

# 基于 $R$ 矩阵理论的气体分子弹性碰撞截面 计算及其与绝缘强度关联分析\*

张兴义 杨帅<sup>†</sup> 尚述祥 吴少博 王航 肖集雄

(湖北工业大学, 新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心, 武汉 430068)

(2024年9月26日收到; 2024年11月11日收到修改稿)

弹性碰撞截面是研究粒子间相互作用的关键参数之一, 有助于揭示气体绝缘的微观机理. 本文基于  $R$  矩阵理论计算了 24 种气体分子在 0—15 eV 下的弹性碰撞截面, 提取了最低共振态能量、峰值等截面特征参数. 对比了  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  碰撞截面的计算值与实验值, 首次给出了  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  在 0—1 eV 的低能碰撞截面; 分析了 F 取代和碳链长度对截面参数的影响, 最终研究了截面特征与绝缘强度间的关联性. 结果表明, 计算得到的各分子最低 shape 共振态能量与现有研究数据一致, 均方误差为 0.181; F 取代时, 共振态能量逐渐增大、峰值逐渐减小; 碳链延长则与之相反. 分子最低共振态能量、截面峰值与气体绝缘强度有较强关联, 分子的最低共振态能量越低, 对应的截面峰值越大, 其绝缘强度越高. 通过分析分子中低能弹性碰撞截面特征, 可定性评估气体绝缘强度.

**关键词:** 绝缘强度,  $R$  矩阵, 碰撞截面, 共振态**PACS:** 34.50.-s, 51.50.+v, 52.25.Mq**DOI:** 10.7498/aps.73.20241355**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241355

## 1 引言

$\text{SF}_6$  具有优良的绝缘性能和灭弧性能, 被广泛应用于高压电力设备中. 但  $\text{SF}_6$  是一种强温室气体, 其全球变暖潜能值是  $\text{CO}_2$  的 24300 倍, 大气寿命长达 1000 年. 在“碳达峰、碳中和”的目标下,  $\text{SF}_6$  的使用将受限, 亟需寻找其替代气体.

通过实验筛选, 例如击穿试验<sup>[1-3]</sup>、电子群实验<sup>[4,5]</sup>等, 目前已得到  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  等潜在替代物<sup>[6,7]</sup>. 但实验筛选工作量大, 缺乏针对性, 为此需理论研究气体介质绝缘性能, 揭示其微观机理. 理论研究主要包含两方面, 分别为量化计算和数学物理模型. 量化计算是通过构建微观参数与宏观绝缘强度之间的构效关系, 进而预测气体分子的绝缘强度. 文献 [8] 采用范德瓦耳斯表面的相

互作用性质函数 (general interaction properties function, GIPF) 算符, 建立了绝缘气体绝缘强度的构效关系. 文献 [9-11] 分析了不同实空间函数表面静电势参数对绝缘强度预测的影响, 并分别构建了绝缘强度预测模型. 但量化计算主要依据中性分子的束缚态参数, 不涉及粒子间的碰撞过程, 也难以考虑温度、压力等宏观因素影响. 而数学物理模型如 Boltzmann 方程、Monte-Carlo 法等, 则是基于气体分子的碰撞过程求解电子输运参数, 进而分析气体介质的绝缘特性. 文献 [12] 通过将 Boltzmann 方程引入流体模型, 并对不同电压下  $\text{SF}_6/\text{N}_2$  的放电过程进行循环迭代求解, 计算混合气体的击穿电压. 文献 [13] 采用 Monte-Carlo 模型求解低温等离子体中的电子输运系数, 研究了氮氧气体混合比以及三体碰撞吸附对电子输运系数的影响. 数学物理模型的关键是气体分子的碰撞截面, 但目前通

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52007053) 和湖北省自然科学基金 (批准号: 2019CFB144) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: ys3254@163.com

过试验获取完整的碰撞截面难度较大,需进行理论分析并对现有实验数据进行补充.

碰撞截面的理论计算主要是基于从头算电子-分子散射理论来处理电子分子的碰撞过程,如单中心展开的量子散射方法<sup>[14]</sup>、 $R$ 矩阵理论<sup>[15,16]</sup>、Schwinger multichannel 变分方法<sup>[17]</sup>、Kohn 变分方法<sup>[18]</sup>等.单中心展开的量子散射方法中,所有的三维散射函数都用一组对称性选择的谐函数,其共振态及参数主要是通过寻找  $S$  矩阵的极来确定,但其精度低于其余 3 种方法; $R$  矩阵和变分法均基于密耦合展开,其在本质上是等价的<sup>[19]</sup>;由于  $R$  矩阵理论将组态空间分为内区和外区,内区计算与散射电子能量无关,只有在外区才考虑散射电子的能量,因此相较于其他方法, $R$  矩阵计算更加便捷.文献<sup>[20]</sup>基于  $R$  矩阵研究了  $H_2C_2O$  的碰撞截面,计算得到了  ${}^2B_1$ ,  ${}^2B_2$  对应的两个 shape 共振;文献<sup>[21]</sup>基于  $R$  矩阵研究了电子与  $He_2^+$  离子碰撞的截面数据,并给出了较为准确和稳定的共振参数;文献<sup>[22]</sup>基于  $R$  矩阵方法研究了  $\alpha$ -alanine 分子的 shape 共振、核激发共振,结果与实验结果吻合.目前  $R$  矩阵相关研究主要针对特定分子,该方法对典型绝缘气体的适用性尚不明确.同时,截面参数与绝缘强度的关联性还需进一步分析.

为此本文采用 UK 分子的  $R$  矩阵代码<sup>[23,24]</sup> 计算了 24 种绝缘气体分子的低能弹性碰撞截面,对比分析了  $SF_6$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $i-C_3F_7CN$  分子弹性碰撞截面及其共振态参数的理论值与实验值;进而研究了 F 元素取代过程以及碳链延长对截面特征的影响,最终分析了气体分子弹性碰撞截面特征参数与绝缘强度之间的关联性.

## 2 理论计算方法

### 2.1 $R$ 矩阵理论

$R$  矩阵理论最初由 Wigner<sup>[25]</sup> 提出,用于描述核碰撞所引起的核共振反应,但难以处理原子散射问题.之后 Burke 等<sup>[26]</sup> 建立了从头算电子-原子散射理论,成功将  $R$  矩阵应用到原子与分子散射中.随着  $R$  矩阵的不断完善,已广泛用于分子的低能电子散射动力学领域.

$R$  矩阵的主要思想是通过一个半径为  $r$  的球坐标系,将组态空间分为内区和外区两个部分.通常半径  $r$  在 12—18 个玻尔半径  $a_0$  范围内,两个区域在边界上由  $R$  矩阵进行联系,如图 1 所示.

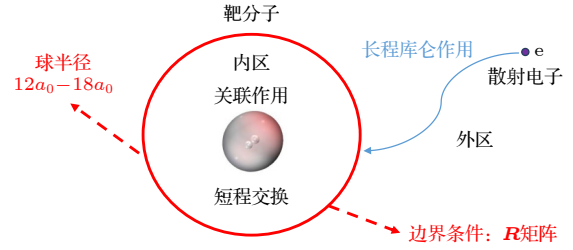


图 1  $R$  矩阵内外区划分示意图

Fig. 1. Schematic diagram of dividing the inner and outer of the  $R$ -matrix method.

