

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0524

量子化学模拟在抗生素高级氧化降解中的跨尺度融合

李 兵¹, 朱威明¹, 余俊新¹, 朱晓晖¹, 古天宇¹, 王 英², 董志颖¹, 蒋 丽¹

(1. 宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江天韵生态环境工程有限公司, 浙江 宁波 315100)

摘要: 抗生素作为新兴污染物, 因其持久性、生物活性及抗性基因扩散风险, 对环境和人体健康构成严重威胁。传统污水处理工艺对抗生素去除效果有限, 促使高级氧化技术(AOPs)成为研究热点, 而量子化学模拟能为AOPs降解抗生素路径和机理研究提供新方法。本文综述了量子化学模拟融合在抗生素降解路径预测、活化机理解析及催化剂设计中的应用进展, 重点探讨了量子化学描述符的作用。综合分析表明, 量子化学模拟能够精准识别抗生素分子的活性位点, 预测反应路径, 阐明活化物种机制, 结合相关检测手段可验证并明晰各种催化剂的电子结构与界面效应。未来须融合机器学习构建“模拟预判-实验验证-定向调控”框架, 通过动态模拟预测降解中间体毒性演化, 结合多尺度表征数据推动催化剂靶向开发与AOPs体系生态风险防控, 突破传统试错模式, 实现污染防治技术智能化升级。

关键词: 抗生素; 高级氧化; 量子化学模拟; 量子化学描述符; 活性物种; 催化剂

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132(2026)01-0069-15

Quantum chemistry simulation of cross-scale fusion in the advanced oxidative degradation of antibiotics

LI Bing¹, ZHU Weiming¹, YU Junxin¹, ZHU Xiaohui¹, GU Tianyu¹, WANG Ying², DONG Zhiying¹, JIANG Li¹

(1. School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Tianyun Environmental and Ecological Engineering Co., Ltd., Ningbo 315100, China)

Abstract: Antibiotics, as emerging contaminants, present significant environmental and human health risks owing to their persistence, biological activity, and potential to spread resistance genes. Conventional wastewater treatment processes exhibit limited efficacy in antibiotic removal, driving advanced oxidation processes (AOPs) to emerge as a research hotspot. Quantum chemical simulations offer a transformative approach for studying the AOP-mediated antibiotic degradation pathways and mechanisms. This review comprehensively examines the integrated application of quantum chemical simulations in antibiotic degradation pathway prediction, activation mechanism elucidation, and catalyst design optimization, with a focus on the roles of quantum chemical descriptors. Integrated analyses indicate that quantum chemical simulations can precisely identify the reactive sites of antibiotic molecules, predict degradation pathways, and elucidate the mechanisms of reactive species. Combined with experimental characterization techniques, these simulations can validate and clarify the electronic structures and interfacial effects of catalysts. Future efforts should focus on integrating machine learning to establish a “simulation prediction-experimental verification-directional regulation” framework. Dynamic simulations could predict toxicity evolution of degradation intermediates, while multiscale characterization data would facilitate catalyst development and ecological risk management of AOPs. This paradigm shift aims to transcend traditional trial-and-error approaches and achieve intelligent upgrading of contamination prevention-and-control technologies.

Keywords: antibiotics; advanced oxidation; quantum chemistry simulation; quantum chemistry descriptors; active species; catalyst

收稿日期: 2025-05-26

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省基础公益研究计划(LTGS24E080001)

第一作者: 李 兵, 博士/副教授, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化。E-mail: libing@nbu.edu.cn

因人体健康保护和养殖业发展的需要,在过去的几十年里,大量抗生素已应用于医疗、畜牧和渔业等领域^[1]。因抗生素的高亲水性、生物积累性,以及一定的生物活性和稳定性^[2],其在环境中具有持久性和生态毒性,易造成抗生素抗性基因的累积,进而成为促进耐药菌生成的重要因素之一,最终危害人体健康^[3]。据估计,全球每年大约有 70 万人因耐药感染而死亡^[4]。然而,传统污水处理技术在抗生素去除方面的效果不佳^[5],导致了抗生素以原型或代谢物的形式通过图 1 所示的各种途径释放和扩散到水生环境中,最终反噬人类自身^[6]。抗生素在河流、湖泊、水库和海洋等几乎全世界所有的自然水体中都被检测到^[7],其质量浓度从痕量到几毫克每升不等。2023 年,抗生素被我国列入重点管控新污染物清单,成为必须严格管控的新兴污染物之一^[8]。因此,抗生素的有效处理已经成为新兴污染物管控的焦点之一,具有十分急迫的现实意义。

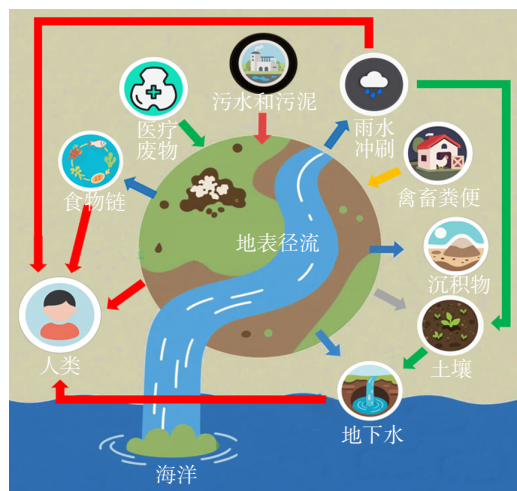


图 1 抗生素污染途径

由于高效、环保的操作条件及广泛的适应性,高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)在抗生素废水处理领域受到了广泛关注。AOPs 是一种借助活性氧物种(Reactive Oxygen Species, ROS)的强氧化作用,通过多种反应(亲核攻击、电子转移、离子交换、亲电加成等),促使难降解有机分子失电子位点而断裂分解为低毒或无毒小分子物质,甚至矿化为 H_2O 和 CO_2 的技术。ROS 按电子结构分为自由基和非自由基。自由基是含未成对电子的活性物种,未成对电子意味

着自由基没有达到稳定状态的电子配对,这使得自由基具有高度的化学反应活性,抗生素研究中主要运用的物种有羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。非自由基是电子处于成对状态,达到稳定电子配置的活性物种,因其电子成对,稳定性较高,非自由基相对自由基的反应活性较低,主要物种有单线态氧($^1\text{O}_2$)^[9-10]。传统高级氧化技术一般包括光催化氧化、臭氧氧化、电化学氧化、Fenton 氧化等^[11-12]。近年来,以过硫酸盐(PS)、高碘酸盐(PI)开发的 AOPs 体系凭借自身良好的氧化能力和去除性能,受到抗生素污染治理和处理研究的青睐^[13]。在抗生素 AOPs 降解研究中,目前仍存在理论机理阐释薄弱的问题。现有研究广泛采用液相色谱-质谱联用(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC-MS)、高效液相色谱-质谱联用(High-Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, HPLC-MS)、气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)等联用技术检测降解产物并推测降解途径^[14-16],但这些方法主要依赖经验性分析,难以精准阐明反应原理。此外,利用淬灭实验结合紫外-可见光谱(UV-Vis)和电子顺磁共振(EPR)等技术虽可直接检测自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)及非自由基(如 $^1\text{O}_2$)活性物种的生成^[17],但对两者的活化机理缺乏系统性解析,尤其对催化剂表面活性位点的作用机制判断尚未形成统一标准。基于以上原因,研究者逐渐转向借助量子化学模拟从原子层面揭示抗生素降解的本质规律。

量子化学(Quantum Chemistry, QC)是理论化学的核心分支,其借助量子力学原理研究目标物质的分子结构、化学键本质与轨道特性、分子碰撞与反应机理、分子间相互作用规律、体系能量解析及稳定/不稳定分子的性能关系等化学体系的微观结构与动态行为,为化学反应提供了深入的微观视角阐述^[10-18]。量子化学模拟(Quantum Chemistry Simulation, QCS)是 QC 研究的工具化延伸, QC 提供理论框架,侧重理论分析, QCS 则利用数值计算或软件模拟化学体系的电子结构、分子间相互作用及反应机理的方法,旨在解决 QC 理论计算在复杂多体系系统中资源不足的问题^[19-20]。近年来, QCS 已成为抗生素降解研究的重要理论手段,在

降解路径预测、产物分布分析、反应活性评估及机理探索等方面展现出显著优势^[20-24]。研究^[11,25]表明,用于表征分子特性的量子化学描述符(Quantum Chemistry Descriptors, QCDs),如 HOMO(最高占据分子轨道)/LUMO(最低未占分子轨道)能级、基态能量、电荷分布等参数,可通过量子力学计算获得并关联分子结构与反应性的定量关系,不仅能揭示抗生素降解的化学本质,还可为开发高效降解策略及评估环境风险提供理论依据。现有实验研究性论文与综述性论文侧重于用 QCS 阐明抗生素降解的局部机理^[26-29],例如 Zhang 等^[30]总结碳基铁复合材料的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 配位场对过硫酸盐活化路径的调控机制, Wang 等^[31]基于 QCS 的前线分子轨道和 Fukui 函数(Fukui 函数)分析确证诺氟沙星 C4—F 键与哌嗪环的自由基优先攻击特征,但未能从污染物降解的本质规律、调控机制、催化剂设计辅助等角度,较全面地归纳出 QCS 在抗生素降解中的应用。

与已有工作的不同之处在于,本文系统总结了近年来 QCS 在抗生素降解领域跨尺度融合的进展,重点评述了其在降解路径预测、活化机制解析及催化材料理性设计中的关键作用。通过揭示微观反应本质与宏观工程实践的关联机制,该总结消弭了传统经验性研究方法与原子尺度理论模拟之间的认知鸿沟,从而为新兴污染物降解技术的开发提供了理论参考与研究方向的启示。

