

## 4-氟苯胺分子在激发和电离过程中分子结构和简谐振动的变化研究

马鸿轩, 张敏, 秦晨\*

(新疆师范大学 物理与电子工程学院 新疆发光矿物与光功能材料研究重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054)

**摘要:** 文章利用密度泛函理论B3LYP/6-31G的方法对4-氟苯胺(4-FA)在分子激发和电离过程中的激发能、电离能、几何构型和简谐振动进行研究。计算得到4-FA分子的第一电子激发能为 $34804\text{cm}^{-1}$ , 绝热电离能为 $59635\text{cm}^{-1}$ 。通过分析4-FA分子在激发和电离过程中苯环与取代基 $\text{NH}_2$ 和F之间的键长和键角的变化可以发现, 由于F原子的吸电子效应和 $\text{NH}_2$ 的斥电子效应改变了苯环上的电子云分布, 在激发时苯环发生了扩张, 并且激发和电离过程中键长的变化以C1和C4为轴具有一定的对称性。通过分析激发和电离过程中同一简谐振动模式对应的振动频率值的变化情况, 可以看到无论在激发还是在电离过程中, 4-FA分子平面外简谐振动受到的影响较大, 而平面内弯曲和平面内伸缩振动受到的影响较小。

**关键词:** 4-氟苯胺; 激发态; 离子态; 分子结构; 简谐振动

**中图分类号:** O561.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-9659(2024)03-0031-09

4-氟苯胺(4-Fluoroaniline, 4-FA), 又名对氟苯胺, 化学式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{FN}$ , 分子结构及原子标号如图1所示。4-FA主要用于合成各种含氟医药及农药, 同时也是合成某些染料的中间体。近年来, 随着含氟医药和农药广泛使用, 大量含氟苯胺的废水直接被排放到环境中, 对环境产生影响, 危害人体及生物的健康与安全<sup>[1]</sup>, 如4-FA中毒可引起意识模糊、急性肺水肿、急性呼吸衰竭、中毒性肝病等<sup>[2-3]</sup>。因此对4-FA分子的光化学和光物理性质进行深入研究, 有助于减少该分子对环境带来的影响, 从而减少对人体健康的危害。

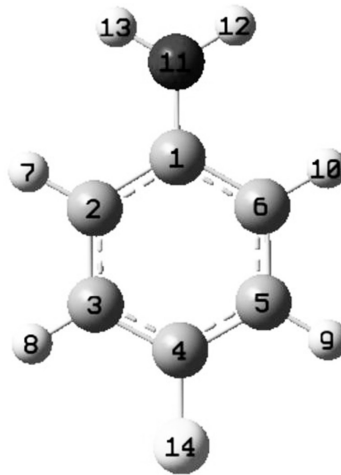


图1 4-FA分子的结构示意图

[收稿日期] 2023-12-26

[修回日期] 2024-01-26

[基金项目] 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2022D01A222); 国家自然科学基金项目(12364035); 新疆师范大学新疆发光矿物与光功能材料研究重点实验室招标课题(XJDX2002202202)。

[作者简介] 马鸿轩(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事原子与分子物理方面研究, E-mail: 1150881403@qq.com.

\* [通讯作者] 秦晨(1980-), 女, 副教授, 主要从事原子与分子物理方面研究, E-mail: qinc@xjnu.edu.cn.

研究人员除了对4-FA分子的毒性进行研究,还对4-FA分子在不同环境介质中的检测、降解以及光谱进行了研究。在4-FA分子检测方面,张丽雨用固相萃取-液相色谱编程荧光法测定水中的4-FA<sup>[4]</sup>;Dong等人利用高效液相色谱-质谱方法测定依泽替米贝中4-FA的浓度<sup>[5]</sup>;Eadsforth等人通过血液中高铁血红蛋白的含量和尿代谢产物的测量检测到了4-FA的存在<sup>[6]</sup>。目前还没有将激光质谱技术用于4-FA分子检测的研究。在4-FA分子的降解研究方面,目前主要是生物降解,如Song等人<sup>[7-8]</sup>和Cao等人研究了革兰氏阴性菌株(FD-1)对4-FA异构体及同系物的降解<sup>[7-8]</sup>;雷宇芬等人对比考察了三种不同源4-FA混合菌群的降解特性<sup>[9]</sup>;陈诺等人研究了菌株FA4对4-FA的降解性能及其生物膜的形成特性<sup>[10]</sup>。目前还没有4-FA分子光降解的研究。在4-FA分子的光谱研究方面,Viswanathan和López-Tocon等人对4-FA分子的傅里叶变换红外光谱(FTIR)、傅里叶变换拉曼光谱(FT-Raman)以及表面增强拉曼散射(SERS)进行了研究<sup>[11-12]</sup>;Tzeng等人<sup>[13]</sup>和Yang等人对4-FA分子的质量分辨阈值电离(MATI)光谱进行研究<sup>[13-14]</sup>。在光谱的研究中未对4-FA分子基态( $S_0$ 态)、第一电子激发态( $S_1$ 态)以及离子基态( $D_0$ 态)的简谐振动进行全面研究。秦晨等人对4-氟苯酚 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁过程中分子构型和振动频率变化进行的研究<sup>[15]</sup>,可为全面研究4-FA分子 $S_0$ 态、 $S_1$ 态和 $D_0$ 态的简谐振动提供研究思路 and 基础。

文章拟采用密度泛函理论(DFT),通过计算得到4-FA分子在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态优化的几何构型和简谐振动频率值,结合Wilson标识法<sup>[16-17]</sup>对计算得到的4-FA分子在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态的36个简谐振动频率值进行振动模式标识。分析4-FA分子在 $S_1 \leftarrow S_0$ 激发和 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中分子结构参数的变化和简谐振动频率的变化情况,为深入研究4-FA分子激发态和离子态的性质提供理论依据,进而为开展该分子的激光质谱检测和光降解提供研究基础。如文章得到的4-FA分子激发态简谐振动的标识结果可与实验得到的激发态共振增强多光子电离(REMPI)光谱相结合,得到4-FA分子的“指纹”光谱,为利用激光质谱技术对环境中的4-FA分子进行检测提供研究基础。还可以利用4-FA分子的特定激发态振动能级作为共振能级,将4-FA分子布局到解离态,实现该分子的光解离,进而实现该分子的光降解。

