

## 基于密度泛函的 SF<sub>6</sub> 特征分解产物拉曼光谱研究\*

张凯<sup>1</sup>, 祝诗平<sup>1</sup>, 王谦<sup>2</sup>, 龙英凯<sup>2</sup>, 唐超<sup>1</sup>, 黎学明<sup>3</sup>

(1. 西南大学 工程技术学院, 重庆 400715; 2. 国网重庆市电力公司 电力科学研究院, 重庆 401123;  
3. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:**【目的】为促进 SF<sub>6</sub> 分解产物拉曼光谱检测技术的发展。【方法】基于密度泛函理论的 B3LYP 泛函, 采用 6-31G(2df, p) 基组对 SF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>S 和 CF<sub>4</sub> 的分子构型, 采用 6-311+G(3df, 2p) 基组对 SO<sub>2</sub> 和 CO 的分子构型, 分别几何优化, 优化后计算室温 298.15 K 下拉曼频率和强度。将结果与 NIST 标准频率比较, 利用线性回归研究计算值与实际值的相关性。【结果】优化后的构型都没有虚频存在, 且键参数计算值与文献报道偏差很小; 拉曼峰计算值与标准值线性相关性很好, 两种基组的相关系数 R<sup>2</sup> 分别为 0.999 7 和 0.999 8; 结合实测拉曼光谱优选定性识别 SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO 和 CF<sub>4</sub> 的特征峰分别为 794.10, 1 365.62, 1 257.54, 2 160.52 和 415.07 cm<sup>-1</sup>, 与各自的 NIST 标准值基本一致。【结论】采用密度泛函理论的 B3LYP 泛函计算 SF<sub>6</sub> 分解产物的拉曼光谱是可信的, 为基于拉曼光谱的 SF<sub>6</sub> 分解产物定量检测提供有力的参考。

**关键词:** SF<sub>6</sub>; 分解产物; 密度泛函理论; 拉曼光谱

**中图分类号:** O657.37

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-6693(2018)02-0119-08

SF<sub>6</sub> 绝缘类电气设备如 GIS, GIL 和 SF<sub>6</sub> 断路器等, 因具有体积紧凑、可靠性高等优点, 被广泛应用于中高压电力系统<sup>[1]</sup>。SF<sub>6</sub> 电气设备在内部发生放电及过热, 尤其是发生局部放电时, SF<sub>6</sub> 容易电离裂解生成低价氟硫化物及具有高活性的电负离子, 在微水和微氧的作用下生成 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO 和 CF<sub>4</sub> 等多种产物<sup>[2-5]</sup>。监测 SF<sub>6</sub> 分解产物, 可实现对 SF<sub>6</sub> 电气设备现场状态监控及恶化趋势预警<sup>[6-12]</sup>。《电力设备带电检测技术规范(试行)》指出 SF<sub>6</sub> 分解产物中, 若 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 体积分数不超过 2 μL · L<sup>-1</sup>, 则表示设备完好; 若 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 体积分数大于 5 μL · L<sup>-1</sup>, 则设备存在缺陷<sup>[13]</sup>。2013 年国家电网公司通过开展大量关于电力设备 SF<sub>6</sub> 分解产物的实验室及现场实测研究, 提出在电力设备内 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 体积分数超过警示值时, 应同时结合 CO 和 CF<sub>4</sub>、设备电气特性和设备工况的变化情况进行综合诊断<sup>[14]</sup>。

激光拉曼光谱作为一种新型快速无损检测手段被应用于工业生产在线监测与控制、石油化工、环境保护等众多领域<sup>[15]</sup>。与普遍使用的气相色谱、传感器、吸收光谱和光声光谱等相比, 拉曼光谱方法无需前处理, 也没有载气耗损; 对混合样品可直接检测, 无需对样品进行组分分离, 检测周期短; 检测重复性和稳定性好; 利用单一波长的激光就能同时激发出多种气体的拉曼光谱, 对激光波长没有特殊要求。李晓云等人<sup>[16]</sup>使用近共焦腔激光拉曼测量了变压器标准油样中分离的混合气体的光谱信息; Toshihiro 等人<sup>[17]</sup>建立了一种拉曼光谱原位检测变压器油中溶解的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的方法; 陈伟根等人<sup>[18]</sup>搭建的拉曼光谱检验平台实现了对变压器油中溶解的 7 种混合气体的检测, 其中 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的检测下限达到了 5 μL · L<sup>-1</sup>; 孙旭东等人<sup>[19]</sup>实现拉曼光谱对蜂蜜产品中残留乐果的快速定量检测, 下限为 2 × 10<sup>-6</sup>; 冯艾等人<sup>[20]</sup>采用拉曼光谱实现精确测定溶液中多种多环芳烃, 最低限为 5 × 10<sup>-7</sup> mol · L<sup>-1</sup>。

密度泛函理论(Density functional theory, DFT)是利用电子密度泛函替代薛定谔方程的波函数来近似探究化学体系的性质、结构以及能量的计算化学方法, 常被用来从理论上计算和预测物质结构、化学键性质、振动光谱等信息。B3LYP, B3PW91, B3P86 等是常用的泛函, 其中 B3LYP 杂化方法应用最为广泛, 如何伟平等人<sup>[21]</sup>应用 DFT 理论 B3LYP 杂化泛函 6-31G(d, p) 计算苯乙烯的红外和拉曼频率, 最终计算值和标准值两者相关系数

\* 收稿日期: 2017-09-19 修回日期: 2017-11-21 网络出版时间: 2018-03-23 15:54

资助项目: 国网重庆市电力公司电力科学研究院科技项目(No.SGCQDKOOPJJS1600081)

第一作者简介: 张凯, 男, 研究方向为智能检测与控制, E-mail: zhangkaiswu@163.com; 通信作者: 祝诗平, 教授, E-mail: zpspw@126.com

