

## 外电场下 2, 2', 5, 5'-四氯联苯的分子结构与电子光谱\*

凌智钢 唐延林<sup>†</sup> 李涛 李玉鹏 魏晓楠

(贵州大学物理系, 贵阳 550025)

(2013年7月11日收到; 2013年8月20日收到修改稿)

多氯联苯 (PCBs) 是难降解有机污染物, 2, 2', 5, 5'-四氯联苯 (PCB52) 是 PCBs 的一种, 研究通过对 PCB52 分子加外电场的方法来降解该物质. 采用密度泛函 B3LYP 方法在 6-311+g(d) 基组水平上优化并计算了不同外电场 (-0.04—0.04 a.u.) 作用下 PCB52 的基态分子结构参数、分子总能量、电偶极矩和电荷分布. 然后利用含时密度泛函方法研究了 PCB52 分子在外电场下的前六个激发态的波长、激发能量和振子强度的影响. 结果表明: 随着外电场的增加, 1C—21Cl 和 14C—20Cl 键的键长增大; PCB52 的两个苯环在外加电场下, 二面角增大, 分子毒性减弱; PCB52 分子能隙减小, 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. 外电场的增大, 激发态的激发能在迅速减小, 吸收波长也迅速红移, 振子强度不再为零. 表明电场作用下, 分子易于激发和解离.

关键词: 2, 2', 5, 5'-四氯联苯, 电场, 基态, 激发特性

PACS: 31.15.ee, 31.15.ve, 31.15.vj, 32.30.Jc

DOI: 10.7498/aps.62.223102

## 1 引言

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是难降解有机污染物的一类. 在 20 世纪 30 年代至 70 年代, 由于 PCBs 的非易燃性、化学稳定性、高沸点和绝缘性, 曾被广泛应用于电力工业、塑料工业、化工和印刷等领域. 从 20 世纪 70 年代开始, PCBs 就被禁止使用, 原因在于 PCBs 有剧毒, 难降解, 在生物体内长期滞留和积累. 正由于 PCBs 的这些性质, 使得当今的环境和动物体内还含有 PCBs. 所以, 控制和降解 PCBs 的污染仍然受到人们的重视 [1–5].

目前, 国内外学者对于 PCBs 的研究主要集中在环境污染水平监测和转化、生态效应及其毒性和作用机制等方面 [6–8], 对于降解途径主要有高温处理、微生物降解、微波技术和光电协同催化处理 [9–11]. 对于在外电场作用下 PCBs 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 [12,13], 如新自由基的产生、化学键的断裂和新激发态的出现等, 并且分子在外电场作用下

的特性研究已经被成功应用于很多领域 [14–16]. 对于 PCBs 的研究, 我们选择了 2, 2', 5, 5'-四氯联苯 (PCB52) 作为研究对象, 因为在许多研究中 [17–19], PCB52 都作为研究 PCBs 的代表. 本文将 PCB52 分子置于不同强度的外电场下, 分别采用 Gaussian09 软件包中的密度泛函 (DFT) 方法和含时密度泛函 (TD-DFT) 方法对外电场下 PCB52 基态和激发态性质进行研究, 为研究 PCBs 的电场降解方法提供理论依据.

## 2 理论与计算方法

外电场作用下分子体系 Hamiltonian 可写为

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

其中,  $H_0$  为无外场时的哈密顿量,  $H_{\text{int}}$  为场与分子体系的相互作用哈密顿量. 在偶极近似下, 采用半经验的电磁场理论 [20], 即

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

$\mu$  代表分子的偶极矩,  $F$  代表点电荷模型或有限场模型下的电场 [21]. 根据 Grozema 等 [22,23] 提出的模

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10664001, 41061039, 11164004) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: tlygz@163.com

型, 在电场作用下的激发能  $E_{\text{ex}}$  与电场强度  $F$ 、电偶极矩和极化率的变化量  $\Delta\mu$  和  $\Delta\alpha$  满足关系式

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

其中,  $E_{\text{ex}}(0)$  为无外场下的激发能.  $u$  为高能级,  $l$  为低能级, 从  $l$  能级跃迁到  $u$  能级的吸收振子强度可表示为 [24–26]

$$g_{l \rightarrow u} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} s = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma s, \quad (4)$$

其中,  $g_l$  为能级统计权重,  $a_0$  为玻尔半径,  $\sigma$  为波数,

单位是  $\text{cm}^{-1}$ , 射线强  $s$  为原子单位 ( $e^2 a_0^2$ ).

