



电场下饱和甘油三酯分子特性

王亚超 林晓然 王梅 王吉芳 陈玲

Characteristics of saturated triglycerides under electric field

Wang Ya-Chao Lin Xiao-Ran Wang Mei Wang Ji-Fang Chen Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 233101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211435

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211435>

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

电场下饱和甘油三酯分子特性*

王亚超¹⁾ 林晓然^{1)†} 王梅^{2)‡} 王吉芳¹⁾ 陈玲¹⁾

1) (河北经贸大学信息技术学院, 石家庄 050061)

2) (曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

(2021年8月3日收到; 2021年8月21日收到修改稿)

短-中链饱和甘油三酯是一种黏度低、可降解的液体绝缘材料, 在变压器内绝缘领域具有潜在的应用价值. 本文通过设置与绝缘油中放电相当的电场强度等级, 使用密度泛函与含时密度泛函方法研究了短-中链饱和甘油三酯分子在电场影响下的分子特性变化规律. 研究表明, 电场下分子结构发生明显改变, 分子键长与电场存在明显的依赖关系; 相同电场下, 随着碳链长度的增大, 分子的偶极矩增大, 分子极性增强; 在 10^9 V/m量级的电场强度下, 三辛酸甘油酯与三癸酸甘油酯的最高占据态分子轨道能量明显增大, 电离势急剧减小; 分子间的激发特性差异较小, 都随着电场强度的增大呈现出减小趋势, 且相同电场下分子激发能的减小幅度远小于电离势的减小幅度. 研究结果有助于提高人们对酯类绝缘介质中放电机理的认识, 并为天然酯绝缘油的性能改进提供一定的理论支撑.

关键词: 甘油三酯, 密度泛函理论, 电离势, 激发态**PACS:** 31.15.es, 31.15.ee, 33.20.Ea**DOI:** 10.7498/aps.70.20211435

1 引言

短-中链饱和甘油三酯普遍存在于动物脂肪、植物油及乳制品中, 其分子结构可看作是由含2—10个碳原子的饱和脂肪酸被甘油酯化而形成. 短-中链饱和甘油三酯常作为增塑剂、保湿剂、食品添加剂等材料使用, 在食品工程、生物化学、日化香精等领域获得广泛研究^[1,2].

近年来, 在电气工程领域, 天然酯以其可再生、环保及优良的绝缘性能受到了人们的关注^[3-7]. 天然酯绝缘油通常以大豆油、菜籽油或山茶籽油为原料, 并添加抗氧化剂而制成, 其主要成分为支链上含有碳碳双键的不饱和甘油三酯分子. 将天然酯代替矿物油应用于变压器中, 能够有效地避免因变压器油泄露而造成的环境污染. 然而, 天然酯绝缘

油的运动黏度在20℃测试条件下为85 mm²/s, 远高于矿物绝缘油在同等测试条件下22 mm²/s的运动黏度^[8]. 天然酯绝缘油这种高运动黏度的性质将明显影响其散热性能. 短-中链甘油三酯的运动黏度在20℃测试条件下约为10—40 mm²/s, 且其理化性质稳定^[9]. 可将短-中链甘油三酯添加到天然酯绝缘油中, 以扩大天然酯绝缘油中短-中链甘油三酯的占比, 从而改善绝缘油的散热性能. 若将短-中链甘油三酯添加到天然酯绝缘油中, 其必然将承受相应等级电场强度的作用. 已有的研究表明, 绝缘油中放电起始与发展的电场等级在 10^8 V/m的量级, 绝缘油以快速流注击穿时的电场等级可达 10^9 V/m以上^[10-12]. 在高场强作用下分子结构与性质将会发生明显变化, 而目前对饱和甘油三酯在相应的电场强度等级下的分子特性变化规律还不清楚.

* 河北省高等学校科学技术研究项目(批准号: QN2019069)和河北经贸大学科研基金(批准号: 2019YB11)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lxr1236@126.com

‡ 通信作者. E-mail: qfwmei@126.com

密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 可用于绝缘材料分子特性的研究 [13–16]. 文献 [13] 研究了碳碳双键对不饱和甘油三酯分子电离势与亲和势的影响; 文献 [14] 对比研究了甘油三油酸酯与芳香烃类分子的电子结构及电离势, 解释了天然酯与矿物油两种绝缘油在放电现象上所表现的差异; 文献 [15] 研究了电场对芳香烃及烷烃分子电离势与激发能的影响. 众所周知, 天然酯是以不饱和和长支链甘油三酯分子为主的液体电介质. 短-中链甘油三酯不含碳碳双键, 在电场下将表现出不同于不饱和甘油三酯的分子性质, 因此还有待进一步研究.

本文使用密度泛函与含时密度泛函方法, 通过设置与绝缘油中放电相应的电场强度等级, 计算了电场下三乙酸甘油酯 (triacetin, C2:0)、三丁酸甘油酯 (tributyrin, C4:0)、三己酸甘油酯 (tricaproin, C6:0)、三辛酸甘油酯 (tricaprylin, C8:0) 和三癸酸甘油酯 (tricaprin, C10:0) 共 5 种不同碳链长度的饱和甘油三酯分子的总能量、偶极矩、红外光谱、分子轨道能量与激发特性, 探索了不同碳链长度的饱和甘油三酯在电场影响下分子特性的变化规律. 研究结果有助于提高对短-中链饱和甘油三酯绝缘介质中放电机理的认识, 并为天然酯绝缘油的性能改进提供一定的理论支撑.

2 模拟方法

当考虑外电场作用时, 分子体系的哈密顿量 H 可表示为 [17–19]

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

其中 H_0 为分子哈密顿量; H_{int} 为外电场与分子相互作用哈密顿量. H_{int} 可表示为

$$H_{\text{int}} = -\mu \cdot \mathbf{E}, \quad (2)$$

其中 μ 为分子偶极矩; \mathbf{E} 为外电场.