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20180323.1554.036.html>

达 0.999;王晓彬等人<sup>[22]</sup>应用 DFT 理论 B3LYP 杂化泛函和 6-31G(*d, p*) 基组对 3 种苯并咪唑类农药分子先后进行构型优化和拉曼频率计算;陶亚萍等人<sup>[23]</sup>也采用 DFT 理论 B3LYP 泛函和 6-311G(*d, p*) 基组计算甲硫咪唑异构体结构、振动光谱;陈艳等人<sup>[24]</sup>应用 DFT 在 B3LYP/6-31+G(*d, p*)(C, H, O)和 LANL2DZ(Ag) 基组水平上计算水杨酸分子的拉曼光谱以及 Ag 纳米颗粒的表面增强光谱;上述应用 DFT-B3LYP 泛函理论值均与实际测得值相吻合。

目前,基于拉曼光谱的电气设备 SF<sub>6</sub> 分解产物检测的理论与实验研究均未见文献报道,因此,本研究将就 SF<sub>6</sub> 电气设备分解产物的拉曼光谱特性展开研究。论文采取 DFT 的 B3LYP 泛函对 SF<sub>6</sub> 及特征分解产物 SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO 和 CF<sub>4</sub> 的分子做几何优化和室温下拉曼光谱计算,理论计算结果与相应的 NIST(National institute of standards and technology)<sup>[25]</sup> 标准频率进行比较,结合实验所得光谱优选 SF<sub>6</sub> 及特征分解产物的特征谱峰,探讨基于拉曼光谱检测电气设备 SF<sub>6</sub> 分解产物的可行性,为后续采用拉曼光谱实验定量分析电气设备 SF<sub>6</sub> 分解产物奠定基础。

## 1 计算方法

DFT-B3LYP 理论的计算运用 Gaussian09w, 构造分子模型及观测光谱运用 Gauss View。特征分解产物 H<sub>2</sub>S, CF<sub>4</sub> 与 SF<sub>6</sub> 分子的计算采用对重原子添加 2 个 *d* 函数和 1 个 *f* 函数,对氢原子添加 1 个 *p* 函数的 6-31G(2*df, p*) 基组;SO<sub>2</sub>, CO 分子的计算采用对重原子添加 3 个 *d* 函数和 1 个 *f* 函数,并加上弥散函数,对氢原子添加 2 个 *p* 函数的 6-311+G(3*df, 2p*) 基组<sup>[26]</sup>;然后做几何优化和拉曼光谱计算。计算中所涉及的分子构型参数均引自 NIST Chemistry WebBook<sup>[27]</sup>。

采用 DFT 理论计算出来的是每个振动模式的拉曼活性(Raman scattering activity),拉曼活性是每个振动模式自身的特征,和入射光频率及温度无关。获得的拉曼光谱应当将每个振动模式的拉曼活性转换为每个振动模式的拉曼强度(Raman scattering intensity),它是依赖于入射光频率和温度的,转换关系为<sup>[28]</sup>:

$$I_i = \frac{C(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]}$$

其中:*C* 是可调因子常数;*I<sub>i</sub>*, *S<sub>i</sub>* 和 *ν<sub>i</sub>* 是第 *i* 个振动模式的拉曼强度、拉曼活性和振动频率;*ν<sub>0</sub>* 是入射光频率,*h*, *c*, *k* 和 *T* 分别是普朗克常数、光速、玻尔兹曼常数和温度。这里选择 *ν<sub>0</sub>* = 12 738.85 cm<sup>-1</sup>(对应波长为 785 nm), *T* = 298.15 K。

理论计算出离散的跃迁数据和实验给出的连续曲线有所不同,若想预测实际光谱,就需要对理论的跃迁数据“展宽”为峰形,使得跃迁的强度正比于峰形的积分面积。展宽函数选择 Gaussian 函数和 Lorentzian 函数的线性组合函数:

$$G(\omega) = \frac{1}{c\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega-\omega_i)^2}{2c^2}}, c = \frac{F}{2\sqrt{2\ln 2}}, L(\omega) = \frac{F}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_i)^2 + 0.25F^2}, V(\omega) = \omega_{\text{gauss}} G(\omega) + (1 - \omega_{\text{gauss}}) L(\omega),$$

其中:*ω<sub>i</sub>* 是第 *i* 个跃迁的能量,在 *ω* = *ω<sub>i</sub>* 位置处峰最高,随着 *ω* 偏离 *ω<sub>i</sub>* 函数值逐渐衰减;*F* 是半高全宽,它决定着展宽出的峰在高度为一半的位置时峰的宽度,这里取 *F* = 10 cm<sup>-1</sup>,权重 *ω<sub>gauss</sub>* = 0.5。

## 2 实验

SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO 和 CF<sub>4</sub> 共 5 份样品由重庆启迪气体有限公司提供,体积分数均为 1%,偏差为 ± 200 μL · L<sup>-1</sup>,由于 Ar 没有拉曼光谱,为减少干扰故以 Ar 气来平衡压力和相应浓度。采用 Renishaw 公司 inVia-Reflex 型拉曼光谱仪测量,分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>,激光波长为 325 nm,气体容器使用不锈钢气体池。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SF<sub>6</sub> 的几何构型及拉曼光谱计算结果

SF<sub>6</sub> 为正八面体型分子,初始结构中所有 S—F 键键长为 1.561 Å, S—F 键间键角为 90°。采用 6-31G(2*df, p*) 基组对 SF<sub>6</sub> 分子构型优化,然后基于优化后的结构进行拉曼光谱计算。结果表明,几何优化后的构型没有虚