## 1 理论计算

Gaussian16<sup>[18]</sup>是一款用于计算化学和物理问题的程序,具有丰富的功能和广泛的适用性。它涵盖了多种方法和技术,可以进行从简单分子到复杂生物大分子的计算,研究分子的各种性质<sup>[19-20]</sup>。文章利用GaussView 6.0图形化软件和Gaussian 16计算软件对4-FA分子 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态的几何构型进行优化,并对简谐振动频率值进行计算,进而得到4-FA分子在激发和电离过程中的结构和简谐振动的变化情况。4-FA分子在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态的几何结构优化和振动频率值的计算通过RB3LYP、TD-B3LYP和UB3LYP的方法,用到的基组都是6-31G。

## 2 结果与讨论

### 2.1 4-FA分子的第一电子激发能和绝热电离能

第一电子激发能( $E_1$ )是指分子从 $S_0$ 态跃迁到 $S_1$ 态所需的能量。文章通过RB3LYP/6-31G和TD-B3LYP/6-31G的方法计算得到了4-FA分子 $S_0$ 态和 $S_1$ 态的零点能, $S_0$ 态和 $S_1$ 态的零点能之差即为该分子的 $E_1$ 。计算得到的 $E_1$ 为 $34804\text{cm}^{-1}$ 。

绝热电离能( $IE$ )是指从分子的电子振动基态到离子的电子振动基态所需的能量<sup>[21-22]</sup>。同样通过RB3LYP/6-31G和UB3LYP/6-31G的方法可以得到4-FA分子 $S_0$ 态和 $D_0$ 态的零点能, $S_0$ 态和 $D_0$ 态的零点能之差即为该分子的绝热 $IE$ 值<sup>[23]</sup>,计算得到的绝热 $IE$ 为 $59635\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.2 4-FA分子在激发和电离过程中几何构型的变化

表1给出了分别选用RB3LYP/6-31G、TD-B3LYP/6-31G和UB3LYP/6-31G方法得到的4-FA分子在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态优化后的键长和键角。取代基F原子具有较强的电负性,吸电子能力较强。取代基 $\text{NH}_2$ 上N原子的孤对电子与苯环形成共轭,电子流向苯环,表现共轭的斥电子效应;同时N原子的电负性比与之相连的C原子的电负性强,所以又具有诱导的吸电子效应,但是共轭的斥电子效应大于诱导的吸电子效应(图2),因此总体表现出斥电子性。F原子的吸电子效应和 $\text{NH}_2$ 的斥电子效应可以在4-FA分子的静电势示意图中看

出(图2),苯环中心呈负电性,苯环四周呈正电性;4-FA中NH<sub>2</sub>附近为正电性区域,F原子附近为负电性区域。这种吸电子和给电子的过程会改变苯环上的电子云密度分布,进而改变4-FA分子的几何构型。通过分析4-FA分子在S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>和D<sub>0</sub>←S<sub>1</sub>跃迁过程中的键长和键角的变化情况,可以得到4-FA分子在激发和电离过程中的分子结构的变化信息。

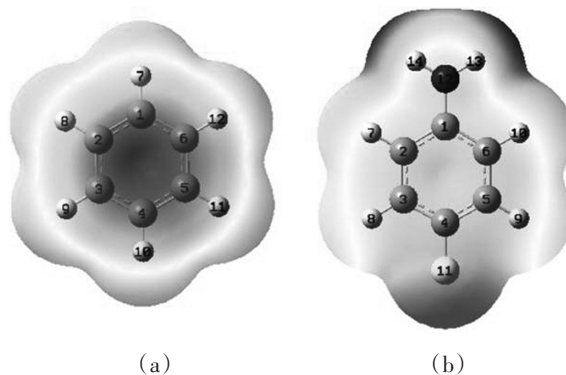


图2 (a)苯环和(b)4-FA的静电势示意图

表1 4-FA分子在S<sub>0</sub>、S<sub>1</sub>和D<sub>0</sub>态优化的几何结构参数

	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	D <sub>0</sub>
	RB3LYP	TD-B3LYP	UB3LYP
键长(Å)			
C1-C2	1.41191	1.41873	1.43964
C2-C3	1.39612	1.43560	1.37588
C3-C4	1.39018	1.40488	1.41206
C4-C5	1.39011	1.40485	1.41210
C5-C6	1.39617	1.43567	1.37589
C6-C1	1.41187	1.41877	1.43950
C1-NH <sub>2</sub>	1.38654	1.38857	1.34448
C1N-H12	1.00463	1.00954	1.01408
C1N-H13	1.00463	1.00952	1.01404
C4-F	1.39830	1.39142	1.35863
C2-H7	1.08593	1.08425	1.08450
C3-H8	1.08343	1.08038	1.08272
C5-H9	1.08343	1.08038	1.08272
C6-H10	1.08593	1.08426	1.08451
C-H(苯环),平均	1.08468	1.08232	1.08361
键角(°)			
∠C6C1C2	118.5	123.8	112.0
∠C1C2C3	120.8	118.1	119.8
∠C2C3C4	119.1	117.0	118.6
∠C3C4C5	121.7	125.9	123.1
∠C4C5C6	119.1	117.0	118.6
∠C5C6C1	120.8	118.1	119.8

### 2.2.1 4-FA分子在激发和电离过程中苯环几何构型的变化

由表1可以看出,4-FA分子在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的跃迁中,C1-C2和C6-C1的键长分别从1.41191Å和1.41187Å增长到1.41873Å和1.41877Å,增幅分别为0.00682Å和0.00690Å. C2-C3和C5-C6的键长分别从1.39612Å和1.39617Å增长到1.43560Å和1.43567Å,增幅分别为0.03948Å和0.0395Å. C3-C4和C4-C5的键长分别从1.39018Å和1.39011Å增长到1.40488Å和1.40485Å,增幅分别为0.0147Å和0.01474Å. 可见,激发过程中苯环上各C-C键的键长均是增大的,苯环发生了扩张,键长的增幅以C1和C4为轴,并且具有一定的对称性。

