

УДК 541.124.7:546.831'546.141+621.384.8

## ИОНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА СИСТЕМЫ $Zr-ZrBr_4$

Н.В. Багаратьян, А.В. Макаров, С.Г. Збежнева

(кафедра физической химии)

Методом электронного удара изучены процессы ионизации перегретого пара системы  $Zr-ZrBr_4$ . Зарегистрирован масс-спектр газообразных молекул  $ZrBr_4$ . В перегретом паре обнаружены молекулы  $ZrBr_3$ . Определены потенциалы ионизации молекул  $ZrBr_4$  и  $ZrBr_3$ :  $IP(ZrBr_4) = 10,96 \pm 0,11$  эВ;  $IP(ZrBr_3) = 8,3 \pm 0,2$  эВ. Оценены верхние пределы потенциалов ионизации молекул  $ZrBr_2$  и  $ZrBr$ :  $IP(ZrBr_2) \leq 10$  эВ;  $IP(ZrBr) \leq 9,2$  эВ.

Целью настоящей работы являлся поиск условий существования в газовой фазе низших бромидов циркония с последующим изучением их методом электронного удара. Один из путей решения этой задачи – это перегрев пара тетрабромида циркония.

Препарат  $ZrBr_4$  синтезировали и очищали по методике [1]. Работу проводили на масс-спектрометре МХ-1301, переоборудованном для высокотемпературных исследований и определения потенциалов появления ионов [2].

Для изучения испарения тетрабромида циркония была разработана и изготовлена двойная эффузионная ячейка (рис.1). Обе камеры: верхняя (1) и нижняя (2) изготовлены из циркония, соединительный канал (3) – из графита. Для увеличения числа активных столкновений газообразных молекул со стенками ячейки в камеру 1 помещали циркониевую стружку.

Препарат  $ZrBr_4$  помещали в камеру 2. Камеру 1 нагревали печью сопротивления из молибденовой проволоки (диаметр 0,5 мм) с алундовыми изоляторами и окруженную танталовыми экранами. Камеру 2 нагревали за счет теплопередачи по соединительному каналу 3. Температуру обеих камер измеряли с помощью термопар Pt–Pt/Rh (10%), приваренных к ним точечной сваркой.

По данным [3], давление пара  $ZrBr_4$  порядка  $10^{-4}$  атм (верхняя граница Кнудсенского метода определения давления пара) достигается при температуре 435 К. При данной конструкции двойной эффузионной ячейки было обнаружено, что если камера 2 будет нагрета до 435 К, то перепад температур между обеими камерами составит  $30^\circ$ .

Было изготовлено дополнительное охлаждающее устройство, представляющее собой закрепленный на патрубках рубашки охлаждения испарителя массивный медный кожух, вплотную прилегающий к камере 2.

При использовании этого устройства перепад температур камер 1 и 2 составил  $1000^\circ$  (камера 2 была нагрета до 435 К).

При энергии ионизирующих электронов 50 эВ и при  $T_1 = 761$  К,  $T_2 = 445$  К ( $T_1$  и  $T_2$  – температура камер 1 и 2 соответственно) снят масс-спектр пере-

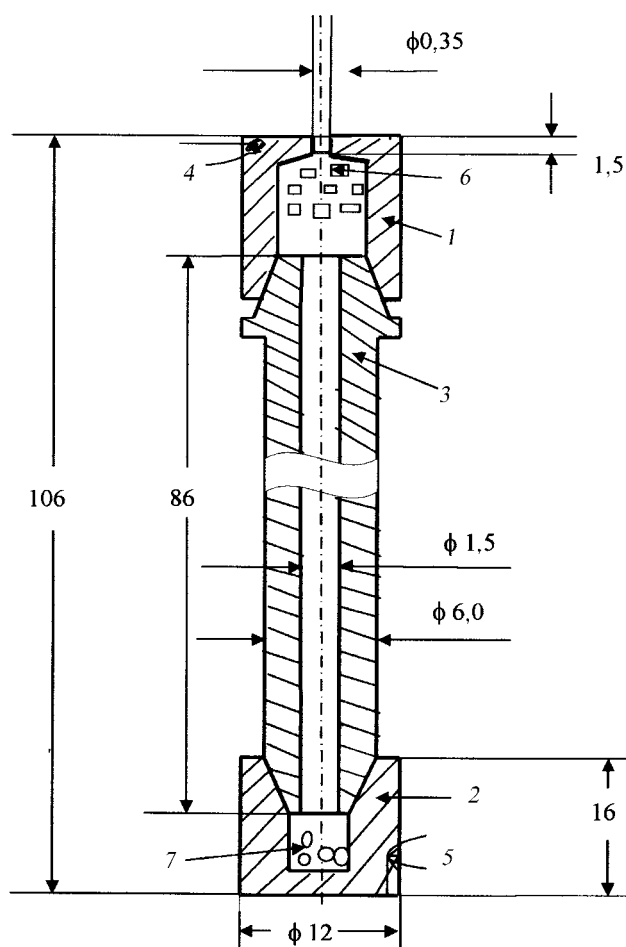


Рис. 1. Двойная эффузионная ячейка: 1 – верхняя камера; 2 – нижняя камера; 3 – соединительный канал; 4, 5 – термопары; 6 – стружка; 7 –  $ZrBr_4$

