

09
Исследование процесса образования и кластеризации атомов железа при импульсном лазерном фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$

© Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, К.Ю. Приемченко

Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия
e-mail: gurentsov@ihed.ras.ru

(Поступило в Редакцию 13 августа 2012 г.)

Методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии впервые исследован процесс образования и убыли атомов железа при фотодиссоциации паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в кварцевом реакторе под действием импульса эксимерного Kr-F лазера. Образование атомов железа в основном состоянии, зарегистрированное по поглощению на резонансной длине волны 385.99 nm, вызвано тушением возбужденных состояний атомов железа, генерирующихся в процессе лазерного фотолиза. Найденные эффективные константы процессов тушения хорошо согласуются с константами тушения метастабильных состояний атомов железа молекулами $\text{Fe}(\text{CO})_5$, известными из литературы. Установлено, что убыль атомов железа обусловлена процессами рекомбинации с образованием димеров, тримеров, а также вторичными реакциями атомов с молекулами $\text{Fe}(\text{CO})_5$, CO и FeCO. Сопоставление результатов измерений с данными кинетического моделирования позволило определить константы скоростей основных элементарных реакций, ответственных за убыль атомов железа.

Введение

Фотодиссоциация карбониллов металлов является перспективным способом получения как атомных паров для исследования элементарных химических процессов, так и металлических наночастиц, используемых в различных технологиях, таких как каталитический синтез материалов, создание носителей информации с большой плотностью записи, производство магнитных жидкостей для техники и медицины и др. Важным преимуществом этого способа является протекание процессов в условиях комнатных температур. Небольшое энергопотребление при ультрафиолетовой (УФ) диссоциации по сравнению с термическим нагревом обусловлено импульсным вкладом энергии непосредственно в разрыв определенных связей в молекуле прекурсора. Однако лазерная фотодиссоциация карбониллов металлов является комплексным физико-химическим процессом, в котором до настоящего времени остается много неопределенностей. Это связано со сложностью строения многоатомных молекул и недостаточной изученностью путей обмена энергией между различными состояниями продуктов фотолиза.

Исследования процесса лазерной диссоциации карбониллов металлов начались в конце 1970 г. Авторами работ [1–4] исследована фотодиссоциация пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (ПКЖ) в газовой фазе при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 193, 248, 266, 352 nm. При помощи присадок PCl_3 , PF_3 , SF_6 были идентифицированы карбонильные фрагменты $\text{Fe}(\text{CO})_x$ ($x = 1–4$), образующиеся при фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Условия экспериментов выбирались таким образом, чтобы исключить многократное поглощение фотонов. Было обнаружено, что поглощение одного фотона молекулой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в газовой фазе приводит

к образованию фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_x$ с квантовым выходом, близким к единице. Соотношение относительных концентраций фрагментов зависит от длины волны лазерного излучения. При использовании длины волны 248 nm основными продуктами фотодиссоциации являлись $\text{Fe}(\text{CO})_2$ и $\text{Fe}(\text{CO})_3$, причем отношение их концентраций оценивалось в разных работах по-разному от 0.15 до 1.57. В этих экспериментах выход атомов железа не наблюдался.

Из энергетических соображений для генерации атомов железа при однофотонном процессе необходимо, чтобы энергия поглощенного фотона превышала сумму энергий всех связей лигандов CO с атомом железа в молекуле ПКЖ плюс потери при энергообмене между различными состояниями. По данным работы [5] эта величина может составлять 7–8 eV, что соответствует источнику излучения с длиной волны 155–177 nm (диапазон вакуумного ультрафиолета). Однако для развития приложений, основанных на фотодиссоциации ПКЖ, использование таких источников нецелесообразно из практических и экономических соображений. Для получения атомов железа при использовании источника излучения с длиной волны более 177 nm необходимо поглощение молекулой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ двух или более фотонов.

Теоретически многофотонный процесс не является пороговым по величине плотности потока падающего излучения. При любой сколь угодно малой интенсивности имеется конечная вероятность многофотонного процесса. Однако пороговым условием является сопоставление полной вероятности образования атомов с чувствительностью измерительной аппаратуры. Для того чтобы вероятность многофотонного процесса была достаточно высока, необходимо иметь такую плотность потока излучения, чтобы за время жизни виртуально-

го состояния, образующегося при первом поглощении фотона, молекула поглотила второй фотон. При длине волны излучения 248 nm время жизни виртуального состояния $\delta t = h/\delta E$ составляет около 10^{-16} s. Таким образом, принимая во внимание длительность лазерного импульса порядка 10^{-8} s, количество фотонов в нем должно составлять 10^8 на площади порядка сечения поглощения молекулой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (для длины волны 248 nm эта величина составляет $2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^2$ [1]). Учитывая, что энергия фотона на длине волны 248 nm составляет $8 \cdot 10^{-19}$ J, необходимая плотность энергии в лазерном импульсе для многофотонного поглощения с вероятностью, близкой к единице, составит величину порядка $3 \cdot 10^6 \text{ J/cm}^2$, что является недостижимой величиной для наносекундных лазеров. Такую плотность потока энергии можно достичь лишь в фемтосекундных импульсах, что и было реализовано в работе [6].

Однако в ряде работ было установлено, что возбуждение и с меньшими плотностями потока энергии практически любого металлоорганического соединения приводит к его распаду вплоть до появления атомов или ионов металла [7–14]. Это объясняется многофотонной фотодиссоциацией $\text{Fe}(\text{CO})_5$, когда второй и последующие фотоны поглощаются продуктами однофотонной фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_x$ ($x = 1-4$). Если для исследования однофотонной фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ обычно применялся несфокусированный лазерный луч с плотностью энергии до 10 mJ/cm^2 [1–4], то при исследованиях многофотонной диссоциации ПКЖ энергия лазера, как правило, фокусировалась с помощью линз, что позволяло достичь плотностей энергии до 10 J/cm^2 . В работе [7] представлен метод получения возбужденных металлических атомов при помощи облучения молекул ПКЖ в газовой фазе сфокусированным лучом лазеров Ar-F (5 mJ, 20 ns) и Kr-F (30 mJ, 20 ns). Наблюдалось большое число излучательных переходов атомного железа в диапазоне длин волн 300–620 nm вне зависимости от типа лазера. По результатам наблюдений сделан вывод о том, что механизм фотодиссоциации заключается в возбуждении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ одним фотоном, приводящим к отрыву одного или нескольких лигандов CO, а выход возбужденного атома железа происходит в результате поглощения образовавшимся ненасыщенным карбонилем $\text{Fe}(\text{CO})_x$ второго фотона.

