

外场作用下 $C_{12}H_4Cl_4O_2$ 的分子结构和电子光谱研究

杜建宾 冯志芳 韩丽君 唐延林 武德起

Molecular structure and electronic spectrum of $C_{12}H_4Cl_4O_2$ under external electric field

Du Jian-Bin Feng Zhi-Fang Han Li-Jun Tang Yan-Lin Wu De-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 223101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181454

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181454>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[InC_n⁺\(n=1--10\) 团簇的密度泛函理论研究](#)

Density functional theory of InC_n⁺(n=1--10) clusters

物理学报.2018, 67(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

[5d 过渡金属原子掺杂六方氮化铝单层的磁性及自旋轨道耦合效应: 可能存在的二维长程磁有序](#)

Electronic structures, magnetic properties and spin-orbital coupling effects of aluminum nitride monolayers doped by 5d transition metal atoms: possible two-dimensional long-range magnetic orders

物理学报.2017, 66(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.063102>

[应变对两层半氢化氮化镓薄膜电磁学性质的调控机理研究](#)

Strain field tuning the electronic and magnetic properties of semihydrogenated two-bilayer GaN nanosheets

物理学报.2016, 65(2): 023101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.023101>

[IrB 和 IrB₂ 力学性质的第一性原理计算](#)

First-principles calculations of the mechanical properties of IrB and IrB₂

物理学报.2014, 63(15): 153101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153101>

[Pd_nAl[±] \(n = 1--8\) 二元团簇的密度泛函理论研究](#)

A density functional theory study of small bimetallic Pd_nAl[±] (n = 1--8) clusters

物理学报.2014, 63(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.113101>

外场作用下 $C_{12}H_4Cl_4O_2$ 的分子结构和电子光谱研究*

杜建宾^{1)†} 冯志芳²⁾ 韩丽君¹⁾ 唐延林³⁾ 武德起⁴⁾

1) (廊坊师范学院物理与电子信息学院, 廊坊 065000)

2) (廊坊师范学院数学与信息科学学院, 廊坊 065000)

3) (贵州大学物理学院, 贵阳 550025)

4) (河南机电职业学院信息工程学院, 郑州 451191)

(2018年7月30日收到; 2018年9月12日收到修改稿)

各种环境毒物危害着人类的生产生活, 二噁英更是严重危害人类的健康. $C_{12}H_4Cl_4O_2$ (2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, TCDD) 是二噁英中毒性最强的化合物, 也是目前已知毒性最强的污染物. 为研究 TCDD 外场效应, 采用密度泛函理论方法优化了不同静电场 $0-0.025$ a.u. ($0-1.2856 \times 10^{10}$ V/m) 作用下 TCDD 分子的基态几何结构, 得到了分子总能量; 在此基础上, 采用含时密度泛函理论方法对 TCDD 分子的紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱在不同外电场下的变化进行了研究. 结果表明: 分子几何构型与电场大小呈现强烈的依赖关系, 分子总能量随着外电场的增强而减小; 伴随着外电场的增强, 分子激发态的摩尔吸收系数逐渐减小, UV-Vis 吸收峰显著红移.

关键词: $C_{12}H_4Cl_4O_2$, 外电场, 密度泛函理论, 紫外-可见光谱

PACS: 31.15.es, 31.15.ee, 33.20.Lg, 33.20.Xx

DOI: 10.7498/aps.67.20181454

1 引言

多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs)和类二噁英多氯联苯(dl-PCBs)因具有相似的结构和毒性特征, 统称为二噁英类^[1]. 它们不仅具有很强的毒性, 而且具有生物富集性、致突变性以及环境介质中的稳定性^[2], 这对人类健康和生态环境具有严重的危害^[3]. 二噁英类物质中以 $C_{12}H_4Cl_4O_2$ (2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, TCDD) 毒性最强, 是目前已知毒性最强的化合物^[4]. Miyazaki 等^[5]研究了 TCDD 对血脑障壁的影响, 证实了婴儿中枢神经对其有不良反应. Fracchiolla 等^[6]证实了 TCDD 可引起各种血液疾病. 杜国勇等^[7]对垃圾

焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露问题进行了评估, 证实厂区空气质量处于毒性较高水平. 因此, 去除 TCDD 成为近年来讨论的热点问题. 生物光解 TCDD^[4]、利用黑磷和掺杂 Ni 的氮化硼纳米管等新兴材料吸附 TCDD 等方法已被采用^[8,9].

