

УДК 621.384.8:546.47'131

ИОНИЗАЦИЯ ПАРА НАД ДИХЛОРИДОМ ЦИНКА ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Н. В. Багаратьян, А. В. Макаров, П. Ю. Алешко-Ожевский*

(кафедра физической химии)

Методом электронного удара изучены процессы ионизации пара над $ZnCl_2$. Определены потенциалы появления ионов. Рассмотрены и проанализированы механизмы образования ионов в масс-спектре пара. Предложен индивидуальный масс-спектр димерных молекул Zn_2Cl_4 .

Принято считать, что основным компонентом пара над дихлоридом цинка является мономер, а содержание димера составляет от 1 до 10 %. Такой вывод основан на данных работ [1–8], авторы которых, за исключением работы [4], использовали масс-спектральный метод изучения пара. В ряде случаев исследования сводились к получению масс-спектра и его качественной интерпретации. Так, в [1] зарегистрированы ионы Zn^+ , $ZnCl^+$, $ZnCl_2^+$, $ZnCl_3^+$, $ZnCl_4^+$, а в [3] – даже $ZnCl^{++}$. Более подробную информацию о масс-спектрах можно встретить в других работах:

$$Zn^+ : ZnCl^+ : ZnCl_2^+ : Zn_2Cl_3^+ = 7.3 : 13.6 : 100 : 1.3 [5];$$

$$Zn^+ : ZnCl^+ : ZnCl_2^+ = 3.2 : 5.9 : 100 [7];$$

$$Cl^+ : HCl^+ : Zn^+ : ZnCl^+ : ZnCl_2^+ : Zn_2Cl_3^+ : Zn_2Cl_4^+ = \\ = 2.3 : 0.9 : 5.2 : 9.0 : 100 : 0.7 : 0.06 [8].$$

Несмотря на наблюдаемые различия, масс-спектры пара в указанных здесь и далее работах в общем отражают тенденцию к увеличению ионных токов от Zn^+ к $ZnCl_2^+$.

К настоящему времени сформировалось следующее представление о природе формирования ионов в масс-спектре пара дихлорида цинка. Считают, что ионы Cl^+ , Zn^+ , $ZnCl^+$ и $ZnCl_2^+$ образуются при ионизации мономеров ($ZnCl_2$); ионы $Zn_2Cl_3^+$ и $Zn_2Cl_4^+$ образуются при ионизации димеров (Zn_2Cl_4). Из упомянутых выше работ только в [2, 6] были исследованы кривые эффективности ионизации (КЭИ) и определены потенциалы появления ионов. Следует особо отметить, что на данных работы [2] до настоящего времени базируется большинство литературных данных, в частности [9], где рекомендована величина потенциала ионизации молекулы $ZnCl_2$ ($IP = 11.7 \pm 0.5$ эВ).

С нашей точки зрения масс-спектральные исследования [2, 6] имеют ряд недостатков.

1. Отсутствует предшествующая регистрации КЭИ информация о подготовке к работе электронной пушки.

2. Не приведены КЭИ, дающие наглядную картину изменения сечения ионизации с образованием того или иного сорта ионов от энергии ионизирующих электронов.

3. Отсутствуют сведения о регистрации фоновой составляющей КЭИ.

4. Не аргументированы схемы образования ионов.

Сложившаяся ситуация послужила стимулом для проведения новых исследований паровой фазы над $ZnCl_2$, в частности, для регистрации и анализа КЭИ, а также для интерпретации масс-спектра.

