

基于密度泛函理论的外电场下 $C_5F_{10}O$ 的结构及其激发特性

李亚莎 孙林翔 周筱 陈凯 汪辉耀

Structure and excitation characteristics of $C_5F_{10}O$ under external electric field based on density functional theory

Li Ya-Sha Sun Lin-Xiang Zhou Xiao Chen Kai Wang Hui-Yao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 013101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191455

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191455>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory
物理学报. 2018, 67(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

基于密度泛函理论的 $C_{24}H_{38}O_4$ 分子外场效应研究

Investigation of external electric field effect on $C_{24}H_{38}O_4$ molecule by density functional theory
物理学报. 2018, 67(6): 063102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172022>

外场作用下 $C_{12}H_4Cl_4O_2$ 的分子结构和电子光谱研究

Molecular structure and electronic spectrum of $C_{12}H_4Cl_4O_2$ under external electric field
物理学报. 2018, 67(22): 223101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181454>

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 <https://doi.org/10.7498/aps.66.103102>

外电场作用下 MoS_2 的分子结构和电子光谱

Molecular structure and electronic spectrum of MoS_2 under external electric field
物理学报. 2019, 68(17): 173101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190781>

基于密度泛函理论的La掺杂-TiAl体系结构延性与电子性质

Ductile and electronic properties of La-doped gamma-TiAl systems based on density functional theory
物理学报. 2017, 66(6): 066103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.066103>

基于密度泛函理论的外电场下 $C_5F_{10}O$ 的结构及其激发特性*

李亚莎[†] 孙林翔 周筱 陈凯 汪辉耀

(三峡大学电气与新能源学院, 宜昌 443002)

(2019年9月24日收到; 2019年10月23日收到修改稿)

采用密度泛函 (DFT) B3LYP/6-311g(d) 对 $C_5F_{10}O$ 分子进行几何结构优化, 研究外加电场 (0-0.03 a.u., 1 a.u. = 5.142×10^{11} V/m) 对分子的几何结构、能量、前线轨道能级、红外光谱的影响. 在相同基组下, 采用 TD-DFT 方法计算和分析 $C_5F_{10}O$ 的轨道成分和激发特性. 研究表明: 随着电场增加, 5C-15F 与 4C=16O 键能逐渐减小, 键长增大; 13F 原子的电荷布居数变化最快, 更容易在外电场力的作用下失去电子; 分子体系势能不断增加, 稳定性逐渐减低; 能隙 E_G 值不断减小, 分子更容易激发到激发态参与到化学反应中. 红外光谱中, 4 个吸收峰发生蓝移, 4 个吸收峰发生了红移. 使用空穴-电子分析法, 指认了 $C_5F_{10}O$ 分子前 8 个单重激发态的激发特征. 第一激发态的激发能微小增长, 波长减小, 出现蓝移; 其余激发态的激发能均降低, 波长均变长, 发生红移, 导致 $C_5F_{10}O$ 分子中的电子变得越来越容易激发, 体系的稳定程度减小.

关键词: $C_5F_{10}O$, 密度泛函, 外电场, 激发态

PACS: 31.15.E-, 31.10.+z, 31.15.ae, 31.15.vj

DOI: 10.7498/aps.69.20191455

1 引言

六氟化硫 (SF_6) 气体具有较高的绝缘性能和灭弧能力, 并且很难参与化学反应, 因此被广泛应用于大量高压设备中, 如气体绝缘封闭组合电器 (GIS)、充气柜 (C-GIS)、气体绝缘断路器 (GCB) 和气体绝缘管道母线 (GIL) 等^[1-4]. 然而, SF_6 气体的温室效应值 (GWP) 约为 CO_2 的 23900 倍, 并且由于 SF_6 的化学性质极为稳定, 能在空气中稳定存在 3000 多年^[5,6]. 因此在 1997 年联合国气候变化公约缔约方签订了《京都议定书》, 将 SF_6 列为限制性使用的温室气体之一, 限制其使用量^[7]. 而使用 N_2 、 CO_2 气体与 SF_6 混合, 虽可以降低其使用量, 但通常需要进行高压压缩. 考虑经济效益以及可行性问题, 寻找同 SF_6 气体绝

缘性能相当, 温室效应指数较低的新型环保型绝缘气体成为国内外研究的热点^[8].

全氟五碳酮 ($C_5F_{10}O$) 不可燃、不破坏臭氧层、具有超低 (GWP ≈ 1) 的全球变暖潜能值, 在大气中存在时间约为 16 d, 并且电气绝缘强度为 SF_6 的 2.1 倍, 可在多种绝缘设备中代替 SF_6 , 是近年来发现的最有潜力替代六氟化硫的绝缘气体之一^[9]. 瑞士 ABB 公司将 $C_5F_{10}O$ 与空气混合, 用于 22 kV 开关柜并通过了根据 IEC 62271-200-2001 进行的应用性能测试^[10].

目前针对 $C_5F_{10}O$ 气体的研究主要有: $C_5F_{10}O$ 纯气和混合气体的介电性能研究^[11-15], $C_5F_{10}O$ 与空气混合气体的有效电离系数研究^[16], $C_5F_{10}O/CO_2$ 混合气体的绝缘性能及其应用^[17], $C_5F_{10}O/CO_2$ 混合气体燃弧特性的研究^[18], $C_5F_{10}O/CO_2$ 和 $C_5F_{10}O/N_2$ 电弧等离子体热动属

* 国家自然科学基金 (批准号: 51577105) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liyasha@ctgu.edu.cn

性与运输参数对比分析^[19], 环保型绝缘气体 C₅F₁₀O 的构象分析^[20], 氧气对 C₅F₁₀O/N₂/O₂ 混合气体工频击穿电压和分解特性的影响研究^[21], 300—3500 K 下 C₅F₁₀O 分解组分的变化特征^[22]. 随着分子模拟技术的发展, C₅F₁₀O 气体越来越多地应用于高电压绝缘领域^[23]. 而外电场对 C₅F₁₀O 的分子结构及激发特性的影响研究还鲜有报道.

分子结构决定分子的性质, 为研究气体分子 C₅F₁₀O 的放电特性, 需要计算 C₅F₁₀O 的分子结构. 在外电场的作用下, 气体中的少量电子加速撞击气体分子电离出更多的电子, 进而形成电子崩, 因此分子在外场作用下的特性研究是许多领域的重要基础性工作. 同时, 从长间隙气体放电的流注放电理论可知, 流注放电的发展和电离电荷引起的局部电场畸变以及光电离有关, 而光子的产生与气体的激发特性有关, 研究气体分子的激发特性有着重要意义.

