

УДК 621.375.826:541.141.1

ОКИСЛЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО ЗОЛОТА, СТИМУЛИРОВАННОЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А. Б. Крынецкий, А. А. Рухадзе, С. С. Фадеева

Представлены экспериментальные результаты по окислению коллоидного золота $Au(O)_k$ излучением эксимерного лазера. Показано, что основным механизмом, определяющим окисление $Au(O)_k$, является генерация радикалов, стимулированная лазерным излучением. Квантовый выход процесса окисления $Q_0 = 0,87 \pm 0,05$.

Селективное лазерное воздействие на процессы, протекающие в растворах, расширяет возможности физической химии. В настоящее время изучены фоторедокс-процессы, в которых исследовались селективное восстановление или окисление выбранных реагентов. Основной проблемой в этих исследованиях является выбор полосы поглощения ионов металла, которая используется для лазерной стимуляции редокс-процесса.

В то же время, электронно-колебательное возбуждение органического редокс-реагента резонансным лазерным излучением должно сказываться на характере протекающих процессов восстановления или окисления ионов металла.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по воздействию лазерного излучения на раствор коллоидного золота. В экспериментах использовался импульсный эксимерный $XeCl$ лазер со следующими характеристиками: $\lambda = 308$ нм, длительность импульса излучения $\tau = 22$ нс, частота повторения $F = 10$ Гц, выходная мощность $P = 50$ МВт.

Раствор $Au(O)_k$ облучался в кварцевой кювете. Контроль за протекающим в растворе процессами осуществлялся с помощью спектрофотометра "Хитачи-330" с разрешением $\pm 0,07$ нм. Точность определения положения центра полосы поглощения $\pm 0,2$ нм. Точность измерения коэффициента поглощения $\pm 0,1\%$. В экспериментах использовался раствор коллоидного золота с концентрацией 2 мМ $Au(O)_k$ в $0,5$ М HCl в комбинации с редокс-реагентом $0,1$ М CH_3COOH .

Спектр поглощения стартового раствора коллоидного золота представлен на рис. 1 (кривая 1). Центр полосы поглощения $Au(O)_k$ расположен при 520 нм, полоса переноса заряда ($L \rightarrow M$), характерная для ионов Au , в спектре поглощения раствора отсутствует. При лазерном облучении коллоидного раствора вместе с редокс-реагентом (CH_3COOH) в течение 1 мин раствор полностью обесцветился и в спектре раствора появилась полоса переноса заряда, соответствующая иону $Au(+3)$ (рис. 1, кривая 2).

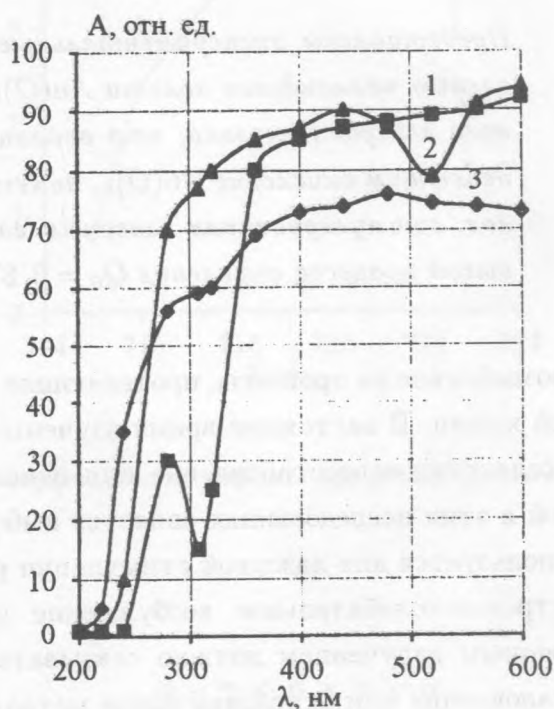
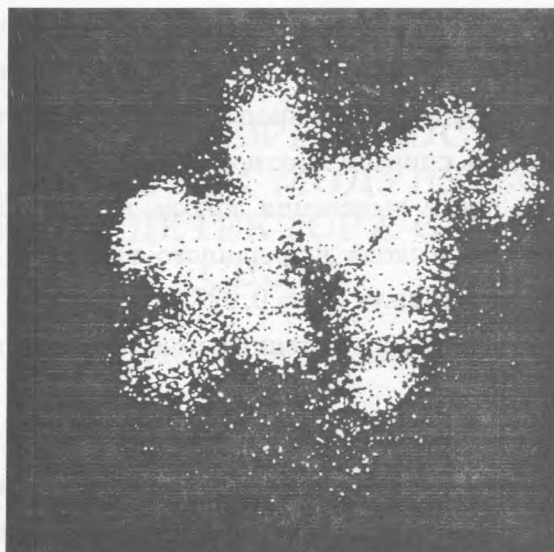


