

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1973.1.08>

УДК 541.14 + 547.583

Л. ПЫЛДОЯ, Э. МЯРТИНСОН

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНИЗАЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТОДОМ ФОТОИОНИЗАЦИИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Введение

Описывается аппаратура и методика определения ионизационных потенциалов малолетучих органических соединений. Приведены результаты измерения адиабатических ионизационных потенциалов семи производных бензойной кислоты. Измерения проведены при температурах 100—170° С. Выявлено, что механизм влияния заместителя в *мета*-производных бензойной кислоты и соответствующих монозамещенных бензолах является аналогичным.

У малолетучих соединений определение ионизационного потенциала в фазе пара возможно только при повышенных температурах.

Первые опыты по определению потенциалов ионизации при повышенных температурах с использованием фотоионизации были сделаны Ф. И. Вилесовым с сотрудниками [1, 2]. В их опытах использовалась область спектра от 105 до 108 нм. В интервале 150—180 нм были использованы кюветы с сапфировым окном, при меньших длинах волн сапфир заменяли фтористым литием. Для получения достаточного давления паров камера нагревалась до 100° С. Таким образом ими был измерен порог ионизации ряда трудно испаряющихся соединений.

В настоящее время некоторыми авторами при исследовании ионизационных процессов использованы проточные ионизационные камеры. В работах [3—5] исследованы продукты фотоионизации неорганических соединений при помощи масс-спектрометрической техники в температурном интервале 300—400°. Методами фотоэлектронной спектроскопии при температурах 70—140° исследованы значения ионизационных потенциалов ряда органических веществ [6—9].

Достоинством закрытой ионизационной камеры, использованной в настоящей работе, перед системами с дифференциальной откачкой является достижение необходимого давления пара при относительно низкой температуре, что оказывается существенным в случае органических соединений, неустойчивых при высоких температурах.

При исследованиях влияния химической структуры на значения ионизационных потенциалов существенным материалом являются бензолы с несколькими электроотрицательными заместителями. В настоящей работе исследованы ионизационные потенциалы производных бензойной кислоты.

Аппаратура

Источником ионизирующего излучения выбран электрический разряд в водороде, создаваемый кварцевой проточной водородной лампой с полым алюминиевым катодом и водяным охлаждением. Диаметр капилляра лампы 5 мм. Лампа питалась током около 0,7 а.

Из спектра испускания водородной лампы монохроматором ВМР-2 выделялся узкий монохроматический пучок.

Ширина щели монохроматора бралась равной 0,05 или 0,08 мм, что соответствовало спектральной ширине выходящего излучения около 0,17 или 0,27 нм. Скорость сканирования спектра составляла 2 нм/мин.

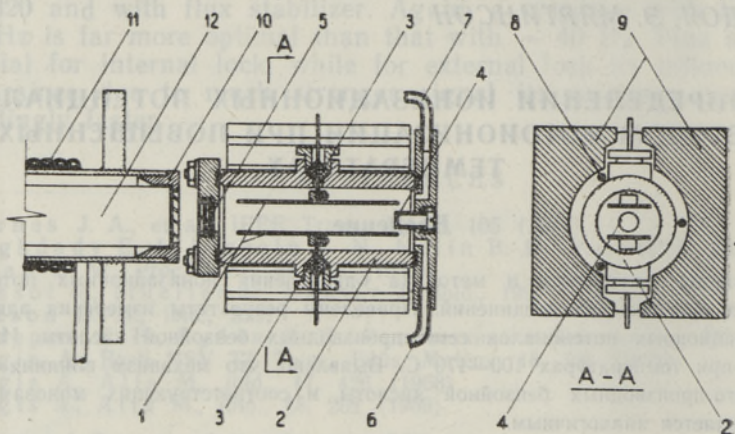


Рис. 1. Разрез ионизационной камеры.

1 — электроды, 2 — корпус, 3 — изолятор, 4 — входное окошко из фтористого лития, 5 — выходное окошко, покрытое люминофором, 6 — трубопровод откачки, 7 — трубопровод напуска, 8 — стягивающий болт, 9 — радиатор, 10 — держатель фотоумножителя, 11 — охлаждающая спираль, 12 — фотоумножитель.

