

从聚酰亚胺单分子链电荷陷阱特性的改变探讨体材料的沿面放电现象

李亚莎 夏宇 刘世冲 瞿聪

Surface discharge of bulk materials investigated from change of charge trap characteristics of polyimide single molecular chain

Li Ya-Sha Xia Yu Liu Shi-Chong Qu Cong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 052101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211611

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211611>

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

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

电场下饱和甘油三酯分子特性

Characteristics of saturated triglycerides under electric field

物理学报. 2021, 70(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211435>

基于密度泛函理论的外电场下 $C_5F_{10}O$ 的结构及其激发特性

Structure and excitation characteristics of $C_5F_{10}O$ under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2020, 69(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191455>

经式8-羟基喹啉铝的光谱与激发性质密度泛函

Density functional theory calculation of spectrum and excitation properties of mer-Alq₃

物理学报. 2020, 69(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191453>

聚乙烯陷阱特性对真空直流沿面闪络性能的影响

Influence of trap characteristics on DC surface flashover performance of low density polyethylene in vacuum

物理学报. 2019, 68(22): 227201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190741>

InC_n(n=110)团簇的密度泛函理论研究

Density functional theory of InC_n(n=110) clusters

物理学报. 2018, 67(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172662>

从聚酰亚胺单分子链电荷陷阱特性的改变 探讨体材料的沿面放电现象*

李亚莎 夏宇† 刘世冲 瞿聪

(三峡大学电气与新能源学院, 宜昌 443002)

(2021年8月31日收到; 2021年10月14日收到修改稿)

沿面放电是破坏绝缘系统性能的原因之一。聚酰亚胺常用于高频电力设备的气-固绝缘中, 为此利用密度泛函理论, 从原子分子层面探讨了在外电场下聚酰亚胺及其受极性基团 OH 影响后的单分子链结构、能级与态密度、静电势、激发态等微观参数对陷阱形成以及沿面放电的影响。结果表明, 外电场下, 聚酰亚胺分子结构卷曲, 偶极矩增加, 易于积聚电荷形成空间电荷中心, 尤属引入极性基团 OH 后变化较明显; 聚酰亚胺分子中, 苯环区域形成空穴陷阱, 酰亚胺环区域形成电子陷阱, 且电子陷阱能级的数量较多, 其中空间电荷陷阱深度随外电场的增加逐渐变深; 聚酰亚胺分子在引入极性基团 OH 后激发能降低, 使得分子内部的电子变得容易被激发; 电子与空穴的空间分离度随电场增加而降低, 利于空穴与电子的复合而发出光子。

关键词: 密度泛函理论, 陷阱, 激发态, 沿面放电**PACS:** 21.10.Ft, 31.15.E, 77.84.Jd**DOI:** 10.7498/aps.71.20211611

1 引言

沿面放电现象一直影响着高压电气设备的稳定运行, 它的实质是中性气体分子中产生了有效电子, 并在电场的作用下发展为沿固体绝缘介质表面的电子崩和流注等一类有害的放电现象。绝缘材料中, 聚酰亚胺因具有高击穿强度而被应用于高频输电装备的绝缘之中^[1,2], 这些高频电力设备大多采用空气-聚酰亚胺构成的气-固绝缘系统^[3]。

在不同因素的影响下, 空气-聚酰亚胺绝缘系统的薄弱处最容易发生沿面放电。如温度的升高, 使得聚酰亚胺材料的沿面闪络场强远小于气隙击穿场强, 在绝缘薄弱处易发生放电, 造成绝缘失效^[4]; 电场则会使聚酰亚胺分子中形成陷阱, 沿面放电的发生便与介质的陷阱分布特性有关^[5]。因此, 针对沿面放电现象, 了解聚酰亚胺分子微观参数对

介质间电子输运特性以及陷阱的影响, 便显得较为重要。

在现有文献中, 对聚酰亚胺界面处沿面放电的研究, 主要集中在以高频放电试验平台、反应分子动力学以及数值仿真模型计算等方法^[6-10]来探讨电压频率、气体分解吸附、活性离子冲击作用、带电粒子累积效应对放电的影响, 揭示了沿面放电与空间电荷分布、聚酰亚胺介质表面电荷积累有关。对于分子中的陷阱, 它通过影响电荷的入陷、脱陷、复合等过程, 进而影响电荷的能量与数量, 其中脱陷后的电子会不断去撞击介质表面的气体分子使之电离^[11], 而影响放电的后续发展。另有, 聚酰亚胺分子内部的 C—N 断裂是电场作用下裂解的初始反应, 在断链降解后, 会产生 H₂O, CO, N₂, CO₂ 等气体小分子^[11,12]以及 OH⁻, —C=O 等极性基团, 这些在固体材料内部产生的杂质, 会增加材料的陷阱密度, 降低击穿强度^[13,14]。但以上实验

* 国家自然科学基金 (批准号: 51577105) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: 1106283537@qq.com

无法检测到与分子中电子输运特性相关的前线轨道能级, 因此还需要有效的分析手段, 来衡量绝缘介质微观层面与沿面放电间的关系。

随着分子模拟技术在“计算高压工程学”的应用, 通过分子的能级分布、电荷布居、静电势等微观参数^[15–17], 可深入了解绝缘材料介电特性的内在机理. 为此本文运用量子化学计算, 基于 Gaussian09 软件^[18] 建立了聚酰亚胺、引入极性基团 OH 的聚酰亚胺两种单分子链, 去构建外电场下聚酰亚胺分子的轨道能级、静电势、激发态等微观性质与陷阱之间的联系, 利用所得结果来分析聚酰亚胺分子中电荷变化机制, 以及有效区别出聚酰亚胺材料中的空穴和电子陷阱, 进而为探讨体材料沿面放电现象提供微观上的理论参考。

2 模型建立与仿真方法

2.1 分子模型建立

聚酰亚胺 (PI) 是分子主链中具有酰亚胺环 (—CO—N—CO—) 的一类聚合物材料, 选用常见的以二氨基二苯醚单体和均苯四甲酸二肝单体聚合而成的聚酰亚胺为研究对象, 分子结构式如图 1 所示。

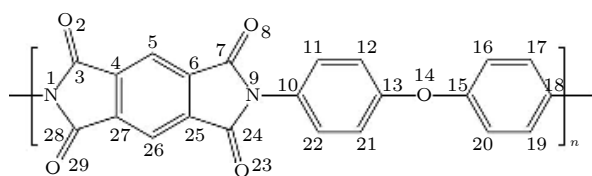


图 1 PI 分子结构式
Fig. 1. Molecular formula of PI.

