0254-6124/2019/39(1)-062–07 *Chin. J. Space Sci.* 空间科学学报

BAI Yun, SHI Hongxing, ZHAO Jing, WANG Geng, CHEN Yankun. Comparison between the electron capture capacity of SF_6 and CF_3Br (in Chinese). *Chin. J. Space Sci.*, 2019, **39**(1): 62-68. DOI:10.11728/cjss2019.01.062

六氟化硫和三氟溴甲烷对电离层电子捕获能力对比 *

白 云[1,2] 史红星[1,2] 赵 静[2] 王 庚[2] 陈言坤[2]

1(国民核化生防护国家重点实验室 北京 102205)

2(防化研究院 北京 102205)

摘 要 六氟化硫 (SF_6) 和三氟溴甲烷 (CF_3Br) 是目前发现的在电离层释放作用效果较好的两种物质. 利用气相色谱–电子捕获检测器 (GC-ECD) 对 SF_6 和 CF_3Br 的电子捕获能力进行实验研究, 并采用密度泛函理论 (DFT) 对两种物质进行理论计算, 最后对实验结果和理论计算结果进行对比分析. GC-ECD 实验结果表明, SF_6 和 CF_3Br 在 ECD 检测器上均有较好的响应, 且 CF_3Br 在 ECD 检测器上的响应强于 SF_6. DFT 理论计算结果表明, SF_6 和 CF_3Br 都具有捕获电子的潜力. 综合实验结果与理论计算结果可知, SF_6 和 CF_3Br 都具有捕获电子的潜力, 且均有较好的电子捕获效果, 相对于 SF_6, CF_3Br 电子捕获效果更好.

关键词 电子捕获能力, GC-ECD, 密度泛函, 六氟化硫, 三氟溴甲烷

中图分类号 P 354

Comparison between the Electron Capture Capacity of SF_6 and CF_3Br

BAI Yun[1,2] SHI Hongxing[1,2] ZHAO Jing[2]

WANG Geng[2] CHEN Yankun[2]

1(*Protection of National State Key Laboratory of Nuclear Metaplasia, Beijing* 102205)

2(*Institute of Chemical Defense, Beijing* 102205)

Abstract The sulfur hexafluoride (SF_6) and trifluoromethane (CF_3Br) are two kinds of ionospheric modification agents. The GC-ECD and DFT evaluation method for vacuum electron absorption are designed, and two methods are used to evaluate the SF_6 and CF_3Br. Finally, the results of two methods are compared and analyzed. The results of GC-ECD evaluation method show that SF_6 and CF_3Br have better response on ECD detector, and the response of CF_3Br on ECD detector is stronger than that of SF_6. The results of DFT evaluation method show that both SF_6 and CF_3Br have superior electron absorption capacity. Considering the results of the GC-ECD and DFT evaluation method, it can be seen that both SF_6 and CF_3Br have obvious electron absorption capacity and have superior electron absorption effect. The electron absorption effect of CF_3Br is superior to that of SF_6.

Key words electron capture capacity, GC-ECD, DFT, SF_6, CF_3Br

* 国家高技术研究发展计划项目资助 (2012AA7122019)

2017-11-28 收到原稿, 2018-04-18 收到修定稿

E-mail: baiyunustc@126.com

0　引言

近年来利用火箭、卫星作为搭载平台, 开展了大量化学物质释放扰动电离层环境的主动试验, 例如美国的萤火虫计划、IMS 试验、SPINEX 试验、CRRES 试验以及 NICARE 系列释放试验等 [1−3]. 中国在化学物质扰动电离层过程、扩散作用和引起电子密度损耗的机理方面进行了大量理论研究 [4−7]. 这些研究表明, 一方面电离层具备等离子体研究的优良环境, 利用化学释放来主动改变电离层可为研究等离子体物理过程提供研究手段, 对电离层等离子体环境的认识和探测具有重要意义; 另一方面可考察扰动后的电离层对电波传播的影响, 进而与军事应用研究联系起来.

六氟化硫和三氟溴甲烷是目前发现的作用效果较好的两种在电离层释放的化学物质, 对这两种物质在电离层的作用效果已有很多研究 [8,9]. 这里不考虑物质分子在电离层的释放和扩散过程, 只考虑物质分子对电子的吸收过程, 用化学的方法从微观角度研究这两种物质对真空电子捕获的难易程度, 为今后开展化学物质空间释放提供必要的理论支持.

