

基于密度泛函理论的C₂₄H₃₈O₄分子外场效应研究

杜建宾 张倩 李奇峰 唐延林

Investigation of external electric field effect on C₂₄H₃₈O₄ molecule by density functional theory

Du Jian-Bin Zhang Qian Li Qi-Feng Tang Yan-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 063102 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172022

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172022>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[硼球烯 B₄₀ 在外电场下的基态性质和光谱特性](#)

Ground state properties and spectral properties of borospherene B₄₀ under different external electric fields

物理学报.2017, 66(10): 103102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.103102>

[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>

[分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响](#)

Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure and vibration characteristics of Hexogon energetic material

物理学报.2015, 64(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243102>

[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>

[碘化铟晶体本征缺陷的第一性原理研究](#)

First-principles study of the native defects in InI crystal

物理学报.2013, 62(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.243101>

基于密度泛函理论的C₂₄H₃₈O₄分子外场效应研究*杜建宾^{1)2)†} 张倩¹⁾ 李奇峰²⁾ 唐延林³⁾

1)(廊坊师范学院物理与电子信息学院, 廊坊 065000)

2)(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

3)(贵州大学理学院物理系, 贵阳 550025)

(2017年9月12日收到; 2018年2月1日收到修改稿)

各种环境毒物危害着人类的健康, 塑化剂更是破坏了食品安全. 为研究外电场对塑化剂主要成分之一C₂₄H₃₈O₄ (邻苯二甲酸二辛酯, dioctyl phthalate, DOP) 的影响, 采用密度泛函理论B3LYP方法在6-311G(d,p)基组水平上优化了不同静电场0—0.0125 a.u. (0—6.4278 × 10⁹ V/m) 作用下DOP分子的基态几何结构, 在此基础上利用同样的方法计算了DOP分子的电偶极矩和分子总能量, 最后利用含时密度泛函理论在同一基组下研究了不同外电场对DOP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: 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而后急剧减小; DOP分子激发态的振子强度随着外电场的增强而减小, UV-vis吸收峰显著红移.

关键词: 邻苯二甲酸二辛酯, 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.67.20172022

1 引言

塑化剂, 又称增塑剂, 在工业的各个领域被广泛采用, 更是生产保鲜膜、聚氯乙烯儿童玩具和化妆品等的必须原料. 全世界增塑剂总量中的76%为邻苯二甲酸酯类, 在我国这一比例更是达到了85%^[1]. 然而邻苯二甲酸酯类属于环境内分泌干扰物, 具有潜在的致癌性^[2], 会破坏人类的神经、免疫和内分泌系统的正常调节, 其大量使用会对人类健康造成严重危害^[3]. C₂₄H₃₈O₄ (邻苯二甲酸二辛酯, dioctyl phthalate, DOP) 是毒性较大的酞酸酯, 已成为全球范围内最严重的污染物之一^[4]. Cirillo等^[5]研究了3—10岁儿童食品包装中的DOP含量以及每日的摄入量; 穆希岩等^[6]研究了邻苯二甲酸酯类对斑马鱼胚胎发育的影响; Song等^[7]研究

了邻苯二甲酸酯的太赫兹时域光谱. 2011年, 台湾发生塑化剂事件后, 人们对于增塑剂的危害性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, 已研究报道了通过联合高铁酸盐和光催化氧化降解DOP^[8]、增强型电场协助光催化降解有机污染物^[9], 但对于DOP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, 有机物会出现新激发态、化学键断裂、新自由基^[9-12]和振动斯塔克效应^[13]等变化和现象^[10,11,14-16]. 本文首先采用密度泛函理论(density functional theory, DFT) B3LYP^[17,18]方法, 在6-311G(d,p)基组水平上研究了不同外电场0—0.0125 a.u. (0—6.4278 × 10⁹ V/m)对DOP分子的基态几何结构、偶极矩和总能量产生的影响, 最后在同样基组的水平上采用含时密度泛函(time-dependent density functional theory,

