

基于福井函数参量的气体介质绝缘强度的构效关系模型研究

汪雪逸, 杨 帅, 夏涵怡, 肖集雄, 王 航

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

摘要: 气体介质绝缘强度与分子微观参数的关联研究,有利于提高SF₆替代气体的研发效率。本文基于密度泛函理论,采用M06-2X泛函与def2系列基组,建立73种气体分子稳定结构,计算表征电子概率密度差的福井函数参数,分析其与绝缘强度的相关性,最终建立相应预测模型。结果表明:微观参数中亲电指数、局部简缩亲电指数最小值、局部简缩亲核指数最小值、分子体积、局部表面亲电指数极大值、局部表面亲核指数极小值与绝缘强度的相关性较强,预测模型在电子概率密度为0.000 05 a.u.时,可决系数达到最大值为0.812,均方误差为0.094。

关键词: SF₆替代气体;绝缘强度;福井函数;构效关系

中图分类号: TM213 **DOI:**10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.07.014

Structure-activity relationship model of insulation strength of gas medium based on Fukui function parameters

WANG Xueyi, YANG Shuai, XIA Hanyi, XIAO Jixiong, WANG Hang

(Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: The research on the correlation between the insulation strength and microscopic parameter of gas medium is beneficial to improve the development efficiency of SF₆ alternative gas. In this paper, based on density functional theory, the M06-2X functional and def2 series basis sets were used to establish the stable structures of 73 kinds of gas molecules. The Fukui function parameters that characterize the electron probability density difference were calculated, its correlation with insulation strength was analyzed, and the corresponding prediction model was established. The results show that the electrophilic index, local reduced electrophilic index minimum, local reduced nucleophilic index minimum, molecular volume, local surface electrophilic index maximum, local surface nucleophilic minimum have strong correlation with insulation strength. When the electron probability density in the prediction model is 0.000 05 a. u., the maximum determination coefficient is 0.812, and the mean square error is 0.094.

Key words: SF₆ alternative gas; insulation strength; Fukui function; structure-activity relationship

0 引言

SF₆气体具有优良的绝缘性能,是应用最广泛的绝缘气体。但SF₆气体有着极强的温室效应,是已知全球变暖潜势最大的温室气体^[1],限制和替代SF₆的使用是必然趋势^[2]。国内外通过大量试验评估SF₆替代气体的性能,文献[3]研究了N₂、CO₂和干燥空气的绝缘强度;文献[4]在准均匀电场下采用球-球电极研究了C₄F₇N/CO₂混合气体的工频击穿特性及自恢复特性;文献[5-6]采用球板电极研究了c-C₄F₈、CF₃I及其与N₂的混合气体的击穿特性。通

过试验的方法能直接获取气体介质的绝缘强度,为后续研究提供试验数据,但针对大批量气体进行筛选工作效率较低。

随着量子化学计算的发展,有学者使用量化计算的方法分析气体介质绝缘强度与分子微观参数的关系。文献[7]研究了气体分子垂直电子亲合能、最低未占轨道能与绝缘强度的关系;文献[8]分析了偶极矩、极化率以及电子亲和能对气体介质耐电强度的影响;文献[9]计算了气体分子的结构参数如极化率、偶极矩、垂直电离能、绝热电离能、分子质量等微观参数并分析了它们与绝缘强度之间的关系;文献[10]引入分子范德华表面参数包括分子体积、分子表面积等,并联合结构参数与表面参数拟合得

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52007053);湖北省自然科学基金(2019CFB144)

到了绝缘强度预测模型;文献[11]分析了中性分子的静电势参数与绝缘强度之间的联系,并将其用于绝缘强度的预测;文献[12]计算了74种气体分子范德华表面的相互作用性质函数(general interaction properties function, GIPF)描述符,采用人工神经网络与随机森林预测了气体绝缘强度;文献[13]采用电子定域化函数定义分子表面,分析了静电势参数与绝缘强度的相关性;文献[14]考虑电子概率密度对表面参数的影响,分析了不同电子概率密度下静电势参数与绝缘强度的关系。

现有的研究主要是分析中性分子的微观参数,并用于气体绝缘强度预测。气体放电过程伴随着电子吸附和分子电离,而中性分子与阴/阳离子体系的电子概率密度存在差异。表征两体系间电子概率密度差的描述符常用于预测和解释化学物质的反应活性、反应位点,例如福井函数^[15]、双描述符^[16]、局部软度^[17]等,其中福井函数使用较为广泛,在药理活性评估^[18]、化合物亲电/亲核反应位点预测^[19]等方面均取得不错效果。而现有气体绝缘强度预测仅分析中性分子的微观参数,未考虑不同体系间电子概率密度差的影响。基于上述方法,本文采用密度泛函理论,计算73种气体分子的福井函数相关参数,并分析微观参数与气体介质绝缘强度的相关性,最终提出绝缘强度预测模型。