在外电场的作用下, 有机物会出现一些新的现象, 比如新自由基的产生^[10-13]、化学键断裂、新激发态出现以及振动斯塔克效应^[14]等^[11,12,15-17]. 吴永刚等^[18]对外电场作用下的 CdSe 分子进行了研究, 结果表明分子结构受外电场影响变化明显; 谢安东等^[19]对 UO_3 分子在自辐射场下的光谱进行了计算, 结果显示分子能级对自辐射场有强依赖性; 王藩侯等^[10]发现外电场对 SnSe 的能级和光谱等有明显影响. 但在外电场作用下, TCDD 分子结构和光谱的理论计算目前还

* 河北省教育厅青年基金项目(批准号: QN2015219)和廊坊师范学院自然科学基金(批准号: LSZQ201105)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dujianbinzf@sina.com

未见报道. 本文首先采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) [8,9] B3LYP [20,21] 方法, 在 6-31+g (d, p) [20] 基组水平上对 TCDD 分子的基态几何结构和总能量在不同电场下的变化进行了研究, 然后在同样基组的水平上采用含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT) [18,22–24] 方法研究了外电场对 TCDD 分子紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱产生的影响, 这为 TCDD 的检测和降解方法研究提供了理论依据.

2 理论与计算方法

在外电场的作用下, 分子体系的哈密顿量 H [25] 由两项组成:

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

其中 H_0 为无电场时的哈密顿量, H_{int} 为分子体系与外电场相互作用的哈密顿量. H_{int} 在偶极近似时表示为

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

其中 μ 为分子体系的电偶极矩, F 为外电场的强度.

忽略外电场下极化率的非线性效应, 由文献 [23, 26] 提出的模型可得, 激发能 E_{exc} 与极化率的变化量 $\Delta\alpha$ 、电偶极矩变化量 $\Delta\mu$ 和电场强度 F 满足的关系式为

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

其中 $E_{\text{exc}}(0)$ 为无电场时的激发能. 振子强度 f_{1u} 为 [25,27]

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

其中 g_l 为加权因子, 这里等于 1; σ 表示能量, 单位为 cm^{-1} ; 线强度 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$). 本文在 Grimme 的半经验方法基础上, 把和电场相关的项加入到哈密顿量中 [19,28], 并采用 TDDFT [20] 来精确计算激发能.

TCDD 分子的结构如图 1 所示, 本文在沿 x 轴方向上加上一系列强度为 0—0.025 a.u. (0—1.2856 $\times 10^{10}$ V/m) 的外电场 (限于篇幅, 本文只讨论沿 x 轴方向加外电场的情况, 其他方向以后另行讨论), 也就是把 H_{int} 添加到 Gaussian 程序的哈密顿量中, 然后采用 DFT/B3LYP/6-31+g (d,p) 方法, 优化了 TCDD 分子在不同外电场作用下的基态几何结构, 其收敛标准如表 1 所列, 同时

得到了分子总能量, 最后采用 TDDFT 方法研究了外电场对分子前 26 个激发态的波长和摩尔吸收系数产生的影响. 全部计算在 Gaussian09 软件包中完成.

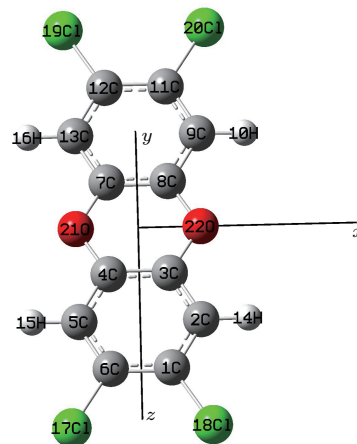


图 1 优化的 TCDD 分子结构

Fig. 1. Optimized structure of the TCDD molecule.

表 1 Gaussian09 软件收敛标准

Table 1. The convergent standard of Gaussian09 software.

