

M. MILLER, J. KAPAŁA

**Niektóre aspekty fragmentacji jonowych cząsteczek gazowych
w badaniach termodynamiki halogenków metali
metodą spektrometrii mas**

WSTĘP

W pracy [1] przedstawiono zastosowania spektrometrii mas do termodynamicznych badań halogenków metali. W badaniach tych substancję trudnolotną umieszcza się w komórce Knudsen'a, a następnie ogrzewa do temperatury odpowiadającej całkowitemu ciśnieniu par w zakresie ok. 10^{-7} – 10 Pa. Strumień cząsteczek efundujących poprzez otworek efuzyjny poddawany jest działaniu środka jonizującego, a następnie analizie w spektrometrze mas.

Ze względu na pożądaną, dużą wydajność jonizacji (a więc dużą czułość metody), środkiem jonizującym jest zwykle strumień elektronów o energii 20–50 eV, emitowany przez gorącą katodę. W tych warunkach znaczna część pierwotnie zjonizowanych cząsteczek ulega wtórnie różnorodnym procesom fragmentacji. Cząsteczki halogenków metali o budowie jonowej ulegają tym procesom szczególnie łatwo. Rozpad jonów pierwotnych nie wymaga zwykle ich przegrupowania i stąd zachodzi w czasie 10^{-6} s, tj. jeszcze w obszarze źródła jonów spektrometru mas. W widmach mas halogenków metali nie spotyka się jonów metastabilnych.

Termodynamiczna interpretacja widma mas opiera się w zasadzie na dwóch założeniach:

— skład ilościowy i jakościowy efundującego strumienia par odpowiada składowi par będących w równowadze z fazą skondensowaną znajdującą się w komórce Knudsen'a, oraz

— mierzone intensywności prądów jonowych są wprost proporcjonalne do cząstkowych prędkości cząsteczek macierzystych, z których dane jony pochodzą.

W trakcie pomiaru widma mas równowagowych par efundujących z komórki Knudsen'a rejestrowane są prądy $I(i, m)$ dodatnich jonów „ i ” pochodzących z jonizacji lub fragmentacji cząsteczek „ m ”. W przypadku, gdy jon „ i ” posiada kilka izotopów, zwykle mierzony jest jeden z nich, a następnie przeliczany na sumę wszystkich izotopów odpowiadających danemu jonowi.

Cząstkową prężność par cząsteczek „ m ” w komórce Knudsena oblicza się z równania:

$$p_m = k \sum_i I(i, m)T \text{ lub } p_m = k' I(i, m)T, \quad (1)$$

gdzie p_m — cząstkowa prężność par, k, k' — stała proporcjonalności, $\sum_i I(i, m)$ — suma intensywności prądów jonowych powstałych na drodze jonizacji i fragmentacji cząsteczek „ m ”, T — temperatura. Zależność (1) wyprowadzona jest z równań kinetycznej teorii gazu.

Do obliczenia cząstkowej prężności par wystarczy więc znajomość intensywności prądu jednego rodzaju jonów pochodzących z określonego składnika par, jeśli znana jest stała proporcjonalności k' .

METODY OKREŚLANIA FRAGMENTACJI CZĄSTECZEK HALOGENKÓW METALI

Aby obliczyć cząstkową prężność cząsteczek gazowych obecnych w parach badanego układu na podstawie jego widma mas i wzoru (1), konieczne jest ilościowe przyporządkowanie obserwowanych w widmie jonów cząsteczkom, z których te jony powstały. Rycina 1 przedstawia schemat typowej fragmentacji par niektórych rodzajów układów halogenkowych. Na rysunku zaznaczono jedynie główne sposoby fragmentacji pomijając najmniej prawdopodobne, nieistotne z punktu widzenia termodynamicznej interpretacji widma mas. Stosunek dwóch intensywności prądów jonów i i j , pochodzących z jonizacji lub fragmentacji tych samych cząsteczek m , $I(i, m)/I(j, m)$, określa się w dalszym ciągu pracy mianem współczynnika fragmentacji cząsteczek m .

Jak widać na rycinie, ilościowe przyporządkowanie jonów odpowiednim cząsteczkom jest szczególnie złożone w przypadku układów ze wspólnym kationem. W szczególności dotyczy to cząsteczek dimerów, w widmach których zwykle nie występują jony cząsteczkowe.

Duża liczba prac dotycząca badań parowania halogenków metali metodą spektrometrii mas (np. prace przeglądowe [2,3]) umożliwiła sformułowanie pewnych reguł, które są pomocne w interpretacji ich widma mas. Oto niektóre z nich, najczęściej stosowane w praktyce:

1) natężenia jonów powstających z tych samych cząsteczek objętych posiadają identyczne zależności temperaturowe $\log IT = f(1/T)$; jest to równoznaczne z niezależnością współczynników fragmentacji od temperatury,

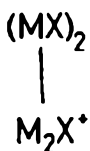
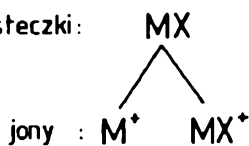
2) potencjały pojawiania się jonów powstających na drodze prostej jonizacji są mniejsze niż potencjały jonów fragmentarycznych powstających z tych samych cząsteczek,

3) głównym jonom fragmentarycznym powstającym na drodze bombardowania cząsteczek $M_n X_m$ wiązką elektronów są jony pozbawione jednego atomu fluorowca, $M_n X_{m-1}^+$,

