

УДК 543.51:537.56/.57:537.591.8

М.І. Микита, А.М. Завілопуло, А.М. Милимко

Інститут електронної фізики НАН України

вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород

e-mail: mykhailomi@rambler.ru

МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ПАРІВ СІРКИ

У роботі проведені мас-спектрометричні дослідження парів сірки з іонізацією електронним ударом. Отримано мас-спектри парів сірки в діапазоні температур джерела молекул від 320 до 670 К при енергії іонізуючих електронів $E_i = 70$ еВ. З отриманих мас-спектрів проаналізовано особливості ізотопного складу молекул сірки, температурну залежність утворення іонів S_n^+ ($n = 1 - 6$). Проведені виміри енергетичних залежностей ефективності іонізації основних іонів сірки, для яких визначено енергії іонізації молекул, а також енергії появи фрагментних іонів.

Ключові слова: мас-спектрометрія електронного удару, молекула сірки, енергія іонізації, енергія появи.

Вступ

Сірка входить до складу деяких амінокислот (цистеїн, метіонін), вітамінів (біотин, тіамін) і ферментів [1]. Окислювально-відновлювальні реакції сірки являються джерелом енергії в хемосинтезі. Вона також входить до складу атмосфери деяких космічних об'єктів, являється досить поширеним елементом у всесвіті. В міжзоряному середовищі були зафіксовані спостереження випромінювання довжин хвиль, які належать атомам сірки [2].

Сірка - елемент VI групи періодичної системи елементів. У процесі термічного випаровування число атомів (n) сірки в молекулах S_n ($1 \leq n \leq 8$) збільшується зі зменшенням температури [3], таким чином, що при температурах нижче 900 К основною молекулою в парах сірки є S_8 .

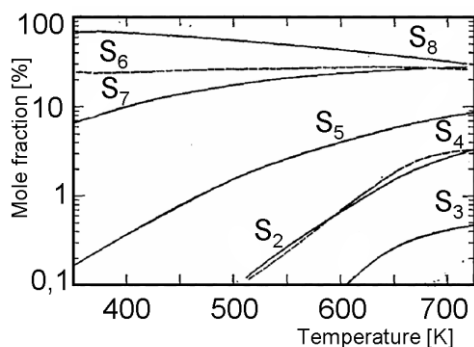


Рис. 1. Залежність складу парів сірки від температури [4].

На рис. 1 наведено склад парів сірки в температурному діапазоні від 400 до 700 К. Аналізуючи ці температурні залеж-

ності, можна зробити висновок, що молекула S_8 є основним компонентом середовища в близькому космосі, де температура нижче 400 К. Наприклад, червоні і оранжеві свічення на полярних областях атмосфери супутника Юпітера Іо, які виникають завдяки вулканічному попелу і потокам лави, що забарвлюють його поверхню в різні відтінки жовтого, білого, червоного, чорного і зеленого кольору внаслідок алотропії та сполук сірки. Ці процеси пояснюються збудженням молекул сірки S_3 та S_4 , які утворюються внаслідок фрагментації цикло- S_8 молекул під дією заряджених частинок [5].

В основному стані атоми сірки мають електронну конфігурацію $[\text{Ne}]3s^23p^4$, де два p -електрони залишаються неспареними. Оскільки конфігурація зовнішніх електронних оболонок сірки подібна до валентної оболонки атома кисню, то і енергетичні рівні збуджених станів S_2 такі, як і в молекулі O_2 [6]. Але на відміну від молекул кисню, які є стабільними при кімнатній температурі, для молекул сірки найбільш стабільною конфігурацією, при цих температурах, являються кільцеві структури S_8 [4], що знаходяться в твердому стані.

Молекули сірки з кількістю атомів більше трьох можна віднести до кластерних сполук, а оскільки в багатьох аспектах кластери являють собою поки недостатньо вивчений стан матерії: щось проміжне між атомами і молекулами з одного боку і

твердого тіла з іншого, то для покращення наших знань про ці частинки, безумовно, необхідні більш витончені експерименти. Особливе значення мають вимірювання, які дозволяють одночасно визначати залежності розмірів кластерів від зовнішніх чинників. Важливу інформацію про розподіл за розмірами нейтральних кластерів і їхні властивості можна отримати з іонних мас-спектрів. Тим не менше, такі спектри не завжди відображають склад нейтрального кластера. Фрагментація, пов'язана з іонізаційними процесами, може мати домінуючий вплив, тоді розподіл за масами нейтральних та іонізованих кластерів може суттєво відрізнятись. Таким чином, детальні дослідження процесів фрагментації внаслідок електрон-кластерних взаємодій мають особливу цінність.