Ионизационная камера (рис. 1), установленная за выходной щелью монохроматора, имела металлический разборный корпус с фторопластовыми уплотнениями и изоляторами.

Электродами служили параллельные прямоугольные пластины размером 20×80 мм, установленные на расстоянии 15 мм друг от друга. Пучок ультрафиолетового излучения направлялся между пластинами через окошко из фтористого лития, которое было приклеено к передней стенке ионизационной камеры клеем К-400. При этом важно, чтобы клеевой шов находился вне ионизационной камеры, иначе пары клея мешают проведению измерений.

Ионизационная камера, ампула с исследуемым веществом и дозирующий вентиль находились в теплоизоляционном ящике, который нагревался жидкостными радиаторами или электрическими нагревателями. Температура перекачиваемой насосом термостата жидкости в радиаторах поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ$ термостатом U-8. Рабочей жидкостью при относительно низких температурах (до 90°) служила вода, далее (до 110°) использовался глицерин, для работы в промежутке температур $110-170^\circ$ жидкостные радиаторы заменялись электрическими. В ящике было установлено 3 нагревателя общей мощностью 0,8 квт. Нагрев камеры длился около полчаса, после чего желаемая температура поддерживалась постоянной при помощи автотрансформатора

РНО-250-5. Температура измерялась медно-копелевыми термopарами. Ионизационная камера присоединялась к вакуумной системе и могла откачиваться либо форвакуумным, либо снабженным ловушкой диффузионным насосом.

Ионизационный ток измерялся электрометрическим усилителем с аналогичной усилителю ЭМУ-3 схемой, но улучшенной благодаря применению во входном каскаде электрометрического тетрода ЭМ-6. Регистрация спектра ионизационного тока осуществлялась электронным автоматическим потенциометром ЭПП-09. Порядок уверенно регистрируемого тока ионизации составлял 10^{-14} а.

Задняя стенка ионизационной камеры тоже имела окошко из фтористого лития, покрытое с внешней стороны салицилатом натрия. Свечение люминофора регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-85, корпус которого прикреплялся к теплоизоляционному ящику и имел водяное охлаждение. Фототок усиливался электрометрическим усилителем и записывался самописцем. Наличие регистратора проходящего света давало возможность записывать спектр водородной лампы в случае, когда исследуемые пары в ионизационной камере отсутствовали, и определять давление, требуемое для полного поглощения падающего в ионизационную камеру света.

Для питания водородной лампы использовался шестифазный (мостовой) выпрямитель и компенсационный стабилизатор тока на трех параллельно включенных пентодах типа ГУ-80.

Однако вполне хорошая стабильность была получена и с обычными осветительными лампами (6 шт. по 150 вт, 220 в), включенными последовательно в качестве балласта.

Методика

Методика измерения ионизационных потенциалов и обработка результатов были аналогичны разработанным К. Ватанабе [10, 11].

Так как измерение проходящего сквозь ионизационную камеру света

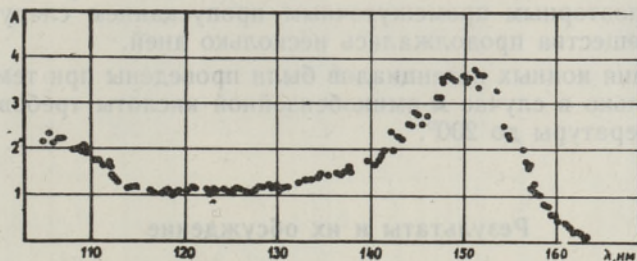


Рис. 2. Относительный выход ионизации эталонного вещества (триэтиламина).

вносит дополнительные погрешности, особенно при повышенных температурах, то в настоящей работе мы старались использовать давления паров, при которых падающее излучение полностью поглощалось. Необходимая для этого упругость пара составляла примерно 0,1—1 мм рт. ст. Контроль методики был проведен на соединениях, имеющих достаточное давление пара при комнатной температуре; было получено хорошее совпадение с литературными данными.