PCB52 分子的几何优化结构如图 1 所示. 为了分析外电场对 PCB52 分子结构的影响, 尤其是对化学键 C—Cl 键的影响, 本文计算了沿  $Z$  轴加  $-0.04$ — $0.04$  a.u. 的平行外电场, 采用 B3LYP 方法在 6-311+g(d) 基组上对分子进行优化. 在此优化基础上采用 TD-DFT/B3LYP 方法和同样的基组计算了外电场 ( $0$ — $0.04$  a.u.) 对分子前 6 个激发态的激发能、波长、振子强度的影响. 所有计算用 Gaussian09 软件包完成.

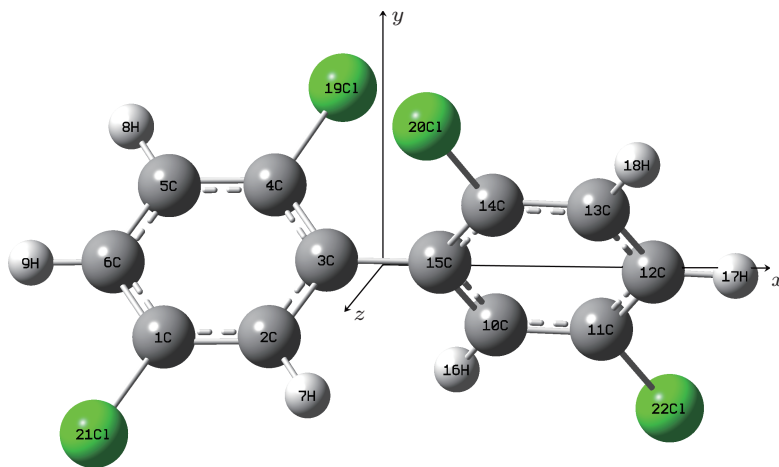


图 1 优化后的 PCB52 分子的几何构型

### 3 结果与讨论

#### 3.1 外电场下 PCB52 分子基态优化构型

在外电场 ( $-0.04$ — $0.04$  a.u.) 下得到 PCB52 基态点群对称性为  $C_1$ . 优化后的几何参数、分子总能量和电偶极矩分别列在表 1—3 中. 各个电场下,

优化频率结构中均无虚频, 说明该分子处在势能面最小值点, 是分子的基态稳定构型. 在无外电场时, 3C—15Cl 的键长为  $1.493 \text{ \AA}$ , 邻位和间位上的 C—Cl 键长分别为  $1.755 \text{ \AA}$  和  $1.756 \text{ \AA}$ , 这和实验值 ( $1.467 \text{ \AA}$ ,  $1.746 \text{ \AA}$  和  $1.746 \text{ \AA}$ ) [27] 符合较好, 表明所选的方法和基组可行.

表 1 优化的 PCB52 分子基态键长  $R$  ( $\text{\AA}$ ) 与电场强度  $F$  的关系

$F/\text{a.u.}$	$R(3,15)$	$R(1,2)$	$R(1,6)$	$R(1,21)$	$R(3,4)$	$R(4,5)$	$R(4,19)$	$R(10,11)$	$R(11,12)$	$R(11,22)$	$R(13,14)$	$R(14,15)$	$R(14,20)$
-0.04	1.485	1.419	1.411	1.692	1.420	1.485	1.994	1.384	1.394	1.858	1.418	1.453	1.710
-0.03	1.492	1.400	1.403	1.709	1.406	1.391	1.848	1.381	1.387	1.845	1.405	1.423	1.720
-0.02	1.491	1.394	1.398	1.725	1.401	1.391	1.803	1.383	1.388	1.801	1.400	1.412	1.731
-0.01	1.491	1.391	1.394	1.740	1.399	1.392	1.775	1.386	1.390	1.774	1.396	1.404	1.743
0	1.493	1.390	1.391	1.756	1.400	1.392	1.755	1.390	1.391	1.756	1.392	1.400	1.755
0.01	1.491	1.386	1.390	1.774	1.404	1.396	1.743	1.391	1.394	1.740	1.392	1.399	1.775
0.02	1.491	1.383	1.388	1.801	1.412	1.400	1.731	1.394	1.398	1.725	1.391	1.401	1.803
0.03	1.492	1.381	1.387	1.845	1.423	1.405	1.720	1.400	1.403	1.709	1.391	1.406	1.847
0.04	1.485	1.384	1.394	1.858	1.453	1.419	1.710	1.419	1.411	1.692	1.405	1.420	1.993