通过实验研究和理论计算探讨了 SF_6 和 CF_3Br 对电子的吸收效果. 实验研究采用气相色谱–电子捕获检测器 (GC-ECD) 检测 SF_6 和 CF_3Br 的 ECD 响应信号, 理论计算利用计算化学软件 Gaussian, 采用密度泛函理论 (DFT) 根据分子的电子亲和能以及电荷分布进行计算分析.

1　实验部分

气相色谱–电子捕获检测器 (GC-ECD) 的工作机理是多种复杂化学反应在 ECD 反应池内同时进行. 首先 β 粒子 (即高能电子) 与载气分子发生电离反应, 形成基流 I_b, 然后电负性化学物质在 ECD 反应池内吸收电子, 形成池电流 I_e, 最后正负离子发生复合反应, 形成中性分子并排出池外. 因此, ECD 检测器响应的直接信号为 $I_b - I_e$, 从而可以对化学物质分子进行定量分析.

根据 ECD 检测器原理, 可以通过定量气体在 ECD 检测器上响应信号的对比得到不同气体分子对电子的捕获能力 [10]. 对于载气携带的纯组分气体, 由于不同物质的极性和沸点差异, 色谱柱对不同物质的催化和吸附作用强度不同, 等摩尔不同物质在色谱柱的流入流出比不同, 导致检测器内不同物质数量不同, 不能准确对比电子捕获能力. 这里通过小段色谱柱或者导管将进样口与检测器连接, 降低色谱柱对物质电子捕获能力判断的影响.

1.1　材料和方法

1.1.1　实验仪器和试剂

采用的实验仪器和试剂如下. Agilent 6890A 气相色谱仪, 电子捕获检测器 (ECD); 1.5 m 长 DB-5 毛细管色谱柱; SY-9506 配气仪; 皂膜流量计; JZ-06A 智能采样器; 1 L 气体采样袋; 100, 5, 2 mL 注射器; 6# 注射针; 25, 10, 1 μL 液相平头进样针; 1 mL 容量瓶. 试剂采用 99% 高纯氮, 99.999% 纯度六氟化硫及三氟溴甲烷 (密度为 100 ng·μL^{-1}).

1.1.2　实验方法

(1) 标准样品配制

SF_6 标准气体样品采用注射器配合气体采样袋的静态配气法配制. 利用皂膜流量计校正配气仪, 各充 1 L 氮气于若干 1 L 气体采样袋内作为空白样; 利用 100 mL 注射器连接钢瓶减压阀, 各抽取 100 mL 标准气作为母气; 利用 1 mL 注射器从 100 mL 注射器内抽取 1 mL 母气注入 1L 气体采样袋, 混合均匀后以该混合气为母气. 如此连续逐级稀释数次, 得到浓度分别为 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 4 μL·L^{-1} 的标准样品气.

CF_3Br 标准样品采用逐级配样法配制. 取 1 μL 母液, 利用正己烷稀释至 1 mL 的样品瓶内, 再取 1 μL 稀释液利用正己烷稀释至 1 mL. 然后, 分别取 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 μL 稀释液利用正己烷稀释至 1 mL, 由此得到该组分一系列不同浓度的标准样品.

SF_6 和 CF_3Br 标准样品的浓度序列见表 1.

表 1　SF 和 CF_3Br 标准样品的浓度序列

Table 1　Concentration sequence of SF_6 and CF_3Br

SF_6/(nL·L^{-1})	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2
CF_3Br/(μg·L^{-1})	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	—

(2) 测试条件

采用 1.5 m 长 DB-5 毛细管色谱柱, 设置恒流模式, 柱流量为 4 mL·min^{-1}, 分流比为 10∶1, 进样口温度为 200°C, 柱温为 210°C, 检测器温度为 250°C. SF_6 进样 2 mL, CF_3Br 进样 0.8 μL.

1.2 物质标准色谱峰

在上述测试条件下, 这里对 2 nL·L^{-1} 的 SF_6 和 0.2 μg·L^{-1} 的 CF_3Br 标准样品分别进行测试, 得到两种标准样品的色谱峰分别如图 1 和图 2 所示.

由图 1 和图 2 可知, SF_6 和 CF_3Br 在 ECD 检测器上均有较好的响应特性, 可以利用 ECD 检测结果对其进行定量分析, 进而评价其电子捕获能力.