在模型构建中, 由于聚酰亚胺多聚体的中间片段结构基本一致^[19], 且氢键对于单分子链的电荷研究影响较弱, 故而在近似氢键的作用下, 利用 H 原子将图 1 中带有编号的 PI 分子中间单体片段形成饱和结构, 在此基础上构建出聚酰亚胺二聚体、三聚体单分子链. 选用密度泛函理论 (DFT)

中 M06-2X/6-31g 方法, 对 PI 分子聚合度 (N) 的影响进行初步计算, 结果如表 1 所列。

由表 1 数据得, 三者间主要键长变化范围为 0—0.002 nm, 键角变化范围为 0° — 0.138° , 变化较小, 认为分子的聚合度对本文研究内容影响甚小, 同时利用软件中 IR 频谱分析后无虚频, 因此可选取聚酰亚胺中间链段结构来表征整个高分子聚合物结构. 此外, 陷阱可能分布在聚酰亚胺同一分子链的不同片段上, 而在聚酰亚胺未击穿前, 陷阱之间不存在导电路径的关联耦合情况. 综上, 为了达到分析目的, 构建了对 PI 分子结构与陷阱近似化后的 PI 分子二聚体单链结构, 以此作为聚酰亚胺的模型物并展开后续量子化学计算。

在沿面放电发生过程中, 空气中 H_2O , O_2 , N_2 等气体分子易受等离子体的影响, 被电离形成 N_2^+ , O_2^+ , OH 等高活性粒子, 从而在外电场下导致 PI 分子中接入极性基团, 其中随着外加电场的增强, 负极性基团对绝缘材料内部场强的影响占据主导地位, 会促进空间电荷的注入, 而 N_2^+ 和 O_2^+ 基团往往是在低场强下解离出异性电荷而影响电荷的注入^[20,21], 因此为了更全面地分析绝缘介质在强电场下的微观结构与沿面放电的关系, 利用现有实验对 PI 分子键级的分析数据^[22], 得到碳-氢键成键强度较弱, 建立了苯环侧端接枝 OH 极性基团后的 PI 分子二聚体单链结构, 本文中该分子以 PI-OH 命名。

2.2 仿真计算与模拟方法

采用 DFT//M06-2X/6-31g 方法对初始聚酰亚胺二聚体单链分子进行结构优化, 计算过程中, 由于 PI 分子属于不对称性的分子点群, 因此加入关键词 nosymm 不考虑结构对称性来去除施加外电场后及计算静电势时的体系坐标朝向问题, 同时加入 int = ultrafine 来提高积分精度, 得到了图 2 中能量最低的 PI 和 PI-OH 单链分子优化模型. 在此基础上, 采用相同的方法与基组, 选用 field 关键

表 1 聚酰亚胺片段部分键长与键角
Table 1. Partial bond length and bond angle of polyimide fragments.

N	$R(13, 14)/\text{nm}$	$R(9, 10)/\text{nm}$	$R(7, 9)/\text{nm}$	$A(13, 14, 15)/(^{\circ})$	$A(9, 7, 8)/(^{\circ})$	$A(4, 5, 6)/(^{\circ})$
$N = 1$	1.391	1.422	1.422	121.041	126.108	114.756
$N = 2$	1.389	1.423	1.422	121.099	126.045	114.894
$N = 3$	1.389	1.421	1.422	121.115	126.011	114.883

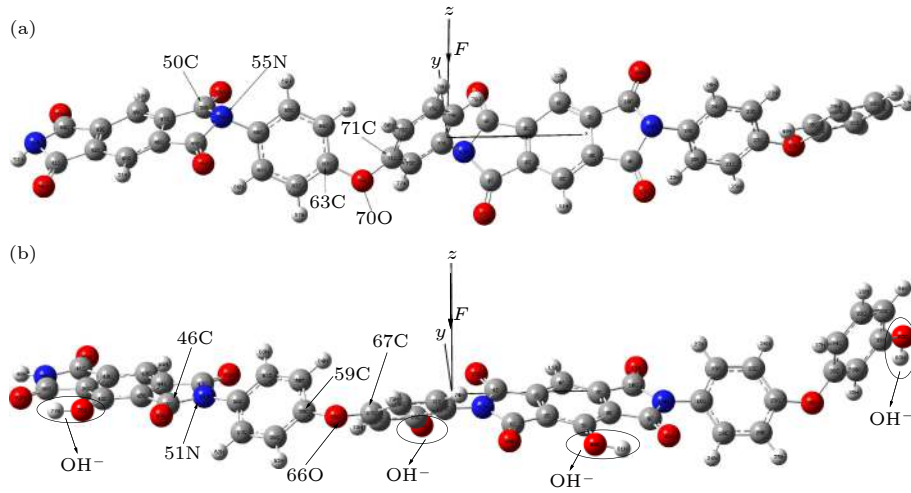


图 2 分子优化模型 (a) PI 分子单链; (b) PI-OH 分子单链

Fig. 2. Molecular optimization model: (a) PI molecular single chain; (b) Pi-OH molecular single chain.