本文利用密度泛函 (DFT)B3LYP/6-311g(d) 对 C₅F₁₀O 分子进行几何结构优化, 研究外加电场 (0—0.03 a.u., 1 a.u. = 5.142 × 10¹¹ V/m) 对分子的几何结构、能量、前线轨道能级、红外光谱的影响. 然后在相同基组下, 采用 TD-DFT 方法计算和分析 C₅F₁₀O 的轨道成分和激发特征. 所有的计算均在 Gaussian 09 软件包进行^[24]. 考虑到气体分子之间较远的间距, 混合气体中各组分在电场中的特性应与纯气一致^[25], 因此获得的结论亦可用于混合气体组成的系统, 并可为相关实验和装备的设计或进一步的理论研究提供参考.

2 理论计算

外电场作用下 C₅F₁₀O 分子的哈密顿量 \mathbf{H} 可以用 (1) 式来表示^[26]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{int}}, \quad (1)$$

其中, \mathbf{H}_0 为分子在未加电场时的哈密量, \mathbf{H}_{int} 为外电场与分子体系相互作用时的哈密顿量. 在偶极近似的情况下, 分子体系与外电场相互作用能为

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}, \quad (2)$$

其中, $\boldsymbol{\mu}$ 为电偶极矩, \mathbf{F} 为外电场作用力. 分子的动能和势能可由其算符通过分子波函数计算^[27], 而分子波函数可以表示成单电子波函数的线性组合. 因此, 动能算符的矩阵元表示为

$$T_{ij} = \langle i | \hat{T} | j \rangle = \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| j \right\rangle. \quad (3)$$

核与电子间的吸引势能矩阵元表示为

$$V_{ij} = \langle i | \hat{V} | j \rangle = \left\langle i \left| \frac{Z_A}{r_A} \right| j \right\rangle. \quad (4)$$

电子与电子间的排斥势能是双电子积分, 其矩阵元表示为

$$(ij, kl) = \left\langle ik \left| \frac{1}{r_{12}} \right| jl \right\rangle. \quad (5)$$

(3) 式—(5) 式中的 Dirac 符号表示单电子的波函数.

根据 Grozema 等提出的模型^[28,29], 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与外电场作用力 \mathbf{F} , 电偶极矩和二阶极化率张量的变化量 $\Delta\boldsymbol{\mu}$ 和 $\Delta\alpha$ 满足关系:

$$E_{\text{exc}}(\mathbf{F}) = E_{\text{exc}}(0) - \Delta\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \Delta\alpha : \mathbf{F}\mathbf{F}, \quad (6)$$

公式中的冒号表示双重缩并. $E_{\text{exc}}(0)$ 为无电场下的激发能, 振子强度 f_{lu} 为^[30]

$$g_l f_{\text{lu}} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma S, \quad (7)$$

其中, 线强度 S 为原子单位 ($e^2 a_0^2$), g_l 为加权因子, 这里等于 1, σ 表示波数.

3 计算结果及分析

3.1 外电场对 C₅F₁₀O 分子结构的影响

通过计算, 在能量最低时, 得到稳定的 C₅F₁₀O 基态分子结构模型, 如图 1 所示. 在无外电场时, C₅F₁₀O 分子键长与文献值^[31] 的对比如表 1 所示.

沿 y 轴负半轴方向加入外电场后 (0—0.03 a.u., 1 a.u. = 5.142 × 10¹¹ V/m), 得到 C₅F₁₀O 分子键长和键角随电场的变化如图 2、图 3 所示. 4C=16O 键长从 0.119086 nm 缓慢增长为 0.120626 nm, 5C—15F 键长从 0.132933 nm 增大为 0.136058 nm. 这是由于 4C=16O 键是由 2 个 sp² 杂化轨道组成的双键, 原子间距离近, 键能较强, 不易在电场作用下发生变化; 而 5C—15F 键更长, 键能更小, 容易在外电场的作用下发生明显变化. 同时由于分子电荷布居数的改变, 影响了各个原子之间的局部电场, 增大或减小了原子之间的键长^[32]. 在这里, C=O 和 C—F 键都是极性共价键, Mulliken 电荷布居计算误差较大, 因此使用

表 1 $C_5F_{10}O$ 分子键长与文献值的对比
Table 1. The bond length of $C_5F_{10}O$ compared with the reference.

Contrast	$R(4, 16)/\text{nm}$	$R(5, 15)/\text{nm}$	$R(3, 4)/\text{nm}$	$R(3, 12)/\text{nm}$	$R(4, 5)/\text{nm}$
Reference	0.117000	0.130600	0.154000	0.132800	0.153900
Theoretical calculation	0.119086	0.132933	0.155896	0.135497	0.155892
Relative error/%	1.783	0.1786	1.231	2.030	1.294

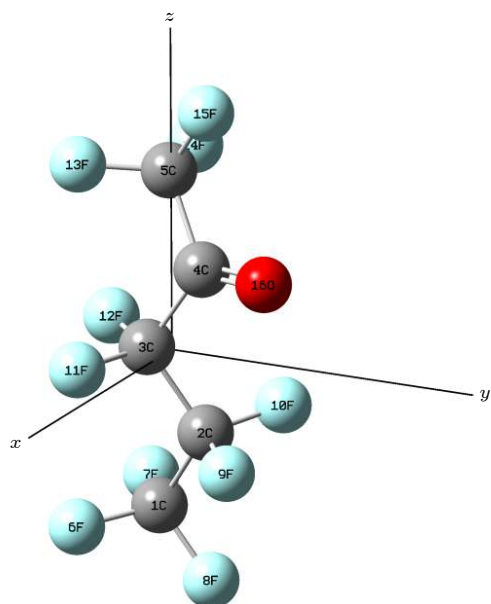


图 1 $C_5F_{10}O$ 分子的基态结构
Fig. 1. Stable structure of $C_5F_{10}O$.

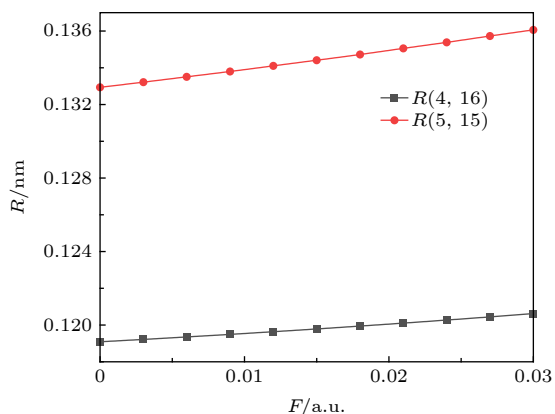


图 2 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 分子的键长变化
Fig. 2. Bond length of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

NBO 电荷布居数^[33] 计算, 如图 4 所示. O、F 原子电负性强于 C 原子, 因此 O、F 原子整体带负电, C 原子带正电. 在电场力的作用下, 5C—15F 与 4C=16O 之间的电荷布居所产生的吸引力逐渐增大, 使其在外电场力和原子作用力的合力下, 键能逐渐减小, 键长增大, 化学键更容易断裂.

