

基于密度泛函理论的对二甲苯分子电子光谱的外场效应研究

张倩¹, 杜建宾^{1,2*}, 冯志芳³, 张亚如¹, 唐延林⁴

1. 廊坊师范学院物理与电子信息学院, 河北 廊坊 065000
2. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072
3. 廊坊师范学院数学与信息科学学院, 河北 廊坊 065000
4. 贵州大学物理学院, 贵州 贵阳 550025

摘要 对二甲苯(PX)是化工领域一种非常重要的原料,被广泛地用于香料、医药、油墨和农药等的生产,因此研究PX分子的电子光谱和外场效应,对于它的检测和降解具有十分重要的意义。为研究外电场作用下,PX分子的紫外-可见(UV-Vis)光谱的变化,采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)B3LYP方法在6-311++G(d,p)基组水平上,优化了不同外电场(0~0.025 a.u., 0~1.2856×10¹⁰ V·m⁻¹)作用下PX分子的基态几何构型,在此基础上利用含时密度泛函理论(TDDFT)计算了PX分子的UV-Vis吸收光谱,最后对PX分子紫外吸收峰和摩尔吸收系数受外电场作用的影响规律进行了研究。结果表明:有波长为189 nm、摩尔吸收系数为35 580 L·mol⁻¹·cm⁻¹的强吸收峰,处于E₁带,它是环状共轭的三个乙烯键的苯型体系中的π→π*电子跃迁产生的;与苯分子相比,吸收峰出现11 nm的红移:由于两个甲基和苯环形成p-π共轭,苯环的大π键变弱,故PX分子的紫外吸收峰出现红移;当增加了外电场后,最低未占据轨道(LUMO)向外电场的反方向偏移,导致苯环上的电子密度减小,大π键变弱,π→π*跃迁需要的能量降低,电子跃迁产生的波长增大,吸收峰出现显著红移,当外电场增大到0.020 a.u.时,红移已经非常明显;外电场的引入,导致苯环上的电子密度减小,大π键变弱,π→π*跃迁的电子数减少,摩尔吸收系数降低,随着外电场的增强,摩尔吸收系数降低明显,尤其在外电场增强到0.020 a.u.后,摩尔吸收系数降低非常显著。这些工作为PX的检测和降解方法研究提供了一定的理论依据,也对其他有机污染物的检测方法和降解机理的研究有启示作用。

关键词 对二甲苯;外电场;紫外-可见光谱;密度泛函理论

中图分类号: O561.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2337-04

引言

对二甲苯(para-xylene, PX)作为聚酯行业的重要原料,主要用于制造精对二甲苯甲酸或精对二甲苯甲酸二甲酯,进而生产聚酯^[1],还可用作溶剂以及合成纤维、材料等行业^[2]。长期接触对二甲苯,会导致肝、肾损伤,严重时危及生命。张冰洁等研究了PX对人类肝细胞的毒性效应^[3],刘洋等对微孔活性炭对PX的吸附和脱附性能进行了研究^[4],林华等探讨了外电场对PX结构和光谱特性的影响^[5],但对于PX在外电场下的电子光谱的深入研究目前还未见报道。本文采用含时密度泛函理论(time-dependent density functional

theory, TDDFT)^[6-8]对不同外电场下PX分子的紫外-可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)光谱的变化进行了研究,这为以PX为原料合成的有机污染物的降解和检测方法研究提供了理论依据。

1 理论和计算方法

分子体系的哈密顿量H当有外电场时加入由两项组成^[9],即无电场时的哈密顿量H₀和外电场与分子体系相互作用的哈密顿量H_{int}

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

H_{int}在偶极近似下可以表示为

收稿日期: 2018-10-16, 修订日期: 2019-02-10

基金项目: 河北省教育厅青年基金项目(QN2015219), 廊坊市科技项目(2017011008)和廊坊师范学院自然科学基金项目(LSZQ201105)资助

作者简介: 张倩, 女, 1985年生, 廊坊师范学院物理与电子信息学院讲师 e-mail: 514520923@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: dujianbinzf@sina.com