Атоми сірки здатні з'єднуватись в ланцюжок, утворюючи при цьому олігомери розміром від S_2 до S_{20} . Реальне число молекул, яке присутнє в парах залежить від багатьох факторів. Основною проблемою, яка пов'язана з мас-спектрометричними дослідженнями парів сірки це тенденція їх до деполімеризації, тобто розриву великої молекули на менші при іонізації її електронним ударом.

Разом с тим мас-спектрометричні дослідження парів сірки є важливими при моделюванні атмосфери деяких планет, для моніторингу атмосферного забруднення поблизу родовищ видобутку сірки, а також для розуміння процесів олігомеризації (формування ланцюжка із мономерів). Метою даної роботи було дослідження мас-спектрів парів сірки при різних температурах джерела молекул та отримання залежностей утворення іонів сірки від енергії іонізуючих електронів.

Експеримент

Схема експерименту детально описана в роботі [7], тут ми лише зупинимось на основних її моментах. В якості аналітичного приладу використовувався монопольний мас-спектрометр МХ 7304А. Пучок досліджуваних молекул формувався за допомогою багатоканального джерела ефузійного типу, яке забезпечувало кон-

центрацію молекул в області взаємодії з пучком електронів $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Джерело іонів з електронною іонізацією працювало в режимі стабілізації електронного струму і дозволяло отримувати пучки електронів з фіксованою енергією від 5 до 90 еВ при струмах 0.05 – 0.5 мА і розкидом по енергіях $\Delta E = 300 \text{ меВ}$. Калібрування шкали мас проводилося за допомогою мас-спектрів ізотопів атомів Ag і Xe, а шкали енергій – за початковою ділянкою перерізу іонізації атома Kr. Експеримент складався з двох частин: у першій проводились вимірювання мас-спектрів, в другій – досліджувались енергетичні залежності відносних перерізів дисоціативної іонізації в діапазоні енергій іонізуючих електронів від 5 – 40 еВ.

Експериментальні результати та їх обговорення

Мас-спектр парів сірки. На рис. 2 показано мас-спектр парів сірки, отриманий при температурі джерела молекул $T = 390 \text{ К}$ і енергії іонізуючих електронів $E_i = 70 \text{ еВ}$. У мас-спектрі максимальними по інтенсивності є піки іонів S_2^+ (m/z 64) та S^+ (m/z 32), причому інтенсивність останнього становить приблизно 70 % від S_2^+ , тоді як величини піків решти іонів (S_3^+ , S_4^+ , S_5^+ , S_6^+) не перевищують 15% від найінтенсивнішого піку S_2^+ . Основний вклад в інтенсивність піків S^+ та S_2^+ вноситься за рахунок процесів фрагментації основної молекули сірки S_8 , а також завдяки процесам термічного розкладу. Додамо, що в мас-спектрі (рис. 2) досить чітко спостерігаються ізотопні піки.

Таблиця 1

Відносні інтенсивності іонних піків молекули сірки у мас-спектрі (рис. 1)

Іон	Молекулярна маса іона, m/z	Відносна інтенсивність, %	Співвідношення інтенсивності основного і ізотопного піків, %
S^+	32	53,1	4,7
S_2^+	64	100	9,1
S_3^+	96	13,9	19,1
S_4^+	128	9,6	24,2
S_5^+	160	6,2	31,7
S_6^+	192	12,9	32,1

Звертає на себе увагу співвідношення інтенсивності основного і ізотопного піків.

Так, величина ізотопного піку ^{34}S становить 4,7% від основного ^{32}S , тоді як для інших це співвідношення збільшується з

ростом кількості атомів сірки в молекулі (табл. 1). Наприклад, інтенсивність ізотопного піку $^{66}\text{S}_2$ становить 9,1%, від $^{64}\text{S}_2$, що майже в два рази більше ніж для ^{32}S .

