

03;07

Образование железосодержащих микроструктурированных пленок при диссоциации пентакарбонила железа резонансным ИК лазерным фемтосекундным излучением

© В.О. Компанец, В.Б. Лаптев, С.В. Пигульский,
Е.А. Рябов, С.В. Чекалин

Институт спектроскопии РАН, Троицк Московской области
E-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2009 г.

При резонансном колебательном возбуждении газообразного пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ фемтосекундным ИК лазерным излучением зарегистрировано выпадение микрокристаллов высших карбониллов $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Непосредственно в зоне прохождения лазерного пучка на поверхности окон газовой кюветы обнаружено образование микроструктурированных железосодержащих пленок. Обсуждается возможный механизм формирования таких структур.

PACS: 81.15.Fg, 82.30.Lp, 82.50.Vc

Селективная ИК лазерная фотохимия основана на эффекте колебательного многофотонного (МФ) возбуждения и диссоциации многоатомных молекул в основном электронном состоянии под действием импульсного ИК лазерного излучения [1]. Резонансный характер ИК МФ возбуждения и диссоциации позволяет селективно возбуждать и диссоциировать молекулы определенного сорта в смеси газов, в том числе и разные изотопные компоненты. На основе этого эффекта при использовании лазерных импульсов длительностью $\sim 10^{-7}$ s были развиты новые лазерные методы разделения изотопов и химического синтеза [1,2]. При воздействии на многоатомные молекулы мощным ИК лазерным излучением фемтосекундной длительности ($\sim 10^{-13}$ s) появляется возможность селективного возбуждения и последующего разрыва выделенной связи (или группы связей) в молекуле. При облучении молекул карбонильных комплексов металлов Fe, Cr, Mo

и W ИК фемтосекундными импульсами в [3] была впервые продемонстрирована возможность диссоциации этих молекул в результате их МФ колебательного возбуждения, которое, по мнению авторов, было селективно по резонансной моде.

Исследование процессов ИК МФ возбуждения и диссоциации многоатомных молекул под действием фемтосекундного ИК лазерного излучения проводилось также в нашей работе [4]. В качестве объектов в этих и последующих экспериментах использовались молекулы различных соединений, в том числе и пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Условия проведения экспериментов по МФ диссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ были следующими. Возбуждающее излучение с частотой $\Omega = 1950\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ и спектральной шириной 220 cm^{-1} на полувывоте попадало в резонанс с модами $\nu_6 = 2034\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{10} = 2014\text{ cm}^{-1}$ молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [5]. Частота повторения фемтосекундных импульсов была 1 kHz, длительность $\sim 70\text{ fs}$. Излучение фокусировалось линзой из CaF_2 с фокусным расстоянием $f = 10\text{ cm}$ в кюветы из нержавеющей стали с окнами из CaF_2 . Одна из кювет имела длину 40 mm и диаметр окон 10 mm. Длина другой, более короткой кюветы составляла 4.8 mm, а диаметр — 36 mm. Диаметр лазерного пучка в середине кювет в каустике линзы составлял около $160\text{ }\mu\text{m}$, а площадь — $2 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2$. На окнах короткой кюветы площадь пучка изменялась незначительно по сравнению с перетяжкой, увеличиваясь в 1.5 раза. Кюветы после вакуумной откачки заполнялись $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при давлении 270 Pa.

В ходе экспериментов помимо диссоциации молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в газовой фазе было обнаружено, что при плотности излучения в каустике линзы более 30 mJ/cm^2 на внутренней стороне окон короткой кюветы в области прохождения лазерного пучка образуется осадок в виде диффузного пятна диаметром 2–3 mm с резко очерченным темным образованием посередине. Выпадение осадка наблюдалось только в тех случаях, когда за время эксперимента по ИК спектрам был заметен расход $\text{Fe}(\text{CO})_5$, обусловленный его МФ диссоциацией. Уменьшение давления $\text{Fe}(\text{CO})_5$ до 40 Pa не изменило качественной картины явления, за исключением увеличения времени экспозиции пробы. Увеличенное изображение одного из полученных диффузных пятен можно видеть на рис. 1. Оно состоит из микрочастиц с характерными размерами 10–20 μm , цвет которых меняется от черно-зеленого к золотисто-желтому по мере удаления от центрального темного пятна. При непродолжительном ($\sim 1\text{ s}$) воздействии фемтосекундного излучения на