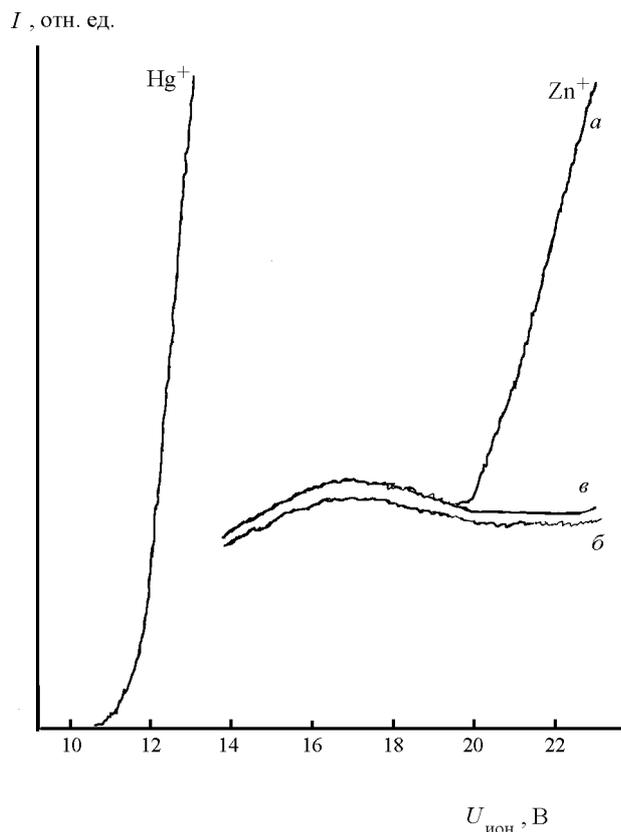


Рис. 1. Кривая эффективности ионизации для ионов Zn^+ (объяснения см. в тексте)

* Студент V курса факультета ВМиК МГУ им. М. В. Ломоносова.

Работу проводили на масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных исследований и определения потенциалов появления ионов [10]. Подвижная заслонка, помещенная на пути молекулярного пучка, позволяла отдельно регистрировать масс-спектр пара, истекающего из эффузионной ячейки, и фон прибора. Информация о материале эффузионной ячейки, ее геометрических параметрах, а также сведения о препарате и подготовке его к работе изложены в [8].

Сняты КЭИ с образованием ионов Zn^+ , $ZnCl^+$, $ZnCl_2^+$, $Zn_2Cl_3^+$ (рис. 1, 2), из которых найдены потенциалы появления (AP) этих ионов. Полученные величины приведены в таблице вместе с измеренным относительным масс-спектром пара над дихлоридом цинка. Для калибровки шкалы энергий электронов использовали ионы Hg^+ (потенциал ионизации 10.44 эВ [9]). Обработку КЭИ проводили методом экстраполированной разности Уоррена [11].

Анализ КЭИ и полученных потенциалов появления показал следующее:

1. Образование иона $Zn_2Cl_4^+$ несомненно связано с ионизацией одноименных молекул. Потенциал появления иона $Zn_2Cl_3^+$ относится к процессу диссоциативной ионизации димеров, который протекает по схеме



2. Потенциал появления иона $ZnCl_2^+$ отнесен к процессу ионизации мономеров



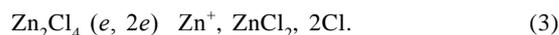
он примерно на 1.5–1.7 эВ превышает величину потенциалов, полученную в [2, 6].

3. КЭИ для ионов Zn^+ (рис. 1, кривая a) имеет сложную форму, обусловленную образованием этих ионов в результате по меньшей мере двух разных процессов. На-

чальный участок этой КЭИ соответствует образованию ионов Zn^+ из атомов Zn (Zn^+ ат.), а следующий за ним участок крутого подъема кривой – процессу диссоциативной ионизации молекул дихлорида цинка ($Zn_{оск}^+$).

На рис. 1 кривая a – суммарная кривая для ионов Zn^+ , кривая b – кривая образования ионов Zn^+ из атомов Zn плюс углеводородный фон прибора (получена путем перекрывания молекулярного пучка подвижной заслонкой), кривая $в$ – кривая, полученная путем умножения значений кривой b на некоторый коэффициент. Разностная кривая между кривыми a и $в$ принималась соответствующей образованию ионов Zn^+ в результате процесса диссоциативной ионизации молекул дихлорида цинка. Эту кривую совместно с кривой для стандарта (Hg^+) обрабатывали по методу Уоррена [11]. Полученное при этом значение AP для ионов Zn^+ приведено в таблице.