词沿 Z 轴垂直于分子主链方向施加步长为 0.001 a.u. ($1 \text{ a.u.} = 5.142 \times 10^{11} \text{ V/m}$) 的直流电场, 电场范围为 $F = 0-0.010 \text{ a.u.}$, 对其进行优化与电子体系计算, 以此来分析聚酰亚胺分子的微观机理。

在量子化学中, 当使用态密度 (DOS) 考察体系电子结构时, 态指的是分子轨道^[23], 如 (1) 式所示:

$$\text{TDOS}(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i), \quad (1)$$

式中, ε 是轨道能量, δ 是狄拉克 δ 函数, 所以通过分子态密度图, 能直观地反映出分子轨道的空穴陷阱能级密度、电子陷阱能级密度的分布情况。

电子亲和势 E_{EA} 为分子中获得电子后的能量变化, 数值应为优化后的中性分子总能量 $E(N)$ 与一价阴离子的总能量 $E(N+1)$ 之差, 如 (2) 式所示:

$$E_{\text{EA}} = [E(N) - E(N+1)] \times 27.211 \text{ eV}. \quad (2)$$

强场下的电离过程需考虑分子内部电子的激发, DFT 理论虽也是基于电子密度进行计算, 但电子的激发过程是随机演变的, 因此选用含时密度泛函 (TD-DFT), 利用微扰论提供的比较准确的响应函数来考察分子的电子激发特征. 定义空穴-电子的电荷密度表达式如下^[24]:

$$\rho^{\text{ele}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{(loc)}}^{\text{ele}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{(cross)}}^{\text{ele}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$\rho^{\text{hole}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{(loc)}}^{\text{hole}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{(cross)}}^{\text{hole}}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

式中, \mathbf{r} 为坐标矢量; ρ^{ele} 和 ρ^{hole} 分别为电子密度分布与空穴密度分布, 二者均分为局域项 loc 与交叉项 cross 两部分。

3 结果分析

3.1 外电场对分子几何结构和偶极矩的影响

3.1.1 几何结构参数变化

分子结构的变化, 会影响材料的性能. 表 2 列出了不同电场强度下两种分子的主要结构参数。

表 2 不同外电场下分子的几何结构

Table 2. Molecular geometry under different external electric fields.

$F/\text{a.u.}$	PI		PI-OH	
	$R(50, 55)/\text{nm}$	$A(63, 70, 71)/^\circ$	$R(46, 51)/\text{nm}$	$A(59, 66, 67)/^\circ$
0	1.411	121.099	1.420	121.162
0.001	1.411	121.330	1.420	121.145
0.002	1.423	121.472	1.421	121.117
0.003	1.424	121.501	1.426	120.049
0.004	1.425	121.534	1.426	119.595
0.005	1.426	121.580	1.427	118.302
0.006	1.428	121.669	1.428	117.915
0.007	1.430	121.707	1.428	116.818
0.008	1.433	121.761	1.429	116.387
0.009	1.436	121.792	1.430	116.008
0.010	1.440	121.917	1.432	115.833

表 2 中 $R(50, 55)$ 和 $R(46, 51)$ 分别对应分子中与苯环相连处酰亚胺环内的 C—N 键长, $A(63, 70, 71)$ 和 $A(59, 66, 67)$ 代表分子中醚键的键角. 随着外电场的增加, PI 与 PI-OH 单链分子中酰亚胺环内 C—N 键均变长, 而键长的增加会令 C—N

键的强度下降, 键能减小, 结合酰亚胺环 C—N 键级较弱^[19], 因此电场强度的持续增加, 必将使 C—N 键断键, 令酰亚胺环发生开环降解, 出现自由基. 电场下 PI 单链分子中醚键键角 $A(63, 70, 71)$ 的变化, 相较于 PI-OH 单链分子中 $A(59, 66, 67)$ 的变化幅度较小, 但醚键取向在电场作用下的改变, 使分子结构相对发生卷曲, 易形成物理陷阱而降低分子结构的稳定性, 尤属引入极性基团 OH 后的 PI 分子变化最大. 除此之外, 温度的升高会诱导聚酰亚胺主链中部分化学基团热振动加剧^[25], 改变分子的键角, 而对聚酰亚胺在高温下的尺寸热稳定性产生影响.

3.1.2 分子偶极矩变化

偶极矩 μ 可用来表示分子的极性. 图 3 为 PI 和 PI-OH 两种单分子链的偶极矩随外电场变化的趋势. 可以看出, 随着外电场的增加, 二者偶极矩由 2.694 Debye ($1 \text{ Debye} \approx 3.335 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$) 和 2.156 Debye 分别增长至 15.385 Debye 和 23.651 Debye, 其中 PI-OH 分子单链的偶极矩变化斜率大于 PI 分子单链.

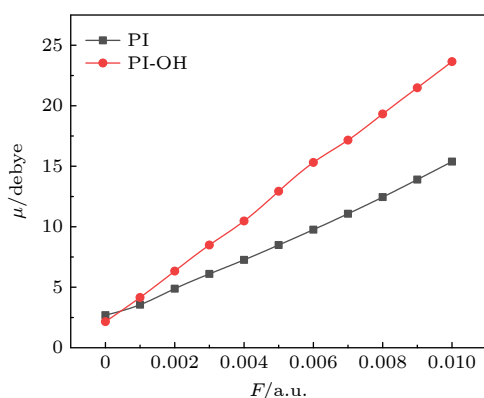


图 3 分子偶极矩的变化

Fig. 3. Changes of molecular dipole moments.

偶极矩的增加使分子极性变大, 正、负电荷中心间距越来越远, 在聚酰亚胺内部将沿电场方向产生感应偶极矩, 改变分子原本的电场分布, 这些变化会在材料表面引出极化电荷, 造成电介质的极化, 进而容易积聚电荷, 形成空间电荷中心. 因此通过偶极矩的分析, 可认为外电场下聚酰亚胺分子极性加强, 而且受极性基团 OH 影响后的 PI 分子更容易在外电场下发生介质极化.

3.2 前线轨道能级与陷阱形成

绝缘介质分子的陷阱形成以及俘获特性可通

过前线轨道能级来反映. 为此计算了不同外电场下 PI 和 PI-OH 单链分子的能级轨道值, 得到了 HOMO 能级 E_H , LUMO 能级 E_L 以及能隙 E_G , 结果如表 3 所列.

表 3 不同外电场下分子前线轨道能级的变化

Table 3. Changes of molecular frontier orbital energy levels under different external electric fields.