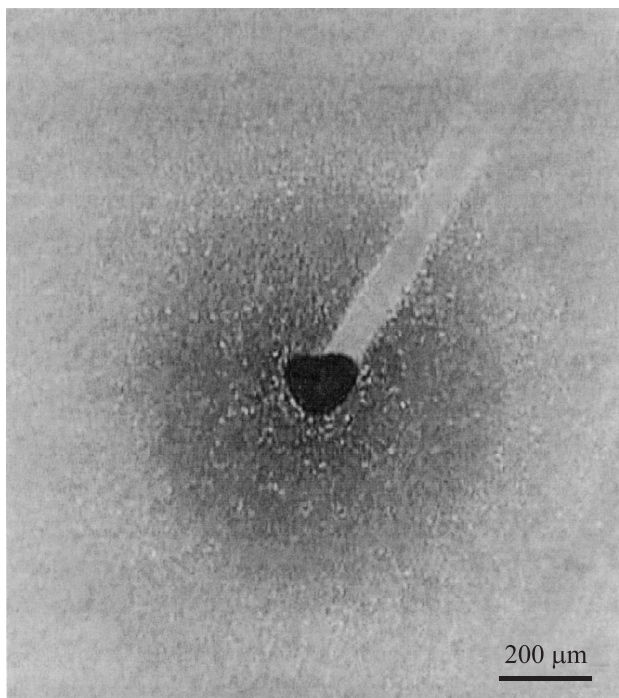


Рис. 1. Фотография осадка, образующегося при разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под действием резонансного фемтосекундного излучения с частотой 1950 cm^{-1} . Светлая полоса — след от излучения при быстром уводе кюветы с газом из зоны облучения. Длина кюветы — 4.8 mm.

кристаллический осадок, например при смещении кюветы перпендикулярно лазерному пучку в сторону от зоны облучения, он полностью сублимирует, и поверхность окна становится чистой. Результат такого воздействия также можно видеть на рис. 1. При достаточно быстром и непрерывном возвратно-поступательном перемещении кюветы с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ поперек лазерного пучка формирования центрального темного пятна не происходит, поверхность окна в зоне пучка остается чистой, а по краям от нее выпадают кристаллы в основном золотисто-желтого цвета.

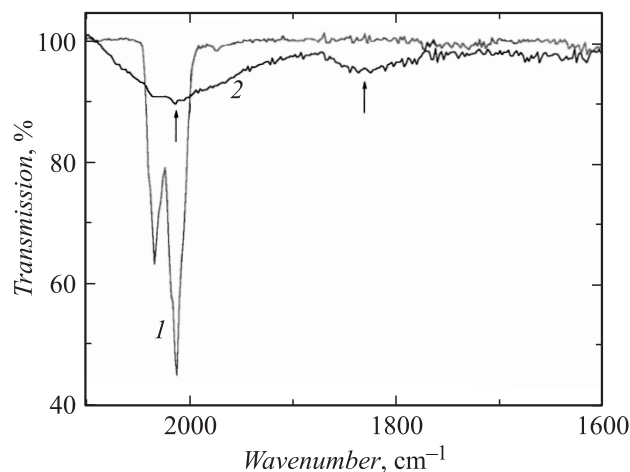


Рис. 2. ИК спектры пропускания: 1 — 270 Па $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 2 — осадка на окнах кюветы, оставшегося после откачки $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Стрелками указаны полосы поглощения микрокристаллов высших карбониллов $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Длина кюветы — 4.8 мм.

Был прописан ИК спектр образованного осадка (рис. 2), в котором отчетливо проявляются две широкие полосы поглощения. Первая, более интенсивная, имеет центр на $\approx 2020 \text{ cm}^{-1}$ и полуширину $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$. Полоса с меньшей интенсивностью расположена на 1830 cm^{-1} при полуширине $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$. После разборки кюветы осадок от микрокристаллов был достаточно легко удален этанолом. В воде он не растворялся. Центральные темные образования органическими растворителями удалить не удалось. По положению полос ИК поглощения и соотношению их интенсивностей [6–8], а также по совокупности физико-химических характеристик (цвет, растворимость, способность к сублимации), мы идентифицировали микрокристаллы, окружающие нерастворимую центральную структуру, как высшие карбонилы железа — $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (кристаллы золотисто-желтого цвета) и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (кристаллы черно-зеленого цвета) [9].