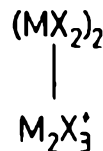
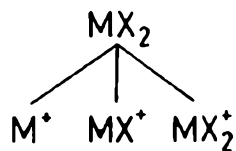
4) niektóre procesy fragmentacji można rozpoznać po kształcie krzywej wydajności jonizacji,

a) MX

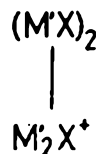
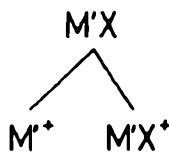
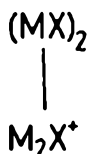
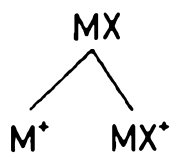
cząsteczki:



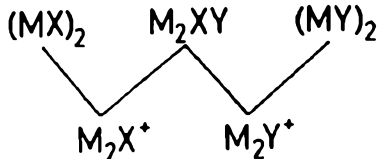
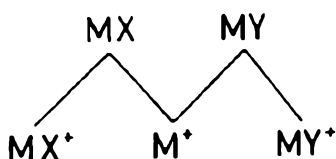
b) MX₂



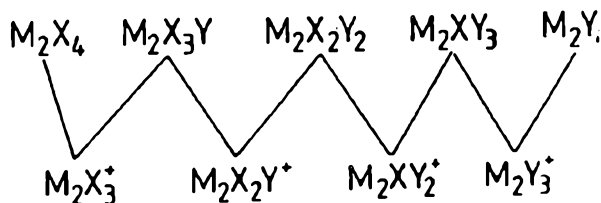
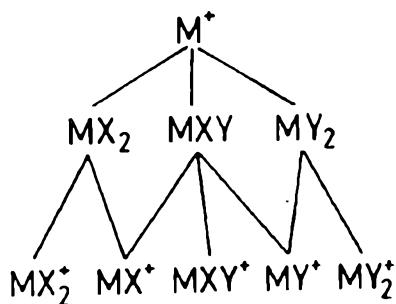
c) MX + M'X



d) MX + MY



e) MX₂ + MY₂



Ryc. 1. Schemat jonizacji i fragmentacji wybranych układów halogenków metali. Na rysunku zaznaczono jedynie najbardziej prawdopodobne procesy powstawania widma mas tych układów.

M, M' — atomy metalu, X, Y — atomy fluorowca

5) rozkład kątowy cząsteczek gazowych efundujących na zewnątrz komórki poprzez nieidealny otworek jest różny dla różnych cząsteczek.

Stwierdzona w niektórych przypadkach zależność współczynników fragmentacji od temperatury [4-7] może spowodować odstępstwa od reguły 1. Ponieważ zależność taka może prowadzić do fałszywych wartości funkcji termodynamicznych obliczanych tzw. metodą opartą na II prawie, niektórzy autorzy proponują pomiar intensywności prądów jonowych przy energiach jonizacji o 3-5 eV większych od potencjałów pojawiania się odpowiednich jonów w widmie mas [6,7] lub pomiar widma przy rozmaitej energii elektronów jonizujących [8].

Pomiar potencjałów pojawiania się jonów oraz przebieg krzywych wydajności jonizacji (reguły 2 i 4) dostarczają informacji na temat procesów fragmentacji par, niezbędnych dla prawidłowej interpretacji widma mas [9]. Niestety, zwykle możliwa jest tylko jakościowa ocena tych procesów i to pod warunkiem, że ich wydajność jest odpowiednio duża. Wnioski dotyczące procesów fragmentacji, wyciągane przez niektórych autorów na podstawie przebiegu krzywych wydajności jonizacji są, naszym zdaniem, zbyt daleko idące (np. praca [10]).

Przeszkodą w stosowaniu reguły 3 może być tworzenie się w układzie jonów ujemnych [11].

Stosunkowo częstym przypadkiem jest powstawanie tego samego jonu z dwóch lub większej liczby cząsteczek obojętnych (Ryc. 1). Niezbędne jest wówczas ilościowe podzielenie mierzonego prądu jonowego na udziały pochodzące z poszczególnych cząsteczek. W tym celu stosowane są następujące metody:

1) metoda regresji umożliwiająca obliczenie na podstawie odpowiednich zależności pomiędzy mierzonymi intensywnościami prądów jonowych współczynników fragmentacji poszczególnych cząsteczek a zastosowana po raz pierwszy przez Wagnera i Schäfera [12],

2) metoda Sidorova i Sholtsa [13] izotermicznego parowania próbki, w trakcie którego zachodzi zmiana składu fazy skondensowanej i gazowej; zmiana mierzonych intensywności prądów jonowych przy zachowaniu niezmiennych wartości stałych równowagi reakcji zachodzących w układzie umożliwia wyznaczenie z odpowiednich zależności regresyjnych współczynników fragmentacji cząsteczek,

3) metoda samouzgodnienia właściwości termodynamicznych badanego układu oraz współczynników fragmentacji cząsteczek (EMSC) opracowana przez Kapalę i Skudlarskiego [14].