В работе [8] при помощи техники ионизационной масс-спектрометрии были получены масс-спектры продуктов фотодиссоциации ПКЖ в гелии. Воздействие проводилось при помощи перестраиваемого лазера в диапазоне длин волн 275–325 nm, с энергией импульса от 35 до $210 \mu\text{J}$, при этом лазерный пучок фокусировался в область площадью $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. Были получены двухфотонные резонансные ионизационные спектры, среди которых преобладают по интенсивности сигналы ионизованного атома железа, а относительный выход фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_x$ на 3 порядка меньше. Механизм фотодиссоциации, предполагаемый авторами, аналогичен механизму, описанному в работе [7]. Подобные

результаты были получены в работе [9], где резонансные ионизационные спектры были получены при облучении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ сфокусированным лучом перестраиваемого лазера в диапазоне длин волн 446–452 nm. Как и в работе [8], было зарегистрировано преобладание сигналов от иона атома железа в наблюдаемых ионизационных спектрах.

В работе [10] проводились время-разрешенные измерения масс-спектров продуктов фотодиссоциации ПКЖ в расширяющейся в вакуум струе аргона. Для фотодиссоциации использовали несфокусированный пучок Kr-F лазера, плотность энергии которого, к сожалению, не указывается (обычно для таких лазеров плотность энергии может достигать 150 mJ/cm^2). В составе продуктов фотодиссоциации обнаружено наличие 52% Fe^+ , 31% $\text{Fe}(\text{CO})^+$, 13% $\text{Fe}(\text{CO})_2^+$, 2% $\text{Fe}(\text{CO})_3^+$, 1.5% $\text{Fe}(\text{CO})_4^+$, а количество остальных ионов, в том числе $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ и более тяжелых продуктов, в сумме составляло не более 9%. Полученные в работах [7–10] результаты показали, что продукты фотодиссоциации состоят в основном из атомарного железа и $\text{Fe}(\text{CO})$. Эти данные противоречат наблюдениям [1–4], где основными продуктами являлись $\text{Fe}(\text{CO})_2$ и $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Кроме того, в работе [10] показано, что выход атомарного железа происходил в результате двухфотонного процесса. Вместе с тем, спорным моментом является вывод о том, что выход $\text{Fe}(\text{CO})$ является следствием однофотонного процесса, так как энергия фотона на 248 nm (5 eV) практически равна сумме энергий связи первых четырех лигандов CO в молекуле ПКЖ [7]. То есть диссоциация при поглощении фотона должна происходить без потерь, что маловероятно и не подтверждается литературными данными. Выход атомов железа в работе [10] объясняется поглощением второго фотона продуктами фотодиссоциации молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, поглотившей первый фотон. При этом в работах [5,10] показано, что сечение поглощения продуктами фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_x$ не намного меньше, чем для самого $\text{Fe}(\text{CO})_5$. В работе [11] в результате такой последовательной многофотонной диссоциации был зарегистрирован выход атомов железа даже с использованием источника на длине волны 552 nm с плотностью энергии $13-26 \text{ J/cm}^2$. Появление атомов железа регистрировалось при помощи лазерно-индуцированной флюоресценции. Были получены временные профили сигналов флюоресценции в различных газах-разбавителях и определены константы тушения долгоживущих метастабильных возбужденных состояний атомов железа в CO, N_2 , O_2 , H_2 , Ar, NO, N_2O , $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. При этом не был обнаружен вклад вторичных химических реакций возбужденных атомов железа с этими веществами.

В работах [5,13] наблюдался выход атомов железа в основном и возбужденном состоянии при облучении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ несфокусированным лучом лазера на длинах волн атомных переходов в диапазоне 386–298 nm. Плотность энергии при этом варьировалась от 0.35 до 9.8 mJ/cm^2 . Флюоресценция наблюдалась только на

линиях атомных переходов, что объяснялось поглощением фотона атомом железа в основном или возбужденном состоянии, который в свою очередь появился в результате двухфотонной диссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Важными выводами этих работ является рост выхода атомов с увеличением плотности энергии в импульсе лазера.

Таким образом, в предшествующих работах показано, что возможен выход атомов железа при фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под воздействием несфокусированного УФ лазерного луча при сравнительно низких плотностях энергии. Однако важной для практических целей информации о концентрации атомов железа и кинетике последующего роста кластеров в этих условиях получено не было. Целью настоящих исследований являлось получение количественных экспериментальных данных о концентрации, скорости образования и кластеризации атомов железа, образующихся при лазерном фотолизе ПКЖ на длине волны 248 nm при умеренных плотностях энергии.

1. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились при комнатной температуре в кварцевой кювете размером $10 \times 10 \times 20$ mm, которая предварительно вакуумировалась до давления 10^{-3} mbar, а затем наполнялась заранее приготовленной смесью $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Fluka, 99%) с инертными газами высокой чистоты (99.999%) — аргоном или гелием. В процессе экспериментов варьировалась концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ от 0.017 до 0.057% в смеси с газами-разбавителями, и общее давление смеси в диапазоне 0.3–1 bar. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

Для фотодиссоциации ПКЖ использовался эксимерный лазер ЭЛИ-91М, работающий на смеси Kr-F (длина волны лазерного излучения 248 nm, длительность им-

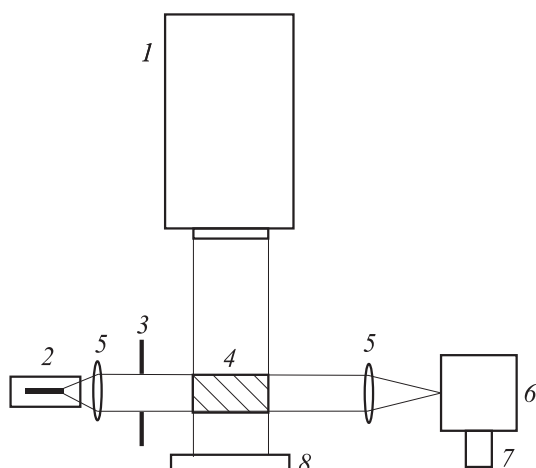


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 — эксимерный лазер, 2 — форсированная лампа с полым катодом, 3 — диафрагма, 4 — кювета, 5 — линзы, 6 — монохроматор, 7 — ФЭУ, 8 — измеритель энергии лазера.

