
ЛАЗЕРНА АБЛЯЦІЯ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЯК МЕТОД ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ ІЗ НЕРОЗЧИННИХ СПОЛУК ОЛОВА ТА СВИНЦЮ

С.Є. ЗЕЛЕНСЬКИЙ, О.С. КОЛЕСНИК, О.В. КОПИШИНСЬКИЙ,
Б.А. ОХРИМЕНКО

УДК 535.37, 621.373.8
©2010

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601; e-mail: kopyshinsky@univ.kiev.ua)

Розроблено метод отримання водних розчинів електролітів із нерозчинних сполук олова та свинцю, а також при додаванні LiCl. Основою методу є підводна лазерна абляція із використанням неодимового лазера з модуляцією добротності. Досліджено спектри поглинання і люмінесценції отриманих розчинів.

1. Вступ

З появою лазерів розпочалися і активно проводяться дослідження процесів взаємодії потужного лазерного випромінювання з конденсованими середовищами. Одним із важливих аспектів такої взаємодії є лазерна абляція, зокрема, абляція твердих мішеней, розташованих під поверхнею рідини [1–7]. Із продуктів лазерної абляції найбільший інтерес становлять мікрочастинки матеріалу мішені, які викидаються у рідину під час лазерного опромінення. Розчинні продукти підводної лазерної абляції практично не вивчено.

У цій роботі підводну лазерну абляцію розглянуто як метод приготування водних розчинів. Зокрема вивчається можливість отримання розчинів важких металів з їх нерозчинних у воді сполук.

У першому повідомленні [8] про підводну лазерну абляцію сполук талію показана можливість отримання водного розчину талію з його нерозчинного окислу. Знайдено, що спектральні характеристики розчинів талію, отриманих методом лазерної абляції, збігаються з спектральними характеристиками відомих розчинів солей талію у воді та у водних розчинах електролітів з високим вмістом іонів галюїду.

Ця робота є продовженням досліджень [8] і в ній розглянуто водорозчинні продукти лазерної абляції сполук свинцю і олова. Відомо, що різні ртутноподібні іони (Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb) у водних розчинах електролітів демонструють подібність оптичних характеристик [9–13], що свідчить про спільність фізико-хімічних процесів, які протікають в таких об'єктах при їх взаємодії з оптичним випромінюванням. У зв'язку з цим логічно припустити, що і в умовах лазерної абляції також наявна спільність властивостей ртутноподібних іонів (РПІ), що і перевіряється в цій роботі.

Практична цінність роботи значною мірою зумовлена широким використанням сполук ртутноподібних елементів у техніці. Варто зазначити високу токсичність сполук РПІ. Це робить актуальними дослідження властивостей розчинів РПІ і розробку методів контролю вмісту РПІ, також і з використанням оптичної спектроскопії.

2. Методика експериментів

У роботі абляцію сполук олова та свинцю проводили у дистильованій воді при кімнатній температурі з застосуванням YAG:Nd³⁺ лазера з модуляцією добротності (довжина хвилі випромінювання 1,064 мкм, тривалість імпульсу близько 15 нс, густина потужності лазерного випромінювання становила близько 200 МВт·см⁻², частота повторення лазерних імпульсів 12,5 Гц). Зразки опромінювали у кварцевій кюветі ($V = 2 \text{ см}^3$, $d = 1 \text{ см}$).

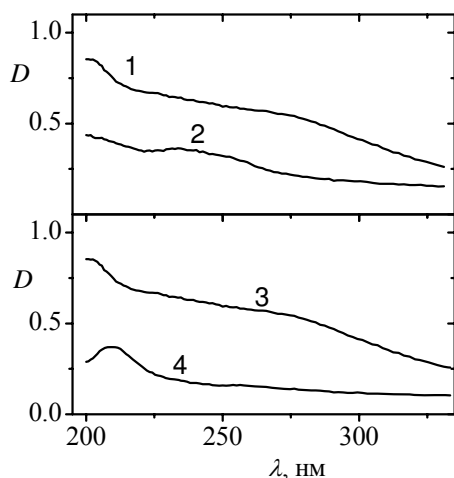


Рис. 1. Спектри поглинання водних розчинів олова (1, 3) і свинцю (2, 4). Спектри (1, 2) одержано методом лазерної абляції суспензії порошку SnO у воді (1) і свинцевого скла ТФ-5 у воді (2). Криві (3, 4) – спектри водорозчинних солей SnCl₂ (3), PbCl₂ (4)

Речовину, яку піддають лазерному опромінюванню, поміщали у кварцевий посуд і заливали дистильованою водою. Лазерне випромінювання фокусували на поверхню досліджуваної речовини лінзою з фокусною відстанню 5 см через бокову стінку кювети. При цьому густина потужності лазерного випромінювання становила близько 200 МВт·см⁻². Точне визначення інтенсивності лазерного опромінювання ускладнювалось через неможливість урахувати ослаблення лазерного випромінювання продуктами лазерної абляції. Частинки речовини утворювали суспензію, яка істотно розсіювала лазерне світло.