内区称为作用域,散射电子和靶分子的电子(靶电子)不可区分,散射电子和靶电子之间有很强的交换相互作用.内区  $(N+1)$  电子体系波函数基于密耦合近似,采用 CI 基组可展开为

$$\Psi_k^{N+1} = A \sum_{ij} \alpha_{ijk} \Phi_i^N(x_1, x_2, \dots, x_{N+1}) u_{ij}(x_{N+1}) + \sum_i b_{ik} \chi_i^{N+1}(x_1, x_2, \dots, x_{N+1}), \quad (1)$$

其中,  $A$  为反对称算符;  $\Phi_i^N$  为靶分子基态和激发态电子态,  $N$  为靶分子的电子个数;  $u_{ij}$  是额外的连续轨道用来描述散射电子,这些连续轨道是通过正交化靶分子轨道和高斯轨道 (GTOs) 基产生的;  $x_i$  是第  $i$  个电子的空间和自旋坐标;  $\alpha_{ijk}$  和  $b_{ik}$  是在基下展开  $(N+1)$  电子的哈密顿量并对角化哈密顿矩阵确定的;  $\chi_i^{N+1}$  为多中心平方可积的函数,称为  $L^2$  组态,由靶分子的占有轨道和虚轨道构成,主要用来描述短程相关效应和极化效应.

外区散射电子和靶电子间的交换和关联特性可忽略不计,其主要是长程库仑作用.散射电子在由长程作用势引起的局域势中运动,外区体系的总波函数如 (2) 式所示, (2) 式中的求和是对所有的  $n$  个通道进行求和,对于一个靶分子电子态,通常会有多个通道与之相对应:

$$\Psi_k^{N+1}(E) = \sum_{i=1}^n \Phi_i^N(x_1, x_2, \dots, x_N) \times F_i(r_{N+1}) Y_{li, mi}(\theta, \varphi) \Xi_{1/2}. \quad (2)$$

其中  $F_i(r_{N+1})$  为外区散射电子的径向波函数,下标  $i$  表示碰撞前后散射电子的量子态或散射通道,  $Y_{li, mi}$  为第  $i$  个靶态角动量量子数;  $\Xi_{1/2}$  表示电子的自旋波函数.

### 2.2 散射模型

在内区, (1) 式的第 1 项表示靶+连续态组态,第 2 项  $L^2$  组态中参数的选取对应着不同的散射

模型及对相互作用势不同的处理. 主要有 3 种不同的散射模型, 分别为静态交换势模型 (static-exchange model, SE 模型)、静态交换加极化势模型 (static-exchange-polarization model, SEP 模型)、密耦合模型 (close-coupling model, CC 模型).

### 2.2.1 SE 模型

在 SE 模型中, 靶态分子的电子态波函数不因散射电子而发生变化, 因此靶分子的极化效应未包含其中, 但明确包含了非局域的交换势. 内区的密耦合展开通常为 Hartree-Fock 轨道波函数, 其描述的是散射电子占据到靶分子的非占据轨道或者是虚轨道上, 其组态为

$$X_i^{\text{SE}} : (\text{core})^{N_c} (\text{valence})^{N-N_c} (\text{virtual})^1, \quad (3)$$

其中  $N$  为靶分子电子数,  $N_c$  为冻结的电子数, 表示  $N - N_c$  个活化电子占据靶分子的价层轨道上, 散射电子占据到虚轨道 (VOs) 上. SE 模型计算结果比较吻合弹性碰撞截面数据, 但由于其没有考虑极化效应, 会使 shape 共振位置和宽度存在较大误差.

### 2.2.2 SEP 模型

在 SE 模型上加入靶分子的极化效应, 便构成了 SEP 模型. 其主要是通过增加一个光学势或者是一个局域的极化势来实现, 各种势在  $\mathbf{R}$  矩阵中通过 (1) 式中的  $L^2$  组态来表示, 利用 HF 波函数的单电子激发来描述. 其组态式同时包含 (3) 式以及 (4) 式中靶分子的单电子激发:

$$X_i^{\text{SEP}} : (\text{core})^{N_c} (\text{valence})^{N-N_c-1} (\text{virtual})^2, \quad (4)$$

其中  $N$  为靶分子电子数,  $N_c$  为冻结的电子数,  $N - N_c - 1$  表示一个价层电子被激发到虚轨道上, 散射电子占据到虚轨道上. SEP 模型可以给出精确的散射截面以及 shape 共振的位置和宽度, 同时 SEP 也可以识别少数较低能量区域的 Feshbach 共振, 但是容易在较高能量区域产生一些伪 Feshbach 共振.

### 2.2.3 CC 模型

SE 模型和 SEP 模型中电子波函数的展开仅包含靶分子的电子基态组态, CC 模型则还包括了靶分子的电子激发态. 因此 CC 模型对非局域的交换势和极化势以及电子激发过程都能给予合理的描述. 其组态如下:

$$X_i^{\text{CC}} \begin{cases} (\text{core})^{N_c} (\text{CAS})^{N-N_c} (\text{virtual})^1, \\ (\text{core})^{N_c} (\text{CAS})^{N-N_c+1}, \end{cases} \quad (5)$$

其中,  $N - N_c$  个电子属于活化电子,  $N - N_c + 1$  表示活化电子和散射电子在选定的活化空间中跃迁. CC 模型可以很好地给出 Feshbach 共振的相关信息, 但由于 CC 模型以多组态为展开, 计算量十分庞大, 比较适应小分子体系.

## 2.3 分子共振态

共振态是自由电子进入分子轨道形成的一个亚稳态, 经过一定时间后衰变为末态粒子 [27]. 其在碰撞截面上表现为散射电子能量为特定值时, 碰撞截面迅速增大, 是分子解离复合的主要通道 [28]. 共振态主要可分为 shape 共振及 core-excited 共振 [29], 如图 2 所示. shape 共振是散射电子占据到靶分子的一个空轨道上, 靶分子的基态对应于 shape 共振的母态, 共振态能量高于靶分子基态的能量; core-excited 共振又可分为 Feshbach 和 core-excited 的 shape 共振, Feshbach 共振则是散射电子将靶分子由基态变为激发态, 散射电子被靶分子所捕获形成的, 其母态为靶分子的激发态; core-excited 的 shape 共振较为少见, 其同时具有 shape 共振和 Feshbach 共振的特点, 其母态对应靶分子的激发态. Feshbach 共振和 core-excited 的 shape 共振的能量均高于 shape 共振 [29,30].

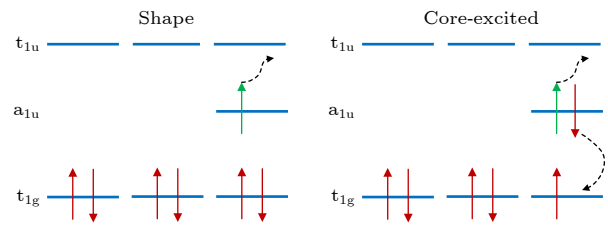


图 2 SF<sub>6</sub> 分子 shape 共振和 core-excited 共振  
Fig. 2. SF<sub>6</sub> molecular shape resonance and core-excited resonance.