METODA REGRESJI

Przyjmijmy, że jony A^+ pochodzą z fragmentacji cząsteczek $AB(g)$ $AC(g)$ i $AD(g)$. Prawdziwie jest wówczas:

$$I(A^+) = I(A^+, AB) + I(A^+, AC) + I(A^+, AD), \quad (2)$$

gdzie $I(A^+)$ — mierzona całkowita intensywność prądu jonowego A^+ , $I(A^+, m)$ — cząstkowa intensywność prądu jonów A^+ powstająca na drodze fragmentacji cząsteczek m . Jeżeli mierzone są intensywności prądów jonów powstających wyłącznie

na drodze jonizacji lub fragmentacji jednego rodzaju cząsteczek (np. AB^+ , AC^+ , AD^+), zdefiniować można współczynnik fragmentacji:

$$c(AB) = I(A^+, AB)/I(AB^+), \quad (3)$$

$$c(AC) = I(A^+, AC)/I(AC^+), \quad (4)$$

$$c(AD) = I(A^+, AD)/I(AD^+). \quad (5)$$

Jeśli podstawimy równania (3) — (5) do równania (2), otrzymamy:

$$I(A^+) = c(AB)I(AB^+) + c(AC)I(AC^+) + c(AD)I(AD^+). \quad (6)$$

Metodą regresji wielokrotnej obliczyć można w ten sposób wszystkie współczynniki fragmentacji na podstawie zmierzonej zależności:

$$I(A^+) = f(I(AB^+), I(AC^+), I(AD^+)). \quad (7)$$

W przypadku widm mas par nad serią układów dwuskładnikowych możliwa jest sytuacja (gdy jeden ze składników układu jest wspólny dla kilku układów), że ten sam współczynnik widma mas daje się wyznaczyć z danych dla różnych układów [15]. W rezultacie otrzymuje się co najmniej dwie (lub więcej) niezależne wartości współczynników widma nie zawsze zgodne ze sobą. W takiej sytuacji dobre wyniki daje utworzenie kombinacyjnego równania regresji obejmującego wspólny współczynnik widma mas. Taka sytuacja ma np. miejsce w przypadku układów $CdCl_2-CdBr_2$ i $CdBr_2-CdI_2$, gdzie w widmie mas obserwowano m.in. jony $CdCl^+$, $CdBr^+$, CdI^+ , $CdCl_2^+$, $CdBr_2^+$, CdI_2^+ , $CdClBr^+$ i $CdBrI^+$. Trzy pierwsze z nich to jony fragmentaryczne, pozostałe zaś to jony cząsteczkowe powstające w wyniku prostej jonizacji gazowych cząsteczek o odpowiednim składzie.

Dla jonów fragmentarycznych prawdziwe są zależności:

$$I(CdCl^+) = I(CdCl^+, CdCl_2) + I(CdCl^+, CdClBr), \quad (8)$$

$$I(CdBr^+) = I(CdBr^+, CdBr_2) + I(CdBr^+, CdClBr), \quad (9)$$

dla układu $CdCl_2-CdBr_2$, oraz

$$I(CdBr^+) = I(CdBr^+, CdBr_2) + I(CdBr^+, CdBrI), \quad (10)$$

$$I(CdI^+) = I(CdI^+, CdI_2) + I(CdI^+, CdBrI), \quad (11)$$

dla układu $CdBr_2-CdI_2$.

Dla cząsteczek $CdBr_2$, $CdClBr$ i $CdBrI$ zdefiniować można następujące współczynniki fragmentacji:

$$c(CdBr_2) = I(CdBr^+, CdBr_2)/I(CdBr_2^+), \quad (12)$$

$$c(CdClBr_2) = I(CdBr^+, CdClBr)/I(CdClBr^+), \quad (13)$$

$$c(CdBrI) = I(CdBr^+, CdBrI)/I(CdBrI^+). \quad (14)$$

Z zależności (9) i (10) oraz (12) — (14) można wyprowadzić:

$$I(\text{CdBr}^+) = c(\text{CdBr}_2)I(\text{CdBr}_2^+) + c(\text{CdClBr})I(\text{CdClBr}^+), \quad (15)$$

dla układu $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$, oraz

$$I(\text{CdBr}^+) = c(\text{CdBr}_2)I(\text{CdBr}_2^+) + c(\text{CdBrI})I(\text{CdBrI}^+) \quad (16)$$

dla układu $\text{CdBr}_2\text{-CdI}_2$. Równania (15) i (16) można rozwiązywać oddzielnie dla każdego układu, natomiast kombinacyjne równanie regresji otrzymuje się tworząc podobne rozwiązanie dla hipotetycznego układu trójskładnikowego $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2\text{-CdI}_2$, dla którego:

$$I(\text{CdBr}^+) = I(\text{CdBr}^+, \text{CdBr}_2) + I(\text{CdBr}^+, \text{CdClBr}) + I(\text{CdBr}^+, \text{CdBrI}). \quad (17)$$

Odpowiednie równanie regresji wielokrotnej ma postać

$$I(\text{CdBr}^+) = c(\text{CdBr}_2)I(\text{CdBr}_2^+) + c(\text{CdClBr})I(\text{CdClBr}^+) + c(\text{CdBrI})I(\text{CdBrI}^+). \quad (18)$$

Równanie (18) rozwiązuje się podstawiając odpowiednie wartości intensywności prądów jonowych dla każdego z dwóch układów dwuskładnikowych i wstawiając w miejsce nie mierzonego w danym układzie natężenia strumienia „mieszanych” jonów cząsteczek wartości zero. Otrzymane w ten sposób współczynniki widna mas, szczególnie $c(\text{CdBr}_2)$, charakteryzują się na ogół mniejszym odchyleniem standardowym, a z całą pewnością ich wartości są bardziej godne zaufania niż wartości otrzymane z równań (15) i (16).

