

УДК 541.127

ДИМЕР, КЛАСТЕРЫ И КЛАСТЕРНЫЕ ИОНЫ КИСЛОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Н. П. Липихин

Рассмотрены образование, термодинамические свойства и химические реакции нейтральных и заряженных кластеров кислорода типа O_{2n} ($n \geq 2$), O_4^- , $O_4^+ - O_{18}^+$, а также кластеров кислорода с другими молекулами (N_2 , N_2O , SO_2 , H_2O , CO_2 , NO и CO).

Библиография — 49 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1366
II. Молекула O_4 , кислородные кластеры	1367
III. Кластерные ионы кислорода	1369
IV. Ион O_4^-	1370
V. Кластерные ионы кислорода $O_4^+ - O_{18}^+$	1371
VI. Реакции гетеромолекулярных кластерных ионов кислорода	1374

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1953 г. Грюндланд¹ при масс-спектрометрическом исследовании кислорода, прошедшего через озонатор, обнаружил небольшие токи ионов с массами 48 и 64 и приписал их наличию в озонированном кислороде молекул озона O_3 и «оксозона» O_4 . В этой работе, по-видимому, впервые была сделана попытка обнаружить в кислороде при обычной температуре и давлении полимерные молекулы кислорода, а также ионы кислорода с большими массами.

Хотя эти данные Грюндланда и были позднее опровергнуты рядом работ²⁻⁴ в последнее время масс-спектрометрически и спектроскопически было доказано наличие в кислороде при обычных условиях димерных молекул $O_2 - O_2$, а также образование кластеров при адиабатическом расширении газа.

Совершенствование техники масс-спектрометрических и некоторых других физических методов исследования реакций в газах дало возможность изучить термодинамику и кинетику образования положительных и отрицательных кластерных ионов кислорода O_{2n}^\pm , а также гетеромолекулярных кластерных ионов кислорода $O_{2n}^\pm X_R Y_L Z_m$, включающих нейтральные молекулы X , Y , Z такие как H_2O , CO_2 , NO .

Масс-спектрометрически было показано^{5, 6}, что эти ионы являются очень реакционноспособными частицами. Одна из причин этого — способность образовывать относительно долгоживущий комплекс ион — молекула (молекулы), т. е. кластерный ион. Время взаимодействия оказывается достаточным для осуществления перестройки связей⁷. Например, комплекс $O_2^- \cdot H_2O$, промежуточно образующейся при восстановлении кислорода электронами низкой энергии, играет важную роль в химии ионосферы. Другие кластерные ионы кислорода характерны также для химии низкотемпературной плазмы и радиационной химии газов.

Связь в кластерном ионе AB^{\pm} в основном обусловлена поляризацией молекулы A под влиянием иона B^{\pm} ; энергия связи в первом приближении выражается уравнением $V_n = -\alpha e^2 / 2r^4$, где α — поляризуемость молекулы A , r — расстояние между центрами A и B^{\pm} , e — заряд электрона.

Сопоставление энергий связей и других параметров кластерных ионов кислорода, рассчитанных к настоящему времени методами квантовой механики и статистической физики, с найденными из опытов дает ценный материал для теории химической связи. Знание химии кластерных ионов кислорода может быть полезным при разработке путей синтеза новых потенциальных источников кислорода, ценных для практики.

II. МОЛЕКУЛА O_4 , КИСЛОРОДНЫЕ КЛАСТЕРЫ

Существование молекул O_4 обусловлено слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Прочность связи в таких молекулах в сотни раз меньше, чем в обычных химических соединениях, например, энергия связи $O_2 - O_2$ оценена в 460 кал/моль^8 .

Взаимодействие молекул кислорода в газовой фазе приводит к трем типам бинарных образований: пара соударения, метастабильный димер, связанный димер⁹. Пара соударения — это пара молекул в газовой фазе, испытывающих заметное взаимное притяжение (обычно удаленных друг от друга во время удара на расстояние $5-10 \text{ \AA}$) и обладающих кинетической энергией большей, чем высота потенциального барьера на кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами. Время пребывания молекул в этом состоянии при обычных условиях оценивается в 10^{-13} сек .

Если осуществляется так называемый «тройной» удар и третья частица принимает на себя часть кинетической энергии двух других сталкивающихся молекул, то может образоваться метастабильный димер — молекула $O_2 - O_2$ с энергией, большей энергии диссоциации данного димера, но меньшей максимума на потенциальной кривой. Время жизни метастабильного димера оценивается в $10^{-11} - 10^{-16} \text{ сек}$. В результате тройного удара может образоваться и связанный димер — стабильная молекула с энергией, меньшей энергии диссоциации связи $O_2 - O_2$.

Метастабильные димеры способны спонтанно распадаться за счет туннельного эффекта. Так как вращательная энергия димера в газе при обычной температуре сравнима с глубиной потенциальной ямы на кривой зависимости энергии димера от расстояния между взаимодействующими молекулами, концентрации связанных и метастабильных димеров примерно равны.

