

气体介质绝缘强度的化学键组合理论

衡盼盼, 张 咪, 侯 华, 王宝山

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要 寻找能够替代SF₆的新型绝缘气体介质非常具有挑战性, 采用构效关系模型进行虚拟筛选是发现目标替代气体的有效手段. 受计算资源限制, 亟需发展准确快速计算气体绝缘强度的理论方法. 本文建立了基于化学键理论的气体绝缘强度计算方法, 根据分子的价键结构确定化学键类型和数目, 优化各化学键的特征绝缘强度, 累加获得任意气体的绝缘强度. 与63种气体的实验结果相比, 理论值与实验值的相关系数和均方根误差分别为0.970和0.16, 能够满足高通量虚拟筛选的计算需求. 揭示了气体绝缘强度与化学键的内在关联, 提出了若干具有应用潜力的新型绝缘气体分子结构.

关键词 六氟化硫替代气体; 绝缘强度; 化学键; 构效关系; 虚拟筛选

中图分类号 O641.1

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230418

Composite Chemical Bond Theory for Dielectric Strength of the Gases Insulation

HENG Panpan, ZHANG Mi, HOU Hua, WANG Baoshan*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract The search for the novel insulating gases to replace SF₆ is very challenging. Computational virtual screening is one of the viable protocols to identify the promising candidates with excellent dielectric performance. It is urgent to develop an accurate and rapid theoretical method for calculating dielectric strengths due to the massive computational resources. In this paper, a new calculation method of gas dielectric strengths based on the chemical bonds theory was established. Using the classical valence-bond structures of the molecules, the dielectric strength was obtained straightforwardly by summation of the individual characteristic dielectric strengths of the chemical bonds, as optimized with respect to the experimental training dataset. In comparison with 63 gases, the correlation coefficient and root-mean-square deviation of the theoretical model is 0.97 and 0.16, respectively. Moreover, the intrinsic relationship between chemical bond and dielectric strength was revealed. A few potentially valuable insulating gases are designed rationally for practical use.

Keywords Replacement gas for SF₆; Dielectric strength; Chemical bond; Structure-activity relationship; Virtual screening

六氟化硫(SF₆)气体具有优异的绝缘、导热和灭弧性能, 全球产量近80%的SF₆用作断路器、气体绝缘组合电器及输电管道等各种高压电气设备的绝缘介质. 随着我国电力行业的快速发展, SF₆使用以及排放量已渐居世界之首, 而SF₆引起的温室效应问题也随之日益突出. 这是因为SF₆的全球变暖潜势(Global warming potential, GWP)高达CO₂气体的24300倍, 1 kg SF₆对气候与环境造成的影响相当于24.3吨CO₂的排放量. 即使在严格的维护和管理措施约束下, 全球SF₆年排放量已增长到9000吨^[1]. 在

收稿日期: 2023-09-21. 网络首发日期: 2023-10-21.

联系人简介: 王宝山, 男, 博士, 教授, 主要从事计算化学与分子设计研究. E-mail: baoshan@whu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2021YFB2401400)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2021YFB2401400).

“碳中和、碳达峰”目标驱动下,使用环保绝缘气体替代SF₆逐渐受到广泛关注.寻找能够在绝缘强度、液化温度、GWP、安全(毒性、燃烧、爆炸)、灭弧、稳定和导热等系列性能全面优于SF₆的新气体非常具有挑战性^[2].最近,相继报道了CF₃I, C₄F₇N, C₅F₁₀O, HFO-1234ze等一系列新型绝缘气体^[3-6],经过混合CO₂, N₂等缓冲气体并借助协同效应,设计出满足中高压电气设备需求的环保型混合气体绝缘介质^[7-9].电气测试是发现SF₆替代气体的必要手段,但过于耗时.虚拟筛选是从数以亿计的已知化合物数据库中寻找潜在替代气体的有效方法^[10,11].基于分子结构参数的多维度构效关系模型则是计算机筛选的理论基础,其中以预测气体绝缘强度的理论模型最为关键.基于早期提出的绝缘强度与分子量、密度、电负性等经验关系,Brand^[12]和Zhang等^[13]相继建立了以电离能和极化率为描述符的定量构效关系模型.Meurice等^[14]首次采用密度泛函理论计算的分子积分吸光度构造了43种气体的绝缘强度关系式,虽然相关系数较低,但开启了以量子化学可计算参数为变量的构效关系模型研究,如Rabie等^[15]提出的极化率、偶极矩、电离能、电子亲合能和分子轨道等参数模型;Zhang等^[16]提出的极化率和电子亲合能模型;Yu等^[17,18]提出的静电势相互作用性质函数模型;Sun等^[19]采用静电势和分子轨道等参数的人工神经网络和随机森林模型.以上构效关系模型的参数变量均可由密度泛函理论优化计算,直接获得气体绝缘强度.但是,对于高通量虚拟筛选而言,面对数以亿计的候选气体分子,即使采用最简单的量子化学方法模拟分子结构和电性质参数,也因计算量太大而难以实现.2015年,Rabie等^[10]基于绝缘强度(>0.5 SF₆)和液化温度(<47 °C)的构效关系模型,采用BP86/def-TZVP理论方法,仅针对从PubChem数据库中筛选出的1234种环保制冷剂分子的结构参数进行了优化计算,筛选出141种潜在的SF₆替代气体分子,最终确定7种新型环保绝缘气体.受模型精度限制,这些气体仍存在绝缘强度低、液化温度高及安全性能差等问题,无法满足高压电气设备需求.最近,侯华等^[20]提出了计算气体绝缘强度的官能团加和方法,基于化学结构式将分子分解为合适的官能团,优化各官能团的绝缘强度并加和直接获得气体的绝缘强度.但是,官能团的选择不具备唯一性,同一分子可以设置完全不同的官能团分解方式.同时,官能团的种类过多而实验数据有限,过度拟合容易掩盖构效关系模型的物理本质.