由表1可以看出,4-FA分子在 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中,苯环上的C与C之间的键长C1-C2和C6-C1分别从1.41873Å和1.41877Å增长为1.43964Å和1.43950Å,增幅分别为0.02091Å和0.02073Å. 键长C2-C3和C5-C6分别从1.43560Å和1.43567Å缩短为1.37588Å和1.37589Å,减幅分别为-0.05972Å和-0.05978Å. 键长C3-C4和C4-C5分别从1.40488Å和1.40485Å增长为1.41206Å和1.41210Å,增幅分别为0.00718Å和0.00725Å. 可见,由于4-FA分子的电离,以及NH<sub>2</sub>的给电子和F的吸电子效应的共同作用,电离过程中苯环上C-C键的键长有增有减,键长的变化以C1和C4为轴,并且具有一定的对称性。此外,对比4-FA分子的6个C-C键在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态的键长发现,在激发和电离过程中,C2-C3和C5-C6的键长先增后减,并且 $D_0$ 态键长小于 $S_0$ 态键长,而其余C-C键的键长随着激发和电离持续增大。可见,在电离过程中苯环上C-C键的键长变化以C1和C4为轴也具有一定对称性。

在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的激发中,苯环上C-H键的平均键长由1.08468Å缩短至1.08232Å,说明在激发过程中苯环发生了扩张,并且苯环的扩张具有左右对称性(图1)。在 $D_0 \leftarrow S_1$ 的电离中,C-H键的平均键长由1.08232Å增长至1.08361Å,但C-H键在 $D_0$ 态时的平均键长1.08361Å仍小于其在 $S_0$ 态时的平均键长1.08468Å,这说明4-FA分子的苯环在 $D_0$ 态的构型相对 $S_0$ 态构型仍然有扩张趋势。苯环的扩张证实了由于取代基NH<sub>2</sub>和F的给电子和吸电子效应改变了苯环的电子云密度,从而使苯环的结构发生了变化(图3)。

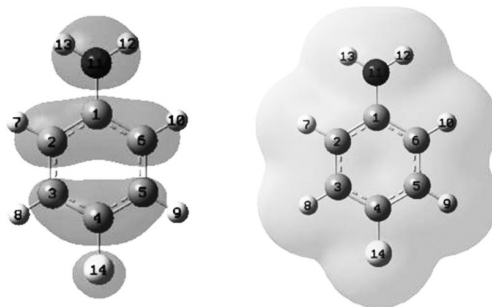


图3 4-FA的分子轨道与电子云示意图

### 2.2.2 4-FA分子在激发和电离过程中取代基NH<sub>2</sub>和F对分子构型的影响

由表1可以看出,4-FA分子苯环与取代基NH<sub>2</sub>之间的键长为C1-NH<sub>2</sub>,在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的跃迁中从1.38654Å增长至1.38857Å,增幅为0.00203Å. 在 $D_0 \leftarrow S_1$ 的跃迁过程中从1.38857Å缩短为1.34448Å,减幅为-0.04409Å. 可见,键长C1-NH<sub>2</sub>在4-FA分子被激发时变长,在分子被电离时变短,并且 $D_0$ 态键长小于 $S_0$ 态键长,键长的变化很好地体现了取代基NH<sub>2</sub>的斥电子效应。苯环与F原子之间的键长为C4-F,在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的跃迁中从1.39830Å缩短至1.39142Å,在 $D_0 \leftarrow S_1$ 的跃迁过程中继续从1.39142Å缩短为1.35863Å,键长的减小体现了F原子很强的电负性。 $D_0 \leftarrow S_1$ 跃迁中C1-NH<sub>2</sub>和C4-F键长的减小表明4-FA分子在 $D_0$ 态时苯环与取代基之间的相互作用比在 $S_1$ 态时强。

### 2.2.3 4-FA分子在激发和电离过程中键角的变化

由表1可以看出,4-FA分子的键角 $\angle C6C1C2$ 和 $\angle C3C4C5$ ,在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的激发过程中分别从118.5°和121.7°增大到123.8°和125.9°,在 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中又分别从123.8°和125.9°减小为112.0°和123.1°。键角 $\angle C1C2C3$ 、 $\angle C2C3C4$ 、 $\angle C4C5C6$ 和 $\angle C5C6C1$ ,在激发过程中分别从120.8°、119.1°、119.1°和120.8°减小到118.1°、117.0°、117.0°和118.1°,又在电离过程中分别从118.1°、117.0°、117.0°和118.1°增大到119.8°、118.6°、118.6°和119.8°。

可见,苯环上与取代基  $\text{NH}_2$  和 F 连接处的键角  $\angle\text{C6C1C2}$  和  $\angle\text{C3C4C5}$  在激发和电离过程中的变化较明显,并且激发时两个键角都变大,电离时两个键角都变小。其余4个键角的变化相对较小,若以 C1 和 C4 的连线为轴,这4个键角的数值在  $S_0$ 、 $S_1$  和  $D_0$  态时均完全对称,并且在激发和电离时键角的变化也呈高度的对称性。另外,通过对比4-FA分子在激发和电离过程中6个键角的变化还可以发现,4-FA分子的键角在  $D_0 \leftarrow S_1$  跃迁中的变化趋势与  $S_1 \leftarrow S_0$  跃迁中的变化趋势相反,若将 C1 和 C4 所在垂直方向作为对称轴,4-FA分子的结构在激发和电离过程中呈现出先轴向压缩后垂直对称轴拉伸的趋势。综上,4-FA分子键角的变化同样体现了在激发和电离过程中  $\text{NH}_2$  的给电子效应和 F 原子的吸电子效应对该分子构型产生的影响。

### 2.3 4-FA分子在激发和电离过程中简谐振动的变化

非线性分子有  $3n-6$  种简谐振动,其中  $n$  代表组成分子的原子个数。4-FA分子共有14个原子,所以有36种简谐振动,主要包括30个与苯环相关的简谐振动和6个与取代基  $\text{NH}_2$  相关的简谐振动。表2给出了分别利用 RB3LYP/6-31G、TD-B3LYP/6-31G 和 UB3LYP/6-31G 的方法计算得到的4-FA分子在  $S_0$ 、 $S_1$  和  $D_0$  态的简谐振动频率值,并结合 Wilson 标识法对计算得到的36个简谐振动频率进行了简谐振动模式标识。