1 计算方法

1.1 福井函数

福井函数由R G PARR等提出^[15,20],相较于前线轨道理论(frontier molecular orbital theory, FMO),福井函数考虑了化学反应中的电子相关性,衡量了当电子总数或外部化学势发生变化时所引起的电子概率密度的微分变化,能够有效反映分子中不同局部的反应活性,其定义为式(1)。

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right)_N \quad (1)$$

式(1)中: N 为当前体系的电子数; ρ 为该位点的电子密度; v 为原子核对电子产生的吸引势; μ 为体系化学势。

由于电子概率密度对电子数是不连续的,根据式(1)的左导数和右导数,福井函数可与亲电反应与亲核反应关联,如式(2)~(3)所示。

$$\text{亲电反应: } f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (2)$$

$$\text{亲核反应: } f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (3)$$

式(2)~(3)中, ρ_N 、 ρ_{N-1} 、 ρ_{N+1} 分别表示分子在中性状态、阳离子状态、阴离子状态的电子概率密度。

图1和图2分别为 SF_6 分子表面亲核、亲电福井函数等值面分布图,其中箭头所指区域为 -0.01 a.u.等值面,剩余区域为 0.01 a.u.等值面。图1中原子周围包裹区域表示分子吸附一个电子后电子密度增加和减少的区域,其分布体现了体系电子数增加1时,哪个区域的电子密度增加得最多,可以认为该电子进入体系时更趋向于出现在 $f^+(r)$ 正值区域更大的地方^[21]。亲核反应是分子得电子的过程,当区域或位点的 $f^+(r)$ 值越大,亲核反应活性越大。同理当分子失去1个电子时, $f^-(r)$ 值越大,亲电反应的活性越大。

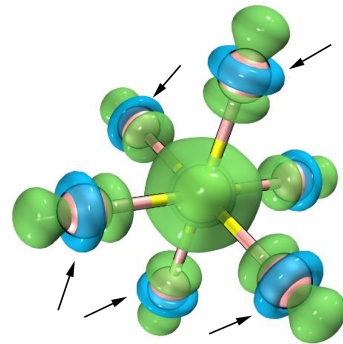


图1 SF_6 亲核反应福井函数等值面分布图

Fig.1 The isoface distribution of Fukui function for the nucleophilic reaction of SF_6

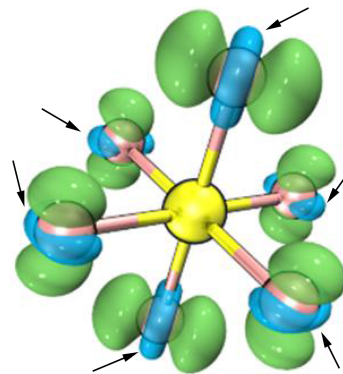


图2 SF_6 亲电反应福井函数等值面分布图

Fig.2 The isoface distribution of Fukui function for the electrophilic reaction of SF_6

简缩福井函数(condensed fukui function, CFF)是将福井函数收缩到原子上,使每个原子具有一个确切数值,便于在原子层面比较不同位点上福井函数的大小。CFF可以基于原子电荷来计算^[22],分子中原子A的亲电简缩福井函数、亲核简缩福井函数分别如式(4)、式(5)所示。

$$f_A^- = q_{N-1}^A - q_N^A \quad (4)$$

$$f_A^+ = q_N^A - q_{N+1}^A \quad (5)$$

式(4)~(5)中: q 表示原子电荷数; q_N 、 q_{N-1} 、 q_{N+1} 分别

表示原子在中性状态、阳离子状态、阴离子状态下的原子电荷数。

由于原子电荷计算方法较多,例如 Mulliken、CHELPG、ADCH等,不同方法计算的CFF往往具有较大差异。本文计算CFF时,采用Hirshfeld原子电荷^[23]。福井函数只是比较同一分子不同位置反应活性的相对强弱,为对比不同分子体系的情况,需将福井函数乘上全局亲电性、全局亲核性,得到局部亲电性、局部亲核性^[24]。

