

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

李亚莎 谢云龙 黄太焕 徐程 刘国成

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory

Li Ya-Sha Xie Yun-Long Huang Tai-Huan Xu Cheng Liu Guo-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 183101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180808

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧空穴导致二氧化钒低温相带隙变窄

Oxygen vacancy induced band gap narrowing of the low-temperature vanadium dioxide phase

物理学报.2017, 66(16): 163102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.163102>

外电场下 CdSe 的基态性质和光谱特性研究

Properties of ground state and spectrum of CdSe in different external electric fields

物理学报.2015, 64(15): 153102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153102>

强外电场作用下 BN 分子的结构与激发特性

Molecular structure and excited states for BN under strong electric field

物理学报.2014, 63(4): 043101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.043101>

$\text{Co}_m\text{Al}_n(m+n = 6)$ 团簇的结构和磁性理论研究

Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Co}_m\text{Al}_n(m+n = 6)$ clusters

物理学报.2014, 63(13): 133102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.133102>

缓蚀剂在铜表面吸附行为的研究

Adsorption behavior of inhibitor on copper surface

物理学报.2013, 62(20): 203102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.203102>

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性*

李亚莎[†] 谢云龙 黄太焕 徐程 刘国成

(三峡大学电气与新能源学院, 宜昌 443002)

(2018年4月25日收到; 2018年6月9日收到修改稿)

交联聚乙烯是主要的高压电缆绝缘材料. 为了研究外电场对盐交联分子结构的影响, 本文对 Zn 原子使用 def2-TZVP 基组, C, H, O 原子使用 6-31G(d) 基组, 运用明尼苏达密度泛函 (M06-2X) 对交联聚乙烯分子进行优化得到了它的稳定结构. 并研究了不同外电场 ($0-0.020$ a.u., 1 a.u. = 5.142×10^{11} V/m) 作用下盐交联聚乙烯分子结构和能量变化, 外电场对前线轨道的能级和成分的影响, 原子之间的键级、断键和红光光谱的变化. 研究表明: 随着电场的增大, 交联聚乙烯分子从空间网状结构逐渐变成线性结构, 总能量降低, 但势能增大, 偶极矩和极化率升高, 交联聚乙烯分子的稳定性随着电场的增大而降低; 最高占据轨道能级持续增大, 最低空轨道能级从 0.011 a.u. 电场开始持续降低, 能隙持续降低, 临界击穿场强为 11.16 GV/m; 沿电场方向聚乙烯链端表现出亲核反应活性, 它的 C—C 键更容易断裂, 形成甲基碳负离子, 逆电场方向聚乙烯链端表现出亲电反应活性, 它的 C—H 键更容易断裂形成 H 正离子; 分子红外光谱高频区吸收峰明显红移, 低频区吸收峰既有红移又有蓝移.

关键词: 交联聚乙烯, 外电场, 密度泛函, 反应活性

PACS: 31.15.E-, 31.15.ve, 33.15.-e, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.67.20180808

1 引言

聚乙烯 (polyethylene, PE) 和交联聚乙烯 (cross-linked polyethylene, XLPE) 以其优异的电气性能、力学性能及工艺性能, 已成为电力电缆最主要的绝缘材料^[1,2]. 随着高压直流输电技术的发展以及大规模远距离输电和新能源消纳的要求, PE 及 XLPE 正逐渐被应用于高压直流电缆绝缘中^[3,4]. 聚合物在挤塑过程中总会残留一些交联副产物、气泡等杂质, 当聚合物在高电场的长期作用下, 这些杂质解离容易导致聚合物内部空间电荷的积累^[5], 可使局部电场强度发生严重的畸变^[6]. 畸变场强在绝缘材料内部形成放电, 引发水树枝和化学树枝, 它们都将转化为电树枝而导致绝缘击穿^[7-9], 树枝状老化是引起 XLPE 电缆绝缘击穿的关键因素^[10].

因此, 外电场研究对聚合物绝缘性能有重要意义.

目前针对聚合物绝缘性能的实验研究主要集中于温度和交联副产物对空间电荷分布的作用^[11-13], 不同温度和局部气压对电树枝生长的影响^[14,15], 双极性直流电场对水树枝生长和取向研究^[16,17]以及纳米 Al_2O_3 和 MgO 填充的改性绝缘电缆^[18,19]. 而随着分子模拟技术的发展, 其也越来越多地应用于高电压与绝缘技术领域^[20], 如构建电树枝生长长度和分形维数随时间变化的模型方程以及 PE 的完全物态方程^[21,22], 电场和温度对聚合物空间电荷陷阱深度的研究^[23], 预电力对聚合物击穿性能的影响^[24], 电缆内导电屏蔽层与绝缘层的界面相容性分析^[25]. 但是从分子模拟的微观角度分析 XLPE 在外电场下分子结构变化和特性的研究还鲜见报道.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51577105) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liyasha@ctgu.edu.cn

本文通过量子化学模拟方法研究电场下盐交联聚乙烯分子结构和能量变化, 分析前线轨道在外场下的成分和红光光谱的变化、原子之间的键级和断键变化, 揭示微观结构和外电场之间的关系, 为今后实验研究与微观研究提供理论基础和数据依据.

2 模型构建和理论方法

盐交联法又被称为离子交联法, 与硅烷交联类似, 首先在PE大分子链上接枝可反应官能团羧酸基团(—COOH)或磺酸基团(—SO₃H), 被Zn(OH)₂中和后, 在大分子链之间形成离子盐桥, 如—COOZn²⁺OOC—或—SO₃Zn²⁺SO₃—, 形成空间网状的交联结构^[26]. 本文选择羧酸盐结构盐桥的XLPE分子模型, PE单链使用13个烷烃结构, 图1中白色为氢原子, 铅灰色为碳原子, 红色为氧原子, 坐标原点处为锌原子, 初始H型分子结构如图1所示.

将分子体系能量 E 沿均匀外电场强度 F 在

$F = 0$ 处进行 Taylor 展开, 得多项式可表示为

$$E(F) = E(0) - \mu_0 F - \frac{1}{2} \alpha F^2 - \dots, \quad (1)$$

$$\mu_0 = - \left. \frac{\partial E}{\partial F} \right|_{F=0}, \quad \alpha = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right|_{F=0}, \quad (2)$$

其中, μ_0 是体系固有偶极矩, α 是体系的极化率张量^[27]. 而外电场作用下 XLPE 分子体系的哈密顿量 H 可写为

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (3)$$

其中, H_0 为无电场下体系的哈密顿量, H_{int} 为外电场对体系作用的哈密顿量. 在偶极近似下,

$$H_{\text{int}} = -\mu \cdot F, \quad (4)$$

其中, μ 是体系分子在外场下的偶极矩. 极化率 α 是对称三维张量, 每个体系的极化率大小一般只用各向同性平均极化率 $\bar{\alpha}$ 来表示^[27], 即

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}, \quad (5)$$

其中, $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ 为极化率张量的对角元.