пульса 40 ns). Прямоугольный луч лазера был совмещен с одной из граней кюветы так, чтобы засветить весь внутренний объем. Энергия излучения, прошедшего через пустую кювету, измерялась при помощи калиброванного измерителя энергии Ophir PE25-S. Плотность энергии в импульсе в экспериментах варьировалась в диапазоне 2–60 mJ/cm².

2. Измерение концентрации атомов железа

Для измерения концентрации атомов железа использовался метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС). Поглощение атомов описывается законом Ламберта–Бэра

$$J = J_0 e^{-k_\nu \lambda}. \quad (1)$$

Здесь J_0 — интенсивность падающего пучка света, k_ν — коэффициент поглощения света, зависящий от концентрации поглощающих атомов, свойств атома и его спектральной линии, а также от физических условий поглощения света частоты ν . Отметим, что k_ν можно считать постоянным только для достаточно узкого спектрального интервала. Поскольку атомное поглощение соответствует переходам атомов из более низких в более высокие энергетические состояния, величина поглощения зависит от заселенности нижних энергетических уровней. Наибольшее поглощение при температуре T , много меньшей E/k (E — энергия возбужденного уровня, k — константа Больцмана), наблюдается для линий, соответствующих поглощательным переходам с нижнего невозбужденного уровня (резонансных линий). Зависимость коэффициента поглощения для резонансных линий от концентрации поглощающих атомов выражается соотношением [15]

$$k_\nu = 2e^2 f N_0 / mc \Delta\nu, \quad (2)$$

где N_0 — концентрация атомов, находящихся на основном энергетическом уровне и способных поглощать свет с частотой ν , f — сила осциллятора (вероятность перехода электрона с основного уровня на возбужденный уровень), $\Delta\nu$ — ширина спектральной линии, обусловленная уширением энергетических уровней, c — скорость света, m — масса электрона, e — заряд электрона.

Для успешного измерения атомного поглощения необходимо выполнение следующих условий, сформулированных А. Уолшем [16].

1. Частота линии поглощения, соответствующая максимальному поглощению атомных паров исследуемого элемента, должна совпадать с частотой линии излучения селективного источника света.

2. Полуширина линии поглощения атомных паров должна быть много больше полуширины просвечивающей линии испускания селективного источника света.

Если не выполнено первое условие, то практически атомная абсорбция не происходит. При невыполнении второго условия резко ухудшается чувствительность метода. В этом случае поглощается лишь малая часть из широкого контура линии просвечивающего селективного источника света, и доля поглощенной энергии является слишком малой по сравнению с полной энергией, излучаемой источником света. В том случае когда широкий контур абсорбционной линии взаимодействует с узким контуром эмиссионной линии источника света, энергия последней поглощается в пределах всего ее контура, и измеренная величина абсорбции будет максимальной. Кроме того, ширина щели монохроматора должна быть достаточной узкой, чтобы обеспечить вырезание узкого эмиссионного контура.

В экспериментах источником излучения служила стандартная лампа с полым катодом ЛТ-6М (ИТЦ спектральных ламп ФГУП ВНИИ ОФИ и ООО „КОРТЭК“) (2 на рис. 1), имеющая линейчатый спектр линий атома железа. Для увеличения сигнала использовалось импульсное форсирование лампы по току с 20 до 500 мА на время 1 мс при помощи источника питания БПЛ-1 (Институт электрофизики и электроэнергетики РАН). Система синхронизации была настроена таким образом, чтобы измерение атомного поглощения производилось при постоянной интенсивности излучения лампы во время ее работы в форсированном режиме. Излучение лампы при помощи собирающей линзы с фокусным расстоянием 45 мм и диафрагмы направлялось внутрь объема кюветы, в которой происходила фотодиссоциация ПКЖ. После чего световой пучок, прошедший через объем кюветы (не касаясь ее граней), при помощи линзы направлялся на щель монохроматора Acton SpectraPro 150. В монохроматоре была установлена дифракционная решетка 1200 grooves/mm с максимумом отражения на 300 нм. Калибровка монохроматора проводилась при помощи кварцевой шариковой ртутной лампы, установленной в приборе ППБЛ 3МГ. Для АРАС-измерений атомов железа была выбрана резонансная линия железа $\lambda = 385.99$ нм. Сигнал от используемой лампы на этой длине волны был на 20% больше, чем на длине волны 371.99 нм, которая использовалась в предшествующих исследованиях [17,18]. Ширины входной и выходной щели (100 μm) на монохроматоре были выбраны для получения приемлемого отношения сигнал/шум, при этом спектральное разрешение составляло ± 0.5 нм.

Регистрация сигнала поглощения на фоне излучения лампы осуществлялась на выходе монохроматора при помощи ФЭУ 115 МСУ и цифрового осциллографа Tektronix TDS 2014B с полосой пропускания 100 МГц. Временное разрешение системы было измерено при помощи генератора импульсов Stanford Research Systems, DG 535 и быстрого фотодиода АЛ108АМ (излучаемая длина волны 845 нм, максимальное время нарастания и спада импульса 2 нс, ширина спектра излучения 50 нм) и составило менее 400 нс. Типичный вид сигнала АРАС представлен на рис. 2, откуда видно, что поглощение

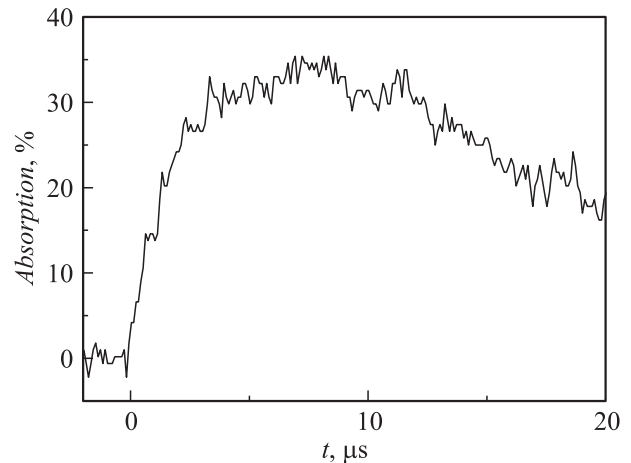


Рис. 2. Сигнал поглощения атомов железа на длине волны 386 нм, полученный после импульсной фотодиссоциации 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в аргоне (в момент времени $t = 0$) при давлении 1 bar.

увеличивается до максимального значения в течение 5–10 μs с момента импульса лазера, а на временах начиная с 10 μs начинает плавно уменьшаться. Анализ этого поведения сигнала будет проведен ниже.

