

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

PACS 42.62.–b; 61.46.–w; 78.66.–w

Влияние лазерного облучения наночастиц в водных растворах соли урана на активность нуклидов

А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Экспериментально исследовано влияние облучения водных растворов хлорида уранила с наночастицами золота на активность радионуклидов уранового ряда – ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ и ^{235}U . Используются три лазерных источника: титан-сапфировый фемтосекундный лазер, а также Nd:YAG-лазер, генерирующий импульсное излучение на частоте второй или третьей гармоники с длительностью импульса 150 пс при пиковой интенсивности в среде $\sim 10^{12}$ Вт/см². Установлено, что активность радионуклидов в облученных растворах сильно отличается от равновесной. Знак отклонения активности зависит от длины волны лазерного излучения. Измеренные отклонения активности связываются с ускорением α - и β -распадов радионуклидов при лазерном воздействии на наночастицы. Обсуждается возможный механизм наблюдаемых эффектов, основанный на резонансном усилении лазерной волны наночастицами металла.

Ключевые слова: лазерное облучение наночастиц, активность нуклидов, усиление локального поля.

1. Введение

Лазерные пучки с высокой интенсивностью могут инициировать ядерные трансформации при облучении твердых мишеней в вакууме. Это достигается в пико- и фемтосекундном диапазонах длительности при пиковой мощности на мишени $\sim 10^{18}$ Вт/см² [1–4]. При этом формируются релятивистские электроны и протоны вследствие их ускорения в плазме, образованной интенсивной световой волной. Другой подход к лазерному инициированию ядерных процессов состоит в лазерном облучении наночастиц в жидкости. Каждую наночастицу можно рассматривать как мишень, которая, в отличие от массивных мишеней, является оптически тонкой. Из-за малости ее размеров по сравнению с длиной волны излучения отражение от наночастицы практически отсутствует. Благодаря плазмонному резонансу электронов в металлической наночастице, ее сечение поглощения может быть существенно больше геометрического, а поле световой волны вблизи нее может существенно усиливаться. В лазерном пучке наночастица плавится, а при достаточно большой интенсивности излучения – ионизируется. Спектр плазмы, образующейся при лазерном облучении наночастиц золота в воде ИК излучением с пиковой интенсивностью 10^{12} Вт/см², содержит линии атомарного золота, что позволяет оценить температуру плазмы как минимум в 5 эВ. В этих же условиях была экспериментально реализована лазерно-стимулированная трансформация $^{196}\text{Hg} \rightarrow ^{197}\text{Au}$ при облучении наночастиц ртути в D₂O [5]. Предположительно, источником тепловых нейтронов, необходимых для такой трансформации, являлись ядра дейтерия из тяжелой воды, хотя механизм их генерации остался невыясненным.

Представляет интерес реализация подобного подхода к инициированию ядерных превращений в нестабильных

элементах, таких как торий или уран. Однако, поскольку эти металлы химически активны и реагируют с водной средой, получение наночастиц таких элементов является затруднительным. Поэтому был предложен иной подход: лазерное излучение поглощается наночастицами химически инертного металла, например золота, а нестабильные элементы находятся в растворе в виде растворенной соли. Данная схема облучения использовалась для инициирования ядерных превращений в ядрах ^{232}Th [6, 7]. Было установлено, что лазерное облучение наночастиц Au в водных растворах Th(NO₃)₄ сопровождается изменением активности как самого ^{232}Th , так и примесного ^{137}Cs при интенсивности пикосекундного лазерного излучения $\sim 10^{12}$ Вт/см². Аналогичный подход применялся для инициирования ядерных процессов в водных растворах соли урана в присутствии наночастиц золота. Было обнаружено, что лазерное облучение их водных растворов сопровождается возникновением неравновесного γ -излучения с энергией квантов 53–56 кэВ и характерным временем затухания ~ 30 мин [8, 9]. Это излучение было предположительно приписано короткоживущему изотопу ^{214}Pb , расположенному в конце семейства ^{238}U . В настоящей работе экспериментально исследуется влияние лазерного излучения с различными длинами волн на активность нуклидов уранового ряда, находящихся в водных растворах наночастиц золота.

