

(阪市大院理\*、大産大\*\*) ○西田大輔\*、草場光博\*\*、八ッ橋知幸\*、中島信昭\*

### 【序】

これまで我々はランタニドイオン、特にユウロピウムに於いてさまざまなレーザーを用いて異なる機構で光還元を行い報告してきた<sup>1 2 3</sup>。以前に溶媒和電子によるサマリウムの非共鳴励起還元反応に報告<sup>4</sup>したが、今回は異なる二色のレーザーをそれぞれ用いて、メタノール溶液中においてクラウンエーテルを添加することによりサマリウム三価から二価に還元することに成功した。用いた光源は「①KrFエキシマレーザー(248 nm)」と「②赤外フェムト秒レーザーの二倍波(403 nm)」で異なる機構で反応を観測した。①ではCTバンド励起による還元②ではf-f遷移を経る共鳴励起還元と推定される。またクラウンエーテルの影響による二価の光化学的性質の変化を見出したので報告する。

### 【実験試料】

SmCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O(Aldrich)のメタノール溶液(ナカライテスク、蛍光分析用)に、クラウンエーテル(12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, いずれも東京化成)を添加し凍結脱気後封じ切りを行い試料とした。さらにクラウンエーテルを含まない試料も作成した。クラウンエーテルはサマリウム二価を安定させる働きがあると考えられる<sup>4 5</sup>。

### 【実験操作】

#### ① 光源にKrFエキシマレーザー(248 nm)を用いた場合

レーザー照射部分に10(W)×10(D)×45(H)mmの合成石英セルを用い、溶液の体積は4 mLでレーザー照射面積は10 mm×5 mmである。50 mJ / pulseのレーザー光をそれぞれの試料に等しい光子数照射し、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光寿命の測定を行った。

#### ② 光源に赤外フェムト秒レーザーの二倍波(403 nm)の場合

レーザー照射部分に2(W)×4(D)×20(H)mmの合成石英セルを用い、溶液の体積は16 mm<sup>3</sup>とした。これは反応したSm<sup>2+</sup>が薄まらないようにするためである。赤外フェムト秒レーザー(中心波長800 nm)から出るレーザー光をBBO結晶に透過させ発生させた二倍波をミラー(400 nm R = 99.95%, 800 nm T = 99.5%)を2枚用いて403 nmの光を取り出した。二倍波の波長はBBO結晶をレーザーに対し垂直方向に回転させることにより、調節を行った。取り出した光は平凸レンズ(f = 100 mm)を用いて集光照射した。レーザー照射後はHe-Neレーザー(543.5 nm)を光源として小型分光器を用いて蛍光スペクトルを測定した。

### 【結果と考察】

①図1にレーザー照射後の試料の吸収スペクトルを示す。クラウンエーテルを添加しない

場合、二価の生成は確認できなかった。添加した試料では反応前後でスペクトルが変化したことにより二価が生成したと考えられる。またクラウンエーテルの種類により顕著に吸収スペクトルが異なることがわかった。また照射後の溶液の色は 12-crown-4 の場合薄ピンク色に 15-crown-5 の場合はピンク色に、18-crown-6 の場合は緑色となった。15-crown-5, 18-crown-6 の2つの試料では蛍光スペクトルが得られた。18-crown-6 では 15 ns、15-crown-5, では 4.1  $\mu$ s の発光寿命を得た。これらから 15-crown-5 の環がサマリウムイオンに絶妙に配位し、溶媒にエネルギーが流れにくい構造をとっているため、最も安定化し長い蛍光寿命を持つと考えられる。

②レーザー照射後の試料から He-Ne レーザー (543.5 nm) を光源として小型分光器を用いてサマリウム二価の蛍光スペクトルが得られた。照射するエネルギーを変化させて得られた蛍光ピークと相関を取ると図2のグラフが得られた。グラフの傾きが二次に比例したので、この還元メカニズムは見かけ上二光子が関与する反応と考えられる。この過程は $^6H_{5/2}$ から $^6P_{3/2}$ を経て二光子以上が関与して二価に還元されると推定している。

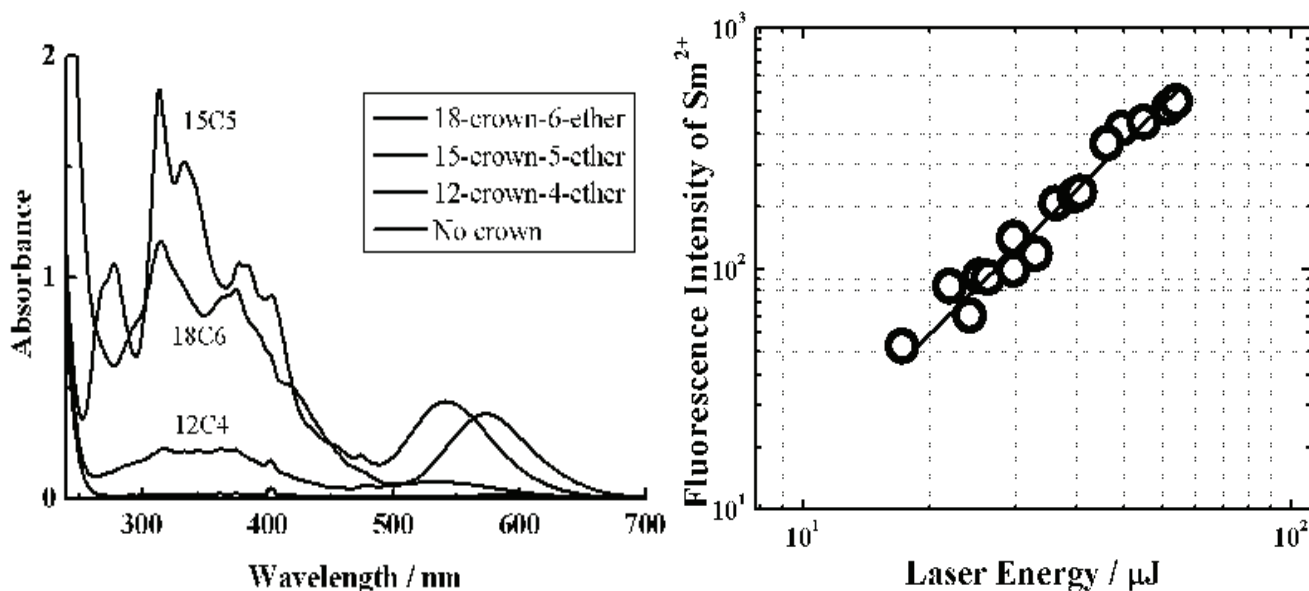


図1 エキシマレーザー照射後の吸収スペクトル 図2 フェムト秒レーザー照射後のレーザーエネルギーと Sm<sup>2+</sup>の発光の関係

【参考文献】

- [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] D. Nishida, M. Kusaba, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **238** (2008) 465.
- [4] 第二回分子科学討論会 講演番号 4C10
- [5] 足立吟也、東山信幸. 日本化学会誌. **5** (1993) 420.
- [6] Donohue, *Chem. Biochem. Appl. Lasers.* **5** (1980) 239.