Молекула O_2 не имеет дипольного момента и поэтому не поглощает в инфракрасной области спектра. При контакте с другой молекулой ее квадрупольный момент генерирует в соседе дипольный момент, модулирующий частоты колебания и вращения молекулы так, что становится возможным поглощение в инфракрасной области. Другими словами, пара сталкивающихся молекул кислорода обладает поглощением, обусловленным переходами, которые в отсутствие столкновения запрещены. Полосы такого поглощения должны быть широкими и диффузными из-за короткого времени жизни состояния сталкивающейся пары. Связанный димер, напротив, должен давать узкие полосы поглощения вследствие относительно большого времени жизни.

Имеются многочисленные спектроскопические данные, указывающие на то, что при комнатной температуре в кислороде содержатся только пары соударения^{10, 11, 12}. В ИК-спектре растворов кислорода в жидком азоте на индуцированной соударениями вибрационной полосе поглоще-

ния наблюдается широкое плечо, которое исчезает при разбавлении; это явление можно приписать наличию димера¹³.

Однако, характер ИК-поглощения твердого кислорода не дает оснований для вывода о существовании индивидуальных молекул $(O_2)_2$ ¹⁴. Рентгеновские исследования твердого кислорода также исключают наличие димерных единиц¹⁵. В 1971 г. Лонг и Эвинг¹⁶ получили ИК-спектр поглощения газообразного кислорода (рис. 1) при 87° К и давлении 559 тор при длине оптического пути в 152 м. Наблюдается диффузный дублет с центром при 1591,2 $см^{-1}$. Дублет имеет компоненты шириной $\Delta\nu_{1/2} \approx 7 \text{ см}^{-1}$ и с центрами при 1586,1 и 1596,6 $см^{-1}$. Эти данные подтверждают наличие связанных димеров в газообразном кислороде, которые существуют, конечно, и при другой температуре.

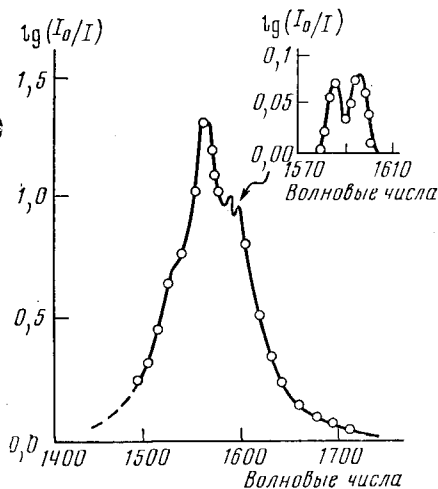


Рис. 1. ИК-спектр газообразного кислорода, индуцированный соударениями

Найденное в этой работе значение энергии образования $(O_2)_2$, равное 830 кал/моль, хорошо совпадает со значением, рассчитанным Стогрином и Хиршфельдером¹⁷. Время жизни поглощающей частицы связано с шириной соответствующей линии соотношением $\tau = (2\pi c \Delta\nu_{1/2})^{-1}$. Время жизни димера кислорода, оцененное по значению ширины дублета $\Delta\nu \approx 7 \text{ см}^{-1}$, составляет 10^{-12} сек. Это показывает, что поглощающую частицу O_4 следует рассматривать как связанный димер. Фактическое время жизни димера несколько больше указанного, так как дублет содержит ряд неразрешенных линий.

В 1966 г. Лекенби и Робинс¹⁸ впервые масс-спектрометрически доказали наличие димеров в газообразном кислороде при обычной температуре и давлении. Димеры кислорода обнаружены с помощью масс-спектрометра особой конструкции, в котором напуск кислорода в ионный источник открытого типа производится через отверстие в фольге 1 мк, ион-ускоряющие и ион-фокусирующие пластины заменены сетками для увеличения скорости откачки. Концентрация димера $(O_2)_2$ в кислороде при давлении 100 тор и 300° К составляла около $5 \cdot 10^{-7}$.

Ранее Лекенби, Робинс и Тревальон¹⁹ масс-спектрометрически обнаружили димеры, тримеры и более тяжелые кластеры в ряде газов, в том числе и в кислороде, при сверхзвуковом адиабатическом истечении газа из резервуара (давление газа до 40 атм) в высокий вакуум, поддерживаемый мощным насосом.

Авторы работы¹⁹ нашли, что зависимости концентраций кластеров от температуры резервуара и давления в нем примерно одинаковы для исследованных газов; отличия определяются значениями критических температуры T_k , давления p_k и отношения удельных теплоемкостей $C_p/C_v = \gamma$ для данного газа. Было отмечено, что для газов с близкими значениями критических констант T_k и p_k , но с отличающимися значениями γ максимум концентрации полимера наблюдается при различном давлении в резервуаре. Так, в случае аргона ($T_k = -122^\circ \text{C}$, $p_k = 48 \text{ атм}$, $\gamma = 1,66$) максимум концентрации кластеров достигается при давлении

в резервуаре, равном 20 атм (при $\approx 20^\circ\text{C}$), а в случае кислорода ($T_{\text{к}} = -119^\circ\text{C}$, $p_{\text{к}} = 50$ атм, $\gamma = 1,40$) — при давлении более 50 атм. Было также установлено, что газы, имеющие высокие значения γ , более склонны к образованию кластеров.

