

УДК 535.338+621.373.826

ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГАЗОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. МОНООКСИДЫ И МОНОНИТРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. Я. Кузяков, Е. Н. Москвитина

(кафедра лазерной химии; e-mail: kuzyakov@laser.chem.msu.ru)

Развит внутриврезонаторный лазерный метод получения многолинейчатых электронных спектров промежуточных продуктов химических реакций. Метод применен для исследования спектров поглощения монооксидов и мононитридов, образующихся при взаимодействии паров тетрагалогенидов переходных металлов с кислородом и азотом. Изучена кинетика образования монооксидов и мононитридов. Обнаружены и зарегистрированы новые полосы в их электронно-колебательно-вращательных спектрах, что дало возможность определить отсутствующие ранее значения молекулярных постоянных для различных электронных состояний.

Открытие возможности измерять исключительно малые величины оптической плотности в спектрах поглощения веществ, помещенных внутрь резонатора лазера [1–3], привело к созданию нового высокочувствительного метода, который нашел широкое применение для исследования спектров пропускания атмосферы Земли [4], диагностики плазмы [5], определения сверхмалых концентраций атомов в аналитической химии [6], изучения кинетики химических реакций [7] и т.д.

Неослабевающий интерес к изучению молекул монооксидов и мононитридов переходных металлов обусловлен как той ролью, которую эти молекулы играют в высокотемпературных процессах, являясь промежуточными продуктами разрушения многих конструкционных материалов, так и возможностью получения на основе исследования их электронных спектров ценной информации о внутримолекулярных взаимодействиях, знание величин которых необходимо для расчетов их термодинамических функций методами статистической термодинамики. Информация о внутримолекулярных взаимодействиях используется также при выполнении *ab-initio* расчетов строения молекул.

Несмотря на многочисленные усилия исследователей, наши знания о строении оксидов и нитридов 4, 5, 6 групп неполны вследствие трудностей как получения, так и интерпретации их спектров. Трудность получения спектров связана с тем, что оксиды и нитриды переходных металлов – чрезвычайно тугоплавкие соединения, поэтому их экспериментальное получение в газовой фазе в количествах, достаточных для их изучения представляет собой не простую задачу. Возможно, этот факт является причиной того, что до настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о их спектрах поглощения. Трудность интерпретации спектров оксидов и нитридов переходных металлов связана с тем, что химическая связь в этих

молекулах обусловлена различными типами внутримолекулярных взаимодействий, вклады которых во многих случаях сравнимы, поэтому оказывается невозможным применять модели, в которых сначала выделяются главные взаимодействия, что существенно упрощает проблему анализа спектров.

В настоящей работе представлены результаты применения нового внутриврезонаторного лазерного метода для получения и исследования высокоинформативных спектров поглощения монооксидов и мононитридов переходных металлов 4, 5, 6 групп Периодической системы.

Основы метода

Общеизвестно, что отношение интенсивности излучения $I(\nu)$, прошедшего через слой вещества, к интенсивности излучения, падающего на этот слой, подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$I(\nu)/I_0(\nu) = \exp[-\sigma(\nu)nl], \quad (1)$$

где ν – частота излучения, n – концентрация поглощающих частиц, l – длина поглощающего слоя (длина кюветы), $\sigma(\nu)$ – сечение поглощения на частоте ν .

Для увеличения чувствительности метода, особенно при измерении малых поглощений, применяются многоходовые кюветы, в которых излучение многократно проходит через слой поглощающего вещества, увеличивая тем самым его эффективную длину. Однако возможное число проходов излучения через слой ограничивается тем, что интенсивность излучения быстро уменьшается после каждого прохода вследствие потерь при отражении на зеркалах и окошках кюветы.

Формула, описывающая ослабление излучения за счет поглощения в резонаторе лазера во внутриврезонаторном методе, имеет вид:

$$I(\nu)/I_0(\nu) = \exp[-\sigma(\nu)nct_{\text{реш}}l/L], \quad (2)$$

где c – скорость света, $t_{\text{ген}}$ – длительность генерации лазерного излучения, L – длина резонатора.