根据图 5, 我们可以清晰地看出 $C_5F_{10}O$ 的电

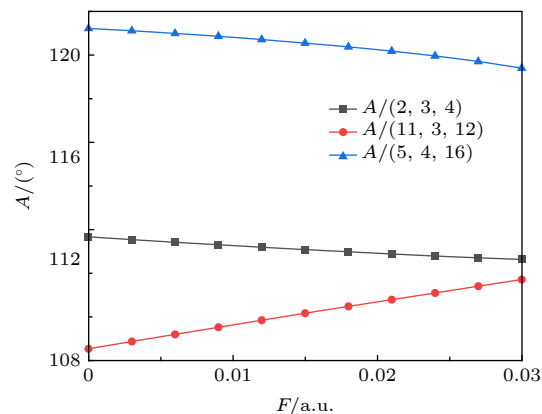


图 3 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 分子的键角变化
Fig. 3. Bond angle of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

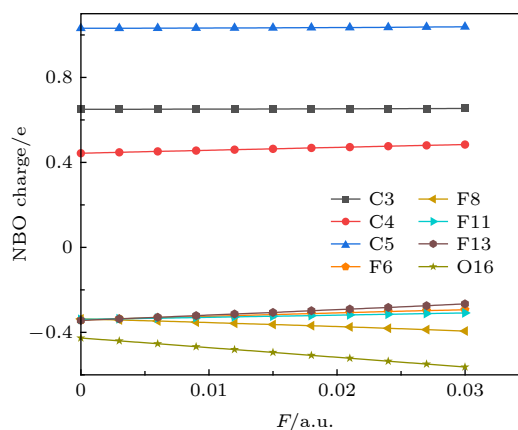


图 4 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 的 NBO 电荷布局数
Fig. 4. NBO charge of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

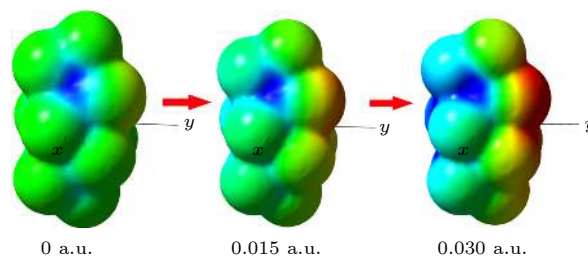


图 5 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 的电子云
Fig. 5. Electron cloud of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

子朝着 y 轴正半轴移动, 这是因为电子逆电场运动, 16O 原子周围的负电荷增多, 电荷布居数减小引起的. 而位于同一垂直线上的 6F 原子和 13F 原

子的变化速度不同, 位于上方的 13F 原子电荷布居数变化更快, 更容易在外电场力的作用下失去电子.

3.2 外电场对 $C_5F_{10}O$ 分子能量的影响

根据计算结果, 得到不同电场下 $C_5F_{10}O$ 分子总能量、动能以及势能的变化数据. 由图 6 可知, 随着外电场的增大, 分子体系的总能量 E 和动能 E_k 逐渐减小. 这是由于正负电荷中心的不断偏移, 以及分子极性的不断增大所导致的; 而分子势能则不断增大, 分子体系的稳定性是与势能相关的, 体

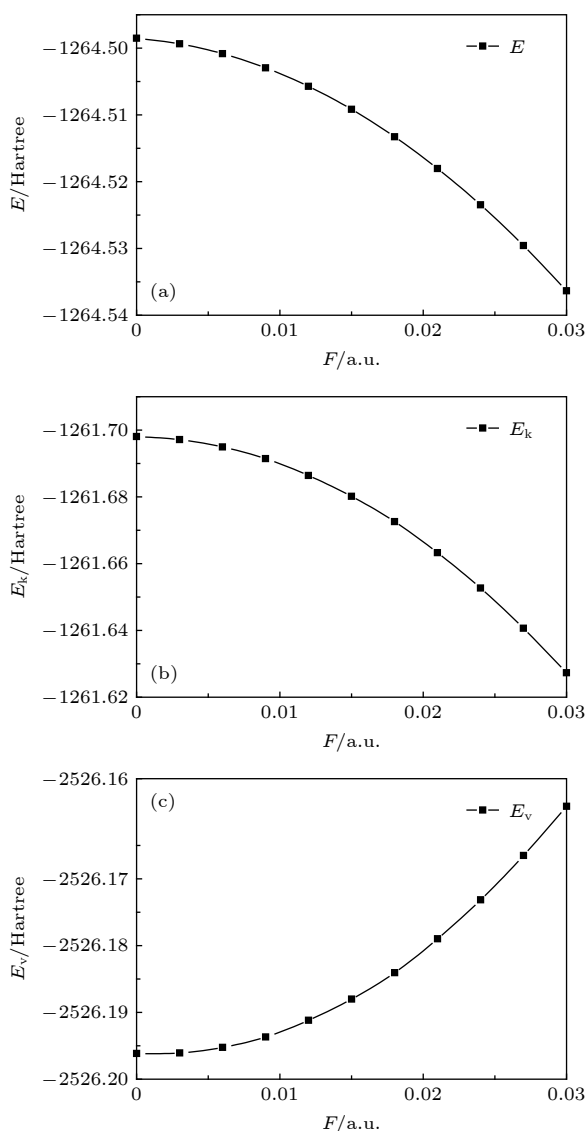


图 6 能量随电场强度的变化 (a), (b), (c) 分别是总能量、动能和势能随电场强度的变化

Fig. 6. Variation of energy of $C_5F_{10}O$ at different electric field. Panels (a), (b), and (c) are changes of total energy, kinetic energy, and potential energy at different electric field.

系势能变大, 分子稳定性降低.

