

УДК 621.375.826:541.141.12

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ИОНОВ МЕТАЛЛА В РАСТВОРЕ

А. Б. Крынецкий, С. С. Фадеева

Представлены результаты исследований селективности процесса резонансного возбуждения ионов золота (+3) под действием лазерного излучения.

Лазерное излучение, селективно возбуждая молекулярные ионы химических элементов в растворах, способно радикально изменять их химическую активность. Это особенно важно по отношению к ионам химически инертных элементов группы платины и ионам благородных металлов. Выбором химической реакции и реагентов-восстановителей, фиксирующих конечную стадию реакции, можно сохранить селективность, достигаемую в процессе возбуждения, и провести селективный фотохимический процесс.

Селективность лазерного воздействия S определяется отношением интенсивностей линий поглощения молекулярного иона облучаемого выделяемого металла A к интенсивности крыла линии поглощения молекулярного иона P . Для случая однородно уширенной линии селективность определяется выражением [1]

$$S = R(D_{AP}/B)^2, \quad (1)$$

где D_{AP} – расстояние между центрами полос поглощения ионов A и P ; B – полуширина однородно уширенной линии; R – отношение интенсивностей линий поглощения ионов A и P .

В настоящей работе в качестве реакции, фиксирующей селективность резонансного лазерного взаимодействия, была выбрана реакция восстановления, в ходе которой возбужденные ионы могут быть восстановлены до нейтрального состояния в результате стимулированного лазерным излучением переноса электрона.

В [2, 3] показано, что при облучении водных растворов $[AuCl_4]^-$ излучением видимого или УФ диапазона образуется коллоидное золото. При этом ядро образовавшегося

металлического золота выступает как центр образования зародышей для последующего восстановления других частиц. Электронные спектры $Au(+3)$ содержат интенсивные полосы поглощения на 226 и 315 нм, которые соответствуют полосам переноса заряда с лиганда на ион металла: ($L \rightarrow M$). Электронный спектр $Pd(+2)$ содержит полосу переноса заряда с лиганда на металл на длине волны 440 нм, причем присутствие хлорид-ионов в качестве лигандов сдвигает полосу в длинноволновую область спектра.

Анализ спектроскопических данных для ионов золота $[AuCl_4]^-$ в растворе показал, что полоса поглощения, соответствующая "оптически чувствительному" переходу, практически точно совпадает с длиной волны генерации эксимерного $XeCl$ лазера. Это обстоятельство упростило изучение процессов, возникающих при селективном резонансном воздействии на ионы в растворе.

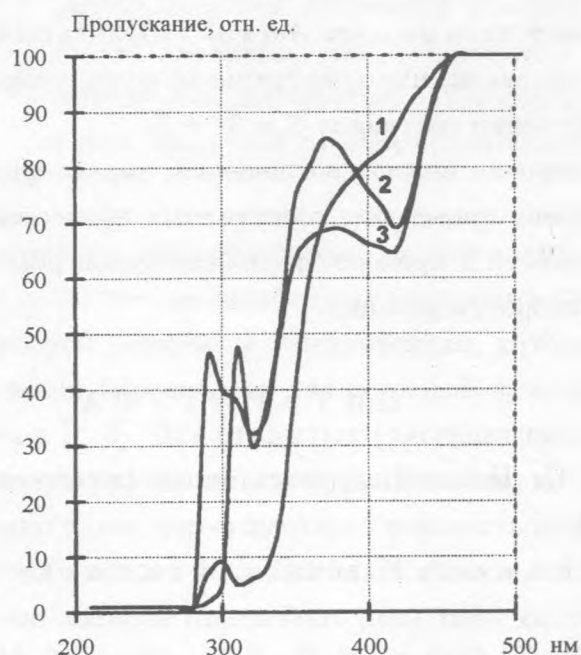


Рис. 1. Изменение спектров пропускания раствора смеси $Au(+3)$ и $Pd(+2)$ в 0,5 М HCl при резонансном лазерном облучении. 1 - до облучения, 2 - после 3-мин облучения, 3 - после 5-мин облучения.

В экспериментах по селективной фотохимии ионов золота в растворе HCl использовался эксимерный $XeCl$ лазер со следующими характеристиками: длина волны излучения $\lambda = 308$ нм, длительность импульса генерации $\tau = 22$ нс, частота повторения

$f = 10 \text{ Гц}$, выходная мощность излучения $P = 50 \text{ МВт}$.

Для проведения экспериментов использовались растворы, содержащие $[\text{AuCl}_4]^-$ с концентрацией 1 мМ/л в $0,5 \text{ М HCl}$ и PdCl_2 с концентрацией 1 мМ/л в $0,5 \text{ М HCl}$. В качестве реагента-восстановителя использовался оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией, $0,1 \text{ М/л}$ в $0,5 \text{ М HCl}$.

Раствор $\text{Au}(+3)$ и $\text{Pd}(+2)$ с восстановителем помещался в кварцевой кювете в пучок лазера и облучался в течение 5 мин с равными интервалами экспозиции ($t = 1 \text{ мин}$). После каждой экспозиции спектры поглощения отфильтрованных растворов анализировались на спектрофотометре. УФ спектры растворов $[\text{AuCl}_4]^-$ в соляной кислоте с реагентом-восстановителем снимались на спектрофотометре Хитачи 330 с разрешением $\pm 0,07 \text{ нм}$, точность определения положения центра полосы поглощения составляла $\pm 0,2 \text{ нм}$.

На рис. 1 представлена динамика изменения спектров поглощения сложного раствора при селективном воздействии на ионы $\text{Au}(+3)$. Результаты обработки экспериментальных данных по (1) показали, что спектральная селективность лазерного воздействия при резонансном облучении составила $S = 31 \pm 3$.

Очевидно, что широкие полосы поглощения, характерные для металлов платиновой группы, затрудняют проведение селективных процессов в растворах. Дальнейшее увеличение селективности в процессе фотохимической реакции возможно за счет увеличения константы скорости реакции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Л е т о х о в В. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М., Наука, 1983.
- [2] G a n g o r a d h a y a А. К. and C h a k r a v o r t y J. Н. J. Chem. Phys., **35**, 2206 (1961).
- [3] M a s o n W. R. and G r a y Н. В. Inorg. Chem., **7**, 55 (1968).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 17 февраля 1998 г.