Важным условием для количественных измерений концентрации атомов в методе АРАС является надежная калибровка измерений. Поскольку в условиях комнатных температур создать эталонный источник атомов железа с заведомо известной концентрацией не представляется возможным, значения концентрации атомов железа в эксперименте рассчитывались по измеренному поглощению по уравнениям (1) и (2) с учетом известной силы осциллятора перехода $f_{ik} = 2.17 \cdot 10^{-2}$ для резонансной линии 385.99 нм [19]. Для количественного определения концентрации по величине экспериментального сигнала поглощения необходимо, чтобы график в координатах „поглощательная способность — концентрация определяемого элемента“ выходил из начала координат и был прямолинейным. В соответствии с законом Ламберта–Бера (2) поглощательная способность A прямо пропорциональна числу поглощающих частиц N_0

$$A = \ln \frac{J_0}{J} = aN_0l, \quad (3)$$

где a — постоянный коэффициент для данного элемента, спектральной линии и экспериментальных условий, l — толщина поглощающего слоя атомов. Следует отметить, что данный закон выполняется только при не слишком больших оптических толщинах и высокой однородности концентрации атомов вдоль пути поглощения. Поэтому в реальных условиях с ростом концентрации линейность графика нарушается. Измеренные в данных экспериментах значения поглощательной способности в максимуме сигнала АРАС показаны на рис. 3. При этом на оси абсцисс концентрация заменена на энергию лазерного излучения (E_{laser}), поскольку концентрация

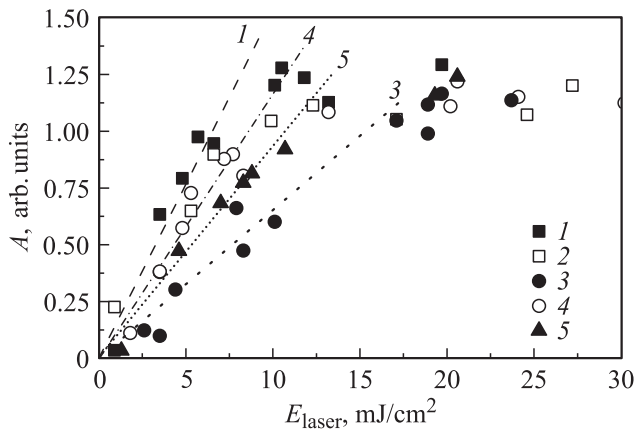


Рис. 3. Поглощательная способность атомов железа на длине волны 385.99 nm в различных экспериментальных условиях: 1 — 0.5 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar Ar, 2 — 0.5 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar He, 3 — 0.17 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar Ar, 4 — 0.17 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar He, 5 — 0.17 mbar Fe(CO)₅ + 300 mbar Ar. Пунктирные и штриховые прямые 1–5 — аппроксимации линейного участка зависимости поглощательной способности от энергии лазера для смесей 1, 3, 4, 5 соответственно.

атомов, образовавшихся в процессе фотолиза, прямо пропорциональна этой величине, что было позже подтверждено существованием линейных зависимостей в координатах „концентрация атомов железа–энергия лазера“ для исследованных смесей в диапазоне энергий лазера 0–20 mJ/cm².

Из рассмотрения данных, представленных на рис. 3 для различных смесей, видно, что прямолинейные зависимости максимальной поглощательной способности от энергии лазера наблюдаются до значений 10–20 mJ/cm². Дальнейшее искривление зависимостей связано с увеличением оптической толщины слоя из-за роста концентрации атомов железа.

Для перехода от экспериментально наблюдаемой зависимости $A = f(E_{\text{laser}})$ к абсолютным зависимостям поглощения от концентрации атомов железа необходимо определить реальные ширины линий излучения в лампе и поглощения в исследуемой смеси $\Delta\nu$ (2). Естественное уширение, обусловленное временем жизни возбужденного состояния атома железа на резонансном переходе $a^5D_4 - z^5D_4^0$ ($\lambda = 385.99$ nm), составляет порядка 10^{-5} nm. Наблюдаемая ширина спектральной линии значительно больше.

Доплеровская ширина спектральной линии, обусловленная тепловым движением атомов в кювете, выраженная в единицах длин волн $\delta\lambda$, равна [20]

$$\delta\lambda_D = 7.2 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M_{\text{Fe}}}}. \quad (4)$$

Для линии железа ($M = 56$) с длиной волны 386 nm при температуре $T = 300$ K доплеровская ширина равна $6.4 \cdot 10^{-4}$ nm, т.е. больше естественной ширины почти на два порядка. Однако в исследуемом объеме уширение

линии обусловлено в основном эффектом Лоренца при столкновениях атома железа с атомами аргона или гелия (низкая температура и атмосферное давление). Контур линии, обусловленный лоренцевским эффектом, имеет такой же вид, как и при естественном уширении линии. Его полуширина рассчитывалась согласно выражению [20]

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2}{c} n\sigma v = \frac{\lambda^2}{c} \frac{1}{2} N_A P \pi (d_{\text{Fe}} + d_g)^2 \sqrt{\frac{3}{RT} \left(\frac{1}{M_g} + \frac{1}{M_{\text{Fe}}} \right)}, \quad (5)$$

где σ — эффективное сечение уширяющих столкновений между атомом и молекулой, n — концентрация газа-разбавителя, v — средняя относительная скорость соударений, c — скорость света, d_{Fe} и d_g — диаметры атомов железа и молекул газа-разбавителя, определенные с использованием потенциала Леннарда–Джонса, равные 0.43 и 0.34 nm соответственно [21], N_A — число Авогадро, P — давление газа, M_g и M_{Fe} — атомные веса молекулы газа-разбавителя и атома железа соответственно, R — универсальная газовая постоянная. Для линии железа с длиной волны 386 nm при температуре $T = 300$ K и давлении аргона 1 bar ударное уширение составляет $6.4 \cdot 10^{-3}$ nm, т.е. на порядок больше доплеровского уширения. В то же время в источнике излучения (лампа с полым катодом), если принять давление в лампе 10 mbar аргона при температуре 800 K [22], ударное уширение той же линии железа составляет $3.9 \cdot 10^{-5}$ nm, что много меньше доплеровского уширения, составляющего $1 \cdot 10^{-3}$ nm.