В отличие от многоходовой кюветы уменьшение интенсивности лазерного излучения за счет потерь в резонаторе компенсируется за счет усиления при прохождении излучения через активную среду лазера.

Однако эта компенсация происходит только для частотонезависимых потерь в полосе частот $\Delta\nu_{\text{ген}}$ генерации лазера (как правило, это рассеяние, поглощение окошками, потеря на зеркалах) [3].

Частотозависимые потери в резонаторе не компенсируются усилением в активной среде, поэтому с каждым проходом излучения через резонатор их величина будет возрастать; лазер как бы имитирует в этом случае многоходовую кювету. Следовательно, для успешного функционирования внутрирезонаторного метода необходимо, чтобы ширина области генерации $\Delta\nu_{\text{ген}}$ была бы много больше ширины области поглощения $\Delta\nu_{\text{погл}}$.

Наибольшая чувствительность внутрирезонаторного метода может быть достигнута при применении непрерывных лазеров [3].

Применение импульсных лазеров дало возможность регистрировать спектры поглощения с временным разрешением, которое ограничено длительностью генерации используемого лазера. Подбирая соответствующие длительности генерации ($t_{\text{ген}}$), можно наряду с временным разрешением получить также высокую чувствительность метода. Например, во внутрирезонаторном методе эффективная длина поглощающего слоя увеличивается в $ct_{\text{ген}}/L$ раз по сравнению с традиционно используемым однопроходным вариантом измерения поглощения, поэтому, выбирая длительность лазерной генерации $t_{\text{ген}} = 10^{-4}$ с, имеем величину эффективной длины поглощающего

слоя равную 3 км, если длина кюветы $l = 10$ см, а $L = 100$ см.

Экспериментальная часть

Молекулы монооксидов и мононитридов были получены как промежуточные продукты реакций тетрагалогенидов переходных металлов с кислородом и азотом, инициируемых электрическим разрядом.

Так как электронные спектры исследуемых молекул состоят из большого числа линий и расположены в широкой спектральной области, то для их одновременной регистрации были применены лазеры на органических красителях, обладающие областью генерации порядка десятка нанометров.

С целью получения наилучшего спектрального разрешения и избежания перекрытия тесно расположенных линий вращательной структуры эксперименты проводились при пониженном давлении, что уменьшало столкновительное уширение линий, а также обеспечивало выполнение условия $\Delta\nu_{\text{ген}} > \Delta\nu_{\text{погл}}$.

Созданная в нашей лаборатории установка, предназначенная для изучения спектров поглощения промежуточных продуктов химических реакций, состоит из трех частей: лазера на красителях, кварцевой разрядной трубки для получения исследуемых молекул и спектрографа с высокой разрешающей силой. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Были использованы импульсные лазеры на красителях с ламповой накачкой с длительностью импульса $\sim 10^{-5}$ с. Это дало возможность получать спектры с разрешением во времени приблизительно равным времени генерации, поскольку для регистрации спектра было достаточно одной вспышки лазера. Оказалось возможным при

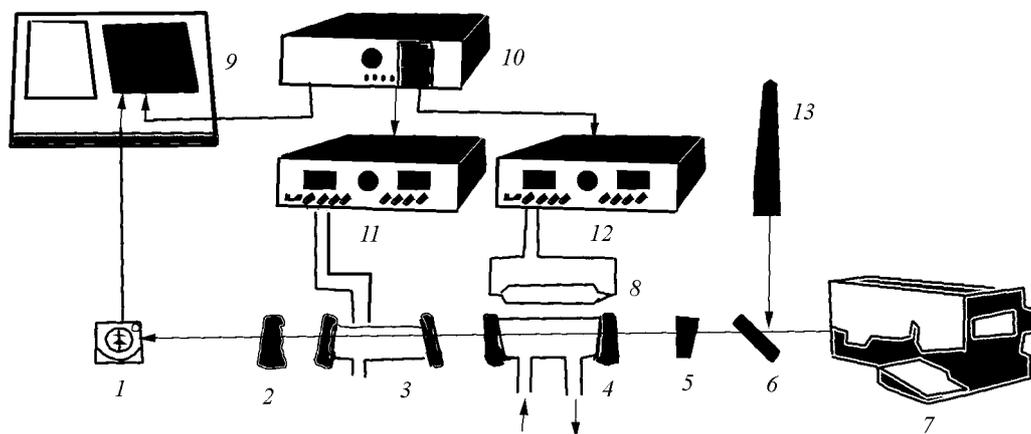


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – фотодиод; 2, 5 – диэлектрические зеркала, 3 – реактор, 4 – кювета с красителем, 6 – светоделитель, 7 – спектрограф, 8 – импульсная лампа, 9 – осциллограф, 10 – генератор задержанных импульсов, 11, 12 – блоки питания, 13 – He-Ne-лазер