2. Техника эксперимента

В экспериментах использовалась соль хлорида уранила UO₂Cl₂ естественного изотопного состава (0.7% ^{235}U). Гамма-активность образцов до и после лазерного облучения измерялась полупроводниковым γ -спектрометром Ortec-65195-P с погрешностью $\pm 5\%$. Активность радионуклидов определялась как площадь под пиками γ -спектров нуклидов. Основной изотоп ^{238}U не является γ -активным и распадается через α -распад с полупериодом более 10^9 лет. Изотоп ^{235}U распадается через α -распад до ^{231}Th с полупериодом более 10^8 лет.

Эффект от лазерного облучения с хорошей точностью можно характеризовать путем измерения активностей наи-

А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru

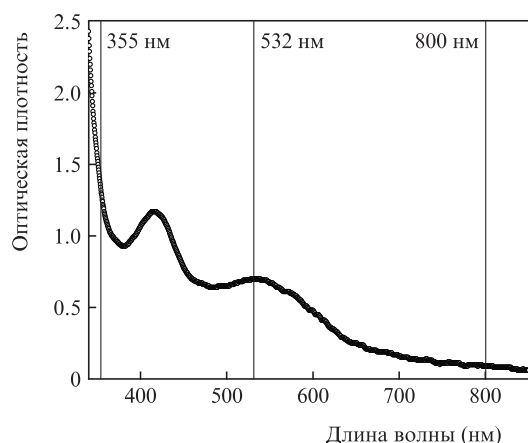


Рис.1. Положение линий излучения трех лазерных источников относительно спектра поглощения (точки) водного раствора хлорида уранила с наночастицами золота. Толщина кюветы 10 мм.

более интенсивных пиков для нуклидов, присутствующих в растворе. К ним относятся ^{234}Th , ^{234}Pa и ^{235}U . Мерой активности служит число распадов данного радионуклида в единицу времени. Поскольку спектр γ -фотонов, испускаемых при распаде нуклида, является характерным именно для этого нуклида, то его содержание в пробе можно измерять по γ -активности.

В настоящей работе исследуется воздействие на мишень из золота, помещенную в раствор соли хлорида уранила, трех лазерных излучений при интенсивности на мишени 10^{12} – 10^{13} Вт/см²: второй (532 нм) и третьей (355 нм) гармоник импульсного излучения неодимового лазера (800 нм) с длительностью импульса 150 пс, а также фемтосекундного излучения титан-сапфирового лазера с длительностью импульса 180 фс. Лазерная абляция мишени из золота проводилась в чистом водном растворе хлорида уранила, исходно не содержащем наночастиц золота. При этом плотность энергии лазерного пучка на мишени в несколько раз превышала порог абляции, так что в процессе облучения в водном растворе образовывался коллоидный раствор наночастиц золота [10]. В ряде случаев наночастицы генерировались в воде с помощью лазерной абляции мишени из золота. Полученный коллоидный раствор наночастиц (концентрация $\sim 10^{15}$ см⁻³) смешивался с раствором хлорида уранила непосредственно перед лазерным облучением. Положение линий излучения лазерных источников относительно спектра поглощения водного раствора хлорида уранила с наночастицами золота показано на рис.1. Вторая гармоника (532 нм) практически точно попадает в полосу плазмонного резонанса наночастиц золота в воде (530 нм). Излучение двух других лазерных источников (800 и 355 нм) находится вне плазмонного резонанса наночастиц Au. Кроме того, чистый водный раствор хлорида уранила в исследованном диапазоне концентраций имеет значительную оптическую плотность на длине волны третьей гармоники неодимового лазера. Наночастицы золота также поглощают излучение третьей гармоники вследствие межзонных переходов в этом металле [11].