1.2 密度泛函计算

量化计算精度受选用的泛函与基组影响,在气体介质绝缘强度的研究中,常用的泛函有B3LYP与M06-2X,常用的基组是Pople系列。为确定合适的泛函与基组,本文使用不同泛函与基组计算了40种气体分子的极化率,并与试验值进行对比^[9,25],结果如图3所示。从图3可以看出,相较于Hartree-Fock方法,基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的计算精度更高,B3LYP泛函与M06-2X泛函的计算精度差异不大。但M06-2X泛函在有机体系反应能、异构化能、势垒等热力学量方面的计算优于B3LYP泛函^[26],因此本文使用M06-2X泛函进行计算。

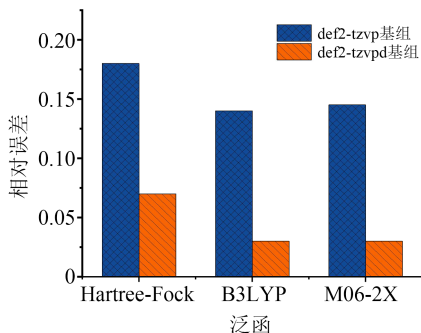


图3 不同方法、基组下极化率计算值与试验值相对误差

Fig.3 Relative error between calculated and tested values under different basis sets and methods

图4为在M06-2X泛函下,使用不同基组计算的气体分子极化率数据与试验值的相对误差。从图4可以看出,def2系列基组的计算精度高于Pople系列基组。def2系列基组中,def2-tzvp不含弥散函数,而def2-tzvpd含有弥散函数。弥散函数是指数很小的基函数,有很广的空间分布范围,主要用于带负电荷的体系和弱相互作用体系。但进行轨道分析时,弥散函数会使空轨道空间分布范围变广,影响分析结果。为此本文涉及分子轨道参数计算时使用def2-tzvp基组,其他参数则采用def2-tzvpd基组。

本文整理了73种气体分子相对绝缘强度的试

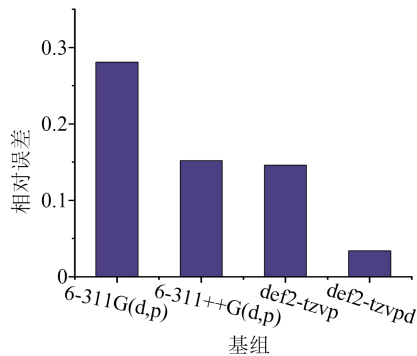


图4 不同基组下极化率计算值与试验值相对误差

Fig.4 Relative error between calculated and tested values for different basis sets

验值 E_m 和预测值 E_p ^[9,11-12,27-28],如表1所示。在Gaussian 16量化软件^[29]中采用M06-2X泛函和def2-tzvpd基组^[30-31]对73种气体分子进行结构优化、频率分析、波函数稳定性校验。为保证计算阴、阳离子与中性分子的密度差时两个体系的笛卡尔坐标一致,在稳定的中性分子结构下,计算其在阳离子和阴离子状态下的单点能。利用Multiwfn软件对中性分子和阴、阳离子进行波函数分析^[32],得到气体分子的全局指数、原子指数以及不同电子概率密度等值面的分子表面参数。

根据量化计算的结果,本文主要分析以下参数:①全局指数:亲电指数 ω 、亲核指数 E ;②原子指数:简缩局部亲电指数最大值 ω_{\max}^{CFF} 、简缩局部亲电指数最小值 ω_{\min}^{CFF} 、简缩局部亲核指数最大值 E_{\max}^{CFF} 、简缩局部亲核指数最小值 E_{\min}^{CFF} ;③分子表面参数:中性分子体积 V 、分子表面积 A_s 、表面局部亲电指数极大值 ω'_{\max} 、表面局部亲电指数极小值 ω'_{\min} 、表面局部亲核指数极大值 E'_{\max} 、表面局部亲核指数极小值 E'_{\min} 。

2 福井函数参数与绝缘强度相关性

2.1 全局指数

全局指数包括亲电指数、亲核指数,亲电指数表征分子在反应过程中接受电子的能力,亲核指数表征分子在反应过程中失电子的能力。对亲电指数 ω 、亲核指数 E 与气体介质绝缘强度进行Pearson相关性分析,其中亲电指数相关性系数为0.147,亲核指数相关性系数为0.026。亲核指数与绝缘强度相关性较小,对电子吸附与电离过程影响不大。亲电指数一定程度上能反映气体分子吸引电子的能力。