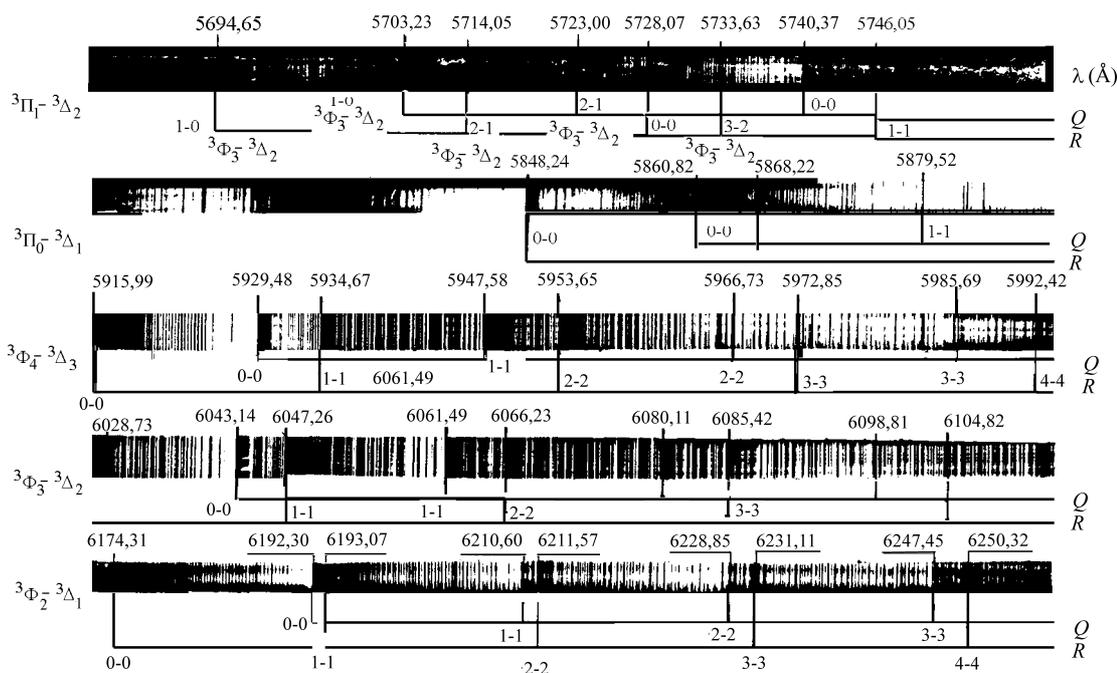


Рис. 2. Электронный спектр поглощения молекулы NbN, полученный методом ВРЛС

изучении кинетики реакций выбрать для регистрации спектров тот момент времени, при котором концентрация исследуемых частиц была бы максимальной.

Резонатор лазера на красителях образован сферическими диэлектрическими зеркалами (2) и (5) с радиусами кривизны $R_1 = 1,5$ м и $R_2 = 4$ м, с коэффициентами отражения $R_1 = 98\%$ и $R_2 = 99,8\%$. Общая длина резонатора составляла 70 см. Кварцевый реактор длиной 30 см и диаметром 2 см, помещенный в резонатор лазера, заполнялся смесью паров тетрагалогенида металла с азотом или кислородом. Для облегчения пробоя к смеси добавляли аргон. Общее давление смеси в реакторе составляло несколько мм рт. ст. Исследуемые молекулы образовывались в результате вторичных реакций при разряде через газовую смесь конденсатора емкостью 0,1 мкФ, заряженного до напряжения 10 кВ. Длительность разрядного импульса составляла 30 мкс на полувысоте.