С другой стороны, для газов, имеющих близкие значения γ , склонность к полимеризации определяется критическими константами. Кислород ($T_{\text{к}} = -119^\circ\text{C}$, $p_{\text{к}} = 50$ атм, $\gamma = 1,40$) более склонен к образованию кластеров, чем азот ($T_{\text{к}} = -147^\circ\text{C}$, $p_{\text{к}} = 33,5$ атм, $\gamma = 1,40$). В экспериментах со сжатым воздухом наблюдали образование димеров $(\text{N}_2)_2$, N_2O_2 и $(\text{O}_2)_2$ в относительной концентрации 1:0,3:1,6. Концентрация кластеров быстро растет с увеличением давления газа в резервуаре, достигает хорошо выраженного максимума, далее уменьшается, затем снова возрастает.

Грин и Милне²⁰ также наблюдали образование кластерных молекул кислорода при сверхзвуковом истечении кислорода в аналогичных условиях. В 1972 г. Голомб и Гуд²¹ масс-спектрометрически доказали образование димеров, тримеров и олигомерных кластеров (до молекул с массой 600) при сверхзвуковом адиабатическом истечении ряда газов в вакуум. Максимум концентрации димера кислорода наблюдался при давлении O_2 в резервуаре-источнике 200 тор и температуре 400°K .

Принято считать обнаруженные кластеры «эмбрионами» конденсации в переохлажденном газе. В пользу этого взгляда свидетельствует то обстоятельство, что газы с большими значениями $T_{\text{к}}$, $p_{\text{к}}$ и γ , т. е. обладающие большей склонностью к конденсации, более склонны к образованию кластеров.

Таким образом, в настоящее время следует считать твердо установленным существование димеров кислорода $(\text{O}_2)_2$ в газе при обычных условиях, а также кластеров с большим молекулярным весом в потоке при сверхзвуковом адиабатическом истечении газа.

III. КЛАСТЕРНЫЕ ИОНЫ КИСЛОРОДА

Значительная часть исследований равновесий и скоростей реакций образования и распада отрицательных кластерных ионов выполнена с применением приборов, являющихся комбинациями дрейфовой трубы и масс-спектрометра^{22–25}. Два электрода в трубе диаметром 2,5 см, между которыми создается разность потенциалов, ограничивают пространство дрейфа ионов (обычно длиной 2,5 — 3 см). Первичные отрицательные ионы образуются в начале дрейфовой трубы под действием электронного удара²⁶. Источник электронов — нагретая нить или фотокатод. Через отверстие малого диаметра (25—250 мк) в центре анода ионы из дрейфовой трубы поступают в масс-анализатор. Такие приборы иногда работают в импульсном режиме, при этом ионы и электроны впускаются в пространство дрейфа импульсами длительностью от 1 до 20 мксек, что составляет $\sim 1\%$ от времени дрейфа^{27, 28}.

Другим типом приборов, применяемых для исследования реакций кластерных ионов кислорода, в частности положительных ионов, являются масс-спектрометры высокого давления. Для получения положительных ионов используют пульсирующий пучок электронов с энергией до 4 кэВ. Ионы дрейфуют из объема свободного от поля ионного источника к входному отверстию в масс-анализатор. При давлении до 10 тор время реакции достигает нескольких сотен микросекунд²⁹. Впервые такой прибор импульсного действия для изучения реакций в отсутствие поля описали Тальрозе и Франкевич³⁰. Длительность импульса электронов обычно около 10 мксек, время, на которое вход в масс-анализатор открыт,

тоже 10 мксек; время между импульсами (2 мсек) достаточно велико, чтобы полностью исчез ионный ток предыдущего импульса.

Прибор позволяет регистрировать изменение интенсивности ионного тока каждого изучаемого иона во времени. В приборах непрерывного действия реакция ион — молекула протекает в поле, где ионы имеют кинетическую энергию, на 1—3 порядка превышающую тепловую, соответствующую температуре стенок ионизационной камеры. Данные о скоростях реакций, полученные на таких приборах, необходимо экстраполировать к нулевому полю. Такая экстраполяция сопряжена с погрешностями, так как зависимость скорости реакции от напряженности поля не всегда проста. Приборы импульсного действия позволяют избежать этих осложнений.

Серия исследований равновесий с участием кластерных положительных ионов кислорода выполнена на масс-спектрометрах высокого давления с применением трития как источника ионизирующего излучения³¹. Время реакции составляет в таких приборах около 1 мсек, разрешение усилителя по времени — 1 мксек.

