DOI:10.13878/j.cnki.jnuist.2019.02.014

葛英健[1]　刘玉柱[1,2]　林华[1]　何君博[1]　韩顺[1]　秦朝朝[3]

外电场作用下 D-甘油酸分子的结构和光谱研究

摘要

采用密度泛函(DFT)B3LYP 方法在 6-311G 基组上优化了不同外电场作用下 D-甘油酸分子的基态几何结构、电偶极矩和分子的总能量,并在此基础上利用含时密度泛函(TD-DFT)方法在相同基组下探讨了各电场情况下 D-甘油酸分子前 6 个激发态的激发能、波长和振子强度与外电场大小的关系.结果表明:分子的几何构型在外电场 $F=0.003$ a.u.时会发生明显的变化,当外电场强度 $F=0.003$ a.u.时,分子总能量骤然下降,电偶极矩骤然上升,其紫外吸收峰也出现明显的红移.当电场继续增加时,上述指标重新回到正常水平,骤变消失.

关键词

D-甘油酸;外电场;密度泛函(DFT);激发能

中图分类号 O644

文献标志码 A

收稿日期 2017-05-15

资助项目 江苏省高等学校自然科学研究项目(18KJA140002);江苏省"六大人才高峰"高层次人才项目(2015-JNHB-011);南京信息工程大学大学生实践创新训练计划(201610300042)

作者简介

葛英健,男,研究方向为激光光谱和大气环境光学.361002405@qq.com

刘玉柱(通信作者),男,博士,教授,主要从事激光光谱和大气环境光学的研究.yuzhu.liu@gmail.com

1 南京信息工程大学 江苏省大气海洋光电探测重点实验室,南京,210044

2 南京信息工程大学 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044

3 河南师范大学 物理与材料科学学院,新乡,453007

0 引言

近年来,D-甘油酸作为地沟油中的代表性物质引起了国内外有关人士的关注和研究,Rundlöf 等[1]提出了检测 D-甘油酸的 TEMPO 法,日本的 Tokayama 等[2]和 Habe[3]也发现了将 D-甘油酸转化为其他有益物质的方法.同时,在外场效应下利用光谱法(红外光谱法或紫外-可见吸收光谱法)来分析有机分子的物理化学性质也引起了科学界的广泛重视,我国学者利用本方法对各类物质进行了研究并获得了良好的结果[4-10].本文首先采用密度泛函(DFT)方法 B3LYP 在 6-311G 基组水平上对 D-甘油酸分子在 z 轴方向的外场作用下的基态结构进行了几何优化,再在同样的基组水平上采用含时密度泛函(TD-DFT)方法研究同样强度的外电场对分子激发态、波长和振子强度的影响.

1 理论和计算方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量 H 为

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \tag{1}$$

其中 H_0 为无外电场时的哈密顿量,H_{int} 为外电场与分子体系的相互作用哈密顿量.当在偶极近似下,外电场 F 与分子体系的相互作用哈密电量可近似表示为

$$H_{\text{int}} = -\mu \cdot F, \tag{2}$$

其中 μ 为分子电偶极矩.

本文按 D-甘油酸的标准坐标将单激发组态相互作用 CIS 和密度泛函 DFT 进行结合来精确计算激发能,分子位于 xy 平面,沿 z 轴方向加上一系列强度为 0~0.006 a.u.的外电场,其中 1 a.u.=5.142 25×10^{11} V·m.首先对分子结构进行优化,再在优化后的基础上对其进行激发能等计算,采用 TDDFT-B3LYP/6-311G 计算了外电场对 D-甘油酸分子激发态的影响情况.在 Gaussian 程序中加入了 $H_{\text{int}}=-\mu \cdot F$,其中 μ 为分子电偶极矩,全部计算在 Gaussian09 软件包中进行.