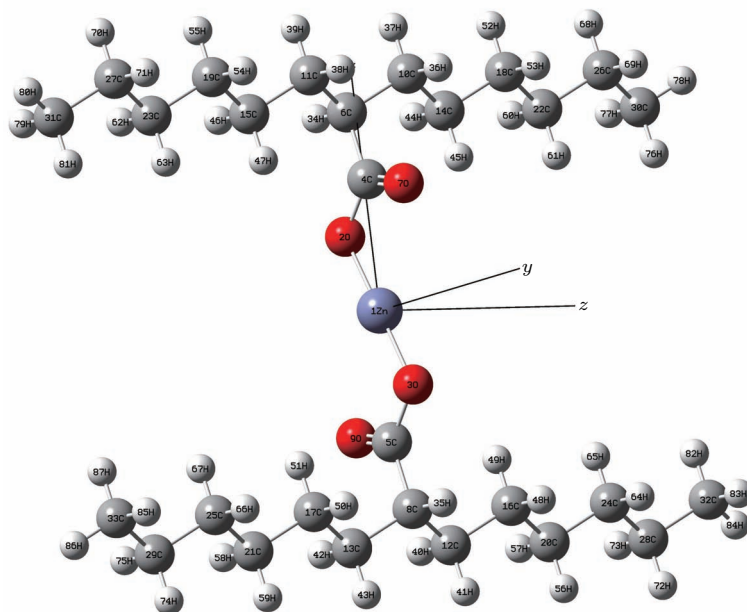


图1 盐交联聚乙烯初始分子模型

Fig. 1. Initial molecular model of salt-crosslinked polyethylene.

3 结果与讨论

3.1 外电场对分子结构和能量的影响

本文运用 M06-2X/GEN (Zn 原子使用 def2-TZVP 基组, C, H, O 原子使用 6-31G(d) 基组) 方

法对 XLPE 分子进行优化, 获得分子能量最低时的优化结构, 如图 2 所示. XLPE 分子由初始的 H 型结构变成了 X 型结构, PE 链稍微向外侧弯曲, 交联处的 4 个氧原子与锌原子形成四面体的四配位结构 (D_{2d} 点群对称性).

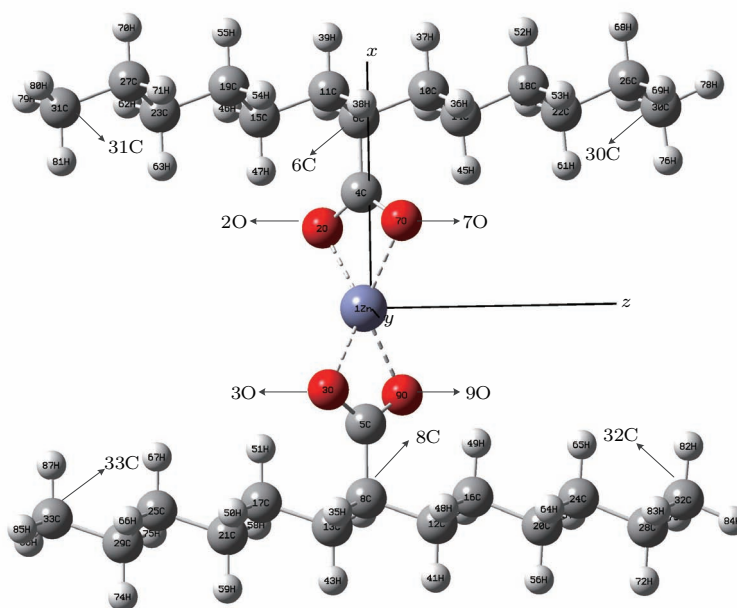


图2 盐交联聚乙烯优化分子模型

Fig. 2. Optimized molecular model of salt-crosslinked polyethylene.

表1 不同电场强度下分子基态的几何结构

Table 1. Geometry of the ground states of molecules at different electric field intensities.

F /a.u.	$R(30,32)$ /nm	$R(31,33)$ /nm	$D(30,6,8,32)$ /(°)	$D(31,6,8,33)$ /(°)
0.000	1.224	1.178	69.310	71.393
0.002	1.181	1.060	58.462	61.084
0.004	1.142	0.959	48.322	50.764
0.006	1.116	0.888	40.748	43.548
0.008	1.094	0.813	32.529	35.749
0.010	1.073	0.766	25.653	29.542
0.012	1.058	0.735	20.277	24.654
0.014	1.044	0.711	15.125	19.822
0.016	1.035	0.695	11.565	16.857
0.018	1.027	0.683	8.856	14.771
0.020	1.019	0.673	6.465	13.034

采用相同的方法和基组,沿 z 轴以0.002 a.u. (1 a.u. = 5.142×10^{11} V/m)为步长对分子施加0—0.020 a.u.的电场强度并对其进行基态几何结构优化.分析分子几何构型的变化,其计算结果如表1所列.分子总能量、动能、势能、偶极矩和极化率随电场强度的变化如表2所列.

如图2所示,30C和32C是在 z 的正半轴PE链端的碳原子,31C和33C在 z 的负半轴PE链端的碳原子,6C和8C分别是两条PE链的中心碳原子,用 $R(30, 32)$, $R(31, 33)$, $D(30, 6, 8, 32)$ 和 $D(31, 6, 8, 33)$ 来表征分子几何结构在电场下的变化情况,

如表1所列. $R(30, 32)$ 和 $R(31, 33)$ 分别表示两条PE链端部30C与32C之间的距离和31C与33C之间的距离,随着外电场的增大, $R(30, 32)$ 和 $R(31, 33)$ 都减小,但逆电场侧的 $R(31, 33)$ 比沿电场侧的 $R(30, 32)$ 减少的更多,如图3所示. $D(30, 6, 8, 32)$ 和 $D(31, 6, 8, 33)$ 表示两条PE链的二面角,随着外电场的增大,它们的二面角都在逐渐减小, $D(30, 6, 8, 32)$ 从初始的 71° 变成 13° ,而 $D(31, 6, 8, 33)$ 从初始的 69° 变成 6° ,可知PE链在外电场下发生取向效果,从空间网状结构逐渐变成线性结构,且沿电场方向取向效果更明显,降低了XLPE的力学性能,如图4所示.