1.3 标准曲线

在上述测试条件下, 这里分别对不同浓度的 SF_6 和 CF_3Br 标准样品依次进行测试分析. 以各组分的 ECD 积分响应值 (峰面积 A) 为因变量, 进样量 (N, 单位 mol) 为自变量, 绘制 SF_6 和 CF_3Br 的标准曲线如图 3 和图 4 所示. 以信噪比为 3 时的样品检出浓度为检出限, 各组分的回归方程、相关系数和检出限列于表 2.

由图 3、图 4 和表 2 可以看出, SF_6 和 CF_3Br 在 ECD 检测器上均有较好的响应, SF_6 在

$$4\times10^{-15}\sim1.63\times10^{-13}\,\text{mol}$$

范围内线性良好, 相关系数达 99.8%, 而 CF_3Br 在

$$1.34\times10^{-16}\sim2.12\times10^{-15}\,\text{mol}$$

范围内线性良好, 相关系数达 99.9%.

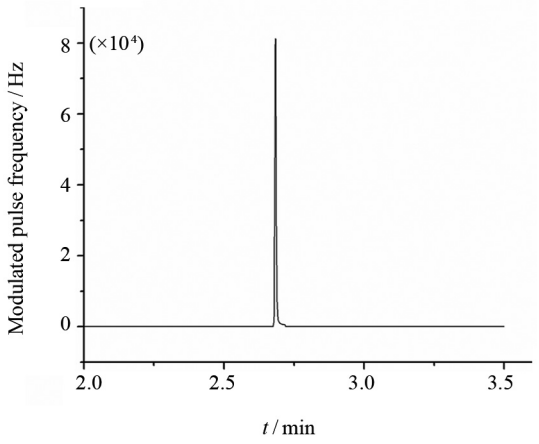

图 1 SF_6 标准色谱峰

Fig. 1 Standard chromatography peak of SF_6

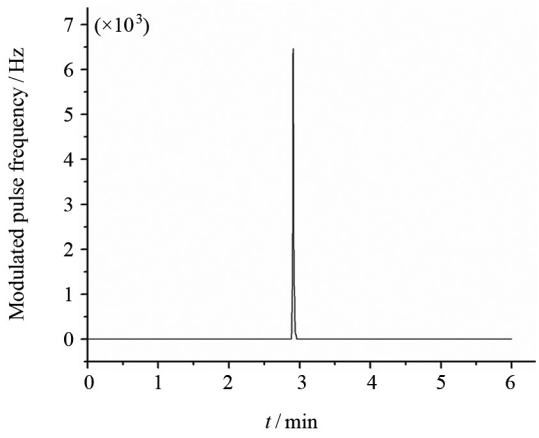

图 2 CF_3Br 标准色谱峰

Fig. 2 Standard chromatography peak of CF_3Br

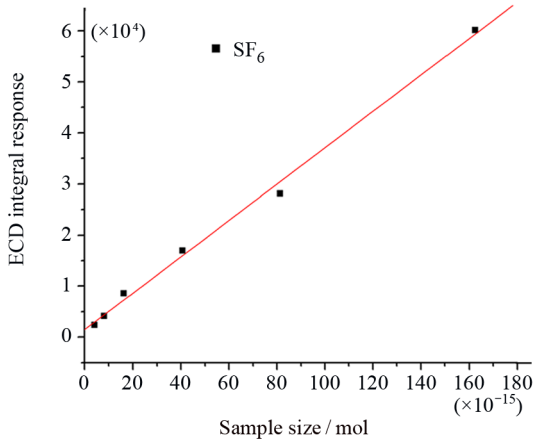

图 3 SF_6 标准曲线

Fig. 3 Standard curve of SF_6

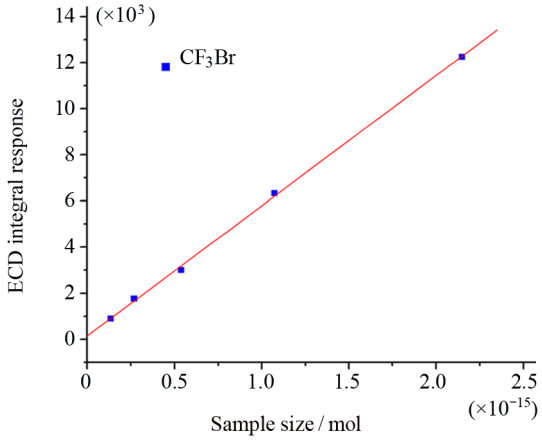

图 4 CF_3Br 标准曲线

Fig. 4 Standard curve of CF_3Br

设置进样量为 2×10^{-15} mol, 代入标准曲线和回归方程可知, SF_6 在 ECD 检测器上的响应值为 2.205×10^3, CF_3Br 在 ECD 检测器上的响应值为 1.1044×10^4. 由此可见, CF_3Br 在 ECD 检测器上的响应值大于 SF_6, 且随着进样量的增大, 这种趋势逐渐扩大.

由表 2 可知, SF_6 的检出限大于 CF_3Br. 检出限表征信噪比为 3 时的样品检出浓度, 表 2 的结果表明, 相比 SF_6, CF_3Br 在 ECD 检测器上更灵敏.