Współczynnik widna mas $c(\text{CdBr}_2)$ można otrzymać badając widmo mas par nad czystym bromkiem kadmu. Tak otrzymana wartość może być traktowana jako punkt odniesienia dla oceny poprawności przeprowadzonej interpretacji widna mas. Tabela 1 zawiera rezultaty powyższych obliczeń.

Tab. 1. Współczynnik widna mas $c(\text{CdBr}_2)$ zdefiniowany w równaniu (12) i obliczony różnymi metodami [15]

	Czysty CdBr_2	Według równania (15)	Według równania (16)	Według równania (18)
$c(\text{CdBr}_2)$	$0,20 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,13$	$0,21 \pm 0,01$

Z danych przedstawionych w tabeli 1 można wnioskować, że rzeczywista wartość współczynnika $c(\text{CdBr}_2)$ wynosi około $0,20 \pm 0,01$. Dane do równania (15) nie wpływają znacząco na wynik w obliczeniach $c(\text{CdBr}_2)$ według równania (18).

Zaletą metody regresji jest jej niezależność od czułości aparatury (możliwość wykorzystania w obliczeniach różnych pomiarów). Metoda nie wymaga ponadto stanu termodynamicznej równowagi w komórce Knudsen. Konieczna jest natomiast obecność w widmie mas jonów pochodzących wyłącznie z jednego rodzaju cząsteczek. Ponadto metoda zakłada jednakowe wartości współczynników fragmentacji zarówno w trakcie jednego pomiaru, jak też w różnych pomiarach widna mas.

Jest to m.in. jednoznaczne z pominięciem wpływu temperatury na proces fragmentacji cząsteczek.

METODA IZOTERMICZNEGO PAROWANIA (AMS/IEM)

Przedstawiona poniżej modyfikacja metody Sidorova [13] izotermicznego parowania próbki, AMS/IEM (ang. Apportionment of Mass Spectra by Isothermal Evaporation Method), opracowana została przez Millera [17] i znajduje zastosowanie do typowego widma mas układu halogenków o wspólnym kationie.

Fragmentacja cząsteczek halogenków metali polegająca najczęściej na odszczeniu jednego atomu fluorowca (Ryc. 1) powoduje, że szczególnie trudna jest właśnie interpretacja widm mas układów o wspólnym kationie. Rozdziału intensywności jonów M^+ na udziały pochodzące z poszczególnych monomerów można w takim układzie dokonać np. metodą regresji. Do rozdziału jonów dimerycznych M_2X^+ i M_2Y^+ służy natomiast metoda AMS/IEM. Polega ona na izotermicznym parowaniu próbki ze zmianą jej składu, oraz jednoczesnym rejestrowaniu intensywności prądów jonowych M_2X^+ , M_2Y^+ , MX^+ i MY^+ . Zgodnie ze schematem fragmentacji par przedstawionym na rycinie 1, napisać można:

$$I(M_2X^+) = I(M_2X^+, M_2X_2) + I(M_2X^+, M_2XY), \quad (19)$$

$$I(M_2Y^+) = I(M_2Y^+, M_2Y_2) + I(M_2Y^+, M_2XY). \quad (20)$$

Ponieważ w stałej temperaturze wartości stałych równowagi gazowych reakcji zachodzących w układzie pozostają niezmiennie, poniższe wyrażenia pozostają również stałe w trakcie izotermicznego parowania próbki:

$$K_1 = I(M_2X^+, M_2X_2)/I^2(MX^+), \quad (21)$$

$$K_2 = I(M_2Y^+, M_2Y_2)/I^2(MY^+), \quad (22)$$

$$K_3 = I(M_2X^+, M_2XY)/(I(MX^+)I(MY^+)), \quad (23)$$

$$K_4 = I(M_2Y^+, M_2XY)/(I(MX^+)I(MY^+)), \quad (24)$$

Wynika to z faktu, że wartości stałych K_1, K_2, K_3, K_4 są proporcjonalne do ciśnieniowych stałych równowagi odpowiednich reakcji gazowych:

$$2MX = (MX)_2 \quad (\text{stała } K_1), \quad (25)$$

$$2MY = (MY)_2 \quad (\text{stała } K_2), \quad (26)$$

$$MX + MY = M_2XY \quad (\text{stałe } K_3 \text{ i } K_4). \quad (27)$$

Na podstawie danych uzyskanych w trakcie izotermicznego parowania możliwe jest wyznaczenie stałych $K_1 \dots K_4$, a następnie obliczenie współczynnika fragmentacji cząsteczek mieszanego dimeru c , oraz stałej równowagi K_p reakcji:

$$(MX)_2 + (MY)_2 = 2M_2XY, \quad (28)$$

z zależności:

$$c = I(M_2X^+, M_2XY)/I(M_2Y^+, M_2XY) = K_3/K_4 \quad (29)$$

$$K_p = (K_3 + K_4)^2/(K_1K_2). \quad (30)$$

Rozdziału intensywności prądów jonów M_2X^+ i M_2Y^+ dokonuje się za pomocą równania:

$$K_p = \frac{[I(M_2Y^+, M_2XY)(c + 1)]^2}{[I(M_2X^+) - cI(M_2Y^+, M_2XY)][I(M_2Y^+) - I(M_2Y^+, M_2XY)]}, \quad (31)$$

w którym jedyną niewiadomą jest $I(M_2Y^+, M_2XY)$. Rozwiązanie równania (31) możliwe jest wyłącznie metodą iteracyjną.