2 结果与讨论

2.1 D-甘油酸分子的基态几何结构

采用密度泛函(DFT)B3LYP 方法在 6-311G 基组水平上,沿 z 轴方向加一系列的有限外电场(0~0.006 a.u.),对 D-甘油酸分子的基

态几何结构进行了全构型能量梯度优化,得到其基态 Cs($\tilde{X}^1A'$)优化的几何参数,其稳定构型如图 1 所示,电偶极矩和分子总能量列在表 1、表 2 中.由表 1 可以看出 D-甘油酸分子的键长与外电场有着较强的依赖关系,此系 D-甘油酸极性分子的特性.随着电场的逐渐增加,分子的键长 $R(1,2)$,$R(1,9)$,$R(6,8)$在逐渐减小,而键长 $R(1,4)$,$R(9,10)$和 $R(6,7)$则逐渐增大,其他的键长基本不变或只有及其微小的变化,此处忽略不计.

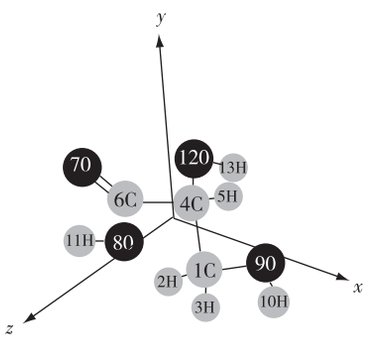


图 1 B3LYP/6-311G 水平优化得到的 D-甘油酸分子的稳定构型

Fig. 1 The optimized geometry of ground state of D-glyceric acid

图 2 是 D-甘油酸分子偶极矩 μ 随电场的变化情况.由图 2 可知,分子偶极矩 μ 的大小随外电场的增大先增大,在 $F=0.003$ a.u.时骤增,之后略微下降,再恢复上升趋势.$F=0.003$ a.u.时,μ 的极大值为 $4.603\ 9\times10^{-30}$ C·m,μ 在宏观上呈增大趋势.

D-甘油酸分子体系的总能量 E 随外电场的变化情况如图 3 所示.由图 3 可知,当电场逐步增加时,体系的总能量会先有微弱上升的趋势,在 $F=0.003$ a.u.时迎来骤降然后返回到之前的水平并开始逐渐下降,在外加电场 $F=0.003$ a.u.时迎来最小值 $E=-418.818\ 279\ 71$ a.u..

2.2 外电场对 D-甘油酸分子轨道能级分布的影响

同样,在 z 轴方向上加以不同的电场(0.000~0.006 a.u.)时,采用 B3LYP/6-311G 基组水平对 D-甘油酸分子进行能量计算,得到外电场作用下 D-甘油酸分子的最低空轨道(LUMO)能量 E_L 和最高占据轨道能量(HUMO)E_H,如表 3 所示,表中能隙 E_G 按照式(3)计算得到

$$E_G=(E_L-E_H)\times 27.2. \tag{3}$$

将表 3 中的 HOMO-LUMO 能隙 E_G 数据点进行绘图得到较清晰的变化趋势,如图 4 所示,当电场逐渐从 0 增加到 0.002 5 a.u.时,HUMO-LUMO 能隙 E_G 随着电场的增加呈单调递减,在外加电场为 0.003 0 a.u.时,HUMO-LUMO 能隙 E_G 出现骤降,在电场增加

表 1 不同电场下 D-甘油酸分子的键长 R

Table 1 The calculated bond distances of D-glyceric acid at different external electric fields

F/a.u.	$R(1,2)$/nm	$R(1,4)$/nm	$R(1,9)$/nm	$R(9,10)$/nm	$R(6,7)$/nm	$R(6,8)$/nm
0.000 0	0.109 3	0.153 0	0.146 1	0.097 1	0.122 2	0.138 9
0.001 0	0.109 3	0.153 0	0.146 1	0.097 1	0.122 2	0.138 8
0.002 0	0.109 4	0.153 0	0.146 0	0.097 1	0.122 2	0.138 8
0.003 0	0.109 3	0.153 1	0.146 2	0.097 1	0.122 2	0.138 8
0.004 0	0.109 4	0.153 0	0.145 8	0.097 0	0.122 3	0.138 7
0.005 0	0.108 8	0.153 9	0.145 8	0.097 4	0.122 4	0.138 5
0.006 0	0.108 8	0.153 9	0.145 8	0.097 4	0.122 4	0.138 4