Расчет показал, что образование ионов Zn^+ из молекул $ZnCl_2$ при нейтральных осколках $2Cl$ требует энергии 16.01 эВ, в то время как измеренный нами AP ($Zn_{оск}^+$) значительно выше. В то же время образование ионов Zn^+ из молекул Zn_2Cl_4 при нейтральных осколках $ZnCl_2$ и $2Cl$ требует энергии 17.81 эВ. Измеренный нами AP ($Zn_{оск}^+$) составляет 17.7 эВ. Таким образом, образование ионов $Zn_{оск}^+$ мы отнесли к процессу



В предположении линейной зависимости интенсивности от энергии электронов было найдено, что при энергии электронов 50 эВ около 95% от общей интенсивности ионов Zn^+ образовано из молекул Zn_2Cl_4 .

Интересно отметить, что данные [2] в соответствии с рекомендованной там же схемой



Потенциалы появления ионов (AP , эВ) и относительные масс-спектры пара дихлорида цинка (I , отн. ед.)

Ион	Cl^+	Zn^+	$ZnCl^+$	$ZnCl_2^+$	$Zn_2Cl_3^+$	$Zn_2Cl_4^+$	Примечание
AP	19.6–0.3	14.6–0.3	13.7–0.2	11.7–0.2	–	–	[2]
I	74.3	18.6	12.3	100	–	–	683 К, 70 эВ
AP	–	–	13.0–0.5	11.5–0.5	–	–	[6]
I	–	–	14	100	0.01	–	510 К, 70 эВ
AP	–	17.7–0.3	12.9–0.3	13.3–0.3	12.2–0.5	–	Данные настоящей работы*
(n)	–	(5)	(5)	(6)	(2)	–	–
I	–	4.6	22.6	100	4.6	1.3	608 К, 70 эВ

* Со знаком \pm приведены погрешности, включающие ошибку воспроизводимости и точность метода. (n) – число измерений.

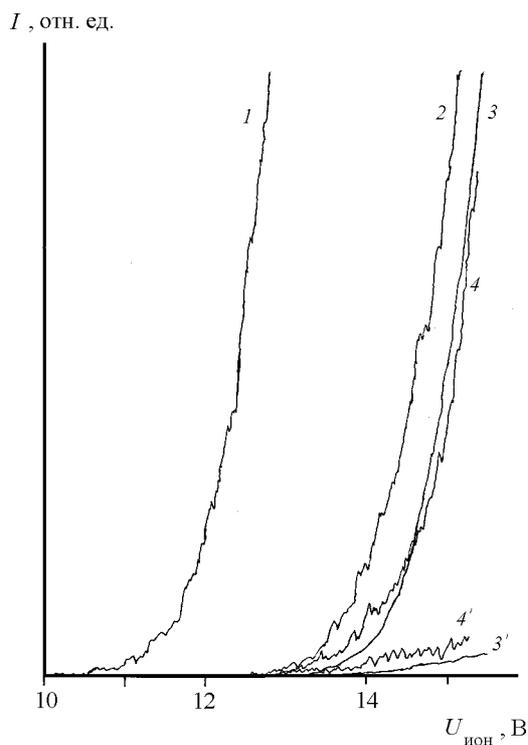


Рис. 2. Кривые эффективности ионизации для ионов: 1 – Hg^+ ; 2 – Zn_2Cl_3^+ + фон; 3 – ZnCl_2^+ + фон; 4 – ZnCl^+ + фон; 3' и 4' – соответствующий фон (фон для 2 не приведен)

и с использованием уравнения энергетического баланса

$$AP(\text{Zn}^+) = D_0(\text{Zn-Cl-Cl}) + IP(\text{Zn}) \quad (5)$$

не реализуются. В равной мере не подходят и другие варианты, в том числе, вариант образования ионной пары:



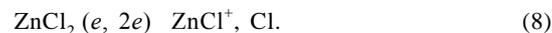
В то же время величина энергии диссоциации D_0 , вычисленная по уравнению

$$AP(\text{Cl}^+) = D_0(\text{Zn-Cl-Cl}) + IP(\text{Cl}) \quad (7)$$

с использованием $AP(\text{Cl}^+) = 19.6$ эВ [2] с точностью до 0.06 эВ совпадает с той же величиной, рассчитанной из данных [9].