根据含时密度泛函理论 (time dependent density functional theory, TD-DFT), 分子激发态激发能 E_{ex} 可表示为 [20,21]

$$E_{\text{ex}}(\mathbf{E}) = E_{\text{ex}}(0) - \Delta\mu \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2}\Delta\alpha\mathbf{E}^2, \quad (3)$$

其中 $E_{\text{ex}}(0)$ 为无电场条件下的激发能; $\Delta\mu$ 为偶极矩变化量; $\Delta\alpha$ 为极化变化量. 若 l 为低能态 (low state), u 为高能态 (upper state), 则由 l 能级跃迁到 u 能级的吸收振子强度 f_{lu} 可表示为 [22,23]

$$g_l f_{lu} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} = 3.03966 \times 10^{-6} \sigma_s, \quad (4)$$

其中 g_l 为能级统计权重, 这里为 1; a_0 为玻尔半径; σ 为波数, 单位为 cm^{-1} ; 射线强度 s 为原子单位 ($e^2 a_0^2$).

图 1 给出了 C6:0 分子的构型, 其三个支链上分别包含 6 个碳原子. 图 1 中红色、黑色与蓝色位置分别表示氧、碳与氢三种原子, 并用数字进行标识, Z 轴贯穿 1C 与 2C 两原子. C2:0, C4:0, C8:0, C10:0 等 4 种分子的构型与 C6:0 分子相比仅存在支链上碳原子个数的差异, 限于篇幅不在此展示. 本文的研究步骤如下. 首先, 对 C2:0, C4:0, C6:0, C8:0 与 C10:0 这 5 种分子在无电场条件下进行结构优化, 获得其稳定构型. 图 1 中的黄色箭头指示了 C6:0 分子在结构优化后的固有偶极矩的方向, 其数值为 6.66 Debye, 在 X , Y 与 Z 轴上的分量分别为 4.05, -4.72 及 -2.38 Debye. 然后, 在 Z 轴方向上分别施加 -0.0075 , -0.005 , -0.0025 , -0.001 , -0.0005 , $+0.0005$, $+0.001$, $+0.0015$, $+0.0025$, $+0.005$ 与 $+0.0075$ a.u. 的电场, 其中“ $-$ ”与“ $+$ ”分别表示施加电场的方向沿 Z 轴负方向和正方向. 1 a.u. 电场强度相当于 5.1×10^{11} V/m, 即施加的电场分别为 -3.8×10^9 , -2.6×10^9 , -1.3×10^9 , -5.1×10^8 , -2.6×10^8 , 2.6×10^8 , 5.1×10^9 , 1.3×10^8 , 2.6×10^9 与 3.8×10^9 V/m, 将施加电场后的分子模型再次进行优化. 最后, 利用优化后的分子结构计算了前 9 个激发态.

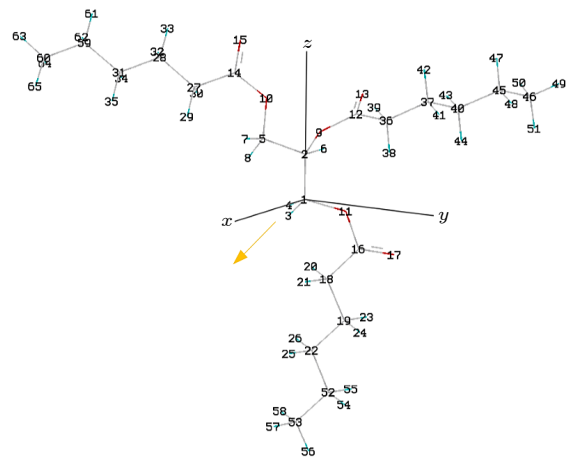


图 1 C6:0 的分子构型
Fig. 1. Molecular configuration of C6:0.

在具体方法与基组选择方面, 比较了 HF/631+G*, B3LYP/631G*, B3LYP/631+G* 和 B3LYP/6311++G**4 种方法对无电场条件下分子的主要官能团振动频率计算结果, 如表 1 所列, 其中 0.90

与 0.96 为修正系数^[24]. 可以发现, 相比 HF 方法, B3LYP 方法的计算结果更接近实验值; 3 种 B3LYP 方法中, B3 LYP/631+G*和 B3LYP/6311++G** 的计算结果与实验值更为接近^[25]. 考虑精确度与时效性, 同时为了便于比较, 本文其他计算都选择了 B3LYP 方法及 631+G*基组.

表 1 不同计算方法的比较
Table 1. Comparison of different calculation methods.

方法	甘油 三酯	波数 ν/cm^{-1}		
		C—O—O	C=O	C—H
HF/631+ G*/0.90	C2:0	1235.8	1816.3	2938.4
	C4:0	1185.9	1809.5	2938.3
	C6:0	1162	1809.2	2926.4
	C8:0	1179.5	1809.1	2926.2
	C10:0	1160.2	1808.9	2908.9
B3LYP/631G* /0.96	C2:0	1173.9	1787.1	2602.1
	C4:0	1131.2	1778.3	2993.7
	C6:0	1126.8	1778.2	2983.1
	C8:0	1125.2	1778.2	2981.7
	C10:0	1089.3	1778.2	2907.7
B3LYP/631+ G*/0.96	C2:0	1181.6	1756.8	2956.7
	C4:0	1123.3	1750.7	2987.5
	C6:0	1119.1	1750.5	2975.6
	C8:0	1117.6	1750.4	2940.5
	C10:0	1116.5	1750.4	2943.9
B3LYP/6311 ++G**/0.96	C2:0	1164.1	1751.3	2936.3
	C4:0	1107.6	1745.4	2966.1
	C6:0	1104.2	1745.1	2959.5
	C8:0	1103	1745	2895.9
	C10:0	1102.3	1745	2929.9
实验值	C2:0	1208.0	1738.6	2950.0
	C4:0	1159.0	1736.5	2962.5
	C6:0	1159.8	1744.4	2950.4
	C8:0	1155.5	1747.5	2958.3
	C10:0	—	—	—

