第 36 卷 第 9 期　　物 理 学 报　　Vol. 36, No. 9
1987 年 9 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Sept., 1987

紫外激光解离羰基铁生成超细粉末*

林金谷　苏 阳　单 军　杨君慧　傅克坚
（中国科学院物理研究所）

1986 年 9 月 10 日收到

提　　要

利用中等能量（～20mJ/pulse）紫外激光作为光源，照射含有 10—20Torr 的羰基铁气体池，已获得羰基铁解离所生成的超细粉末．经现代的物理仪器进行分析，辨认其粉末含有氧化铁、碳化铁和小量晶态铁或碳、氧等产物．粉末颗粒均匀性好，直径在 300—400 Å，具有催化活性．

适当增加激光功率密度，亦可在气体池的通光窗片上沉积一层铁膜，由 X 射线荧光测定．

一、引　　言

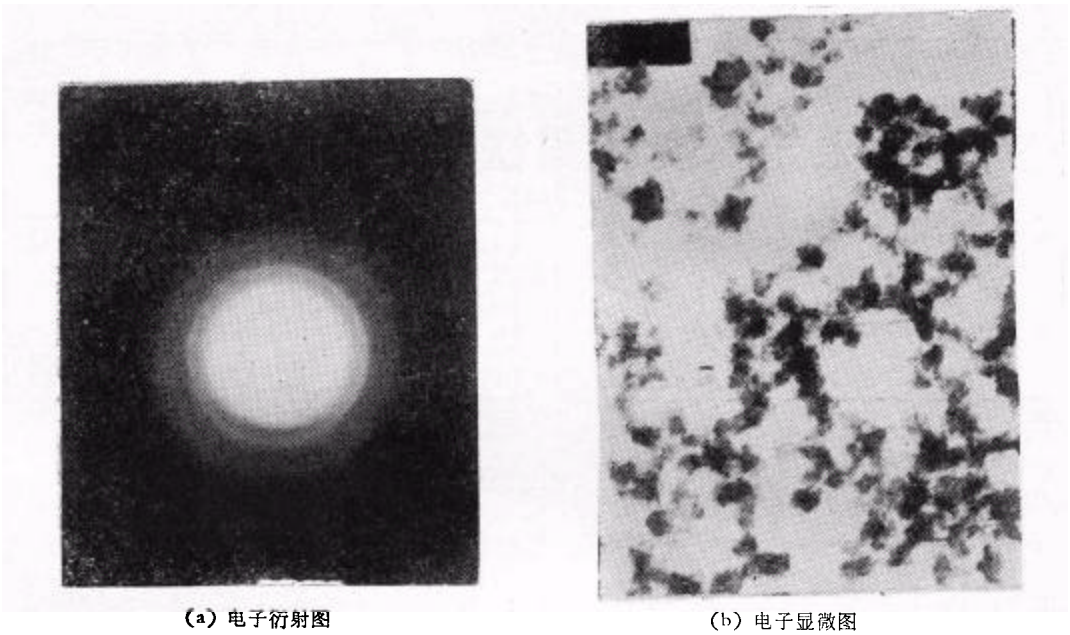
光解反应是光化学反应中最重要的基础反应．目前有机金属光化学是这个领域中很活跃的分支[1]，其原因之一，是由于过渡金属有机化合物在光的辐照下，使其失去一个或数个配位体，形成含有不饱和配位体的中间络和物．这是一种新型的催化剂，它具有很高的催化活性[2,3]．探索光解离的中间产物是很有意义的．Yardley[4,5] 曾用紫外激光辐照羰基铁等，借助化学冷冻法收集产物，根据气相色谱分析来推测中间产物．近年来，由于激光瞬态光谱技术的迅速发展，为研究中间产物提供了有力的手段．傅克坚等人[6] 曾用低能量紫外激光解离气态羰基铁，同时用多光子电离光谱和质谱相结合的方法检测出解离的配位体 CO 及一系列中间产物．Weitz[7-9] 用低能量的紫外光解离羰基铁，而用红外瞬态光谱研究中间的络合物．

本文用中等能量的紫外激光，解离气态的羰基铁，并对所生成的产物的化学组分和结构，利用透射式电子显微镜、表面电子能谱、X 射线物相分析、傅里叶红外光谱及红外光声光谱等物理手段进行了表征研究．

二、实 验 部 分

本实验用了三种激光器：Nd: YAG(Quanta-Ray) 的三倍频，波长为 355nm；氮分子激光器，波长为 337.1nm；准分子激光器，波长为 308nm．气相羰基铁的取样是在真空系统中进行的．将液态的羰基铁，经低温冷冻去气后，靠其蒸气压，充入三窗口气体池内．分

* 国家自然科学基金资助的课题．



(a) 电子衍射图　　(b) 电子显微图

图 1

别用这三种紫外光源进行光解离实验.