由于 Feshbach 共振相关信息主要由 CC 模型给出, 但 CC 模型计算量十分巨大, 主要适用于小分子体系, 因此本文只使用 SEP 模型来分析相关的 shape 共振.

## 3 分子弹性碰撞截面计算

### 3.1 计算设置与截面特征参数

目前有绝缘数据的气体有 70 余种, 其中 24 种

绝缘气体分子具有截面实验或计算数据, 主要为一些常规气体, 如  $N_2$ ,  $CO_2$  等, 以及一些碳基化合物气体, 如  $C_2H_2$ ,  $C_2F_6$  等. 因此本文基于上述 SEP 模型来计算这 24 种分子的碰撞截面. 相关计算中靶分子波函数的表示均采用 cc-pVDZ 基组, 同时  $R$  矩阵球半径均取为  $13a_0$ , 外半径扩展到  $100a_0$ , 分波扩展到  $l = 4$  (g 波). 此外分子结构信息主要来自于 CCCBDB 数据库<sup>[31]</sup>, 部分分子结构信息数据库未包含, 则采用 GAUSSIAN 16 软件<sup>[32]</sup>、使用 M06-2X 方法与 6-311G++(d, p) 基组<sup>[33,34]</sup> 优化并获取其分子结构. 为了验证结果的可靠性, 本文以  $SF_6$ ,  $CCl_2F_2$  和  $i-C_3F_7CN$  分子为例, 计算其中低能的碰撞截面, 通过本征相位分析共振态出现的位置, 并与现有文献结果进行比较.

### 3.2 $SF_6$ 碰撞截面及其共振态

$SF_6$  属于  $O_h$  点群分子, 其对称性较高, 需降低其对称性, 按照  $D_{2h}$  子群处理<sup>[35]</sup>. S—F 键键长为 1.561 Å, 共有  $A_g, B_{3u}, B_{2u}, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}, A_u$  这 8 个不可约表示. 由 SEP 模型计算得到的碰撞截面如图 3(a) 所示, 与 Limao-Vieira 等<sup>[36]</sup> 报道的截面数据接近, 从碰撞截面上可以发现两个位于 6.11, 13.98 eV 处的共振峰. 共振峰数量与位置与现有文献比较一致, 其中位于 6.11 eV 的共振峰略低于 Christophorou 和 Olthoff<sup>[37]</sup>、Kennerly 等<sup>[38]</sup>、Makochekanwa 等<sup>[39]</sup> 测得的位于 7.0 eV 的共振峰以及 Dababneh 等<sup>[40]</sup> 测得的位于 6.7 eV 的共振峰, 略高于 Goswami 和 Antony<sup>[35]</sup> 使用  $R$  矩阵计算得到的位于 5.43 eV 的共振峰. 而位于 13.98 eV 的共振峰则高于 Christophorou 和 Olthoff<sup>[37]</sup>、Mak-

ochekanwa 等<sup>[39]</sup> 分别测量得的位于 11.9, 12.5 eV 的共振峰, 低于 Goswami 和 Antony<sup>[35]</sup> 计算的位于 17.02 eV 的共振峰.

本征相位可以给出电子分子散射的共振信息, 如图 3(b) 所示, 随着 VOs 数量的增加, 共振态的位置向低能量方向移动, 在一定的 VOs 下, 共振态的位置逐渐收敛某一能量处. 通过对本征相位的分析发现, 在 0—5.5 eV 内,  $B_{3u}, B_{2u}, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}, A_u$  没有共振态出现; 而  $A_g$  轨道存在一个低能共振峰, VOs 数量为 30 时, 共振峰出现在 0.71 eV 附近, 随着 VOs 数量的继续增加, 共振消失. 该现象与文献<sup>[41]</sup> 相似, 当低能共振消失时, 最低  $R$  矩阵极点位置向负能量移动, 表现出弱束缚态的性质. 该低能共振说明  $SF_6$  能以非常低的能量吸附电子形成暂态阴离子. 虽然没有该低能共振的相关实验数据, 但与文献<sup>[42]</sup> 使用实稳定化法计算得到的 0.85 eV 接近, 说明该共振确有存在的可能.

### 3.3 $CF_2Cl_2$ 碰撞截面及其共振态

$CCl_2F_2$  属于  $C_{2v}$  点群, 其 C—Cl, C—F 键长分别为 1.744 Å, 1.345 Å, Cl—C—Cl, F—C—F, F—C—Cl 键角分别为  $122.55^\circ, 106.233^\circ, 109.46^\circ$ , 共有 4 个不可约表示, 分别为  $A_1, B_1, B_2, A_2$ .  $CCl_2F_2$  由 SEP 计算得到的碰撞截面及本征相位如图 4 所示, 其前两个的共振峰分别位于在 1.0, 2.87 eV 附近, 与 Christophorou 等<sup>[43]</sup>、Jones<sup>[44]</sup> 在 1.0, 2.6 eV 和 Underwood-Lemons 等<sup>[45]</sup> 在 1.04, 2.75 eV 处发现的共振峰位置比较接近, 碰撞截面计算值也接近于实验室数据.

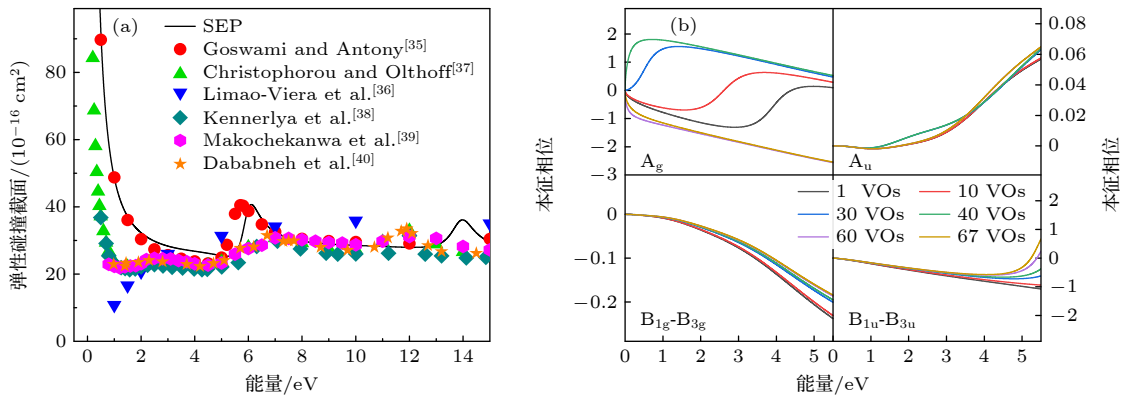


图 3  $SF_6$  计算结果 (a) 弹性碰撞截面; (b) 本征相位曲线图

Fig. 3. Calculation results of  $SF_6$ : (a) Elastic collision cross-section; (b) eigenphases diagrams.