表2 优化的 PCB52 分子基态键角 (A)、二面角 (D)(单位:(°)) 与电场强度  $F$  的关系

$F/\text{a.u.}$	A6-1-2	A1-2-3	A2-3-4	A3-4-5	A4-5-6	A5-6-1	D4-3-15-14	D2-3-15-10
-0.04	116.808	125.582	112.806	121.504	122.548	119.135	162.4926	155.2404
-0.03	118.772	123.239	115.286	122.970	119.864	119.778	137.0110	134.0280
-0.02	119.695	121.995	116.584	122.247	119.901	119.552	127.2005	123.6193
-0.01	120.417	121.085	117.525	121.685	119.958	119.324	114.9574	111.8444
0	120.987	120.458	118.165	121.217	120.096	119.075	84.1148	81.8548
0.01	121.547	120.308	118.212	120.822	120.454	118.635	114.9540	111.8504
0.02	122.236	120.208	118.116	120.340	121.002	118.000	127.1811	123.6082
0.03	123.187	120.069	119.708	121.744	117.108	137.0006	134.0212	
0.04	123.024	120.882	116.927	119.322	121.753	117.045	162.5563	155.2503

由表 1 和图 2 可以看出, 几何参数与电场强度的大小有很明显的依赖关系. 随着电场强度的增大,  $R(1,21)$  和  $R(14,20)$  的键长增加,  $R(4,19)$  和  $R(11,22)$  的键长减小, 大部分苯环上的 C—C 键都是先减小再增加, 比如  $R(3,4)$ ,  $R(4,5)$ ,  $R(10,11)$  和  $R(13,14)$  等. 分子的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<sup>[13]</sup>. 在  $-0.04$ — $0.04$  a.u. 电场范围内, 随着电场的增加, 电子的局域转移使得  $1\text{C}-21\text{Cl}$ ,  $14\text{C}-20\text{Cl}$  间的电场减小, 使得  $R(1,21)$  和  $R(14,20)$  的键长增加; 而  $4\text{C}-19\text{Cl}$ ,  $11\text{C}-22\text{Cl}$  间的电场增大, 使得  $R(4,19)$  和  $R(11,22)$  的键长减小,  $3\text{C}-4\text{C}$ ,  $4\text{C}-5\text{C}$ ,  $10\text{C}-11\text{C}$  和  $13\text{C}-14\text{C}$  等的电子转移使得 C—C 间内电场先减小, 但此时的内应力还是大于外场力, 然后电场的增大, 使得外场力大于内应力, 故键长变长. 对于 PCBs 的降解, 本文主要关心该分子的 C—Cl 键的变化情况. 由于沿  $z$  轴电场强度的增加,  $1\text{C}-21\text{Cl}$  和  $14\text{C}-20\text{Cl}$  键长在快速增大, 尤其是在  $0.04$  a.u. 时,  $14\text{C}-20\text{Cl}$  的键长比  $1\text{C}-21\text{Cl}$  的键长大  $1.35$  nm, 可以预见, 随着电场的继续增加, 最先趋于断裂的可能是  $14\text{C}-20\text{Cl}$  键, 这符合从邻位氯原子开始逐步脱氯反应为氯联苯的主要光解途径<sup>[28]</sup>.

为了全面研究外电场对 PCB52 分子结构的影响, 对  $x$ ,  $y$  轴也施加了相同的电场进行相应的研究. 结果表明, 在沿  $x$  轴时,  $4\text{C}-19\text{Cl}$  和  $11\text{C}-22\text{Cl}$  的键长都变大,  $1\text{C}-21\text{Cl}$  和  $14\text{C}-20\text{Cl}$  键长减小; 沿  $y$  轴时,  $4\text{C}-19\text{Cl}$  和  $14\text{C}-20\text{Cl}$  的键长变大, 而  $1\text{C}-21\text{Cl}$  和  $11\text{C}-22\text{Cl}$  变小, 故外加电场沿  $x$ ,  $y$ ,  $z$  轴方向对于四个 C—Cl 键的键长也都有影响. 从 C—Cl 键的键长随外电场变大的趋势考虑, 外电场沿  $z$  轴 C—Cl 键键长变长更明显, 故选择研究沿  $z$

轴加外电场.

对于 PCB52 的键角本文主要研究了苯环上的键角变化. 由表 2 可知, 加外电场的苯环上的键角基本保持在  $120^\circ$ , 变化很小, 故外电场对 PCB52 苯环的影响很小. PCBs 二面角 ( $D$ ) 与毒性的研究<sup>[29-31]</sup> 结果显示, 两个苯环间的二面角越大, 其毒性越低. 由表 2 可知, 在  $-0.04$ — $0$  a.u. 时,  $D4-3-15-14$  和  $D2-3-15-10$  在减小, 而  $0$ — $0.04$  a.u. 时,  $D4-3-15-14$  和  $D2-3-15-10$  在增大, 在  $F = 0$  时, 二面角最小. 由此可知, 无论是加负电场还是加正电场时, 两个苯环的二面角都增大了, 故 PCB52 分子的毒性减弱了, 这对于电场降解 PCBs 的毒性具有重要的参考价值.