表2 4-FA分子在  $S_0$ 、 $S_1$  和  $D_0$  态的简谐振动频率值 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 和简谐振动模式标识

	$S_0$	$S_1$	$D_0$	振动模式标识 <sup>a</sup> (Wilson 标识法)	振动特点的描述 <sup>b</sup>
	RB3LYP	TD-B3LYP	UB3LYP		
1	155	130	134	16b <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-C)
2	325	333	344	9b <sup>1</sup>	$\beta$ (C-H)
3	337	462	791		N-H bending
4	342	224	557		N-H bending
5	371	301	322	10b <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-H)
6	433	419	437	8b <sup>1</sup>	$\nu$ (C-C)
7	438	38	394	16a <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-C)
8	469	452	464	6a <sup>1</sup>	$\beta$ (C-C-C)
9	521	532	516	17b <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-H)
10	669	586	639	6b <sup>1</sup>	$\beta$ (C-C-C)
11	713	672	718	4 <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-C-C)
12	761	749	770	19a <sup>1</sup>	$\nu$ (C-C)
13	829	504	823	10a <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-H)
14	851	661	882	11 <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-H)
15	867	858	850	1 <sup>1</sup>	$\nu$ (C-C)
16	955	483	1005	5 <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-H)
17	965	588	1016	17a <sup>1</sup>	$\gamma$ (C-H)
18	1045	1021	1015	20a <sup>1</sup>	$\nu$ (C-H)
19	1060	1009	1060		N-H bending
20	1167	1113	1186	18b <sup>1</sup>	$\beta$ (C-H)
21	1208	1161	1218	8a <sup>1</sup>	$\nu$ (C-C)
22	1261	1230	1320	13 <sup>1</sup>	$\nu$ (C-H)
23	1353	1291	1431	12 <sup>1</sup>	$\beta$ (C-C-C)
24	1360	1319	1352	3 <sup>1</sup>	$\beta$ (C-H)
25	1383	1387	1423	15 <sup>1</sup>	$\beta$ (C-H)
26	1489	1420	1507	19b <sup>1</sup>	$\nu$ (C-C)



续表

	$S_0$ RB3LYP	$S_1$ TD-B3LYP	$D_0$ UB3LYP	振动模式标识 <sup>a</sup> (Wilson 标识法)	振动特点的描述 <sup>b</sup>
27	1575	1503	1559	$18a^1$	$\beta$ (C-H)
28	1651	1489	1540	$14^1$	$\nu$ (C-C)
29	1680	1531	1668	$9a^1$	$\beta$ (C-H)
30	1707	1695	1732		N-H bending
31	3196	3211	3231	$7b^1$	$\nu$ (C-H)
32	3197	3216	3232	$2^1$	$\nu$ (C-H)
33	3238	3264	3261	$20b^1$	$\nu$ (C-H)
34	3239	3270	3262	$7a^1$	$\nu$ (C-H)
35	3647	3595	3551		N-H stretching
36	3774	3728	3667		N-H stretching

注:<sup>a</sup>-利用 Wilson 标识法对计算得到的 36 个简谐振动频率进行振动模式标识;<sup>b</sup>- $\beta$ :面内弯曲振动; $\nu$ :面内伸缩振动; $\gamma$ :面外弯曲振动。

4-FA 分子在苯环所在平面外的弯曲振动模式共有 9 种,用符号  $\gamma$  来表示(表 2)。在  $S_0$  态,计算得到的频率值为  $155\text{cm}^{-1}$ 、 $371\text{cm}^{-1}$ 、 $438\text{cm}^{-1}$ 、 $521\text{cm}^{-1}$ 、 $713\text{cm}^{-1}$ 、 $829\text{cm}^{-1}$ 、 $851\text{cm}^{-1}$ 、 $955\text{cm}^{-1}$  和  $965\text{cm}^{-1}$  的简谐振动,在  $S_1$  态,计算得到的频率值为  $130\text{cm}^{-1}$ 、 $301\text{cm}^{-1}$ 、 $38\text{cm}^{-1}$ 、 $532\text{cm}^{-1}$ 、 $672\text{cm}^{-1}$ 、 $504\text{cm}^{-1}$ 、 $661\text{cm}^{-1}$ 、 $483\text{cm}^{-1}$  和  $588\text{cm}^{-1}$  的简谐振动,在  $D_0$  态,计算得到的频率值为  $134\text{cm}^{-1}$ 、 $322\text{cm}^{-1}$ 、 $394\text{cm}^{-1}$ 、 $516\text{cm}^{-1}$ 、 $718\text{cm}^{-1}$ 、 $823\text{cm}^{-1}$ 、 $882\text{cm}^{-1}$ 、 $1005\text{cm}^{-1}$  和  $1016\text{cm}^{-1}$  的简谐振动,分别在  $S_0$ 、 $S_1$  和  $D_0$  态被标识为  $16b^1$ 、 $10b^1$ 、 $16a^1$ 、 $17b^1$ 、 $4^1$ 、 $10a^1$ 、 $11^1$ 、 $5^1$  和  $17a^1$  简谐振动模式。