3 结果与讨论

3.1 键长与红外光谱

键长是分子的基本结构参数, 键长的变化对分子特性的影响起到关键性作用. 甘油三酯分子所

包含的化学键数量很多, 限于篇幅, 表 2 给出了 C6:0 分子在不同电场下部分主要化学键的键长. 从表 2 可以发现, 键长与电场强度存在明显的依赖关系. 例如, 当电场在 -3.8×10^9 到 3.8×10^9 V/m 范围变化时, 14C—10O 由 1.379 Å 缩短为 1.355 Å, 键长缩短了 0.024 Å. 对照图 1 和表 2, 由于化学键与电场方向所成的角度不同, 相同类型的化学键在电场下的变化情况也不尽相同. 例如, 当电场在 -3.8×10^9 到 3.8×10^9 V/m 范围变化时, 2C—9O 只减小了 0.001 Å, 其变化幅度远小于同条件下的 14C—10O.

键长变化与电场下电荷的转移有关^[17,26]. 化学键两端的原子在引力与斥力组成的内应力作用下, 在平衡距离处达到稳定状态. 当施加电场时, 电子发生与电场方向相反的运动, 电荷转移, 原子间的内应力发生变化, 平衡距离改变, 键长因此而变化.

图 2 给出了 C6:0 分子在 -3.8×10^9 , -5.1×10^8 , 0, 5.1×10^8 , 与 3.8×10^9 V/m 等 5 个典型电场下的红外光谱. 在无电场条件下, C6:0 分子的红外光谱计算结果如图 2(a) 所示, 波数 1119.1 cm^{-1} 主要由 C—O—C 键的伸缩振动贡献; 波数 1747.3, 1750.5 与 1757.4 cm^{-1} 主要由 C=O 键的伸缩振动贡献; 波数范围 $2882.6—3012.3 \text{ cm}^{-1}$ 主要由 C—H 键的伸缩振动贡献. 在施加电场之后, C6:0 分子的红外光谱发生明显变化, 如图 2(b)—(e) 所示. 当电场在 -3.8×10^9 到 3.8×10^9 V/m 范围变化时, C—O—C 的波数峰发生红移, 波数由 1062.6 cm^{-1} 减小至 1030.0 cm^{-1} . 电场下 C=O 与 C—H 的波数峰变化较为复杂, 可以看出, 其波数峰在电场下明显展宽. 例如, 在无电场条件下, C=O 振动有 1750.5 cm^{-1} 一个主峰以及 1747.3 和 1757.4 cm^{-1} 两个次峰; 在电场强度 3.8×10^9 V/m 条件下, C=O 振动的主峰变弱, 以至于主峰与次峰难以分辨, 波数峰的范围在 $1717.4—1770.4 \text{ cm}^{-1}$ 之间.

波数峰的移动与键长变化有关^[22]. 当电场在 -3.8×10^9 到 3.8×10^9 V/m 范围变化时, C—O—C 的波数峰由 1062.6 cm^{-1} 减小至 1030.0 cm^{-1} . 相应地, 12C—9O, 14C—10O 和 1C—11O 的键长分别由 1.389 Å, 1.379 Å 和 1.438 Å 减小到 1.370 Å, 1.355 Å 和 1.425 Å. 电场下 C=O 与 C—H 的键长有增有减, 导致了其对应的波数峰移动方向及程度各不相同, 表现为波数峰的展宽.

表 2 电场下 C6:0 分子的键长

Table 2. Bond length of C6:0 molecule under electric field.

$E/(10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1})$	2C-9O/Å	12C-9O/Å	12C=13O/Å	5C-10O/Å	14C-10O/Å	14C=15O/Å	1C-11O/Å	16C=17O/Å
-38	1.435	1.389	1.205	1.434	1.379	1.209	1.438	1.214
-25	1.434	1.388	1.207	1.433	1.379	1.207	1.432	1.211
-13	1.434	1.384	1.207	1.431	1.376	1.207	1.430	1.209
-5.1	1.434	1.381	1.207	1.431	1.373	1.206	1.429	1.208
-2.6	1.434	1.380	1.207	1.432	1.372	1.208	1.428	1.208
0	1.434	1.380	1.207	1.433	1.371	1.207	1.428	1.207
2.6	1.434	1.379	1.207	1.433	1.370	1.208	1.428	1.207
5.1	1.434	1.378	1.207	1.434	1.369	1.208	1.428	1.207
13	1.435	1.375	1.208	1.436	1.366	1.210	1.428	1.206
25	1.434	1.373	1.209	1.439	1.360	1.213	1.428	1.205
38	1.434	1.370	1.211	1.443	1.355	1.216	1.425	1.203