Нерастворимые поверхностные структуры были рассмотрены через микроскоп при 100–300-кратном увеличении. Они представляли собой пленку, толщина которой уменьшалась от центра к краям осадка, а

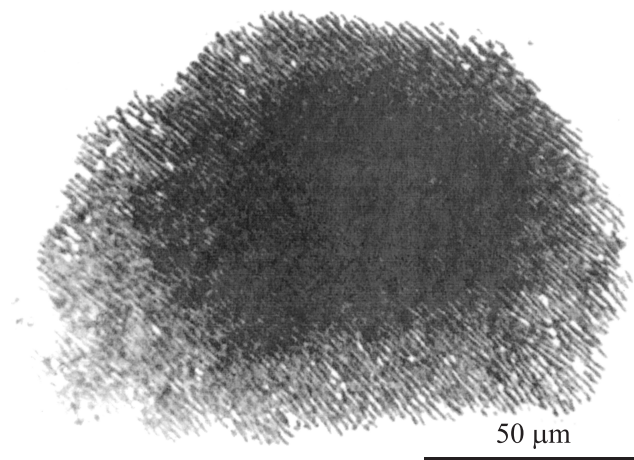


Рис. 3. Фотографии центральной структуры, оставшейся после смыва растворимого осадка от микрокристаллов высших карбониллов $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

поперечный размер был порядка диаметра лазерного пучка. Большая часть таких пленок состояла из темных непрозрачных частиц неправильной формы с размерами от нескольких до десятка микрометров. Некоторые из пленок были структурированы в виде протяженных волокон толщиной от 1–1.5 до $10\ \mu\text{m}$. Фотоснимок одного из таких образований приведен на рис. 3. Мы попытались установить примерный химический состав полученных пленок. Вполне очевидно, что данные образования могут состоять как из элементарного железа, так и из его соединений с кислородом и углеродом. Одна из поверхностных структур в виде набора волокон толщиной $\sim 10\ \mu\text{m}$ была подвергнута воздействию 30%-ного раствора серной кислоты. Происходящая реакция наблюдалась в микроскоп. За время порядка 10 min пленка практически исчезла. Остались только слабые серые следы от волокон в центральной более толстой части структуры, которые были легко смыты водой. Поскольку известно [9], что элементарное железо и его окислы хорошо растворяются в водном растворе серной кислоты, а углерод и карбид железа Fe_3C не растворяется, то серые следы от волокон, оставшиеся после растворения основной массы твердого

осадка, по-видимому, могли быть микрочастицами нерастворившегося углерода и, возможно, карбида железа.

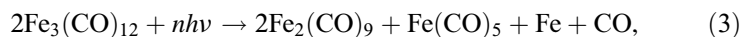
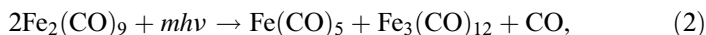
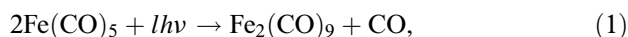
Было измерено также электрическое сопротивление одной из пленок. По величине сопротивления ($160\text{--}200\ \Omega$) и геометрическим размерам было оценено удельное электрическое сопротивление материала пленки, которое составило $\sim 8 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{м}$. Данная величина хорошо соответствует величине удельного сопротивления продуктов коррозии железа $5 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{м}$ [10], состоящих в основном из его окислов Fe_xO_y и гидроокиси. Вместе с тем известно (см. обзор [11]), что при получении металлических наночастиц даже в специальных условиях, например при лазерном пиролизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в атмосфере инертного газа, они обычно покрыты слоем окислов, толщина которого в дальнейшем практически не меняется, несмотря на различные условия хранения. Поэтому можно допустить, что наблюдаемые нами микрочастицы, образующие пленку, состоят из микрокристаллов элементарного железа, покрытых слоем окислов. В этом случае удельное сопротивление пленки будет соответствовать удельному сопротивлению окислов железа.