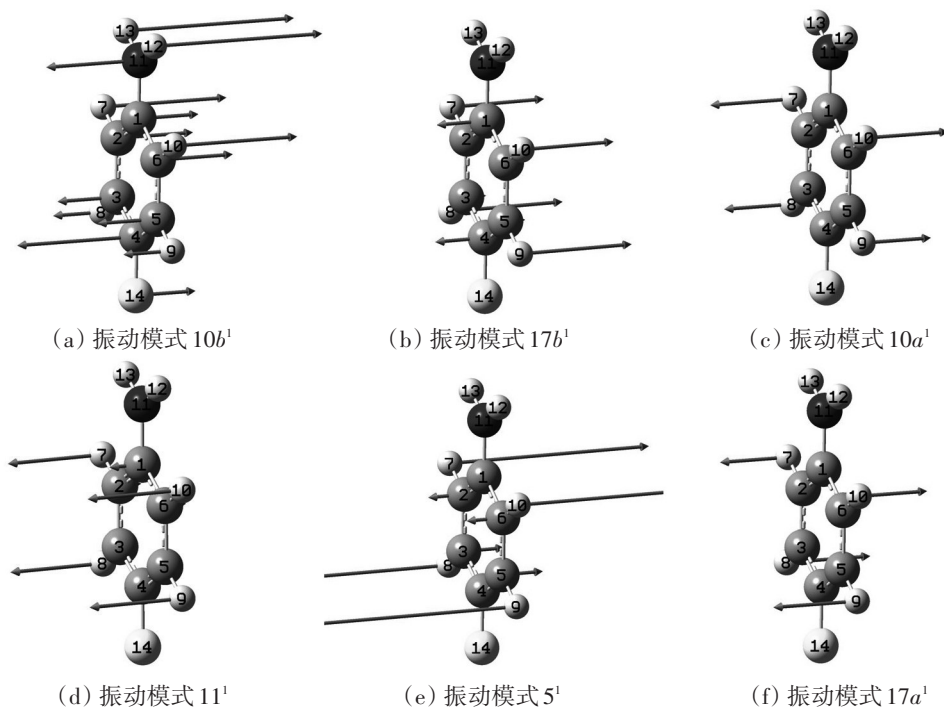


图4 4-FA分子面外弯曲振动中的6个典型振动模式

注:图中箭头表示各原子的振动位移矢量。

图4是4-FA分子面外弯曲振动中的6个典型振动模式。模式  $10b^1$  是面外的 C-H 弯曲振动,苯环上半部分 C 原子与下半部分 C 原子的振动方向相反;模式  $17b^1$  是面外的 C-H 弯曲振动;模式  $10a^1$  是面外的 C-H 弯曲

振动,苯环左半部分H原子与右半部分H原子的振动方向相反;模式 $11^1$ 是面外同相的C-H弯曲振动,表现出来的特点是苯环上C原子和H原子的振动方向相反;模式 $5^1$ 是面外的C-C弯曲振动,它的特点是苯环上奇数位C和偶数位C的反相振动,并且C-H的振动方向相反;模式 $17a^1$ 是面外的C-H弯曲振动,C2-H7和C5-H9的振动方向相同,C3-H8和C6-H10的振动方向相同。

4-FA分子在苯环所在平面内的振动分为弯曲振动和伸缩振动,其中苯环所在平面内的弯曲振动模式共有9种,用符号 $\beta$ 来表示(表2)。在 $S_0$ 态,计算得到的频率值为 $325\text{cm}^{-1}$ 、 $469\text{cm}^{-1}$ 、 $669\text{cm}^{-1}$ 、 $1167\text{cm}^{-1}$ 、 $1353\text{cm}^{-1}$ 、 $1360\text{cm}^{-1}$ 、 $1383\text{cm}^{-1}$ 、 $1575\text{cm}^{-1}$ 和 $1680\text{cm}^{-1}$ 的简谐振动,在 $S_1$ 态,计算得到的频率值为 $333\text{cm}^{-1}$ 、 $452\text{cm}^{-1}$ 、 $586\text{cm}^{-1}$ 、 $1113\text{cm}^{-1}$ 、 $1291\text{cm}^{-1}$ 、 $1319\text{cm}^{-1}$ 、 $1387\text{cm}^{-1}$ 、 $1503\text{cm}^{-1}$ 和 $1531\text{cm}^{-1}$ 的简谐振动,在 $D_0$ 态,计算得到的频率值为 $344\text{cm}^{-1}$ 、 $464\text{cm}^{-1}$ 、 $639\text{cm}^{-1}$ 、 $1186\text{cm}^{-1}$ 、 $1431\text{cm}^{-1}$ 、 $1352\text{cm}^{-1}$ 、 $1423\text{cm}^{-1}$ 、 $1559\text{cm}^{-1}$ 和 $1668\text{cm}^{-1}$ 的简谐振动,分别在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态被标识为 $9b^1$ 、 $6a^1$ 、 $6b^1$ 、 $18b^1$ 、 $12^1$ 、 $3^1$ 、 $15^1$ 、 $18a^1$ 和 $9a^1$ 简谐振动模式,这些振动模式均为面内的弯曲振动。苯环所在平面内的伸缩振动共有12种,用符号 $\nu$ 来标识(表2)。在 $S_0$ 态,计算得到的频率值为 $433\text{cm}^{-1}$ 、 $761\text{cm}^{-1}$ 、 $867\text{cm}^{-1}$ 、 $1045\text{cm}^{-1}$ 、 $1208\text{cm}^{-1}$ 、 $1261\text{cm}^{-1}$ 、 $1489\text{cm}^{-1}$ 、 $1651\text{cm}^{-1}$ 、 $3196\text{cm}^{-1}$ 、 $3197\text{cm}^{-1}$ 、 $3238\text{cm}^{-1}$ 和 $3239\text{cm}^{-1}$ 的简谐振动,在 $S_1$ 态,计算得到的频率值为 $419\text{cm}^{-1}$ 、 $749\text{cm}^{-1}$ 、 $858\text{cm}^{-1}$ 、 $1021\text{cm}^{-1}$ 、 $1161\text{cm}^{-1}$ 、 $1230\text{cm}^{-1}$ 、 $1420\text{cm}^{-1}$ 、 $1489\text{cm}^{-1}$ 、 $3211\text{cm}^{-1}$ 、 $3216\text{cm}^{-1}$ 、 $3264\text{cm}^{-1}$ 和 $3270\text{cm}^{-1}$ 的简谐振动,在 $D_0$ 态,计算得到的频率值为 $437\text{cm}^{-1}$ 、 $770\text{cm}^{-1}$ 、 $850\text{cm}^{-1}$ 、 $1015\text{cm}^{-1}$ 、 $1218\text{cm}^{-1}$ 、 $1320\text{cm}^{-1}$ 、 $1507\text{cm}^{-1}$ 、 $1540\text{cm}^{-1}$ 、 $3231\text{cm}^{-1}$ 、 $3232\text{cm}^{-1}$ 、 $3261\text{cm}^{-1}$ 和 $3262\text{cm}^{-1}$ 的简谐振动,分别在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态被标识为 $8b^1$ 、 $19a^1$ 、 $1^1$ 、 $20a^1$ 、 $8a^1$ 、 $13^1$ 、 $19b^1$ 、 $14^1$ 、 $7b^1$ 、 $2^1$ 、 $20b^1$ 和 $7a^1$ 简谐振动模式,这些振动模式均为面内的伸缩振动。