3.3 外电场对 $C_5F_{10}O$ 前线轨道的影响

采用相同泛函和基组, 得到 $C_5F_{10}O$ 最高已占据轨道 (HOMO) 能级 E_H 和最低未占据轨道 (LUMO) 能级 E_L 的数据, 由

$$E_G = E_L - E_H \quad (8)$$

可以得到分子能隙 E_G 的数据. 图 7 表示了分子处于基态时, $C_5F_{10}O$ 的前线轨道图. 可以发现 HOMO(MO 64) 轨道主要由 O 原子孤对电子 n 轨道和 3C—4C—5C 的 σ 轨道组成, 最容易被激发至 LUMO(MO 65) 轨道 C=O 键的 π^* 空轨道中.

由表 2 可知, 随着外加电场的增大, LUMO 能

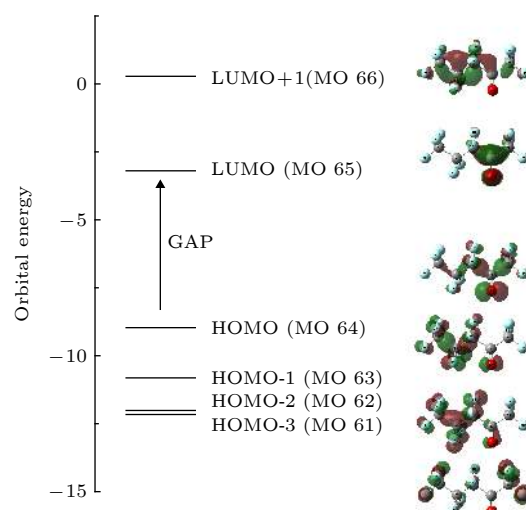


图 7 $C_5F_{10}O$ 的前线轨道图

Fig. 7. Molecular frontier orbital of $C_5F_{10}O$.

表 2 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 的前线轨道能级
Table 2. Frontier orbital energy levels of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

$F/a.u.$	E_L/eV	E_H/eV	E_G/eV
0.000	-3.197	-8.968	5.771
0.003	-3.260	-9.021	5.760
0.006	-3.324	-9.073	5.748
0.009	-3.388	-9.123	5.735
0.012	-3.453	-9.172	5.719
0.015	-3.517	-9.219	5.702
0.018	-3.583	-9.265	5.683
0.021	-3.649	-9.310	5.661
0.024	-3.715	-9.353	5.638
0.027	-3.783	-9.395	5.612
0.030	-3.852	-9.435	5.582

级逐渐减小, 电子更容易被跃迁到该空轨道中, 分子的亲电性增加; HOMO 能级同样减小, 位于其能级上的电子更加稳定. 能隙 E_G 表示了电子从 HOMO 轨道跃迁至 LUMO 轨道的能力, 表现了分子活化参与化学反应的能力^[34]. 从图 8 可知, E_G 值逐渐减小, 电子从 HOMO 轨道跃迁到 LUMO 轨道所需要的能量降低, 分子容易激发到激发态而变得更加活跃, 体系的稳定程度也就越小, 参与化学反应的能力增强, $C_5F_{10}O$ 绝缘气体老化程度也就随之增加.

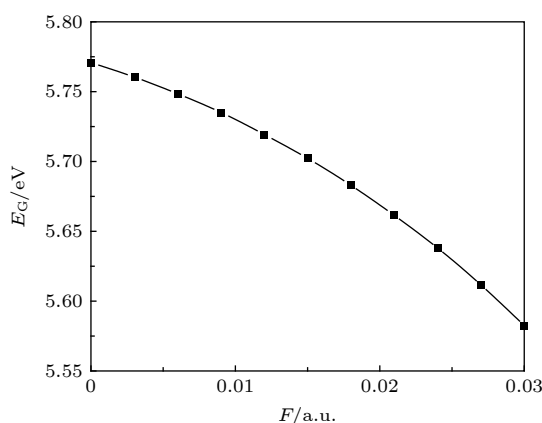


图 8 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 的能隙变化

Fig. 8. Energy gap of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

3.4 外电场对 $C_5F_{10}O$ 红外光谱的影响

使用与优化相同的方法对 $C_5F_{10}O$ 的振动频率进行了计算, 得到了在外电场为 0, 0.015, 0.030 a.u. 时的数据, 如图 9 所示.

分子处于基态时, 记录其 8 个主要的吸收峰. 通过对比可以发现, 位于 705.42 cm^{-1} 、 1232.72 cm^{-1}

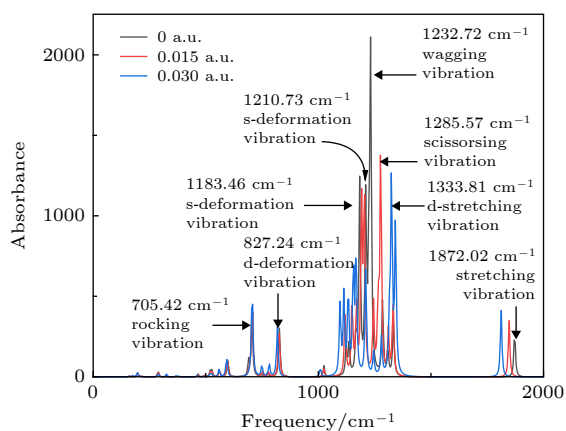


图 9 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 的红外光谱

Fig. 9. Infrared spectrum of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

和 1285.57 cm^{-1} 处的吸收峰对应 $1C-2C-3C-4C-5C$ 的面内摇摆振动、面外摇摆振动和剪式振动, 均出现蓝移现象. 这是由于在外电场的作用下, 改变了分子的电荷布居数, 使碳链整体键能增大, 红外光谱发生蓝移. 位于 827.24 cm^{-1} 以及 1872.02 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $O=C-CC$ 基团的不对称变形振动和 $4C=16O$ 键的伸缩振动, 由于 $4C=16O$ 键长增大, 导致键能减小, 吸收峰发生红移. 位于 1183.46 cm^{-1} 、 1210.73 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于以 $2C$ 为中心的基团和以 $5C$ 为中心的基团的对称变形振动, 出现红移现象, 键能逐渐变小, 基团稳定性下降. 位于 1333.81 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $1C-2C-3C$ 的不对称伸缩振动, 出现蓝移现象, 其键能在外电场作用下不断增大, 基团更加稳定.