Проверка влияния повышения температуры на 100° на выход ионизации у бензола и метилбензоата подтвердила предсказанное теорией

смещение порга ионизации в длинноволновую сторону. Существенного уменьшения точности определения ионизационного потенциала при этом не происходило (см. рис. 3а, б).

При повышенных температурах интенсивность полученного фотоумножителем спектра излучения, проходившего через откачанную ионизационную камеру, была много меньше интенсивности спектра ионного тока. С целью уменьшения погрешности измерений в большинстве случаев в качестве эталонного был выбран спектр ионного тока триэтиламина благодаря широкому спектральному интервалу (115—150 нм) последнего и его облегчающей откачку хорошей летучести.

Если обозначить интенсивность входящего в ионизационную камеру излучения через I_0 , а ионный ток исследуемого и эталонного вещества соответственно через i и $i_{\text{эт}}$, то при полном поглощении света в камере отношения $i/I_0 = A$ и $i_{\text{эт}}/I_0 = A_{\text{эт}}$ выражают относительный выход ионизации исследуемого и эталонного вещества. Если зависимость $A_{\text{эт}}(\lambda)$ определена, то через нее можно определить и $A = A_{\text{эт}}i/i_{\text{эт}}$. Зависимость $A_{\text{эт}}$ от длины волны была установлена в результате повторных измерений при комнатной температуре в той же ионизационной камере (рис. 2). Для получения наиболее интенсивного спектра при калибровке внутренняя сторона окошка была покрыта салицилатом натрия, а фотоумножитель поставлен возможно ближе к окошку. Как видно из рис. 2, величина $A_{\text{эт}}$ в спектральном интервале 113—135 нм остается практически постоянной и для получения зависимости $A(\lambda)$ в этом интервале можно пользоваться отношением $i/i_{\text{эт}}$.

Ионный ток $i_{\text{эт}}$ измерялся до и после определения ионизационного потенциала исследуемого вещества (давление паров триэтиламина в камере составляло 1,5 мм рт. ст.). Ионный ток в парах исследуемого вещества измерялся после достижения в камере давления полного поглощения излучения. На рис. 3 в полулогарифмическом масштабе приведена зависимость выхода ионного тока от длины волны.

Упругость паров бензойной и *о*-окси-бензойной кислоты при комнатной температуре была порядка 10^{-3} мм рт. ст., у *мета*-замещенных бензолов еще ниже. Полная откачка таких веществ даже при температурах 150—160° с повторным промежуточным пропуском следующего исследуемого вещества продолжалась несколько дней.

Определения ионных потенциалов были проведены при температурах 100—170°, только в случае *м*-аминобензойной кислоты требовалось увеличение температуры до 200°.

Результаты и их обсуждение

Значения ионизационных потенциалов исследованных соединений приведены в таблице, где с ними сопоставлены литературные значения соответствующих ионизационных потенциалов монозамещенных бензолов [12]. Как видно, здесь хорошо применимо правило аддитивности: карбоксильная группа при замещении водорода в бензоле вызывает повышение ионизационного потенциала приблизительно на 0,24 эв. Примерно такое же увеличение потенциала происходит и в двузамещенных бензолах. Это указывает на минимальное взаимное влияние заместителей.

В литературе высказывается предположение, что у аналогичных бензойной кислоте соединений бензальдегида и ацетофенона удален электрон свободной электронной пары атома кислорода карбоксильной груп-