绝缘强度是电场中电子-分子、分子-分子相互作用的宏观表现.基于早期Lewis^[21], Pauling^[22], Feynman^[23]等以及现代Bader等^[24], Hoffmann等^[25], Shaik等^[26]的理论,化学键及其相互作用则是决定分子的电子结构及其多种电磁相互作用(包括静电排斥、交换及相关等)的微观物理机制,化学键与分子的结构和性质密切相关.作为揭示复杂分子体系的电子结构和原子间作用的量子化学键描述符已得到广泛应用,分子中原子的量子理论(Quantum theory of atoms in molecules, QTAIM)、能量分解分析(Energy decomposition analysis, EDA)、电子局域化函数(Electron localized function, ELF)、自然键轨道(Natural bond orbitals, NBO)、局域振动模式(Local vibrational mode, LVM)等各种理论模型在分析原子相互作用的化学环境效应方面取得了成功^[27-31],但目前尚未见采用化学键描述符预测分子宏观特性构效关系模型的研究.本文尝试探索绝缘强度与化学键的内在关联,首次提出了预测气体绝缘强度的化学键模型.从分子的共价键结构出发,统计气体分子所包含化学键的类型和数量,优化各种化学键的特征绝缘强度,加和直接获得任意气体的绝缘强度.该方法不需任何量子化学计算或经验参数,非常适合大规模高通量虚拟筛选计算.更重要的是,化学键是组成分子结构的基本单位,具有唯一性特征和明确的物理意义,从而为设计全新绝缘气体分子结构提供了可能.

1 计算方法

定义替代气体相对于SF₆的绝缘强度(E_r)为二者击穿电压的比值,即, $E_r=V/V_{SF_6}$ [其中, V 和 V_{SF_6} (kV)分别为替代气体和SF₆的击穿电压].由于测量击穿电压受各种因素特别是电极材料、电场均匀性、压力(p , Pa)和电极间距(d , mm)等的影响,仅考虑均匀或稍不均匀电场下气体击穿且 pd 值较大时的情形,此时,击穿电压与 pd 近似呈线性关系,即, $V=cpd$ (其中, c 为常数).因此,在完全相同的放电实验条件下,气体的相对绝缘强度 E_r 与 pd 无关,属于仅与分子本性有关的特征参数.原则上,只需计算气

体的 E_r , 由室温 SF_6 气体的实验测量值 $c_{\text{SF}_6} = 8.86 \times 10^{-5} \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 即可获得任意 pd 下气体的击穿电压.

绘制气体分子的二维平面价键结构式, 确定化学键类型 B 及其个数 n_B , 计算各化学键贡献的线性加和, 即得到气体的绝缘强度为

$$E_r = \sum n_B E_{r,B} \quad (1)$$

式中: $E_{r,B}$ 为化学键 B 的特征绝缘强度. 由于构效关系模型与实验训练数据密切相关, 需对目前已知百余种气体分子的绝缘强度实验值进行系统筛选^[20]. 为了获得近似统一实验条件下各气体相对于 SF_6 的绝缘强度, 设置筛选标准为: (1) 只考虑纯气体组分, 不考虑混合气体; (2) 均匀或近似均匀电场; (3) 当存在多个实验测量值时, 取高压、大间距放电条件即 Paschen 线性区域的数据以满足公式 $V = cpd$ 所需条件; (4) 以 SF_6 为内标, 即与 SF_6 气体在同一实验装置和放电条件下的测量结果; (5) 当存在多个相近的实验数据时, 取平均值为实验值, 不考虑过于分散 (平均偏差大于 50%) 的实验数据; (6) 不考虑惰性气体原子、双/三原子分子、 SeF_6 和 C_6F_6 等明显不适合用作 SF_6 替代气体的分子. 最终筛选出 63 种纯气体组分的相对绝缘强度实验值, 用作化学键组合模型的训练数据集, 列于表 1.