Генератор задержанных импульсов (10) позволял менять задержку между началами инициирующего импульса и импульса лазерной генерации в диапазоне 0–3000 мкс. Задержка контролировалась с помощью фотодиода (1) и двухлучевого осциллографа (9). В качестве активных сред использовались растворы как индивидуальных красителей (родамин незамещенный, родамин 6Ж, родамин В, оксазин-17, крезил-виолет, ЛК-678, ЛК-740, ЛК-790), так и их смеси с различными концентрациями компонентов в изопропиловом спирте. Перекрывался спектральный диапазон 550–850 нм при ширине полосы генерации одного красителя 10–20 нм.

Для получения спектра генерации без проявления интерференционной структуры окошки кюветы с красите-

лем были сделаны клиновидными ($\approx 10^\circ$ к оптической оси), а окошки разрядной трубки толщиной 20 мм располагались под углом Брюстера.

Если тетрагалогенид переходного металла (MeCl_4) не имел достаточной упругости пара при комнатной температуре, то для получения необходимого давления пара кварцевый реактор с твердым MeCl_4 нагревался до температуры 150–300°.

В начальной стадии разряда (область задержек 0–20 мкс) наблюдаются интенсивные спектры атомов металла и атомов азота. В дальнейшем интенсивность этих спектров уменьшается и начинает расти интенсивность молекулярных спектров вследствие реакций между атомами металла и кислорода или азота. Поскольку различные продукты достигают своей максимальной концентрации в различные моменты времени, то, регистрируя спектры поглощения с определенной задержкой относительно инициирующего импульса тока, оказалось возможным получать молекулярные спектры, практически свободные от наложения атомных линий металлов. Как правило, эти задержки варьировались в пределах от 60 до 150 мкс.

Выбор условий регистрации молекулярных спектров являлся важным моментом исследования, так как при высоких концентрациях атомных или молекулярных частиц спектр генерации, первоначально непрерывный в достаточно широкой спектральной области, преобразовывался в дискретный, т.е. генерация наблюдалась только в отдельных узких областях. Вид спектра искажался вплоть до сужения области генерации до нескольких отдельных линий. Выяснение механизма этого явления требует дальнейших исследований. Возможно, что это явление связано