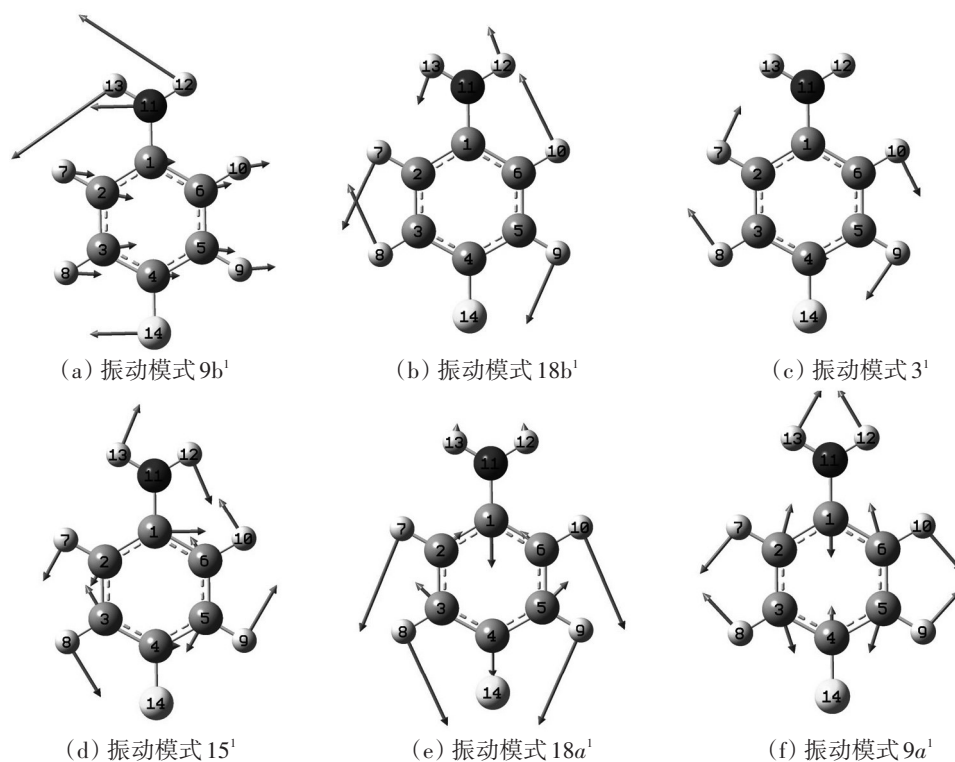


图5 4-FA分子面内振动中与C-H振动相关的6个典型振动模式

注:图中箭头表示各原子的振动位移矢量。

图5是4-FA分子面内振动中与C-H振动相关的6个典型振动模式,图中箭头表示各原子的振动位移量。模式 $9b^1$ 是面内的C-F弯曲振动和C-N弯曲振动;模式 $18b^1$ 是面内的C-H弯曲振动,左右振动不对称;模式 $3^1$ 是面内C-H的同相弯曲振动,苯环上的H原子会顺时针或逆时针振动;模式 $15^1$ 是面内的C-H弯曲振动,同时伴随面内的C-C伸缩振动;模式 $18a^1$ 是面内的C-H弯曲振动,左右振动对称;模式 $9a^1$ 是面内的C-H弯曲振动,苯环上半部分和下半部分的C-H振动方向相反,且左右振动对称。

图6是4-FA分子面内振动中与苯环骨架上C-C振动相关的6个典型振动模式,图中箭头表示各原子的振动位移矢量。模式 $6a^1$ 和 $6b^1$ 都是面内的C-C-C弯曲振动,区别在于振动的对称性不同;模式 $1^1$ 是面内的C-C伸缩振动,也是苯环的呼吸振动,在振动过程中苯环会发生扩张;模式 $13^1$ 是面内的C-H伸缩振动,伴随C-C弯曲振动;模式 $12^1$ 是面内的C-C-C弯曲振动;模式 $7a^1$ 是面内的C-H伸缩振动,伴随C-C-C弯曲振动。