F/a.u.	PI			PI-OH		
	E_H /eV	E_L /eV	E_G /eV	E_H /eV	E_L /eV	E_G /eV
0	-7.661	-2.739	4.922	-7.487	-3.018	4.469
0.001	-7.666	-2.765	4.901	-7.451	-3.070	4.381
0.002	-7.674	-2.791	4.883	-7.405	-3.102	4.303
0.003	-7.655	-2.810	4.845	-7.326	-3.146	4.180
0.004	-7.638	-2.817	4.821	-7.285	-3.252	4.033
0.005	-7.602	-2.836	4.766	-7.039	-3.433	3.606
0.006	-7.564	-2.855	4.709	-6.902	-3.546	3.356
0.007	-7.535	-2.871	4.664	-6.645	-3.788	2.857
0.008	-7.502	-2.891	4.611	-6.438	-3.938	2.500
0.009	-7.495	-2.914	4.581	-6.259	-4.067	2.192
0.010	-7.499	-2.939	4.560	-6.116	-4.202	1.914

由表 3 数据可知, 随着外电场的增加, HOMO 能级整体逐渐增大, LUMO 能级不断减小, 二者的差异性变化导致分子中出现陷阱位点. PI 和 PI-OH 分子的能隙值随电场的增加均在减小, 其中 PI-OH 的能隙变化较明显, 从起初 4.469 eV 降低到 1.914 eV, 因此 PI-OH 中的电子相对较活泼且更容易过渡到高能级轨道, 所以在沿面放电的起始阶段, 极性基团在很大程度上会影响到聚酰亚胺绝缘材料的性能.

图 4 给出了不同电场下 PI 与 PI-OH 单链分子的轨道云图与能级轨道分布图, 可以更直观地了解分子内部陷阱的形成.

图 4 中, 上面云图为 LUMO, 下面云图为 HOMO. 随着电场的增加, PI 和 PI-OH 单链分子的 HOMO 轨道云图清晰地被锁定在分子的苯环上, 且 HOMO 轨道值高于无电场时的轨道值, 因此最容易失电子起到空穴陷阱的作用, 在沿面放电中, 空穴陷阱往往会发生电子与空穴的复合而产生光子, 而这也是气体流注放电的基本条件之一. LUMO 轨道云图逐渐稳定在酰亚胺环上, 且 LUMO 轨道值低于无电场时的轨道值, 故酰亚胺环区域将作为 PI 分子的电子陷阱来捕捉电子.

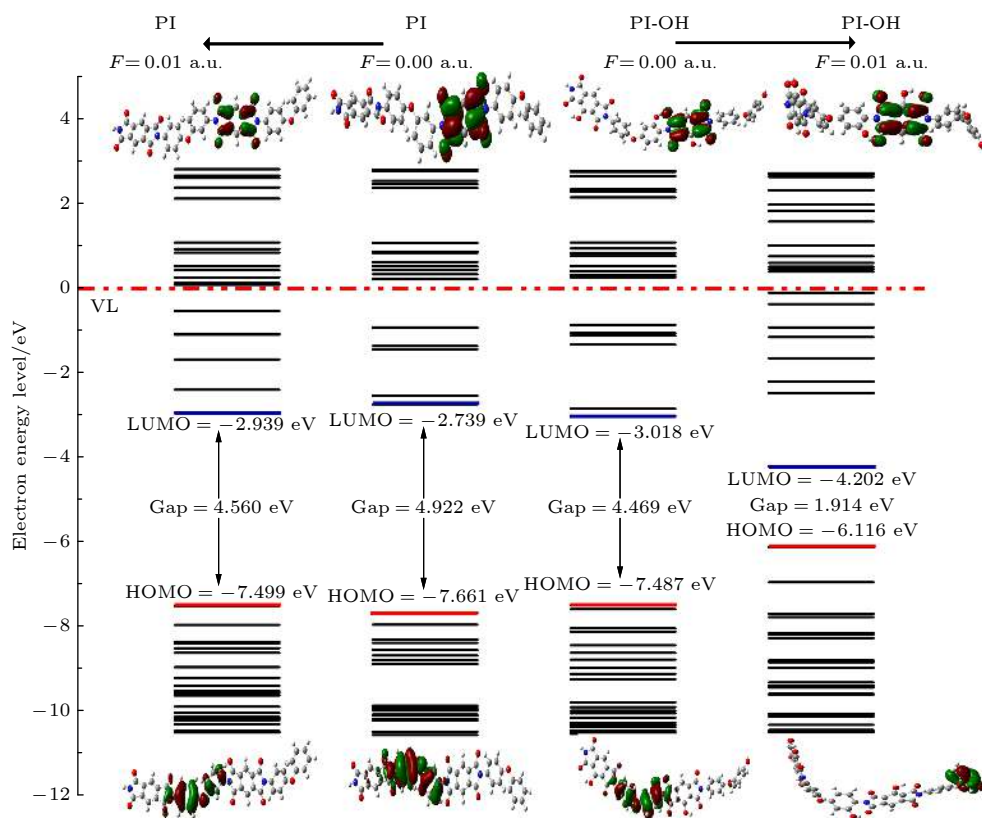


图 4 轨道云图与能级分布图

Fig. 4. Orbital cloud diagram and energy level distribution diagram.

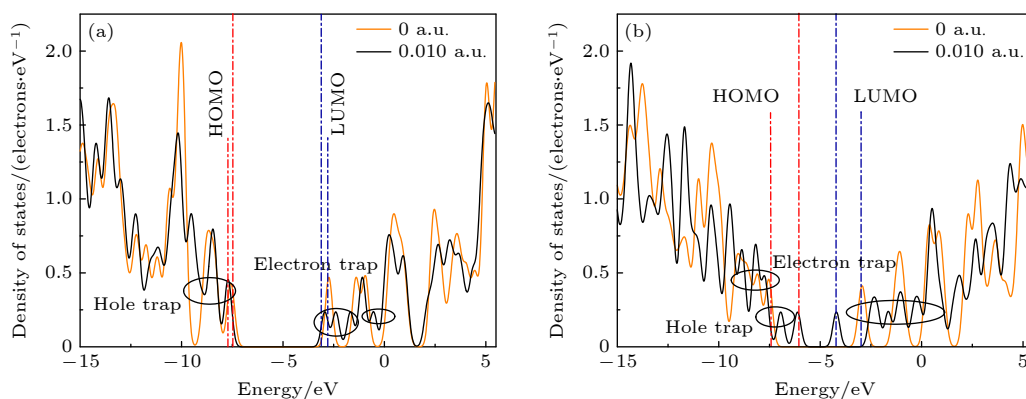


图 5 不同电场下分子态密度图 (a) PI 分子; (b) PI-OH 分子

Fig. 5. Molecular density of states under different electric fields: (a) Pi molecule; (b) PI-OH molecule.