Реакции образования гетеромолекулярных кластерных ионов кислорода и реакции обмена нейтральной молекулы в кластере изучали с применением струевых установок в потоке газа-носителя (гелий, аргон и др.). Такие струевые установки позволяют изучать реакции при температуре от 80 до 600° К и давлении до 10 тор. Ионизация кислорода осуществляется электронным ударом в ионном источнике, расположенном в начале трубы, по которой проходит поток газов. Продукты реакции регистрируют с помощью квадрупольного анализатора масс.

IV. ИОН O_4^-

Ранние попытки обнаружить ион O_4^- в кислороде при 300° К и давлении 0,6—3 тор с применением дрейфовой трубы³²⁻³⁴ не имели успеха, хотя в аналогичных опытах при 77,4 и 87,6° К Вошал, Пек и Фелпс³⁵ обнаружили ион O_4^- и по температурной зависимости константы равновесия образования и распада O_4^- оценили энергию диссоциации иона равной $0,06 \pm 0,006$ эв ($1,4 \pm 0,5$ ккал/моль). На основании полученных результатов авторы работы³⁵ пришли к заключению, что ион O_4^- обнаружить в дрейфовой трубе при температуре выше 195° К нельзя. Однако теоретически следовало ожидать, что ион O_4^- должен быть примерно так же стабилен, как ранее изученный ион O_4^+ ($\Delta H = -9,6$ ккал/моль³⁶).

С применением масс-спектрометра высокого давления и тритида титана мощностью 2 кюри в качестве источника ионизирующего излучения Конви и Несбит³⁷ обнаружили ион O_4^- и определили константы равновесия реакции $O_2^- + O_2 \rightleftharpoons O_4^-$ при температуре от 273,2 до 352,8° К и давлении кислорода 6,9 и 12 тор. Ниже приведены значения константы равновесия (K , тор⁻¹) реакции образования O_4^- .

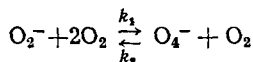
T , °К	6 тор	9 тор	12 тор	$K_{\text{средн.}}$
273,2	9,46 *	10,6 *	10,7	10,3
293,0	1,58	1,55	1,61	1,58
313,4	0,323	0,344	0,335	0,334
333,0	0,102	0,106	0,102	0,103
352,8	0,0323	0,0341	0,0368	0,0344

* Определены для реакции в потоке.

Рассчитанное на основе значений константы равновесия, приведенных выше, значение ΔH_{298}^0 для реакции образования O_4^- составляет $-13,55 \pm \pm 0,16$ ккал/моль (0,59 эв).

Макнайт и Савина²⁸ с использованием усовершенствованной дрейфовой трубы получили кривые зависимости относительных концентраций

ионов O_4^- и O_2^- от времени дрейфа в кислороде при $310^\circ K$ и давлении от 0,5 и 4 тор и нашли для константы равновесия реакции образования O_4^- значение $0,5 \text{ тор}^{-1}$ ($1,6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3$), что практически совпадает с приведенными выше данными работы Конви и Несбита³⁷. Макнайт и Савина²⁸ впервые измерили скорость тримолекулярной реакции образования O_4^- :



Константа скорости k_1 этой реакции составляет $3 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{молекула}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при $310^\circ K$. На основе этого значения константы скорости прямой реакции и константы равновесия, константа скорости обратной реакции k_2 равна $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Недавно Пек и Фелпс³⁸ исследовали реакции отрицательных ионов кислорода на установке — комбинации дрейфовой трубы и квадрупольного масс-анализатора и нашли для констант скоростей прямой и обратной реакции образования иона O_4^- k_1 и k_2 соответственно значения $4 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{молекула}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $2,7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, что находится в хорошем согласии с данными Макнайта и Савины²⁸. Таким образом, реакция O_2^- с O_2 достаточно быстра, система приходит к равновесию с постоянной времени в 1 мсек при давлении кислорода 1 тор.

Обнаружение иона O_4^- с помощью масс-спектрометра затруднено, так как содержание этого иона при равновесии вдвое меньше, чем иона O_2^- при $310^\circ K$ и 1 тор, а постоянная времени установления равновесия растет с понижением давления. В присутствии следов CO_2 ион O_4^- переходит в ион CO_4^- в результате реакции: $O_4^- + CO_2 \xrightarrow{k} CO_4^- + O_2$, $k = 4,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, что еще больше маскирует ион (при парциальном давлении CO_2 10^{-5} тор постоянная времени этой реакции равна 10 мсек³⁹).