$$H_{\text{int}} = -\mu F$$

其中 μ 为分子的电偶极矩。

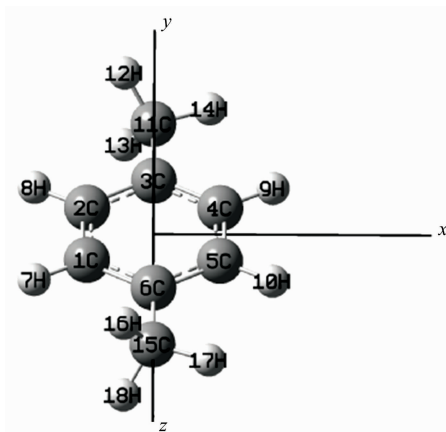


图 1 PX 分子结构示意图

Fig. 1 Optimized molecular structure of PX

PX 分子的结构如图 1 所示, 在沿 x 轴方向上加上一系列强度为 $0 \sim 0.025$ a. u. ($0 \sim 1.2856 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) 的外电场, 即在 Gaussian 程序的哈密顿量中添加 $H_{\text{int}}^{[10-11]}$, 然后利用 TDDFT 来精确计算分子前 26 个激发态的波长和摩尔吸收系数在外电场作用下产生的变化。全部计算在 Gaussian09 软件包中完成。

2 PX 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

2.1 PX 的激发态波长

在分子基态几何结构优化的基础上, 采用含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT) 方法计算了 PX 分子的 UV-Vis 吸收光谱, 如图 2 所示, 有一个波长为 189 nm、摩尔吸收系数为 $35580 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰, 处于 E_1 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。在 NIST Chemistry WebBook (国际标准与技术学会化学电子数据库) 中给出了苯分子 165~205 nm 波长范围的 UV-Vis 吸收光谱, 其最强吸收

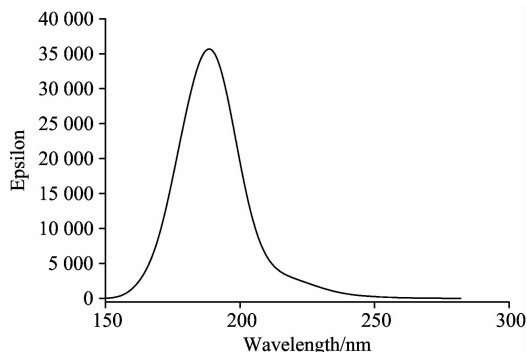


图 2 无外电场时 PX 分子的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of PX without external electric fields

峰出现在波长 178 nm 处。PX 是苯分子对位的两个 H 被两个甲基取代所形成, 这两个给电子基团和苯环形成 $p-\pi$ 共轭, 苯环的大 π 键变弱, 分子的紫外吸收峰出现红移, 与理论的计算结果是一致的, 说明理论计算的 PX 分子 UV-Vis 吸收光谱是可信的。

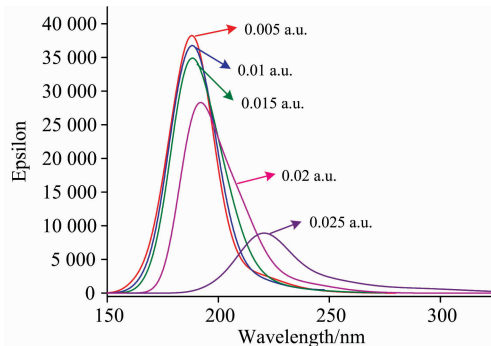


图 3 PX 分子在不同外电场作用下的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PX under different external electric fields