3.5 外电场对 $C_5F_{10}O$ 激发态的影响

在上文 $C_5F_{10}O$ 分子基态结构的基础上, 采用 WB97XD/6-311g(d) 方法计算得到 $C_5F_{10}O$ 分子在无外电场下的激发数据. 运用空穴-电子分析法考察分子的电子激发特征, 可以定量考察电子转移距离、空穴与电子的分离程度、分子轨道对空穴和电子的贡献程度、空穴与电子之间的激子束缚能 (exciton binding energy). 定义衡量空穴和电子质心之间距离的 D 指数、衡量空穴和电子的分离程度的 t 指数和激子束缚能 E_C ^[35]:

$$D = \sqrt{(X_{\text{ele}} - X_{\text{hole}})^2 + (Y_{\text{ele}} - Y_{\text{hole}})^2 + (Z_{\text{ele}} - Z_{\text{hole}})^2}, \quad (9)$$

$$t = D - H_{\text{CT}}, \quad (10)$$

$$E_C = \iint \frac{\rho^{\text{hole}}(r_1) \rho^{\text{ele}}(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (11)$$

其中: $X_{\text{ele}}, Y_{\text{ele}}, Z_{\text{ele}}$ 是电子质心坐标; $X_{\text{hole}}, Y_{\text{hole}}, Z_{\text{hole}}$ 为空穴质心坐标; H_{CT} 为空穴-电子的平均延展程度; $\rho^{\text{hole}}, \rho^{\text{ele}}$ 为空穴分布和电子分布. 在电子跃迁过程中, 被激发到激发态的电子和基态中残留的空穴由于库仑力相互作用, 将形成一个束缚态, 称为激子, 其之间的空穴-电子库仑相互作用力, 则为激子束缚能. 激子束缚能大, 表明空穴-电子之间的距离更近, 自由激子容易和杂质结合形成发光中心^[36]. 根据计算, 可以得到无外电场下 $C_5F_{10}O$ 分子前 8 个单重激发态的激发特性, 如表 3 所示.

使用 Multiwfn 可以绘制出 $C_5F_{10}O$ 分子轨道跃迁图^[35,37], 如图 10 所示, 其等值面为 0.02 结合

表 3 $C_5F_{10}O$ 前 8 个单重激发态的激发特性
Table 3. Excitation characteristics of first 8 singlet-excited states of $C_5F_{10}O$.

Excited State	$D/\text{\AA}$	$t/\text{\AA}$	E_C/eV	Orbital-Contribution (hole)	Orbital-Contribution (electron)
S(0) \rightarrow S(1)	0.267	-0.700	9.775374	MO 64-95.39%	MO 65-99.352%
S(0) \rightarrow S(2)	1.723	0.648	6.741638	MO 63-78.436%	MO 65-98.828%
S(0) \rightarrow S(3)	0.570	-0.355	8.394609	MO 55-13.986% MO 57-44.649%,	MO 65-99.139%
S(0) \rightarrow S(4)	1.135	-0.139	6.968679	MO 52-19.354% MO 55-17.810% MO 62-28.358%,	MO 65-99.049%
S(0) \rightarrow S(5)	1.144	-0.300	7.015306	MO 64-86.457%	MO 66-84.652%
S(0) \rightarrow S(6)	1.862	0.879	6.505353	MO 60-34.078% MO 61-55.521%	MO 65-91.502%
S(0) \rightarrow S(7)	1.601	0.566	6.600581	MO 56-19.786% MO 58-16.594% MO 59-30.422%	MO 65-96.849%
S(0) \rightarrow S(8)	0.948	-0.079	6.641575	MO 55-33.730% MO 57-21.883% MO 62-22.257%	MO 65-99.078%

图 10 和表 3, 可以分析分子前 8 个单重激发态的激发特性. S(0) \rightarrow S(1) 中空穴和电子轨道分别主要由 MO 64 (HOMO)、MO 65 (LUMO) 组成, D 指数小, t 指数明显为负, 空穴和电子分布之间没有显著的分, 结合上图可以准确地判断为 O 原子 n 轨道 \rightarrow C=O 键 π^* 轨道的局域激发, 印证了上文对前线轨道的激发预测. S(0) \rightarrow S(2) 空穴和电子轨道主要由 MO 63 (HOMO-1)、MO 65 (LUMO) 组成, 可以发现, D 指数较大, t 指数为正, 并且激子束缚能较小, 空穴-电子距离远, 应为 2C-3C 键的 σ 轨道 \rightarrow C=O 键 π^* 轨道的电荷转移激发.

S(0) \rightarrow S(3)、S(0) \rightarrow S(4) 的激发数据相似: D 指数不大, t 指数为负数, 同时激子束缚能较大, 为典型的局域激发. S(0) \rightarrow S(3) 对应 5C-4C=16O 键的 σ 轨道 \rightarrow C=O 键 π^* 轨道的局域激发; S(0) \rightarrow S(4) 对应 C=O 键 σ 轨道 \rightarrow C=O 键 π^* 局域激发; S(0) \rightarrow S(5) 激发数据虽然与前两个激发态相似, 但将等值面调至 0.01 后, 根据图 11, 可以发现其应为 O 原子 n 轨道 \rightarrow 碳链 π^* 轨道的电荷转移激发.

S(0) \rightarrow S(6)、S(0) \rightarrow S(7) 的激发数据同样相似: D 指数大, t 指数为正, 激子束缚能小, 可以认定为电荷转移激发. S(0) \rightarrow S(6) 为 13F、14F、

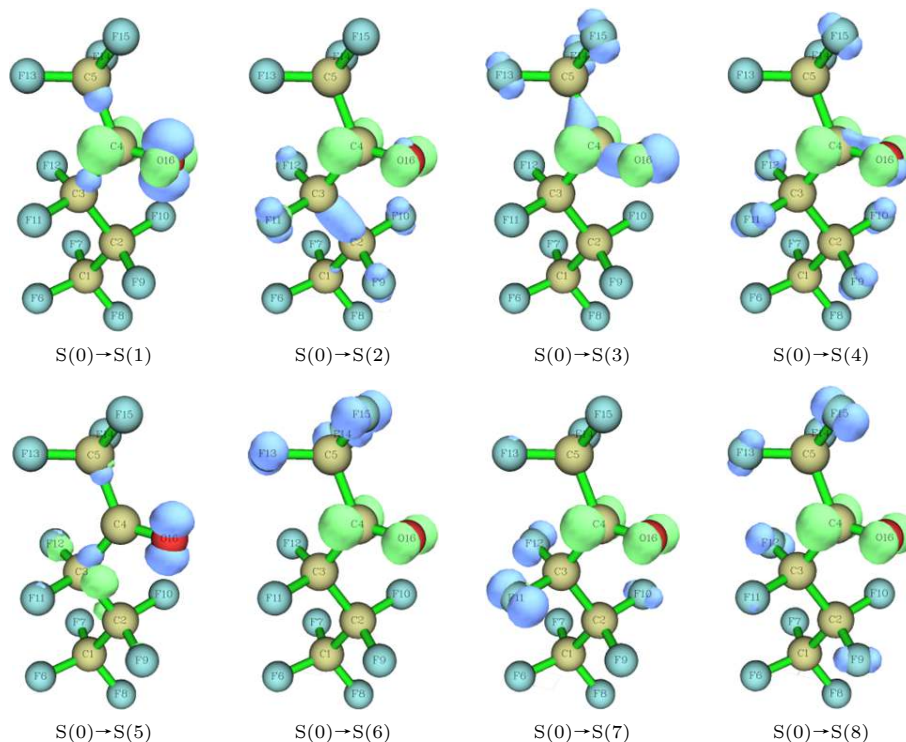


图 10 $C_5F_{10}O$ 前 8 个单重激发态的电子跃迁图 (等值面为 0.02)

Fig. 10. Electron transition of first 8 single-excited states of $C_5F_{10}O$ (value = 0.02).