* 国家重点研发计划(批准号: 2014YQ060773, 2017YFC0803600)、河北省教育厅青年基金(批准号: QN2015219)和廊坊师范学院自然科学基金(批准号: LSLY201509)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dujianbinzf@sina.com

TDDFT)^[19–21]方法研究了外电场对DOP分子的紫外-可见(UV-vis)吸收光谱产生的影响, 这为DOP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^[22]:

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

其中, H_0 和 H_{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_{int} 在偶极近似下可以表示为

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

其中 μ 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^[21,23]提出的模型, 激发能 E_{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:

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

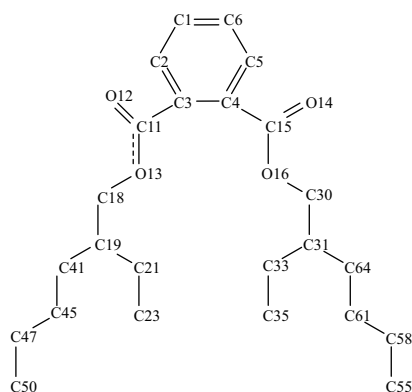


图1 DOP分子结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the molecular structure of DOP.

3 不同外电场下DOP分子的几何结构

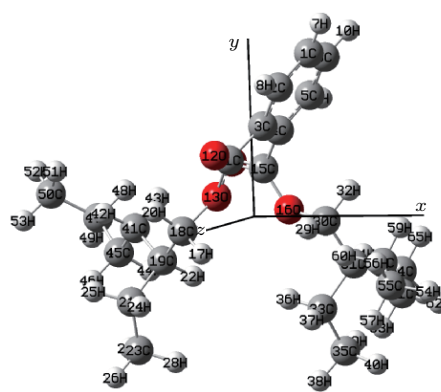
采用DFT/B3LYP方法在6-311G(d,p)基组水平上优化了不同外电场0—0.0125 a.u. (0—6.4278 × 10⁹ V/m)作用下DOP分子的基态几何结构, 得到其基态为 $C_1(\tilde{X}^1A)$. 优化后的几何参数、电偶极矩和分子总能量分别列在表1和表2中,

其中 $E_{\text{exc}}(0)$ 为无电场时的激发能. 振子强度 f_{1u} 为^[22]

$$g_1 f_{1u} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (4)$$

其中线强度 g_1 为加权因子, 这里 $g_1 = 1$; S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$); σ 为波数. 本文在 Grimme 的半经验方法基础上, 采用 TDDFT^[19] 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^[24,25].

DOP分子的结构如图1所示. 为分析外电场对DOP分子结构和光谱产生的影响, 本文在沿 x 轴方向上加一系列强度为0—0.0125 a.u. (0—6.4278 × 10⁹ 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), 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/6-311G(d,p) 方法, 计算了外电场作用下DOP分子的基态几何结构、电偶极矩和分子总能量, 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.



限于篇幅, 我们只列出了主要的键长. 由于DOP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. 在0—0.0125 a.u. (0—6.4278 × 10⁹ V/m) 的外电场作用下, $R(11, 12)$ 的键长随着外电场的增强急剧增加, $R(1, 7)$ 和 $R(35, 40)$ 随着外电场的增强先增加后减小, 而 $R(30, 31)$ 和 $R(31, 33)$ 随着外电场的增强变化不明显, 这些现象可以用外电场与分子内电场的叠加效应来定性解释^[21]. 伴随着外电

场的增强, 电子的局域转移使得11C—12O之间的电场减弱, 从而其键长增加: 11C—12O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11C—12O的键长增大比较明显; 外电场与内电场的叠加使得 $R(1,7)$ 和 $R(35,40)$ 之间的电场先减小后增强, 从而其键长先增大后减小: 1C—7H和35C—40H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, 使得两原子间电场减弱, 键长增加, 但C—H的内电场又没有C—O的强, 所以随着外电场的进一步增大, 1C—7H和35C—40H原子间的电场变得以外电场为主, 即它们之间的电场变大, 键长减小, 也就是它们的键长先增加后减小; 而30C—31C和31C—33C原子间不存在电子云偏移,

也就不存在内电场, 所以外电场的变化对它们没有影响, 其键长也基本没有变化.