Результаты исследования монооксидов и мононитридов

Молекула	Исследованные электронные состояния	Число зарегистрированных полос	Полученные результаты	Литература
TiO	$X^3\Delta, A^3\Phi, V^3\Pi, C^3\Delta$	80 (из них 28 новых)	Для состояния $V^3\Pi$ впервые получены колебательные постоянные $\omega'_e = 874,36 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 5,32 \text{ см}^{-1}$.	[8]
ZrO	$a^3\Delta, A^3\Phi, d^3\Pi$	204 (из них 100 новых)	Для состояний $d^3\Pi$ и $A^3\Phi$ получены наиболее надежные значения $\omega'_e = 846,36 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 3,076 \text{ см}^{-1}$ и $\omega'_e = 856,674 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 3,198 \text{ см}^{-1}$ соответственно.	[9]
HfO	$X^1\Sigma, b^3\Pi_0+, b^3\Pi_1$	35 (из них 16 новых)	Для состояний $X^1\Sigma, b^3\Pi_0+, b^3\Pi_1$ получены наиболее точные значения $\omega''_e = 974,74 \text{ см}^{-1}$, $\omega''_{ex''e} = 3,31$; $\omega'_e = 914,26 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 3,39$; $\omega'_e = 907,05 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 3,38$ соответственно. Обнаружено новое электронное состояние $c^3\Sigma^+$.	наст. раб.
MoO	$A^5\Pi, X^5\Pi, a^3\Delta$	32 (из них 28 новых)	Обнаружено новое электронное состояние $a^3\Delta$, впервые определены значения $\Delta G'_{1/2} = 980 \text{ см}^{-1}$ для $X^5\Pi$ и $\Delta G'_{1/2} = 854 \text{ см}^{-1}$ для $A^5\Pi$.	[10, 11]
WO	A, B, C и 10^+	27 (из них 20 новых)	Обнаружены два новых электронных состояния, определены их вращательные постоянные. Впервые определены колебательные постоянные A, B и C состояний $\omega'_e = 953 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 5,8 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e = 987 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 1,4 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e = 957 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 11,8 \text{ см}^{-1}$ соответственно.	[10–12]
TiN	$X^2\Sigma^+, A^2\Pi$	52 (из них 36 новых)	Для состояния $A^2\Pi$ впервые получены колебательные постоянные $\omega'_e = 970,82 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 10,55 \text{ см}^{-1}$, для состояния $X^2\Sigma$ получены наиболее надежные значения $\omega'_e = 1049,34 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 4,7 \text{ см}^{-1}$. *	[13]
ZrN	$X^2\Sigma^+, A^2\Pi, a^2\Delta$	34 (из них 28 новых)	Впервые получены значения колебательных постоянных для $X^2\Sigma^+, A^2\Pi$ и $a^2\Delta$ состояний. $\omega''_e = 991,8 \text{ см}^{-1}$, $\omega''_{ex''e} = 8,07 \text{ см}^{-1}$; $\omega'_e = 889,8 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 6,32 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e = 988 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 5,5 \text{ см}^{-1}$ соответственно.	[14, 15]
NbN	$X^3\Delta, V^3\Phi, C^3\Pi$	49 (из них 29 новых)	Впервые получены значения колебательных постоянных для $X^3\Delta$ и $V^3\Phi$ состояний $\omega''_e = 1043,95 \text{ см}^{-1}$, $\omega''_{ex''e} = 4,18 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e = 994,25 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 4,27 \text{ см}^{-1}$. **	[15–18]
MoN	$X^4\Pi, A^4\Pi, a^2\Pi$	69 (из них 55 новых)	Впервые получены значения колебательных постоянных $X^4\Pi$ и $A^4\Pi$ состояний: $\omega''_e = 1070,52 \text{ см}^{-1}$, $\omega''_{ex''e} = 6,41 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_e = 986,64 \text{ см}^{-1}$, $\omega'_{ex'e} = 5,06 \text{ см}^{-1}$. Обнаружено новое электронное состояние $a^2\Pi$, определено значение $\Delta G'_{1/2} = 990 \text{ см}^{-1}$.	[15, 19, 20]

Примечание. * Для молекулы мононитрида титана было зарегистрировано в несколько раз больше полос, чем при использовании даже пентиметровой разрядной трубки с многоходовым устройством [21]. Были зарегистрированы 33 полосы молекулы $Ti^{15}N$, для которой также получены молекулярные постоянные. Полученные нами значения постоянных были подтверждены в работе [22].

** Были зарегистрированы 42 полосы молекулы $Nb^{15}N$, для которой получены молекулярные постоянные.

с многолинейчатый характером спектра и возникновением инверсной заселенности.

Спектры регистрировались на спектрографе ДФС-3 со специально профилированной дифракционной решеткой 75 шт/мм, длиной 140 мм, работающей в 24–28 порядках. Обратная линейная дисперсия составляла 0,1 нм/мм. Точность определения положения неперекрываемых линий (свободных от наложения соседних линий) вращательной структуры $0,03 \text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Вследствие того, что кривые потенциальной энергии основного и многих возбужденных состояний монооксидов и мононитридов мало сдвинуты относительно друг друга, т.е. при возбуждении межъядерное расстояние основного состояния изменяется незначительно, то, согласно принципу Франка–Кондона, вся интенсивность электронного перехода будет сосредоточена в полосах с $\Delta\nu = 0$. Методами традиционной спектроскопии часто невозможно измерить

положение малоинтенсивных полос с $\Delta\nu \neq 0$, поэтому во многих работах были обнаружены и измерены только положения наиболее интенсивных полос с $\Delta\nu = 0$. Такая ситуация приводила к тому, что точные значения колебательных постоянных для основного и возбужденных состояний оказывались неустановленными.