2.2 原子指数

对简缩局部亲电指数最大值 ω_{\max}^{CFF} 、简缩局部亲电指数最小值 ω_{\min}^{CFF} 、简缩局部亲核指数最大值 E_{\max}^{CFF} 、

表1 73种气体分子的相对绝缘强度与部分极化率数据

Tab.1 Insulation strength and partial polarization of 73 molecule

分子	极化率 a_m $/(\times 10^{-30} \text{m}^3)$	E_{fm}	E_{fp}	分子	极化率 a_m $/(\times 10^{-30} \text{m}^3)$	E_{fm}	E_{fp}	分子	极化率 a_m $/(\times 10^{-30} \text{m}^3)$	E_{fm}	E_{fp}
H ₂	0.8	0.22	0.23	CH ₂ ClF	—	0.39	0.48	CH ₃ CN	4.40	0.80	0.63
O ₂	1.57	0.33	0.27	CF ₃ CN	—	1.58	1.02	CH ₃ CHCl ₂	8.16	1.01	1.09
N ₂	1.74	0.38	0.39	C ₂ F ₅ CN	—	2.18	1.58	F ₂ C=CFCl	—	0.69	0.75
CO	1.94	0.4	0.16	C ₃ F ₇ CN	—	2.74	2.01	CH ₂ =CHCF ₃	—	0.80	0.81
CO ₂	2.59	0.35	0.75	C ₂ H ₃ Cl	—	0.40	0.70	CF ₃ CF=CF ₂	6.00	1.08	0.93
OCS	5.09	0.91	0.5	ClO ₃ F	—	1.09	1.04	c-C ₆ F ₁₂	12.36	2.35	2.30
CH ₄	2.56	0.43	-0.01	c-C ₆ F ₁₀	—	2.10	2.35	(CF ₂ Cl) ₂	8.50	1.71	1.72
SF ₆	4.48	1.00	1.30	SO ₂ F ₂	—	0.76	1.17	CF ₂ ClCF ₃	6.30	1.17	1.32
N ₂ O	2.92	0.47	0.52	CF ₃ SO ₂ F	—	1.55	1.40	C ₅ F ₁₂	—	1.75	2.02
SO ₂	3.72	1.00	0.99	i-C ₃ F ₇ CN	—	2.20	2.17	C ₆ F ₁₄	—	2.26	1.87
CF ₄	2.89	0.41	0.55	NSF ₃	—	1.40	1.22	BrCl ₃	—	0.90	0.94
CF ₃ Cl	4.65	0.53	1.07	C ₆ F ₆	—	1.00	1.14	CBrClF ₂	—	1.52	1.46
CF ₂ Cl ₂	6.35	1.01	1.37	i-C ₃ F ₇ COCF ₃	—	2.10	2.68	SeF ₆	5.32	1.10	0.98
CCl ₃ F	8.25	1.72	1.86	C ₃ F ₇ COC ₂ F ₅	—	2.80	2.48	c-C ₄ F ₈	8.24	1.27	1.59
CHFCl ₂	6.39	0.99	0.91	CF ₃ SCF ₃	—	1.50	1.28	CF ₂ =CF-CF=CF ₂	—	1.50	1.33
CHCl ₃	8.32	1.67	1.42	CF ₃ CF=CFCF ₃	—	1.70	1.78	c-CF ₃ -(C ₄ F ₆)-CF ₃	—	2.30	2.19
CH ₂ Cl ₂	6.32	0.6	0.78	FS(=O)F	—	1.44	0.97	c-CF ₃ (C ₂ F ₂ O)CF ₃	—	1.60	1.55
CHF ₂ Cl	4.44	0.42	0.58	FC(OOC(F)(F)F)(F)F	—	0.85	1.46	CH ₃ CCl ₃	10.12	2.31	1.83
CH ₃ Cl	4.44	0.31	0.37	CF ₂ ClCHFC ₂ Cl	9.83	1.00	1.87	HFO	—	0.85	0.79
CH ₂ F ₂	2.69	0.3	0.61	FS(=NC(F)(F)F)F	—	2.40	1.74	CCl ₂ FCClF ₂	10.60	2.30	2.00
CHF ₃	2.77	0.27	0.33	CISSCl	—	0.40	0.70	C ₃ F ₈	6.47	0.98	1.54
CCl ₄	10.24	2.36	2.31	CF ₃ OCF ₃	—	1.00	1.20	CH ₃ Br	5.44	0.44	0.19
HC#CH	3.4	0.42	0.56	PCl ₃	10.14	0.80	0.71	BCl ₃	—	0.92	0.84
C ₂ F ₆	5.5	0.78	0.90	BF ₃	—	0.40	0.31	CCl ₃ CF ₃	10.60	2.49	2.06
CF ₃ Br	5.65	0.75	1.01	—	—	—	—	—	—	—	—