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

Table 1. Relationship between electric field intensity (unit: a.u.) and bond lengths (unit: Å) of ground state of DOP molecular.

F	$R(1,7)$	$R(30,31)$	$R(31,33)$	$R(11,12)$	$R(35,40)$
0.0000	1.0836	1.5297	1.54	1.2085	1.0933
0.0025	1.0838	1.5295	1.5402	1.2096	1.0939
0.0050	1.0839	1.5301	1.5404	1.2114	1.0945
0.0075	1.0834	1.5299	1.5431	1.2132	1.0928
0.0100	1.0834	1.53	1.5431	1.2154	1.0925
0.0125	1.0834	1.53	1.5432	1.2177	1.0922

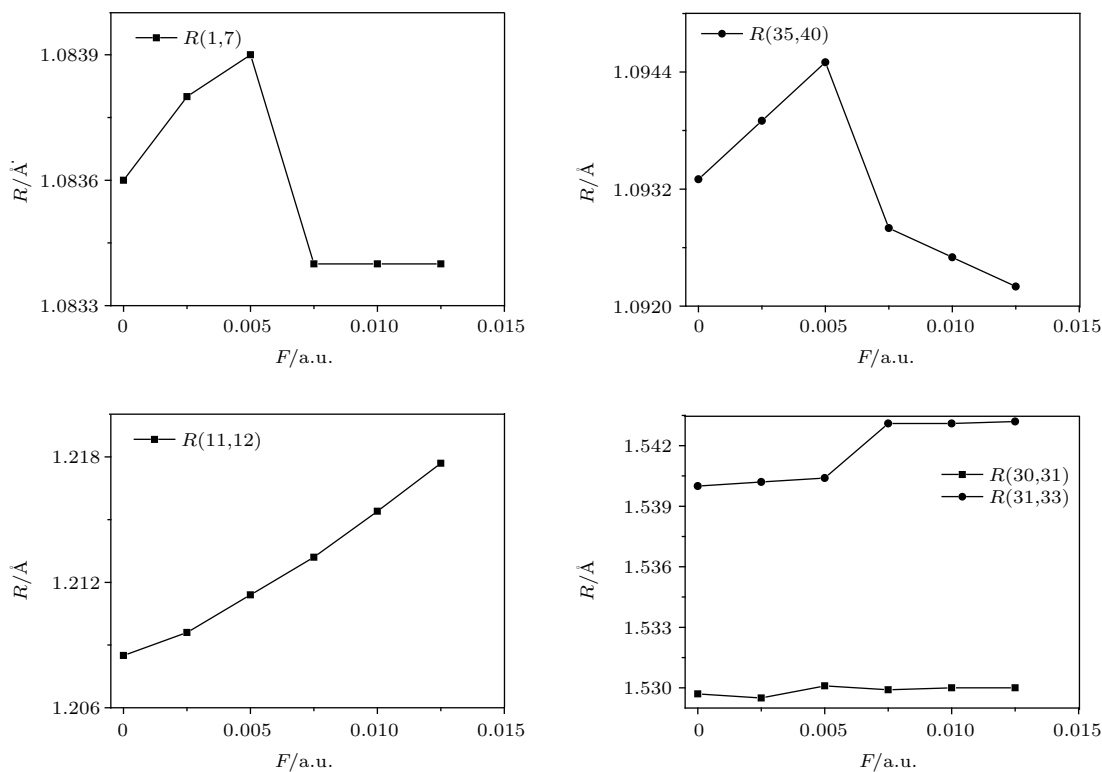


图2 DOP分子主要键长 R 随外电场的变化

Fig. 2. Relationship between electric field intensity and the main bond lengths of DOP molecular.