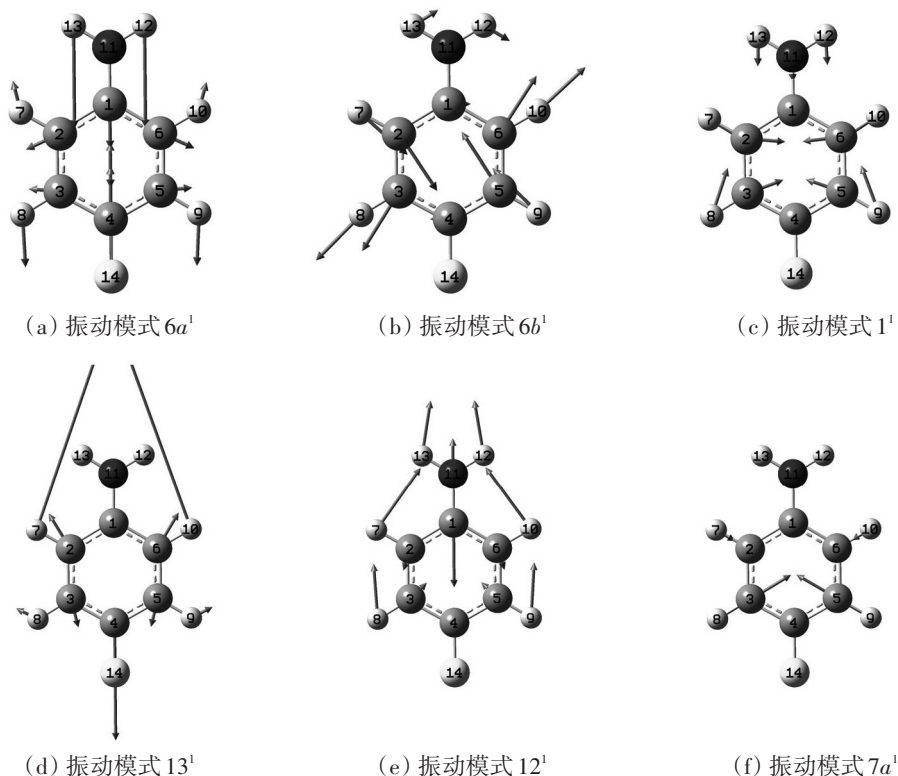


图6 4-FA分子面内振动中与苯环骨架上C-C振动相关的6个典型振动模式

注:图中箭头表示各原子的振动位移矢量。

4-FA分子还有取代基 $\text{NH}_2$ 上的6个简谐振动。在 $S_0$ 态的 $337\text{cm}^{-1}$ 、 $S_1$ 态的 $462\text{cm}^{-1}$ 和 $D_0$ 态的 $791\text{cm}^{-1}$ ;  $S_0$ 态的 $342\text{cm}^{-1}$ 、 $S_1$ 态的 $224\text{cm}^{-1}$ 和 $D_0$ 态的 $557\text{cm}^{-1}$ 的振动频率分别被标识为 $\text{NH}_2$ 取代基上N-H的面外同相和反相弯曲振动。在 $S_0$ 态的 $1060\text{cm}^{-1}$ 、 $S_1$ 态的 $1009\text{cm}^{-1}$ 和 $D_0$ 态的 $1060\text{cm}^{-1}$ ;  $S_0$ 态的 $1707\text{cm}^{-1}$ 、 $S_1$ 态的 $1695\text{cm}^{-1}$ 和 $D_0$ 态的 $1732\text{cm}^{-1}$ 的振动频率被标识为 $\text{NH}_2$ 取代基上N-H的面内反相和同相弯曲振动。在 $S_0$ 态的 $3647\text{cm}^{-1}$ 、 $S_1$ 态的 $3595\text{cm}^{-1}$ 和 $D_0$ 态的 $3551\text{cm}^{-1}$ ;  $S_0$ 态的 $3774\text{cm}^{-1}$ 、 $S_1$ 态的 $3728\text{cm}^{-1}$ 和 $D_0$ 态的 $3667\text{cm}^{-1}$ 的振动频率被标识为 $\text{NH}_2$ 取代基上N-H的面内同相和反相伸缩振动。

从简谐振动模式的标识结果可以看到,在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的激发过程中,4-FA分子的9种平面外弯曲振动中,有5种面外弯曲振动模式对应的频率值变化不大,只有振动模式 $16a^1$ 、 $10a^1$ 、 $5^1$ 和 $17a^1$ 对应的频率值变化较大,振动频率值分别从 $438\text{cm}^{-1}$ 、 $829\text{cm}^{-1}$ 、 $955\text{cm}^{-1}$ 和 $965\text{cm}^{-1}$ ,减小到 $38\text{cm}^{-1}$ 、 $504\text{cm}^{-1}$ 、 $483\text{cm}^{-1}$ 和 $588\text{cm}^{-1}$ ,减幅为 $-400\text{cm}^{-1}$ 、 $-325\text{cm}^{-1}$ 、 $-472\text{cm}^{-1}$ 和 $-377\text{cm}^{-1}$ 。而4-FA分子的9种面内弯曲振动和12种面内伸缩振动在激发过程中对应的频率值变化都不大。上述同一振动模式对应的振动频率值的变化特点说明在 $S_1 \leftarrow S_0$ 的激发过程中,由于取代基 $\text{NH}_2$ 的给电子效应和取代基F原子的吸电子效应,使得4-FA分子的平面外简谐振动受到的影响较大,而平面内振动受到的影响较小。

对比分析4-FA分子的每一个简谐振动模式在 $S_1 \leftarrow S_0$ 和 $D_0 \leftarrow S_0$ 跃迁过程中对应频率值的变化情况可以看到,这36个简谐振动模式在 $S_1 \leftarrow S_0$ 激发过程中的频率值变化比在 $D_0 \leftarrow S_0$ 过程中显著,并且表现出平面外弯曲振动的频率值变化比平面内弯曲振动和平面内伸缩振动的频率值变化大。但4-FA分子在 $D_0$ 态时的36个简谐振动模式的频率值与该分子在 $S_0$ 态的频率值相差不多,这说明4-FA分子处于 $S_0$ 态和 $D_0$ 态时的简谐振



动情况相似,取代基 $\text{NH}_2$ 和F与苯环的相互作用情况在 $S_0$ 态和 $D_0$ 态时也相似。

### 3 结论

利用RB3LYP、TD-B3LYP和UB3LYP的方法,在6-31G基组水平上计算得到了4-FA分子在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态的结构参数和简谐振动频率值。通过分析4-FA分子在激发和电离过程中苯环的键长和键角以及与取代基 $\text{NH}_2$ 和F原子之间相互作用的变化情况,可以看到在激发和电离过程中N原子的给电子效应和F原子的吸电子效应使得4-FA分子的结构发生了变化,尤其是苯环与取代基 $\text{NH}_2$ 和F原子电子云重叠的部分结构变化较明显。利用Wilson标识法分别对4-FA分子在 $S_0$ 、 $S_1$ 和 $D_0$ 态的36个简谐振动频率进行了振动模式标识。通过分析4-FA分子在激发和电离过程中同一简谐振动模式对应的振动频率值的变化情况,可以看到4-FA分子同一简谐振动在 $S_0$ 态和 $D_0$ 态的振动频率值接近,在 $S_1 \leftarrow S_0$ 激发和 $D_0 \leftarrow S_1$ 电离过程中,由于取代基 $\text{NH}_2$ 和F原子与苯环的电子共轭效应,4-FA分子的平面内弯曲和平面内伸缩振动的频率值受到的影响较小,而平面外弯曲振动受到的影响较大。