频存在,说明它已处于最低能量状态;优化后键角没有明显变化,S—F 键键长则变为 1.575 Å,比文献报道值大 0.014 Å,偏差较小仅为 0.89%;SF<sub>6</sub> 分子理论计算拉曼光谱图由 503.25,634.49 和 744.53 cm<sup>-1</sup> 这 3 个拉曼峰构成。如图 1 所示,横轴是散射光相对于激发光的频移,纵轴是散射的相对强度。SF<sub>6</sub> 分子有 15(非线性分子为 3N-6, N 为原子数)种简正振动模式,它的光谱计算频率与它的 NIST 标准频率值见表 1。从表中可以看出,共有 6 种频率具有拉曼活性。模式 4,5,6 简并成 503.25 cm<sup>-1</sup>,模式 10,11 简并成 642 cm<sup>-1</sup>,模式 12 对应 744.53 cm<sup>-1</sup>,且这 3 种频率分别与 SF<sub>6</sub> 分子的 NIST 标准值 524,642 和 774 cm<sup>-1</sup> 相对应;表 1 中还存在 1,2,3,7,8,9,13,14 和 15 这 9 种振动没有拉曼活性,可能是因为 SF<sub>6</sub> 分子以 S 原子为中心高度对称,理想状态下计算的 9 种简正振动均存在抵消极化率改变的情形,因分子极化率没有变化而造成拉曼不活。

### 3.2 SO<sub>2</sub> 的几何构型及拉曼光谱计算结果

SO<sub>2</sub> 为 V 型分子,初始构型键长  $r(1,2) = r(1,3) = 1.432$  Å,键角  $\theta(2,1,3) = 119.5^\circ$ ,采用 6-311+G(3df,2p) 基组先后对 SO<sub>2</sub> 分子进行几何优化和光谱计算。结果表明,优化后也没有虚

频存在,优化后的分子的键长和键角均出现少量变化,其中键长  $r(1,2) = r(1,3) = 1.437$  Å,键角  $\theta(2,1,3) = 119.2^\circ$ ,相较于优化前分别出现了 0.35% 和 -0.25% 的偏差。SO<sub>2</sub> 分子计算光谱如图 2 所示,它的拉曼光谱图由 519.15,1 178.41 和 1 376.74 cm<sup>-1</sup> 这 3 个拉曼峰构成,这与表 2 中 SO<sub>2</sub> 的 NIST 标准值 518,1 151 和 1 362 cm<sup>-1</sup> 相差的较小,说明理论计算峰与实际峰基本一致。

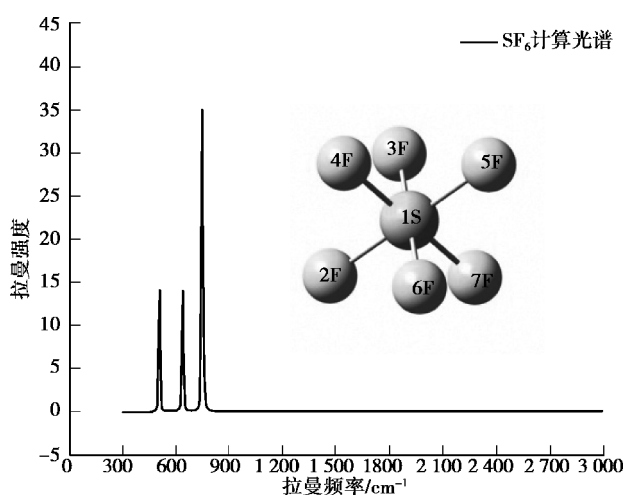


图 1 SF<sub>6</sub> 的分子模型和计算光谱图

Fig. 1 The molecular model and the calculated Raman spectra of SF<sub>6</sub>.

表 1 SF<sub>6</sub> 的计算光谱结果比较  
Tab. 1 The comparison of Raman spectra of SF<sub>6</sub>

振动编号	计算频率 /cm <sup>-1</sup>	拉曼活性/ (Å <sup>4</sup> · u <sup>-1</sup> )	拉曼强度	NIST 标准频率/cm <sup>-1</sup>	计算频率与标准频率偏差/%
1	335.17	0	0	347	-3.41
2	335.17	0	0	347	-3.41
3	335.17	0	0	347	-3.41
4	503.25	1.214 6	59.325 3	524	-3.96
5	503.25	1.214 6	59.325 3	524	-3.96
6	503.25	1.214 6	59.325 3	524	-3.96
7	594.26	0	0	616	-3.53
8	594.26	0	0	616	-3.53
9	594.26	0	0	616	-3.53
10	634.49	2.494 1	88.526 1	642	-1.17
11	634.49	2.494 1	88.526 1	642	-1.17
12	744.53	15.519 7	443.633 7	774	-3.81
13	952.65	0	0	948	0.49
14	952.65	0	0	948	0.49
15	952.65	0	0	948	0.49

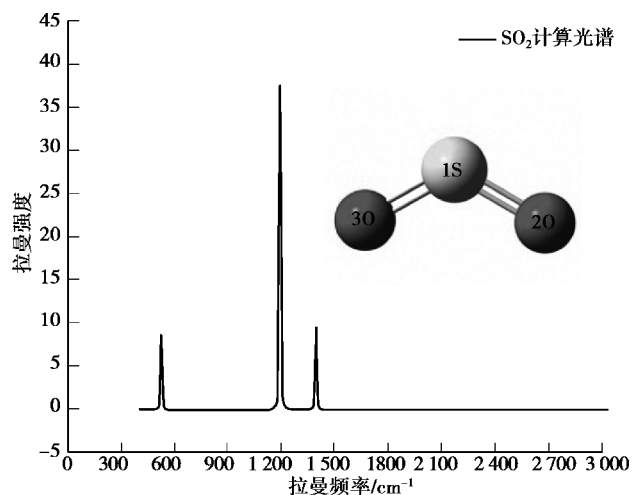


图 2 SO<sub>2</sub> 的分子模型和计算光谱图

Fig. 2 The molecular model and the calculated Raman spectra of SO<sub>2</sub>.