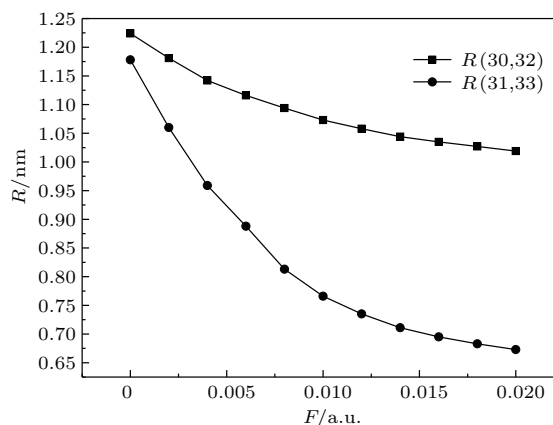


图3 PE链端部的距离 R 随电场强度的变化

Fig. 3. Change of distance R at the end of polyethylene chain with electric field intensities.

表2 不同电场强度下分子基态的总能量、动能、势能、偶极矩和极化率 (1 hartree = 4.3597×10⁻¹⁸ J)

Table 2. Total energy, kinetic energy, potential energy, dipole moment and polarizability of the ground states of molecules at different electric field intensities.

$F/a.u.$	$E/hartree$	$E_k/hartree$	$E_v/hartree$	$\mu/Debye$	$\alpha/a.u.$
0.000	-3179.272	3168.195	-6347.467	0.133	328.014
0.002	-3179.273	3168.190	-6347.463	1.953	328.301
0.004	-3179.275	3168.181	-6347.457	4.105	328.640
0.006	-3179.280	3168.169	-6347.449	6.269	329.093
0.008	-3179.285	3168.154	-6347.439	8.499	329.726
0.010	-3179.293	3168.134	-6347.427	10.729	330.512
0.012	-3179.302	3168.112	-6347.414	12.963	331.465
0.014	-3179.313	3168.084	-6347.398	15.220	332.658
0.016	-3179.326	3168.053	-6347.379	17.476	334.094
0.018	-3179.341	3168.018	-6347.359	19.752	335.880
0.020	-3179.357	3167.978	-6347.336	22.067	338.487

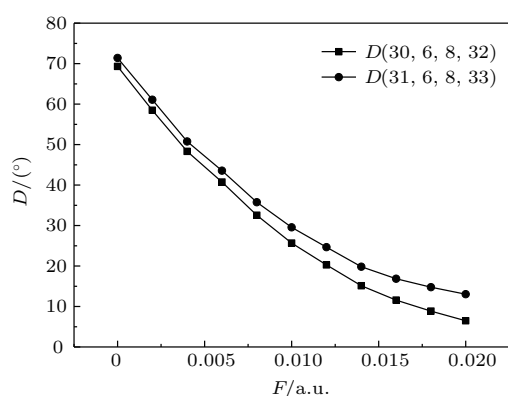


图4 PE链端的二面角 D 随外电场强度的变化

Fig. 4. Change of dihedral angle D of polyethylene chain with external electric field intensities.

从表2可知, 随着外电场的增大, 体系总能量 E 和动能 E_k 逐渐降低, 但体系的势能 E_v 逐渐增大, 偶极矩和极化率也是逐渐增大的. 从(1)和(2)式可知, 偶极矩和极化率分别是分子总能量对电场的一阶和二阶导数的负值, 分子体系总能量、动能和势能随外电场的变化, 如图5所示. 分子体系的稳定性是和势能相关的, 势能越小体系越稳定, 从图5(c)知XLPE分子的稳定性随着电场强度的增大而逐渐降低. 分子的偶极矩随着外电场的增大逐渐增大, 如图6所示. 极化率随着外电场的增大单调递增, 且变化越来越快, 如图7所示. 分子的偶极矩逐渐增大, 由于分子空间体积有限, 原子核对电

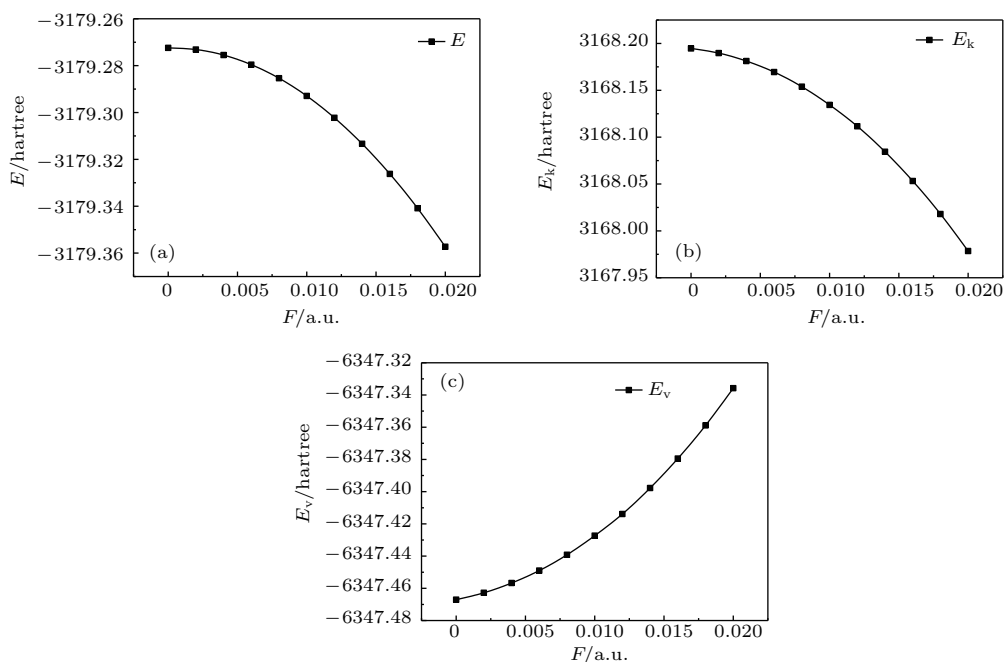


图5 能量随电场强度的变化 (a), (b)和(c)分别是总能量、动能和势能随电场强度的变化

Fig. 5. Variation of total energy with electric field intensities. Panels (a), (b), and (c) are changes of total energy, kinetic energy, and potential energy, respectively, with electric field strength.