1 量子化学模拟

1.1 量子化学模拟的基本理论

作为理论分析与实验观察之外的“第三类研究手段”,计算机模拟技术通过量子力学(Quantum Mechanics, QM)与分子力学(Molecular Mechanics, MM)的协同应用,在抗生素降解机理研究中展现出独特优势^[32]。QCS 以量子力学原理为基础,通过求解薛定谔方程获取分子体系的电子结构、能量分布及反应路径等关键信息,其核心方法可分为 4 类:半经验分子轨道(Semiempirical Molecular Orbital Method, SE-MO)法、哈特里-福克(Hartree-Fock, HF)法、密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)及从头计算(Ab Initio)法^[33]。4 类方法在计算精度与时间成本上呈现显著差异:从

SE-MO 法到高级 Ab Initio 法,计算精度逐步提升,但所需计算资源呈指数级增长,适用体系尺寸则相应缩小。低聚合度含能体系多采用 SE-MO 法快速筛选,分子轨道能级分析可借助 HF 法推算,而高精度能量预测则依赖小体系的 Ab Initio 计算^[34]。

需要特别指出的是,基于霍恩伯格-科恩定理(Hohenberg-Kohn theorem),即体系基态性质由电子密度唯一确定的 DFT 法^[35],在计算效率与精度间实现了最佳平衡。这一特性使其成为抗生素降解研究中应用最广泛的量子化学方法,既能解析分子反应活性位点,又可模拟催化剂表面电子转移过程,为降解机理的原子级阐释提供理论支撑。

1.2 量子化学模拟手段

当前主流量子化学计算软件,如 Gaussian^[36]、VASP^[37]与 Material Studio^[38]等,通过差异化的功能设计,满足了不同研究的需求。Gaussian 基于波函数理论(如 CCSD(T))与 DFT 框架,擅长分子尺度的高精度计算,可通过反应物—过渡态—产物的能量演化分析降解路径的活化能与热力学可行性。但其仅支持孤立分子或团簇模型,难以处理周期性体系(如光催化表面吸附过程)。VASP 采用平面波基组与周期性边界条件,依托 Ab Initio 法可精准模拟抗生素分子与 TiO_2 、 MoS_2 等光催化材料界面的电荷迁移机制,但其动态反应过程捕捉能力较弱。Material Studio 则通过模块化设计实现多尺度模拟:CASTEP(平面波赝势 DFT)适用于周期性体系界面反应分析;DMol3(数值原子轨道 DFT)聚焦分子/团簇体系电子结构;Forcite 模块整合量子化学与分子力学方法,可研究大尺度环境介质中的分子扩散-吸附协同效应。实际研究手段中常采用软件联用策略,如以 CASTEP 优化催化剂表面结构,再通过 Gaussian 计算分子降解路径,从而兼顾精度与效率。

在抗生素降解研究中,量子化学模拟的应用主要在于优化分子几何结构、计算反应能垒、分析电子密度分布和预测反应路径等。经此计算与模拟,研究人员可深入解析抗生素分子的反应活性位点、降解过程中的键断裂和形成机制,分析各种环境因素对降解效率的影响机理,如与分子动力学模拟相结合,可以研究溶剂效应和温度对降解过程的影响及其机制,为实验研究提供更全面的理论指导。

2 量子化学模拟在高级氧化降解抗生素中的应用途径

2.1 降解路径预测

2.1.1 反应活性位点的电子结构分析

抗生素降解路径预测旨在阐明抗生素及其降解产物与中间体对环境的影响风险,传统分析方法如 LC-MS、GC-MS 及 HPLC-MS 虽可识别降解产物结构^[39-40],却难以解析降解反应机理及其路径特性。这一局限可通过 QCS 有效克服——通过计算分子电子结构(如前线分子轨道分布、静电势分布)及其与 ROS 的相互作用位点, QCS 不仅能揭示降解过程的微观机制,还能定量评估反应活性位点与路径选择偏好,从而为明确抗生素的环境归趋提供理论依据。

QCS 预测抗生素降解路径的关键步骤在于识别抗生素分子与 ROS 之间的反应活性位点。在这一过程中, QCDs 和电子结构描述符发挥着重要作用,其中作为分子化学稳定性核心指标的 HOMO-LUMO 能隙 (E_{gap}) 被广泛采用^[41-42]。具体而言,最高占据分子轨道 (HOMO) 的能量可用于评估分

子向电子受体物种提供电子的能力,而最低未占分子轨道 (LUMO) 则反映分子从外部供体接受电子的亲核位点倾向性^[42]。这两者的能级差不仅决定了分子参与氧化还原反应的活性强度,还能通过空间分布的可视化静电势图 (Electrostatic Potential, ESP) 展现分子的亲核/亲电靶点及其区域选择性。Zhang 等^[43]在电子分布的研究中,计算了 3 种 β -内酰胺类抗生素(青霉素、氨苄西林、头孢氨苄)的电子富集位点,显示出 HOMO 主要位于青霉素的五元环、氨苄西林的苯甘氨酸部分以及头孢氨苄和头孢氨苄(无氨基)的六元环中(图 2(a)),这表明了 β -内酰胺的含硫环和苯甘氨酸氨基都是过氧乙酸氧化反应的潜在活性位点。为了进一步揭示这种电子分布的动态特征, Azqandi 等^[42]在四环素类抗生素可行性降解途径的研究中,通过构建 E_{gap} 相关的电子密度梯度模型(图 2(b)),在 ESP 中直观呈现了四环素分子表面不同电荷区域的空间分布规律(图 2(c))。这种结合定量描述符计算与拓扑可视化分析的方法显著提升了分子中最高/最低静电势能位点的辨识效率,为阐明抗生素降解的微观反应机理提供了关键的电子尺度证据^[42]。

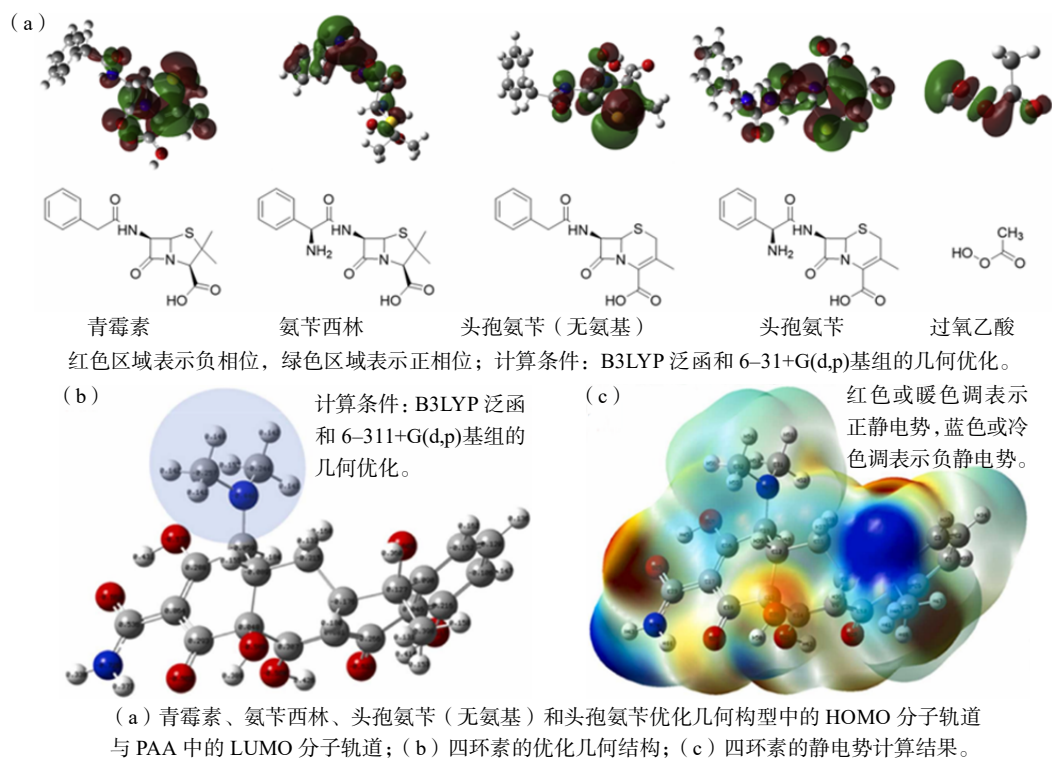


图2 抗生素优化几何构型中的 HOMO 分子轨道与 PAA 中的 LUMO 分子轨道^[43]以及四环素的优化几何结构与静电势计算结果^[42]

QCDs 中, Fukui 函数作为概念密度泛函理论的核心反应活性指标, 通过 3 个关键参数实现对分子反应位点的精准预测: 亲核指数 f^+ 表征分子区域接受电子的能力, 亲电指数 f^- 反映供电子倾向性, 亲自由基指数 f^0 描述双自由基反应活性。当传统的三重指数无法识别分子表面既呈现亲核也呈现亲电双活性特征时, 需要引入双重表征体系, 即简缩双描述符 (Condensed Dual Descriptor, CDD)。 CDD 计算可实现对混合位点主导反应类型 (既是 f^+ 位点又是 f^- 位点) 的定量判别。Yu 等^[44]在氨苄西林光催化降解机理研究中, 借助 HOMO-LUMO 能隙验证氨苄西林分子结构中 β -内酰胺环在不同解离环境下的本征稳定性, 继而结合 E_{gap} 动态分布图谱定位了潜在反应区域, 最后通过 Fukui 函数三重指数与 CDD 双参数联用 (图 3), 精确解析出了氨苄西林分子表面不同位点对亲核 (如 $\bullet\text{OH}$ 自由基)/亲电 (如空穴 h^+) 反应的选择性差异, 成功建立了降解路径预测的电子尺度判据。

借助前述活性位点的电子结构和反应活性位点理论计算, 结合 LC-MS 分析等手段, 可以更好地揭示其生成机制, 包括脱氢、羟基化和开环等反应, 从而更全面地解析抗生素的降解路径。Zheng 等^[45]在酮洛芬的降解途径研究中, 通过 DFT 优化分子构型后, 基于前线分子轨道 (HOMO/LUMO) 分布、Fukui 函数 (f^+/f^-) 及电荷密度差 (CDD)