简缩局部亲核指数最小值 E_{\min}^{CF} 与绝缘强度进行 Pearson 相关性分析,结果如图5所示。从图5可以

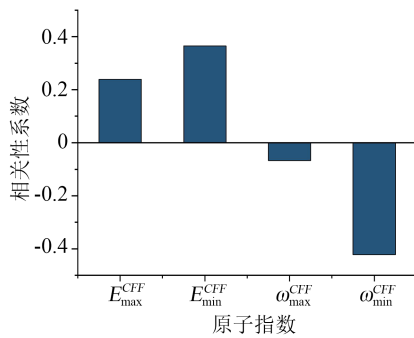


图5 原子指数与绝缘强度相关性系数

Fig.5 Coefficient of correlation between atomic index and insulation strength

看出,简缩局部亲电指数最小值与绝缘强度有较强的负相关性,相关性系数为-0.422;简缩局部亲核指数最小值、简缩局部亲核指数最大值与绝缘强度有较强的正相关性,相关性系数分别为0.365、0.239。

简缩局部亲电指数表示分子发生亲核反应时,对应的原子区域吸引电子的能力;简缩局部亲核指数最大值表示分子在进行亲电反应时,对应的原子区域电离电子的能力。

2.3 分子表面参数

在不同电子概率密度等值面下,对分子表面亲电、亲核反应福井函数与绝缘强度进行 Pearson 相关性分析,结果如图6~8所示。

从图6可以看出,分子体积 V 与分子表面积 A_s 分别为电子概率密度等值面包裹的体积与面积,两个参数均与绝缘强度具有显著相关性,相关性系数都在0.7以上。分子体积、分子表面积的值越大,将增加分子捕获电子的概率,介质气体的绝缘性能越好。随着电子概率密度的增大,两个参数与绝缘强度的相关性系数均先增大后减小。分子体积与分子表面积之间存在明显关联,对绝缘强度的影响规律是一致的。

从图7可以看出,表面局部亲核指数极大值 E_{\min}^r

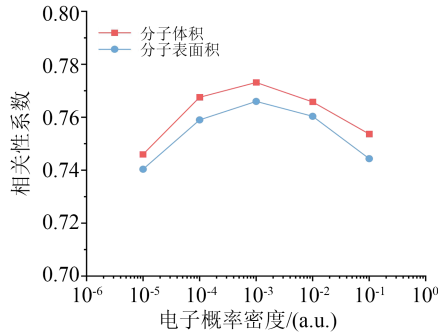


图6 分子体积 V 、分子表面积 A_s 与绝缘强度相关性
Fig.6 Correlation between molecular volume V , molecular surface area A_s and insulation strength

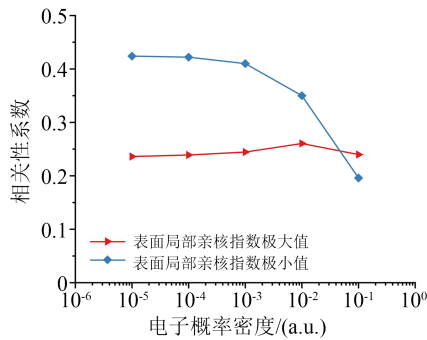


图7 表面局部亲核指数极大值 E_{max}^r 、表面局部亲核指数极小值 E_{min}^r 与绝缘强度相关性
Fig.7 Correlation between the maximum of surface local nucleophilic index E_{max}^r , the minimum value of surface local nucleophilic index E_{min}^r and insulation strength

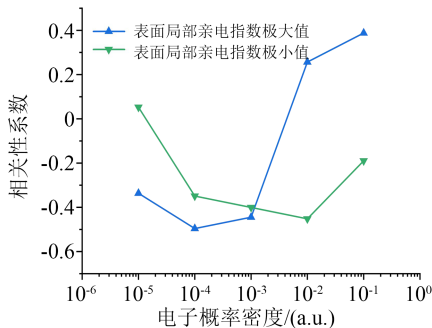


图8 表面局部亲电指数极大值 ω_{max}^r 、表面局部亲电指数极小值 ω_{min}^r 与绝缘强度相关性
Fig.8 Correlation between the maximum of surface local electrophilic index ω_{max}^r , the minimum value of surface local electrophilic index ω_{min}^r and insulation strength