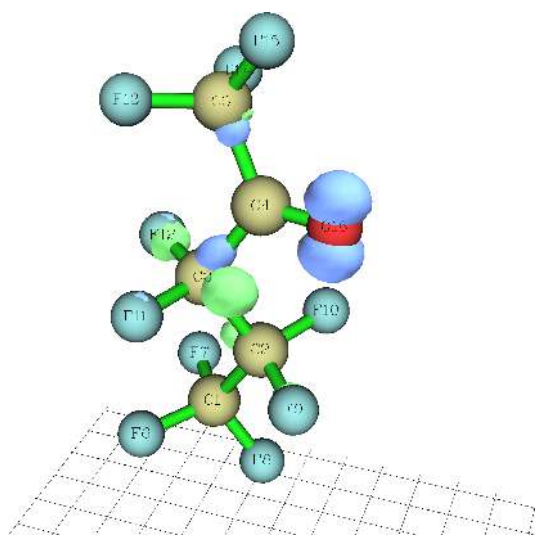


图 11 $C_5F_{10}O$ 第 5 个单重激发态的电子跃迁图 (等值面为 0.01)

Fig. 11. Electron transition of the 5 single-excited states of $C_5F_{10}O$ (value = 0.01).

15F 原子孤对电子 n 轨道 \rightarrow C=O 键 π^* 轨道的电荷转移激发; S(0) \rightarrow S(7) 为 10F、11F、12F 原子的 n 轨道 \rightarrow C=O 键 π^* 轨道的电荷转移激发.

S(0) \rightarrow S(8) 虽 t 指数略微负值, 但激子束缚能较小, 并且从图 10 我们可以看出, 应为 9F、12F、13F、15F 原子的 n 轨道 \rightarrow C=O 键 π^* 轨道的电荷转移激发.

为进一步研究外电场对 $C_5F_{10}O$ 分子激发态的影响, 计算了外电场下前 8 个激发态的激发能 E_{ex} 、波长 λ 和振子强度 f , 计算结果如表 4, 5, 6 所示.

从表 4, 5, 6 可以看出, 在外电场作用下, $C_5F_{10}O$ 分子前 8 个单重激发态始终无禁阻跃迁, 振子强度均不为 0, 都能发生电子跃迁. 其中第 5 激发态的振子强度最高为 0.0591, 吸光率最强. 结合前文对前 8 个激发态的指认可以看出, 电荷转移激发 ($n = 6, 7, 8$) 所需要的能量普遍大于局域激发 ($n = 1, 3, 4$) 所需能量, 只有第 2 激发态由于电子转移距离较短, 激发能较低. 第 1 激发态 ($n \rightarrow \pi^*$) 的电子跃迁所需能量最小, 激发能为 4.041 eV, 相应的吸收光波长为 306.80 nm, 在近紫外区. 其余 7 个激发态的跃迁轨道能级较高, 吸

表 4 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 前 8 个单重激发态的激发能
Table 4. Excitation energy of first 8 singlet-excited states of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

$F/a.u.$	E_{ex}/eV										
	0.000	0.003	0.006	0.009	0.012	0.015	0.018	0.021	0.024	0.027	0.030
$n = 1$	4.041	4.052	4.063	4.072	4.078	4.086	4.091	4.095	4.097	4.097	4.095
$n = 2$	7.324	7.283	7.240	7.195	7.148	7.099	7.048	6.996	6.940	6.883	6.823
$n = 3$	8.427	8.400	8.368	8.329	8.283	8.210	8.089	7.963	7.833	7.700	7.565
$n = 4$	8.691	8.651	8.560	8.451	8.336	8.236	8.168	8.087	7.980	7.853	7.719
$n = 5$	8.715	8.673	8.618	8.567	8.499	8.397	8.277	8.154	8.041	7.935	7.823
$n = 6$	8.776	8.759	8.787	8.693	8.588	8.509	8.444	8.381	8.307	8.208	8.098
$n = 7$	9.019	8.919	8.811	8.814	8.770	8.663	8.553	8.446	8.351	8.283	8.225
$n = 8$	9.159	9.076	8.983	8.883	8.826	8.772	8.682	8.583	8.481	8.378	8.277

表 5 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 前 8 个单重激发态的波长
Table 5. Wavelength of first 8 singlet-excited states of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

$F/a.u.$	λ/nm										
	0.000	0.003	0.006	0.009	0.012	0.015	0.018	0.021	0.024	0.027	0.030
$n = 1$	306.80	305.93	305.16	304.48	303.89	303.41	303.04	302.78	302.64	302.63	302.75
$n = 2$	169.28	170.24	171.25	172.32	173.45	174.64	175.90	177.23	178.64	180.13	181.71
$n = 3$	147.12	147.60	148.17	148.85	149.68	151.01	153.27	155.71	158.29	161.02	163.88
$n = 4$	142.65	143.31	144.84	146.72	148.73	150.54	151.79	153.31	155.36	157.87	160.62
$n = 5$	142.27	142.96	143.86	144.72	145.89	147.65	149.80	152.05	154.18	156.26	158.48
$n = 6$	141.28	141.55	141.10	142.63	144.37	145.72	146.83	147.94	149.25	151.05	153.10
$n = 7$	137.48	139.02	140.72	140.66	141.37	143.12	144.96	146.80	148.47	149.69	150.75
$n = 8$	135.37	136.61	138.03	139.57	140.47	141.34	142.80	144.45	146.19	147.98	149.79

表 6 不同电场强度下 $C_5F_{10}O$ 前 8 个单重激发态的振子强度
 Table 6. Oscillator strength of first 8 singlet-excited states of $C_5F_{10}O$ at different electric field.

