232	0.0074	0.0049	0.0012	0.0004	0.0058	0
24	0.0022	0.0113	0.2029	0.0030	0.0008	0.0032	0.0026	0.0002
25	0.0033	0.0150	0.3901	0.0016	0.0003	0.0001	0.0003	0.0009
26	0.0007	0.0365	0.0080	0.0028	0.0011	0.0020	0.0033	0



增大到0.01 a. u时, 分子的电子云偏移现象已很明显, 因此在0.01 a. u时的吸收峰的红移现象也就显著了.

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0.0175 a.u.时, 振子强度已经接近于0(振子强度  $f = 0$  的跃迁是禁阻的)<sup>[16]</sup>, 这是由于外电场对电子的作用, 使得苯环及其周围的电子向电场的反方向偏移, 导致C11—O13, C15—O16和苯环上的电子云密度变小(如图9所示),  $n \rightarrow \sigma^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁的电子个数减少, 从而振子强度降低.

## 6 结 论

1) 本文采用B3LYP/6-311++G(d, p)方法研究了不同外电场(0—0.020 a.u.)对DBP分子的几何结构和红外光谱的影响. 结果表明, 外电场使得C11=O12, O14=C15等的键长增加, 吸收频率减小, 吸收峰红移明显; C31—H30等的键长减小, 吸收频率增大, 吸收峰蓝移显著; 电偶极矩增加, 而分子总能量减小.

2) 采用TDDFT方法研究了不同外电场对DBP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, C11—O13, C15—O16和苯环上的电子云会向烷烃支链的末端偏移, 随之分子的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, DBP分子的IR光谱振动斯塔克效应强烈, UV-Vis光谱的吸收峰红移显著, 振子强度下降明显, 这反映了分子结构的剧烈变化. 这些工作对DBP的检测和降解方法提供了一定的理论依据, 也对环境毒物塑化剂类物质的检测方法和降解机理的研究有启示作用.

## 参考文献

[1] Shi Z B, Yao N, Zhu Y, Zhang X M 2009 *Plastic Additive* **5** 43 (in Chinese) [石志博, 姚宁, 朱玉, 张晓明 2009 塑料助剂 **5** 43]

[2] Tickner JA, Schettler T, Guidotti T, McCally M, Rossi M 2001 *Am. J. Ind. Med.* **39** 100

[3] Jin D 2010 *China Chlor-Alkali* **10** 6 (in Chinese) [金栋 2010 中国氯碱 **10** 6]

[4] Li J, Si J L 2002 *Chinese Journal of Public Health* **18** 241 (in Chinese) [李杰, 司纪亮 2002 中国公共卫生 **18** 241]

[5] Teresa Cirillo, Evelina Fasano, Enrica Castaldi, Paolo Montuori, Renata Amodio Cocchieri 2011 *J. Agric. Food Chem.* **59** 10532

[6] Li X Z, Yuan B L, Nigel Graham 2008 *ACS Symposium Series* (Vol. 985) p364

[7] Wu H J, Wu M, Xie M S, Liu H, Yang M, Sun F X, Du H Z 2000 *Chin. J. Catal.* **21** 399 (in Chinese) [吴合进, 吴鸣, 谢茂松, 刘鸿, 杨民, 孙福侠, 杜鸿章 2000 催化学报 **21** 399]

[8] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223

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

[10] Ellert C, Stapelfeldt H, Constant E 1998 *varPhil. Trans. R. Sol. Lond. A* **356** 329

[11] Ledingham K W D, Singhal R P, Smith D J, McCanny T, Graham P, Kilic H S, Peng W X, Wang S L, Langley A J, Taday P F, Kosmidis C 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 3002

[12] Walsh T D G, Starch L, Chin S L 1998 *Phys. J. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853

[13] Wang F H, Huang D H, Yang J S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 073102 (in Chinese) [王藩侯, 黄多辉, 杨俊升 2013 物理学报 **62** 073102]

[14] Rai D, Joshi H, Kulkarni A D, Gejji S P, Pathak R K 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9111

[15] Du J B, Tang Y L, Long Z W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 153101 (in Chinese) [杜建宾, 唐延林, 隆正文 2012 物理学报 **61** 153101]

[16] Xu G L, Xie H X, Yuan W, Zhang X Z, Liu Y F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 053101

[17] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014

[18] Wu D L, Tan B, Wan H J, Zang X Q, Xie A D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 123101

[19] Kjellberg P, He Z, Pullerits T 2003 *J Phys. Chem. B* **107** 13737

[20] 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 (in Chinese) [陈晓军, 罗顺忠, 蒋树斌, 黄玮, 高小玲, 马美仲, 朱正和 2004 原子与分子物理学报 **21** 203]

[21] NIST Chemistry WebBook. [2011-11-23] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C84742&Mask=400#Refs>

# Molecular structure and spectrum of dibutyl phthalate in an external electric field\*

Du Jian-Bin<sup>1)†</sup> Wu De-Qi<sup>2)</sup> Tang Yan-Lin<sup>3)‡</sup> Long Zheng-Wen<sup>3)</sup>

1) (*College of Physics and Electrical Information, Langfang Normal University, Langfang 065000, China*)

2) (*Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China*)

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

( Received 17 August 2014; revised manuscript received 6 November 2014 )

## Abstract

Dibutyl phthalate (DBP) is the main component of the plasticizers. In order to study the influence of an external electrical field on the molecular structure and spectra of DBP, the method B3LYP of the density functional theory (DFT) at 6-311++G(d, p) level has been used in this paper to calculate its geometrical parameters and infrared (IR) spectra, in the ground state of DBP molecule under different external electric fields (from 0 to 0.020 a.u.). On this basis, the UV-Vis absorption spectra of DBP are studied using the time-dependent density functional theory (TDDFT) in the same fundamental groups and compared with the ultraviolet(UV) absorption peak of the molecules measured by UNICO ultraviolet and visible spectrophotometer. The rule of variation of wavelength and oscillator strength of the first twenty-six excited states of a DBP molecule under the influence of the external electric fields are studied. Results show that the molecular geometric parameter is strongly dependent on the external field intensity, and the dipole moment of DBP is proved to be sharply increased, and the total energy first decreases with the increases of the external field intensity; the significant negative (“red”) and positive (“blue”) frequency shifts are observed, i.e., vibrational Stark effect (VSE) is shown obviously; the ultraviolet absorption peaks of the excited states of DBP show an observable red shift, and the oscillator strength decreases sharply with increasing field intensity.

**Keywords:** dibutyl phthalate, external electric field, DFT, spectrum

**PACS:** 31.15.ee, 33.20.Lg, 33.20.Ea, 33.20.Xx

**DOI:** 10.7498/aps.64.073101

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41061039, 11164004), and the Natural Science Foundation of Langfang Normal University, China (Grant No: LSLQ201413).

† Corresponding author. E-mail: [dujianbinzf@sina.com](mailto:dujianbinzf@sina.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [tylgzu@163.com](mailto:tylgzu@163.com)