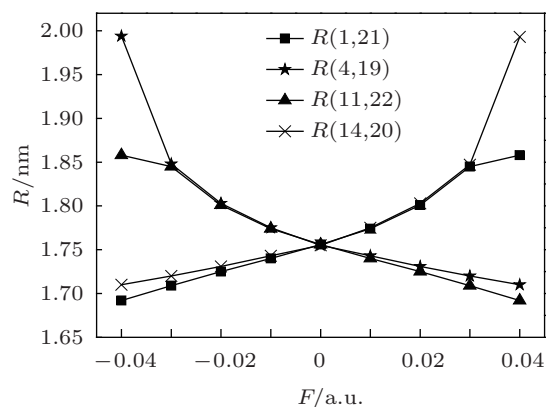


图2 PCB52 分子基态的 C—Cl 键键长与外电场的变化

### 3.2 外电场对 PCB52 分子总能量、偶极矩和前线轨道能量的影响

如表 3, 随外电场增大, 分子总能量是先增大再减小, 而偶极矩先减小再增大. 在电场范围内,

分子结构对称性保持  $C_1$  不变. 前线轨道理论认为, 生物活性作用多发生在前线轨道最高已占据轨道 (HOMO) 和最低未占据轨道 (LUMO), 最高已占据轨道能量  $E_H$  和最低未占据轨道能量  $E_L$  可以反映前线轨道在许多反应中的重要程度, 并决定生成化学键的强弱 [32].  $E_H$  还与分子的电离势有关, 可作为分子给电子能量的量度,  $E_H$  越低, 该分子轨道中的电子越稳定, 分子给电子的能力越弱,  $E_L$  越低分子的接受电子能力越强. HOMO 与 LUMO 能隙差 ( $E_g$ ) 的大小反映从占据轨道向低空轨道跃迁的能力, 在一定程度上代表了参与分子化学反应的能力 [33]. 由表 3 和图 3 可知,  $E_H$  在  $-0.03-0$  a.u. 时, 能量缓慢减小,  $0-0.03$  a.u. 时, 能量缓慢增加, 而在  $-0.04-0.03$  a.u. 和  $0.03-0.04$  a.u. 时, 能量变化很大, 且在  $-0.04$  a.u. 和  $0.04$  a.u. 时几乎相等, 且处于最低.  $E_L$  在  $-0.04-0$  a.u. 时, 能量增大, 在  $0-0.04$  a.u. 时, 能量减小. 由图 3 可看出, 以  $F = 0$  为对称轴, 几乎成对称分布. 综上, 外加

电场存在时, 该分子反应活性增强. 如图 4 所示, 在  $-0.04-0$  a.u. 时,  $E_g$  在增大,  $0-0.04$  a.u. 时,  $E_g$  减小,  $F = 0$  a.u. 时, 取最大值  $5.5982$  eV. 故随着正电场强度的增加, 能隙减小, 电子易从最高占据轨道跃迁到低空轨道发生还原脱氯反应.

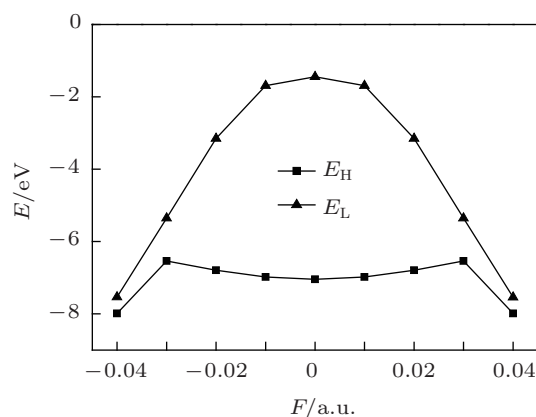


图 3 最高占据轨道能量  $E_H$  和最低未占据轨道能量  $E_L$  与外电场变化的关系

表 3 基态总能量  $E$ , 偶极矩  $\mu$ , 最高占据轨道能量  $E_H$ , 最低非占据轨道能量  $E_L$  和能隙  $E_g$  随外电场  $F$  的变化关系

$F/a.u.$	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0	0.01	0.02	0.03	0.04
$E/a.u.$	-2302.12	-2302	-2301.94	-2301.9	-2301.89	-2301.9	-2301.94	-2302	-2302.12
$\mu/D$	50.642	19.009	11.625	5.384	0.259	5.383	11.624	19.007	50.656
$E_H/eV$	-7.988	-6.537	-6.790	-6.978	-7.041	-6.979	-6.791	-6.538	-7.989
$E_L/eV$	-7.535	-5.351	-3.153	-1.693	-1.442	-1.693	-3.152	-5.351	-7.536
$E_g/eV$	-7.535	-5.351	-3.153	-1.693	-1.442	-1.693	-3.152	-5.351	-7.536