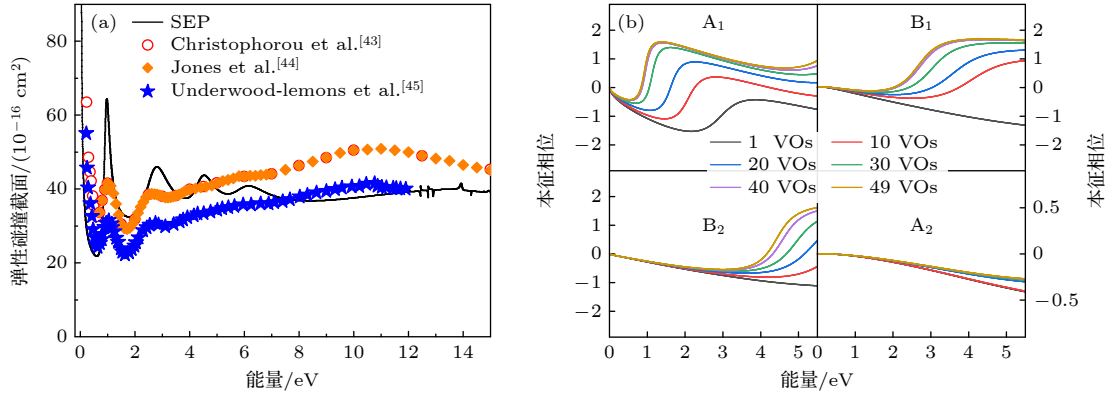


图 4  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  计算结果 (a) 弹性碰撞截面; (b) 本征相位曲线图

Fig. 4. Calculation results of  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ : (a) Elastic collision cross-section; (b) eigenphases diagrams.

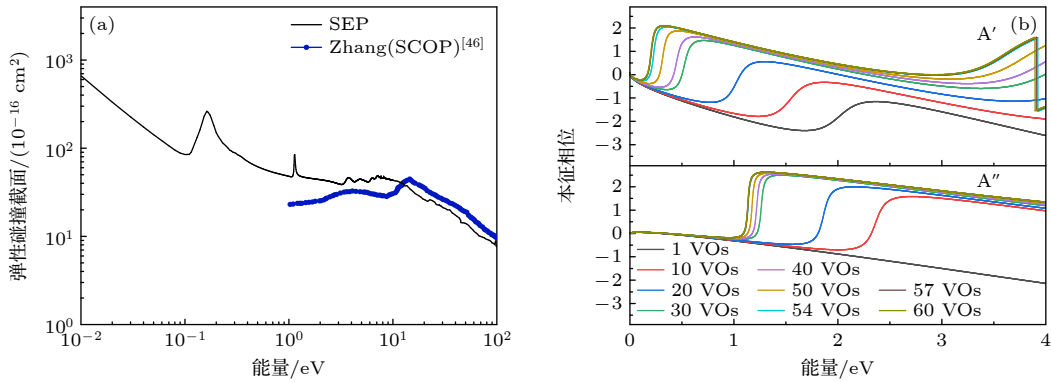


图 5  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  计算结果 (a) 弹性碰撞截面; (b) 本征相位曲线图

Fig. 5. Calculation results of  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$ : (a) Elastic collision cross-section; (b) eigenphases diagrams.

同时 Jones<sup>[44]</sup> 使用飞行时间电子透射光谱仪测量发现,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  碰撞截面在  $(4.0 \pm 0.4)$  eV 存在一个肩峰, 在 6.0 eV 处还可能存在一个弱肩峰, 但并没有研究表明该弱肩峰的存在; 然而在本文计算得到的碰撞截面中, 该肩峰和弱肩峰均可被证实, 其分别对应于 4.52, 6.1 eV 附近的共振峰. 通过对其本征相位分析发现, 如图 4(b) 所示, 本征相位均收敛于 40 个 VOs 附近, 在 0—5.5 eV 范围内,  $A_2$  对称轨道不存在共振态, 位于 1.0, 2.87, 4.52 eV 的共振峰分别来自于  $A_1, B_1, B_2$  轨道.

### 3.4 $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$ 碰撞截面及其共振态

$i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  是优良的  $\text{SF}_6$  替代气体, 具有更高的绝缘性能和相对更低的全球变暖潜能值 (GWP). 文献 [46] 基于球面复光学势法 (spherical complex optical potential, SCOP) 首次计算了  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  中能到高能 (1—4000 eV) 的截面数据, 但缺乏低能散射 ( $<1$  eV) 的相关数据. 因此本文基于  $R$  矩阵计算了其 0—100 eV 范围内的碰撞截面, 并分析了其低能范围的共振态.  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  属于  $C_s$  点

表 1 0—1.0 eV 范围  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  的碰撞截面

Table 1. Collision cross-section of  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{CN}$  in the range of 0—1.0 eV.

能量/eV	碰撞截面/ ( $10^{-16}$ cm $^2$ )	能量/eV	碰撞截面/ ( $10^{-16}$ cm $^2$ )
0.01	658.58	0.40	71.53
0.03	227.43	0.45	64.89
0.05	143.86	0.50	62.12
0.07	106.45	0.55	59.14
0.09	88.12	0.60	57.83
0.10	84.86	0.65	55.08
0.12	95.24	0.70	52.86
0.15	230.07	0.75	52.25
0.16	262.53	0.80	51.21
0.17	241.62	0.85	49.85
0.19	179.53	0.90	49.37
0.21	135.73	0.95	48.59
0.23	115.26	1.00	47.95
0.25	105.81	1.05	47.36
0.27	94.79	1.10	49.97
0.30	90.09	1.14	83.43
0.35	79.55	1.15	71.23

群, 共有  $A'$ ,  $A''$  两个不可约表示. 由 SEP 模型计算得到的碰撞截面以及本征相位如图 5 所示. 在 1—100 eV 能量范围内, 本文计算的截面数据与文献 [46] 一致性较好, 约在  $10^{-15}$ — $10^{-14}$   $\text{cm}^2$  范围内; 在低能 0—1 eV 范围内, 发现了两个低能共振. 根据本征相位分析发现  $A'$ ,  $A''$  的本征相分别在 54 VOs, 30 VOs 处收敛, 两个共振态分别对应于  $A'$  的 0.16 eV 和  $A''$  轨道的 1.14 eV. 其中位于  $A''$  轨道 1.14 eV 的共振态, 与文献 [47] 使用飞行时间质谱仪测量的位于  $(1.3 \pm 0.3)$  eV 处的共振峰相吻合; 位于  $A'$  轨道 0.16 eV 的共振态与文献 [42] 基于实稳定化法得到的位于  $A'$  轨道 0.14 eV 的共振态相对应, 相关碰撞截面数据如表 1 所列.