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^[13], 因此分子的电偶极矩伴随着外电场的增强先减小后增大, 如表2和图3所示, 在 $F = 0.0025$ a.u.时, 分子偶极矩 $\mu = 0.9290 \times 10^{-30}$ C·m, 但当 $F = 0.0125$ a.u.

时, 分子偶极矩 μ 增大为 14.1507×10^{-30} C·m, 增大了15.2322倍. 分子的基态总能量随着外电场的增强先增加后减小, 如表2和图4所示, $F = 0$ a.u.时, 基态总能量 $E = -1238.705036$ a.u., 但当 $F = 0.0125$ a.u.时, 基态总能量 E 减小到了 -1238.760815 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,电场较弱时,分子结构出现了松动,基态总能量增加,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. DOP分子基态的分子结构对称性不随电场强度改变,仍为 $C_1(\tilde{X}^1A)$.

表2 基态总能量 E (a.u.)、偶极矩 μ (10^{-30} C·m) 随外电场 F (a.u.) 的变化

Table 2. Variation of total energy (unit: a.u.) and dipole moment (unit: 10^{-30} C·m) of ground state of DOP molecular with electric field intensity (unit: a.u.).

	F					
	0.0000	0.0025	0.0050	0.0075	0.0100	0.0125
μ	3.6381	0.9290	1.5607	9.7083	11.8985	14.1507
E	-1238.705036	-1238.702585	-1238.702851	-1238.737584	-1238.748077	-1238.760815

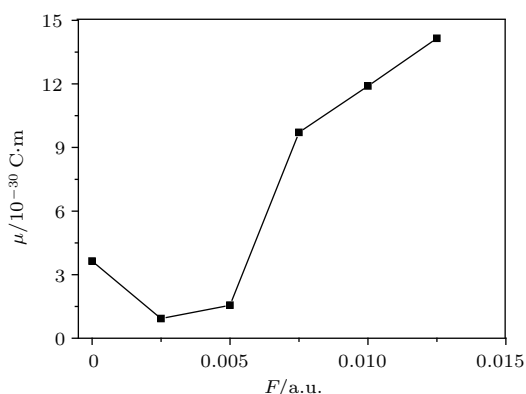


图3 分子偶极矩 μ 随外电场变化的关系

Fig. 3. Relationship between electric field intensity and dipole moment of DOP molecular.

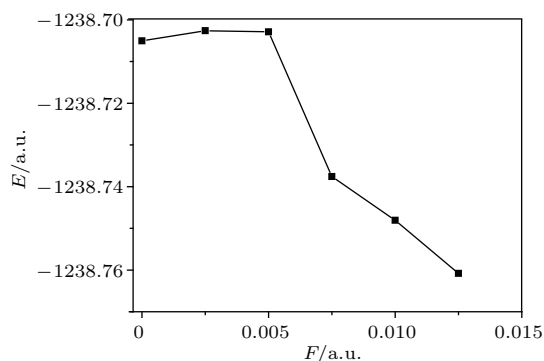


图4 分子总能量 E 随外电场的变化

Fig. 4. Relationship between electric field intensity and total energy of DOP molecular.

4 DOP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

4.1 DOP的激发态波长

在DOP分子基态几何结构优化的基础上,采用TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p)方法计算了DOP分子的前26个激发态,并利用origin软件做

图得到了DOP分子的UV-vis吸收光谱,如图5所示,存在波长分别为186和190 nm,摩尔吸收系数分别为27093和25113 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 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4 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216, 225 nm处有两个较强的吸收峰,它们的摩尔吸收系数分别为10165, 9142 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,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.