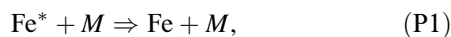
Таким образом, сравнивая доплеровское уширение линии в источнике ($1 \cdot 10^{-3}$ nm) и ударное уширение в исследуемом объеме ($6.4 \cdot 10^{-3}$ nm) и пренебрегая смещением линии при ударном уширении, можно заключить, что в наших экспериментальных условиях оба правила Уолша выполняются. Исходя из этого, можно полагать, что поглощательная способность среды на линейном участке (рис. 3) прямо пропорциональна концентрации атомов железа в поглощающем слое, независимо от того, какими причинами обусловлена форма контура спектральной линии.

3. Кинетика образования атомов железа

Рассмотрим участок роста сигнала АРАС (рис. 2) более подробно. Учитывая довольно большие времена данного процесса, существенно превышающие временное разрешение измерительной системы, можно заключить, что рост концентрации атомов железа в основном состоянии обусловлен вторичными реакциями, возникающими после окончания лазерного импульса. Выше уже отмечалось, что продуктами многофотонной диссоциации ПКЖ в основном являются атомы железа в

метастабильных электронно-возбужденных состояниях. Поэтому наиболее вероятными реакциями, ведущими к росту концентрации атомов в основном состоянии, являются процессы столкновительного тушения метастабильных состояний атомов железа [11,12].

Действительно, выход большого числа различных возбужденных состояний атомов железа при воздействии лазерным излучением на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ наблюдался во многих исследованиях [5,7,11,13]. Наиболее вероятный механизм фотодиссоциации связан с поглощением первого фотона молекулой $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а второго фотона — мгновенно образующимися продуктами ее первичного распада $\text{Fe}(\text{CO})_x$, что приводит к отрыву всех лигандов CO [10]. При этом энергия второго поглощенного фотона на 248 nm всегда будет превышать энергию, необходимую для диссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_x$, что и приводит к появлению электронно-возбужденных атомов железа в различных состояниях. Коэффициенты Эйнштейна A_{ki} , характеризующие частоту спонтанных переходов для большинства различных электронно-возбужденных состояний атомов железа, по данным NIST [19] лежат в диапазоне 10^4 – 10^8 1/s. В условиях лазерного фотолиза происходит заселение преимущественно метастабильных состояний, имеющих большое время жизни 10–100 мкс [11]. В то же время частота соударения атома железа с молекулами аргона или гелия в наших условиях ($T = 300$ K, $P(\text{Ar}, \text{He}) = 0.3$ – 1 bar) составляет порядка $(1$ – $5) \cdot 10^9$ 1/s. Таким образом, даже если принять вероятность тушения при столкновении атома с молекулой буферного газа порядка 10^{-1} – 10^{-2} , процессами спонтанного излучения из метастабильных электронно-возбужденных состояний атомов можно пренебречь. Тогда рост поглощения атомами железа в основном состоянии, наблюдаемый в эксперименте, будет описываться реакцией столкновительного тушения



где $M = \text{Ar}, \text{He}, \text{CO}, \text{Fe}(\text{CO})_5$.

В рамках данного предположения можно попытаться исследовать кинетические характеристики процесса релаксации метастабильных атомов железа, в частности, определить эффективную константу скорости процесса, описываемую реакцией (P1). Для исследования кинетики образования атомов железа в результате фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ временные зависимости экспериментальных сигналов поглощения (рис. 2) от энергии лазера (пропорциональной концентрации атомов железа), пересчитывались в концентрацию атомов железа по соотношениям (1), (2), (5). Как было предположено выше, рост концентрации атомов железа в основном состоянии описывается реакцией второго порядка (P1). При этом скорость образования атомов железа определялась из уравнения действующих масс $d[\text{Fe}^*]/dt = -K_1[\text{Fe}^*][M]$ и соотношения $[\text{Fe}]_t = [\text{Fe}^*]_0 - [\text{Fe}^*]$, где $[\text{Fe}^*]$, $[\text{Fe}^*]_0$ — текущая и начальная концентрации атомов железа в электронно-возбужденном состоянии с учетом того, что

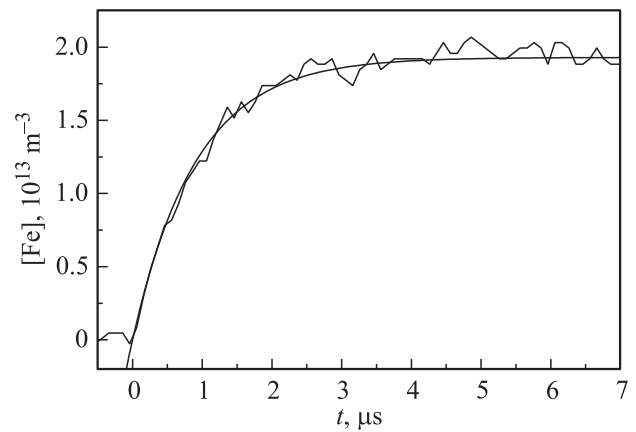


Рис. 4. Аппроксимация начального участка роста концентрации атомов железа экспоненциальной функцией. Параметры эксперимента те же, что и на рис. 2.

$[\text{Fe}^*]_0 = [\text{Fe}]_{\text{max}}$. Таким образом, экспериментальные сигналы АРАС аппроксимировались затухающей экспоненциальной функцией вида

$$[\text{Fe}](t) = [\text{Fe}]_{\text{max}}(1 - \exp(-K_1[M]t)), \quad (6)$$

где $[\text{Fe}]_{\text{max}}$ и $[\text{Fe}]$ — максимальная и текущая концентрации атомов железа в основном состоянии, $[M]$ — концентрация тушащих молекул, K_1 — искомая константа скорости реакции, t — время. При этом произведение $K_1[M]$ будем называть эффективной скоростью процесса тушения возбужденных атомов железа K_1^{eff} . На рис. 4 показан пример аппроксимации начального участка экспериментально измеренного хода концентрации атомов железа функцией (6).