Все вышеперечисленное указывает на то, что образующиеся в зоне лазерного луча нерастворимые поверхностные структуры с большой вероятностью состоят в основном из элементарного железа и его окислов Fe_xO_y . Помимо этого, в состав пленок, по-видимому, входит также углерод в различных формах. Это соответствует составу пленок, получаемых методом осаждения при лазерном УФ фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [12]. Однако для полной идентификации состава железосодержащих поверхностных структур необходимо использовать другие, более сложные методы анализа, например, просвечивающую электронную микроскопию (ТЕМ) и мессбауэровскую спектроскопию [11].

Обсудим возможный механизм формирования депозита из микрокристаллов высших карбониллов $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и микроструктурированных железосодержащих пленок в наших экспериментах. Образование сразу двух высших карбониллов железа $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ наблюдалось только при УФ фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, проводимом либо в растворах, либо в матрицах инертных газов [13]. Диссоциация газообразного пентакарбонила железа под действием УФ излучения ртутной лампы или Солнца приводит к образованию только $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [13,14]. При лазерном УФ фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ помимо $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в облучаемой смеси появляются следы $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [15]. УФ облучение $\text{Fe}(\text{CO})_5$, адсорбированного на кварце, приводит к образованию только $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [16].

При диссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под действием наносекундных ИК лазерных импульсов, резонансных моде $\nu_{10} = 2014 \text{ cm}^{-1}$, образования высших карбониллов вообще не наблюдалось [17]. Авторы [17] сделали такое заключение на основании баланса между распавшимся $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и образовавшимся CO .

Вместе с тем если при МФ возбуждении молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под действием ИК лазерного излучения фемтосекундной длительности она диссоциирует с отрывом одного из лигандов CO , то последующая реакция радикала $\text{Fe}(\text{CO})_4$ с исходным пентакарбониллом железа с большой вероятностью приводит к образованию $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, аналогично тому, как это происходит в случае импульсного УФ фотолиза газообразного $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [12,13]. Дальнейшие процессы протекают, как мы полагаем, следующим образом. Из-за низкой летучести $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ высаживается из облучаемого объема на окна кюветы в виде микрокристаллов. Так как полоса ИК поглощения $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ резонансна фемтосекундному лазерному излучению, то, подобно $\text{Fe}(\text{CO})_5$, молекулы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ могут претерпевать МФ диссоциацию с образованием $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, который в свою очередь также может поглощать ИК лазерное излучение и диссоциировать. Аналогично УФ фотолизу $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в растворах [13], общую схему реакций можно записать в следующем виде:



где l, m и n — число квантов ИК излучения, необходимых для МФ диссоциации молекул.

Поскольку осаждающиеся в процессе облучения пентакарбонила железа микрокристаллы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ легко сублимируют с поверхности окна кюветы (см. выше), то с большой вероятностью реакции (1)–(3) вначале протекают в газовой фазе. При этом из-за импульсно-периодического режима облучения на частоте 1 kHz и невысокой скорости диффузии молекулы $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ не успевают далеко удалиться от оси облучаемого объема за время между лазерными импульсами (1 ms) — по нашим оценкам примерно на 1.1 и 0.8 mm соответственно. Таким образом, в зоне прохождения лазерного пучка создаются довольно высокая стационарная концентрация молекул

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и благоприятные условия для протекания реакции (3), приводящей к выпадению на поверхность окна кюветы элементарного железа. В дальнейшем при некотором накоплении на поверхности окна в зоне лазерного пучка микрочастиц железа реакции (1)–(3) могут протекать на поверхности этих микрочастиц и, возможно, в режиме автокатализа [12,13]. В пользу этого говорит примерно на два порядка больший расход пентакарбонила железа по сравнению с его облучением в длинной (40 mm) кювете в течение такого же времени. В длинной кювете диссоциация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ протекает также в основном в каустике линзы, но далеко от окон. При этом образования осадка на окнах кюветы нами не замечено.

Структурирование металлосодержащего депозита встречается как при термическом разложении комплексов металлов [13], так и при лазерном травлении и лазерном химическом осаждении пленок [12]. Применительно к нашему случаю процессы, приводящие к формированию решеткоподобной структуры (рис. 3), аналогично [12] могут быть качественно представлены следующим образом. В начале облучения нуклеация выпадающего в результате реакции (3) элементарного железа происходит на дефектах поверхности окна кюветы. Возникшие неоднородности могут способствовать рассеянию возбуждающего излучения в поверхностную волну, которая, интерферируя с падающей волной, способствует формированию периодических пространственных вариаций электромагнитного поля. Если протекание реакции разложения карбониллов железа перемещается на поверхность выпавших частиц железа, то вариации электромагнитного поля могут напрямую воздействовать на скорость протекания химических процессов и способствовать формированию поверхностной металлосодержащей решетки. При этом в зависимости от конкретных условий могут наблюдаться эффекты более высоких порядков, т.е. период осаждаемой структуры может быть меньше длины волны света [12]. Такой мы представляем себе примерную качественную картину протекающих процессов.