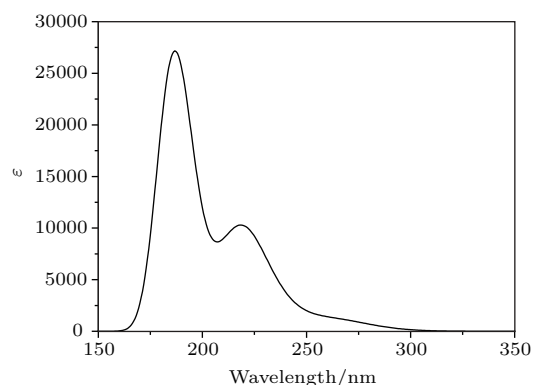


图5 理论计算的DOP分子的UV-vis吸收光谱

Fig. 5. UV-vis absorption spectrum of DOP obtained by theoretical calculation.

图6为利用UNICO紫外-可见分光光度计测得的DOP分子在乙醇溶液中的UV-vis吸收光谱,相比本文的计算结果只有10 nm左右的红移,如表3所列. 考虑到实验误差、溶剂效应等原因,可以看出,本文采用TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p)方

法的计算精确度是可信的.

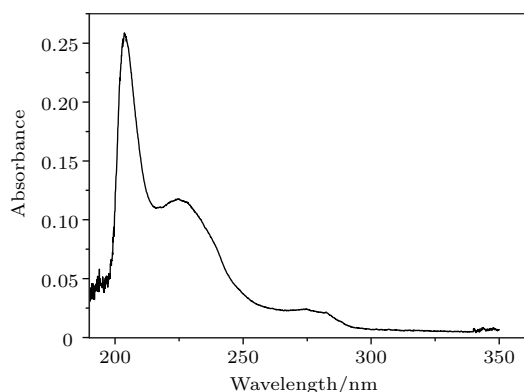


图6 实验测得的DOP分子的UV-vis吸收光谱

Fig. 6. UV-vis absorption spectrum of DOP obtained by experiment.

表3 无外电场时理论计算和实验测量的DOP分子UV-vis光谱数据(单位: nm)

Table 3. The calculational and experimental data (unit: nm) of DOP without external electric field.

吸收峰	主峰		肩峰	
	位置	半高全宽	位置	半高全宽
理论计算	186.4	15.67	217.0	35.98
实验测量	204.6	6.15	222.6	36.46

4.2 外电场对激发态波长和振子强度的影响

在DOP分子基态几何结构优化的基础上,采用TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p)方法研究了外电场0—0.0125 a.u. (0—6.4278 × 10⁹V/m)对DOP分子前26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、表5和图7所示,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,尤其是在外电场增大到0.01 a.u.后,红移非常明显.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,与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8中的最高占据分子轨道(HOMO)所示;与之相反,在外电场的作用下,分子的最低未占据分子轨道(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8中的LUMO所示.在外电场作用

下,电子云的偏移使得C11—O13, C15—O16和苯环的大π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非常显著了.

表4 DOP分子激发态的波长λ(单位: nm)与电场强度*F*(单位: a.u.)的关系

Table 4. Relationship between electric field intensity (unit: a.u.) and excited state wavelength (unit: nm) of DOP molecular.

