

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР ПО ДЕЛАМ  
НАУКИ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ИВАНОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СТРУКТУРА  
И ЭНЕРГЕТИКА МОЛЕКУЛ

ТРУДЫ V ВСЕСОЮЗНОГО  
СОВЕЩАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ  
СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ  
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК  
НАУЧНЫХ ТРУДОВ

14. Nagya Ya. et al.//J. Mol. Spectr. — 1987. — V. 125. — P. 1—13.  
 15. Уманский И. М., Ветчинкин С. И.//Радиационные и столкновительные характеристики атомов и молекул. Теллур.—Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1989.— С. 97—107.  
 16. Barrow R. F., Yee K. K.//J. Chem. Soc. Faraday II.—1973.—V. 69.— P. 684—699.  
 17. Kaminsky M. E.//J. Chem. Phys.—1980.—V. 79.— № 7.— P. 3520.  
 18. Уманский И. М., Попов А. Ф.//Оптика и спектроскопия.—1990.—Т. 68.— Вып. 5.— С. 1063—1067.

УДК 541.11

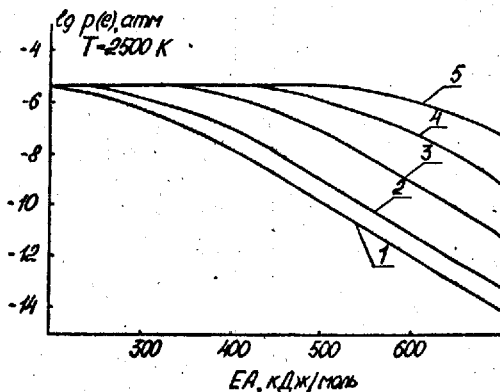
Е. Б. РУДНЫЙ, Е. А. КАЙБИЧЕВА, Л. Н. СИДОРОВ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА  
 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ  
 3-d ЭЛЕМЕНТОВ

### 1. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ, ОБРАЗУЮЩИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ, НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ЭЛЕКТРОНОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

В низкотемпературной плазме (1500—3500 К) основную роль играют электроны. Именно концентрация электронов, из-за их малой массы, определяет электропроводность и плазменную частоту — основные характеристики плазмы. Для приложений необходимо знать, какие вещества могут уменьшить концентрацию электронов. В случае, когда нужна максимальная электропроводность — чтобы избавиться от этих веществ; когда электропроводность мешает — чтобы понизить концентрацию электронов.

Рассмотрим модельную систему, состоящую из инертного газа, калия и молекул  $M$ , образующих отрицательные ионы  $M^-$ . В системе протекают реакции ионизации калия, захвата электронов молекулами  $M$  и диссоциация молекулы  $M$  на два фрагмента



Результаты расчета равновесной концентрации электронов в зависимости от сродства к электрону ( $EA$ ) и энергии диссоциации ( $D$ ) молекулы: 1 —  $D=500$ ; 2 —  $D=400$ ; 3 —  $D=300$ ; 4 —  $D=200$ ; 5 —  $D=100$  кДж/моль

Такая система отражает основные характеристики низкотемпературной плазмы и дает представление, насколько сильно образующиеся отрицательные ионы могут понизить концентрацию электронов.

На рис. 1 показаны результаты численного расчета равновесного давления электронов в этой системе как функция сродства к электрону  $\{EA(M) = -\Delta_r H_o^0(2)\}$  и энергии диссоциации  $\{D(M) = \Delta_r H_o^0(3)\}$  молекулы  $M$ .

Использованы следующие исходные данные: постоянное общее давление 1 атм, температура системы 2500 К; исходное количество калия 0,01 %, исходное количество молекул  $M$  1 %;  $\ln K^0(1) = -15,52$  [1],  $\ln K^0(2) = \{EA/T + \Delta_r \Phi^0(2)\}/R$ ,  $\ln K^0(3) = \{D/T + \Delta_r \Phi^0(3)\}/R$ ;  $\Delta_r \Phi^0(2) = -43,8$  Дж/моль·К оценено из предположения о близости  $\Phi^0$  для нейтральной молекулы и иона;  $\Delta_r \Phi^0(3) = 140$  Дж/моль·К оценено из анализа  $\Delta_r \Phi^0$  ряда реакций аналогичного типа на основе данных справочника [1]. Отметим, что при данных температуре, давлении и количестве калия максимально возможное давление электронов составляет  $4 \cdot 10^{-6}$  атм, что соответствует отсутствию молекулы  $M$  в системе.