3. Результаты эксперимента

3.1. Фемтосекундный титан-сапфировый лазер

Лазерное облучение мишени приводит к заметному изменению активности нуклидов, присутствующих в рас-

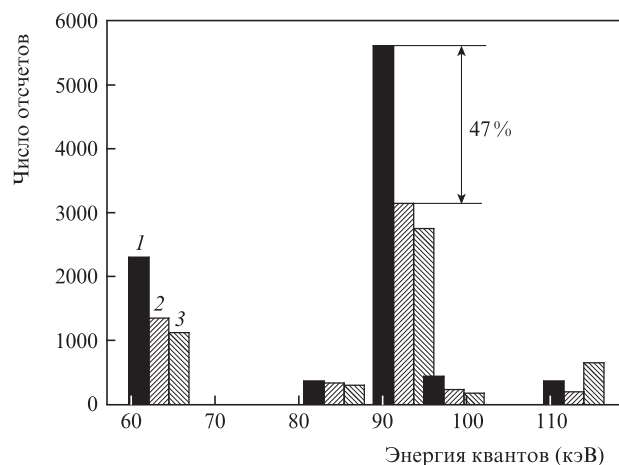


Рис.2. Интенсивности пиков (число отсчетов за 10^4 с) для ^{234}Th до (1) и после лазерного облучения в H_2O (2) и D_2O (3). Частота повторения импульсов 1 кГц, высота слоя раствора над мишенью ~ 2 мм, время облучения 60 мин, пиковая мощность на мишени $\sim 10^{13}$ Вт/см². Гамма-спектры облученных образцов получены через две недели после лазерного облучения.

творе. Изменение наблюдается для всех энергий γ -фотонов, характеризующих нуклид. Для примера на рис.2 показано изменение активности ^{234}Th в облученном образце по сравнению с его активностью в необлученном образце. Видно, что активность ^{234}Th заметно уменьшается, причем состав водной среды, в которой проводится облучение (тяжелая или легкая вода), практически не сказывается на активности. Период полураспада ^{234}Th составляет 24 дня, поэтому следует считать, что его активность сразу после облучения еще меньше, чем показано на рис.2.

Общая картина изменения активности выбранных нуклидов вследствие лазерного облучения приведена на рис.3. После облучения активность измерялась дважды, что позволило наблюдать ее релаксацию к равновесным значениям. Видно, что активности всех выбранных нуклидов уменьшаются. Со временем активности ^{234}Th и ^{234}Pa начи-

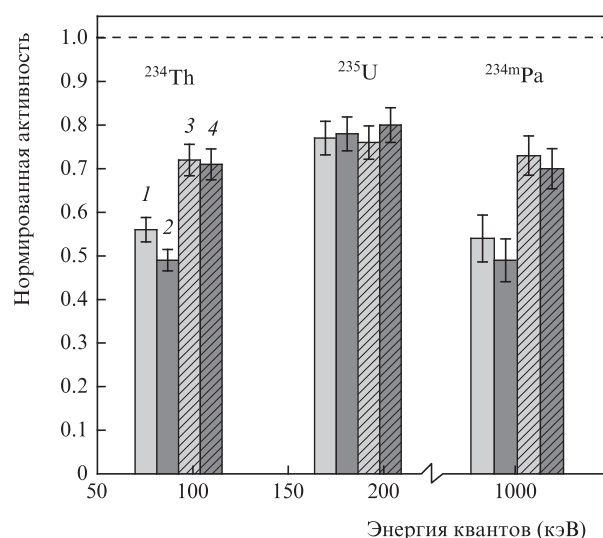


Рис.3. Активности нуклидов ^{234}Th (92.5 кэВ), ^{235}U (186.5 кэВ) и ^{234m}Pa (1001 кэВ), облученных в D_2O (1,3) и в H_2O (2,4), нормированные на их активности в необлученном образце. Измерения γ -активности проведены через 35 дней (1,2) и 64 дня (3,4) после лазерного облучения. Штриховая линия – активность в необлученном образце.