У випадку, коли опромінювана речовина була порошком, готували її суспензію у воді. Опромінювання здійснено при безперервному перемішуванні вмісту кювети.

Слід зазначити, що у даній роботі в дослідях з лазерною абляцією використовували тільки нерозчинні у воді сполуки ртутноподібних елементів, такі як SnO. В експериментах з лазерною абляцією сполук свинцю використовували захисне рентгенівське скло марки ТФ-5.

Під час досліджень проводили контроль за тим, щоб контакт речовини-мішені з водою протягом кількох хвилин не утворював водного розчину (без опромінювання лазерним пучком). Як з'ясувалося, металеві олово та свинець при контакті з дистильованою водою вже за декілька секунд утворюють відповідні водні розчини, в яких концентрація РПШ достатня для детектування методом оптичного поглинання. Ця обста-

вина унеможливила використання металевого свинцю і олова як об'єктів дослідження підводної лазерної абляції.

Після лазерного опромінювання у кюветі утворювалася суспензія з продуктів лазерної абляції, яка в подальшому відстоювалася при кімнатній температурі. Після осідання частинок суспензії вміст кювети мав вигляд прозорого розчину без видимих слідів забарвлення. У роботі вивчали спектральні характеристики (спектри люмінесценції і поглинання) таких розчинів, одержаних завдяки дії лазерного випромінювання на нерозчинну сполуку. Спектральні характеристики таких розчинів РПШ залишались незмінними впродовж кількох діб.

Вимірювання спектрів поглинання і люмінесценції проводили на автоматизованих спектрометрах з одинарними монохроматорами. Для збудження люмінесценції використовували випромінювання ксенонової лампи ДКСЛ-1000, пропущене через подвійний монохроматор ДМР-4. Довжину хвилі збудження підбирали у максимумі спектра поглинання досліджуваного розчину. Корекцію нерівномірності спектральної чутливості при записі спектрів люмінесценції не проводили.

Спектри поглинання і люмінесценції розчинів, одержаних методом лазерної абляції, порівнювали з відповідними спектрами розчинів, приготованих з розчинних солей тих же елементів, наприклад, PbCl₂, SnCl₂. Спектральні характеристики водорозчинних солей ртутноподібних іонів детально вивчено у роботі [9].

3. Результати та їх обговорення

Спектри поглинання водних розчинів, одержаних методом лазерної абляції з водонерозчинних сполук ртутноподібних елементів, наведено на рис. 1, криві 1, 2. Розчини олова (крива 1) одержано в результаті опромінювання водних суспензій порошку SnO випромінюванням неодимового лазера. Розчин свинцю (крива 2) одержано шляхом опромінювання зразка оптичного скла ТФ-5 випромінюванням неодимового лазера в кюветі з водою. Для порівняння на цьому ж рисунку наведено спектри поглинання водорозчинних солей SnCl₂ (крива 3) та PbCl₂ (крива 4) [9].

Спектри поглинання іонів олова та свинцю в воді є широкими смугами зі слабо вираженою структурою. Спостережуваний на рис. 1 задовільний збіг положень смуг УФ поглинання опромінених нерозчинних у воді з'єднань олова і свинцю та водорозчинних з'єднань цих елементів можна розглядати як свідчення утво-

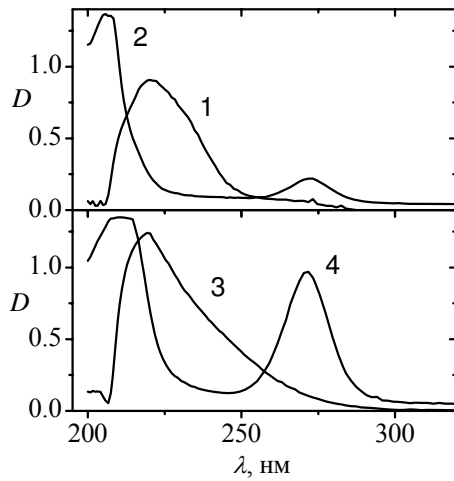


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів олова (1, 3) і свинцю (2, 4) у водному електроліті ($\text{H}_2\text{O}+\text{LiCl}$) $C_{\text{LiCl}} = 7$ моль/л. Спектри (1, 2) одержано методом лазерної абляції водної суспензії порошку SnO (1) і свинцевого скла ТФ-5 у воді (2) з подальшим додаванням LiCl. Спектри (3, 4) одержано з використанням водорозчинних солей ($\text{H}_2\text{O}+\text{LiCl}+\text{SnCl}_2$) (3), ($\text{H}_2\text{O}+\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$) (4)