### 3.3 H<sub>2</sub>S 的几何构型及拉曼光谱计算结果

H<sub>2</sub>S 也为 V 型分子,初始构型键长  $r(1,2) = r(1,3) = 1.336$  Å,键角  $\theta(2,1,3) = 92.1^\circ$ ,采用 6-31G(2df,p)

基组对  $\text{H}_2\text{S}$  分子结构进行优化和拉曼光谱计算。结果发现也没有虚频存在,分子的键长  $r(1,2)=r(1,3)=1.345 \text{ \AA}$ ,键角  $\theta(2,1,3)=92.4^\circ$ ,相较于优化前键角偏差为  $0.33\%$ ,而  $\text{S-H}$  键键长则比标准值大  $0.009 \text{ \AA}$ ,偏差为  $0.67\%$ 。由图 3 给出的  $\text{H}_2\text{S}$  分子的拉曼光谱图可知,它的光谱是由  $1\ 215.21, 2\ 694.10$  和  $2\ 710.28 \text{ cm}^{-1}$  这三个拉曼峰构成,它们基本上与表 3 中  $\text{H}_2\text{S}$  的 NIST 标准值  $1\ 183, 2\ 615$  和  $2\ 626 \text{ cm}^{-1}$  相对应,说明计算结果与标准峰值匹配性较好。

表 2  $\text{SO}_2$  的计算光谱结果比较Tab. 2 The comparison of Raman spectra of  $\text{SO}_2$ 

振动编号	计算频率/ $\text{cm}^{-1}$	拉曼活性/ $(\text{\AA}^4 \cdot \text{u}^{-1})$	拉曼强度	NIST 标准频率/ $\text{cm}^{-1}$	计算频率与标准频率偏差/%
1	519.15	2.309 0	107.987 2	518	0.22
2	1 178.41	31.046 4	472.157 7	1 151	2.38
3	1 376.74	9.842 8	119.308 0	1 362	1.08

表 3  $\text{H}_2\text{S}$  的计算光谱结果比较Tab. 3 The comparison of Raman spectra of  $\text{H}_2\text{S}$ 

振动编号	计算频率/ $\text{cm}^{-1}$	拉曼活性/ $(\text{\AA}^4 \cdot \text{u}^{-1})$	拉曼强度	NIST 标准频率/ $\text{cm}^{-1}$	计算频率与标准频率偏差/%
1	1 215.21	20.594 4	299.702 7	1 183	2.72
2	2 694.10	128.745 7	486.493 2	2 615	3.02
3	2 710.28	91.597 6	341.843 6	2 626	3.20

### 3.4 CO 的几何构型及拉曼光谱计算结果

CO 为直线型分子,初始构型键长  $r(1,2)=1.128 \text{ \AA}$ ,键角  $\theta=180^\circ$ ,选用  $6-311+G(3df,2p)$  基组对 CO 分子几何优化和拉曼光谱计算。优化后的构型也没有虚频存在,优化后分子的键角没有明显变化,键长由  $1.128 \text{ \AA}$  减小为  $1.124 \text{ \AA}$ ,计算偏差为  $-0.35\%$ ;如图 4 所示 CO 仅有  $2\ 216.82 \text{ cm}^{-1}$  这 1 个拉曼峰,而表 4 给出 CO 的 NIST 标准值也是只有  $2\ 170 \text{ cm}^{-1}$ ,这是因为 CO 为直线型双原子分子,仅有 1 种振动模式。

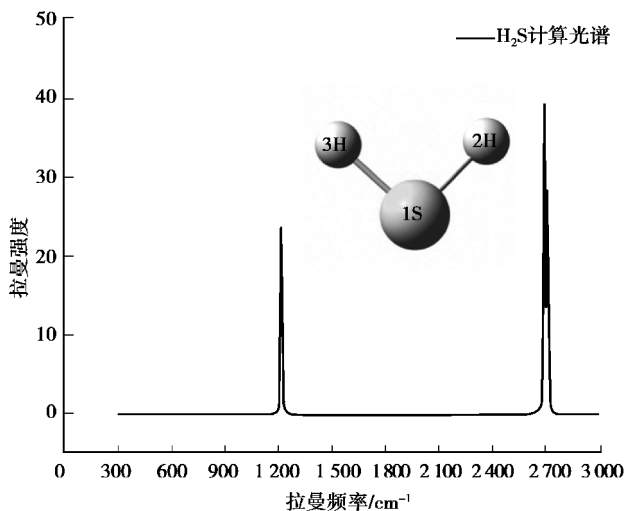
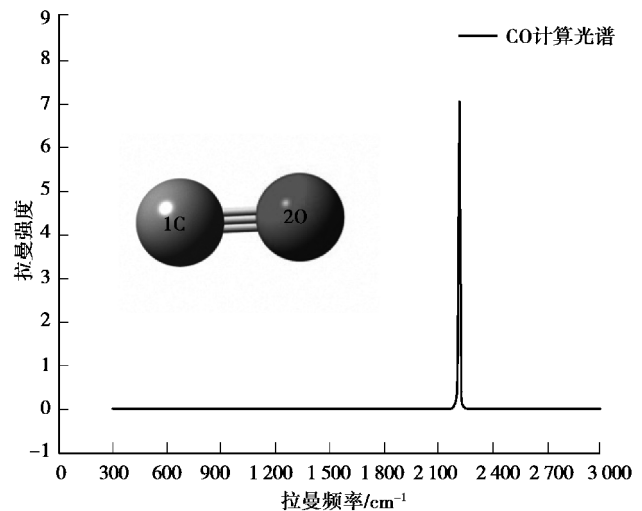
图 3  $\text{H}_2\text{S}$  的分子模型和计算光谱图Fig. 3 The molecular model and the calculated Raman spectra of  $\text{H}_2\text{S}$ 

图 4 CO 的分子模型和计算光谱图

Fig. 4 The molecular model and the calculated Raman spectra of CO

表 4 CO 的计算光谱结果比较

Tab. 4 The comparison of Raman spectra of CO

振动编号	计算频率/ $\text{cm}^{-1}$	拉曼活性/ $(\text{\AA}^4 \cdot \text{u}^{-1})$	拉曼强度	NIST 标准频率/ $\text{cm}^{-1}$	计算频率与标准频率偏差/%
1	2 216.82	16.239 5	89.794 9	2 170	2.16