Происходящее на поверхности формирование металлосодержащих пленок в результате термического распада или УФ фотолиза металлокарбониллов с одним атомом металла $\text{M}(\text{CO})_x$ в растворе или газовой фазе часто протекает через стадию образования ионных, радикальных или стабильных полиядерных карбонильных комплексов типа $\text{M}_2(\text{CO})_y$, $\text{M}_3(\text{CO})_z$ [13]. Структурирование выпадающих металлосодержащих пленок также довольно часто наблюдается и при термическом разложении,

и при УФ лазерном фотолизе корбонильных металлокомплексов [12,13]. Однако в каждом конкретном случае реализуются различные механизмы протекания химических процессов, благодаря которым формируются металлосодержащие структуры со своими уникальными свойствами.

Насколько нам известно, образование структурированных железосодержащих пленок в результате МФ диссоциации пентакарбонила железа в основном электронном состоянии под действием ИК лазерного фемтосекундного излучения ранее никем не отмечалось. Предложенная нами качественная картина происходящих фотохимических процессов (см. выше) учитывает импульсно-периодический режим облучения пробы. Специфика воздействия излучения именно фемтосекундной длительности на механизм формирования пленок еще требует своего выяснения. Чтобы определить условия, необходимые для формирования периодической структуры железосодержащих пленок, также требуются дополнительные исследования. Возможно, что такие эксперименты могут представлять определенный интерес как для фундаментальной координационной и металлоорганической химии, так и для решения прикладных задач, связанных с созданием катализаторов, сенсоров и т.д. В связи с этим стоит отметить, что рост пленки происходит только в зоне лазерного пучка. Таким образом, появляется возможность выращивания протяженных металлосодержащих структур заданной формы, например, дорожки шириной 30–100 мкм, состоящей из волокон микронной толщины.

Авторы выражают благодарность В.М. Апатину за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-02-00581 и 09-02-01077).

Список литературы

- [1] *Bagrataschvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A.* // Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry. London–Paris–New York: Harwood Acad. Publishers, Chur, 1985.
- [2] *Молин Ю.Н., Панфилов В.Н., Петров А.К.* // Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985.

- [3] *Windhorn L., Witte T., Yeston J.S.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. P. 85–90.
- [4] *Апатуин В.М., Компанец В.О., Лаптев В.Б.* и др. // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 4. С. 18–25.
- [5] *Jones L.H., McDowell R.S., Goldblatt M., Swanson B.I.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 5. P. 2050–2064.
- [6] *Cotton F.A., Wilkinson G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 752–753.
- [7] *Poliakoff M., Turner J.J.* // J. Chem. Soc.(A). 1971. P. 2403–2410.
- [8] *Poliakoff M., Turner J.J.* // J. Chem. Soc. (A). 1971. N 4. P. 654–658.
- [9] *Химическая энциклопедия* / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1990. С. 252, 254, 267.
- [10] *Микитский М.С.* // Высоочастотный коррозиометр подземных креплений оттяжек опор высоковольтных линий электропередачи. 2008. <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/8936.html>.
- [11] *Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* // Успехи химии. 2005. В. 6. С. 539–574.
- [12] *Houle F.A.* // Appl. Phys. A. 1986. V. 41. P. 315–330.
- [13] *Спирина И.В., Масленников В.П.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 43–56.
- [14] *Chisholm M.H., Massey A.G., Thompson N.R.* // Nature. 1966. N 211. P. 67–68.
- [15] *Leadbeater N.* // Coordination chemistry reviews. 1999. V. 188. N 1. P. 35–70.
- [16] *Trushelm M.R., Jackson R.L.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1910–1916.
- [17] *Au M.-K., Hackett P.A., Humphries M., John P.* // Appl. Phys. B. 1984. V. 33. N 1. P. 43–49.