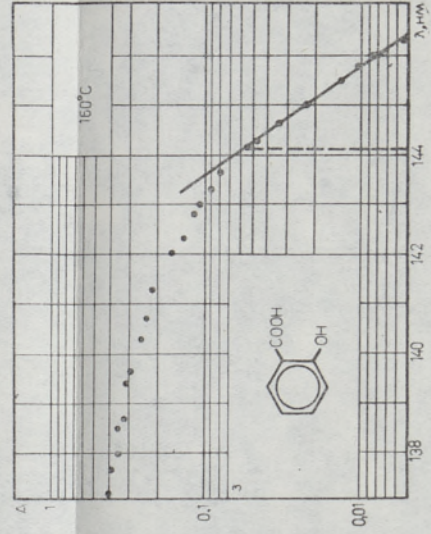
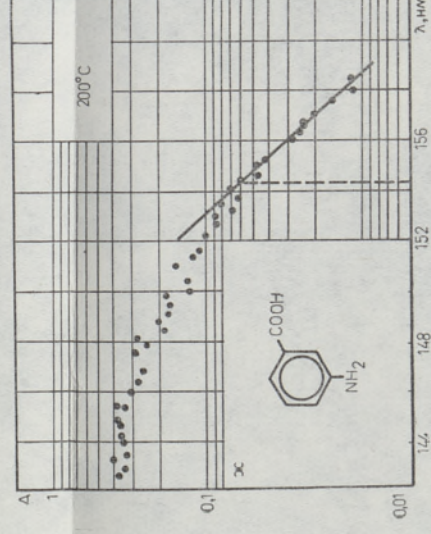
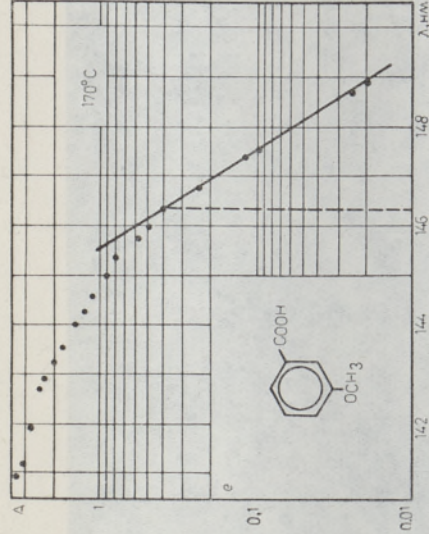
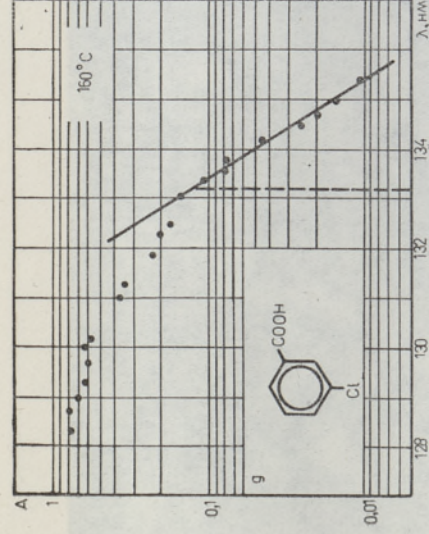
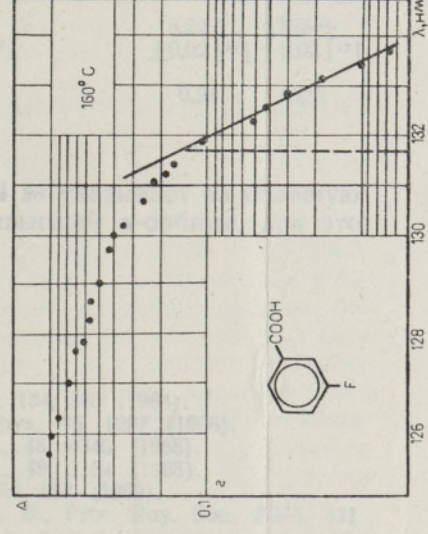
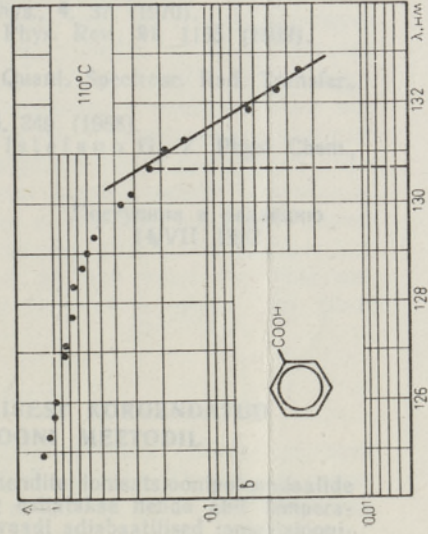
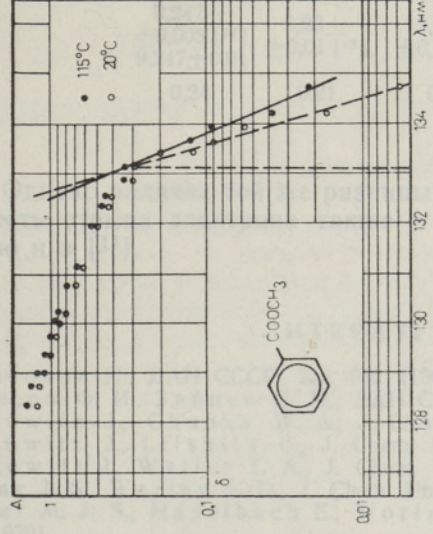
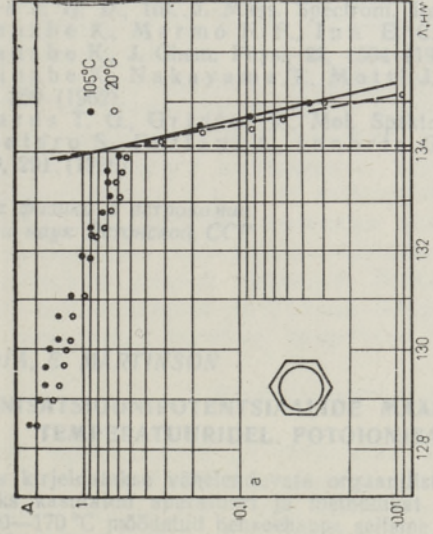