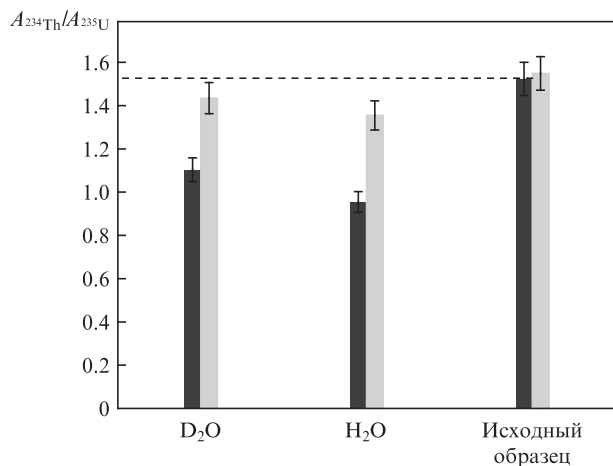


Рис.4. Отношение активностей ^{234}Th и ^{235}U на линиях с энергией 92.5 и 185 кэВ соответственно при облучении мишени из золота в водном растворе хлорида уранила. Измерения активностей проведены через 18 дней (черные колонки) и 64 дня (серые колонки) после лазерного облучения. Измерения активности исходного образца выполнены с интервалом 47 дней. Штриховая линия – равновесное значение отношения.

нают приближаться к исходному уровню, тогда как активность ^{235}U практически не меняется. Это обусловлено продолжающимся спонтанным α -распадом ^{238}U до ^{234}Th , а затем до ^{234}Pa . Отметим, что полученные данные находятся в качественном согласии с результатами облучения водных растворов соли урана импульсным излучением Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм и длительностью 150 пс [9].

В отсутствие воздействия активности всех нуклидов из ряда ^{238}U имеют равновесное значение, определяемое их периодом полураспада. Уран-235 принадлежит к другому семейству, и в процессе α -распада до ^{231}Th его активность также является равновесной. Отношение активностей ^{234}Th и ^{235}U в уране естественного изотопного состава является константой в условиях векового равновесия. Отношение активностей $A_{^{234}\text{Th}}/A_{^{235}\text{U}}$ в растворах, облученных фемтосекундным лазерным излучением с длиной волны 800 нм, приведено на рис.4. Видно, что после облучения оно заметно уменьшается, а потом начинает возвращаться к значению, характерному для исходного образца. Отклонение отношения активностей от равновесного значения практически не зависит от состава водной среды (H_2O или D_2O).

3.2. Пикосекундный Nd:YAG-лазер

3.2.1. Вторая гармоника (532 нм)

Облучение мишени из золота излучением второй гармоники, попадающей в плазмонный резонанс наночастиц золота, в водных растворах хлорида уранила также сопровождается значительным отклонением активностей нуклидов от равновесных значений. На рис.5 приведены зависимости активностей трех основных нуклидов в облученных растворах от концентрации UO_2Cl_2 . Видно, что активности ^{234}Th и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ в облученных растворах заметно выше, чем в исходном растворе, причем отклонение активностей возрастает с ростом концентрации. В то же время активность ^{235}U в тех же облученных растворах не отклоняется от равновесного значения в пределах точности измерений.