表 2 基态总能量 E,偶极矩 μ 随电场 F 变化的关系

Table 2 The calculated molecular total energy and dipole moment of D-glyceric acid at different external electric fields

	F/a.u.				
	0.000 0	0.001 0	0.002 0	0.002 5	0.003 0
μ/(10^{-30}C·m)	4.361 3	4.359 0	4.381 4	4.403 2	4.603 9
E/a.u.	−418.795 341 90	−418.795 089 00	−418.794 926 76	−418.794 882 99	−418.818 279 71
	F/a.u.				
	0.003 5	0.004 0	0.005 0	0.006 0	
μ/(10^{-30}C·m)	4.477 2	4.548 2	4.645 6	4.705 7	
E/a.u.	−418.794 896 29	−418.794 966 56	−418.798 147 80	−418.799 023 80	

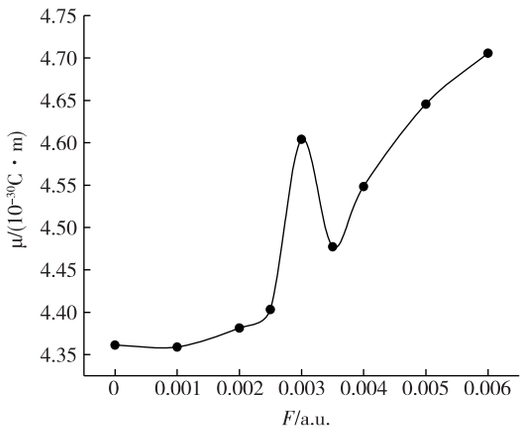


图 2　D-甘油酸分子偶极矩 μ 随外电场变化趋势

Fig. 2　Variation of dipole moment of D-glyceric acid with external electric field

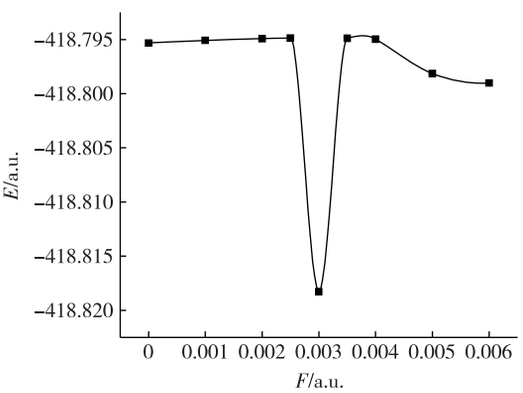


图 3　D-甘油酸分子总能量随外电场变化趋势

Fig. 3　Variation of total energy of D-glyceric acid with external electric field

表 3　不同电场下 D-甘油酸分子最低空轨道能量 E_L,最高占据轨道能量 E_H 和能隙 E_G

Table 3　The calculated energy of LUMO E_L, energy of HUMO E_H, and LUMO-HUMO energy gap E_G for D-glyceric acid at different external electric fields

F/a.u.	E_L/Hartree	E_H/Hartree	E_G/Hartree	E_G/eV
0.000 0	−0.024 35	−0.281 76	0.257 41	7.001 55
0.001 0	−0.024 39	−0.281 58	0.257 19	6.995 57
0.002 0	−0.024 45	−0.281 33	0.256 88	6.987 14
0.002 5	−0.024 50	−0.281 15	0.256 65	6.980 88
0.003 0	−0.037 59	−0.291 84	0.254 25	6.915 60
0.003 5	−0.024 56	−0.280 69	0.256 13	6.966 74
0.004 0	−0.024 59	−0.280 28	0.255 69	6.954 77
0.005 0	−0.029 62	−0.281 72	0.252 10	6.857 12
0.006 0	−0.029 90	−0.281 31	0.251 41	6.838 35

到 0.003 5 a.u.时重新上升,除外电场为 0.003 5 a.u.的情况,HUMO-LUMO 能隙 E_G 单调递减,仅在外电场为 0.003 0 a.u.时骤减.而 HUMO-LUMO 能隙 E_G 所反映的是分子的稳定程度,在外电场为 0.003 0 a.u.情况下,HUMO-LUMO 能隙 E_G 出现骤减就表明在该外场下,分子突然易受激发,发生化学反应,因此能够在此电场条件下对 D-甘油酸进行外加小电场节能降解.同时,从能隙的变化情况中还能推断分子光谱的最强吸收峰总体将随外加电场增强而红移,而在外电场为 0.003 0 a.u.时会有一个突然的红移然后恢复到突变前的水平.