Рис. 3. Выход ионизации исследованных соединений (в относительных единицах).

Ионизационные потенциалы исследованных и сравниваемых соединений, эВ

	Заместитель X					
	H	F	Cl	OH	OCH ₃	NH ₂
C ₆ H ₅ -COOCH ₃	9,32±0,02					
орто-X-C ₆ H ₄ COOH				8,60±0,02		
мета-X-C ₆ H ₄ COOH	9,49±0,02	9,41±0,02	9,29±0,03		8,46±0,02	8,0±0,1
X-C ₆ H ₅	9,247± ±0,003 [12] 9,247±0,01	9,20± ±0,01 [12]	9,07± ±0,02 [12]		8,22± ±0,02 [12]	7,69± ±0,02 [12]
ΔI _p	0,24	0,21	0,22		0,24	0,31

пы [13]. Однако наличие той же разницы 0,24 эВ указывает на большую вероятность отрыва электрона также с наивысшей π-орбиты, как это допущено и в [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилесов Ф. И., ДАН СССР, **132**, 632 (1960).
2. Вилесов Ф. И., Зайцев В. М., ДАН СССР, **154**, 886 (1964).
3. Berkowitz J., Chupka W. A., J. Chem. Phys., **45**, 1287 (1966).
4. Berkowitz J., Lifshitz C., J. Chem. Phys., **48**, 4346 (1968).
5. Berkowitz J., Walter T. A., J. Chem. Phys., **49**, 1184 (1968).
6. Dewar J. S., Worley S. D., J. Chem. Phys., **50**, 654 (1969).
7. Dewar M. J. S., Haselbach E., Worley S. D., Proc. Roy. Soc., **A315**, 431 (1970).
8. Dewar M. J. S., Worley S. D., J. Chem. Phys., **51**, 263 (1969).
9. Eland J. H. D., Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., **4**, 37 (1970).
10. Watanabe K., Marmo F. F., Inn E. C. I., Phys. Rev., **91**, 1155 (1953).
11. Watanabe K., J. Chem. Phys., **22**, 1564 (1954).
12. Watanabe K., Nakayama T., Mottl J., J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer., **2**, 369 (1962).
13. Edwards T. G., Grinter R., Mol. Spekt., **15**, 349 (1968).
14. Pignataro S., Foffani A., Innorta G., Distefano G., Z. Phys. Chem., **49**, 291 (1966).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/VII 1972