<i>n</i>	<i>F</i>					
	0	0.0025	0.005	0.0075	0.01	0.0125
1	265.81	268.56	269.31	266.93	271.26	364.52
2	256.92	260.11	261.26	257.70	262.41	357.26
3	238.90	240.04	244.90	245.20	259.81	346.64
4	225.49	227.79	243.03	236.04	257.07	316.64
5	222.59	224.86	240.84	230.41	255.85	307.54
6	220.84	222.57	232.85	227.53	252.77	303.73
7	216.10	221.61	227.62	224.60	251.57	301.68
8	209.71	218.72	223.28	218.42	250.66	292.64
9	201.68	218.09	219.59	214.67	247.84	285.63
10	201.59	212.71	215.20	214.40	245.31	283.38
11	198.00	205.58	212.26	211.89	245.09	281.30
12	196.17	202.74	211.13	209.47	238.26	276.25
13	193.27	198.36	209.61	208.51	229.70	272.65
14	192.45	195.03	208.51	206.93	228.09	268.11
15	191.10	194.70	206.24	206.54	227.59	264.36
16	190.06	194.36	203.50	206.22	226.85	264.15
17	187.51	190.51	200.89	203.89	224.70	261.25
18	186.21	189.07	198.56	201.52	224.02	260.87
19	184.00	186.38	195.07	200.89	222.86	259.40
20	183.75	185.82	192.48	199.60	222.22	258.32
21	183.10	185.61	190.30	199.08	219.88	257.10
22	182.95	184.76	189.01	198.00	216.30	251.53
23	182.29	184.12	187.87	197.08	214.03	250.94
24	179.67	181.86	185.82	194.05	212.39	250.45
25	176.76	181.12	184.93	193.78	211.86	248.25
26	175.14	180.60	183.15	190.58	211.68	247.11

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

Table 5. Relationship between electric field intensity (unit: a.u.) and oscillator strength of excited state of DOP molecular.

n	F					
	0	0.0025	0.005	0.0075	0.01	0.0125
1	0.0206	0.0169	0.0197	0.0109	0.0101	0.0000
2	0.0056	0.0076	0.0178	0.0404	0.0001	0.0000
3	0.0199	0.0129	0.0035	0.0571	0.0371	0.0000
4	0.0825	0.0498	0.0010	0.0070	0.0000	0.0000
5	0.0046	0.0060	0.0021	0.0089	0.0146	0.0000
6	0.0080	0.0060	0.0003	0.0403	0.0003	0.0000
7	0.1644	0.0095	0.0094	0.0000	0.0096	0.0000
8	0.0038	0.1799	0.1386	0.0468	0.0000	0.0000
9	0.0021	0.0004	0.0284	0.0247	0.0002	0.0074
10	0.0058	0.0010	0.0035	0.0007	0.0586	0.0000
11	0.0030	0.0057	0.0021	0.0018	0.0004	0.0008
12	0.0037	0.0085	0.0123	0.0069	0.0000	0.0065
13	0.0074	0.0004	0.0011	0.1658	0.0000	0.0005
14	0.0022	0.0087	0.0100	0.0030	0.0133	0.0000
15	0.0175	0.0016	0.0066	0.0009	0.0008	0.0000
16	0.2359	0.0089	0.0001	0.0059	0.0038	0.0000
17	0.0016	0.2444	0.0058	0.0007	0.0031	0.0423
18	0.2473	0.0013	0.0012	0.0202	0.0497	0.0005
19	0.0210	0.0048	0.0919	0.0084	0.0113	0.0000
20	0.0373	0.1388	0.2619	0.0641	0.0097	0.0000
21	0.0063	0.2278	0.0378	0.0007	0.0070	0.0000
22	0.0033	0.0051	0.1709	0.1713	0.0080	0.0000
23	0.1319	0.0045	0.0173	0.0030	0.0001	0.0324
24	0.0029	0.0552	0.0337	0.0735	0.0064	0.0000
25	0.0003	0.0061	0.0085	0.0964	0.0004	0.0002
26	0.0002	0.0018	0.0014	0.0044	0.0001	0.0451

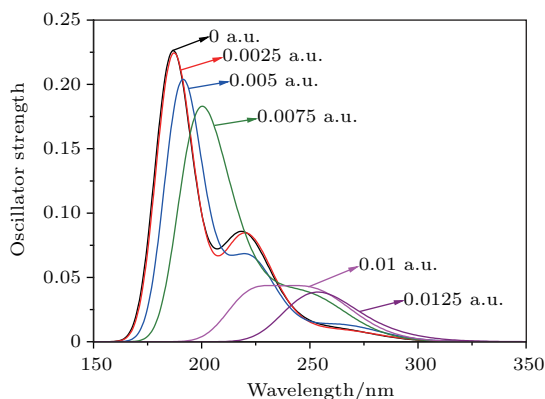


图7 DOP分子在不同外电场作用下的UV-vis吸收光谱
Fig. 7. UV-vis absorption spectra of DOP under different external electric fields.