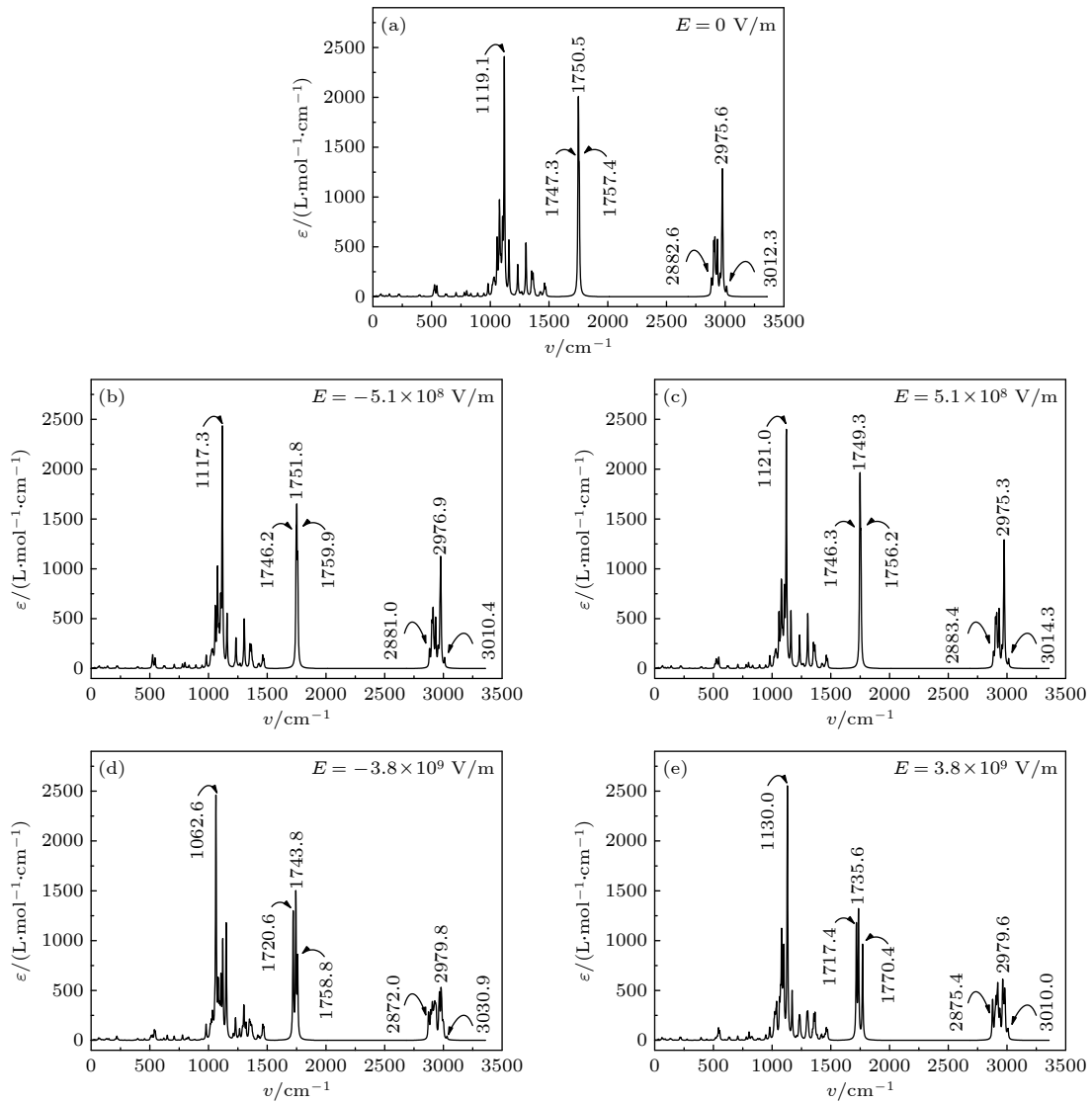


图 2 电场下 C6:0 的分子的红外光谱

Fig. 2. The infrared spectra of C6:0 molecule under electric field.

3.2 偶极矩与总能量

正负电荷中心不重合的分子称作极性分子, 分子极性与其偶极矩呈正相关. 图 3(a) 给出了 C2:0, C4:0, C6:0, C8:0 与 C10:0 这 5 种甘油三酯分子在不同电场下的偶极矩. 从图 3(a) 可以发现, 在无电场条件下, 这 5 种分子皆为极性分子, 其偶极矩差距不大, 约为 6.65—6.71 Debye, 即其固有偶极矩. 当在 Z 轴负方向上增大施加电场强度时, 这 5 种分子的偶极矩都是先减小后增大. 如本文第 2 节所述, 分子的固有偶极矩在 $-Z$ 轴上有分量. 当沿着 Z 轴负方向上施加电场时, 由电场引起的偶极矩的方向沿 Z 轴正方向, 即电场引起的偶极矩的方向与电场方向相反, 由此导致了上述分子偶极矩先减小后增大的现象.

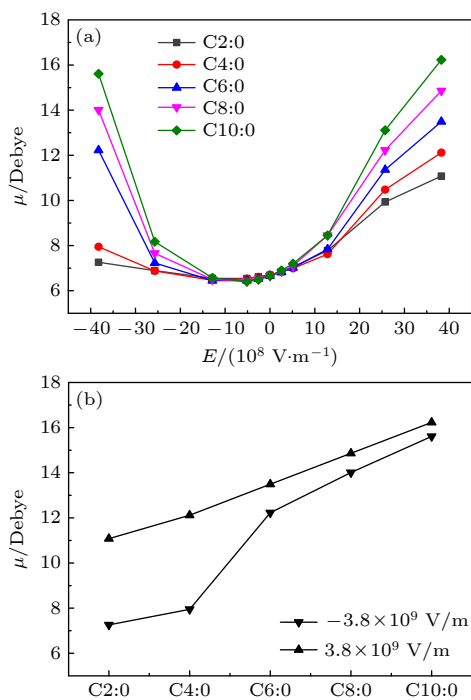


图 3 电场下分子的偶极矩

Fig. 3. The molecular dipole moment under electric field.

另外值得注意的是, 在相同电场下, 随着碳链长度的增大, 甘油三酯分子的偶极矩也同时增大. 例如, 施加电场 -3.8×10^9 V/m 时, C10:0 分子的偶极矩约为 C2:0 分子的 2.5 倍, 如图 3(b) 所示. 这是因为随着碳链长度的增大, 甘油三酯分子的体积相应增大, 电场下分子正负电荷中心的距离相应增大, 最终导致偶极矩增大. 在液体绝缘介质中, 分子较大的极性将会带来较大的介电常数与介质损耗, 同时降低电介质的绝缘性能^[27].

图 4 给出了 C2:0, C4:0, C6:0, C8:0 与 C10:0 这 5 种甘油三酯分子在不同电场下的总能量. 从图 4 可以看出, 当电场在 -3.8×10^9 到 3.8×10^9 V/m 范围变化时, 这 5 种分子的总能量都是先增大再减小, 这种变化趋势与偶极矩随电场的变化趋势相反. 如第 2 节所述, 根据 (1) 式与 (2) 式, 分子总能量与其偶极矩呈负相关, 所以分子总能量将会表现出如图 4 所示的变化趋势.