P. PÕLDOJA, E. MÄRTINSON

IONISATSIOONIPOTENTSIAALIDE MÄÄRAMISEST KÕRGENDATUD TEMPERATUURIDEL FOTOIONISATSIOONI MEETODIL

Artiklis kirjeldatakse vahelenduvate orgaaniliste ühendite ionisatsioonipotentsiaalide määramiseks kasutatud aparatuuri ja meetodikat ning esitatakse nende abil temperatuuridel 100–170 °C mõõdetud bensoehappe seitsme derivaadi adiabaatilised ionisatsioonipotentsiaalid (vt. tab.). Asendusrühma mõju bensoehappe metaderivaatide ja vastavate monoasendatud bensoolide ionisatsioonipotentsiaalidele leiti olevat analoogiline.

P. POLDOJA, E. MARTINSON

ON DETERMINING IONIZATION POTENTIALS AT HIGHER TEMPERATURES BY THE PHOTOIONIZATION METHOD

An apparatus and methods for measuring ionization potentials of low vapour pressure organic compounds are described. Adiabatic ionization potentials of seven derivatives of benzoic acid have been measured, and the results presented. The measurements are provided in the temperature range from 100 to 170°C. The effect of substituent groups on the ionization potentials of the meta-derivatives of benzoic acid and on the homology of monosubstituted benzenes has been found to be analogous.

Y-C ₆ H ₅	9.27 ± 0.01	9.07 ± 0.01	9.02 ± 0.01	9.01 ± 0.01
A ₁	0.21	0.21	0.22	0.24

Известно, что ионизационный потенциал органических соединений с низким давлением пара можно измерять методом фотоионизации. В настоящей работе описаны метод и прибор для измерения ионизационных потенциалов органических соединений с низким давлением пара в диапазоне температур от 100 до 170°C. Показано, что эффект заместителей на ионизационные потенциалы метаметодных производных бензойной кислоты и эффект гомологии монозамещенных бензолов аналогичны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власов Ф. И., ИАН СССР, 122, 622 (1960).
2. Власов Ф. И., ИАН СССР, 151, 886 (1964).
3. Beckowitz J., Chuvak W. A., J. Chem. Phys. 45, 1287 (1966).
4. Beckowitz J., Lillibris C., J. Chem. Phys. 48, 4347 (1968).
5. Beckowitz J., Walter T. A., J. Chem. Phys. 48, 1184 (1968).
6. Dewar M. J., Worley S. D., J. Chem. Phys. 30, 654 (1959).
7. Dewar M. J., Hasselbach E., Worley S. D., Proc. Roy. Soc. (London) 1970.
8. Dewar M. J., Worley S. D., J. Chem. Phys. 51, 303 (1969).
9. Eland J. H. D., Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 4, 37 (1970).
10. Wainman K., Martin F. E., J. Phys. Chem. 66, 1152 (1962).
11. Wainman K., J. Chem. Phys. 27, 1564 (1957).
12. Wainman K., Nakayama T., Mottl J. J., Quant. Spectrosc. Rad. Transfer 3, 369 (1963).
13. Edwards T. G., Grinter R., Mol. Spectry, 12, 349 (1968).
14. Pinnatoro S., Pollani A., Innes D., Distiano G., Z. Phys. Chem. 42, 281 (1963).

Получена в печать 14/VI 1972
 Институт физики и астрономии
 Академия наук Эстонской ССР

P. POLDJA, E. MARTINSON
 IONISATSIONIPOTENTIAALIDE MÄÄRAMISEST KÕRGETEMPERAATUURIDE FOTOOIONISATSIONI METODI

Äärmiselt kõrgetel temperatuuridel orgaaniliste ühenduste ioniseerimisvõime mõõtmiseks kasutatakse fotoiõniseerimise meetodit. Selles artiklis on kirjeldatud seadme detailne ehitamine ja mõõtmiste tulemused. Mõõtmised on tehtud temperatuuril 100–170°C. Näidatakse, et asendusrühmade mõju meta-asendatud bensoehappe tuletistele ja homoloogiliste monosubstitueeritud benseenide iõniseerimisvõimele on analoogiline.