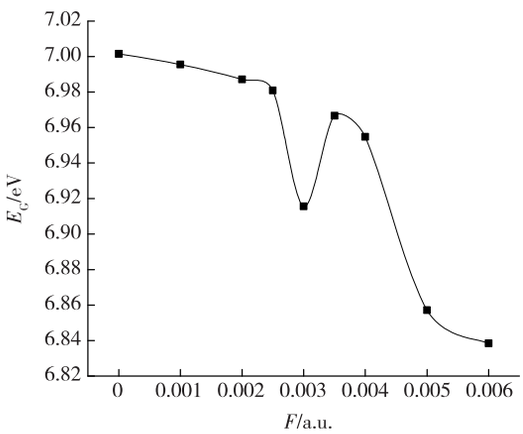


图 4　HUMO-LUMO 能隙 E_G 随外电场的变化趋势

Fig. 4　Variation of HUMO-LUMO energy gap of D-glyceric acid with external electric field

2.3　外电场对 D-甘油酸的激发能、波长和振子强度的影响

在 D-甘油酸分子的基态几何结构优化的基础上,采用 TDDFT-B3LYP/6-311G 方法研究了外电场(0.000~0.006 a.u.)对 D-甘油酸分子的前 6 个激发态的激发能 E,振子强度 f 的影响,计算结果如表 4、表 5 所示.由图 5 中可得外加电场 $F=0.003$ a.u.时激发态的激发能 E 会发生骤降,当外加电场 F 逐渐增大时,该骤降值 ΔE 会随激发态层数增大而增大,总体趋势上与基态能量的变化趋势一致.当外加电场为 $F=0.003$ a.u.时,分子的激发能最低,表明在该电场情况下,D-甘油酸分子最易被激发.

由表 5 可以推断 D-甘油酸分子吸收峰随电场增加微弱红移,但在外加电场强度 $F=0.003$ a.u.时,所有激发态分子吸收峰都会明显红移,将各电场情况下的紫外-可见吸收光谱放在图 6 上进行比较时,就能明显地发现当外加电场为 $F=0.003$ a.u.时,吸收

峰谱线向长波方向移动了一大段距离,同时原本的双峰图象因为这一变化变成了类单峰图象,两个吸收峰有所重叠,不能辨别出双峰图象.这一骤变与分子激发能在该电场强度下的骤变相呼应,该骤变也体现在 D-甘油酸分子的振子强度的变化中.

表 4　D-甘油酸分子从基态激发的前 6 个激发能 *E* 与电场强度 *F* 的关系

Table 4　The excitation energy of the first six excited states of D-glyceric acid molecular under different external electric fields

F/a.u.	*E*/eV					
	n=1	*n*=2	*n*=3	*n*=4	*n*=5	*n*=6
0.000 0	5.400 9	5.988 6	6.816 3	6.990 1	7.165 9	7.394 7
0.001 0	5.398 7	5.987 1	6.793 3	7.000 8	7.161 8	7.397 4
0.002 0	5.396 1	5.983 6	6.769 2	7.002 9	7.161 4	7.399 5
0.003 0	5.341 4	5.926 5	6.499 8	6.630 9	6.762 2	6.938 8
0.004 0	5.387 6	5.962 6	6.726 7	6.947 4	7.189 6	7.397 9
0.005 0	5.330 0	5.907 6	6.761 0	7.026 1	7.300 1	7.390 4
0.006 0	5.323 5	5.902 9	6.755 4	7.008 2	7.312 8	7.385 7

表 5　D-甘油酸分子从基态激发到前 6 个激发态的振子强度 *f* 与电场强度 *F* 的关系

Table 5　The oscillator strength of the first six excited states of D-glyceric acid molecular under different external electric fields