На рис. 5 показана зависимость полученной таким образом эффективной скорости тушения атомов железа

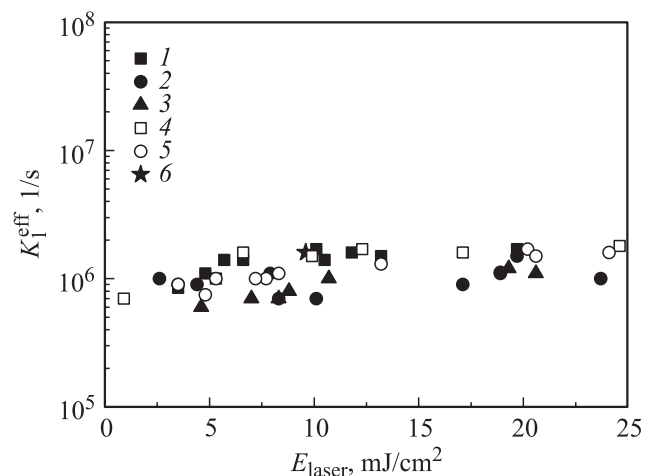


Рис. 5. Эффективная скорость тушения возбужденных атомов железа: 1 — 0.5 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar Ar, 2 — 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar Ar, 3 — 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 300 mbar Ar, 4 — 0.5 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar He, 5 — 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar He, 6 — 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

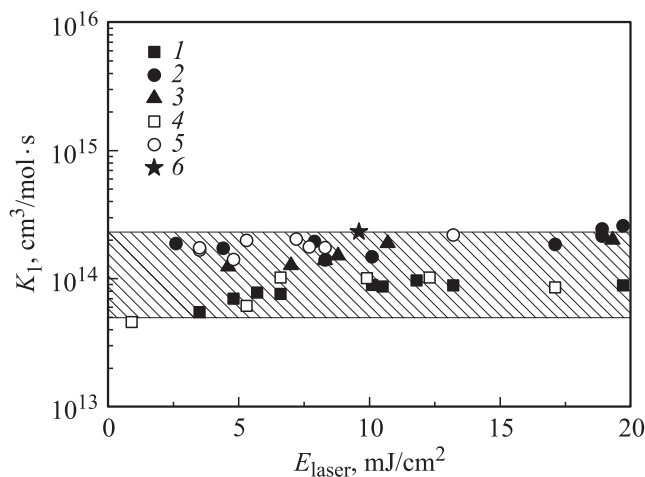


Рис. 6. Константа скорости тушения возбужденных атомов железа молекулами ПКЖ: 1 — 0.5 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar Ar, 2 — 0.17 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar Ar, 3 — 0.17 mbar Fe(CO)₅ + 300 mbar Ar, 4 — 0.5 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar He, 5 — 0.17 mbar Fe(CO)₅ + 1 bar He, 6 — 0.17 mbar Fe(CO)₅. Заштрихованная область — результаты измерения K_1 , приведенные в работе [11] для пяти различных электронно-возбужденных состояний атомов железа.

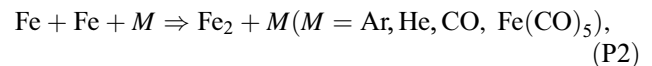
от энергии лазера в различных смесях, в том числе показаны данные, полученные в 0.17 mbar чистого Fe(CO)₅. Из рассмотрения этого рисунка видно, что значения K_1^{eff} для всех смесей находятся в диапазоне $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$ 1/s. Род газа-разбавителя (аргон, гелий, ПКЖ или СО) не оказывает существенного влияния на эффективную скорость тушения атомов железа. Таким образом, можно предположить, что тушение в основном происходит на каком-то одном компоненте газовой смеси. Действительно, согласно данным [11], наибольшие величины для констант скоростей тушения различных метастабильных состояний атомов железа измерены для молекулы ПКЖ ($1.5 \cdot 10^{13} - 2.4 \cdot 10^{14}$ cm³/mol·s), которые существенно превышают константы скорости тушения на СО и аргоме ($1.8 \cdot 10^{11} - 8.4 \cdot 10^{13}$ и $6 \cdot 10^9 - 1.2 \cdot 10^{11}$ cm³/mol·s соответственно).

На рис. 6 представлены значения константы скорости тушения K_1 в предположении, что тушение электронно-возбужденных атомов железа происходит на молекулах ПКЖ. Полученные значения K_1 лежат в диапазоне значений, измеренных в работе [11] для 5 различных электронно-возбужденных состояний атомов железа от $1.5 \cdot 10^{13}$ до $2.4 \cdot 10^{14}$ cm³/mol·s. Разброс полученных в нашем исследовании экспериментальных данных для K_1 , достигающий половины порядка величины, может быть обусловлен как экспериментальными погрешностями в определении концентрации атомов железа и газовых компонент, так и возможными различиями при образовании возбужденных состояний атомов железа в процессе фотодиссоциации ПКЖ в различных смесях. В итоге можно заключить, что экспериментально полученные эффективные скорости роста concentra-

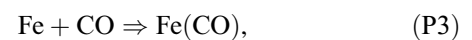
ции атомов железа удовлетворительно соответствуют константам процесса тушения метастабильных атомов железа, измеренных в работе [11].

4. Кинетика убыли атомов железа

Из рис. 2 можно видеть, что на временах более 10 μs концентрация атомов железа падает. Убыль атомов железа может определяться реакцией рекомбинации [17,23]



а также реакциями взаимодействия атомов железа с СО и нераспавшимися молекулами ПКЖ [24]



При больших концентрациях ПКЖ на убыль атомов железа могут влиять реакции роста малых кластеров и процессы роста более крупных наночастиц за счет присоединения к ним атомов [23]. Таким образом, поскольку убыль атомов может определяться влиянием сразу несколько реакций, анализ полученных экспериментальных данных далее будет проводиться при помощи кинетического моделирования.

5. Кинетическое моделирование процессов образования и кластеризации атомов железа при фотодиссоциации ПКЖ

Для описания полученных экспериментальных данных была разработана кинетическая схема процесса образования и кластеризации атомов железа в результате фотодиссоциации Fe(CO)₅, представленная в таблице.

В данной кинетической схеме реакция фотодиссоциации ПКЖ (№ 1) при моделировании напрямую не используется. В результате этого процесса кроме возбужденных атомов при поглощении одного фотона молекулой Fe(CO)₅ теоретически могут образовываться ненасыщенные карбонилы Fe(CO)₂ и Fe(CO)₃. Взаимодействие этих карбониллов с родительской молекулой ПКЖ и молекулами СО приводит к образованию нестабильного соединения Fe₂(CO)₉ [25], которое может легко распадаться на Fe(CO)₄ и Fe(CO)₅. По данным работы [26], взаимодействие ненасыщенных карбониллов с молекулой ПКЖ и молекулами СО может приводить к формированию конденсированной фазы только на поверхности или в растворах. Поэтому одним из допущений модели является выход только электронно-возбужденных атомов железа и молекул СО в результате фотодиссоциации Fe(CO)₅. Возможные продукты фотодиссоциации в виде ненасыщенных карбониллов Fe(CO)_x в данной схеме считаются тождественными нераспавшимся молекулам Fe(CO)₅ и участвуют во вторичных