根据 ECD 检测器的原理可知, SF_6 和 CF_3Br 在检测器内参与了捕获电子的反应并具有较好的捕获效果. 分析图 3 和图 4 所示的标准曲线并综合考虑表 2 所示的回归方程和检出限可知, CF_3Br 的电子捕获能力强于 SF_6.

1.4　温度对物质 ECD 响应信号的影响

为了解环境温度对 SF_6 和 CF_3Br 电子捕获能力的影响, 在其他测试条件不变的情况下, 只改变检测器温度 (200°C, 250°C, 300°C), 得到如图 5 和图 6 所示的 ECD 响应信号随温度的变化曲线.

对比 200°C, 250°C, 300°C 下 SF_6 和 CF_3Br 的 ECD 响应值可知, 随着温度的增加, 两种组分在 ECD 检测器上的响应增大, 且在上述温度范围内, 检测器温度可以促进组分对电子的捕获反应.

2　理论计算

密度泛函理论 (DFT) 利用以函数为变量的函数对薛定谔方程进行求解. 密度泛函包括了电子相关, 将电子能量分为几个部分, 即动能、电子–核相互作用、库仑排斥以及其余部分的交换相关项. 因此, DFT 的计算结果比从头计算法 (HF 方法) 更好, 计算速度也快. Gaussian 软件提供了 B3LYP 方法和 B3PW91 方法.

采用密度泛函理论 B3LYP 方法, 利用 Gaussian 软件, 计算在 6-31G(d) 基组水平下 SF_6 和 CF_3Br 分子及得到一个电子后的离子全优化几何构型, 同时进行简正振动分析, 如果无虚频即为稳定构象 [11]. 几何构型优化使用 Berny 梯度优化法, 收敛精度取程序内定值.

2.1　电荷分布

利用 Gaussian 软件计算得到 SF_6 和 CF_3Br 两种物质基态分子及其 -1 价阴离子的电荷分布, 分别

表 2　SF_6 和 CF_3Br 的回归方程、线性相关系数及检出限

Table 2　Regression equation, linear correlation coefficient and detection limit of SF_6 and CF_3Br

物质	回归方程	线性相关系数/(%)	检出限/mol
SF_6	$A = 1493 + 356.2\,N$	99.8	0.51×10^{-15}
CF_3Br	$A = 152 + 5446\,N$	99.97	0.03×10^{-15}