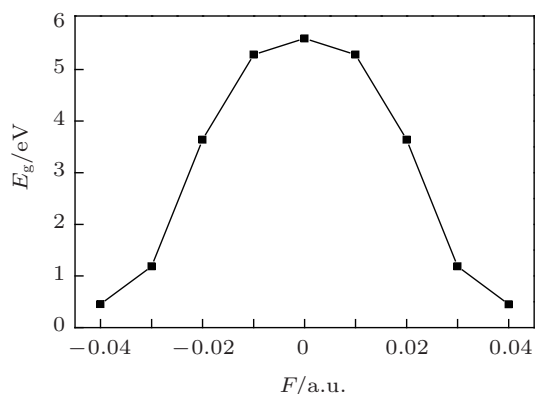


图 4 PCB52 分子能隙  $E_g$  与外电场变化的关系

### 3.3 外电场对净电荷布局 and 前线轨道权重的影响

表 4 中列出了在  $(-0.04-0.04$  a.u.) 电场下, 四

对 C 和 Cl 原子的净电荷布局变化. 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, 受亲电试剂进攻的可能性越大. 从表 4 可以看出, 四对 C—Cl 原子基本上都是分布着正电荷, 可以预测这四对 C—Cl 原子是亲核反应的作用点. 为了更好地研究 C—Cl 原子的反应活性, 采用 Multiwfn.3.2 对四对 C—Cl 原子组成前线轨道的权重进行了计算, 计算结果见表 5. 由表 5 可知, 四对 C—Cl 原子所占前线轨道的权重随着电场的增加, 比例增大, 表明四对 C—Cl 原子的活性有所增强. 尤其是 Cl 原子所占比例增大幅度最大, 比如, 22Cl 的 HOMO 轨道从无外电场的 8.727% 增加到  $F = 0.03$  a.u. 时的 50.004%; 21Cl 的 LUMO 轨道从无外电场的 1.819% 增加到  $F = 0.03$  a.u. 时的 48.482%.

表4 外电场对 C—Cl 键上的 C, Cl 原子净电荷布局 ( $e$ ) 的影响

$F/a.u.$	1C	21Cl	4C	19Cl	11C	22Cl	14C	20Cl
-0.04	-0.158	1.047	-1.302	1.080	1.570	0.344	0.177	0.995
-0.03	0.233	0.762	0.293	0.080	1.366	0.083	0.246	0.705
-0.02	0.357	0.645	0.293	0.166	0.996	0.228	0.273	0.519
-0.01	0.335	0.540	0.246	0.354	0.722	0.346	0.186	0.507
0	0.683	0.436	-0.319	0.419	0.683	0.436	-0.319	0.419
0.01	0.722	0.346	0.186	0.507	0.335	0.540	0.245	0.355
0.02	0.997	0.228	0.275	0.519	0.357	0.645	0.292	0.166
0.03	1.367	0.083	0.248	0.705	0.233	0.762	0.292	0.081
0.04	1.567	0.347	0.122	0.996	-0.158	1.047	-1.300	-0.780

表5 不同外电场下 PCB52 分子中的原子组成前线轨道的权重

$F/a.u.$		1C/%	4C/%	11C/%	14C/%	19Cl/%	20Cl/%	21Cl/%	22Cl/%	总和/%
-0.04	HOMO	3.109	2.772	2.251	2.548	32.958	10.642	14.424	12.726	81.430
	LUMO	2.879	2.103	2.529	2.557	30.183	9.776	11.040	22.133	83.200
-0.03	HOMO	8.785	9.165	0.219	0.319	2.645	3.582	50.037	0.095	74.847
	LUMO	0.030	0.895	0.836	0.024	45.181	0.059	0.072	47.804	94.901
-0.02	HOMO	12.087	12.580	0.024	0.100	5.209	0.982	42.062	0.007	73.051
	LUMO	0.045	1.609	1.351	0.050	44.265	0.084	0.047	43.824	91.275
-0.01	HOMO	12.661	14.354	1.952	2.675	9.207	3.149	24.598	1.271	69.867
	LUMO	3.761	4.845	3.718	5.267	1.987	1.424	0.991	1.543	23.536
0	HOMO	7.927	8.716	7.927	8.716	9.571	9.570	8.728	8.727	69.882
	LUMO	6.240	5.718	6.240	5.717	2.198	2.198	1.819	1.819	31.949
0.01	HOMO	2.018	2.755	12.589	14.301	3.269	9.171	1.315	24.431	69.849
	LUMO	3.715	5.264	3.765	4.848	1.424	1.986	1.544	0.992	23.538
0.02	HOMO	0.024	0.101	12.092	12.588	0.981	5.217	0.007	42.036	73.046
	LUMO	1.371	0.049	0.045	1.588	0.084	43.705	44.405	0.047	91.294
0.03	HOMO	0.222	0.322	8.790	9.162	3.602	2.647	0.095	50.004	74.844
	LUMO	0.849	0.024	0.030	0.881	0.059	44.523	48.482	0.072	94.920
0.04	HOMO	2.254	2.545	3.108	2.771	10.594	32.867	12.848	14.459	81.446
	LUMO	2.548	2.576	2.868	2.093	9.798	30.082	22.200	11.023	83.188