F/a.u.	*f*					
	n=1	*n*=2	*n*=3	*n*=4	*n*=5	*n*=6
0.000 0	0.000 8	0.012 3	0.006 1	0.009 9	0.000 8	0.020 6
0.001 0	0.000 8	0.012 2	0.005 4	0.009 3	0.001 2	0.021 0
0.002 0	0.000 8	0.012 0	0.004 6	0.008 1	0.002 2	0.021 5
0.003 0	0.000 4	0.013 0	0.008 5	0.002 4	0.010 2	0.031 2
0.004 0	0.000 8	0.011 7	0.002 4	0.004 3	0.007 0	0.023 2
0.005 0	0.002 0	0.020 1	0.003 9	0.024 7	0.028 9	0.020 7
0.006 0	0.002 2	0.020 1	0.003 8	0.024 3	0.030 6	0.019 8

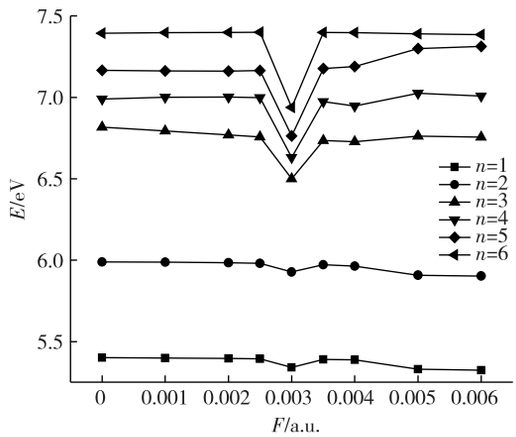


图 5　D-甘油酸分子前 6 个激发态总能量随外电场强度变化趋势

Fig. 5　Variation of the excitation energy of the first six excited states of D-glyceric acid with external electric field

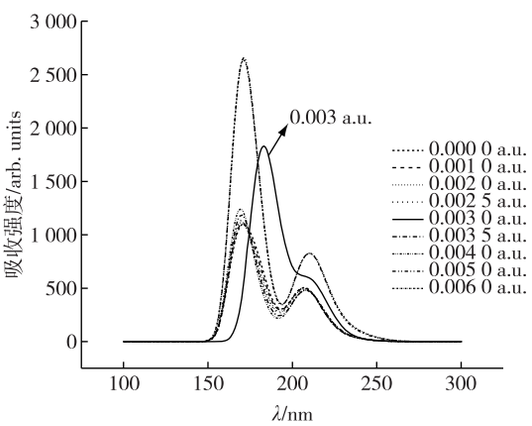


图 6　D-甘油酸分子在不同外电场情况下的 UV-Vis 光谱

Fig. 6　Variation of UV-Vis spectra for D-glyceric acid with external electric field

3　结论

外电场的引入使得分子的结构特性与无外场时的有了很大不同.本文采用 B3LYP/6-311G 方法优化得到了不同外电场下 D-甘油酸分子的基态稳定构型,讨论了分子键长、总能量和电偶极矩等随外电场的变化情况.结果表明:

1)外电场对分子的几何构型有着明显的影响,当外加电场强度 $F=0.003$ a.u.时各个参数都会发生突变,分子总能量在此时会骤降,然后回到原有水准.

2)通过计算 D-甘油酸分子的最低空轨道(LUMO)能量 E_L 和最高占据轨道(HUMO)能量 E_H,可得到 D-甘油酸分子能隙 E_G 随外电场的变化情况.当外加电场为 0.003 a.u.时,分子会突然进入一个易激发状态,在该情况下更容易发生化学反应.同时能隙总体上呈现一个减小的趋势,意味着外加电场越大越容易发生化学反应,也就越容易降解该物质.

3)采用含时密度泛函理论 TDDFT 方法研究了不同外电场对 D-甘油酸分子的激发态波长和振子强度的影响,结果表明,当外加电场为 $F=0.003$ a.u.时电子的能级变密,更易激发,吸收峰出现明显红移,应验了能隙的变化趋势.