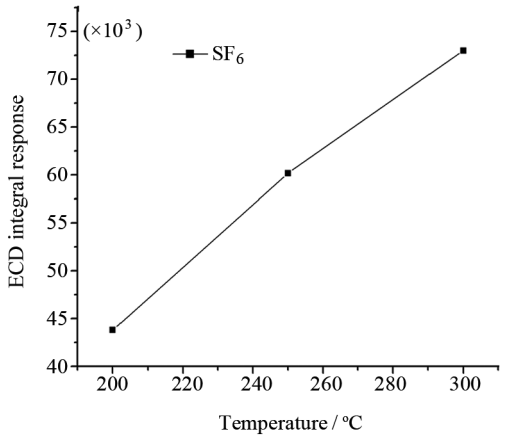

图 5　SF_6 的 ECD 响应信号随温度变化曲线

Fig. 5　ECD response of SF_6 with temperature

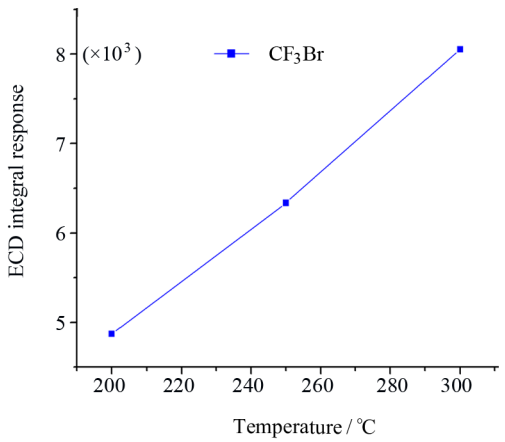

图 6　CF_3Br 的 ECD 响应信号随温度变化曲线

Fig. 6　ECD response of CF_3Br with temperature

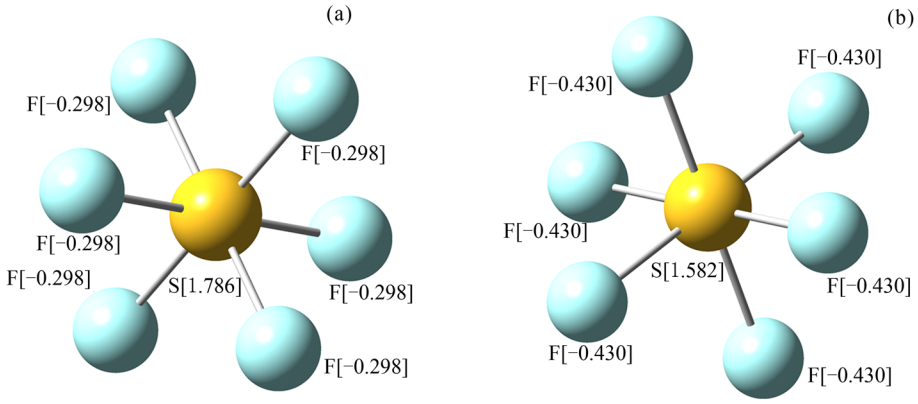

图 7 SF_6 基态分子电荷 (a) 及 −1 价阴离子电荷 (b) 分布

Fig. 7 Charge distribution of SF_6 molecule (a) and its −1 valence ion (b)

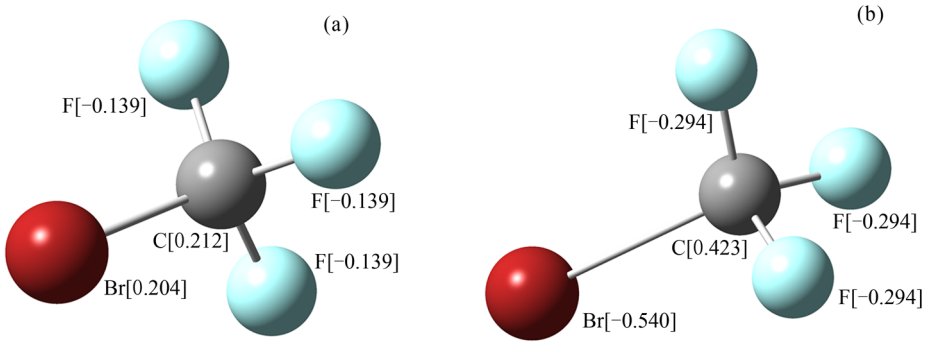

图 8 CF_3Br 基态分子电荷 (a) 及 −1 价阴离子电荷 (b) 分布

Fig. 8 Charge distribution of CF_3Br molecule (a) and its −1 valence ion (b)

如图 7 和图 8 所示.

基态 SF_6 分子构型为以 S 原子为中心的正八面体结构, S-F 键长为 173.485 pm. 引入一个电子后, 构型依旧为正八面体结构, S-F 键长变为 183.349 pm, 即分子结构变大. 比较 SF_6 分子与 −1 价离子的电荷分布图可知, F 原子具有容纳电子的能力, 中心 S 原子携带较多正电荷, 能够对电子产生吸引作用, 因此 SF_6 具有较好的电子捕获潜力.