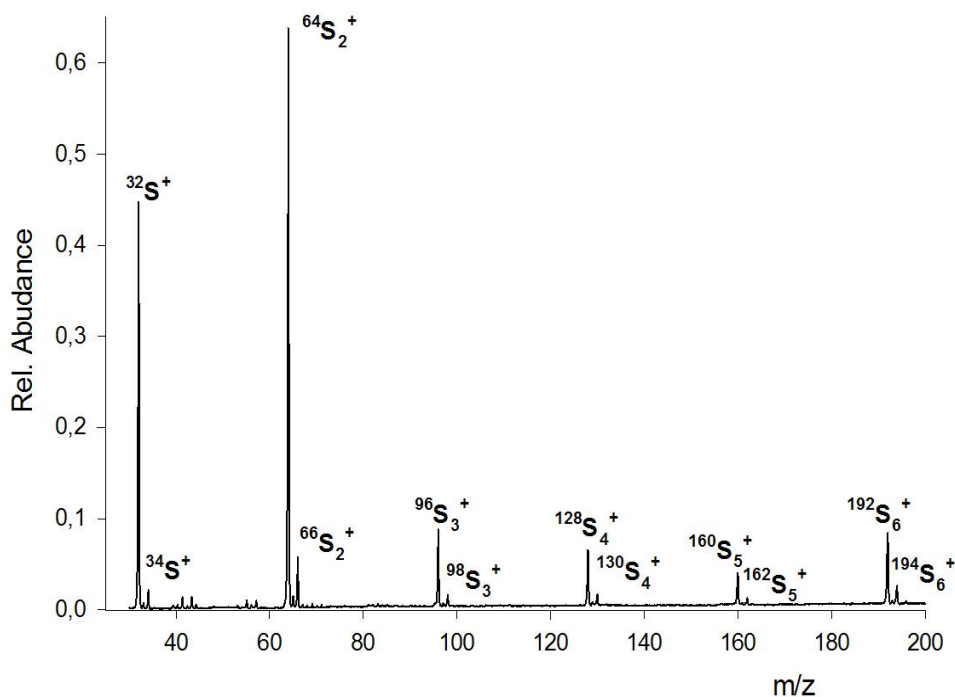


Рис. 2. Мас-спектр парів сірки ($T = 390 \text{ K}$, $E_i = 70 \text{ eV}$).

Температурні залежності виходу іонів сірки S_n^+ ($n = 1 - 6$). Як показано вище, молекулярний склад сірки суттєво залежить від температури (рис. 1). Так, при $T=372.5 \text{ K}$ в кристалах сірки відбувається розрив міжмолекулярних зв'язків і вивільняються циклічні молекули S_8 . Тобто, починаючи з $T = 320 \text{ K}$ максимальний відсоток по концентрації мають молекули з $n = 6 - 8$. При підвищенні температури до 468 K починається процес двоступеневої полімеризації, в результаті якої утворюються гомоланцюжки і зростає внесок від молекул з $n=5, 2, 4$, а після $T=650 \text{ K}$ внесок в загальний молекулярний склад дають молекули S_3 . Вище $T=718 \text{ K}$ у складі парів сірки присутні молекули S_n ($2 \leq n \leq 10$), включаючи молекули з непарним числом атомів. Таким чином, внесок в інтенсивність іонних піків в мас-спектр при $T=390 \text{ K}$ (рис. 2) за рахунок процесу термічного розкладу мінімальний.

На рис. 3 представлені температурні залежності виходу іонів сірки в діапазоні

температур від 320 до 670 K при енергії іонізуючих електронів $E_i = 70 \text{ eV}$. Як видно з рисунка, на всіх кривих спостерігається чіткий максимум в області 430 K , який відповідає температурі термічного руйнування кристалічної ґратки сірки, розриву кілець S_8 з утворенням відкритих ланцюжків атомів.

Близько $T = 500 \text{ K}$ відбувається зміна нахилу кривих в бік збільшення інтенсивності, що, на нашу думку, пов'язано з утворенням молекул S_2 та S_4 при цих температурах.