$F/a.u.$	f										
	0.000	0.003	0.006	0.009	0.012	0.015	0.018	0.021	0.024	0.027	0.030
$n = 1$	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
$n = 2$	0.0033	0.0032	0.0030	0.0029	0.0028	0.0026	0.0026	0.0025	0.0024	0.0024	0.0024
$n = 3$	0.0015	0.0020	0.0025	0.0030	0.0035	0.0039	0.0044	0.0045	0.0045	0.0045	0.0044
$n = 4$	0.0014	0.0012	0.0024	0.0035	0.0042	0.0048	0.0053	0.0055	0.0052	0.0052	0.0055
$n = 5$	0.0591	0.0027	0.0039	0.0049	0.0073	0.0083	0.0080	0.0086	0.0102	0.0117	0.0131
$n = 6$	0.0162	0.0738	0.0641	0.0066	0.0024	0.0005	0.0004	0.0004	0.0023	0.0047	0.0047
$n = 7$	0.0180	0.0127	0.0148	0.0570	0.0098	0.0101	0.0107	0.0104	0.0078	0.0048	0.0054
$n = 8$	0.0013	0.0008	0.0039	0.0094	0.0276	0.0078	0.0126	0.0170	0.0203	0.0228	0.0236

收光波长在远紫外区. 沿着 y 轴负半轴不断增加电场后, 除了第 1 激发态的激发能微小增长以外, 其余 7 个激发态的所需要的能量均降低. 这也反应了除第 1 激发态的波长减小, 出现蓝移以外, 其余 7 个激发态的波长均变长, 发生红移, 导致 $C_5F_{10}O$ 分子中的电子变得越来越容易激发, 体系的稳定程度也就越小.

4 结 论

本文运用 B3LYP/6-311g(d) 方法对 $C_5F_{10}O$ 分子进行了结构优化, 计算出不同外电场下对分子几何结构、能量、前线轨道能级、红外光谱的影响, 同时使用含时密度泛函 (TD-DFT)WB97XD/6-311g(d) 方法对激发态和轨道成分进行研究和分析, 研究表明, 随着外电场强度沿着 Y 轴负半轴不断增加:

1) $5C-15F$ 与 $4C=16O$ 在电荷布居数的影响下, 键能逐渐减小, 键长增大. $13F$ 原子的电荷布居数变化更快, 更容易在外电场力的作用下失去电子.

2) 分子总能量和动能逐渐降低; 分子体系的势能不断增加, 分子的稳定性逐渐降低.

3) LUMO 能级和 HOMO 能级逐渐减小, 分子的亲电性增加; 能隙 E_G 值不断减小, 分子更容易激发到激发态而参与到化学反应之中.

4) 红外光谱中, 随着外电场的增加, 位于 705.42 cm^{-1} 、 1232.72 cm^{-1} 、 1285.57 cm^{-1} 以及 1333.81 cm^{-1} 处的吸收峰发生蓝移, 代表着振动所需的能量变高, 对应基团的键能增大, 基团更加稳定; 827.24 cm^{-1} 、 1872.02 cm^{-1} 、 1183.46 cm^{-1} 和

1210.73 cm^{-1} 处的吸收峰发生了红移, 代表着振动所需的能量变低, 对应基团的键能减小, 基团更加不稳定.

5) 使用空穴-电子分析法, 考察了分子的电子激发数据, 指认了 $C_5F_{10}O$ 分子前 8 个单重激发态的激发特征: 第 1 激发态的激发能微小增长, 波长减小, 出现蓝移; 其余激发态的激发能均降低, 激发态的波长均变长, 发生红移, 导致 $C_5F_{10}O$ 分子中的电子变得越来越容易激发, 体系的稳定程度减小.

参考文献

- [1] Zhou A C, Gao L Y, Ji X T, Z M 2018 *Power Syst Technol* **42** 3429 (in Chinese) [周安春, 高理迎, 冀肖彤, 张名 2018 电网技术 **42** 3429]
- [2] Deng Y K, Xiao D M, Chen J 2013 *High Voltage Eng* **39** 2288
- [3] Chen X, Yang P Y, Ge G W, Wu Q L, Xie W 2019 *Plasma Sci. Technol* **21** 83
- [4] Gao K L, Yan X L, Wang H, He J, Li B Z 2018 *High Voltage Eng* **44** 3105 (in Chinese) [高克利, 颜湘莲, 王浩, 何洁, 李志兵 2018 高电压技术 **44** 3105]
- [5] Christophorou L G, Olthoff J K 2000 *J Phys Chem Ref Data* **29** 267
- [6] Xiao H Y, Zhang X X, Xiao S, Hu X X, 2017 *Trans. China Electrotechn. Soc* **32** 20 (in Chinese) [肖焱艳, 张晓星, 肖淞, 胡雄雄 2017 电工技术学报 **32** 20]
- [7] Zhang X X, Tian S S, Xiao S, Li W 2018 *Trans. China Electrotechn. Soc* **33** 2883 (in Chinese) [张晓星, 田双双, 肖淞, 李祎 2018 电工技术学报 **33** 2883]
- [8] Xiao D M 2016 *High Voltage Eng* **42** 1035 (in Chinese) [肖登明 2016 高压技术 **42** 1035]
- [9] Tang Q Y, Yao S M 2018 *Organo-Fluorine Industry* **4** 37 (in Chinese) [汤峤永, 姚素梅 2018 有机氟工业 **4** 37]
- [10] Hyrenbach M, Hintzen T, Müller P, John O 2015 23rd International Conference on Electricity Distribution Lyon, June 15–18, 1
- [11] Simka P, Ranjan N 2015 19th International Symposium on High Voltage Engineering Pilsen Czech Republic, August 23–28