Table 1 Experimental dielectric strengths for 63 insulating gases with respect to SF_6 and the errors of the theoretical data calculated by the chemical bond composite models for 3 goal functions

No.	Formula	$E_{r,\text{exp.}}$	RMSD	MAD	MRD	No.	Formula	$E_{r,\text{exp.}}$	RMSD	MAD	MRD
1	SF_6	1.00	-0.03	0	0	33	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$	1.43	-0.05	-0.02	-0.12
2	SF_5CF_3	1.53	0.03	0.05	0.05	34	CF_3CN	1.50	0.01	0.01	0.01
3	CF_4	0.43	-0.10	-0.02	-0.02	35	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CN}$	1.98	-0.10	-0.13	-0.12
4	CCl_4	2.36	-0.11	-0.04	-0.73	36	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$	2.50	-0.26	-0.30	-0.30
5	CF_3Cl	0.60	0.21	0.28	0.12	37	i- $\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$	2.20	0.04	0	0
6	CF_3I	1.21	0.16	0.05	0.31	38	$\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$	1.94	0.30	0.33	0.34
7	CFCl_3	1.84	-0.07	0	-0.51	39	CF_3OCF_3	0.84	-0.14	-0.02	0
8	CF_2Cl_2	1.06	0.23	0.30	-0.04	40	$\text{CF}_3\text{OC}_2\text{F}_5$	1.24	-0.17	-0.08	-0.06
9	CF_2ClBr	1.32	-0.02	0	-0.17	41	$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}$	1.51	-0.08	0	0.02
10	CF_3Br	0.76	0.06	0.08	0.09	42	c- $\text{C}_4\text{F}_8\text{O}$	1.38	0.08	0.07	0.08
11	C_2F_6	0.80	-0.10	-0.05	-0.05	43	CF_3SCF_3	1.50	0.01	0	0
12	C_3F_8	0.98	0.09	0.12	0.12	44	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CFO}$	1.59	-0.07	0	0
13	C_4F_{10}	1.32	0.11	0.12	0.12	45	i- $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$	2.10	0.15	0.18	0.18
14	C_5F_{12}	1.75	0.05	0.04	0.04	46	i- $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_5$	2.70	-0.08	-0.07	-0.08
15	C_6F_{14}	2.26	-0.10	-0.13	-0.13	47	CF_3NO_2	1.34	0	0	0
16	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$	1.15	0.03	0.08	-0.09	48	$\text{SF}_3\equiv\text{N}$	1.37	0	0	0
17	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	1.71	-0.05	0	-0.34	49	$\text{CF}_3\text{N}=\text{SF}_2$	2.41	0	0	0
18	$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	2.37	-0.24	-0.18	-0.70	50	CH_3Cl	0.32	0.08	0.17	0
19	CF_3CCl_3	2.47	-0.34	-0.28	-0.80	51	CH_3Br	0.45	-0.04	0	0
20	c- C_4F_8	1.28	0.18	0.10	0.10	52	CH_3I	1.12	-0.16	-0.26	0
21	c- C_6F_{12}	2.35	-0.16	-0.28	-0.29	53	CH_2Cl_2	0.64	0.37	0.46	0.12
22	c- C_7F_{14}	2.24	0.32	0.18	0.17	54	CHCl_3	1.77	-0.14	-0.06	-0.57
23	c- C_4F_6	1.60	-0.13	-0.24	-0.24	55	CHF_3	0.27	-0.07	0.01	0.01
24	c- C_5F_8	2.10	-0.26	-0.40	-0.39	56	CHF_2Cl	0.44	0.23	0.31	0.14
25	c- C_6F_{10}	2.05	0.15	0	0	57	CHFCl_2	0.92	0.23	0.31	-0.03
26	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	0.69	0.50	0.52	0.36	58	CH_2F_2	0.27	-0.21	-0.13	-0.12
27	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$	1.01	0.06	0.07	0.07	59	CH_2FCl	0.39	0.14	0.23	0.06
28	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1.66	-0.22	-0.24	-0.23	60	$\text{CHF}=\text{CHCF}_3$	0.85	-0.05	-0.04	-0.03
29	$\text{CF}_2=\text{CF}=\text{CF}=\text{CF}_2$	1.40	0.05	0	0.02	61	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.40	0.09	0.18	0
30	$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$	2.19	0	0	0	62	CH_3CF_3	0.41	-0.13	-0.05	-0.05
31	SOF_2	1.42	0	0	0	63	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$	0.80	-0.14	-0.12	-0.11
32	SO_2F_2	0.73	0.05	0.10	0						