1. 在 355nm 紫外激光辐照下(单脉冲能量约几十毫焦耳),气态反应池中有灰黑色粉末生成,同时在激光照射的窗片上有金属膜形成.

利用透射式电子显微镜对粉末直接进行观察和拍照 (见图 1),并测出粉末颗粒直径为 300—400 Å,颗粒均匀性较好. 在激光解离的产物中,发现有少量发亮的较大颗粒生成,颗粒直径约 3000 Å,从电子衍射图判认为晶态铁,如图 2 所示. 通过 X 射线衍射及 XPS 分析表明,超细粉末主要由 Fe_3C 和 Fe_2O_3 组成,见图 3.

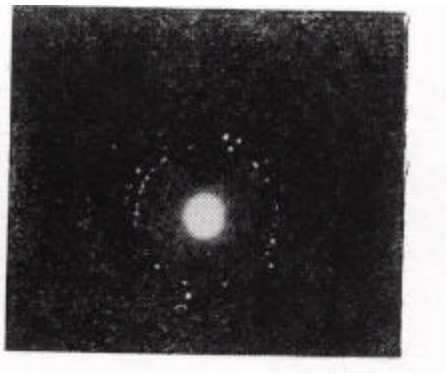


图 2　电子衍射图

在通光窗片上沉积的金属膜,经能量色散 X 射线荧光仪分析证实为铁膜,见图 4. 膜的均匀性主要取决于激光在表面上各点的强度是否均匀.

2. 在 337.1nm 紫外激光辐照下,反应池内有红棕色兼黑色粉末生成,激光能量为 7mJ,但窗片上没有沉积金属膜. 用美国 Nicolet 170 SX 型傅里叶变换红外光谱仪进行考察,基本可确认粉末为 Fe_2O_3,见图 5 和图 6. 经 X 射线衍射图进一步证实为 Fe_2O_3.

3. 在 308nm 紫外激光辐照下,生成红棕色粉末,利用电子能谱仪进行考察,从它的特征峰判认表面原子比为 C:O:Fe = 16:4.7:1.0,其中 Fe 主要以 Fe_2O_3 形式存在,见图 3. 同时,也发现在通光窗片上沉积了明亮的金属铁膜,膜的均匀性比较好,并对激光有很强的反射.

激光光解离羰基铁的产物分析详见表 1.