基态 CF_3Br 中, C-F 键长为 138.686 pm, C-Br 键长为 193.369 pm. 引入一个电子后, C-F 键长变为 143.462 pm, C-Br 键长为 263.179 pm. 从图 8(a) 可以看出, Br 原子带有正电荷且体积很大, 易于电子的进攻, 且中心 C 原子携带的电荷与 F 原子携带的负电荷电荷差较大, 观察前后电荷分布情况可知, F 原子和 Br 原子均有容纳电子的能力, 因此 CF_3Br 也具有较好的电子捕获潜力.

2.2 电子亲和能

电子亲和能一般指体系增加一个电子后能量的变化, 表征该分子获得一个电子的能力. 在 Gaussian 计算中, 电子亲和能分为绝热电子亲和能和垂直电子亲和能. 这里采用绝热电子亲和能, 即对分子和其阴离子分别进行几何构型优化得到能量差 [7,8]. 在优化结构的基础上得到分子及离子的稳定构象能量值, 通过比较两者的能量差得到分子的电子亲和能. 计算得到 SF_6 和 CF_3Br 在常温常压下的电子亲和能 (见表 3).

由表 3 的数据可以清晰看出, SF_6 的电子亲和能大于 CF_3Br. 由此可知, SF_6 获得电子的能力强于 CF_3Br. 但是根据 GC-ECD 实验结果, SF_6 对电子的捕获能力弱于 CF_3Br. SF_6 和 CF_3Br 与电子的

表 3　SF_6 和 CF_3Br 的电子亲和能

Table 3　Electron affinity energy of SF_6 and CF_3Br

	基态能量/a.u.	−1 价离子能量/a.u.	电子亲和能/eV
SF_6	−996.782 833	−996.960 399	4.832
CF_3Br	−2 909.127 658	−2 909.195 571	1.848

表 4　SF_6 和 CF_3Br 与电子的反应过程

Table 4　Reaction process between SF_6, CF_3Br and electron

序号	反应方程	反应速率/($cm^3 \cdot s^{-1}$)
1	$SF_6 + e \xrightarrow{k_1} SF_5^- + F$	$k_1 = \dfrac{2.2 \times 10^{-7}}{1 + 0.0016\exp(4770/T_e)}$
2	$SF_6 + e \underset{k_c}{\overset{k_a}{\longleftrightarrow}} (SF_6^-)^* \xrightarrow{k_b} SF_6^-$	$k_a = 4.00 \times 10^{-4}$ $k_b = k_a/10$ $k_c = 2.2 \times 10^{-7}/[1 + 640\exp(-4770/T_e)]$
3	$CF_3Br + e \xrightarrow{k_3} CF_3 + Br^-$	$k_3 = \dfrac{2.8 \times 10^{-7}}{1 + 0.6\exp(998/T_e)}$

注　T_e 为电子温度.

主要反应历程列于表 4[12,13].

由表 4 可知, SF_6 与电子的反应有两种路径. 一是 SF_6 与电子反应生成 SF_5^-, 反应速率在 10^{-7} 量级; 而另一反应路径为 SF_6 与电子反应生成 SF_6^-, 反应速率在 10^{-9} 量级. 对比两个反应的反应速率可知, 在 SF_6 与电子的反应过程中, 生成 SF_5^- 的反应路径占优势地位, 生成 SF_6^- 的路径占劣势. 由于生成 SF_5^- 的反应为吸热反应, 导致虽然 SF_6 的电子亲和能大于 CF_3Br, 但 SF_6 与电子的反应速率反而弱于 CF_3Br, 见表 4 中反应方程 1 和反应方程 3.

3　结论

利用气相色谱–电子捕获检测器 (GC-ECD), 研究了 SF_6 和 CF_3Br 在 GC-ECD 上的响应. 根据密度泛函理论 B3LYP 方法, 利用 Gaussian 09 程序, 计算 SF_6 和 CF_3Br 获得一个电子前后的电荷分布和电子亲和能.

GC-ECD 实验结果表明, SF_6 和 CF_3Br 在 ECD 检测器上均具有较好的响应, 并且在相同条件下, CF_3Br 在 ECD 检测器上的响应信号强于 SF_6, 这说明 CF_3Br 的电子捕获能力强于 SF_6. Gaussian 理论计算结果也表明 SF_6 和 CF_3Br 均具有较好的捕获电子潜力.