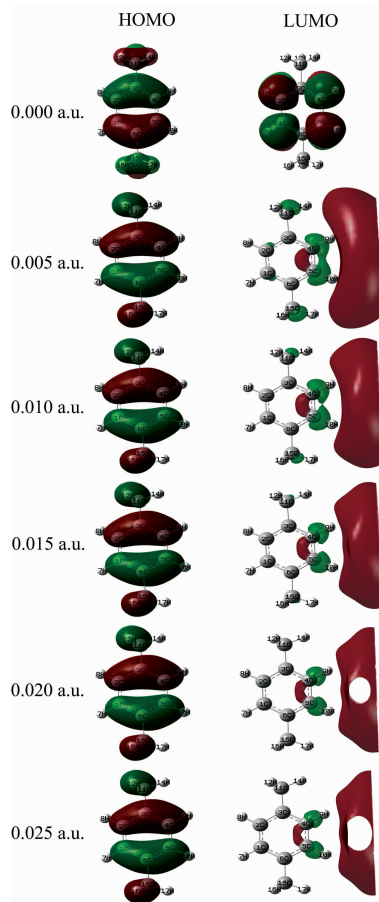


图 4 不同外电场下 PX 激发态的分子前线轨道
HOMO: 最高占据轨道; LUMO: 最低未占据轨道

Fig. 4 Excited state frontier orbital diagram of PX molecular under different external electric fields

HOMO: Highest occupied molecular orbital;
LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital

2.2 外电场对激发态波长和摩尔吸收系数的影响

在 PX 分子基态优化的基础上, 采用 TDDFT 方法研究了 $0 \sim 0.025$ a. u. 的外电场对分子激发态波长 λ 和摩尔吸收系数的产生影响, 如图 3 所示, 可以看出, 当外电场较弱时, 吸收峰的波长变化不明显, 但随着外电场的增强, 吸收峰出现显著红移, 当外电场增大到 0.020 a. u. 时, 红移已经非常明显, 这是由于无外电场时, 分子中的电子轨道主要分布在苯环上(如图 4 所示), 当增加了外电场后, LUMO 轨道向外电场的反方向偏移, 导致苯环上的电子密度减小, 大 π 键变弱, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要的能量降低, 电子跃迁产生的波长增大, 因此出现吸收峰红移。当外电场增大到 0.020 a. u. 时, LUMO 偏移更加明显, 出现了电子密度为 0 的区域, 因此吸收峰也出现了显著红移。

随着外电场的增强, 吸收峰的红移, 摩尔吸收系数降低明显, 尤其在外电场增强到 0.020 a. u. 后, 摩尔吸收系数降低已经非常显著, 这是由于外电场作用使电子云的整体偏

移, 使得 LUMO 偏离苯环, 苯环上的电子云密度变小(如图 4 所示), $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的电子个数减少, 从而摩尔吸收系数降低。

3 结 论

基于密度泛函理论研究了不同外电场对 PX 分子的激发态波长和摩尔吸收系数的影响。结果表明, 无外电场时, 分子最强吸收峰的波长为 189 nm, 由环状共轭的三个乙烯键的苯型体系中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁所产生; 随着外电场的增强, 分子的紫外吸收峰明显红移, 摩尔吸收系数显著下降。综合分析可见, 在外电场的作用下, 分子的 UV-Vis 吸收光谱变化显著。与塑化剂类分子的外场效应对比, 苯环上连有长支链的有机物对外电场的变化更加敏感^[7]。这些工作对 PX 的检测和降解方法研究提供了一定的理论依据, 也对其他有机污染物的检测方法和降解机理的研究有启示作用。

References

- [1] SHEN Shu, LI Shi-yu(沈 澍, 李士雨). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2017, 36(5): 1605.
- [2] LIU Jun-xia, CHEN Jing-run, WANG Jun-feng, et al(刘俊霞, 陈景润, 王军峰, 等). Industrial Catalysis(工业催化), 2017, 25(4): 12.
- [3] ZHANG Bing-jie, LIU Qian, ZHOU Qun-fang, et al(张冰洁, 刘 倩, 周群芳, 等). Acta Scien. Circum. (环境科学学报), 2018, 38(4): 1682.
- [4] LIU Yang, BAI Jin-feng, LI Bin, et al(刘 洋, 白金锋, 李 彬, 等). Coal Conversion(煤炭转化), 2017, 40(1): 53.
- [5] LIN Hua, LIU Yu-zhu, HE Jun-bo, et al(林 华, 刘玉柱, 何君博, 等). Chin. J. Atom. Mol. Phys. (原子与分子物理学报), 2018, 35(3): 407.
- [6] Liu X G, Xu Z C, Cole J M. J. Phys. Chem. C, 2013, 117(32): 16584.
- [7] DU Jian-bin, WU De-qi, TANG Yan-lin, et al(杜建宾, 武德起, 唐延林, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2015, 64(7): 073101.
- [8] DU Jian-bin, FENG Zhi-fang, HAN Li-jun, et al(杜建宾, 冯志芳, 韩丽君, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2018, 67(22): 223101.
- [9] Wu D L, Tan B, Wan H J, et al. Chin. Phys. B, 2013, 22(12): 123101.
- [10] XIE An-dong, XIE Jing, ZHOU Ling-ling, et al(谢安东, 谢 晶, 周玲玲, 等). Chin. J. Atom. Mol. Phys. (原子与分子物理学报), 2016, 33(6): 989.
- [11] DU Jian-bin, TANG Yan-lin, LONG Zheng-wen(杜建宾, 唐延林, 隆正文). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2012, 61(15): 153101.