Леквиер и сотр.⁴⁰ обнаружили ион O_4^- в зоне коронного разряда между поверхностью водного раствора $FeSO_4$ и отрицательно заряженным острием (2—30 кВ), наряду с отрицательными ионами кислорода O^- , O_2^- , O_3^- ; они нашли, что относительные концентрации ионов O_3^- и O_4^- сильно зависят от силы разрядного тока (0—70 мкА). Ион O_4^- должен присутствовать в атмосфере, так как на высоте 40 км в результате реакции O_2^- с O_2 образуется O_4^- с постоянной времени менее 10 мсек; присутствие CO_2 и H_2O в тропосфере способствует переводу O_4^- в водные и углекислотные кластеры и последующим их реакциям²⁸.

Интересно сопоставить друг с другом скорости образования O_4^- и O_4^+ . Дурден, Кабарле и др.²⁹ нашли для константы скорости образования O_4^+ значение $2,8 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$ (при $298^\circ K$). Они определили и энергию диссоциации иона O_4^+ она составляет 0,4 эв, в то время как энергия диссоциации O_4^- , как указывалось выше³⁷, равна 0,58 эв. Таким образом, скорость образования отрицательного кластерного иона на порядок величины меньше скорости образования положительного иона, хотя энергия связи в отрицательном ионе больше, чем в положительном. По-видимому, не обязательно, что чем больше энергия связи, тем выше скорость образования кластерного иона. Изученные свойства иона O_4^- свидетельствуют о том, что этот ион играет большую роль в системах, где принимают участие отрицательные ионы кислорода, например, в реакциях электронов в нижних слоях атмосферы.

V. КЛАСТЕРНЫЕ ИОНЫ КИСЛОРОДА $O_4^+ - O_{18}^+$

В 1964 г. Янь и Конви³⁸ с помощью масс-спектрометра высокого давления и триада титана (мощностью 400 мкюри) в качестве источника ионизирующего излучения в кислороде определили константу рав-

ТАБЛИЦА 1

Константа равновесия (K , тор^{-1}) реакции $\text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_4^+$

T , °К	p_{O_2} , тор	K , тор^{-1}	T , °К	p_{O_2} , тор	K , тор^{-1}
259	1,00	3,8	320	1,00	0,097
259	2,00	4,8	320	2,00	0,094
259	9,00	5,7	320	4,00	0,106
			320	9,00	0,121
273	1,00	1,30	344	1,00	0,036
273	2,00	1,49	344	2,00	0,035
273	4,00	1,61	344	4,00	0,037
273	9,00	1,76	344	9,00	0,045
293	1,00	0,41	—	—	—
293	4,00	0,56	—	—	—
293	9,00	0,81	—	—	—

новесия реакции $\text{O}_2^+ + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_4^+ + \text{O}_2$ при температуре от 239° К до 344° К и давлении кислорода от 1 до 9 тор. Эти данные приведены в табл. 1.

Для определения термодинамических характеристик реакции применено известное соотношение

$$\Delta F_{T_2} - \langle \Delta C_p \rangle_{\text{ср.}} \left(\Delta T - T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} \right) = \Delta F_{T_1}^\circ - \Delta S_{T_1}^\circ \Delta T, \quad (1)$$

где $\Delta F_{T_1}^\circ$ — изменение свободной энергии Гиббса для реакции в стандартных условиях, связанное с константой равновесия K (табл. 1) соотношением $\Delta F_{T_1}^\circ = -RT_1 \ln 760 \cdot K$; $\langle \Delta C_p \rangle_{\text{ср.}}$ — среднее значение изменения теплоемкости в данном интервале температуры, равное 2,8 кал/моль·град. Такая оценка сделана в допущении, что O_4^+ — жесткий линейный комплекс с расстоянием между центром O_2 и центром O_2^+ ,

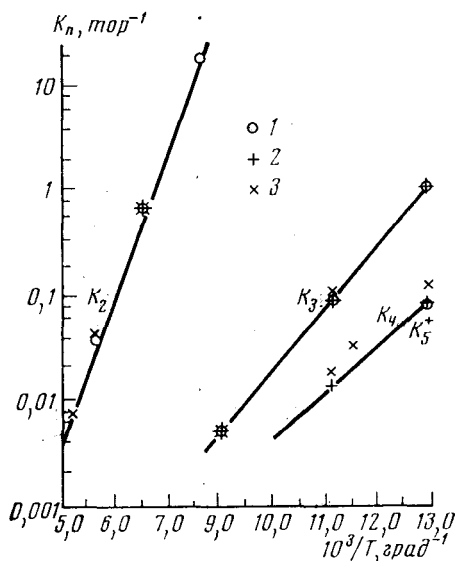


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость констант равновесия K_n реакций вида $\text{O}_2^+ + \text{O}_2 = \text{O}_{2n+2}^+$. Давление кислорода: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4 тор