采用最小二乘法优化计算各化学键的 $E_{r,B}$ 。鉴于目标函数可能对优化结果存在较大影响,设置了如下3种目标函数:

计算值与实验值的均方根偏差,即

$$\text{RMSD} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (E_{r,\text{cal.}} - E_{r,\text{exp.}})^2 / N} \quad (2)$$

计算值与实验值的平均绝对偏差,即

$$\text{MAD} = \sum_{i=1}^N |E_{r,\text{cal.}} - E_{r,\text{exp.}}| / N \quad (3)$$

计算值与实验值的平均相对误差,即

$$\text{MRD} = \sum_{i=1}^N \frac{|E_{r,\text{cal.}} - E_{r,\text{exp.}}|}{E_{r,\text{exp.}}} / N \quad (4)$$

式中: $E_{r,\text{cal.}}$ 和 $E_{r,\text{exp.}}$ 分别为绝缘强度的计算值与实验值; N 为训练集中气体分子数目。构效关系模型采用单纯形、非线性广义约化梯度、神经网络演化以及通用全局优化算法等进行迭代计算,以获得全局极小解。所有数值计算均使用1stOpt软件^[32]和自编程序完成。

2 结果与讨论

从63种气体分子的价键结构中共提取出19种化学键(表2)。值得指出的是,虽然化学键 $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{S}=\text{N}$ 和 $\text{S}\equiv\text{N}$ 分别单独存在于 C_4F_6 , CF_3NO_2 , $\text{CF}_3\text{N}=\text{SF}_2$ 和 NSF_3 分子中,但这些分子均包含其它类型的化学键(如 $\text{C}-\text{F}$, $\text{S}-\text{F}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 等),因此,仍适用于优化构效关系模型。另外,考虑到S原子的多重杂化特点,将 $\text{S}-\text{O}$ 键进行了价态区分,即四配位的 $\text{S}_4=\text{O}$ 和六配位的 $\text{S}_6=\text{O}$ 。如,对于 SF_2O 和 SF_2O_2 分子,虽然同为 $\text{S}=\text{O}$ 双键,其中, $\text{S}_4=\text{O}$ 和 $\text{S}_6=\text{O}$ 键长(Wiberg键级)分别为0.1415 nm(1.54)和0.1401 nm(1.44),键长和键级均存在明显差异。

Table 2 Characteristic dielectric strengths of the chemical bonds optimized by 3 goal functions

Bond	$E_{r,B}$			Bond	$E_{r,B}$		
	RMSD	MAD	MRD		RMSD	MAD	MRD
C—H	-0.0547	-0.0293	-0.0294	C—N	0.8994	0.8478	0.8445
C—F	0.0836	0.1015	0.1026	C≡N	1.0630	1.0632	1.0659
C—Cl	0.5613	0.5795	0.4081	N=O	0.0949	0.0939	0.0939
C—Br	0.5715	0.5372	0.5375	S—F	0.1610	0.1665	0.1667
C—I	1.1223	0.9517	1.2091	S—C	0.5048	0.4456	0.4423
C—C	0.1983	0.1422	0.1387	$\text{S}_4=\text{O}$	1.0981	1.0869	1.0867
C=C	0.3742	0.3245	0.3308	$\text{S}_6=\text{O}$	0.2304	0.2491	0.1983
C≡C	1.2920	1.2969	1.2972	S=N	0.9379	0.9248	0.9245
C—O	0.1001	0.1055	0.1116	S≡N	0.8871	0.8704	0.8700
C=O	0.6230	0.6969	0.6972				

以RMSD为目标函数优化的19种化学键的特征绝缘强度列于表2,63种气体绝缘强度的计算值与实验值的比较见图1,计算值与实验值的偏差列于表1。该构效关系模型的相关系数(R)和RMSD分别为0.970和0.16。从图1可见,大部分气体分子的绝缘强度均在误差范围内,模型预测结果与实验值相当吻合。其中,偏差最大的分子为 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, E_r 实验值为0.69,但根据化学键组合模型预测值为1.19,将近实验值的2倍。除此以外,化学键组合模型均能够普遍给出合理的计算结果,如六氟丙烯($\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$)的实验与理论绝缘强度仅相差0.06。然而,需要注意的是, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 与 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 的结构非常相似,Cl与 CF_3 同为强吸电子基团,但前者的绝缘强度远远低于后者,显然不符合同类含氟烯烃分子所展现的绝缘规律,建议对 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 分子进行重复测量实验验证。

对于含Cl气体分子,化学键组合模型计算结果与实验值偏差较大。如预测 CH_2Cl_2 的绝缘强度为1.01,比实验值高0.37。但是对比氯代甲烷4种同系物的绝缘强度[CH_3Cl (0.32), CH_2Cl_2 (0.64),