Maximum force	RMS force	Maximum displacement	RMS displacement
0.000450	0.000300	0.001800	0.001200

3 不同外电场下 TCDD 分子的几何结构

采用 DFT 方法优化不同外电场作用下 TCDD 分子的基态几何结构, 得到的几何参数、密立根电荷和分子总能量分别列在表 2—表 4 中, 限于篇幅, 我们只选择了主要的键长和部分原子的密立根电荷予以列出. 随着外电场的增加, TCDD 分子几何参数变化明显, 如表 2 及图 2 所示. 在 0—0.025 a.u. 范围内的外电场作用下, $R(2,14)$, $R(12,19)$ 和 $R(4,21)$ 等随着外电场的增强先减小后增加, 而 $R(11,20)$ 和 $R(3,22)$ 等随着外电场的增强先增加后减小, 这些变化可以用分子内电场与外电场的叠加效应来解释 [23]. 当外电场较弱时, 电子的局域偏移使得 2C-14H, 12C-19Cl 和 4C-21O 之间的电场增强, 从而其键长减小. 2C-14H 中的 C, 12C-19Cl 中的 Cl 和 4C-21O 中的 O 电负性较强, 在较弱的外电场的作用下, 原本偏向 C, Cl 和 O 的电子云进一步向其偏移, 使得两原子间电场增强, 键长减小: 2C 在无外电场时, 密立根电荷

为 -0.087057 a.u., 当外电场增加到 0.005 a.u. 时, 局部电子云的偏移使得 $2C$ 的密立根电荷增加到 -0.131662 a.u., 如表 3 所列. 但随着外电场的增强, 电子发生了整体偏移, 外电场与 $2C-14H$, $12C-19Cl$ 和 $4C-21O$ 原子间的内电场方向相反, 从而使得原子间的叠加电场减弱, 键长增加: 电子的整体偏移使得 $2C$ 带上了正电荷, 随着外电场的增强, $2C$ 和 $14H$ 之间的作用力越来越弱, 从而键长增加, 如表 2 和表 3 所列. 与之相反, 当外电场较弱时, 电子的局域偏移使得 $11C-20Cl$ 和 $3C-22O$ 之间的电场减弱, 从而其键长增加; 但随着外电场的增强, 电子发生了整体偏移, 外电场与 $11C-20Cl$ 和 $3C-22O$

原子间的内电场方向相同, 从而使得原子间的叠加电场增强, 键长减小.

表 2 不同电场下 TCDD 分子的基态键长 $R/\text{\AA}$

Table 2. Optimized bond lengths (unit: \AA) for the ground states of the TCDD molecule under different external electric fields.

F	$R(2,14)$	$R(11,20)$	$R(12,19)$	$R(3,22)$	$R(4,21)$
0	1.0837	1.7445	1.7445	1.3795	1.3795
0.005	1.0835	1.7503	1.7397	1.3817	1.3776
0.010	1.0849	1.7348	1.7566	1.3758	1.3837
0.015	1.0860	1.7303	1.7628	1.3738	1.3860
0.020	1.0875	1.7259	1.7701	1.3721	1.3882
0.025	1.0891	1.7216	1.7789	1.3705	1.3903

表 3 不同电场下原子 $2C$ 和 $14H$ 的电荷 $Q/a.u.$

Table 3. The charges of $2C$ and $14H$ (unit: a.u.) of the TCDD molecule under different external electric fields.

F	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025
$2C$	-0.087057	-0.131662	0.027937	0.061744	0.086288	0.102688
$14H$	0.163823	0.143131	0.204204	0.224375	0.244410	0.264266

表 4 基态总能量 $E/a.u.$ 随外电场 $F/a.u.$ 变化的关系

Table 4. Variation of total energies (unit: a.u.) of TCDD molecule with electric field intensities (unit: a.u.).

F	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025
E	-2450.921034	-2450.923557	-2450.930929	-2450.943274	-2450.960684	-2450.983302