子的吸引力也有限, 分子偶极矩会有一个极限值. 当电场足够大时, 由于电子随外电场变化的布居影响产生的偶极矩会突破这个极限值, 电子会摆脱分子原子核对它的吸引, 变成游离电子, 化学键同时发生断裂, 分子中产生游离自由基, 导致XLPE被击穿.

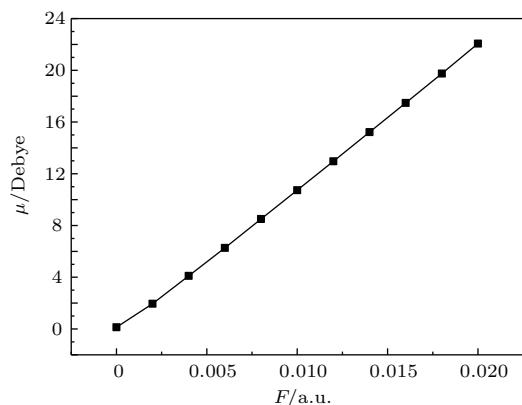


图6 偶极矩随电场强度的变化

Fig. 6. Variation of dipole moment with electric field intensities.

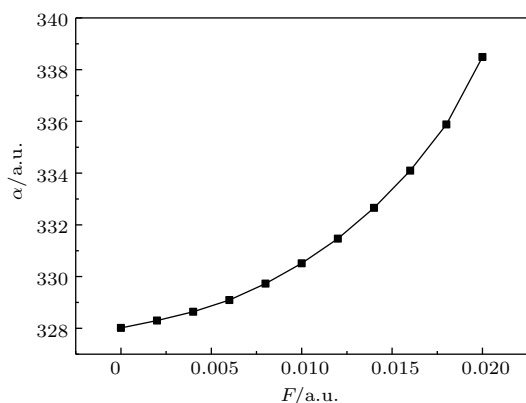


图7 极化率随电场强度的变化

Fig. 7. Variation of the polarizability with electric field intensities.

3.2 外电场对分子前线轨道的能级和成分的影响

运用相同的方法计算分子在不同外电场下的最高占据轨道(HOMO)能级 E_H 、最低空轨

道(LUMO)能级 E_L 和LUMO与HOMO的能级之差——能隙 E_G , 计算结果如表3所列.

根据前线轨道理论, 分子中HOMO的电子能级 E_H 最高, 原子核对其的吸引力最小, 其最容易失去电子, 表现为亲电性; LUMO在所有未占据轨道里面能级 E_L 最低, 最容易吸引电子, 表现为亲核性; 能隙 E_G 的大小表示电子从HOMO跃迁到LUMO的难易程度, 当 E_G 越小时, 电子越容易发生跃迁, 能隙 E_G 的大小一定程度上决定了分子参与化学反应的能力, 所以能隙随电场强度的变化决定了XLPE分子的化学活性和稳定性^[28]. 前线轨道能级和能隙的变化如图8和图9所示.

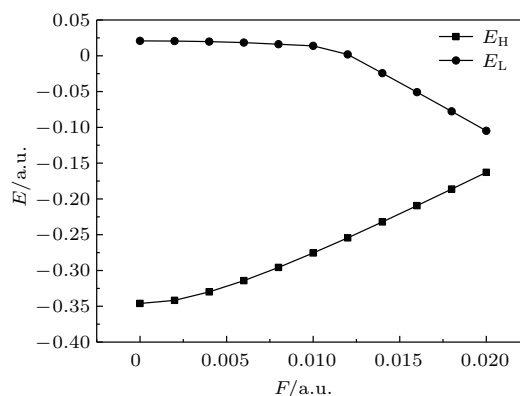


图8 前线轨道能级随电场强度的变化

Fig. 8. Variation of frontier orbital energy levels with electric field intensities.

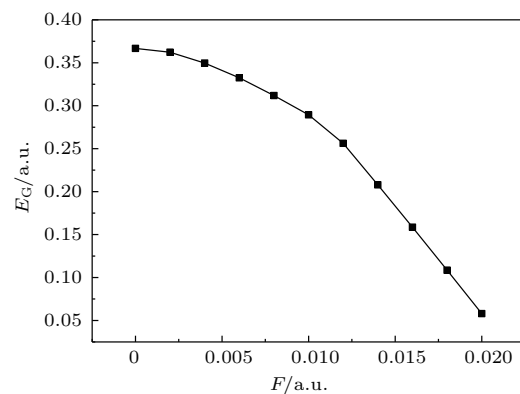


图9 能隙 E_G 随电场强度的变化

Fig. 9. Variation of energy gap E_G with electric field intensities.

表3 不同电场强度下分子的前线轨道能级变化

Table 3. Changes of frontier orbital energy levels of molecules at different electric field intensities.

	$F/a.u.$										
	0.000	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010	0.012	0.014	0.016	0.018	0.020
$E_H/a.u.$	-0.346	-0.342	-0.330	-0.314	-0.296	-0.276	-0.254	-0.232	-0.209	-0.186	-0.163
$E_L/a.u.$	0.021	0.021	0.020	0.018	0.016	0.014	0.002	-0.024	-0.051	-0.078	-0.105
$E_G/a.u.$	0.367	0.362	0.350	0.333	0.312	0.289	0.256	0.208	0.159	0.109	0.058

当电场逐渐增大时, HOMO 能级逐渐增大, 其上的电子变得活跃, 更容易失去电子; LUMO 能级逐渐降低, 更容易得到电子; 能隙 E_G 逐渐减小, HOMO 轨道的电子容易被激发至 LUMO, 形成空穴. 从图 8 和图 9 得知, 外电场在 0.011 a.u. 之前, 电场对能隙 E_G 的影响主要是由 HOMO 贡献的, LUMO 的能级变化很小, 分子亲电性增大, 亲核性不变. 外电场在 0.011 a.u. 之后, 电场对能隙 E_G 的影响分别由 HOMO 和 LUMO 贡献, 分子亲电性和亲核性都增加, 随着电场强度的增加, 可能引起分子中键的不饱和度增加导致能隙 E_G 单调减小 [29,30], XLPE 分子的稳定性降低. 模拟计算中当电场超过 0.0217 a.u. 时优化不收敛, 根据前文单位转换关系可知计算的临界击穿场强是 11.16 GV/m,

与文献 [24] 的数据符合较好.