CHCl₃(1.77)和CCl₄(2.36)]可知,随着Cl原子数目增多,CH₃Cl→CHCl₃→CCl₄呈良好线性升高,CH₂Cl₂的特殊性使得绝缘强度偏离了该线性规律.这可能有两方面的原因:(1)CH₂Cl₂的实验结果偏低,若按照线性变化关系,预测CH₂Cl₂的绝缘强度应与SF₆相近,也与化学键组合模型预测结果相符;(2)C—Cl键本身具有特异性,与其它C—X(X=F, Br, I, CN)键对绝缘强度的贡献不同,可能存在化学键组合的非线性效应.实际上,分子中各化学键之间的确存在相互作用,如颇受关注的σ*反键→σ键之间的超共轭效应^[33].遗憾的是,受分子结构和化学键类型限制,现有的实验训练数据尚不足以支撑建立非线性的化学键组合模型.本文的一级近似(即线性)模型包含19种化学键,若考虑化学键两两相互作用,二级近似模型则至少需要171个参数,依靠目前仅63组实验数据训练显然不可行.值得一提的是,一级近似模型已经成功用于描述化合物的各种理化性质(如沸点、热容和黏度等),且与高级近似模型的差异并不显著^[34,35].

为了考察线性组合近似下的过拟合问题,分别将S₄=O/S₆=O合并为S—O键、S=N/S≡N合并为S—N键,采用17个参数重新优化各化学键的特征绝缘强度,结果列于表S1(见本文支持信息).S—O和S—N键的特征绝缘强度分别为0.32和0.83,与表2中19个参数模型的结果相差较大.同时,该理论模型的相关系数降低为0.958,RMSD则升高为0.19.另一方面,为了考虑化学环境对化学键所贡献绝缘强度的影响,引入CF₃官能团的个数N_m为二级参数以区分同分异构体,优化获得20参数的理论模型,结果列于表S2(见本文支持信息).该理论模型的相关系数与RMSD分别为0.972与0.157,二级参数N_m的贡献值仅为0.0898,与19参数模型相比,预测结果并没有显著改进.从表1可知,同分异构体的绝缘强度相差较小,如C₃F₇CN与*i*-C₃F₇CN的E_r相差约12%,而CF₂ClCFCl₂与CF₃CCl₃的E_r差异仅为4%,表明化学环境对化学键贡献强度的影响较弱.

除此之外,表2中化学键的特征绝缘强度还可以揭示气体绝缘强度随分子结构的变化规律.计算发现,C—H键的特征绝缘强度为负值,其余所有化学键的绝缘强度均为正值.表明分子中存在C—H键将不利于绝缘,每增加一个C—H键将导致绝缘强度降低0.0547.由此可推断,CH₄的绝缘强度应较低,实验早已证明CH₄基本不具备绝缘能力,其绝缘强度甚至比空气还弱得多^[36].C—H键的负绝缘效应与其电负性特征有关,由于C原子和H原子的电负性接近,C—H键的绝对电负性仅为0.9 eV,共价键的极性较弱,导致其吸电子能力较弱,从而绝缘强度较差.对于C—X(X=F, Cl, Br, I)键,特征绝缘强度的次序为C—I>>C—Br≈C—Cl>>C—F.鉴于Cl/Br元素对大气臭氧层的强烈破坏作用,并不适合用作SF₆替代气体.因此,在分子中引入C—F键或C—I键将有助于提高绝缘强度.如采用CF₃取代方法设计新分子结构,每个CF₃基团将使绝缘强度增加0.25.目前,广受关注的C₄F₇N, C₅F₁₀O和C₆F₁₂O等气体的绝缘强度可达到SF₆的2~3倍,其中,丰富的C—F键则是导致高绝缘性能的原因之一.

同时,化学键不饱和度也是影响气体绝缘强度的重要因素.从表2可见,对于C, N和O组成的化学键,单键、双键、三键的绝缘强度依次增加,其中,C≡C键的绝缘强度最高,达到1.2920,远大于C—C单键和C=C双键.因此,与烷烃、烯烃相比,炔烃可能是一类高性能绝缘气体介质.其次,C=O双键和C≡N三键的绝缘强度也较高,分别为0.6230和1.0630.因此碳基和氰基化合物都具备优良的绝缘能力,如C₄F₇N, C₅F₁₀O和C₆F₁₂O等气体.但是,特征绝缘强度与化学键的多重度并非按比例变化.C=C双键的绝缘强度约为C—C单键的2倍,但C=O双键的绝缘强度约为C—O单键的6倍;C≡C三键为C—C单键的6.5倍,然而C≡N三键则仅为C—N单键的1.2倍.