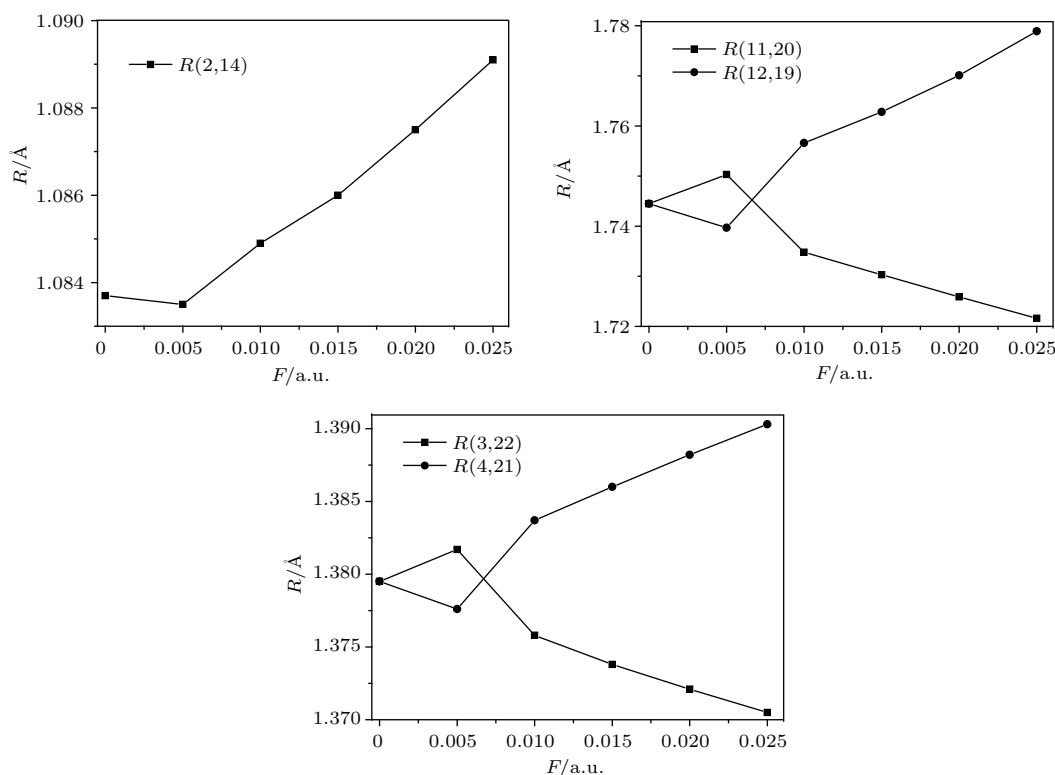


图 2 TCDD 分子主要键长 R 随外电场变化

Fig. 2. Relationship between the main bond lengths of TCDD molecule and electric field intensities.

TCDD分子的基态总能量随着外电场的增强而减小,如表4和图3所示, $F = 0$ a.u. 时,基态总能量 $E = -2450.921034$ a.u.,但当 $F = 0.025$ a.u. 时,基态总能量 E 减小到了 -2450.983302 a.u.,且减小的趋势加剧,这是由于外电场与内电场的叠加使得分子几何结构发生了变化,如图2所示,无外电场时,分子结构松动,基态总能量较大,但随着外电场的增强,分子结构变得更加稳固,基态总能量也急剧减小,计算结果与(1)式也是一致的.分子几何结构的变化,也使得分子点群从 C_{2h} 变为 C_s .

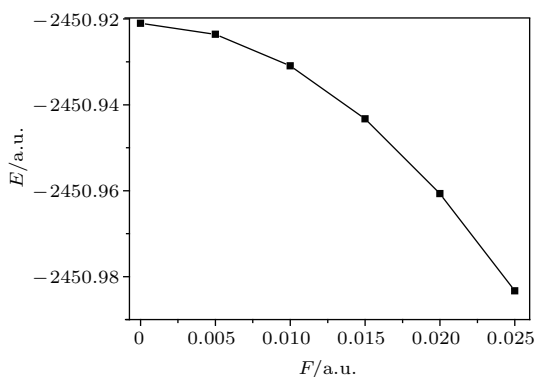


图3 分子总能量 E 随外电场的变化

Fig. 3. Relationship between the total energies of TCDD molecule and electric field intensities.

4 TCDD分子的激发态波长以及外电场对激发态波长和摩尔吸收系数的影响

4.1 TCDD的激发态波长

在分子基态几何结构优化的基础上,采用TDDFT方法计算了TCDD分子的前26个激发态,得到了分子的UV-Vis吸收光谱,如图4所示,有波长为221 nm、摩尔吸收系数为 $54064 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰,处于E带,它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;此外,在波长为296 nm处有一摩尔吸收系数为 $6234 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的肩峰,它是芳香族化合物 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的特征吸收,处于B带. Koshiok等[29]利用Shimadzu UV-240光谱仪,测量了以1,4-二氧六环为溶剂、浓度为50 ppm的TCDD溶液在260—400 nm波长范围的紫外光谱,结果显示在305 nm处有一个强吸收峰.与文献中的数据对

比,计算的肩峰波长仅有9 nm的蓝移,考虑到实验误差、溶剂效应等原因,可以看出,我们的计算精确度是可信的,并且我们的计算是对文献很好的补充.