文中还分别计算了在外电场为 0, 0.010 和 0.020 a.u. 时分子的 HOMO 和 LUMO, 如图 10 所示. 前线轨道云图一定程度上表示分子表面的反应活性位点, 当电场较低时, HOMO 就开始明显逆电场方向运动集中于 PE 链端, 表示分子逆电场方向的 PE 链端表现出亲电反应活性; 当电场不超过 0.010 a.u. 时, LUMO 依然存在于交联盐桥, 表现出亲核反应活性, 但是由于 LUMO 轨道的能级太高, 无法和 XLPE 中的负离子或自由电子反应; 而当电场超过 0.010 a.u. 时, LUMO 沿电场方向运动集中于 PE 链端, 表示分子沿电场方向的 PE 链端表现出亲核反应活性.

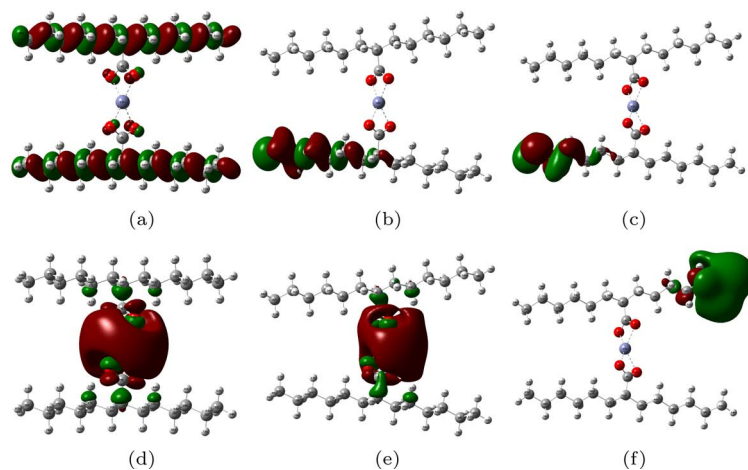


图 10 外电场下前线轨道 (a), (b) 和 (c) 分别是电场强度为 0, 0.010 和 0.020 a.u. 的 HOMO; (d), (e) 和 (f) 分别是电场强度为 0, 0.010 和 0.020 a.u. 的 LUMO

Fig. 10. Frontier orbital with external electric field. Panels (a), (b) and (c) are HOMOs with electric field intensities of 0, 0.010, and 0.020 a.u.; panels (d), (e) and (f) are LUMOs with electric field intensities of 0, 0.010, and 0.020 a.u.

表 4 不同电场强度下分子前线轨道的主要成分

Table 4. Main components of molecular frontier orbits under different electric field intensities.

	$F = 0$ a.u.				$F = 0.010$ a.u.				$F = 0.020$ a.u.			
	HOMO/%		LUMO/%		HOMO/%		LUMO/%		HOMO/%		LUMO/%	
6C	4.34	1Zn	48.08	13C	2.16	1Zn	46.78	25C	7.70	22C	2.91	
8C	4.35	2O	7.15	17C	4.98	2O	4.22	29C	14.71	26C	6.23	
10C	4.45	3O	7.15	21C	7.52	3O	4.21	33C	30.45	30C	25.74	
11C	4.16	4C	2.85	25C	18.60	4C	3.71	75H	9.58	68H	3.17	
12C	4.46	5C	2.85	29C	18.07	5C	3.68	85H	15.76	69H	3.59	
13C	4.17	7O	7.46	33C	21.28	7O	9.39	86H	11.86	76H	13.13	
14C	4.34	9O	7.46	85H	2.50	9O	9.38	87H	3.03	77H	11.42	
15C	4.15	—	—	86H	14.26	45H	3.24	—	—	78H	28.85	
16C	4.35	—	—	—	—	49H	3.22	—	—	—	—	
17C	4.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

同时在 Multiwfn 3.5 中使用 Hirshfeld 方法分析分子轨道中各主要原子的贡献^[31,32], 如表 4 所列. 从表 4 得知, 当无外电场时, HOMO 主要是由两条 PE 链上的 C 原子贡献, 而 LUMO 轨道集中于交联盐桥, 有 48% 是由 Zn 原子贡献, 4 个氧原子贡献 7% 左右; 当外电场为 0.010 a.u. 时, HOMO 轨道主要是由逆电场方向的 PE 链最外侧的 3 个 C 原子分别贡献 20% 左右和 1 个 H 原子贡献 14%, 而 LUMO 中 Zn 原子的贡献降低了 2%, 2C 和 3C 的贡献降低了大概 3%, 7C 和 9C 的贡献增加了大概 2%; 当外电场为 0.020 a.u. 时, HOMO 超过 60% 的贡献是由逆电场方向的 PE 链最外侧的甲基提供, 其中 C 起主要作用, 表示 C 更容易失去电子, 而 LUMO 轨道近 80% 的贡献是由沿电场方向的 PE 链最外侧

的甲基提供, 甲基更容易得到电子.

3.3 键级分析

由分子前线轨道能级和成分的分析可知, 当电场逐渐增大时, 反应活性位点位于两条 PE 链端的甲基团, 更容易收到攻击. MBO (Mayer bond order) 是由电子云密度和重叠矩阵计算所得, 它能直观地描述原子间同类键的强弱^[32,33]. MBO 的值越小, 表示该键越弱, 键能越小越容易断裂, 分析位于 PE 链端的 C—C 键和 C—H 键随外电场变化时 MBO 值的变化趋势, 能够了解 XLPE 分子的稳定性变化情况, 判断其受到攻击会发生什么反应, MBO 值随外电场的变化如表 5 所列.

表 5 C—C 键和 C—H 键的 MBO 随电场强度的变化
Table 5. Variation of the Mayer bond order of C—C bond and C—H bond with electric field intensities.