随着外电场的增强,吸收峰的红移,振子强度降低非常明显,尤其是在外电场增强到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)^[20],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8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.

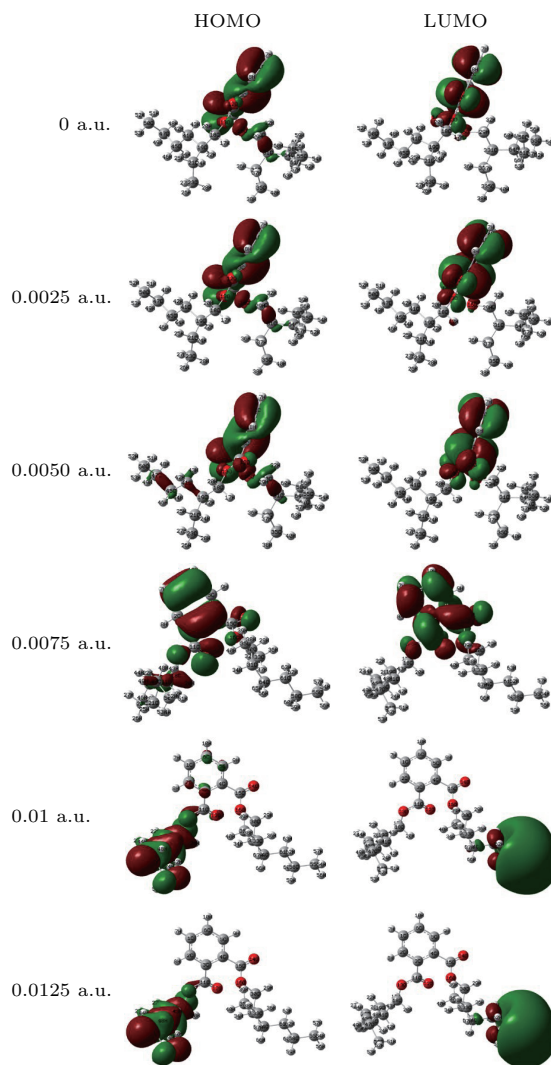


图8 在不同外电场下DOP激发态的分子前线轨道图
Fig. 8. Excited state frontier orbital diagram of DOP molecular under different external electric fields (HOMO, highest occupied molecular orbital; LUMO, lowest unoccupied molecular orbital).

5 结 论

1) 本文采用B3LYP/6-311G(d,p)方法研究了不同外电场0—0.0125 a.u. (0— 6.4278×10^9 V/m)对DOP分子的几何结构产生的影响. 结果表明,随

着外电场的增强, 电偶极矩增加, 而分子总能量减小, 分子结构变化显著.

2) 采用TDDFT方法研究了不同外电场对DOP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UV-vis吸收峰显著红移, 振子强度剧烈下降.