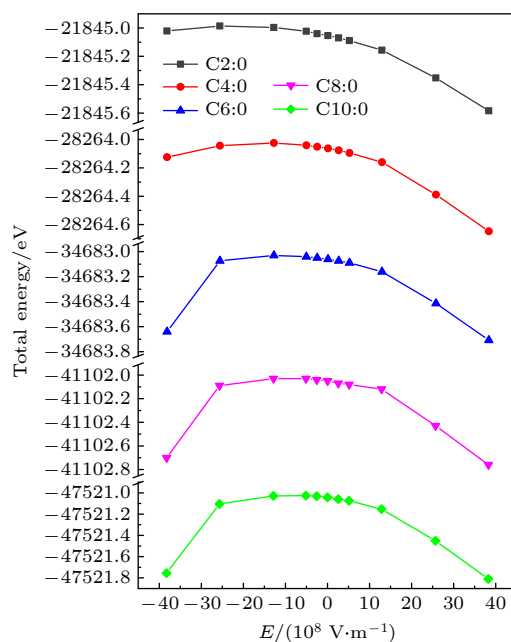


图 4 电场下分子的总能量

Fig. 4. The molecular total energy under electric field.

3.3 前线轨道与电离势

分子前线轨道包括最高占据态分子轨道 (the highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低非占据态分子轨道 (the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). 前线分子轨道对分子性质具有重要影响. 图 5 给出了 C2:0, C4:0, C6:0, C8:0 与 C10:0 这 5 种甘油三酯分子在不同电场下的前线轨道能量. 从图 5 可以看出, 这 5 种分子的 LUMO 能量随电场强度的变化趋势与变化幅度基本相同. 在 $+Z$ 轴方向上, 随着电场强度大小的增加, 这 5 种分子的 LUMO 能量均减小. LUMO 能量的减小预示着分子得电子能力的增强. 电场下这 5 种分子的 HOMO 能量随电场强度的变化趋势基本相同, 但其变化幅度差异较大. 在相同电场强度下, 碳链越长分子的 HOMO 能量越高, 这预示着分子越容易失去轨道电子.

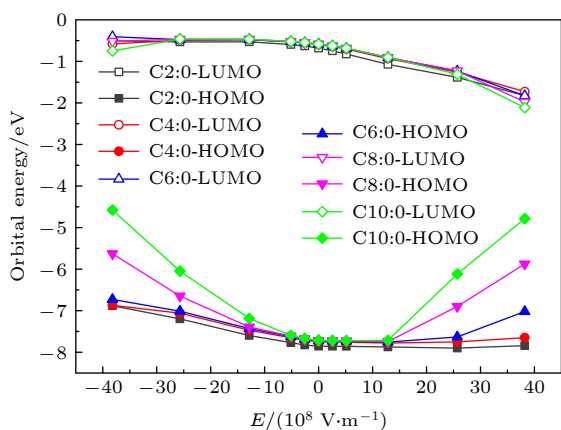


图 5 电场下分子的前线轨道能量

Fig. 5. The Frontier molecular orbital energy under electric field.

分子能隙定义为 HOMO 与 LUMO 的能量差, 能隙在一定程度上反映了分子参与化学反应的活性^[28,29]. 图 6 给出了 C2:0, C4:0, C6:0, C8:0 与 C10:0 这 5 种甘油三酯分子在不同电场下的能隙. 由图 6 可以看出, 在 $-Z$ 轴与 $+Z$ 轴方向上, 随着电场强度大小的增加, 这 5 种分子的能隙均减小. 相同电场强度下, 随着碳链长度的增加, 分子能隙呈减小趋势.

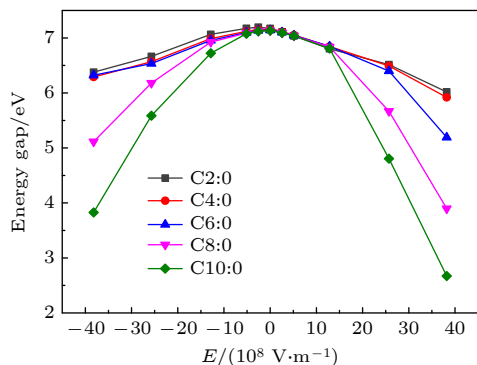


图 6 电场下分子的能隙

Fig. 6. The molecular energy gap under electric field.

图 7 给出了 C6:0 分子在 -3.8×10^9 , -5.1×10^8 , 0.51×10^8 与 3.8×10^9 V/m 等 5 个典型电场下的前线轨道电子云图. 表 3 给出了 C6:0 分子的前线轨道组分, 该计算使用了 Multiwfn 3.3.8 软件包^[30]. 结合图 1、图 7 与表 3 可以看出, 电场下分子构型发生明显畸变. 在无电场条件下, C6:0 分子的 HOMO 主要由 17O(31.35%) 和 18C(17.39%) 贡献; LUMO 主要由 19C(32.22%) 和 18C(26.92%) 贡献. 当施加电场时, 随着电场强度的增大, HOMO 电子云沿电场的反方向移动, LUMO 电子云沿着电场的正方向移动. 施加电场 3.8×10^9 V/m 时, HOMO 主要

由 2C(31.37%), 1C(15.52%) 及远端的 52C(8.47%) 贡献; LUMO 主要由 31C(33.47%), 59C(26.02%) 及 28C(26.00%) 贡献. 电场下前线轨道向远端的移动为分子得失电子提供了便利, 使分子在电场下更容易得到或失去电子.