参考文献

References

[1] Rundlöf T,Widmalm G.A method for determination of the

absolute configuration of chiral glycerol residues in natural products using TEMPO oxidation and characterization of the glyceric acids formed[J]. Analytical Biochemistry,1996,243(2):228-233

[2] Takayama H,Ohmori M,Yamada S.Facile,stereoselective synthesis of (24R)-24,25-dihydroxyvitamin D3 using D-glyceric acid as a chiral synthon[J].Tetrahedron Letters,1980,21(19):5027-5028

[3] Habe H,Shimada Y,Fukuoka T,et al.Two-stage electrodialytic concentration of glyceric acid from fermentation broth[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering,2010,110(6):690-695

[4] 刘玉柱,李相鸿,王俊锋,等.哈龙 1301 分子在外电场中的光谱特征和解离特性[J].光谱学与光谱分析,2017,37(3):679-684
LIU Yuzhu,LI Xianghong,WANG Junfeng,et al.Study on dissociation properties and spectra of Halon 1301 in external electric field[J].Spectroscopy and Spectral Analysis,2017,37(3):679-684

[5] 何仲福,刘玉柱,李凌昊,等.氟利昂 F-113 光解离和光谱研究[J].激光与光电子学进展,2016,53(9):277-282
HE Zhongfu,LIU Yuzhu,LI Linghao,et al.Study on the photodissociation and spectroscopy of Freon 113[J]. Laser and Optoelectronics Progress,2016,53(9):277-282

[6] 杜建宾,唐延林,隆正文.外电场作用下的五氯酚分子结构和电子光谱的研究[J].物理学报,2012,61(15):135-141
DU Jianbin,TANG Yanlin,LONG Zhengwen.Molecular structure and electronic spectrum of pentachlorophenol in the external electric field[J].Acta Physica Sinica,2012,61(15):135-141

[7] 阮文,罗文浪,张莉,等.外电场作用下苯乙烯分子结构和电子光谱[J].物理学报,2008,57(10):6207-6212
RUAN Wen,LUO Wenlang,ZHANG Li,et al.Molecular structure and electronic spectrum of styrene under the external electric field[J]. Acta Physica Sinica,2008,57(10):6207-6212

[8] 杨涛,刘代俊,陈建钧.外电场下二氧化硫的分子结构及其特性[J].物理学报,2016,65(5):54-60
YANG Tao, LIU Daijun, CHEN Jianjun. Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field[J].Acta Physica Sinica,2016,65(5):54-60

[9] 周业宏,蔡绍洪.氯乙烯在外电场下的激发态结构研究[J].物理学报,2010,59(11):7749-7755
ZHOU Yehong, CAI Shaohong, The excited states structure for chloroethylene under the external electric field[J].Acta Physica Sinica,2010,59(11):7749-7755

[10] 徐梅,令狐荣锋,李应发,等.LiF 分子在外电场中的物理性质研究[J].物理学报,2012,61(9):102-107
XU Mei,LINGHU Rongfeng,LI Yingfa,et al.Study on the physical properties of molecule LiF in external electric field[J].Acta Physica Sinica,2012,61(9):102-107

Molecular structure and electronic spectrum of D-glyceric acid under external electric field

GE Yingjian[1] LIU Yuzhu[1,2] LIN Hua[1] HE Junbo[1] HAN Shun[1] QIN Chaochao[3]

1 Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

2 Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric and Equipment Technology (CICAEET), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

3 College of Physics and Material Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007

Abstract The ground states of D-glyceric acid under different intense electric fields are optimized by using density functional theory DFT/B3LYP at 6-311G basis set level.The excitation energies and oscillator strength under the applied electric fields are calculated employing TD-DFT method.The results reveal the variations of electronic state, molecular geometry, total energy, dipolemoment, and excitation energy of the first six excited states with the applied electric field.Moreover, the results show that the set of molecular structures have changed obviously in the external electric field when the electric field strength is 0.003 a.u., characterized by the decrease of molecular total energy, the sudden rise of dipolemoment, and an obvious red shift in UV-Vis spectra peak.When the electric field continues to increase, the indices return to normal levels and the sudden changes disappear.

Key words D-glyceric acid; electric fields; density functional theory; excited energy