Внутрирезонаторный метод благодаря своей сверхвысокой чувствительности позволил во многих случаях детектировать полосы с $\Delta\nu \neq 0$, интенсивность которых очень мала (имеющих очень слабые канты), что дало возможность рассчитать значения колебательных постоянных как ω_e , так и $\omega_e x_e$. В тех случаях, когда в литературе были известны полосы с $\Delta\nu \neq 0$, удалось измерить положения значительно большего числа полос в этих секвенциях, что увеличило надежность и точность определения колебательных постоянных. Были также обнаружены и измерены положения полос, которые отнесены нами к новым электронным переходам.

Трудность изучения колебательных полос в электронных спектрах монооксидов и монокридов связана также с особенностями их вращательной структуры, а именно: а) электронные состояния во многих случаях имеют высокую мультиплетность, что обуславливает наличие большого числа ветвей в каждой полосе; б) в каждой полосе проявляется много линий вращательной структуры,

поскольку для получения исследуемых молекул используются высокотемпературные источники, что приводит к сдвигу максимума интенсивности в ветвях к высоким значениям вращательного квантового числа; в) канты полос часто выражены неотчетливо из-за того, что вращательная структура соседних полос перекрывает друг друга. На рис. 2 приведен пример, иллюстрирующий наблюдаемые нами колебательные полосы в электронном спектре NbN.

Критический анализ литературных данных о точности определения колебательных постоянных в различных электронных состояниях вышеупомянутых молекул выявил недостатки в проведении анализа колебательной структуры в спектрах некоторых электронных переходов вследствие регистрации недостаточного числа полос для расчетов колебательных постоянных.

Внутрирезонаторный метод был применен для обнаружения и регистрации полос, позволяющих рассчитать уточненные величины колебательных постоянных. При исследовании спектра конкретной молекулы особое внимание было уделено тем спектральным областям, в которых находятся интересующие нас полосы. Результаты исследования монооксидов и монокридов переходных металлов методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сучков А.Ф. Препринт ФИАН. М., Физический ин-т АН. 1970. С. 13.
2. Саркисов О.М., Свириденков Э.А. // ЖПС. 1981. **35**. С. 775.
3. Свириденков Э.А. // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 1981.
4. Sinitsa L.N. // Atmos. Oceanic. Opt. 1995. **8**. P. 80.
5. Arhmedzhanov R., Ryazanov Yu. V. Proceedings of SPIE. Washington USA: SPIE. 1998. **3342**. P. 167.
6. Харрис Т.Д. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия. М., 1986. С. 412.
7. Bryukov M.G., Kachanov A.A., Timonen K. et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. **208**. P. 392.
8. Степанов П.И., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. **24**. С. 442.
9. Stepanov P.I., Moskvitina E.N., Kuzyakov Yu.Ya. // Spectrosc. Lett. 1988. **21**. P. 225.
10. Кузяков Ю.Я., Москвитина Е.Н., Филиппова Е.М. // Химическая физика. 1998. **17**. С. 17.
11. Kuzyakov Yu.Ya., Moskvitina E.N., Filippova E.M. // Spectrosc. Lett. 1987. **30**. 1057.
12. Шаховкин О.Б., Степанов П.И., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. **31**. С. 145.
13. Степанов П.И., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1984. **25**. С. 15.
14. Степанов П.И., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. **29**. С. 147.
15. Kuzyakov Yu.Ya., Moskvitina E.N. Proceedings of SPIE. Washington USA: SPIE. 1998. **3342**. P. 148.
16. Пазюк Е.А., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. **26**. С. 418.
17. Пазюк Е.А., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. **26**. С. 612.
18. Pazuok E.A., Moskvitina E.N., Kuzyakov Yu.Ya. // Spectrosc. Lett. 1986. **19**. P.627.
19. Pazuok E.A., Moskvitina E.N., Kuzyakov Yu.Ya. // Spectrosc. Lett. 1988. **21**. P. 447.
20. Пазюк Е.А., Москвитина Е.Н., Ковба В.М. и др. //ЖСХ. 1987. **28**. С.10
21. Douglas A.H., Veillette P.M. // J. Chem. Phys. 1980. **72**. P. 5378.
22. Brabharan K., Coxon J.A., Yamashita A.B. // Can. J. Phys. 1985. **63**. P. 1004.

Поступила в редакцию 26.03.01