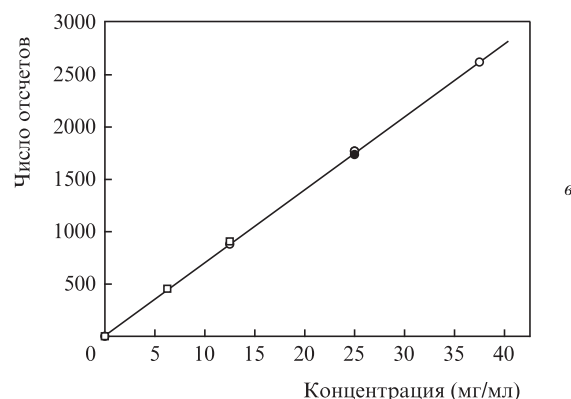
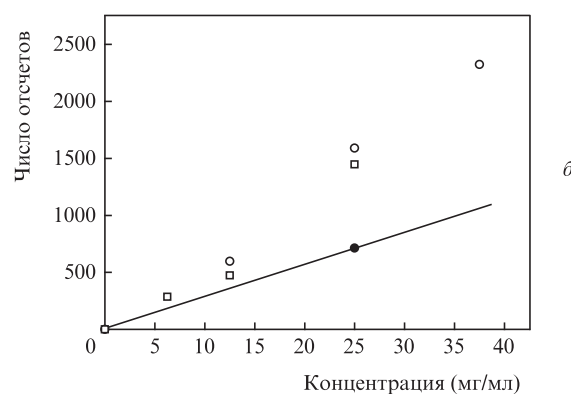
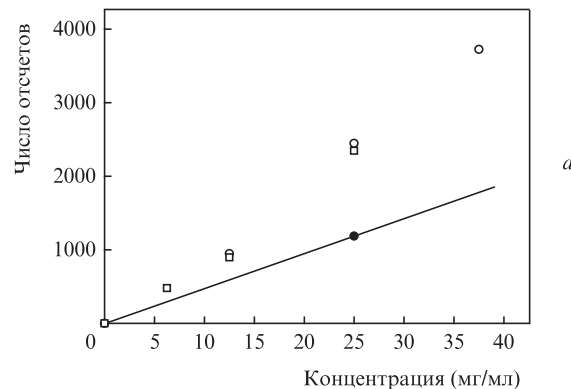


Рис.5. Зависимости активностей (число отсчетов за 10^4 с) ^{234}Th (а), $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (б) и ^{235}U (в) в растворах хлорида уранила с наночастицами золота в D_2O (□) и H_2O (○), облученных излучением второй гармоники неодимового лазера, от концентрации соли урана. Прямые линии проведены через значения активности соответствующих нуклидов в необлученном образце (●).

3.2.2. Третья гармоника (355 нм)

Лазерное облучение мишени из золота в водном растворе хлорида уранила УФ лазерным излучением приводит к существенному отклонению отношения активностей $A_{^{234}\text{Th}}/A_{^{235}\text{U}}$ от равновесного значения. Зависимость этого отношения от концентрации соли урана в растворе приведена на рис.6. Из рис.5 видно, за счет чего изменяется отношение активностей указанных нуклидов. После облучения активность ^{234}Th резко уменьшается, тогда как активность ^{235}U изменяется слабо. Приближение отношения активностей к равновесному значению при больших концентрациях соли урана обусловлено, по-видимому, поглощением лазерного излучения на пути к мишени самим раствором. В результате скорость генерации наночастиц

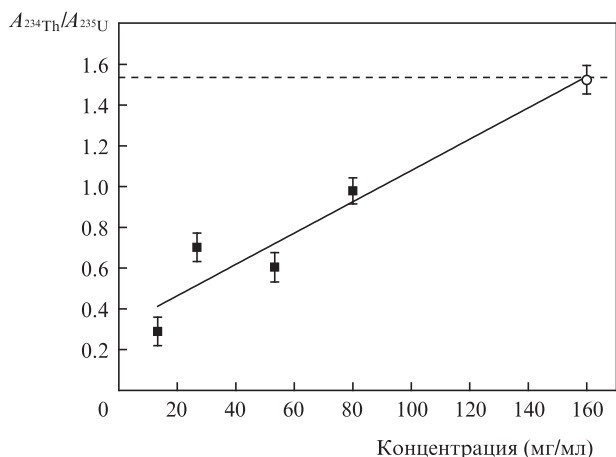


Рис.6. Отношение активностей ^{234}Th и ^{235}U как функция концентрации хлорида уранила в D_2O после 36000 импульсов. Штриховая линия – равновесное значение отношения активностей, о – значение активности необлученного образца.