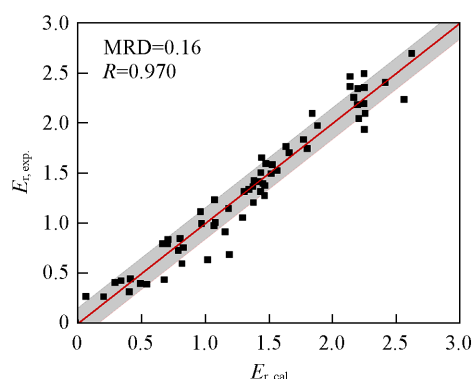


Fig. 1 Theoretical dielectric strength using the chemical bond model by RMSD optimization in comparison with the experimental data for 63 gases

The grey area represents the value of RMSD.

与C、N和O等相比，S原子形成的化学键更为复杂。四配位 $S_4=O$ 双键的绝缘强度最高，约为六配位 $S_6=O$ 的5倍，表明含低配位S的不饱和化合物可能具有更高的绝缘能力。当S与N原子形成化学键时也存在同样的规律， $S=N$ 和 $S\equiv N$ 键的绝缘强度较为接近，双键的绝缘强度甚至比三键稍高。这一特征与S原子参与成键的杂化方式有关：不饱和度越高，杂化后空 d 轨道所占比例越大，越有利于附着自由电子，从而提高绝缘强度。因此，当设计含S气体分子时，引入低配位S成键结构是一种改善绝缘性能的有效方法。另外，S—C键的特征绝缘强度也较高(0.5048)，约是S—F键的3倍。因此，当用含C基团取代F原子时，硫化物分子的绝缘强度将得以大幅度提升。如 SF_5CF_3 和 CF_3SCF_3 等分子的绝缘强度均比 SF_6 增加50%以上，是值得关注的新型绝缘气体。

采用MAD和MRD为目标函数优化得到的化学键组合构效关系模型分别如图2和图3所示。与RMSD优化结果相比，MAD和MRD所得模型的相关系数略有下降，分别为0.967和0.941。从表1列出的计算值与实验值的误差可以看出，存在较大差异的仍然是含Cl系列分子，但计算误差最大的分子则各不相同。其中，MAD模型计算误差最大的分子为 $CF_2=CFCl$ ，与RMSD模型一致，而MRD模型预测 CCl_4 分子的偏差最大。在3个构效关系模型中，优化MRD得到的模型表现最差，虽然可达平均10%的预测精度，但MRD计算结果较分散，相关系数不高，因此不适合用于优化构效关系模型。从表2化学键的特征绝缘强度数据看，目标函数的设置对优化模型参数略有影响，差异较大的化学键包括C—H，C—Cl，C—I及 $S_6=O$ 等，其中，以C—H键最为显著。优化MAD和MRD所得C—H键参数较一致(-0.029)，但均比RMSD结果低近50%。对于C—Cl键，MAD与RMSD模型的结果一致，而MRD的结果偏低近30%。总体而言，MAD和MRD优化的19种化学键特征绝缘强度更为接近。

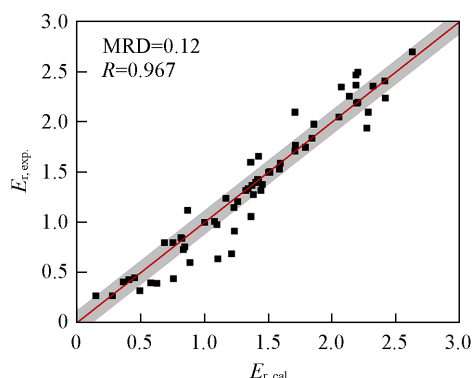


Fig. 2 Theoretical dielectric strength using the chemical bond model by MAD optimization in comparison with the experimental data for 63 gases

The grey area represents the value of MAD.

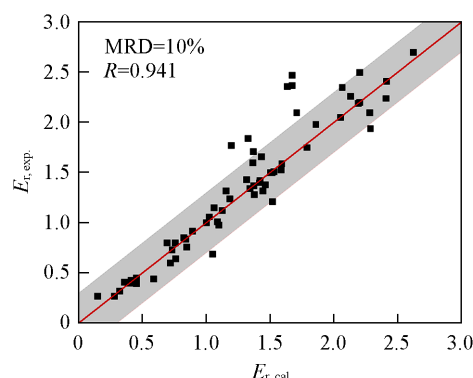


Fig. 3 Theoretical dielectric strength using the chemical bond model by MRD optimization in comparison with the experimental data for 63 gases

The grey area represents the value of MRD.