Кинетическая схема образования и кластеризации атомов железа в результате фотодиссоциации ПКЖ

№	Реакция	Константа скорости, $\text{cm}^3 (\text{mol} \cdot \text{s})$	Источник
Фотодиссоциация ПКЖ на длине волны 248 nm			
1	$\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2h\nu \rightarrow \text{Fe}^* + 5\text{CO}$		
Тушение возбужденных атомов железа			
2	$\text{Fe}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Fe} + \text{Ar}$	$1.20 \cdot 10^{10}$	[11]
3	$\text{Fe}^* + \text{He} \rightarrow \text{Fe} + \text{He}$	$1.20 \cdot 10^{10}$	[Настоящая работа]
4	$\text{Fe}^* + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$	$5.50 \cdot 10^{13}$	[11]
5	$\text{Fe}^* + \text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}(\text{CO})_5$	$1.5 \cdot 10^{14}$	[11]
Образование и тушение возбужденного кластера Fe_2			
6	$\text{Fe} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}_2^*$	$3.00 \cdot 10^{14}$	[Настоящая работа]
7	$\text{Fe}_2^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{Ar}$	$2.85 \cdot 10^{14}$	” ”
8	$\text{Fe}_2^* + \text{He} \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{He}$	$6.56 \cdot 10^{14}$	” ”
9	$\text{Fe}_2^* + \text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{Fe}(\text{CO})_5$	$3.32 \cdot 10^{14}$	” ”
10	$\text{Fe}_2^* + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{CO}$	$3.23 \cdot 10^{14}$	” ”
Расход атомов железа во вторичных реакциях			
11	$\text{Fe} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CO})$	$6.00 \cdot 10^{08}$	[24]
12	$\text{Fe} + \text{Fe}(\text{CO})_5 \leftrightarrow \text{продукты}$	$1.20 \cdot 10^{12}$	[24]
13	$\text{Fe} + \text{Fe}(\text{CO}) \leftrightarrow \text{Fe}_2 + \text{CO}$	$1.20 \cdot 10^{14}$	[Настоящая работа]
14	$\text{Fe} + \text{Fe}_2 \leftrightarrow \text{Fe}_3$	$3.45 \cdot 10^{14}$	” ”

реакциях с атомами железа (реакция № 12 в таблице). Начальная концентрация электронно-возбужденных атомов железа Fe^* в расчетах варьировалась таким образом, чтобы максимальная концентрация атомов железа в основном состоянии совпадала с величинами, измеренными в эксперименте.

Выход атомов железа в основном состоянии, наблюдаемый при помощи АРАС, в данной модели обусловлен тушением электронно-возбужденных состояний атомов железа при столкновении с молекулами окружающего газа (реакции № 2–5 в таблице). Константы скоростей реакций тушения для Ar, CO, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ взяты из работы [11] как средние величины для различных электронно-возбужденных состояний атомов железа. Константа скорости тушения электронно-возбужденных состояний атомов железа атомами гелия принята такой же, как и аргона. Такое допущение основано на результатах работы [27], в которой приводятся данные для тушения возбужденных состояний атомов железа молекулами различных газов, и показано, что тушение при столкновениях атомов железа с атомами гелия может быть даже несколько эффективнее, чем при столкновениях с аргоном.

Основным каналом убыли атомов железа в схеме принята реакция их рекомбинации, которая идет с частотой столкновений, близкой к газокинетической. При этом образуется возбужденный кластер Fe_2^* , который переходит в основное состояние при тушении в столкновениях с молекулами окружающего газа. Константы скоростей реакций рекомбинации (№ 6) и тушения (№ 7–10) рассчитаны, исходя из частоты столкновений,

по формуле

$$K_{ij} = \left(\frac{d_i + d_j}{2} \right)^2 \pi N_A \sqrt{3RT \frac{m_i + m_j}{m_i m_j}}, \quad (7)$$

где d_{ij} — диаметры сталкивающихся молекул, m_{ij} — их массы, T — температура буферного газа, N_A — число Авогадро, R — универсальная газовая постоянная.

Важным дополнительным каналом убыли атомов является расход атомов железа во вторичных реакциях с CO, $\text{Fe}(\text{CO})$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и Fe_2 (реакции № 11–14). Константы скоростей реакций № 11, 12 взяты из работы [24], а константы скоростей реакций атома железа с молекулой $\text{Fe}(\text{CO})$ и кластером Fe_2 вычислены по формуле (7).

Моделирование процесса образования и кластеризации атомов железа было проведено при помощи программы CHEMKIN. На рис. 7 представлены экспериментально измеренные профили концентрации атомов железа, полученные при фотодиссоциации в смеси 0.17 mbar ПКЖ с аргоном при давлении 1 bar (a), 0.17 mbar ПКЖ с гелием при давлении 1 bar (b) и в смеси 0.17 mbar ПКЖ с аргоном при давлении 300 mbar (c). Все экспериментальные кривые аппроксимированы расчетными зависимостями, полученными по описанной выше кинетической схеме. При выбранных значениях констант скоростей реакций расчетные и экспериментальные профили удовлетворительно соответствуют друг другу. Некоторое расхождение экспериментальных результатов и расчетной кривой в смеси 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{bar Ar}$ на временах более $10 \mu\text{s}$ можно объяснить влиянием неучтенных вторичных реакций атомов железа с малыми кластерами Fe_n ($n > 3$), рассмотрение которых