Цікавою, на нашу думку є температурна залежність іона S_6^+ , інтенсивність якого в інтервалі температур $400-500 \text{ K}$ є більшою за сумарну інтенсивність іонних піків S_3^+ та S_4^+ . Після 670 K навпаки – інтенсивність S_3^+ і S_4^+ стає більшою за S_6^+ . Цей ефект можна пояснити появою додаткових джерел утворення молекул S_3 та S_4 і, відповідно, іонів S_3^+ і S_4^+ за рахунок термічного розпаду, молекул S_8 та S_6 , а також появу молекули S_3 в парах сірки при цій температурі.

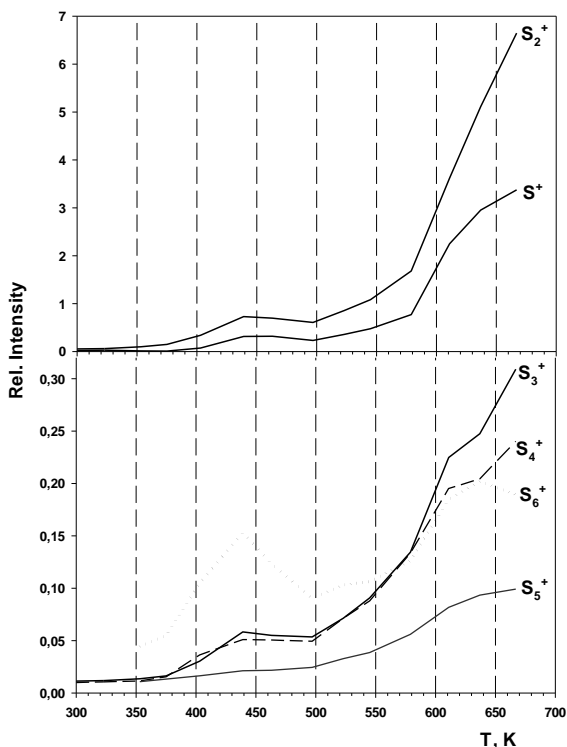
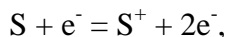
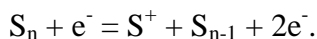


Рис. 3. Температурні залежності виходу іонів сірки.

Енергетичні залежності утворення S^+ , S_2^+ та S_3^+ . На рис. 4 представлена енергетична залежність утворення іону S^+ . Нагадаємо, що найбільш ймовірними каналами утворення монокатіона сірки являються безпосередня іонізація атома сірки, яка відбуваються за схемою:



а також дисоціативна іонізація молекули S_n за схемою



Оскільки при даних експериментальних умовах присутність атомарної сірки [4] практично неможлива, то основний вклад в іонний струм S^+ здійснюється за рахунок дисоціативних процесів. Утворення фрагментного іона S^+ може відбуватися в основному за рахунок процесів дисоціативної іонізації при взаємодії електронів з молекулами S_8 , S_6 та S_2 . Значення енергії появи іона S^+ в роботах [8, 9], яке було визначено методом фотоіонізації, становило 14,7 еВ. Енергія появи, отримана з кривої іонізації (рис. 4), становить $13,55 \pm 0,25$ еВ, яка є близькою до значення отриманого в роботах [10, 11]. Хід кривої ефективності іонізації для іона S^+ відображає монотонний ріст від порогу до 17 еВ, після чого відбувається невелика

зміна нахилу, що свідчить про включення додаткових каналів дисоціації в утворення даного іона.

Крива ефективності іонізації S_2^+ показана на рис. 5. Як відомо молекула S_2 є найбільш стабільною серед молекул з малим числом атомів сірки. Джерелами формування таких іонів S_2^+ можуть бути як процеси безпосередньої іонізації молекул S_2 , так і дисоціативні процеси іонізації, пов'язані з фрагментацією молекул S_6 та S_8 під дією електронного удару.

