

УДК 543.422

МЕТОДИКА ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ ТРУДНОЛЕТУЧИХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА. ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ $\text{Cu} + \text{F}_2$, ИЗОЛИРОВАННЫХ В АРГОНОВЫХ МАТРИЦАХ

А.С. Внуков, Д. И. Давлятшин, С.Б. Осин

(кафедра физической химии, email: osb@phys.chem.msu.ru)

Сконструирована установка для исследования ИК-спектров продуктов реакции атомов металлов, получаемых при лазерном испарении, с фтором, изолированных в твердых аргоновых матрицах. Методика протестирована на исследовании ИК-спектров системы $\text{Cu} + \text{F}_2 / \text{Ar}$.

Методика лазерного испарения относительно млада и выгодно отличается от других методик испарения тем, что не требует охлаждения и экранирования испаряемого образца, а также подвода тока в вакуумную камеру. Кроме того, при помощи одного лазера можно с почти одинаковой эффективностью испарять как относительно легколетучие металлы (Al и Cu), так и труднолетучие (Mo, W и Nb) [1, 2]. В современных исследованиях методом матричной изоляции спектров систем UO_2 , $\text{U} + \text{F}_2$ [3], Ag, Au + O_2 [4], Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, $\text{Cu} + \text{N}_2$ [5], Nb_2O_5 [6], CuCl , CuCl_2 , CuBr_2 , $\text{NiCl}_2 + \text{O}_2$ [7] с использованием лазерного испарения применяли в основном твердотельные лазеры на иттрий-алюминиевом гранате (Nd-YAG) с длиной волны излучения 266, 532 и 1064 нм и энергией в импульсе от единиц до десятков мДж. Следует отметить, что при интерпретации ИК-спектров продуктов реакций атомов металлов с разными окислителями, изолированных в матрицах, самые интенсивные полосы были отнесены к молекулам, содержащим не более двух атомов металла. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что авторы работали в условиях, когда основными продуктами лазерного испарения металлов являются атомы металлов или небольшие кластеры.

В нашей лаборатории была сконструирована и изготовлена вакуумная камера (рис.1), аналогичная используемой в приведенных выше работах. Особенностью конструкции является то, что луч лазера проходит вне охлаждаемого оптического окошка, поскольку отверстие в нем уменьшает полезную площадь, на которой формируется матрица. Кроме того, в конструкции реализован магнитный привод вращения мишени, который гораздо проще установить в любую вакуумную камеру из немагнитного материала, чем механический (вращение мишени необходимо для предотвращения образования кратеров на поверхнос-

ти испаряемого вещества, что влечет за собой падение скорости испарения).

Экспериментальная установка состоит из следующих основных частей: ИК-спектрофотометр *Hitachi-225*, вакуумная камера, микрохолодильник с замкнутым циклом *Displex-202*, лазер ЛТИПЧ-8, система напуска инертного газа, система напуска фтора, вакуумная система откачки. Перед экспериментом проводили юстировку вакуумной камеры относительно спектрофотометра на максимальное пропускание, юстировку лазера, фокусирующей линзы и мишени друг относительно друга, юстировку зеркал резонатора лазера, а также откачку камеры при помощи ротационного форвакуумного и диффузионного паромасляного насосов в течение 10 (или более) ч. После этого оптическое окошко из CsI охлаждали до температуры ~16 К (контроль температуры осуществляли посредством градуированного полупроводникового диода). Затем с помощью игольчатых вентиля-нагревателей устанавливали потоки аргона и фтора, включали лазер, привод вращения мишени и в течение 1–3 ч проводили формирование матрицы. Скорость потока аргона устанавливали по дифференциальному сернокислотному манометру (по нашим оценкам она составляла ~10 ммоль/ч); потоки фтора и металла подбирали экспериментально по появлению полос в спектре. Значение потока фтора можно оценить следующим образом: когда охлаждение окошка не включено (т.е. газы не конденсируются на нем), устанавливается поток фтора (по количеству оборотов вентиля-нагревателя) и по вакуумметру регистрируется падение вакуума, после этого перекрывается поток фтора, устанавливается поток аргона так, чтобы падение вакуума не менялось, и измеряется поток аргона. Согласно такой оценке поток фтора был в 60–120 раз меньше потока аргона (т.е. составлял 0,08–0,17 ммоль/ч). Частота следова-