### 3.4 外电场对激发态的影响

如表 6 和 5 图所示, 在无电场时, PCB52 的紫外光谱最强峰在 197 nm 处, 吸收强度为  $35767.11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 有关文献表明<sup>[5]</sup>, PCBs 的紫外光谱吸收峰值波长为 202 nm, 摩尔吸光系数 ( $\epsilon$ )  $44000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 这主要是随着苯环上氯原子取代数目的增加, PCBs 的紫外吸收波段会发生蓝移, 同时

$\epsilon$  值减小, 说明计算 PCB52 分子的紫外吸收光谱的精确度是可靠的. 由图 5 可知, 随着外电场强度的增加, PCB52 的紫外光谱最强峰发生红移, 且  $\epsilon$  值迅速减小, 这主要是助色团 -Cl 的孤电子和苯环上的  $\pi$  电子形成 P- $\pi$  共轭体系, 大  $\pi$  键变弱,  $\pi-\pi^*$  跃迁需要的能量降低, 吸收峰出现红移. 故从紫外-可见吸收光谱上可再次推断, 随着电场的不断增大, C—Cl 键将断裂, 脱氯是可行的.

表 6 不同外电场下 PCB52 分子激发态的波峰 ( $\lambda$ ) 和摩尔吸收系数 ( $\epsilon$ )

	$F = 0$ a.u.	$F = 0.01$ a.u.	$F = 0.02$ a.u.	$F = 0.03$ a.u.	$F = 0.04$ a.u.
$\lambda/\text{nm}$	197	214.6	240	363.2	600
$\epsilon/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	35767.11	16957.5881	7683.47174	1493.97435	4025.93538

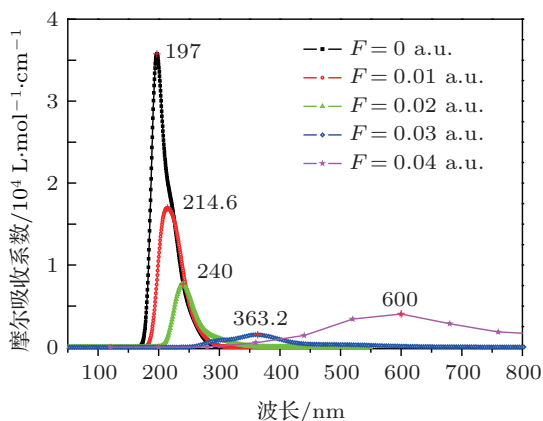


图 5 不同外电场下, PCB52 的紫外 - 可见吸收光谱

振子强度  $f$  的大小反映了电子跃迁能力的强弱,  $f$  越大跃迁能力越强. 由表 7 可知, 在无外电场时, 第 1 激发态的  $f = 0$ , 属于禁阻跃迁, 但随着外电场强度的增大,  $f$  就不再为零了. 而其他激发态在不同强度外电场作用下, 振子强度发生了不同程

度的变化, 有的减小, 有的先增大再减小, 不过都不为零, 表明电子跃迁概率受电场影响比较复杂. 随电场强度的增加, 第 1 至第 6 激发态的激发能都减小, 且第 1 激发能减小得最快,  $F = 0$  a.u. 时的激发能是  $F = 0.04$  a.u. 激发能的 20 倍. 激发能的变化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解释: 例如  $F = 0$  时基态至第三激发态的跃迁,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 1$ ; 当  $F = 0.03$  a.u. 时, 变为  $\text{HOMO} - 1 \rightarrow \text{LUMO}$ ,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 1$ ; 而当  $F = 0.04$  a.u. 时, 变为  $\text{HOMO} - 2 \rightarrow \text{LUMO}$ ;  $F = 0$  时基态至第六激发态的跃迁,  $\text{HOMO} - 1 \rightarrow \text{LUMO} + 3$ ,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 2$ ; 当  $F = 0.02$  a.u. 时, 变为  $\text{HOMO} - 2 \rightarrow \text{LUMO}$ ,  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 3$ ; 而当  $F = 0.04$  a.u. 时, 变为  $\text{HOMO} - 4 \rightarrow \text{LUMO}$ ; 其他激发态的电子跃迁随外电场的变化不再一一列举. 由此可知, 随外电场的增大, 激发能迅速减小, 表明外电场作用下电子更容易跃迁.