Tabela 2 zawiera współczynniki fragmentacji c oraz stałe równowagi K_p (28) otrzymane przykładowo dla kilku cząsteczek typu M_2XY .

Tab. 2. Współczynniki fragmentacji c oraz stałe równowagi reakcji (28) w układach halogenków litowców o wspólnym kationie

M_2XY	T/K	$c = I(M_2X^+)/I(M_2Y^+)$	K_p (28)	Lit.
Na_2ClBr	893	$0,91 \pm 0,06$	$3,4 \pm 0,4$	[18]
Na_2BrI	894	$2,3 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	[19]
K_2ClBr	860	$1,2 \pm 0,3$	$3,7 \pm 1,5$	[18]

Metoda izotermicznego parowania, chociaż najbardziej uniwersalna, stosowana była dotychczas jedynie przez jej autorów, to znaczy Sidorova *et al.* [13,20]. Wymaga ona bardzo stabilnej czułości aparatury w trakcie wielogodzinnego pomiaru oraz utrzymywania się w komórce Knudsena równowagi termodynamicznej. Doświadczenia są trudne i długotrwałe. Zaletą metody jest możliwość wszechstronnej interpretacji termodynamicznej badanego układu na podstawie pomiaru widma mas uzyskanego w jednym doświadczeniu. Ewentualny wpływ temperatury na procesy fragmentacji cząsteczek w źródle jonów spektrometru mas nie odgrywa w tej metodzie żadnej roli, ponieważ doświadczenie wykonywane jest w stałej temperaturze. Dane uzyskane metodą parowania izotermicznego można również interpretować metodą regresji.

METODA SAMOUZGODNIENIA WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNYCH I WIDMA MAS (EMSC)

Metoda EMSC (ang. Excess function and Mass spectrum coefficient Simultaneous Calculation) posłużyła Kapale i Skudlarskiemu [14] do interpretacji widma mas układów podwójnych halogenków talu. Polega ona na wyznaczeniu nadmiarowych funkcji składników układu z zastosowaniem jonów cząsteczkowych, a następnie na iteracyjnym dobieraniu współczynników równania opisującego funkcje nadmiarową tak, aby standardowe odchylenie obliczonych współczynników widma mas było jak najmniejsze. Korzystając z definicji aktywności:

$$a_i = p_i/p_i^0 \quad (32)$$

(gdzie p_i^0 — prężność par monomeru nad czystym i -tym składnikiem układu, p_i — prężność parcjalna tego składnika nad układem), z ciśnieniowych stałych równowagi reakcji (25) i (26) i równania (1) otrzymamy:

$$a_{MX} = [I(M_2X^+, M_2X_2)/I(MX^+, MX)][I^0(MX^+, MX)/I^0(M_2X^+, M_2X_2)], \quad (33)$$

gdzie $I^0(MX^+, MX)/I^0(M_2X^+, M_2X_2)$ jest wielkością mierzoną w parach nad czystym MX, oraz

$$a_{MY} = [I(M_2Y^+, M_2Y_2)/I(MY^+, MY)][I^0(MY^+, MY)/I^0(M_2Y^+, M_2Y_2)], \quad (34)$$

gdzie $I^0(MY^+, MY)/I^0(M_2Y^+, M_2Y_2)$ jest wielkością mierzoną w parach nad czystym MY.

Korzystając z zależności:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (35)$$

oraz definicji nadmiarowego potencjału chemicznego, μ_i^E :

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (36)$$

otrzymamy:

$$I(M_2X^+, M_2X_2) = x_{MX} [\exp(\mu_{MX}^E/RT)] I(MX^+, MX) \times \\ \times [I^0(M_2X^+, M_2X_2)/I^0(MX^+, MX)], \quad (37)$$

$$I(M_2Y^+, M_2Y_2) = x_{MY} [\exp(\mu_{MY}^E/RT)] I(MY^+, MY) \\ \times [I^0(M_2Y^+, M_2Y_2)/I^0(MY^+, MY)]. \quad (38)$$

Równania (37) i (38) pozwalają wyznaczyć odpowiednio nieznanne natężenia strumieni jonów z bilansowych zależności (19) i (20), a następnie obliczyć wartości $I(M_2X^+, M_2XY)$ oraz $I(M_2Y^+, M_2XY)$. Stosunek tych wielkości stanowi współczynnik fragmentacji cząsteczek M_2XY (równanie (29)). Powtarzając powyższą procedurę dla widm mas układu MX–MY o różnych składach (a więc różnych aktywnościach składników) można otrzymać serię wartości współczynnika fragmentacji c oraz obliczyć jego wartość średnią i średnie odchylenie standardowe. Minimalizacja średniego odchylenia standardowego jest celem obliczenia.