рення водних розчинів ртутноподібних іонів олова і свинцю після опромінювання потужним імпульсним випромінюванням нерозчинних сполук вказаних РПШ. Як буде показано далі, відмінність між спектрами 2 і 4 можна пояснити тим, що розчин PbCl_2 (крива 4) містив домішку (10^{-3} моль/л) соляної кислоти [9].

Як відомо, у водних розчинах електролітів з надлишком іонів галоїдів ртутноподібні іони утворюють стійкі комплекси з іонами галоїдів [10, 13]. Наприклад, у водних розчинах талію з надлишком хлору утворюються граничні комплекси TlCl_6 . Спектри оптичного поглинання галоїдних комплексів ртутноподібних іонів, як правило, зміщені у довгохвильову область порівняно зі спектрами поглинання гідратованих РПШ [10]. Ця обставина дає можливість провести додатковий аналіз складу розчинів, одержаних методом лазерної абляції нерозчинних сполук РПШ.

У роботі вивчено розчини РПШ, що містять надлишок іонів хлору. Іони хлору введено в розчин шляхом розчинення солі LiCl. При цьому РПШ утворювали комплекси з іонами хлору, тоді як іони літію практично не впливали на оптичні характеристики одержаних розчинів. Експеримент показав, що додавання іонів хлору до водних розчинів РПШ, одержаних методом лазерної абляції їх нерозчинних сполук, приводить до помітного довгохвильового зсуву домішкових смуг поглинання.

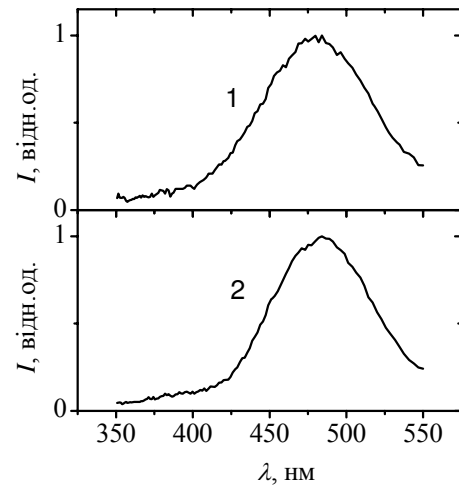


Рис. 3. Спектри люмінесценції розчинів ($\text{H}_2\text{O}+\text{LiCl}+\text{SnCl}_2$), одержаних методом лазерної абляції (1) і шляхом розчинення солей SnCl_2 (2) у розчині ($\text{H}_2\text{O}+\text{LiCl}$)

Так, на рис. 2 наведено спектри поглинання водних розчинів РПШ з додаванням іонів хлору. Концентрацію іонів хлору вибрано такою, щоб забезпечити утворення комплексів РПШ-галоїд граничного складу. Як видно з рис. 2, максимуми спектрів поглинання галоїдних розчинів РПШ, одержаних методом лазерної абляції нерозчинних сполук, і розчинів, одержаних шляхом розчинення розчинних солей, практично збігаються. Добрий збіг спектрів розчинів, одержаних різними методами, свідчить на користь запропонованої інтерпретації спектрів поглинання розчинів.

Слід також відзначити, що в літературі зустрічаються повідомлення про люмінесценцію деяких РПШ у водних розчинах електролітів при ультрафіолетовому збудженні [14]. Спектри люмінесценції водних розчинів талію і свинцю є широкими ультрафіолетовими смугами без видимої структури, спостерігати які можна при збудженні випромінюванням з довжинами хвиль, що потрапляють у відповідні смуги поглинання гідратованих іонів талію і свинцю. Люмінесценція розчинів свинцю спостерігається лише при низьких температурах (в заморожених розчинах).

У роботі виявлено люмінесценцію водних розчинів олова, одержаних методом лазерної абляції та досліджено люмінесценцію розчинів з додаванням іонів хлору при кімнатній температурі. Спектри люмінесценції комплексів олова у водних розчинах електролітів ($\text{H}_2\text{O}+\text{LiCl}$) наведено на рис. 3. Довжина хвилі збудження становила 230 нм. Як видно з рис. 3, має місце задовільний збіг форми спектрів люмінесценції розчинів, одержаних методом лазерної абляції, із спектрами люмінесценції водорозчинної солі SnCl_2 , що є

додатковим підтвердженням того факту, що результатом лазерної абляції з'єднань РПШ під водою є утворення водних розчинів відповідних РПШ.