表 7 外电场对 PCB52 分子前六个激发态的能量  $E$ , 波长  $\lambda$  和振子强度  $f$  的影响

$F/\text{a.u.}$		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
0	$E/\text{eV}$	4.8391	4.8678	5.0194	5.0409	5.2545	5.2677
	$\lambda/\text{nm}$	256.21	254.7	247.01	245.95	235.96	235.37
	$f$	0	0.0439	0.0153	0.0136	0.0178	0.024
0.01	$E/\text{eV}$	4.6566	4.6893	4.8605	4.9426	5.2401	5.2645
	$\lambda/\text{nm}$	266.25	264.4	255.08	250.85	236.61	235.51
	$f$	0.0049	0.0141	0.0268	0.0059	0.0589	0.0414
0.02	$E/\text{eV}$	3.4542	4.016	4.0667	4.2155	4.3315	4.3491
	$\lambda/\text{nm}$	358.94	308.72	304.88	294.11	286.24	285.08
	$f$	0.0002	0.0069	0.0029	0.0028	0.007	0.0011
0.03	$E/\text{eV}$	1.5022	2.4212	2.4369	2.5233	2.5589	2.9545
	$\lambda/\text{nm}$	825.38	512.08	508.77	491.35	484.52	419.65
	$f$	0.0005	0.0044	0.0003	0.001	0.001	0.0031
0.04	$E/\text{eV}$	0.2174	0.8601	0.967	1.0673	1.1312	1.8681
	$\lambda/\text{nm}$	5703.46	1441.53	1282.17	1161.65	1096.02	663.69
	$f$	0.0124	0.006	0.001	0.0052	0.0415	0.0002

## 4 结论

PCB52 分子几何结构与电场强度大小有明显的依赖关系, 外电场从  $-0.04$  a.u. 至  $0.04$  a.u. 的增大过程中,  $1C-21Cl$  和  $14C-20Cl$  的键长在逐渐增大, 尤其是在  $F = 0.04$  a.u. 时,  $14C-20Cl$  的键长比  $1C-21Cl$  的键长大  $1.35$  nm. 可以预见, 随着电场的继续增加, 最先趋于断裂的可能是  $14C-20Cl$  键. 外电场下 PCB52 分子的解离可能是产生低能级次级电子, 然后再由次级电子碰撞, 使得碳氯间电子云密度减小, 从而使得  $C-Cl$  键断裂, 这符合从邻位氯原子开始逐步脱氯为氯联苯的主要光解途径. 在加电场后, PCB52 两苯环的二面角变大, 表明加电场可以减弱 PCB52 的分子毒性, 但是 PCB52 苯环间的二面角与其毒性之间线性关系并不好.

随着电场的增加, PCB52 分子的能隙  $E_g$  先增大, 后减小. 在  $F = 0$  a.u. 时, 取最大值  $5.5982$  eV.

在有电场时, 能隙变小, 能隙的减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. 从净电荷分布和前线轨道的权重可知, 在有外电场时, PCB52 的  $Cl$  原子的反应活性有所增强.

由 PCB52 的激发态分析可知, 随着电场的增大, 各激发态的激发能在迅速减小, 吸收波长也迅速红移, 电子更容易跃迁到激发态, 这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; 振子强度  $f$  在无外电场时, 第 1 激发态振子强度为零, 在有电场的情况下, 各激发态均有不同程度的改变, 但都不再为零, 电场能改变各激发态电子的跃迁程度.

综上所述, 在外电场的作用下, PCB52 的反应活性变强和可降解, 进而也可知外电场降解 PCBs 也是可行的.