## 4 碰撞截面特征参数与绝缘强度关联分析

现有  $\text{SF}_6$  替代气体多为 CF 类化合物或其衍生物, 例如对分子进行卤族元素取代 (F, I 等), 或延长碳链, 或增加特定基团 (例如氰基、醛基). 高绝缘强度的分子具备碳基卤族元素取代和相对较长的碳链等特征 [48], 需分析相关结构对分子截面特征参数的影响. 为此本文根据 24 种气体分子类型, 主要分析 F 元素取代以及碳链延长两类结构, 进而分析其对绝缘强度的影响, 最终获取 24 种气体分子截面特征参数与绝缘强度之间的关联性.

### 4.1 $\text{CCl}_4$ 的 F 取代

$\text{CCl}_4$  在 F 取代过程中, 各分子的碰撞截面及出现最低共振态相应轨道的本征相位如图 6 所示.  $\text{CCl}_4$  分别在 0.12, 1.42 eV 处有两个明显的共振峰, 其位于  $A_1$  轨道 0.12 eV 的共振, 出现在 VOs 数量为 32 个时, 随着 VOs 数量的增加, 共振峰向负能量处移动, 峰值为  $306.07 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ ;  $\text{CFCl}_3$  分别在 0.20, 1.91 eV 处发现了两个明显的共振峰, 与  $\text{CCl}_4$  最低共振相似, 其中 0.20 eV 的共振位于  $A'$  轨道, 出现在虚轨道数量为 30 个 VOs 时, 随着 VOs 数量的增加, 其向负能量处移动, 其峰值为  $241.77 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ ;  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  分别在 0.96, 2.80, 4.52 eV 处有 3 个明显的共振峰, 其最低共振态位于  $A_1$  轨道的 0.96 eV 处, 对应的峰值  $64.35 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ ;  $\text{CF}_3\text{Cl}$  分子分别在 1.65, 5.48 eV 处出现了两个共振峰, 其最低共振态位于  $A'$  轨道的 1.65 eV 处, 对

应峰值为  $47.64 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ ;  $\text{CF}_4$  在  $A_1$  轨道有一个明显的共振峰, 其位置在 8.02 eV 处, 峰值为  $27.67 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ .

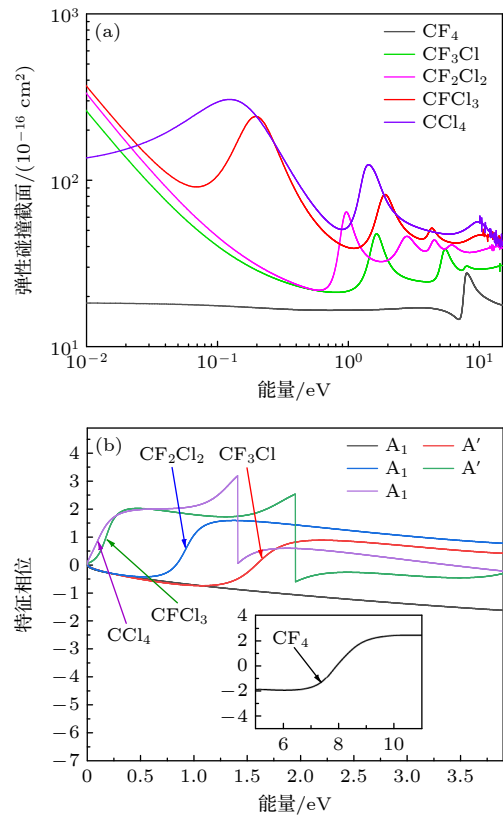


图 6 F 取代分子的计算结果 (a) 弹性碰撞截面; (b) 本征相位曲线图

Fig. 6. Calculation results of F-substituted molecules: (a) Elastic collision cross-section; (b) eigenphases diagrams.

### 4.2 碳链的延长

基于  $\text{CF}_4$  的碳链延长, 各分子的碰撞截面及出现最低共振态相应轨道的本征相位如图 7 所示, 随着碳链的延长, 碰撞截面变得更为复杂.  $\text{C}_2\text{F}_6$  的最低共振态位于  $A_u$  轨道的 4.9 eV 处, 峰值为  $39.11 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ ;  $\text{C}_3\text{F}_8$  的最低共振态位于  $A_1$  轨道的 3.73 eV 处, 其峰值为  $51.50 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ ;  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  的最低共振态位于  $B_u$  轨道的 2.81 eV 处, 峰值为  $68.13 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ ;  $\text{C}_5\text{F}_{12}$  的最低共振态位于  $A_1$  轨道的 1.68 eV 处, 其峰值为  $76.69 \times 10^{-16}$   $\text{cm}^2$ .

### 4.3 截面特征参数与绝缘强度

本文基于  $R$  矩阵计算得到的 24 种气体分子截面特征参数如表 2 所列, 其虚拟轨道数量均取到 cc-pVDZ 基组给出的最大值. 共振态能量计算

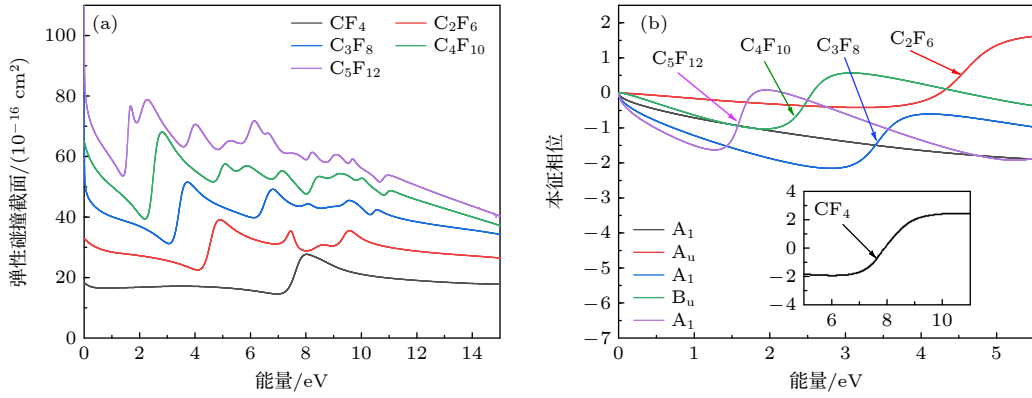


图 7 碳链延长分子的计算结果 (a) 弹性碰撞截面; (b) 本征相位曲线图

Fig. 7. Calculation results of carbon chain extended molecules: (a) Elastic collision cross-section; (b) eigenphases diagrams.