#### 参考文献:

- [1] 张伟亚. 环境水样中氟苯胺和氯苯胺异构体的富集及HPLC检测方法研究[D]. 沈阳:东北大学,2014.
- [2] 杨敏艳. 一起急性对氟苯胺中毒事故的调查[J]. 工业卫生与职业病,2008,34(02):127.
- [3] 李洁,孙德兴,李倩,等. 急性4-氟苯胺中毒1例报告[J]. 中国工业医学杂志,2022,35(02):135-136.
- [4] 张丽丽. 水中联苯胺和4-氟苯胺的固相萃取及液相色谱检测方法的研究[D]. 青岛:青岛理工大学,2018.
- [5] DONG S B, YANG H Y, YE D J. Development of an LC-MS Method for 4-Fluoroaniline Determination in Ezetimibe[J]. Journal of Chromatographic Science,2018,56(08):724-730.
- [6] EADSFORTH C V, LOGAN C J, MORRISON B J, et al. 2,4-Difluoroaniline and 4-Fluoroaniline Exposure: Monitoring by Methaemoglobin and Urine Analyses[J]. International Archives of Occupational and Environmental Health,1984,(54):223-232.
- [7] SONG E X, WANG M Z, SHEN D S. Isolation, Identification and Characterization of a Novel Ralstonia sp. FD-1, Capable of Degrading 4-Fluoroaniline[J]. Biodegradation,2014,(25):85-94.
- [8] CAO W L, SONG E X, SHEN D S, et al. Cometabolism of Fluoroanilines in the Presence of 4-Fluoroaniline by Ralstonia sp. FD-1[J]. Journal of Chemistry,2015,(206150):1-9.
- [9] 雷宇芬,陈诺,吴燕君,等. 三种不同源混合菌群降解4-氟苯胺特性[J]. 广州化工,2021,49(08):57-59.
- [10] 陈诺,赵芝清,郑梦婷,等. 菌株Pseudomonas sp. FA4对4-氟苯胺的降解性能及其生物膜形成特性[J]. 化工环保,2021,41(04):440-445.
- [11] VISWANATHAN K, JEYAVIJAYAN S, PRASEEDA K, et al. FTIR, FT-Raman, SERS and Computational Studies of the Vibrational Spectra, Molecular Geometries and Other Properties of 4-Fluoroaniline[J]. International Journal of Chemical Sciences,2018,16(01):241.
- [12] López-Tocon I, BECUCCI M, PIETRAPERZIA G, et al. Vibrational Spectrum of 4-Fluoroaniline[J]. Journal of Molecular Structure,2001,(565-566):421-425.
- [13] TZENG W B, LIN J L. Ionization Energy of P-Fluoroaniline and Vibrational Levels of P-Fluoroaniline Cation Determined by Mass-analyzed Threshold Ionization Spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry A,1999,103(43):8612-8619.
- [14] YANG S C, TZENG W B. Mass-analyzed Threshold Ionization Spectroscopy of Deuterium-substituted Isotopomers of o-Fluoroaniline and m-Fluoroaniline Cations[J]. Journal of Molecular Spectroscopy,2011,(269):49-55.
- [15] 秦晨,张泽霞,布玛丽娅·阿布力米提,等. 4-氟苯胺分子在 $S_1 \leftarrow S_0$ 跃迁过程中分子构型和振动频率的变化研究[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版),2020,39(01):1-5.
- [16] VARSANYI G, SZOKE S. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives[M]. New York and London: Academic Press,1969.
- [17] VARSANYI G. Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives[M]. New York: Wiley,1974.
- [18] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT,2019.
- [19] 王先明,雷雪玲,秦晨,等. 密度泛函理论研究 BemBn( $m = 1, 2; n = 1-4$ )团簇的结构与性质[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版),2007,26(04):44-50.
- [20] 龙威,祖秀,李紫艳,等. 量子化学法研究香豆素的电子结构与光化学性质[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版),2017,36(02):1-7.

## Comparison Analysis on the Coupling Coordination Degree of Ancient Village Protection and Tourism Economy

—Take Xidi and Hongcun, Yi County, Huangshan City, Anhui Province as Examples

MA Li-juan

(School of History Culture and Tourism, Fuyang Normal University, Fuyang, Anhui, 236041, China)

**Abstract:** Traditional villages are rich in economic value, social value and cultural value. The coupling degree model and linear weighting method are used to construct the evaluation model of tourism economy and ancient village protection, and the index weights of the complex system are determined by entropy weighting method. The economic development level of Hongcun is higher than that in Xidi. The protection level of ancient villages is developing towards an increasing trend, and it is generally higher in Xidi than that in Hongcun. The coordination level of the coupling coordination degree of tourism economy and protection in Xidi increased from the serious disharmony level to the intermediate coordination level. The coordination degree of tourism economy and protection in Hongcun has risen from the serious imbalance level to the primary coordination level, and the overall coupling coordination degree is not high.

**Keywords:** Tourism economy; Ancient village protection; Coupling coordination degree

(上接第39页)

[21] 田巍. 几种胺类小分子电离能及 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 与OH反应机理的理论研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2008.

[22] 田巍, 姚建永, 王渭娜, 等. 胺基自由基绝热电离能的理论计算研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2009, 37(02): 60-63, 67.

[23] HUANG W C, YE H W L, TZENG W B. Vibronic and Cation Spectroscopy of m-Chloroaniline[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2011, (269): 248-253.

## Study on the Changes of Molecular Structure and Harmonic Vibration of 4-Fluoroaniline Molecules During Excitation and Ionization

MA Hong-xuan, ZHANG Min, QIN Chen\*

(Xinjiang Key Laboratory for Luminescence Minerals and Optical Functional Materials, School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang, 830054, China)

**Abstract:** The excitation energy, ionization energy, geometrical structure and simple harmonic vibration of 4-fluoroaniline (4-FA) molecules during excitation and ionization were studied by density functional theory B3LYP/6-31G method. The first electron excitation energy and adiabatic ionization energy of 4-FA molecules were calculated to be  $34804\text{ cm}^{-1}$  and  $59635\text{ cm}^{-1}$ , separately. The changes of bond length and bond angle during excitation and ionization, indicates that the electron cloud distribution on the benzene ring is changed due to the electron absorption effect of F and the electron repulsion effect of  $\text{NH}_2$ , and the benzene ring expands during excitation, and the change of bond length during excitation and ionization has a certain symmetry with C1 and C4 axis. The variation of vibration frequency values corresponding to the same harmonic vibration mode during excitation and ionization indicates that the out-of-plane harmonic vibration is more affected than the in-plane bending and in-plane stretching vibration during excitation or ionization.

**Keywords:** 4-Fluoroaniline; Excited state; Ionic state; Molecular structure; Simple harmonic vibration