分析, 识别出酮洛芬分子中的 C14、C15、C16、O17 和 O33 为易受活性自由基攻击的优势位点; 依据自由基捕获实验, 证实了 $\bullet\text{OH}$ 和 $\bullet\text{O}_2^-$ 在降解中的主导作用, 并通过 LC-MS 检测到羧基氧化、脱羧基及甲碳消除 3 类中间体, 最终构建了包含脱氢、羟基化与开环反应的 3 种可能的降解途径。Labidi 等^[46]在环丙沙星 (CIP) 的光催化降解机理研究中, 通过 f^0 、 f^+ 、 f^- 与 ESP 的协同分析, 发现 C11 位点兼具高亲核指数 ($f^+=0.081$) 和亲电指数 ($f^-=0.111$), 成为自由基 (如 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$) 攻击的主要靶点, 而 C1、C3、C5 等位点则因较高的 f^- 值 (0.082~0.027) 表现出亲电反应倾向; 同时, ESP 分布进一步证实了 C11、C8 及 C32 周边区域的强负电势特征 (电子富集), 与实验观测到的脱氟、噁环断裂等降解行为高度吻合。相反, C2、C4 等饱和碳/氮原子因 f 值趋近于零 (≤ 0.035) 且 ESP 呈中性, 被明确归类为惰性位点, 未参与降解反应。因而, QCS 能够清晰地阐明抗生素分子中反应位点的动态选择机制, 精确解析自由基降解路径。

2.1.2 降解路径的热力学与动力学验证

尽管 Fukui 函数 (f^+/f^-) 与电荷密度差 (CDD) 等量子化学描述符可有效识别抗生素分子的亲核/亲电位点, 却无法独立评估反应的热力学可行性及量化竞争性路径的贡献权重。联合吉布斯自由能 (G) 与活化吉布斯自由能 ($G^\ddagger$) 构建的 ΔG (产

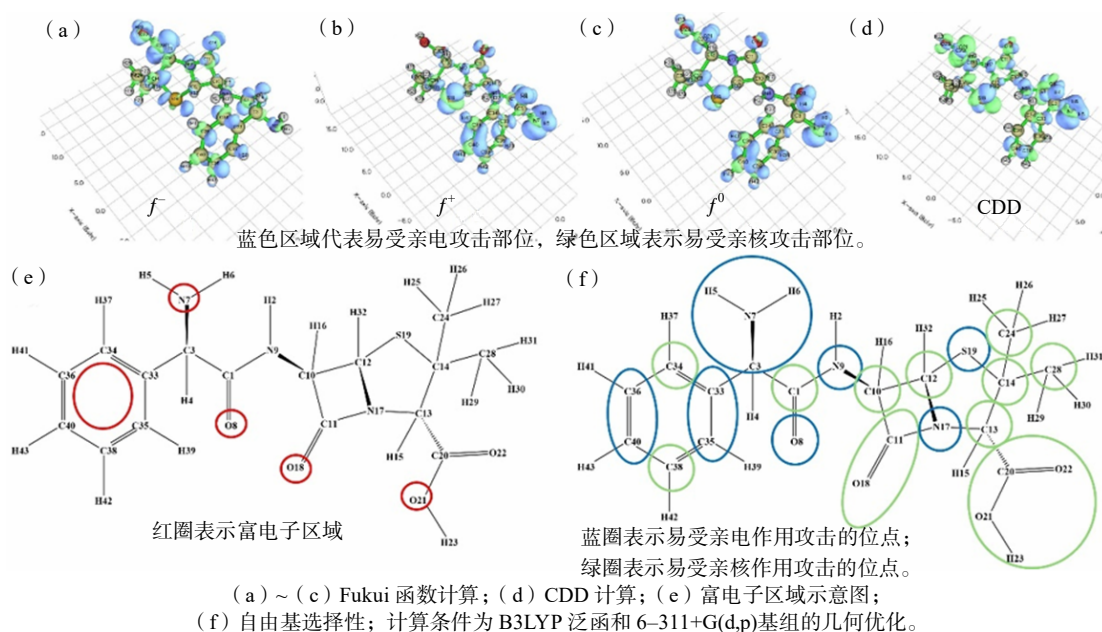


图3 氨苄西林的 Fukui 函数、双描述符 (CDD) 计算以及富电子区域示意和自由基选择性^[44]

物与反应物的自由能差,式(1)所示)和 $\Delta G^\ddagger$ (过渡态与反应物的自由能差,式(2)所示)双重判据体系,能够解决以上不足。 ΔG 能判定反应热力学自发性($\Delta G < 0$ 时自发),而 $\Delta G^\ddagger$ 则可量化动力学能垒,主导反应速率与路径竞争性^[47-49],从而能够得出吉布斯自由能判断化学反应自发性及其速率的逻辑流程(图4(a))。如果 ΔG 小于0,反应自发,可能涉及ROS的生成。随后分析 $\Delta G^\ddagger$ 是否小于阈值以确定反应是否快速,若反应自发且快速,通常无须附加外界条件;若反应自发但速率慢,则需外界条件促进。这有助于理解并控制高级氧化过程中自由基和非自由基的反应动力学。

$$\Delta G = G_{\text{product}}(T) - G_{\text{reactant}}(T) \quad (1)$$

$$\Delta G^\ddagger = G_{\text{TS}}(T) - G_{\text{reactant}}(T) \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_{\text{R}} n_{\text{TS}} / (\sigma_{\text{TS}} n_{\text{R}}) \quad (3)$$

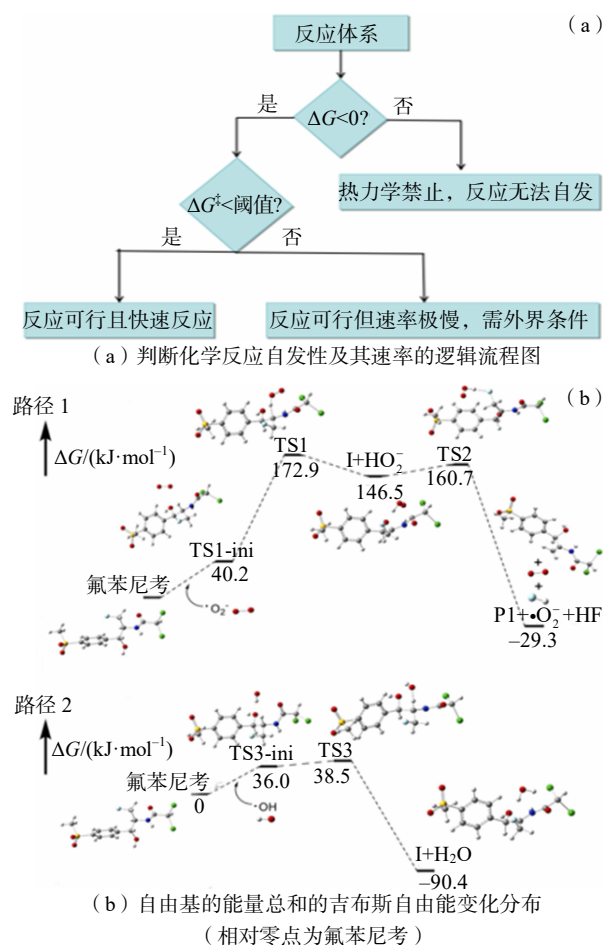
式中: $G_{\text{product}}(T)$ 、 $G_{\text{TS}}(T)$ 和 $G_{\text{reactant}}(T)$ 分别为生成物、过渡态和反应物的吉布斯自由能; σ_{R} 和 σ_{TS} 分别为反应物和过渡态的转动对称数; n_{R} 和 n_{TS} 分别为反应物和过渡态的手性异构体数量。对于大分子系统, σ 通常为1。

$$k_{\text{TST}} = \sigma \frac{k_{\text{B}} T}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{\Delta n} \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_{\text{B}} T} \right) \quad (4)$$

式中: k_{B} 为玻尔兹曼常数; h 为普朗克常数;本研究为双分子反应,所以 $\Delta n = 1$; T 为反应温度; P_0 为反应时的压力; $\Delta G^\ddagger$ 为活化自由能变; σ 为反应路径的简单性。由于隧穿效应可能会影响 k_{TST} ,因此通过Excel再次计算了传输系数 k ,并校正了 k_{TST} 。

当前研究中,通常采用Gaussian程序基于M06-2X/def2-TZVP方法优化过渡态结构,通过频率分析验证单一虚频(如 -385 cm^{-1}),并利用内禀反应坐标(Intrinsic Reaction Coordinate, IRC)追踪势能面梯度下降路径,确认过渡态连接正确的反应物与产物。结合过渡态理论计算速率常数(式(3)、(4)所示)及隧道效应校正,可定量解析反应动力学机制与取代基对路径选择性的影响。Tang等^[50]在证实氟苯尼考的脱氟机制过程中,通过吉布斯自由能计算(图4(b))发现, $\cdot\text{O}_2^-$ 夺取 $\beta\text{-H}$ ($\Delta G^\ddagger = 132.7 \text{ kJ/mol}$)并触发 $\text{C}-\text{F}$ 断裂($\Delta G^\ddagger = 14.2 \text{ kJ/mol}$)的路径能垒显著低于直接脱氟路径,且总 $\Delta G = -69.5 \text{ kJ/mol}$,表明 $\beta\text{-氟}$ 的消除为热力学自发过程;过渡态TS1中 $\beta\text{-H}$ 转移至 $\cdot\text{O}_2^-$ ($\text{C}-\text{H}$ 键长 0.157

nm , $\text{H}-\text{O}$ 距离 0.108 nm),TS2中 $\text{C}-\text{F}$ 键拉长至 0.162 nm ,虚频振动(-543 cm^{-1})动态验证了氟消除过程;同时,Hirshfeld电荷分析显示,脱氟后Cl的Fukui函数 f^+ 值从 0.005 升高至 0.199 ,其亲电活性增强与实验脱氟率提升(82.1%)一致,表明 $\beta\text{-氟}$ 消除为主路径,而脱氟为动力学加速的次级反应。