值得指出的是，化学键组合模型解决了以往针对炔烃、 CHF_3 等气体绝缘强度计算的难题。 CHF_3 是一种绝缘性能较差的气体，其绝缘强度仅为 SF_6 的27%，然而基于量子化学描述符的构效关系模型预测值为4%，官能团加和模型预测值为6%，均远低于实验结果^[18,20]。从表1可见，化学键组合模型计算得到的 CHF_3 绝缘强度在0.20~0.28之间，与实验值相符，表明该新理论模型的可靠性和普适性。

化学键组合构效关系模型能够准确快速预测未知气体的绝缘强度。与常规构效关系模型筛选方法相比，避免了耗时的基于量子化学计算的分子结构优化，可显著提高虚拟筛选效率。由于Rabie等^[10]未提供其筛选出的1234种分子的结构信息，目前，难以直接比较化学键模型分子筛选结果的优劣。针对Rabie等^[10]筛选出的部分气体分子，化学键组合模型能够给出较为一致的绝缘强度，如预测 C_2F_4 的 $E_t=0.71$ ，与计算的 $E_t=0.50$ 基本相符。然而，对于某些含氟烯烃分子，化学键组合模型预测结果与Rabie等^[10]的计算值则存在显著差异。如化学键组合模型预测 $(CF_3)_2C=CHCF_3$ 的 $E_t=1.67$ ，远低于Rabie等^[10]给出的 $E_t=2.9$ 。值得指出的是，Rabie等^[10]的绝缘强度模型所给出的预测值与实验值的相关性较低，特别是极性分子($R=0.58\sim 0.84$)，远低于本文化学键组合模型的 $R=0.970$ 。

除了用于从已知化合物数据库中筛选潜在的SF₆替代气体,化学键所反映的绝缘规律为设计高绝缘新分子提供了理论依据.基于表2所优化的化学键类型及其特征绝缘强度参数,可以设计出系列具有超高绝缘强度的新分子结构(图4).对于结构较为简单的(CF₃)₂SO和CF₃NSO等分子,预测其绝缘强度分别可达SF₆的2.61和3.19倍.将SF₆的S—F键全部用S—C键取代,所得S(CF₃)₆分子的绝缘强度为4.53.将CF₄中的C—F键替换为C≡N三键,所得C(CN)₄分子的绝缘强度提升到SF₆的5倍之多;若在C—F键中插入C≡C三键,即C₀F₄分子的绝缘强度可高达6.30.因此,化学键组合构效关系模型为新型绝缘气体分子的批量设计提供了可能.然而,这些强绝缘气体的液化温度普遍较高,在室温下呈液态甚至固态,无法满足低温环境(约-30℃)下电气应用需求,只能混合低沸点惰性气体(如CO₂和N₂等)使用.值得一提的是,预测四氟丙炔(CF₃C≡CF)分子的绝缘强度为1.82.该气体已有较为成熟的实验合成方法^[37],除了在高气压下容易聚合之外,其沸点低至-50℃,GWP仅为3,且可燃、不爆及低毒,是一种非常具有潜力的SF₆替代气体,值得开展进一步的实验验证研究.

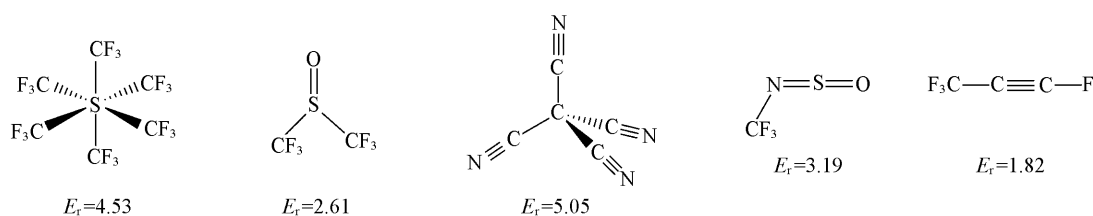


Fig. 4 Rationally designed gaseous molecules with high dielectric strengths by means of the chemical bond models

3 结 论

基于分子价键结构的化学键组合构效关系模型是一种准确、高效估算气体绝缘强度的全新理论方法.与现有各种量子化学计算的构效关系模型以及官能团加和模型相比,化学键模型不仅计算最为简单可靠,而且结果具有唯一性,不需要借用任何量子化学计算软件工具,即可快速获得气体的绝缘强度.与63种已知气体的绝缘强度实验值相比,化学键理论模型的相关系数可达0.970,优化后的均方根偏差、平均绝对偏差以及平均相对偏差分别为0.16, 0.12和10%,满足高通量筛选SF₆替代气体的需求.更有意义的是,优化得到的化学键特征绝缘强度参数直接反映了气体绝缘强度受分子结构、分子轨道杂化、键级等影响的规律,有助于设计出具有应用潜力的新型环保绝缘替代气体.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230418>.