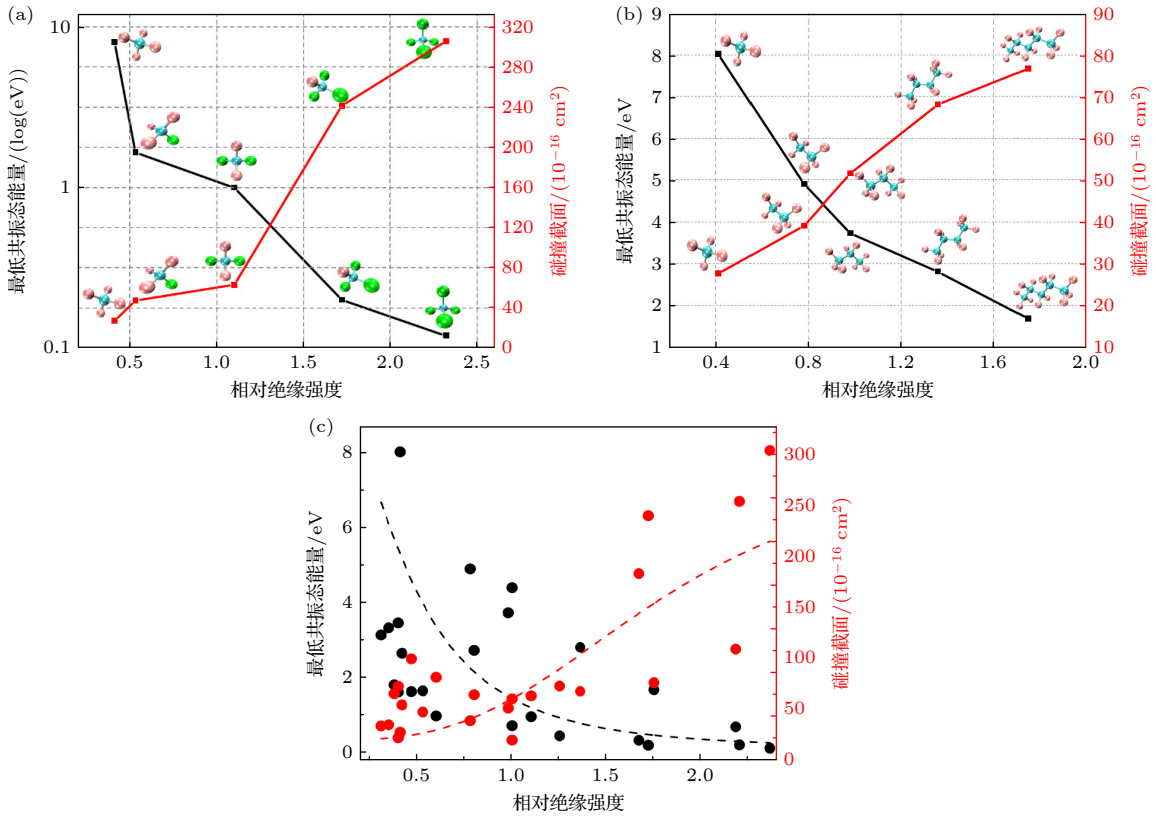


图 8 截面特征参数随绝缘强度变化的趋势图 (a) F 取代; (b) 延长碳链; (c) 24 种分子散点图

Fig. 8. Trend of cross-section characteristic parameters with insulation strength: (a) F-substituted molecules; (b) carbon chain extended molecules; (c) 24 molecular scatter plots.

值与现有文献的实验值或理论计算值的均方误差 (mean squared error, MSE) 为 0.181, 误差较小, 说明使用 SEP 模型能实现对气体分子最低共振态能量的精确计算, 可对现有实验数据进行理论补充.

如图 8(a) 所示为 F 元素取代过程, 随着 F 取代的增多, 分子相对绝缘强度逐渐减小, 最低共振态向更高能量处移动, 同时伴随着截面峰值的减小. 如图 8(b) 所示, 其在延长碳链的过程与 F 取代过

程相反, 碳链越长, 分子相对绝缘强度越高, 最低共振态能量越低, 截面峰值越大. 如图 8(c) 所示, 通过对计算得到的最低共振态能量, 及其对应的截面峰值与分子相对绝缘强度进行分析发现, 分子最低共振态能量与相对绝缘强度间呈现负相关, Person 相关性系数<sup>[58]</sup>为 -0.54; 共振峰对应的截面峰值与相对绝缘强度间呈现正相关, Person 相关性系数为 0.78. 气体分子的绝缘强度越高, 最低共

表 2 基于  $R$  矩阵计算的分子碰撞截面特征参数与分子相对绝缘强度数据Table 2. Characteristic parameters of molecular cross-sections based on  $R$ -matrix method and relative insulating strength.

分子	最低共振态位置/eV	实验值或计算值/eV	峰值/ $(10^{-16} \text{ cm}^2)$	$E_r$	分子	最低共振态位置/eV	实验值或计算值/eV	峰值/ $(10^{-16} \text{ cm}^2)$	$E_r$
CO <sub>2</sub>	3.33	3.14 <sup>[49]</sup>	35.08	0.35	CF <sub>4</sub>	8.02	8.87 <sup>[44]</sup>	27.67	0.41
N <sub>2</sub>	1.81	2.32 <sup>[50]</sup>	65.81	0.38	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	4.90	4.60 <sup>[53]</sup>	39.10	0.78
CO	1.62	1.50 <sup>[51]</sup>	73.01	0.40	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	3.73	3.34 <sup>[53]</sup>	51.50	0.98
BF <sub>3</sub>	3.46	3.88 <sup>[52]</sup>	22.23	0.40	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	2.81	2.37 <sup>[53]</sup>	68.10	1.36
N <sub>2</sub> O	1.03	2.34 <sup>[49]</sup>	100.21	0.47	C <sub>5</sub> F <sub>12</sub>	1.68	1.64 <sup>[53]</sup>	76.69	1.75
SF <sub>6</sub>	0.72	0.85 <sup>[42]</sup>	60.66	1.00	SO <sub>2</sub>	4.40	2.87 <sup>[49]</sup>	19.88	1.00
i-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CN	0.16	0.14 <sup>[42]</sup>	262.53	2.20	CFCl <sub>3</sub>	0.20	0.26 <sup>[42]</sup>	241.77	1.72
CF <sub>3</sub> Cl	1.65	2.00 <sup>[44]</sup>	47.67	0.53	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.96	1.02 <sup>[42]</sup>	63.59	1.10
CCl <sub>4</sub>	0.12	~0.0 <sup>[43]</sup>	306.07	2.36	CH <sub>3</sub> CN	2.73	2.82 <sup>[47]</sup>	64.72	0.80
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CN	0.69	1.40 <sup>[54]</sup>	109.81	2.18	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.98	1.23 <sup>[55]</sup>	81.98	0.60
CH <sub>3</sub> Cl	3.14	3.45 <sup>[55]</sup>	33.96	0.31	CHCl <sub>3</sub>	0.33	0.35 <sup>[55]</sup>	184.43	1.67
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.65	2.60 <sup>[56]</sup>	54.70	0.42	c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	0.55	0.45 <sup>[57]</sup>	73.36	1.25

振态能量越低, 对应的截面峰值越大. 共振态能量反映分子捕获电子的能力, 最低共振态能量越低, 越容易捕获电子形成共振态; 共振峰对应的截面峰值反映电子与分子碰撞形成共振的概率, 截面峰值越大, 发生碰撞形成共振的概率越大, 其均有利于分子的解离复合过程, 从而使得绝缘强度更高. 高绝缘性能的气体分子具有低能共振、较大截面峰值的特征.