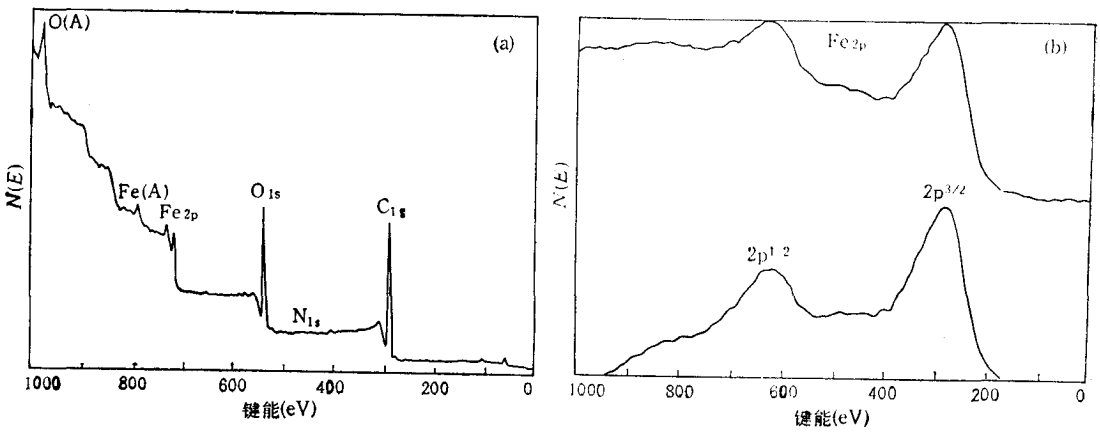


图 3 X 射线光电子光谱

表 1

辐照波长 (nm)	脉冲重复率 (pps)	光子能量 (eV)	激光功率密度 (MW/cm^2)	羰基铁气压 (Torr)	粉末颜色	产物分析	
						检测手段	结 果
			1.0	10	黄	透射电子显微镜显微图	颗粒直径 300—400 Å
			2.0	17	红棕绿	XPS	Fe_2O_3, Fe_3O_4
			4.0	17	绿	X射线衍射 $d(Å)=\begin{cases}1.5147\\2.005\\2.453\end{cases}$	Fe_2C
355	10	3.49	4.0	15	银黑	能量色散X射线荧光仪	铁 膜
			4.6	23	黑绿	X射线衍射 $d(Å)=\begin{cases}1.998\\2.063\\2.45\end{cases}$	Fe_3C
			8.0	27	棕灰	电子衍射 $d(Å)=\begin{cases}2.005、1.408\\1.197、0.905\end{cases}$	晶态铁微粒
337.1	1	3.68	1.4	17.5	红棕	X射线衍射图 $d(Å)=\begin{cases}2.09, 6.19\\4.14, 3.03\end{cases}$	ηFe_2O_3
			1.4	18	红棕黑	红外(光声)光谱	Fe_2O_3
308	1.5	4.03	4.0	15.8	红棕	ESCA 表面电子谱	表面原子比为 C:O:Fe = 16:4.7:1.0 Fe_2O_3 形式存在
			5.4	12.5	银黑	能量色谱X射线荧光仪	铁 膜

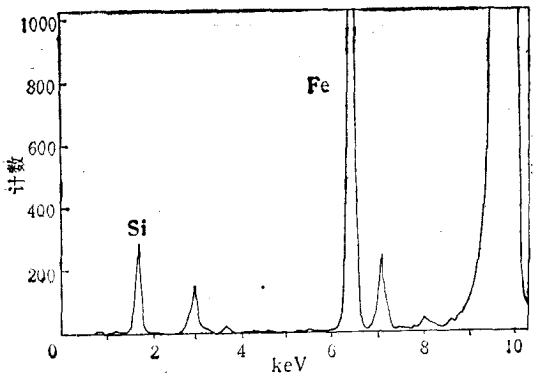


图 4　X 射线能量色散谱

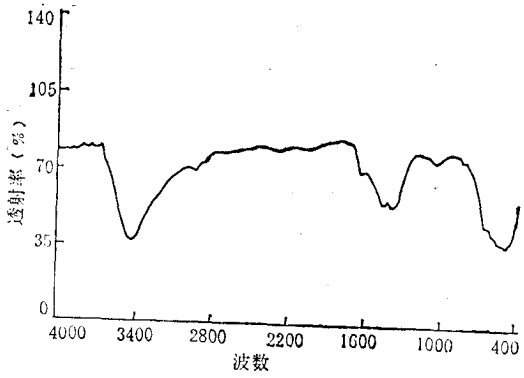


图 5　红外光谱

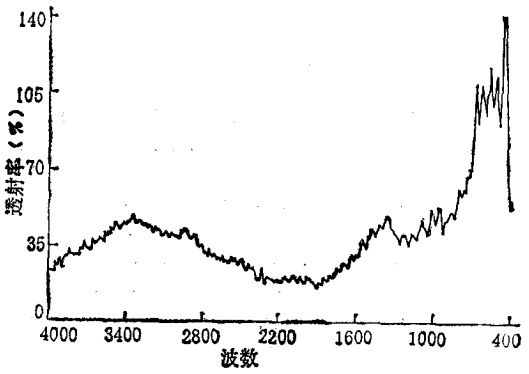


图 6　红外光声光谱

三、结果与讨论

从表 1 列出的产物分析结果看，产物主要由氧化铁和碳化铁组成．在 355 nm 激光辐照下，激光功率密度较小时（$\sim 2.0 \times 10^6 W/cm^2$），主要得到 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 粉末；激光功率密度适当增加时（$\sim 4.0 \times 10^6 W/cm^2$），在粉末中发现了 Fe_2C；再增大激光功率密度（$\sim 4.6 \times 10^6 W/cm^2$），粉末中发现 Fe_3C．在氮分子激光和准分子激光辐照下，得到的粉末主要是氧化铁．粉末的颜色和数量与激光功率密度有关．激光功率密度大时，粉末以黑色为主；激光功率密度降低时，粉末以红棕、黄和绿色为主，粉末的数量也明显变少．