3.3 DOS 陷阱能级位点分析

结合前线轨道能级分布,为了更好地了解聚酰亚胺分子的局域能量态,利用 Multiwfn 波函数分析软件^[24],计算并绘制了 PI 与 PI-OH 分子结构的态密度 (DOS),如图 5 所示。

由图 5 可以明显看出,电场下的 PI 与 PI-OH 分子的 HOMO 与 LUMO 附近存在 DOS 峰值,相较于其他 DOS 峰值,它们的分布较窄且峰值较低,表明电场的作用使聚酰亚胺分子中出现了局域能

态.其中图 5(b) 的 PI-OH 分子陷阱能级比图 5(a) 中的 PI 分子分布密集,所以形成的深浅陷阱能级较多.通过对比 PI 与 PI-OH 分子所形成的陷阱能级数量可以发现,电场作用下二者电子陷阱能级的数量均变多,且相对多于空穴陷阱能级的数量,这也意味着电荷积聚引起 PI 介质表面场强发生畸变而引起沿面放电,主要是由于电子陷阱所在区域长时间捕获电荷造成的。

3.4 PI 分子的空间电荷陷阱深度计算

空间电荷陷阱深度可表示为分子体系未产生缺陷的电子亲和势能减去有缺陷的电子亲和势能^[26]. 为此, 利用密度泛函理论, 计算了 PI 与 PI-OH 单链分子的空间电荷陷阱深度.

由 PI 单链分子的几何结构分析可知, 分子中酰亚胺环的 C—N 键容易发生断键, 故而构建了 C—N 断键后的 PI 和 PI-OH 单链缺陷分子, 进行结构几何优化与能量计算, 最终计算的电子亲和势以及计算后的空间电荷陷阱深度值列于表 4 中, 表中 $E_{EA}(a)$ 为未产生缺陷的电子亲和势, $E_{EA}(b)$ 为有缺陷的电子亲和势, E_{trap} 为空间电荷陷阱深度.

从表 4 可知, 随着电场的增加 PI 单链分子的陷阱深度由 0.113 eV 增至 1.214 eV, 而 PI-OH 单链分子陷阱深度从 0.326 eV 变为 0.906 eV 后又减小到 0.734 eV, 陷阱深度整体上在增大, 但低于未受影响的 PI 分子, 造成该变化的原因是引入的极性基团可以浅化深陷阱能级^[20]. 文献^[27]通过施加工频 50 Hz、外加场强 80 kV/mm 的 PI 薄膜耐

电晕实验, 测得了 PI 薄膜的陷阱深度在 0.55—1.07 eV 之间, 这与本文计算后的部分数值符合较好, 由此可见, 电场的作用会改变分子内部的电荷分布而加深空间电荷陷阱深度.

3.5 静电势预测 PI 分子活性位点

绝缘材料分子中电荷的静电力作用会在其周围形成静电势场, 且聚合物陷阱的分布也与静电势相关. 利用 Multiwfn 波函数软件及其可视化程序 VMD 绘制了 $F = 0$ a.u. 时 PI 与 PI-OH 单链分子表面三维静电势场, 如图 6 所示.

静电势图中, 红色代表正静电势值, 蓝色代表负静电势值. 从图 6 可以较明显地看出酰亚胺环区域带正静电势, 苯环区域显现负静电势. 在分子活性位点的分析中, 认为正静电势的亲核活性较强, 容易吸引电子靠近, 而负静电势的亲电活性较强, 易吸引空穴靠近, 所以正静电势捕获电子并转化为电子型陷阱, 而负静电势捕获空穴并转化为空穴型陷阱, 这与上文能级轨道云图分析出陷阱所在位置

表 4 电场下空间电荷陷阱深度的变化

Table 4. Changes of space charge trap depth under electric field.

E/eV		$F/a.u.$										
		0	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010
PI	$E_{EA}(a)$	2.834	2.765	2.679	2.594	2.498	2.388	2.264	2.126	1.974	1.806	1.622
	$E_{EA}(b)$	2.721	2.639	2.204	2.116	1.899	1.701	1.509	1.279	1.006	0.718	0.408
	E_{trap}	0.113	0.126	0.475	0.479	0.599	0.687	0.755	0.847	0.968	1.089	1.214
PI-OH	$E_{EA}(a)$	2.965	2.864	2.776	2.643	2.488	2.330	2.127	1.932	1.687	1.170	0.898
	$E_{EA}(b)$	2.639	2.503	2.258	2.008	1.798	1.571	1.329	1.063	0.781	0.482	0.164
	E_{trap}	0.326	0.361	0.518	0.635	0.691	0.758	0.799	0.869	0.906	0.688	0.734

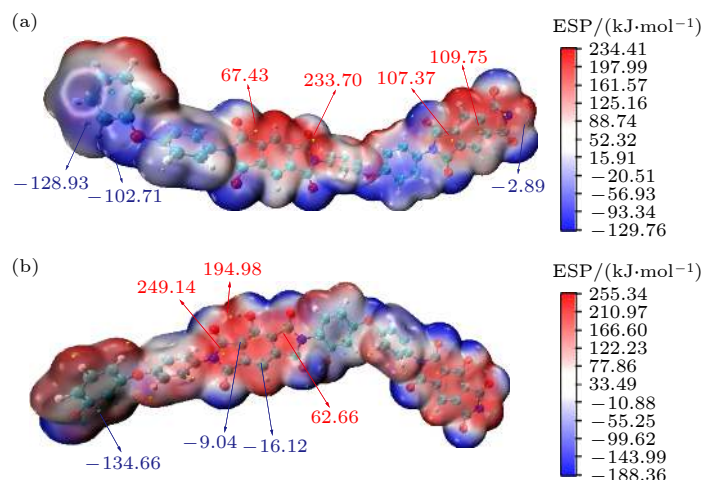


图 6 分子表面静电势 (a) PI 分子; (b) PI-OH 分子

Fig. 6. Molecular surface electrostatic potential: (a) PI molecule; (b) PI-OH molecule.