Investigation of External Electric Field Effect on Ultraviolet-Visible Spectra of Para-Xylene Molecule by Density Functional Theory

ZHANG Qian¹, DU Jian-bin^{1, 2*}, FENG Zhi-fang³, ZHANG Ya-ru¹, TANG Yan-lin⁴

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. College of Mathematics and Information, Langfang Normal University, Langfang 065000, China

4. College of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract Para-xylene(PX) is an important raw material in chemical industry. In order to study the change of ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra of PX under external electrical field, the density functional theory (DFT) has been employed to calculate geometrical parameters of the ground state of PX molecule under different external electric fields (from 0 to 0.025 a. u.) in this paper. On this basis, the UV-Vis absorption spectra of PX molecule were calculated by employing the time-dependent density functional theory (TDDFT). At last, by employing the TDDFT in the same fundamental group, we studied wavelength and the molar absorption coefficient of the first twenty-six excited states of PX molecule under different external electric fields. The results show that the most absorption of UV-Vis absorption spectra appears in the E_1 belt of benzene electronic transition from π to π^* ;

the ultraviolet absorption peaks of excited states of PX are proved to appear observably red shift and the molar absorption coefficient sharply decreases with the increase of the field intensity.

Keywords Para-xylene; External electric field; Ultraviolet-visible spectra; Density functional theory

* Corresponding author

(Received Oct. 16, 2018; accepted Feb. 10, 2019)

第 21 届全国分子光谱学学术会议暨 2020 年光谱年会 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会主办的“第 21 届全国分子光谱学学术会议”暨由中国光学学会光谱专业委员会主办的“2020 年光谱年会”将于 2020 年 5 月 15—18 日在成都召开, 会议由四川大学分析测试中心承办。

本次大会将秉承前 20 届分子光谱学学术会议之宗旨, 以期形成自由研讨的学术氛围, 让思想撞击出火花, 使创造力泉涌。本次大会也将是我国光谱科学工作者的又一次盛会, 将全力展示我国在光谱及相关领域的最新研究进展及取得的成果, 增进广大光谱科学工作者及其支持光谱事业人们间的交流与合作, 促进我国光谱事业的发展。届时大会组委会将邀请国内外光谱及相关领域的院士、知名专家学者到会作大会报告, 同时会议还将组织各类专题讨论和学术交流。

征文范围

分子光谱理论研究, 红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、化学发光等光谱技术在物理、化学、生物、材料科学、表面/界面科学、医药、环境、工业过程、催化、地学、农林及其他领域的基础理论与应用研究的最新科研成果。

原子光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术的最新理论和应用研究成果, 同时也欢迎光谱相关技术(如质谱、核磁共振等)的最新应用和研究成果。

论文摘要要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其他全国或国际会议宣读过的。
2. 提交论文扩展摘要 1 份, 纸张大小用 A4 纸版式(用 Office word 软件排版, 页边距为 2 cm, 单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版: 文题(三号黑体居中); 作者(四号仿宋居中); 单位(小四号宋体居中, 含所在省市、邮政编码、电子邮箱(如有)); 论文的创新性, 研究意义与结果(五号宋体); 关键词和主要参考文献(自版芯左起, 五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片, 图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数, 包括图, 表, 参考文献, 总共不能超过 2 个页面。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用, 将由《光谱学与光谱分析》以增刊或会议论文集形式发表。论文摘要模板请参考: <http://www.sinospectroscopy.org.cn/uploads/newsfile/20110928105323.doc>
5. 论文摘要截稿日期: 2019 年 12 月 30 日。

