

Title	レーザーによるf電子を含む金属イオンの光酸化還元反応に関する研究
Author(s)	草場, 光博
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/38801
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	草場光博
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11387 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科電磁エネルギー工学専攻
学位論文名	レーザーによるf電子を含む金属イオンの光酸化還元反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 井澤 靖和 教授 三宅 正宣 教授 三間 圀興 教授 中井 貞雄 教授 西川 雅弘 教授 青木 亮三 教授 権田 俊一 教授 中塚 正大 教授 西原 功修

論文内容の要旨

本論文は、f電子を含む金属イオンの光酸化還元反応について、Euをモデル元素に選び、1光子および2光子励起により反応過程を解析した成果をまとめたものであり、6章から成っている。

第1章は緒論であり、f電子を含む金属イオンの光酸化還元反応研究の歴史的背景を述べ、元素分離への応用という観点から問題点を整理し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第2章ではEu³⁺を中心としたランタニド、アクチニドなどのf電子を含む金属イオンの化学的、分光的性質をまとめ、溶液中での光還元反応過程について考察し、反応収量を高めるためには対再結合の抑制が重要であることを指摘して、反応における配位子や溶媒の効果ならびに励起波長効果を明らかにする必要があることを示している。また2光子励起過程で重要となる中間励起状態の寿命や、中間励起状態への吸収について検討している。

第3章では溶液中のEu³⁺を紫外レーザー光により直接電荷移動状態へ励起し、ナノ秒レーザーフラッシュホトリシス法を用いて反応収量を測定した結果についてまとめている。配位子や溶媒の効果測定し、Eu³⁺イオンの光還元と同時に生成される酸化された配位子の反応性が高い程、また励起エネルギーが高い程、対再結合が抑制され、反応収量が増大することを示している。

第4章ではこれまでに報告のない2光子励起の実験の結果について述べている。Eu³⁺をf-f'遷移を経由して2光子で電荷移動状態へ励起し、1光子目と2光子目のレーザー光波長を変えて反応収量を測定し、f-f'遷移を経由した2光子励起により光還元反応が誘起されることをはじめて実証している。また2光子励起過程における中間励起状態について考察し、反応収量を向上させるため手法を提案している。

第5章ではCe³⁺、Sm³⁺およびAm³⁺の光酸化還元反応について考察している。光酸化還元反応で生成されるイオンの寿命と溶媒の種類を関係づけ、不安定なイオンにおける光反応について検討し、金属イオンの分離に適した溶媒の選択に関する指針を与えている。またAm³⁺の2光子励起還元反応について数値解析を行ない、Eu³⁺の場合より5倍程度大きい反応効率を得られる可能性があることを指摘している。

第6章では本研究で得られた成果を要約し、本論文の総括を行っている。

論文審査の結果の要旨

溶液中での金属イオンの光酸化還元反応は元素分離への応用が可能であり、中でもランタニドやアクチニドイオンの溶液中での分離は使用済核燃料の再処理、廃棄物処理に関連して重要となりつつある。本論文はf電子を含む金属イオンの溶液中での光酸化還元反応について、 Eu^{3+} を中心に、1光子および2光子励起による光反応過程を考察したものであり、主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) Eu^{3+} を紫外レーザー光で直接電荷移動状態へ励起した場合、光還元反応は1光子過程で起こること、反応はレーザー光のパルス幅(30ns)に比べて充分速いこと、反応収量は励起種間の対再結合に依存することを明らかにしている。 Eu^{3+} の光還元と同時に生成される酸化された配位子の反応性が高い程、周囲の溶媒との反応が効率よく起こり、対再結合が抑制され、高い反応収量が得られることを示し、 EuCl_3 メタノール溶液で0.97という高い反応収量を得ている。また励起波長が短い程励起種の内部エネルギーが大きくなり、反応収量が高くなることを見いだしている。
- (2) f-f'遷移を経由して Eu^{3+} を2光子で電荷移動状態へ励起し、反応効率の励起波長依存性を測定して、f-f'遷移を経由した2光子励起で光還元反応が誘起されることをはじめて実証し、元素分離への応用の可能性を示している。2光子励起過程をレート方程式により解析し、中間励起状態は励起寿命の長いf'の最低励起状態ではなく、それよりエネルギーの高い状態であろうと推測している。また2光子励起による光還元反応には励起エネルギーにしきい値が存在することを見出し、反応効率を向上させるための条件を示唆している。
- (3) Ce^{3+} の光酸化反応ならびに Sm^{3+} 光還元反応を観測し、生成されたイオンの寿命と、溶媒間の電荷移動的な相互作用エネルギーの関係を考察して、元素分離に適した溶媒の選択方法に関する指針を与えている。また Am^{3+} の2光子励起還元過程を解析し、反応効率として Eu^{3+} の5倍程度が期待できることを示している。

以上のように本論文は、溶液中でのf電子を含む金属イオンの光酸化還元反応の高効率化と元素分離への応用に関して多くの新しい知見を与えており、光化学ならびに原子力工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。