在紫外激光光解离羰基铁生成超细粉末的实验中，在生成的粉末中发现有少量晶态铁颗粒存在，并且在生成粉末的同时窗片上也沉积了一层铁膜．Rehn 等人[10] 在低蒸气压下，用高峰值功率、高重复频率（100pps）准分子激光器解离羰基铁时，沉积出比较好的铁膜，并认为高重复频率对形成金属膜很重要．而在我们的实验条件下，用低重复频率（≤10pps）也沉积出比较好的铁膜，膜的质量主要与激光束的均匀性有关．在比较低的激光功率密度（$<1 \times 10^6 W/cm^2$）辐照下，反应池内仍有粉末生成，但数量比较少，延长激光照射时间未见到粉末明显增多；同时通光窗片上的铁膜开始消失，被沉积的粉末代替．对上述现象的深入解释，及粉末和晶态铁颗粒的生成机理的解释工作还有待进行．我们初步认为发生上述现象的主要原因是由于降低激光功率密度后，使多光子过程发生的几率变小，解离羰基铁发生困难．根据羰基铁可获得产物通道的解离阈值为 2—6.1eV[11]，解离出金属铁原子的解离阈值为 6.1eV．而我们所用激光最大的光子能量也只有 4eV，不足以解离出铁原子．但在 355nm 和 308nm 激光辐照下，当激光功率密度足够大时，均发现铁膜出现并有少量晶态铁颗粒生成．因此，可以认为在较高紫外激光功率密度下，所有金属配位体的断裂是由于多光子吸收的结果．

紫外激光光解离羰基铁得到如下结果:

1. 得到颗粒均匀、比表面积大,具有良好催化活性的 Fe_2O_3, Fe_3C 和 Fe_3O_4 超细粉末。为利用激光技术制备比表面积大、颗粒均匀的高效催化剂探索一条新途径.

2. 在粉末中发现有少量的晶态铁颗粒.

3. 沉积出了质量比较好的铁膜. 激光沉积技术 (LCVD) 已经发展得相当成熟[10],并已应用到微电子学等领域,这方面工作也十分有意义.

本工作是在李荫远研究员和张志三研究员的支持下进行的. 分析工作得到俞育德、樊汉杰、胡伯清、盛世善、卢为琴、薛进敏和高淑静等同志的大力支持. 在此一并致谢.

参 考 文 献

[1] J. P. Collman and L. S. Hegedus, Principle and applications of organotransition metal Chemistry, University Science Books, Millraley, C (1980).
[2] Ke-Jian Fu, R. L. Whetten and E. R. Grant, Industrial and Engineering Chemistry Product Research Development, **23**(1984), 33.
[3] R. L. Whetten, Ke-Jian Fu and E. R. Grant, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 3769.
[4] G. Nathanson, B. Gittin, A. M. Roson and J. T. Yardley, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 361.
[5] J. T. Yardley, B. Gittin, G. Nathanson and A. M. Rosan, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 370.
[6] R. L. Whetten, K. J. Fu and E. R. Grant, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983), 4899.
[7] A. J. Quderkirk and E. Weitz, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983), 1089.
[8] T. A. Seder, S. P. Church, A. J. Quderkrik and E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1985), 1432.
[9] T. A. Seder, S. P. Church and E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986), 1084.
[10] P. J. Love, R. T. Loda, P. R. La Roe, A. K. Green and V. Rehn, in Laser-controlled Chemical Processing of Surfaces, A. W. Johnson, D. J. Ehrlich, H. R. Schlossberg, eds., Elsevier, New York, (1983).
[11] R. G. Bray, P. E. Seidler, J. S. Gether and R. L. Woodin, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986), 1312.

ULTRAFINE POWDERS PRODUCED BY U-V LASER PHOTOLYS OF IRON PENTACARBONYL

LIN JIN-GU SU YANG SHAN JUN YANG JUN-HUI FU KE-JIAN
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Photodissociation of $Fe(CO)_5$ have been achieved using U-V laser as the photolysis source. A middle- energy U-V laser pulse (~20 mJ/pulse) is directed into a specially designed gas cell which typically contains 10—20 Torr of $Fe(CO)_5$.

We have obtained some ultrafine powders from U-V laser photolys of Iron-pentacarbonyl in gas cell. Through the analysis of products by using modern physical instruments, we identify that the resulting powders are iron oxide, ironcarbide; they also contain a little crystalline state of iron or carbon and oxygen. The particles in the powders are uniform in size (300—400 Å) and have catalytical activity.

At appropriate laser power densities, U-V laser photodecomposition of $Fe(CO)_5$ has also achieved to produce Fe film on the window of the gas cell. The film composition was examined by X-ray fluorescence.