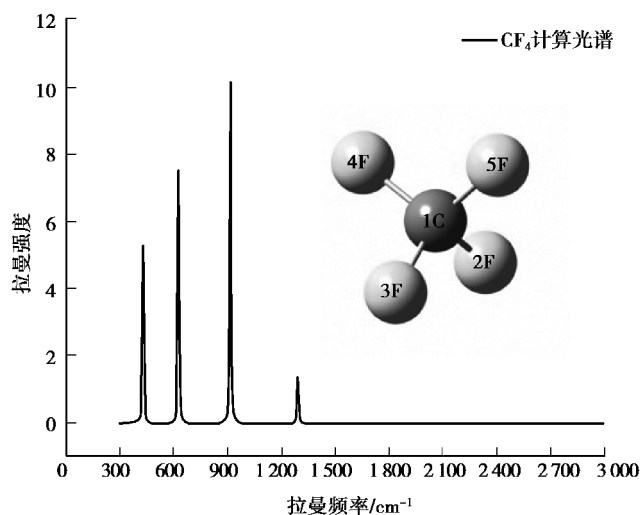
### 3.5 $\text{CF}_4$ 的几何构型及拉曼光谱计算结果

$\text{CF}_4$  为正四面体型分子,初始构型键长  $r(1,2)=r(1,3)=r(1,4)=r(1,5)=1.315 \text{ \AA}$ ,键角  $\theta(2,1,3)=\theta(2,$

$1,4)=\theta(2,1,5)=\theta(3,1,4)=\theta(3,1,5)=\theta(4,1,5)=109.47^\circ$ ,采用 6-31G(2df,p) 基组先后对 CF<sub>4</sub> 分子结构优化和光谱计算。优化后的构型处于最优能量状态没有虚频存在,分子的键角不变,仍为 109.47°,键长变为 1.321 Å,比标准值大 0.006 Å,偏差为 0.53%。如图 5 所示,CF<sub>4</sub> 分子计算拉曼光谱由 429.74,626.07,915.49 和 1 290.59 cm<sup>-1</sup> 这 4 个拉曼峰构成,可分别与表 5 中 CF<sub>4</sub> 的 NIST 标准值 435,631,909 cm<sup>-1</sup> 和 1 280 cm<sup>-1</sup> 对应。由于 CF<sub>4</sub> 分子具有一定的对称性,它的 9 种简正振动模式均具有拉曼活性,共简并成 4 个拉曼峰。其中振动模式 1,2 简并成频率 429.74 cm<sup>-1</sup>,振动模式 3,4,5 简并成频率 626.07 cm<sup>-1</sup>,振动模式 6 对应频率 915.49 cm<sup>-1</sup>,振动模式 7,8,9 简并成频率 1 290.59 cm<sup>-1</sup>。

表 5 CF<sub>4</sub> 的计算光谱结果比较Tab. 5 The comparison of Raman spectra of CF<sub>4</sub>

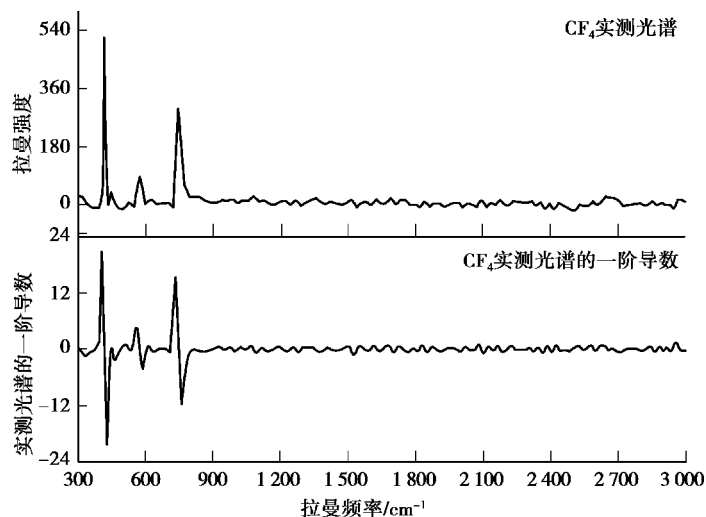
振动编号	计算频率/cm <sup>-1</sup>	拉曼活性/(Å <sup>4</sup> /u <sup>-1</sup> )	拉曼强度	NIST 标准频率/cm <sup>-1</sup>	计算频率与标准频率偏差/%
1	429.74	0.547 7	33.464 5	435	-1.21
2	429.74	0.547 7	33.464 5	435	-1.21
3	626.07	0.881 1	31.847 5	631	-0.78
4	626.07	0.881 1	31.847 5	631	-0.78
5	626.07	0.881 1	31.847 5	631	-0.78
6	915.49	5.964 2	128.864 2	909	0.71
7	1 290.59	0.420 7	5.610 5	1 280	0.83
8	1 290.59	0.420 7	5.610 5	1 280	0.83
9	1 290.59	0.420 7	5.610 5	1 280	0.83

图 5 CF<sub>4</sub> 的分子模型和计算光谱图Fig. 5 The molecular model and the calculated Raman spectra of CF<sub>4</sub>

### 3.6 实测拉曼光谱

实验曝光时间为 30 min,以保证样品池内气体均匀流动,100%激光功率取谱,扫描范围为 300~3 000 cm<sup>-1</sup>,扫描 5 次取平均值。使用 WiRE3.0 进行基线调整,Savitzky-Golay 算法进行预处理,一阶导数寻峰。因篇幅所限,这里以 CF<sub>4</sub> 的实测光谱为例进行说明,Savitzky-Golay 算法中,多项式系数设为 2,窗口数设为 51 进行平滑去噪,如图 6 经一阶导数寻峰,与 NIST 标准峰值进行比较确定峰位,谱峰 415.07,622.25,938.62 和 1 266.17 cm<sup>-1</sup> 分别对应标准谱峰 435,631,909 和 1 280 cm<sup>-1</sup>。各气体的实测拉曼光谱寻峰如表 6 所示:最大偏差 8.29%为 SF<sub>6</sub> 的 667.08 cm<sup>-1</sup> 峰值处,最小偏差 0.24%为 H<sub>2</sub>S 的 2 621.40 cm<sup>-1</sup> 峰值处。这表明实测拉曼频率与 NIST 标准频率吻合较好。