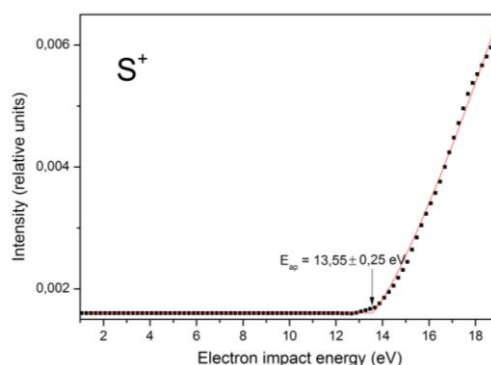
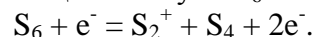


Рис. 4. Енергетична залежність утворення іона S^+ .

Визначений нами потенціал іонізації молекули S_2 становить $9,61 \pm 0,25$ еВ. На кривій ефективності іонізації S_2^+ (рис. 5) чітко виділяються особливості у вигляді невеликих максимумів. Максимум при енергії $12,94 \pm 0,25$ еВ свідчить про утворення іона S_2^+ внаслідок процесу дисоціативної іонізації молекули S_6 за схемою:



Наступний максимум при енергії 17 еВ найімовірніше пов'язаний з утворенням збуджених станів іона S_2^+ .

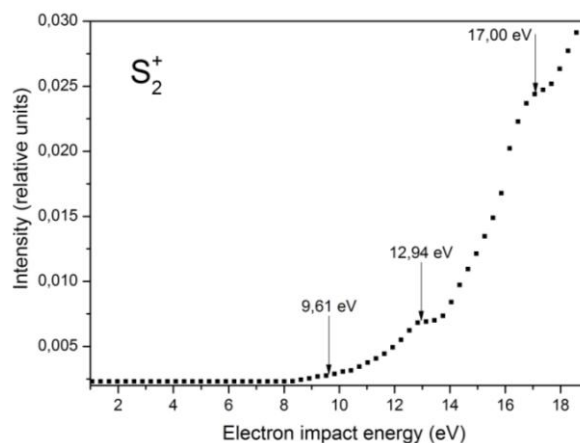


Рис. 5. Енергетична залежність утворення іона S_2^+ .

Основними каналами утворення іонів S_3^+ є дисоціативна іонізація молекул S_6 та S_8 , а також пряма іонізація молекули S_3 . З кривої ефективності іонізації S_3^+ (рис. 6) було визначено потенціал іонізації молекули S_3 , якої становить $9,61 \pm 0,25$ еВ.

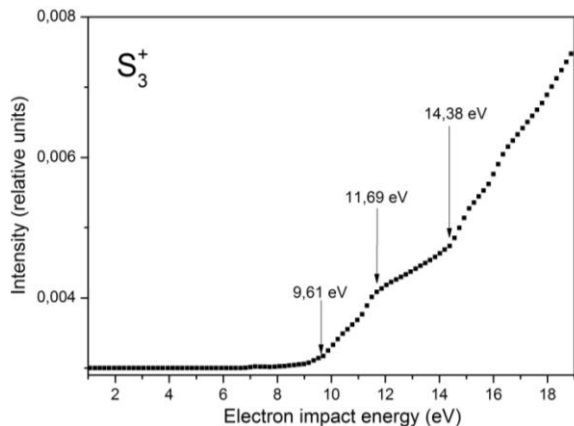
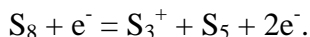


Рис. 6. Енергетична залежність утворення іона S_3^+ .

Зміна нахилу кривої при енергії 11,69 еВ свідчить про утворення іона S_3^+ за рахунок дисоціативної іонізації молекули S_8 за схемою:



Що стосується особливості при енергії 14,38 еВ (див. рис. 6), то вона, на нашу думку, відповідає енергії при якій іон S_3^+ може утворюватися за рахунок фрагментації молекули S_6 .

Висновки

Аналізуючи результати досліджень парів сірки за допомогою мас-спектрометрії електронного удару можна зробити наступні висновки:

У мас-спектрі сірки при температурі $T = 390$ К спостерігаються піки, що відповідають іонам сірки S_n^+ ($n = 1 - 6$), а також чітко відображені ізотопні піки сірки.

З отриманих мас-спектрів вивчено картину фрагментації циклічної молекули сірки S_8 . Показано, що основним каналом розпаду молекули під дією електронного удару є дисоціативна іонізація молекули S_8 з утворенням фрагментів S_2^+ та S^+ .