Aby obliczenie było możliwe, zależność molowej, nadmiarowej entalpii swobodnej układu, G_m^E , od składu stopu opisać należy funkcją matematyczną. Stosunkowo najczęściej używa się do tego celu tzw. równania Redlicha—Kistera [21], w postaci:

$$G^E = x(1-x) \sum G_i (2x-1)^{i-1}. \quad (39)$$

Liczbę tzw. współczynników Redlicha—Kistera, G_i , dobiera się na podstawie kryterium istotności statystycznej. Na ogół dokładność pomiaru widma mas pozwala na użycie najwyżej dwóch współczynników. W takim przypadku nadmiarowe potencjały chemiczne składników stopu opisane są równaniami (gdy $x = x_{MX}$):

$$\mu_{MX}^E = (1-x)^2 [G_1 + G_2(4x-1)], \quad (40)$$

$$\mu_{MY}^E = x^2[G_1 + G_2(4x - 3)]. \quad (41)$$

Przez iteracyjny dobór wartości G_i tak, aby zminimalizować wyrażenie

$$\Delta F = \sum (c_i - \bar{c})^2, \quad (42)$$

otrzymuje się równocześnie aktywności termodynamiczne w układzie oraz rozdzielone widmo mas, co pozwala na obliczenie stałej równowagi reakcji (28).

Metoda operuje złożonym aparatem matematycznym, stąd potrzeba bardzo dokładnych pomiarów widm mas. Otrzymane współczynniki fragmentacji obciążone mogą być dużym błędem statystycznym. Niemniej jednak powyższą metodę z powodzeniem zastosowano do interpretacji widma mas par układu TlCl-TlBr [14]. Współczynnik fragmentacji:

$$c = I(\text{Tl}_2\text{Cl}^+, \text{TlClBr})/I(\text{Tl}_2\text{Br}^+, \text{Tl}_2\text{ClBr})$$

obliczony powyższą metodą, $1,96 \pm 0,33$ [14], jest bardzo bliski wartości $2,00 \pm 0,36$, otrzymanej poprzez podstawienie do równań (37) i (38) wartości nadmiarowych potencjałów chemicznych składników stopu, otrzymanych inną metodą [16]. W obu sposobach obliczenia wartości c przyjęto jednakowy model matematyczny opisujący funkcje nadmiarowe układu.

POTENCJAŁY POJAWIANIA SIĘ JONÓW A ENERGETYKA WIAZAŃ CZĄSTECZEK GAZOWYCH

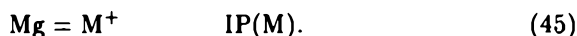
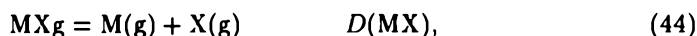
Zajście reakcji jonizacji lub fragmentacji gazowych cząsteczek w źródle jonów spektrometru mas wymaga pewnej, minimalnej energii czynnika jonizującego. Energia ta nosi nazwę potencjału pojawiania się określonego jonu, AP (ang. *appearance potential*).

Rozpatrzmy proces powstawania jonu M^+ z cząsteczek $\text{MX}(\text{g})$:



gdzie $\text{AP}(M^+, \text{MX})$ oznacza potencjał pojawiania się jonów M^+ na skutek działania czynnikiem jonizującym na cząsteczkę $\text{MX}(\text{g})$.

Wartość $\text{AP}(M^+, \text{MX})$ odpowiada w praktyce entalpii reakcji (43). Reakcję tę wyrazić można zgodnie z prawem Hessa jako sumę dwóch procesów:



Pierwszy z nich jest reakcją dysocjacji lub inaczej atomizacji cząsteczek MX charakteryzującą się energią dysocjacji $D(\text{MX})$. Drugi proces to reakcja jonizacji atomu M charakteryzująca się dobrze znanym dla większości pierwiastków potencjałem jonizacji, $\text{IP}(M)$. Znajomość potencjału pojawiania się jonu M^+ będącego

fragmentem cząsteczki MX , $AP(M^+, MX)$, umożliwia obliczenie wartości energii dysocjacji cząsteczek $MX(g)$ na podstawie zależności:

$$D(MX) = AP(M^+, MX) - IP(M). \quad (46)$$

W praktyce jednak wiadomo, że produkty procesu fragmentacji (43) dysponują pewną, dodatkową energią kinetyczną przekazaną im przez bombardujące elektrony. Uwzględnienie jej w bilansie energetycznym równań (43)–(45) prowadzi do wniosku, że obliczona z zależności (46) wartość $D(MX)$ stanowi w istocie górną granicę energii dysocjacji cząsteczek $MX(g)$; w rzeczywistości może być ona jednak mniejsza:

$$D_{rzecz}(MX) \leq D(MX). \quad (47)$$

Potencjał pojawiania się jonu wyznacza się dokonując pomiaru intensywności odpowiedniego prądu jonowego I dla różnych wartości energii elektronów jonizujących E_{el} . Z zależności $I(i) = f(E_{el})$ odczytuje się wartość AP ekstrapolując prostoliniowy odcinek funkcji w zakresie kilku eV powyżej wartości E_{el} , przy której jony pojawiły się w widmie mas. Tak określony potencjał pojawiania się jonów, AP , jest zwykle nieco większy od wartości E_{el} , przy której w widmie mas pojawia się mierzalna intensywność jonów $I(i)$. Przyczyną tego jest fakt, że wiązka elektronów jonizujących nie jest dokładnie monoenergetyczna; wiązka o nominalnej energii $E_{el} < AP$ zawiera niewielką frakcję elektronów o energii $E_{el} + \delta E_{el}$, wystarczającej do zajścia odpowiedniej reakcji jonizacji lub fragmentacji.