Рис. 3. Геометрические отношения для плоского комплекса ион — молекула

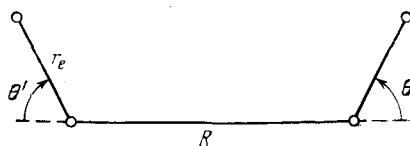


Рис. 3

ТАБЛИЦА 2

Значения констант равновесия K_n реакции $O_{2n}^+ + O_2 \rightleftharpoons O_{2n+2}^+$

n	T, °K	pO ₂ , тор				Множитель
		1,55	3,09	6,15	9,14	
3	77,3	1,07	1,10	1,18	1,26	·100
3	90,1	1,03	1,02	1,06	1,16	·10 ⁻¹
4	77,3	8,02	8,21	9,37	10,78	·10 ⁻²
4	90,1	—	0,79	1,03	1,31	·10 ⁻²
5	77,3	4,50	4,47	5,21	5,95	·10 ⁻²
5	90,1	—	—	8,48	9,30	·10 ⁻³
6	77,3	—	—	2,77	3,30	·10 ⁻²
7	77,3	—	—	1,90	2,40	·10 ⁻²
8	77,3	—	—	—	1,70	·10 ⁻²

равным 3,0 Å; принято также, что расстояние между центрами атомов в O₂⁺ равно расстоянию в O₂; ΔS^o_{T₁} — стандартное изменение энтропии реакции при температуре T₁. Графическим решением уравнения (1) найдены значения ΔS^o₂₉₃ = -20 э. ед. и ΔF^o₂₉₃ = -3,56 ккал/моль. Отсюда ΔH^o₂₉₃ = -9,60 ккал/моль (0,416 эв).

В 1965 г. Конви и Джао Янь⁴¹ масс-спектрометрически получили оценки констант равновесия реакций образования положительных гомомолекулярных кластерных ионов кислорода O_{2n}⁺ + O₂ = O_{2n+2}⁺ для n=2÷5 при низкой температуре (рис. 2).

В 1970 г. Конви и Джаник⁴² в основном повторили предыдущую работу и уточнили результаты для кластерных ионов O₄⁺—O₁₀⁺, используя несколько улучшенную методику исследования. В табл. 2 приведены найденные значения констант равновесия для реакций образования кластерных ионов кислорода O₂ + O_{2n}⁺ ⇌ O_{2n+2}⁺.

На основе найденных значений констант равновесия при низкой температуре (77—90° K) и принятых моделей ионов рассчитаны стандартные изменения энтальпии, энтропии и энергии связей при образовании кластерного иона O₂ + O_{2n}⁺ = O_{2n+2}⁺ (табл. 3).

Конви⁴³ несколько модифицированным методом ССП МО рассчитал энергии ионов O₄⁺, O₄⁻ (и N₄⁺) для структур с C₂-симметрией как функ-

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические характеристики реакций O₂ + O_{2n}⁺ = O_{2n+2}⁺

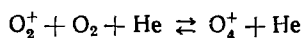
n	ΔS, э. ед.	ΔH ^o , ккал/моль	D _o (O ₂ -O ₂ ⁺)	D _e (O ₂ -O ₂ ⁺)*
1	-25,01 ± 0,2	-10,81 ± 0,05	10,53 ± 0,10	11,58 ± 0,11
2	-31,78 ± 0,3	-6,87 ± 0,06	6,51 ± 0,07	7,72 ± 0,13
3	-19,8(-0,3+1,0)	-2,54(-0,03+1,0)	2,56(+0,16-0,06)	2,88(0,07-0,71)
4	-23,9(-0,5+2,1)	-2,46(-0,05+0,18)	2,43(±0,06-0,09)	2,81(+0,01-0,30)
5	-17,0(-3,0+9,2)	-1,84(-0,3+0,7)	2,00(±0,4-0,6)	2,13(+0,4-1,0)

* D_e (O₂-O₂⁺) — энергия диссоциации, отвечающая минимуму потенциальной кривой.

ции углов $\theta = \theta'$ и расстояния R между взаимодействующими частицами* (рис. 3). Равновесные энергии диссоциации D_e для равновесных расстояний R_e и углов θ_e приведены ниже:

Ион	D_e , ккал/моль	R_e , Å	θ_e	D (экспер.), ккал/моль
O_4^+	11,66	2,03	-67	10,8
O_4^-	8,49	2,08	-71	13,6
N_4^+	34,7	2,04	0	11,5

Дурден, Кебарле и Гуд²⁹ применив масс-спектрометр высокого давления с пульсирующим пучком электронов энергии 4 Кэв в качестве ионизирующего излучения, для кислорода также определили константы скорости реакций образования иона O_4^+ и энергию его диссоциации. Им удалось проследить уменьшение концентрации ионов O_2^+ и увеличение концентрации ионов O_4^+ в кислороде после импульса электронов (при давлении кислорода 3—4 тор) до достижения этими ионами равновесных концентраций. Равновесие достигалось через 60 мксек после импульса при температуре 298° К и через 20—30 мксек при 341° К. Определения скоростей реакций образования O_4^+ проведены также в работах^{29, 44, 46, 47} и в работе Яна и Фальконера⁴⁵. Адамс, Боме и др., применив масс-спектрометрический метод исследования реакций в потоке газа-носителя (He), изучили при 200° К и общем давлении 1,767 тор равновесие реакции с участием кластерного иона