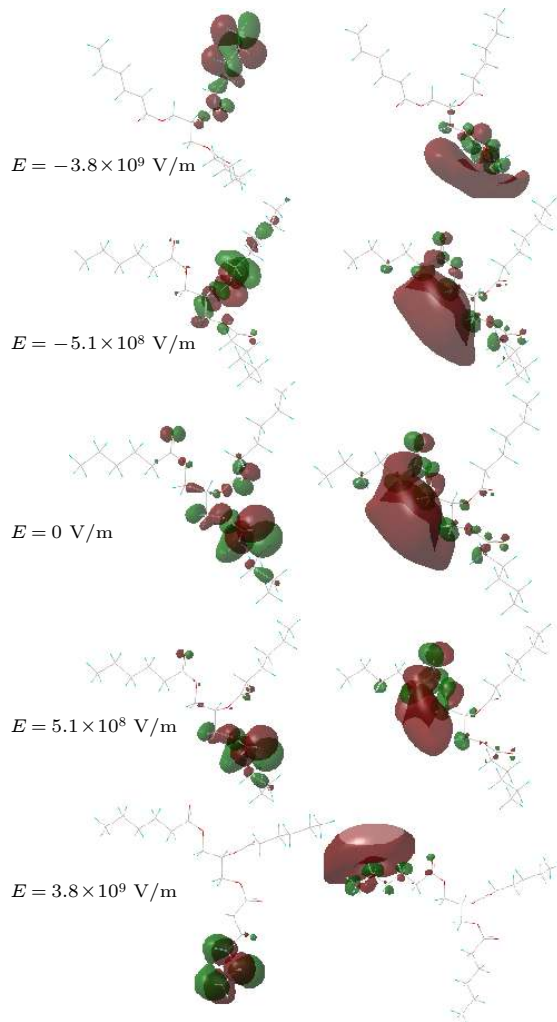


图 7 电场下 C6:0 分子的前线轨道云图

Fig. 7. The cloud image of C6:0 molecular frontier orbital under electric field.

液体电介质中的放电过程十分复杂. 在强电场下, 电介质的中性分子发生电离形成正离子与电子. 正离子和电子在电场力作用下分别移向阴极与阳极, 在这一过程中, 电子被中性分子捕获可形成负离子. 整个放电过程中还存在正离子与负离子复合及正离子与电子复合, 并伴随声光电现象. 中性分子的电离贯穿整个放电过程, 对放电的发展起到重要作用. 分子电离势能够代表分子被电离的难易程度. 库普曼定理认为分子电离势等于 HOMO 能量的相反数^[31], 根据此定理可估算分子的电离势.

表 3 电场下 C6:0 分子的前线轨道组分
Table 3. The frontier orbital composition of C6:0 molecule under electric field.

$E/(10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1})$	Composition of the HOMO and LUMO (>3%)	
-38	HOMO	5C:3.73, 12C:4.49, 37C:3.35, 40C:11.88, 43H:4.08, 45C:18.02, 46C:13.24, 47H:4.2, 48H:10.08, 50H:6.99
	LUMO	1C:18.58, 2C:18.88, 5C:31.84, 18C:6.56, 19C:10.27, 22C:6.87
-5.1	HOMO	2C:3.07, 12C:3.36, 13O:34.35, 36C:25.08, 37C:5.25, 40C:4.97
	LUMO	1C:7.12, 2C:7.25, 14C:5.28, 18C:25.35, 19C:33.40, 27C:6.48, 28C3.29, 31C:3.17
0	HOMO	2C:5.86, 5C:5.03, 11O:7.80, 17O:31.35, 18C:17.39, 19C:5.15, 22C:5.58
	LUMO	1C:5.77, 2C:6.75, 14C:4.68, 18C:26.92, 19C:32.22, 27C:7.36, 28C:4.81, 31C:3.87
5.1	HOMO	2C:5.62, 5C:4.92, 11O:8.19, 12C:3.31, 16C:3.17, 17O:32.67, 18C:17.61, 19C:5.21, 22C:5.88
	LUMO	1C:8.10, 2C:9.33, 14C:3.39, 18C:7.20, 19C:29.10, 27C:6.93, 28C:4.89, 31C:4.08
38	HOMO	1C:15.52, 2C:31.37, 18C:5.46, 19C:7.80, 52C:8.47, 53C:6.22, 54H:4.66, 55H:5.03, 57H:3.53, 58H:3.32
	LUMO	27C:9.74, 28C:26.00, 31C:33.47, 59C:26.02

需要指出的是, 库普曼定理假定分子在失去一个电子时, 其分子结构及轨道能级不变, 因此根据此定理所获得的电离势可能并不十分精确. 然而在由多种分子组分组成的液体电介质中, 放电过程通常由低电离势分子决定 [32], 因此比较分子间电离势的相对大小仍然具有实际意义.

图 8 给出了不同电场强度下不同甘油三酯分子的电离势. 从图 8 可以看出, 随着碳链长度的增加, 分子电离势均减小. 这是因为随着碳链长度的

增加, 分子体积变大, 分子对最外层的电子的引力减弱, 分子更容易失掉电子. 值得注意的是, 在 10^9 V/m 量级的电场强度下, C8:0 与 C10:0 分子的电离势急剧减小. 例如, 施加电场 $-3.8 \times 10^9 \text{ V/m}$ 时, C10:0 分子的电离势 (4.58 eV) 比 C2:0 分子的电离势 (6.88 eV) 低了 2.30 eV; 当施加电场 $3.8 \times 10^9 \text{ V/m}$ 时, C10:0 分子的电离势 (4.78 eV) 比 C2:0 分子的电离势 (7.84 eV) 低了 3.06 eV. 文献 [15] 给出了电离势随电场强度的变化关系式 $IP(E) = IP(0) - \gamma\sqrt{|E|}$, 其中 $IP(0)$ 为分子无电场条件下的电离势, γ 为常数. 文献 [32] 利用该公式通过有限元方法仿真研究了电介质中的放电过程, 并认为分子电离势随电场强度的减小促进了绝缘介质中快速放电的发生. 根据图 8 可以推测, 在 10^9 V/m 量级的电场强度下, C8:0 与 C10:0 等分子的电离势的大幅减小是绝缘油中快速放电产生的原因.

