

赤外フェムト秒レーザーパルスによるランタニドイオンの光還元

(Photoreduction of lanthanide ions with infrared femtosecond laser pulses)

(阪市大院理¹,大産大²) 西田 大輔¹,山出 江里子¹,草場 光博²,八ッ橋 知幸¹,
中島 信昭¹

【序】

これまで我々はランタニドイオンの光還元をおこなってきた。以前にエキシマレーザーを用いた CT 励起によるユウロピウムの光還元¹、赤外フェムト秒レーザーパルスを用いた f-f 遷移によるユウロピウムの共鳴励起多光子還元²、溶媒和電子による非共鳴励起多光子還元³を報告している。

今回は塩化サマリウムメタノール溶液に赤外フェムト秒レーザーパルスを照射し、3価のイオンから2価のイオンへと光還元の観測に成功したので報告する。またあまり報告例のないサマリウム2価の諸性質についても観測したので併せて報告する。

【実験】

実験試料は $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) のメタノール溶液 (nacalai, 蛍光分析用) に 18-クラウン-6 エーテル (和光純薬) を添加し脱ガスした。クラウンエーテルは Eu イオンの場合と同様 Sm イオンの蛍光を増感させる作用⁴があると思われる。Sm³⁺濃度を 0.025 M、18-クラウン-6 エーテル濃度を 0.075M に調製した。レーザーの照射条件は中心波長 800 nm、パルス持続時間は 50 fs で、焦点距離 200 mm のレンズを用い 10 分間照射した。試料の体積は 16 mm³とし、生成した Sm²⁺の濃度が薄まらないようにした。生成物である Sm²⁺は He-Ne レーザー (632.8 nm) を励起光源としその蛍光により評価した。

またサマリウム2価イオンの諸性質を調べるため、溶媒をエタノール、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン等に変えて実験を行った。またユウロピウムで詳しく行われたクラウンエーテルの光増感効果がサマリウムでも起こるか調べるために、12-クラウン-4、15-クラウン-5、ベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-18-クラウン-6 (いずれも東京化成) をそれぞれ添加し調べた。

【結果と考察】

図1はレーザー照射後の試料の蛍光スペクトルである。溶液中の Sm²⁺イオンの蛍光ピークはエキシマレーザーで光還元により生成した Sm²⁺の蛍光と一致することを確認している。Sm²⁺の生成は確認できたが、その蛍光強度が非常に弱い。第一の原因は塩化サマリウムはメタノールへの溶解度が低いためと考えられる。またサマリウムは多くのエネルギー準位を持つため、2価と3価で消光していることも考えられる。サマリウムの2価は空气中、溶液中で不安定なため消光検量線が作成できていない。

セル内に泡が発生し、試料を透過したレーザー光が変化し白色光に変化しているレーザー

エネルギーで Sm^{2+} の蛍光スペクトルが得られていることから、この反応のメカニズムは溶媒がイオン化され電子が放出され、その電子による還元だと考えている。Eu の場合のフェムト秒還元を報告しているその機構は次のように考えた。まずレーザー光はメタノールに 5 光子吸収され、メタノール分子はイオンとなり同時に電子を放出する。この電子が 3 価のユウロピウムイオンと反応し 2 価へと還元される。さらに 2 価のイオンはレーザーにより 2 光子逆反応を起こし 3 価へと戻る。こうして見かけ上 3 光子反応であると推定した。Sm も同様にまず溶媒がイオン化され、放出された電子により還元が起こっていると考えられる。しかし信号強度が小さいため、白色光発生の閾値での実験は今後の課題である。溶媒和電子による非共鳴励起の実験を積み重ねることにより、f-f 遷移による共鳴励起還元メカニズムの解明にも役立つと思われる。

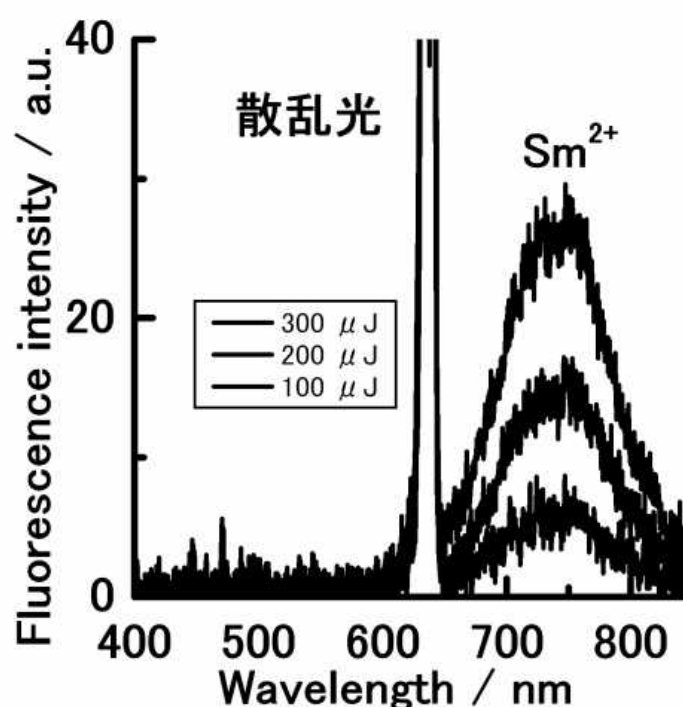


図1 レーザー照射後の蛍光スペクトル

References:

- 【 1 】 M. Kusaba, N. Nakashima, W. Kawamura, Y. Izawa, C. Yamanaka, *Chem. Phys. Lett.* **197**(1992)136; *idem*, *J. Alloys Comp.* **192**(1993)284.
- 【 2 】 N. Nakashima, S. Nakamura, S. Sakabe, H. Sllinger, Y. Hamanaka, C. Yamanaka, K. Kusaba, N. Ishihara, Y. Izawa, *J. Phys. Chem.* **103**(1999) 3910.
- 【 3 】 第 8 8 回日本化学会 講演番号 2 B 2-19.
- 【 4 】 J. Jiang, N. Higashiyama, K. Machida, G. Adachi, *Coord. Chem. Rev.* **170** (1998)1.