论文摘要提交方式

欢迎大家通过网站提交论文, 请您注册登陆中国光谱网(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>), 在主页会议会展栏目下本次会议通道, 点击会议投稿按提示要求上传您的论文摘要。论文摘要将采用网上评审的方式, 你可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。若通过电子邮件方式提交论文, 请发往: atcpubs@scu.edu.cn。

论文摘要提交具体步骤:

1. 请您在光谱网上(<http://www.sinospectroscopy.org.cn>)用真实姓名注册, 已经注册的用户, 请修正和完善您的个人信息。
2. 点击光谱网会议会展栏目, 选择《第 21 届全国分子光谱学学术会议暨 2020 年光谱年会》。
3. 点击会议基本情况下的会议快捷通道中的“会议投稿”。
4. 输入用户名和密码登陆, 在页面下选择稿件提交。
5. 按照提示提交稿件。

as well as the plasma density. The light intensity ratio method is a typical method for the calculation of linear spectral line parameters. The Helic code is also a highly recognized tool in the professional field. Therefore, the results are reliable and the analytical methods have the value of reference. The experimental and simulation results provide a certain reference value for improving the helicon discharge intensity under argon working fluid.

Keywords Helicon discharge; Emission spectrum; Helic numerical simulation; Argon pressure

(Received Jul. 4, 2018; accepted Nov. 22, 2018)

* Corresponding author

(上接 2340 页)

报告形式

为充分利用会议学术交流的效率,会议仍采用“口头报告”和“墙报展示”两种方式进行学术交流。无论是口头报告还是墙报展示,均属大会同等学术交流。为尊重个人意见和便于组委会的安排,请大家在会议注册时,提交“口头报告”或“墙报”的题目。为了鼓励博士、硕士研究生积极参与学术交流活动,本次会议将继续设立“优秀青年论文奖”和“优秀墙报奖”,表彰那些研究水平高、能突出研究内容要点、条理清晰的“口头报告”和“墙报”,大会将给获奖作者颁发优秀论文证书和奖金。同时会议还将邀请国内外知名专家学者就光谱有关学术领域的前沿热点问题作大会报告和主题报告。

主要报告形式有:

1. 大会邀请报告:主要邀请国内外知名专家学者报告光谱分析的前沿技术在各个领域的最新研究进展。
2. 主题邀请报告:本次会议将选择光谱技术的热点应用领域,开设多个专题论坛,邀请在该领域的知名专家作论坛主题报告。
3. 青年论坛报告:为博士、硕士研究生开设交流平台,并评选“优秀青年论文奖”。
4. 口头报告和墙报展示:作为本次会议的主要交流和展示形式。会议统一安排墙报讲解时间,希望作者按时到位讲解。

重要时间

论文截稿日期:2019年12月30日

第二轮会议通知:2019年10月(开通会议注册系统)

第三轮会议通知:2020年4月

会议召开期:2020年5月15—18日

会议组织机构、注册费及缴纳方式、宾馆住宿介绍及住房预定等信息近期将在会议主页上发布,请您经常浏览光谱网上会议主页,了解会议筹备情况和会议具体安排。网址:<http://www.sinospectroscopy.org.cn>

产品展示

会议热忱邀请国内外仪器厂商前来展示分子光谱(红外、近红外、拉曼、荧光等)、原子光谱等各类光谱仪以及质谱、核磁等其它相关仪器设备。我们将在本次会议的网站和会议现场提供展出场所,希望各厂商充分利用这次机会展示自己的最新产品。

会务组联系方式

李成辉(会议稿件)

四川大学分析测试中心

电话:028-85410280; 18980877825

Email: atcpubs@scu.edu.cn

吴兰(会议咨询)

四川大学分析测试中心

电话:028-85412512; 13688385033

Email: wulan@scu.edu.cn

(下转 2359 页)