- [12] Guo Z, Li X W, Li B X, Fu M L, Zhuo R, Wang D B 2019 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul* **26** 129
- [13] Wada J, Ueta G, Okabe S 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul* **23** 838
- [14] Wang X H, Fu X X, Han G H, Lu Y H, Li X X, Gao Q Q, Rong M Z 2017 *High Voltage Eng* **43** 715 (in Chinese) [王小华, 傅熊雄, 韩国辉, 卢彦辉, 李旭旭, 高青青, 荣命哲 2017 高压技术 **43** 715]
- [15] Märt A, Indrek J, Matti L, Peeter P, Jüri R 2018 *J Phys D Appl Phys* **51** 135205
- [16] Stoller P C, Doiron C B, Tehlar D, Simka P, Ranjan N 2017 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul* **24** 2712
- [17] Li X W, Deng Y K, Jiang X, Zhao H, Zhuo R, Wang D B, Fu M L 2017 *High Voltage Eng* **43** 708 (in Chinese) [李兴文, 邓云坤, 姜旭, 赵虎, 卓然, 王邸博, 傅明利 2017 高压技术 **43** 708]
- [18] Deng Y K, Ma Y, Wang D D, Guo Z, Li X W, Zhao H 2018 *Electr. Ene Manag Technol* **10** 40 (in Chinese) [邓云坤, 马仪, 王达达, 郭泽, 李兴文, 赵虎 2018 电器与能效管理技术 **10** 40]
- [19] Ma Y, Deng Y K 2018 *Guangdong Electr Power* **31** 44 (in Chinese) [马仪, 邓云坤 2018 广东电力 **31** 44]
- [20] Lei Z C, Zeng F P, Tang J, Wan Z F, Zhang M X, Dai L J 2019 *IEEE Access* **7** 92724
- [21] Zhang Y, Zhang X X, Li Y, Li Y L, Chen Q, Zhang G Z, Xiao S, Tang J 2019 *RSC Adv* **9** 18963
- [22] Fu Y W, Wang X H, Yang A J, Rong M Z 2019 *AIP Adv* **9** 015318
- [23] Li Q M, Huang X W, Liu T, Yan J Y, Wang Z D, Zhang Y, Lu X 2016 *Trans. China Electrotechn. Soc* **31** 1 (in Chinese) [李庆民, 黄旭炜, 刘涛, 闫江燕, 王兆东, 张颖, 鲁旭 2016 电工技术学报 **31** 1]
- [24] Frish M J, Trucks G W, Schlegel H B 2010 Gaussian 09, Revision B01. Wallingford: Gaussian Inc
- [25] Duan Y Q, Liu Y Z, Li J, Zhang X Y, Qin C C, Abulimiti B 2018 *J Atom Mol Phys* **35** 719 (in Chinese) [段逸群, 刘玉柱, 李静, 张翔云, 秦朝朝, 布玛丽亚·阿布力米提 2018 原子与分子物理学报 **35** 719]
- [26] 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]
- [27] Xu G X, Li L M, Wang D M 2007 *Quantum Chemistry: Basic Principle and ab Initio Calculation* (Vol. 2) (Beijing: Science Press) P3 (in Chinese) [徐光宪, 黎乐民, 王德民 2007 量子化学: 基本原理和从头计算法(中册)(北京: 科学出版社)第3页]
- [28] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T 2001 *Chem. Phys.* **115** 10014
- [29] Kjeellberg P, Zhi H, Tonu P J 2003 *Phys. Chem. B* **107** 13737
- [30] Zhu Z H, Fu Y. B, Gao T, Chen Y L, Chen X J 2003 *J Atom Mol Phys* **2** 169 (in Chinese) [朱正和, 付依备, 高涛, 陈银亮, 陈晓军 2003 原子与分子物理学报 **2** 169]
- [31] Li Y, Zhang X X, Xiao S, Huang L Q, Tang J, Deng Z T, Tian S S 2018 *Chin. Soc. Elec. Eng* **38** 4298 (in Chinese) [李祎, 张晓星, 肖淞, 黄立群, 唐焯, 邓载韬, 田双双 2018 中国电机工程学报 **38** 4298]
- [32] Huang D H, Wang P H, Cheng X H, Wan M J, Jiang G 2011 *Acta Phys. Sin* **60** 123101 (in Chinese) [黄多辉, 王藩侯, 程晓洪, 万明杰, 蒋刚 2011 物理学报 **60** 123101]
- [33] Lu T, Chen F W 2012 *Acta Phys-Chim. Sin.* **28** 1 (in Chinese) [卢天, 陈飞武 2012 物理化学学报 **28** 1]
- [34] Li X, Zhang L, Yang M S, Chu X X, Xu C, Chen L, Wang Y Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 076102 (in Chinese) [李鑫, 张梁, 羊梦诗, 储修祥, 徐灿, 陈亮, 王悦悦 2014 物理学报 **63** 076102]
- [35] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem* **33** 580
- [36] Duan X K, Ren J J, Hao H, Zhang Q, Gong Q H, Gu Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 144201 (in Chinese) [段雪珂, 任娟娟, 郝赫, 张淇, 龚旗煌, 古英, 2019 物理学报 **68** 144201]
- [37] Lu T, Chen F W, 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 3100

Structure and excitation characteristics of $C_5F_{10}O$ under external electric field based on density functional theory*

Li Ya-Sha[†] Sun Lin-Xiang Zhou Xiao Chen Kai Wang Hui-Yao

(College of Electrical and New Energy, Three Gorge University, Yichang 443002, China)

(Received 24 September 2019; revised manuscript received 23 October 2019)

Abstract

In this paper, we use the density functional theory (B3LYP) method with 6-311g(d) basis sets to optimize the molecular structure of $C_5F_{10}O$ and obtain the stable structure of its ground state. On this basis, the geometric characteristics, energy, frontier orbital energy levels, and infrared spectra of $C_5F_{10}O$ under the different external electric fields (from 0 to 0.03 a.u., 1 a.u. = 5.142×10^{11} V/m) are studied by the same method. Under the same basis sets, the orbital composition and excitation characteristics of $C_5F_{10}O$ are calculated and analyzed by the TD-DFT method. The conclusions show that as the electric field increases, the bond energy of 5C–15F and 4C=16O gradually decrease, their bond lengths increase. The charge of 13F atoms changes fastest, and it is easier to lose electrons under the action of electric field force. The potential energy of the molecule increases, and the stability gradually decreases. The energy gap E_G value continuously decreases, and the molecules are more likely to be excited to participate in the chemical reaction. In the infrared spectrum, four absorption peaks are blue-shifted, and four absorption peaks are red-shifted. The excitation characteristics of the first 8 singlet excited states of the $C_5F_{10}O$ are identified by the hole-electron analysis method. The excitation energy of the first excited state increases slightly, and the wavelength decreases, and blue shift occurs. The excitation energy values of the other excited states decrease, their wavelengths increase, and red shifts occur. Because the electrons in $C_5F_{10}O$ become easier to excite, the stability of the system is lower.

Keywords: $C_5F_{10}O$, density functional theory, external electric field, excited state

PACS: 31.15.E-, 31.10.+z, 31.15.ae, 31.15.vj

DOI: 10.7498/aps.69.20191455

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51577105).

[†] Corresponding author. E-mail: liyasha@ctgu.edu.cn