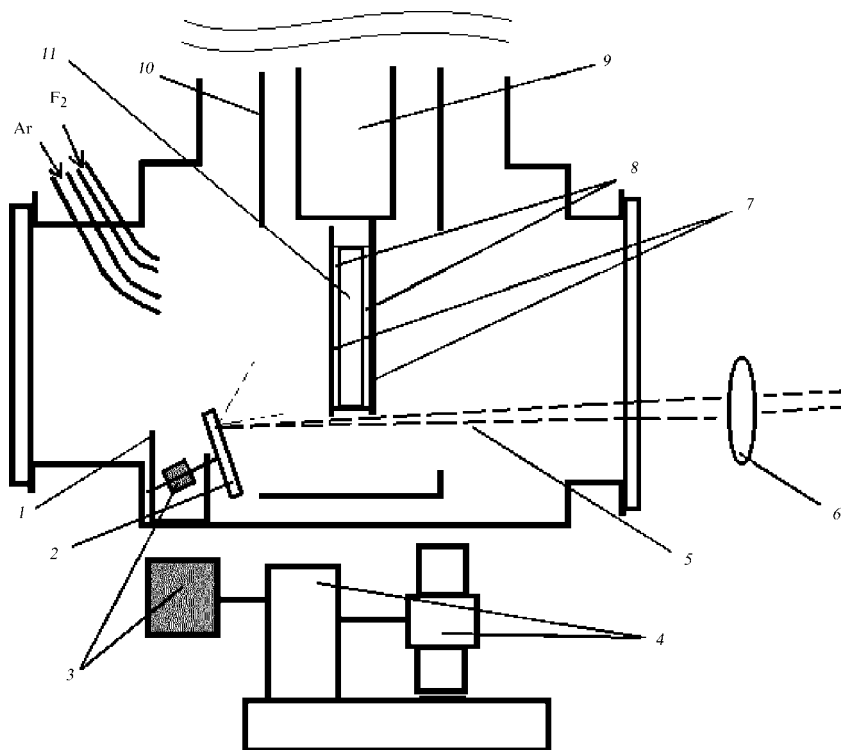


Рис. 1. Конструкция вакуумной камеры для исследования ИК-спектров продуктов реакции атомов металлов, полученных при лазерном испарении, с фтором, изолированных в твердых аргоновых матрицах: 1 – медная подставка, 2 – металлическая мишень, 3 – постоянные магниты, 4 – электродвигатель с редуктором, 5 – луч лазера, 6 – линза, 7 – медные держатели, 8 – индиевые прокладки, 9 – головка микроохладителя, 10 – радиационный экран, 11 – охлаждаемое оптическое окошко из CsI

ния импульсов лазера в номинальном режиме составляла 12,5 Гц. Длина волны излучения – 1064 нм. После напыления матрицы охлаждаемое окошко поворачивали на 90° и регистрировали ИК-спектр поглощения в диапазоне $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ со спектральной шириной щели около $1\text{--}3\text{ см}^{-1}$.

Методика была протестирована на примере исследования ИК-спектров продуктов реакции атомов меди с молекулами фтора, изолированных в твердом аргоне. Эта система выбрана, в частности, потому, что для возможного продукта реакции (CuF_2) имеются литературные данные по ИК-спектрам продуктов испарения твердого CuF_2 , изолированных в матрице из аргона [8].

В спектрах, кроме хорошо известных полос CO_2 и H_2O , были обнаружены: интенсивная полоса 1270 см^{-1} , слабые полосы 1260 , 1230 , 900 , 820 см^{-1} , интенсивная полоса $742,8\text{ см}^{-1}$, полоса средней силы $738,9\text{ см}^{-1}$, слабые полосы $734,3$ и $724,5\text{ см}^{-1}$, широкие полосы с максимумами около 684 , 624 , 612 , 584 , 500 см^{-1} и слабая полоса 520 см^{-1} . Фрагмент ИК-спектра в области $760\text{--}450\text{ см}^{-1}$ представлен на рис. 2.

Полосы 1270 , 1260 , 900 , 820 , 612 , 584 , и 520 см^{-1} наблюдались нами также в матричных спектрах фторидов других переходных металлов, полученных как при эффузионном испарении твердых образцов, так и

в проточном реакторе (Mn, Fe, Co, Cr, Ta, Ru, Pt, Rh и др.) [9], и, следовательно, не относятся к колебаниям молекул, содержащих атомы меди. Некоторые из этих полос могут быть предположительно отнесены к колебаниям молекул примесей, которые могут образовываться в вакуумной камере в результате взаимодействия фтора с вакуумной смазкой, кислородом и водой (последние могут в небольших количествах попадать в камеру через микротечи и с матричным газом, а также десорбироваться со стенок камеры). Точное отнесение этих полос затруднительно. Полосы поглощения с максимумами $742,8$ и $738,9\text{ см}^{-1}$ практически совпадают по положению и относительным интенсивностям с полученными Маргрейвом [8] в спектрах продуктов испарения твердого CuF_2 и с уверенностью могут быть отнесены к колебаниям $\nu_3(^{63}\text{CuF}_2)$ и $\nu_3(^{65}\text{CuF}_2)$ соответственно (соотношение изотопов ^{63}Cu : ^{65}Cu в естественной смеси составляет 69,17:30,83). Слабые полосы $734,3$ и $724,5\text{ см}^{-1}$ предположительно относятся к матричному расщеплению $\nu_3(\text{CuF}_2)$. Полоса $\sim 724\text{ см}^{-1}$ с частично разрешенной изотопной структурой по меди была также зарегистрирована в [8] и отнесена к матричному расщеплению полосы ν_3 дифторида меди. Отметим, что в спектрах не удалось обнаружить полос, которые можно было бы отнести к монофториду меди. По-видимому, условия эксперимента либо не позволяют получить эти молекулы в

