

極短パルスを用いた Eu 化合物の光還元反応

(東大院理) ○柳 彰典、沖野友哉、山内 薫

【序】放射性廃棄物の処理では、半減期の長い核種を別の半減期の短い核種に変換しなければならない。そのため長寿命核種をキレート剤を用いた溶媒抽出法によって分離し、中性子吸収反応により短寿命核種に変換する。しかし、現状の分離法では大量の二次廃棄物の発生を伴うため、経済性、環境負荷の点で改善が求められている。もし、光によって原子価を変化させ、化学的手法を組み合わせることによって効率の良い分離法が確立できれば放射性廃棄物の処理に新しい展望が開かれるものと期待される。

本研究では、アクチノイド元素のモデルの一つとしてランタノイド元素である Eu を用い、光還元を組合せた新しい核種分離法の開発を念頭に、極短パルスレーザーを用いて光還元反応を誘起し、その励起光強度依存性を調べた。

【実験】Eu³⁺からEu²⁺への光還元反応については、図1のようなメカニズム[1]が提唱されている。この方法では394.3 nmの光の3光子吸収によりEu³⁺はCTバンドへと励起される。そして電荷移動の後、Eu²⁺へと還元され、その後、放射緩和が起こる。

本実験では800 nm, 50 fsの極短パルスをBBO結晶によって中心波長394.3 nmの第二高調波とした。これをダイクロイックミラーで反射後、石英セル(光路長1 mm)中の溶液に集光照射し、溶液からの発光をファイバー型分光器で観測した。図2に実験装置図を示す。試料としてはEuCl₃・6H₂Oの0.352 Mメタノール溶液に15-Crown-5-Ether 200 μlを加え脱気したものを用いた。15-Crown-5-Etherを加えたのはEu²⁺の発光量子収量を増大させるためである。[2]

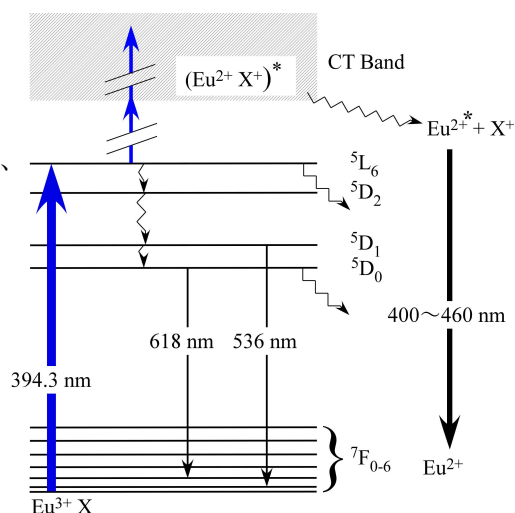


図1. Euの光還元反応機構([1]より)

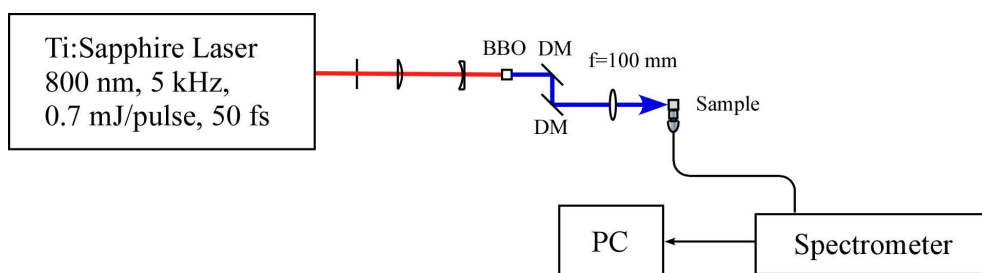


図2. 実験装置

【結果と考察】図3に得られたEuの発光スペクトルを示す。Eu²⁺の蛍光は400~460 nmに見られるものである。530~710 nmにある複数のピークは1光子吸収後の発光過程に帰属できる。

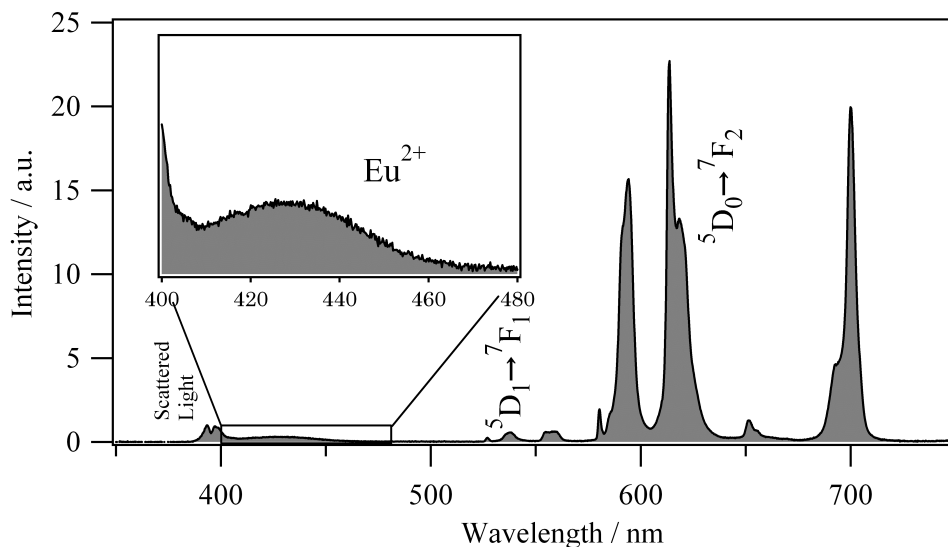


図3. Euの発光スペクトル(励起光強度： $5.6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$)

Eu²⁺の蛍光強度の励起光 (394.3 nm) 強度依存性を図4に示す。蛍光強度は、励起光強度の約2乗に比例している。しかし、図1にあるように光還元反応は3光子吸収により生じるので蛍光強度は励起光の3乗に比例するはずであるが、実験結果が2光子に近い過程を経ていることを示唆するものである。これより、Eu³⁺が1光子を共鳴吸収した状態で図1にある⁵D₀などの寿命の長いエネルギー準位で飽和状態に達し見かけ上2光子吸収となっているものと考えられる。

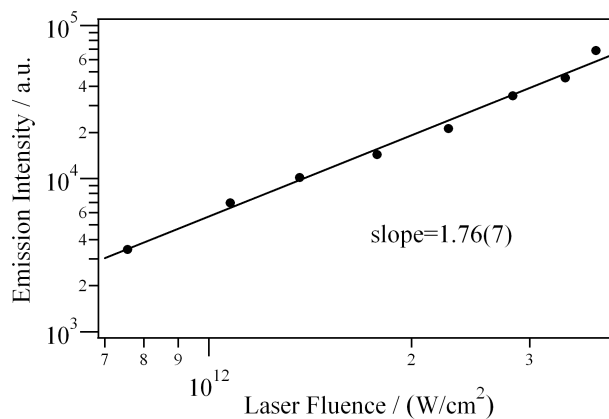


図4. Eu²⁺の蛍光の強度依存性

【参考文献】

- [1] N. Nakashima, S. Nakamura, S. Sakabe, H. Schllinger, Y. Hamanaka, C. Yamanaka, M. Kusaba, N. Ishihara, and Y. Izawa, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3910(1999)
- [2] J. Jiang, N. Higashiyama, K. Machida, and G. Adachi, *Coord. Chem. Rev.* **170**, 1(1998)