Значения констант скоростей реакций образования и распада иона O_4^+ приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Константы скоростей реакций образования (k_1) и распада (k_2) иона O_4^+

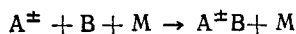
Реакция	°К	k_1 , см ⁶ ·молекула ⁻² ·сек ⁻¹	k_2 , см ³ ·молекула ⁻¹ ·сек ⁻¹	Ссылки на литературу
$O_2^+ + 2O_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} O_4^+ + O_2$	298	$2,8 \cdot 10^{-30}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	29
»	298	$2,4 \cdot 10^{-30}$	—	44
»	298	$1,5 \cdot 10^{-30}$	—	45
$O_2^+ + O_2 + He \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} O_4^+ + He$	200	$2,45 \cdot 10^{-30}$	$3 \cdot 10^{-17}$	46, 47
	200	$2 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{-14}$	48

Интересно отметить, что константа скорости реакции образования кластерного иона O_4^+ , равная $2,8 \cdot 10^{-30}$ см⁶·молекула⁻²·сек⁻¹, почти в 30 раз меньше, чем константа скорости соответствующей реакции для азота²⁹ ($N_2^+ + 2N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$), которая равна $8,57 \cdot 10^{-29}$ см⁶·молекула⁻²·сек⁻¹.

VI. РЕАКЦИИ ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ КИСЛОРОДА

Адамс, Боме и др.⁴⁶ измерили константы скоростей тримолекулярных реакций ассоциации O_2^+ с H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , NO_2 и SO_2 в потоке с гелием в качестве носителя и третьего тела при температуре ниже 300° К, про-

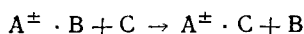
текающих по общей схеме:



При 200° К измерены также скорости реакций ассоциации O_2 с N_2 , O_2 и CO_2 .

На основе установленной симбатности между энергией связи и константой скорости тримолекулярной реакции (что соответствует теоретическим представлениям), авторы⁴⁶ нашли, что в порядке возрастания энергии связи с ионом O_2^+ молекулы располагаются в ряд: H_2 , N_2 , O_2 , N_2O , SO_2 и H_2O . В случае O_2^- прочность ионных кластеров возрастает в ряду N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 и NO . Оценены также скорости образования таких кластерных ионов, как $O_2^+ \cdot N_2 \cdot N_2$, $O_2^+ \cdot O_2 \cdot N_2$ и др.

Другим типом изученных реакций образования гетеромолекулярных ионных кластеров в потоке являются бимолекулярные реакции обмена нейтральной молекулой кластера:



где $A—O_4^-, O_2^+, O_2^-, O^-$, а B и $C—O_2, N_2, N_2O, SO_2, H_2O, CO_2, NO$ и CO . Измерены константы скоростей этих реакций при 80, 200 и 300° К. В некоторых случаях реакции обмена нейтральной молекулой в кластерном ионе только слабо экзотермичны, так что протекает обратная реакция; тогда возможна оценка изменения свободной энергии этих реакций (по константе равновесия). Так как при таких реакциях изменения энтропии должны быть малы, изменения свободной энергии $\Delta F^\circ = -RT \ln K$ близки к изменениям энтальпии ΔH . Последние величины приблизительно равны разности в энергиях связей исходных молекул и образующегося кластерного иона.

Некоторое подтверждение этому получено из данных о равновесии реакции $O_2^- \cdot O_2 + CO_2 \rightleftharpoons O_2^- \cdot CO_2 + O_2$.

Найдено, что изменение свободной энергии в этой реакции, следовательно, приближенное значение разности ΔD энергий диссоциации $O_2^- \cdot CO_2$ и $O_2^- \cdot O_2$, равно 0,26 эв. Пек и Фелпс⁴⁹ нашли, что энергия диссоциации иона $O_2^- \cdot CO_2$ на O_2^- и CO_2 равна $0,8 \pm 0,08$ эв. Исходя из этой величины и значения 0,59 эв, полученного Конви и Несбитом³⁷ для энергии связи $O_2^-—O_2$, для ΔD находим значение 0,21 эв. Это значение совпадает в пределах экспериментальных погрешностей с указанной выше величиной 0,26 эв.

Приведенные данные по химии кластерных ионов кислорода свидетельствуют о том, что к настоящему времени в этой области уже накоплен большой экспериментальный материал и проводятся теоретические исследования с целью уточнения представлений о природе сил взаимодействия в этих ионах; результаты двух направлений исследований взаимно дополняют друг друга. Очевидно, что в дальнейшем работы в этой области будут интенсивно развиваться в связи с растущим интересом к химии ионосферы, радиационной химии газов и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Grundland, C. r., 236, 476 (1953).
2. F. I. Herron, H. I. Schiff, J. Chem. Phys., 24, 1266 (1956).
3. H. I. Schiff, Ann. New York Ac. Sci., 6, 524 (1957).
4. W. McGowan, L. Kerwin. Canad. J. Phys., 29, 642 (1960).
5. D. P. Stevenson, D. O. Schissler, J. Chem. Phys., 35, 282 (1958).
6. F. H. Field, F. W. Lampe, J. Am. Chem. Soc., 80, 5587 (1958).
7. M. Burton, J. L. Magee, J. Phys. Chem., 56, 842 (1952).
8. H. Eyring, I. O. Hirschfelder, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., 4, 479 (1936).