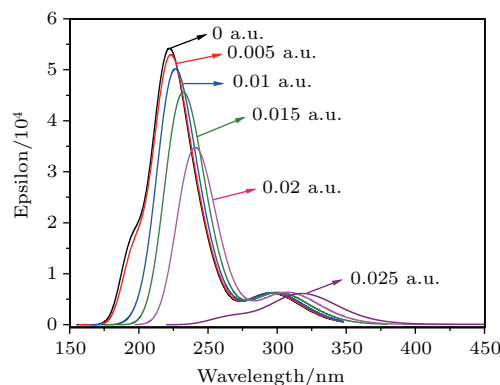


图4 TCDD分子在不同外电场作用下的UV-Vis吸收光谱
Fig. 4. UV-vis absorption spectra of TCDD molecule under different external electric fields.

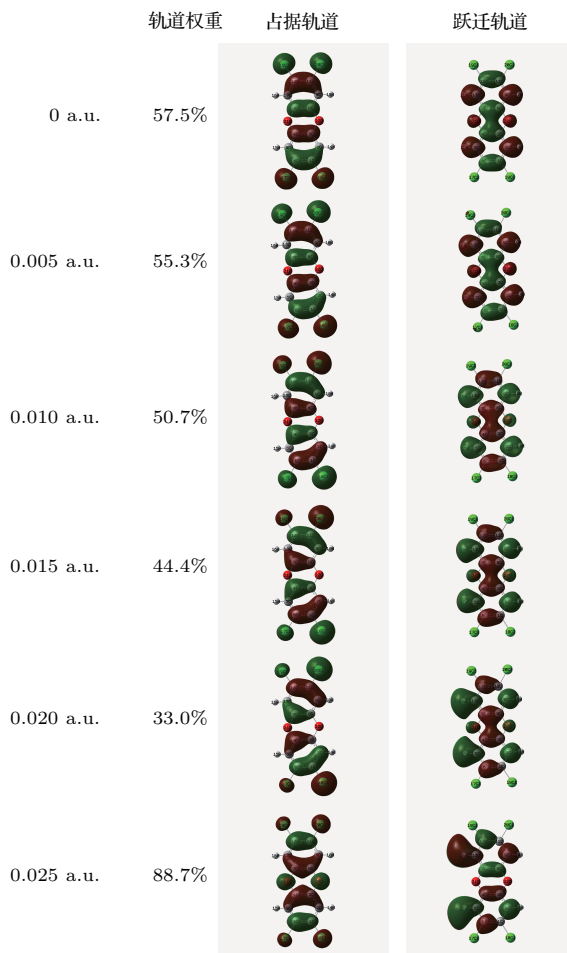


图5 不同外电场下TCDD激发态的分子前线轨道
Fig. 5. Excited state frontier orbital diagram of TCDD molecule under different external electric fields.

4.2 外电场对激发态波长和摩尔吸收系数的影响

在 TCDD 分子基态几何结构优化的基础上, 采用 TDDFT 方法研究了 0—0.025 a.u. 的外电场对分子前 26 个激发态的波长 λ 和摩尔吸收系数的影响, 如图 4 所示. 从图中可以看出, 当外电场较弱时, 吸收峰的波长变化不明显, 但随着外电场的增强, 吸收峰出现显著红移, 当外电场增大到 0.02 a.u. 时, 红移已经非常明显, 这是由于当外电场较弱时, 电子云左右对称分布在分子上(如图 5 所示), 苯环左右两侧 Cl 原子的电子云密度相当; 随着外电场的增强, 分子中的电子发生了整体转移, 苯环上的电子沿电场的方向偏移, 苯环右侧 Cl 原子的电子云密度增加, 苯环左侧 Cl 原子的电子云密度明显减小, 如图 5 中的占据轨道所示; 同理, 电子的整体转移也使得分子跃迁轨道中苯环上的电子云密度减小, 苯环左侧 Cl 原子上电子云密度剧增, 如图 5 中的跃迁轨道所示. 外电场引起的电子云偏移也使得苯环的大 π 键变弱, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量降低, 跃迁产生的波长增大, 即吸收峰红移. 当外电场增大到 0.02 a.u. 时, 分子的占据轨道和跃迁轨道的电子云偏移现象已很明显, 因此, 此时的吸收峰红移现象也已非常显著.