	F/a.u.										
	0.000	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010	0.012	0.014	0.016	0.018	0.020
26C-30C	1.010	1.009	1.009	1.008	1.007	1.006	1.004	1.003	1.000	0.998	0.995
27C-31C	1.010	1.010	1.010	1.010	1.009	1.008	1.007	1.006	1.005	1.003	1.002
28C-32C	1.010	1.009	1.009	1.008	1.007	1.006	1.004	1.003	1.000	0.998	0.995
29C-33C	1.010	1.010	1.010	1.010	1.009	1.008	1.007	1.006	1.005	1.003	1.002
30C-78H	0.953	0.955	0.957	0.959	0.960	0.961	0.962	0.963	0.963	0.963	0.963
31C-80H	0.953	0.951	0.949	0.946	0.943	0.940	0.936	0.932	0.928	0.924	0.920
32C-84H	0.953	0.955	0.957	0.959	0.960	0.961	0.962	0.963	0.963	0.963	0.963
33C-86H	0.953	0.951	0.949	0.946	0.943	0.940	0.936	0.932	0.928	0.924	0.920

上文述及, 30C 和 32C 在坐标轴 z 的正半轴, 表 5 中与两个 C 原子相关联的 C—C 和 C—H 键是直接相连的, 都处于 z 的正半轴, 同理, 与 31C 和 33C 相连的 C—C 和 C—H 键也是直接相连的, 都处于 z 的负半轴, 它们的 MBO 值随电场的变化如图 11 所示. 由图 11 可知, C—C 键的 MBO 值随外电场的增大而逐渐降低, 键能逐渐降低, 在 XLPE 分子中的两条 PE 链都是由 C—C 键连接组成的, 所以当 C—C 键的 MBO 值随外电场增大而降低时, 表示 XLPE 分子的稳定性也随着外电场强度的增加而降低. 其中处于正半轴的 C—C 键 MBO 值降低得更快, 表示正半轴的 C—C 键最先断裂, 由于沿电场方向的 PE 链端表现出亲核反应活性, 当

C—C 键断裂时, 甲基团很可能夺得一个电子, 形成甲基碳负离子. 随着外电场的增大, 处于正半轴的 C—H 键的 MBO 值逐渐升高, 键能逐渐升高; 而处于负半轴的 C—H 键的 MBO 值逐渐降低, 键能逐渐降低, 表示处于负半轴的 C—H 键最先断裂, 由于逆电场方向的 PE 链端表现出亲电反应活性, 氢原子很可能失去一个电子, 形成 H 正离子. 如此, XLPE 中载流子的浓度升高, 导电性能提升, 降低了 XLPE 的绝缘性能, 当载流子在空间积聚时, 容易导致电缆局部击穿, 引发初始电树枝. 除此之外, 甲基碳负离子和 H 正离子也很容易形成甲烷气体, 提高电缆内部的局部气压, 促进电树枝的生长^[14].

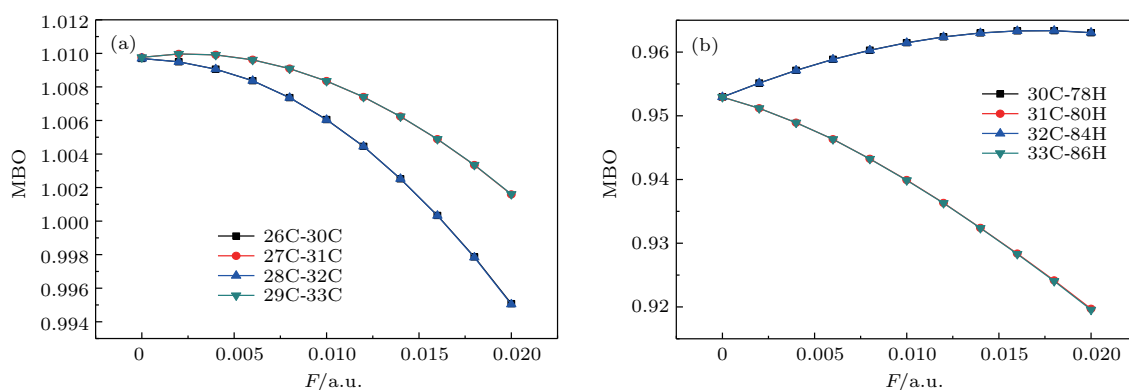


图 11 外电场下 MBO (a) 链端的 C—C 键的 MBO 值随电场强度的变化; (b) 链端的 C—H 键的 MBO 值随电场强度的变化
Fig. 11. MBO value under external electric field: (a) Variation of the MBO value of the C—C bond at the chain end with the electric field intensities; (b) variation of the MBO value of the C—H bond at the chain end with the electric field intensities.

3.4 外电场对分子红外光谱的影响

在外电场逐渐增大的情况下, 使用与优化相同的方法对图 2 所示模型的分子进行频率计算, 分别得到了它在外电场为 0, 0.010, 0.020 a.u. 时的红外光谱, 如图 12 所示.

图 12 给出了无外电场时的 11 个特征峰, 波数 426 和 492 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 O—Zn—O 的对称伸缩振动, 但是当波数是 426 cm^{-1} 时出现了红移现象, 这是因为电场的增大减小了处于 z 正半轴的 7O 和 9O 原子的电荷布居数, 使其键能减小; 与之相反, 波数是 492 cm^{-1} 时出现了蓝移现象, 这是因为电场的增大增大了处于 z 负半轴的 2O 和 3O 原子的电荷布居数, 使其键能增大. 578 cm^{-1}

的吸收峰归属于交联处 C—C—O 的变角振动, 出现了明显的蓝移现象, 其键能在电场下逐渐变大. 696 和 1375 cm^{-1} 的吸收峰分别归属于主链交联处 CH_2 基团的面内摇摆振动和卷曲振动, 分别出现了红移和蓝移现象, 但是 1375 cm^{-1} 的谱峰吸收强度很弱. 1550 和 1623 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于羧酸根 —COOH 的对称和反对称伸缩振动; 3074 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PE 链交联附近 CH_2 基团的对称伸缩振动, 3116 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PE 链端附近 CH_2 基团的反对称伸缩振动, 3131 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PE 链交联附近 CH_2 基团的反对称伸缩振动; 3152 cm^{-1} 的吸收峰归属于 PE 链端甲基团的 C—H 的伸缩振动. 从波数为 1550 cm^{-1} 开始的谱峰都出现了明显的红移.