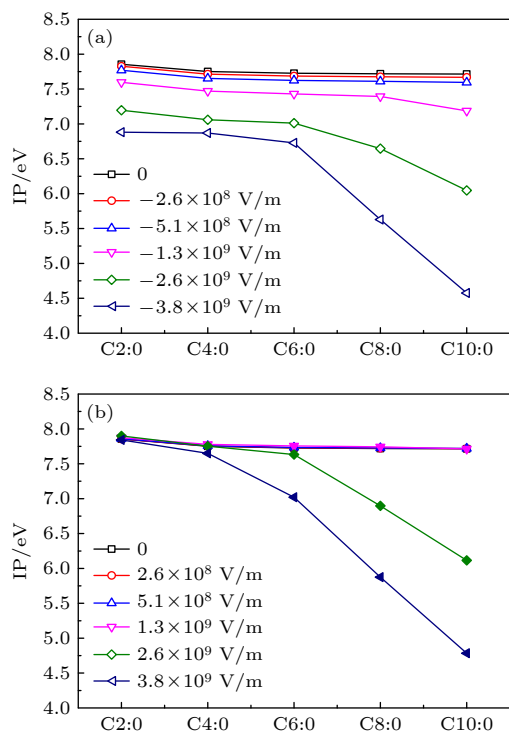


图 8 电场下不同分子的电离势

Fig. 8. The ionization potential of different molecules under electric field.

3.4 激发态

本文使用含时密度泛函方法计算了短-中链饱和甘油三酯的激发态. 计算结果显示, 甘油三酯分子间的激发特性差异较小, 表 4 列出了 C2:0, C6:0 与 C10:0 三种甘油三酯分子在 $0, 5.1 \times 10^8$ 和 $2.6 \times 10^9 \text{ V/m}$ 等 3 种典型电场强度下的前 9 个激发态. 从表 4 可以发现, 随着电场强度的增大, 3 种甘油三酯分子在每个激发态的激发能都呈现出减小趋势. 值得注意的是, 相同电场下激发能的减小幅度远小于电离势的减小幅度, 文献 [15] 对比了苯、二甲基胺苯、十三烷等分子的电离势与激发能, 得到了与本文相一致的结论.

表 4 电场下分子的激发态
Table 4. The molecular excited state under electric field.

分子	$E/(10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1})$		$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=7$	$m=8$	$m=9$
C2:0	0	E_{ex}/eV	5.6219	5.6422	5.6657	6.6449	6.6683	6.7503	6.7754	6.8532	6.8874
		λ/nm	220.54	219.74	218.83	186.59	185.93	183.67	182.99	180.91	180.02
		f	0.0009	0.0009	0.0004	0.0056	0.0015	0.0177	0.0096	0.0019	0.0032
	5.1	E_{ex}/eV	5.6149	5.6418	5.6619	6.6358	6.6848	6.7356	6.7626	6.8506	6.8776
		λ/nm	220.81	219.76	218.98	186.84	185.47	184.07	183.34	180.98	180.27
		f	0.0009	0.0009	0.0005	0.0071	0.0009	0.0169	0.0098	0.0041	0.0022
	26	E_{ex}/eV	5.5859	5.6366	5.643	6.3958	6.4734	6.5507	6.7110	6.8013	6.8396
		λ/nm	221.96	219.96	219.71	193.85	191.53	189.27	184.75	182.30	181.27
		f	0.0008	0.0009	0.0004	0.0040	0.0024	0.0070	0.0005	0.0227	0.0023
C6:0	0	E_{ex}/eV	5.6609	5.6751	5.7014	6.6073	6.6248	6.7205	6.7478	6.8553	6.8990
		λ/nm	219.02	218.47	217.46	187.65	187.15	184.49	183.74	180.86	179.71
		f	0.0004	0.0005	0.0002	0.0017	0.0115	0.0113	0.0004	0.0013	0.0055
	5.1	E_{ex}/eV	5.6551	5.6747	5.6991	6.6070	6.6271	6.7076	6.7391	6.8510	6.8983
		λ/nm	219.24	218.49	217.55	187.66	187.09	184.84	183.98	180.97	179.73
		f	0.0004	0.0005	0.0002	0.0127	0.0006	0.0110	0.0002	0.0051	0.0017
	26	E_{ex}/eV	5.6314	5.6697	5.6808	6.3806	6.4593	6.5178	6.7284	6.7854	6.8576
		λ/nm	220.17	218.68	218.25	194.31	191.95	190.22	184.27	182.72	180.80
		f	0.0004	0.0004	0.0001	0.0062	0.0011	0.0037	0.0004	0.0123	0.0011
C10:0	0	E_{ex}/eV	5.6594	5.6735	5.7005	6.6005	6.6186	6.7133	6.7432	6.8516	6.8955
		λ/nm	219.08	218.53	217.5	187.84	187.33	184.68	183.87	180.96	179.80
		f	0.0004	0.0005	0.0002	0.0017	0.0124	0.0117	0.0004	0.0014	0.0056
	5.1	E_{ex}/eV	5.6538	5.6734	5.6984	6.5991	6.6206	6.7002	6.7336	6.8443	6.8952
		λ/nm	219.29	218.54	217.58	187.88	187.27	185.05	184.13	181.15	179.81
		f	0.0004	0.0005	0.0002	0.0136	0.0005	0.0115	0.0002	0.0052	0.0019
	26	E_{ex}/eV	5.6303	5.6676	5.6812	6.3752	6.4561	6.5099	6.7246	6.7745	6.8546
		λ/nm	220.21	218.76	218.24	194.48	192.04	190.45	184.37	183.01	180.88
		f	0.0004	0.0004	0.0001	0.0067	0.0010	0.0040	0.0005	0.0132	0.0010

4 结 论

本文使用密度泛函与含时密度泛函方法计算了短-中链饱和甘油三酯分子在电场下的分子特性. 结果表明, 电场下分子结构发生明显改变, 分子键长与电场存在明显的依赖关系; 相同电场下, 随着碳链长度的增大, 分子的偶极矩增大, 分子极性增强; 在 10^9 V/m 量级的电场强度下, C8:0 与 C10:0 分子的 HOMO 能量增大, 电离势急剧减小; 分子间的激发特性差异较小, 且相同电场下分子激发能的减小幅度远小于电离势的减小幅度. 研究结果有助于提高对酯类绝缘介质中放电机理的认识, 并为天然酯绝缘油的性能改进提供一定的理论支撑.