计算条件: B3LYP 泛函和 6-31G(d,p) 基集进行几何优化; 使用 SMD 模型考虑溶剂效应; 使用 6-311++G(d,p) 基集计算吉布斯自由能。

图4 判断化学反应的逻辑流程与吉布斯自由能变化^[50]

在抗生素 AOPs 降解研究中,仅依赖吉布斯自由能变(ΔG)评估降解路径的可行性存在显著局限性,须结合 Fukui 函数(f^+/f^-)进行联合分析。例如在氟喹诺酮抗生素的冻活化过氧乙酸降解中,得到环断裂路径的活化吉布斯自由能变($\Delta G^\ddagger = 14.5 \sim 128.5 \text{ kJ/mol}$)显著高于部分脱氟路径(如环丙沙星的降解路径, $\Delta G^\ddagger = 31.8 \text{ kJ/mol}$),但低于高能垒脱氟路径(如氟罗沙星的降解路径, $\Delta G^\ddagger = 97.9 \text{ kJ/mol}$),这并不能明确指出脱氟路径和噁环断裂

路径中哪一个占主导地位。而通过 Fukui 函数分析, 氟取代基的存在导致强烈的共轭吸电子效应, 使相邻的哌嗪位置的电子密度增加, 为电子转移创造了有利环境。因此双氟取代的哌环氮原子 ($f > 0.15$) 优先被高碘酸盐亲电攻击; 然而, 因强电负性与空间位阻反应活性极低, C9 位氟原子 ($f < 0.05$) 及乙基取代氟 (如 FLE), 虽然低能垒脱氟路径的速率常数比哌环断裂路径高出近 6 个数量级, 但实验产物中哌相关中间体占比仍大于 80%; IRC 轨迹验证过渡态仅连接哌断裂的初始态与终态, 表明高能垒脱氟路径动力学不可行, 而低能垒脱氟因副反应限制未主导产物分布, 最终从反应能垒和 Fukui 函数联合分析明确了哌环断裂的主路径^[51]。

以上分析显示, 自由能计算和相关参数的结合, 推动了对抗生素降解路径的研究从传统的静态电子描述符分析, 迈向对反应机制更全面、动态的深度解析。 ΔG 与 $\Delta G^\ddagger$ 的协同分析可系统筛选热力学可行 ($\Delta G < 0$) 且动力学高效 ($\Delta G^\ddagger$ 低) 的主路径。借助活化能垒量化与热力学驱动力, 并结合 IRC 路径追踪与电子结构演化验证, 量子化学模拟为抗生素降解路径的精准预测与实验设计提供了可实践的关键理论支撑。

2.2 活化机制的研究

2.2.1 活性物种活化位点的量子化学区分

AOPs 中 ROS 的活化机理直接影响了抗生素降解效率及产物分布。借助 Gaussian、Material Studio 等量子化学模拟软件, 研究者可通过构建催化剂模型及环境效应模拟, 动态解析活性位点的微观作用机制。在活化机制研究方面, QCS 主要围绕吸附能 (ΔE_{ads})、化学键重构与电荷转移 3 个核心维度展开, 其中 ΔE_{ads} 量化了氧化前驱体与催化剂之间的结合强度, 直接影响活性位点的选择性和活化效率; 而化学键重构不仅体现在氧化前驱体活化过程中化学键的拉伸与断裂, 还涉及反应动力学的调控、活性物种的生成; 电荷转移则能了解电子的转移富集情况, 揭示氧化前驱体与催化剂之间的电子流动机制, 是活化过程的核心驱动力。然而不同氧化剂体系的关键描述符参数存在显著差异, 以下将以过硫酸盐 (PMS/PDS)、 H_2O_2 、高碘酸盐 (PI) 这 3 种常用的氧化前驱体为例, 具体论述不同氧化前驱体活化生成 ROS 研究的差异。

在 PMS 活化机理研究过程中, Duan 等^[52]通过模拟计算键长、 ΔE_{ads} 、电子转移量 Q 证实, 缺陷石墨烯的空位和边缘位点相较于完整基面具有更长的 O—O 键长 ($L_{\text{O-O}}$)、更强的吸附能及更高的电子转移效率, 精准表达出 PMS 活化过程中自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成路径。与此不同的是, 在 PDS 活化过程中, 这 3 种 QCDs 无法有效表达电子转移主导的非自由基机制, 为此, 基于 DFT 的局部亲电性指数 (ω) 作为新型描述符 (式 (5)~(8) 所示), 系统阐释了吸附态 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的氧化能力与 O—O 键未断裂下的电子迁移规律^[53], 这为非自由基键描述符参数的确定提出了有效的解决思路和方法。特别地, PMS 与 PDS 的活化过程均可通过 O—O 和 S—O 键断裂引发自由基链式反应 (生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性物种), 而单线态氧 $^1\text{O}_2$ 的形成也大部分源于 O—O 或 S—O 键的拉伸与断裂的协同作用^[54]。从以上分析也可看出, $L_{\text{O-O}}$ 或 $L_{\text{S-O}}$ 的研究仍是解析 PMS 与 PDS 不同活化机制的普适性策略。

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

$$\mu = (E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (6)$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (7)$$

$$\omega = f^+ + \mu^2 / \eta \quad (8)$$

式中: E_g 为能隙; E_{LUMO} 为最低未占轨道的能量; E_{HOMO} 为最高占据轨道的能量; μ 为化学势; η 为化学硬度; ω 为局部亲电性指数; f^+ 为浓缩亲核福井函数。

在 H_2O_2 活化生成机制研究的化学键重构方面, $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的生成主要与 $L_{\text{O-O}}$ 相关, $\cdot\text{O}_2^-$ 的形成则与 O—H 键的拉伸 ($L_{\text{O-H}}$) 关联^[55-58]。而电子转移方面的表征, 现有研究已提出了多维分析方法。Zhang 等^[59]在活性炭与改性活性炭的静电势比较研究中发现, C=O 基团的引入显著改变了碳基面的电子结构, 引发了电子云密度的重新分布。该基团周围呈现出更高的电子密度, 形成了一个局域的电子富集区, 从而证实了 C=O 基团作为强电子供体, 在活化 H_2O_2 过程中具有高效提供电子的能力; Xie 等^[60]则通过对比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{S-Fe}_2\text{O}_3\text{-(Ca+Mg)/H}_2\text{O}_2$ 体系的界面微分电荷密度差, 量化了掺杂对电子迁移效率的提升; Liu 等^[61]进一步基于 $\text{MoS}_2/\text{FeS}_2$ 的 Bader 电荷转移量高于 MoS_2 和 FeS_2 , 表明了 $\text{MoS}_2/\text{FeS}_2$ 上形成的 Mo-S-Fe

键加速了催化剂向 H_2O_2 的电子转移。

PI 在 AOPs 中产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 和碘酸根自由基 (IO_3^-) 共 4 种 ROS, 在化学键重构角度通常都是先断裂或拉伸 I—O 键的^[62-63], 所以 PI 的活化过程普遍研究的是 ΔE_{ads} ^[64] 和 I—O 键^[65]。Guo 等^[66]在缺陷型黄铁矿激活过硫酸盐的催化机理的研究中, 利用 DFT 计算得出硫缺陷黄铁矿的吸附能 ($\Delta E_{\text{ads}}=-34.03\text{ eV}$) 高于黄铁矿面 (200) 的吸附能 ($\Delta E_{\text{ads}}=-32.29\text{ eV}$); 硫缺陷黄铁矿面上的 $L_{\text{I-O}}$ 从吸附前的 0.1886 nm 延长到吸附 PI 后 0.1907 nm , 致使 PI 更容易激活。对于电子转移方面的研究, Fan 等^[67]通过建模后的 Mn-CN 和 Mn-C_v-CN 的差分电荷密度, 描绘了电荷密度增加和减少的区域, 得到 Mn 原子周围的电荷分布发生了改变, 促使电子呈富集状态, 并与线性扫描伏安法 (LSV) 协同表征, 表明引入碳空位 CN 促进了 Mn 原子到 IO_4^- 的电子转移。而 Xiong 等^[68]通过 Bader 电荷表征, 得出 FeFeCu 传输到 PI 的电子量大于 FeCuCu、CuFe, 说明 PI 更有可能被 FeFeCu 位点活化。

基于以上与活化 ROS 相关的 QCDs 理论, 抗生素 AOPs 降解研究中也开始借鉴 QCS, 作为解析降解过程活化机理的理论支撑。Wang 等^[69]在研究抗生素降解的催化机制时, 利用 DFT 计算后得出: PMS 在 Ff-Ti₃C₂T_x-CoFe₂O₄ 催化剂表面的 ΔE_{ads} (-3.675 eV) 显著高于纯 CoFe₂O₄ (-2.643 eV), 且 $L_{\text{S-O}}$ 缩短至 1.444 nm , 触发 S—O 键异裂生成 $^1\text{O}_2$; 且差分电荷密度分析证实了电子从催化剂向 PMS 转移, 表明 Ff-Ti₃C₂T_x-CoFe₂O₄-PMS* 中间体的形成是诱导非自由基强氧化的关键因素; 同时, 结合 XPS 与 EPR 的表征结果, 验证了 $^1\text{O}_2$ 氧化是降解磺胺甲噁唑的主要贡献者, 占比达 65%, 揭示出氟化物游离 Ti₃C₂T_x-CoFe₂O₄ 水凝胶珠活化过硫酸盐 (PMS) 的微观机制。Zhou 等^[70]的研究则聚焦 PMS 体系, 量子模拟显示 PMS 在 ZVIPs@V₂C 表面的 $\text{O}_1/\text{O}_2/\text{O}_3$ 吸附构型引发 $L_{\text{O-O}}$ 拉伸至 0.145 nm (原始为 0.132 nm), 同时 O—H 键收缩至 0.099 nm , 表明 O—O 键优先断裂形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $^1\text{O}_2$ 活性物种, 并协同电子结构分析, 阐明了零价铁 (ZVIPs) 与二碳化钒 (V₂C) 的双活性位点的氧化还原循环再生协同机制, 即 V₂C 通过 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 多价态转