Проведенные расчеты показывают, что для значительного понижения концентрации электронов необходимо как большое сродство к электрону ( $>350$  кДж/моль), так и большая энергия диссоциации ( $>400$  кДж/моль). Теоретические расчеты [2, 3] предсказывают, что максимальное сродство к электрону (700—1000 кДж/моль) будет у молекул типа  $MX_{k+1}$  ( $k$  — максимальная валентность) и в биядерных комплексах  $M_2X_{2k+1}$ . Однако именно для этих соединений следует ожидать, что энергия диссоциации молекулы на фрагменты будет близка к нулю. Это означает, что, несмотря на большое сродство к электрону, эти соединения, по-видимому, окажут незначительное влияние на концентрацию электронов в низкотемпературной плазме.

Итак, задачу влияния химических соединений на электропроводность плазмы следует сформулировать как поиск устойчивых молекул с большим сродством к электрону. В настоящее время отсутствуют теоретические критерии для этой задачи. Единственно возможный путь — это систематическое экспериментальное исследование стабильности отрицательных ионов различных классов соединений.

Таблица 1

Сродство к электрону и энергии диссоциации молекул, образующих наиболее устойчивые отрицательные ионы [4—9]

$M$	$EA(M)$ , кДж/моль	$D(M)$ , кДж/моль	$M$	$EA(M)$ , кДж/моль	$D(M)$ , кДж/моль
PtF <sub>6</sub>	675 ± 34	149	FeF <sub>3</sub>	349 ± 13	339
IrF <sub>6</sub>	627 ± 37	270	MoF <sub>5</sub>	334 ± 17	375
CoF <sub>4</sub>	615 ± 31	154	PO <sub>3</sub>	433 ± 51	479
MnF <sub>4</sub>	533 ± 22	215	BO <sub>2</sub>	417 ± 18	546
RhF <sub>4</sub>	523 ± 29	202	PO <sub>2</sub>	367 ± 21	497
UF <sub>6</sub>	488 ± 19	312	WO <sub>3</sub>	380 ± 19	594
MoF <sub>6</sub>	368 ± 18	385	CrO <sub>3</sub>	351 ± 17	459
CeF <sub>4</sub>	366 ± 39	399	MoO <sub>3</sub>	277 ± 19	594
UF <sub>5</sub>	361 ± 21	380			

В табл. 1 приведены экспериментальные термодинамические характеристики [4—9] молекул, дающих наиболее устойчивые отрицательные ионы. Сопоставление данных табл. 1 с результатами численного расчета, приведенных на рис. 1, показывают, что наиболее сильное влияние на концентрацию электронов будут оказывать кислород-

содержащие молекулы, которые обладают меньшим сродством к электрону по сравнению со фторидами, но существенно большей энергией диссоциации.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящей работе исследованы кислородсодержащие отрицательные ионы 3-d элементов. Эта работа стала возможной после того, как нами было найдено, что небольшие добавки хромата или сульфата калия (до 5 моль %) к труднолетучим оксидам 3-d элементов приводят к существенному повышению концентрации электронов в парах оксидов и тем самым позволяют получить измеримые концентрации отрицательных кислородсодержащих ионов 3-d элементов при 1300—1500 К.

Работа проведена на масс-спектрометре МХ-1303 (60°, 200 мм), переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий. Исследуемые системы помещали в платиновую эффузионную камеру и нагревали до 1300—1500 К. В этих условиях в парах системы наряду с нейтральными продуктами испарения в результате поверхностной (термической) ионизации образуются ионы. Отрицательные ионы вытягивались линзами ионной оптики, разделялись масс-анализатором по отношению массы к заряду и регистрировались канальным электронным умножителем ВЭУ-6. Размеры эффузионной камеры: диаметр 12, высота 12 мм, диаметр эффузионного отверстия 0,3—0,8 мм. Температуру измеряли Pt—Pt/Rh (10 %) термопарой с точностью  $\pm 4$  К. В табл. 2 приведены исследуемые системы, обнаруженные отрицательные ионы и их относительные интенсивности.