相符合. 通过对比发现, 引入极性基团的 PI-OH 单链分子静电势范围为-188.36—255.34 kJ/mol, 较 PI 单链分子的静电势范围-129.73—234.41 kJ/mol 分布广. 除此之外, 二者的正静电势均比负静电势的数值大, 由此演化到整个聚酰亚胺体材料, 可以确定聚酰亚胺分子内部在形成陷阱的过程中, 电子陷阱占主导. 电子陷阱虽可抑制电子的自由移动, 但随着陷阱逐渐加深, 积聚的电子长时间无法脱陷, 造成局部强场而发生沿面放电现象.

3.6 PI 分子激发态的考察

由上文能级轨道可知, PI 和 PI-OH 单链分子在外电场的作用下能隙减小, 电子易被激发, 而激发过程是很迅速的, 约 10^{-7} — 10^{-8} s. 此外, 固体介质分子中, 电子的激发还会改变气-固体界面分子间的作用力. 为此采用 TD-DFT//M06-2X/6-311g(d) 方法计算了 PI 与 PI-OH 分子无外电场的前 8 个激发态的激发能, 如表 5 所列.

表 5 中, PI-OH 单链分子前 8 个激发态的激发能普遍要低于 PI 单链分子, 表明极性基团影响

后的 PI 分子中, 电子的激发所需要的能量较小. 值得注意的是, 空气中某些气体如 N_2 , O_2 与 H_2O 的第一激发能分别为 6.1, 7.9 和 7.6 eV, 所以一旦空气-聚酰亚胺绝缘系统发生沿面放电时, 聚酰亚胺分子中的电子只需很小的一部分能量便会被激发, 降低其绝缘性能.

激发后的电子会在轨道之间跃迁, 使用 Multiwfn 软件做空穴-电子分析, 绘制出等值面为 0.06 的 PI 单链分子轨道跃迁图, 如图 7 所示, 图中蓝色对应空穴分布, 绿色对应电子分布. 激发态 $S(0) \rightarrow S(1)$ 的各类参数如表 6 所列, 其中定义空穴-电子重叠度的几何平均值为 S_r 指数, 空穴-电子质心间距为 D 指数, 空穴-电子分离度为 t 指数以及各轨道的贡献值^[24].

结合表 6 和图 7 可知, 未加电场时, $S(0) \rightarrow S(1)$ 中 PI 分子的空穴和电子轨道主要由 MO 197 (HOMO) 和 MO 198 (LUMO) 构成, D 指数较大, S_r 指数较小, 基本可以确定 PI 分子在激发时主要是由苯环中 C 原子的 π 轨道激发到酰亚胺环 C, O 原子的 π^* 轨道的单电荷转移激发 (CT), 在 π^* 轨道中, 由于核间的电子概率密度小, 电子容易填入

表 5 PI 和 PI-OH 单链分子的前 8 个激发能
Table 5. Top 8 excitation energies of PI and PI-OH single molecules.

	E_{exc}/eV							
	$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$	$N = 5$	$N = 6$	$N = 7$	$N = 8$
PI	3.369	3.476	3.770	3.813	3.821	3.912	3.913	3.990
PI-OH	3.091	3.325	3.381	3.727	3.730	3.897	3.942	3.951

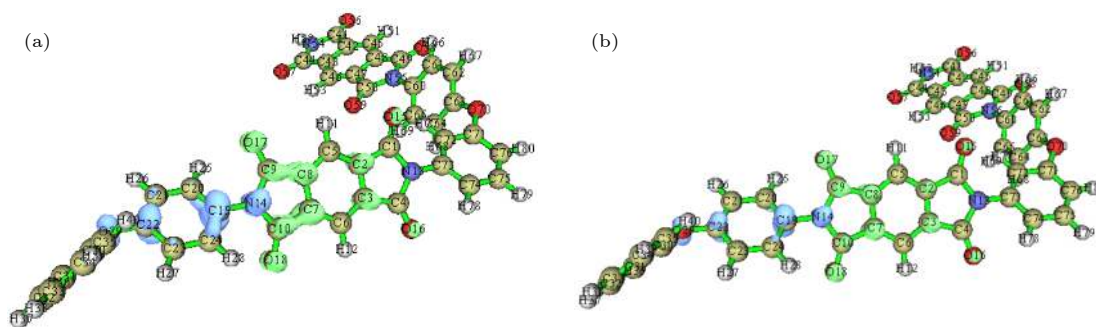


图 7 PI 单链分子的轨道跃迁 (a) $F=0$ a.u.; (b) $F=0.010$ a.u.

Fig. 7. Orbital transition of PI single molecule: (a) $F=0$ a.u.; (b) $F=0.010$ a.u..

表 6 激发态 $S(0) \rightarrow S(1)$ 的各类参数
Table 6. Various parameters of excited state $S(0) \rightarrow S(1)$.

$F/\text{a.u.}$	$S_r/\text{a.u.}$	$D/\text{\AA}$	$t/\text{\AA}$	Orbital contribution(hole)	Orbital contribution(electron)
0	0.383	3.998	1.665	MO 195-12.33% MO 197-76.94%	MO 198-95.01%
0.010	0.409	3.628	1.234	MO 197-77.56%	MO198-94.7%

注: MO代表分子轨道.

π^* 轨道而降低 PI 分子的稳定性. 随着电场增加至 $F = 0.010$ a.u., S_r 指数变大, D 和 t 指数减小, 表明空穴与电子二者间距离缩短, 空间分离度降低, 该变化有利于激发态中空穴与电子的复合从而发出光子.