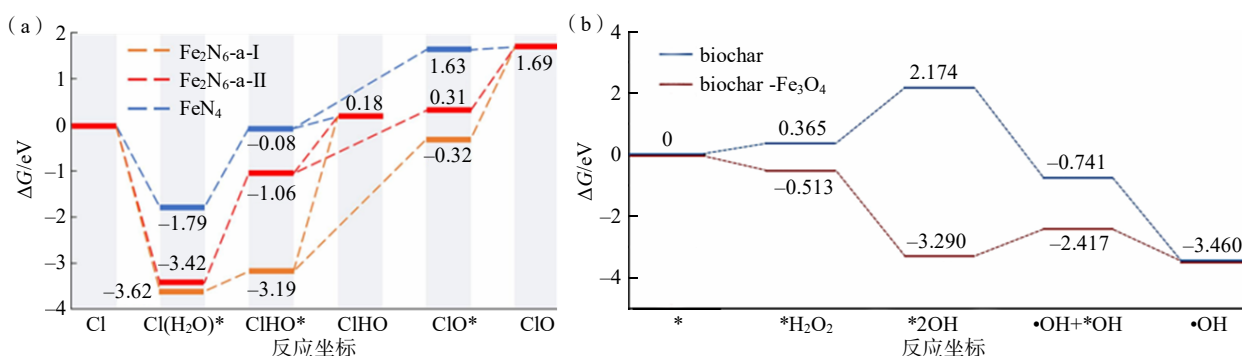
变加速 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 维持了铁循环效率, 阐释了 ZVIPs@V₂C 复合材料与 PMS 的相互作用机制。

通过对 QCDs 的 ΔE_{ads} 、化学键重构以及电荷转移这 3 个核心维度的深入研究, 不仅能够更全面地理解抗生素高级氧化降解过程中的活化机制, 而且为催化剂的设计和反应条件的优化提供了理论基础, 预示着未来活化过程研究将更加注重理论模拟与实验验证的结合, 推动新型、高效催化剂的开发, 增强反应体系对不同环境条件的适应性, 进一步阐明反应机理, 以及提高对降解产物环境风险的评估精度, 从而在环境修复领域实现高级氧化技术的更广泛应用和发展。

2.2.2 活化路径选择与调控机制

与抗生素降解机理研究类似, ΔG 计算和分析同样可展现活化路径的选择性差异。Shen 等^[71]在含氯水的催化机理的研究中通过 DFT 计算, 预测出经 $\text{Fe}_2\text{N}_6\text{-a}$ 活化形成的 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{\cdot-}$ 具有两个催化途径 (图 5(a)); 途径 I 和 II 的限速步骤分别是 HClO^* (吸附的 HClO) 去质子化 ($\Delta G=2.87\text{ eV}$) 和 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{\cdot-}$ 去质子化 ($\Delta G=2.56\text{ eV}$), 比较得出在热力学上, 途径 II 去质子化后脱附形成的游离 HClO 更有利, 并且游离 HClO 更容易与体系中 $\cdot\text{OH}/\text{Cl}\cdot$ 快速反应生成具备浓度优势的 $\text{ClO}\cdot$; 该预测得到了实验验证, 揭示了中性水环境中 Cl^- 催化生成 $\text{ClO}\cdot$ 的关键路径: $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{\cdot-} \rightarrow \text{HClO}^* \rightarrow \text{游离 HClO} \rightarrow \text{ClO}\cdot$ 。

与抗生素降解路径的反应可行性侧重研究不同的是, ΔG 在活化 ROS 体系 (如 H_2O_2 /过硫酸盐活化) 中的研究更聚焦于热力学驱动力的调控机制。例如 IRC 计算 CS@MIL-101(Fe)-PAA 催化活化 PMS 的 ΔG 计算 ($\Delta G=-1.46\text{ eV}$) 和低活化能垒 ($\Delta G^\ddagger=0.34\text{ eV}$), 表明该反应在热力学上高度自发且能量有利, 不仅解释了实验中体现出高效降解性能 (TCH 去除率大于 99%) 的原因, 还为催化剂中电子转移路径的优化提供了微观理论支撑^[72]。Zhang 等^[58]在计算生物炭 (biochar) 和 biochar-FeO 模型 H_2O_2 活化中每步反应的 ΔG 过程中发现, H_2O_2 吸附于催化剂表面形成 H_2O_2 ($\Delta G_{\text{biochar}}=0.365\text{ eV}$, $\Delta G_{\text{biochar-FeO}}=-0.513\text{ eV}$), O—O 键断裂生成 $2\cdot\text{OH}$ ($\Delta G_{\text{biochar}}=1.809\text{ eV}$, $\Delta G_{\text{biochar-FeO}}=-2.777\text{ eV}$), 其中一个 $\cdot\text{OH}$ 脱附 ($\Delta G_{\text{biochar}}=-2.915\text{ eV}$, $\Delta G_{\text{biochar-FeO}}=$



(a) Cl 的吸附吉布斯自由能变化, 结构优化和频率计算均在 M06-2X/6-311G(d,p)理论水平;

(b) 生物炭和生物炭-Fe 的吉布斯自由能比较, 结构优化和频率计算均在 M06-2X/6-31G(d)理论水平。

图 5 Cl 在催化剂上的吸附吉布斯自由能变化^[71]以及生物炭和生物炭-Fe 在 H₂O₂ 分解上的吉布斯自由能比较^[58]

0.873 eV) 后, 最终释放为游离•OH ($\Delta G_{\text{biochar}} = 2.719$ eV, $\Delta G_{\text{biochar-FeO}} = -1.043$ eV), 如图 5 (b) 所示; 经分析可知, 在 H₂O₂ 形成中间体*2OH 的过程中, ΔG 发生了变化, 表明内源性铁通过增强 H₂O₂ 的吸附与活化显著提升了•OH 生成的热力学驱动力, 同时提升了活化效率。

总之, QCS 理论框架通过吸附构型优化、电荷转移网络构建及能垒量化, 突破了传统表征对活化机制表观描述的局限, 为 AOPs 体系中自由基/非自由基路径的鉴别与调控提供了原子级视角。未来须结合原位动态模拟与机器学习算法, 解析复杂环境 (如共存污染物、pH 梯度) 对活化位点的动态影响, 推动 AOPs 体系的可控设计与效能优化。

3 催化剂结构与性能的多角度数据协同

近年来, 多功能掺杂催化剂的设计与开发显著提升了抗生素的降解效率, 但其复杂的结构与性能优化机制难以仅仅通过常规实验手段 (如 XPS、电荷迁移测试等) 全面解析。QCS 作为衔接微观电子结构与宏观催化性能的桥梁, 通过计算能带分布、界面电荷转移路径及态密度 (DOS) 等关键参数, 可与实验表征相结合, 形成多维度的协同验证体系。

功函数通过表征材料费米能级与真空能级的能量差, 可间接反映催化剂的能带结构特征。结合实验或理论计算, 可进一步确定导带底 (CB) 和价带顶 (VB) 的绝对能级值。CB 与 VB 的能级位置直接决定了催化剂的氧化还原能力及界面电荷转移方向。当两种催化剂形成异质结时, 其能带结

构的差异 (如 CB 与 CB、VB 与 VB 之间的相对偏移) 会在界面处形成电势差, 从而构建驱动光生电子与空穴定向迁移的“电势能势垒”。在此过程中, 电子局域函数 (ELF) 与电荷再分布分析方法 (如电荷密度差、电荷差异分布、Bader 电荷分析等) 可以通过互补机制辅助解析电荷转移路径, ELF 聚焦静态电子局域化特征 (如高局域化区域可能对应活性位点或电子供体, 低局域化区域则可能成为迁移通道), 为电荷转移的潜在起点与路径提供空间定位; 而电荷再分布分析方法通过量化反应前后电荷密度的动态演变 (如吸附分子周围的电子积累或耗散), 直观展示电荷迁移的宏观方向。若以灯泡发光实验类比, 功函数可视为表征电池电势能的核心参数, 而 ELF 与电荷再分布分析方法则类似于解析电路中电流走向。Duan 等^[73]在构建 CdS/硫掺杂 g-C₃N₄(GCNS) 异质结光催化剂时, 基于功函数差异 (CdS: 5.40 eV; GCNS: 3.86 eV) 预测了电子是从电势低的 GCNS 向电势高的 CdS 迁移的过程中形成了内建电场 (图 6 (a)、(b)), 结合 ELF 分布和电荷密度差分分析 (图 6 (c)、(d)、(e)), CdS 中部分 S 原子的电子分布减少, 而 GCNS 中 N 和 S 原子的电子更加密集。特别是 GCNS 中的 C 原子上积累了大量电子, 揭示出 C-S 键作为电子传输纽带的关键作用; DFT 计算得出 CdS/GCNS 的 O₂ 吸附能 (-31.97 eV) 强于纯前驱体 (CdS 或 GCNS), 证实了界面电荷重构显著提升了表面的氧活化效率 (图 6 (f)), 同步 XPS 分析显示 Bi 4f 结合能负移 0.3 eV, PL 光谱荧光强度降低 76%, 结合光沉积实验的 Pt/PbO₂ 空间分布特征, 完整揭