золота снижается с увеличением концентрации соли, и влияние лазерного воздействия на активности нуклидов выражено слабее. Нормированные активности всех трех нуклидов в облученных растворах для наименьшей концентрации соли в растворе приведены на рис.7. Видно, что, как и при облучении мишени излучением титан-сапфирового лазера с длиной волны 800 нм, активности нуклидов в облученном образце уменьшаются по сравнению с необлученным образцом раствора, причем активность ^{235}U снижается в наименьшей степени. Активность $^{234\text{m}}\text{Pa}$ в облученном образце равна нулю в пределах точности измерений. Она восстанавливается до измеряемого уровня лишь через два месяца после лазерного облучения. Кроме того, в γ -спектрах облученных образцов обнаруживаются пики, соответствующие нуклидам (например ^{214}Pb), отсутствовавшим в пределах точности измерений в исходном растворе.

Отметим, что активность ^{235}U в тех же облученных образцах практически не изменяется после лазерного облучения.

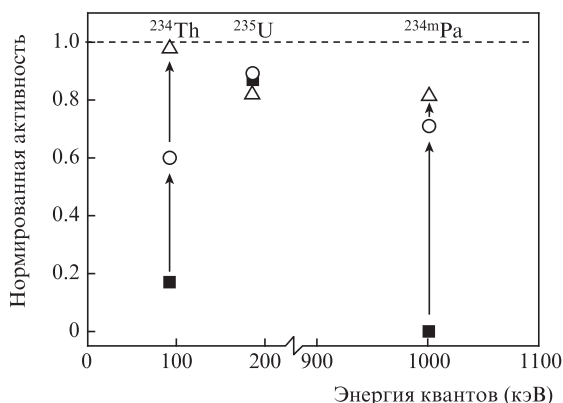


Рис.7. Активности нуклидов ^{234}Th (92.5 кэВ), ^{235}U (186.5 кэВ) и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1001 кэВ) после облучения мишени из золота, нормированные на их активность в необлученном образце. Измерения проведены через 28 дней (■), 66 дней (○) и 131 день (△) после лазерного облучения в воде 36000 лазерных импульсов при концентрации хлорида уранила 13.3 мг/мл. Штриховая линия – активность в необлученном образце. Вертикальные стрелки показывают восстановление активности, произошедшее между последовательными измерениями. Размер символа соответствует погрешности измерений.

4. Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о существенном изменении равновесной активности нуклидов из рядов ^{238}U и ^{235}U , возникающем в результате лазерного облучения наночастиц золота в водных растворах хлорида уранила естественного изотопного состава. В пределах чувствительности измерений γ -активности проб никаких новых продуктов, не принадлежащих семейству ^{238}U , после лазерного воздействия не обнаруживается. Наблюдается выраженная зависимость от длины волны лазерного излучения знака отклонения активностей радионуклидов семейства урана от равновесной. При длинах волн излучения, лежащих вне плазмонного резонанса наночастиц золота (800 и 355 нм), активности ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ и ^{235}U уменьшаются по сравнению с равновесным значением. При облучении растворов излучением второй гармоники (532 нм), находящейся в резонансе с наночастицами золота, активности ^{234}Th и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ возрастают почти вдвое (рис.5), тогда как активность ^{235}U в тех же пробах остается равновесной. Последовательность распада нуклидов в семействе ^{238}U выглядит следующим образом:



Возрастание активности ^{234}Th и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ в результате лазерного облучения свидетельствует об ускоренном α -распаде ^{238}U . При этом активность ^{234}Th подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{d[^{234}\text{Th}]}{dt} = [^{238}\text{U}] \exp\left(-\frac{t}{t_{238\text{U}}}\right) + k_1 [^{238}\text{U}] - k_2 [^{234}\text{Th}] - [^{234}\text{Th}] \exp\left(-\frac{t}{t_{234\text{Th}}}\right),$$

где [...] – содержание в пробе соответствующего нуклида. Рост активности обусловлен спонтанным α -распадом ^{238}U с периодом полураспада $t_{238\text{U}}$ (пренебрежимо малым по сравнению со временем лазерного облучения) и спонтанным β -распадом ^{234}Th с периодом полураспада $t_{234\text{Th}}$ (также пренебрежимо малым). Константы скорости k_1 и k_2 определяются лазерным воздействием, причем в случае облучения раствора излучением с длиной волны 532 нм увеличение активности ^{234}Th вследствие распада ^{238}U происходит быстрее, чем ее уменьшение вследствие лазерного воздействия на ядра ^{234}Th . Возможно, что α -распад ^{238}U ускоряется и при воздействии на раствор излучения с длинами волн 800 и 355 нм, однако скорости распада ^{234}Th и $^{234\text{m}}\text{Pa}$ в этих случаях оказывается выше, и их активности в облученных образцах меньше, чем в необлученных. Уточнение этого обстоятельства требует измерения α -активности самого ^{238}U , которое можно провести при значительно меньших концентрациях соли урана, чем использованные в настоящей работе.

Механизм воздействия лазерного облучения на скорости ядерных распадов до конца не ясен. Наиболее вероятным представляется предположение о влиянии электрического поля световой волны на потенциал внутри электронной оболочки. Существенным при этом является усиление поля излучения на плазмонном резонансе электронов в наночастицах. По литературным данным, фактор усиления электрического поля лазерной волны влия-

зи наночастиц в экспериментах по гигантскому комбинационному рассеянию может достигать $10^4 - 10^8$ [12–14], причем максимальное усиление реализуется на частоте плазмонного резонанса. Для поля самой световой волны усиление составляет $10^2 - 10^4$, что отвечает интенсивности световой волны вблизи наночастиц $10^{16} - 10^{18}$ Вт/см². Соответствующая напряженность электрического поля ($E_{\text{las}} \sim 10^{10}$ В/см) уже сопоставима с напряженностями внутриатомных полей. Заметим, что световой пучок с такой интенсивностью не мог бы распространяться в жидкости или воздухе вследствие различных нелинейных процессов. В условиях настоящей работы указанная интенсивность достигается лишь вблизи наночастицы, на расстоянии порядка ее радиуса (20–30 нм).

Электрическое поле, осциллирующее на частоте лазерного излучения, может изменять как высоту, так и ширину потенциального барьера для α -частиц и тем самым менять вероятность их туннелирования из ядер нуклидов уранового ряда. Действительно, высота и форма барьера, через который осуществляется α -распад, определяется суперпозицией кулоновских потенциалов ядра и всех электронов, входящих в атом. Поляризация электронной оболочки атома световой волной изменяет самосогласованное внутриатомное поле вблизи ядра и деформирует потенциальный барьер. Вероятность туннелирования экспоненциально зависит от характеристик барьера, так что на нее сильно влияет даже незначительное их изменение. Из этого следует, что воздействие лазерного излучения на ядерные распады является беспороговым по интенсивности, поэтому меньшая пиковая интенсивность лазерного излучения в среде отчасти может быть скомпенсирована увеличением числа лазерных импульсов. Так, измеримое отклонение активности нуклидов семейства ²³⁸U наблюдается при воздействии на раствор соли урана с наночастицами золота излучения лазера на парах меди при интенсивности $\sim 10^{10}$ Вт/см² [9]. Этот лазерный источник (длина волны 510.6 нм соответствует плазмонному резонансу наночастиц золота) имеет высокую частоту повторения импульсов (10–15 кГц), что позволяет наблюдать заметное отклонение активности нуклидов от равновесного значения при сопоставимых временах экспозиции.