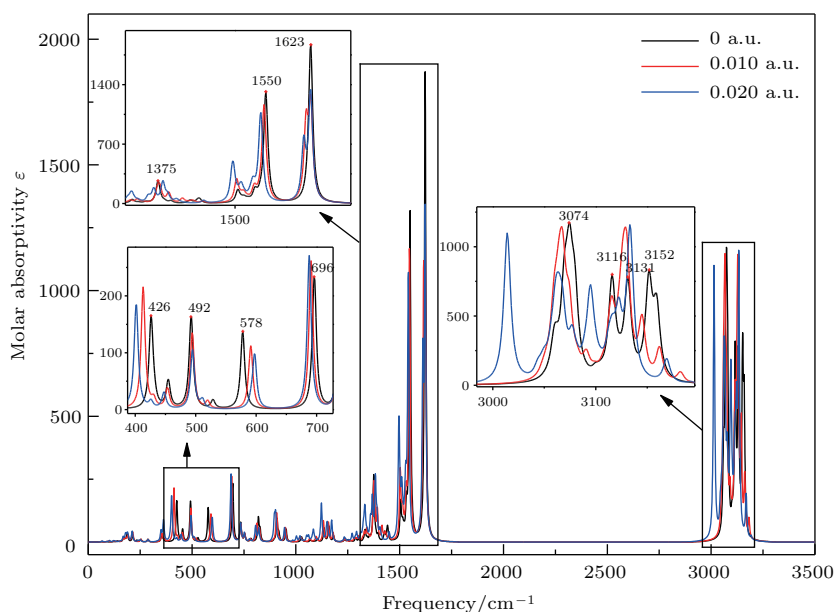


图 12 XLPE 分子在不同电场强度下的 IR 光谱
Fig. 12. Infrared spectra of XLPE molecules at different electric field intensities.

4 结 论

本文运用M06-2X/GEN (Zn原子使用def2-TZVP基组, C, H, O原子使用6-31G(d)基组)方法对盐交联情况下XLPE分子进行结构优化, 计算出不同外加电场对它的几何结构、能量、能级、轨道成分、键级和IR光谱的影响. 研究表明: 无电场下盐交联聚乙烯分子的离子盐桥呈现四面体的四配位结构(D_{2d} 点群), 在外电场逐渐变大的情况下, XLPE从空间网状结构逐渐变成线性结构, 分子总能量和动能呈单调下降趋势, 势能呈单调上升趋势, 分子偶极矩近似线性增大, 而极化率呈凹弧单调上升, 分子的极化程度逐渐增大, 分子的稳定性逐渐降低. HOMO对电场反映敏感, 随电场的增大而增大; LUMO只有在电场超过0.011 a.u.时, 对电场的反应才明显, 并随电场的增大而减小; 能隙随着电场的增大持续减小, 也体现出分子的稳定性随之降低. 当外电场增大时, HOMO逐渐逆电场方向运动, 其轨道超过60%由PE链端的甲基中的C贡献, C更容易失去电子, 而LUMO沿电场方向运动, 轨道近80%由PE链端的甲基贡献, 甲基更容易得到电子; 随着外电场的增大, PE链端C—C键的MBO值减小也很好地说明了分子的稳定性变化, 沿电场方向的C—C键更容易断裂, 形成甲基碳负离子, 逆电场方向C—H键更容易断裂形成H正离子. PE链的吸收峰主要集中于高频区, 随着电场的增大出现红移, PE链的键能降低, 交联盐桥的吸收峰主要集中于低频区, 虽然既有红移也有蓝移, 但是红移的效果更明显, 整个盐桥的能量呈降低趋势.

参考文献

- [1] He J L, Dang B, Zhou Y, Hu J 2015 *High Voltage Eng.* **41** 1417 (in Chinese) [何金良, 党斌, 周垚, 胡军 2015 高电压技术 **41** 1417]
- [2] Zhou Y X, Zhao J K, Liu R, Chen Z Z, Zhang Y X 2014 *High Voltage Eng.* **40** 2593 (in Chinese) [周远翔, 赵健康, 刘睿, 陈铮铮, 张云霄 2014 高电压技术 **40** 2593]
- [3] Du B X, Li Z L, Yang Z R, Li J 2017 *High Voltage Eng.* **43** 344 (in Chinese) [杜伯学, 李忠磊, 杨卓然, 李进 2017 高电压技术 **43** 344]
- [4] Zhou Q Y 2017 *Power Sys. Technol.* **41** 1491 (in Chinese) [周勤勇 2017 电网技术 **41** 1491]
- [5] Ieda M 1987 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 261
- [6] Zhang Y W, Lewiner J, Alquie C, Hampton N 1996 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **3** 778
- [7] Uehara H, Kudo K 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 162
- [8] Kim W J, Kim S H, Kim H J, Cho J W, Lee J S, Lee H G 2013 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** 5401704
- [9] Zhou K, Huang M, Tao W B, He M, Yang M L 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 1854
- [10] Li S T, Zheng X Q 2006 *Polymer Electrical Treeing* (Beijing: China Machine Press) p3 (in Chinese) [李盛涛, 郑晓泉 2006 聚合物电树枝化 (北京: 机械工业出版社) 第3页]
- [11] Liu T, Fu M L, Hou S, Lü Z P, Wu K, Wang X 2015 *High Voltage Eng.* **41** 2665 (in Chinese) [刘通, 傅明利, 侯帅, 吕泽鹏, 吴锴, 王霞 2015 高电压技术 **41** 2665]
- [12] Wang X, Liu X, Zheng M B, Wu K, Peng Z R 2011 *High Voltage Eng.* **37** 2424 (in Chinese) [王霞, 刘霞, 郑明波, 吴锴, 彭宗仁 2011 高电压技术 **37** 2424]
- [13] Zhong Q X, Lan L, Wu J D, Yin Y 2015 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **35** 2903 (in Chinese) [钟琼霞, 兰莉, 吴建东, 尹毅 2015 中国电机工程学报 **35** 2903]
- [14] Zhou L J, Cheng R, Jiang J F, Peng Q, Wang D Y, Zeng Y T 2015 *High Voltage Eng.* **41** 2650 (in Chinese) [周利军, 成睿, 江俊飞, 彭倩, 王东阳, 曾原弢 2015 高电压技术 **41** 2650]
- [15] Zhou L J, Qiu Q P, Cheng R, Chen Y, Liu D C, Zhang L L 2016 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **36** 5094 (in Chinese) [周利军, 仇祺沛, 成睿, 陈颖, 刘栋财, 张乐乐 2016 中国电机工程学报 **36** 5094]
- [16] Zhou K, Li T H, Yang M L, Huang M, Zhu G Y 2017 *High Voltage Eng.* **43** 3543 (in Chinese) [周凯, 李天华, 杨明亮, 黄明, 朱光亚 2017 高电压技术 **43** 3543]
- [17] Li K L, Zhou K, Huang M, Yang M L, Tao W B 2018 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **38** 956 (in Chinese) [李康乐, 周凯, 黄明, 杨明亮, 陶文彪 2018 中国电机工程学报 **38** 956]
- [18] Yamano Y 2014 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **21** 209
- [19] Jiang K P, Sun X J, Huang Y, Bu J, Zhang J, Wu C S 2017 *High Voltage Eng.* **43** 355 (in Chinese) [江平开, 孙小金, 黄宇, 卜晶, 张军, 吴长顺 2017 高电压技术 **43** 355]
- [20] Li Q M, Huang X W, Liu T, Yan J Y, Wang Z D, Zhang Y, Lu X 2016 *Trans. China Electrotechn. Soc.* **3** 1 (in Chinese) [李庆民, 黄旭炜, 刘涛, 闫江燕, 王兆东, 张颖, 鲁旭 2016 电工技术学报 **3** 1]
- [21] Chi X H, Gao J G, Zheng J, Zhang X H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 177701 (in Chinese) [迟晓红, 高俊国, 郑杰, 张晓虹 2014 物理学报 **63** 177701]
- [22] Zhang X P, Wang G J, Luo B Q, Tan F L, Zhao J H, Sun C W, Liu C L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 056501 (in Chinese) [张旭平, 王桂吉, 罗斌强, 谭福利, 赵剑衡, 孙承伟, 刘仓理 2017 物理学报 **66** 056501]
- [23] Li L L, Zhang X H, Wang Y L, Guo J H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 087201 (in Chinese) [李丽丽, 张晓虹, 王玉龙, 国家辉 2017 物理学报 **66** 087201]
- [24] Li L L, Zhang X H, Wang Y L, Gao J G, Guo N, Wang M 2017 *High Voltage Eng.* **43** 2866 (in Chinese) [李丽丽, 张晓虹, 王玉龙, 高俊国, 郭宁, 王猛 2017 高电压技术 **43** 2866]