- [1] Zhang Q Z, Li S Q, Qu X H, Shi X Y, Wang W X 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 7301
- [2] Llansola M, Montoliu C, Boix J, Felipe V 2010 *Chem. Res. Toxicol.* **23** 813
- [3] Vasilyeva G K, Strijakova E R, Nikolaeva S N, Lebedev A T, Shea P 2010 *J. Environ. Pollut.* **158** 770
- [4] Kida T, Nakano T, Fujino Y, Matsumura C, Miyawaki K, Kato E, Akashi M 2008 *Anal. Chem.* **80** 317
- [5] Li J S, Wang X J 2010 *Sichuan Environment* **29** 77 (in Chinese) [李俊生, 王兴戡 2010 四川环境 **29** 77]
- [6] Yang Y, Meng G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 044315
- [7] Yang G Y, Zhang X C, Wang Z Y 2006 *J. Molecul. Struct. Theochem* **766** 25
- [8] Long J Y, Yi H B, Liu X K, Wang Y F 2012 *Acta Chim. Sin.* **70** 949 (in Chinese) [龙杰义, 易海波, 刘星楷, 汪易非 2012 化学学报 **70** 949]
- [9] Pieper D H 2005 *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **67** 170
- [10] Liu X T, Yu G 2006 *Chemosphere* **63** 228
- [11] Semple K T, Doick K J, Wick L Y, Harms H 2007 *Environ. Pollut.* **150** 166
- [12] Du J B, Tan 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]
- [13] 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) [徐国良, 吕文静, 刘玉芳, 朱遵略, 张现周, 孙金峰 2009 物理学报 **58** 3058]
- [14] Ma M Z, Zhu Z H, Chen X J, Xu G L, Zhang Y B, Mao H P, Shen X H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1101
- [15] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113101
- [16] Hu Z G, Tian Y T, Li X J 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 087801
- [17] Yilmaz B, Sandal S, Chen C, Carpenter D O 2006 *Toxicology* **217** 184
- [18] Sandal S, Yilmaz B, Carpenter D O 2008 *Mutat. Res.* **654** 88
- [19] Liu P, Zhang D J, Zhan J H 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 13122
- [20] Cooper G, Olney T N, Brion C E 1995 *Chem. Phys.* **194** 175
- [21] Hennico G, Delhalleet 1988 *J. Chem. Phys. Lett.* **152** 207
- [22] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T, Siebbeles L D A, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [23] Kjeellberg P, He Z, Pulleritts T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737
- [24] Zhu Z H, Fu Y B, Gao T, Chen Y L, Chen X 2003 *J. Chin. 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]
- [25] Chaudhuri R K, Mudholkar A, Freedet K F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 9252
- [26] Zeng J Y 1988 *Introduction to Quantum Mechanics* (Beijing: Peking University Press) pp339-341 (in Chinese) [曾谨言 1988 量子力学导论 (北京: 北京大学出版社) 第 339-341 页]
- [27] Liu P 2011 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [刘鹏 2011 博士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [28] Shi Z, Yu J, Yuan Y M, Wang Z H 2000 *Acta Sci. Circums.* **20** (Suppl) 110 (in Chinese) [施周, 余健, 袁玉梅, 王正华 2000 环境科学学报 **20**(增刊)110]
- [29] Lee C, Yang W T, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [30] Yeh M F, Hong C S 2002 *J. Chem. Eng. Data* **47** 209
- [31] Mannila E, Kolehmainen E, Rissanen K 1994 *Acta Chem. Scand.* **48** 684
- [32] Liu C Q 1990 *Quantum Biology and Application* (Beijing: Higher Education Press) pp12-79 (in Chinese) [刘次全 1990 量子生物学及其应用 (北京: 高等教育出版社) 第 12-79 页]
- [33] Huang D H, Wang F H, Wang M J, Jiang G 2013 *Acta Phys. Sin.* **60** 013104 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯, 王明杰, 蒋刚 2013 物理学报 **60** 013104]

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

Ling Zhi-Gang Tang Yan-Lin<sup>†</sup> Li Tao Li Yu-Peng Wei Xiao-Nan

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

(Received 11 July 2013; revised manuscript received 20 August 2013)

## Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are persistent organic pollutant, and 2, 2', 5, 5'-tetrachlorobiphenyl is generally used as a model molecule of PCBs in some studies. PCB52 molecule is degraded under external electric fields. The molecular structure of PCB ground state is optimized by density functional theory (B3LYP) method with 6-311+g(d) basis sets. The effects of electric fields ranging from  $-0.04$  a.u. to  $0.04$  a.u. are investigated on structural parameters, total energy, dipole moment and charges distribution. The transition wavelengths, oscillator strengths and excitation energies of the first six excited states under external electric fields are calculated by the time dependent density functional theory method. The result shows that the bond lengths of 1C—21Cl and 14C—20Cl increase with external electric field increasing. The dihedral angle of two benzene rings of PCB52 molecule increases under the electric fields, and the PCB52 molecule reduces toxicity. PCB52 molecule energy gaps decrease, leading to the fact that the molecule is susceptible to excitation to an excited state and reductive dechlorination reaction. As the increase of the applied electric field, the excitation energies rapidly decrease, absorption wavelengths are red-shifted toward longer wavelength and oscillator strength is no longer zero, which indicates that the PCB52 molecule is easily excited and dissociated.

**Keywords:** 2, 2', 5, 5'-tetrachlorobiphenyl, electric field, ground states, excitation properties

**PACS:** 31.15.ee, 31.15.ve, 31.15.vj, 32.30.Jc

**DOI:** 10.7498/aps.62.223102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10664001, 41061039, 11164004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: tlygz@163.com