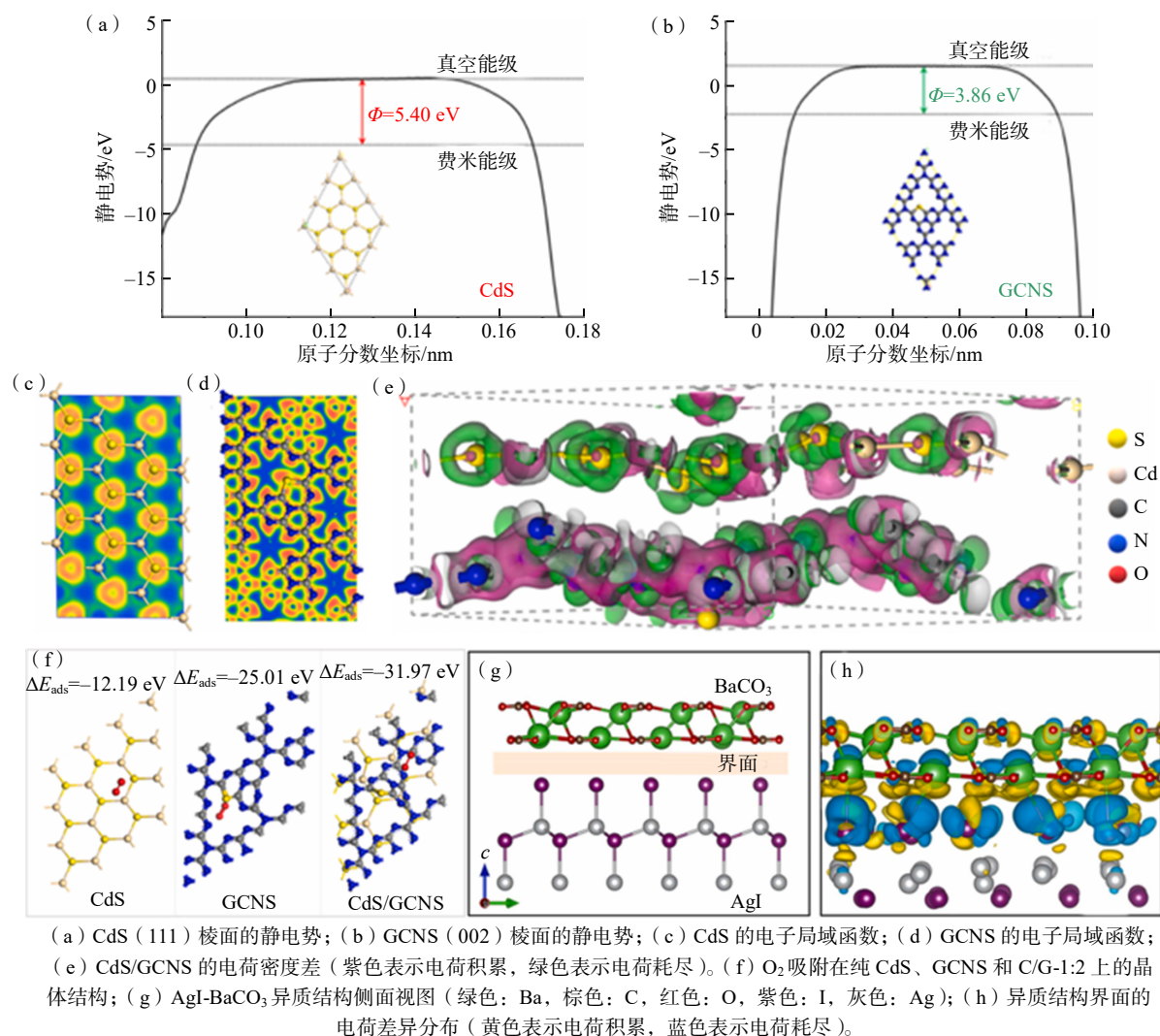


图6 CdS 与 GCNS 的静电势、电子局域函数、电荷密度差和 O_2 吸附的晶体结构以及 AgI-BaCO₃ 异质结构的侧面视图与界面电荷差异分布

图 (a) ~ (f) 来自文献^[73], 图 (g) 和 (h) 来自文献^[74]。计算条件: 图 (a) ~ (f) 模型使用 Materials Studio 8.0 的 CASTEP 模块, 基于 GGA-PBE 泛函进行第一性原理计算, 平面波截止能量为 400 eV, 能量收敛标准为 1×10^{-5} eV, 布里渊区采样为 $1 \times 1 \times 1$ Monkhorst-Pack 网格; 图 (g) 和 (h) 模型使用 VASP 5.4 软件包, PAW 方法, GGA-PBE 泛函, 平面波基组截断能为 400 eV, 高斯尾随宽度为 0.2 eV, 布里渊区采样为 $3 \times 3 \times 1$ K 点, 原子力收敛标准为 0.1 eV/nm。

示了 S 型异质结特有的载流子定向迁移机制, 实现了光催化性能的原子级阐释。Yu 等^[74]通过 AgI-BaCO₃ 的电荷差分布计算分别可视化了蓝色和黄色区域中电子的消耗和积累 (图 6 (g)、(h))。值得注意的是, 界面处的电荷重新分布导致在 BaCO₃ 上产生了一个富电子区域, 在 AgI 上产生了一个缺电子区域, 从而实现了电子从 AgI 到 BaCO₃ 的转移。为了深入研究界面相互作用, 研究者还进行了 ELF 计算, 结果揭示了 BaCO₃ 中的 Ba 原子和 AgI 中的 I 原子之间存在强烈的 Ba—I 共价相互作用,

这构成了加速界面电子转移的特定通道, 结合 Ag 3d 结合能偏移及 CO₃²⁻ 自由基选择性攻击四环素富电子基团的 XPS 表征结果, 阐明了异质结降解速率常数提升 27.2 倍的本质来源于 Ba—I 共价作用所导致的加速界面电子转移的特定通道。

DOS 和局域态密度 (LDOS) 能够从原子或轨道尺度解析电子态密度的分布特征, 定量揭示催化剂中关键原子对能带位置 (如导带/价带边界的形成) 及电子转移路径 (如活性位点与反应物轨道之间的耦合) 的微观调控机制。相较于功函数研究的

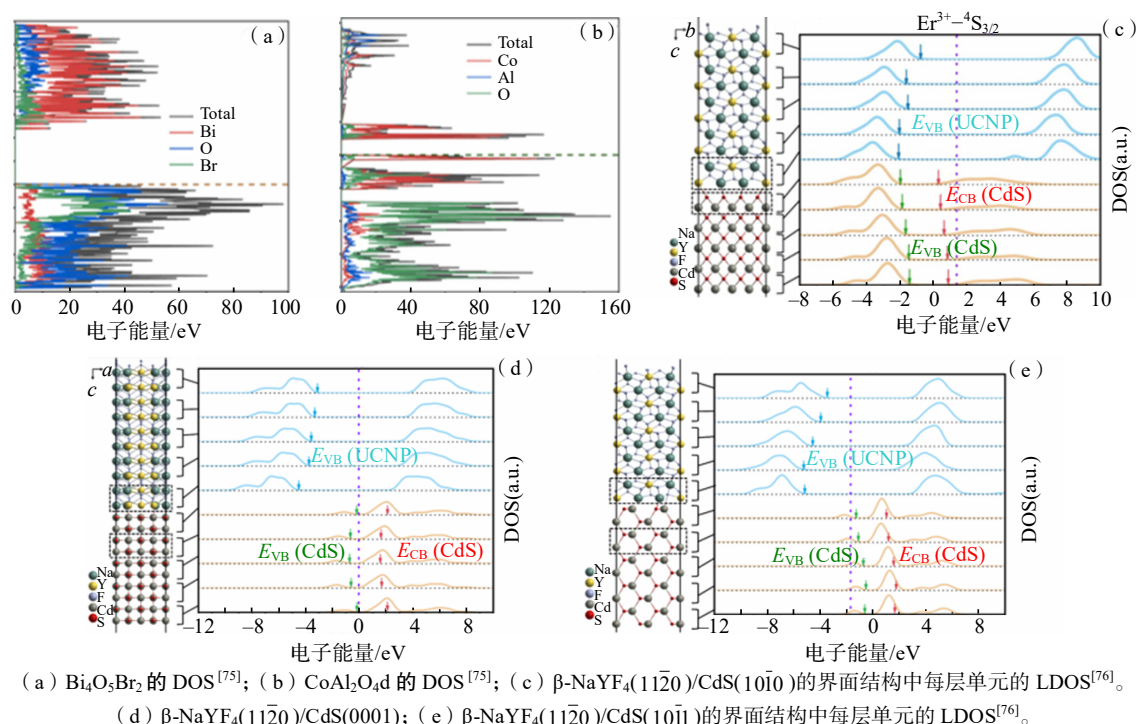


图 7 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 、 CoAl_2O_4 的 DOS 以及 $\beta\text{-NaYF}_4(11\bar{2}0)/\text{CdS}(10\bar{1}0)$ 、 $\beta\text{-NaYF}_4(11\bar{2}0)/\text{CdS}(0001)$ 和 $\beta\text{-NaYF}_4(11\bar{2}0)/\text{CdS}(10\bar{1}1)$ 的界面结构中每层单元的 LDOS。

计算条件: $\beta\text{-NaYF}_4/\text{CdS}$ 界面模型的 DFT+U 计算条件: 采用 VASP 软件包, PAW 赝势和 PBE-GGA 泛函; 超胞尺寸为 $2 \times 1 \times 4$; 动能截断为 500 eV, 高斯抹平宽度为 0.05 eV; 原子力收敛标准为 <0.2 eV/nm; 真空层约 2 nm。