拉曼光谱应用于混合物检测要求其中各成分的特征谱峰在光谱仪的检测频率内,为了确保灵敏度要求它们具有较高的拉曼强度,并且要求各谱峰尽量相互独立以减少交叉干扰<sup>[29]</sup>。由上述 SF<sub>6</sub> 及特征分解产物 SO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S,CO 和 CF<sub>4</sub> 的拉曼光谱可知,它们的拉曼峰散布在 300~3 000 cm<sup>-1</sup> 的光谱仪频率量程内;SF<sub>6</sub>,SO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S,CO 和 CF<sub>4</sub> 较高强度的特征谱峰分别为 794.10,1 365.62,1 257.54,2 160.52 和 415.07 cm<sup>-1</sup>,且各分子的特征峰位相互独立,表明关于开展 SF<sub>6</sub> 及特征分解产物 SO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S,CO 和 CF<sub>4</sub> 的定性识别实验具有可行性。

图 6 CF<sub>4</sub> 的实测拉曼光谱图Fig. 6 The measured Raman spectra of CF<sub>4</sub>

### 3.7 相关性分析

为了更直观地表示拉曼计算频率、实测频率与 NIST 标准频率的相关性,以 NIST 标准值为  $x$  轴,理论计算值和实测值分别为  $y$  轴,做出  $\text{SF}_6$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CF}_4$  和  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$  两种基组计算水平的拉曼峰值以及实测峰值的散点图,进行线性回归,并计算相关系数  $R^2$ 。由图 7 可知同一基组计算的不同气体的拉曼峰值与相应的标准值线性相关性很好,两种基组的  $R^2$  值分别为 0.999 7 和 0.999 8,实测值与标准值的  $R^2$  值为 0.997 4。该结果进一步证实基于 DF-B3LYP 泛函计算  $\text{SF}_6$  及特征分解产物的拉曼光谱是可行的。

表 6  $\text{SF}_6$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CF}_4$  的实测光谱结果比较

Tab. 6 The comparison of measured Raman spectra of  $\text{SF}_6$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$ , and  $\text{CF}_4$

组份	实测频率/ $\text{cm}^{-1}$	拉曼强度	NIST 标准频率/ $\text{cm}^{-1}$	实测频率与标准频率偏差/%
$\text{SF}_6$	367.27	129.09	347	5.84
	531.84	139.45	524	1.50
	667.08	169.18	616	8.29
	694.80	206.92	642	8.22
	794.10	373.32	774	2.60
	910.21	131.29	948	-3.40
$\text{SO}_2$	531.57	29.30	518	2.62
	1 170.79	33.93	1 151	1.72
	1 365.62	41.00	1 362	0.27
$\text{H}_2\text{S}$	1 257.54	22.68	1 183	6.30
	2 621.40	2.37	2 615	0.24
$\text{CO}$	2 678.68	6.94	2 626	2.01
	2 160.52	102.67	2170	-0.44
$\text{CF}_4$	415.07	534.19	435	-4.43
	622.25	31.91	631	-1.39
	938.62	31.10	909	3.26
	1 266.17	29.85	1 280	-1.08

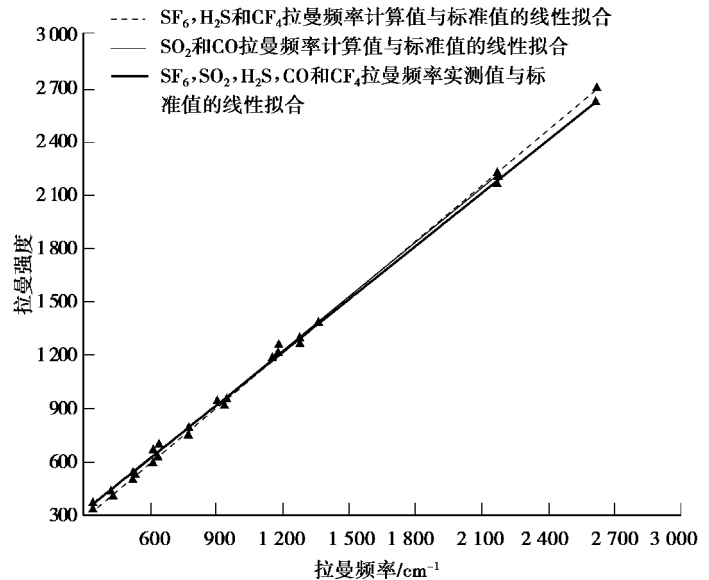


图 7  $\text{SF}_6$  及其特征分解产物拉曼频率计算值、实测值与 NIST 标准值相关性

Fig. 7 The linear correlation between the calculated and the measured Raman frequencies of  $\text{SF}_6$  and its decomposition products and the standard values of NIST

## 4 结论

$\text{SF}_6$  分解产物检测是  $\text{SF}_6$  类电力设备在线监测与检修的关键内容,故而,促进  $\text{SF}_6$  分解产物检测技术的提高有重要的理论意义和应用价值。拉曼检测作为一种快速无损综合方案,具备显著优势。本研究采用 DFT 的 B3LYP 杂化泛函理论在 6-31G(2df,p) 和 6-311+G(3df,2p) 基组水平上,分别对  $\text{SF}_6$  及特征分解产物进行几何优化和拉曼光谱计算,同时运用线性回归和相关系数法  $R^2$  研究  $\text{SF}_6$  特征分解产物拉曼光谱计算值和 NIST 标准值的相关性。结果表明拉曼峰计算值与标准值线性相关性很好,两种基组水平的  $R^2$  值分别为 0.999 8 和 0.999 7,实测值与标准值的  $R^2$  值为 0.997 4; $\text{SF}_6$  及特征分解产物  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CF}_4$  的拉曼谱峰较分散地分布在  $400\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  的光谱仪频率量程内,它们定性识别的特征谱峰位分别为 794.10,1 365.62,1 257.54,2 160.52 和 415.07  $\text{cm}^{-1}$ ,与各自的 NIST 标准值 774,1 362,1 183,2 170 和 435  $\text{cm}^{-1}$  基本一致,且各分子的特征拉曼峰相互独立,表明基于拉曼光谱技术检测  $\text{SF}_6$  及它的分解产物具有可行性,同时也为实现电气设备  $\text{SF}_6$  及它的特征分解气体拉曼光谱定量检测打下了良好的基础。