4 讨论

在聚合物分子的陷阱实验中^[28], 沿面闪络电压与陷阱能级间的关系近似呈现正态分布, 较深的陷阱能级可以产生多次电离而降低闪络电压, 结合本文利用 DOS 图分析出的聚酰亚胺分子内电子陷阱能级数量较多, 可见存在的电子陷阱并非越深越好. 不仅如此, 文献^[29]在对 XLPE 进行热老化绝缘评估时发现, 随着电场强度的提高, 所有 XLPE 试样的电荷量比值在增大, 说明空间电荷在不断注入到材料中, 将本文 PI 分子单链的空间电荷深度随电场增加而逐渐变深这一结论与之对照分析, 可认为强电场下, PI 体材料分子中深陷阱与空间电荷彼此间的相互作用, 会使电荷积聚在材料表层, 从而在高场强下引起深陷阱周围区域的电场畸变, 使材料内部电子在向表层陷阱迁移过程中速度变快. 此外, 高分子链聚合物存在活跃的链段运动^[30], 考虑到电子的质量较小, 温度升高会影响电子的扩散能力, 它与外电场的协同作用将赋予材料内部电子更大的能量, 碰撞至介质内的分子链后, 加剧了链段运动, 更易与介质表面吸附的气体分子碰撞, 而引起气体分子电离, 导致击穿场强降低.

对沿面放电产生影响的除表层陷阱电场外, 另一个便是光子的激发. 这两个因素都会促使表面气体电离, 形成有效电子, 而有效电子则是气体放电的必要条件. 激发态计算后的结果显示, 电场的施加, 使聚酰亚胺分子中空穴与电子变得容易复合而发出光子. 结合上文对 PI 分子结构的分析, 电场强度的持续作用会使 C—N 键断键, 令酰亚胺环发生开环降解, 分子内部的结晶区减少, 无定形区增加而出现自由基, 使得 PI 绝缘材料的电导率增大, 绝缘性能下降. 在电离过程中, 由于电离系数对场强的变化较敏感, 且电子几乎没有体积, 所以在陷阱电荷积聚造成的局部强场环境中, 由光子电离出的自由电子只要有足够的能量, 便可逸出固体介质, 很容易在聚酰亚胺介质表面形成二次电子崩.

5 结论

1) 电场下, 聚酰亚胺分子中酰亚胺环 C—N 键键长变长, 醚键键角改变, 偶极矩不断变大, 使部分电子摆脱原子核的束缚成为自由电子并发生位置移动, 尤属引入极性基团 OH 后的 PI 分子变化最为显著, 而失去束缚的自由电子为气体电离所需的初始有效电子提供了条件.

2) 分子轨道云图与静电势图表明苯环区域具有亲电活性, 酰亚胺环具有亲核活性, 使得聚酰亚胺体材料中空穴陷阱出现在分子中的苯环区域, 电子陷阱出现在酰亚胺环区域.

3) 态密度图反映出电场下聚酰亚胺的电子陷阱能级数量相对多于空穴陷阱能级数量, 且空间电荷陷阱深度在电场的作用下逐渐加深, 所以聚酰亚胺体材料表面的沿面放电主要由电子陷阱调控, 表面的局部放电首先会发生于酰亚胺环所在的电子深陷阱区域.

4) PI 分子的激发能相对较低, 引入极性基团后, 激发能由 3.369 eV 降为 3.091 eV, 且随着电场的增加, PI 分子的空穴与电子空间分离度降低, 利于二者的复合而发出光子, 在放电过程中, 由复合发射出的光子会使崩尾处的中性离子发生光电离, 产生出新的电子而形成二次电子崩.

参考文献

- [1] Huang X W, Liu T, Shu X, Li Q M, Wang Z D 2020 *High Voltage Eng.* **46** 215 (in Chinese) [黄旭炜, 刘涛, 舒想, 李庆民, 王忠东 2020 *高电压技术* **46** 215]
- [2] Hu Y Z, Dong M, Xie J C, He W L, Wang K, Li J Z 2020 *Power System Technology* **44** 1276 (in Chinese) [胡一卓, 董明, 谢佳成, 何文林, 汪可, 李金忠 2020 *电网技术* **44** 1276]
- [3] Dong G J, Liu T, Li Q M 2020 *Trans. China Electrotechnical. Soc.* **35** 2006 (in Chinese) [董国静, 刘涛, 李庆民 2020 *电工技术学报* **35** 2006]
- [4] Liu T, Han S, Li Q M, Lu X, Huang X W 2016 *Trans. China Electrotechnical. Soc.* **31** 199 (in Chinese) [刘涛, 韩帅, 李庆民, 鲁旭, 黄旭炜 2016 *电工技术学报* **31** 199]
- [5] Zhang K F, Zhang L, Li Z W, Zhao T, Zhou L 2019 *Trans. China Electrotechnical. Soc.* **34** 3275 (in Chinese) [张开放, 张黎, 李宗蔚, 赵彤, 邹亮 2019 *电工技术学报* **34** 3275]
- [6] Luo Y, Wu G Y, Liu J W, Cao K J, Peng J, Zhang Y Q, Zhu G Y 2013 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **33** 187 (in Chinese) [罗杨, 吴广宁, 刘继午, 曹开江, 彭佳, 张依强, 朱光亚 2013 *中国电机工程学报* **33** 187]
- [7] Zhao Y K, Zhang G Q, Han D, Yang F Y, Liu Y 2019 *Trans. China Electrotechnical. Soc.* **34** 3464 (in Chinese) [赵义焜, 张国强, 韩冬, 杨富尧, 刘洋 2019 *电工技术学报* **34** 3464]
- [8] Tian F Q, Peng X 2017 *Trans. China Electrotechnical. Soc.*