宏观驱动力或 ELF 的静态局域化特征, LDOS 可更精准定位能量变化的原子来源, 并直观关联活性原子的电子结构与催化性能的构效关系。Li 等^[75]便通过 DOS 分析 Z 型 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 异质结证明了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 的导带主要归因于 Bi 原子轨道的杂化, 而 CoAl_2O_4 CB 的导带主要是 Co 原子轨道的杂化结果 (图 7 (a) 和 (b)), 并与功函数差异 ($\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$: 6.12 eV; CoAl_2O_4 CB: 6.03 eV) 和 EIS 测试 (电荷转移电阻降低 58%) 等实验数据印证了 Z 型载流子传输路径的高效性。Wu 等^[76]模拟计算每个单元层在 $\beta\text{-NaYF}_4(11\bar{2}0)/\text{CdS}(10\bar{1}0)$ 界面结构中的局域态密度, 得到结构中 $\beta\text{-NaYF}_4$ 的 $\text{Er}^{3+}-4\text{S}_{3/2}$ 激发态位于 CdS 的 E_{CB} 边以上 (图 7 (c)), 这满足从 $\text{NaYF}_4(11\bar{2}0)$ 到 $\text{CdS}(10\bar{1}0)$ 的自发能量转移条件; 然而, $\beta\text{-NaYF}_4$ 中的 $\text{Er}^{3+}-4\text{S}_{3/2}$ 激发态位于 CdS 的 E_{CB} 边以下 (图 7 (d) 和 (e))。能量转移可能仅在 $\beta\text{-NaYF}_4(11\bar{2}0)/\text{CdS}(10\bar{1}0)$ 界面发生, 进一步证实了 NGFY@CdS/MWCNTs 光催化剂中存在 Förster 共振能量转移过程。

从以上 QCS 和实验验证联合分析可以知道, QCS 与实验数据的深度互证, 能够系统解析催化剂活性位点设计、界面电荷重构及缺陷工程的微观机制, 为高性能催化材料的理性开发提供了跨尺度融合的理论框架和实现方式。

4 结论与展望

近年来, 量子化学模拟在与抗生素高级氧化降解的跨尺度融合中已展现出重要价值, 为降解机理解析、催化剂理性设计及反应路径预测提供了理论支撑。相较于传统实验方法, QCS 通过电子结构分析和热力学计算, 能够精准识别抗生素分子的关键反应位点, 预测自由基与非自由基主导的降解路径差异, 从电子尺度揭示降解反应的本质规律, 有效弥补了经验性分析的不足。在催化剂设计方面, QCS 结合能带结构计算 (如 DFT) 和界面电荷分析, 阐明了异质结、缺陷工程及掺杂策略对催化剂性能的调控机制, 为高性能催化剂的开发提供了理论依据。同时, QCS 与实验表征 (如 EPR、XPS

等)的协同应用,不仅提高了降解机理研究的准确性,也为复杂环境体系(如共存污染物干扰)的动态过程模拟提供了新思路。

面向未来,量子化学模拟与抗生素高级氧化降解的跨尺度融合应进一步拓展其研究维度。建议在多尺度视角下融合 QSAR 与机器学习方法,构建“模拟预判-实验验证-定向调控”的动态循环框架。通过毒性演化的动态模拟与多尺度表征数据驱动,实现降解产物低毒化催化剂的靶向开发,推动 AOPs 体系从风险被动应对转向生态毒性精准防控。这一研究范式的创新将有助于突破传统治理模式的局限,最终实现新污染物可持续治理的智能化范式跃迁。

参考文献:

- [1] KLEIN E Y, VAN BOECKEL T P, MARTINEZ E M, et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015[J]. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 2018, 115(15):E3463-E3470.
- [2] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges[J]. *Science of the total environment*, 2015, 532:112-126.
- [3] GUPTA S, GRAHAM D W, SREEKRISHNAN T R, et al. Heavy metal and antibiotic resistance in four Indian and UK rivers with different levels and types of water pollution [J]. *Science of the total environment*, 2023, 857:159059.
- [4] ADEBISI Y A, OGUNKOLA I O. The global antimicrobial resistance response effort must not exclude marginalised populations[J]. *Tropical medicine and health*, 2023, 51(1):33.
- [5] YANG X R, CHEN Z, ZHAO W, et al. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water[J]. *Chemical engineering journal*, 2021, 405:126806.
- [6] TONG C L, ZHUO X J, GUO Y. Occurrence and risk assessment of four typical fluoroquinolone antibiotics in raw and treated sewage and in receiving waters in Hangzhou, China[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2011, 59(13):7303-7309.
- [7] LI S, SHI W Z, LIU W, et al. A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005—2016)[J]. *Science of the total environment*, 2018, 615:906-917.
- [8] 生态环境部, 工业和信息化部, 农业农村部, 等. 重点管控新污染物清单(2023 年版)[EB/OL]. [2024-12-21]. <https://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk02/202212/W020221230613338823204.pdf>.
- [9] 李世杰, 戎珂, 王晓琴, 等. 一种新型 Carbon Quantum Dots/CdS/Ta₃N₅S 型异质结纤维光催化材料用于高效降解抗生素[J]. *物理化学学报*, 2024, 40(12):2403005.
- [10] 周阳. 量子化学模拟 g-C₃N₄ 光催化降解诺氟沙星体系的氧化机制[D]. 金华: 浙江师范大学, 2019.
- [11] YANG B W, MA Q, HAO J M, et al. Periodate-based advanced oxidation processes: a review focusing on the overlooked role of high-valent iron and manganese species[J]. *Chemosphere*, 2023, 337:139442.
- [12] BETHI B, SONAWANE S H, BHANVASE B A, et al. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review[J]. *Chemical engineering and processing: process intensification*, 2016, 109:178-189.
- [13] 李林云, 段宇婧, 侯捷. 饮用水中新污染物的来源、风险评估和防控治理的研究进展[J]. *应用生态学报*, 2023, 34 (12):3447-3456.
- [14] LIU T B, SHI W G, WANG X, et al. Silicate-intercalated NiFe layered double hydroxide for multi-pathway antibiotic degradation via enhanced peroxymonosulfate activation[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2025, 702(Pt 2):138960.
- [15] MOUSSAVI G, REZAEI M, POURAKBAR M. Comparing VUV and VUV/Fe²⁺ processes for decomposition of cloxacillin antibiotic: degradation rate and pathways, mineralization and by-product analysis[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 332:140-149.
- [16] LEI J W, DUAN P Z, LIU W J, et al. Degradation of aqueous cefotaxime in electro-oxidation – electro-Fenton – persulfate system with Ti/CNT/SnO₂-Sb-Er anode and Ni@NCNT cathode[J]. *Chemosphere*, 2020, 250:126163.
- [17] TIAN J Q, LIANG L Y, LI Q, et al. Association between microplastics in human amniotic fluid and pregnancy outcomes: detection and characterization using Raman spectroscopy and pyrolysis GC/MS[J]. *Journal of hazardous materials*, 2025, 482:136637.
- [18] FAN J W, ZHU Y J, MA T, et al. Multiscale study on aging process and mechanism of high viscosity asphalt: macro-micro experiments and quantum chemical molecular simulation[J]. *Construction and building materials*, 2023, 402:133059.
- [19] WANG Y X, YANG C, BAI Y, et al. Atomic-level removal mechanism study of nickel-phosphorus (Ni-P) alloy based on AIMD and DFT calculation[J]. *Applied surface science*, 2025, 709:163816.
- [20] SHIKANO Y, WATANABE H C, NAKANISHI K M, et

- al. Post-Hartree-Fock method in quantum chemistry for quantum computer[J]. The European physical journal special topics, 2021, 230(4):1037-1051.
- [21] GENTILE F S, PICCA F, DE FALCO G, et al. Soot inception: a DFT study of σ and π dimerization of resonantly stabilized aromatic radicals[J]. Fuel, 2020, 279:118491.
- [22] HU D L, GU X Y, DONG Q, et al. Investigating the bio-rejuvenator effects on aged asphalt through exploring molecular evolution and chemical transformation of asphalt components during oxidative aging and regeneration [J]. Journal of cleaner production, 2021, 329:129711.
- [23] PLEHIERS P P, LENGUEL I, WEST D H, et al. Fast estimation of standard enthalpy of formation with chemical accuracy by artificial neural network correction of low-level-of-theory *ab initio* calculations[J]. Chemical engineering journal, 2021, 426:131304.
- [24] LYU Y T, HUANG T B, LIU W, et al. Unveil the quantum chemical descriptors determining direct photo-degradation of antibiotics under simulated sunlight: Batch experiments and model development[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2022, 10(3):108086.
- [25] 丁世敏. 磺胺类抗生素的光降解及其光致毒性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2019.
- [26] XU Q, ZHU Y C, MA S, et al. Substituent structure variances alter degradation pathways of sulfonamides in UV/PAA system: insights from intermediates, ROS, and DFT calculations[J]. Journal of hazardous materials, 2025, 485:136806.
- [27] WANG J, HU Y H, AN L, et al. An efficient strategy for BDD electrode drive electro-catalysis triggering active species on lincomycin and antibiotic resistance genes removal: electron transfer based on calculation modeling [J]. Journal of hazardous materials, 2025, 491:137915.
- [28] PRASANNA S B, JAGTAP A A, RAMANATHAN S, et al. Accelerated photocatalytic degradation of furaltadone antibiotic over a dual Z-scheme $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7/\text{NiS}_2/\text{V@g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure by persulfate under visible-light irradiation: DFT, toxicity, and antibacterial activity studies [J]. Chemical engineering journal, 2025, 505:159579.
- [29] LI Y N, YANG J, WANG J Q, et al. Oxidative degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate(VI): kinetics, reaction mechanism, and theoretical calculations [J]. Chemical engineering journal, 2025, 513:162970.
- [30] ZHANG R Y, LI Q, DU H, et al. A review on the correlation among active sites, oxidative species, and degradation routes in persulfate activation by carbon-based iron composites for antibiotics oxidation[J]. Chemical engineering journal, 2025, 518:164833.
- [31] WANG P, ZHANG H X, WU Z H, et al. A data-based review on norfloxacin degradation by persulfate-based advanced oxidation processes: systematic evaluation and mechanisms[J]. Chinese chemical letters, 2023, 34(12): 108722.
- [32] XIE Z H, HE C S, PEI D N, et al. Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs)[J]. Chemical engineering journal, 2023, 468:143778.
- [33] GUO S T, LIU J, QIAN W, et al. A review of quantum chemical methods for treating energetic molecules[J]. Energetic materials frontiers, 2021, 2(4):292-305.
- [34] COOK D B. *Ab initio* valence calculations in chemistry [M]. London: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [35] LOUIE S G, CHAN Y H, DA JORNADA F H, et al. Discovering and understanding materials through computation[J]. Nature materials, 2021, 20(6):728-735.
- [36] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16, revision A.03[CP]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.
- [37] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [38] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol3 approach[J]. The journal of chemical physics, 2000, 113(18):7756-7764.
- [39] ZHENG X Y, XU S P, WANG Y, et al. Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)- TiO_2 nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism[J]. Journal of colloid and interface science, 2018, 527:202-213.
- [40] BARHOUMI N, OLVERA-VARGAS H, OTURAN N, et al. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcocopyrite[J]. Applied catalysis B: environmental, 2017, 209:637-647.
- [41] ZHOU Q, WANG S L, ZHANG C, et al. Mechanistic insights and performance evaluation of ZnFe-Modified bovine manure biochar in activating peroxymonosulfate for efficient thiamethoxam degradation: a combined DFT calculation and degradation pathway analysis[J]. Chemical engineering journal, 2024, 500:156770.
- [42] AZQANDI M, NATEQ K, AMARZADEH M, et al.