与绝缘强度有较强的相关性,其相关性系数随着电子概率密度的增大而减小。表面局部亲核指数表示分子在进行亲电反应时对应的分子表面位点失电子的能力。表面局部亲核指数极大值与表面亲核指数极小值均表征分子表面位点参与亲电反应的活性,两者存在明显关联。

从图8可以看出,表面局部亲电指数极小值

ω_{min}^r 、表面局部亲电指数极大值 ω_{max}^r 与绝缘强度均具有一定相关性。其中 ω_{max}^r 在电子概率密度为 $10^5 \sim 10^3$ a.u. 时,与绝缘强度呈负相关,在电子概率密度为 $10^2 \sim 10^1$ a.u. 时,与绝缘强度呈正相关。在不同电子概率密度等值面,表面局部亲电指数极大值 ω_{max}^r 与绝缘强度相关性系数绝对值整体高于表面亲电指数极小值 ω_{min}^r 。表面亲电指数表征分子进行亲核反应时对应的分子表面位点吸引电子的能力。表面局部亲电指数极大值与表面局部亲电指数极小值都表示分子表面位点参与亲核反应的反应活性,两者具有一定的关联性。

3 气体介质绝缘强度预测模型

根据相关性分析的结果,在全局指数中选取相关性更高的亲电指数 ω ,在原子指数中分别选取表征亲电反应、亲核反应的简缩局部亲电指数最小值 ω_{min}^{CFF} 、简缩局部亲核指数最大值 E_{max}^{CFF} ,在分子表面参数中选取分子体积 V 、表面局部亲电指数极大值 ω_{max}^r 、表面局部亲核指数极小值 E_{min}^r 作为预测参量。采用多元回归方法对73种气体分子的相对绝缘强度进行预测,由于参数与相对绝缘强度之间并不只是简单的线性关系,对参数进行曲线估算后再进行多元非线性回归^[33-34],得到预测模型如式(6)~(12)所示。

$$Er = f_1(V) + f_2(\omega) + f_3(\omega_{min}^{CFF}) + f_4(E_{max}^{CFF}) + f_5(\omega_{max}^r) + f_6(E_{min}^r) + C \quad (6)$$

$$f_1(V) = aV + bV^2 + c \lg V \quad (7)$$

$$f_2(\omega_{min}^{CFF}) = d\omega_{min}^{CFF} + e(\omega_{min}^{CFF})^2 \quad (8)$$

$$f_3(E_{max}^{CFF}) = gE_{max}^{CFF} + h \ln(|E_{max}^{CFF}|) + i \exp(|E_{max}^{CFF}|) \quad (9)$$

$$f_4(\omega) = j\omega + k\omega^2 + l(1/\omega^2) + m \ln(\omega) \quad (10)$$

$$f_5(\omega_{max}^r) = n\omega_{max}^r + o\omega_{max}^r \quad (11)$$

$$f_6(E_{min}^r) = p \ln(E_{min}^r) + qE_{min}^r \quad (12)$$

将表1中相对绝缘强度试验值 E_m 和量化计算数据分别代入预测模型,得到相对绝缘强度 E_r 与微观参数的构效关系模型,图9为预测模型的可决系数与电子概率密度的关系。从图9可以看出,随电子概率密度的增加,预测模型的可决系数先增大后减小。在电子概率密度为0.000 05 a.u. 时,模型精度最优,可决系数 $R^2=0.812$,均方误差 $MSE=0.094$ 。图10为电子概率密度为0.000 05 a.u. 时,绝缘强度预测值与试验值散点图。从图10可以看出,预测结果与实验结果偏差较小,比较吻合。

本文对比了以往研究的预测模型精度,并将模型适用的气体数量进行扩充,如表2所示^[8,14,35-36],其中, α 为极化率, ϵ_v^q 为垂直亲和能, ϵ_v 为垂直电离能, A_s 为静电势总表面积, v 为分子表面总静电势方差,

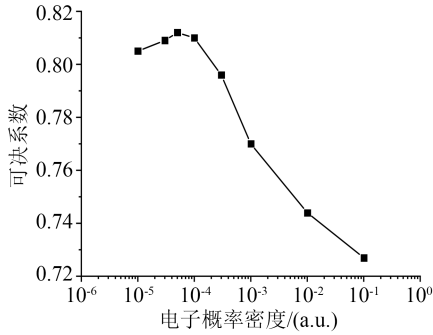


图9 可决系数随电子概率密度的变化规律

Fig.9 The variation law of determinability coefficient with electron probability density