4. Образование иона ZnCl^+ нельзя связать с фрагмен-

тацией молекул Zn_2Cl_4 . Единственно возможный вариант, который следует принять, – это образование ионов ZnCl^+ из мономеров



Полученный в настоящей работе $AP(\text{ZnCl}^+)$, по-видимому, занижен. Причина этого может заключаться в присутствии некоторой доли соответствующих молекулярных ионов, появление которых в паре инициируется процессами восстановления ZnCl_2 атомарным цинком. Такой вариант, как показывают данные [12], вполне возможен. В соответствии с [9] по уравнению

$$AP(\text{ZnCl}^+) = D_0(\text{ZnCl-Cl}) + IP(\text{ZnCl}) \quad (9)$$

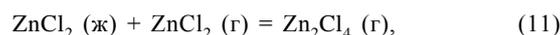
оценена отсутствующая в литературе величина $IP(\text{ZnCl})$, минимальная величина которой составляет приблизительно 8.6 эВ.

Приведенная в настоящей работе интерпретация масс-спектра пара в принципе не должна сильно повлиять на дальнейшие расчеты в отношении мономеров, но она может заметно сказаться на расчетах для димеров.

По принятой в настоящей работе схеме процессов ионизации и в соответствии со снятым нами масс-спектром (таблица) ток ионов Zn^+ вносит существенный вклад (более 40%) в общий ионный ток димеров:

$$\sum_i I_{i, \text{Zn}_2\text{Cl}_4} = I_{\text{Zn}^+} + I_{\text{Zn}_2\text{Cl}_3^+} + I_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4^+} \quad (10)$$

Это обстоятельство станет более понятным, если в качестве примера привести ситуацию, когда константа равновесия K_p (608 K) гетерогенной реакции



рассчитанная по известному уравнению [13], связывающему измеряемые величины ионного тока и температуру с парциальным давлением, окажется примерно в 2 раза больше константы, вычисленной на базе старых представлений об индивидуальных масс-спектрах мономеров и димеров, когда, например,

$$\sum_i I_{i, \text{Zn}_2\text{Cl}_4} = I_{\text{Zn}_2\text{Cl}_3^+} + I_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4^+} \quad (12)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keneshea F. J., Cubicciotti D.D. // J. Chem. Phys. 1964. **40**. P. 191.
2. Kiser R. W. et al. // Advances Chem. 1968. **72**. P. 153.
3. Matsumoto K., Kiba N., Takeuchi T. // Anal. Chem. 1971. **43**. P. 1691.
4. Topor L., Moldoveani I. // Rev. Roum. Chem. 1972. **17**. P. 1705.
5. Shafer H., Binnemies M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. **410**. P. 251.
6. Новикова Л. Н. Масс-спектрометрическое исследование хлоридов 3d-элементов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1978. С. 18.
7. Skudlarski K., Dudek J., Kapala J. // J. Chem. Thermodynamics. 1987. **19**. P. 151.
8. Буланов А. Д. и др. // Высокочистые вещества. 1991. № 5. С. 95.
9. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник. М., 1974. С. 351.
10. Багаратьян Н.В., Макаров А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 91.
11. Warren J. W. // Nature. 1950. **165**. P. 810.
12. Corbett J. D., Lunde R. A. // Inorg. Chem. 1967. **6**. P. 2199.
13. Сидоров Л. Н. и др. Масс-спектральные термодинамические исследования. М., 1985. С. 83.