综上分析可见, 在外电场的作用下, DOP分子的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DOP的检测和降解方法研究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] Jin D 2010 *China Chlor-Alkali* **10** 6 (in Chinese) [金栋 2010 中国氯碱 **10** 6]
- [3] Tickner J A, Schettler T, Guidotti T, McCally M, Rossi M 2001 *Am. J. Ind. Med.* **39** 100
- [4] Li J, Si J L 2002 *Chin. J. Public Health* **18** 241 (in Chinese) [李杰, 司纪亮 2002 中国公共卫生 **18** 241]
- [5] Cirillo T, Fasano E, Castaldi E, Montuori P, Cocchieri R A 2011 *J. Agric. Food Chem.* **59** 10532
- [6] Mu X Y, Li C L, Huang Y, Shen G M, Li X X, Lei Y L, Huang L, Pang S, Li Y R, Li X F, Wang C J 2017 *J. Environ. Sci.-China* **37** 3566 (in Chinese) [穆希岩, 李成龙, 黄瑛, 沈公铭, 李绪兴, 雷云雷, 黄岚, 逢森, 李应仁, 李学锋, 王成菊 2017 中国环境科学 **37** 3566]
- [7] Liu L, Shen L, Yang F, Han F, Hu P, Song M 2016 *J. Appl. Spectrosc.* **83** 603
- [8] Li X Z, Yuan B L, Graham N 2008 *ACS Symposium Series* **985** 364
- [9] 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]
- [10] Ellert C, Corkum P B 1999 *Phys. Rev. A* **59** R3170
- [11] Walsh T D G, Starch L, Chin S L 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 4853
- [12] 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]
- [13] Rai D, Joshi H, Kulkarni A D, Gejji S P, Pathak R K 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9111
- [14] Iwamae A, Hishikawa A, Yamanouchi K 2000 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33** 223
- [15] Ellert C, Stapelfeldt H, Constant E 1998 *Phil. Trans. R. Sol. Lond. A* **356** 329
- [16] 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
- [17] Liu X G, Cole M J, Xu Z C 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 13274
- [18] Gasiorskia P, Matusiewicz M, Gondekb E, Uchacz T, Wojtasikd K, Daneld A, Shchure Y, Kityka A V 2017 *Spectrochim. Acta A* **186** 89
- [19] Wu Y G, Li S X, Hao J X, Xu M, Sun G Y, Linghu 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]
- [20] Xu G L, Xie H X, Yuan W, Zhang X Z, Liu Y F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 053101
- [21] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [22] Wu D L, Tan B, Wan H J, Zang X Q, Xie A D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 123101
- [23] Kjellberg P, He Z, Pullerits T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737
- [24] 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]
- [25] 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]

Investigation of external electric field effect on $C_{24}H_{38}O_4$ molecule by density functional theory*

Du Jian-Bin^{1)2)†} Zhang Qian¹⁾ Li Qi-Feng²⁾ Tang Yan-Lin³⁾

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

2) (College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

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

(Received 12 September 2017; revised manuscript received 1 February 2018)

Abstract

The $C_{24}H_{38}O_4$ (dioctyl phthalate, DOP) is a main component of the plasticizer. In order to study the influence of external electrical field on molecular structure and spectrum of DOP, the method B3LYP of the density functional theory at B3LYP/6-311G(d, p) level is employed to calculate geometrical parameters of the ground state of DOP molecule under different external electric fields (from 0 to 0.0125 a.u.) in this article. On this basis, the ultraviolet-visible absorption spectrum of DOP is calculated by using the time-dependent density functional theory in the same fundamental group and compared with the ultraviolet absorption peak of the molecules, measured by UNICO ultraviolet and visible spectrophotometer. Finally, by using the time-dependent density functional theory in the same fundamental group, we study wavelengths and oscillator strengths of the first twenty-six excited states of DOP molecule in external electric field. The obtained results are as follows. The strongest absorption of ultraviolet-visible absorption spectrum appears in the end absorption band from n to σ^* transition. The stronger absorption occurs in the E band of benzene electronic transition from π to π^* . The molecular geometry parameters are strongly dependent on the external field intensity. The dipole moment of DOP molecule is proved to first decrease and then increase with the sharp increase of external field, but the total energy first increases and then decreases with the increase of the external field intensity. The ultraviolet absorption peaks of excited states of DOP are proved to have observably red shift, and the oscillator strength sharply decreases with the increasing of the field intensity.

Keywords: $C_{24}H_{38}O_4$, 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.67.20172022

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2014YQ060773, 2017YFC0803600), the Young Fund of Hebei Education Department, China (Grant No. QN2015219), and the Natural Science Foundation of Langfang Normal University, China (Grant No. LSLY201509).

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