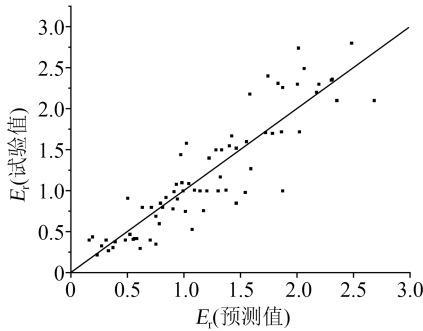


图10 相对绝缘强度预测模型拟合结果

Fig.10 Relative insulation strength prediction model fitting results

表2 预测模型气体数量及精度对比

Tab.2 Comparison of prediction model gas quantity and accuracy

模型	气体数量	R ²
$E_r = aa + b\epsilon_a + c$	24	0.602
	73	0.470
$E_r = aa^b \epsilon_a^c$	30	0.810
	73	0.601
$E_r = aA_s^2 + b\sigma_{tot}^2 + c\Pi + da\chi + e$	43	0.985
	73	0.732
$E_r = aD + b\bar{V}_s^+ + c\bar{V}_s^- + dMPI + eS_{PSA} + f\sigma_{tot}^2 + ga + h$	72	0.804
$Er = f_1(V) + f_2(\omega) + f_3(\omega_{min}^{CFE}) + f_4(E_{max}^{CFE}) + f_5(\omega_{max}^r) + f_6(E_{min}^r) + C$	73	0.812

σ_{tot}^2 为电荷平衡度, Π 为静电势平均偏差, χ 为电负性, D 为分子体积, MPI 为分子极性指数, S_{PSA} 为极性表面积, \bar{V}_s^+ 为表面正平均电势, \bar{V}_s^- 为表面负平均电势。模型考虑气体数量较少时, 预测精度一般较高。当气体数量增至70种以上时, 本文的模型精度最高, 部分模型精度降低明显, 适用性较局限。

4 结论

(1) 福井函数相关参数中, 亲电指数、局部简缩

亲电指数最小值、局部简缩亲核指数最大值、分子体积、局部表面亲电指数极大值、局部表面亲核指数极小值与绝缘强度相关性较强, 可用于气体介质绝缘强度预测。

(2) 预测模型精度受电子概率密度等值面的影响, 在电子概率密度为0.000 05 a.u. 时, 精度最优, 可决系数 $R^2=0.812$, 均方误差 $MSE=0.094$ 。

参考文献:

- [1] 高克利, 颜湘莲, 王浩, 等. 环保型气体绝缘输电线路(GIL)技术发展[J]. 高电压技术, 2018, 44(10): 3105-3113.
- [2] 沈腾达, 周文俊, 王宝山, 等. SF₆ 替代气体的分子构效关系研究进展[J]. 绝缘材料, 2022, 55(6): 1-5.
- [3] ROKUNOHE T, YAGIHASHI Y, ENDO F, et al. Fundamental insulation characteristics of air, N₂, CO₂, N₂/O₂ and SF₆/N₂ mixed gases[J]. Electrical Engineering in Japan, 2006, 155(3): 619-625.
- [4] 张英, 陈琪, 张晓星, 等. C₃F₄/CN/CO₂ 混合气体在均匀电场中的绝缘性能[J]. 高电压技术, 2018, 44(10): 3158-3164.
- [5] 张然, 王珏, 李璟, 等. 替代SF₆的环境友好混合气体c-C₄F₈/N₂绝缘特性[J]. 高电压技术, 2017, 43(2): 414-419.
- [6] 谭东现, 周柏杰, 蔡凡一, 等. 高气压CF₃I-N₂混合气体雷电冲击耐受特性及其在GIL中的应用[J]. 高电压技术, 2018, 44(10): 3150-3157.
- [7] JIAO J T, XIAO D M, ZHAO X L, et al. Analysis of the molecules structure and vertical electron affinity of organic gas impact on electric strength[J]. Plasma Science and Technology, 2016, 18(5): 554-559.
- [8] ZHANG C, SHI H, CHENG L, ZHAO K, et al. First principles based computational scheme for designing new SF₆ replacements[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2572-2578.
- [9] RABIE M, DAHL D A, DONALD S M A, et al. Predictors for gases of high electrical strength[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2013, 20(3): 856-863.
- [10] 陈庆国, 邱睿, 林林, 等. 基于密度泛函理论的SF₆潜在替代气体筛选[J]. 高电压技术, 2019, 45(4): 24-31.
- [11] 侯华, 余小娟, 周文俊, 等. 绝缘气体介电强度的构效关系[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(11): 2477-2484.
- [12] SUN H, LIANG L, WANG C, et al. Prediction of the electrical strength and boiling temperature of the substitutes for greenhouse gas SF₆ using neural network and random forest[J]. IEEE Access, 2020, 8: 124204-124216.
- [13] 刘关平, 杨帅, 张闹闹, 等. 基于电子定域化函数表面分析的气体介质绝缘强度预测[J]. 高电压技术, 2022, 48(6): 2208-2214.
- [14] 张闹闹, 杨帅, 刘关平, 等. 电子概率密度对气体绝缘强度预测的影响[J]. 高电压技术, 2022, 48(11): 4323-4329.
- [15] PARR R G, YANG W. Density-functional theory of the electronic structure of molecules[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1995, 46(1): 701-728.
- [16] CHRISTOPHE M, ANDRÉ G, ALEJANDRO T. New dual descriptor for chemical reactivity[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(1): 205-212.