感谢国家超级计算深圳中心提供计算资源.

参考文献

- [1] Dong L, Zhong X, He J, Zhang L, Huang X 2016 *Clin. Nutr.* **35** 399
- [2] Heerdts B G, Houston M A, Anthony G M, Augenlicht L H 1999 *Cancer Res.* **59** 1584
- [3] Fofana I 2013 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **29** 13
- [4] Wedin P 2014 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **30** 20
- [5] Thakur S, Sarathi R, Danikas M G 2019 *Electr. Eng.* **101** 1007
- [6] Dombek G, Gielniak J 2018 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **5** 1846
- [7] Trnka P, Hornak J, Prosr P, Michal O, Wang F 2020 *IEEE Access* **8** 61989
- [8] Rozga P 2016 *IET Sci. Meas. Technol.* **10** 665
- [9] Rodríguez M, Galán M 1995 *Chem. Eng. J.* **60** 117
- [10] Tobazcon R 1994 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 1132
- [11] Beroual A, Zahn M, Badent A, Kist K, Torshin Y 1998 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **14** 6
- [12] Rozga P 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 2754

- [13] Li J, Wang Y C, Wang F P, Liang S N, Lin X, Chen X P, Zhou J H 2017 *Phys. Lett. A* **381** 3732
- [14] Wang Y C, Wang F P, Li J, Liang S N, Zhou J H 2018 *Energies* **11** 523
- [15] Smalo H S, Hestad O, Ingebrigtsen S, Åstrand P O 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 073306
- [16] Wang Y C, Wang F P, Li J, Huang Z Y, Liang S N, Zhou J H 2017 *Energies* **10** 510
- [17] Huang D H, Wang P H, Cheng X H, Wang 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]
- [18] Xu G L, Liu X F, Xie H X, Zhang X Z, Liu Y F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 113201
- [19] Cao X W, Ren Y, Liu H, Li S L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043101 (in Chinese) [曹欣伟, 任杨, 刘慧, 李姝丽 2014 物理学报 **63** 043101]
- [20] Xu G L, Xie H X, Wei Y, Zhang X Z, Liu Y F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 153
- [21] Grozema F C, Telesca R, Jonkman H T, Siebbeles L, Snijders J G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [22] Du J B, Wu D Q, Tang Y L, Long Z W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 073101 (in Chinese) [杜建宾, 武德起, 唐延林, 隆正文 2015 物理学报 **64** 073101]
- [23] Yuan W 2013 *M. S. Thesis* (Xinxiang: Henan Normal University) (in Chinese) [袁伟 2013 硕士学位论文 (新乡: 河南师范大学)]
- [24] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp> [2020-8-1]
- [25] NIST Standard Reference Database 69: Chemistry WebBook <https://webbook.nist.gov/chemistry/> [2018-10-1]
- [26] Ling Z G, Tang Y L, Li T, Li Y P, Wei X N 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 223102 (in Chinese) [凌智钢, 唐延林, 李涛, 李玉鹏, 魏晓楠 2013 物理学报 **62** 223102]
- [27] Li X H 2006 *Ph. D. Dissertation* (Chongqing: Chongqing University) (in Chinese) [李晓虎 2006 博士学位论文 (重庆: 重庆大学)]
- [28] Li S X, Wu Y G, Linghu R F, Sun G Y, Zhang Z P, Qing S J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 043101 (in Chinese) [李世雄, 吴永刚, 令狐荣锋, 孙光宇, 张正平 秦水介 2015 物理学报 **64** 043101]
- [29] Li J, Liu X Y, Zhu Z H, Sheng Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 033101
- [30] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [31] Smalo H S, Åstrand P O, Ingebrigtsen S 2010 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **17** 733
- [32] Jadidian J, Zahn M, Lavesson N, Widlund O, Borg K 2012 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 909

Characteristics of saturated triglycerides under electric field*

Wang Ya-Chao¹⁾ Lin Xiao-Ran^{1)†} Wang Mei^{2)‡}

Wang Ji-Fang¹⁾ Chen Ling¹⁾

1) (*School of Information Technology, Hebei University of Economics and Business, Shijiazhuang 050061, China*)

2) (*School of Physics and Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China*)

(Received 3 August 2021; revised manuscript received 21 August 2021)

Abstract

Short-medium chain saturated triglyceride is a low viscosity and degradable liquid dielectric material, which has potential applications in the field of transformer internal insulation. In this paper, the molecular properties of short-medium chain saturated triglycerides under the action of electric field are studied by using density functional theory and time-dependent density functional theory. The results show that the molecular bond length is obviously dependent on the electric field intensity, which is consistent with the shift of the infrared wave number peak. Under the same electric field, with the increase of the length of carbon chain, the dipole moment and polarity of the molecule increase correspondingly. When the electric field intensity is 10^9 V/m, the energy of the highest occupied molecular orbital of tricaprylin and tricaprins increases obviously, and the ionization potential decreases sharply. The difference in excitation characteristic between molecules is small, and the decrease of excitation energy is much smaller than that of ionization potential under the same electric field. The results are helpful in improving the understanding of discharge mechanism in ester dielectric, and provide the theoretical support for the performance improvement of natural ester insulating oil.

Keywords: triglyceride, density functional theory, ionization potential, excited state

PACS: 31.15.es, 31.15.ee, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.70.20211435

* Project supported by the Science and Technology Research Project of Higher Education of Hebei Province, China (Grant No. QN2019069) and the Research Foundation of Hebei University of Economics and Business, China (Grant No. 2019YB11).

† Corresponding author. E-mail: lrx1236@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: qfwmei@126.com