随着外电场的增强, 吸收峰的红移, 摩尔吸收系数开始降低, 当外电场增强到 0.02 a.u. 时, 摩尔吸收系数降低已经非常显著, 这是由于外电场对电子的整体偏移, 使得苯环及其周围的电子云密度减小(如图 5 所示), 因此 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的电子个数减少, 从而摩尔吸收系数降低.

5 结 论

1) 本文采用 DFT 方法, 对不同外电场下 TCDD 分子几何结构的变化进行了研究. 结果表明, 分子结构和分子总能量对外电场有着强的依赖关系.

2) 采用 TDDFT 方法, 对不同外电场下 TCDD 分子激发态波长和摩尔吸收系数的变化进行了研究. 结果表明, 无外电场时, 分子最强吸收峰的波长为 221 nm, 由环状共轭的三个乙烯键的苯型体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁所产生; 随着外电场的增强, 苯环上的电子云密度减小, 吸收峰红移明显, 摩尔吸收系数剧烈下降.

综上所述可见, 在外电场的作用下, TCDD 的分子结构变化剧烈. 本文工作对 TCDD 的检测和降解方法研究提供了一定的理论依据, 也对其他环境毒物的检测方法和降解机理研究有启示作用.

参考文献

- [1] Dong S J, Liu G R, Zhu Q Q, Zhang X, Zheng M H 2016 *Chin. Sci. Bull.* **61** 1336 (in Chinese) [董姝君, 刘国瑞, 朱青青, 张宪, 郑明辉 2016 科学通报 **61** 1336]
- [2] Qian L X, Long H M, Wu X J, Chun T J, Wang Y P 2016 *Environ. Pollut. Control* **38** 34 (in Chinese) [钱立新, 龙红明, 吴雪健, 春铁军, 王毅璠 2016 环境污染与防治 **38** 34]
- [3] Fernández-González R, Yebra-Pimentel I, Martínez-Carballo E, Simal-Gándara J 2015 *Crit. Rev. Food Sci.* **55** 1590
- [4] Yang X, Yu G, Wang L S 2002 *Chin. Sci. Bull.* **47** 269 (in Chinese) [杨曦, 余刚, 王连生 2002 科学通报 **47** 269]
- [5] Miyazaki W, Fujiwara Y, Katoh T 2016 *Neuro. Toxicol.* **52** 64
- [6] Fracchiolla N S, Annaloro C, Guidotti F, Fattizzo B, Cortelezzi A 2016 *Toxicology* **374** 60
- [7] Du G Y, Wang Q, Zhang S L, Zhang S K, Deng C P, Zhang H M, Zhu M X, Jiang X, Zhu C W, Ren Y L 2017 *Environ. Sci.* **38** 2280 (in Chinese) [杜国勇, 汪倩, 张姝琳, 张素坤, 邓春萍, 张洪铭, 朱盟翔, 蒋昕, 朱成旺, 任燕玲 2017 环境科学 **38** 2280]
- [8] Zhang H P, Hou J L, Wang Y B, Tang P P, Zhang Y P, Lin X Y, Liu C S, Tang Y H 2017 *Chemosphere* **185** 509
- [9] Wang R X, Zhang D J, Liu C B 2017 *Chemosphere* **168** 18
- [10] 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]
- [11] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170
- [12] Walsh T D G, Starch L, Chin S L 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [13] 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]
- [14] Rai D, Joshi H, Kulkarni A D, Gejji S P, Pathak R K 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9111
- [15] 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
- [16] Ellert C, Stapelfeldt H, Constant E 1998 *Phil. Trans. R. Sol. Lond. A* **356** 329
- [17] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223