### 参考文献:

[1] 梁方建,王钰,王志龙,等.六氟化硫气体在电力设备中的应用现状及问题[J].绝缘材料,2010,43(3):43-46.  
LIANG F J, WANG Y, WANG Z L, et al. The application situation of  $\text{SF}_6$  in electrical equipment and some problem

[J]. Insulating Materials, 2010, 43(3): 43-46.  
[2] 宴年平,于钦学,曹淳枫,等. $\text{SF}_6$  电力设备局部放电与分解气体组分关系的研究进展[J].绝缘材料,2013,46(5):1-3.  
YAN N P, YU Q X, CAO C F, et al. Research progress of

- relationship between partial discharge and decomposition gas component in SF<sub>6</sub> electrical equipment[J]. *Insulating Materials*, 2013, 46(5):1-3.
- [3] HAN D, LIN T, ZHANG G. SF<sub>6</sub> Gas Decomposition analysis under point-to-plane 50 Hz AC corona discharge [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(2):799-805.
- [4] 汲胜昌, 钟理鹏, 刘凯, 等. SF<sub>6</sub> 放电分解组分分析及其应用的研究现状与发展[J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(9): 2318-2332.
- JI S C, ZHONG L P, LIU K, et al. Research status and development of SF<sub>6</sub> decomposition components analysis under discharge and Its application[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2015, 35(9):2318-2332.
- [5] 汪伟, 唐峰, 刘凯. 典型 SF<sub>6</sub> 气体分解产物的静置效应[J]. *南方电网技术*, 2015, 9(9):52-57.
- WANG W, TANG F, LIU K. Standing effect of typical SF<sub>6</sub> decomposition products[J]. *Southern Power System Technology*, 2015, 9(9):52-57.
- [6] MARTIN Y, LI Z, TSUTSUMI T, et al. Detection of SF<sub>6</sub> decomposition products generated by DC corona discharge using a carbon nanotube gas sensor[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, 19(2):671-676.
- [7] 张晓星, 任江波, 胡耀垓, 等. SF<sub>6</sub> 局部放电分解组分长光程红外检测[J]. *电工技术学报*, 2012, 27(5):70-76.
- ZHANG X X, REN J B, HU Y G, et al. Research on long optical paths for SF<sub>6</sub> partial discharge decomposition components' infrared detection[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2012, 27(5):70-76.
- [8] 云玉新, 张晓星, 赵笑笑, 等. SF<sub>6</sub> 分解物 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、HF、CO 的红外吸收特性分析[J]. *高电压技术*, 2013, 39(11):2650-2655.
- YUN Y X, ZHANG X X, ZHAO X X, et al. Infrared absorption properties of SF<sub>6</sub> gas-decomposition products SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HF and CO[J]. *High Voltage Engineering*, 2013, 39(11):2650-2655.
- [9] 谭志红, 唐炬, 孙才新, 等. 光声光谱技术应用于 SF<sub>6</sub> 局部放电分解组分检测[J]. *重庆大学学报*, 2013, 36(8):68-75.
- TAN Z H, TANG J, SUN C X, et al. Photoacoustic spectroscopy applied to the detection of SF<sub>6</sub> decomposition components under partial discharge[J]. *Journal of Chongqing University*, 2013, 36(8):68-75.
- [10] YU L, ZHANG X X, TANG J. The sensitive characteristics study of SF<sub>6</sub> decomposed gases using a graphene sensor[C]// 2014 ICHVE International Conference on High Voltage Engineering and Application. Poznan, Poland: IEEE, 2014:1-4.
- [11] 唐峰, 钟理鹏, 汪伟, 等. 基于 SF<sub>6</sub> 分解特性的电力设备绝缘缺陷检测方法[J]. *电力科学与技术学报*, 2016, 31(3): 116-122.
- TANG F, ZHONG L P, WANG W, et al. Insulation defects of electrical equipment detection method based on SF<sub>6</sub> decomposition characteristics[J]. *Journal of Electric Power Science and Technology*, 2016, 31(3):116-122.
- [12] 周艺环, 叶日新, 董明, 等. 基于电化学传感器的 SF<sub>6</sub> 分解气体检测技术研究[J]. *仪器仪表学报*, 2016, 37(9):2133-2139.
- ZHOU Y H, YE R X, DONG M, et al. Research on SF<sub>6</sub> gas decomposition detection method based on electrochemical sensors[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2016, 37(9):2133-2139.
- [13] 国网技术学院. SF<sub>6</sub> 气体检测[M]. 北京: 中国电力出版社, 2015:2-40.
- State Grid of China Technology College. SF<sub>6</sub> gas detection [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2015:2-40.
- [14] 颜湘莲, 王承玉, 宋杲, 等. 气体绝缘开关设备中 SF<sub>6</sub> 气体分解产物检测与设备故障诊断的研究进展[J]. *高压电器*, 2013, 49(6):1-9.
- YAN X L, WANG C Y, SONG G, et al. Recent progress in detection of SF<sub>6</sub> decomposition products and fault diagnosis for gas insulated switchgears[J]. *High Voltage Apparatus*, 2013, 49(06):1-9.
- [15] 陈伟根, 赵立志, 彭尚怡, 等. 激光拉曼光谱应用于变压器油中溶解气体分析[J]. *中国电机工程学报*, 2014, 34(15): 2485-2492.
- CHEN W G, ZHAO L Z, PENG S Y, et al. Analysis of dissolved gas in transformer oil based on laser raman spectroscopy[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2014, 34(15): 2485-2492.
- [16] LI X Y, XIA Y X, HUANG J M, et al. Diagnosis of multiple gases separated from transformer oil using cavity-enhanced raman spectroscopy [J]. *Chinese Physics Letter*, 2008, 25(9):3326-3329.
- [17] TOSHIHIRO S, MAKOTO K, FUMIO K, et al. Analysis of dissolved C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in transformer oils using laser raman spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(7):1086-1088.
- [18] 吴淑焕, 聂凤明, 杨欣卉, 等. 拉曼光谱在纺织品纤维成分快速分析中的应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2015:2-22.
- WU S H, LIE F M, YANG X H, et al. Application of raman spectroscopy to rapid analysis of textile fiber composition[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2015:2-22.
- [19] 孙旭东, 董小玲. 蜂蜜中乐果农药残留的表面增强拉曼光谱定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(06):1572-1576.
- SUN X D, DONG X L. Quantitative analysis of dimethoate pesticide residues in honey by surface-enhanced raman spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(06):1572-1576.