## 5 结 论

本文基于  $R$  矩阵理论计算了 24 种绝缘气体分子的碰撞截面, 并与现有试验数据或理论数据进行综合分析, 验证了其在低能碰撞过程计算的可靠性. 在此基础上首次给出了 i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CN 在 0—1 eV 范围内低能碰撞的理论截面数据, 并分别在 A', A'' 轨道发现了两个位于 0.16, 1.14 eV 的低能共振态. 与此同时, 本文还发现随着 F 元素取代的增多, 即气体分子相对绝缘强度减小的过程中, 分子最低共振态能量逐渐增大, 其对应的截面峰值逐渐减小; 而碳链延长过程则与之相反, 碳链越长, 相对绝缘强度越大, 分子最低共振态能量越小, 截面峰值越大. 从结果来看, 24 种气体分子的最低共振态能量与相对绝缘强度呈现负相关, 其对应的截面峰值与相对绝缘强度呈现正相关, 其 Person 相关性系数分别为 -0.54 和 0.78; 高绝缘强度的分子具有着低能共振、较大截面峰值的特征.

本文相关理论数据可对现有碰撞截面试验数

据进行理论补充, 研究结果有助于揭示气体绝缘的微观机理, 可定性评估气体分子绝缘强度, 从而快速挑选 SF<sub>6</sub> 替代气体. 然而本文所计算的截面为弹性碰撞截面, 除此之外, 截面类型还包括电子激发截面、电子附着截面以及电离截面等, 气体绝缘与不同截面类型下的特征参数均有相关性, 截面特征参数与绝缘强度的分析是一个复杂的关联体系, 后续研究还需综合考虑各种截面类型的影响, 并结合气体放电物理参量与绝缘气体分子的关系, 最终获得碰撞截面与绝缘强度的多参量关系的灰度分析.

## 参考文献

- [1] Man L K, Deng Y K, Xiao D M 2017 *High Voltage Eng.* **43** 788 (in Chinese) [满林坤, 邓云坤, 肖登明 2017 *高电压技术* **43** 788]
- [2] Tian S S, Zhang X X, Xiao S, Zhuo R, Wang D B, Deng Z T, Li Y 2018 *Proc. CSEE* **38** 3125 (in Chinese) [田双双, 张晓星, 肖溢, 卓然, 王邸博, 邓载韬, 李祎 2018 *中国电机工程学报* **38** 3125]
- [3] Hu S Z, Zhou W J, Zheng Y, Yu J H, Zhang T R, Wang L Z 2019 *High Voltage Eng.* **45** 3562 (in Chinese) [胡世卓, 周文俊, 郑宇, 喻剑辉, 张天然, 王凌志 2019 *高电压技术* **45** 3562]
- [4] Xiong J Y, Zhang B Y, Li X W, Yang T, Xu N 2021 *Proc. CSEE* **41** 759 (in Chinese) [熊嘉宇, 张博雅, 李兴文, 杨韬, 徐宁 2021 *中国电机工程学报* **41** 759]
- [5] Zheng Y, Zhou W J, Zhu T Y, Ren S B, Yu J H 2023 *High Voltage Eng.* **49** 946 (in Chinese) [郑宇, 周文俊, 朱太云, 任书波, 喻剑辉 2023 *高电压技术* **49** 946]
- [6] Song J J, Li X A, Lü Y F, Yuan X Y, Zhang Q G, Su Z X 2020 *High Voltage Eng.* **46** 1372 (in Chinese) [宋佳洁, 李晓昂, 吕玉芳, 袁懿雨, 张乔根, 苏镇西 2020 *高电压技术* **46** 1372]
- [7] Zhang Z, Lin X, Yu W C, Xu J Y, Zhang J, Su Z X 2020 *High Voltage Eng.* **46** 250 (in Chinese) [张震, 林莘, 余伟成, 徐建源, 张佳, 苏镇西 2020 *高电压技术* **46** 250]

- [8] Wang B S, Yu X J, Hou H, Zhou W J, Luo Y B 2020 *Trans. Chin. Electr. Soc.* **35** 21 (in Chinese) [王宝山, 余小娟, 侯华, 周文俊, 罗运柏 2020 *电工技术学报* **35** 21]
- [9] Zhang N N, Yang S, Liu G P, Wang H, Xiao J X 2022 *High Voltage Eng.* **48** 4323 (in Chinese) [张闹闹, 杨帅, 刘关平, 王航, 肖集雄 2022 *高电压技术* **48** 4323]
- [10] Liu G P, Yang S, Zhang N N, Wang H, Xiao J X 2022 *High Voltage Eng.* **48** 2208 (in Chinese) [刘关平, 杨帅, 张闹闹, 王航, 肖集雄 2022 *高电压技术* **48** 2208]
- [11] Zhang X Y, Yang S, Liu G P, Wu R, Wu S B 2023 *J. Mol. Model.* **29** 224
- [12] Li X T, Lin S, Xu J Y, Li L W, Chen H L 2017 *Trans. Chin. Electr. Soc.* **32** 42 (in Chinese) [李鑫涛, 林莘, 徐建源, 李璐维, 陈会利 2017 *电工技术学报* **32** 42]
- [13] Sun A B, Li H W, Xu P, Zhang G J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 195101 (in Chinese) [孙安邦, 李晗蔚, 许鹏, 张冠军 2017 *物理学报* **66** 195101]
- [14] Lucchese R R, Gianturco F A 1996 *Int. Rev. Phys. Chem.* **15** 429
- [15] Berrington K A, Eissner W B, Norrington P H 1995 *Comput. Phys. Commun.* **92** 290
- [16] Burke P G, Noble C J, Burke V M 2006 *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **54** 237
- [17] Schneider B I, Rescigno T N 1988 *Phys. Rev. A* **37** 3749
- [18] Takatsuka T, McKoy V 1981 *Phys. Rev. A* **24** 2473
- [19] Meyer H D 1994 *Chem. Phys. Lett.* **223** 465
- [20] Wang K D, Meng J, Liu Y F, Sun J F 2015 *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **48** 155202
- [21] Epée E D M, Motapon O, Darby-Lewis D, Tennyson J 2017 *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **50** 115203
- [22] Alexandra L, Jimena D G 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 064307
- [23] Carr J M, Galitsatos P G, Gorfinkiel J D, Harvey A G, Lysaght M A, Madden D, Mašín Z, Plummer M, Tennyson J, Varambhia H N 2012 *Eur. Phys. J. D* **66** 58
- [24] Tennyson J 2010 *Phys. Rep.* **491** 29
- [25] Wigner E P 1946 *Phys. Rev.* **70** 15
- [26] Burke P G, Hibbert A, Robb W D 1971 *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **4** 153
- [27] Bai J Z, Ban Y, Bian J G, Cai X, Chang J F, Chen H F, Chen H S, Chen J, Chen J, Chen J C, Chen Y B, Chi S P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 022001
- [28] Fabrikant I I, Eden S, Mason N J 2017 *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **66** 545
- [29] Thodika M, Mackouse N, Matsika S 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 9011
- [30] Schulz G J 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 423
- [31] CCCBDB <http://cccbdb.nist.gov> [2024-9-25]
- [32] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2017 *Gaussian 16 Users Reference* (Wallingford USA: Gaussian) pp33-57
- [33] Chen R, Zhang L, Luo X L, Liang G M 2021 *Comput. Theor. Chem.* **1203** 11348
- [34] Bach R D, Schlegel H B 2021 *J. Phys. Chem. A* **125** 5014
- [35] Goswami B, Antony B 2014 *RSC Adv.* **4** 30953
- [36] Limao-Vieira P, Blanco F, Oller J C, Muñoz A, Pérez J M, Vinodkumar M, García G, Mason N J 2005 *Phys. Rev. A* **71** 2720
- [37] Christophorou L G, Olthoff J K 2000 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29** 267
- [38] Kennerly R E, Bonham R A, McMillan M 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2039
- [39] Makochekanwa C, Kimura M, Sueoka O 2004 *Phys. Rev. A* **70** 022702
- [40] Dababneh M S, Hsieh Y F, Kauppila W E 1988 *Phys. Rev. A* **38** 1207
- [41] Wang C L, Bridgette C, Wang Y, Sun H, Tennyson J 2021 *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **54** 025202
- [42] Xia H Y, Yang S, Wang H, Xiao J X 2023 *High Voltage Eng.* **49** 4563 (in Chinese) [夏涵怡, 杨帅, 王航, 肖集雄 2023 *高电压技术* **49** 4563]
- [43] Christophorou L G, Olthoff J K, Wang Y 2009 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26** 1205
- [44] Jones R K 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 813
- [45] Underwood-Lemons T, Winkler D C, Tossell J A, Moore J H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 9117
- [46] Zhang J W, Sinha N, Jiang M, Wang H G, Li Y D, Antony B, Liu C L 2022 *IEEE T. Dielect. El. In.* **29** 1005
- [47] Hitchcock A P, Tronc M, Modelli A 1989 *J. ChemInform.* **20** 3068
- [48] Devins J 1980 *IEEE T. El. In.* **15** 81
- [49] Sanche L, Schulz G J 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 479
- [50] Berman M, Hernan E, Cederbaum L S 1983 *Phys. Rev. A* **28** 1363
- [51] Ehrhardt H, Langhans L, Linder F 1968 *Phys. Rev.* **173** 222
- [52] Hien X P, Jeon B, Tuan A D 2013 *J. Phys. Soc. Jap.* **82** 03430
- [53] Ishii I, McLaren R, Hitchcock A P 1988 *Can. J. Chem.* **66** 2104
- [54] Thynne J C J, Harland P W 1973 *Int. J. Mass Spectrom* **11** 399
- [55] Burrow P D, Modelli A, Chiu N S 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 2699
- [56] Jordan D K, Burrow D P 1987 *Chem. Rev.* **87** 557
- [57] Harland P W, Thynne J C J 1957 *Int. J. Mass Spectrom* **10** 11
- [58] Fieller E C, Hartley H O, Pearson E S 1957 *Biometrika* **44** 470