- [17] YANG W, PARR R G. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,1985,82(20):6423-6726.
- [18] PABLO L, FRANCISCO M. Fukui function as a descriptor of the imidazolium protonated cation resonance hybrid structure[J]. *Organic Letters*,2004,6(11):1781-1783.
- [19] MELIN J, AYERS P W, ORTIZ J V. Removing electrons can increase the electron density: A computational study of negative Fukui functions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*,2007,111(40):10017-10019.
- [20] PARR R G, YANG W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*,1984,106(14):4049-4050.
- [21] PRATIM K C. *Chemical reactivity theory*[M]. Boca Raton: CRC Press,2009-02-23.
- [22] YANG W, MORTIER W J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*,1986,108(19):22175316.
- [23] 付蓉,卢天,陈飞武. 亲电取代反应中活性位点预测方法的比较[J]. *物理化学学报*,2014,30(4):628-639.
- [24] CHATTARAJ P K, MAITI B, SARKAR U. Philicity: A unified treatment of chemical reactivity and selectivity[J]. *Journal of Physical Chemistry A*,2003,107(25):4973-4975.
- [25] BRAND K P. Dielectric strength, boiling point and toxicity of gases-different aspects of the same basic molecular properties [J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1982, 17(5): 451-456.
- [26] ZHAO Y, TRUHLAR D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*,2008,119(1-3):215-241.
- [27] DEVINS J C. Replacement gases for SF₆[J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*,1980,EI-15(2):81-86.
- [28] VIJH A K. Communication on the relative electric strengths and the molecular weights of gases[J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*,1982,EI-17(1):84-87.
- [29] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. *Gaussian 16 users reference*[M]. Wallingford:Gaussian,2017.
- [30] SEMIDALAS E C, SEMIDALAS C E. Structure and vibrational spectra of p-coumaric acid dimers by DFT methods[J]. *Vibrational Spectroscopy*,2019,101:100-108.
- [31] JULIA A T, TIMUR A, MIA A Z, et al. Effects of configuration and substitution on C-H bond dissociation enthalpies in carbohydrate derivatives: A systematic computational study[J]. *The Journal of Organic Chemistry*,2022,87(2):1421-1433.
- [32] TIAN L, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [33] HAVARE O C. QSPR analysis with curvilinear regression modeling and topological indices[J]. *Iranian Journal of Mathematical Chemistry*,2019,10(4):331-341.
- [34] SHARMA A, ARORA N, MISHRA B K. Modified mathematical models for melting rate in submerged arc welding[J]. *Indian Welding Journal*,2007,40(4):21.
- [35] 林林,陈庆国,程嵩,等. 基于密度泛函理论的SF₆潜在可替代性气体介电性能分析[J]. *电工技术学报*,2018,33(18):4382-4388.
- [36] YU X J, HOU H, WANG B S. Prediction on dielectric strength and boiling point of gaseous molecules for replacement of SF₆ [J]. *Journal of Computational Chemistry*,2017,38(10):721-729.

收稿日期:2022-07-17 修回日期:2022-08-11

作者简介:汪雪逸(1998-),女(汉族),湖北荆州人,硕士生,主要从事绝缘强度构效关系的研究;通信作者:杨帅(1987-),男(汉族),湖北天门人,副教授,博士,主要从事高电压试验与气体绝缘特性的研究。