- 32 3 (in Chinese) [田付强, 彭潇 2017 *电工技术学报* 32 3]
- [9] Wang F C, Lu F C, Xu Z N, Zhang P H 2007 *High Voltage Eng.* **33** 30 (in Chinese) [汪佛池, 律方成, 徐志钮, 张沛红 2007 *高电压技术* 33 30]
- [10] Liu T, Dong G J, Li Q M, Ren H W, Wang J, Wang Z D 2020 *High Voltage Eng.* **46** 2504 (in Chinese) [刘涛, 董国静, 李庆民, 任瀚文, 王健, 王忠东 2020 *高电压技术* 46 2504]
- [11] Boufayed F, Teysseire G, Laurent C, Roy Le S, Dissado L A, Ségur P, Montanari G C 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104
- [12] Luo Y, Wu G Y, Cao K J, Xin Z L, Zhang Y Q, Xu H H 2012 *High Voltage Eng.* **38** 2707 (in Chinese) [罗杨, 吴广宁, 曹开江, 辛正亮, 张依强, 徐慧慧 2012 *高电压技术* 38 2707]
- [13] Lu X, Han S, Li Q M, Huang X W, Wang X L, Wang G Y 2016 *Trans. China Electrotechnical Soc.* **31** 14 (in Chinese) [鲁旭, 韩帅, 李庆民, 黄旭炜, 王学磊, 王高勇 2016 *电工技术学报* 31 14]
- [14] Sarathi R, Thangabalan B, Harid N, Griffiths H 2020 *IET Nanodielectrics* 3 44
- [15] Li Y S, Xie Y L, Huang T H, Xu C, Liu G C 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 183101 (in Chinese) [李亚莎, 谢云龙, 黄太焕, 徐程, 刘国成 2018 *物理学报* 67 183101]
- [16] Li Y S, Sun L X, Zhou X, Chen K, Wang H Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 013101 (in Chinese) [李亚莎, 孙林翔, 周筱, 陈凯, 汪辉耀 2020 *物理学报* 69 013101]
- [17] Li J, Zhao R Y, Du B X, Su J G, Han C L, Takada T 2020 *High Voltage Eng.* **46** 772 (in Chinese) [李进, 赵仁勇, 杜伯学, 苏金刚, 韩晨磊, 高田达雄 2020 *高电压技术* 46 772]
- [18] Frish M J, Trucks G W, Schlegal H B 2010 *Gaussian 09* (Revision B01) (Wallingford: Gaussian Inc.)
- [19] Mei J S, Yang H J, Yin J H, Lei Q Q 2006 *Journal of Harbin University of Science and Technology* **11** 50 (in Chinese) [梅金硕, 杨红军, 殷景华, 雷清泉 2006 *哈尔滨理工大学学报* 11 50]
- [20] Wu X H, Wu G N, Yang Y, Zhang X T, Lei Y X, Zhong X, Zhu J 2018 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **38** 3410 (in Chinese) [吴旭辉, 吴广宁, 杨雁, 张兴涛, 雷毅鑫, 钟鑫, 朱健 2018 *中国电机工程学报* 38 3410]
- [21] Li H, Xu L, Liu T, Yang Z Y 2021 *Electric Power Eng. Technology* **5** 54 (in Chinese) [李欢, 徐磊, 刘涛, 杨章勇 2021 *电力工程技术* 5 54]
- [22] Zhang X T, Wu G N, Yang Y, Wu X H, Lei Y X, Zhong X 2018 *High Voltage Eng.* **44** 3097 (in Chinese) [张兴涛, 吴广宁, 杨雁, 吴旭辉, 雷毅鑫, 钟鑫 2018 *高电压技术* 44 3097]
- [23] Lu T, Chen F W 2012 *J. Mol. Graph Model.* **38** 31
- [24] LU T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [25] Cha J W, Tian Y Y, Liu X J, Dong X D 2021 *High Voltage Eng.* **47** 1759 (in Chinese) [查俊伟, 田娅娅, 刘雪洁, 董晓迪, 郑明胜 2021 *高电压技术* 47 1759]
- [26] Liao R J, Lu Y C, Yang L J, Li J, Sun C X 2006 *Insulating Materials* **39** 51 (in Chinese) [廖瑞金, 陆云才, 杨丽君, 李剑, 孙才新 2006 *绝缘材料* 39 51]
- [27] Lin J Q, Li L D, He X X, Yang W L, Chi Q G, Zhang C H, Xie Z B, Lei Q Q 2017 *Electric Machines and Control* **21** 89 (in Chinese) [林家齐, 李兰地, 何霞霞, 杨文龙, 迟庆国, 张昌海, 谢志滨, 雷清泉 2017 *电机与控制学报* 21 89]
- [28] Li S T, Huang Q F, Sun J, Zhang T, Li J Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 422 (in Chinese) [李盛涛, 黄奇峰, 孙健, 张拓, 李建英 2010 *物理学报* 59 422]
- [29] Huang B R, Wang W W, Li S T, Li X Y, Jiang Q H, Nie Y J, Deng Y K 2021 *J. Electrical Eng.* **16** 25 (in Chinese) [黄炳融, 王威望, 李盛涛, 李欣原, 蒋起航, 聂永杰, 邓云坤 2021 *电气工程学报* 16 25]
- [30] Luo L B, Ye X H, Yi J, Li K, Liu X Y 2021 *Acta Polymerica Sinica* **52** 363 (in Chinese) [罗龙波, 叶信合, 易江, 李科, 刘向阳 2021 *高分子学报* 52 363]

Surface discharge of bulk materials investigated from change of charge trap characteristics of polyimide single molecular chain^{*}

Li Ya-Sha Xia Yu[†] Liu Shi-Chong Qu Cong

(*College of Electrical and New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China*)

(Received 31 August 2021; revised manuscript received 14 October 2021)

Abstract

Surface discharge is one of the reasons for insulation failure. Polyimide (PI) is used in gas-solid insulation of high-frequency electric power equipment. Therefore, based on density functional theory, the effects of single molecular chain structure, energy level, density of states, electrostatic potential, excited state and other micro parameters under external electric field on trap formation and surface discharge of both PI and polar-group-OH⁻ affected PI are discussed from the atomic and molecular level. The results show that the structure of PI is crimped and the dipole moment increases under external electric field, which is easy to accumulate charges to form space charge center, especially after the introduction of polar group OH⁻. In the PI molecules, hole traps are formed in the benzene ring region, and electron traps are formed in the imide ring region. The number of electron trap energy levels is large, in which the space charge trap depth gradually deepens with the increase of external electric field. After the introduction of polar group OH⁻, the excitation energy of PI molecules decreases, which makes the electrons inside the molecules excited easily. The spatial separation of electrons and holes decreases with the increase of electric field, which is conducive to the recombination of holes and electrons to emit photons.

Keywords: density functional theory, trap, excited state, surface discharge

PACS: 21.10.Ft, 31.15.E, 77.84.Jd

DOI: [10.7498/aps.71.20211611](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211611)

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

† Corresponding author. E-mail: 1106283537@qq.com