- Intensified photo-decontamination of tetracycline antibiotic by S-scheme spinel manganese ferrite-grafted ZIF-8 heterojunction photocatalyst: mechanism conception, degradation pathway and DFT studies[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2024, 12(3):112875.
- [43] ZHANG K J, ZHOU X Y, DU P H, et al. Oxidation of β -lactam antibiotics by peracetic acid: reaction kinetics, product and pathway evaluation[J]. *Water research*, 2017, 123:153-161.
- [44] YU J X, GU T Y, WANG R Y, et al. Low toxicity mechanistic insights into Z-scheme $\text{WO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{DSB}$ photocatalysts for efficient ampicillin degradation[J]. *NPJ clean water*, 2025, 8:34.
- [45] ZHENG X N, HAN R, JIANG X Y, et al. Fabrication of ternary $\text{UiO-66}(\text{Ce})/\text{Ag}/\text{BiOBr}$ heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of ketoprofen *via* effective electron transfer process: pathways, DFT calculation and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 305:135352.
- [46] LABIDI A, REN H T, LIANG X X, et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic by novel heterostructured coal fly ash waste: mechanism insight, toxicity pathway and DFT calculation [J]. *Materials today chemistry*, 2024, 42:102388.
- [47] TRUHLAR D G, GARRETT B C, KLIPPENSTEIN S J. Current status of transition-state theory[J]. *The journal of physical chemistry*, 1996, 100(31):12771-12800.
- [48] LU T, CHEN Q X. Shermo: a general code for calculating molecular thermochemistry properties[J]. *Computational and theoretical chemistry*, 2021, 1200:113249.
- [49] AHDOUR A, DOUIHI N, TAOUFYQ A, et al. Electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of Tetracycline using $\text{BaHPO}_4/\text{SSA}$ photoanode: insights from BBD-RSM and CCD-RSM experimental designs[J]. *Surfaces and interfaces*, 2025, 58:105874.
- [50] TANG Z, KONG Y F, QIN Y, et al. Performance and degradation pathway of florfenicol antibiotic by nitrogen-doped biochar supported zero-valent iron and zero-valent copper: a combined experimental and DFT study[J]. *Journal of hazardous materials*, 2023, 459:132172.
- [51] LIN H, ZHANG Y, LIU Y C, et al. Degradation of quinolone antibiotics by freeze activated periodate: effect of the number of fluorine substituents and DFT calculations [J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2024, 12(3):112980.
- [52] DUAN X G, SUN H Q, AO Z M, et al. Unveiling the active sites of graphene-catalyzed peroxymonosulfate activation[J]. *Carbon*, 2016, 107:371-378.
- [53] NIE C Y, DAI Z H, LIU W J, et al. Criteria of active sites in nonradical persulfate activation process from integrated experimental and theoretical investigations: boron-nitrogen-co-doped nanocarbon-mediated peroxydisulfate activation as an example[J]. *Environmental science: nano*, 2020, 7(7):1899-1911.
- [54] TU S H, SUN L, ZHANG H X, et al. Single Fe atom anchored by N vacancy of C_3N_4 activates PMS for efficient degradation of refractory organics: the key role of non-radical pathway through $^1\text{O}_2$ and Fe(IV)=O [J]. *Journal of environmental sciences*, 2026, 159:339-348.
- [55] TIAN H R, CUI K P, CHEN X, et al. Interlayer-limited single-atom sub-nanoreactor facilitates efficient H_2O_2 activation[J]. *Separation and purification technology*, 2025, 362:131686.
- [56] HAO Z K, JIANG L P, TAN R, et al. Selenium doped CeO_2 catalysts efficiently activated H_2O_2 for norfloxacin degradation: oxygen vacancies mediated electron transfer processes[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2025, 13(2):115535.
- [57] LIU Y Y, WU J, YANG J Y, et al. FeOCl/MOF -derived In_2S_3 photocatalysts with high H_2O_2 adsorption: degradation mechanism, H_2O_2 activation process[J]. *Environmental research*, 2024, 257:119350.
- [58] ZHANG G H, ZHOU L, TAN X F, et al. Endogenous iron-enriched biochar loaded nickel-foam cathode in electro-Fenton for ciprofloxacin degradation: performance, mechanism and DFT calculation[J]. *Chemical engineering journal*, 2024, 498:155446.
- [59] ZHANG X L, WU C Y, WANG Z H, et al. Degradation of phenol by metal-free electro-Fenton using a carbonyl-modified activated carbon cathode: promoting simultaneous H_2O_2 generation and activation[J]. *Environmental research*, 2024, 263:120020.
- [60] XIE Z Q, LI F, BELVER C, et al. Surface and morphology modulated adsorption-activation of trace concentration hydrogen peroxide with multiple electron transfer pathways and sustained Fenton reactions[J]. *Applied catalysis B: environment and energy*, 2025, 364:124840.
- [61] LIU H D, CHENG M, LIU Y, et al. $\text{MoS}_2/\text{FeS}_2$ heterojunction nanocomposites efficiently activating H_2O_2 for pollutant control: Insights into the mechanism[J]. *Separation and purification technology*, 2025, 355:129659.
- [62] CHOI Y, YOON H I, LEE C H, et al. Activation of periodate by freezing for the degradation of aqueous organic pollutants[J]. *Environmental science & technology*, 2018, 52(9):5378-5385.

- [63] HE L Y, YANG S D, SHEN S T, et al. Novel insights into the mechanism of periodate activation by heterogeneous ultrasonic-enhanced sludge biochar: relevance for efficient degradation of levofloxacin[J]. Journal of hazardous materials, 2022, 434:128860.
- [64] LING C, WU S, HAN J G, et al. Sulfide-modified zero-valent iron activated periodate for sulfadiazine removal: performance and dominant routine of reactive species production[J]. Water research, 2022, 220:118676.
- [65] SUN P J, XIONG J, SUN P, et al. Additional O doping significantly improved the catalytic performance of Mn/O co-doped g-C₃N₄ for activating periodate and degrading organic pollutants[J]. Separation and purification technology, 2024, 331:125593.
- [66] GUO T, FAN J W, GAO J, et al. Green mechanochemical synthesis of defect-rich pyrite for mine wastewater degradation by periodate activation[J]. Separation and purification technology, 2025, 361:131273.
- [67] FAN C H, WANG D B, FENG Y Y, et al. Efficient activation of periodate for sulfamethoxazole degradation by modulating charge density in single-atom Mn regions via carbon vacancies in carbon nitride[J]. Separation and purification technology, 2025, 359:130515.
- [68] XIONG Y, TANG X H, LIU Y Y, et al. Activation of periodate by chalcopyrite for efficient degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Separation and purification technology, 2024, 333:125813.
- [69] WANG F, ZHANG Y R, PENG Y Y, et al. Continuous peroxymonosulfate activation for antibiotics degradation via fluorine-free-Ti₃C₂T_x-CoFe₂O₄ hydrogel beads: performance, mechanism and application[J]. Applied catalysis B: environment and energy, 2024, 358:124441.
- [70] ZHOU Y L, TANG Z, ZHAO X L, et al. Enhanced degradation of ofloxacin by novel zero-valent iron particles@V₂C MXene composites with efficient activation of peroxomonosulfate: mechanistic insights and DFT calculations[J]. Chemical engineering journal, 2025, 504:158893.
- [71] SHEN L N, YU X Y, LI M X, et al. The *in situ* generation of ClO• by single- and dual-atom catalysis of chloride ions to degrade sulfonamide antibiotics: a DFT study[J]. Chemical engineering journal, 2024, 485:149719.
- [72] ZHENG X, YANG Z M, ZENG G Y, et al. Enhancing antibiotic removal of mixed matrix membranes through electrostatic surface segregation of MIL-101(Fe) catalysts [J]. Chemical engineering journal, 2025, 505:159865.
- [73] DUAN X, YANG J, ZHU J Q, et al. Activated CdS/sulfur doped g-C₃N₄ photocatalyst for dye and antibiotic degradation: experimental and DFT verification of S-scheme heterojunction[J]. Environmental research, 2025, 266:120487.
- [74] YU M F, KONG X Y, LUO J H, et al. Carbonate radicals mediated catalytic degradation of antibiotics over earth-abundant BaCO₃-based system: performance, mechanism and calculation[J]. Journal of alloys and compounds, 2024, 1004:175687.
- [75] LI Z X, ZHANG R, XU M Q, et al. Modification of bismuth-rich to synthesize floral spherical Z-type heterojunction CoAl₂O₄/Bi₄O₅Br₂ photocatalysts for photocatalytic degradation of tetracycline: DFT calculations, toxicity assessment[J]. Journal of alloys and compounds, 2025, 1010:177864.
- [76] WU G D, XUE J Q, LEI D S, et al. β-NaGdF₄: Yb, Er@CdS/MWCNTs photocatalysts with efficient interfacial energy migration for full-spectrum light-driven antibiotic degradation: construction and DFT insight[J]. Applied surface science, 2024, 664:160248.

(责任编辑 韩 超)