- [25] Yang Q, Chen X, Lan F T, He Z W, Liu H 2016 *High Voltage Eng.* **42** 3626 (in Chinese) [杨青, 陈新, 兰逢涛, 何州文, 刘辉 2016 高电压技术 **42** 3626]
- [26] Zhu X H 2010 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [朱晓辉 2010 博士学位论文 (天津: 天津大学)]
- [27] Chen Z Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 143101 (in Chinese) [陈泽章 2016 物理学报 **65** 143101]
- [28] Li X, Zhang L, Yang M S, Chu X X, Xu C, Chen L, Wang Y Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 076102 (in Chinese) [李鑫, 张梁, 羊梦诗, 储修祥, 徐灿, 陈亮, 王悦悦 2014 物理学报 **63** 076102]
- [29] Li Y J, Li S L, Gong P, Li Y L, Cao M S, Fang X Y 2018 *Physica E* **98** 191
- [30] Li Y J, Li S L, Gong P, Li Y L, Fang X Y, Jia Y H, Cao M S 2018 *Physica B* **539** 72
- [31] Lu T, Chen F W 2011 *Acta Chim. Sin.* **69** 2393 (in Chinese) [卢天, 陈飞武 2011 化学学报 **69** 2393]
- [32] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [33] Lu T, Chen F W 2013 *Phys. Chem. A* **117** 3100

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory*

Li Ya-Sha[†] Xie Yun-Long Huang Tai-Huan Xu Cheng Liu Guo-Cheng

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

(Received 25 April 2018; revised manuscript received 9 June 2018)

Abstract

Cross-linked polyethylene is the main power cable insulation material and is widely used in high voltage cables. In order to study the effect of external electric field on the molecular structure of salt cross-linked polyethylene, in this paper we use the basis set of def2-TZVP for Zn atom, uses the basis set of 6-31(d) for C, H, O atoms, and uses the Minnesota density functional (M06-2X) to optimize the molecular structure of salt cross-linked polyethylene, then we obtain the stable structure of its ground state. On this basis, the molecular structure, total energy, kinetic energy, potential energy, dipole moment and polarizability changes of salt cross-linked polyethylene under the action of different external electric fields (from 0 to 0.020 a.u.) are studied by the same method. The influence of external electric field on energy level, energy gap, orbital distribution and composition of frontier orbit are studied. And the effect of external electric field on bond level, breaking bond and infrared spectrum of atoms are also discussed. The research results show that as the external electric field intensity increases, the cross-linked polyethylene molecule is gradually transformed from the spatial network structure into a linear structure, and the total energy and kinetic energy of the molecule are reduced, but its potential energy, dipole moment and polarizability are gradually increased. The highest occupied molecular orbital energy level increases with the increase of external electric field intensity. The lowest unoccupied molecular orbital energy level starts to decrease continuously from the electric field intensity of 0.011 a.u. ($1 \text{ a.u.} = 5.142 \times 10^{11} \text{ V/m}$), the energy gap decreases continuously, and the critical breakdown field intensity is 11.16 GV/m. With the external electric field increasing dramatically, the highest occupied molecular orbital is obviously converged at chain end in the direction of inverse electric field. Its orbital composition is more than 60%, contributed by the C atom of methyl group in the polyethylene terminal. The molecular polyethylene chain end of the inverse electric field direction exhibits an electrophilic reactivity, and C atoms are more likely to lose electrons. The Mayer bond order value of the C—C bond decreases gradually, which leads the C—C bonds to break more easily, and thus forming the methyl carbon negative

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

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

ions. The lowest unoccupied molecular orbital moves along the electric field direction and is converged at the other end of polyethylene chain, nearly 80% of its orbital composition is contributed by the methyl of polyethylene chain end. The molecule shows a nucleophilic reactivity at the polyethylene end along the electric field direction, methyl is easier to obtain the electrons. The Mayer bond order value of the C—H bond decreases gradually, and it brings about the C—H bond more likely to break into H positive ions. The infrared absorption peaks of polyethylene chains are mainly concentrated in the high frequency region. With the increase of electric field intensity, the red shift occurs and the bond energy of polyethylene chain decreases. The infrared absorption peak of the cross-linked salt bridge is mainly concentrated in the low frequency area. Although there are both red shift and blue shift, the effect of red shift is more obvious, and the energy of the whole salt bridge decreases. From the variation of molecular potential energy, energy gap and Mayer bond order value, it is found that the stability of salt cross-linked polyethylene molecular system decreases with the increase of external electric field intensity.

Keywords: cross-linked polyethylene, external electric field, density functional theory, reactivity

PACS: 31.15.E-, 31.15.ve, 33.15.-e, 33.20.Ea

DOI: [10.7498/aps.67.20180808](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808)