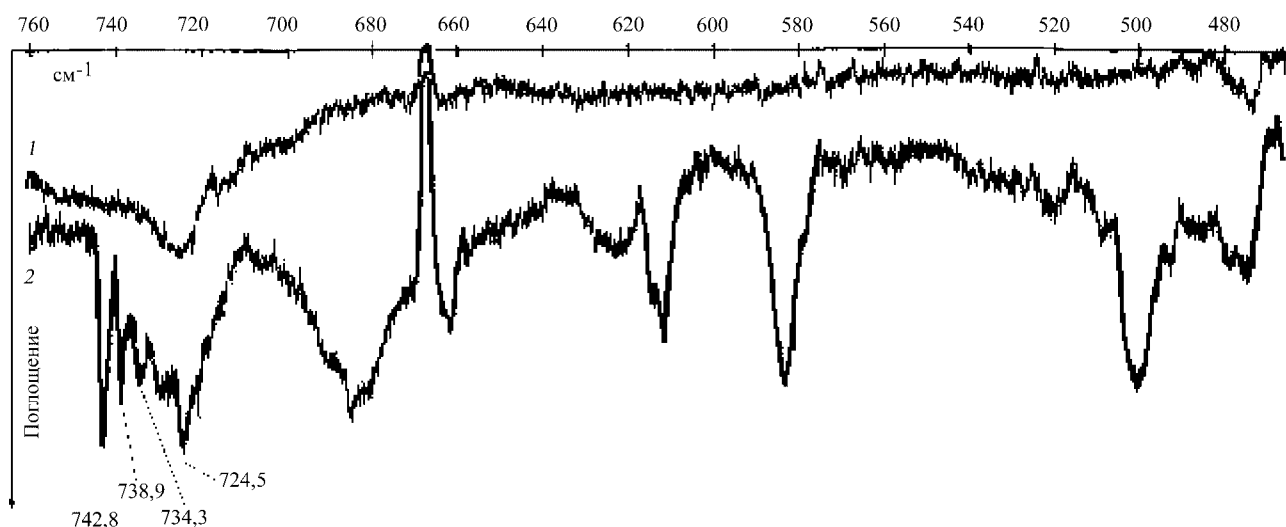


Рис. 2. ИК-спектр системы $\text{Cu} + \text{F}_2 / \text{Ar}$. Спектр оптического окна: 1 – до напыления матрицы, 2 – после напыления

достаточном количестве, либо температура подложки матрицы слишком высока и такие малые молекулы не стабилизируются и агломерируют. Широкие полосы 684 , 624 и 500 см^{-1} в работе [8] не упоминались. Они могут быть предположительно отнесены к полимеру Cu_nF_m . Образование полимера может быть связано как с наличием кластеров в продуктах лазерного испарения, так и с протеканием вторичных реакций в процессе соконденсации. Отнесение полосы 1230 см^{-1} затруднительно.

Таким образом, с помощью разработанной методики получен спектр системы $\text{Cu} + \text{F}_2$ в аргоне, практически идентичный зарегистрированному ранее при прямом испарении твердого образца.

Этот результат позволяет надеяться, что с помощью описанного выше метода могут быть получены данные по ИК-спектрам низших галогенидов и других труднолетучих переходных металлов (Mo, W, Ta и др.), которые в настоящее время практически отсутствуют в литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mele A., Giardini Guidoni A., Kelly R. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. **109**. P. 584.
2. Salle B., Chaleard C., Detalle C. et al. // Appl. Surf. Sci. 1999. **138**. P. 302.
3. Souter P. F., Andrews L. // J. Mol. Struct. 1997. **412**. P. 161.
4. Citra A., Andrews L. // J. Mol. Struct. 1999. **489**. P. 95.
5. Andrews L. // J. Elect. Spect. and Rel. Phenomena. 1998. **97**. P. 63.
6. Chen M., Wang X., Qin Q. // Appl. Surf. Sci. 2000. **156**. P. 16.
7. Zhang L., Zhou M., Chen M., Qin Q. // Chem. Phys. Lett. 2000. **325**. P. 447.
8. Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L. // High. Temp. Sci. 1969. **1**. P. 76.
9. Давлятшин Д. И. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000 г.

Поступила в редакцию 17.12.02

LASER ABLATION FOR EVAPORATION OF THE HARDLY VOLATILE METALS IN THE MATRIX SYNTHESIS. AN INVESTIGATION OF IR SPECTRA OF THE $\text{Cu} + \text{F}_2$ REACTION PRODUCTS USING THE AR MATRICES

A.S. Vnukov, D.I. Davliatshin, S.B. Osin

(Division of Physical Chemistry, email: osb@phys.chem.msu.ru)

Installation for research of IR spectra of products of reactions of metal atoms, generated by laser ablation, with fluorine isolated in solid argon matrixes is designed. The technique is tested on study of IR spectra of “ $\text{Cu} + \text{F}_2 / \text{Ar}$ ” system.