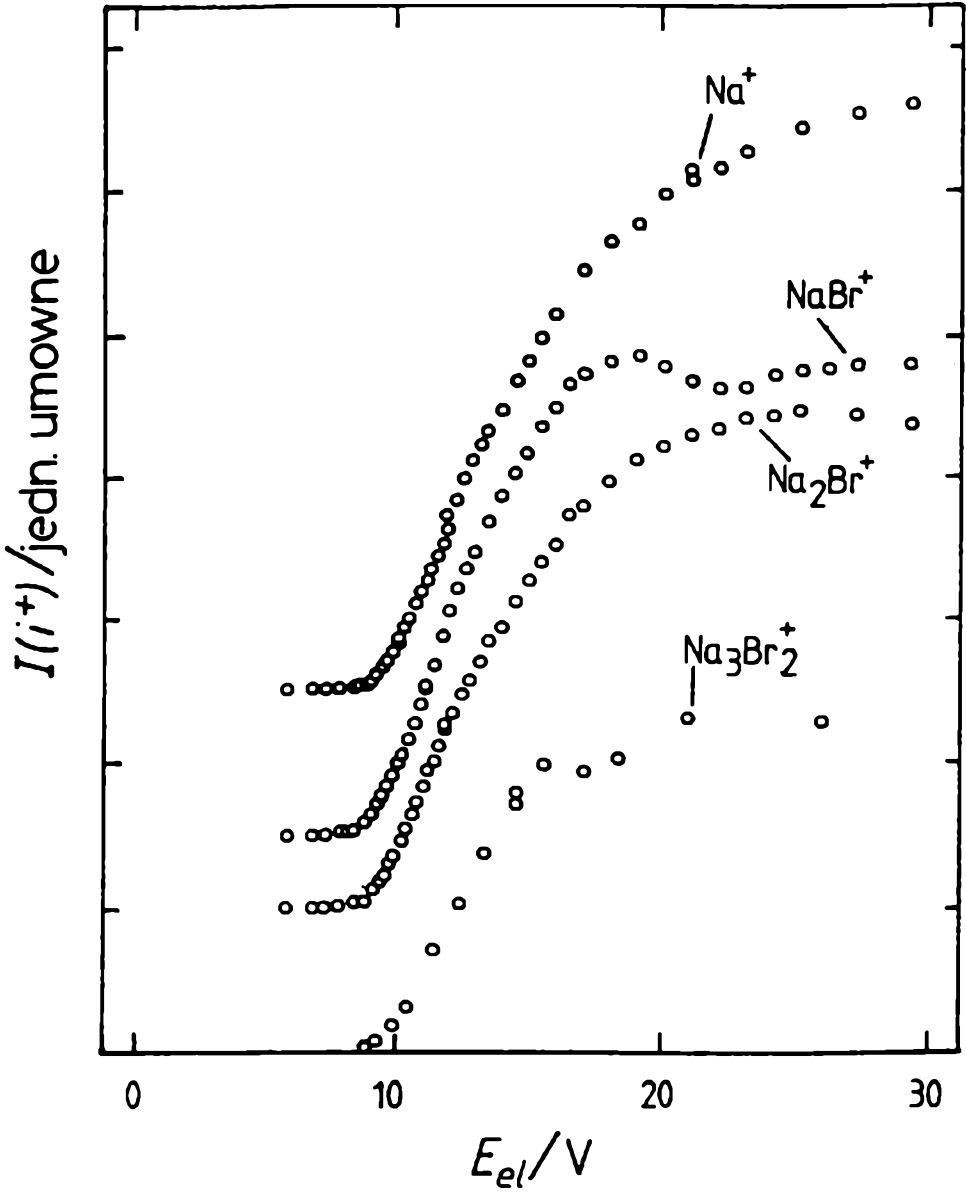
Energia elektronów jonizujących jest zależna od napięcia pomiędzy katodą emitującą elektrony i komórką jonizacyjną źródła jonów. W praktyce jednak wskazania urządzenia mierzącego to napięcie są zbyt mało dokładne. Stąd konieczność cechowania wskazań tego urządzenia. Cechowanie polega na pomiarze potencjału jonizacji pierwiastków o dobrze znanych wartościach IP i odpowiednim przeskalowaniu potencjałów wskazań woltomierza.

Wartości potencjałów pojawiania się jonów w złożonym widmie mas oraz kształt tzw. krzywych jonizacji mogą dostarczyć ważnych informacji dotyczących sposobu fragmentacji par badanego układu [9,10].

Na ryc. 2 pokazano przebieg krzywych wydajności jonizacji cząsteczek obecnych w parach bromku sodu. W tabeli 3 zestawiono wartości potencjałów pojawiania się odpowiednich jonów. Obliczona na podstawie tych danych oraz wartości $IP(Na) = 5,14$ eV [22] wartość energii dysocjacji cząsteczek $NaBr(g)$, $D(NaBr) = 402,2$ kJ mol⁻¹ jest o 30,8 kJ mol⁻¹ większa od odpowiedniej wartości otrzymanej metodami spektroskopowymi, 371,4 kJ mol⁻¹ [23].