# *R*-matrix theory based calculation of elastic cross-sections of gas molecules and analysis of its correlation with insulation strength\*

Zhang Xing-Yi    Yang Shuai<sup>†</sup>    Shang Shu-Xiang  
 Wu Shao-Bo    Wang Hang    Xiao Ji-Xiong

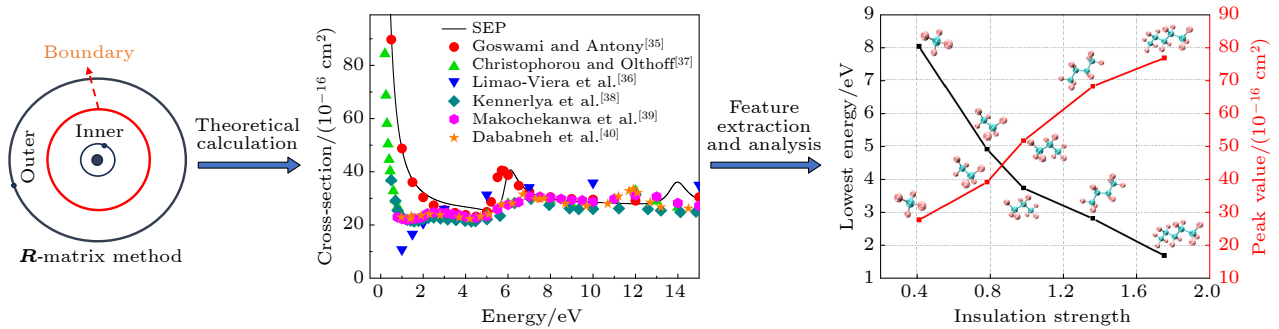
(Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment,

Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

( Received 26 September 2024; revised manuscript received 11 November 2024 )

## Abstract

The elastic collision cross-section is a key parameter in the study of inter-particle interactions, and it helps to reveal the microscopic mechanism of gas insulation. For this reason, based on the *R*-matrix theory, the elastic collision cross-sections of 24 gas molecules at 0–15 eV are calculated, and cross-section characteristic parameters of the lowest resonance state energy and its peak are extracted. Then the calculated and experimental values of SF<sub>6</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CN cross-sections are compared, and the low-energy cross-section data of i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CN at 0–1 eV are given. Furthermore the effects of Cl-substitution and carbon chain length on the cross-section parameters are analysed. Finally the correlation between cross-section characteristic parameters and insulation strength is investigated. The results show that the lowest shape resonance state energy for each molecule is in better agreement with the existing data within a mean square error of 0.181. For the F-substitution, the resonance energy gradually increases but the peak value gradually decreases, which the carbon chain extension is the opposite to: the resonance state energy gradually decreases but the peak value gradually increases. The lowest resonance energy and peak value are strongly related to the insulation strength. The lower its lowest resonance energy and the larger the corresponding peak value, the higher the molecular insulation strength is. The relevant data can theoretically supplement existing experimental data. This study provides low energy cross-section properties of various insulating gas molecules, which can be useful for qualitatively evaluating the insulating properties of gas molecules and quickly screening SF<sub>6</sub> alternative gases.



**Keywords:** insulation strength, *R*-matrix method, cross-section, resonances

**PACS:** 34.50.-s, 51.50.+v, 52.25.Mq

**DOI:** 10.7498/aps.73.20241355

**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241355

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52007053) and the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2019CFB144).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [ys3254@163.com](mailto:ys3254@163.com)

基于R矩阵理论的气体分子弹性碰撞截面计算及其与绝缘强度关联分析

张兴义 杨帅 尚述祥 吴少博 王航 肖集雄

**R-matrix theory based calculation of elastic cross-sections of gas molecules and analysis of its correlation with insulation strength**

Zhang Xing-Yi Yang Shuai Shang Shu-Xiang Wu Shao-Bo Wang Hang Xiao Ji-Xiong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 243402 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241355

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241355>

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

中高Z元素原子、离子的电子碰撞电离与激发截面快速计算方法

Fast computation approach of electron-impact ionization and excitation cross-sections for atoms and ions with medium- and high-Z elements

物理学报. 2024, 73(10): 103104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240213>

圆柱曲面单光子量子雷达散射截面的理论研究

Theoretical study of single-photon quantum radar cross-section of cylindrical curved surface

物理学报. 2022, 71(3): 034204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211295>