Як відомо, у процесі абляції формується факел, склад якого залежить від умов опромінення. Продуктами абляції можуть бути нейтральні та іонізовані атоми елементів мішені, атомні кластери, краплі та твердотільні частинки різного розміру у різноманітних співвідношеннях [15]. Великі твердотільні частинки осідають на дно кювети приблизно через 24 години після опромінення, що приводить до зменшення розсіювання. Продукти абляції, які залишилися у розчині, будуть впливати на оптичні характеристики суспензії. Деякі відмінності у спектрах поглинання (рис. 1, 2) і люмінесценції (рис. 3) суспензій та еталонних розчинів ртутноподібних іонів можна пояснити тими продуктами абляції (кластери та наночастинки), які залишилися у розчині. Визначити склад та оптичні характеристики цих продуктів абляції на даному етапі неможливо.

4. Висновки

Таким чином, у роботі досліджено взаємодію потужного імпульсного лазерного випромінювання зі сполуками ртутноподібних іонів свинцю і олова під поверхнею води. Виявлено, що абляція речовини під дією лазерного випромінювання приводить не тільки до утворення водних суспензій нерозчинних з'єднань РПШ, але і до утворення водних розчинів РПШ. Досліджено спектральні характеристики (спектри поглинання і люмінесценції) водорозчинних продуктів лазерної абляції нерозчинних сполук свинцю і олова.

1. A. Kruusing, *Opt. Lasers Engin.* **41**, 329 (2004).
2. X.P. Zhu, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Niihara, *Chem. Phys. Lett.* **427**, 127 (2006).
3. Y. Ishikawa, K. Kawaguchi, Y. Shimizu, T. Sasaki, and N. Koshizaki, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 426 (2006).
4. K.V. Anikin, N.N. Melnik, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, V.V. Voronov, and A.G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.* **366**, 357 (2002).
5. C. Liang, T. Sasaki, Y. Shimizu, and N. Koshizaki, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 58 (2004).
6. J.B. Wang, G.W. Yang, C.Y. Zhang, X.L. Zhong, and Z.A. Ren, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 10 (2003).
7. N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, and E.A. Nevar, *Appl. Surf. Sci.* **247**, 418 (2005).
8. С.Є. Зеленський, О.С. Колесник, Б.А. Охрименко, *УФЖ* **53**, 610 (2008).

9. М.У. Белый, Б.А. Охрименко, *Опт. и спектр.* **26**, 977 (1969).
10. М.У. Белый, И.Я. Кушниренко, Б.А. Охрименко, *Изв. АН СССР* **46**, 373 (1982).
11. М.У. Белый, О.С. Колесник, Б.А. Охрименко, В.П. Ящук, *Журн. прикл. спектр.* **50**, 808 (1989).
12. М.У. Белый, В.Н. Биндюкевич, Колесник О.С., Охрименко Б.А., В.П. Ящук, *Журн. прикл. спектр.* **67**, 75 (2000).
13. М.У. Белый, И.В. Захарченко, Б.А. Охрименко, *Изв. АН СССР* **44**, 806 (1980).
14. М.У. Белый, О.С. Колесник, Б.А. Охрименко, В.П. Ящук, *Журн. прикл. спектр.* **47**, 924 (1987).
15. S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.F. Shafeev, and F. Bozon-Verduraz, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 546 (2002).

Одержано 05.11.09

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ИЗ НЕРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА И СВИНЦА

С.Е. Зеленский, А.С. Колесник, А.В. Копышинский, Б.А. Охрименко

Резюме

Разработан метод получения водных растворов электролитов из нерастворимых соединений олова и свинца, в том числе с добавлением LiCl. Метод основан на подводной лазерной абляции с использованием неодимового лазера с модуляцией добротности. Исследованы спектры поглощения и люминесценции полученных растворов.

UNDERWATER LASER ABLATION AS A METHOD FOR PREPARING SOLUTIONS OF NONSOLUBLE TIN- AND LEAD-BASED COMPOUNDS

S.E. Zelensky, A.S. Kolesnik, A.V. Kopyshinsky, B.A. Okhrimenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physics Department, (64 Volodymyrska, Kyiv MSP 01601, Ukraine, e-mail: kopyshinsky@univ.kiev.ua)

Summary

A method for preparing aqueous electrolyte solutions of nonsoluble tin- and lead-based compounds has been developed. It is based on the underwater laser ablation stimulated by a neodymium Q-switched laser. Absorption and luminescence spectra of the solutions obtained have been studied.