Рис. 1. Спектр поглощения облучаемого раствора: кривая 1 — спектр поглощения $Au(O)_k$, кривая 2 — спектр поглощения $Au(+3)$, кривая 3 — спектр поглощения раствора, содержащего кластерные соединения $Au(O)_n$.

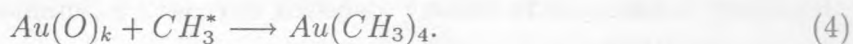
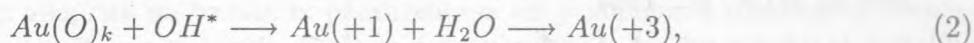
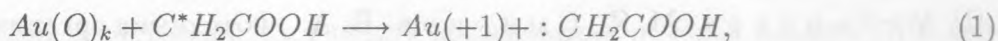
Механизм растворения (окисления) коллоидного золота можно объяснить, исходя из модели окисления $Au(O)_k$ химически активными радикалами. При лазерном облучении CH_3COOH происходит радиационное возбуждение молекул R_A , переводящее их в радикалы (или радикальные комплексы). Согласно [1], в результате радиационного воздействия на уксусную кислоту возможны фотопроцессы, приводящие к появлению радикалов C^*H_2COOH , CH_3COO^* , CH_3^* , O^*H .



300 нм

Рис. 2. Кластерные соединения $Au(O)_n$, полученные при восстановлении $Au(+3)$ лазерным излучением.

Таким образом, в облучаемом растворе коллоидного золота с атомами $Au(O)_k$ будут взаимодействовать фотохимически активные радикалы, образуя комплексные соединения золота в растворе:



Структура лигандного окружения комплексного соединения, получаемого при лазерном окислении коллоидного золота в HCl в присутствии CH_3COOH , требует специальных исследований, поскольку в результате лазерного фотосинтеза в растворе могут получаться координационные соединения золота, имеющие лигандное окружение в виде ионов Cl^- или комбинированное – хлороацильное окружение (CH_3COO^- , Cl^-).

Исходя из того, что центр полосы поглощения полученного соединения ($\lambda_1 = 304 \text{ нм}$) не совпадает с центром полосы поглощения иона $Au(+3)$ в растворе $0,5M HCl +$

1 M CH_3COOH ($\lambda_2 = 318$ нм), можно предположить, что в полученном координационном соединении золота доминируют хлороацильные лиганды.

Для проверки этого предположения был выполнен эксперимент по лазерному восстановлению ионов золота $Au(+3)$ из полученного соединения. В качестве редокс-реагента использовался изопропиловый спирт в соотношении 1:2000. Кривая 3 на рис. 1 представляет спектр раствора после выделения золота в виде кластерного соединения – $Au(O)_n$. Величина квантового выхода для данного процесса лазерного фотовосстановления $Au(+3) \rightarrow Au(O)_n$ составила $Q_r = 0,027$.

Кластерные структуры $Au(O)_n$, полученные при лазерном восстановлении, представлены на рис. 2.

Сравнение полученных результатов с результатами по измерению величины квантового выхода процесса фотовосстановления $Au(+3)$ из комплекса $[AuCl_4]^-$ с аналогичным редокс-реагентом показывает, что во втором случае величина квантового выхода Q_0 составила 0,875 [2].

Резюмируя полученные результаты, можно сделать выводы: 1. Окисление атомов металла могут вызывать химически активные радикалы, генерированные лазерным излучением. 2. Комплексные соединения, синтезированные в результате стимулированных лазерным излучением процессов окисление – восстановление, отличаются значительно большей устойчивостью по сравнению с $[AuCl_4]^-$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников М. Я., Смирнов В. А. Фотохимия органических радикалов. Изд-во МГУ, М., 1994.
- [2] Крынецкий А. Б., Фадеева С. С. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 22 (1988).