- [18] Wu Y G, Li S X, Hao J X, Xu M, Sun G Y, Ling Hu R F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 153102 (in Chinese) [吴永刚, 李世雄, 郝进欣, 徐梅, 孙光宇, 令狐荣锋 2015 物理学报 **64** 153102]
- [19] Xie A D, Xie J, Zhou L L, Wu D L, Ruan W, Luo W L 2016 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **33** 989 (in Chinese) [谢安东, 谢晶, 周玲玲, 伍冬兰, 阮文, 罗文浪 2016 原子与分子物理学报 **33** 989]
- [20] Khana M S, Pala S, Krupadamb R J 2015 *J. Mol. Recognit.* **28** 427
- [21] Gasiorskia P, Matusiewicz M, Gondekb E, Uchacz T, Wojtasikd K, Daneld A, Shchure Y, Kityka A V 2017 *Spectrochim. Acta A* **186** 89
- [22] Liu X G, Cole M J, Xu Z C 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 13274
- [23] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [24] Xu G L, Xie H X, Yuan W, Zhang X Z, Liu Y F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 053101
- [25] Wu D L, Tan B, Wan H J, Zang X Q, Xie A D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 123101
- [26] Kjellberg P, He Z, Pullerits T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737
- [27] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **20** 169 (in Chinese) [朱正和, 付依备, 高涛, 陈银亮, 陈晓军 2003 原子与分子物理学报 **20** 169]
- [28] 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]
- [29] Koshioka M, Ishizaka M, Yamada T, Kanazawa J, Murai T 1990 *J. Pesticide Sci.* **15** 39

Molecular structure and electronic spectrum of $C_{12}H_4Cl_4O_2$ under external electric field*

Du Jian-Bin^{1)†} Feng Zhi-Fang²⁾ Han Li-Jun¹⁾ Tang Yan-Lin³⁾ Wu De-Qi⁴⁾

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

2) (College of Mathematics and Information Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, China)

3) (College of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

4) (College of Information Engineering, Henan Mechanical and Electrical Vocational College, Zhengzhou 451191, China)

(Received 30 July 2018; revised manuscript received 12 September 2018)

Abstract

Various environmental poisons have caused damage to human production and life, and dioxin has seriously harmed human health. The $C_{12}H_4Cl_4O_2$ (2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, TCDD) is currently the most toxic compound. In order to study the influence of external electrical field on molecular structure and spectrum, herein the density functional theory (DFT) at a B3LYP/6-31+g (d,p) level is employed to calculate the geometrical parameters of the ground state of TCDD molecule under external electric fields ranging from 0 to 0.025 a.u. ($0-1.2856 \times 10^{10}$ V/m). Based on the optimized structure, time-dependent DFT at the same level as the above is adopted to calculate the absorption wavelengths and the molar absorption coefficients for the first twenty-six excited states of TCDD molecule under external electric fields. The results show that the most absorption band located at 221 nm with a molar absorption coefficient of $54064 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in the UV-Vis absorption spectrum appears in the E belt, which originates from the benzene electronic transition from π to π^* . In addition, a shoulder peak at 296 nm appears in the B belt, which is the characteristic absorption of aromatic compounds' electron transition from π to π^* . Compared with the data in the literature, the wavelength of the shoulder is blue-shifted only 9 nm. The molecular geometry parameters are strongly dependent on the external field intensity, and the total energy decreases with external field intensity increasing. With the enhancement of external electric field, the electrons in the molecule have an overall transfer, which makes the big bond of benzene ring weakened, the energy of the transition decreases, and the wavelength of the transition increases, that is, the absorption peak is red-shifted. When the external electric field increases to 0.02 a.u., the electron cloud migration phenomenon of occupied and transition orbits of TCDD molecule are obvious, and the absorption peak red shift phenomenon is also very significant. With the enhancement of external electric field, the overall transfer of electrons in the molecule also reduces the density of the benzene rings and the surrounding electron cloud, reduces the number of electrons in the transition from π to π^* , and also reduces the molar absorption coefficient. When the external electric field is enhanced to 0.02 a.u., the molar absorption coefficient decreases significantly. This work provides a theoretical basis for studying the TCDD detection and degradation method, and also has implications for other environmental pollutants detection methods and degradation mechanisms.

Keywords: $C_{12}H_4Cl_4O_2$, external electric field, density functional theory, ultraviolet-visible spectrum

PACS: 31.15.es, 31.15.ee, 33.20.Lg, 33.20.Xx

DOI: 10.7498/aps.67.20181454

* Project supported by the College and Universities in Hebei Province Science and Technology Research, China (Grant No. QN2015219) and the Natural Science Foundation of Langfang Normal University, China (Grant No. LSZQ201105).

† Corresponding author. E-mail: dujianbinzf@sina.com