Таблица 2

Масс-спектры отрицательных ионов в относительных единицах

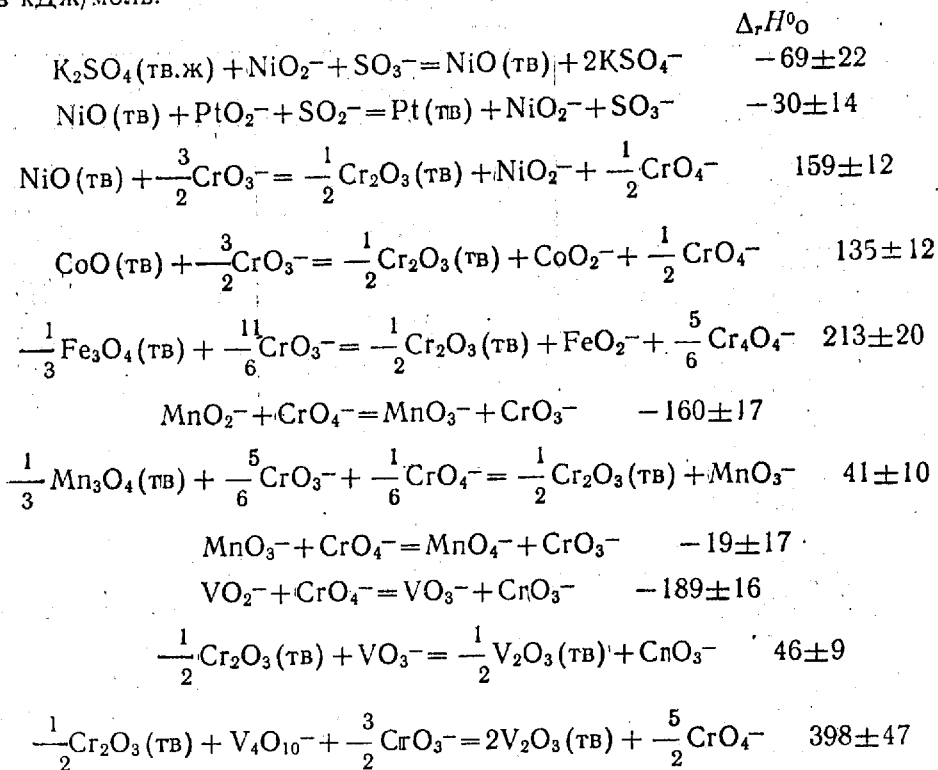
Система	Интенсивности ионных токов <sup>a</sup>
NiO—K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1300 К	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (730), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1000), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (12), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (500), K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> (12), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (40), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (2,7)
NiO—K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1387 К	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (26), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (50), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (100), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (81)
NiO—Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1344 К	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (36), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (52), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1,3)
CoO—Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1300 К	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (43), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (17), CoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (6,9)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1406 К	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (530), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (190), FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (6,7)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1430 К	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (110), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (21), MnO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1,1), MnO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (720), MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (2,9), MnCrO <sub>5</sub> <sup>-</sup> (0,4), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (3,8)
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1387 К	VO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1,7), VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (17000), V <sub>4</sub> O <sub>10</sub> <sup>-</sup> (990), CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (29)

<sup>a</sup> Приведены интенсивности ионных токов, измеренных электронным умножителем и соответствующее изотопам <sup>32</sup>S, <sup>39</sup>K, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>56</sup>Fe, <sup>58</sup>Ni, <sup>195</sup>Pt.

## 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ 3-d ЭЛЕМЕНТОВ

В условиях эксперимента отрицательные ионы находились в равновесии с нейтральными продуктами испарения и с конденсированными фазами. Это позволило из измеренных ионных токов рассчитать константы равновесия реакций с участием отрицательных ионов и по

III закону термодинамики определить стандартные энтальпии реакций, в кДж/моль.



Более подробно расчет констант равновесия и энтальпий приведенных реакций будет описан в отдельных статьях. При использовании энтальпий образования отрицательных ионов  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$  и  $\text{KSO}_4^-$ , определенных ранее [9], и справочных энтальпий образования оксидов [1, 10] (банк данных ИВТАН-ТЕРМО, версия 1986 года) рассчитаны энтальпии образования отрицательных ионов 3-d элементов, которые приведены в табл. 3. Так же в табл. 3 даны сродство к электрону и энергия диссоциации молекулы на два фрагмента.