В інтервалі температур $T=320-670$ К досліджено температурні залежності і встановлено, що інтенсивність іона S_6^+ , є більшою за інтенсивності S_3^+ і S_4^+ до $T=570$ К, а після: навпаки зростає інтенсивність іонів S_3^+ і S_4^+ . Це можна пояснити додатковим вкладом в інтенсивність утворення цих іонів за рахунок термічного розпаду молекул сірки.

Виміряні енергетичні залежності ефективності іонізації при утворенні іонів S^+ , S_2^+ та S_3^+ , з порогових ділянок яких визначені енергії прямої і дисоціативної іонізації відповідних молекул.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Greenwood N. and Earnshaw A. / Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997. - P. 645–662.
- Federman S.R. and Cardelli J.A. / Atomic Physics with the Goddard High-Resolution Spectrograph on the Hubble Space Telescope. I. Oscillator Strengths for Neutral Sulfur // *Astrophys J.*, 1995. - 452, 269.
- Meyer B. Elemental sulfur // *Chem. Rev.*, 1976. - 76(3), 367.
- Berkowitz J. and Marquart J.R. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor // *J. Chem. Phys.*, 1963. – V. 39. – P. 275-283.
- Encyclopedia of the Solar System* 2nd ed., edited by Lucy-Ann McFadden, Paul R. Weissman, and Torrence V. Johnson, Elsevier Inc., London, 2007. - Chap. 22.
- Rosen B. Spectroscopic data relative to diatomic molecules // *International Tables of Selected Constants*. Pergamon Press, Oxford, 1970. – v. 17.
- Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпелник О.Б. Масс-спектрометрическое исследование угольных газов из образцов низкой и высокой степеней углефикации // *ЖТФ*, 2012. – 82. - 30.
- Berkowitz J., Chupka W.A. Photoionization of High Temperature Vapors. VI. S_2 , Se_2 and Te_2 // *J. Chem. Phys.*, 1969. – V. 50, P. 4245-4250.
- Liao C., Ng C. Molecular beam photoionization study of S_2 // *J. Chem. Phys.*, 1986. – V. 84. – P. 778-782.

10. Piacente V., Bardi G. et al. The vapour pressure over Ga_2S_2 and Ga_2Se_2 // J. Chem. Thermodyn., 1976. – 8. – 391.

11. Berkowitz J., Chupka W.A. Vaporization Processes Involving Sulfur // J. Chem. Phys., 1964. - V. 40. – P. 287-295.

Стаття надійшла до редакції 25.10.2012

A.N. Zaviropulo, M.I. Mykyta, A.N. Mylymko

Institute of Electron Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine

21 Universytetska Str., 88017, Uzhhorod

MASS SPECTROMETRY OF SULPHUR VAPOR

Mass spectrometric studies of sulfur vapor with electron impact ionization were carried out in this work. Mass spectra of sulfur vapor in the temperature range of source molecules from 320 to 670 K at the energy of ionizing electrons $E_i = 70$ eV were obtained. The isotopic composition of sulphur molecules and ions temperature behaviour of S_n^+ ($n = 1 - 6$) were analysed from the obtained mass spectra. Measurements of ionization efficiency dependences of major ions of sulphur are carried out, and the ionization energy of parent molecular and appearance energy of fragment ions were defined.

Keywords: electron impact ionization mass spectrometry, sulphur molecule, ionization energy, appearance energy.

М.И. Микита, А.Н. Завилопуло, А.Н. Мылымко

Институт электронной физики НАН Украины

ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПАРОВ СЕРЫ

В работе приведены результаты масс-спектрометрических исследований паров серы методом электронного удара. Получены масс-спектры паров серы в интервале температур 320 - 670 К, при энергии ионизирующих электронов $E_i = 70$ эВ. Анализ полученных масс-спектров показал особенности изотопного состава ионов S_n^+ ($n = 1 - 6$) молекул серы в разных температурных режимах. Измерены энергетические зависимости эффективности ионизации атомов и молекул серы, определены энергии ионизации и энергии появления ионов фрагментов в процессе диссоциативной ионизации.

Ключевые слова: масс-спектрометрия электронного удара, молекула серы, энергия ионизации, энергия появления.