Относительный масс-спектр перегретого пара системы Zr–ZrBr<sub>4</sub> и потенциалы появления ионов (эВ)\*

Ион	ZrBr <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ZrBr <sub>3</sub> <sup>+</sup>	ZrBr <sub>2</sub> <sup>+</sup>	ZrBr <sub>2</sub> <sup>++</sup>	ZrBr <sup>+</sup>	Zr <sup>+</sup>	T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> , К
I <sub>общ</sub>	100	99,5	22,6	8,7	16,6	9,8	761/445
AP	10,96±0,11 (17)	11,88±0,13 (12)	17,1±0,2 (9)	33,5±0,7 (4)	22,4±0,5 (3)	14,3±0,5 (4) 26,0±0,5 (5)	747–813/437–464

\*Со знаком ± приведены погрешности, включающие 95%-й доверительный интервал, а для ионов ZrBr<sub>4</sub><sup>+</sup> и ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup> учтены систематические ошибки измерений AP ионов (по 0,1 эВ); в скобках приведено число измерений.

гретого пара системы Zr–ZrBr<sub>4</sub>. Полученные данные, пересчитанные на полный изотопный состав, приведены в таблице. Кроме представленных в таблице ионов в масс-спектре обнаружены в незначительных количествах ионы Br<sup>+</sup>, Br<sup>++</sup>, HBr<sup>+</sup>, HBr<sup>++</sup>.

Сняты кривые эффективности ионизации (КЭИ) с образованием ионов при температурах T<sub>2</sub> = 437–464 К и T<sub>1</sub> = 747–813 К. Некоторые КЭИ представлены на рис. 2. В качестве стандарта при определении потенциалов появления (AP) ионов использовали ионы Hg<sup>+</sup> из Hg (потенциал ионизации 10,44 эВ [4]). Обработку КЭИ для ионов ZrBr<sub>4</sub><sup>+</sup> и ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup> проводили модифицированным методом экстраполированной разности [5], а для остальных ионов – методом Уоррена [6]. Полученные потенциалы появления ионов (таблица) принимали рав-

ными адиабатическим и использовали для дальнейших расчетов; необходимые для расчетов данные взяты из [4].

Результаты обработки КЭИ показали, что ионы ZrBr<sub>4</sub><sup>+</sup> являются молекулярными, остальные – осколочными.

Разность измеренных величин потенциалов появления ионов ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup> и ZrBr<sub>4</sub><sup>+</sup> представляет собой верхний предел величины D<sub>0</sub>(Br–ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup>) ≤ 0,9 эВ. При работе в указанном температурном режиме в масс-спектре не было обнаружено ионов ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup>, имеющих более низкий потенциал появления. Следовательно, перегрев пара на ~350° не приводит к появлению заметного количества молекул ZrBr<sub>3</sub>.

Однако при более значительном перегреве пара ZrBr<sub>4</sub> (T<sub>2</sub> = 475 К и T<sub>1</sub> = 1365 К) КЭИ для ионов ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup> имеют сложную форму, указывающую на то, что протекают два разных процесса (рис. 2). При этом потенциалы появления ионов ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup>, образованных в результате этих процессов, составляют 8,3±0,2 эВ (5 измерений) и 11,5±0,5 эВ (3 измерения). Первый потенциал появления отнесен нами к образованию ионов ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup> из молекул ZrBr<sub>3</sub>, т.е. он является потенциалом ионизации (IP) одноименных молекул, второй – к образованию из молекул ZrBr<sub>4</sub>. Некоторое уменьшение значения AP для ионов ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup> из молекул ZrBr<sub>4</sub> по сравнению с приведенным в таблице (значение 11,88 эВ, полученное при более низкой температуре камеры 1) объясняется, по-видимому, тем, что молекулы ZrBr<sub>4</sub> при более высокой температуре находятся на более высоком колебательном уровне. Аналогичным образом можно объяснить и уменьшение величины AP (ZrBr<sub>4</sub><sup>+</sup>): 10,6±0,3 эВ (4 измерения, T<sub>1</sub> = 1365 К).

По разности между измеренной величиной AP (ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup>/ZrBr<sub>4</sub>) и взятой из [4] величиной D<sub>0</sub>(Br–ZrBr<sub>3</sub>) можно определить верхний предел потенциала ионизации молекулы ZrBr<sub>3</sub>: IP(ZrBr<sub>3</sub>) ≤ 8,5 эВ. Это значение в пределах погрешности совпадает с измеренной нами величиной (8,3±0,2 эВ).