Помимо оксидов 3-d элементов в табл. 3 приведены данные для оксида урана. В справочнике [1] для молекулы  $\text{UO}_3$  оценено сродство к электрону  $500 \pm 50$  кДж/моль. Основываясь на этом, мы провели

Таблица 3  
Термодинамические характеристики кислородсодержащих отрицательных ионов 3-d элементов

M	$\Delta_f H^0(M^-)$ ,	EA(M), кДж/моль	D(M), кДж/моль
NiO <sub>2</sub>	-125 ± 10	—	—
CoO <sub>2</sub>	-149 ± 12	< 291	> 282
FeO <sub>2</sub>	-164 ± 18	266	311
MnO <sub>2</sub>	-266 ± 15	296	256
MnO <sub>3</sub>	-539 ± 11	—	—
MnO <sub>4</sub>	-670 ± 15	—	—
VO <sub>2</sub>	-452 ± 13	222	626
VO <sub>3</sub>	-754 ± 11	—	—
V <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-3203 ± 44	403	—
UO <sub>3</sub>	> -1045	< 250	566

термодинамические расчеты для реакций с участием иона  $UO_3^-$  и увидели, что в этом случае в системах  $U_3O_8-Cr_2O_3-K_2CrO_4$  и  $U_3O_8-V_2O_5-K_2CrO_4$  концентрация ионов  $UO_3^-$  была бы легко измеримой. Однако экспериментально отрицательного иона  $UO_3^-$  нами не обнаружено. Этот факт можно объяснить только в том случае, если сродство к электрону  $UO_3^-$  на самом деле меньше, чем 250 кДж/моль.

## ВЫВОДЫ

1. Проведен модельный расчет влияния образования отрицательных ионов в низкотемпературной плазме на концентрацию электронов в зависимости от сродства к электрону и энергии диссоциации молекулы.
2. Экспериментально найдены условия генерации измеримых концентраций отрицательных ионов в парах оксидов 3-d элементов.
3. Определены термодинамические характеристики отрицательных ионов  $NiO_2^-$ ,  $CoO_2^-$ ,  $FeO_2^-$ ,  $MnO_2^-$ ,  $MnO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $VO_2^-$ ,  $VO_3^-$ ,  $V_4O_{10}^-$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 4-х томах/Отв. ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978. — 1983.
2. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И.//Успехи химии. — 1987. — Т. 56. — № 6. — С. 889—910.
3. Гуцев Г. Л., Болдырев А. И.//Ж. физ. химии. — 1989. — Т. 63. — № 8. — С. 2116—2119.
4. Borshchevskii A. V., Boltalina O. V., Sorokin I. D., Sidorov L. N.//J. Chem. Thermodynamics. — 1988. — V. 20. — № 5. — P. 523—537.
5. Korobov M. V., Kuznetsov S. V., Sidorov L. N., Shipachev V. A., Mit'kin V. N.//Int. J. Mass Spectr. Ion Processes. — 1989. — V. 87. — № 1. — P. 13—27.
6. Kuznetsov S. V., Korobov M. V., Sidorov L. N.//Int. J. Mass Spectr. Ion Processes. — 1989. — V. 91. — P. 283—293.
7. Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н., Сорокин И. Д., Алиханян А. С.//Теплофиз. высоких температур. — 1986. — Т. 24. — № 1. — С. 62—69.
8. Семенihin В. И., Минаева И. И., Сорокин И. Д., Никитин М. И., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н.//Теплофиз. высоких температур. — 1987. — Т. 25. — № 4. — С. 666—670.
9. Rudnyi E. B., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N.//J. Chem. Thermodynamics. — 1989. — V. 21. — № 3. — P. 247—258.
10. Гурвич Л. В.//Вестн. АН СССР. — 1983. — № 3. — С. 54—65.

УДК 539.27

М. Д. ЭЛЬКИН

## ЭНГЕЛЬСКОЕ ВЫСШЕЕ ЗЕНИТНОЕ РАКЕТНОЕ КОМАНДНОЕ УЧИЛИЩЕ ПВО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛ

Будем исходить из следующего выражения для приведенной интенсивности рассеяния быстрых электронов на молекуле в заданном ровибронном состоянии  $|n, v, R\rangle$  [1, 2]

$$sM(s) = \sum_{x \neq y} g_{xy}(s) \langle n, v, R | \frac{\sin sr_{xy}}{r_{xy}} | n, v, R \rangle. \quad (1)$$

Индексами  $n, v, R$  помечены квантовые числа доминирующего рови-