Аналогично электрическое поле ускоряет β -распад нуклидов ²³⁴Th и ^{234m}Pa из ряда ²³⁸U. Как было показано для изотопа ¹⁸⁷Re, вероятность β -распада его ядра увеличивается на несколько порядков при полной ионизации атома [15]. В условиях настоящей работы также нельзя исключить многократную ионизацию электронной оболочки иона уранила в поле усиленной наночастицами световой волны, приводящую к изменению высоты барьера и меняющую вероятность α -распада ядер урана.

Таким образом, лазерное облучение наночастиц золота в водных растворах соли урана приводит к значительному ускорению α - и β -распадов нуклидов семейства урана при интенсивности лазерного излучения $\sim 10^{12}$ Вт/см². В результате активности нуклидов существенно отличаются от своих равновесных значений. Максимальное отклонение от равновесия достигается при попадании лазерного излучения в полосу плазмонного резонанса наночастиц золота. Ускорение распада радионуклидов, предположительно, обусловлено усилением поля световой волны наночастицами, приводящим к изменению высоты потенциального барьера для туннелирующих α -частиц. Полученные результаты представляют практический интерес в качестве нового подхода к дезактивации радиоактивных отходов.

Выражаем благодарность А.В.Гулынину за измерения γ -активности образцов и полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант №10-02-90044).

1. Андреев А.В., Гордиенко В.М., Дыхне А.М., Савельев А.Б., Ткаля Е.В. *Письма в ЖЭТФ*, **66** (5), 312 (1997).
2. Андреев А.В., Волков Р.В., Гордиенко В.М., Дыхне А.М., Михеев П.М., Ткаля Е.В., Чутко О.В., Шашков А.А. *Письма в ЖЭТФ*, **69** (5), 343 (1999).
3. Schwoerer H., Gibbon P., Diusterer S., Behrens R., Ziener C., Reich C., Sauerbrey R. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (11), 2317 (2001).
4. Belyaev V.S., Matafonov A.P., Vinogradov V.I., Krainov V.P., Lisitsa V.S., Rousetski A.S., Ignatyev G.N., Andrianov V.P. *Phys. Rev. E*, **72**, 026406 (2005).
5. Shafeev G.A., Simakin A.V., Bozon-Verduraz F., Robert M. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1022 (2007).
6. Simakin A.V., Shafeev G.A. *Phys. Wave Phenomena*, **16** (4), 268 (2008).
7. Simakin A.V., Shafeev G.A. arXiv:0906.4268; *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **12** (3), 432 (2010).
8. Simakin A.V., Shafeev G.A. arXiv:0911.5495.
9. Simakin A.V., Shafeev G.A. arXiv:1001.35; *Appl. Phys. A*, **101**, 199 (2010).
10. Shafeev G.A., in *Nanoparticles: New Research* (New York: Nova Science Publishers Inc., 2008, pp 1–37).
11. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (24), 3881 (1991).
12. Lau Truong S., Levi G., Bozon-Verduraz F., Petrovskaya A.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **89** (2), 373 (2007).
13. Lau Truong S., Levi G., Bozon-Verduraz F., Petrovskaya A.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1236 (2007).
14. Бармина Е.В., Лау Труонг С., Бозон-Вердюр Ф., Леви Ж., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **40**, 346 (2010).
15. Bosch F., Faestermann T., Friese J., Heine F., Kienle P., Wefers E., Zeitelhack K., Beckert K., Franzke B., Klepper O., Kozhuharov C., Menzel G., Moshhammer R., Nolden F., Reich H., Schlitt B., Steck M., Stöhlker T., Winkler T., Takahashi K. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 5190 (1996).