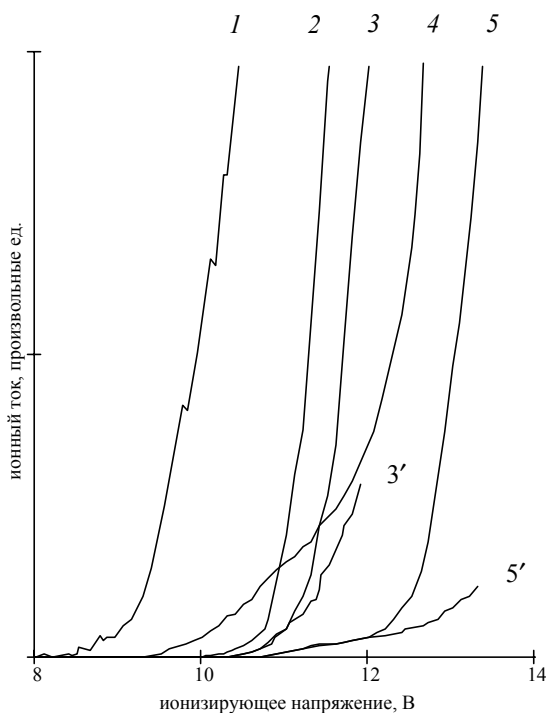


Рис. 2. КЭИ с образованием ионов, полученные при разных значениях T<sub>1</sub>, К: 1, 4 – 1365 (ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup>), 5 – 810 (ZrBr<sub>3</sub><sup>+</sup>); 2 – (Hg<sup>+</sup>); 3 – 810 (ZrBr<sub>4</sub><sup>+</sup>); 3' и 5' – соответствующий фон

Полученное в настоящей работе значение  $IP(ZrBr_4) = 10,96 \pm 0,11$  эВ согласуется с величиной, рассчитанной в [7] по фотоэлектронным спектрам (10,86 эВ, вертикальный электронный переход), и находится между величинами  $IP(ZrCl_4) = 11,99$  эВ и  $IP(ZrJ_4) = 9,3$  эВ [7].

Данные по  $IP(ZrBr_3)$  в литературе отсутствуют, однако полученная нами величина ( $8,3 \pm 0,2$  эВ) также находится между известными из литературы данными  $IP(ZrCl_3) = 9,4 \pm 0,5$  эВ [8] и  $IP(ZrJ_3) = 7,5 \pm 0,3$  эВ [9].

Механизм диссоциативной ионизации молекул  $ZrBr_4$  с образованием осколочных ионов  $ZrBr_2^+$  и  $ZrBr^+$  описать не представляется возможным, так как неизвестно, какие нейтральные осколки при этом образуются ( $Br_2$  или  $Br$ ). Однако если предположить, что в качестве нейтральных осколков образуются атомы  $Br$ , то можно получить следующие величины верхних пределов потенциалов ионизации молекул  $ZrBr_2$  и  $ZrBr$ :  $IP(ZrBr_2) \leq 10$  эВ;  $IP(ZrBr) \leq 9,2$  эВ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неорганические синтезы. М., 1951. С. 53.
2. Багаратьян Н.В., Ильин М.К., Никитин О.Т. // Теплофиз. в. сок. темп. 1973. 11. С. 661.
3. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., 1983. С. 297.
4. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., 1974. С. 351.
5. Багаратьян Н.В., Никитин О.Т., Горохов Л.Н. Деп. ВИНТИ. 1984. № 5354.
6. Warren J.W. // Nature. 1950. 165. P. 810.
7. Egdell R.G., Orchard A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. 74. P. 485.
8. Norman D., Potter N.D. et al // Thermodynamic properties of Propellant Combustion Products. 1970. AD 715 567, Appendix 5. P. 19.
9. Kleinschmidt P.D., Cubicciotti D., Hildenbrand D.L. // J. Electrochem. Soc. 1978. 125. P. 1543.

Поступила в редакцию 13.02.03

## ELECTRON IMPACT IONIZATION OF OVERHEATED VAPOUR IN THE SYSTEM $Zr-ZrBr_4$

N.V. Bagarat'yan, A.V. Makarow, S.G. Zbezhneva

(Division of Physical Chemistry)

**Ionization Processes of overheated vapour in the system  $Zr-ZrBr_4$  have been studied by electron impact. The mass-spectrum of the  $ZrBr_4$  molecule has been observed. Molecules  $ZrBr_3$  were observed in overheated vapour. Ionization potentials of  $ZrBr_4$  and  $ZrBr_3$  has been measured :  $IP(ZrBr_4) = 10,96 \pm 0,11$  eV ;  $IP(ZrBr_3) = 8,3 \pm 0,2$  eV. Upper limits to the ionization potentials of  $ZrBr_2$  and  $ZrBr$  have been estimated to be:  $IP(ZrBr_2) \leq 10$  eV;  $IP(ZrBr) \leq 9,2$  eV.**