- [20] 冯艾,段晋明,杜晶晶,等.环境水样中五种多环芳烃的表面增强拉曼光谱定量分析[J].环境化学,2014,33(1):46-52.  
FENG A, DUAN J M, DU J J, et al. Identification and quantification of five polycyclic aromatic hydrocarbons in water by surface-enhanced raman scattering technique[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(1): 46-52.
- [21] 何伟平,黄菊,王德堂,等.苯乙烯的密度泛函研究[J].四川大学学报(自然科学版),2016,53(06):1322-1328.  
HE W P, HUANG J, WANG D T, et al. Density functional study of styrene[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science), 2016, 53(6): 1322-1328.
- [22] 王晓彬,吴瑞梅,刘木华,等.苯并咪唑类的密度泛函理论计算及拉曼光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2015,35(06):1562-1566.  
WANG X B, WU D M, LIU M H, et al. DFT and Raman scattering studies of benzimidazole[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 1562-1566.
- [23] 陶亚萍,韩礼刚,刘照军.甲巯咪唑互变异构和振动光谱的密度泛函理论研究[J].重庆师范大学学报(自然科学版),2014,31(2):84-88.  
TAO Y P, HAN L G, LIU Z J. DFT theoretical investigation on the tautomerism and vibrational spectra of 2-mercapto-1-methylimidazole[J]. Journal of Chongqing Normal University (Natural Science), 2014, 31(2): 84-88.
- [24] 陈艳,陈善俊,李松,等.银溶胶中水杨酸吸附行为的实验和密度泛函理论研究[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2015,28(02):182-185.  
CHEN Y, CHEN S J, LI S, et al. Salicylic acid in silver colloids: experiment and DFT adsorption behavior studies [J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science), 2015, 28(2): 182-185.
- [25] National Institute of Standards and Technology (NIST). Computational chemistry comparison and benchmark database [EB/OL]. (2010-10-18)[2017-09-19] <http://cccbdb.nist.gov>.
- [26] 刘江燕,武书彬.化学图文设计与分子模拟计算[M].广州:华南理工大学出版社,2009:204-284.  
LIU J Y, WU S B. Chemical graphic design and molecular simulation[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2009: 204-284.
- [27] National Institute of Standards and Technology (NIST). NIST chemistry webbook [EB/OL]. [2017-09-19] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [28] 崔风华,平若璞,轩小朋.4-乙酰基吡啶红外和拉曼光谱的密度泛函理论研究[J].光散射学报,2014,26(3):282-287.  
CUI F H, PING R P, XUAN X P. Density functional theory studies on FT-IR and Raman spectra of 4-acetylpyridine[J]. The Journal of Light Scattering, 2014, 26(3): 282-287.
- [29] 赵立志.变压器油中溶解气体拉曼光谱特性及检测研究[D].重庆:重庆大学,2014.  
ZHAO L Z. Study on Raman spectroscopy properties of dissolved gases in transformer oil and their detection[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.

## DFT Study on Raman Spectra of Characteristic Decomposition Products of SF<sub>6</sub>

ZHANG Kai<sup>1</sup>, ZHU Shiping<sup>1</sup>, WANG Qian<sup>2</sup>, LONG Yingkai<sup>2</sup>, TANG Chao<sup>1</sup>, LI Xueming<sup>3</sup>

(1. College of engineering and technology, Southwest University, Chongqing 400715;

2. Chongqing Electric Power Corporation Research Institute, Chongqing 401123;

3. College of chemistry and chemical engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** [Purposes] In order to promote the development of Raman spectra detection technology in SF<sub>6</sub> decomposition products. [Methods] The geometry of H<sub>2</sub>S, CF<sub>4</sub>, and SF<sub>6</sub> molecular were optimized with DFT-B3LYP method at the level of 6-31G (2df, p), the Raman frequency and intensity at room temperature 298.15 K were calculated after optimization, and the same things had been done for SO<sub>2</sub> and CO at the level of 6-311G (3df, 2p), afterwards the calculated Raman frequencies were compared with the measured Raman frequencies of the NIST. Finally, the linear regression was used to study the correlation between the calculated values and the measured values of NIST. [Findings] These results were shown as fellow, there was no virtual frequency after the geometry optimization, the calculated values of bond lengths and bond angles had a very small difference compared with those reported in the literature. The correlation between the calculated values and the measured values was well, the R<sup>2</sup> values of the two groups were 0.999 7 and 0.999 8 respectively. The characteristic peaks of SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, and CF<sub>4</sub> were 794.10, 1 365.62, 1 257.54, 2 160.52, and 415.07 cm<sup>-1</sup> respectively, they were consistent with their NIST measured values. [Conclusions] As is shown that the Raman spectra of the SF<sub>6</sub> decomposition products calculated by the DFT theory of B3LYP functional is reliable, and these results provide a powerful reference for quantitative detection of SF<sub>6</sub> decomposition products based on Raman spectra.

**Keywords:** SF<sub>6</sub>; decomposition products; DFT; Raman spectra