参 考 文 献

- [1] Simmonds P. G., Rigby M., Manning A. J., Park S., Stanley K. M., McCulloch A., Henne S., Graziosi F., Maione M., Arduini J., Reimann S., Vollmer M. K., Mühle J., O'Doherty S., Young D., Krummel P. B., Fraser P. J., Weiss R. F., Salameh P. K., Harth C. M., Park M. K., Park H., Arnold T., Rennick C., Steele L. P., Mitrevski B., Wang R. H. J., Prinn R. G., *Atmos. Chem. Phys.*, **2020**, 20(12), 7271—7290
- [2] Franck C. M., Chachereau A., Pachin J., *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **2021**, 37(1), 7—16
- [3] Katagiri H., Kasuya H., Mizoguchi H., Yanabu S., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2008**, 15(5), 1424—1429
- [4] Kieffel Y., Irwin T., Ponchon P., Owens J., *IEEE Power Energy Mag.*, **2016**, 14(2), 32—39
- [5] Mantilla J. D., Gariboldi N., Grob S., Claessens M., *IEEE Electr. Insul. Conf.*, **2014**, 32(1), 469—473
- [6] Koch M., Franck C. M., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2015**, 22(6), 3260—3268
- [7] Beroual A., Haddad A., *Energies*, **2017**, 10(8), 1216
- [8] Rabie M., Franck C. M., *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(2), 369—380
- [9] Tian S., Zhang X., Cressault Y., Hu J., Wang B., Xiao S., Li Y., Kabbaj N., *AIP Adv.*, **2020**, 10(5), 050702
- [10] Rabie M., Franck C. M., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2015**, 22(1), 296—302
- [11] Zhang M., Gao K. L., Hou H., Wang B. S., *High Voltage Engineering*, **2023**, 49(7), 2816—2830 (张咪, 高克利, 侯华, 王宝山. 高电压技术, **2023**, 49(7), 2816—2830)

- [12] Brand K. P., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **1982**, 17(5), 451—456
- [13] Zhang B., Chen L., Li X., Guo Z., Pu Y., Tang N., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2020**, 27(4), 1187—1194
- [14] Meurice N., Sandre E., Aslanides A., Vercauteren D. P., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2004**, 11(6), 946—948
- [15] Rabie M., Dahl D. A., Donald S. M. A., Reiher M., Franck C. M., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2013**, 20(3), 856—863
- [16] Zhang C., Shi H., Cheng L., Zhao K., Xie X., Ma H., *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2016**, 23(5), 2572—2578
- [17] Yu X., Hou H., Wang B., *J. Comput. Chem.*, **2017**, 38(10), 721—729
- [18] Hou H., Yu X. J., Zhou W. J., Luo Y. B., Wang B. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(11), 2477—2484(侯华, 余小娟, 周文俊, 罗运柏, 王宝山. 高等学校化学学报, **2018**, 39(11), 2477—2484)
- [19] Sun H., Liang L., Wang C., Wu Y., Yang F., Rong M., *IEEE Access*, **2020**, 8(12), 4204—4216
- [20] Hou H., Wang B. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(12), 3709—3715(侯华, 王宝山. 高等学校化学学报, **2021**, 42(12), 3709—3715)
- [21] Lewis G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38(4), 762—785
- [22] Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53(6), 1367—1400
- [23] Feynman R. P., *Phys. Rev.*, **1939**, 56(4), 340—343
- [24] Fradera X., Austen M. A., Bader R. F. W., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103(2), 304—314
- [25] Hoffmann R., Shaik S., Hiberty P. C., *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36(10), 750—756
- [26] Wu W., Su P., Shaik S., Hiberty P. C., *Chem. Rev.*, **2011**, 111(11), 7557—7593
- [27] Bader R. F. W., *Chem. Rev.*, **1991**, 91(5), 893—928
- [28] Levine D. S., Head-Gordon M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2017**, 114(48), 12649—12656
- [29] Savin A., Nesper R., Wengert S., Fassler T. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36(17), 1808—1832
- [30] Kraka E., Zou W., Tao Y., *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, **2020**, 10(5), e1480
- [31] Santos C. V., Monteiro S. A., Soares A. S. C., Souto I. C., Moura R. T., *J. Phys. Chem. A*, **2023**, 127(38), 7997—8014
- [32] *First Optimization*, Rev. 10.0, 7D-Soft High Technology Inc., Beijing, **2022**
- [33] Pophristic V., Goodman L., *Nature*, **2001**, 411(6837), 565—568
- [34] Ghasemitabar H., Movagharnjad K., *Fluid Phase Equilib.*, **2016**, 411(1), 13—23
- [35] Joback K. G., Reid R. C., *Chem. Eng. Commun.*, **1987**, 57(1), 233—243
- [36] Lee A., Frost L. S., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1980**, 8(4), 362—367
- [37] Banks R. E., Barlow M. G., Davies W. H., Haszeldine R. N., Müllen K., Taylor D. R., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 36(7), 3909—3910

(Ed.: Y, K, S)