综合 GC-ECD 实验结果与 Gaussian 理论计算结果可知: GC-ECD 实验与 Gaussian 理论计算相结合的方法可以有效评价物质对电子的捕获作用; SF_6 和 CF_3Br 均具有捕获电子的潜力, 并且具有较好的电子吸收效果; 相对于 SF_6, CF_3Br 的电子捕获效果更佳.

参考文献

[1] XU Zhengwen, ZHAO Haisheng, XU Bin, *et al.* Latest development of chemical releases in ionosphere [J]. *Chin. J. Radio Sci.*, 2017, **32**(2): 221-226 (许正文, 赵海生, 徐彬, 等. 电离层化学物质释放实验最新研究进展 [J]. 电波科学学报, 2017, **32**(2): 221-226)

[2] BERNHARDT P A. A critical comparison of ionospheric depletion chemicals [J]. *J. Geophys. Res.*, 1987, **92**(A5): 4617-4628

[3] BERNHARDT P A. Chemistry and dynamics of SF_6 injections into the F region [J]. *J. Geophys. Res.*, 1984,

89(A6): 3929-3937

[4] HUANG Yong, SHI Jiaming, YUAN Zhongcai. Ionosphere electron density depletion caused by chemical release [J]. *Chin. J. Geophys.*, 2011, **54**(1): 1-5 (黄勇, 时家明, 袁忠才. 释放化学物质耗空电离层电子密度的研究 [J]. 地球物理学报, 2011, **54**(1): 1-5)

[5] HU Yaogai, ZHAO Zhengyu, XIANG Wei. Radio wave propagation effects produced by chemical releases in the ionosphere [J]. *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.*, 2011, **16**(3): 249-254

[6] HU Yaogai, ZHAO Zhengyu, ZHANG Yuannong. Disturbance effects of some representative chemical releases in ionosphere [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2010, **59**(11): 8293-8303 (胡耀垓, 赵正予, 张援农. 几种典型化学物质的电离层释放效应研究 [J]. 物理学报, 2010, **59**(11): 8293-8303)

[7] HUANG Wengeng, GU Shifen. Ionospheric disturbances produced by artificially chemical releases [J]. *Chin. J. Space Sci.*, 2005, **25**(4): 254-258 (黄文耿, 古士芬. 化学物质释放人工改变电离层 [J]. 空间科学学报, 2005, **25**(4): 254-258)

[8] FENG Jie, ZHAO Haisheng, XU Zhengwen, *et al.* Effects of Ba and SF_6 combined releases in the ionosphere on radio wave propagation [J]. *Chin. J. Radio Sci.*, 2016, **31**(3): 585-591 (冯杰, 赵海生, 许正文, 等. 电离层中 Ba 和 SF_6 复杂释放的电波传播效应研究 [J]. 电波科学学报, 2016, **31**(3): 585-591)

[9] WANG Sicheng, FANG Hanxian, YANG Shenggao, *et al.* Disturbance effects of SF_6 and H_2O released in ionosphere [J]. *Progress in geophysics*, 2012, **27**(6): 2464-2469 (汪四成, 方涵先, 杨升高, 等. 化学物质 SF_6 和 H_2O 释放扰动电离层比较研究 [J]. 地球物理学进展, 2012, **27**(6): 2464-2469)

[10] ZHU Minghua, HU Ping. Instrument Analysis. 4th Edition [M]. Beijing: Higher Education Press, 2008(朱明华, 胡坪. 仪器分析 [M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2008)

[11] LI Qi, HUANG Yuanhe, CHEN Yuanju. Structure Chemistry [M]. Beijing: Beijing Normal University Press, 2008 (李奇, 黄元河, 陈光巨. 结构化学 [M]. 北京: 北京师范大学出版社, 2008)

[12] ZHAO Haisheng, XU Zhengwen, WU Zhensen, *et al.* A three dimensional refined modeling for the effects of SF_6 release in ionosphere [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2016, **65**(20): 209401 (赵海生, 许正文, 吴振森, 等. 电离层中释放六氟化硫效应的三维精细模拟研究 [J]. 物理学报, 2016, **65**(20): 261-271)

[13] HUANG Yong, SHI Jiaming, YUAN Zhongcai. Comparison of ionospheric modification by different chemicals release [J]. *Chin. J. Space Sci.*, 2012, **32**(1): 33-39 (黄勇, 时家明, 袁忠才. 释放不同化学物质对电离层扰动的比较 [J]. 空间科学学报, 2012, **32**(1): 33-39)