Poszczególne wartości potencjałów pojawiania się jonów można interpretować jako entalpie odpowiednio zapisanych reakcji jonowo-cząsteczkowych (1 eV = 96,485 kJ mol⁻¹):

	$\Delta_r H_m^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
$NaBr(g) = NaBr^+$	880
$NaBr(g) = Na^+ + Br(g)$	898
$(NaBr)_2(g) = Na_2Br^+ + Br(g)$	890
$(NaBr)_3(g) = Na_3Br_2^+ + Br(g)$	915



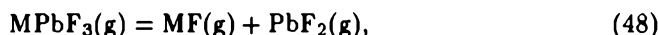
Ryc. 2. Krzywe wydajności jonizacji par bromku sodu. Intensywności prądów jonowych przedstawiono w jednostkach umownych

Znajomość powyższych wartości, a ponadto znajomość entalpii tworzenia $\text{Br}(\text{g})$ (112 kJ mol^{-1} [23]) oraz entalpii tworzenia gazowych cząsteczek monomeru, dimeru i trimeru bromku sodu (odpowiednio, w kJ mol^{-1} : $-146,0$; $-481,6$; $-775,9$ [24]), umożliwiła obliczenie entalpii tworzenia poszczególnych jonów obecnych w widmie mas bromku sodu. Wartości tych entalpii przytoczono w tabeli 3.

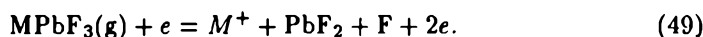
Tab. 3. Potencjały pojawiania się oraz entalpie tworzenia się jonów widma mas bromku sodu (wg [24])

Jon	Cząsteczka	AP/eV	$\Delta H^0/\text{kJ mol}^{-1}$
Na^+	$\text{NaBr}(\text{g})$	$9,31 \pm 0,06$	640
NaBr^+	$\text{NaBr}(\text{g})$	$9,12 \pm 0,06$	734
Na_2Br^+	$(\text{NaBr})_2(\text{g})$	$9,23 \pm 0,06$	297
Na_3Br_2^+	$(\text{NaBr})_3(\text{g})$	$9,5 \pm 0,1$	28

Pomiar potencjałów pojawiania się jonów pozwala w szczególnym przypadku na określenie entalpii reakcji gazowych zachodzących w badanym układzie. Bolt a l i n a *et al.* [25] wyznaczyli w ten sposób entalpię reakcji dysocjacji:



gdzie M — litowiec. Autorzy zmierzili w tym celu potencjał pojawiania się jonów M^+ , $\text{AP}(\text{M}^+)$, w warunkach, w których jony te powstają wyłącznie z fragmentacji cząsteczek kompleksowych $\text{MPbF}_3(\text{g})$:



Dodatkowa znajomość energii jonizacji atomów $\text{M}(\text{g})$, $\text{IP}(\text{M})$, oraz energii dysocjacji cząsteczek $\text{MF}(\text{g})$, $D(\text{MF})$, umożliwia wyznaczenie entalpii reakcji (48) z zależności:

$$\Delta_r H_m^0(\text{r.48}) = \text{AP}(\text{M}) - D(\text{MF}) - \text{IP}(\text{M}). \quad (50)$$

Obliczona wartość jest zgodna z wartością entalpii tej reakcji otrzymaną klasyczną metodą spektrometrii mas.

LITERATURA

- [1] Miller M., praca nr 27 w niniejszym tomie.
- [2] Blander M., [w:] *Alkali halide vapors*, (ed.) P. Davidovits i McFadden D. L., Academic Press, New York 1979, 1–31.
- [3] Hilpert K., *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989), 2099.
- [4] Drowart J., [w:] *Advances in Mass Spectrometry, 1985*, 10A, (ed.) J. F. J. Todd, Wiley, Chichester 1986, 195–214.
- [5] Bonnell D. W., Hastie J. W., Zmbov K. F., *High Temp.-High Press.*, 20 (1988), 251.
- [6] Hildenbrand D. L., Lau K. H., Russel T. D., Zubler E. G., Struck C. W., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 3275.
- [7] Milushin M. I., Gorokhov L. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 62 (1988), 787.
- [8] Bogarat'ian N. V., Nikitin O. T., Gorokhov L. N., *Vestn. Mosk. Univ.*, 29 (1988), 475.

- [9] Scheuring T., Weil K. G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985), 811.
- [10] Popovic A., Muhic S., Marsel J., Ajtony Zs., Bencze L., Kaposi O., *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 3 (1989), 207.
- [11] Platel P. G., *J. Chim. Phys.*, 62 (1965), 1176.
- [12] Wagner K., Schäfer H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 451 (1979), 67.
- [13] Sidorov L. N., Sholts V. B., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 8 (1972), 437.
- [14] Kapala J., Skudlarski K., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 55 (1983/84), 133.
- [15] Kapala J., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 105 (1991), 31.
- [16] Kapala J., Skudlarski K., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 40 (1981), 255.
- [17] Miller M., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 61 (1984), 293.
- [18] Miller M., Skudlarski K., [w:] *Advances in Mass Spectrometry 1985*, vol. 10A, (ed.) J. F. J. Todd, Wiley, Chichester 1986, 1015-1016.
- [19] Miller M., Hilpert K., praca w przygotowaniu.
- [20] Sidorov L. N., Korobov M. V., *Shitsuryo Bunseki*, 29 (1981), 199.
- [21] Redlich O., Kister A. T., *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948), 21.
- [22] Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N., *JANAF Thermochemical Tables*, I i II, (ed.) American Institute of Physics, Nowy Jork 1986.
- [23] Huber K. P., Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Constants of Diatomic Molecules*, (ed.) van Nostrand Reinhold, Nowy Jork 1979.
- [24] Hilpert K., Miller M., *High-Temp. Sci.*, przyjęto do druku.
- [25] Boltalina O. V., Borshchevski A. Ya., Sidorov L. N., *Zh. Fiz. Khim.*, 65 (1991), 884.