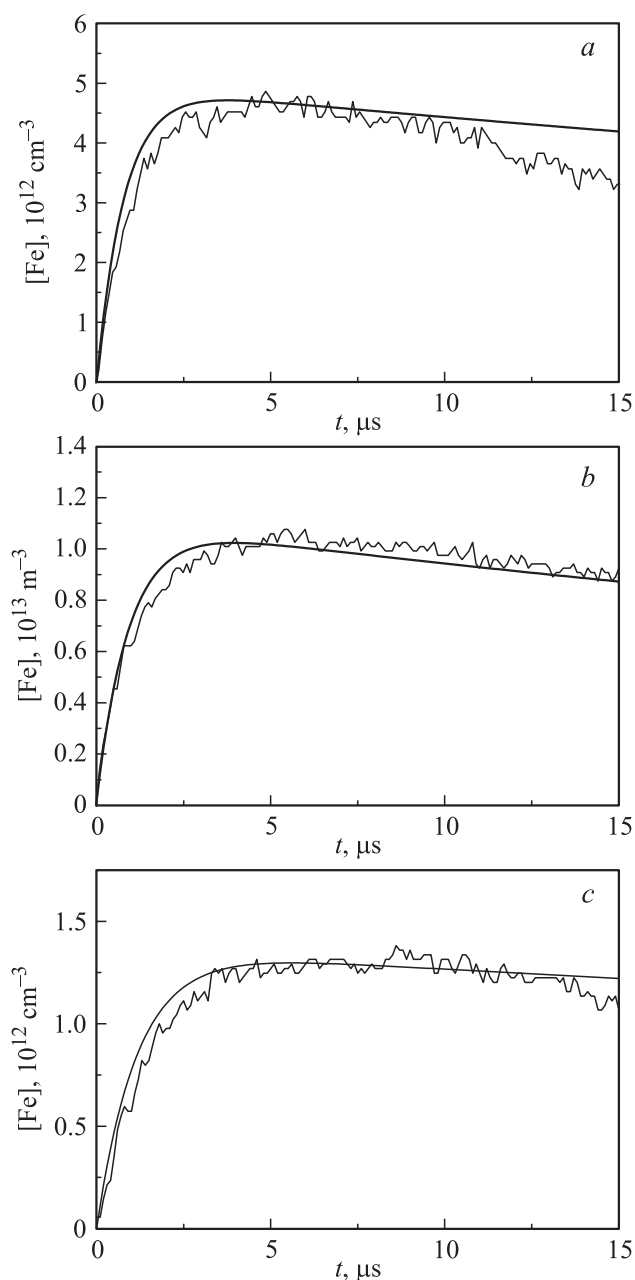


Рис. 7. Сопоставление кинетического моделирования (сплошные кривые) с экспериментальными временными профилями концентрации атомов железа в различных смесях: *a* — 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar Ar, *b* — 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar He, *c* — 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 300 mbar Ar.

выходит за рамки настоящей работы. Действительно, несмотря на то что измеренные концентрации атомов железа в настоящей работе соответствуют величинам, полученным в ударно-грубных экспериментах [17], различие в температурах (до 1000 К в ударной трубе и 300 К в наших условиях) приводит к более быстрому формированию кластеров при комнатных температурах. В смесях 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar He и 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 0.3 bar Ar процесс убыли атомов замедлен

по сравнению со смесью 0.17 mbar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + 1 bar Ar и расхождение расчета и эксперимента проявляются позже.

Выводы

Методом АРАС впервые получены временные профили концентрации атомов железа при УФ-лазерном фотолизе ПКЖ на длине волны 248 нм. Установлено, что появление атомов железа в основном состоянии происходит в результате тушения электронно-возбужденных метастабильных состояний, образующихся при фотолизе ПКЖ. При этом основную роль в тушении играют молекулы ПКЖ, не распавшиеся при фотодиссоциации. Для описания полученных экспериментальных данных разработана кинетическая схема образования и кластеризации атомов железа при импульсной фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$. На основании сопоставления экспериментальных данных и результатов расчетов сделан вывод о том, что убыль атомов железа обусловлена как реакцией рекомбинации с участием третьего тела, так и вторичными реакциями с молекулами ПКЖ, CO, Fe_2 и FeCO . Полученные результаты о кинетике роста и кластеризации атомов железа и значения констант элементарных процессов могут быть использованы для развития кинетических моделей ранних стадий роста наночастиц железа при фотодиссоциации ПКЖ.

Список литературы

- [1] Yardley J.T., Gittin B., Nathanson G. Rosan A.M. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 370–378.
- [2] Waller I.M., Hepburn J.W. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 6658–6669.
- [3] Seder T.A., Ouderkerk A.J., Weitz E. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. P. 1977–1986.
- [4] Tanaka K., Tachikawa Y., Tanaka T. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281 P. 285–291.
- [5] Lee K., Yoo H.S., Ku J.K. // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 262. P. 610–614.
- [6] Banares L., Baumert T., Bergt M., Kiefer B., Gerber G. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 5799–5811.
- [7] Karyn Z., Naaman R., Zare R.N. // Chem. Phys. Lett. 1978. Vol. 59. P. 3–37.
- [8] Whetten R.L., Fu K.-J., Grant E.R. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. P. 4899–4911.
- [9] Nagano Y., Achiba Y., Kimura K. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 1063–1070.
- [10] Venkataraman B.K., Bandukwalla G., Zhang Z., Vernon M. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 5510–5526.
- [11] Mitchell S.A., Hackett P.A. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 7813–7821.
- [12] Беляев Ю.Э., Демьяненко А.В., Пурецкий А.А. // Квант. электрон. 1993. Т. 20. Вып. 4. С. 405–412.
- [13] Lee K., Goo J.S., Ku J.K. // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 244. P. 213–217.
- [14] Leadbeater N. // Coordinat. Chem. Rev. 1999. Vol. 188. P. 35–70.

- [15] *Фриш С.Э.* Определение концентрации нормальных и возбужденных атомов и сил осцилляторов методами испускания и поглощения света. Спектроскопия газоразрядной плазмы. Сб. статей / Под ред. С.Э. Фриша. Л.: Наука, 1970.
- [16] *Walsh A.* // Spectrochim. Acta. 1955. Vol. 7. P. 108–117.
- [17] *Giesen A., Kovalik A., Roth P.* // Phase Transitions. 2004. Vol. 77. P. 115–129.
- [18] *Ахмадов У.С., Заслонко И.С., Смирнов В.Н.* // Химическая физика. 1989. Т. 8. Вып. 10. С. 1400–1407.
- [19] *Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J., NIST ASD Team.* // NIST Atomic Spectra Database. 2011. <http://physics.nist.gov/asd>.
- [20] *Демтредер В.* Лазерная спектроскопия. М: Наука, 1985.
- [21] *Rumminger M.D., Reinelt D., Babushok V., Linteris G.T.* // Combust. and Flame. 1999. Vol. 116. P. 207–219.
- [22] *Зайдель А.Н.* Атомно-флуоресцентный анализ. Л.: Химия, 1983.
- [23] *Крестинин А.В., Смирнов В.Н., Заслонко И.С.* // Химическая физика. 1990. Т. 9. Вып. 3. С. 418–425.
- [24] *Mitchell S.A., Hackett P.A.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 7822–7829.
- [25] *Ryther R.J., Weitz E.* // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. P. 9841–9852.
- [26] *Спирина И.В., Масленников В.П.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. Вып. 1. С. 43–56.
- [27] *Callear A.B., Oldman R.J.* // Trans. Faraday Soc. 1967. Vol. 63. P. 2888–2897.