9. G. E. Ewing, *Angew. Chem.*, Hf. 12, 570 (1972).
10. G. C. Tabisz, E. J. Allin, H. L. Welsh, *Canad. J. Phys.*, 47, 2860 (1969).
11. R. P. Blickensderfer, G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.*, 51, 5284 (1969).
12. C. M. Knobler, Thesis's Gravenhage (1961). *См. Chem. Phys. Letters*, 9, 225 (1971).
13. A. L. Smith, H. L. Johnston, *J. Chem. Phys.*, 20, 1972 (1952).
14. B. R. Cairns, G. S. Pimmentel, *Там же*, 43, 3432 (1965).
15. T. H. Jordan, W. E. Streib, H. W. Smith, W. W. Sipscomb, *Acta Crystal*, 17, 774 (1964).
16. C. A. Long, G. E. Ewing, *Chem. Phys. Letters*, 9, 225 (1971).
17. D. E. Stogrin, I. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 31, 1531 (1959).
18. R. E. Leckenby, E. J. Robbins, *Proc. Roy. Soc.*, 291A, 389 (1966).
19. R. E. Leckenby, E. J. Robbins, P. A. Trevalion, *Proc. Roy. Soc.*, 280A, 409 (1964).
20. F. T. Green, T. A. Milne, *J. Chem. Phys.*, 39, 3150 (1950).
21. D. Golomb, R. E. Good, *Там же*, 57, 3844 (1972).
22. J. L. Pack, A. V. Phelps, *Там же*, 44, 1870 (1966).
23. R. M. Snuggs, D. L. Volz, I. H. Schummers, D. W. Martin, E. N. McDaniel, *Phys. Rev.*, A3, 477 (1971).
24. L. Harrison, V. L. Moruzzi, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 5, 1239 (1972).
25. R. M. Snugg, D. L. Volz, I. R. Gottland, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel, *Phys. Rev.*, A3, 487 (1971).
26. H. Eiber, *Ztschr. Angew. Phys.*, 15, 103, 461 (1963).
27. L. G. McKnight, *Phys. Rev.*, A2, 762 (1970).
28. L. G. McKnight, I. M. Sawina, *Phys. Rev.*, A4, 1043 (1971).
29. D. A. Durden, P. Kebarle, A. Good, *J. Chem. Phys.*, 50, 805 (1969).
30. B. Л. Тальрозе, Е. Я. Франкевич, *ЖФХ*, 34, 2709 (1960).
31. G. S. Janik, D. C. Conway, *J. Phys. Chem.*, 71, 823 (1967).
32. L. M. Chain, A. V. Phelps, M. A. Bigndi, *Phys. Rev. Letters*, 2, 344 (1959).
33. L. M. Chain, A. V. Phelps, M. A. Bigndi, *Phys. Rev.*, 128, 219 (1962).
34. V. L. Moryzzi, A. V. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 45, 4617 (1966).
35. R. E. Voshall, J. L. Pack, A. V. Phelps, *Там же*, 43, 1990 (1965).
36. J. H. Yang, D. C. Conway, *Там же*, 40, 1729 (1964).
37. D. C. Conway, L. E. Nesbitt, *Там же*, 48, 509 (1968).
38. J. L. Pack, A. V. Phelps, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 16, 214 (1971).
39. F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, D. K. Bohme, *Planet Space Sci.*, 17, 1759 (1969).
40. M. Lecuiller, R. Julien, I. Pucheault, *J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol.*, 69, 1353 (1972).
41. D. C. Conway, J. H. Yang, *J. Chem. Phys.*, 43, 2900 (1965).
42. D. C. Conway, G. S. Janik, *Там же*, 53, 1859 (1970).
43. D. C. Conway, *Там же*, 50, 3864 (1969).
44. A. Good, D. A. Durden, P. Kebarle, *Там же*, 52, 222 (1970).
45. C. E. Jounq, W. E. Falconer, *Там же*, 57, 918 (1972).
46. N. G. Adams, D. K. Bohme, D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, *Там же*, 52, 3133 (1970).
47. D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltenkopf, E. Ferguson, 49, 1365 (1968).
48. C. J. Howard, V. M. Bierbaum, H. W. Rundle, F. Kaufmann, 57, 3491 (1972).
49. J. L. Pack, A. V. Phelps, *Там же*, 45, 4316 (1966).

Ин-т общей и неорганической химии
АН СССР, Москва